

Aus der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik

Klinik der Universität München

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

**Oberflächenmodifikation von Polyetheretherketon
mit Piranhasäure: Einfluss auf die
Oberflächeneigenschaften und die
Verbundeigenschaften zu Befestigungskompositen**

Dissertation

Zum Erwerb des Doktorgrades der Zahnmedizin

an der Medizinischen Fakultät der

Ludwig-Maximilians-Universität zu München

Vorgelegt von

Josef Andreas Feldner

aus Graz

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

Berichterstatterin: Prof. Dr. Bogna Stawarczyk
Mitberichterstatter: Priv. Doz. Dr. Dr. Gerson Mast
Dekan: Prof. Dr. med. Thomas Gudermann
Tag der mündlichen Prüfung: 06.02.2023

– *Meinen Eltern und Großeltern* –

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht	4
2.1. Die Geschichte der PAEK-Werkstoffe	4
2.2. Der strukturelle Aufbau und die Herstellung von Polyaryletherketonen	5
2.2.1. Herstellung über den elektrophilen Weg	7
2.2.2. Herstellung über den nukleophilen Weg	7
2.3. Die kristalline Struktur von PEEK	8
2.3.1. Ungefülltes PEEK	11
2.3.2. Gefülltes PEEK	12
2.4. Eigenschaften von PEEK.....	14
2.4.1. Chemische Beständigkeit und Strahlungs-Beständigkeit	15
2.4.2. Mechanische Eigenschaften	16
2.4.3. Biokompatibilität.....	17
2.5. Die Verarbeitungsmöglichkeiten der Grundsubstanz.....	18
2.5.1. Das Extrusionsverfahren	19
2.5.2. Das Spritzgussverfahren.....	19
2.5.3. Herstellung durch Selective laser sintering	20
2.6. Verwendung von PEEK in der Zahnmedizin	20
2.7. Grundlagen zum adhäsiven Verbund von zwei Werkstoffen	21
2.7.1. Wechselwirkungen	23
2.7.2. Adhäsion und Kohäsion	24
2.7.3. Einfluss der Rauheit und der Oberfläche.....	26
2.8. Verbesserung der Verbundfestigkeit von PEEK durch Oberflächenmodifikation.....	27
2.8.1. Oberflächenmodifikation durch Ätzung.....	28
2.8.2. Oberflächenmodifikation durch Abstrahlung	30
2.8.3. Tribochemische Oberflächenmodifikation	30
2.9. Grundlegendes zu Kompositen.....	31
2.10. Berechnung der Oberflächenenergie und Kontaktwinkelmessung unter Berücksichtigung der thermodynamischen Adhäsionstheorie	33
2.11. Möglichkeiten der künstlichen Alterung durch Wasserlagerung	38
2.12. Messmethoden der Verbundfestigkeit	39

2.12.1. Zugversuch	40
2.12. 2. Scherversuch	41
2.12.3. Zug- und Scherversuch (Makro- und Mikroversuche im Vergleich)	42
2.12.4. Kronenabzugsversuch.....	43
2.13. Ziele der Dissertation.....	45
3. Material und Methode	46
3.1. Grundlegendes zum Versuchsaufbau	47
3.2. Herstellung der Prüfkörper	48
3.3. Oberflächenmodifikation.....	50
3.4. Berechnung der Rauheit	50
3.5. Kontaktwinkelmessung: Ermittlung von Oberflächengrenzspannung, Adhäsionskraft, Spreitungskoeffizienten, Polarität und Dispersion	51
3.6. Aufbringen der Verblendkunststoffe auf die Prüfkörper.....	55
3.7. Künstliche Alterung.....	55
3.8. Bestimmung der Zugverbundfestigkeit	55
3.9. Statistik Auswertung der Daten	56
4. Ergebnisse	57
4.1. Rauheit.....	57
4.2. Oberflächengrenzspannung	59
4.3. Adhäsionskraft.....	61
4.4. Spreitungskoeffizient.....	63
4.5. Polarität.....	65
4.6. Dispersion.....	66
4.7. Verbundfestigkeit	67
5. Diskussion	69
6. Zusammenfassung	80
7. Schlussfolgerung	82
8. Tabellenverzeichnis.....	83
9. Abbildungsverzeichnis	84
10. Anhang	85
11. Danksagung	91
12. Literaturverzeichnis.....	92

Eidesstattliche Versicherung

Josef Andreas Feldner,

Ich erkläre hiermit an Eides statt,

dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Thema:

**Oberflächenmodifikation von Polyetheretherketon mit Piranhasäure:
Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften und die Verbundeigenschaften
zu Befestigungskompositen**

selbstständig verfasst habe und mich, außer den 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.

Villach 26.03.2023

Ort, Datum:

Josef Andreas Feldner

Namen: Josef Andreas Feldner

1. Einleitung

Zahnärztliche Eingriffe stellen aus medizinischer Sicht eine der am häufigsten vorgenommenen Behandlungen dar. Das Spektrum reicht von der Behandlung kariös zerstörter Zähne, dem Erhalt der Zähne, der eventuellen Entfernung nichterhaltungswürdiger Zähnen bis hin zum Ersatz verlorengegangener Zähne, im Sinne von entweder permanent eingebrachtem Zahnersatz (Kronen, Brücken, Implantaten) oder herausnehmbarem Zahnersatz (z. B. Prothesen bzw. Teilprothesen). Die für einen Zahnersatz verwendeten Werkstoffe sind mannigfaltig, lassen sich jedoch grob in drei übergeordnete Gruppen einteilen: Metalle, Keramiken, Kunststoffe.

Seit geraumer Zeit erfreuen sich Kunststoffe aufgrund ihres geringen Gewichts, ihrer guten Materialeigenschaften und der vielfältigen Verarbeitungsmöglichkeiten in der Zahnmedizin großer Beliebtheit. Allerdings werfen sie in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften (Druck-, Biege- und Abrasionsfestigkeit) [1], die Wasseraufnahme [2], den Restmonomergehalt [3] und die Zytotoxizität [4] immer noch Unsicherheiten auf. Daher sind sie – im Gegensatz zu Metalllegierungen oder Keramiken – im posterioren Bereich des Kiefers, wo Kaufkräfte von bis zu 400 N [5] entstehen können, als dauerhafter Zahnersatz nicht optimal geeignet.

Bei dem Werkstoff Polyetheretherketon (PEEK) handelt es sich um ein semikristallines, thermoplastisches Hochleistungspolymer aus der Werkstoffklasse der Polyaryletherketone (PAEK). PEEK weist im Vergleich zu heutzutage häufig in der Zahnmedizin eingesetzten Kunststoffen, wie zum Beispiel Polymethylmethacrylat (PMMA) [6, 7], die oben genannten Nachteile nicht auf. Im Gegenteil, PEEK zeigt hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften [8, 9] und der Zytotoxizität/Genotoxizität [10, 11] hervorragende Werte. Bei genauem Studium der Literatur wird schnell ersichtlich, dass PEEK vor allem im Bereich der Biokompatibilität bis zum Erhalt des „FDA-Master File“ umfangreich erforscht worden ist [12-14]. Aufgrund der guten Biokompatibilität und eines E-Moduls, welches dem menschlichen Knochen ähnelt [18], wurde PEEK als Alternative zu Titan für die Herstellung medizinischer Implantate interessant [8]. Wegen der vortrefflichen Eigenschaften, welche PEEK in der chirurgischen Orthopädie bereits umfangreich unter Beweis stellen konnte [15-17], stieg auch das Interesse in der Zahnmedizin für diesen Werkstoff immer mehr.

Aufgrund der hervorragenden mechanischen Eigenschaften und der guten Biokompatibilität von PEEK im Vergleich zu Methacrylaten und Titan ist der Einsatz in der Zahnmedizin mit zahlreichen Vorteilen verbunden. Je nach Herstellung des PEEK-Materials stellen die rosa-gräuliche bis hellweiße Farbe und die geringe Transluzenz einen Nachteil dar. Aufgrund dessen hat PEEK als Werkstoff für monolithische bzw. vollanatomische Restaurationen nur geringfügig Akzeptanz gefunden [18]. Es bedarf aus ästhetischen Gründen in der Regel einer Verblendung des PEEK-Gerüsts. Zahlreiche Studien konnten belegen, dass PEEK als echte Alternative für Materialien bei herausnehmbarem bzw. festsitzendem Zahnersatz zu bewerten ist [9, 19-23]. Hauptaugenmerk wurde bei diesen Untersuchungen auf den Haftverbund von PEEK zu anderen in der Zahnmedizin gebräuchlichen Kompositen gelegt [24-28]. Durch die chemische Zusammensetzung (Arylringe, die via Keton- und Ether-Gruppen miteinander verbunden sind) sowie die niedrige Oberflächenenergie gestaltet es sich schwierig, PEEK mit anderen Materialien (z. B. Komposit) zu verblenden. Es wurde gezeigt, dass PEEK im Biegeversuch mit CAD/CAM-gefertigten Provisorien bessere Werte zeigte, wenn die Spannung an der Grenzfläche beider Materialien geringer ist [29]. Viele Untersuchungen ergaben auch, dass sich PEEK nur sehr schlecht oder gar nicht mit anderen Kompositen verbinden lässt, ohne dass vorher eine entsprechende Oberflächenmodifikation am PEEK-Gerüst vorgenommen wurde [18, 24, 30-33]. Der beste Haftverbund wurde dann erzielt, wenn eine Oberflächenmodifikation (Korundstrahlung) in Kombination mit einem lichtschrärtenden Adhäsiv (visio.link, bredent GmbH, Senden, Deutschland) zum Einsatz kam [24-26].

Großen Einfluss auf den adhäsiven Verbund üben die Oberflächenrauheit und die Oberflächenenergie aus [34, 35]. Aus diesem Grund wurden an PEEK verschiedene physikalische bzw. chemische Oberflächenmodifikationen vorgenommen, um eine Erhöhung der Oberflächenenergie bzw. Oberflächenrauheit zu generieren und so die Verbundfestigkeit zu erhöhen [36, 37]. Es zeigte sich, dass es beim Verwenden von Säuren bei der Vorbehandlung zu einem Freilegen von Karbon-Oxygen-Gruppen kommt. Diese stellen ihrerseits „neu“ geschaffene funktionelle Gruppen dar, an die adhäsive Verbundsysteme binden können [38]. Des Weiteren wurden Hydrolysen der Ether-Keton-Verknüpfungen beobachtet [33]. Unter Einsatz von 98%iger Schwefelsäure konnte der Verbund zu PEEK verbessert werden [26, 32, 37, 39]. Sprösser et al. [40] führte eine Studie durch, die im Versuchsaufbau unserer Arbeit sehr ähnlich war mit der Ausnahme, dass die Prüfkörper mit Schwefelsäure vorbehandelt wurden und es leichte Abweichungen zur Dauer der Vorbehandlung gab. Die Schlussfolgerung dieser Untersuchung war, dass sich aus der berechneten Adhäsionskraft keine direkten Rückschlüsse

auf den tatsächlichen Verbund von PEEK zu Kunststoff schließen lassen. Obwohl in allen vorab genannten Untersuchungen durchweg bessere Verbundfestigkeiten zu Adhäsiven und Kompositen bewiesen wurden, stellt der Gebrauch von hochkonzentrierter Schwefelsäure ein in der zahnärztlichen Praxis nicht außer Acht zu lassendes Risiko dar [32].

Die Vorbehandlung mit verschiedenen Säuren wurde in einer früheren Studie [28] anschaulich dargestellt. Auch in dieser Untersuchung wurde bereits Piranhasäure zur Oberflächenmodifikation verwendet. Allerdings wurden immer die gleichen Ätzzeiten angewandt. Piranhasäure stellt eine Mischung aus 30%igem Wasserstoffperoxid und 96%iger Schwefelsäure dar, die in einem Mengenverhältnis von 3:10 (drei Teile Wasserstoffperoxid zu zehn Teilen Schwefelsäure) gemischt wird. Ähnlich wie für die Schwefelsäure ist die Verwendung von Piranhasäure im Praxisalltag mit erheblichen Risiken verbunden.

Bei hier vorgestellter Untersuchung sollte herausgefunden werden, wie sich unterschiedlich lange Ätzzeiten mittels Piranhasäure in Bezug auf Oberflächeneigenschaften und Verbundeigenschaften zu zwei Befestigungskunststoffen auswirken. Bei den beiden Materialien handelte es sich um den selbstadhäsiven Befestigungskomposit Clearfil SA (Kuraray Noritake Dental, Japan) und den dualhärtenden Befestigungskomposit Variolink II (Ivoclar AG, Liechtenstein), der im Gegensatz zu Clearfil SA nicht selbstadhäsiv ist.

2. Literaturübersicht

2.1. Die Geschichte der PAEK-Werkstoffe

Die für die Industrie in den 1980ern kommerzialisierten Polyaryletherketone (PAEKs) sind eine Gruppe von thermoplastischen hochtemperierten Polymeren. Die Moleküle bestehen aus einer aromatischen Kette als Hauptgerüst, welche durch funktionelle Keton- und Ether-Gruppen verbunden ist [41]. Nach der Bestätigung ihrer Biokompatibilität vor mehr als dreißig Jahren [42] wurden PAEK-Werkstoffe oft als Biomaterial für Orthopädie-, Trauma- und Wirbelsäulenimplantate verwendet.

Die chemische Struktur der polyaromatischen Ketone verleiht PAEK-Werkstoffen ihre außergewöhnlichen Eigenschaften. Zu diesen zählen unter anderem ihre hohe Hitzebeständigkeit (weit über 300 °C), der Widerstand gegen chemische Degradation bzw. Strahlenschäden und die Möglichkeit, PAEK-Werkstoffe mit einer ganzen Reihe von Verstärkungsadditiven (z. B. Glas, Kohlefasern) zu versehen. Diese sehr guten Eigenschaften spiegeln sich auch im breiten industriellen Anwendungsbereich der PAEK-Werkstoffe wider, zum Beispiel in der Flugzeugindustrie [41, 43]. Trotz der durch umfangreiche Studien aus den 1990ern bestätigten Biokompatibilität und der In-vivo-Stabilität von PAEK zusammen mit anderen Hochleistungspolymeren wurde die Verwendung dieser Polymere im medizinischen Bereich zunächst aufgegeben [44]. Andere Polymere, so wie Polyetherketonetherketonketon (PEKEEK), wurden von industriellen Zulieferern nicht mehr hergestellt und waren somit als Material nicht mehr verfügbar. Aus welchem Grund die Verwendung von PAEK aufgegeben wurde, ist der Literatur nicht genau zu entnehmen [45]. Es sollte bis in die späten 1990er Jahre dauern, bis PEEK sich als mögliche Alternative zu den bis dato gebräuchlichen Metallimplantaten, vor allem in der chirurgischen Orthopädie, etablierte [46]. Die Verwendung von PEEK wurde vor allem in den 1980er bis 1990er Jahren immer wieder kritisch diskutiert. Zeitweise wurde selbst die Versorgung für die Industrie immer wieder eingestellt. PEEK hatte es also nicht leicht, seine Fähigkeiten als Hochleistungspolymer zu beweisen. Ein Resultat daraus ist, dass sich in der Literatur die genaue Geschichte zur Entwicklung des Biomaterials nicht lückenlos recherchieren lässt. Historisch gesehen wurde PEEK primär als Nischenpolymer für die Industrie entwickelt. Hintergrund ist, dass die Herstellung dieser

Werkstoffe in Relation zu anderen – Nichthochleistungspolymeren – auch heutzutage noch immer mehr als das Doppelte kostet [45].

Den Weg in die Medizin fand PEEK über Umwege. Als das Chemieunternehmen Imperial Chemical Industries (ICI) im Jahr 1987 mit der Tochtergesellschaft (Vitrex PEEK) begann, PEEK für die Industrie herzustellen, wurden medizinische Implikationen des Materials noch nicht unterstützt. Dies geschah erst, als ICI Vitrex PEEK im Jahre 1993 verkauft und aus der kleinen Tochtergesellschaft ein eigenes Unternehmen wurde. Vitrex führte mit PEEK-OPTIMA im Jahre 1993 die erste PEEK-Art ein, die im medizinischen Bereich verwendet wurde. Angewendet wurde dieses Material für Implantate in der orthopädischen Chirurgie. Es stellte sich heraus, dass PEEK eine außerordentlich hohe Widerstandsfähigkeit gegen die simulierte In-vivo-Degeneration besitzt, insbesondere gegenüber den Schäden, die durch Lipid Exposition verursacht werden. Der Kommerzialisierung und der immer weiter vorangetriebenen Forschung ist es zu verdanken, dass PEEK-Werkstoffe bzw. auch andere zur PEEK-Familie gehörende Polymere heutzutage in einer breiten Vielfalt an Modifikationen für den medizinischen Bereich zur Verfügung steht [45]. Es dauerte jedoch einige Zeit, bis PEEK in der Zahnmedizin eine breitere Verwendung fand. Gerade in den Anfangszeiten bestand die Problematik, dem Material einen starken, langlebigen adhäsiven Verbund verleihen zu können, um den Werkstoff mit den in der Zahnmedizin verwendeten Kompositen zu kombinieren, vermutlich wegen der Widerstandsfähigkeit des Materials Oberflächenmodifikationen an ihm durchzuführen [47] zu lassen. Ein guter Verbund zu Kompositen ist notwendig, um den opaken PEEK-Werkstoff verblenden zu können und so den ästhetischen Ansprüchen der Zahnmedizin gerecht zu werden. Dank der technologischen Fortschritte kommen PEEK-Werkstoffe mittlerweile immer häufiger in der Zahnmedizin zum Einsatz und decken ein vergleichsweise breites Indikationsspektrum ab.

2.2. Der strukturelle Aufbau und die Herstellung von Polyaryletherketonen

Die Gruppe der aromatischen Polyaryletherketone (PAEK) besteht aus einer Vielzahl von verschiedenen Varianten, deren Gemeinsamkeit auf einer sich wiederholenden kettenartigen Grundstruktur besteht, wobei sich hier wiederholend Monomere aus Ether und Ketonen bilden. Dargestellt ist dies in Abbildung 1.

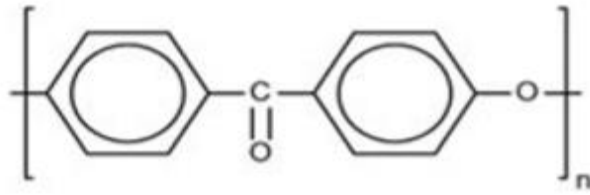


Abbildung 1: Grundgerüst von Polyetherketonen [48].

Zur PAEK-Familie zählen folgende Hochleistungspolymere:

- PEEK = Polyetheretherketon
- PEEEK = Polyetheretheretherketon
- PEKK = Polyetherketonketon
- PEEKK = Polyetheretherketonketon
- PEKEKK = Polyetherketonetherketonketon

Die Strukturformel von PEEK ist zur genauen Veranschaulichung in Abbildung 2 dargestellt.

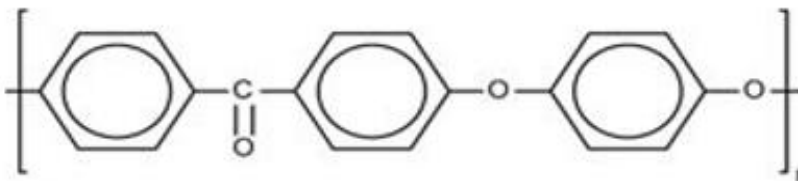


Abbildung 2: Strukturformel von PEEK [48].

Das Grundkonzept der Herstellung von PAEK beruht auf zwei Methoden [45].

- **Der elektrophile Weg:** Hierbei werden die aromatischen Ethergruppen durch Carbonylbindungen/Ketongruppen miteinander verbunden.
- **Der nukleophile Weg:** Hierbei werden die aromatischen Ketongruppen durch Ethergruppen miteinander verbunden.

Die Schwierigkeit der Herstellung von PEEK besteht darin, dass der Werkstoff bei Raumtemperatur praktisch inert ist. Des Weiteren ist PEEK nahezu unlöslich, außer in 98%iger Schwefelsäure [49], welche bei Anwendung zu einer unkontrollierten Degradation des Materials führt. Dies sind einerseits optimale Eigenschaften für ein Biomaterial, andererseits gestaltet sich dadurch die Herstellung als äußerst kompliziert. Weitere Hürde ist, dass die

Reaktionen zur Werkstoffherstellung unter sehr hohen Temperaturen (300 °C) durchgeführt werden müssen.

2.2.1. Herstellung über den elektrophilen Weg

Bei diesem Prozess handelt es sich um eine Friedel-Crafts-Acrylierung. Dabei kommt es zur direkten Polykondensation von aromatischen Dicarbonsäuren mit aromatischen Diethern oder zur Autokondensation von phenoxybenzoischen Säuren [50]. Dies wurde anschaulich in einer Untersuchung [51] gezeigt, in der solche Kondensationsreaktionen unter der Verwendung von Phosphorpentoxid als Lösungsmittel realisiert worden sind. Obgleich auf diese Weise Polyetherketone hergestellt werden können, gibt es bei der endgültigen Gewinnung des Werkstoffes Probleme, die vor allem auf den Gebrauch von Phosphorpentoxid als Lösungsmittel zurückzuführen sind. Die elektrophile Synthese von PAEK-Polymeren produziert Moleküle mit reaktiven Endgruppen, wie zum Beispiel Benzolsäure. Dies wiederum lässt die Verbindungen thermisch äußerst instabil werden. Das hat zur Folge, dass die Verbindungen sich bei den hohen Temperaturen, die zur Herstellung benötigt werden, sofort an den reaktiven Endgruppen binden. Es entsteht eine gelartige Masse, durch die eine weitere Verarbeitung erschwert wird [8], weshalb diese reaktiven Gruppen vor dem Gebrauch gekappt werden müssen. Dadurch ist diese Methode nicht nur aufwendiger als die nukleophile Synthese, sondern war für die Herstellung kaum anwendbar. Im Jahre 2003 wurde dann eine Methode in den USA von Kemmish [52] patentiert, mit der die thermische Instabilität umgangen werden sollte. Die Methode beruht auf dem Verzicht von Phosphorpentoxid als Lösungsmittel und der Substitution alternativer Lösungsmittel, die besser wirken. Hierbei handelt es sich vornehmlich um Sulfonsäuren. Diese sind sehr gut dafür geeignet, bei der Kondensation entstehendes Wasser zu absorbieren. Zudem wird im Patent von Kemmish [52] beschrieben, dass eine Erhöhung der Temperatur während der Reaktion vorteilhaft sein kann. Eine Modifikation durch das Beimengen von Xylol oder Toluol zur Produktion eines azeotropen Gemisches, welches mit dem bei der Kondensationsreaktion entstehenden Wasser reagiert, führt ebenfalls zu einer vereinfachten Gewinnung von PAEK-Werkstoffen.

2.2.2. Herstellung über den nukleophilen Weg

Bei der zweiten Methode handelt es sich um eine nukleophile Substitutionsreaktion [45]. Die nukleophile Synthese, die von ICI (Imperial Chemical Industries) im Jahre 1977 patentiert wurde, stellt eine weitere Möglichkeit dar, PAEK zu gewinnen. Bei dieser Schritt für Schritt

erfolgenden Polykondensationsreaktion werden die jeweils entstehenden Nebenprodukte der Hauptreaktion schrittweise abgespalten und aus dem Hauptreaktionsverlauf entfernt. Die aromatischen Polyetherketone entstehen in diesem Verlauf durch Alkylierung von Bisphenolsalzen, durch die Reaktion von 4,4'-Difluorobenzophenon mit einem Hydrochinonsalz im Beisein von Diphenylsulfon und Kaliumcarbonat [53, 54]. Dieses Patent etablierte die Möglichkeit, PAEK mit einer ganzen Reihe von verschiedenen Bisphenolen herzustellen. Infolgedessen konnten Polymere mit einer großen Spanne an verschiedenen Eigenschaften (siehe Kapitel 2.4.2.) hergestellt werden. Dies hatte den Effekt, dass die PAEK-Familie schlagartig wuchs und nur somit verschiedenste Variationen enthielt: PEK, PEEK, PEKK, PEKEKK etc. [55]. Das PEEK-Polymer ist mit Abstand das dominanteste innerhalb der PAEK-Familie.

2.3. Die kristalline Struktur von PEEK

PEEK ist ein zweiphasiges semikristallines Polymer, welches chemisch betrachtet aus zwei Phasen besteht. Es weist eine amorphe und eine kristalline Phase auf [56]. Die sich in einem geraden Verlauf wiederholenden Bausteine von amorphen und kristallinen Phasen der aromatischen Hauptketten und die Nebenkette ergeben letztlich eine mehrfach gewinkelte, plane Molekülkette [56]. Mit einem intramolekularen Winkel von 125° zwischen den Ether- und den Keton-Verbindungen favorisiert das PEEK-Molekül eine Zick-Zack-Konfiguration (Abbildung 3), die dazu beiträgt, dass sich Kristallite bilden können [57]. Diese sich wiederholenden Grundeinheiten bilden eine dreidimensionale orthorhombische Elementarzelle aus, welche die kleinste Einheit im Kristallgitter darstellt [45]. Aus Röntgenbeugungsuntersuchungen in Richtung der Längsachse von PEEK ist bekannt, dass sich die orthorhombischen Elementarzellen ungefähr drei Aryl-Gruppen weit spannen mit einem Abstand von 5 \AA der Aryl-Gruppen zueinander [57]. Dabei sind die Größen der Ether- und Keton-Gruppen in der Molekülkette vergleichbar, sodass die Tendenz von PEEK zu kristallisieren nur geringfügig durch die chemische Struktur der Moleküle begünstigt wird. Zum Beispiel unterscheiden sich PEEK und PEK in ihrer kristallinen Dichte nur um 0.03 g/cm^3 [57]. Diese PEEK-Kristalle bestehen aus sehr feinen Lamellen, die sich unter gewissen Bedingungen zu größeren Sphärolithen anordnen [58].

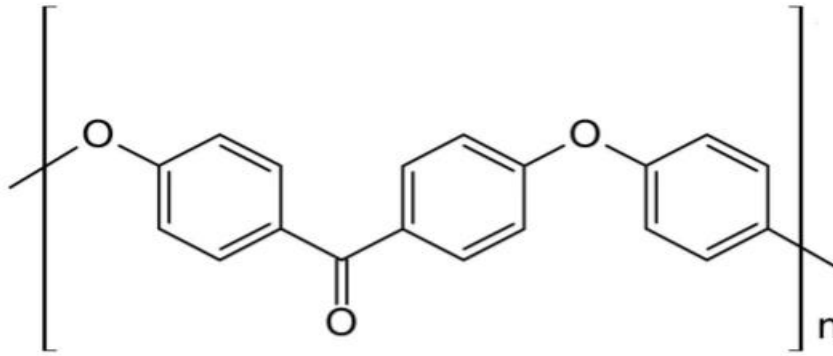


Abbildung 3: Strukturformel von PEEK

Die Dicke der Lamellen sowie die Größe bzw. die Dichte der Sphärolithen sind stark abhängig von den Verarbeitungsbedingungen der Schmelze, und mit nur 50 bis 60 Å sind die Lamellen sehr klein [59]. Im Vergleich dazu sind die Sphärolithen mit einer Größe von 25-40 µm im Durchmesser verhältnismäßig groß [59]. Mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) und unter Zuhilfenahme von besonderen Ätztechniken mittels Permangansäure lässt sich die sphäroideale Mikrostruktur von PEEK visualisieren [60]. In Abhängigkeit zur Nukleationsdichte bzw. zu dem Verarbeitungsgrad kann es dennoch unmöglich sein, einzelne Sphärolithe im REM zu erkennen. Es zeigt sich stattdessen unter polarisiertem Licht eine feinkörnige, mosaikartige Struktur, die variierende Doppelbrechungen aufweist [61].

Wie bei vielen semikristallinen Polymeren ist der Grad der kristallinen Phase abhängig von der thermischen Verarbeitung [45]. Die Kristalliten sind aufgeteilt in einen beweglichen amorphen Bereich, der begrenzt wird von einem starren kristallinen Bereich, der auch als starrer amorpher Bereich definiert werden kann [56]. Die interkristalline Flexibilität wird durch Sekundärvalenzen geprägt. Der starre amorphe Bereich wird durch diese Valenzen in der Beweglichkeit eingeschränkt. Dies spiegelt sich in einer höheren Dichte als im beweglich amorphem Bereich wider [62]. Die Ausbildung der Sekundärvalenzen lässt sich multifaktoriell während der Substitution beeinflussen, zum Beispiel durch die Geschwindigkeit der Abkühlung im Zusammenhang mit der Größe des hergestellten Werkstückes oder durch jede weitere Wärmezufuhr nach der Produktion [63]. Kühlt man den Werkstoff nach der Produktion schnell ab, führt dies zu ungeordneten Molekülketten im amorphen Bereich, was sich wiederum durch eine abnehmende Dichte bemerkbar macht. Durch Erhöhung der Temperatur kommt es zur besseren Orientierung der Ketten und anschließenden Kristallbildung. Je mehr Zeit dabei zur Verfügung steht, desto mehr Zeit haben die Kristalle, um zu wachsen und umso höher ist letztlich die Dichte. Wobei in einer Untersuchung [59] gezeigt werden konnte, dass die

Kristallisation von PEEK sehr ähnlich der von Polyethylenterephthalat (PET) ist. Der Kristallisationsgehalt von PEEK (zum Beispiel hergestellt durch das Spritzgussverfahren) liegt zwischen 30 bis 35 %. Je nach Art der Herstellung konnten Schwankungen von 0 bis 40 % beobachtet werden. So lassen sich beispielsweise durch „supercooling“ (Abkühlung direkt nach der Schmelze im kalten Wasser) von kleinen PEEK-Werkstoffen (< 1mm) rein amorphe Proben herstellen [45]. Das schnelle Abkühlen von sehr großen Werkstücken führt dazu, dass an der äußeren Schicht meist weniger bzw. keine Kristalle auftreten [64]. Die Kausalität von mechanischen Eigenschaften mit dem Grad der Kristallisierung bedingt für den Anwender, über den Kristallwert des PEEK-Werkstoffes Bescheid zu wissen. Je nach Gehalt sind unterschiedliche mechanische Eigenschaften zu beachten. Die Quantifizierung der Kristallstruktur bzw. die der Mikrostruktur von PEEK erfolgte in vergangenen Studien zumeist mittels Röntgenbeugung („wide angle“ und „small angle“ Röntgenbeugung), Rasterelektronenmikroskop (REM) und Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) [57, 59, 63]. Durch die Untersuchungen mittels Röntgenbeugung wurde das grundlegende Wissen über die verschiedenen Dichten (amorphe 1,265 g/cm³ bzw. kristalline 1.400 g/cm³ Phasen) bekannt [57]. Dabei ist zu beachten, dass sowohl die Röntgenbeugung als auch die DSC spezielle Nachteile aufweisen, was zu Diskussionen in der Fachwelt geführt hat [65, 66]. Bei der Röntgenbeugung besteht die Schwierigkeit darin, die kristallinen Peaks vom amorphen Hintergrund zu trennen [65]. Bei der DSC kann es durch „voids“ bzw. durch beigemengte Füller zu experimentellen Fehlern in der Untersuchung kommen [67]. Des Weiteren können bei der DSC durch die Kristallisationen während der thermischen Analyse Unsicherheitsfaktoren – sowohl bezüglich der Intensität als auch der Lokalisation des Schmelzüberganges – auftreten [68]. Daher sollte in Bezug auf die Determinierung des Kristallisationsgehaltes diese Untersuchungsmethode verworfen werden. Bei all den Untersuchungsmethoden ist zu beachten, dass von der Validität eines einfachen zweiphasigen Strukturmodells ausgegangen wird, in dem die Eigenschaften der amorphen und kristallinen Phase völlig voneinander getrennt sind [45]. Dies stellt eine Simplifizierung der physikalischen Gegebenheiten dar. Die Literatur zeigte auf, dass PEEK durch die Kristallisierung rigide amorphe Bereiche aufweist [69].

Die gesamte Gruppe der PEEK-Polymere zeichnet sich im Vergleich zu anderen Thermoplasten durch ihre hervorragende Härte, Steifigkeit und Festigkeit aus, die allesamt über ein sehr breites Temperaturspektrum erhalten bleiben [45]. Gute Werte für Schlag- und Stoßzähigkeit unterhalb der Glasübergangstemperatur heben PEEK ebenfalls aus der Gruppe der

Hochleistungspolymere hervor [70-72]. Außerdem sind ein nur mäßig ausgeprägtes Kriechverhalten und durch den niedrigen Reibungskoeffizienten gute Gleit- und Verschleißigenschaften gegeben. Weiter verbessern lassen sich diese Eigenschaften durch das Beimengen von Fasern bzw. Partikeln zum Verstärken des Kristallgefüges, dargestellt in Abbildung 4 [53].

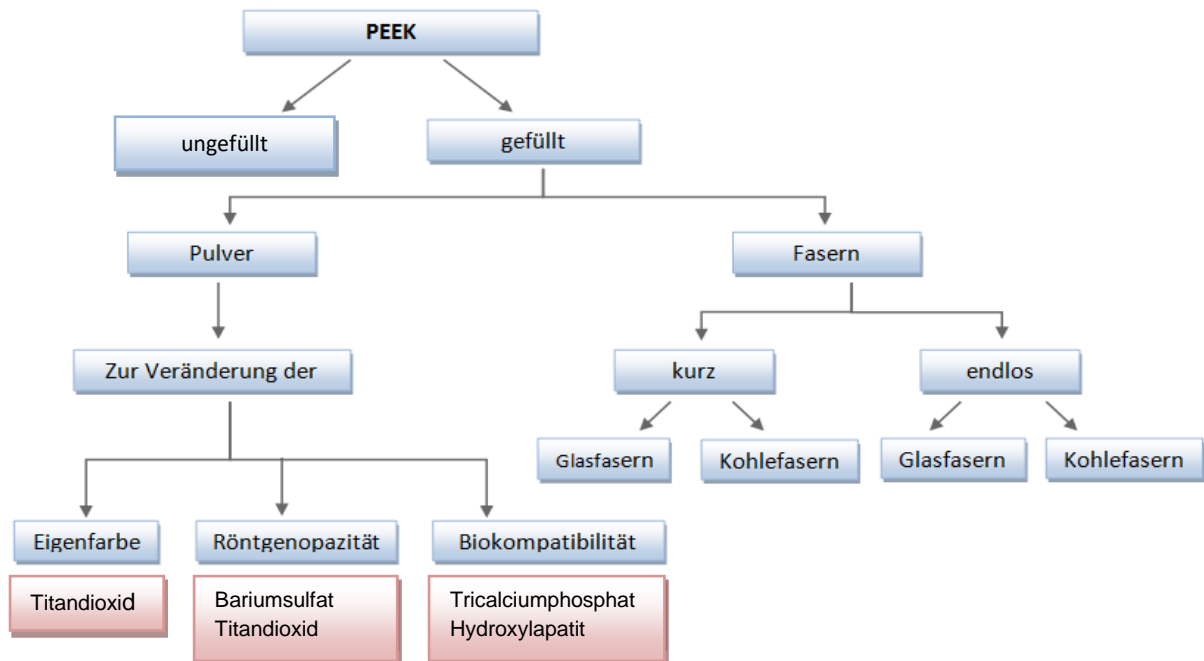


Abbildung 4: Compoundierungsmöglichkeiten für PEEK [62]

2.3.1. Ungefülltes PEEK

Hierbei handelt es sich um die Universalsorte von PEEK, die sich durch höhere Bruchdehnung und Schlagfestigkeit von den anderen PEEK-Sorten hervorhebt. Allerdings kommt es bei gewissen Temperaturspektren durch eine Verminderung der Reißfestigkeit, Biegefestigkeit und des Elastizitätsmodul je nach Einsatzgebiet teilweise zu ungewünschten Nebenwirkungen [73].

2.3.2. Gefülltes PEEK

Die Beimengung von Fasern beeinflusst die mechanischen Eigenschaften von PEEK bzw. können für gewisse Einsatzgebiete durch das Einbringen von Pulvern selektiv gewünschte Eigenschaften erzeugt werden. Hierzu gehört zum Beispiel eine Verbesserung der Biokompatibilität oder die Nutzung als Röntgenkontrastmittel. Dabei kann pauschal gesagt werden, dass die Auswirkung der Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften des PEEK von folgenden Faktoren abhängig ist [74]: Eigenfestigkeit der Füllstoffe, Form der Füllstoffe, Menge an Füllstoffen, Haftungseigenschaften der Füllstoffe an der Polymermatrix und Orientierung der Füllstoffe in der Polymermatrix. Des Weiteren ist der Literatur [75, 76] zu entnehmen, dass je kleiner die Füllstoffe (Partikel bzw. Fasern) sind, desto besser die Verschleißfestigkeit des Polymers ist. Auf das Material wirkende Kräfte können von den Füllstoffpartikeln absorbiert werden, welche sich wiederum gegenseitig am Punkt der Matrixverformung unterstützen. Dies setzt eine ausreichende Bindung zwischen Füllstoff und Polymermatrix voraus, sonst würden die Matrix und der Füllstoff aneinander vorbeigleiten, wenn sie einer Kraft ausgesetzt sind [74]. Um einen festen Verbund zwischen Füllstoff und der Polymermatrix zu erhalten, müssen Oberflächenmodifikationen an den Füllstoffen vorgenommen werden. Je nach chemischer Zusammensetzung der Füllstoffpartikel gibt es dafür unterschiedliche Verfahren. Eine oxidative Vorbehandlung von Kohlenstofffasern führt zum Erhalt von funktionellen Gruppen, die wiederum kovalent an den Monomeren der Polymermatrix binden können und so einen guten Verbund generieren. Zusätzlich können die Fasern zum Schutz mit Epoxidharz versehen werden. Der Verbund von Glasfasern bzw. Pulvern (z. B.: Titanoxid oder Bariumsulfat) mit der Polymermatrix wird durch die Silanisierung gewährleistet [77]. Es gilt zu berücksichtigen, dass Silan (in reinster Form) nur sehr sparsam verwendet werden sollte, um Agglomerationen zu vermeiden [74]. Im dentalen Bereich hat sich das mit Titanoxidpulver vermengte PEEK etabliert.

Titandioxid (TiO₂)-gefülltes PEEK: Durch die Beimengung von Titandioxid kann die Eigenfarbe von PEEK zu einer eher weißlich/opaken Farbe modifiziert werden. Die daraus resultierende zahnähnliche Farbe ist ein Benefit für den Einsatzbereich in der Zahnmedizin. Abhängig von der Herstellung unterscheidet sich der Füllgehalt an Titandioxid von 0 bis 30 %. Die Unterschiede von gefülltem bzw. ungefülltem PEEK in den mechanischen Eigenschaften sind dabei entscheidend für das Verständnis der unterschiedlichen tribologischen Leistungen. In Tabelle 1 sind die mechanischen Eigenschaften von gefülltem und ungefülltem PEEK im Vergleich [78] aufgeführt.

Tabelle 1: Mechanische Eigenschaften von ungefülltem bzw. gefülltem PEEK [78]

PEEK	E-Modul in (GPa)	Zugfestigkeit in (MPa)	Bruchzähigkeit in (MPa \sqrt{m})
Ungefülltes PEEK	3,7± 0,05	93±1	6.09±0,42
PEEK + 5 % TiO ₂	4,3±0,06	64±6	4,96±0,21
PEEK + 10 % TiO ₂	5,0±0,10	80±4	4,21±0,14
PEEK + 20 % TiO ₂	5,2±0,20	92±7	3,82±0,18

Wie aus der Tabelle ersichtlich, weist PEEK mit 5 % TiO₂ gefüllt die niedrigste Zugfestigkeit unter all den getesteten Materialien auf, jedoch ist die Bruchzähigkeit im Vergleich zu den anderen untersuchten Prüfkörpern relativ hoch. Aus diesem Grund schlussfolgerten die Autoren einer Studie [78], dass 5 % TiO₂-PEEK eine höhere plastische Verformung erlaubt, woraus wiederum eine verbesserte Verschleißbeständigkeit resultiert, was eine Reduktion von Sprödbrüchen zur Folge hat. Grund dafür könnte sein, dass durch einen zu hohen Anteil an TiO₂ die Füllstoffpartikel sich nicht mehr gut genug in der Matrix verteilen und es vermehrt zur Agglomeration der Füllstoffe kommt, was wiederum Brüche begünstigt. Die hohe Verschleißbeständigkeit, die gute plastische Verformung und die zahnähnliche Farbe sind Eigenschaften, die in der Zahnmedizin von Vorteil sind. Dies ist vermutlich auch ein Grund dafür, warum sich das TiO₂-PEEK in der Zahnmedizin durchgesetzt hat.

Glasfaserverstärktes PEEK (GLVP): Die Verstärkung durch Glasfasern, zumeist in einem Anteil von 30 %, führt zu einer Optimierung der mechanischen Eigenschaften und erhöht die Widerstandsfähigkeit gegen ionisierende Strahlung. Gegenüber dem ungefüllten PEEK weist glasfaserverstärktes PEEK eine höhere Steifigkeit, Kriechfestigkeit und Dimensionsstabilität auf. Bei Temperaturen, die unter der Glasübergangstemperatur liegen, sind Bruchdehnung und Schlagfestigkeit reduziert [79]. Durch eine stark verringerte Wärmeausdehnungsgeschwindigkeit, sogar geringer als die von Metall, eignen sich glasfaserverstärkte PEEK-Werkstücke vor allem für die Anwendung in der Industrie oder im Bauwesen, wo die verwendeten Materialien über einen längeren Zeitraum im hohen Temperaturbereich großen statischen Belastungen ausgesetzt sind [80].

Kohlefaserverstärktes PEEK (KFVP): Wie beim GLVP beträgt der Anteil an Kohlefasern bei dieser Compoundierungsmöglichkeit ebenfalls 30 %. Auch hier führt die Beimengung von KFVP zur verbesserten Bruchdehnung und Schlagfestigkeit. Des Weiteren kommt es zu einer Erhöhung der Steifigkeit, mechanischen Festigkeit und der Kriechfestigkeit bei reduzierter

Dichte im Vergleich zu GLVP [79]. Die Kohlefasern bedingen eine Verbesserung der Gleiteigenschaften, welche auf die schnellere Abführung der Reibungswärme im Zusammenhang mit der erheblich besseren Wärmeleitfähigkeit zurückzuführen ist [73].

2.4. Eigenschaften von PEEK

Die herausragenden Eigenschaften hat PEEK vor allem dem chemischen Aufbau zu verdanken. Die Arylringe sind via Keton- und Ether-Gruppen miteinander verbunden, die sich jeweils an gegenüberliegenden Enden des Ringes befinden (chemisch als „para“ Stellung bezeichnet). Dies führt zu einer Mesomerie bzw. Resonanzstabilität des gesamten Makromoleküls als Folge von delokalisierten Elektronen aus einer höheren orbitalen Ebene entlang des gesamten Moleküls [45]. Dadurch wird PEEK extrem widerstandsfähig gegenüber dem Abbau durch Chemikalien, Hitze und Bestrahlung. Die Inertheit der chemischen Struktur von Peek erklärt auch dessen vortreffliche Biokompatibilität, auf die später genauer eingegangen wird. Zur Veranschaulichung der physikalischen bzw. mechanischen Eigenschaften folgen Kenndaten von PEEK in der Tabelle 2. Zur besseren Darstellung werden Daten für ungefülltes PEEK und mit Kohlefasern- sowie Titandioxid verstärktem PEEK entsprechend den Herstellerangaben in der Tabelle getrennt angeführt.

Tabelle 2: Kenndaten von verschiedenen PEEK Compoundierungen, Daten nach Herstellerangaben

Kenndaten	Einheiten	PEEK- VESTAKEEP® DC4420 R (TiO ₂)	PEEK- OPTIMA® (Kohlefasern)	PEEK- OPTIMA® (ungefüllt)
Dichte	in g/cm ³	1,51	1,43	1,3
Zugfestigkeit	in MPa	110	162	100
E-Modul	in GPa	5,1	6,3	4
Bruchdehnung	in %	4,2	2,2	40
Biegemodul	in MPa	4700	1200	4100
Biegefestigkeit	in MPa	178	246	165
Notch-Test	in kJ/m ²	5,4	6,4	7,5
Wasserabsorption 24h	in %	0,4	0,5	0,5
Schmelzpunkt	in °C	ca. 340	ca. 340	ca. 340

2.4.1. Chemische Beständigkeit und Strahlungs-Beständigkeit

Die herausragende Beständigkeit von PEEK ist, wie bereits beschrieben, auf seine chemische Form zurückzuführen. Da das Haupteinsatzgebiet von PEEK in der Zahnmedizin die Mundhöhle ist und es sich hier um ein relativ feuchtes Milieu handelt, wird in diesem Abschnitt auf die Beständigkeit in einem solchen Einsatzgebiet eingegangen. Mit einer Wasserlöslichkeit von ca. 0,5 w/w% zeigt sich PEEK sehr inert in Bezug auf eine Langzeitlagerung in Wasser, selbst bei Temperaturen bis zu 260 °C [81, 82]. Die bereits in der Zahnmedizin gebräuchlichen, auf PMMAs basierenden Kunststoffe zeigten im direkten Vergleich zu PEEK eine deutlich höhere Löslichkeit [83]. Obwohl PEEK selbst keine Anfälligkeit gegenüber der Exposition zu Flüssigkeiten zeigt, wurden Bedenken laut, dass die Grenzfläche zwischen dem Polymer und den zur Verstärkung verwendeten Füllkörpern (z. B. Kohlefasern) in feuchter Umgebung eine Schwachstelle darstellen könnte. In einer Untersuchung [84] konnte nachgewiesen werden, dass Absorption von Wasser zu einer Reduktion des Kristallisationsgehaltes von PEEK führt. Folglich wurde es als wichtig erachtet, die Belastung des Materials durch ein fluides Milieu vor biomechanischen Tests von PEEK-Kompositen zu berücksichtigen. Die Wasseraufnahme von PEEK und Kohlefasern folgt dabei einer exponentiellen Beziehung über die Zeit, die mit einem Type-I-Fickschen-Diffusion-Prozess übereinstimmt [84]. Es wurde geschätzt, dass bei Lagerung (in Wasser) der PEEK-Prüfkörper für 30 Tage, 98 % der Flüssigkeitsabsorption stattfinden. Im Anschluss erfolgten zyklische Kompressionsermüdungsexperimente, die in einer Salzlösung bei Temperaturen zwischen 37 und 95 °C stattfanden. Es zeigten sich dabei keine signifikanten Veränderungen des Kompressionsmoduls der Poissonsahl oder der Druckfestigkeit [85].

Die Strahlungsstabilität von kristallinem und amorphem PEEK wurde aufgrund des Interesses für Anwendungen in der Raumfahrt und für mögliche Bauteile in Kernfusionsreaktoren eingehend untersucht [82, 86]. Hierbei lag die Gesamtexposition der Strahlung zwischen 10 und 50 MGy. Obwohl ab Dosen von 10 MGy ein Abbau und eine Vernetzung im PEEK auftreten, sollte man sich darüber im Klaren sein, dass die Anforderungen, welche die Raumfahrt- und Atomkraftindustrie an ein Material stellen, die für medizinische Zwecke üblichen Standarddosen (25-40 kGy) bei weitem übersteigen. Strahlungsstabilität ist ein allgemeines Problem für aliphatische Polymere, wie z. B. Ultra-High-Molecular-Weight-Polyethylene (UHMWP), die während der Bestrahlung zur Bindungsspaltung neigen, was zur Erzeugung langlebiger Makroradikale (freie Radikale) führt [87]. Im Gegensatz dazu weist

PEEK aufgrund seiner ausgeprägten chemischen Struktur eine bemerkenswerte Beständigkeit gegen Gamma- und Elektronenstrahlstrahlung auf. Hierbei sind die G-Werte der Radikalbildung um etwa zwei Größenordnungen niedriger als bei aliphatischen Polymeren, wie Polyethylen [86]. Obwohl freie Radikale während der Bestrahlung mit PEEK erzeugt werden, zeigte eine Untersuchung [88], dass diese sehr schnell wieder zerfallen. Hierbei wurde das PEEK einer Exposition von 600 kGy Gammastrahlung ausgesetzt. Nach 20 Minuten waren keine freien Radikale mehr nachweisbar. Am wahrscheinlichsten ist dies auf Rekombinationsreaktionen zurückzuführen, die durch die Mobilität der Elektronen entlang der Molekülkette erklärt werden können, die zu einer Neutralisation der freien Radikale führen [88].

2.4.2. Mechanische Eigenschaften

PEEK besitzt als Thermoplast die Fähigkeit, aus einem festen Zustand (Glasphase) in einen flüssigen Aggregatzustand (Schmelzphase) zu wechseln. Dabei spielt die Anordnung der Keto- bzw. Ethergruppen und deren Verhältnis zueinander eine entscheidende Rolle, sowohl in Bezug auf die Glasübergangstemperatur (T_g entspricht ungefähr 143° [54]) als auch auf den Schmelzpunkt (T_m entspricht ungefähr 343° [54]). Die Glasübergangstemperatur beschreibt den Temperaturbereich, in dem ein amorpher Thermoplast gänzlich erweicht. Da es sich bei PEEK um teilkristallines Thermoplast handelt, schmelzen nur die amorphen Bestandteile. Erst beim Überschreiten des Schmelzpunktes kommt es zur vollständigen Auflösung der kristallinen Struktur. Wie bei allen semikristallinen Polymeren wird das mechanische Verhalten von PEEK im Allgemeinen von der Verformungsgeschwindigkeit und der Temperatur beeinflusst [84, 89]. Darüber hinaus kann das mechanische Verhalten von PEEK durch das Molekulargewicht sowie die Größe und Orientierung der kristallinen Bereiche beeinflusst werden [72, 90]. Trotz seiner relativ steifen molekularen Kettenstruktur besitzt ungefülltes PEEK eine hohe Dehnbarkeit und kann einen großen plastischen Verformungsfluss – sowohl bei einachsiger Spannung als auch bei Kompression – aufnehmen [45]. Bei geringer Belastung (unter Raumtemperatur) zeigt PEEK eine lineare Beziehung zwischen Belastung und Dehnung sowohl unter Spannung als auch unter Kompression. Mit zunehmender Dehnung zeigt sich ein deutlicher Verformungspunkt in der Spannungs-Dehnungs-Kurve [45]. Der Verformungspunkt unter Druckbelastung bei ungefülltem PEEK liegt im Durchschnitt bei ca. 140 MPa und ist damit um 30-40 % höher als unter Zugbelastung [45, 72].

Über den Verformungspunkt hinaus hat PEEK in Abhängigkeit von der Temperatur und der Verformungsgeschwindigkeit unterschiedliche Zug- und Druckfestigkeitseigenschaften (oder Erweichungseigenschaften). Unter einachsiger Belastung kommt es zu einer Ausrichtung der Moleküle, welche das Entstehen eines Flaschenhalses (in Bezug auf die Zug- bzw. Druckfestigkeit) begünstigen. Durch die Entstehung dieses Artefaktes ist es sehr kompliziert, Angaben von Einzelpunktwerten für die Zug-, Reißfestigkeit sowie für das E-Modul unter Belastung zu ermitteln. Daher sollten diese Angaben immer kritisch betrachtet werden [72, 90]. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die mechanischen Eigenschaften von PEEK im Allgemeinen bei erhöhter Temperatur (bis zu 250 °C) stetig abnehmen, mit einem ausgeprägten Abfall der mechanischen Eigenschaften oberhalb der Glasübergangstemperatur von 150 °C. Ausgehend von einer Körpertemperatur von 37 °C sind diese Probleme beim „Einsatzgebiet Mensch“ jedoch weitestgehend vernachlässigbar.

2.4.3. Biokompatibilität

Als biokompatibel wird ein medizinischer Werkstoff bezeichnet, der in direktem Kontakt zu lebendem Gewebe steht (auch über längeren Zeitraum) und dabei keinen negativen Einfluss auf das Gewebe bzw. dessen Stoffwechsel hat. Die Minimalanforderungen werden wie folgt beschrieben: Biokompatibilität besteht, wenn durch den eingebrachten Werkstoff keine toxischen, mutagenen, kanzerogenen oder immunologischen Veränderungen hervorgerufen werden. Dies wurde anhand von Untersuchungen entsprechend den Richtlinien DIN EN ISO 10993 geprüft. Die ISO 10993 ist eine Auflistung erforderlicher Testverfahren (1-20), die für eine Bewertung von Medizinprodukten und deren Ausgangsstoffen hinsichtlich ihrer Verträglichkeit mit dem Körper vor Zulassung durch die FDA (Food and Drug Administration, USA) erforderlich sind. Zurückführend auf die chemische Inertheit ist PEEK ein äußerst biokompatibles Polymer; es zeigen sich keine der oben genannten Nebenwirkungen. Eine Studie [42] publizierte Untersuchungen der ersten Tierversuche, wofür PEEK für sechs Monate subkutan (bei Kaninchen) und für 30 Wochen submuskulär (bei Ratten) implantiert worden war. In beiden Versuchsgruppen konnten weder Toxizität noch Zytotoxizität nachgewiesen werden. Die ersten Experimente zur Zellkultur-Zytotoxizität [12] erfolgten an Maus-Fibroblasten, wobei diese für 96 Stunden einem 30 % CFR-PEEK ausgesetzt wurden. Im Vergleich zur nicht behandelten Kontrollgruppe konnten ebenfalls keine negativen Effekte auf die Fibroblasten beobachtet werden. Das Wachstum und die Anhaftung von Osteoblasten und Fibroblasten an PEEK [91] wurde in einer Reihe von Zellkulturexperimenten unter Verwendung von Ti-Legierung, CoCr-Legierung und UHMWPE als Kontrollgruppe

durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung legten nahe, dass PEEK keine schädlichen Auswirkungen auf Osteoblasten und Fibroblasten hat. Scothford et al. [92] untersuchten die biologische In-vitro-Reaktion von humanen Osteoblasten (entnommen aus dem trabekulären Knochen) und Mausmakrophagen auf Reaktionen gegen gehacktes CFR-PEEK. Es konnte festgestellt werden, dass CFR-PEEK im Vergleich zu einer Titanlegierung keinen signifikanten Unterschied hinsichtlich des Ausmaßes der Osteoblastenanhaftung und -proliferation zeigt. Eine andere Studie [13] untersuchte die Entzündungsreaktion eines nicht näher spezifizierten PEEK-Präparates mit einem Käfigimplantatsystem bei Ratten vier, sieben und vierzehn Tage nach der Implantation. Diese Untersuchung konzentrierte sich auf Details der frühen zellulären Reaktion. Die Ergebnisse konnten zeigen, dass die Polymerzusammensetzung die zelluläre Antwort nach der Implantation beeinflusste. Allerdings wurde die klinische Signifikanz dieser Befunde als unklar erachtet. In einer weiteren Untersuchung [14] wurde CFR-PEEK während eines Zeitraums von 8-12 Wochen in einen Kaninchenmuskel implantiert. Beobachtet wurde normales Muskelgewebe ohne schädigende Reaktion auf das umliegende Gewebe bzw. keine sichtbare Infektion mit nur geringer Existenz von Entzündungszellen. Insgesamt zeigen die verfügbaren Zellkultur- und Tierstudien aus zwei Jahrzehnten Forschung, dass PEEK effektiv inert ist. Die Inertheit von PEEK in biologischer Umgebung ist angesichts der chemischen Stabilität des Polymers kaum überraschend [45].

2.5. Die Verarbeitungsmöglichkeiten der Grundsubstanz

Ausgehend von der gewünschten Form bzw. dem Einsatzgebiet steht zur weiteren Formgebung der so entstandenen Polymere eine ganze Reihe von Verarbeitungsmöglichkeiten zur Verfügung. Unterteilt werden kann die Verarbeitung in drei Kategorien.

- **Urformen:** Beschreibt die Herstellung von Halbzeugen* bzw. Fertigteilen aus dem Grundrohstoff.
- **Umformen:** Beschreibt die Weiterverarbeitung von Halbzeugen zu einem fertigen Produkt.
- **Spanen:** Beschreibt die Verarbeitung vom Rohling bis zum gewünschten Endprodukt mit einer vorgegebenen Form.

* Halbzeuge: Hierbei handelt es sich um ein Zwischenprodukt, in dem Sinne, dass der Werkstoff lediglich in eine grobe geometrische Form gebracht wird und vom Endabnehmer beliebig weiterverarbeitet werden kann. Letzteres geschieht in der Zahnmedizin oft durch die CAD/CAM (Computer Aided Design/ Computer Aided Manufacturing) gestützte Fertigung.

Den Urformen wird die größte Bedeutung zugesprochen. Hierbei kann das aus dem beschriebenen Reaktionswegen entstandene Pulver oder Pellet (= das Grundmaterial) mittels Extrudierung, Spritzguß, Presstechnik oder Selektiven Laser Sinterns (SLS) in die gewünschte Form gebracht werden.

2.5.1. Das Extrusionsverfahren

Die Extrusion (aus dem Lateinischen extrudere, bedeutet etwas hinausstoßen oder -treiben) ist ein Herstellungsverfahren, bei dem Kunststoffe oder ähnliche zähflüssige Materialien durch eine Düse gepresst werden. Das Rohmaterial wird über eine Vorratskammer kontinuierlich in den Extruder eingebracht. Mittels einer eingebauten Heizung und durch die entstehende innere Reibung wird der Kunststoff plastifiziert. Die im Gerät eingebaute Schnecke (auch Schneckenpresse genannt) sorgt für eine Homogenisierung bzw. gute Durchmischung der Masse und transportiert gleichzeitig das Gemisch zur Düse. Der im Zylinder aufgebaute Druck führt dazu, dass die Düse durchflossen wird. Durch Wasserkühlung wird der aus der Düse extrudierte Kunststoff gekühlt und erstarrt im Anschluss. Die so erhaltenen Grundformen entsprechen zumeist der Geometrie von Rohren. Aber auch andere Formen sind möglich. Diese Art der Verarbeitung hat den entscheidenden Vorteil, dass sich Füllstoffe (z. B. anorganische Pulver, Glasfasern, Kohlefasern und viele andere Beimengungen) nahezu homogen in die Matrix des PEEK einarbeiten lassen.

2.5.2. Das Spritzgussverfahren

Der Spritzguss beschreibt ein sehr altes Verfahren, das sich durch die Entwicklung der Schneckenspritzmaschine Ende der 1950er Jahre zu einem der wichtigsten Verfahren zur Herstellung formgetreuer Kunststoffe entwickelt hat. Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung von direkt verwendbaren Formteilen in großer Stückzahl. Dazu wird das Rohmaterial in einer Spritzgießmaschine plastifiziert und anschließend in ein sogenanntes Spritzgießwerkzeug unter enormem Druck eingespritzt. Das Spritzgießwerkzeug stellt einen Hohlraum dar, wobei die Kavität die genaue Form und Oberflächenbeschaffenheit des späteren Werkstückes darstellt. Nach dem Erkalten des Kunststoffes kann das Werkstück durch Öffnung des Hohlraumes entnommen werden. Vorteil dieser Verarbeitungstechnik ist, dass sowohl Form als auch Oberfläche des Werkstückes nahezu frei wählbar sind, wobei sich sehr kleine oder auch größere Objekte herstellen lassen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass es nach

Herstellung nahezu keiner Nachbearbeitung bedarf und die Werkstücke schnell zur Verfügung stehen. Allerdings ist diese Art der Verarbeitung mit hohen Kosten verbunden und wird vornehmlich industriell (Fertigung große Stückzahlen) in Anspruch genommen.

2.5.3. Herstellung durch Selective laser sintering

Die Methode des Selective laser sintering (SLS) oder auch Selective laser melting (SLM) beschreibt ein Verfahren, mit dem komplizierte geometrische Strukturen durch die Verschmelzung von Pulverteilchen hergestellt werden können. Da sich die Prozessabläufe teilweise beeinflussen lassen – zum Beispiel Laserenergie, Abtastgeschwindigkeit oder Pulvertemperatur – kann die Mikrostruktur des Werkstoffs beim SLS weitgehend gesteuert werden. Auf Grund der guten Fokussierbarkeit des Laserstrahles lassen sich sehr feine und präzise Werkstücke mit unterschiedlichsten geometrischen Formen herstellen, wobei keine Lösungsmittel verwendet werden müssen [93]. Somit bleiben bei der Herstellung keine Rückstände auf dem Werkstück zurück, was sich positiv auf die Biokompatibilität auswirkt [93]. Aufgrund dieser Tatsachen wird PEEK in dieser Herstellungsform vor allem zur Produktion von 3D-Gerüsten, sogenannten Scaffolds, verwendet; insbesondere für die Wiederherstellung von Geweben.

2.6. Verwendung von PEEK in der Zahnmedizin

Mit den steigenden Kosten von Edelmetallen wurden in den vergangenen Jahren immer häufiger Nichtedelmetalllegierungen (NEM) für die Herstellung von Zahnersatz verwendet, um so die Kosten der zahnmedizinischen Versorgungen zu senken. NEM bestehen meist aus Nickel, Cobalt, Chrom, und Molybdän. Hieraus ergibt sich die Problematik von allergischen Reaktionen gegen Nickel [94] und die Problematik der Korrosion von NEM in der Mundhöhle. Diese nachteiligen Faktoren gibt es mit PEEK nicht. Daher ist das Material für den Einsatz in der Zahnheilkunde sehr interessant.

Dank intensiver Forschung im Bereich der Verbundmöglichkeiten von PEEK zu in der Zahnmedizin gebräuchlichen Materialien erfreut sich PEEK in der Zahnmedizin einer relativ hohen Akzeptanz. PEEK kommt derzeit in folgenden Bereichen der Zahnmedizin zum Einsatz: als Subkonstruktion bzw. Gerüst für Kronen und Brücken [9, 95], als vollanatomische Kronen

nach Wurzelkanalbehandlungen [22], als Onlay/Inlay im Seitenzahnbereich [96], als Material für teleskopierende Arbeiten [97], zur Herstellung von Abutments auf Implantaten [32, 98] und im Bereich von Prothesenbasen [99] bzw. Prothesenklammern [100].

Folgende Untersuchung [9] zeigte, dass eine eingliedrige PEEK-Brücke einer Bruchlast von bis zu 1383 N standhält und damit für den Einsatz im oralen Bereich – hier sind Restaurationen Kaubelastungen von bis zu 400 N ausgesetzt [5] – geeignet ist. Der Literatur ist zu entnehmen, dass die Herstellungsart der Brücke von Bedeutung ist. In einer Untersuchung [20] verglichen die Autoren verschiedene Herstellungsarten von PEEK-Brücken und die damit korrespondierende Bruchbelastung. Im Vergleich konnte gezeigt werden, dass im CAD/CAM-Verfahren (aus einem industriell hergestellten PEEK-Block) gefräste Gerüste mit einer Bruchlast von 2527 N den anderen Herstellungsverfahren deutlich überlegen waren. Die Autoren begründeten ihre Erkenntnis darauf, dass die CAD/CAM Blanks aus industrieller Herstellung (Wärmeeinwirkung, Vakuumpressung, Abkühlung usw.) der konventionellen Herstellung im Dentallabor überlegen ist. Wegen der nicht optimalen Farbe von PEEK ist insbesondere im ästhetischen Bereich in der Regel eine Verblendung notwendig. In einer weiteren Untersuchung [21] wurden verblendete PEEK-Brücken mittels Thermolastwechsels geprüft. Im Laufe der Thermolastwechsel kam es zu Frakturen im Bereich der Verblendungen, wobei Belastungen von 277 N bis 737 N gemessen wurden. Die Autoren stellten fest, dass sowohl die Konditionierung als auch das Adhäsiv bzw. die Verblendmaterialien Einfluss auf die Bruchlast hatten. Niedrigvisköse Verblendwerkstoffe lieferten bessere Ergebnisse. Die Autoren schlussfolgerten, dass das konventionelle Verblenden von PEEK-Brücken nicht zu einem akzeptablen Verbund führt. Die nachfolgende Untersuchung [101] konnte diese Ergebnisse bestätigen. Die Autoren beschrieben Bruchlasten von bis zu 2021 N für Verblendschalen, die mittels CAD/CAM-Technik gefertigt und anschließend auf das PEEK-Gerüst geklebt wurden.

2.7. Grundlagen zum adhäsiven Verbund von zwei Werkstoffen

Das Verfahren, gleiche bzw. zwei unterschiedliche Werkstoffe unter der Zuhilfenahme von Kleber zu verbinden, ist ein bewährtes Vorgehen. Beim Verkleben werden in der Regel zwei Werkstoffe miteinander kraftschlüssig verbunden, ohne dabei die Struktur der beiden zu verbindenden Werkstücke zu verändern [102].

Praktische Untersuchungen und bis dato erlangte wissenschaftliche Erkenntnisse zeigen, dass das Phänomen der Haftung äußerst komplex ist [103]. Nähern sich zwei glatte Objekte nahe genug aneinander an, so beobachtet man eine Anziehung zwischen den beiden Körpern. Je weiter sich die Objekte annähern, umso stärker wirkt diese Anziehung. Dies wird auch als Adhäsion zwischen Objekten beschrieben. Die dabei beobachteten Molekularkräfte, die entstehen, wenn die Oberflächen von zwei Festkörpern in unmittelbarer Nähe zueinander finden, unterscheiden sich. Folgende Kräfte können genannt werden: Tangentialkräfte in Bezug auf die Berührungsfläche, Kräfte der „äußeren“ Reibung und Normalkräfte, „Adhäsionskräfte“ [104]. Das Phänomen der Adhäsion ist nicht auf feste Körper limitiert. So entstehen Adhäsionskräfte beispielsweise auch zwischen einem festen Objekt und einer Flüssigkeit, sogenannte Benetzungsvorgänge [105]. Was aber ist Adhäsion? Bischoff und Possart schreiben in ihrem 1983 erschienenen Buch zu den theoretischen und experimentellen Grundlagen der Adhäsion Folgendes: Adhäsion beschreibt die Entstehung einer Grenzflächenschicht, wenn zwei kondensierte Phasen in Kontakt treten. Dieses Phänomen beruht auf den unterschiedlichen Wechselwirkungen, die an den Grenzflächenschichten (fest/fest, fest/flüssig, fest/gasförmig) entstehen, welche ihrerseits zu einem mechanischen Zusammenhalt führen [106]. Dabei wird der Wirkung von Nebenvalenzkräften die größte Bedeutung zugesprochen. Diese sind wiederum vom molekularen Aufbau abhängig und beruhen auf polaren bzw. unpolaren Gruppen [107, 108]. Durch in alle drei Raumrichtungen wirkende Kräfte im Volumen kommt es zum Zusammenhalt der Volumenphasen [103]. Oberflächlich wirken diese Kräfte jedoch nicht in allen drei Raumrichtungen im gleichen Ausmaß. Dies wiederum bewirkt, dass Atome und Moleküle, welche an der Oberfläche liegen, ein hohes Gruppenübertragungspotential aufweisen [106]. Die Existenz dieser Restkräfte führt dazu, dass aus der angrenzenden flüssigen, festen oder gasförmigen Phase Moleküle angezogen werden, deren Bindung auf Physis- bzw. Chemisorption beruht [106]. Unter Physisorption versteht man eine Form der Adsorption, bei welcher das zu adsorbierende Molekül durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen an ein Substrat gebunden wird. Anders ist dies bei der Chemisorption, bei welcher Adsorptionenthalpien vergleichbar in ihrer Stärke zu chemischen Bindungsenthalpien entstehen [109]. Da die stoffliche Zusammensetzung in Bezug auf den molekularen bzw. atomaren Aufbau bei jedem „Stoff“ an der Oberfläche zu unterschiedlichen Wechselwirkungen führt, lassen sich laut Bischoff und Possart [106] diese Vorgänge nur sehr schwer quantifizieren. Im Gegensatz zu früheren Annahmen ist mittlerweile gewiss, dass die physikalischen bzw. chemischen Vorgänge, die zur Haftung führen, nicht nur an der Oberfläche ablaufen, sondern sich diese Bindungskräfte je nach Aufbau des Fügeteils über mehrere

Molekülschichten abspielen können. Daher ist immer das Vorhandensein einer Oberflächen- bzw. Grenzflächenschicht anzunehmen [110]. Haftung ist ein Phänomen, das im Bereich der Phasengrenzen (fest/fest, fest/flüssig und fest/gasförmig) als zwischenmolekulare Wechselwirkungen in Erscheinung tritt [106]. Quantifizierung ist nur experimentell durch mechanische Festigkeitsuntersuchungen möglich. Diese stellen aber ihrerseits nur eine summarische Gesamtfestigkeit dar, ohne dabei auf die Anzahl der Kontaktstellen je Flächeneinheit, die zuvor beschriebenen Wechselwirkungen bzw. physikalischen oder chemischen Bindungen einzugehen [103]. Bischof und Possart [106] empfehlen daher, nicht den Begriff Haftung zu verwenden. Vielmehr soll von Verbundfestigkeit gesprochen werden, da diese sowohl auf die Adhäsion als auch auf die schon beschriebenen zwischenmolekularen Wechselwirkungen eingeht.

2.7.1. Wechselwirkungen

Aus der vorangegangenen Erörterung kann geschlussfolgert werden, dass der physikalische, chemische und thermodynamische Zustand der Substratoberfläche primär ausschlaggebend für das Erzielen einer guten Haftung ist [107]. Ein nicht unbedeutender Teil des Haftverbundes kommt durch Wechselwirkungskräfte zustande. Vornehmlich handelt es sich um Dipoleffekte, Induktionskräfte, Wasserstoff-Brückenbindungen und unpolare Dispersionskräfte, die als Bindungskräfte im Bereich der Grenzflächenschicht auftreten [108]. Zusätzlich zu den bereits genannten Wechselwirkungen können, je nach energetischem Zustand der zu klebenden Werkstoffe, an der Oberfläche auch Ladungsträgerübergänge an den Grenzflächenschichten zur Bildung von elektrischen Doppelschichten führen [93]. Diese Kräfte treten nur in einem sehr kleinen Bereich zwischen (0,1 – 0,5 μm) auf. Dies veranschaulicht die Wichtigkeit eines engen Kontakts zwischen der zu klebenden Oberfläche und dem Klebstoff, damit diese Bindungen sich entsprechend ausbilden können [103]. Durch eine entsprechende Aktivierung der Fügeiteiloberfläche, durch die möglichst viel unpolare Kräfte in polare Kräfte umgewandelt werden sollen, liegt in diesem Bereich des Werkstoffes das größte Potential für einen verbesserten Klebeverbund. Dies gilt vor allem für Thermoplaste, die wie viele andere Kunststoffe keine bzw. nur einen sehr geringen Anteil an polaren Kräften an der Oberfläche aufweisen [103].

2.7.2. Adhäsion und Kohäsion

Unter Rücksichtnahme der Bindungskräfte beim Vorgang des Klebens können adhäsive- bzw. kohäsive Kräfte unterschieden werden. Die adhäsiven Kräfte entstehen, wie bereits beschrieben, vor allem an der Kontaktfläche der beiden Fügeiteiloberflächen. Kohäsive Kräfte dagegen treten vornehmlich im Inneren der beiden zu verbindenden Werkstücke bzw. im Inneren der Klebeschicht auf. Dabei können je nach Bindungsart unterschiedliche Bindungskräfte entstehen. Diese können grob in mechanisch-chemische und physikalische Bindungsarten unterteilt werden [111] und sind schematisch in Abbildung 5 dargestellt.

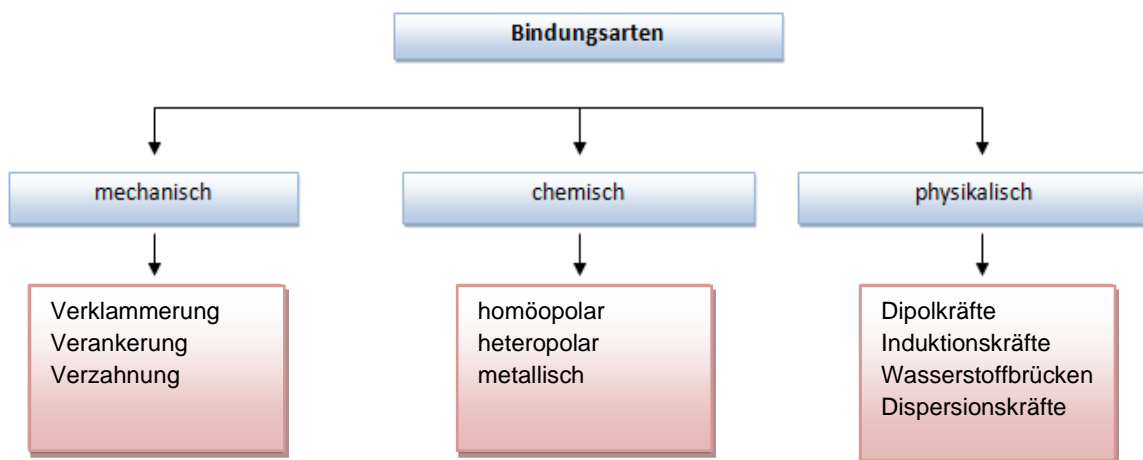


Abbildung 5: Bindungsarten kohäsiver-Kräfte [111].

Mechanische Bindungen: Diese beschreiben den Vorgang der Verklammerung oder Verankerung von Klebstoff und Fügeiteiloberfläche und den dadurch erreichten formschlüssigen Verbund zwischen Werkstück und Kleber. Die Theorie dahinter ist, dass sich der Kleber (im noch flüssigen Zustand) in Oberflächenrauheiten bzw. Unterschnitte einlagert und nach dem Erhärten eine mechanische Verankerung entsteht. Wichtig dafür ist, dass die Oberflächen nicht glatt sind und der Kleber im flüssigen Zustand gut in Oberflächenrauheiten penetrieren kann. Sind solche Mikroporositäten nicht vorhanden, kann es von großem Interesse sein, diese iatrogen (durch Vorbehandlung mit einer Säure oder Sandstrahlen) zu erzeugen und somit höhere Verbundfestigkeiten zu erzielen. Gleichzeitig kommt es durch das Abtragen der Oberfläche zu einer Reinigung derselben. Die wirksame Oberfläche der Fügeiteile wird dadurch vergrößert. Eventuell kann sogar der energetische Zustand der Oberfläche verändert werden [112].

Chemische Bindungen: Diese werden in drei Gruppen unterteilt, die getrennt voneinander betrachtet werden sollten.

- **Homöopolare Bindungen** oder auch kovalente Bindungen (auch als Atombindung bezeichnet) entstehen, wenn zwei oder mehrere Atome mit ihren Valenzelektronen gemeinsame Elektronenpaare bilden und sich zu einem Molekül zusammenschließen [103]. Im besonderen Beispiel des Klebeverfahrens tritt dies auf, wenn Atome aus dem Klebstoff sich mit den Atomen der Füge­teile durch Ausbildung gemeinsamer Elektronenpaare verbinden [103].
- **Heteropolare Bindungen** oder auch polare Bindungen bzw. Ionenbindungen beruhen auf der Wirkung der Anziehung und anschließenden Verbindung von entgegengesetzter Ladung der Ionen (Kationen + geladen, Anionen – geladen) [103].
- **Metallische Bindungen** treten durch die im Metallgitter befindlichen quasi freien Elektronen auf, sind jedoch in Betracht auf die Adhäsion von polymeren Werkstoffen vernachlässigbar [103].

Physikalische Bindungen: Physikalische zwischenmolekulare Bindungen erschließen sich durch anziehende und abstoßende Kräfte (Wechselwirkungen). Zu diesen Wechselwirkungen kommt es zwischen sämtlichen Molekülen. Diese lassen sich in Betracht auf die Gesamtelektronenkonfiguration des Moleküls auf dessen atomaren Aufbau zurückführen [103].

Die Kräfte, die hierbei auftreten sind die Van-der-Waalschen Kräfte, die in Dipol-, Induktions-, und Dispersionskräfte unterteilt werden können. Die äußerst diffizilen atomaren bzw. molekularen Wechselwirkungen, welche im Zug der Adhäsion im Bereich der Phasengrenzschicht auftreten, sind seit geraumer Zeit Gegenstand intensiver Forschung [106, 113] und vereinigen sich in den Adhäsionstheorien. Von Theorien wird gesprochen, da es sich hierbei um die Kulmination mehrerer unterschiedlicher Modelle handelt, die meist nur auf einen Teilbereich der Adhäsion eingehen und diese bis heute nicht vollständig erklären können. Die unterschiedlichen Modelle sind in Abbildung 6 veranschaulicht. Jedoch ist festzustellen, dass es keine der in Abbildung 6 dargestellten Theorien ermöglicht, das Phänomen der Adhäsion vollständig zu beschreiben. Ein Grund dafür könnte sein, dass die in der Literatur beschriebene [114, 115] Korrelation zwischen der Füge­teilerfläche und der grenzschichtnahen Klebschichtstruktur noch nicht bis ins letzte Detail erfasst werden konnte [103]. Es ist die Rede von einer Grenzflächenschicht, die als dreidimensionales System zwischen den sich zu

verbindenden Fügeteilen zu liegen kommt [110]. Die oben genannten Bindungskräfte sind umgekehrt proportional zur dritten Potenz der Atomabstände der zu verklebenden Fügeteile [106]. Daher ist es für eine gute Haftung der beiden Partner äußerst wichtig, dass sich die beiden Oberflächen bis auf wenige Nanometer aneinander nähern.

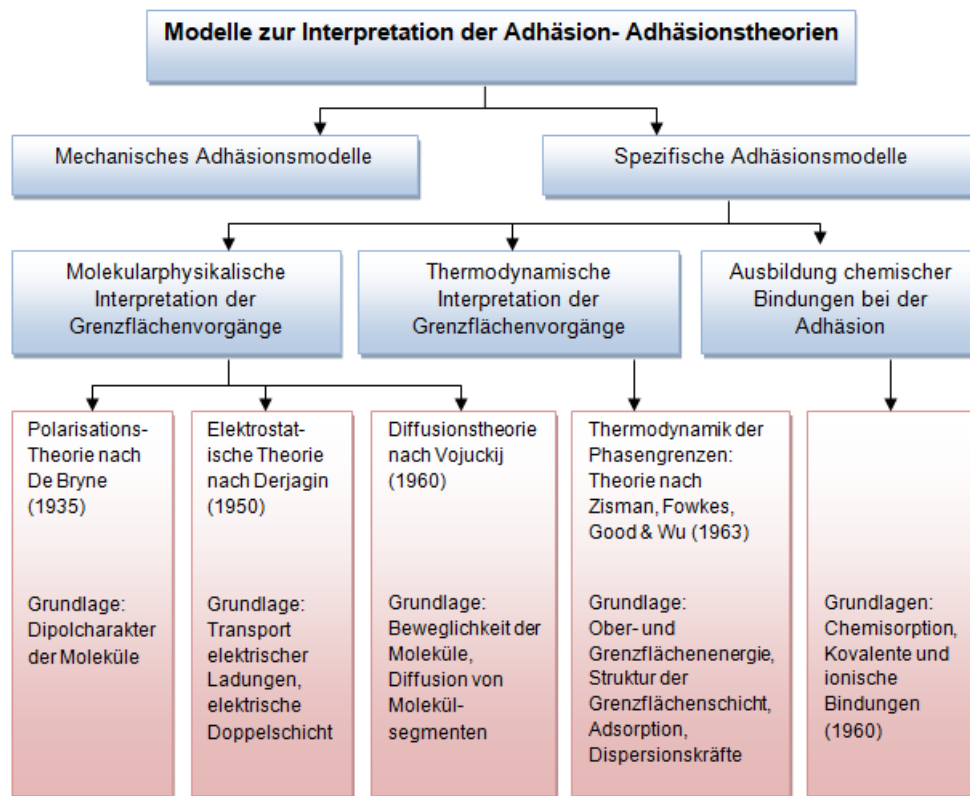


Abbildung 6: Unterschiedliche Modelle der Adhäsion [106]

2.7.3. Einfluss der Rauheit und der Oberfläche

Unter Berücksichtigung der molekularen Prozesse, die an den beiden Fügeteiloberflächen stattfinden und an den jeweiligen Grenzflächenschichten erfolgen, muss den makroskopischen Verhältnissen der jeweiligen Oberflächen eine außerordentlich große Rolle für die erzielbare Verbundfestigkeit zugeordnet werden [116]. Eine ideal glatte Oberfläche gibt es nicht. Es ist immer mit einer gewissen Rauheit zu rechnen, die den Verbund maßgeblich beeinflusst [103]. Durch eine Vorbehandlung des Fügeteils (z. B. Sandstrahlen oder Ätzen) soll die Oberflächenspannung herabgesetzt werden. Die daraus resultierende Erhöhung der Rauheit sollte den Haftverbund positiv beeinflussen. In der Literatur [110, 111] wird, den Zusammenhang zwischen Rauheit und der Oberflächen in Betracht ziehend, zwischen drei

Oberflächenkategorien unterschieden: der geometrischen, der wahren und der wirksamen Oberfläche.

Die geometrische Oberfläche beschreibt die makroskopischen Gegebenheiten der Klebefläche, welche in der Regel die Grundlage für etwaige Berechnungen der Verbundfestigkeit liefern (Kraft pro Fläche) [103]. Die wahre Oberfläche schließt im Gegensatz dazu die Oberflächenrauheit ein, welche durch den Rauheitsgrad charakterisiert wird [103]. Die sich mit steigender Rauheit vergrößernde Oberfläche führt dazu, dass sich die oberflächenabhängigen atomaren und molekularen Wechselwirkungen erhöhen. Dies wirkt sich positiv auf die Adhäsion aus [117]. Die wirksame Oberfläche beschreibt jenen Anteil der wahren Oberfläche, an dem es tatsächlich zu Elementarprozessen (wie zuvor beschrieben) zwischen Klebstoff und Füge teil kommt. Je besser sich Klebstoff und Füge teil annähern können, desto idealer ist dies für den Verbund, wobei eine gute Benetzbarkeit des Füge teils von großer Bedeutung ist. Neben der Rauheit hat der energetische Zustand der Oberfläche eine Bedeutung in Bezug auf die Klebefestigkeit. Die freie Oberflächenenergie von PEEK beträgt zwischen 42-48 mJ/m² [24, 40] und liegt damit über der von Zirkonoxid und unter der von Komposit. Beschrieben werden Veränderungen der freien Oberflächenenergie durch Politur, wobei es zu Schwankungen von 34-46 mJ/m² – je Politurprotokoll – kommen kann [118]. Eine Ätzung von PEEK mit 98 % Schwefelsäure führt zu einer Steigerung der freien Oberflächenenergie [24]; dies ist bei einer Einwirkzeit von bis zu 90 Sekunden der Fall [40]. Eine Erhöhung der Einwirkzeit (bis zu 300 Sekunden) führt zur Reduktion der freien Oberflächenenergie auf 44 mJ/m² (ähnlich den Werten von unbehandeltem PEEK) [40]. Eine Vorbehandlung von PEEK mittels Korundbestrahlung bzw. Korundbestrahlung in Kombination mit Schwefelsäure führt zu einer signifikanten Zunahme der freien Oberflächenenergie [40].

2.8. Verbesserung der Verbundfestigkeit von PEEK durch Oberflächenmodifikation

Die Modifikation der Oberfläche von zwei zu verbindenden Werkstoffen ist ein bekanntes Verfahren, um die Verbundfestigkeit zu steigern [119]. Zwei Verfahren sind hierbei in der Zahnmedizin von besonderer Bedeutung: das Ätzen und das Abstrahlen von Werkstoffen. Beide Verfahren haben das Ziel, die wahre Oberfläche der Werkstoffe zu vergrößern und Einfluss auf die Oberflächenenergie zu nehmen, um den zu verbindenden Materialien einen langlebigen Verbund zu ermöglichen.

2.8.1. Oberflächenmodifikation durch Ätzung

Betrachtet man den Verbund zwischen einer Keramik und einem Befestigungskomposit, wird deutlich, dass es das Ziel der Vorbehandlung ist, die Oberfläche zu vergrößern [120]. Dies kann bei Keramik durch das Ätzen mittels Flusssäure [121, 122] in verschiedenen Konzentrationen und Einwirkzeiten erfolgen (chemische Vorbehandlung). Dieser Ansatz wurde auch bei PEEK verfolgt, um dem Material einen möglichst starken und langlebigen Verbund zu ermöglichen. Auch hier liegt die Idee zugrunde, durch Vergrößerung der wahren Oberfläche einen besseren Verbund zu erzielen. PEEK stellt einen chemisch inaktiven Werkstoff dar, bei dem sich nur sehr schwer chemische Oberflächenmodifikationen vornehmen lassen [45]. Das Ätzen mit Flusssäure zur Erhöhung der Rauheit für einen besseren Haftverbund ist nicht möglich [123]. Unter Verwendung hoch konzentrierter Schwefelsäure (98%ig) [45] kommt es zu einer unkontrollierbaren Degradation an der PEEK-Oberfläche, die eine netzartige Makrostruktur erzeugt [124]. Ätzung mit 98%iger Schwefelsäure zeigt in einer ganzen Reihe von Studien [9, 32, 37, 125], dass sich gute Verbundfestigkeiten zu Kunststoffen herstellen lassen. Als Grund wird in der Literatur [33] angegeben, dass es durch die Schwefelsäure zu einer Veränderung der Ether- bzw. Carbonylgruppen von PEEK kommt, ähnlich dem Verfahren der Sulfonation [126]. Hierbei wurde postuliert, dass die Zufuhr von Wärme bzw. eine längere Einwirkzeit der Schwefelsäure von entscheidender Bedeutung für eine Sulfonation von PEEK ist [124, 126]. Infrarot-Spektroskopie-Messungen [37], welche Veränderungen der PEEK-Oberfläche nach einer Schwefelsäure-Ätzung von 60 Sekunden untersuchten, konnten diese Hypothese jedoch nicht stützen.

Gemessen wurden dabei Verbundfestigkeitswerte, die einer Vorbehandlung mit Korundstrahlen (Vorbehandlung mit Korund wird im Kapitel 2.8.2 näher beschrieben) sehr ähnlich waren bzw. diese auch ohne das Verwenden eines Adhäsivsystems sogar überstiegen [9, 32]. Dies steht im direkten Kontrast zu einer anderen Untersuchung [36], in der beschrieben wird, dass eine alleinige Oberflächenmodifikation durch Schwefelsäure ohne Zuhilfenahme eines Haftvermittlers zu keinem ausreichenden Verbund zwischen PEEK und Befestigungsmaterial führt. Untersuchungen zur Verwendung von selbstätzenden Befestigungsmaterialien konnten zeigen, dass auch ohne vorherige Konditionierung gute Haftverbundwerte möglich sind [26, 32, 125]. Einen wesentlichen Einfluss auf den Verbund hat die Interaktion der modifizierten PEEK-Oberfläche mit dem verwendeten Kunststoff bzw. dem Adhäsivsystem und deren Inhaltsstoffen [36]. So konnte gezeigt werden, dass beispielsweise auf Phosphat-Monomer basierende Befestigungsmaterialien im Vergleich zu auf

Methacrylat basierenden Materialien keinen ausreichenden Haftverbund zu PEEK vermitteln konnten [31, 123]. Ein möglicher Einflussfaktor könnte hierbei die Viskosität bzw. das Benetzungsverhalten der verwendeten Kunststoffe sein [56]. Trotz guter Haftverbundwerte von PEEK zu Kunststoffen ist der alltägliche Gebrauch von so hoch konzentrierter Schwefelsäure in der zahnärztlichen Praxis nicht geeignet. Grund ist das hohe gesundheitliche Risiko bzw. die Verletzungsgefahr, die von hochkonzentrierter Schwefelsäure ausgeht [9].

Eine andere Arbeit [33] untersuchte mögliche Alternativen zur Schwefelsäure, die sich leichter in den Praxisalltag integrieren lassen würden. Eine davon war die Verwendung von Piranhasäure (ein Gemisch aus Schwefelsäure H_2SO_4 und Wasserstoffperoxid H_2O_2). Untersucht wurden dabei die alleinige Vorbehandlung von PEEK mittels Piranhasäure und weiterer Oberflächenmodifikationen mittels Abstrahlens in Kombination mit einer Ätzung. Es wurde beobachtet, dass die alleinige Ätzung mittels Piranhasäure – ohne Abstrahlen – die geringsten Haftverbundwerte erzeugte. Dies steht im Widerspruch zu anderen Studien [24, 37], welche einen ausreichenden Haftverbund durch Ätzung in Kombination mit einer Adhäsivapplikation beobachteten. Begründet wurde dies durch die Erhöhung der „micro-roughness“ und dadurch, dass weitere funktionelle Gruppen freigelegt werden [33]. Die Autoren waren der Meinung, dass der atomare Sauerstoff, der durch die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit der Schwefelsäure entsteht, mit den Benzol-Ringen reagiert [33]. Dies wiederum sollte zu einer Oxidation des PEEK-Polymers führen, was in einer erhöhten Oberflächenpolarität und der Öffnung von aromatischen Ringen resultiert. Dadurch sollten mehr funktionelle Gruppen zur Verfügung stehen, an welche sich das Adhäsivsystem binden könne [127, 128]. Infrarotspektroskopische Untersuchungen [37] nach der Ätzung von PEEK zeigten jedoch, dass sich die Oberfläche nicht wie oben beschrieben veränderte. Obwohl eine Erhöhung der Rauheit unter Verwendung von Piranhasäure erzeugt werden kann, ist diese nicht vergleichbar mit den Rauheitswerten, die durch eine Vorbehandlung mittels Korundstrahlung oder des Ätzens mit Schwefelsäure entsteht [24, 36, 37]. Als wichtigster Faktor für den suffizienten Verbund von PEEK mit Verblendmaterialien wird die Verwendung von einem auf Methylmethacrylat (MMA) basierenden Adhäsivsystem erachtet. In allen Studien, in denen ein solches Material zum Einsatz kam, konnte eine erhebliche Steigerung der Haftverbundwerte beobachtet werden [24, 26, 37].

2.8.2. Oberflächenmodifikation durch Abstrahlung

Das Abstrahlen der Oberfläche mit Korundpartikeln verschiedenster Körnungsgrößen stellt eine sehr häufige Oberflächenmodifikation dar [129]. Die „sandgestrahlte“ Oberfläche der zu verbindenden Werkstoffe erfährt dadurch einerseits eine Reinigung. Andererseits wird die Rauheit erhöht; im Zuge dessen kommt es zu einer Vergrößerung der wahren Oberfläche [129]. Das Abstrahlen mit Korund kann die Verbundfestigkeit von PEEK mit verschiedensten Befestigungsmaterialien verbessern [24, 26, 32, 37]. Ein Vergleich zwischen dem Abstrahlen mit Korund einer Partikelgröße von 110 µm gegenüber dem Korundstrahlen mit Partikelgrößen von 50 µm zeigte, dass ein Korundstrahlmittel mit einer Partikelgröße von 110 µm einen besseren Haftverbund ermöglicht [9]. Die Hypothese „je größer die Oberfläche, umso größer der Haftverbund“ kann für PEEK aber nicht vollständig angenommen werden. Die in der Literatur beschriebene erhöhte Rauheit [9, 24, 36] durch Korundbestrahlung führt nur bedingt zu einem verbesserten Haftverbund. Studien [24, 31] zeigten, dass eine alleinige Korundvorbehandlung nicht zwingend zu einem besseren Verbund führen muss. Vielmehr ist auch die Interaktion der vorbehandelten PEEK-Oberfläche mit den verwendeten Adhäsiven bzw. Verblendkunststoffen und deren Inhaltsstoffen sehr wichtig. Je nach Versuchsaufbau kam es bei den Untersuchungen zu unterschiedlichen Ergebnissen. Kunststoffe auf MA-Basis zeigen – zum Teil auch ohne Vorbehandlung durch ein Adhäsivsystem – nach dem Korundstrahlen gute Haftwerte zu PEEK [9]. Kam ein Adhäsivsystem auf MMA-Basis zum Einsatz, wurden deutlich höhere Verbundfestigkeiten gemessen als bei einem Haftvermittler ohne MMA [24, 32]. Diese Studien stehen im Kontrast zu einer anderen Untersuchung [37], bei der kein signifikanter Unterschied zwischen dem Einsatz eines Adhäsivsystems und dem Verzicht darauf festgestellt werden konnte. Zusammenfassend lässt sich unter Vorbehalt festhalten, dass eine Vorbehandlung durch das Korundstrahlen zu einem erhöhten Haftverbund führt [9] und MMA-haltige Haftvermittler bzw. Kunststoffe für die Klebung/Verblendung von PEEK am geeignetsten erscheinen.

2.8.3. Tribochemische Oberflächenmodifikation

Der Vorgang des Abstrahlens– unter Verwendung von beschichtetem Strahlgut – führt außerdem dazu, dass selbiges im Füge teil als Rückstand verbleibt. Dieser könnte für etwaige chemische Verbindungen genutzt werden, da er unter Umständen reaktionsfreudiger sein könnte als der Grundwerkstoff [130]. Diese Art von Oberflächenmodifikation wird als

tribochemische Modifikation bezeichnet, eine mechanische Energie führt zu einer Kaltsilikatisierung des Werkstoffes (z. B.: Rocatec) [131]. Beim tribochemischen Abstrahlen im Vergleich zum Abstrahlen mittels Korunds (110 μm) wurde eine ähnliche Rauheit [9, 36] beschrieben, wie beim Haftverbund ohne vorheriger Konditionierung, bei der ähnliche Haftwerte festgestellt wurden [9]. Die zusätzliche Konditionierung der tribomechanisch vorbehandelten Oberfläche mit Adhäsivsystemen auf Silan-Basis zeigten im Vergleich zu Haftvermittlern auf MMA-Basis deutlich nachteilige Ergebnisse [31]. Vergleicht man sie mit dem Korundstrahlen (Partikelgrößen 110 und 50 μm) und der Konditionierung mit einem MMA-basierenden Haftvermittler, so erzielten alle drei Gruppen ähnliche Verbundwerte zu PEEK [32]. Diese Ergebnisse stehen im Kontrast zu einer Untersuchung [33], welche berichtet, dass es beim Abstrahlen durch Siliziumpartikel nur zu einer losen Auflagerung der Partikel kommt. Dies führt zu keiner mechanischen Retention des Siliziums mit der PEEK-Oberfläche. Da die Partikel nur lose aufgelagert waren, stellten sie eine Art Schmierschicht für etwaig verwendete Adhäsivsysteme dar, was sich für den Haftverbund als nachteilig erwies.

2.9. Grundlegendes zu Kompositen

Verblendkomposite erfreuen sich in der Zahnmedizin aufgrund der zahnähnlichen Farben großer Beliebtheit, vor allem bei der gesteigerten Nachfrage an ästhetischen Restaurationen im Frontzahnbereich. Bei Kompositen handelt es sich um ein Füllkörpersystem, bestehend aus organischen Monomeren, Initiatoren, Stabilisatoren und Pigmenten, die zu einem hydrophoben Verbundwerkstoff kombiniert werden. [56]. Sie sind in einer sich wiederholenden Folge von drei Phasen aufgebaut (organische Phase, anorganische Phase, Verbund-Phase), mit einer Grundstruktur von MA-R-MA (R steht für das organische Zwischenglied [132]). Anhand der unterschiedlichen Füllkörpergrößen lassen sich Komposite lose in vier Gruppen einteilen: Makrofüller mit einer Teilchengröße von durchschnittlich 10-100 μm , Midifüller (1-10 μm), Minifüller (0,1-1 μm) und Nanofüller (0,005-0,01 μm) [133]. Als Füllkörper kommen meist zermahlene Quarzglas, Borosilikatglas, pyrolytisches Aluminiumoxid und andere Silikate zum Einsatz [134]. Viele Kunststoffe integrieren nicht nur eine Art von Füllstoff. Vielmehr wird eine Mischung der vorab genannten Größen von Füllern verwendet. Diese Komposite werden als Hybridkomposite bezeichnet. Hybridkomposite mit einer mittleren Partikelgröße von 10 μm und kleiner lassen sich weiter in Feinpartikel- (< 5 μm), Feinstpartikel- (< 3 μm) und Submikrometerhybridkomposite (< 1 μm) unterteilen [56]. Die Füllkörper haben wesentlichen

Einfluss auf die Eigenschaften der Komposite. Durch sie werden Härte, Festigkeit und E-Modul des Werkstoffes verbessert [135]. Um die Füllkörper in den Kompositen zu binden, ist eine Verbundphase notwendig. Sogenannte Haftvermittler (meist γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan) ermöglichen eine Hydrophobisierung der anorganischen Füllkörper und verleihen ihnen organische Eigenschaften. Dadurch ist es ihnen möglich, chemisch langfristig in die organische Matrix eingebaut zu werden [136]. Auch die Viskosität der Komposite lässt sich durch den Füllkörpergehalt steuern. Bei niedrigem Füllkörpergehalt sinkt die Viskosität des Kunststoffes. Dies erleichtert es, in die durch Säure oder Abstrahlung vorbehandelte Oberflächen zu penetrieren.

Als Basismonomer werden meistens Bisphenol-A-Glycidylmethacrylate (BisGMA), Urethandimethacrylate (UDMA), Triethylenglykoldimethacrylate (TEGDMA) oder Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) eingesetzt [137]. Je nach Wahl des organischen Restes wird Einfluss auf die Materialeigenschaften des Komposits genommen. So lassen sich zum Beispiel Wasseraufnahme, Viskosität und Polymerisationsschrumpfung durch unterschiedliche Beigaben beeinflussen. So sind BisGMA und TEGDMA, die beide über Hydroxyl-Seitenstränge verfügen, anfälliger für Wasseraufnahme und Verfärbungen als UDMA [136]. Unterschieden werden kann zwischen zwei Arten von Monomeren: den starren aromatischen Ringmonomeren und den beweglichen aliphatischen Monomeren. Die Größe und die Anzahl von funktionellen Gruppen pro Monomer sind im Zusammenhang mit der Volumenschrumpfung von Bedeutung. Es gilt, je kleiner die zu polymerisierten Monomere sind, desto größer ist die Volumenschrumpfung [56]. Aliphatische Monomere zeichnen sich durch ihre hohe Flexibilität und eine hohe Polymerisationsumsetzungsrate aus, was sie gegenüber hydrolytischen Prozessen resistenter macht. Aromatische Monomere besitzen ein höheres E-Modul und verschleifen schneller. Je nach Notwendigkeit lassen sich unterschiedliche Monomere mischen, um gewünschte bzw. unerwünschte Eigenschaften des Materials gezielt zu steuern [134]. In Bezug auf die Härtung von Kompositen kann zwischen autopolymerisierenden, fotopolymerisierenden und dualhärtenden Kunststoffen unterschieden werden [138]. In der Zahnmedizin kommen meist fotopolymerisierende Kunststoffe zum Einsatz, welche durch die Zufuhr von Licht einer bestimmten Wellenlänge zu polymerisieren beginnen. Je nach Photoinitiator (herstellerabhängig) schwankt die Wellenlänge in einem Bereich zwischen 350 – 500 nm (Nanometer). Wie bereits dargestellt, sind Ausgangspunkte der Polymerisation sogenannte Photoinitiatoren, die bei Bestrahlung zu Radikalen zerfallen, welche die Polymerisationsreaktion einleiten [139]. Ein in zahnmedizinischen Kunststoffen häufig

verwendeter Photoinitiator ist das Campherchinon mit einem Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von ca. 468 nm [139]. Um eine frühzeitige Polymerisation zu verhindern und eine ausreichende Verarbeitungszeit der Komposite zu gewährleisten, sind Inhibitoren beigemischt. Hierbei handelt es sich meist um Phenolderivate, wie zum Beispiel Hydrochinonmonomethylether, welcher mit frühzeitig entstandenen Radikalen reagiert und diese inhibiert.

Wie im Kapitel (2.7 Oberflächenmodifikation Seite 27) beschrieben, ist die Zusammensetzung der Adhäsivsysteme, die auf eine PEEK-Oberfläche aufgebracht werden, von erheblicher Bedeutung. Die Adhäsivsysteme zeigen einen signifikanten Einfluss auf die Verbundfestigkeit. In Bezug auf die Zusammensetzung der Komposite findet man jedoch widersprüchliche Ergebnisse in der Literatur. Eine Untersuchung [28] konnte zeigen, dass Verblendkunststoffe basierend auf HEMA höhere Verbundfestigkeiten erzielen als Kunststoffe, die auf UDMA bzw. EDMA basieren. Diese Ergebnisse widersprechen einer Untersuchung [24], die keine signifikanten Einflüsse hinsichtlich der Verbundfestigkeit und dem verwendeten Kunststoff feststellen konnte. Wurde kein Adhäsivsystem verwendet bzw. wurden Adhäsivsysteme verwendet, die Phosphonester, Phosphorsäureester, Bis-GMA oder HEMA enthielten, konnte kein ausreichender Verbund beobachtet werden [25]. Die Korrelation zwischen verbessertem Haftverbund von PEEK und Kunststoffen scheint aus der Literatur heraus auf die Verwendung von methacrylathaltigen Kunststoffen (bzw. Kunststoffen in Kombination mit Adhäsivsystem) zurückzuführen zu sein [24, 25, 28, 31].

Es wird postuliert, dass dies auf die niedrige Viskosität dieser Adhäsivsysteme zurückzuführen ist, welche dadurch besser in die durch Oberflächenmodifikation (Abstrahlen/Ätzen) geschaffenen Rauheiten eindringen können und somit eine bessere mikromechanische Retention darstellen.

2.10. Berechnung der Oberflächenenergie und Kontaktwinkelmessung unter Berücksichtigung der thermodynamischen Adhäsionstheorie

Bei der thermodynamischen Adhäsionstheorie handelt es sich um die am weitesten ausgearbeitete Theorie zur Deutung von Adhäsion. Sie beruht auf dem Unterschied zwischen grenzflächenenergetischen- bzw. oberflächenenergetischen Größen. Diese wiederum lassen sich ableiten aus den verschiedenen Potenzialen zwischen den Umgebungsmolekülen, den Molekülen im Inneren der Phase und den Grenzflächenmolekülen [103]. Da die im Inneren

wirkenden Kräfte eines Moleküls an der Oberfläche nicht die Möglichkeit haben, ein Energieniveau einzustellen, wirken die Kräfte folglich nur einseitig. Dies führt zu einer hohen potenziellen Energie des Moleküls. Die an der Oberfläche eines Moleküls wirkenden Kräfte sind hinsichtlich des energetischen Zustandes desselbigen sowie in Bezug auf den Aspekt der Klebung eines Fügeteils von großer Bedeutung. Um die an der Grenzfläche – beispielsweise zwischen einer Flüssigkeit und einer Festkörperoberfläche – stattfindenden Wechselwirkungen näher zu bestimmen, kommt die Kontaktwinkelmessung zum Einsatz [103]. Bei den im Versuchsaufbau zur Anwendung kommenden Materialien handelt es sich um Festkörper (Prüfkörper) und Flüssigkeiten (Wasser und Diiodomethane). Daher werden nachfolgende Beschreibungen anhand von Festkörpern und Flüssigkeiten vorgenommen. Prinzipiell ist es jedoch möglich, dass die verschiedenen zu untersuchenden Substanzen unterschiedliche Aggregatzustände (fest, flüssig oder gasförmig) aufweisen.

Wird auf einem zu messenden Prüfkörper ein Flüssigkeitstropfen abgesetzt, so bildet sich an der Grenzfläche zwischen der flüssigen Phase, dem Festkörper und der die beiden umgebenden Gasphase (Luft) – in Abhängigkeit der möglichen Benetzung – ein Randwinkel θ . Gemessen wird dieser zwischen der Oberfläche des Festkörpers und einer Tangente, die auf die Grenzfläche der Flüssigkeit (Tropfen) projiziert wird (siehe Abbildung 7). Kommt es zu einer vollständigen Benetzung des Festkörpers durch die Flüssigkeit, so beträgt der Randwinkel 0. Dabei kann pauschal gesagt werden, dass sich eine gute Benetzbarkeit durch die Bildung eines kleinen Randwinkels und eine schlechte Benetzbarkeit durch die Ausbildung eines großen Randwinkels auszeichnet.

Die Oberflächenspannung γ_s [mN/m] beschreibt eine Kraft, welche durch intermolekulare Anziehungskräfte entsteht. Die daraus resultierende Kraft ergibt sich aus den Wechselwirkungen zwischen den polaren Dipolverbindungen bzw. den unpolaren Dispersionskräften (auch London-Kräfte) und den Wasserstoffbrückenbindungen der unterschiedlichen Moleküle [56]. Die im Inneren eines Mediums stattfindende Aufhebung dieser Kräfte kann an der Grenzfläche nicht stattfinden, sondern sie summieren sich zu einer nach innen gerichteten Kraft, der Grenzflächenspannung γ_{lg} .

Im Gegensatz zur Oberflächenspannung von Flüssigkeiten, die durch verschiedene Verfahren (z. B. Du Noüy-Ring, Wilhelmy-Platte [140]) direkt messbar ist, lässt sich die Oberflächenenergie von Festkörpern nicht so einfach messen. Ihre Bestimmung ist experimentell mithilfe der Kontaktwinkelmessung in Kombination mit der Young-Dupré'schen

Gleichung möglich. Die Young'sche Gleichung (1.1) wird in der Abbildung 7 schematische dargestellt, mit allen in Betracht gezogenen vektoriellen Kräften bzw. Energien an der Grenzfläche im Drei-Phasen-Punkt zwischen Festkörper, Flüssigkeit und dem die beiden umgebenden Medium (Luft).

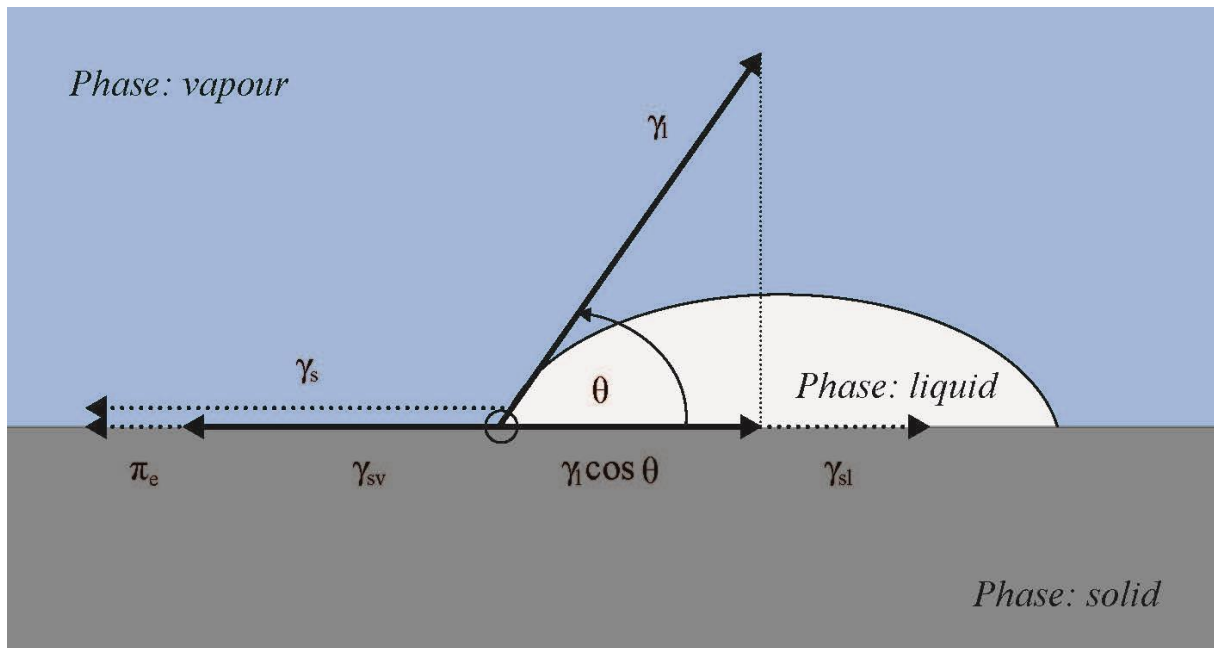


Abbildung 7: Young'sche Gleichung

$$\gamma_s - \pi = \gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos \theta \quad (1.1)$$

γ_{sv} = Grenzflächenenergie (zwischen fest/gasförmig – zwischen Füge teil und Umgebung)

γ_{sl} = Grenzflächenenergie (zwischen fest/flüssig - zwischen Füge teil und Klebstoff)

γ_l = Oberflächenspannung der flüssigen Phase (Klebstoff)

γ_s = Oberflächenenergie der festen Phase (Füge teil)

θ = Kontaktwinkel/Randwinkel (in Abhängigkeit der Benetzung)

Π_e = Spreitdruck

Eine besondere Bedeutung wird dem Spreitdruck zugesprochen: $\pi_e = \gamma_s - \gamma_{sv}$. Er wird beschrieben als Reduktion der „wahren Oberflächenenergie“ γ_s eines Festkörpers, die aus der Absorption von Molekülen aus der umgebenen Gasphase im Bereich der Festkörperoberfläche vonstatten geht [103]. Daraus lässt sich ableiten, dass im Vakuum $\pi_e = 0$ und somit $\gamma_s = \gamma_{sv}$ ist. Da die Absorption von Umgebungsmolekülen auf niederenergetischen Oberflächen (wie sie bei den meisten Polymeren vorhanden ist) nur zu einem sehr geringen Maße stattfindet [141], vernachlässigt Kaelble [142] den Spreitdruck bei der Untersuchung von Polymeroberflächen.

Des Weiteren konnte Zisman [143] durch vergleichende Messungen die Zulässigkeit einer Vereinfachung (1.2) der Young'schen Gleichung bestätigen. Dadurch verändert sich die oben beschriebene Gleichung zu der anschließend angeführten, bei der der Spreitdruck als null angenommen wird.

$$\gamma_{sl} - \gamma_s = \gamma_l \cdot \cos \theta \quad (1.2)$$

Dupré [144] leitet aus der Young'schen Gleichung in Fortführung folgenden Zusammenhang zwischen den Größen der Young'schen Gleichung und der Adhäsionsarbeit (W_a) ab und formulierte die Young-Dupré'sche Randwinkelgleichung.

$$W_a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} = \gamma_l \cdot (1 + \cos \theta) \quad (1.3)$$

$$W_a = \gamma_l \cdot (1 + \cos \theta) \quad (1.4)$$

Die Young-Dupré'sche Randwinkelgleichung (1.4) beschreibt die Adhäsionskraft, die sich aus der Summe der einzelnen Oberflächenenergien (γ_l und γ_s) zusammensetzt, minus der auftretenden Grenzflächenenergie (γ_{sl}). Sie beschreibt die Energie, die an der Grenzfläche (fest/flüssig) benötigt wird, um die in Wechselwirkung stehenden Phasen in Gegenwart der sie umgebenden Gasphase (gasförmig) zu trennen [145]. In Abhängigkeit der Benetzbarkeit der Substratoberfläche ergibt sich aus der Gleichung (1.3), dass bei vollständiger Unbenetzbarkeit der Fügeiteiloberfläche durch die flüssige Phase ($\theta = 180^\circ$) die Adhäsionskraft gleich null ist. Im Gegenzug nimmt die Grenzflächenenergie, die Gleichung (1.2) in Betracht ziehend, einen maximalen Wert an. Schlussfolgernd kann gesagt werden, dass zum Erzielen der besten Adhäsion die Grenzflächenenergie dem kleinstmöglichen Wert ($\gamma_{sl} \leq 0$) entsprechen soll. Zu einer Reduktion der Grenzflächenenergie (γ_{sl}) kommt es, wenn Wechselwirkungen zwischen den beiden in Kontakt tretenden Phasen stattfinden. Dies können chemische oder physikalische Wechselwirkungen sein bzw. eine Kombination beider. Um die zwischen fest und flüssig stattfindenden Wechselwirkungen zu beschreiben, führten Girifalco und Good [146] den sogenannten Wechselwirkungsparameter Φ ein. Treten zwei Phasen (fest/flüssig) in Kontakt, lässt sich mithilfe des Wechselwirkungsparameters der Einfluss der Wechselwirkungen in Bezug auf die gemeinsame Grenzflächenenergie wie folgt beschreiben.

$$\gamma_{sl} = \gamma_l + \gamma_s - 2 \Phi \sqrt{\gamma_l \gamma_s} \quad (1.5)$$

Wu erarbeitete zwei Formeln (geometrisches Mittel 1.7 und harmonisches Mittel 1.8) zur besseren Abwägung des Wechselwirkungsparameters [103]. Die beiden Ansätze eint die Annahme, dass es an der Grenzfläche (Substrat zu Flüssigkeit) zu einer Summierung der auftretenden polaren und dispersen Wechselwirkungen kommt [147]. Die Oberflächenenergie γ (von Substrat und Flüssigkeit) in Betracht ziehend geht man davon aus, dass diese sich aus der Addition der dispersiven γ^d und polaren γ^p Anteile berechnet (Formel 1.6). In einer anderen Arbeit beschrieb Wu [148] die Möglichkeit der vollständigen Benetzung (Spreiten) des Substrates durch die Flüssigkeit. Allerdings sind folgende Voraussetzungen notwendig: eine gute Anpassung der Polaritäten zwischen Substrat zu Flüssigkeit und die molekulare Geometrie der beiden Phasen.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (1.6)$$

$$\Phi = \frac{\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p}}{\sqrt{\gamma_l \gamma_s}} \quad \text{geometrisches Mittel} \quad (1.7)$$

$$\Phi = \frac{2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d}}{\gamma_l^d + \gamma_s^d} + \frac{2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p}}{\gamma_l^p + \gamma_s^p} \quad \text{harmonisches Mittel} \quad (1.8)$$

Während, wie bereits erwähnt, die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten sich durch spezielle Techniken [140] direkt messen lässt, ist die Oberflächenenergie des Substrates nicht direkt ermittelbar. Indirekt – unter Zuhilfenahme der Young-Dupré'schen Gleichung (1.3) in Kombination mit der Randwinkelmessung – lässt sie sich aber experimentell bestimmen. Allerdings müssen vorab zwei Kontaktwinkelmessungen mit Flüssigkeiten durchgeführt werden, deren Oberflächenspannungen bekannt sind. Dabei gilt grundlegend, dass man genauere Ergebnisse erhält, je stärker sich die Polaritäten der beiden Flüssigkeiten unterscheiden [103]. Eine Vielzahl von Artikeln und Arbeiten zeigt, dass bei polymeren Oberflächen in Bezug auf den Wechselwirkungsparameter Φ der Ansatz des geometrischen Mittels (Formel 1.7) am besten geeignet ist [114, 143, 149, 150].

Treffen folgende Aussagen in Bezug auf die Messung bei Polymeren zu,

- dass der Spreitdruck (π) vernachlässigt werden kann [151],
- dass eine Kontaktwinkelmessung (θ) im Phasensystem (fest/flüssig/gasförmig) zustande kommt und messbar größer Null ist,

- dass die Benetzungsflüssigkeiten der zu messenden Substrate sich nicht chemisch verändern lässt (auflösen oder anquellen) bzw. dass es zu keiner chemischen Umsetzung kommt,
- dass alle anderen Einflussgrößen die nicht auf Polarität beruhen, keinen Einfluss haben,

kann angenommen werden, dass sie aufgrund der dispersen und polaren Oberflächenenergien, wie sie bei Polymeren vorhanden sind, folgende Grenzflächenenergie zustande kommt, wenn Φ mit Hilfe des geometrischen Mittels (1.7) gerechnet wird. Entsprechend der oben getroffenen Aussagen kann in Bezug auf die Adhäsionsarbeit folgende Formel (1.9) zu ihrer Berechnung aufgestellt werden.

$$W_a = \gamma_l(1 + \cos\theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \right) \quad (1.9)$$

Dabei stellt die Formel (1.9) die Verbindung zwischen den theoretisch bestimmaren Wechselwirkungen und dem messtechnisch ermittelbaren Randwinkel θ dar [103]. Wenn γ_l , γ_l^d und γ_l^p aus der Literatur bekannt sind (was in diesem Fall zutrifft, da sie sich experimentell bestimmen lassen [140]) und der Randwinkel θ bestimmt wurde, ergibt sich, dass γ_s^d und γ_s^p abhängige Größen sind, die sich auf Basis der Formel (1.9) ermittelt lassen. Liegt die von Kaelble [142] beschriebene Funktionaldeterminante (D) der beiden Flüssigkeiten über 10, so führen die weiteren Berechnungen zu guten Ergebnissen.

2.11. Möglichkeiten der künstlichen Alterung durch Wasserlagerung

Es gilt nun, die hergestellten Prüfkörper vor der Messung der Verbundfestigkeit einer der klinischen Situation möglichst ähnlichen Umgebung auszusetzen, um die sich in der Mundhöhle auftretenden Vorgänge zu simulieren. Das Verfahren der „künstlichen Alterung“ umfasst verschiedenste Alterungsmethoden und kann die spätere Verbundfestigkeit deutlich beeinflussen [152, 153]. Eine bewährte Methode der Langzeitalterung ist die „Wasserlagerung“. In der Literatur sind Lagerungszeiten von 24 Stunden bis zu Jahren beschrieben [154, 155]. Auch die Temperatur variiert je nach Versuchsaufbau zwischen Raumtemperatur bis zu 55 °C [156]. Durch Lagerung in verschiedenen Medien können unterschiedlichste Effekte beobachtet werden. Bei einer Lagerung in einem sauren Medium (pH

Wert von unter 3) kommt es zum Angriff auf die Zähne und auf die eingesetzten Restaurationen [157]. Des Weiteren können unterschiedliche pigmenthaltige Speisen oder Getränke (z. B. Tee oder Rotwein) zu Verfärbungen der Komposite führen [158, 159]. Diese Farbveränderungen werden ermittelt, indem die Prüfkörper in unterschiedlichen Medien gelagert werden. In einem Zeitraum von 24 Stunden bis zu einem Jahr wird in regelmäßigen Intervallen die Farbänderung gemessen [159]. Bei Verbundfestigkeitsprüfungen werden Prüfkörper im destillierten Wasser gelagert und gealtert, um Verunreinigungen auszuschließen [136]. Werden dem Wasser Bakterien und Enzyme wie Amylasen oder Esterasen beigemischt, so kann eine der Mundflora ähnliche Situation geschaffen werden [56]. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass diese Beimengungen keinen Einfluss auf die erzielten Haftverbundwerte von Zugversuchen haben [160]. Schon durch alleinige Lagerung im Wasser kann es zu Änderungen der physikalischen und mechanischen Eigenschaften kommen [161, 162]. In der Literatur werden eine Abnahme der Oberflächenhärte und des E-Moduls [163] sowie ein negativer Effekt auf die Verbundfestigkeit [153, 164] beschrieben. Die Veränderung des Kunststoffes durch die Wasserlagerung wird als Plastifizierung bezeichnet und kann auf zwei Arten Einfluss auf den Verbund nehmen: Durch Hydrolyse kann es zum Abbau von chemischen Bindungen kommen. Durch „Quellung“ können die mechanischen Eigenschaften der Kunststoff-Matrix verändert werden [165, 166]. Kern und Lehmann [31] konnten zeigen, dass es auch nach Langzeitalterung zu guten Verbundfestigkeiten von PEEK zu Kompositen kommt. Die Studie untersuchte den Verbund von PEEK-Prüfkörpern, die zuvor mittels Sandstrahlung modifiziert wurden. Anschließend wurden die Gruppen entweder für drei Tage bei 37 °C in destilliertem Wasser gelagert oder – die zweite Gruppe – für 150 Tage gleich gelagert und anschließend zusätzlich 37,500 mal thermocykliert (5 und 55 °C); Verweildauer von 30 Sekunden pro Becken. Nach der Alterung wurden die Prüfkörper gelagert und anschließend wurde die Zugverbundfestigkeit gemessen. Die Autoren schlussfolgerten, dass – wenn ein methacrylathaltiger Kunststoff auf eine zuvor abgestrahlte PEEK-Oberfläche geklebt wird –, auch nach der Alterung in destilliertem Wasser eine gute Haftvermittlung zwischen PEEK und Kunststoff möglich ist.

2.12. Messmethoden der Verbundfestigkeit

Um den durch Kunststoffe geschaffenen Verbund zu PEEK mathematisch darzustellen, bedarf es eines geeigneten Testverfahrens. Diese Untersuchungen unter Laborbedingungen geben wichtigen Aufschluss über die zu erwartenden Werte für den Verbund zwischen zwei

Werkstoffen. Ein standardisiertes Verfahren ist in der Zahnmedizin nicht beschrieben. Jedoch werden in Studien zu Messung der Verbundfestigkeit am häufigsten Zug- bzw. Scherversuche eingesetzt. Die gemessenen Werte für den Verbund werden – unabhängig von den mechanischen und chemischen Vorbehandlungen – auch von der verwendeten Messmethode beeinflusst [167, 168]. Es wird postuliert, dass unter Berücksichtigung der mechanischen Vorgänge im Mund der wahrscheinlichste Grund für das Versagen von Verbundsystemen (beispielsweise zwischen Zahn und Restauration) eine Kombination aus Zug- und Scherkräften ist. Daher werden in der Zahnmedizin zum Testen der Verbundfestigkeit Scher- und Zugversuche eingesetzt. [169]. Diese wiederum können in Mikro- und Makroversuche unterteilt werden.

2.12.1. Zugversuch

Zur Veranschaulichung und zum besseren Verständnis zeigt die Abbildung 8 den schematischen Aufbau der Verbundmessung beim Zugversuch. Die zu untersuchenden Substrate sind die Grundsubstanz (in diesem Fall PEEK), welche in einem Epoxidharz eingebettet ist und das in einem Testzylinder auf das Grundsubstrat aufgeklebte Verblendmaterial (Kunststoff). Die Verbundfläche (PEEK zu Kunststoff) muss für die Errechnung der Verbundfestigkeit genau bestimmbar sein und wird durch den Durchmesser der Testhülse vorab definiert. Die Verbundfestigkeit wird ermittelt, indem die verblendeten Prüfkörper in die Zugmaschine eingebracht werden und eine axiale Kraft (an der Testhülse ansetzend) so lange gesteigert wird, bis es zum Bruch des Verbundes kommt. Die Messungen erfolgen in Newton und die erhaltenen Werte werden durch die Verbundfläche geteilt [170]. Die so erhaltene Verbundfestigkeit wird in MPa angegeben. Problematisch bei dieser Methode ist, die Prüfkörper möglichst spannungsfrei in die Zugvorrichtung einzubringen. Etwaige Spannungen, die beim Einsetzen des Prüfkörpers in die Maschine entstehen, können sich negativ auf die Ergebnisse auswirken. Die „Zugkraft“, welche auf die Verbundfläche einwirkt, ist auch stark vom E-Modul des zu testenden Materials abhängig. Sprödere Materialien neigen dazu, früher zu brechen und dann häufig nicht an der Verbundfläche.

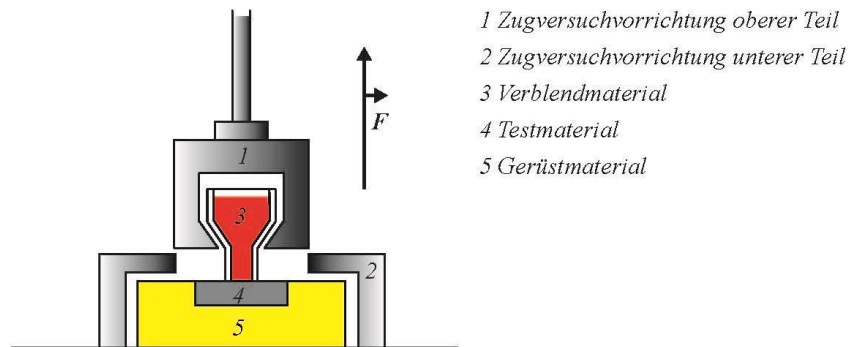


Abbildung 8: Schematische Darstellung Zugversuch

2.12. 2. Scherversuch

Der Versuchsaufbau zum Scherversuch wird in Abbildung 9 dargestellt. Gleich wie beim Zugversuch wird die Grundsubstanz eingebettet und das Verblendmaterial wird auf die Grundsubstanz aufgebracht. Im Unterschied zum Zugversuch wird das Verbundmaterial als zylindrischer Stab (mit definierter Verbundfläche) auf die Grundsubstanz adaptiert; es gibt keine Hülse. Nachdem der Prüfkörper eingespannt ist, wird durch einen Kolben – parallel zur Oberfläche des Prüfkörpers an der Verbundfläche zwischen Grundsubstanz und Verblendzylinder – mit stetig steigender Kraft das Verblendmaterial abgeschert. Die gemessene Kraft zum Zeitpunkt des Bruches vom Verblendmaterial geteilt durch die Verbundfläche ergibt die Scherkraft in MPa [171]. Da sich Aufbau und Art der Kraftapplikation von Zug- bzw. Scherversuch unterscheiden, sollten die beiden Werte nicht miteinander verglichen werden. Die beim Zugversuch entstehende Kraft setzt von der Verbundfläche entfernt an und teilt sich gleichmäßig (homogene Spannungsverteilung) an der Verbundfläche auf. Hingegen wird beim Scherversuch die Testkraft verbundflächennah angebracht, was eine inhomogene Spannungsverteilung zur Folge hat [171, 172]. Die im Gegensatz zum Zugversuch verbundflächennahe Applikation der Testkraft wird als unvorteilhaft beschrieben [171].

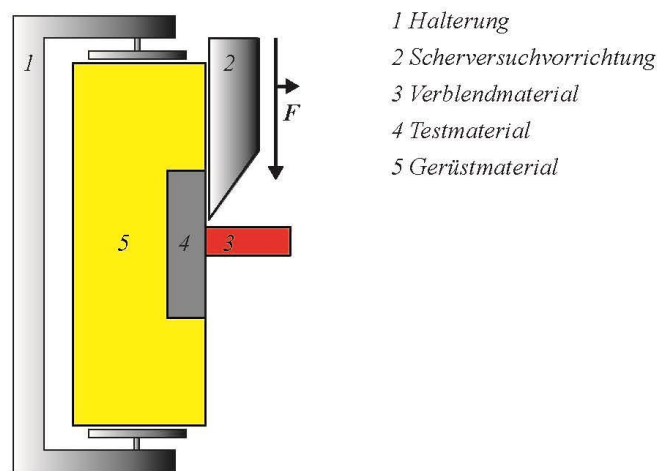


Abbildung 9: Schematische Darstellung Scherversuch

2.12.3. Zug- und Scherversuch (Makro- und Mikroversuche im Vergleich)

Der Vergleich beider Testmethoden gestaltet sich relativ schwer und sollte deshalb mit Vorsicht interpretiert werden. Hauptproblem ist, dass die Zug- bzw. Scherkräfte, die bei dem Test verwendet werden, in komplett unterschiedlichen Richtungen in Bezug auf die Verbundfläche angewandt werden [173, 174]. Scherversuche erfreuten sich in der Zahnmedizin relativ großer Beliebtheit, besonders aufgrund des einfachen Versuchsaufbaus und der einfachen Handhabung im Vergleich zu Zugversuchen, bei denen immer wieder das Einspannen sowie die Entstehung unerwünschter Spannungsverteilungen kritisiert wurden [175, 176]. Man beobachtete aber bald eine Häufung von kohäsiven Brüchen im Substrat, welche die Glaubwürdigkeit des Verfahrens infrage stellte [169]. Laut einer Untersuchung [171] liegt das Problem hauptsächlich daran, dass beim Scherversuch die applizierten Kräfte nahe der Verbundfläche zum Tragen kommen. Dies resultiert in einer inhomogenen Spannungsverteilung [169, 171] und dem damit verbundenen frühzeitigen Bruch des Substrats. Diese kontroverse Diskussion führte dazu, dass Scherversuche fast komplett von Zugversuchen abgelöst worden sind [177-179]. Hingegen wird beim Zugversuch die applizierte Kraft in Bezug auf die Verbundfläche weiter entfernt angebracht [172], was zu einer homogenen Spannungsverteilung auf die Verbundfläche führt [174]. Problematisch in einem Vergleich der Methoden sind zudem Unterschiede in der

Versuchsdurchführung. So findet man immer wieder unterschiedliche Angaben in Bezug auf die Größe der Verbundfläche, die von 8 mm² bis zu 0,02 mm² [174] reichen kann. Dadurch ergeben sich Unterschiede zwischen „Makro-“ vs. „Mikro-Tests“. Je kleiner die Verbundfläche, desto höhere Werte werden bei den Versuchen ermittelt (2-5mal höher) [173]. Grund dafür ist, dass sich mit Abnahme der Verbundfläche auch die Klebedefekte, welche eine kritische Größe aufweisen, verringern [168, 177]. Auch werden bei Mikroversuchen deutlich mehr adhäsive als kohäsive Brüche der Verbundfläche beobachtet [177]. Sogar beim Vergleich derselben Testmethode kommt es in verschiedenen Studien zu enormen Schwankungen [173]. Laut nachfolgender Untersuchung [173] resultiert dies dadurch, dass so gut wie jede Testvariable einen Einfluss hat. Dies können beispielsweise die Geometrie der Testobjekte, die Art der Belastung, die Dicke der Prüfkörper oder die E-Module der zu testenden Materialien sein. Das ist nur eine kleine Auflistung für unterschiedliche Einflussgrößen. Die Vielzahl der Einflussgrößen veranschaulicht den hohen Varianzkoeffizienten von 20 – 53 % innerhalb der gleichen Testmethode [173]. Wesentliche Abweichungen ergeben sich auch in den unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten der Prüfmaschinen, die von 0,5 mm/min bis zu 5 mm/min reichen können [173]. Einige Studien geben trotz der offensichtlichen Komplexität eines Vergleichs der beiden Testmethoden eine Empfehlung ab. El Zohairy et al. [174] gehen davon aus, dass Mikroscherversuche besser für die Evaluation von verschiedenen Adhäsivsystemen geeignet sind. Palitsch et al. [180] propagiert für Testmethoden, bei denen besonders grobe Oberflächen entstehen – beispielsweise nach Vorbehandlung mittels Aluminiumoxid – ebenfalls Scherversuche. Auf Basis dieses Wissens gibt es keine eindeutige Präferenz für Scher- bzw. Zugversuche. Daraus resultiert die Erkenntnis, den Versuchsaufbau genau zu analysieren, sei es bezüglich der Größe der Verbundfläche, der Art der Versuche (Zug-/Scherversuch), der Entfernung der applizierten Kraft (nah bzw. fern der Verbundfläche) oder der Vorschubgeschwindigkeit bzw. des Vergleichs mit schon vorhandenen Studien.

2.12.4. Kronenabzugsversuch

Da sowohl der Zug- als auch der Scherversuch wenig Bezug zum Alltag in der Zahnmedizin haben, stellt der Kronenabzugsversuch [181] eine sehr gut nachgestellte klinische Situation dar. Der Versuchsaufbau, der in Abbildung 10 dargestellt wird, simuliert eine mögliche Kronendezementage in vivo. Der klinischen Situation entsprechend werden die zu testenden Materialien (Grundsubstanz, Krone und Verbundmaterial Kunststoff) auf einen präparierten

Zahn befestigt [181]. Die Zähne selbst sind eingebettet. Die Kronen sind mit einem Retentionselement versehen, um eine „Abzugskraft“ applizieren zu können, die ähnlich dem Zugversuch axial angebracht wird. Beachtet werden sollte dabei, dass eine standardisierte Herstellung des Gerüsts (Zahn) in diesem Versuchsaufbau sehr schwer ist, da sie aus extrahierten Zähnen hergestellt werden. Um Probleme zu vermeiden, sollte darauf geachtet werden, dass die Höhe der Stümpfe (gingival nach koronal) immer nahezu identisch ist [181]. Zudem sollte der Substanzabtrag bei der Präparation (Stumpfhöhe bzw. Konvergenzwinkel) immer ähnlich sein, da im oberflächlichen Dentin bessere Verbundfestigkeiten erzielt werden können als in tieferliegenden Dentinschichten [181]. Es sollten möglichst kariesfreie Zähne verwendet werden, da diese höhere Verbundfestigkeiten erzielen [181]. Nach Möglichkeit sollten immer die gleichen Zähne (Molaren oder Prämolaren) verwendet werden. Dies alles erschwert den Versuchsaufbau und im Umkehrschluss auch die Replikation solcher Versuche. Dies erschwert die Vergleichbarkeit der Ergebnisse.

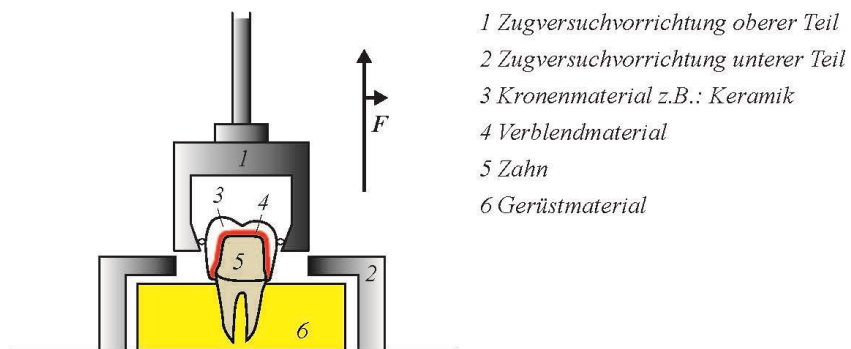


Abbildung 10: Schematische Darstellung Kronenabzugsversuch

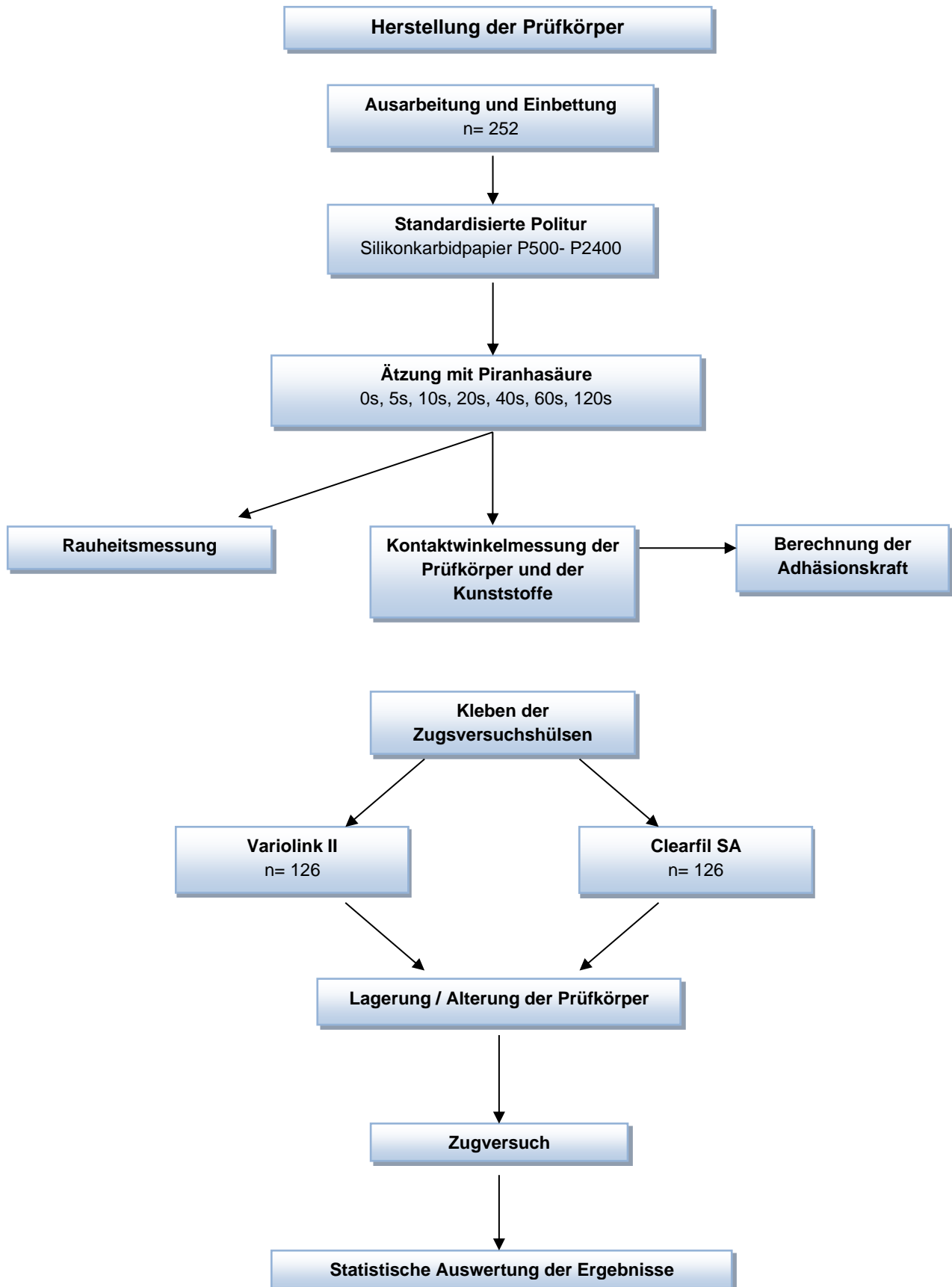
2.13. Ziele der Dissertation

Ziel dieser Dissertation war es zu untersuchen, wie sich die unterschiedlichen Zeiten von Oberflächenmodifikationen mittels Piranhasäure auf die Oberflächeneigenschaften und die Verbundeigenschaften von PEEK zu zwei unterschiedlichen Arten von Befestigungskompositen auswirken. Dazu wurde die PEEK-Oberfläche unterschiedlich lange mittels Piranhasäure vorbehandelt. Als Kontrollgruppe diente eine Serie von Prüfkörpern, an denen keine Oberflächenmodifikation vorgenommen wurde. Die Zugfestigkeit sollte nach künstlicher Alterung im Wasserbad ermittelt werden.

Folgende Nullhypothesen wurden für diese Untersuchung angenommen:

- Die Länge der Vorbehandlung von PEEK mittels Piranhasäure hat keinen Einfluss auf die Rauheit.
- Die Länge der Vorbehandlung von PEEK mittels Piranhasäure hat keinen Einfluss auf Oberflächenenergie von PEEK.
- Die Länge der Vorbehandlung von PEEK mittels Piranhasäure hat keinen Einfluss auf die Adhäsionskraft.
- Die verschiedenen Komposite haben keinen Einfluss auf die Adhäsionskraft.
- Die Länge der Vorbehandlung von PEEK mittels Piranhasäure hat keinen Einfluss auf den Spreitungskoeffizienten.
- Die Länge der Vorbehandlung von PEEK mittels Piranhasäure hat keinen Einfluss auf die Polarität.
- Die Länge der Vorbehandlung von PEEK mittels Piranhasäure hat keinen Einfluss auf die Dispersion.
- Die Länge der Vorbehandlung von PEEK mittels Piranhasäure hat keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit zwischen PEEK und Befestigungskunststoffen.
- Die verschiedenen Komposite haben keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit.

3. Material und Methode



3.1. Grundlegendes zum Versuchsaufbau

Im Rahmen dieser Dissertation wurde untersucht, wie sich die Oberflächenmodifikation von PEEK mittels Piranhasäure mit unterschiedlich langen Ätzzeiten auf die Verbundeigenschaften von PEEK und auf die Zugverbundfestigkeit von zwei Befestigungsmaterialien auswirkt.

Zur Planung dieser Studie erfolgte die Berechnung der optimalen Stichprobengröße (R, R Development Core Team, The R Foundation für Statistical Computing). Dazu wurden Daten aus einer früheren Studie [32, 125] zur Befestigung von PEEK-Abutments verwendet. Auch in dieser Studie wurde im Scherversuch die Verbundfestigkeit zwischen unbehandeltem PEEK und Befestigungskomposit getestet. Ziel war es, den Unterschied zwischen den Vorbehandlungsmethoden zu evaluieren. Die Berechnung der optimalen Stichprobengröße ergab, dass eine Stichprobengröße von 18 Prüfkörpern pro Gruppe zu einer Power von 95 % führt. Für diese Berechnung wurde eine Abnahme des Mittelwertes zwischen den Vorbehandlungen um 25 % angenommen (4.75 MPa). Der Unterschied von 3.8 MPa zwischen den Vorbehandlungen bei der Anwendung des Zweistichproben-t-Tests auf dem Signifikanzniveau von 0,05 wurde als relevant angenommen. Aufgrund der Berechnung der optimalen Stichprobengröße wurde die Prüfkörperzahl pro Gruppe auf 18 festgesetzt. Dabei sollten die hergestellten Prüfkörper mittels Piranhasäure unterschiedlich lang geätzt werden. Die Ätzzeiten betragen 5 Sekunden, 10 Sekunden, 20 Sekunden, 40 Sekunden, 60 Sekunden und 120 Sekunden. Als Kontrollgruppe diente eine Gruppe von nicht geätzten Prüfkörpern.

Bei den zu testenden Kunststoffen handelte es sich um Clearfil SA (Kuraray Noritake Dental Co. Ltd., Osaka, Japan) und Variolink II (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein). Clearfil SA ist ein selbstadhäsiver Kunststoff. Die Applikation erfolgt über ein Automix-System. Es handelt sich um einen dualhärtenden Kunststoff, der außerdem über eine fluoridfreisetzende Eigenschaft verfügt. Bei Variolink II handelt es sich ebenfalls um einen dualhärtenden Kunststoff, der im Gegensatz zu Clearfil SA nicht selbstadhäsiv ist. Die Applikation erfolgt durch die händische Vermischung der Base mit dem Katalysator. Die zu testenden Befestigungsmaterialien werden in der Tabelle 3 in Bezug auf ihre Zusammensetzung und Inhaltsstoffe dargestellt.

Tabelle 3: Kenndaten der Kunststoffe

	Monomermatrix	Füllkörper	Füllkörpergröße	Füllkörpergehalt (Gew%/Vol%)	LOT	Hersteller
Variolink II®	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA	Bariumglas Ytterbiumtrifluorid Ba-Al-Fluorsilikatglas	0,04-3,0µm	71,2/43,6	Base: R46653 Katalysator: R42290	Ivoclar, Schaan, Liechtenstein
Clearfil SA	Bis-GMA, TEGDMA, MDP, hydrophobes aromatisches Dimethylacrylat	Silanisiertes Bariumglas silanierte und kolloidale Kieselerde	2.5µm	66/45	0058AA A	Kuraray Noritake Dental CO Ltd., Osaka, Japan

Bis-GMA: Bisphenol-A-Diglycidylmethacrylat

UDMA: Urethan-Di-Methacrylat

TEGDMA: Triethylenglykol-Dimethacrylat

MDP: 10-Methacryloyloxydecyl-Dihydrogen-Phosphat

3.2. Herstellung der Prüfkörper

Für die Versuche wurden 252 standardisierte Prüfkörper hergestellt. Aus einer 14 mm starken PEEK-Disk (Dentokeep; nt-trading, Karlsruhe, Deutschland Batch No. 11DK14001) wurden zunächst ca. 6 mm dicke Platten abgetrennt. Dies geschah mit einer diamantierten Trennscheibe (Durchmesser 4 cm) (918PB. 104.220; Gebr. Brassler GmbH & Co KG). Die so erstellten Platten wurden in der Mitte getrennt; Ergebnis waren zwei PEEK-Stangen. Von diesen Stangen wiederum wurden kleine Quader (Maße 4x4x4 mm) abgesägt. Die PEEK-Disk und auch die Platten wurden während der Bearbeitung in regelmäßigen Abständen in Wasser getaucht. Die Drehzahl der Trennscheibe wurde auf 10.000 UpM begrenzt, um hitzebedingten Strukturschäden und möglichen Verformungen im Zuge der Bearbeitung entgegenzuwirken. Die so entstanden Quader wurden mit einer E-verzahnten Fräse (H251NEX.104.060; Gebr. Brassler GmbH & Co KG) vorbearbeitet. So entstand eine möglichst glatte Schnittfläche, welche die spätere Politur der Prüfkörper erleichtern sollte.

Diese PEEK-Quader wurden anschließend in einem autopolymerisierenden, kalthärtenden, orangefarbenen acrylischen Einbettharz (ScandiQuick; Scan-Dia Hans P. Tempelmann GmbH & Co KG) eingebettet, wobei die spätere Prüffläche nach unten ausgerichtet war. Um eine standardisierte Form zu gewährleisten, wurde eine Gummimuffel (Scandiform; Scan-Dia Hans P. Tempelmann, Hagen, Deutschland) zum Einbetten der Prüfkörper verwendet. Vor dem Einbetten der PEEK-Quader wurde die spätere Prüffläche mit einem Grafitstift grau eingefärbt. So sollte die vollständige Entfernung der Einbettmasse von der Prüffläche im Anschluss an die Politur beurteilt werden können.

Nach einer Polymerisationszeit des Einbettharzes von sechs Minuten wurden die Prüfkörper ausgebettet und deren Unterseite mit dem Trimmer (Wassermann HSS88: Wassermann Dental, Hamburg, Deutschland) getrimmt, um die beim Einbetten entstandenen Gussfahnen zu entfernen und zugleich eine einheitliche Höhe der Prüfkörper von 15 mm zu erhalten. Für eine standardisierte Oberfläche der Prüfkörper wurden diese mit Silikonkarbidpapier der Körnungen P500, P1200 und P2400 (SiC) (ScanDia Hans P. Tempelmann GmbH & Co KG) mit einem automatischen Poliergerät (Tegranim-20; Struers GmbH, Willich) poliert. Mit diesem automatisierten Nassschleifverfahren konnten jeweils vier Prüfkörper gleichzeitig poliert werden. Dies geschah unter ausreichender Wasserkühlung, einem konstanten Anpressdruck von 40 N und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 300 U/min. Die Prüfkörper wurden im ersten Durchgang (Körnung P500) der Politur jeweils 40 Sekunden poliert. Danach wurde untersucht, ob die gesamte spätere Prüfoberfläche von der Einbettmasse befreit war. War dies nicht der Fall, erfolgte eine weitere Politur mit der groben Körnung für 20 Sekunden. Es folgten zwei weitere Durchgänge zu jeweils 40 Sekunden mit den Körnungen 1200 und 2400. Die Sandpapierscheiben wurden nach der Politur von 25 Prüfkörpern erneuert.

Nachdem die Prüfkörper poliert waren, wurden sie in die zwei zu untersuchenden Gruppen aufgeteilt (Variolink II und Clearfil SA zu je n=126). Die Gruppen bestanden aus 126 Prüfkörpern, die nochmals in sieben „Vorbehandlungsgruppen“ unterteilt worden sind. Diese Unterteilung repräsentierte die jeweiligen Unterschiede in der Länge der Vorbehandlung mittels Piranhasäure (0 s als Kontrollgruppen 5 s, 10 s, 20 s, 40 s, 60 s, 120 s).

3.3. Oberflächenmodifikation

Vor der Oberflächenmodifikation der Prüfkörper wurden diese zunächst für 10 Minuten im Ultraschallbad (Branson Ultrasonic Cleaner 3510 E-DTH, Branson Danbury, USA) mit deionisiertem Wasser gereinigt und anschließend mittels Druckluft getrocknet. Die Prüfkörper wurden danach – entsprechend der zuvor getroffenen Einteilung – für die für sie vorgesehene Zeit mit Piranhasäure geätzt. Diese Säure ist eine Mischung aus 30%igem Wasserstoffperoxid und 96%iger Schwefelsäure in einem Mischungsverhältnis von 3:10 (drei Teile Wasserstoffperoxid zu zehn Teilen Schwefelsäure). Die Ätzung erfolgte, indem auf die Prüfkörperoberfläche 100 µl Säure mithilfe einer Pipettierspritze (Micropipette; Eppendorf research, Hamburg, Deutschland) aufgebracht wurde. Die Zeit der Einwirkung ist mittels einer Stoppuhr ermittelt worden.

Nach der Ätzung der Prüfkörper wurde die Säure mit deionisiertem Wasser ab gespült. Die Prüfkörper wurden dabei senkrecht zum Boden gehalten und für 30 Sekunden mit einer standardisierten Wassermenge von 60 ml pro 30 Sekunden gereinigt. Hierbei wurde besonders darauf geachtet, dass die Richtung bzw. der Druck des Wassers immer konstant blieb. So konnten möglichst gleiche Voraussetzungen für alle Prüfkörper geschaffen werden. Dadurch sollte gewährleistet werden, dass die durch die Ätzung neu entstandene Oberfläche nicht beschädigt werden konnte. Nachdem die Säure durch die Reinigung mit Wasser entfernt wurde, wurden die Prüfkörper beschriftet und zur Lufttrocknung aufgelegt. Die Prüfkörper der Kontrollgruppe wurden vor den Messungen ebenfalls im Ultraschallbad gereinigt.

3.4. Berechnung der Rauheit

Bevor die Rauheit gemessen werden konnte, mussten die Prüfkörper für fünf Minuten im Ultraschallbad gereinigt und anschließend luftgetrocknet werden, um die durch die Ätzung entstandene Oberfläche nicht zu beschädigen. Für die Messung der Rauheit wurde ein Profilometer (Mar Surf M400+SD26; Mahr, Göttingen, Deutschland) verwendet. Hierbei handelt es sich um ein mechanisches Verfahren, bei dem die Auslenkung mit einer sehr empfindlichen Abtastspitze gemessen wird. Die Kraft, mit der die Diamantspitze (Durchmesser von 2 µm) das Profilometer ansetzte, betrug 0,7 mN bei einer Messstrecke von 6 mm. Pro Prüfkörper erfolgten drei Messungen. Daraus wurde der arithmetische Mittenrauwert (R_a) bestimmt.

3.5. Kontaktwinkelmessung: Ermittlung von Oberflächengrenzspannung, Adhäsionskraft, Spreitungskoeffizienten, Polarität und Dispersion

Kontaktwinkelmessungen stellen Untersuchungen dar, mittels welcher die Oberflächenenergie der Prüfkörper gemessen werden kann. Dies geschieht durch das Aufbringen von zwei Flüssigkeiten, deren Kennwerte bekannt sind [165, 182, 183]; da sich – anders als bei Festkörpern – die Oberflächenenergie von Flüssigkeiten direkt ermitteln lässt. Gemessen wurde mit deionisiertem Wasser als polare Flüssigkeit und mit Diiodomethane (CAS: 15.842-9, Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany, Lot Nr. STBC4546V) als disperse Flüssigkeit. Diiodomethan dient aufgrund der vorwiegend unpolaren Eigenschaften und des geringen Spreitverhaltens gegenüber Festkörpern als Referenzflüssigkeit bei der Kontaktwinkelmessung [184].

Um die theoretische Adhäsionskraft berechnen zu können, wurden zunächst alle zu untersuchenden Prüfkörper sowie die verwendeten Befestigungsmaterialien (n=18 Messungen pro Kunststoff) bei Raumtemperatur (23 °C) einer Kontaktwinkelmessung unterzogen. Da die Kunststoffe im unpolymerisierten Zustand gemessen werden mussten, wurde am Kontaktwinkelmessgerät ein spezieller Filter (OG530, Schott) angebracht. Dieser gewährleistete eine Lichtwellenlänge von über 500 Nanometern, wodurch ein frühzeitiges Härten des Kunststoffes vermieden wird. Durch diesen Langpassfilter wurde Licht mit einer geringeren Wellenlänge als λ als $1 \cdot 10^{-5}$ (unter 500 Nanometer) am Filter zurückgeworfen. Dies war von Bedeutung, da die maximale Absorption von heutzutage verwendeten Photoinitiatoren in Kunststoffen (vor allem Campherchinon) bei 468 nm liegt und Licht mit geringerer Wellenlänge eine frühzeitige Polymerisation ausgelöst hätte. Um trotz des Filters zusätzliche Lichtquellen auszuschließen, erfolgten alle Messungen nachts.

Für die Kontaktwinkelmessungen mittels „Sessile Drop-Methode“ [185] diente eine speziell für diese Art der Messungen ausgelegte Maschine (Easydrop DSA20E, Krüss, Hamburg, Deutschland). Da eine immer gleichbleibende Menge an Flüssigkeit vonnöten war, wurden zwei Mikro-Injektionsspritzen verwendet. Das Volumen der jeweilig zu messenden Flüssigkeiten betrug 10 µl deionisiertes Wasser und 5 µl Diiodomethan. Um die Kontaktwinkelmessung so standardisiert wie möglich zu gestalten, wurden mittels digitaler Kamera (IEEE1394b, Stingray F-046) Fotos von dem zu messenden Tropfen gemacht. Dies geschah beim Wassertropfen nach fünf Sekunden und beim Diiodomethantropfen nach zehn

Sekunden. Durch ein spezielles Computerprogramm (DAS4, Krüss) wurden die Kontaktwinkel der Flüssigkeiten gemessen. Da es durch die unterschiedliche Polarität der beiden Flüssigkeiten zu verschiedenen Tropfenformen kam (Abbildung 11), mussten für die Berechnung zwei verschiedene Programme verwendet werden (die „tangent I method“ für das deionisierte Wasser und die „circlemethod“ für die etwas flacheren Diiodomethan Tropfen). Dies war notwendig, da bei Diiodomethan der Kontaktwinkel weniger als 20° beträgt. Für Diiodomethan errechnet der Computer bei dieser Methode zunächst einen vollständigen Kreis aus der Tropfenform, die auf der Prüfkörperoberfläche abgelegt wurde, und legt anschließend eine Tangente an diesem Kreis an, ausgehend von der Basislinie. Beim destillierten Wasser

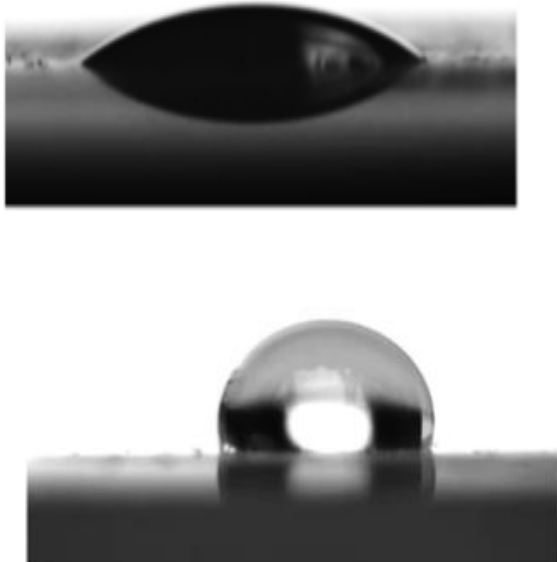


Abbildung 11: Tropfenform, links: Diiodomethan, rechts deionisiertes Wasser

erfolgte, ausgehend von Tangenten anliegend, die Berechnung an den drei Phasenpunkten der Kreisbahn. Es wurden jeweils drei Messungen pro Flüssigkeit vorgenommen und anschließend ein Mittelwert errechnet. Aufgrund der Oberflächengröße der Prüfkörper (4x4) war es nicht möglich, mehrere Tropfen auf den Prüfkörper aufzubringen. Daher musste dieser nach jeder Messung für fünf Minuten im Ultraschallbad gereinigt werden, um für jede Messung die gleiche Bedingung zu schaffen.

Die Computersoftware errechnete im Anschluss mithilfe des Owens-, Wendt-, Rabel-, Kaelble-Ansatzes [151, 186] die Oberflächenenergie oder surface free energy (SFE) aller vorbehandelten Prüfkörper sowie auch der beiden Befestigungsmaterialien. Die Oberflächenenergie wurde in ihre polaren und dispersen Anteile geteilt, mit deren Hilfe die theoretische Adhäsionskraft berechnet werden konnte.

Die Grundlage für die Berechnung der Oberflächenenergie mittels des Owens-, Wendt-, Rabel-, Kaelble-Ansatzes bilden zwei Formeln. Die erste Formel ist die Young'sche Gleichung [187], welche die Beziehung der Oberflächenspannung eines Festkörpers, der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und der Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper darstellt. Diese werden durch den Randwinkel in der Young'schen Gleichung verbunden. Die genauere Betrachtung der folgenden Formel ist in Kapitel 2.9 der Literaturübersicht (Formel und deren Bedeutung für den Versuchsaufbau) eingehend erklärt.

$$\gamma_s - \pi = \gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos \theta \quad (1.10)$$

γ_{sv} = Oberflächenspannung fest/gasförmig (mN/m)

γ_{sl} = Grenzflächenspannung fest/flüssig (mN/m)

γ_l = Oberflächenspannung flüssig/gasförmig (mN/m)

γ_s = Oberflächenspannung fest

θ = Kontaktwinkel (Grad)

Π_e = Spreitdruck

Die Young'sche Gleichung in Kombination mit der Formel von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble.

$$\gamma = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \right) \quad (1.11)$$

γ_s = Oberflächenspannung fest (mN/m)

γ_l = Oberflächenspannung flüssig (mN/m)

γ_s^d = Disperse Komponente der Oberflächenspannung fest (mN/m)

γ_l^d = Disperse Komponente der Oberflächenspannung flüssig (mN/m)

γ_s^p = Polare Komponente der Oberflächenspannung fest (mN/m)

γ_l^p = Polare Komponente der Oberflächenspannung flüssig (mN/m)

Durch die Kombination beider Formeln ist es mithilfe des Computerprogramms möglich, die Oberflächenspannung mittels der Daten zu berechnen, die bei den Kontaktwinkelmessungen erhalten werden. Alle Ergebnisse der Oberflächenspannung werden zusätzlich in ihre polaren und dispersen Anteile aufgeteilt, welche zur Berechnung der Adhäsionskraft benötigt werden.

$$\frac{1 + \cos \theta \cdot \gamma_l}{2 \cdot \sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (1.12)$$

γ_l = Oberflächenspannung flüssig (mN/m)

γ_s^d = Disperse Komponente der Oberflächenspannung fest (mN/m)

γ_l^d = Disperse Komponente der Oberflächenspannung flüssig (mN/m)

γ_s^p = Polare Komponente der Oberflächenspannung fest (mN/m)

γ_l^p = Polare Komponente der Oberflächenspannung flüssig (mN/m)

Im Anschluss wurde die Adhäsionskraft (WA) zwischen den PEEK-Prüfkörpern und den verwendeten Kompositen mittels einer weiteren Formel berechnet. Dazu wurden die polaren und dispersen Anteile der Prüfkörper und der Kunststoffe verwendet, welche bei den vorangegangenen Kontaktwinkelmessungen ermittelt worden sind.

$$Wa = 2 \cdot \left(\sqrt{y_1^d \cdot y_2^d} + \sqrt{y_1^p \cdot y_2^p} \right) \quad (1.13)$$

Wa = Adhäsionskraft (mN/m)

y_1^d = Disperse Komponente der Oberflächenspannung Prüfkörper (mN/m)

y_2^d = Disperse Komponente der Oberflächenspannung Kunststoff (mN/m)

y_1^p = Polare Komponente der Oberflächenspannung Prüfkörper (mN/m)

y_2^p = Polare Komponente der Oberflächenspannung Kunststoff (mN/m)

Weiter fand die Berechnung des Spreitungskoeffizienten (SC) mit folgender Formel statt.

$$SC = Wa - 2 \cdot y_1 \quad (1.14)$$

SC = Spreitungskoeffizient

WA = Adhäsionskraft (mN/m)

y_2 = Oberflächenspannung Fest 1 (mN/m)

3.6. Aufbringen der Verblendkunststoffe auf die Prüfkörper

Anschließend an die Messungen konnten die Zugversuchshülsen auf den Prüfkörpern befestigt werden. Die Hülsen wurden entweder mit (Clearfil SA oder Variolink II) befüllt. Hierbei diente eine spezielle Zementiervorrichtung. Diese gewährleistete, dass die Hülsen unter gleichbleibenden Bedingungen geklebt wurden. Bei den Hülsen handelte es sich um ein konfektioniertes Produkt mit einem Innendurchmesser von 2,9 mm. Somit ergab sich eine Klebefläche von 6,61 mm². Bei der Applikation des Kunststoffes wurde darauf geachtet, die Hülsen bis zu 2 mm oberhalb der Verjüngung zu füllen, um ein Entgleiten der Hülse aus der Zugkraftmaschine zu vermeiden. Der applizierte Kunststoff wurde in der Hülse mithilfe eines Stempels bei konstant bleibendem Druck von 800 g komprimiert. Die durch die Kompression seitlich austretenden Überschüsse wurden mit einem Skalpell entfernt. Es folgte die Lichtpolymerisation mit einer LED-Lampe (Elipar 210, 3M, Seefeld) bei einer Wellenlänge von 430-480 nm. Dies geschah standardisiert; jeweils aus der 12-, 4- und 8- Uhr-Position für 20 Sekunden. Zudem erfolgte auch eine Härtung für 20 Sekunden von oben. Es wurde immer darauf geachtet, den Abstand der Lichtquelle zum Objekt so gering wie möglich zu halten, um maximale Härtung zu erzielen.

3.7. Künstliche Alterung

Es folgte der Langzeitalterungsprozess der Prüfkörper für einen Zeitraum von drei Monaten. Hierfür wurden die Prüfkörper in die entsprechenden Gruppen aufgeteilt und in speziellen wasserdichten Behältnissen aufbewahrt, welche mit destilliertem Wasser gefüllt waren. Aufbewahrt wurden die Boxen in einem Brutschrank (Heracell 150, Heraeus, Hanau, Deutschland) bei einer konstanten Temperatur von 37 Grad Celsius. Das destillierte Wasser wurde im gesamten Zeitraum des Alterungsprozesses wöchentlich gewechselt.

3.8. Bestimmung der Zugverbundfestigkeit

Im Anschluss an den Alterungsprozess sollte mittels Zugversuchs die Verbundfestigkeit des Komposits zur PEEK-Oberfläche gemessen werden. Im ersten Schritt wurden die Prüfkörper aus dem Brutschrank entnommen und auf Zimmertemperatur abkühlt. Reihum wurden diese dann aus dem Wasser geholt und in eine Universalprüfmaschine (MCE 200 ST, Quicktest

Prüfpartner GmbH, Langenfeld, Deutschland) eingebracht. Dies musste möglichst vorsichtig geschehen, insbesondere um die Klebehülsen nicht zu belasten. Die Prüfmaschine sollte – unter einer Vorlast von einem Newton und bei einer Vorschubgeschwindigkeit von fünf Millimeter pro Minute [18] – die maximal tolerierte Kraft bis zum Bruch des Verbundes messen. Da sich alle Klebehülsen bei der vorsichtigen Entnahme aus dem Wasser bereits von der PEEK-Oberfläche lösten, konnte die Verbundfestigkeit nicht geprüft werden.

3.9. Statistik Auswertung der Daten

Die gemessenen Daten wurden mittels einer Statistiksoftware IBM SPSS Statistics (IBM, New York, USA) ausgewertet. Zunächst erfolgte eine explorative Datenanalyse der einzelnen zu messenden Parameter, um die Ergebnisse der deskriptiven Statistik darzustellen. Es wurden folgende Werte gemessen: (Mittelwerte (MW), Standardabweichungen (SD), 95 % Konfidenzintervalle (95 %CL), Minima (Min), Mediane (Med) und Maxima (Max). Auf Normalverteilung wurden die Werte mittels eines Kolmogorov-Smirnov-Anpassungstests getestet. Je nachdem, ob die zu untersuchenden Gruppen normal verteilt waren oder nicht, wurden parametrische oder nicht parametrische Tests zur genaueren Interpretation vorgenommen bzw. signifikante Unterschiede zwischen den Gruppen identifiziert. Für normal verteilte Werte wurden als parametrische Tests sowohl die Scheffé-Prozedur als auch eine One-way ANOVA gewählt. Daten, die nicht normal verteilt waren, wurden mittels Kruskal-Wallis-Tests verifiziert. Im Anschluss wurden die Daten, bei denen man von einem signifikanten statistischen Unterschied ausgeht, einem Einstichproben-t-Test unterzogen. Ebenfalls getestet wurden Korrelationen mit einer Spearman-Rho Analyse. Für die Tests wurde ein Signifikanzniveau von 0,05 gewählt.

4. Ergebnisse

4.1. Rauheit

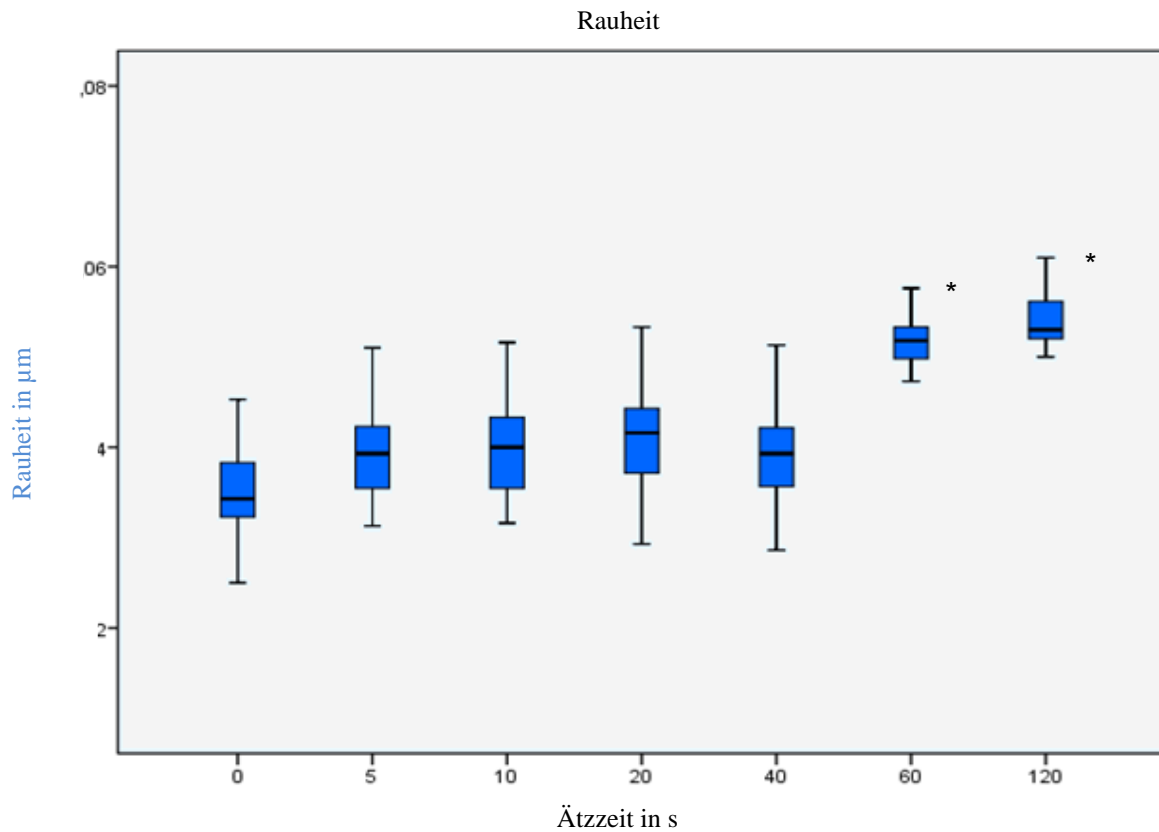
Um Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Ätzzeiten in Bezug auf die Veränderung der Rauheit festzustellen, wurde ein nicht parametrisches Verfahren ausgewählt, nachdem für die Gruppen mit Ätzzeiten von 0, 60 und 120 s die Voraussetzung einer Normalverteilung nicht erfüllt war (dies entspricht 42,8 % der Daten). Bei den restlichen vier Gruppen (Ätzzeiten von 5, 10, 20 und 40 s) (57,2 % der Daten) konnte eine Normalverteilung festgestellt werden. Da also von keiner Varianzhomogenität ausgegangen werden kann, kam ein Kruskal-Wallis-Test (KW-Test) zum Einsatz, um die oben angeführte Hypothese zu testen. Der Test zeigte, dass zwei Gruppen einen signifikanten Unterschied in Bezug auf die Rauheit als Funktion der Ätzzeit aufweisen. Insgesamt werden die Rauheitsdaten in zwei Signifikanzgruppen aufgeteilt. Die Gruppenzugehörigkeit wird in Tabelle 4 durch hochgestellte Indizes ersichtlich. Es zeigt sich, dass zwischen den Ätzzeiten von 0, 5, 10, 20, und 40 s (Gruppe a) keine signifikanten Unterschiede in Bezug auf Rauheitswerte darstellbar sind. Erst ab einer Ätzzeit von 60 und 120 s (Gruppe b) zeigen sich signifikante Unterschiede. Sowohl Oberflächen mit Ätzzeiten von 60 als auch 120 s ($p < 0,001$) zeigen einen signifikanten Unterschied im Vergleich zur Kontrollgruppe (0 s) sowie zu den restlichen Gruppen. Bei den restlichen Gruppen (5, 10, 20 und 40 s) zeigt sich zwar – vergleichbar mit Gruppe b – eine gesteigerte Rauheit im Vergleich zur Kontrollgruppe, diese ist jedoch nicht statistisch signifikant. Zur genauen Darstellung sind alle Daten der deskriptiven Statistik der Rauheit (μm) in Tabelle 4 aufgeführt. Gelistet werden hier die Ätzzeiten, die zugehörigen Mittelwerte (*MW*), Standardabweichungen (*SD*), 95 % Konfidenzintervall (95% *CI*), Minima (*Min*), Mediane (*Med*) und Maxima (*Max*). Die im Boxplot mit einem * gekennzeichneten Gruppen zeigen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,001$) im Vergleich zur Kontrollgruppe. *= Gruppen mit signifikantem Unterschied ($p < 0,001$) im Vergleich zur Kontrollgruppe

Abbildung 12 stellt die jeweiligen Quartile sowie Minima und Maxima der Rauheit in Abhängigkeit zu den Ätzzeiten dar.

Tabelle 4: Deskriptive Statistik der Rauheit in μm

Ätzzeit	MW \pm SD	95%CI	Min	Median	Max
0	0,036 \pm 0,0084 ^a	[0,032; 0,039] ^{Na}	0,025	0,035	0,077
5	0,039 \pm 0,0066 ^a	[0,036; 0,040]	0,031	0,039	0,064
10	0,039 \pm 0,0064 ^a	[0,037; 0,043]	0,016	0,040	0,052
20	0,041 \pm 0,0061 ^a	[0,037; 0,043]	0,022	0,042	0,053
40	0,039 \pm 0,0056 ^a	[0,036; 0,042]	0,029	0,039	0,051
60	0,051 \pm 0,0068 ^b	[0,047; 0,054] ^{Na}	0,030	0,051	0,068
120	0,054 \pm 0,0034 ^b	[0,052; 0,056] ^{Na}	0,050	0,054	0,620

Anmerkungen: Es wird jeweils die Rauheit in Bezug auf die unterschiedlich langen Ätzzeiten zueinander verglichen. ^{Na} = nicht normal verteilt. In hochgestellten Buchstaben werden jeweils jene Gruppen vermerkt, zu denen ein signifikanter Unterschied mit $p < 0,001$ besteht.



*= Gruppen mit signifikantem Unterschied ($p < 0,001$) im Vergleich zur Kontrollgruppe

Abbildung 12: Boxplots der Rauheit in μm

4.2. Oberflächengrenzspannung

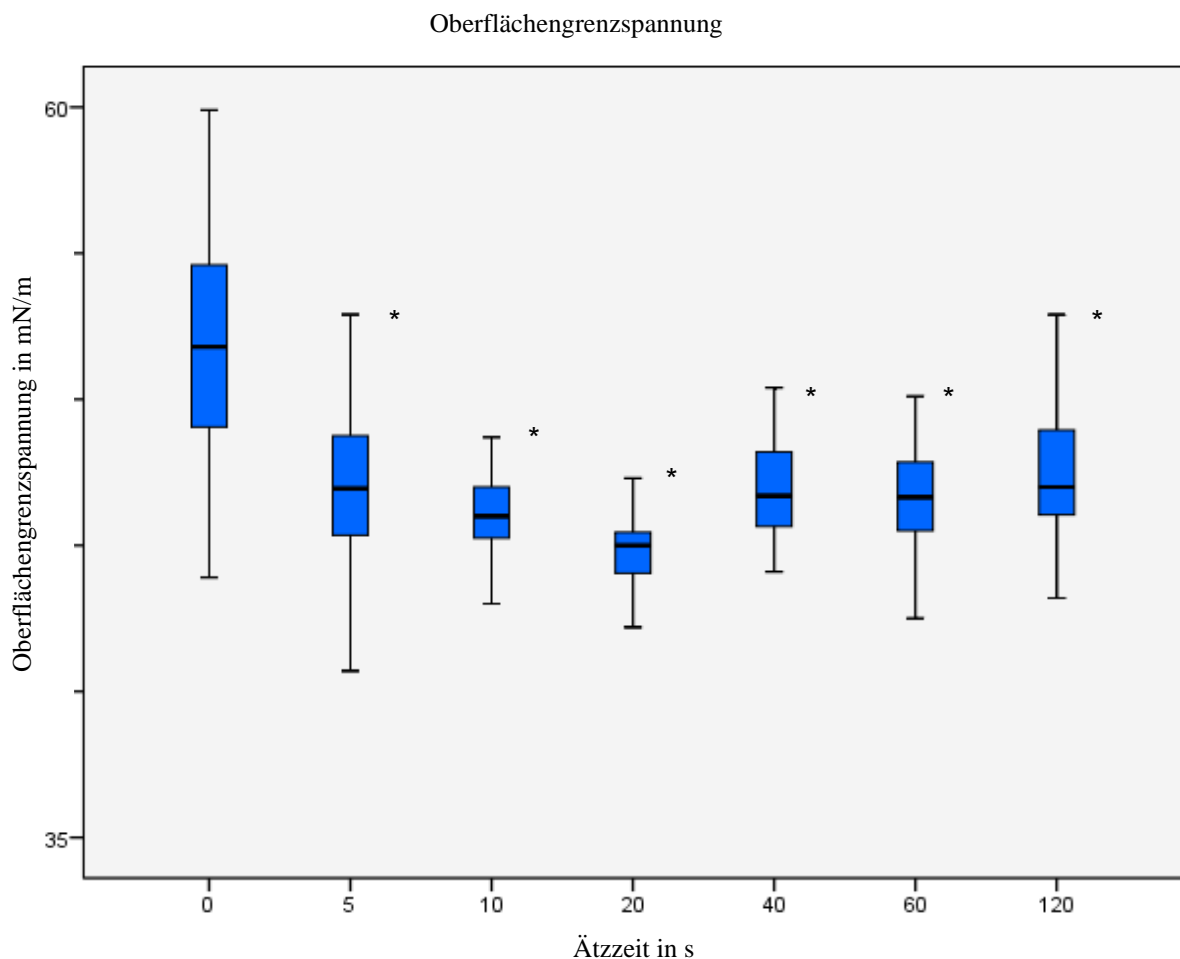
Zur Feststellung eines Unterschiedes zwischen den verschiedenen Ätzzeiten in Bezug auf die Oberflächengrenzspannung (SFE) wurde ein nicht parametrisches Verfahren ausgewählt, nachdem für die Gruppen mit Ätzzeiten von 10 und 20 s die Voraussetzung einer Normalverteilung nicht erfüllt war (dies entspricht 28,57 % der Daten). Bei den restlichen fünf Gruppen (0, 5, 40, 60 und 120 s) (71,43 % der Daten) konnte eine Normalverteilung festgestellt werden. Da von keiner Varianzhomogenität ausgegangen werden kann, kam ein Kruskal-Wallis-Test (KW-Test) zum Einsatz, um die oben angeführte Hypothese zu testen. Insgesamt werden die Daten der SFE in drei Signifikanzgruppen aufgeteilt. Die Gruppenzugehörigkeit wird in Tabelle 5 durch hochgestellte Indizes ersichtlich gemacht. Es konnte festgestellt werden, dass es zu einer signifikanten Reduktion der SFE aller Gruppen (5, 10, 20, 40, 60 und 120 s) im Vergleich zu der Kontrollgruppe (0 s) kam. Der p-Wert aller Gruppen im Vergleich zur Kontrollgruppe lag bei ($p < 0,001$). Nach einer signifikanten initialen Reduktion schon ab einer Ätzzeit von 5 s wurde die größte Reduktion der SFE bei 20 s ($p < 0,001$) beobachtet. Ätzzeiten von mehr als 20 s führen zu keiner weiteren Reduktion der SFE; die Werte von 40, 60 und 120 s gleichen sich den Werten von 5 und 10 s an. Also kam es nach einer maximalen Reduktion der Oberflächengrenzspannung bei 20 s bei einer Verlängerung der Ätzzeit wieder zu einem Anstieg der SFE.

Die Tabelle 5 zeigt im Detail die gemessenen Werte der deskriptiven Statistik der Oberflächengrenzspannung in mN/m. Hierbei werden folgende Werte gelistet: *MW*, *SD*, *95%CI*, *Min*, *Med*, *Max*) Die im Boxplot mit einem * gekennzeichneten Gruppen weisen einen signifikanten Unterschied ($p < 0,001$) im Vergleich zur Kontrollgruppe auf. Die Abbildung 13 zeigt die jeweiligen Quartile sowie Minima und Maxima der Oberflächengrenzspannung in Abhängigkeit zu den Ätzzeiten.

Tabelle 5: Deskriptive Statistik der Oberflächengrenzspannung in mN/m

Ätzzeit	MW \pm SD	95%CI	Min	Median	Max
0	51,92 \pm 3,84 ^c	[49,62; 54,22]	44,00	51,80	60,00
5	47,20 \pm 2,80 ^b	[45,24; 49,14]	40,70	46,95	52,90
10	46,04 \pm 1,75 ^{a/b}	[44,45; 47,63] ^{Na}	39,30	46,00	48,70
20	45,07 \pm 1,67 ^a	[43,51; 46,64] ^{Na}	42,20	45,00	49,20
40	46,78 \pm 1,58 ^{a/b}	[45,25; 47,70]	44,10	46,75	50,40
60	46,65 \pm 2,15 ^{a/b}	[44,92; 48,38]	40,60	46,65	51,40
120	47,46 \pm 2,63 ^b	[45,57; 49,35]	41,00	47,00	52,90

Anmerkungen: Es wird jeweils die Oberflächengrenzspannung in Bezug auf die unterschiedlich langen Ätzzeiten zueinander verglichen ^{Na}= nicht normal verteilt. Die hochgestellten Buchstaben vermitteln die unterschiedlichen Signifikanzen alphabetisch mittels aufsteigender Werte zueinander.



. *= Gruppen mit signifikantem Unterschied ($p < 0,001$) im Vergleich zur Kontrollgruppe

Abbildung 13: Boxplots der Oberflächengrenzspannung in mN/m

4.3. Adhäsionskraft

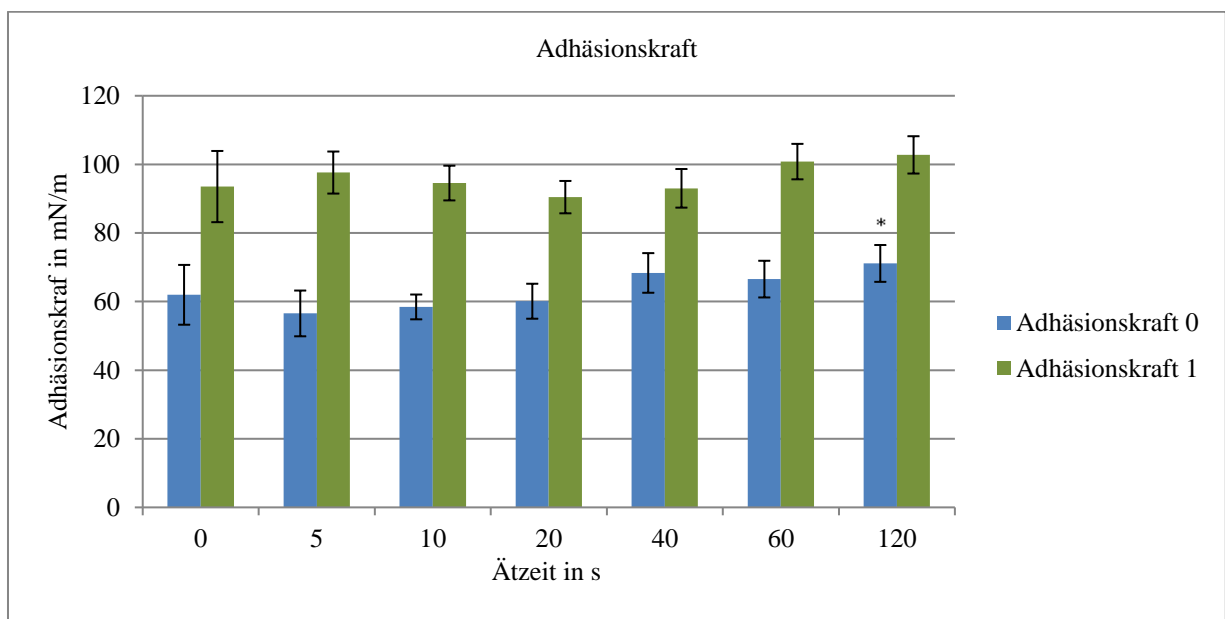
Nach statistischer Auswertung der Daten zur Adhäsionskraft (WA) konnte festgestellt werden, dass alle Ergebnisse in der Kunststoffgruppe 0 (Variolink II) und der Gruppe 1 (Clearfil SA) einer Normalverteilung folgen. Aufgrund der Tatsache, dass sich beide Kunststoffe signifikant unterscheiden, wird davon ausgegangen, dass sich dieser Unterschied auch auf die WA auswirkt. Diese Hypothese wurde mit einem t-Test auf Richtigkeit geprüft. Es konnte gezeigt werden, dass sich die errechnete WA der beiden Kunststoffe in allen Gruppen signifikant voneinander unterscheidet; die p-Werte sind in Tabelle 6 angegeben. Eine genauere Betrachtung der Werte zeigt, dass für Clearfil SA höhere WA berechnet wurden, es aber zwischen allen Gruppen der Vorbehandlung (Ätzzeiten 5, 10, 20, 40, 60 und 120 s) und der Kontrollgruppe (0 s) zu keiner signifikanten Erhöhung der WA kommt. Die Vorbehandlung mit Piranhasäure führt also in Kombination mit Clearfil SA zu keiner signifikanten Erhöhung der WA. Bei den Werten der WA für die Gruppe mit Variolink II konnte ein signifikanter Unterschied im Vergleich zur Kontrollgruppe (0 s) erst bei 120 s festgestellt werden ($p < 0,003$). Bei den Gruppen 10 und 20 s konnte eine Reduktion der WA ermittelt werden. Ein deutlicher Anstieg zeigt sich erst ab 60 und 120 s, der aber, wie bereits erwähnt, für die Gruppe von Clearfil SA nicht signifikant war. Die Werte der WA für den Kunststoff der Gruppen 0 teilten sich in vier Signifikanzgruppen auf. Die Werte für Kunststoff der Gruppe 1 befinden sich alle in einer Signifikanzgruppe. Die Gruppenzugehörigkeit wird in der Tabelle 6 durch hochgestellte Indizes ersichtlich gemacht. Tabelle 6 zeigt die im Detail gemessenen Werte der Adhäsionskraft, die der deskriptiven Statistik entnommen wurden. In der Tabelle sind folgende Werte enthalten: *MW*, *SD*, *95%CI*, *Min*, *Med*, *Max*. Das Säulendiagramm in Abbildung 14 zeigt die MW und SD der Adhäsionskraft in Abhängigkeit der Ätzzeiten. Auch hier sind die deutlichen Unterschiede zwischen den beiden Kunststoffen zu sehen.

Tabelle 6: Deskriptive Statistik der Adhäsionskraft

Kunststoff	Ätzeit	MW ± SD	95% CI	Min	Med	Max
0	0	61,97 ± 8,72 ^{a/b/c}	[57,53; 66,41]	47,63	61,84	74,90
0	5	56,55 ± 6,67 ^a	[56,74; 59,96]	42,37	56,84	65,45
0	10	58,44 ± 3,62 ^a	[56,55; 60,34]	53,04	59,51	62,49
0	20	60,10 ± 5,10 ^{a/b}	[57,56; 62,64]	51,75	59,34	72,23
0	40	68,35 ± 5,78 ^{c/d}	[65,38; 71,33]	57,74	69,34	79,89
0	60	66,55 ± 5,35 ^{b/c/d}	[63,79; 69,31]	54,72	66,95	74,59
0	120	71,12 ± 5,37 ^d	[68,35; 73,90]	59,52	71,76	81,21
1	0	93,53 ± 10,38 ^a	[88,26; 98,79]	75,84	93,43	106,90
1	5	97,62 ± 6,13 ^a	[94,47; 100,76]	88,41	98,19	113,00
1	10	94,56 ± 5,06 ^a	[91,97; 97,21]	85,04	94,32	102,90
1	20	90,45 ± 4,72 ^a	[88,01; 92,90]	81,84	89,40	99,02
1	40	93,02 ± 5,63 ^a	[90,10; 95,90]	82,03	93,80	103,80
1	60	100,81 ± 5,17 ^a	[98,13; 103,47]	93,18	100,40	111,00
1	120	102,77 ± 5,44 ^a	[99,96; 105,58]	92,55	103,10	110,70

Anmerkungen: Es wird jeweils die Adhäsionskraft in Bezug auf die unterschiedlich langen Ätzeiten zueinander verglichen.

Die hochgestellten Buchstaben vermitteln die unterschiedlichen Signifikanzen alphabetisch mittels aufsteigender Werte zueinander.



*= Gruppen mit signifikantem Unterschied ($p > 0,003$) im Vergleich zur Kontrollgruppe

Abbildung 14: Säulendiagramm der Adhäsionskraft

Tabelle 7: Signifikanz Werte des t-Tests der Adhäsionskraft

Ätzeiten	0	5	10	20	40	60	120
p-Werte	$p < 0,001$	$p < 0,003$	$p < 0,001$	$p < 0,001$	$p < 0,001$	$p < 0,001$	$p < 0,001$

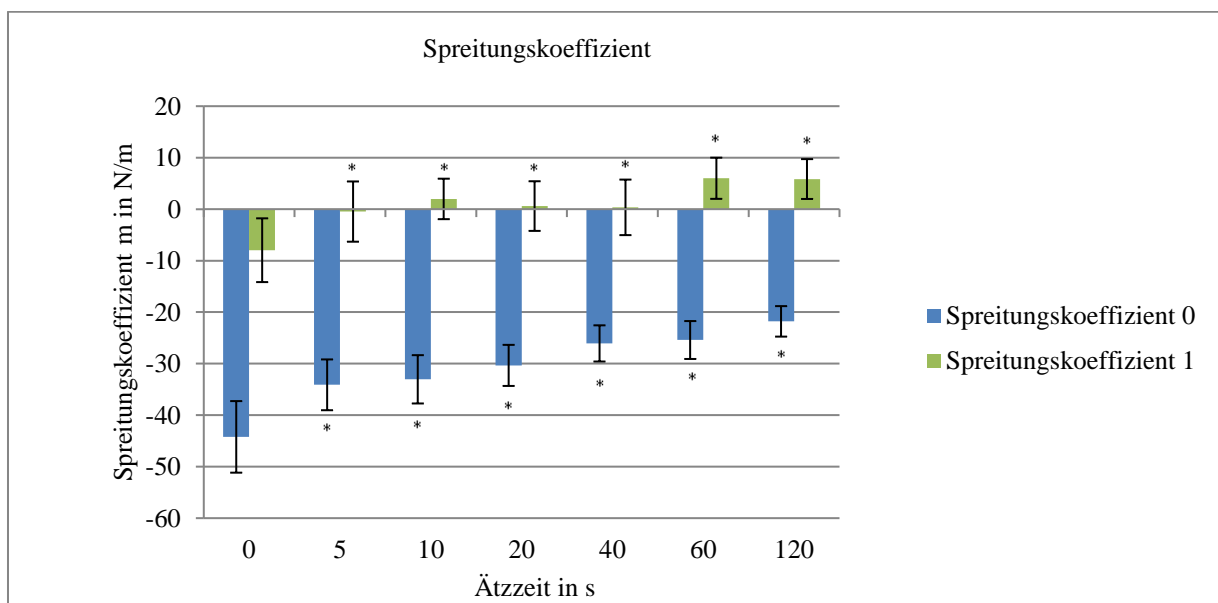
4.4. Spreitungskoeffizient

Nach der statistischen Auswertung der Daten zu den Spreitungskoeffizienten (SC) konnte gezeigt werden, dass sowohl die Ergebnisse in der Kunststoffgruppe 0 (Variolink II) als auch die Ergebnisse in Gruppe 1 (Clearfil SA) alle einer Normalverteilung folgen. Aufgrund der Tatsache, dass sich beide Kunststoffe signifikant unterscheiden, wird davon ausgegangen, dass sich dieser Unterschied auch auf den SC auswirkt. Diese Hypothese wurde mit einem t-Test auf Richtigkeit geprüft. Es konnte gezeigt werden, dass sich die errechneten SC der beiden Kunststoffe in allen Gruppen signifikant voneinander unterscheiden; die p-Werte sind in Tabelle 9 angegeben. Bei den Werten des SC kommt es für beide Kunststoffgruppen – 0 als auch 1 – im Vergleich zur Kontrollgruppe für alle Untergruppen (5-120 Sekunden) zu einer signifikanten Veränderung des SC ($p < 0,004$). Variolink II zeigt im Vergleich zu Clearfil SA stärker negative Werte für den SC; mit einem in Bezug auf eine Verlängerung der Vorbehandlung stetig zunehmenden Wert des SC. Die größte signifikante Veränderung in der Clearfil SA-Gruppe stellt sich bei einer Ätzzeit von 60 s ein und fällt bei 120 s leicht ab. Anders als bei dem eher linearen Verlauf der Zunahme des SC (Variolink II-Gruppe) kommt es bei Clearfil SA zu einer sprunghaften Veränderung des SC. Der größte Effekt wird beobachtet, wenn man die Kontrollgruppe mit 5 s Vorbehandlung vergleicht. Bei den Gruppen von 5 bis 40 s verändert sich der SC kaum und steigt dann ab 60 und 120 s wieder stark an. Die Werte des SC für den Kunststoff der Gruppen 0 teilten sich in vier Signifikanzgruppen auf und die Werte für Kunststoff der Gruppe 1 teilten sich in drei Signifikanzgruppen. Die Gruppenzugehörigkeit wird in Tabelle 8 durch hochgestellte Indizes ersichtlich gemacht. Die Tabelle 8 zeigt die im Detail gemessenen Werte der Spreitungskoeffizienten, die der deskriptiven Statistik entnommen wurden. In der dargestellten Tabelle sind folgenden Werte enthalten: *MW*, *SD*, *95%CI*, *Min*, *Med*, *Max*. Das Säulendiagramm in Abbildung 15 zeigt die *MW* und *SD* des Spreitungskoeffizienten in Abhängigkeit der Ätzzeiten. Auch hier sind die deutlichen Unterschiede der zwei Kunststoffe zu sehen.

Tabelle 8: Deskriptive Statistik des Spreitungskoeffizienten

Kunststoff	Ätzzeit	MW \pm SD	95% CI	Min	Med	Max
0	0	-44,22 \pm 6,95 ^a	[-47,5 ; 40,86]	-53,73	-44,90	-28,29
0	5	-34,11 \pm 4,93 ^b	[-36,46 ; 31,76]	-43,38	-34,10	-25,82
0	10	-33,04 \pm 4,69 ^b	[-35,27 ; 30,81]	-39,28	-32,50	-24,41
0	20	-30,34 \pm 3,99 ^{b/c}	[-32,23 ; 28,45]	-38,49	-30,40	-21,76
0	40	-26,07 \pm 3,51 ^{c/d}	[-27,77 ; 24,47]	-32,62	-25,70	-20,60
0	60	-25,41 \pm 3,68 ^{c/d}	[-27,14 ; 23,68]	-30,77	-25,60	-17,61
0	120	-21,79 \pm 2,96 ^d	[-23,16 ; 20,41]	-25,83	-22,40	-13,75
1	0	-7,97 \pm 6,19 ^a	[-10,95 ; 4,99]	-18,95	-7,11	2,94
1	5	-0,47 \pm 5,85 ^b	[-3,29 ; 2,53]	-13,05	-0,81	10,39
1	10	1,99 \pm 3,93 ^{b/c}	[-0,47 ; 3,87]	-6,02	2,89	8,28
1	20	0,60 \pm 4,82 ^{b/c}	[-1,69 ; 3,00]	-9,61	1,00	9,57
1	40	0,35 \pm 5,39 ^{b/c}	[-2,22 ; 3,14]	-9,17	1,61	9,35
1	60	6,00 \pm 4,00 ^c	[4,07 ; 8,25]	-0,13	6,79	15,51
1	120	5,85 \pm 3,87 ^{b/c}	[3,82 ; 7,88]	-0,51	5,95	12,55

Anmerkungen: Es wird jeweils der Spreitungskoeffizient in Bezug auf die unterschiedlich langen Ätzzeiten zueinander verglichen. Die hochgestellten Buchstaben vermitteln die unterschiedlichen Signifikanzen alphabetisch mittels aufsteigender Werte zueinander.



*= Gruppen mit signifikantem Unterschied ($p < 0,004$) im Vergleich zur Kontrollgruppe

Abbildung 15: Säulendiagramm des Spreitungskoeffizienten

Tabelle 9: Signifikanzwerte des t-Tests des Spreitungskoeffizienten

Ätzzeiten	0	5	10	20	40	60	120
p-Werte	$p < 0,001$	$p < 0,001$	$p < 0,001$	$p < 0,001$	$p < 0,001$	$p < 0,001$	$p < 0,001$

4.5. Polarität

Nach der statistischen Auswertung der Daten zur Polarität konnte festgestellt werden, dass alle Ergebnisse einer Normalverteilung folgen. Bei näherer Betrachtung der Werte fällt auf, dass initial fast keine Veränderung der Polarität im Zusammenhang mit der Erhöhung der Ätzzeit zu beobachten ist, vergleicht man die Ergebnisse mit 0-10 s Ätzintervall. Hingegen scheint sich die Polarität bei längeren Ätzzeiten von 40 - 120 s zu steigern. Es kann jedoch keine signifikante Veränderung der Polarität im Zusammenhang mit einer Erhöhung der Ätzzeit statistisch nachgewiesen werden. Vergleicht man anhand des Scheffé-Tests die verschiedenen Ätzzeiten auf ihre statistische Signifikanz, wird ersichtlich, dass eine Erhöhung der Ätzzeit keinen Einfluss auf die Polarität zu haben scheint; obwohl eine deutliche Steigerung der Polarität ab Ätzintervallen von 60 -120 s zu verzeichnen ist. Mitunter lässt sich dies im Fall der Polarität aufgrund der starken SD-Schwankung erklären. Insgesamt werden die Daten der Polarität in eine Signifikanzgruppe eingeteilt. Die Gruppenzugehörigkeit wird in Tabelle 10 durch hochgestellte Indizes ersichtlich gemacht. Die Tabelle 10 zeigt die im Detail gemessenen Werte der Polarität, die der deskriptiven Statistik entnommen wurden. In der dargestellten Tabelle sind folgenden Werte enthalten: *MW*, *SD*, *95%CI*, *Min*, *Med*, *Max*. Das Säulendiagramm in Abbildung 16 zeigt die *MW* und *SD* der Polarität in Abhängigkeit zur Ätzzeit.

Tabelle 10: Deskriptive Statistik der Polarität

Ätzzeit	MW ± SD	95%CI	Min	Median	Max
0	7,17 ± 3,65 ^a	[5,83; 8,51]	1,0	6,9	15,8
5	7,41 ± 2,48 ^a	[6,48; 8,35]	2,3	6,7	13,7
10	7,33 ± 1,50 ^a	[6,72; 7,94]	4,6	7,1	11,1
20	6,94 ± 1,68 ^a	[6,27; 7,60]	3,8	7,1	10,5
40	9,37 ± 3,32 ^a	[8,14; 10,59]	2,7	8,7	17,1
60	11,09 ± 1,78 ^a	[10,39; 11,79]	6,5	11,3	13,9
120	12,89 ± 2,65 ^a	[11,90; 13,90]	7,7	12,4	19,3

Anmerkungen: Es wird die jeweilige Polarität in Bezug auf die unterschiedlich langen Ätzzeiten zueinander verglichen. Die hochgestellten Buchstaben vermitteln die unterschiedlichen Signifikanzen alphabetisch mittels aufsteigender Werte zueinander.

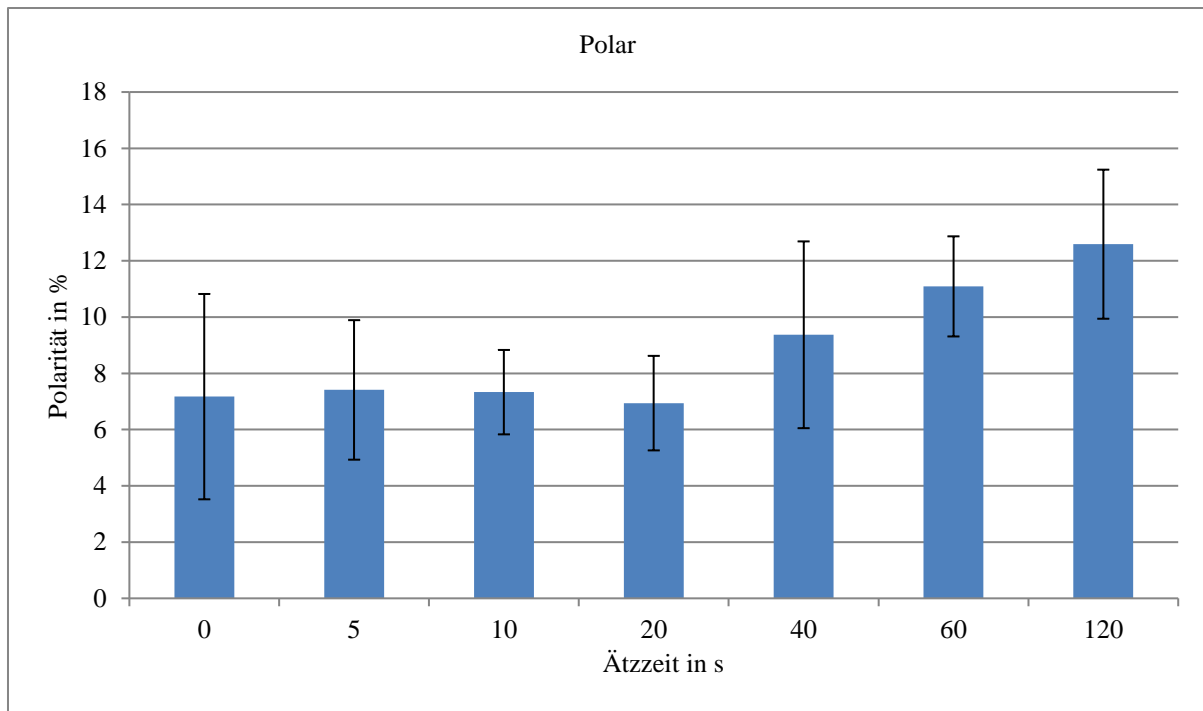


Abbildung 16: Säulendiagramm der Polarität in %

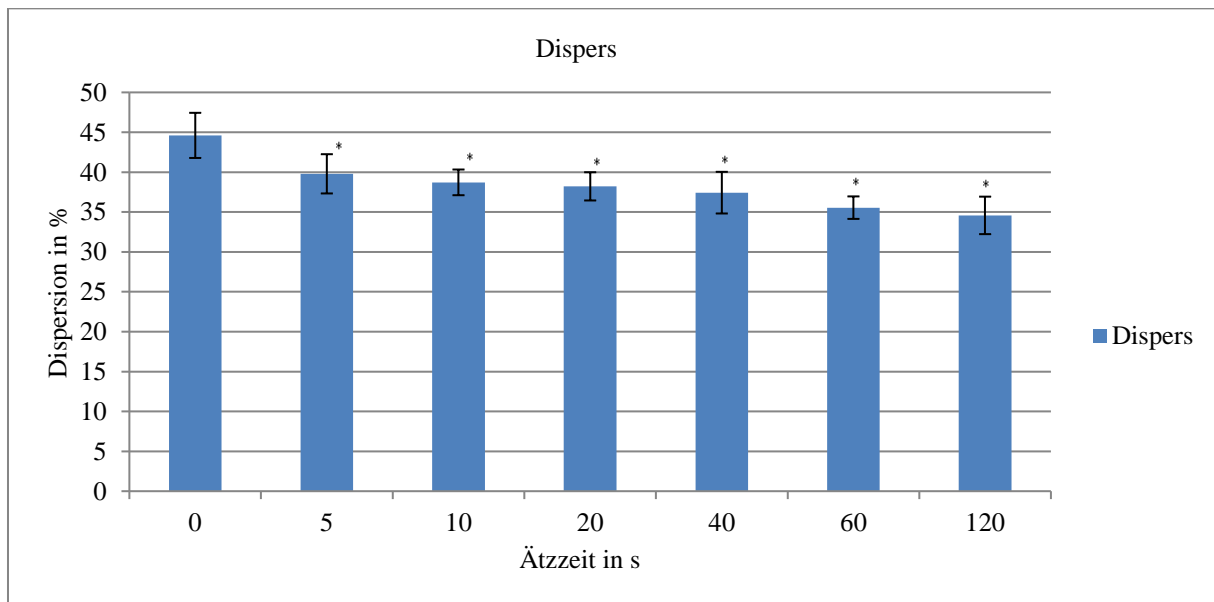
4.6. Dispersion

Nach der statistischen Auswertung der Daten zur Dispersion konnte festgestellt werden, dass alle Ergebnisse einer Normalverteilung folgen. Betrachtet man die Ergebnisse, wird ersichtlich, dass sich alle Ätzeiten statistisch signifikant ($p < 0,001$) von der Kontrollgruppe (0 s) unterscheiden. Die größte Reduktion der Dispersion wird verzeichnet, wenn man die Kontrollgruppe mit 5 s Vorbehandlung vergleicht. Bei den Gruppen mit Ätzeiten von 10 s bis 40 s kommt es zu einer weiteren leichten Reduktion der Dispersion mit einem anschließenden Sprung im Bereich von 60 s bis 120 s. Die beiden letzten Vorbehandlungsgruppen stellen auch die statistisch signifikanteste Änderung im Vergleich zur Kontrollgruppe dar. Insgesamt werden die Daten der Polarität in vier Signifikanzgruppen eingeteilt. Die Gruppenzugehörigkeit wird in Tabelle 11 durch hochgestellte Indizes ersichtlich gemacht. Die Tabelle 11 zeigt die im Detail gemessenen Dispersionswerte, welche der deskriptiven Statistik entnommen wurden. In der dargestellten Tabelle sind folgenden Werte enthalten: *MW*, *SD*, *95%CI*, *Min*, *Med*, *Max*. Das Säulendiagramm in Abbildung 17 zeigt die *MW* und *SD* der Dispersion in Abhängigkeit zu den Ätzeiten.

Tabelle 11: Deskriptive Statistik der Dispersion

Ätzzeit	MW \pm SD	95%CI	Min	Median	Max
0	44,61 \pm 2,83 ^d	[43,55; 45,66]	35,9	44,8	48,3
5	39,79 \pm 2,46 ^c	[38,85; 40,52]	34,9	39,8	45,1
10	38,72 \pm 1,61 ^{cb}	[38,20; 39,20]	41,7	38,7	41,7
20	38,22 \pm 1,77 ^{cb}	[37,52; 38,92]	35,3	38,1	44,8
40	37,43 \pm 2,61 ^b	[36,50; 38,40]	31,5	37,5	42,9
60	35,55 \pm 1,41 ^a	[34,91; 36,13]	31,7	35,9	38,6
120	34,58 \pm 2,35 ^a	[33,68; 35,47]	27,2	35,5	37,9

Anmerkungen: Es wird die jeweilige Dispersion in Bezug auf die unterschiedlich langen Ätzzeiten zueinander verglichen. Die hochgestellten Buchstaben vermitteln die unterschiedlichen Signifikanzen alphabetisch mittels aufsteigender Werte zueinander.



*= Gruppen mit signifikantem Unterschied ($p < 0,001$) im Vergleich zur Kontrollgruppe

Abbildung 17: Säulendiagramm der Dispersion

4.7. Verbundfestigkeit

Bei einigen Klebehülsen kam es bereits während der Langzeitalterung zu einem Debonding. Dies wurde bei den Gruppen mit geringer Ätzzeit (5 s bis 20 s) beobachtet. Bei weiteren Prüfkörpern (20 s bis 40 s) kam es bei der Entfernung aus den wasserdichten Behältnissen zum Debonding der Klebehülsen. Auch bei den Prüfkörpern, die nach der Entnahme aus den Behältnissen noch einen intakten Verbund aufwiesen, konnte kein Zugversuch erfolgen. Grund

war, dass sich die Klebehülsen durch leichten Druck mit dem Finger bereits von der PEEK-Oberfläche lösten. Leider war daher die Verbundfestigkeit bei keiner Gruppe groß genug, als dass sich die Verbundfestigkeit messen ließ. Die Verbundfestigkeit von PEEK zu den jeweilig verwendeten Kunststoffen Variolink II und Clearfil SA muss somit als null beschrieben werden.

5. Diskussion

Dank der herausragenden mechanischen und chemischen Eigenschaften sowie der ausgezeichneten Biokompatibilität von Polyetheretherketon (PEEK) stellt dieses Hochleistungspolymer einen ausgezeichneten Werkstoff für die Anwendung in der Zahnmedizin dar. Der Verbund zwischen Restauration und Befestigungsmaterial wird als einer der kritischsten Garantien für den Erfolg desselben gesehen [188-190]. Da nach wie vor der frühzeitige Verlust von zahnmedizinischen Restaurationen auf eine unzureichende adhäsive Adhärenz zurückzuführen ist, stellt ein effektiver und langlebiger Verbund zwischen PEEK und vor allem Verblendkompositen sowie Befestigungsmaterialien die wichtigste Voraussetzung für die weitere Etablierung des Materials in der Zahnmedizin dar. Zahlreiche Studien zeigen, dass es möglich ist, einen Verbund zwischen PEEK und Befestigungsmaterial herzustellen. Hierfür ist in jedem Fall eine Vorbehandlung bzw. Modifikation der Oberfläche vonnöten [18, 28, 32, 33, 39, 40].

In der Zahnmedizin kommen für einen guten Haftverbund in den meisten Fällen zwei Verfahren zur Modifikation der Oberflächen zum Einsatz: Behandlung der Oberfläche mit Säuren oder Abstrahlen mit verschiedenem Strahlgut. Bei der Vorbehandlung durch Abstrahlen kommt es zu einer Erhöhung der Rauheit und einem damit verbundenen größeren Angebot an mechanischer Verankerung für das Verbundmaterial. Eine Vorbehandlung durch Säure führt zu einer chemischen Veränderung an der Fügeiteiloberfläche und dazu, dass weitere funktionelle Gruppen durch die Veränderung zur Verfügung stehen, an die ein potenzieller Haftvermittler binden kann.

Mit dieser Dissertation sollte herausgefunden werden, wie sich unterschiedlich lange Ätzungen mittels Piranhasäure auf Oberflächeneigenschaften und Verbundeigenschaften von PEEK zu zwei Befestigungskunststoffen auswirken. Die meisten Ergebnisse dieser Arbeit wurden mittels der freien Oberflächenenergie berechnet. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Korrelation zwischen der berechneten freien Oberflächenenergie und der zu erwartenden Haftkraft nicht sehr zuverlässig erscheint. In einer Untersuchung [191] konnte gezeigt werden, dass die anhand der freien Oberflächenenergie ermittelten Haftkraftwerte in weniger als 30 % mit den tatsächlich ermittelten Werten übereinstimmten. Ausschlaggebend für diese Diskrepanz in den Ergebnissen könnte die zu einfache Herangehensweise an die Berechnung der Oberflächenenergie sein. Die Bestimmung von Oberflächenenergien zur Quantifizierung der

polymeren Oberfläche stellt ein geeignetes Mittel der Untersuchung dar, solange die in Kapitel 2.9 beschriebenen Voraussetzungen als fix angenommen werden können. Die Berechnung von Adhäsionsarbeit mithilfe der thermodynamischen Adhäsionstheorie wirft jedoch in Bezug auf das Kleben von polymeren Füge­teilen ein Problem auf. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es durch das Kleben selbst zu chemischen Reaktionen zwischen der Füge­teilerfläche und dem flüssigen Haftvermittler kommt. Ein weiter zu hinterfragender Punkt ist, ob – ebenfalls wie in Kapitel 2.9 beschrieben – es zulässig ist, bei der Ermittlung der Oberflächenenergie von Polymeren den Spreitdruck zu vernachlässigen. In einer Untersuchung von Gleich und Hansmann [141], welche ihre Experimente auf zwei Studien [192, 193] stützen, konnte gezeigt werden, dass es beispielsweise durch Kondensation aus der Luftfeuchtigkeit zu einer kleinen, aber doch messbaren Veränderung der Oberflächenenergie des Substrates kommt. Es wurde der Schluss gezogen, dass die Vernachlässigung des Spreitdruckes eventuell einen negativen Einfluss auf die Berechnung der Oberflächenenergie haben kann. Zudem müssen hinsichtlich der messtechnischen Ermittlung der Oberflächenenergie auch Unsicherheitsfaktoren in der Messung des Gleichgewichtsrandwinkels genannt werden. Es kann vorkommen, dass es zu sogenannten Randwinkel-Messhysteresen zwischen dem advancing-Randwinkel und dem receding-Randwinkel kommt [103]. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten solcher Messhysteresen wird in einer Untersuchung [194] beschrieben und auf die Rauheit und Inhomogenität der zu untersuchenden Füge­teilerfläche zurückgeführt. Die Young'sche Gleichung in Betracht ziehend, muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Gleichung nur für ideal glatte, homogene, isotrope Oberflächen gilt, welche aber in der Praxis nahezu nie vorliegen. Das Vorhandensein von Rauheiten, Heterogenitäten und absorbierten Fremdstoffen kann zu nicht vernachlässigbaren Fehlern in der Berechnung führen [103]. Um solche Fehler in dieser Dissertation auszuschließen, wurden die Randwinkel­messungen der PEEK-Prüfkörper mehrmals wiederholt (mit jeder der beiden Flüssigkeiten) und aus den einzelnen Werten ein Mittelwert gebildet. Weitere Fehler hätten ausgeschlossen werden können, wenn parallel zu den zwei verwendeten Flüssigkeiten noch Messungen mit anderen Flüssigkeiten durchgeführt worden wären. Nichtsdestotrotz muss abschließend gesagt werden, dass trotz der guten mathematischen Aufarbeitung der thermodynamischen Adhäsionstheorie und des guten Wissens über die physikalischen, chemischen und mechanischen Gegebenheiten an den sich berührenden Phasengrenzen Einschränkungen bei der Betrachtung der Ergebnisse hinsichtlich der quantitativen Beurteilung bedacht werden müssen.

Momentan gibt es nur wenige Studien in der Zahnmedizin, die besondere Rücksicht auf die Oberflächengrenzspannung und die daraus resultierende Adhäsionskraft nehmen. Da die Benetzbarkeit des Substrates sich durch Oberflächenvorbehandlung mittels Ätzens verändert, werden auch andere Oberflächengrenzspannungen und in Folge Adhäsionskräfte beobachtet [195]. Die Messung der adhäsiven Eigenschaften ermöglicht die Analyse von wichtigen Eigenschaften der verwendeten Materialien und deren Charakteristika. Außerdem lassen sich dadurch Informationen über die zur erwartende Leistungsfähigkeit der zu testenden Materialien ableiten, insbesondere die errechnete Adhäsionskraft [185, 191]. Adhäsionskraft beschreibt außerdem den kurzfristigen Bindungscharakter zwischen Substrat und Verbundsystem [40, 196]. In dieser Dissertation wurden sowohl die verwendeten Komposite (im unpolymerisierten Zustand) als auch die PEEK-Prüfkörper einer Kontaktwinkelmessung mit zwei Flüssigkeiten verschiedener Polaritäten unterzogen. Dies stellt eine gebräuchliche Methode dar, um die Benetzbarkeit und die Oberflächengrenzspannung der Materialien zu determinieren [120, 197]. Dies geschah mittels der „Sessile-Drop-Technik“ unter der Verwendung der Owens-, Wendt-, Rable- und Kaeble-Formel [151, 198]. Problematisch hierbei ist, dass der Kontaktwinkel nach Applikation der Flüssigkeit nicht über einen längeren Zeitraum konstant bleibt, da dieser von einer Vielzahl an Faktoren beeinflusst wird [199]. Die sich kontinuierlich ändernden Werte entstehen durch Interaktion an der Kontaktfläche. Die Gründe dafür sind mannigfaltig, wie beispielsweise chemische Reaktionen der Flüssigkeit mit dem Substrat [182] oder Schwellung bzw. Auflösung des Substrates nach Applikation der Flüssigkeit [165]. Daher erfolgten die Messungen in standardisierten Zeitabständen nach dem Aufbringen der Flüssigkeiten.

In dieser Dissertation konnte gezeigt werden, dass es durch die Vorbehandlung mittels Piranhasäure zu einer Reduktion der freien Oberflächenenergie von PEEK kommt. Zu diesem Ergebnis kam auch folgende Untersuchung [28], in der ebenfalls eine Reduktion der freien Oberflächenenergie nach Vorbehandlung mit Piranhasäure beschrieben wird. Anders als in der oben schon genannten Studie von Stawarczyk konnte in dieser Dissertation eine signifikante Reduktion der Oberflächenenergie im Vergleich zur Kontrollgruppe festgestellt werden. Jedoch ist eine Korrelation zwischen erhöhter Reduktion der Oberflächenenergie bei längerer Vorbehandlung mittels Piranhasäure nicht gegeben. Nach einer initialen Abnahme der Oberflächenenergie schon nach 5 s Vorbehandlung ist das Maximum der Reduktion bei 20 s erreicht. Bei längerer Ätzung wird sogar wieder ein leichter Anstieg (bei 40-120 s) verzeichnet. Diese Ergebnisse stehen im Kontrast zu folgender Untersuchung [40], in welcher die Prüfkörper mittels Schwefelsäure vorbehandelt (0 s - 300 s) wurden. In der vorab genannten Untersuchung

kam es durch die Vorbehandlung zu keiner Reduktion der freien Oberflächenenergie, sondern zu einer Zunahme derselben. Bei dem Einsatz von Schwefelsäure kommt es zu einer Degradation der Ether- und Carbonylgruppen, die sich zwischen den Benzol-Ringen befinden. Die in anderen Studien postulierte Schaffung von neuen funktionellen Gruppen und der dadurch erhoffte bessere Verbund, wurde in folgender Untersuchung [37] widerlegt. Jedoch kam es durch die Vorbehandlung mit Schwefelsäure zu einer Erhöhung der Rauheit, wodurch wiederum bessere mikroretentive Eigenschaften entstanden.

Piranhasäure, eine Lösung aus Schwefelsäure (H_2SO_4) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) mit dem chemischen Begriff Peroxymonoschwefelsäure (H_2SO_5), hat hervorragende oxidative Eigenschaften. Dies wird dem bei der Mischung der beiden Säuren entstandenen atomaren Sauerstoff zugesprochen [33]. Die Autoren der Untersuchung [33] postulierten daher die Theorie, dass es durch eine Vorbehandlung mittels Piranhasäure zu einer Öffnung der aromatischen Ringe durch die Oxidationsvorgänge kommt. Daraus resultierend nahm man eine stärker polare Oberfläche an. Bei dieser stehen mehr funktionelle Gruppen als Bindungspartner zur Verfügung, wodurch eine bessere Penetration des Fügeteils durch das Verbundmaterial angenommen worden ist. Diese Annahme der Ring-Oxidation konnte jedoch in infrarotspektroskopischen Untersuchungen nicht bestätigt werden [37]. Da es zu keiner signifikanten Änderung in der freien Oberflächenenergie durch unterschiedlich lange Ätzzeiten mittels Piranhasäure kommt, liegt der Schluss nahe, dass sie nur untergeordnet einen Einfluss auf die Verbundfestigkeit zwischen PEEK und Kunststoff haben kann. Diese Aussage steht jedoch im Kontrast zu einer Untersuchung [24], in welcher Veränderungen der freien Oberflächenenergie beobachtet wurden. Eine mögliche Erklärung für die verschiedenen Ergebnisse könnten durch die unterschiedliche Rauheit der Prüfkörper nach der Politur erklärt werden. In einer Studie [9] wurde gezeigt, dass ein nicht vorbehandelter Prüfkörper einen um den Faktor 10 geringere Rauheit hat als ein mit Schwefelsäure geätzter Prüfkörper. Da die von Hallman angenommene Ringöffnung nicht stattfindet, wenn mittels Piranhasäure vorbehandelt wird, lässt sich folgender Schluss ziehen: Eine Vorbehandlung durch diese Säure führt bei PEEK wohl nicht zu einer gesteigerten chemischen Verbundmöglichkeit durch das Erhöhen von funktionellen Gruppen. Vielmehr kommt es augenscheinlich nur zu einer Erhöhung der mechanischen Verankerungsmöglichkeiten, und zwar indem durch die Ätzung die Oberfläche vergrößert wird. Die Vorbehandlung mittels Piranhasäure führt im Vergleich zur Kontrollgruppe zu einer signifikanten Reduktion der freien Oberflächenenergie. Ob sich dieser Einfluss positiv oder negativ auf die möglichen Ergebnisse der Verbundfestigkeit auswirkt,

konnte mit vorliegenden Daten nicht überprüft werden, da es zu keinen messbaren Ergebnissen beim Zugversuch kam. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in einer anderen Studie [40] beobachtet. Die Autoren kamen dort zu dem Ergebnis, dass wohl keine quantifizierbare Beziehung zwischen der freien Oberflächenenergie und den Verbundwerten besteht. Grund dafür könnte der zu physikalische Ansatz in der Berechnung der freien Oberflächenenergie sein. Hierbei wurde wenig Rücksicht auf folgende Werte genommen: die Dicke der möglichen Sauerstoffinhibitionsschicht, die Partikelgröße der verwendeten Monomere und das Vorhandensein von chemischen Bindungen. Diese Faktoren stellen jedoch, wie in Kapitel 2.7 beschrieben, wichtige Größen zur Berechnung der Oberflächenenergie dar. Folgende Hypothese wird anhand der in dieser Studie erhobenen Daten abgelehnt: Die Länge der Vorbehandlung von PEEK mittels Piranhasäure hat keinen Einfluss auf die Oberflächenenergie von PEEK.

Die Rauheit der Oberfläche und eine Erhöhung derselbigen spiegelt eine Vergrößerung der Oberfläche wider. Dies wiederum wirkt sich positiv auf den möglichen Verbund aus. Der Literatur sind etliche Wege zur Verbesserung (Erhöhung) der Rauheit zu entnehmen. Hierbei wurden die höchsten Werte durch die Vorbehandlung mittels 98%iger Schwefelsäure [37] sowie durch Korundbestrahlung (Partikelgröße 110 μm) ermittelt [28, 200]. In dieser Dissertation wurde gezeigt, dass erst ab einer Einwirkzeit von 60 bzw. 120 s (Ätzen) eine signifikant höhere Rauheit im Vergleich zu der Kontrollgruppe erzielt werden konnte. In einer Studie [34] wurde bereits der Einfluss der Ätzung von Piranhasäure auf die Rauheit von PEEK untersucht. In dieser Untersuchung kam es zu keiner signifikanten Veränderung der Rauheit im Vergleich zur Kontrollgruppe. Die Prüfkörper wurden jedoch in dieser Untersuchung nur für 30 s mit Piranhasäure vorbehandelt. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der hier vorgestellten Dissertation, bei denen die Ätzzeiten 5 s - 40 s auch keine signifikante Veränderung ergaben. Erst ab einer Einwirkzeit der Säure von mehr als 60 s kann eine statistische Signifikanz nachgewiesen werden. Aus den Daten der Rauheit wird zudem ersichtlich, dass eine Verdoppelung der Einwirkzeit von 60 auf 120 s kaum noch zu einer höheren Rauheit führt. Daraus lässt sich schließen, dass in Bezug auf die Erhöhung der Rauheit mittels Piranhasäure das Optimum der Einwirkzeit bei 60 s liegt. In unterschiedlichen Studien [24, 37] konnte gezeigt werden, dass ein direkter Zusammenhang zwischen einer höheren Rauheit und den zu erwartenden Haftkräften besteht. Die Hypothese, die Dauer der Vorbehandlung von PEEK mittels Piranhasäure hat keinen Einfluss auf die Rauheit, muss somit abgelehnt werden.

Die Hypothese, die Dauer der Ätzzeit mittels Piranhasäure hat keinen Einfluss auf die Erhöhung der Adhäsionskraft, musste anhand der Ergebnisse dieser Dissertation angenommen werden. Es konnte keine eindeutige Tendenz einer Korrelation bezüglich der Erhöhung der Adhäsionskraft durch längere Ätzzeiten beobachtet werden. Wie in den Ergebnissen sichtlich gemacht wird, führt eine Prolongation der Ätzzeit nicht automatisch zu einer höheren Adhäsionskraft. In der Variolink II-Gruppe beispielsweise zeigte die Kontrollgruppe, die nicht geätzt wurde, höhere Adhäsionskraft als die Gruppen die für 5, 10 und 20 s geätzt worden ist. Erst ab einer Ätzzeit von 40 s und mehr konnte eine Steigerung der Adhäsionskraft festgestellt werden. Diese Ergebnisse wurden auch in folgender Studie [40] beobachtet, in welcher jedoch die Prüfkörper mit Schwefelsäure geätzt wurden. Den Ergebnissen kann jedoch entnommen werden, dass Clearfil SA höhere Werte erzielt als Variolink, welches ebenfalls in dieser Untersuchung [40] beschrieben wurde. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass Informationen bezüglich der Adhäsionskraft-Werte in zahnmedizinischen Studien noch nicht sehr verbreitet sind. In nachfolgender Untersuchung [201] wurden höhere Adhäsionskraft-Werte beobachtet, wenn die Oberflächengrenzspannung des Komposits höher ist als die des Substrates. Dies trifft für Clearfil SA zu, das im Vergleich zu Variolink II höhere Oberflächenspannungen erzielte und dadurch höhere Adhäsionskräfte aufwies. Asmussen et al. [191] untersuchten Adhäsionskräfte zwischen Kompositen und verschiedenen vorbehandelten Oberflächen und mussten eingestehen, dass sie ihre Untersuchung auf eine Reihe von theoretisch fundierten Annahmen stützte, welche sich nur teilweise als richtig herausstellten. Dies bestätigte sich durch die gegensätzlichen Ergebnisse dieser Studie. Wie bereits erwähnt, ist es nicht ersichtlich, wieso die Kontrollgruppe höhere Ergebnisse erzielte als Prüfkörper, die 5 s- 20 s geätzt wurden.

Die Hypothese, die Länge der Ätzzeiten hat Einfluss auf die Verbundfestigkeit zwischen PEEK und den Befestigungsmaterialien, konnte in dieser Studie nicht bestätigt werden, da nach der Langzeitalterung kein Prüfkörper messbare Ergebnisse lieferte. Trotz der unterschiedlich langen Ätzzeiten mittels Piranhasäure zeigte diese Methode der Vorbehandlung keinen signifikant positiven Einfluss auf die Verbundfestigkeit von PEEK mit den verwendeten Befestigungsmaterialien. Dies steht in Korrelation zu nachfolgender Untersuchung [33], die ebenfalls keine signifikante Zunahme der Verbundfestigkeit beobachtete. Kombiniert man jedoch die chemische Vorbehandlung mit der mechanischen Abrasion eines Pulverstrahlgerätes, werden signifikant höhere Verbundfestigkeiten von durchschnittlich 18,2 MPa gemessen. Hierbei ergab die Kombination von 50 µm Aluminiumoxid-Partikeln und

Ätzen mittels Piranhasäure in Kombination mit Heliobond die besten Verbundfestigkeiten von durchschnittlich 20 MPa [33]. Die Erhöhung der Rauheit mittels alleiniger chemischer Vorbehandlung scheint also nicht auszureichen, um einen adäquaten Verbund zu generieren. Einer anderen Untersuchung [202] zufolge ist es möglich, durch den Einsatz von Schwefelsäure die Benzol-Ringe des PEEKs zu sulfonieren, was in freien Schwefelgruppen resultiert, woran die Methacrylate des Adhäsivs binden können [202]. Beim Einsatz von konzentrierter Schwefelsäure (98 %) werden verbesserte Verbund- und Oberflächeneigenschaften beobachtet [28]. Problematisch hierbei ist, dass Schwefelsäure in so hohen Konzentrationen im Praxisalltag sehr gefährlich ist. Bei nicht sachgerechter Handhabung können schwere gesundheitliche Schäden entstehen, was eine Vorbehandlung von PEEK am Patientenstuhl durch den behandelnden Zahnarzt bzw. die Zahnärztin oder im zahntechnischen Labor ausschließt.

Nicht außer Acht zu lassen ist, dass so gut wie alle Studien feststellen konnten, dass ohne den zusätzlichen Einsatz eines Adhäsiv-Systems kein langlebiger Verbund zwischen PEEK und den verschiedenen Kompositen zustande kommt [18, 24, 27, 31, 32]. Hierbei scheint vor allem die chemische Komposition der Adhäsive eine wichtige Rolle zu spielen. Die besten Ergebnisse wurden bei der Verwendung von methyl-methacrylat(MMA-)haltigen Adhäsiven beobachtet. Kern und Lehmann [31] untersuchten die Verbundfestigkeit von Kompositen zu PEEK nach verschiedenen Oberflächenvorbehandlungen. In dieser Studie zeigte sich, dass MMA-basierte Adhäsive die höchsten Werte erzielten ($14,5 \pm 2,6$ MPa). Dies wird von folgender Untersuchung [18] bestätigt, welche die Verbundfestigkeit von Kompositen zu PEEK mit spezieller Berücksichtigung auf das verwendete Adhäsiv untersuchten. Auch hier wurden die höchsten Verbundwerte von MMA-haltigen Adhäsiven (Visio.link und Signum PEEK Bond I+II) erzeugt. Wichtig ist, dass in diesen Studien die bevorzugte Vorbehandlungsmethode die mechanische Abrasion durch Pulverstrahlgeräte war und nicht die Ätzung wie in der Studie vorliegender Dissertation. Dies zeigt, dass nicht unbedingt die gefährliche Schwefelsäure verwendet werden muss, um adäquate Verbundwerte zu erhalten. Es kann auch mit Adhäsivsystemen gearbeitet werden. Ein interessanter Aspekt hinsichtlich der Wahl des Adhäsives wird in folgender Untersuchung [33] erwähnt. Hier beobachteten die Autoren die höchsten Verbundfestigkeiten durch mechanische und chemische Vorbehandlung in Kombination mit Heliobond. Hallmann postulierte, dass die hohen Werte aufgrund der Dichte von Heliobond ($d= 1.14 \text{ g/cm}^3$) zustande kamen, da nach der Polymerisation eine dichte und lange Polymerkette entstand. Da in Heliobond kein MMA, sondern Bisphenol-A-dimethacrylat (BisGMA) enthalten ist, könnte man eventuell unter besonderer Berücksichtigung der Dichte

von Adhäsiven weitere Studien vornehmen. Kritisch gesehen werden muss im Hinblick auf die Wahl von Adhäsiven auch die Löslichkeit. Im Prinzip möchte man ein sehr gut infiltrierendes (leicht lösliches) Adhäsiv, da dies die Penetration in die vorbehandelte Oberfläche erleichtert. Laut Hallmann sollten aber zu gut lösliche Adhäsive mit Vorsicht verwendet werden, da es durchaus sein kann, dass sie zu tief in die geschaffenen Oberflächenrauheiten eindringen und im Gegenzug keine funktionellen Gruppen mehr für den Verbund mit dem Komposit an der Oberfläche verfügbar sind [33].

Relevant könnte auch ein Detail im Versuchsaufbau sein; und zwar, die Art mit der die Verbundfestigkeit getestet wurde. Wie in der Einleitung beschrieben, muss besonderes Augenmerk auf die Art der Testmethode gelegt werden (Zug- vs. Scherversuch) [171] bzw. die Geometrie des Testzylinders [173]. Jedoch zeigen sich in den relevantesten Vergleichsstudien [28, 31-33] fast keine Abweichungen voneinander. In allen Studien wurde als Testmethode der Zugversuch gewählt, und die Geometrie der acrylischen Testzylinder schwankte nur um 0,3 mm im Durchmesser von 2,9 mm – 3,2 mm. Somit ist anzunehmen, dass es infolge der nahezu identischen Testung zu keinen signifikanten Unterschieden in den Ergebnissen gekommen sein kann. Folgendes Review [173] konnte zeigen, dass sogar kleine Unterschiede (Durchmesser der Klebehülsen) großen Einfluss auf die erzielten Ergebnisse der Verbundfestigkeit haben können und daher beim Vergleichen von Studien besonders darauf geachtet werden sollte.

An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass sich die Versuchsaufbauten der meisten Studien stark voneinander unterscheiden, was eine Vergleichbarkeit der Studien zusätzlich erschwert bzw. eventuell sogar als nicht zulässig erachtet werden muss. Es liegt kein standardisiertes Vorgehen vor. Bei der Durchsicht der bis jetzt erfolgten Studien lässt sich erkennen, dass die Unterschiede zwischen den einzelnen Studien sehr groß sind. Meist sind die Prüfkörper unterschiedlich aufgebaut und weder die Rauheit der Prüfkörper noch die Applikation der Testzylinder (Druck, Größe und Aushärtezeit) sind bekannt. Zudem gibt es unterschiedliche Vorgehensweisen beim Alterungsprozess in Bezug auf die Art der Alterung, wie beispielsweise Wasserlagerung oder Thermolastwechsel mit unterschiedlich langer Lagerung, unterschiedlichen Lagerungsmedien, unterschiedlichen Zyklen. All diese Gründe erschweren zusätzlich die Vergleichbarkeit der Studien.

Der Spreitungskoeffizient determiniert die Regelmäßigkeit der initialen Benetzung, in unserem Falle die des Substrats [196]. Optimale Werte für eine gute Benetzbarkeit in Bezug auf die

Verbundfestigkeit werden bei Werten von über 8 mN/m erhalten [196]. Betrachtet man die Ergebnisse vorliegender Dissertation, zeigt Clearfil SA die besseren Werte, die sich in einem Bereich von -7 bis 6 mN/m anordnen. Dies spiegelt sich in der Versuchsdurchführung durch eine niedrige Viskosität beim Handling wider. Hingegen zeigt Variolink II deutlich schlechtere Werte von -44 bis -21 mN/m, was aber durch die höhere Viskosität erklärt werden kann. Die Ergebnisse der Untersuchung beider Komposite werden von der Literatur bestätigt, wenn auch nicht in diesem Ausmaß. So weichen die Spreitungskoeffizienten folgender Untersuchung [40] nicht so erheblich voneinander ab, wie in unserer Studie, in welcher Werte von 4-20 mN/m für Clearfil SA und 2,4-7 mN/m für Variolink II beobachtet wurden. Obwohl der Versuchsaufbau von Sprösser nahezu identisch mit unserem ist – mit der Ausnahme, dass er die PEEK-Prüfkörper mit Schwefelsäure vorbehandelte und die Prüfkörper keiner Langzeitalterung unterzog –, wurden dennoch durchweg bessere Werte für den Spreitungskoeffizienten gemessen als bei der Vorbehandlung mittels Piranhasäure. Es scheint ein richtiger Ansatz zu sein, dass man sich nicht zu speziell auf einen Oberflächenparameter versteifen, sondern viel mehr die Kombination derer in Betracht ziehen sollte; sei dies nun die Adhäsionskraft oder der Spreitungskoeffizient. Die Studie [196] zeigte, dass die höchsten Verbundfestigkeiten bei Adhäsionskraftwerten von mehr als 65 mN/m und Spreitungskoeffizienten von mehr als 8 mN/m erreicht wurden. Unter besonderer Berücksichtigung dieser Hypothese kann postuliert werden, dass – obwohl die durchweg akzeptablen Ergebnisse der Adhäsionskraft von 61-71 mN/m für Variolink II und 93-102 mN/m für Clearfil SA – die schlechten Ergebnisse des Spreitungskoeffizienten dafür verantwortlich sein könnten, dass sich kein adäquater Verbund zur PEEK-Oberfläche herstellen ließ. Da sich diese Aussage auf die schlechten Ergebnisse der Spreitungskoeffizienten stützt, muss sie mit Vorsicht beobachtet werden. Viele Faktoren spielen für den Erhalt dieser Werte eine Rolle, wie zum Beispiel der Polymerisationsvorgang oder die Sauerstoffinhibitionsschicht [40]. Obwohl die Messungen nachts und unter Verwendung eines speziellen Filters erfolgten, um eine frühzeitige Polymerisation auszuschließen, kann man sich nicht sicher sein, ob sie nicht doch schon stattgefunden hat. Durch den Faktor der frühzeitigen Polymerisation und der damit verbundenen Sauerstoffinhibitionsschicht könnte es trotz aller Vorsichtsmaßnahmen zu einer Verfälschung der Ergebnisse gekommen sein. Dies ist von Relevanz, da die Benetzung der PEEK-Oberfläche mit dem jeweiligen Komposit im unpolymerisierten Zustand stattfindet.

Im zahnmedizinischen Alltag werden die restaurativen Versorgungen in der Mundhöhle eines Patienten täglich einer Vielzahl an verschiedenen thermischen Belastungen ausgesetzt.

Verantwortlich hierfür sind die Temperaturen der Nahrungsmittel, die man zu sich nimmt, sowie die durch das Atmen in die Mundhöhle eintretende Luft [203]. Aus diesem Grund sollte man im Vergleich mit anderen Studien die Methode der Alterung berücksichtigen. Um diese thermischen Schwankungen zu simulieren, haben sich in der Zahnmedizin zwei Methoden etabliert: Thermolastwechselbad und Wasserlagerung oder eine Kombination aus beiden. Bei der Wasserlagerung werden die Prüfkörper destilliertem Wasser ausgesetzt und in einem Brutschrank bei 37 °C gelagert. Beim Thermolastwechselbad werden die Prüfkörper wiederholt in zwei Becken mit Wasser unterschiedlicher Temperaturen getaucht, wobei hier der extreme Temperaturunterschied (5 °C und 55 °C) wichtig ist [204]. Durch eine entsprechende Verweildauer in den jeweiligen Bädern wird die thermische Anpassung der Werkstoffe gewährleistet. Durch die wiederholte Erhitzung und Abkühlung der zu testenden Materialien soll es zu Spannungen im Bereich der Verbundfläche kommen, was die Materialermüdung in der Mundhöhle simuliert [205, 206]. Es werden sowohl Abnahmen bzw. Zunahmen der Verbundfestigkeit durch die Alterungsprozesse beobachtet. Die beobachteten Verminderungen werden vor allem der Hydrolyse an der Grenzschicht zwischen Substrat und Kunststoff sowie einer Hydrolyse der Füllkörper zugesprochen [207]. Zunahmen nach längerer Alterung werden auf eine Erhöhung der Nachpolymerisation zurückgeführt [208]. Da es in unserer Studie nach der Langzeitalterung zu keinen verwertbaren Ergebnissen gekommen ist, muss angenommen werden, dass der Verbund durch selbige gestört wurde. Wie in der Einleitung beschrieben, ist PEEK gegenüber Wasserexposition/Wasseraufnahme unempfindlich [81], was durch neue Studien [83] bestätigt wurde. Somit ist es naheliegend, dass entweder die durch die Vorbehandlung geschaffene Oberflächenmodifikation für einen adäquaten Verbund nicht ausreichend ist oder die verwendeten Komposite durch die Alterung kompromittiert wurden. Lange Lagerung in Wasser führt zu hygroskopischer Expansion der Komposite [209, 210]. Die Aufnahme kann jedoch je nach Kunststoff variabel sein. Grundsätzlich gilt: Je hydrophiler die im Kunststoff enthaltenen Monomere sind, desto mehr Wasser wird absorbiert [210]. Dimethacrylate, TEGDMA, UDMA und BisGMA sind bekannt für eine hohe Wasseraufnahme. Dies ist von Bedeutung, da die zu untersuchenden Kunststoffe die vorab genannten Monomere enthalten (Tabelle 3). Durch die Wasserabsorption kommt es zu einer Verschlechterung der Materialeigenschaften. Nicht nur die physikalischen und mechanischen Eigenschaften werden beeinflusst. Auch eine deutliche Verminderung der Oberflächenhärte und des Elastizitätsmoduls kann beobachtet werden [211]. Hygroskopische und thermische Expansion wirken zu einem gewissen Grad der Polymerisationsschrumpfung entgegen [210, 212] und sind somit bis zu einem bestimmten Maß an einem besseren mechanischen Verbund des Substrats mit dem

Komposit beteiligt. Kommt es nun aber zu einer zu starken Expansion der Komposite, entstehen hohe Spannungen an der Verbundfläche, welche zu Rissen führen können, die sich wiederum negativ auf den Verbund auswirken [213]. Dies könnte ein wichtiger Grund sein, wieso es in unserer Studie zu keinem adäquaten Verbund zwischen PEEK und den Kompositen gekommen ist.

Weiterführende Studien sollten vorgenommen werden, um den Einsatzbereich von PEEK in der prothetischen und konservierenden Zahnmedizin zu erweitern. Am wichtigsten für das Erzielen eines langlebigen Verbundes zwischen PEEK und Komposit sind laut Literatur die Vorbehandlung des PEEKs und die Verwendung eines geeigneten Adhäsivsystems. Da in der Zahnmedizin immer häufiger auf ein möglichst schnelles und effizientes Vorgehen Wert gelegt wird, stellt sich die Frage, ob die Verwendung solch gefährlicher Säuren überhaupt in das Konzept der modernen Zahnmedizin passt oder man eher den weniger gefährlichen Vorbehandlungen in Kombination mit geeigneten Haftvermittlern das vorrangige Interesse zusprechen sollte. Nichtsdestotrotz werden zur Validierung der Ergebnisse klinische Studien benötigt werden.

6. Zusammenfassung

Dank der außergewöhnlich guten mechanischen Eigenschaften ist PEEK eine Bereicherung der Werkstoffpalette in der Zahnmedizin. Leider besteht immer noch das Problem, dass PEEK aufgrund der Farbe häufig mit anderen in der Zahnmedizin gebräuchlichen Materialien (Kunststoff, Keramik) verblendet werden muss. Dies erweist sich durch die chemische Zusammensetzung und die niedrige Oberflächenenergie mitunter als sehr kompliziert. Ziel dieser Studie war es zu untersuchen, wie sich verschiedene Ätzzeiten mittels Piranhasäure auf den Verbund zwischen PEEK und zwei in der Zahnmedizin häufig verwendeten Kompositen (Variolink II und Clearfil SA) auswirken bzw. welchen Effekt unterschiedlich lange Ätzzeiten auf die Verbundeigenschaften (Oberflächengrenzspannung, Dispersion, Polarität Rauheit, Adhäsionskraft und Spreitungskoeffizient) haben.

Für die Durchführung der Versuche wurden 252 standardisierte Prüfkörper aus einem PEEK-Rohling hergestellt. Diese wurden in zwei Gruppen aufgeteilt, die die zu untersuchenden Komposite (Variolink II und Clearfil SA) repräsentierten. Die beiden Gruppen wurden wiederum durch die Ätzzeiten 5, 10, 20, 40, 60 und 120 s unterteilt zuzüglich einer Kontrollgruppe, die nicht geätzt wurde. Alle Gruppen enthielten eine Stichprobengröße von $n=18$. Aus einem PEEK-Rohling wurde für jeden Prüfkörper ein 4x4x4 mm großer Würfel herausgetrennt. Dieser ist nach Vorbearbeitung in einem acrylischen Einbettharz eingebettet worden. Es folgte die maschinelle Politur der Prüfkörper, um eine standardisierte Oberfläche für die Untersuchungen zu gewährleisten. Nachdem die Prüfkörper mit Piranhasäure geätzt wurden, erfolgten die Kontaktwinkelmessung und die Rauheitsmessung. Anschließend wurden die Klebehülsen für den Zugversuch aufgebracht. Es folgte eine Langzeitalterung durch Wasserlagerung von drei Monaten in einem Brutschrank bei 37 °C.

Da es in dieser Studie bei allen Klebehülsen schon vor dem Zugversuch an den Prüfkörpern zu einem Debonding kam, konnten weder für Clearfil SA noch für Variolink II Zugverbundfestigkeiten ausgewertet werden. In Bezug auf die Rauheit konnte gezeigt werden, dass erst ab einer Vorbehandlungszeit von 60 und 120 s ein signifikanter Unterschied im Vergleich zur Kontrollgruppe (0 s) festzustellen ist. Es wurde erkannt, dass es zu einer signifikanten Reduktion der Oberflächengrenzspannung (SFE) aller Gruppen (5, 10, 20, 40, 60 und 120 s) im Vergleich zu der Kontrollgruppe (0 s) kam. Nach einer signifikanten initialen Reduktion schon ab 5 s wurde die größte Reduktion der SFE bei der Ätzzeit von 20 s beobachtet. Ätzzeiten von mehr als 20 s führen zu keiner weiteren Reduktion der SFE. Bei der

Adhäsionskraft erzielte Clearfil SA im Vergleich mit Variolink II höhere Werte. Diese zeigten sich aber im Vergleich zur Kontrollgruppe für alle Vorbehandlungszeiten (5-120 s) als nicht statistisch signifikant. In der Variolink II-Gruppe konnte eine statistisch signifikante Erhöhung der Adhäsionskraft auch erst ab einer Ätzeit von 120 s nachgewiesen werden. Bei den Spreitungskoeffizienten konnte bei beiden Kunststoffen (Variolink II und Clearfil SA) im Vergleich mit der Kontrollgruppe (0 s) eine signifikante Erhöhung festgestellt werden. Die in Bezug auf den Verbund besseren Werte wurden von Clearfil SA erzielt, da die Werte Variolink II trotz Erhöhung im Vergleich immer noch stark negativ waren.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Obwohl durch die Vorbehandlung mit Piranhasäure die Oberflächeneigenschaften für einen möglichen Verbund zwischen PEEK und Kunststoff verbessert werden, reicht nach den in dieser Dissertation erhobenen Daten eine alleinige Vorbehandlung mit Piranhasäure nicht aus, um einen langlebigen Verbund herzustellen. Die Verwendung eines Haftvermittlers scheint nach der momentanen Studienlage zwingend erforderlich.

7. Schlussfolgerung

Die Ergebnisse dieser Dissertation zeigen, dass es, obwohl eine Vorbehandlung mit Piranhasäure einen positiven Effekt auf die Oberflächeneigenschaften von PEEK hat, bei alleiniger Ätzung ohne Verwendung eines Haftvermittlers zu keinem adäquaten Verbund zwischen PEEK und Kunststoff kommt. Obwohl man erwarten würde, dass Piranhasäure durch ihre hervorragenden Eigenschaften eine gute Kandidatin für die Vorbehandlung wäre, scheint es wichtiger zu sein, einen Haftvermittler zu verwenden. Dabei ist die Zusammensetzung des Adhäsivsystems bzw. dessen Inhaltsstoffe von großer Wichtigkeit. Zum Beispiel konnten bei der Verwendung von visio.link oder Signum PEEK unabhängig von der Verwendung einer starken Säure gute Verbundfestigkeiten erzielt werden. Es stellt sich also die Frage, ob die Vorbehandlung der PEEK-Oberflächen mit gefährlichen Säuren, die für die „Chairside“-Behandlung praktisch nicht infrage kommen, für die Zahnmedizin von Bedeutung ist.

8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Mechanische Eigenschaften von ungefülltem bzw. gefülltem PEEK [79]	13
Tabelle 2: Kenndaten von verschiedenen PEEK-Compoundierungen, Daten nach Herstellerangaben	14
Tabelle 3: Kenndaten der Kunststoffe	48
Tabelle 4: Deskriptive Statistik der Rauheit in μm	58
Tabelle 5: Deskriptive Statistik der Oberflächengrenzspannung in mN/m	60
Tabelle 6: Deskriptive Statistik der Adhäsionskraft	62
Tabelle 7: Signifikanzwerte des t-Tests der Adhäsionskraft	62
Tabelle 8: Deskriptive Statistik des Spreitungskoeffizienten	64
Tabelle 9: Signifikanzwerte des t-Tests des Spreitungskoeffizient	64
Tabelle 10: Deskriptive Statistik der Polarität	65
Tabelle 11: Deskriptive Statistik der Dispersion	67
Tabelle 12: Einzelwerte	85

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Grundgerüst von Polyetherketonen [48].	6
Abbildung 2: Strukturformel von PEEK [48].	6
Abbildung 3: Strukturformel von PEEK	9
Abbildung 4 Compoundierungsmöglichkeiten für PEEK [62]	11
Abbildung 5: Bindungsarten kohäsiver Kräfte [111].	24
Abbildung 6: Unterschiedliche Modelle der Adhäsion [106]	26
Abbildung 7: Young'sche Gleichung	35
Abbildung 8: Schematische Darstellung Zugversuch	41
Abbildung 9: Schematische Darstellung Scherversuch	42
Abbildung 10: Schematische Darstellung Kronenabzugsversuch	44
Abbildung 11: Tropfenform, links: Diiodomethan, rechts deionisiertes Wasser	52
Abbildung 12: Boxplots der Rauheit in μm	58
Abbildung 13: Boxplots der Oberflächengrenzspannung in mN/m	60
Abbildung 14: Säulendiagramm der Adhäsionskraft	62
Abbildung 15: Säulendiagramm des Spreitungskoeffizienten	64
Abbildung 16: Säulendiagramm der Polarität in %	66
Abbildung 17: Säulendiagramm der Dispersion	67

10. Anhang

Es folgen alle in der Studie gemessenen bzw. errechneten Einzelwerte, die in Tabelle 12 dargestellt werden. Hierbei ist zu beachten, dass die Zuglast, die Verbundfestigkeit und die Bruchtypen nicht angeführt werden, da sie nicht messbar waren und somit null sind.

Tabelle 12: Einzelwerte

group	etchtime	Komp.	cW	cD	cM	SFE	polar	disperse	roughness	SC
1	0	0	74,3	25,0	49,65	50,3	4,1	46,2	0,0383	-49,77
1	0	0	65,5	31,3	48,4	52	8,4	43,7	0,0343	-40,95
1	0	0	77,2	30,1	53,65	43,9	4,5	39,4	0,031	-48,04
1	0	0	57,7	28,7	43,2	59,9	12,1	44,8	0,036	-30,28
1	0	0	57,7	19,2	38,45	58,8	10,8	48	0,04	-33,89
1	0	0	66	20,9	43,45	54,6	7,1	47,5	0,0293	-40,32
1	0	0	59	21,8	40,4	51,4	13,8	37,6	0,041	-27,88
1	0	0	56,8	25,1	40,95	51,6	15,8	35,9	0,033	-25,90
1	0	0	76	24,2	50,1	49,9	3,5	46,4	0,0386	-54,57
1	0	0	63,5	25,5	44,5	54,6	8,6	46	0,0353	-38,68
1	0	0	65,9	20,7	43,3	55,2	7,7	47,6	0,041	-38,65
1	0	0	62,2	25,3	43,75	55,3	9,2	46	0,0453	-35,48
1	0	0	74,4	32,2	53,3	47,9	4,7	43,2	0,0353	-47,31
1	0	0	67,8	20,9	44,35	53,8	6,3	47,5	0,031	-41,00
1	0	0	77,3	18,3	47,8	51,1	2,8	48,3	0,0343	-54,34
1	0	0	68,1	26,0	47,05	52,4	6,6	45,8	0,0383	-42,90
1	0	0	57,2	25,0	41,1	57,8	11,7	46,2	0,0403	-29,87
1	0	0	64,3	21,4	42,85	55,2	7,9	47,4	0,033	-36,12
2	0	1	72	31,1	51,55	49,3	5,5	43,8	0,0426	-45,19
2	0	1	81,3	30,8	56,05	46,2	2,4	43,9	0,0306	-42,02
2	0	1	85,8	24,5	55,15	47,4	1	46,3	0,0326	-62,56
2	0	1	79,1	28,2	53,65	47,8	2,8	44,9	0,033	-58,52
2	0	1	79,4	26,7	53,05	48,2	2,6	48,2	0,0286	-51,71
2	0	1	75,5	28,5	52	48,8	4	44,8	0,0343	-52,36
2	0	1	58,9	25,9	42,4	56,8	11	45,8	0,033	-29,68
2	0	1	80,6	30,6	55,6	46,5	2,5	44	0,0323	-56,46
2	0	1	78,4	27,7	53,05	48,1	3	45,1	0,0276	-54,79
2	0	1	67,9	26,8	47,35	52,3	6,8	45,5	0,025	-39,20
2	0	1	69,6	30,3	49,95	50,5	6,4	44,1	0,077	-41,70
2	0	1	63,2	32,8	48	52,7	9,7	43	0,0346	-30,73
2	0	1	61,4	39,7	50,55	51,4	11,7	39,8	0,0326	-34,05
2	0	1	65,2	28,5	46,85	53	8,2	44,8	0,028	-39,19
2	0	1	73	29,0	51	49,6	4,9	44,6	0,0343	-47,69

2	0	1	63,6	34,3	48,95	52	9,7	42,3	0,0323	-36,49
2	0	1	62,1	30,8	46,45	58,8	9,9	43,9	0,038	-36,09
2	0	1	61,1	31,6	46,35	54,1	10,5	43,5	0,0396	-32,72
3	5	0	67,6	47,9	57,75	45,4	10	35,4	0,043	-36,87
3	5	0	76,2	43,8	60	42,9	5,3	37,6	0,041	-50,64
3	5	0	70,1	31,5	50,8	49,9	6,3	43,6	0,033	-41,44
3	5	0	76	39,1	57,55	44,9	4,8	40,1	0,0326	-49,37
3	5	0	75,4	39,6	57,5	44,9	5,1	39,8	0,042	-50,36
3	5	0	73,4	43,3	58,35	44,3	6,4	37,9	0,0423	-44,64
3	5	0	75,7	39,7	57,7	44,7	5	39,8	0,036	-47,51
3	5	0	66,2	41,6	53,9	48,3	9,5	38,8	0,0356	-37,42
3	5	0	78,2	36,0	57,1	45,3	3,7	41,6	0,0363	-54,98
3	5	0	73,5	38,9	56,2	45,9	5,8	40,2	0,0356	-47,29
3	5	0	84,7	42,2	63,45	40,7	2,3	38,4	0,0343	-58,43
3	5	0	71,3	38,8	55,05	46,9	6,7	40,2	0,042	-43,20
3	5	0	67,6	44,9	56,25	46,4	9,4	37,1	0,042	-36,72
3	5	0	68,2	42,6	55,4	47	8,7	38,3	0,0316	-37,75
3	5	0	77,4	43,5	60,45	42,6	4,8	37,8	0,051	-50,07
3	5	0	72,6	41,2	56,9	45,4	6,4	39	0,0403	-45,40
3	5	0	69,7	47,2	58,45	44,5	8,7	35,8	0,047	-39,43
3	5	0	71,9	40,5	56,2	46	6,7	39,4	0,0353	-41,95
4	5	1	71,1	38,6	54,85	47,1	6,7	40,3	0,0486	-44,24
4	5	1	70,3	38,7	54,5	47,4	7,1	40,3	0,0426	-28,87
4	5	1	72,1	38,7	55,4	46,6	6,3	40,3	0,0363	-45,67
4	5	1	60,5	43,2	51,85	51,3	12,5	38,8	0,064	-37,20
4	5	1	67,9	28,8	48,35	51,8	7	44,8	0,0396	-39,25
4	5	1	70,1	36,2	53,15	48,3	6,9	41,5	0,0363	-46,10
4	5	1	67,5	33,8	50,65	50,3	7,7	42,6	0,0446	-39,27
4	5	1	65,8	43,0	54,4	48	9,9	38,1	0,0376	-38,98
4	5	1	75,3	36,7	56	46	4,8	41,2	0,0316	-50,99
4	5	1	61	30,1	45,55	48,6	13,7	34,9	0,0393	-30,63
4	5	1	61,7	34,6	48,15	52,9	10,7	42,2	0,043	-32,80
4	5	1	63,1	36,6	49,85	51,5	10,3	41,3	0,036	-30,55
4	5	1	68,1	27,8	47,95	51,9	6,8	45,1	0,0313	-41,67
4	5	1	69,8	33,2	51,5	49,5	6,6	42,8	0,033	-44,74
4	5	1	72,3	32,5	52,4	48,7	5,5	43,2	0,0436	-46,82
4	5	1	68	44,7	56,35	46,3	9,1	37,2	0,0313	-41,63
4	5	1	64,6	42,6	53,6	48,8	10,5	38,3	0,0423	-38,92
4	5	1	66,8	41,9	54,35	47,9	9,2	38,6	0,0396	-39,11
5	10	0	68,6	38,2	53,4	48,3	7,8	40,5	0,0353	-40,62
5	10	0	66,7	47,0	56,85	46,1	10,2	35,9	0,016	-38,68
5	10	0	70,5	45,1	57,8	44,9	8	37	0,0403	-39,10
5	10	0	72,9	39,5	56,2	46	6,1	39,9	0,0466	-45,57
5	10	0	69,7	40,0	54,85	48	8,4	39,6	0,0376	-41,47
5	10	0	73,4	38,2	55,8	46,2	5,7	40,5	0,0353	-45,90
5	10	0	71	41,9	56,45	45,9	7,2	38,6	0,0396	-41,71

5	10	0	72,7	38,2	55,45	46,1	5,6	40,5	0,0363	-46,85
5	10	0	74	38,9	56,45	45,7	5,6	40,2	0,035	-49,16
5	10	0	71	37,8	54,4	47,4	6,7	40,7	0,04	-44,68
5	10	0	74,4	37,7	56,05	46	5,3	40,7	0,0383	-46,97
5	10	0	77,4	51,5	64,45	39,3	5,9	33,4	0,0323	-47,41
5	10	0	69,5	43,2	56,35	46,1	8,1	38	0,0516	-39,48
5	10	0	72,5	42,2	57,35	45,1	6,6	38,5	0,0376	-42,93
5	10	0	70,6	44,3	57,45	45,2	7,8	37,4	0,0443	-41,84
5	10	0	70	43,1	56,55	45,9	7,9	38	0,0416	-41,79
5	10	0	70,3	42,1	56,2	46,1	7,6	38,5	0,0416	-41,26
5	10	0	73,6	41,1	57,35	45,1	6	39,1	0,046	-43,98
6	10	1	72,1	40,4	56,25	46	6,6	39,4	0,0403	-45,15
6	10	1	71,6	42,6	57,1	45,4	7,1	38,3	0,0403	-30,20
6	10	1	69,6	35,8	52,7	48,7	7	41,7	0,044	-42,79
6	10	1	76,4	38,5	57,45	44,9	4,6	40,4	0,04	-55,42
6	10	1	71,5	43,1	57,3	45,2	7,2	38	0,046	-42,96
6	10	1	68,9	42,1	55,5	46,8	8,3	38,5	0,0376	-44,92
6	10	1	75	44,8	59,9	43	5,9	37,1	0,051	-47,76
6	10	1	71,3	43,0	57,15	45,3	7,3	38,1	0,0453	-45,17
6	10	1	67,1	45,9	56,5	46,3	9,8	36,5	0,0356	-41,13
6	10	1	67,8	38,9	53,35	48,5	8,3	40,2	0,033	-38,63
6	10	1	71,6	41,1	56,35	45,9	6,9	39,1	0,04	-43,93
6	10	1	68,5	41,5	55	47,2	8,4	38,8	0,042	-36,46
6	10	1	63,9	43,8	53,85	48,7	11,1	37,6	0,0336	-36,92
6	10	1	72,1	41,0	56,55	45,7	6,6	39,1	0,0376	-47,48
6	10	1	65,1	43,4	54,25	48,2	10,4	37,9	0,0426	-38,34
6	10	1	67	40,7	53,85	48,2	9	39,3	0,0316	-40,27
6	10	1	72,5	43,1	57,8	44,3	6,3	38	0,033	-49,38
6	10	1	72,1	40,8	56,45	45,8	6,6	39,2	0,0446	-45,09
7	20	0	70	38,1	54,05	47,7	7,2	40,6	0,0443	-42,10
7	20	0	74,8	43,0	58,9	43,8	5,8	38,1	0,0393	-49,05
7	20	0	66,5	45,9	56,2	46,6	10,1	36,5	0,0476	-34,47
7	20	0	71,8	45,4	58,6	44,2	7,4	36,8	0,0373	-42,98
7	20	0	69,3	45,2	57,25	45,4	8,6	39,6	0,0383	-41,00
7	20	0	66,2	43,1	54,65	47,8	9,8	38	0,0446	-36,36
7	20	0	70	45,6	57,8	45	8,3	36,7	0,0426	-39,52
7	20	0	71,3	44,2	57,75	44,9	7,5	37,4	0,0396	-42,54
7	20	0	75,8	45,4	60,6	42,4	5,7	36,7	0,037	-49,75
7	20	0	70,8	43,7	57,25	45,3	7,6	37,7	0,0416	-43,10
7	20	0	68,9	42,0	55,45	46,8	8,2	38,6	0,0413	-39,81
7	20	0	71,3	44,4	57,85	44,8	7,5	37,3	0,0416	-41,96
7	20	0	76,5	45,4	60,95	42,2	5,4	36,8	0,0306	-47,03
7	20	0	71,7	45,9	58,8	44,1	7,5	36,5	0,0376	-41,25
7	20	0	71,6	43,0	57,3	45,2	7,1	38,1	0,0293	-43,41
7	20	0	72,4	41,4	56,9	45,5	6,6	38,9	0,0376	-44,88
7	20	0	67,4	48,2	57,8	45,3	10,1	35,3	0,0436	-36,42

7	20	0	65,8	45,9	55,85	47	10,5	36,5	0,035	-33,97
8	20	1	76	28,6	52,3	48,6	3,8	44,8	0,0443	-50,01
8	20	1	77	42,5	59,75	43,2	4,8	38,3	0,0383	-36,76
8	20	1	74,1	47,3	60,7	42,4	6,7	35,8	0,047	-47,90
8	20	1	73,8	40,6	57,2	45,2	5,9	39,3	0,0426	-52,32
8	20	1	73,5	43,0	58,25	44,4	6,3	38,1	0,044	-45,32
8	20	1	72	45,0	58,5	44,3	7,3	37	0,0353	-48,63
8	20	1	71,6	46,2	58,9	44	7,6	36,4	0,0216	-43,66
8	20	1	77,8	40,6	59,2	43,6	4,3	39,3	0,0456	-53,01
8	20	1	75,1	44,4	59,75	43,2	5,8	37,3	0,037	-50,72
8	20	1	69,1	40,5	54,8	47,3	7,9	39,4	0,0436	-40,12
8	20	1	67	37,7	52,35	49,2	8,5	40,7	0,0533	-38,78
8	20	1	73,6	41,2	57,4	45	6	39	0,046	-42,44
8	20	1	76,3	41,5	58,9	43,8	5	38,8	0,0426	-51,33
8	20	1	71,7	43,1	57,4	45,1	7,1	38	0,0436	-46,98
8	20	1	75,7	38,7	57,2	45,1	4,9	40,3	0,0336	-50,72
8	20	1	74,4	40,4	57,4	45	5,6	39,4	0,0363	-49,02
8	20	1	76,9	40,3	58,6	44,1	4,6	39,5	0,0466	-53,35
8	20	1	72,3	42,4	57,35	45,1	6,7	38,4	0,0493	-45,41
9	40	0	60,3	48,0	54,15	49,3	13,9	35,4	0,044	-29,12
9	40	0	66,7	49,8	58,25	45,1	10,8	34,4	0,0416	-37,77
9	40	0	68,3	44,3	56,3	46,3	8,9	37,4	0,0463	-36,85
9	40	0	62	48,2	55,1	48,3	13	35,3	0,042	-31,17
9	40	0	66	46,2	56,1	46,8	10,4	36,4	0,0396	-37,80
9	40	0	67,2	45,3	56,25	46,5	9,6	36,8	0,0416	-37,13
9	40	0	64,1	43,1	53,6	48,9	10,8	38	0,043	-33,63
9	40	0	57,9	54,9	56,4	48,6	17,1	31,5	0,051	-24,96
9	40	0	69,7	46,7	58,2	44,7	8,6	36,1	0,0293	-42,31
9	40	0	70,8	46,3	58,55	44,3	8	36,3	0,0463	-42,46
9	40	0	60,5	50,5	55,5	48,1	14,4	34,1	0,0323	-28,26
9	40	0	60,7	49,0	54,85	48,8	13,9	34,8	0,036	-29,05
9	40	0	61,7	50,9	56,3	47,6	13,8	33,8	0,039	-28,81
9	40	0	63,3	45,6	54,45	48,4	11,7	36,7	0,037	-31,77
9	40	0	61,2	48,8	55	48,5	13,6	34,9	0,0406	-30,18
9	40	0	66	52,0	59	44,7	11,5	33,2	0,042	-35,21
9	40	0	68,7	47,3	58	45	9,2	35,8	0,0373	-38,27
9	40	0	59	47,1	53,05	50,4	14,5	35,9	0,0346	-26,32
10	40	1	80,8	33,0	56,9	45,6	2,7	42,9	0,04	-55,57
10	40	1	72,9	37,3	55,1	46,8	5,8	40,9	0,0386	-32,03
10	40	1	75	36,5	55,75	46,2	4,9	41,3	0,0316	-49,09
10	40	1	73,9	42,4	58,15	44,4	6,1	38,4	0,0353	-52,48
10	40	1	71,8	36,7	54,25	47,4	6,2	41,2	0,04	-43,63
10	40	1	67,1	43,3	55,2	47,2	9,3	37,9	0,0506	-43,04
10	40	1	70,9	42,3	56,6	45,8	7,4	38,4	0,036	-42,80
10	40	1	72,8	40,7	56,75	45,4	6,3	39,3	0,041	-46,94
10	40	1	73,2	44,1	58,65	44,1	6,6	37,5	0,036	-48,30

10	40	1	69,8	42,5	56,15	46,2	7,9	38,3	0,045	-40,82
10	40	1	64	44,0	54	48,6	11,1	37,5	0,0383	-35,39
10	40	1	70,9	41,3	56,1	46,2	7,2	38,9	0,0286	-39,32
10	40	1	71,2	42,1	56,65	45,7	7,2	38,5	0,035	-45,31
10	40	1	73	37,6	55,3	46,6	5,8	40,8	0,0513	-48,46
10	40	1	69,2	41,1	55,15	47	8	39,1	0,0423	-43,00
10	40	1	70,1	39,3	54,7	47,2	7,3	40	0,0386	-43,91
10	40	1	71,7	41,4	56,55	46	7,1	38,9	0,0353	-46,53
10	40	1	71,1	37,5	54,3	47,4	6,6	40,8	0,0336	-43,92
11	60	0	63,3	47,7	55,5	47,7	12,2	35,5	0,0336	-32,32
11	60	0	62,7	46,0	54,35	48,6	12,2	36,5	0,0296	-34,38
11	60	0	63,1	54,6	58,85	45,5	13,9	31,7	0,038	-28,53
11	60	0	62,8	48,4	55,6	47,8	12,6	35,2	0,048	-31,97
11	60	0	61,5	46,7	54,1	49,1	13	36,1	0,043	-32,56
11	60	0	61,3	49,8	55,55	48,2	13,8	34,4	0,0473	-29,33
11	60	0	64,2	52,0	58,1	45,8	12,6	33,2	0,0496	-31,35
11	60	0	75,6	50,4	63	40,6	6,5	34,1	0,0513	-46,08
11	60	0	64,4	50,1	57,25	46,3	12,1	34,2	0,0543	-35,21
11	60	0	73,5	47,8	60,65	42,5	7	35,5	0,053	-45,19
11	60	0	70,1	45,2	57,65	45,1	8,2	36,9	0,0486	-40,29
11	60	0	64	51,8	57,9	45,5	12,3	33,3	0,0523	-32,56
11	60	0	68,6	48,6	58,6	44,6	9,5	35,1	0,0593	-37,11
11	60	0	68,3	49,6	58,965	44,4	9,9	34,5	0,052	-36,29
11	60	0	67,7	46,5	57,1	45,8	9,6	36,2	0,0493	-37,96
11	60	0	66,6	45,7	56,15	46,6	10	36,6	0,053	-37,32
11	60	0	64,4	46,7	55,55	47,5	11,4	36,1	0,0683	-33,43
11	60	0	64,5	50,5	57,5	46,1	12,1	34	0,0516	-31,61
12	60	1	68,9	49,8	59,35	44	9,6	34,4	0,049	-41,51
12	60	1	67,5	48,8	58,15	45,1	10,1	34,9	0,0516	-25,42
12	60	1	64,8	46,9	55,85	47,2	11,2	36	0,0526	-37,19
12	60	1	64,6	49,6	57,1	46,4	11,9	34,5	0,053	-42,02
12	60	1	60,5	46,1	53,3	49,8	13,4	36,4	0,055	-30,34
12	60	1	60,6	45,0	52,8	50,1	13,1	37	0,0526	-35,82
12	60	1	66,8	45,0	55,9	46,8	9,8	37	0,048	-38,03
12	60	1	59	43,3	51,15	51,4	13,5	37,9	0,0576	-31,79
12	60	1	64,1	45,9	55	47,9	11,4	36,5	0,0516	-37,67
12	60	1	65,7	46,9	56,3	46,7	10,7	36	0,0576	-35,90
12	60	1	65,1	47,0	56,05	47	11	35,9	0,0523	-36,81
12	60	1	64,9	45,6	55,25	47,6	10,9	36,7	0,0513	-32,42
12	60	1	66,7	46,4	56,55	46,3	10,1	36,3	0,0513	-40,05
12	60	1	68	45,8	56,9	45,9	9,3	36,3	0,05	-42,92
12	60	1	68,6	49,4	59	44,3	9,7	34,6	0,0513	-42,40
12	60	1	62,5	42,0	52,25	50,1	11,5	38,6	0,0536	-35,35
12	60	1	65	47,3	56,15	46,9	11,2	35,8	0,0556	-39,38
12	60	1	63,4	46,1	54,75	48,2	11,8	36,4	0,057	-35,21
13	120	0	54,8	55,8	55,3	50,3	19,3	31	0,0516	-21,22

13	120	0	63,2	52,1	57,65	46,3	13,2	33,1	0,0513	-33,29
13	120	0	60,5	48,9	54,7	48,9	14	34,9	0,0506	-27,26
13	120	0	62,2	54,1	58,15	46,2	14,3	32	0,0526	-29,74
13	120	0	58,5	52,5	55,5	49	16,1	32,9	0,0503	-27,80
13	120	0	59,3	51,5	55,4	48,8	15,4	33,4	0,05	-26,74
13	120	0	65,3	50,1	57,7	45,8	11,6	34,2	0,0526	-33,03
13	120	0	62,4	52,3	57,35	43,8	16,7	27,2	0,0536	-26,96
13	120	0	61,9	54,4	58,15	46,3	14,5	31,8	0,055	-31,28
13	120	0	68,9	51,9	60,4	43,2	10	33,2	0,053	-38,67
13	120	0	62,1	52,4	57,25	46,8	13,9	32,9	0,0556	-29,54
13	120	0	65	50,5	57,75	45,8	11,8	34	0,0553	-33,34
13	120	0	73,5	51,6	62,55	41	7,7	33,4	0,0513	-41,88
13	120	0	63,5	52,5	58	46	13,1	32,9	0,0506	-30,31
13	120	0	54	52,9	53,45	51,6	19	32,6	0,056	-21,59
13	120	0	65,6	50,4	58	45,5	11,5	34,1	0,052	-34,92
13	120	0	65,6	55,3	60,45	43,9	12,6	31,3	0,053	-32,58
13	120	0	63,8	49,1	56,45	47	12,2	34,8	0,053	-31,11
14	120	1	55,7	46,3	51	52,5	16,2	36,3	0,051	-27,17
14	120	1	61,4	50,5	55,95	47,9	13,9	34	0,0586	-18,43
14	120	1	63,5	46,0	54,75	48,2	11,7	36,5	0,052	-35,78
14	120	1	64,3	45,1	54,7	48,1	11,1	37	0,058	-41,55
14	120	1	66	45,8	55,9	46,9	10,3	36,6	0,0563	-36,52
14	120	1	64,3	47,8	56,05	47,1	11,6	35,5	0,061	-40,04
14	120	1	66	44,8	55,4	47,3	10,2	37,1	0,0526	-37,07
14	120	1	68	45,1	56,55	46,1	9,2	37	0,0536	-41,40
14	120	1	55,7	45,3	50,5	52,9	16	36,8	0,052	-28,66
14	120	1	66,7	47,1	56,9	46,3	10,2	35,9	0,054	-37,05
14	120	1	62,7	43,9	53,3	49,3	11,7	37,6	0,0626	-34,09
14	120	1	57,3	45,2	51,25	51,9	15	36,9	0,0576	-24,49
14	120	1	65,9	47,6	56,75	46,3	10,7	35,6	0,0573	-39,28
14	120	1	62,2	43,4	52,8	49,8	11,9	37,9	0,0593	-36,08
14	120	1	65,4	44,3	54,85	47,8	10,4	37,4	0,053	-38,71
14	120	1	59	44,1	51,55	51,3	13,8	37,5	0,0526	-31,67
14	120	1	67	48,0	57,5	45,6	10,2	35,4	0,0523	-41,84
14	120	1	63,1	50,3	56,7	47	12,9	34,1	0,061	-34,84

*Komp.: Verwendeten Kunststoffe (0= Variolink II, 1= Clearfil SA)

*cW.: Kontaktwinkel Wasser

*cD.: Kontaktwinkel Diiodomethan

*cM: Kontaktwinkel Mittelwert

*SFE: Oberflächengrenzspannung

*roughness: Rauheit

*SC: Spreitungskoeffizient

11. Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Stawarczyk, meiner Betreuerin, die mir die Durchführung der Doktorarbeit überhaupt erst ermöglicht hat und immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Oft wurden die Abläufe und Zielsetzungen diskutiert sowie besprochen und nicht nur einmal sorgte sie für den nötigen Druck, die Arbeit voranzubringen. Hierfür bedanke ich mich ausdrücklich.

Bedanken möchte ich mich an dieser Stelle auch bei Frau Eichberger, die bei der Durchführung der Versuche und der korrekten Bedienung der verwendeten Geräte immer zu Stelle war und bei Herausforderungen weiterhalf.

Ich möchte mich an dieser Stelle beim Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferklinik der Ludwig-Maximilians-Universität München herzlich bedanken, die es mir ermöglichte, diese Doktorarbeit zu verfassen. Insbesondere gilt der Dank den Klinikdirektoren Prof. Dr. Edelhoff und Prof. Dr. Hickel.

Eine große Hilfe war mir Frau Dr. Plankensteiner bei der Bewältigung der Statistik, die mich in selbige einführte und mir zeigte, dass es nicht ganz so schlimm ist wie gedacht.

Last but not least möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir das Studium der Zahnmedizin überhaupt erst ermöglicht haben. Ohne sie wäre ich niemals an diesem Punkt angelangt. Auf meinem bisherigen Lebensweg standen sie mir stets ohne Wenn und Aber zur Seite und sind mir immer eine große Stütze

12. Literaturverzeichnis

1. Ilie N, Hickel R, Valceanu AS, Huth KC: **Fracture toughness of dental restorative materials.** *Clinical Oral Investigations* 2012, **16**(2):489-498.
2. Reinhardt KJ, Vahl J: **Restmonomergehalt und Wasseraufnahme UV-polymerisierbarer Adhäsive und Füllungskunststoffe.** *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 1980, **35**:564-570.
3. Spahl W, Budzikiewicz H, Geurtsen W: **Eine Untersuchung zum Restmonomer- und Additivgehalt verschiedener lichthärtender Hybridkomposite.** *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 1991, **46**:471-475.
4. Rathbun MA, Craig RG, Hanks CT, Filisko FE: **Cytotoxicity of a BIS-GMA dental composite before and after leaching in organic solvents.** *Journal of Biomedical Materials Research* 1991, **25**(443-457).
5. Helkimo E, Carlsson G, Helkimo M: **Bite force and state of dentition.** *Acta Odontologica Scandinavica* 1977, **35**(6):297-498.
6. Schroder J, Wassmann H: **Polymethylmethacrylate (PMMA) in anterior cervical spine surgery-current situation in Germany.** *Zentralblatt für Neurochirurgie* 2001, **62**:33-36.
7. Mahieux C, Reifsnider KL: **Property modeling across transition temperatures in polymers: application to thermoplastic systems.** *Journal of Materials Science* 2002, **37**(911-922).
8. Kurtz SM, Devine JN: **PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants.** *Biomaterials* 2007, **28**:4845-4869.
9. Stawarczyke B, Beuer F, Wimmer T, Jahn D, Sener B, Roos M, Schmidlin P: **Polyetheretherketone—a suitable material for fixed dental prostheses?** *Journal of Biomedical Materials Research* 2013, **101**:1209-1216.
10. Katzer A, Marquardt H, Westendorf J, Wenig JV, von Foerster G: **Polyetheretherketone—cytotoxicity and mutagenicity in vitro.** *Biomaterials* 2002, **23**(8):1749-1759.
11. Morrison C, Macnair R, MacDonald C, Wykam A, Goldie I, Grant MH: **In vitro biocompatibility testing of polymers for orthopaedic implants using cultured fibroblasts and osteoblasts.** *Biomaterials* 1995, **16**(4):287-292.
12. Wenz LM, Merritt K, Brown SA, Moet A, Steffee AD: **In vitro biocompatibility of polyetheretherketone and polysulfone composites.** *Journal of Biomedical Materials Research* 1990, **24**(2):207-215.
13. Petillo O, Peluso G, Ambrosio L, Nicolais L, Kao WJ, Anderson JM: **In vivo induction of macrophage Ia antigen (MHC class II) expression by biomedical polymers in the cage implant system.** *Journal of Biomedical Materials Research* 1994, **28**(5):635-646.

14. Jockish KA, Brown SA, Bauer TW, Merritt K: **Biological response to chopped-carbon-fiber-reinforced peek.** *Journal of Biomedical Materials Research* 1992, **26**(2):133-146.
15. Toth JM, Wang M, Estes BT, Scifert JL, Seim IHB, Turner AS: **Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applications.** *Biomaterials* 2006, **27**(3):324-334.
16. Glassman AH, Crowninshield RD, Schenck R, Herberts P: **A low stiffness composite biologically fixed prosthesis.** *Clinical Orthopaedics and Related Research* 2001(393):128-136.
17. Brantigan JW, Steffee AD, Lewis ML, Quinn LM, Persenaire JM: **Lumbar interbody fusion using the Brantigan I/F cage for posterior lumbar interbody fusion and the variable pedicle screw placement system: two-year results from a Food and Drug Administration investigational device exemption clinical trial.** *The Spine Journal* 2000, **25**(11):1437-1446.
18. Stawarczyk B, Keul C, Beuer F, Roos M, P.R. S: **Tensile bond strength of veneering resins to PEEK: impact of different adhesives.** *Dental materials Journal* 2013, **32**:441-448.
19. Schwitalla A, Spintig T, Kallage I, Müller W: **Pressure behavior of different PEEK materials for dental implants.** *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2015, **54**:295-304.
20. Stawarczyk B, Eichberger M, Uhrenbacher J, Wimmer T, Edelhoff D, Schmidlin P: **Three-unit reinforced polyetheretherketone composite FDPs: influence of fabrication method on load-bearing capacity and failure types.** *Dental Materials* 2015, **34**:7-12.
21. Stawarczyk B, Thrun H, Eichberger M, Roos M, Edelhoff D, Schweiger J, Schmidlin P: **Effect of different surface pretreatments and adhesives on the load-bearing capacity of veneered 3-unit PEEK FDPs.** *Journal of Prosthodontic Dentistry* 2015, **114**:666-673.
22. Zoidis P, Papathanasiou I, Polyzois G: **The use of a modified poly-ether-ether-ketone (PEEK) as an alternative framework material for removable dental prostheses. A clinical report.** *Journal of Prosthodontics* 2016, **25**:580-584.
23. Zoidis P, Papathanasiou I: **Modified PEEK resin-bonded fixed dental prosthesis as an interim restoration after implant placement.** *Journal of Prosthodontic Dentistry* 2017, **116**:637-641.
24. Keul C, Liebermann A, Schmidlin PR, Roos M, Sener B, Stawarczyk B: **Influence of PEEK surface modification on their properties and bond strenght to veneering resin composites.** *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2014, **16**:283-292.
25. Stawarczyk B, Keul C, Beuer F, Roos M, Schmidlin P: **Tensile bond strength of veneering resins to PEEK: impact of different adhesives.** *Dental Materials Journal* 2013, **32**:441-448.
26. Uhrenbacher J, Schmidlin P, Keul C, Eichberger M, Roos M, Gernet W, Stawarczyk B: **The effect of surface modification on the retention strength of polyetheretherketone crowns adhesively bonded to dentin abutments.** *Journal of Prosthodontic Dentistry* 2014, **112**(6):1489-1497.

27. Stawarczyk B, Bähr N, Beuer F, Wimmer T, Eichberger M, Gernet W, Jahn D, Schmidlin P: **Influence of plasma pretreatment on shear bond strength of self-adhesive resin cements to polyetheretherketone.** *Clinical Oral Investigations* 2014, **18**:163-170.
28. Stawarczyk B, Jordan P, Schmidlin PR, Roos M, Eichberger M, Gernet W, Keul C: **PEEK surface treatment effects on tensile bond strength to veneering resins.** *Journal of Prosthetic Dentistry* 2014, **112**(5):1278-1288.
29. Wagner: **Einsatz von PEEK-Classix als Basismaterial für die Herstellung CAD/CAM-gefertigter Provisorien: eine werkstoffkundliche Studie.** *Universitätsmedizin Berlin* 2012.
30. Chu XX, Wu ZX, Huang RJ, Zhou Y, Li LF: **Mechanical and thermal expansion properties of glass fibers reinforced PEEK composites at cryogenic temperatures.** *Cryogenics* 2010, **50**:84-88.
31. Kern M, F. L.: **Influence of surface conditioning on bonding to polyetheretherketon (PEEK).** *Dental Materials Journal* 2012, **28**:1280-1273.
32. Schmidlin PR, Stawarczyk B, Wieland M, Attin T, Hämmerle CH, Fischer J: **Effect of different surface pre-treatments and luting materials on shear bond strength to PEEK.** *Dental Materials* 2010, **26**:553-559.
33. Hallmann L, Mehl A, Sereno N, Hämmerle CHF: **The improvement of adhesive properties of PEEK through different pre-treatments.** *Applied Surface Science* 2012, **258**:7213-7218.
34. Jordan P: **Verblenden von Polyetheretherketone. Einfluss der Vorbehandlung und konditionierung auf die Zugverbundfestigkeit.** *Ludwig-Maximilians-Universität zu München* 2018.
35. Ourahmoune R, Salvia M, Mathia T, Mesrati N: **Surface morphology and wettability of sandblasted PEEK and its composites.** *Scanning* 2014, **36**(1):54-75.
36. Rosentritt M, Preis M, Behr M, Sereno N, Kolbeck C: **Shear bond strength between veneering composite and PEEK after different surface modifications.** *Clinical Oral Investigations* 2015, **19**(3):739-744.
37. Silthampitag P, Chaijareenont P, Tattakorn K, Banjongprasert C, Takahashi H, Arksornnukit M: **Effect of surface pretreatments on resin composite bonding to PEEK.** *Dental Materials Journal* 2016, **35**(4):668-674.
38. Ha SW, Hauert R, Ernst KH, Wintermantel E: **Surface analysis of chemically-etched and plasma-treated polyetheretherketone (PEEK) for biomedical applications.** *Surface and Coatings Technology* 1997, **96**:293-299.
39. Stawarczyk B, Beuer F, Wimmer T, Jahn D, Sener B, Roos M, Schmidlin PR: **Polyetheretherketone—a suitable material for fixed dental prostheses?** *Journal of Biomedical Materials Research* 2013, **101**(7):1209-1216.
40. Sproesser O, Schmidlin P, Uhrenbacher J, Roos M, Gernet W, Stawarczyk B: **Work of adhesion between resin composite cements and PEEK as a function of etching duration**

- with sulfuric acid and its correlation with bond strength values.** *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2014, **54**:184-190.
41. May R: **Polyetheretherketones.** *Encyclopedia of polymer science and engineering* 1988:313-320.
 42. Williams DF, McNamara A, Turner RM: **Potential of polyetheretherketone (PEEK) and carbon-fibre-reinforced PEEK in medical applications.** *Journal of Materials Science Letters* 1987, **6**:188.
 43. Rigby RB: **Engineering thermoplastics: properties and applications.** *Marcel Dekkar, Inc* 1985:299-314.
 44. Brown SA, Hastings RS, Mason JJ, Moet A: **Characterization of short-fibre reinforced thermoplastics for fracture fixation devices.** *Biomaterials* 1990, **11**(8):541-547.
 45. Kurtz SM, Devine JN: **PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants.** *Biomaterials* 2007, **28**(32):4845-4869.
 46. Lioa K: **Performance characterization and modeling of a composite hip prosthesis.** *Experimental Techniques* 1994:33-38.
 47. Noist O, Schneider Y, Marchand-Brynaert J: **Adhesion and growth of CaCo₂ cells on surface-modified PEEK substrata.** *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* 2000, **11**(767-86).
 48. Zeus Industrial Products I: **Focus on: PEEK Technical Whitepaper.** 2005.
 49. Ha SW, Kirch M, Birchler F, Eckert K, Mayer J, Wintermantel E, Sittig C, Pfund-Klingenfuss I, Textor M, Spencer N *et al*: **Surface activation of polyetheretherketone (PEEK) and formation of calcium phosphate coatings by precipitation.** *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 1997, **8**(11):683-690.
 50. Ueda M, Sato M: **Synthesis of aromatic poly (ether ketones).** *Macromolecules* 1987, **20**(2675-2678).
 51. Ueda M, Oda M: **Synthesis of aromatic poly (ether ketone) s in phosphorus pentoxide/methanesulfonic acid.** *Polymer Journal* 1989, **21**(9):673-679.
 52. Kemmish DJ: **United States Patent No. 6,909,015.** 2003.
 53. Wintermantel E, Ha SW: **Medizintechnik-Life Science Engineering.** *Springer-Verlag* 2009, **ISBN 978-3-540-93935-1.**
 54. Kemmish D: **Update on the technology and applications of polyaryether ketones.** *Smithers Rapra Technology, ISBN 978-1-84735-408-2* 2010.
 55. Attwood TA, Dawson PC, Freeman JL, Hog LR, Rose JB, Staniland PA: **Synthesis and properties of polyaryletherketones.** *Polymer* 1981(22):1096.
 56. Jordan P: **Verblendung von Polyetheretherketon. Einfluss der Vorbehandlung und Konditionierung auf die Zugfestigkeit.** 2018:7.

57. Dawson PC, Blundell DJ: **X-Ray data for poly(aryl-ether-ketones)**. *Polymer* 1980, **21**(5):577-578.
58. Kumar S, Anderson DP: **Crystallization and morphology of poly (aryl-ether-ether-ketone)**. *Polymer* 1986, **27**:329.
59. Blundell DJ, Osborn BN: **The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone)**. *Polymer* 1983, **24**:953.
60. Olley RH, Bassett DC: **Permanganic etching of PEEK**. *Polymer* 1986, **27**:344-348.
61. Cebe P, Hong SD: **Crystallization behaviour of poly (ether-ether-ketone)**. *Polymer* 1986, **27**(8):1183-1192.
62. Winkler R, Wielage B: **Oberflächenfunktionalisierung von Hochleistungspolymeren**. *Technische Universität Chemnitz* 2013, **Chemnitz**.
63. Ballara A, Trotignon JP, Verdu J: **Skin-core structure of polyetheretherketone injection-moulded parts from DSC measurments**. *Journal of Materials Science* 1986, **5**(7):706-708.
64. Mijovic J, Gsell TC: **Calorimetric study of polyetheretherketone (PEEK) and its carbon fiber composite**. *SAMPE quarterly* 1990, **21**(2):42-46.
65. Mehmet-Alkan AA, Hay JN: **The crystallinity of poly (ether ether ketone)**. *Polymer* 1992, **33**(16):3527-3530.
66. Cebe P, Chung SY, Hong SD: **Effect of thermal history on mechanical properties of polyetheretherketone below the glass transition temperature**. *Journal of Applied Polymer Science* 1987, **33**:487-503.
67. Mehmet-Alkan AA, Hay JN: **The crystallinity of PEEK composites**. *Polymer* 1993, **34**(16):3529-3531.
68. Kong Y, Hay JN: **The measurement of the crystallinity of polymers by DSC**. *Polymer* 2002, **43**:3871-3878.
69. Cheng SZD, My C, Wunderlich B: **Glass transition and melting behavior of poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene) (PEEK)**. *Macromolecules* 1986, **19**:1868-1876.
70. Hamdan S, Swallowe GM: **The strain-rate and temperature dependence of the mechanical properties of polyetherketone and polyetheretherketone**. *Journal of materials science* 1996, **31**:1415-1423.
71. Cady CM, Blumenthal WR, Gray III GT, Idar DJ: **Determining the constitutive response of polymeric materials as a function of temperature and strain rate**. *Journal de Physique IV* 2003, **110**:27-32.
72. Rae PJ, Brown EA, Orlor EB: **The mechanical properties of poly (ether-ether-ketone)(PEEK) with emphasis on the large compressive strain response**. *Polymer* 2007, **48**:598-615.
73. **Zeus Industrial Products, Inc. Focus on: PEEK, Technical Whitepaper**. 2005.

74. Janda R: **Kunststoffverbundsysteme -Grundlagen, Anwendung, Verarbeitung, Prüfung.** *Weiheim VCH Verlagsgesellschaft* 1990, **XII**:319.
75. Zhang J, Chang L, Deng S, Ye L, Zhong Z: **Some insights into effects of nanoparticles on sliding wear performance of epoxy nanocomposites.** *Wear* 2013, **304**(1-2):138-143.
76. Gao C, Guo G, Zhaao F, Wang T, Jim B, Wetzal B, Zhang G, Wang Q: **Tribological behaviors of epoxy composites under water lubrication conditions.** *Tribology International* 2016, **95**:333-341.
77. Schwitalla AD, Spintig T, Kallage I, Müller WD: **Flexural behavior of PEEK materials for dental application.** *Dental Materials and Biomaterial Research* 2015, **31**:1377-1384.
78. Kurdi A, Wang H, Chang L: **Effect of nano-sized TiO₂ addition on tribological behaviour of poly ether ether ketone composite.** *Tribology International* 2018, **117**:225-235.
79. Kallage I: **Bewertung des Belastungs- und Verformungsverhaltens ausgewählter PEEK-Compounds für zahnärztliche Anwendung.** 2015:24-26.
80. **Quadrant Engineering Plastics Products. Technische Kunststoffe - Produktleitfaden für Konstruktionsingenieure.** 2011.
81. Stober EJ, Seferies JC, Keenan JD: **Characterization and exposure of polyetheretherketone (PEEK) to fluid environments.** *Polymer* 1984, **25**:1845-1852.
82. Searle OB, Pfeiffer RH: **Victrex® poly (ethersulfone)(PES) and Victrex® poly (etheretherketone)(PEEK).** *Polymer Engineering & Science* 1985, **25**(8):474-476.
83. Liebermann A, Wimmer T, Schmidlin PR, Scherer H, Löffler P, Roos M, Stawarczyk B: **Physicomechanical characterization of polyetheretherketone and current esthetic dental CAD/CAM polymers after aging in different storage media.** *Journal of Prosthodontic Dentistry* 2016, **115**(3):321-328 e322.
84. Boinard E, Pethrick RA, McFarlane CJ: **The influence of thermal history on the dynamic mechanical and dielectric studies of polyetheretherketone exposed to water and brine.** *Polymer* 2000, **41**:1063-1076.
85. Zhang G, Latour R, Kennedy JM, Del Schutte H, Friedman RJ: **Long-term compressive property durability of carbon fibre-reinforced polyetheretherketone composite in physiological saline.** *Biomaterials* 1996, **17**(8):781-789.
86. Sasuga T, Hagiwara M: **Radiation deterioration of several aromatic polymers under oxidative conditions.** *Polymer* 1987, **28**(11):1915-1921.
87. Jahan M, Wang C, Schwartz G, Davidson J: **Combined chemical and mechanical effects on free radicals in UHMWPE joints during implantation.** *Journal of Biomedical Materials Research* 1991, **25**(8):1005-1017.
88. Li H, Fouracre R, Given M, Banford H, Wysocki S, Karolczak S: **The effects on polyetheretherketone and polyethersulfone of electron and/spl gamma/irradiation.** *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 1999, **6**(3):295-303.

89. Karger-Kocis J, Friedrich K: **Temperature and strain-rate effects on the fracture toughness of poly (ether ether ketone) and its short glass-fibre reinforced composite.** *Polymer* 1986, **27**:1753-1760.
90. Chivers RA, Moore DR: **The effect of molecular weight and crystallinity on the mechanical properties of injection moulded poly (aryl-ether-ether-ketone) resin.** *Polymer* 1994, **35**(1):110-116.
91. Hunter A, Archer C, Walker P, Blunn G: **Attachment and proliferation of osteoblasts and fibroblasts on biomaterials for orthopaedic use.** *Biomaterials* 1995, **16**(4):287-295.
92. Scotchford C, Garle M, Batchelor J, Bradley J, Grant D: **Use of a novel carbon fibre composite material for the femoral stem component of a THR system: in vitro biological assessment.** *Biomaterials* 2003, **24**(26):4871-4879.
93. Tan KH, Chua CK, Leong KF, Cheah CM, Cheang P, Abu Bakar MS, Cha SW: **Scaffold development using selective laser sintering of polyetheretherketone–hydroxyapatite biocomposite blends.** *Biomaterials* 2003, **24**(18):3115-3123.
94. Thyssen JP: **Nickel and cobalt allergy before and after nickel regulation–evaluation of a public health intervention.** *Contact Dermatitis* 2011, **65**:1-68.
95. Stawarczyk B, Ender A, Trottmann A, Özcan M, Fischer J, Hämmerle CH: **Load-bearing capacity of CAD/CAM milled polymeric three-unit fixed dental prostheses: effect of aging regimens.** *Clinical Oral Investigations* 2012, **16**:1669-1677.
96. Pham VT: **Pekkton® - A new high-performance polymer.** *Dental Technologies, US Edition* 2014, **1909**:28-32.
97. Holzer N, Roggendorf H, Faber F: **Examinations with PEEK-polymer as a telescopic-crown materia.** *Dental Materials Journal* 2014, **30**(Supplement 1):e52-e53.
98. Santing HJ, Meijer HJ, Raghoobar GM, Özcan M: **Fracture Strength and Failure Mode of Maxillary Implant-Supported Provisional Single Crowns: A Comparison of Composite Resin Crowns Fabricated Directly Over PEEK Abutments and Solid Titanium Abutments.** *Clinical Implant Dentistry and Related Research* 2012, **14**:882-889.
99. Blankenstein F: **Alternative Prothesenbasiskunststoffe für Allergiker, Phobiker, Ästheten und Mikrostomiepatienten.** *Zahntechnik MAgazin* 2012, **16**:180-187.
100. Tannous F, Steiner M, Shahin R, Kern M: **Retentive forces and fatigue resistance of thermoplastic resin clasps.** *Dental Materials Journal* 2012, **28**:273-278.
101. Taufall S, Eichberger M, Schmidlin P, Stawarczyk B: **Fracture load and failure types of different veneered polyetheretherketone fixed dental prostheses.** *Clinical Oral Investigations* 2016, **20**(9):2493-2500.
102. Schindel Bidinelli E, Gutherz W: **Konstruktives Kleben.** *Verlagsgesellschaft, Weinheim* 1988.

103. Gleich H: **Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie.** *Universität Duisburg-Essen* 2004.
104. Derjaguin B: **Untersuchung über die Reibung und Adhäsion, IV.** *Kolloid-Zeitschrift* 1934, **69(2):**155-164.
105. Tanner LH: **The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces.** *Applied Physics* 1979, **12(9)**.
106. Bischoff S, Possart W: **Adhäsion. Theoretische und experimentelle Grundlagen.** *Akademie-Verlag, Berlin* 1983.
107. Bischof C, Bauer A, Kapelle R, Schulze R: **Chemische und Physikalische Einflussfaktoren auf die Haftung bei Metall-Polymer-Verbund, Tagungsband "Haftung als Basis für Stoffverbund und Verbundwerkstoff, Hrsg. W. Brockmann.** *DGM Verlag, Oberursel* 1987 1987.
108. Bischof C, Bauer A, Kapelle R, Possart W: **The effect of pretreatment of the metal surface on the bonding strength of a composite of strip steel, primer and PVC.** *International Journal of Adhesion and Adhesives* 1985, **5(2):**97-102.
109. Zangwill A: **Physics at Surfaces.** *Cambridge University Press* 978-0-521-34752-5 (ISBN) 1988.
110. Bischof C, Bauer A: **Neue theoretische und experimentelle Ergebnisse über Wechselwirkungen an der Phasengrenze Metall-Polymer.** *Plaste und Kautschuk* 1987, **34(3):**111-116.
111. Habenicht G: **Kleben.** *Springer-Verlag München* 1986:203.
112. Brockmann W: **Reaktivität und Morphologie von Metalloberflächen als Basis für ein Modell der Adhäsion.** *Farbe und Lack* 1980, **86(9):**420-425.
113. Walter AH: **Die Grundlagen der Adhäsionstheorien.** *ADHÄSION 12* 1986:542-548.
114. Dyckerhoff GA, Sell PJ: **Über den Einfluss der Grenzflächenspannung auf die Haftfestigkeit.** *Die Angewante Makromolekulare Chemie* 1972, **21:**169_185.
115. Potente H, Krüger R: **Bedeutung polarer und dispersiver Oberflächenspannungsanteile von Plastomeren und Beschichtungsstoffen für die Haftfestigkeit von Verbundsystemen.** *Farbe und Lack* 1978, **84(2):**72-75.
116. Bischof C, Bauer A: **Bedeutung der Oberflächen für das Kleben in Dechema Monographien.** *Vorträge der Fachtagung "FSK" 1986 in Frankfurt/Main, Herausgeber: W Brockmann und R Henkhaus* 1987, **108:**303-321.
117. Beenken H, Zastera A: **Beschreibung der Fügeflächen.** *Handbuch der Fertigungstechnologie-Kleben, C Hanser-Verlag München* 1992:177.

118. Heimer S, Schmidlin PR, Stawarczyk B: **Effect of different cleaning methods of polyetheretherketone on surface roughness and surface free energy properties.** *Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials* 2016, **14**(3):e248-e225.
119. Kern M: **Bonding to oxide ceramics—laboratory testing versus clinical outcome.** *Dental Materials* 2015, **31**(1):492-501.
120. Marshall SJ, Bayne SC, Baier R, Tomsia AP, Marshall GW: **A review od adhesion science.** *Dental Materials* 2010, **26**:e(11-16).
121. Venturini AB, Prochnow C, Rambo D, Gundel A, Valandro LF: **Effect of hydrofluoric acid concentration on resin adhesion to a feldspathic ceramic.** *Journal of Adhesive Dentistry* 2015, **17**(4):313-320.
122. Mohamed FF, Finkelman M, Zandparsa R, Hirayama H, Kugel G: **Effects of surface treatments and cement types on the bond strength of porcelain-to-porcelain repair.** *Journal of Prosthodontics* 2014, **23**(8):618-625.
123. Zhou L, Qian Y, Zhu Y, Liu H, Gan K, Guo J: **The effect of different surface treatments on the bond strength of PEEK composite materials.** *Dental Materials* 2014, **20**(8):209-215.
124. Ouyang L, Zhao Y, Jin G, Lu T, Li J, Qian Y, Ning C, Zhang X, Chu P, Liu X: **Influence of sulfur content on bone formation and antibacterial ability of sulfonated PEEK.** *Biomaterials* 2014(83):115-126.
125. Sproesser O, Schmidlin P, Uhrenbacher J, Roos M, Gernet W, Stawarczyk B: **Effect of sulfuric acid etching of polyetheretherketone on the shear bond strength to resin cements.** *The Journal of Adhesive Dentistry* 2014, **16**(5):465-472.
126. Lv C, Heiter J, Haljasorg T, Leito I: **Covalent attachment of polymeric monolith to polyether ether ketone (PEEK) tubing.** *Analytica chimica acta* 2016(932):114-123.
127. Boxus HC, Poleunis C, Ro DA, Adriaensen Y, Bertrand P, Brynaert MJ: **Surface functionalization of PEEK films studied by time-of-flight secondary ion mass spectrometry and x-ray photoelectron spectroscopy.** *Surface and Interface Analysis* 1999, **27**:142-152.
128. Weiss C, Muenstedt H: **Surface modification of polyether ether ketone (peek) films for flexible printed circuit boards.** *The Journal of Adhesion* 2002, **78**:507-519.
129. Stawarczyk B, Basler T, Ender A, Roos M, Ozcan M, Hämmerle CH: **Effect of surface conditioning with airborne-particle abrasion on the tensile strength of polymeric CAD/CAM crowns luted with self-adhesive and conventional resin cements.** *Journal of Prosthodontic Dentistry* 2012, **107**(2):94-101.
130. Hjerpe J, Närhi T, Vallittu P, Lassila L: **Surface roughness and the flexural and bend strength of zirconia after different surface treatments.** *The Journal of prosthetic dentistry* 2016, **116**(4):577-583.
131. **3M ESPE Technische Produktprofil Rocatec.** 2017.

132. Hellwig E, Klimek J, Attin T: **Einführung in die Zahnerhaltung: Dt. Zahnärzte-Verlag:**. 2009.
133. Zimmerli B, Strub M, Jeger F, Stadler O, Lussi A: **Composite materials: composition, properties and clinical applications. A literature review.** *Swiss Dental Journal* 2010, **120**(11):972-979.
134. Kappert HF, Blunck U, Eichner K: **Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung: Werkstoffe unter klinischen Aspekten: 51 Tabellen / mit Beitrag von Uwe Blunck.** *Thieme* 2008, **6**:488.
135. Yadav RD, Raisingani D, Jindal D, Mathur R: **A Comparative Analysis of Different Finishing and Polishing Devices on Nanofilled, Microfilled, and Hybrid Composite: A Scanning Electron Microscopy and Profilometric Study.** *International Journal of Clinical Peadiatric Dentistry* 2016, **9**(3):201-208.
136. Silla M: **Verbundfestigkeit zwischen Polyetherketonketon und anderen Kunststoffen in der zahnärztlichen Prothetik.** 2018.
137. Ludwig K: **Werkstoffkunde der Verblendkunststoffe.** *Quintessenz Zachttech* 1997(23):683-692.
138. **ISO. DIN ISO 4049: Zahnheilkunde- Polymerbasierende Restaurationsmaterialien.** 2009.
139. Eichner K, Janda R, Kappert HF: **Verblendkunststoffe.** *Editors: Georg Thieme Verlag* 2005.
140. Weser C: **Die Messung der Grenz- und Oberflächenspannung von Flüssigkeiten eine Gesamtdarstellung für den Praktiker.** *GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium* 1980, **24**:642-648 und 734-742.
141. Gleich H, Hansmann H: **Niederdruck-Plasmabehandlung zur gezielten Modifizierung thermoplastischer Fügeflächen- Teil I: Einfluß der Prozeßparameter und Prozessoptimierung.** *ADHÄSION Heft 1/2* 1991.
142. Kaelble D: **Surface and Interfaces, in: Physical Chemistry of Adhesion, Science Center, North American Rockwell Corp., Thousands Oaks, California, Wiley. Interscience.** *New York* 1970:149-189.
143. Zisman WA: **Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution.** *Advances in Chemistry* 1964, **43**:1-51.
144. Dupré A: **Théorie Mécanique de la Chaleur', Gauthier-Villars, Paris.** 1869:p369.
145. Froberg MG: **Thermodynamik für Metallurgen und Werkstofftechniker.** *VEB-Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig* 1989.
146. Girifalco LA, Good RJ: **A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension.** *Journal of Physical Chemistry* 1957, **7**:904-909.
147. Wu S: **Polar and nonpolar interactions in adhesion.** *Journal of Adhesion* 1973, **5**:39-55.

148. Wu S: **Surface and interfacial tensions of polymer melts. II. Poly (methyl methacrylate), poly (n-butyl methacrylate), and polystyrene.** *The Journal of Physical Chemistry* 1970, **74**(3):632-638.
149. Fowkes FM: **Attractive Forces at Interfaces.** *Industrial and Engineering Chemistry* 1964, **56**:44-52.
150. Owens DK, Wendt RC: **Estimation of the Surface Free Energy of Polymers.** *Journal of Applied Polymer Science* 1969, **13**:1741-1747.
151. Kaelble D: **Dispersion-polar surface tension properties of organic solids.** *J Adhes* 1970, **2**(2):66-81.
152. Shono Y, Terashita M, Shimada J, Kozono Y, Carvalho RM, Russell EM, Pashley DH: **Durability of Resin-Dentin Bonds.** *Journal of Adhesive Dentistry* 1999, **1**:211-218.
153. Sezinando A, Perdigao J, Regalheiro R: **Dentin bond strengths of four adhesion strategies after thermal fatigue and 6-month water storage.** *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* 2012, **24**:345-355.
154. Fukushima T, Inoue Y, Miyazaki K, Itoh T: **Effect of primers containing N-methylolacrylamide or N-methylolmethacrylamide on dentin bond durability of a resin composite after 5 years.** *Journal of Dentistry* 2001, **29**(3):227-234.
155. DeMunck J, Van Meerbeek B, Yoshida Y, Inoue S, Suzuki K, Lambrechts P: **Four-year water degradation of a resin-modified glass-ionomer adhesive bonded to dentin.** *European Journal of Oral Sciences* 2004, **112**(1):73-83.
156. Mair L, Padipatvuthikul P: **Variables related to materials and preparing for bond strength testing irrespective of the test protocol.** *Dental Materials* 2010, **26**(2):17-23.
157. Kitchens M, Owens BM: **Effect of Carbonated Beverages, Coffee, Sports and High Energy Drinks, and Bottled Water on the in vitro Erosion Characteristics of Dental Enamel.** *The Journal of Clinical Pediatric Dentistry* 2007, **21**:999-1007.
158. Stawarczyk B, Egli R, Roos M, Ozcan M, Hammerle CH: **The impact of in vitro aging on the mechanical and optical properties of indirect veneering composite resins.** *Journal of Prosthodontic Dentistry* 2011, **106**:386-398.
159. Stawarczyk B, Sener B, Trottmann A, Roos M, Ozcan M, Hammerle CH: **Discoloration of manually fabricated resins and industrially fabricated CAD/CAM blocks versus glass-ceramic: Effect of storage media, duration, and subsequent polishing.** *Dental Materials Journal* 2012, **31**:377-383.
160. DeMunck J, Van Landuyt K, Peumans M, Poitevin A, Lambrechts P, Braem M, Van Meerbeek B: **A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results.** *Journal of Dental Research* 2005, **84**(2):118-132.
161. Liebermann A, Wimmer T, Schmidlin P, Scherer H, Löffler P, Roos M, Stawarczyk B: **Physicomechanical characterization of polyetheretherketone and current esthetic dental**

- CAD/CAM polymers after aging in different storage media.** *Journal of Prosthodontic Dentistry* 2016, **115**:321-328.e322.
162. Balkenhol M, Mautner MC, Ferger P, Wostmann B: **Mechanical properties of provisional crown and bridge materials: chemical-curing versus dual-curing systems.** *Journal of Dentistry* 2008.
163. Musanje L, Shu M, Darvell B: **Water sorption and mechanical behaviour of cosmetic direct restorative materials in artificial saliva.** *Dental Materials* 2001, **17**:394-401.
164. Pashley DH, Sano H, Ciucchi B, Yoshiyama M, Carvalho RM: **Adhesion testing of dentin bonding agents: a review.** *Dental Materials* 1995, **11**:117-125.
165. Sedev RV, Petrov JG, Neumann AW: **Effect of swelling of a polymer surface on advancing and receding contact angles.** *Journal of Colloid and Interface Science* 1996, **180**:36-42.
166. Baracco B, Fuentes M, Garrido M, Gonzales-Lopez S, Ceballos L: **Effect of thermal aging on the tensile bond strength at reduced areas of seven current adhesives.** *Odontology* 2013, **101**(2):177-185.
167. Eren D, Bektas OO, Siso SH: **Three different adhesive systems; three different bond strength test methods.** *Acta Odontologica Scandinavica* 2013, **71**:978-983.
168. Armstrong S, Geraldeli S, Maia R, Raposo LH, Soares CJ, Yamagawa J: **Adhesion to tooth structure: a critical review of "micro" bond strength test methods.** *Dental Mater J* 2010, **26**:50-62.
169. Placido E, Meira JB, Lima RG, Muench A, DeSouza RM, Ballester RY: **Shear versus micro-shear bond strength test: a finite element stress analysis.** *Dental Materials* 2007, **23**:1086-1092.
170. Sano H, Shono T, Sonoda H, Takatsu T, Ciucchi B, Carvalho R, Pashley DH: **Relationship between surface area for adhesion and tensile bond strength—evaluation of a micro-tensile bond test.** *Dental Materials* 1994, **10**:236-240.
171. Della Bona A, van Noort R: **Shear vs. Tensile Bond Strength of Resin Composite Bonded to Ceramic.** *Journal of Dental Research* 1995, **74**(9):1591-1596.
172. Braga RR, Meira JB, Boaro LC, Xavier TA: **Adhesion to tooth structure: a critical review of "macro" test methods.** *Dental Materials* 2010, **26**:38-49.
173. Scherrer SS, Cesar PF, M.V. S: **Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: a critical literature review.** *Dental Materials* 2010, **26**:78-93.
174. El Zohairy AA, Saber MH, Abdalla AL, Feilzer AJ: **Efficacy of microtensile versus microshear bond testing for evaluation of bond strength of dental adhesive systems to enamel.** *Dental materials* 2010, **26**:848-854.
175. Oilo G: **Bond strength testing--what does it mean?** *International dental journal* 1993, **17**(6):492-498.

176. Van Noort R, Noroozi S, Howard IC, Cardew G: **A critique of bond strength measurements.** *Journal of dentistry* 1989, **17**(2):61-67.
177. Pashley DH, Carvalho RM, Sano H, Nakaijima M, Yoshiyama M, Shono Yea: **The microtensile bond test: A review..** *Journal of Adhesive Dentistry* 1999, **1**(4):299-309.
178. Phrukkanon S, Burrow MF, Tyas MJ: **The influence of cross-sectional shape and surface area on the microtensile bond test.** *Dental Materials* 1998, **14**(3):212-221.
179. Sano H, Ciucchi B, Matthews WG, Pashley DH: **Tensile properties of mineralized and demineralized human and bovine dentin.** *Journal of Dental Research* 1994, **73**(6):1205-1211.
180. Palitsch A, Hannig M, Ferger P, Balkenhol M: **Bonding of acrylic denture teeth to MMA/PMMA and light-curing denture base materials: the role of conditioning liquids.** *Journal of Dentistry* 2012, **20**:210-221.
181. Heintze SD: **Crown pull-off test (crown retention test) to evaluate the bonding effectiveness of luting agents.** *Dental Materials* 2010, **26**:193-206.
182. Kwok DY, Lam CNC, Li A, Leung A, Wu R, Mok E, Neumann AW: **Measuring and interpreting contact angles: a complex issue.** *Colloids and Surfaces* 1998, **142**:219-235.
183. Phoenix RD, Shen C: **Characterization of treated porcelain surfaces via dynamic contact angle analysis.** *International Journal of Prosthodontics* 1995, **8**:187-194.
184. Mack GL, Lee DA: **Surface tensions of molten salts and contact angle measurements of molten salts on solids.** *The Journal of Physical Chemistry* 1936, **40**:169-176.
185. Dumitrascu N, Borcia C: **Determining the contact angle between liquids and cylindrical surfaces.** *Journal of colloid and interface science* 2006, **294**:418-422.
186. Owens DK, Wendt RC: **Estimation of the surface free energy of polymers.** *Journal of Applied Polymer Science* 1969, **13**(13):174-177.
187. Young T: **An essay on the cohesion of fluids.** *Philosophical Transactions of the Roy Society of London* 1805, **95**:65-87.
188. Keul C, Martin A, Wimmer T, Roos M, Gernet W, Stawarczyk B: **Tensile bond strength of PMMA-and composite-based CAD/CAM materials to luting cements after different conditioning methods.** *International Journal of Adhesives and Adhesion* 2013, **46**:122-127.
189. Asmussen E, Attal J-P, Degrange M: **Factors affecting the adherence energy of experimental resin cements bonded to a nickel-chromium alloy.** *Journal of Dental Research* 1995, **74**:715-720.
190. Dos Santos V, Griza S, de Moraes R, Faria-E-Silva A: **Bond strength of self-adhesive resin cements to composite submitted to different surface pretreatments.** *Restorative Dentistry & Endodontics* 2014, **29**:12-16.
191. Asmussen E, Peutzfeldt A, Sahafi A: **Bonding of resin cements to post materials: Influence of surface energy characteristics.** *J Adhes Adhesiv* 2005, **16**:121-128.

192. Schultz J, Tsutsumi K, Donnet JB: **Surface properties of high-energy solids: II. Determination of the nondispersive component of the surface free energy of mica and its energy of adhesion to polar liquids.** *Journal of Colloid and Interface Science* 1977, **59**(2):272-276.
193. Schultz J, Tsutsumi K, Donnet JB: **Surface properties of high-energy solids: II. Determination of the nondispersive component of the surface free energy of mica and its energy of adhesion to polar liquids.** *Journal of Colloid and Interface Science* 1977, **59**(2):277-282.
194. Schulze R, Possart W, Kamusewitz H, Bischof C: **Young's equilibrium contact angle on rough solid surfaces. Part I. An empirical determination.** *Journal of Adhesion Science and Technology* 1989, **3**(1):39-48.
195. Jardel V, Degrange M, Picard B, Derrien G: **Surface energy of etched ceramic.** *International Journal of Prosthodontics* 1999, **12**:415-418.
196. Rulison C: **Optimierung von Beschichtungen in der Automobilindustrie-das Zusammenspiel von Adhäsionsenergie, Grenzflächenspannung und dem Spreitungskoeffizienten.** *KRÜSS Technical Note* 2007, **AN260**:(1-4).
197. Cappelletti G, Ardizzone S, Meroni D, Soliveri G, Geotto M, Biaggi C, Benaglia M, Raimondi I: **Wettability of bare and fluorinated silanes: A combined approach based on surface free energy evaluations and dipole moment calculations.** *Journal of Colloid and Interface Science* 2013, **389**:284-291.
198. Owens DK, Wendt RC: **Estimation of the surface free energy of polymers.** *Journal of Applied Polymer Science* 1969, **13**:1741-1747.
199. Yekta-Fard M, Ponter A: **Factors affecting the wettability of polymer surfaces.** *Journal of Adhesion Science and Technology* 1992, **6**:253-277.
200. Stawarczyk B, Ilie N: **Verblendung und Befestigung von PEEK-basierten - Eine aktuelle Übersicht Restaurationen.** *ZMK* 2014, **30**.
201. Della Bona A, Shen C, Anusavice K: **Work of adhesion of resin on treated lithia disilicate-based ceramic.** *Dental Materials* 2004, **20**(4):338-344.
202. Shu S, Kobayashi H, Okubo M, Sabarudin A, Butsugan M, Umemura T: **Chemical anchoring of lauryl methacrylate-based reversed phase monolith to 1/16 "od polyetheretherketone tubing.** *J Chromatoger A* 2012, **1242**:59-66.
203. Boehm R: **Thermal environment of teeth during open-mouth respiration.** *Journal of Dental Research* 1972, **51**:75-78.
204. Hancox N: **Thermal effects on polymer matrix composites: Part 1. Thermal cycling.** *Materials & Design* 1998, **19**:85-91.
205. Kern M, Wegner S: **Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability.** *Dental materials* 1998, **14**(1):64-71.

206. Blatz M, Sadan A, Martin J, Lang B: **In vitro evaluation of shear bond strengths of resin to densely-sintered high-purity zirconium-oxide ceramic after long-term storage and thermal cycling.** *Journal of Prosthetic Dentistry* 2004, **91**(4):356-362.
207. Wegner S, Gerdes W, Kern M: **Effect of different artificial aging conditions on ceramic-composite bond strength.** *The International Journal of Prosthodontics* 2002, **15**(3):267-272.
208. Bahr N, Keul C, Edelhoff D, Eichberger M, Roos M, Gernet W, Stawarczyk B: **Effect of different adhesives combined with two resin composite cements on shear bond strength to polymeric CAD/CAM materials.** *Dental materials journal* 2013, **32**(3):492-501.
209. Cattani-Lorente M, Dupuis V, Payan J, Moya F, Meyer J: **Effect of water on the physical properties of resin-modified glass ionomer cements.** *Dent Mater* 1999, **15**:71-78.
210. Huang C, Kei L, Wei S, Cheung G, Tay F, Pashley DH: **The influence of hygroscopic expansion of resin-based restorative materials on artificial gap reduction.** *Journal of Adhesive Dentistry* 2002, **4**(61-71).
211. Musanje L, Darvell B: **Aspects of water sorption from the air, water and artificial saliva in resin composite restorative materials.** *Dental Materials* 2003, **19**:414-422.
212. Lussi A: **Verbundqualität von Kompositfüllungen in Abhängigkeit unterschiedlicher Polymerisationslampen.** *Acta medicinae dentium Helvetica* 2000, **5**:9-14.
213. Hitz T, Stawarczyk B, Fischer J, Hammerle C, Sailer I: **Are self-adhesive resin cements a valid alternative to conventional resin cements? A laboratory study of the long-term bond strength.** *Dental Materials* 2012, **28**:1183-1190.