

Aus der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik  
Klinikum der Ludwig-Maximilians-Universität München



*Einfluss des Reinigungsverfahrens auf die Materialeigenschaften von 3D-gedrucktem  
temporärem Zahnersatz*

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

vorgelegt von

Johannes Mayer

aus

Feldkirch

2023

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät  
der Universität München

Erster Gutachter: Prof. Dr. rer. biol. hum. Dipl.-Ing. Bogna  
Stawarczyk, M.Sc.

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. med. dent. Reinhard HICKEL

Dritter Gutachter: Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Uwe Baumert

Weitere Gutachter: Prof. Dr. med. Dr. med. dent. Heinz KNIHA

Mitbetreuung durch den

promovierten Mitarbeiter: Priv.-Doz. Dr. med. dent. Marcel REYBUS

Dekan: Prof. Dr. med. Thomas GUDERMANN

Tag der mündlichen Prüfung: 15.05.2023



## Eidesstattliche Versicherung

Mayer, Johannes

---

Name, Vorname

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

*„Einfluss des Reinigungsverfahrens auf die Materialeigenschaften von 3D-gedrucktem temporärem Zahnersatz“*

selbständig verfasst, mich außer der angegebenen keiner weiteren Hilfsmittel bedient und alle Erkenntnisse, die aus dem Schrifttum ganz oder annähernd übernommen sind, als solche kenntlich gemacht und nach ihrer Herkunft unter Bezeichnung der Fundstelle einzeln nachgewiesen habe.

Ich erkläre des Weiteren, dass die hier vorgelegte Dissertation nicht in gleicher oder in ähnlicher Form bei einer anderen Stelle zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht wurde.

Feldkirch, 04.06.2023

Johannes Mayer

---

Ort, Datum

---

Unterschrift Doktorandin bzw. Doktorand

Eidesstattliche Versicherung

Meinen Eltern

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>1</b>
<b>Einleitung .....</b>	<b>2</b>
<i>Eigenbeitrag der Veröffentlichungen .....</i>	<i>7</i>
Veröffentlichung I .....	7
Veröffentlichung II .....	7
<b>Publikationsliste .....</b>	<b>8</b>
<b>Zusammenfassung der Publikationen .....</b>	<b>9</b>
<b>Diskussion .....</b>	<b>17</b>
<i>Einfluss des Reinigungsverfahrens auf die Konversionsrate und die mechanischen Eigenschaften von 3D-gedrucktem temporärem Zahnersatz .....</i>	<i>17</i>
<i>Einfluss des Reinigungsverfahrens auf den Zwei-Körper-Verschleiß und die Bruchlast von 3D-gedruckten Brücken .....</i>	<i>22</i>
<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>26</b>
<b>Englische Zusammenfassung .....</b>	<b>27</b>
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>28</b>
<b>Danksagung .....</b>	<b>33</b>

## Abkürzungsverzeichnis

<b>CAD</b>	Computer-aided design
<b>CAM</b>	Computer-aided manufacturing
<b>CNC</b>	Computerized numerical control
<b>FPT</b>	Freeprint Temp (Detax)
<b>GCT</b>	Temp PRINT (GC Europe)
<b>NCB</b>	C&B (NextDent)
<b>NMF</b>	C&B Micro Filled Hybrid (NextDent)
<b>PMMA</b>	Polymethylmethacrylat
<b>TEGDMA</b>	Triethylenglycoldimethacrylat
<b>TEL</b>	TelioCAD (Ivoclar)
<b>3DE</b>	3Delta Etemp (DeltaMed)

## Einleitung

Als Charles W. Hull vor über 35 Jahren sein erstes Patent zum 3D-Druck anmeldete, gelang ihm ein Brückenschlag zwischen digitaler und physischer Welt. Seine Erfindung eröffnete die Möglichkeit, Daten über formlose Rohstoffe in physische Objekte zu überführen [1]. Der 3D-Druck hat nachdem 2009 die letzten wichtigen Patente ausgelaufen sind, einen enormen Aufschwung erfahren und den Weg in zahlreiche Branchen, darunter auch die Zahnmedizin, gefunden [2].

Die Geschichte der digitalen Zahnmedizin hat jedoch schon viel früher begonnen. 1985 entwickelte Mörmann zusammen mit dem Elektroingenieur Brandestini das CEREC 1 System und ermöglichte damit erstmals die computerunterstützte Konstruktion (CAD) und Fertigung (CAM) keramischer Restaurationen [3]. Die Herstellung erfolgt dabei subtraktiv indem aus einem vorgefertigten Block das gewünschte Objekt durch CNC-Bearbeitung gefräst wird. Dieses Fertigungsprinzip findet heute sowohl in der Praxis als auch im Labor breite Anwendung [4].

Ein wesentlicher Vorteil der subtraktiven Fertigung ist die Möglichkeit hochfeste Keramiken zu verarbeiten [5]. Zudem setzt die industrielle Herstellung der Rohlinge unter immer gleichbleibenden Bedingungen neue Maßstäbe hinsichtlich der Qualitätssicherung dentaler Werkstoffe. Inhomogenitäten und Porositäten lassen sich so reduzieren [6]. Demgegenüber stehen aber auch Nachteile, allen voran der hohe Materialverlust beim Schleif- bzw. Fräsprozess [7] sowie die unter anderem durch den kleinsten Durchmesser des Fräswerkzeugs determinierte Genauigkeitsgrenze [5].

3D-Drucktechnologien sind in dieser Hinsicht subtraktiven Herstellungsmethoden überlegen; die Realisierung komplexer Geometrien und kleinster Details, zählt neben

dem reduzierten Materialverlust zu den Vorteilen des 3D-Drucks [5]. Der Verzicht auf verschleißanfällige Fräswerkzeuge und die Möglichkeit mehrere Objekte gleichzeitig herzustellen, versprechen darüber hinaus eine höhere Kosteneffizienz [4,5].

Einem breiten Einsatz 3D-gedruckten Zahnersatzes stehen aber noch Hürden entgegen. Insbesondere hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und der klinischen Langzeitstabilität müssen sich die am Markt befindlichen Materialien erst bewähren [8,9]. Daher konzentriert sich die Anwendung des 3D-Drucks zurzeit noch überwiegend auf die Anfertigung von Modellen, Implantatschablonen, individuellen Löffeln und Aufbissbehelfen [10]. Inzwischen finden sich im Sortiment mehrerer Hersteller auch Harze, die die Fertigung von (temporärem) Zahnersatz ermöglichen sollen [11,12].

Bei den zurzeit am Markt befindlichen Materialien zur Herstellung von Zahnersatz handelt es sich vorwiegend um UV-empfindliche Harzgemische, die mittels Licht Schicht für Schicht polymerisiert werden. Auf diesem Herstellungsprinzip beruht neben der Stereolithographie, der ältesten und verbreitetsten Drucktechnologie, auch das Digital Light Processing (DLP) [13]. Im Gegensatz zu subtraktiven Methoden bildet hierbei nicht der Materialrohling, sondern eine Bauplatzform den Ausgangspunkt für den Fertigungsprozess. Die Bauplatzform wird in eine Wanne eingetaucht, in der sich das flüssige Harz befindet. Anschließend setzt eine Lichtquelle die schichtweise Polymerisation des Photopolymers in Gang. Die Stereolithographie nutzt als Lichtquelle einen gebündelten, meist ultravioletten Lichtstrahl, die Belichtung erfolgt dementsprechend kontinuierlich, bis jeder Punkt der Schicht ausgehärtet ist. Beim DLP-Verfahren hingegen kommt ein Projektor zum Einsatz, der eine schichtweise Belichtung ermöglicht. Nach abgeschlossenem Belichtungszyklus, folgt eine vertikale Positionsveränderung der Bauplatzform und ein



neuer Belichtungszyklus beginnt. Dieser Prozess wiederholt sich bis das Objekt fertig ist [8].

Unmittelbar nach dem Druckprozess müssen Objekte aus dem SLA- bzw. DLP-Drucker einer spezifischen Nachbehandlung unterzogen werden. Zentraler Bestandteil der Nachbearbeitung ist die abschließende Lichthärtung [10]. Vor der Lichthärtung erfolgt die Reinigung des Druckobjekts, sie dient dazu, überschüssiges Harz von der Materialoberfläche zu entfernen [14]. Dafür stehen chemische und mechanische Reinigungsmethoden zur Verfügung [14,9]. Bei der mechanischen Reinigung werden die Werkstücke zentrifugiert, durch die entstehende Zentrifugalkraft wird das flüssige Polymer von dem Festkörper getrennt. Bei der chemischen Reinigung wird das Druckobjekt in ein organisches Lösungsmittelbad getaucht [14], die verbreitetste Reinigungslösung ist dabei Isopropanol [11]. Die nachfolgende Lichthärtung verbessert durch Erhöhung der Konversionsrate biologische und mechanische Parameter des Werkstückes [14].

Bei der Betrachtung der derzeitigen Studienlage zum SLA- und DLP-Verfahren in der Zahnmedizin lassen sich zwei Forschungsschwerpunkte identifizieren:

Untersuchungen zur Genauigkeit sowie zu mechanischen Eigenschaften der Druckobjekte [11]. Während die Datenlage zur Genauigkeit vielversprechend ist [15, 16], scheinen gerade Harze, die für die intraorale Anwendung bestimmt sind, unter der Einwirkung von Wasser an Stabilität einzubüßen [9]. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Druckrichtung einen wesentlichen Einfluss sowohl auf das Elastizitätsmodul als auch auf die Druck- und Biegefestigkeit hat [13]. Auch die Arbeitsschritte nach Abschluss des Druckvorgangs haben einen bedeutenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften; so ist die abschließende Lichthärtung

unabdingbare Voraussetzung, um die vom Hersteller angegebenen Festigkeitswerte zu erreichen [15].

Die Datenlage zum Einfluss der Reinigung auf die Materialeigenschaften ist rar, obgleich sichergestellt werden sollte, dass es infolge des Reinigungsvorgangs weder zur Absorption von Lösungsmittel noch zu einer Degradation des Materials kommt [16]. Zum Einfluss von Alkohol auf dentale Kunststoffe ist aus entsprechenden Studien bekannt, dass sowohl die mechanischen Eigenschaften als auch die Oberflächenbeschaffenheit infolge des Kontakts mit dem Lösungsmittel kompromittiert werden [17, 18, 19]. Dies legt den Schluss nah, dass die etablierte Reinigungsmethode mit Isopropanol nicht die eingangs beschriebenen Voraussetzungen an ein Lösungsmittel erfüllt, sondern eine potentiell schädliche Interaktion mit dem Material stattfindet.

Die vorliegende Forschungsarbeit geht der Frage nach, welchen Einfluss unterschiedliche Reinigungsmethoden auf die Eigenschaften von 3D-gedrucktem, temporärem Zahnersatz haben. Das Forschungsvorhaben gliedert sich dabei in zwei Teile, in denen mehrere Harze zur Herstellung von temporärem Zahnersatz untersucht werden. Um vorigen Forschungsergebnissen zum hydrothermischen Einfluss auf 3D-gedruckte Objekte Rechnung zu tragen, sind die Prüfkörper einer künstlichen Alterung unterzogen worden.

Die erste Untersuchung soll mittels Messungen der Konversionsrate, der Rauigkeit und lichtmikroskopischen Aufnahmen die Reinigungsleistung verschiedener Methoden bewerten. Um Aussagen über mögliche negative Auswirkungen der

Reinigung auf mechanische Parameter machen zu können, wird darüber hinaus die Martenshärte und die biaxiale Festigkeit bestimmt. Vor letztgenannter Messung werden die Prüfkörper einer künstlichen Alterung im Temperaturwechselbad unterzogen.

Im zweiten Teil wird die Bruchlast und das Abrasionsverhalten dreigliedriger Brücken in Abhängigkeit von unterschiedlichen Reinigungsmethoden bestimmt. Durch vorausgehende Kausimulation, sollen Rückschlüsse über die klinische Haltbarkeit von 3D-gedrucktem, temporärem Zahnersatz gezogen werden können.

## *Eigenbeitrag der Veröffentlichungen*

### Veröffentlichung I

Die Erstellung des Studiendesigns beider Studienteile erfolgte unter der Leitung von Prof. Dr. Stawarczyk und Priv.-Doz. Dr. Reymus und in Zusammenarbeit mit dem Doktoranden sowie unter Absprache mit Prof. Hickel und Prof. Edelhoff. Im Vorfeld erfolgte selbstständig eine eingehende Literaturrecherche.

Nach Konstruktion der Prüfkörper durch Priv.-Doz. Dr. Reymus ist die Herstellung der Prüfkörper sowie die Durchführung sämtlicher Messreihen durch den Doktoranden vorgenommen worden. Die Einweisung in die Gerätschaften erfolgte durch ZTM Marlis Eichberger, die Betreuung bei der Durchführung der Raman-Spektroskopie durch Dr. Mayinger. Die statistische Auswertung ist gemeinsam von Prof. Stawarczyk und dem Doktoranden durchgeführt worden. Das Manuskript ist vom Doktoranden unter Mitwirkung der genannten Autoren verfasst worden, wobei die Erstkorrektur durch Prof. Stawarczyk und Priv.-Doz. Dr. Reymus vorgenommen worden ist.

### Veröffentlichung II

Das Vorgehen bei der Erstellung des Studiendesigns als auch bei der Durchführung der Messreihen war analog zur ersten Veröffentlichung. Auch bei der statistischen Auswertung und bei der Verfassung des Manuskripts unterschied sich das Vorgehen nicht von dem Prozedere bei der ersten Veröffentlichung.

Die Ausarbeitung der Mess- und Auswertungsmethode zur Bestimmung des Abrasionsverhaltens erfolgte durch Herrn Voigt, B.Sc..

## Publikationsliste

**Mayer J**, Reymus M, Wiedenmann F, Edelhoff D, Hickel R, Stawarczyk B.

Temporary 3D printed fixed dental prosthesis materials: Impact of post printing cleaning methods on degree of conversion as well as surface and mechanical properties. *Int J Prosthodont* 2021;34:784–95 (doi: 10.11607/ijp.7048) IF 2020: 1.681

**Mayer J**, Stawarczyk B, Vogt K, Hickel R, Edelhoff D, Reymus M. Influence of cleaning methods after 3D printing on two-body wear and fracture load of resin-based temporary crown and bridge material. *Clin Oral Investig* 2021;25:5987-96 (doi: 10.1007/s00784-021-03905-9) IF 2020: 3.573

## Zusammenfassung der Publikationen

Im nachfolgenden Abschnitt werden zwei Originalarbeiten in Deutsch bzw. Englisch vorgestellt und zusammengefasst.

**Mayer J**, Reymus M, Wiedenmann F, Edelhoff D, Hickel R, Stawarczyk B.

Temporary 3D printed fixed dental prosthesis materials: Impact of post printing cleaning methods on degree of conversion as well as surface and mechanical properties. Int J Prosthodont 2021;34:784–95 (doi: 10.11607/ijp.7048) IF 2020: 1.681

### Zusammenfassung

Mit dem Ziel, den Einfluss der Reinigungsmethode auf die Materialeigenschaften von 3D-gedrucktem, temporärem Zahnersatz zu bestimmen, wurde neben der Konversionsrate, die Oberflächenrauigkeit, die Martensparameter und die biaxiale Festigkeit bestimmt.

Insgesamt wurden fünf unterschiedliche Materialien (3Delta Etemp, DeltaMed; Freeprint Temp, Detax; Temp PRINT, GC Europe; C&B und C&B MFH, NextDent) untersucht. Pro Material wurden 180 Prüfkörper additiv gefertigt (D20II, RapidShape) und im Anschluss sechs unterschiedlichen Reinigungsverfahren unterzogen (n=30). Entweder wurden die Prüfkörper für fünf Minuten in einem Ultraschallbad aus Aceton (Höfer Chemie; 99.5%); Butylglykol (Algin Chemie; 100%); Ethanol (Otto Fischar; 96%); Isopropanol (SAV LP; 100%) oder Yellow Magic 7 (Bradley Systems; 100%) gereinigt oder vier Minuten bei 1500 RPM zentrifugiert. Nach der Lichthärtung (Otoflash G171, NK-Optik) wurde mithilfe der Raman-Spektroskopie die

Konversionsrate bestimmt, gefolgt von der Oberflächenrauigkeit und den Martensparametern, welche die Martenshärte (HM), die Eindringhärte (HIT) und den Eindringmodul (EIT) umfassen. Nach künstlicher Alterung im Temperaturwechselbad (5°-55°C, 10.000 Zyklen) wurde die biaxiale Festigkeit gemessen.

Die erhobenen Messdaten wurden anschließend mittels Kolmogorov-Smirnoff-, Kruskal-Wallis- und Mann-Whitney-U-Test ausgewertet. Korrelationen zwischen den gemessenen Parametern wurden mit dem Korrelationskoeffizienten nach Pearson berechnet (IBM SPSS statistics for Windows, vV 25; IBM Corp,  $p < 0.05$ ).

Bezüglich der Konversionsrate konnten die höchsten Raten nach der Reinigung mit Butylglykol und Isopropanol beobachtet werden. Mit Hinblick auf die Rauigkeit führte die Verwendung von Butylglykol zu den größten Werten. Sowohl in Bezug auf die Martensparameter als auch auf die biaxiale Festigkeit lieferten sowohl die Zentrifugation als auch die Verwendung von Yellow Magic die höchsten Werte, Aceton und Butylglykol hingegen die geringsten.

Im Allgemeinen zeigte sich in Bezug auf die untersuchten Materialien, dass die Konversionsrate kein zuverlässiger Indikator für die mechanischen Eigenschaften war, vielmehr schien dem Füllkörpergehalt des Harzes die entscheidendere Rolle zuzukommen. Bei den Reinigungsmethoden führte die Verwendung von Yellow Magic bzw. die Anwendung von Zentrifugalkraft zu den höchsten Werten bezüglich Oberflächenhärte und biaxialer Festigkeit. Die Herstellerempfehlungen zum Reinigungsvorgang hatten somit nicht zwangsläufig die höchsten mechanischen Werte zur Folge.

## Abstract

To evaluate the influence of the cleaning procedure on the material properties of additively manufactured fixed dental prostheses for long-term temporary use, the degree of conversion, as well as the surface roughness, Martens parameters and the biaxial flexural strength were determined.

A total of five different materials for the above indication (3Delta Etemp, DeltaMed; Freeprint Temp, Detax; Temp PRINT, GC Europe; C&B and C&B MFH, NextDent) were investigated. For each material, 180 test specimens were additively manufactured (D20II, RapidShape) and subsequently subjected to different cleaning procedures. Either the test specimens were cleaned for five minutes in an ultrasonic bath of one of the following organic solutions: Acetone (Höfer Chemie; 99.5%); butyl glycol (Algin Chemie; 100%); ethanol (Otto Fischar; 96%); isopropanol (SAV LP; 100%), Yellow Magic 7 (Bradley Systems; 100%) or by applying centrifugal force (1500 rpm) for four minutes (n=30 per subgroup). After postpolymerization (Otoflash G171, NK optics), Raman spectroscopy was used to determine the degree of conversion. Surface roughness and Martens parameters, which included Martens hardness (HM), indentation hardness (HIT), and indentation modulus (EIT) were recorded. After artificial aging (thermocycling for 10,000 cycles), biaxial strength was measured.

Data were statistically analyzed using Kolmogorov-Smirnoff, Kruskal-Wallis- and Mann-Whitney-U-test. Correlations between the measured parameters were calculated using Pearson's correlation coefficient (IBM SPSS statistics for Windows, version 25; IBM Corp,  $p < 0.05$ ).



Regarding the conversion rate, the highest rates were observed after cleaning with butyl glycol and isopropanol. With respect to the surface roughness, the highest values were observed when butyl glycol was used. Both in terms of Martens parameters and biaxial strength, centrifugation and the use of Yellow Magic resulted in the highest values, acetone and butyl glycol in the lowest.

With respect to the materials investigated, it appeared that the conversion rate was not a reliable indicator for the mechanical properties, rather the filler content of the resin seemed to play the more decisive role. Regarding the cleaning methods, the use of Yellow Magic or the application of centrifugal force led to the highest Martens parameter values and the highest biaxial flexural strength.

The manufacturers' recommendations for the cleaning process did not necessarily result in the highest mechanical properties of the materials.

**Mayer J, Stawarczyk B, Vogt K, Hickel R, Edelhoff D, Reymus M.** Influence of cleaning methods after 3D printing on two-body wear and fracture load of resin-based temporary crown and bridge material. Clin Oral Investig 2021;25:5987-96 (doi: 10.1007/s00784-021-03905-9) IF 2020: 3.573

## Zusammenfassung

In dieser Untersuchung wurde die biaxiale Festigkeit sowie der Zwei-Körper-Verschleiß von subtraktiv und additiv gefertigten, dreigliedrigen Brücken für die temporäre Anwendung untersucht.

Drei unterschiedliche UV-Harze (Freeprint Temp, Detax; Temp PRINT, GC Europe; und C&B MFH, NextDent) wurden einem ungefüllten PMMA basierten Fräsmaterial (TelioCAD, Ivoclar) gegenübergestellt, das als Kontrollgruppe diente. Die gedruckten Brücken wurden drei unterschiedlichen Reinigungsmethoden unterzogen: Isopropanol (SAV LP; 100%), Yellow Magic 7 (Bradley Systems; 100%), oder einer vierminütigen, mechanischen Reinigung durch Zentrifugation (1500 RPM). Pro Reinigungsgruppen wurden 16 Prüfkörper untersucht, sodass pro Material 48 Brücken hergestellt wurden. Die Testgruppe bestand aus 8 Prüfkörpern. Nach Zementierung (SmartCem2, Dentsply DeTrey, Konstanz, Deutschland) der Prüfkörper auf Stahlmodellen wurden die Brücken einer Kausimulation mit kombiniertem Thermolastwechsel ausgesetzt (480.000 x 50 N).

Die Okklusalfächen des Brückenzwischengliedes wurden jeweils vor und nach Kausimulation mithilfe eines Laserscanners (LAS-20; SD Mechatronik) digitalisiert. Die generierten Datensätze wurden durch eine CAD-Software (GOM Inspect 2018, GOM GmbH, Braunschweig, Germany) verarbeitet und der vertikale und

volumetrische Materialverlust berechnet. Anschließend wurde die Bruchlast der Brücken mittels einer Universalprüfmaschine (Zwick 1445, Zwick/Roell, Ulm, Deutschland) ermittelt.

Die statistische Auswertung erfolgte mittels Kolmogorov-Smirnov-Test sowie einfaktorieller Varianzanalyse mit partiellem Eta-Quadrat, um die Effektstärke der getesteten Parameter zu identifizieren. Kruskal-Wallis-, Mann-Whitney-U- und Spearman-Rho-Test wurden angewendet, um Korrelationen zwischen vertikalem und volumetrischem Materialverlust aufzuzeigen (IBM SPSS statistics for Windows, V 25; IBM Corp,  $p < 0.05$ ).

Bezüglich des Abrasionsverhaltens zeigte TelioCAD die geringste Verschleißbeständigkeit. Die Art der Reinigungsmethode hatte bei dem Material Freeprint Temp keinen Einfluss auf das Abrasionsverhalten. Bei der Messung der Bruchlast zeigte sich, dass TelioCAD die höchsten und Freeprint Temp die geringsten Werte erzielte. Die vorige Reinigung der Prüfkörper mit Isopropanol führte im Vergleich zur Zentrifugation bzw. Behandlung mit Yellow Magic zu reduzierten Messwerten bei der Bruchlast.

Damit konnte in dieser Studie gezeigt werden, dass die Reinigungsmethode einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat. Die Verwendung von Isopropanol führte bei 3D-gedrucktem Zahnersatz zu einer verringerten Bruchlast, hatte aber keinen negativen Effekt auf das Abrasionsverhalten. Gefräste Brücken aus PMMA sind gedruckten Brücken hinsichtlich der Bruchlast überlegen, zeigen aber eine geringere Abrasionsbeständigkeit.

## Abstract

In this study, the fracture load as well as the two-body wear of subtractively and additively fabricated three-unit bridges for long-term temporary use were investigated.

Three different printable resins (Freeprint Temp, Detax; Temp PRINT, GC Europe; und C&B MFH, NextDent) were compared to an unfilled PMMA-based milling material (TelioCAD, Ivoclar), which served as a control group. The printed bridges were subjected to three different cleaning methods: Isopropanol (SAV LP; 100%), Yellow Magic 7 (Bradley Systems; 100%), or a four-minute mechanical cleaning by centrifugation (1500 rpm). Sixteen test specimens were examined per cleaning group, resulting in 48 bridges per material. The test group consisted of 8 test specimens. After cementation (SmartCem2, Dentsply DeTrey, Konstanz, Germany) of the test specimens on steel models, the bridges were exposed to chewing simulation with combined thermocycling (480,000 x 50 N). The occlusal surfaces of the pontic were digitized before and after chewing simulation using a laser scanner (LAS-20; SD Mechatronik). The generated data sets were processed by CAD software (GOM Inspect 2018, GOM GmbH, Braunschweig, Germany) and the vertical and volumetric material loss were calculated. Subsequently, fracture load measurement was conducted using a universal testing machine (Zwick 1445, Zwick/Roell, Ulm, Germany).

Statistical analysis was performed using Kolmogorov-Smirnov test, global univariate ANOVA with partial eta squared statistics were computed in order to test the effect of the examined parameters. Kruskal-Wallis  $H$  and Mann-Whitney  $U$  tests were used to evaluate significant differences between groups. The Spearman's rho test was

applied to test for possible correlations between the vertical loss and volume loss (IBM SPSS statistics for Windows, version 25; IBM Corp,  $p < 0.05$ ).

Regarding abrasion behavior, TelioCAD showed the lowest wear resistance. The type of cleaning method had no effect on the abrasion behavior for the Freeprint Temp material. When measuring the fracture load, it was found that TelioCAD achieved the highest values and Freeprint Temp the lowest. The previous cleaning of the test specimens with isopropanol led to reduced values for the fracture load compared to centrifugation or treatment with Yellow Magic.

Thus, this study demonstrated that the cleaning method has an effect on the mechanical properties. The use of isopropanol resulted in a reduced fracture load for 3D printed three-unit bridges, but had no negative effect on abrasion behavior. Milled bridges made of PMMA are superior to printed bridges in terms of fracture load, but show lower abrasion resistance.

## Diskussion

### *Einfluss des Reinigungsverfahrens auf die Konversionsrate und die mechanischen Eigenschaften von 3D-gedrucktem temporärem Zahnersatz*

Um ein möglichst umfassendes Bild über den Einfluss des Reinigungsverfahrens auf die Materialeigenschaften von 3D-gedrucktem Zahnersatz zu gewinnen, wurden unterschiedliche Untersuchungen durchgeführt. Die Konversionsrate soll einerseits Indikator für die mechanische Stabilität sein und darüber hinaus Aussagen über die biologische Verträglichkeit ermöglichen [20,21]. Neben lichtmikroskopischen Aufnahmen dient die Oberflächenrauigkeit zur Beurteilung der Reinigungsleistung, wobei ein hoher Rauigkeitswert als Hinweis für ein Pooling von Harzresten auf der Prüfkörperoberfläche gewertet wird. Mithilfe der Martensparameter können Rückschlüsse auf das elastisch-plastische Verhalten gezogen werden [22]. Die Festigkeit liefert wichtige Hinweise über die klinische Haltbarkeit [23]. Da der im Mundmilieu auftretende hydrothermische Stress den Festigkeitswerten zusetzt, wurde durch ein Temperaturwechselbad zusätzlich eine klinische Langzeitsituation simuliert.

Alle untersuchten Materialien hatten im Hinblick auf die Martensparameter und die Festigkeit am besten abgeschnitten, wenn zur Reinigung entweder Yellow Magic eingesetzt wurde oder die Reinigung mechanisch mittels Zentrifugation erfolgte. Die Reinigung mit Aceton reduzierte die mechanischen Werte am deutlichsten. Auch die Materialauswahl spielte eine wichtige Rolle - im Allgemeinen zeigten Harze, die Füllkörper enthielten, bessere mechanische Eigenschaften, aber eine geringere Konversionsrate. Die oben genannten Beobachtungen führten letztlich dazu, dass

die aufgestellte Nullhypothese, wonach weder Material noch Reinigungsmethode einen Einfluss auf die erhobenen Parameter haben, verworfen wurde.

Harze für den 3D-Druck weisen im Vergleich zu anderen lichthärtenden Dentalkunststoffen unter anderem eine höhere Konzentration an Photoinitiator [24] als auch eine geringere Viskosität [14] auf. Neben anderen Parametern, wie dem Gehalt an Inhibitoren, nehmen diese Faktoren Einfluss auf die Konversionsrate [25]. 3Delta Etemp (3DE) wies die geringsten Werte für die Konversionsrate auf. Die Ergebnisse einer vorigen Studie zu dem Effekt des Füllkörpergehalts auf die Konversionsrate belegten eine negative Korrelation zwischen Füllkörpergehalt und Konversionsrate [26]. Mit einem Gewichtsanteil von bis zu 50% Silikondioxid hat 3DE einen vergleichsweise hohen Anteil an Füllkörpern, was die radikale Polymerisation behindern könnte [26]. Daneben kommt eine weitere Erklärung in Frage. 3DE erfordert als einziges Material der Messreihe den Druck mit einer Schichtstärke von 100 µm statt 50 µm, dies könnte zu einer geringeren Konversionsrate während des Druckprozesses führen. NextDent C&B MFH (NMF) erreichte die höchste Konversionsrate, trotz enthaltener Füllkörper. Allerdings ist der Füllkörpergehalt im Vergleich zu 3DE geringer. Unter den Reinigungsmethoden verursachte die Verwendung von Aceton bzw. die Zentrifugation die geringsten gemessenen Konversionsraten. Womöglich verblieben nach der Reinigung Reste von Harz auf der Oberfläche. Butylglykol und Isopropanol führten zu Höchstwerten bei der Konversionsrate, was als Folge einer besonders gründlichen Reinigung von anhaftendem Monomer aufgefasst werden kann. Die Schätzung der Korrelation mit dem Korrelationskoeffizienten nach Pearson zeigte eine negative Korrelation zwischen der Konversionsrate und den Martensparametern, aber eine positive Korrelation mit der biaxialen Festigkeit. Insgesamt war die Konversionsrate also ein

unzuverlässiger Indikator für die mechanischen Eigenschaften - eine Beobachtung, die bereits in vergangenen Studien gemacht worden ist [27,20]. Die Stabilität der Polymerstruktur und der Füllkörpergehalt spielen eine wichtigere Rolle [20,27].

Auf den lichtmikroskopischen Aufnahmen zur Beurteilung der Reinigungsleistung konnten nach der Reinigung mit Butylglykol, Ethanol oder Isopropanol auf den Testkörpern die einzelnen Schichten vom Druckprozess identifiziert werden. Für Aceton traf diese Beobachtung nur teilweise zu, da hier zwar die Grenzen einzelner Schichten erkennbar waren, diese sich aber zu einem großen Teil auch aufgelöst hatten – vermutlich eine sichtbare Folge der Materialdegradation durch Aceton. Demgegenüber waren nach der Reinigung mit Yellow Magic oder nach Zentrifugation gar keine Schichten sichtbar. Eine dünne Schicht verbliebenes Harz schien die zentrifugierten Prüfkörper zu benetzen. Die Anwendung von Yellow Magic hinterließ eine schimmernde Oberfläche, wahrscheinlich bedingt durch die enthaltenen langkettigen Alkohole. Die Messung der Oberflächenrauigkeit identifizierte vor allem Unterschiede zwischen den Materialien, wobei Harze ohne Füllkörper besser abschnitten. Füllkörper erzeugen nicht nur Streueffekte, sondern mindern auch die Transparenz des Harzes [14]. Eine mögliche Erklärung für eine reduzierte Oberflächenqualität.

Die besten Resultate bezüglich Martenshärte und Eindringmodul erzielte 3DE, gefolgt von Temp PRINT (GCT). Beide Materialien haben einen hohen Anteil an Füllkörpern gemein. Eine positive Korrelation zwischen Härte und Füllkörpergehalt konnte schon in anderen Studien nachgewiesen werden [28,29]. Der Zusatz von Füllkörpern hat aber nicht nur Vorteile: Füllkörper können sich innerhalb des flüssigen Harzes absetzen oder agglomerieren, während des Produktionsprozesses



sollte aber eine homogene Verteilung aller Komponenten gewährleistet werden [14]. Beim Vergleich der Reinigungsmethoden in Bezug auf die Martensparameter brachte die Zentrifugation bzw. Reinigung mit Yellow Magic die besten Ergebnisse und zwar unabhängig davon, ob Füllkörper vorhanden waren oder nicht. Die Reinigung mit Yellow Magic führt damit zu ähnlichen Messwerten wie die mechanische Reinigung, bei der eine chemische Interaktion mit einem Materialbestandteil ausgeschlossen werden kann. Interessanterweise führt die Reinigung mit Isopropanol bei Harzen ohne Füllkörper nicht zu einer Reduktion von Oberflächenhärte oder Eindringmodul. In allen anderen Fällen konnte ein nachteiliger Effekt der Reinigungslösung beobachtet werden, dieser war bei der Verwendung von Aceton besonders deutlich. Eine weichmachende Wirkung auf dentale Kunststoffe ist in Studien insbesondere im Zusammenhang mit Ethanol beschrieben worden [18,17,19,30]. Diffundiert das Lösungsmittel in die Polymerstruktur, können einzelne Bestandteile gelöst und Füllkörper desintegriert werden [18]. Da die Verwendung von Isopropanol bei ungefüllten Harzen keine Beeinträchtigung der Oberflächenhärte mit sich brachte, liegt die Vermutung nahe, dass die Anwesenheit von Füllkörpern eine negative Interaktion mit dem Lösungsmittel begünstigt. In weiterer Folge ist das Ausmaß des Schadens vermutlich primär von der Diffusionsrate [28] und der Vernetzungsdichte der Polymermatrix [17] abhängig.

Betrachtet man schließlich die Daten zur biaxialen Festigkeit, zeigt sich, dass nach mechanischer Reinigung alle getesteten Materialien ähnlich hohe Werte aufweisen. Deutliche Unterschiede ergeben sich jedoch unter Miteinbeziehung chemischer Reinigungsverfahren, besonders groß fällt dieser Unterschied bei 3DE aus. Dieser Umstand scheint die Hypothese, wonach Füllkörper einen Angriff des Lösungsmittels begünstigen, zu untermauern. Dabei sind sowohl die Füllkörper selbst als auch die

Verbindung zwischen Füllkörper und Polymermatrix mögliche Angriffspunkte. Bei gemeinsamer Betrachtung aller Reinigungsgruppen liefert NMF für die biaxiale Festigkeit die höchsten Werte. Damit ist NMF gegenüber hygroskopischen und chemischen Angriffen resistenter. Möglicherweise ist die bei NMF gemessene hohe Konversionsrate ein Indiz für eine große Vernetzungsdichte der Polymerstruktur.

Vollständigkeitshalber ist noch zu erwähnen, dass zu Standardisierungszwecken alle Materialien mit demselben Lichthärtungsgerät (Otoflash) belichtet wurden, obwohl für NextDent C&B (NCB) und NextDent C&B MFH ein anderes Gerät empfohlen ist. Allerdings zeigte sich in vorigen Studien, dass die Verwendung von Otoflash, unabhängig von den Herstellerempfehlungen, zu Höchstwerten bezüglich Konversionsrate und mechanischen Eigenschaften führt [9,31-33]. Es ist daher anzunehmen, dass NCB und NMF durch das verwendete Lichthärtungsgerät keine negative Beeinflussung erfahren haben.

## *Einfluss des Reinigungsverfahrens auf den Zwei-Körper-Verschleiß und die Bruchlast von 3D-gedruckten Brücken*

Subtraktiv hergestellte Brücken zeigten in dieser Studie einen höheren Zwei-Körper-Verschleiß als gedruckte Brücken. Demgegenüber waren die gefrästen Brücken den additiv hergestellten hinsichtlich der Bruchlast überlegen. Die Art des Reinigungsverfahrens zeigte beim Abrasionsverhalten keinen Einfluss, wohl aber bei der Bruchlast. Konkret hatte die Verwendung von Isopropanol einen nachteiligen Effekt. Die anfangs aufgestellte Nullhypothese, wonach weder Material noch Reinigungsmethode Einfluss auf den Zwei-Körper-Verschleiß bzw. die Bruchlast haben, wurde verworfen.

Der Terminus ‚Zahnabnutzung‘ beschreibt ein komplexes physiologisches Phänomen nicht-kariesbedingten Zahnhartsubstanzverlustes [34,35]. Idealerweise soll das Abrasionsverhalten von Zahnersatz dem natürlicher Zähne entsprechen, was unharmonischen okklusalen Verhältnissen vorbeugt und lokalisierte Belastungen auf Restaurationen bzw. natürlichen Zähnen vermeidet [35-38]. TelioCAD (TEL) zeigte einen höheren vertikalen als auch volumetrischen Materialverlust als Freeprint (FPT), unabhängig von der Art des Reinigungsverfahrens. Beide Materialien enthalten keine Füllkörper. Auch NMF wies eine geringere Abrasion als TEL auf, nach voriger Zentrifugation war der vertikale Materialverlust aber ähnlich. Zwischen TEL und GCT waren die Abrasionswerte vergleichbar. Sowohl GCT als auch NMF enthalten Füllkörper. Obwohl in anderen Studien das Vorhandensein von Füllkörpern einen positiven Effekt auf das Abrasionsverhalten hatte [39,40], schienen in diesem Fall andere Faktoren wie etwa das Polymerisationsverfahren oder die enthaltenen

Harzkomponenten eine wichtigere Rolle zu spielen. TEL besteht ausschließlich aus Polymethylmethacrylaten, während die Harze für die additive Fertigung aus zahlreichen unterschiedlichen Methacrylaten und weiteren Additiven bestehen. In Bezug auf industriell hergestellte CAD/CAM Polymerblöcke ist festgestellt worden, dass die Press- und Polymerisationsparameter einen signifikanten Einfluss auf den Verschleiß haben [41]. Dass, wie bei GCT beobachtet, Füllkörper keinen Vorteil beim Verschleißverhalten bringen, kann unter anderem daran liegen, dass Füllkörper die Tendenz haben, sich abzusetzen oder zu agglomerieren [14]. Das Clustering von Füllkörpern führt in weiterer Folge zu einem vergrößerten Abstand zwischen den Partikeln, was deren Fähigkeit einschränkt die weichere Harzmatrix vor abrasiven Kräften zu schützen [42,43]. Darüber hinaus hat der chemische Verbund zwischen Füllkörper und Harzmatrix einen entscheidenden Einfluss [40]. Einerseits kann es bei ungenügender Integration der Partikel durch die abrasiven Kräfte zu einem vermehrten Partikelverlust kommen und andererseits kann die Grenze zwischen Harz und Füllkörperoberfläche Ausgangspunkt für Ermüdungsrisse sein [39]. Nach der Kausimulation konnten ebensolche Ermüdungsrisse bei drei Prüfkörpern, alle hergestellt mit NMF, nachgewiesen werden. Dies könnte ebenso für eine kompromittierte Füllkörperintegration sprechen.

Was den Einfluss des Reinigungsverfahrens anbelangt, konnten zwar signifikante Unterschiede bei NMF und GCT gefunden werden, die Daten erlaubten aber keinen konkreten Rückschluss bezüglich der Überlegenheit einer Reinigungsmethode in Bezug auf die Abrasionsbeständigkeit. Tendenziell schienen aber Harze mit Füllkörpern eher von der Reinigungsmethode beeinflusst zu werden, da bei dem Material FPT kein Einfluss der Reinigung auf die Verschleißfestigkeit nachgewiesen werden konnte und dieses Material keine Füllkörper enthielt.

Bei den Messungen zur Bruchlast, zeigte TEL die höchsten Werte. Dabei zählt die Verwendung von nahezu fehlerfreien, industriell vorgefertigten und kontrollierten Materialien zu einem Hauptvorteil der subtraktiven Fertigung [6,5]. CAD/CAM-Rohlinge werden unter standardisierten Bedingungen hergestellt, wodurch sich Fertigungsmängel reduzieren lassen und damit die mechanischen Eigenschaften verbessert werden [5]. Demgegenüber müssen Harze für den 3D-Druck bestimmte Bedingungen bezüglich deren Verarbeitbarkeit erfüllen. Die Viskosität sollte unter 5 Pa/s liegen und die Transparenz muss ausreichend sein, um eine bestimmte Durchhärtungstiefe der Lichtquelle zu ermöglichen [14]. Das setzt Grenzen bei der Zugabe von Füllkörpern und dem Anteil an Monomeren mit hohem Molekulargewicht [44]. Gegen eine hohe Viskosität kann ein Reaktivverdünner wie TEGDMA eingesetzt werden [8]. Verdünnende Monomere verursachen aber eine höhere Schrumpfung und schlechtere mechanische Eigenschaften [44]. Insbesondere im Zusammenhang mit der schichtweisen Herstellung beim 3D Druck kann es dadurch zu ungleichmäßigen Spannungen kommen [8]. FPT zeigte von allen untersuchten Materialien die geringste Bruchlast. Es ist das einzige Harz, welches über keine Füllkörper verfügt. Möglicherweise beeinträchtigt der Schrumpfstress, der während der Belichtung auftritt, dessen mechanische Stabilität [45]. Es kommen aber auch andere Faktoren, wie etwa eine geringe Vernetzungsdichte der Polymere in Frage [46].

Beim Reinigungsverfahren konnte ein negativer Effekt von Isopropanol auf die Bruchlast beobachtet werden. Diese Ergebnisse bestätigen Untersuchungen, in denen ein weichmachender Effekt von Alkohol auf Dentalkomposite nachgewiesen wurde [17,18,30,19]. Dabei soll das Polymernetzwerk unter dem Einfluss von Alkohol zerstört und lineare Polymerketten aufgelöst werden [17]. Die Diffusionsrate und der

dementsprechend verursachte Schaden sind vor allem vom Molekulargewicht des Lösungsmittels abhängig [30].

Nach Reinigung mit YEL zeigten Prüfkörper ähnliche Bruchlastwerte wie nach Zentrifugation. YEL enthält langkettige Alkohole mit hohem Molekulargewicht, was das Diffusionsvermögen einschränkt und Interaktionen mit dem Material reduziert. Hierdurch wird Yellow Magic als potenzielle Alternative zur Reinigung mit Isopropanol interessant. Gleichzeitig stellen die Untersuchungsergebnisse der lichtmikroskopischen Aufnahmen in Frage, ob die Reinigungsleistung von Yellow Magic jener von Isopropanol ebenbürtig ist. Schließlich sind noch weitere Untersuchungen notwendig um das Potenzial von Yellow Magic abschließend zu beurteilen. Die mangelnde Verfügbarkeit der Reinigungslösung auf dem europäischen Markt steht dem Einsatz hierzulande zudem praktisch entgegen. Beim Vergleich gedruckter und gefräster Brücken zeigte die Studie zusammenfassend, dass gedruckte Brücken zwar im Hinblick auf das Verschleißverhalten gefrästen Brücken überlegen waren, bezüglich der Bruchlast aber signifikant schlechter abschnitten. Darüber hinaus konnten im Zuge der Kausimulation nur bei gedruckten Brücken Risse nachgewiesen werden. Ein Hinweis darauf, dass additiv gefertigter Zahnersatz von thermomechanischem Stress in der Mundhöhle stark beeinträchtigt wird. Diese Beobachtung wird auch in einer anderen Studie bestätigt [9]. Die Studienergebnisse stellen in Zweifel, ob 3D-gedruckte Restaurationen unter den Bedingungen, die in der Mundhöhle herrschen, ausreichende mechanische Stabilität für die angegebene Indikation als Langzeitprovisorium aufweisen. Weitere Studien sind notwendig, um die in-vitro-Daten zu bestätigen und um Vorhersagen über die klinische Zuverlässigkeit von gedrucktem Zahnersatz treffen zu können.

## Zusammenfassung

Die CAD/CAM Technologie hat einen Paradigmenwechsel ausgelöst und zur Digitalisierung der Zahnmedizin geführt [47]. Zur Herstellung von Zahnersatz dominieren bislang subtraktive Fertigungsmethoden, doch gibt es inzwischen auch kommerziell verfügbare Technologien zur additiven Herstellung von Zahnersatz [4]. Additiven Fertigungsmethoden ist die Notwendigkeit eines Nachbearbeitungsprozesses gemein [48]. In Verbindung mit dem SLA/DLP-Verfahren ist bereits untersucht worden, welche Rolle die abschließende Lichthärtung für die mechanischen Eigenschaften spielt [32]. Die vorliegenden Untersuchungen konnten nachweisen, dass die Art des Reinigungsverfahrens, das ebenso Bestandteil des Nachbearbeitungsprozesses ist, Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften hat. Das Ausmaß des Effektes war dabei nicht nur von der gewählten Reinigungsmethode, sondern auch vom Material abhängig. Ein markantes Unterscheidungsmerkmal zwischen den untersuchten Materialien war ihr Füllkörpergehalt. Dieser spielte eine wichtige Rolle im Zusammenhang mit der mechanischen Stabilität eines Materials.

Mit einer Ausnahme war die Reinigung mit Isopropanol das vom Hersteller empfohlene Verfahren. Diese Empfehlung führte aber nicht automatisch zu den höchsten mechanischen Eigenschaften. Die mechanische Reinigung durch Zentrifugieren oder die Verwendung von Yellow Magic erwies sich im Hinblick auf die Bruchlast als vorteilhaft. Ob Yellow Magic als alternative Reinigungslösung gegenüber Isopropanol geeignet ist, kann durch die vorgelegten Studien nicht abschließend beurteilt werden und bedarf weiterer Forschung.

## Englische Zusammenfassung

CAD/CAM technology has initiated a paradigm shift and led to the digitalization of dentistry [47]. Subtractive manufacturing methods have dominated to date, but additive manufacturing of dental prostheses is becoming increasingly popular [4]. Additive manufacturing methods have in common the need for a post-processing [48]. In the context of the SLA/DLP process, it has already been investigated what role the final light curing plays for the mechanical properties [32]. The present investigations were able to demonstrate that the cleaning procedure, which is also part of the post-processing, has an effect on the mechanical properties. The extent of the effect depended not only on the cleaning method chosen, but also on the material. A striking distinguishing feature between the materials investigated was their filler content. This played an important role in connection with the mechanical stability of a material.

With one exception, cleaning with isopropanol was the method recommended by the manufacturer. However, this recommendation did not automatically lead to the highest mechanical properties. Mechanical cleaning by centrifugation or the use of Yellow Magic proved to be beneficial in terms of fracture load. Whether Yellow Magic is suitable as an alternative cleaning solution to isopropanol cannot be conclusively assessed by the studies presented and requires further research.



## Literaturverzeichnis

1. Fastermann P. 3D-Druck/Rapid Prototyping: Eine Zukunftstechnologie-kompakt erklärt. Springer-Verlag 2012.
2. Attaran M. The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing. *Bus Horiz* 2017;60:677-688.
3. Mörmann, Werner H. The Evolution of the CEREC System. *The Journal of the American Dental Association* 2006;137:7S-13S.
4. van Noort R. The future of dental devices is digital. *Dent Mater* 2010;28:3-12.
5. Abduo J, Lyons K, Bennamoun M. Trends in computer-aided manufacturing in prosthodontics: a review of the available streams. *Int J Dent* 2014;12:783-798.
6. Beuer F, Schweiger J, Edelhoff D. Digital dentistry: an overview of recent developments for CAD/CAM generated restorations. *Br Dent J* 2008;204:505-511.
7. Bae E-J, Jeong I-D, Kim W-C, Kim J-H. A comparative study of additive and subtractive manufacturing for dental restorations. *J Prosthet Dent* 2017;118:187-193.
8. Ligon SC, Liska R, Stampfl J, Gurr M, Mulhaupt R. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chem Rev* 2017;117:10212-10290.
9. Reymus M, Fabritius R, Keßler A, Hickel R, Edelhoff D, Stawarczyk B. Fracture load of 3D-printed fixed dental prostheses compared with milled and conventionally fabricated ones: the impact of resin material, build direction, post-curing, and artificial aging—an in vitro study. *Clin Oral Investig* 2019;24:701-710.
10. Reymus M, Kessler A, Stawarczyk B. Kunststoffe im 3-D-Druck: ein Muss oder Trend? *QZ - Quintessenz Zahntechnik* 2018;44:1426-1435.
11. Mayer J, Stawarczyk B, Kieschnick A, Roland B, Reymus M. 3-D-Druck bei der Herstellung von Modellen und Bohrschablonen. *Quintessenz Zahntechnik* 2019;45:1099-1110.

12. Schweiger J, Erdelt KJ, Edelhoff D, Müller H, Güth Jf. 3-D-Druck von definitivem Zahnersatz. *Quintessenz Zahntechnik* 2021;47:374-381.
13. Alharbi N, Osman R, Wismeijer D. Effects of build direction on the mechanical properties of 3D-printed complete coverage interim dental restorations. *J Prosthet Dent* 2016;115:760-770.
14. Taormina G, Sciancalepore C, Messori M, Bondioli F. 3D printing processes for photocurable polymeric materials: technologies, materials, and future trends. *J Appl Biomater Funct Mater* 2018;16:151-160.
15. Unkovskiy A, Bui PH, Schille C, Geis-Gerstorfer J, Huettig F, Spintzyk S. Objects build orientation, positioning, and curing influence dimensional accuracy and flexural properties of stereolithographically printed resin. *Dent Mater* 2018;32:4-13.
16. Valerga AP, Batista M, Fernandez-Vidal SR, Gamez AJ. Impact of Chemical Post-Processing in Fused Deposition Modelling (FDM) on Polylactic Acid (PLA) Surface Quality and Structure. *Polymers* 2019;11:566.
17. Alshali RZ, Salim NA, Satterthwaite JD, Silikas N. Post-irradiation hardness development, chemical softening, and thermal stability of bulk-fill and conventional resin-composites. *J Dent* 2015;43:209-18.
18. Deepa CS, Krishnan VK. Effect of Resin Matrix Ratio, Storage Medium, and Time upon the Physical Properties of a Radiopaque Dental Composite. *J Biomater Appl* 2000;14:296-315.
19. Asmussen E, Peutzfeld A. Influence of Pulse-Delay Curing on Softening of Polymer Structures. *J Dent Res* 2001;80:1570-1573.
20. Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dent Mater* 1985;1:11-14.

21. Durner J, Obermaier J, Draenert M, Ilie N. Correlation of the degree of conversion with the amount of elutable substances in nano-hybrid dental composites. *Dent Mater* 2012;28:1146-1153.
22. Shahdad SA, McCabe JF, Bull S, Rusby S, Wassell RW. Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods. *Dent Mater* 2007;23:1079-1085.
23. Kelly JR. Perspectives on strength. *Dent Mater* 1995;11:103-110.
24. Stansbury JW, Idacavage MJ. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities. *Dent Mater* 2016;32:54-64.
25. Yoshida K, Greener EH. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *J Dent* 1994;22:296-299.
26. Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. *Dent Mater* 2003;19:327-333.
27. Chung KH, Greener EH. Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resins. *J Oral Rehabil* 1990;17:487-494.
28. Alrahlah A, Silikas N, Watts DC. Post-cure depth of cure of bulk fill dental resin-composites. *Dent Mater* 2014;30:149-154.
29. Leprince JG, Palin WM, Vanacker J, Sabbagh J, Devaux J, Leloup G. Physico-mechanical characteristics of commercially available bulk-fill composites. *J Dent* 2014;42:993-1000.
30. McKinney JE, Wu W. Chemical Softening and Wear of Dental Composites. *J Dent Res* 1985;64:1326-1331.
31. Kieschnick A, Reymus M, Stawarczyk B. Schnittstelle Zahnmedizin- Zahntechnik Dentaler 3-D-Druck im Jahr 2019. *Dentista* 2019;01:19-29.

32. Reymus M, Lümekemann N, Stawarczyk B. 3D printed material for temporary restorations: impact of print layer thickness and post-curing method on degree of conversion. *Int J Comput Dent*. 2019;22:231-237.
33. Reymus M, Stawarczyk B. In vitro study on the influence of postpolymerization and aging on the Martens parameters of 3D-printed occlusal devices. *J Prosthet Dent* 2021;125 :817-823.
34. Mörmann WH, Stawarczyk B, Ender A, Sener B, Attin T, Mehl A. Wear characteristics of current aesthetic dental restorative CAD/CAM materials: Two-body wear, gloss retention, roughness and Martens hardness. *J Mech Behav Biomed* 2013;20:113-125.
35. Nishino T, Asao T, Nagamatsu H, Kojo T, Kakigawa H, Kozono Y, Uchida Y. Wearing Behaviors of a Hybrid Composite Resin for Crown and Bridge. *Dent Mater J* 2001;20:216-226.
36. Heintze SD. How to qualify and validate wear simulation devices and methods. *Dent Mater* 2006;22:712-734.
37. Güth JF, Erdelt K, Keul C, Burian G, Schweiger J and Edelhoff D (2020) In vivo wear of CAD-CAM Composite versus lithium disilicate full coverage first-molar restorations: A pilot study over 2 years. *Clin Oral Investig* 2020;24,4301-4311
38. Loomans B, Opdam N, Attin T, Bartlett D, Edelhoff D, Frankenberger R, Benic G, Ramseyer S, Wetselaar P, Sterenberg B. Severe tooth wear: European consensus statement on management guidelines. *J Adhes Dent* 2017;19:111-119.
39. Hu X, Marquis PM, Shortall AC. Influence of filler loading on the two-body wear of a dental composite. *J Oral Rehabil* 2003;30:729-737.
40. Kumar SR, Patnaik A, Bhat IK. Factors influencing mechanical and wear performance of dental composite: A review. *Materialwiss Werkst* 2020;51:96-108.

41. Stawarczyk B, Özcan M, Trottmann A, Schmutz F, Roos M, Hämmerle C. Two-body wear rate of CAD/CAM resin blocks and their enamel antagonists. *J Prosthet Dent* 2013;109:325-332.
42. Lim B-S, Ferracane JL, Condon JR, Adey JD. Effect of filler fraction and filler surface treatment on wear of microfilled composites. *Dent Mater* 2002;18:1-11.
43. Bayne SC, Taylor DF, Heymann HO. Protection hypothesis for composite wear. *Dent Mater* 1992;8:305-309.
44. Atai M, Watts DC, Atai Z. Shrinkage strain-rates of dental resin-monomer and composite systems. *Biomaterials* 2005;26:5015-5020.
45. Gonçalves F, Kawano Y, Braga RR. Contraction stress related to composite inorganic content. *Dent Mater* 2010;26:704-709.
46. Schneider LFJ, Moraes RR, Cavalcante LM, Sinhoreti MAC, Correr-Sobrinho L, Consani S. Cross-link density evaluation through softening tests: Effect of ethanol concentration. *Dent Mater* 2008;24:199-203.
47. Methani MM, Cesar PF, de Paula Miranda RB, Morimoto S, Özcan M, Revilla-León M. Additive Manufacturing in Dentistry: Current Technologies, Clinical Applications, and Limitations. *Current Oral Health Reports* 2020;7:327-334.
48. Revilla-Leon M, Ozcan M. Additive Manufacturing Technologies Used for Processing Polymers: Current Status and Potential Application in Prosthetic Dentistry. *Journal of prosthodontics : official journal of the American College of Prosthodontists* 2019;28:146-158.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Entstehung meiner Dissertation unterstützt haben. Besonderer Dank gilt dabei folgenden

Personen:

- Prof. Dr. Dipl.-Ing. (FH) Bogna Stawarczyk, M.Sc. als Mitglied der Betreuungskommission für die Überlassung des Themas, die hervorragende fachkundliche Unterstützung und den ermutigenden Zuspruch.
- PD Dr. Marcel Reymus für seine stets hilfsbereite und geduldige Betreuung, sowie den konstruktiven fachlichen Austausch.
- Prof. Dr. Daniel Edelhoff als Mitglied der Betreuungskommission für die Möglichkeit der Durchführung der Studien und das Korrekturlesen der Manuskripte.
- Prof. Dr. Reinhard Hickel als Mitglied der Betreuungskommission für die Möglichkeit der Durchführung der Studien und das Korrekturlesen der Manuskripte.
- ZT Marlis Eichberger für die Unterstützung bei der Durchführung der Versuche im Labor.
- PD Dr. Felicitas Mayinger für die Betreuung bei der Raman Spektroskopie und Konstantin Vogt, B.Sc. für die Hilfestellungen bei den Untersuchungen zum Abrasionsverhalten.
- Sämtlichen Mitarbeitern und Doktoranden der Werkstoffkundeforschung der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik der LMU für die tolle kollegiale Zusammenarbeit.

- Mein ganz besonderer Dank gebührt schließlich meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht haben und auf meinem Weg unterstützend zur Seite standen.