

Aus der Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie

Klinik der Ludwig-Maximilians-Universität München

Vorstand: Prof. Dr. med. dent. Reinhard Hickel

***Alterung und Bruchverhalten hochtransluzenter
kunststoffbasierter CAD/CAM-Komposite***

Dissertation

zum Erwerb des Doktorgrades der Zahnmedizin

an der Medizinischen Fakultät der

Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Vivian Marie Ducke

aus

Nürnberg

Jahr

2023

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München

Berichterstatter: Prof. Dr. Nicoleta Ilie

Mitberichterstatter: PD Dr. Andreas Keßler
Prof. Dr. Andrea Wichelhaus

Dekan: Prof. Dr. med. Thomas Gudermann

Tag der mündlichen Prüfung: 25.05.2023

Inhaltsverzeichnis

Publikation und Vorträge	5
1 Einleitung.....	6
2 Literaturübersicht.....	8
2.1 Herstellungsprozess und Indikation der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite	8
2.1.1 Herstellungsprozess und Weiterverarbeitung der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite	8
2.1.2 Indikationsspektrum und klinische Anwendungsmöglichkeiten der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite	9
2.2 Mechanische Eigenschaften der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite	11
2.2.1 Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite	11
2.2.2 Risszähigkeit der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite	12
2.2.3 Weitere mechanische Eigenschaften der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite	14
2.3 In-vitro-Alterung.....	16
2.3.1 Überblick verschiedener Methoden der In-vitro-Alterung	16
2.3.2 Einfluss der In-vitro-Alterung auf mechanische Eigenschaften der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite	17
2.4 Die Weibull-Analyse	19
2.4.1 Allgemeine Information zur Weibull-Analyse.....	19
2.4.2 Die Extremwertverteilung	19
2.4.3 Die Weibull-Analyse	20
2.5 Fraktographie	22
2.5.1 Überblick fraktographische Methoden und deren Nutzen für mechanische Testung.....	22
2.5.2 Grundbegriffe der fraktographischen Analysen von spröden Materialien..	22
2.5.3 Fraktographie von kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen.....	25
3 Zielsetzung und Hypothesen	27
4 Material und Methode	28
4.1 Materialcharakterisierung	29
4.2 Herstellung der Prüfkörper	30

4.3 In-vitro-Alterung der Prüfkörper	31
4.4 Drei-Punkt-Biegeversuch.....	32
4.5 Fraktographische Analyse	34
4.6 Statistische Analyse	34
5 Ergebnisse.....	36
5.1 Mechanische Eigenschaften und In-vitro-Alterung	36
5.2 Weibull-Analyse.....	40
5.3 Fraktographische Analyse	46
6 Diskussion	52
6.1 Materialauswahl und Methodik	52
6.1.1 Materialien.....	52
6.1.2 Methodik	53
6.2 Diskussion der Ergebnisse	54
6.2.1 Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul	54
6.2.2 Einfluss der Indentierung	57
6.2.3 Einfluss der In-vitro-Alterung	58
6.2.3.1 Lagerung in künstlichem Speichel	58
6.2.3.2 Alterung durch thermische Belastung	59
6.2.3.3 Alterung durch Lagerung in Ethanol.....	60
6.2.3 Weibull-Modul	61
6.2.4 Fraktographische Analyse.....	62
7 Zusammenfassung	65
8 Literaturverzeichnis	67
Affidavit.....	74

Publikation und Vorträge

Ein Teil der in dieser Arbeit präsentierten Daten wurde bereits veröffentlicht

1. Publikation eines Fachartikels im „Journal of the mechanical behavior of biomedical materials“:

Ducke Vivian Marie, Nicoleta Ilie. 2021. 'Aging behavior of high-translucent CAD/CAM resin based composite blocks', *J Mech Behav Biomed Mater*, 115: 104269. IF = 3,902 (1)
2. Posterpräsentation „Aging behaviour of novel, high-translucent CAD/CAM resin composites“ und gleichnamiger Vortrag auf der 25. Europäischen Konferenz für Dentalmaterialien („European Dental Materials Conference“) in Brüssel (August 2019)
3. 1. Platz für das beste Poster eines Studenten auf der 25. Europäischen Konferenz für Dentalmaterialien
4. Vortrag „Alterung und Fraktographie moderner CAD/CAM-Komposite – Wo entsteht der Bruch?“ 17. VOCO Dental Challenge, Cuxhaven (September 2019)

1 Einleitung

Die Bedeutung und Beliebtheit von CAD/CAM (computer-aided design/ computer-aided manufacturing) nimmt im Bereich der Zahnmedizin immer stärker zu und hat sich zu einem der am schnellsten wachsenden und entwickelnden Bereiche der Zahnmedizin etabliert (2). Dies wird vor allem dadurch begründet, dass durch diese Techniken Vorteile wie standardisierte Fertigungsprozesse mit einheitlicher Materialqualität, Reproduzierbarkeit von Restaurationen und Reduzierung der Produktionskosten ermöglicht werden (3).

Während hochästhetische zahnfarbene CAD/CAM-Restaurationen anfänglich vor allem aus Keramiken gefertigt wurden, stehen heute eine große Auswahl neuer CAD/CAM-Materialien zur Verfügung, zu welchen auch die kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite zählen (4).

Die mechanischen Eigenschaften der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite wie Biegefestigkeit, Elastizitätsmodul und Härte liegen deutlich unter denen der CAD/CAM-Lithiumdisilikatkeramiken (5-7). Klinisch zeigten Restaurationen aus kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen eine höhere Versagensrate als Restaurationen aus gepresster Lithiumdisilikatkeramik, da diese vermehrt Materialfrakturen aufwiesen (8). In den ästhetischen Eigenschaften zeigen kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposite jedoch eine sehr gute farbliche Anpassung an den restlichen Zahnbestand, welche zu einer vergleichbaren Ästhetik mit Keramiken führt (9). Einen möglichen Nachteil bildet die hohe Verfärbungsrate der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite, welche in In-vitro- und In-vivo-Studien beobachtet wurde und langfristig gegebenenfalls einen ästhetischen Nachteil gegenüber den Keramiken darstellt (8, 10, 11).

Durch kontrollierte Herstellungsprozesse der kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositblöcke und deren Weiterverarbeitung durch CAD/CAM-Systeme können gängige Probleme der direkten Restauration mit lichthärtenden kunststoffbasierten Kompositen wie unvollständige Polymerisation mit erhöhtem Restmonomergehalt (12) umgangen werden (13). In In-vitro-Studien zeigen die kunststoffbasierten CAD/CAM-

Komposite eine deutlich geringere Auswaschung von Monomeren bei Lagerung in Wasser und künstlichem Speichel als lichthärtende kunststoffbasierte Komposite (14).

Auch das Indikationsspektrum bei kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen ist im Vergleich zu der lichthärtenden Variante deutlich umfangreicher und ermöglicht auch den Höckerersatz im Seitenzahnbereich (15-21).

Da mittlerweile eine große Auswahl an Produkten in der Materialklasse der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite verschiedener Hersteller angeboten wird, sind Informationen über die mechanischen Eigenschaften, die Reaktion des Materials auf Alterung und das Bruchverhalten von Nutzen sowohl für weitere Entwicklungen in diesem Feld als auch für Anwender. In dieser Dissertation wird daher die Auswirkung von verschiedenen In-vitro-Alterungsprozessen auf die Biegefestigkeit und das Elastizitätsmodul sowie das Bruchverhalten von kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen untersucht.

2 Literaturübersicht

Im nachfolgenden Kapitel werden bisherige Studien- und Forschungsergebnisse zum Thema der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite sowie der verwendeten Untersuchungsmethoden der In-vitro-Alterung, Fraktographie und Weibull-Analyse zusammengefasst.

2.1 Herstellungsprozess und Indikation der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite

2.1.1 Herstellungsprozess und Weiterverarbeitung der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite

Der erste frei verfügbare kunststoffbasierte CAD/CAM-Kompositblock war das Material Paradigm MZ100 (3M ESPE, Seefeld, Deutschland) (9, 22). Es handelte sich hierbei um einen kunststoffbasierten Komposit-Block, der auf der Zusammensetzung des lighthärtenden kunststoffbasierten Komposit Z100 (3M ESPE, Seefeld, Deutschland) gründete. Kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposite sind eine Weiterentwicklung aus konventionellen lighthärtenden kunststoffbasierten Kompositen, welche jedoch unter Hochdruck-/Hochtemperaturverfahren zu Blöcken polymerisiert werden. Eine Studie verglich auf dem Markt erhältliche konventionelle kunststoffbasierte Komposite, welche einmal durch Licht und einmal unter Hochdruck und hoher Temperatur polymerisiert wurden auf ihre mechanischen Eigenschaften (23). Es zeigte sich, dass die Polymerisation unter dem Hochdruck-/Hochtemperaturverfahren zu deutlich höheren Biegefestigkeits- und Härtewerten führte und außerdem weniger und kleinere Lufteinschlüsse unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) zu finden waren (23). Eine weitere Studie zu Hochdruck-/Hochtemperaturverfahren zur Polymerisation von kunststoffbasierten Kompositen bestätigte diese Funde (24). Das Hochdruck-/Hochtemperaturverfahren zur Polymerisation der kunststoffbasierten Komposite führt außerdem zu einem homogeneren Polymernetzwerk und zu einer höheren Konversionsrate, was durch die reduzierte Anzahl von Defekten und geringerem freien Volumen erklärt werden kann (25). Dies führt zu einer deutlich verringerten

Monomerfreisetzung (13). Dies ist ein Faktor, welcher besonders in Anbetracht der nachgewiesenen In-vitro-Mutagenität (26) und In-vitro-Zytotoxizität (27) verschiedener aus zahnärztlichen kunststoffbasierten Kompositrestaurationen freigesetzten Monomere von Vorteil sein könnte.

Es zeigte sich, dass zahnmedizinische Versorgungen aus kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen nicht nur schneller gefräst werden können, sondern auch weniger Verschleiß an den Schleifkörpern der Schleifeinheit entsteht (28). Dies liegt neben anderen Faktoren auch an einem niedrigeren Sprödigkeitsindex, was zu einer einfacheren Bearbeitbarkeit der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite im Vergleich zu Keramiken führt (29). Beeinflusst von der Sprödigkeit eines Materials wird auch die Rate an Absplitterungen während des Schleifens. Somit zeigen die kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite auch ein geringeres Aufkommen von Absplitterungen am Restaurationsrand (29) und glattere Fräsränder (30) im Vergleich zu Keramiken.

2.1.2 Indikationsspektrum und klinische Anwendungsmöglichkeiten der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite

Die verbesserten mechanischen Eigenschaften der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite zeichnen sich auch in deren erweitertem Indikationsspektrum im Vergleich zu lighthärtenden kunststoffbasierten Kompositen ab. Laut Herstellerangaben sind kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposite indiziert für Einzelzahnrestorationen wie Onlays, Inlays, Veneers und je nach Hersteller auch für Einzelzahnkronen (15-21). Ein Vorteil der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite gegenüber Keramiken ist, dass diese weniger anfällig für Frakturen sind und daher auch dünner gearbeitet werden können (31). Dies ist vor allem von Nutzen für die minimal-invasive Versorgung von Patienten mit Bruxismus oder Erosionen (32, 33). Reduzierte Härtewerte der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite führen zu geringem Zahnverschleiß, aber hohem Materialverschleiß im Kontakt mit Schmelzhöckern (10, 34), was die Langlebigkeit von Restaurationen reduziert und die okklusalen Kontakte im Laufe der Zeit verändern kann (35).

Die häufige Dezementierung von Kronen aus dem kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposit Lava Ultimate (3M ESPE, Seefeld, Deutschland) führte dazu, dass der Hersteller die Indikation des Materials für die Herstellung von Vollkronen zurücknahm (36). Die schrittweise Dezementierung einer Krone kann zu Randundichtigkeiten führen, welche die Entstehung von Sekundärkaries und Irritationen der Pulpa begünstigt (37). Grund für die häufige Dezementierung ist die elastische Verbiegung der Kronen bei okklusaler Belastung, was zu Spannungen an der Klebestelle zwischen Zahn und Krone führt und so Mikroseparation und Dezementierung begünstigt (5).

In einer klinischen Studie zeigten Inlays fabriziert aus kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen jedoch eine Retentionsrate von 100 % über zwei Jahre und erwiesen sich zudem im Hinblick auf den langfristigen Oberflächenglanz direkten kunststoffbasierten Kompositrestaurationen überlegen (38). Teilkronen zeigten in einer in-vivo Studie durchgeführt über 24 Monate allerdings eine geringere Überlebensrate von 85,7 %. Als Gründe des Versagens wurden hier unter anderem auch die Dezementierung von Restaurationen genannt (39).

2.2 Mechanische Eigenschaften der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite

2.2.1 Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite

Zur Materialcharakterisierung von kunststoffbasierten Kompositen ist der Biegeversuch das Standardverfahren für die Festigkeitsprüfung (40). Die Biegefestigkeit wird uniaxial in einem Drei- oder Vier-Punkt-Biegeversuch ermittelt und gibt die maximale Spannung an, die ein Werkstoff aufnehmen kann, bevor es zum Bruch kommt (41). Bei zunehmender Belastung des Prüfkörpers im Biegeversuch entsteht dadurch eine Druckspannung auf der belasteten konkaven Seite und eine Zugspannung auf der gegenüberliegenden konvexen Seite des Prüfkörpers. Da spröde Materialien besonders empfindlich für Zugspannungen sind und sich auf der Oberfläche der konvexen Seite die höchsten Spannungen bilden, wirken oberflächennahe Materialfehler häufig als Bruchursache (42). Die Biegefestigkeit ist also ein von der Defektverteilung abhängiger Zustandsparameter des Materials. Ein Biegeversuch bietet jedoch mehr Information als den Wert für die Spannung zum Zeitpunkt des Bruchs. Festigkeitsdaten können auch Rückschlüsse auf die Größe, Art und Verteilung dieser Fehler im Material zulassen und in Verbindung mit der fraktographischen Analyse helfen, festigkeitsbegrenzende Defekte zu beseitigen und so eine Erhöhung der Materialzuverlässigkeit fördern (43).

In Studien zeigten kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposite im Vergleich zu Lithiumdisilikat-Keramiken unterlegene Biegefestigkeitswerte (5, 44-46), übertreffen jedoch die Biegefestigkeitswerte des polymerinfiltrierten Keramiknetzwerkes (44-46). Die höhere Biegefestigkeit der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite gegenüber dem polymerinfiltriertem Keramiknetzwerk, trotz niedrigerem Füllkörpergewichtsanteil des kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposit, wurde durch die uniforme Füllkörperzusammensetzung des kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposit im Vergleich zur porösen Keramiknetzwerkstruktur des polymerinfiltrierten Keramiknetzwerkes erklärt (44).

Der Elastizitätsmodul ist definiert als der Widerstand, den ein Material einer elastischen Verformung unter Druck entgegenbringt und wird als die Steigung der Kurve im Spannungs-Dehnungsdiagramm im linear elastischen Bereich berechnet

(47). Hierbei zeigt ein steifes Material einen hohen Elastizitätsmodul und ein flexibles Material einen niedrigeren Elastizitätsmodul (48).

Ziel in der Entwicklung von zahnmedizinischen Materialien ist es häufig, einen möglichst zahnähnlichen Ersatz für verlorene Zahnhartsubstanz zu bieten. In einer Studie von Alamoush et al. zeigten kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposite und Dentin einen ähnlichen Elastizitätsmodul (49).

Kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposite wiesen gegenüber den Hochleistungskunststoff Polyetheretherketon (PEEK) einen höheren Elastizitätsmodul auf, was vor allem auf den höheren Füllkörperanteil zurückzuführen ist (49). Auch die in einer Studie gemessenen Unterschiede zwischen drei kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen unterschiedlicher Hersteller können größtenteils auf die unterschiedlichen Füllkörperanteile der Materialien erklärt werden (49). Die höheren Elastizitätsmodulwerte von polymerinfiltrierten Keramiknetzwerken im Vergleich zu kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen gründet auf dem höheren anorganischen Anteil (5, 44, 49). Die in Studien festgestellte höheren Elastizitätsmodulwerte vom polymerinfiltrierten Keramiknetzwerk gegenüber kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen mit gleichem Füllkörperanteil wird mit der unterschiedlichen Herstellungstechnik mit einem keramischen Netzwerk im Gegensatz zu einzelnen Füllkörpern bei CAD/CAM-Keramiken erklärt (49). Sowohl im Vergleich zu Glaskeramiken als auch zu Lithiumdisilikat-Keramiken zeigen kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposite einen niedrigeren Elastizitätsmodul (31, 44-46). Dies wird auf den duktilen Polymeranteil von kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen zurückgeführt, welcher Ursache für eine höhere plastische Verformung der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite unter Belastung ist (44).

2.2.2 Risszähigkeit der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite

Die Risszähigkeit wird auch als kritischer Spannungsintensitätsfaktor Modus I bezeichnet (50). Der Spannungsintensitätsfaktor K gibt die Spannungskonzentration oder -intensität an der Spitze eines vorhandenen Risses an und ist eine Funktion der Größe und Geometrie des Risses sowie der angelegten Spannung (50). Der Spannungsintensitätsfaktor K steigt bis zu einem kritischen Punkt an, an dem eine

schnelle Rissausbreitung auftritt, die zu einem katastrophalen Versagen des Prüfkörpers führt (K_{Ic}). Die Prüfkörper können in verschiedenen Bruchmodi getestet werden. Der häufigste für spröde Materialien und daher auch der am häufigsten geprüfte für dentale Materialien ist der Öffnungsmodus I, (K_{Ic}) (50).

Es gibt zahlreiche Verfahren zur Bestimmung der Risszähigkeit, die sich grob in zwei Gruppen einteilen lassen. Die erste Gruppe umfasst die konventionelle Bruchmechanik unter Verwendung von Kerben und sekundär induzierten Vorrissen wie z.B. die Methoden der V-Kerbe (51) oder der Chevron-Kerbe (52). Im Gegensatz dazu verwendet die zweite Gruppe scharfe Indenter, um Mikrorisse einzuführen. Beispiele sind die Eindruckbruchmethode („Indentation-Fracture-Method“) (53), die Eindruckfestigkeitsmethode („Indentation-Strength-Method“) (54) und die Methode der Biegeprobe mit Oberflächenriss („Surface-Crack-in-Flexure-Method“; kurz: SCF) (55). Außerhalb dieser Kategorien wird noch der kerbenfreie Prismentest („Notchless-triangular Prism-Specimen-Test“), entwickelt durch Ruse et al., angewandt (56).

Die eben genannte SCF-Methode, wurde bisher vor allem bei Keramiken angewandt (57), da sie unter anderem auf fraktographischen Untersuchungen basiert, für die das Spröbruchverhalten die Voraussetzung für eine korrekte Interpretation der Ergebnisse (55, 57) ist. Die Anwendung dieser Methode auf das erste kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposit Paradigm MZ100 zur Messung der Risszähigkeit war in einer Studie von Quinn und Quinn (58) nicht erfolgreich.

Unter Verwendung des kerbenfreien Prismentest zeigten neuere kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposite signifikant ähnliche Risszähigkeitswerte wie ein polymerinfiltriertes Keramiknetzwerk, jedoch niedrigere Werte als eine Lithiumdisilikatkeramik (6). Die Forscher vermuteten eine, trotz hochmoderner Polymerisationstechniken, suboptimale Integration von Füllkörpern in die Kunststoffmatrix als Ursache für die niedrigeren Risszähigkeitswerte der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite (6).

2.2.3 Weitere mechanische Eigenschaften der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite

Die Vickershärtemessung wurde 1921 von Robert L. Smith und George E. Sandland für Metalle entwickelt. Zur Bestimmung der Vickershärte wird ein pyramidenförmiger Diamant mit einer festgelegten Kraft in die Oberfläche eines Prüfkörpers gedrückt. Die Vickershärte ist proportional zu der Kraft, welche benötigt wird, um eine Indentierung einer gewissen Größe zu hinterlassen (59).

In einem umfassenden Vergleich durchgeführt von Alamoush et al. erwies sich die Vickershärte von kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen als deutlich niedriger als die einer Feldspatkeramik, Lithiumdisilikatkeramik oder eines polymerinfiltriertem Keramiknetzwerks, jedoch höher als die Vickershärte von Polymeren (5, 46, 49). Nicht nur zwischen verschiedenen Materialklassen, sondern auch innerhalb der Materialgruppe der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite ergaben sich signifikante Unterschiede in der Vickershärte. Die Härtewerte korrelierten hierbei mit dem Füllkörpergewichtanteil, sodass kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposite mit höherem Füllkörperanteil höhere Vickershärtewerte zeigten (60). Im Unterschied zu Keramiken zeigten kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposite außerdem Vickershärtewerte, welche zwischen denen von Schmelz und Dentin lagen (49). Dies ist von besonderem Vorteil, da ein Zahnersatz mit zahnhartsubstanzähnlichen Eigenschaften die Abnutzung des antagonistischen Zahnes reduziert (44). Allerdings zeigten Beobachtungen zum Verschleiß der Materialien, dass kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposite zwar schonender gegenüber der Zahnhartsubstanz waren, jedoch stärkerer Abrasion unterlagen und Zeichen von Ermüdung wie beispielsweise Risse zeigten, während Keramiken eher zur Abrasion des Antagonisten führten (5). Obwohl die Schonung der Zahnhartsubstanz aus biomimetischer Sicht wünschenswert ist, muss eine klinische Stabilität in der vertikalen Dimension der Okklusion gewährleistet sein, um funktionellen Problemen vorzubeugen (10).

Durch den Genuss von säurehaltigen Getränken oder auch Speisen sind die Zähne, aber auch der Zahnersatz täglich Säureangriffen ausgesetzt. Dies kann nachgewiesen zu Erosionen von Zähnen und auch Zahnersatz führen (61, 62). Studien zeigten, dass die Lagerung der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite in sauren Lösungen wie Coca Cola die Härtewerte weiter reduziert (63). Eine zusätzliche Reduzierung der

Härtewerte könnte die Langzeitstabilität der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite herabsetzen.

In Studien zeigten Kronen aus kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen eine geringere Bruchfestigkeit als jene aus Lithiumdisilikat (44, 64). Allerdings zeigte sich auch, dass nach 3,7 Millionen simulierten Kauzyklen die Bruchfestigkeit der Lithiumdisilikat-Kronen im Vergleich zu kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositkronen um über 10 % stärker abgenommen hat (64). Trotz dieser Unterschiede widerstanden die aus beiden Materialien gefertigten Kronen immer noch überdurchschnittlichen Kaukräften, sodass diese den gängigen Kaubelastungen eines Erwachsenen im Seitenzahnbereich ohne vorzeitige Frakturen standhalten sollten (44). Des Weiteren zeigten die Keramikronen im Test häufiger einen Versagensmodus, welcher zu einem Verlust von mehr als der Hälfte der Restauration führte, während die aus kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen gefertigten Kronen häufig nur minimale Abplatzungen sowie ausbesserungs- oder reparaturfähige Schäden aufwiesen (44).

2.3 In-vitro-Alterung

2.3.1 Überblick verschiedener Methoden der In-vitro-Alterung

Täglich sind zahnärztliche Restaurationen in der Mundhöhle einer Vielzahl von äußeren Einflüssen wie Temperaturschwankungen bei der Nahrungsaufnahme, Säure- und Speichlexposition oder auch mechanischer Belastung während des Kauens und Knirschens ausgesetzt (65). Übersichtsstudien zeigen, dass die Hauptgründe für den Verlust von kunststoffbasierten Kompositversorgungen Sekundärkaries und Brüche der Restaurationen sind (66, 67). Daher stellt die Alterung und damit Degradation der mechanischen Eigenschaften einen möglichen Faktor für das Versagen einer kunststoffbasierten Kompositversorgung dar (68). Im Folgenden werden verschiedene Methoden der In-vitro-Alterung, welche die klinische Abnutzung der Restaurationen imitieren, erläutert.

Eine häufig angewandte In-vitro-Alterungsmethode ist die Lagerung der Prüfkörper in einer Lösung, wobei es verschiedene Lagermedien gibt, welche unterschiedlichen Einfluss auf das Material nehmen können (65). Oftmals wird destilliertes Wasser als bevorzugtes Lagermedium verwendet, obwohl gezeigt wurde, dass durch die Lagerung von kunststoffbasierten Kompositen in künstlichem Speichel eine deutlich höhere Auslaugung von Füllkörpern erreicht wurde als bei der Lagerung in destilliertem Wasser (69). Eine weitere Möglichkeit zur In-vitro-Alterung besteht in der Lagerung der kunststoffbasierten Komposite in Ethanol. Dies führt zu einer Schwächung des Verbunds zwischen Füllkörpern und der Kunststoffmatrix (70). Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Alterung in Ethanol eine besonders starke Korrelation mit der klinischen Leistung von lichthärtenden kunststoffbasierten Kompositen aufweist (65).

Während der Aufnahme von Nahrungsmitteln und Getränken kommt es in der Mundhöhle zu Temperaturschwankungen, welche von 0 °C bis 67 °C reichen können (71). Diese Temperaturschwankungen können zu einer thermischen Alterung von zahnmedizinischen Restaurationen führen, welche im Thermowechselbad simuliert werden kann. In diesem werden Prüfkörper abwechselnd in ein kaltes und ein warmes Wasserbad getaucht und so starken Temperaturschwankungen ausgesetzt. Es haben sich hierbei die Temperaturen von 5 °C für das kalte und 55 °C für das warme Wasserbad etabliert (72).

Neben der thermischen Ermüdung ist eine weitere Methode die mechanische Ermüdung in Form von zyklischer Belastung des Prüfkörpers. Dies soll die Belastung des Materials durch Kauen oder Knirschen des Patienten simulieren. Es handelt sich also um einen Versagensmodus, welcher durch wiederholte Belastung verursacht wird, anstatt einmaliger mechanischer Überbelastung. Brüche entstehen unter zyklischer Belastung häufig schon bei niedrigeren Spannungen durch die vorherige Ausbreitung von Mikrorissen unter der Oberfläche des Prüfkörpers (73).

2.3.2 Einfluss der In-vitro-Alterung auf mechanische Eigenschaften der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite

Bei der Untersuchung der Reaktion von kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen auf künstliche Alterung wurde in den meisten vorangegangenen Studien festgestellt, dass die In-vitro-Alterung im Thermowechselbad und die Lagerung in destilliertem Wasser Parameter wie das Elastizitätsmodul und die Biegefestigkeit signifikant reduzierten (3, 6, 60, 74-76). Im Gegensatz dazu zeigte jedoch eine Studie von Al-Harbi et al., dass weder eine dreimonatige Lagerung in destilliertem Wasser bei 37 °C noch 12.000 thermische Zyklen zu einer signifikanten Verringerung der Biegefestigkeitswerte im Vergleich zur Kontrollgruppe, bei der keine vorherige Alterungsprozedur angewendet wurde, führten. Nach sechs- und neunmonatiger Lagerung in destilliertem Wasser zeigten sich jedoch auch in dieser Studie ein Absinken der Biegefestigkeit (77).

Emigilez et al. untersuchten zwei kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposite unter Anwendung verschiedener Alterungsprozesse (74). Die Lagerung in einem Autoklaven bei 134 °C und zusätzlichem 200 kPa Druck für 12 Stunden bewirkte eine signifikante Degradation der Biegefestigkeit der getesteten kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite. Auch die Alterung in kochendem Wasser für 24 Stunden setzte die Biegefestigkeit signifikant herab. Hingegen führte die Lagerung in einer Salzsäurelösung (0,113 Gewichts % HCl) bei 37 °C für 24 Stunden zu keiner signifikanten Reduktion der Biegefestigkeit. Auch die zyklische Ermüdung durch 50.000 Belastungszyklen bei 100 N hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Biegefestigkeit der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite (74). Eine weitere Studie, welche die zyklische Ermüdung mit 100.000 Zyklen bei 80 N simulierte, bestätigte die Ergebnisse von Emigilez et al., dass die mechanische Ermüdung keinen

signifikanten Einfluss auf die Biegefestigkeit der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite hatte (77).

In Bezug auf den Materialparameter der Risszähigkeit führte die thermische Ermüdung im Thermowechselbad zu einer signifikanten Reduzierung der Risszähigkeitswerte von kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen (75, 78), während in einer anderen Studie die 30-tägige Lagerung in destilliertem Wasser nicht bei allen kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen unterschiedlicher Hersteller einen signifikanten Einfluss auf die Risszähigkeit hatte (6).

Verschiedene Studien zeigten eine signifikante Reduktion der Vickershärte von kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen nach der Lagerung in destilliertem Wasser oder künstlichem Speichel (60, 77). Eine zusätzliche Lagerung in einer 75 % Ethanol-Lösung senkte die Vickerhärtewerte weiter ab (60). Eine Studie bezüglich der Oberflächenrauigkeit zeigte, dass die Oberflächenrauigkeit nach der neunmonatigen Lagerung in destilliertem Wasser signifikant zugenommen hat.

2.4 Die Weibull-Analyse

2.4.1 Allgemeine Information zur Weibull-Analyse

Die Weibull-Analyse, eingeführt durch den Ingenieur und Mathematiker Waloddi Weibull (43), entstand in den 1930er Jahren nachdem Weibull feststellte, dass es nicht möglich war mit den bestehenden Theorien die Ergebnisse seiner Ermüdungsversuche zufriedenstellend zu beschreiben (43). Daraufhin entwickelte er im empirischen Verfahren die Weibull-Analyse und belegte diese auch in mehreren Versuchen (43, 79). Die Weibull-Analyse basiert auf dem Konzept des schwächsten Gliedes, also dem Effekt der Defektgröße auf das Versagen (79) und stützt ihre Ableitungen auf die Aussage, dass eine Kette als Ganzes versagt, wenn ein beliebiges ihrer Glieder bricht (79).

2.4.2 Die Extremwertverteilung

Wie in Abschnitt 2.2.1 bereits angesprochen handelt es sich bei der Festigkeit um einen von der Defektverteilung abhängigen Zustandsparameter des Materials (42). Spröde Materialien, wie kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposite, zeigen ein Spröbruchverhalten. Diese Art von Bruchverhalten ist weniger vorhersehbar, da auch identische spröde Prüfkörper nicht bei gleicher Spannung brechen (80). Im Gegensatz zu duktilen Werkstoffen wird in spröden Werkstoffen bei Belastung die Spannungskonzentration in Rissen, Oberflächenunregelmäßigkeiten oder intrinsischen Fehlern nicht abgebaut (42, 80). Sobald die Spannung hoch genug ist, beginnt die am stärksten belastete Rissspitze sich auszubreiten und es kommt zum Versagen des Materials. Die Festigkeit eines Prüfkörpers wird also durch das Zusammenspiel der höchsten Spannung und des größten Fehlers gesteuert. Es ergeben sich in der Produktion von spröden dentalen Werkstoffen also nominell identische Produkte, bei denen es eine Streuung von Größen der Fehler gibt, welche die Streuung der Festigkeitswerte bedingt (42). Unabhängig davon, ob die Grundgesamtheit der Fehler innerhalb eines Materials normalverteilt ist, ist es nicht zu erwarten, dass die Population der „größten Fehler“ symmetrisch verteilt ist (80). In der zahnmedizinischen Literatur werden Festigkeitsdaten häufig, mit der Annahme einer

symmetrischen normalen Festigkeitsverteilung, in Form von Mittelwerten mit Standardabweichung angegeben. Die angenommene normale Festigkeitsverteilung unterscheidet sich nicht wesentlich von einer Extremwertverteilung, wenn es darum geht, Festigkeitsschätzungen für ähnlich große und belastete Prüfkörper zu liefern. Allerdings bietet die Extremwertverteilung neben einer besseren Charakterisierung der Materialfestigkeit auch die Möglichkeit Parameter zu liefern, um Festigkeitsdaten mit erwarteten Festigkeiten für unterschiedliche Spannungskonfigurationen, unterschiedliche Prüfkörpergrößen und unterschiedliche Prüfbedingungen in Beziehung zu setzen (80). Deshalb werden immer wieder Forderungen von Experten laut, dass eine Weibull-Analyse, welche noch nicht zum Standard in der zahnmedizinischen Literatur gehört, die Auswertung von Festigkeitsdaten spröder Werkstoffe vervollständigen sollte (80, 81).

2.4.3 Die Weibull-Analyse

In der zwei parametrischen Weibull-Analyse werden die Parameter Weibull-Modul m und charakteristische Spannung σ_0 ermittelt. Diese Parameter stehen in folgendem Zusammenhang (82):

$$P_f(\sigma_c) = 1 - e^{\left[-\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_0}\right)^m\right]}$$

P_f	Bruchwahrscheinlichkeit
σ_0	charakteristische Spannung
m	Weibull-Modul
σ_c	gemessene Festigkeit als Variable

Der Weibull-Modul m kann als ein Maß für die Genauigkeit der Messergebnisse angesehen werden, da er die Streuung der Festigkeitswerte widerspiegelt. Ein hoher Weibull-Modul zeigt eine geringe Streuung der Festigkeitswerte und damit eine höhere Zuverlässigkeit des Materials an. Bei einem niedrigeren Weibull-Modul brechen die Prüfkörper in einem größeren Bereich der angelegten Spannung. Für

zahnmedizinische Materialien ist ein hoher Weibull-Modul anzustreben, da er ein gleichmäßigeres Bruchverhalten des Materials und somit eine höhere Zuverlässigkeit in der Anwendung garantiert (83).

Die charakteristische Spannung gibt jene Spannung an, bei der 63,2 % der Prüfkörper versagen (80). Sie ist abhängig von der Art der Testung (Zug- oder Biegebeanspruchung) und der Geometrie des Prüfkörpers. Darüber hinaus muss die charakteristische Spannung immer in der SI-Einheit Pascal (Pa) angegeben werden (82).

Um eine akkurate Weibull-Analyse sicherzustellen, müssen die Prüfkörper exakt hergestellt und die Testung mit großer Präzision durchgeführt werden, um die Einbringung einer extrinsischen Fehlerpopulation zu vermeiden (80). Des Weiteren fordern die ASTM (82) und auch die ISO (84) eine fraktographische Untersuchung der Prüfkörper, um die Weibull-Analyse zu komplettieren und eine fundierte Interpretation der Ergebnisse zu ermöglichen.

2.5 Fraktographie

2.5.1 Überblick fraktographische Methoden und deren Nutzen für mechanische Testung

Fraktographische Methoden ermöglichen eine genaue Versagensanalyse, basierend auf der Interpretation von mikroskopischen Bruchflächenmerkmalen, welche die Richtung der Rissausbreitung offenbaren und auf den Ursprung oder die Ursache des Versagens hinweisen (85). Die fraktographische Analyse kann helfen, Verarbeitungs- oder Konstruktionsfehler von Dentalmaterialien aufzudecken. Diese Erkenntnisse können in der Entwicklung und Herstellung von Werkstoffen, aber auch in der klinischen Handhabung, wie beispielsweise der Nachbearbeitung oder der Politur von zahnmedizinischen Versorgung, genutzt werden. (86-88). Mechanische Tests sollten für eine bessere Aussagekraft und Interpretation der Ergebnisse, wenn möglich immer durch Bruchflächenanalysen, komplettiert werden (86).

2.5.2 Grundbegriffe der fraktographischen Analysen von spröden Materialien

Verschiedene Sprödbbruchmerkmale treten typischerweise bei Bruchversuchen von Keramiken oder auch kunststoffbasierten Kompositen auf. Zum besseren Verständnis des Ergebnis- und Diskussionsteils werden die wichtigsten Merkmale hier genannt und näher erläutert.

1. Drucklippe

Ein typisches Merkmal für einen Bruch induziert durch Biegespannung ist die Drucklippe (engl. compression curl). Der Riss breitet sich senkrecht zur Oberfläche des Prüfkörpers ausgehend von der Zugzone aus. Bei Erreichen der Druckzone verlangsamt sich der Riss, ändert seine Richtung und biegt von der Senkrechten zur Prüfkörperoberfläche ab. Dadurch entsteht die charakteristische Drucklippe (88, 89) (siehe Abbildung 2).

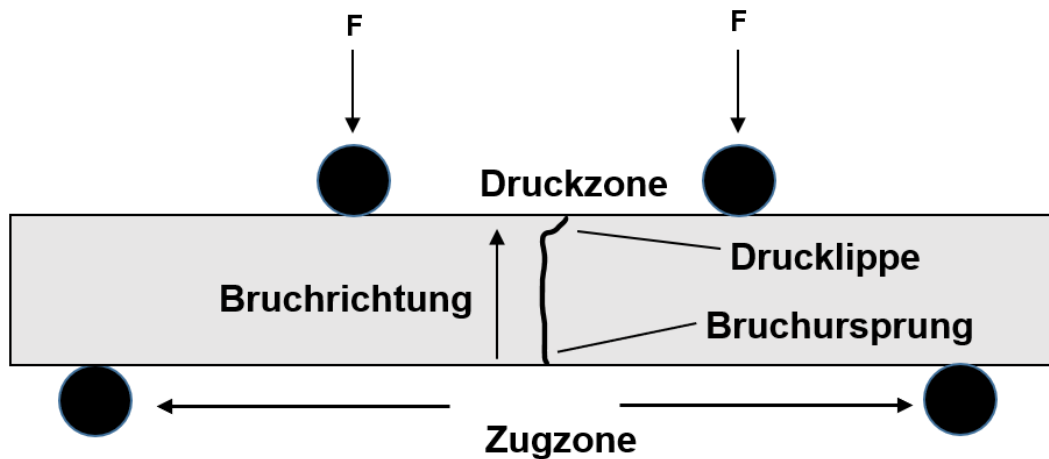


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Prüfkörpers im 4-Punkt-Biegeversuch. Der Bruchsprung befindet sich auf der Zugzone. Die Drucklippe befindet sich auf der Druckzone. Abbildung in Anlehnung an Scherrer et al. (86)

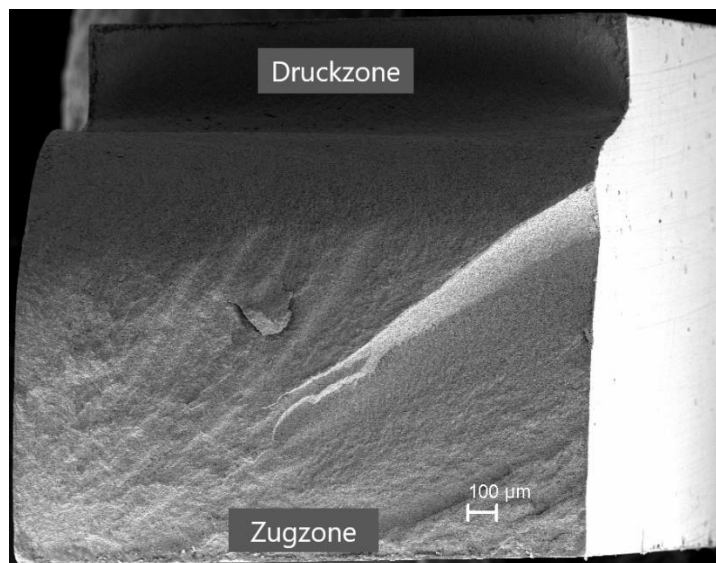


Abb. 2: Deutlich sichtbare Drucklippe im Bereich der Druckzone eines Prüfkörpers unter dem REM

2. Wallner'sche Linien

Bei den Wallner'schen Linien handelt sich um parallel verlaufende bogenförmige Linien auf der Bruchoberfläche. Sie wurden im Jahr 1939 von dem Physiker Helmut

Wallner entdeckt und nach diesem benannt (90). Wallner'sche Linien sind die Interferenzstellen des Spannungsfeldes eines herannahenden Risses mit einem anders orientierten Spannungsfeld und entstehen beispielsweise, wenn die Rissfront auf eine Inhomogenität innerhalb des Prüfkörpers trifft (88).

Wallner'sche Linien sind bei der fraktographischen Untersuchung von Gläsern deutlicher erkennbar als auf Bruchflächen keramischer Werkstoffe (89).

3. Rastlinien („arrest line“) und Rissverzweigungslinien („hackle line“)

Eine Rastlinie ist eine klar definierte Linie, welche entsteht, wenn ein Riss zum Stillstand kommt, bevor er seine Ausbreitung in eine etwas andere Richtung oder auf einer leicht veränderten Ebene wieder aufnimmt (91). Rissverzweigungen sind Linien auf der Bruchfläche, welche in der Rissausbreitungsrichtung verlaufen und sich bei einer schnellen Rissausbreitung bilden. Rissverzweigungslinien trennen parallele Abschnitte des sich ausbreitenden Risses, welche auf leicht unterschiedlichen Ebenen verlaufen (91). Rissverzweigungslinien und Rastlinien dienen als Wegweiser in der fraktographischen Analyse zum Auffinden des Bruchursprungs (89).

4. Bruchspiegel

Während des Bruchvorgangs wird die Energie, welche bei der mechanischen Belastung des spröden Prüfkörpers aufgewandt wird, teilweise in die Bildung von Bruchflächen umgewandelt (92).

Die drei Hauptmerkmale der Fläche um den Bruchursprung sind (1) die glatte Bruchzone um den Bruchursprung herum, der sogenannte Bruchspiegel (2), eine den Spiegel begrenzende saumförmige Zone feinkörniger Rauigkeit auch Nebel (engl. „mist“) genannt und (3) die im vorherigen Absatz erwähnte Rissgabelungszone (88, 89) (siehe Abbildung 3).

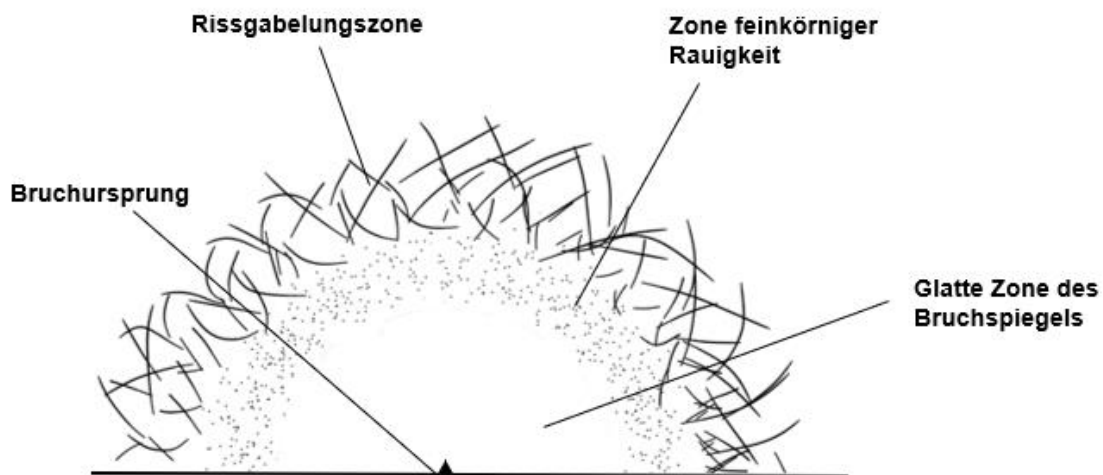


Abb. 3 Typisches Erscheinungsbild der Zone um den Bruchsprung in Anlehnung an die Abbildung von Kelly et al. (92)

Innerhalb des Bereichs des Bruchspiegels beschleunigt sich der Riss von einer Geschwindigkeit nahe Null auf die maximale Rissgeschwindigkeit. Die Risse in der Rissgabelungszone verlaufen parallel zur Ausbreitungsrichtung des Risses und deuten so auf den Bruchsprung hin (89). Werkstoffe mit einer geringeren Festigkeit bilden weniger deutliche Übergangszonen zwischen der glatten Zone des Bruchspiegels und der Zone feinkörniger Rauigkeit, was die exakte Begrenzung des Bruchspiegels und somit auch die Bestimmung der Bruchspiegelgröße erschweren kann (88).

2.5.3 Fraktographie von kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen

Die fraktographische Analyse von kunststoffbasierten Kompositen gestaltet sich komplizierter als die von Gläsern oder Keramiken. Sowohl die raue Mikrostruktur, welche sich beim Bruch von kunststoffbasierten Kompositen häufig ergibt als auch die hohe Transluzenz, können wichtige Bruchmerkmale verdecken und die Bruchflächenanalyse so erschweren (58, 93). Durch die Zuhilfenahme von unterstützenden Methoden wie der transversalen Beleuchtung in der Stereomikroskopie und dem REM gelingt es jedoch die relevanten fraktographischen

Merkmale von kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen deutlich darzustellen (58). Verschiedene Studien untersuchten erfolgreich die Bruchflächen nach In-vitro-Biegeversuchen (6, 58) oder auch nach klinischen Frakturen (94, 95) von kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen.

Bereits 1989 identifizierte Roulin-Moloney in fraktographischen Untersuchungen Poren, Einschlüsse, harzreiche Bereiche als mögliche Bruchursachen von kunststoffbasierten Kompositen (96). Trotz Weiterentwicklungen in der Herstellung und Zusammensetzung von kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen wurden auch hier oberflächennahe Agglomerate, Poren oder Einschlüsse die am häufigsten identifizierten Bruchursachen. Diese können unter Belastung eine punktuelle Erhöhung der Spannungskonzentration im Prüfkörper verursachen und so letztendlich den Bruch initiieren (58). Lucsanzky und Ruse bestätigten diese Funde von Poren und Agglomeraten von keramischen Füllpartikeln als Bruchursache von kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen (6). Die oben genannten typischen Bruchmerkmale wie Drucklippen, Rissverzweigungslinien und Bruchspiegel konnten sowohl in in-vitro als auch in In-vivo-Untersuchungen deutlich identifiziert werden (58, 94, 95).

3 Zielsetzung und Hypothesen

Das Ziel der Dissertation war es, das Ermüdungsverhalten kunststoffbasierter CAD/CAM-Komposite, sowie die Auswirkung der Unterschiede in Struktur und Zusammensetzung der Materialien auf die Ermüdung zu untersuchen. Hierfür wurden sieben kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposite von unterschiedlichen Herstellern bezüglich der mechanischen Parameter Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul untersucht. Des Weiteren wurden die kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite drei verschiedenen Alterungsprozessen unterzogen, um den Einfluss von künstlicher Alterung im Labor auf die mechanischen Eigenschaften der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite zu untersuchen und quantifizieren. In einem zweiten Versuchsteil wurde zur Kontrolle der Fehlerquelle eine Sollbruchstelle in die Prüfkörper eingebracht und deren Auswirkung auf die Biegefestigkeit untersucht.

Zur detaillierten Analyse und um eine Vergleichbarkeit der erhaltenen Daten zu sichern, wurden alle Prüfkörper nach dem Bruch im Drei-Punkt-Biegeversuch zusätzlich unter einem Lichtmikroskop analysiert und die Bruchursache bestimmt. Eine repräsentative Gruppe von Prüfkörpern wurde außerdem unter dem REM untersucht. Überdies wurden die erhaltenen Daten in einer Weibull-Analyse ausgewertet.

Die Testergebnisse werden Forschern und Zahnärzten einen Überblick über die mechanischen Materialparameter Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul von verschiedenen auf dem Markt erhältlichen kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen geben. Außerdem werden sowohl Materialschwächen und Ursachen des Materialversagens als auch Materialdegradation als Reaktion auf Alterung verdeutlicht.

Die Nullhypothesen waren erstens, dass die In-vitro-Alterung keinen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und Bruchmechanismen der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite haben würde, zweitens, dass es keinen signifikanten Unterschied in den mechanischen Eigenschaften (Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul) oder der Verteilung der Bruchmechanismen zwischen den untersuchten kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen geben würde und drittens, dass eine Sollbruchstelle keinen Einfluss auf die Biegefestigkeit haben würde.

4 Material und Methode

Dieses Kapitel fasst die in der Dissertation angewandten Materialien und Methoden zusammen. Das Studiendesign wird im folgenden Flussdiagramm stichpunktartig dargestellt und in den weiteren Kapiteln detailliert beschrieben.

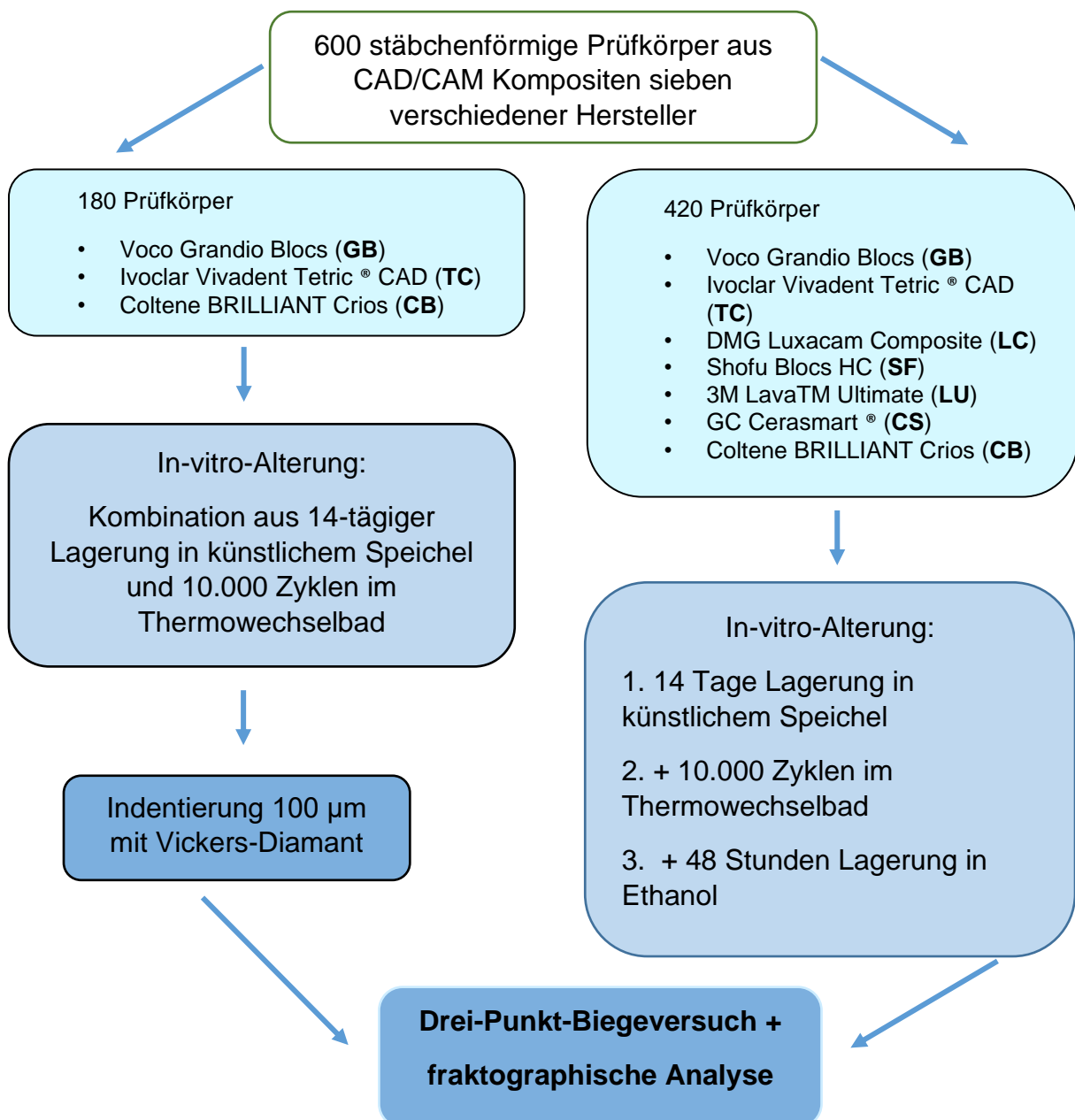


Abb. 4 Flussdiagramm des Versuchsaufbaus

4.1 Materialcharakterisierung

Die kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite folgen der komposit-typischen Zusammensetzung aus den drei Hauptkomponenten einer organischen Matrix, anorganischen Füllkörpern und einer Verbundphase, welche die Haftvermittlung der ersteren beiden Komponenten gewährleisten soll. In dieser Dissertation wurden sieben hochtransluzente kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposite verglichen. Deren Namen, Abkürzung, Hersteller, Lotnummer, Farbe, Füllkörper- und Monomerzusammensetzung sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

Tab. 1 geprüfte Materialien und deren Materialcode, Hersteller, Farbe und Lotnummer, Füllkörperzusammensetzung, Monomer [Abkürzungen: Bis-EMA = ethoxyliertes Bisphenol-A-Dimethacrylat, Bis-GMA = Bisphenol-A-Glykoldimethacrylat, Bis-MEPP = ethoxyliertes Bisphenol-A-Dimethacrylat, DMA = Dimethacrylat, TEGDMA = Triethylenglykoldimethacrylat, UDMA = Urethandimethacrylat, SiO₂ = Siliziumoxid (Silika), ZrO₂ = Zirkoniumoxid, n.v. = nicht verfügbar [Teil der Publikation (1)]

CAD/CAM Material	Material-code	Hersteller	Farbe – Lot#	Füllkörper-zusammensetzung	Monomer
Grandio blocs	GB	Voco, Cuxhaven, Deutschland	HT-A3 1749320	n.v. (86 Gew. %)	Methacrylat
Lava™ Ultimate	LU	3M, Seefeld, Deutschland	HT-A3 N933658	SiO ₂ , ZrO ₂ , ZrO ₂ /SiO ₂ Nanocluster Partikel (80 Gew. %)	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA, UDMA
Cerasmart®	CS	GC Europe, Leuven, Belgien	HT-A3 1702011	SiO ₂ , Barium Glas (71Gew. %)	Bis-MEPP, UDMA, DMA
LuxaCam Composite	LC	DMG, Englewood, NJ, USA	A3 769515	SiO ₂ -Glas (70 Gew. %)	Methacrylat
Tetric® CAD	TC	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	HT-A3/C14 W93631	Ba-Al-SiO ₂ -Glas, SiO ₂ (71,1 Gew. %)	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA, UDMA
BRILLIANT Crios	CB	COLTENE, Altstätten, Schweiz	HT-A3 I35186	SiO ₂ , Barium Glas (70,7 Gew. %)	Methacrylat
SHOFU Block HC	SF	SHOFU DENTAL, Ratingen, Deutschland	HT-A3 071601	SiO ₂ , Silikat, Zirkoniumsilikat (61 Gew. %)	UDMA, TEGDMA

4.2 Herstellung der Prüfkörper

Die CAD/CAM-Blöcke wurden ohne Vorbehandlung mit einer Präzisionssäge (Isomet Low Speed Saw, Buehler, Lake Bluff, IL, USA) in Kombination mit einem diamantierten Sägeblatt (Leco Corporation, St. Joseph, MI, USA) unter Kühlung mit destilliertem

Wasser in Stäbchenform (2 mm x 2 mm x 18 mm) geschnitten. Anschließend wurden die Prüfkörper in fünf Schritten mit Siliciumcarbid-Schleifpapier (P600-P4000) mit einem Präzisions-Mikro-Schleifsystem (Exakt 400 CS, Norderstedt, Deutschland) unter ständiger Wasserkühlung parallel geschliffen und auf allen vier Seiten auf Hochglanz poliert. Insgesamt wurden auf diese Weise 600 Prüfkörper hergestellt. Die Breite und Höhe der Prüfkörper wurde an drei verschiedenen Stellen mit einer digitalen Messuhr (Absolute Digimatic Indicator Serie ID-U 575, Mitutoyo Deutschland, Neuss, Deutschland) gemessen. Die gegenüberliegenden Seiten der Prüfkörper waren mit einer maximalen Abweichung von 0,01 mm parallel.

180 Prüfkörper wurden überdies in der Universalprüfmaschine (Z2.5 Zwick/Roell, Ulm, Deutschland) mit einem Vickers-Diamanten mittig 100 Mikrometer tief indentiert.

4.3 In-vitro-Alterung der Prüfkörper

Der Alterungsprozess der nichtindentierten Prüfkörper wurde in drei verschiedene Stufen gegliedert, um somit einen kontinuierlichen aufeinander aufbauenden Alterungsprozess zu ermöglichen. Die Kontrollgruppe wurde trocken gelagert und ohne jegliche Vorbehandlung getestet (n = 15).

Die erste Alterungsgruppe (n = 15) wurde für zwei Wochen bei einer konstanten Temperatur von 37 °C ausschließlich in künstlichem Speichel gelagert (pH 6,9; 1.000 ml: 1,2 g Kaliumchlorid, 0,84 g Natriumchlorid, 0,26 g Dikaliumphosphat, 0,14 g Calciumchlorid-Dehydrat). Die zweite Gruppe (n = 15) wurde, wie oben beschrieben, in künstlichem Speichel gelagert, gefolgt von einer thermischen Alterung. Hierfür wurden die Prüfkörper 10.000 Zyklen einem mit destilliertem Wasser gefüllten Thermowechselbad von 5-55 °C (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) unterzogen. Jeder Zyklus dauerte 80 s: 30 s in einem 5 °C-Wasserbad, 10 s für den Transfer der Prüfkörper in das andere Wasserbad, 30 s in einem 55 °C-Wasserbad und 10 s für den Transfer der Prüfkörper zurück in das 5 °C-Bad. Die Prüfkörper der dritten Gruppe (n = 15) wurden in künstlichem Speichel gelagert, gefolgt von thermischer Alterung und zusätzlicher Lagerung in einer Mischung aus Ethanol (75 Vol.-%; Ethanol absolut zur Analyse, AppliChem, Darmstadt, Deutschland) und destilliertem Wasser (25 Vol.-%) bei einer konstanten Temperatur von 37 °C für 48 Stunden.

Die Alterung der indentierten Prüfkörper beschränkte sich auf eine Kontrollgruppe und eine künstlich gealterte Gruppe mit jeweils 30 Prüfkörpern (n = 30). Der In-vitro

Alterungsprozess bestand aus der oben beschriebenen Lagerung in künstlichem Speichel (pH 6,9; 1.000 ml: 1,2 g Kaliumchlorid, 0,84 g Natriumchlorid, 0,26 g Dikaliumphosphat, 0,14 g Calciumchlorid-Dehydrat) mit darauffolgender thermischer Alterung der Prüfkörper durch 10.000 Zyklen im Thermowechselbad.

4.4 Drei-Punkt-Biegeversuch

Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul wurden mit einem Drei-Punkt-Biegeversuch nach der Norm ISO 4049:2019 (41) ermittelt. Die Prüfkörper wurden in einer Universalprüfmaschine (Z2.5 Zwick/Roell) mit einer Drei-Punkt-Biegevorrichtung, bestehend aus drei Rollen, bis zum Versagen der Prüfkörper belastet. Die Spannweite von 12 mm zwischen den Auflagern wurde nach den Richtlinien der NIST Nr. 4877 (97) gewählt. Die Prüfkörper wurden trocken geprüft und mit einer Prüfungsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min für nichtindentierte und 0,1 mm/min für indentierte Prüfkörper bis zum Bruch belastet.

Mit der Universalprüfmaschine wurde die Kraft während der Biegung gemessen. Die Biegefestigkeit wurde definiert als die maximale Biegespannung, bei welcher der Prüfkörper zu Bruch geht.

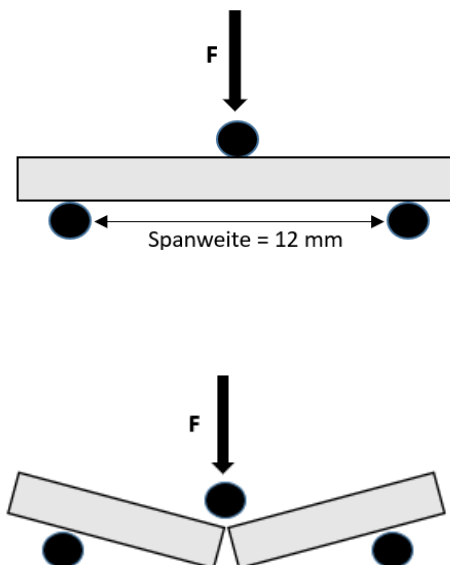


Abb. 5 Darstellung des Drei-Punkt-Biegeversuchs bis zum Bruch

Die Biegefestigkeit wurde mit folgender Gleichung berechnet:

$$\sigma_f = \frac{3Fl}{2bh^2}$$

σ_f	Biegefestigkeit [MPa]
F	Maximale Kraft, die auf den Prüfkörper ausgeübt wird [N]
l	Abstand zwischen den Widerlagern [mm]
b	Breite des Prüfkörpers [mm]
h	Höhe des Prüfkörpers [mm]

Der Elastizitätsmodul wurde durch Messung der Durchbiegung der stäbchenförmigen Prüfkörper während der Prüfung ermittelt und aus der Steigung des linearen Teils des Spannungs-Dehnungsdiagramms berechnet.

Das Elastizitätsmodul wurde mit folgender Gleichung berechnet:

$$E = \frac{Fl^3}{4bh^3f}$$

E	Elastizitätsmodul [MPa]
F	maximale Kraft, die auf den Prüfkörper ausgeübt wird [N]
f	Durchbiegung bei der Belastung F [mm]
l	Abstand zwischen den Widerlagern [mm]
b	Breite des Prüfkörpers [mm]
h	Höhe des Prüfkörpers [mm]

4.5 Fraktographische Analyse

Alle Bruchfragmente aus dem Drei-Punkt-Biegeversuch wurden unter einem Auflichtmikroskop (nichtindentierte Prüfkörper: BMS 141 Bino Zoom, BMS-Mikroskope, LK Capelleaan den Ijssel, Niederlande, indentierte Prüfkörper: Stemi 508 und AxioCam 305 color, Zeiss, Oberkochen, Deutschland) untersucht. Zur besseren Untersuchung der Bruchflächen wurden die fraktographischen Methoden der Durchleuchtung mit einer externen Lichtquelle sowie viszinalen Beleuchtung eingesetzt. Ziel war es, den Bruchursprung zu lokalisieren und Bruchmuster zu erkennen. Des Weiteren wurde eine Gruppe repräsentativer Prüfkörper senkrecht auf einen Probenhalter fixiert und mit Gold-Palladium gesputtert (Polaron Sputter Coater SC7620, Quorum, Lewes, UK). Anschließend wurden die gesputterten Prüfkörper unter einem Rasterelektronenmikroskop (Zeiss Supra 55 VP, Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Deutschland; Abkürzung: REM) bei einer Vergrößerung von 30x bis 500x untersucht, um den Bruchursprung und die Art der Defekte genauer zu untersuchen.

4.6 Statistische Analyse

Ein Shapiro-Wilk-Test verifizierte die Normalverteilung der Daten. Die Homogenität der Varianzen wurde durch den Levene-Test bestätigt. Univariate (Ein- und Zweifach-ANOVA) und multivariate Varianzanalysen (allgemeines lineares Modell mit partieller Eta-Quadrat-Statistik) wurden verwendet, um den Einfluss der In-vitro-Alterung und der Wahl des Materials auf die mechanischen Eigenschaften der kunststoffbasierten Komposite zu untersuchen. Eine Einweg-ANOVA in Kombination mit einem Tukey-Post-Hoc-Test wurde durchgeführt, um die Auswirkung der Alterung auf ein bestimmtes Material sowie innerhalb einer Alterungsbedingung zu identifizieren, und damit Unterschiede zwischen den Materialien und Alterungsgruppen festzustellen. Ein Chi-Quadrat-Test wurde verwendet, um das Auftreten von unterschiedlichen Bruchmustern im Zusammenhang mit Material und Lagerung zu evaluieren. Um die Korrelation zwischen mechanischen Eigenschaften und Füllkörperanteil zu untersuchen, wurde eine lineare Regressionsanalyse durchgeführt.

Die Ergebnisse der Biegefestigkeitsprüfung wurden zusätzlich mit Hilfe einer Weibull-Analyse untersucht. Dies diente dazu, die Streuung der Versagensdaten und damit auch die Zuverlässigkeit der Festigkeit zu bestimmen. Dazu wurden die zwei Parameter m und σ_0 ermittelt, deren Bedeutung und Zusammenhang bereits in Abschnitt 2.4.3 erläutert wurde.

Zur Berechnung des Weibull-Moduls wurde die Versagenswahrscheinlichkeit F eines jeden Prüfkörpers errechnet. In einem Diagramm wurde anschließend $\ln[1/(1-F)]$ gegen den Logarithmus der gemessenen Biegefestigkeit aufgetragen. Die Steigung der entstehenden Geraden ergab den Weibulmodul m . Zur Ermittlung der charakteristischen Biegefestigkeit σ_0 wurde $y = 0$ eingesetzt und der dazugehörige x -Wert errechnet.

5 Ergebnisse

5.1 Mechanische Eigenschaften und In-vitro-Alterung

Der Shapiro-Wilk-Test zeigte eine Normalverteilung der Daten an. Die multivariate Analyse zeigte, dass die Parameter Elastizitätsmodul und Biegefestigkeit signifikant durch den In-vitro-Alterungsprozess ($p < 0,001$, $\eta^2 = 0,623$; $\eta^2 = 0,407$) sowie durch den Materialtyp ($p < 0,001$, $\eta^2 = 0,957$; $\eta^2 = 0,770$) beeinflusst wurden. Die Zweiweg-ANOVA ergab eine statistisch signifikante Interaktion zwischen den Effekten der In-vitro-Alterung und der Materialwahl ($p < 0,001$). Die Ergebnisse der Einweg-ANOVA mit Tukey-Post-Hoc-Test zur Analyse der Biegefestigkeit und des Elastizitätsmoduls sind in Tabelle 2A und 2B dargestellt.

Tab. 2 Mittelwerte für (A) Biegefestigkeit und (B) Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von Material und In-vitro-Alterung einschließlich Standardabweichung. Hochgestellte Kleinbuchstaben kennzeichnen statistisch signifikante Gruppen innerhalb der sieben Materialien pro Lagerung (pro Spalte) und die tiefgestellten Großbuchstaben kennzeichnen statistisch signifikante Werte innerhalb eines Materials (pro Zeile) gemäß des Tukey-Post-Hoc-Test ($\alpha = 0,05$) [Teil der Publikation (1)]

Biegefestigkeit [MPa]				
	Kontrolle	künstlicher Speichel	Thermozyklen	Ethanol
SF	165,9±25,1 ^{a b} _B	131,7±18,0 ^{a,b} _A	128,8±11,7 ^{a,b} _A	156,4±16,0 ^a _B
GB	264,4±20,2 ^e _B	223,1±19,7 ^e _A	220,3±16,2 ^e _A	274,0±13,4 ^e _B
CB	239,0±22,9 ^d _B	201,1±23,3 ^{d,e} _A	201,9±11,9 ^d _A	227,1±10,5 ^d _B
LU	203,1±19,7 ^c _C	151,9±23,6 ^{b,c} _A	142,5±12,1 ^b _A	184,2±12,6 ^{b,c} _B
CS	175,7±29,9 ^b _{A,B}	161,9±27,3 ^c _A	175,1±17,0 ^c _{A,B}	190,2±22,1 ^c _B
LC	145,6±22,4 ^a _B	127,2±16,7 ^a _A	113,0±17,0 ^a _A	164,0±18,1 ^{a,b} _C
TC	229,5±16,2 ^d _B	197,5±22,4 ^d _A	199,2±15,6 ^d _A	228,9±15,4 ^d _B

(A)

Elastizitätsmodul [GPa]				
	Kontrollgruppe	künstlicher Speichel	Thermozyklen	Ethanol
SF	8,0±0,3 ^b _B	6,5±0,3 ^a _A	6,4±0,2 ^a _A	6,3±0,4 ^a _A
GB	14,8±0,3 ^f _B	13,3±0,3 ^f _A	13,3±0,2 ^g _A	13,5±0,6 ^e _A
CB	10,0±0,2 ^d _B	8,8±0,2 ^d _A	8,6±0,2 ^e _A	8,6±0,3 ^c _A
LU	11,0±0,1 ^e _D	9,7±0,1 ^e _C	9,4±0,2 ^f _A	9,5±0,2 ^d _B
CS	7,7±0,2 ^a _C	7,0±0,1 ^b _{A,B}	7,0±0,1 ^b _A	7,2±0,2 ^{a,b} _B
LC	8,9±0,1 ^c _C	7,6±0,2 ^c _{A,B}	7,5±0,1 ^c _A	7,6±0,2 ^b _B
TC	9,8±0,2 ^d _C	8,6±0,2 ^d _B	8,3±0,2 ^d _A	8,7±0,2 ^{c,d} _B

(B)

Der signifikant höchste Elastizitätsmodul und die höchsten Biegefestigkeitswerte wurden für alle Lagerungsbedingungen für das Material GB ermittelt. Im Vergleich dazu waren SF und LC die beiden Materialien mit der niedrigsten Biegefestigkeit (Tabelle 2A) und CS und SF zeigten den niedrigsten Elastizitätsmodul (Tabelle 2B).

Die Biegefestigkeitswerte in der Kontrollgruppe variierten zwischen 108,6 und 294,8 MPa. Im Vergleich zur Kontrollgruppe war die Biegefestigkeit aller Materialien außer CS ($p = 0,418$) nach 14 Tagen Lagerung in künstlichem Speichel signifikant reduziert (SF: $p < 0,001$; GB: $p = 0,001$; CB: $p < 0,001$; LU: $p < 0,001$; LC: $p = 0,045$; TC: $p < 0,001$). Zusätzliche thermische Alterung führte zu keiner weiteren Abnahme der Biegefestigkeitswerte (SF: $p = 0,972$; GB: $p = 0,992$; CB: $p = 0,999$; LU: $p = 0,468$; CS: $p = 0,458$; LC: $p = 0,171$; TC: $p = 0,993$), während die zusätzliche Lagerung in Ethanol die Biegefestigkeitswerte für alle Materialien außer für das Material CS erhöhte (SF: $p = 0,001$; GB: $p < 0,001$; CB: $p = 0,002$; LU: $p < 0,001$; CS: $p = 0,343$; LC: $p < 0,001$; TC: $p < 0,001$). Bezogen auf die Kontrollgruppe behielt die höchste Alterungsstufe die Biegefestigkeit in SF, GB, CB, CS und TC bei (SF: $p = 0,485$; GB: $p = 0,999$; CB: $p = 0,282$; CS: $p = 0,380$; TC: $p = 1,000$), senkte sie in LU ($p = 0,025$) und erhöhte sie in LC ($p = 0,043$).

Bei allen Materialien wurde eine signifikante Abnahme des Elastizitätsmoduls nach der Alterung im Vergleich zur Kontrollgruppe festgestellt (GB künstlicher Speichel: $p = 0,003$; GB Thermozyklen: $p = 0,002$; für alle anderen Materialien und

Alterungsgruppen: $p < 0,001$). SF, GB und CB zeigten keinen signifikanten Unterschied im Elastizitätsmodul für die verschiedenen In-vitro-Alterungsgruppen (p-Werte siehe Tabelle 3), während für LU, CS, LC und TC die Werte nach der Lagerung in Ethanol wieder anstiegen (LU: $p = 0,015$; CS: $p = 0,031$; LC: $p = 0,011$; TC: $p < 0,001$).

Tab. 3 p-Werte zum Vergleich des Elastizitätsmoduls der verschiedenen Alterungsgruppen mit einer ANOVA in Kombination mit dem Tukey-Post-Hoc-Test [Teil der Publikation (1)]

	künstlicher Speichel / Thermozyklen	künstlicher Speichel/ Ethanol	Thermozyklen/ Ethanol
SF	0,954	0,466	0,781
GB	1,000	0,815	0,849
CB	0,135	0,079	0,994

Die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse mit Tukey-Post-Hoc-Test zur Analyse der Biegefestigkeit und des Elastizitätsmoduls der indentierten Prüfkörper sind in Tabelle 4 dargestellt.

Sowohl die Biegefestigkeit als auch der Elastizitätsmodul wurden durch die Indentierung signifikant beeinflusst (Biegefestigkeit: $p < 0,001$; $\eta_p^2 = 0,967$, Elastizitätsmodul: $p < 0,001$; $\eta_p^2 = 0,660$), wobei der Einfluss auf den Elastizitätsmodul deutlich geringer war. Der Einfluss der Indentierung auf die Biegefestigkeit war höher als jener der Einflussfaktoren Material ($p < 0,001$; $\eta_p^2 = 0,088$) und Alterung ($p < 0,001$; $\eta_p^2 = 0,641$). Die mehrfaktorielle Varianzanalyse zeigte eine signifikante Interaktion der Einflussfaktoren Material und Indentierung ($p < 0,001$; $\eta_p^2 = 0,358$)

Tab. 4 Mittelwerte für (A) Biegefestigkeit und (B) Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von Material und In-vitro-Alterung einschließlich Standardabweichung der indentierten Prüfkörper. Hochgestellte kleingeschriebene Buchstaben kennzeichnen statistisch signifikante Gruppen innerhalb der drei Materialien pro Lagerung (pro Spalte) und die tiefgestellten Großbuchstaben kennzeichnen statistisch signifikante Werte innerhalb eines Materials (pro Zeile) gemäß des Tukey-Post-Hoc-Test ($\alpha = 0,05$)

Biegefestigkeit		
	Kontrollgruppe	Alterung
GB	101,5±5,2 ^b _B	89,8±7,7 ^a _A
TC	121,7±4,4 ^a _B	91,5±3,4 ^a _A
CB	120,8±5,6 ^a _B	91,5±5,8 ^a _A
	(A)	
Elastizitätsmodul		
	Kontrollgruppe	Alterung
GB	13,9±0,3 ^c _B	12,4±0,4 ^b _A
TC	9,2±0,2 ^b _B	8,0±0,3 ^a _A
CB	8,9±0,2 ^a _B	7,8±0,3 ^a _A
	(B)	

Die Indentierung setzte bei allen Materialien die Biegefestigkeit signifikant herab (siehe Abbildung 6). Der Biegefestigkeitswert der Kontrollgruppe des Materials GB nach Indentierung entsprach nur noch 38 % der Biegefestigkeit dieser Gruppe ohne Indentierung.

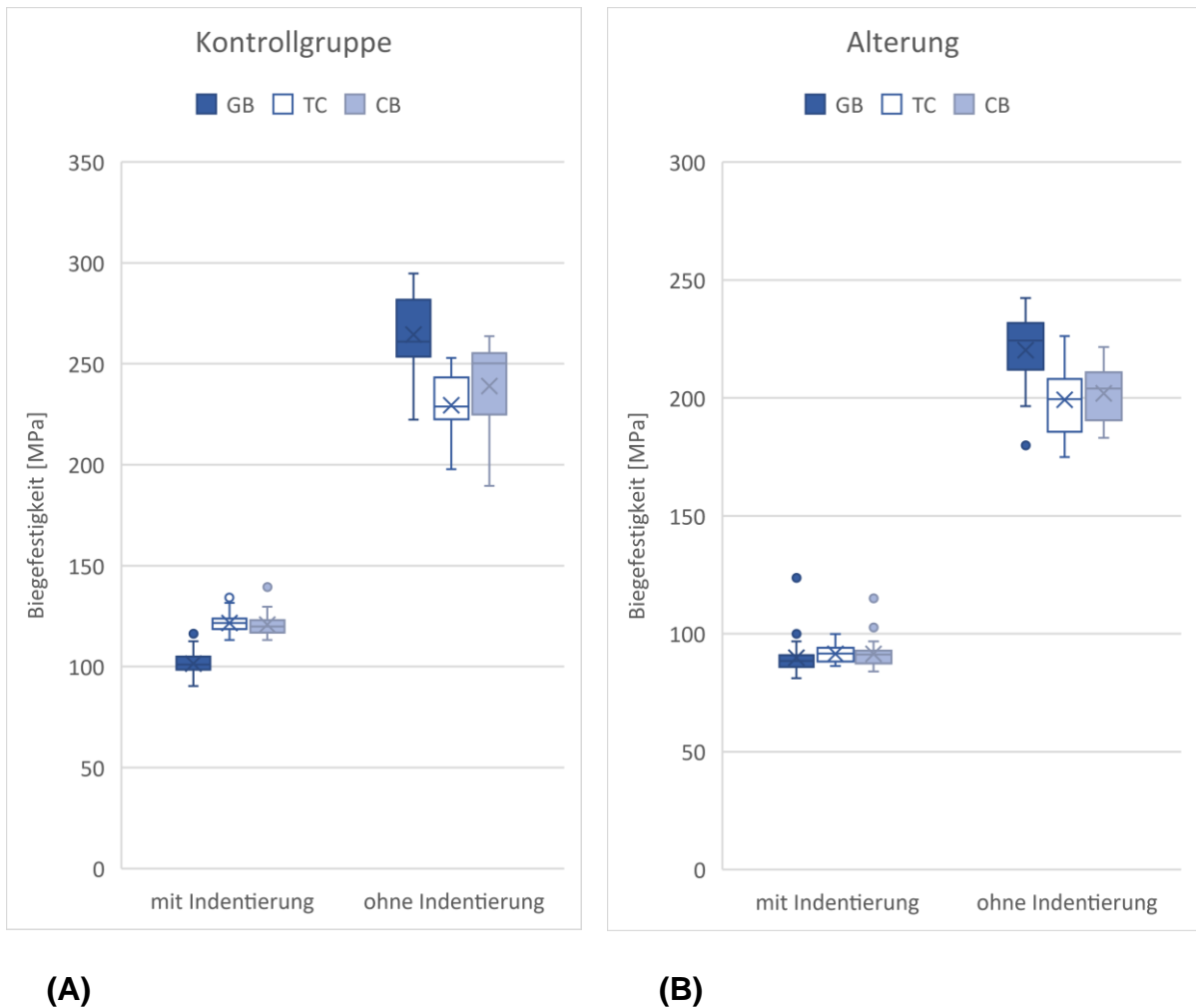


Abb. 6: Darstellung der Biegefestigkeitswerte mit und ohne Indentierung. Abbildung (A) zeigt die Biegefestigkeitswerte der Kontrollgruppe und Abbildung (B) zeigt die Biegefestigkeitswerte nach Alterung in künstlichem Speichel und thermischer Alterung.

Während die Füllkörpermenge nur leicht, aber signifikant mit der Biegefestigkeit ($p < 0,001$; $R^2 = 0,242$) und dem Weibull-Modul ($p < 0,001$; $R^2 = 0,156$) korreliert, wurde der stärkste Einfluss der Füllkörpermenge für den Elastizitätsmodul ermittelt, wobei die Füllkörpermenge 73,9 % der Variation ausmachte ($p < 0,001$; $R^2 = 0,739$).

5.2 Weibull-Analyse

Der Ergebnisse der Weibull-Analyse geben die Datenstreuung der Ergebnisse des Drei-Punkt-Biegeversuchs und damit auch die Zuverlässigkeit der einzelnen Materialien innerhalb ihrer Lagerung an.

Folgende Abbildungen 7-13 zeigen die Ergebnisse graphisch pro Material. Die Tabellen 5A und 5B geben die Ergebnisse der Weibull-Analyse inklusive der Konfidenzintervalle und statistisch signifikant gleichen Gruppen an.

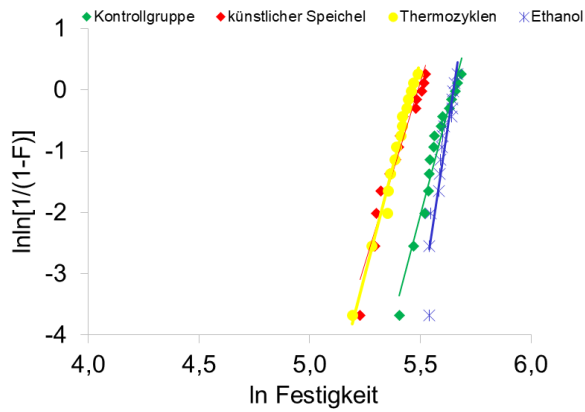


Abb. 7: Weibull-Analyse Material GB

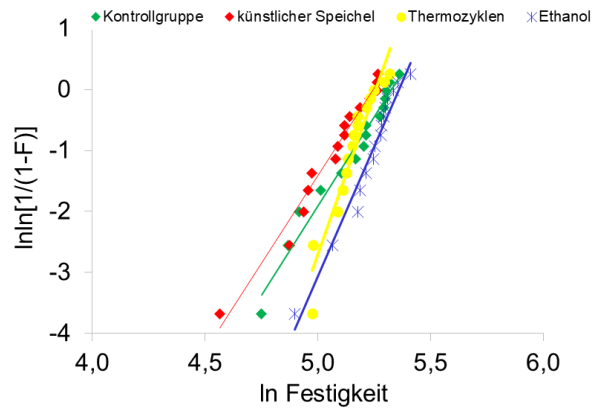


Abb. 8: Weibull-Analyse Material CS

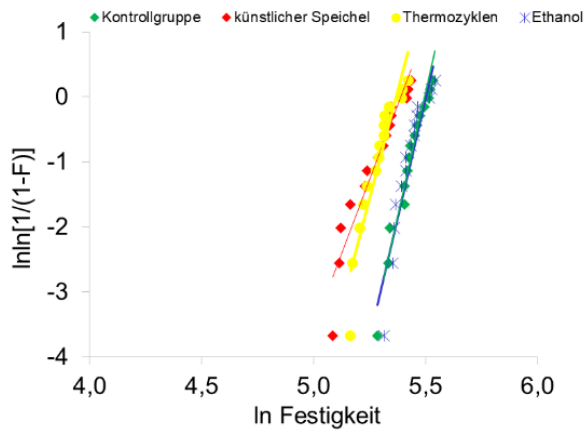


Abb. 9: Weibull-Analyse Material TC

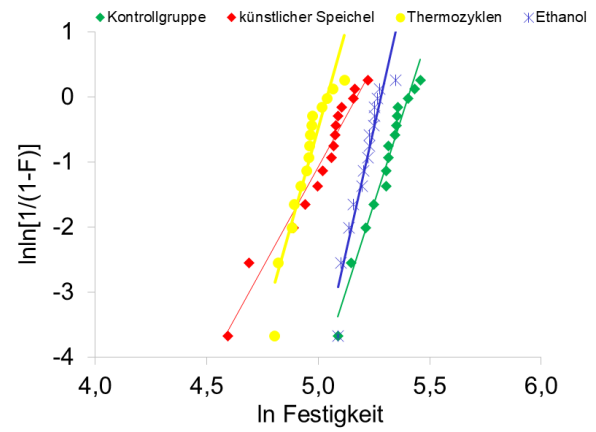


Abb. 10: Weibull-Analyse Material LU

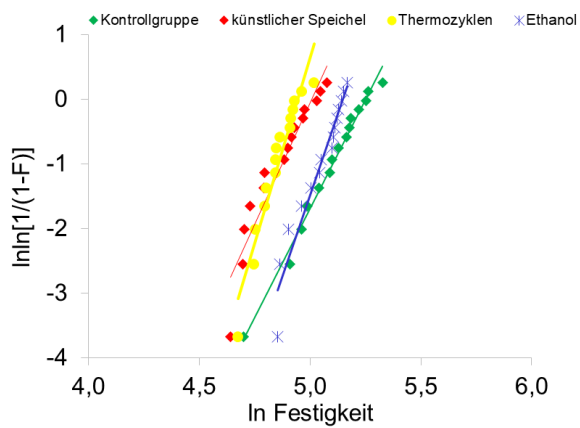


Abb. 11: Weibull-Analyse Material SF

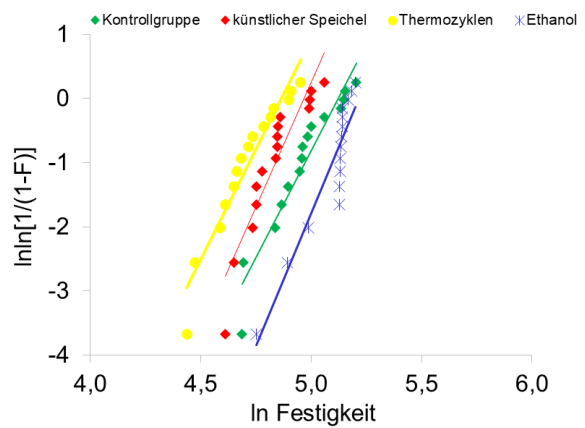


Abb. 12: Weibull-Analyse Material LC

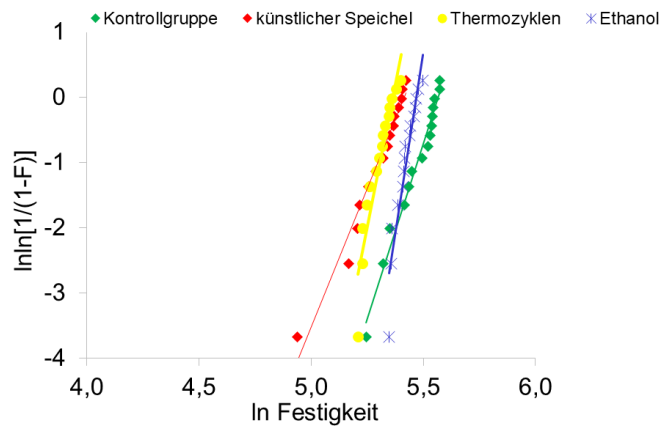


Abb. 13: Weibull-Analyse Material CB

Tab. 5 Einfluss von Lagerung und Material auf (A) Weibull-Modul m einschließlich 95 % Konfidenzintervall (hochgestellte Kleinbuchstaben kennzeichnen statistisch signifikante Gruppen pro Spalte und tiefgestellte Großbuchstaben kennzeichnen statistisch signifikante Gruppen pro Zeile beim Vergleich der Konfidenzintervalle) und (B) charakteristische Festigkeit σ_0 einschließlich Standardabweichung [Teil der Publikation (1)]

<i>m</i>				
	Kontrollgruppe	Künstlicher Speichel	Thermozyklen	Ethanol
SF	6,7 (6,3-7,2) ^a _A	7,5 (6,1-9,0) ^{a,b} _{A,B}	11,5 (9,6-13,5) ^{b,c} _C	10,0 (8,5-11,4) ^a _{B, C}
GB	13,8 (12,0-15,5) ^c _A	11,8 (10,0-13,6) ^c _A	14,0 (12,8-15,2) ^{c,d} _A	24,3 (20,8-27,9) ^d _B
CB	10,7 (9,7-11,7) ^b _B	8,5 (7,6-9,4) ^b _A	17,6 (14,0-21,1) ^d _C	22,4 (18,0-28,9) ^{c,d} _C
LU	10,7 (9,5-11,9) ^b _B	6,2 (5,5-7,0) ^a _A	12,1 (9,6-14,7) ^{b,c,d} _{B,C}	15,1 (12,3-17,9) ^b _C
CS	5,8 (5,2-6,4) ^a _A	5,7 (5,2-6,3) ^a _A	10,6 (8,8-12,5) ^b _B	8,5 (7,6-9,5) ^a _B
LC	6,7 (5,5-7,8) ^a _A	7,8 (6,0-9,6) ^{a,b} _A	6,9 (5,8-8,0) ^a _A	8,3 (6,3-10,3) ^a _A
TC	14,9 (13,0-16,8) ^c _B	9,0 (7,4-10,7) ^{b,c} _A	13,1 (10,3-15,9) ^{b,c,d} _{A,B}	15,3 (12,0-18,6) ^{b,c} _B
(A)				

σ_0 [MPa]				
	Kontrollgruppe	künstlicher Speichel	Thermozyklen	Ethanol
SF	190,8±5,3	149,4±5,0	140,1±4,9	172,3±5,1
GB	283,9±5,6	242,2±5,5	236,1±5,5	279,4±5,6
CB	261,6±5,6	225,0±5,4	213,5±5,4	237,4±5,5
LU	222,4±5,4	176,6±5,2	154,4±5,0	196,6±5,3
CS	206,0±5,3	190,2±5,2	191,8±5,3	212,7±5,4
LC	167,6±5,1	143,7±5,0	129,5±4,9	184,2±5,2
TC	245,1±5,5	219,5±5,4	214,7±5,4	244,1±5,5

(B)

Der Weibull-Modul m variierte zwischen 5,7 (5,2-6,3) für das Material CS nach der Lagerung in künstlichem Speichel und 24,3 (20,8-27,9) für das Material nach der Lagerung in Ethanol (Tabelle 5A). Das Material GB zeigt die signifikant höchsten Werte für σ_0 in allen Alterungsgruppen und ist auch das einzige, welches in jeder Alterungsgruppe zu den Materialien mit den signifikant höchsten Werten für den Weibull-Modul m zählt. In der Gruppe der indentierten Prüfkörper lag der höchste Weibull-Modul bei 32,9 in der Kontrollgruppe des Materials TC und damit deutlich höher als der höchste Wert der nichtindentierten Prüfkörper (Tabelle 6A). Die Werte für σ_0 sind hingegen in jeder Alterungs- und Materialgruppe der indentierten Prüfkörper niedriger im Vergleich zu der zugehörigen nichtindentierten Gruppe (Tabelle 5B und 6B). Der Vergleich der Konfidenzintervalle des Weibull-Moduls zeigt, dass nur das Material GB einen erniedrigten Weibull-Modul nach Alterung im künstlichen Speichel und im Thermowechselbad zeigt (Tabelle 6A).

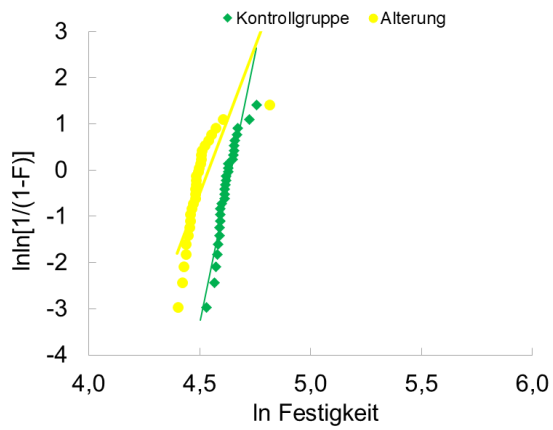


Abb. 14: Weibull-Analyse Material GB nach Indentierung

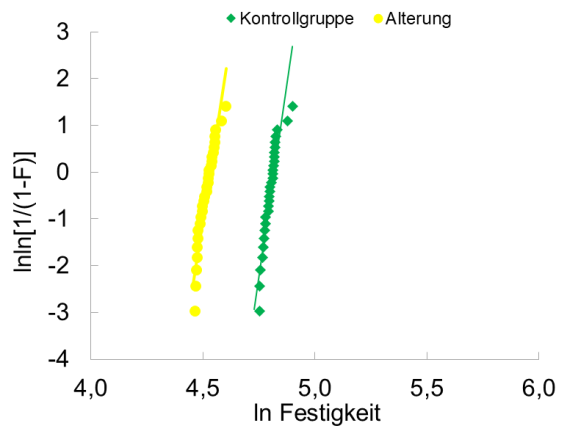


Abb. 15: Weibull-Analyse Material TC nach Indentierung

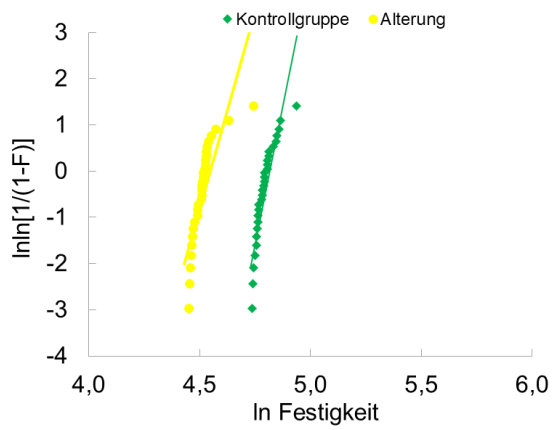


Abb. 16: Weibull-Analyse Material CB nach Indentierung

Tab. 6 Einfluss von Lagerung und Material auf (A) Weibull-Modul m einschließlich 95 % Konfidenzintervall (hochgestellte Kleinbuchstaben kennzeichnen statistisch signifikante Gruppen pro Spalte und tiefgestellte Großbuchstaben kennzeichnen statistisch signifikante Gruppen pro Zeile beim Vergleich der Konfidenzintervalle) und (B) charakteristische Festigkeit σ_0 einschließlich Standardabweichung für Prüfkörper mit Indentierung

m		
	Kontrollgruppe	Alterung
TC	32,9 (27,8 – 37,9)	31,7 (26,9 – 36,4)
GB	23,3 (18,1 – 28,5)	12,7 (8,1 – 17,3)
CB	24,2 (19,1 – 29,3)	17,1 (12,3 – 21,8)

(A)

σ_0 [MPa]		
	Kontrollgruppe	Alterung
TC	123,7±4,8	93,1±4,5
GB	103,9±4,64	93,6±4,54
CB	123,5±4,8	94,4±4,5

(B)

5.3 Fraktographische Analyse

In fast allen Prüfkörpern konnten Spröbruchmerkmale wie Drucklippen, Verzweigungen, Bruchlinien und Bruchspiegel festgestellt werden. Diese Funde sind exemplarisch in Abbildung 17 dargestellt.

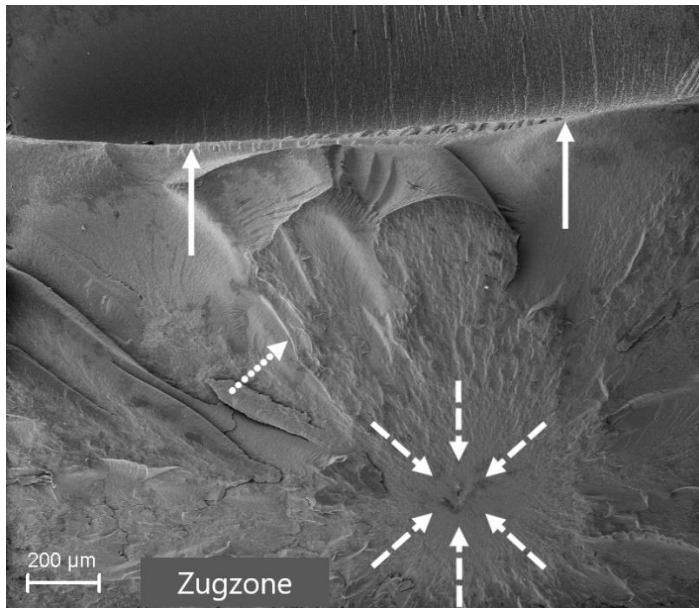


Abb. 17 REM-Aufnahme einer repräsentativen Bruchoberfläche (47-fache Vergrößerung) eines Prüfkörpers (Material CS) mit einer Biegefestigkeit von 208 MPa. Die gestrichelten Pfeile weisen auf den Bruchursprung, die durchgezogenen Pfeile zeigen die Drucklippe und der gepunktete Pfeil zeigt die Bruchlinien. [Teil der Publikation (1)]

Es konnten vier Bruchmuster identifiziert werden: ein Bruch ausgehend von einem Defekt aus der Ecke, der Kante, aus dem Inneren des Prüfkörpers stammend und ein glattes Bruchmuster mit nicht identifizierbarem Ursprung (siehe Abbildung 18). Die statistische Auswertung in einer Einweg-ANOVA zeigte, dass glatte Bruchflächen mit signifikant niedrigeren Biegefestigkeitswerten korrelierten ($p < 0,001$), wenn auch die Effektstärke dieses Zusammenhangs als vergleichsweise niedrig anzusehen ist ($\eta^2 = 0,048$).

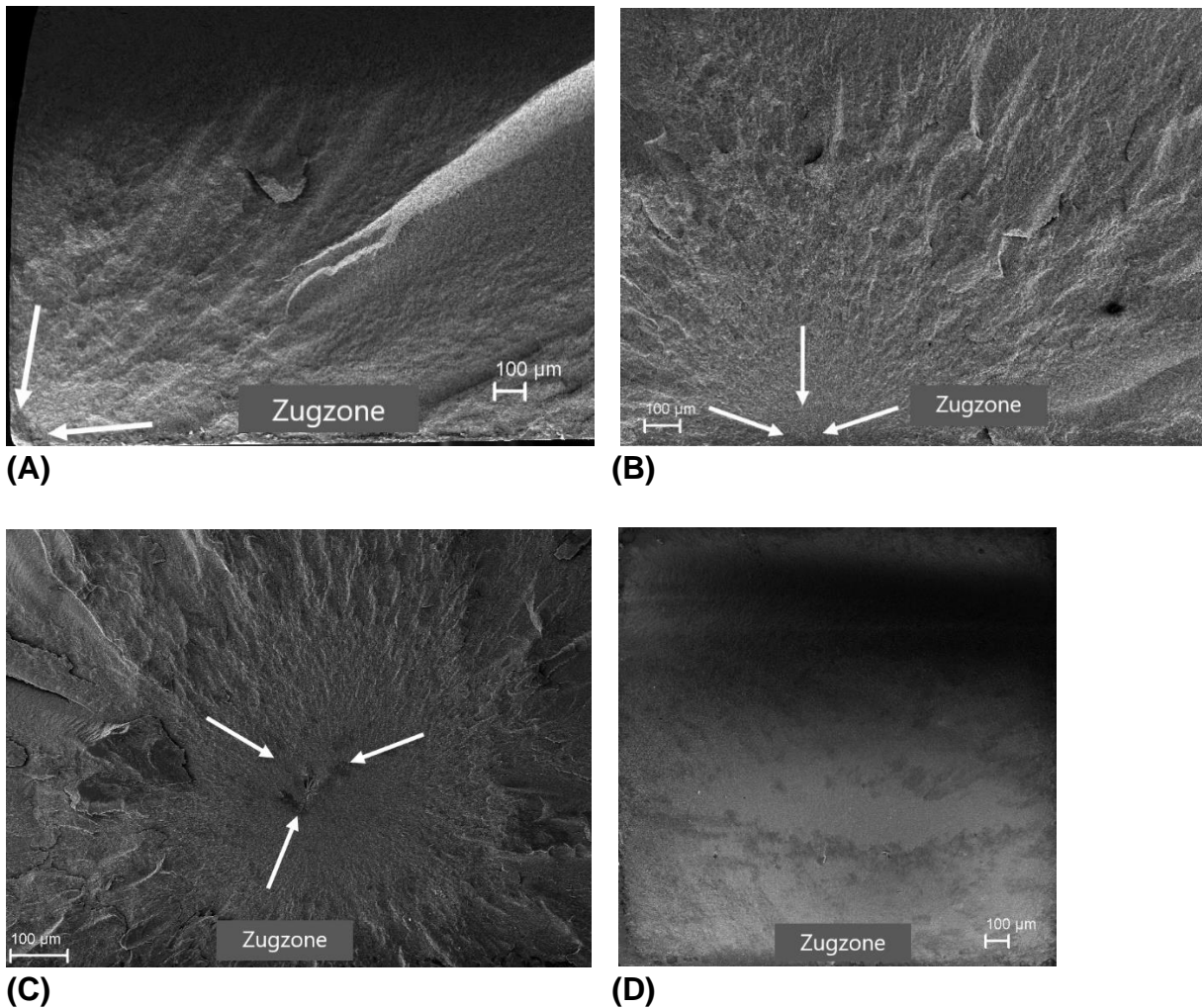


Abb. 18 REM-Aufnahmen der Bruchfläche, welche die vier verschiedenen Brucharten zeigen (Biegemodul: FM; Biegefestigkeit: FS): **(A)** Bruchursprung in der Ecke des Prüfkörpers (40-fache Vergrößerung, Material GB, FM: 15,2 GPa, FS: 290 MPa) **(B)** Bruchursprung von der Kante des Prüfkörpers (62-fache Vergrößerung, Material CB, FM: 9,0 GPa, FS: 192 MPa) **(C)** aus einem Volumenfehler des Prüfkörpers (100-fache Vergrößerung, Material CS, FM: 7,3 GPa, FS: 208MPa) **(D)** glatte Bruchfläche (40-fache Vergrößerung, Material LC, FM: 7,4 GPa, FS: 85 MPa) [Teil der Publikation (1)]

Das vorherrschende Bruchbild war ein Bruch, der von der Kante des Prüfkörpers ausging (45,2 %), gefolgt von einem Bruch ausgehend von der Ecke (19,0 %) und aus einem Volumenfehler (14,3 %). Am seltensten waren glatte Bruchflächen mit nicht identifizierbarem Bruchursprung, die nur 1,4 % der Gesamtanzahl ausmachten und ausschließlich für die Materialien LC und LU beobachtet wurden.

Der Vergleich verschiedener Material- und Alterungsgruppen im Chi-Quadrat-Test zeigte einen signifikanten Zusammenhang zwischen Bruchmuster und Material ($p < 0,001$) und unter Berücksichtigung von Material und Lagerung konnten LU und CS, LC und TC, SF und GB zu Paaren zusammengefasst werden, die eine signifikant ähnliche Verteilung und Veränderung der Bruchmuster in allen vier verschiedenen Alterungsgruppen zeigten (p-Werte in Tabelle 7 dargestellt).

Tab. 7 p-Werte aus dem Chi-Quadrat-Test für den Vergleich der Verteilung der Bruchmuster der verschiedenen Alterungsgruppen für die verschiedenen Materialien [Teil der Publikation (1)]

	Kontrollgruppe	künstlicher		
		Speichel	Thermozyklen	Ethanol
SF/GB	0,329	0,456	1,000	0,574
LU/CS	0,828	0,241	0,349	0,561
TC/LC	0,572	0,390	0,264	0,254

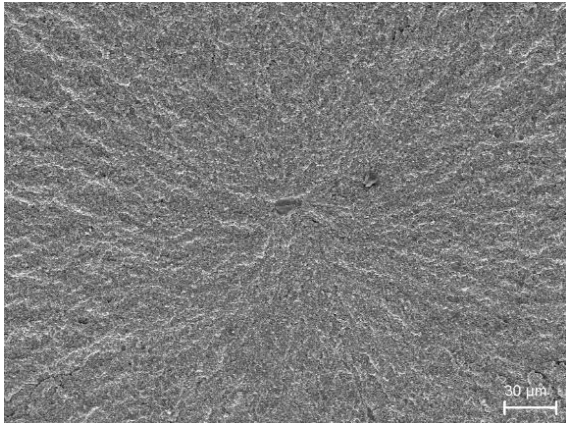
Nähere Betrachtung der Verteilung der Bruchmuster pro Alterungsgruppe zeigt eine signifikante Häufung von Volumenfehlern als Bruchursprung nach der Lagerung in Ethanol ($p < 0,001$) (siehe Tabelle 8).

Tab. 8 Anzahl der vier verschiedenen Bruchmuster pro Material und Alterungsgruppe [Teil der Publikation (1)]

	Kontrollgruppe				künstlicher Speichel			
	glatt	Ecke	Kante	Volumenfehler	glatt	Ecke	Kante	Volumenfehler
SF	0	5	8	2	0	8	7	0
GB	0	5	10	0	0	10	5	0
CB	0	4	6	5	0	5	9	1
LU	0	2	12	1	2	4	9	0
CS	0	2	11	2	0	3	10	2
LC	1	8	6	0	0	8	6	1
TC	0	8	6	1	0	6	9	0

	Thermozyklen				Ethanol			
	glatt	Ecke	Kante	Volumenfehler	glatt	Ecke	Kante	Volumenfehler
SF	0	10	5	0	0	9	3	3
GB	0	10	5	0	0	9	5	1
CB	0	3	9	3	0	6	3	6
LU	1	5	9	0	0	3	5	7
CS	0	8	6	1	0	1	6	8
LC	2	5	8	0	0	2	4	9
TC	0	8	6	1	0	6	3	6

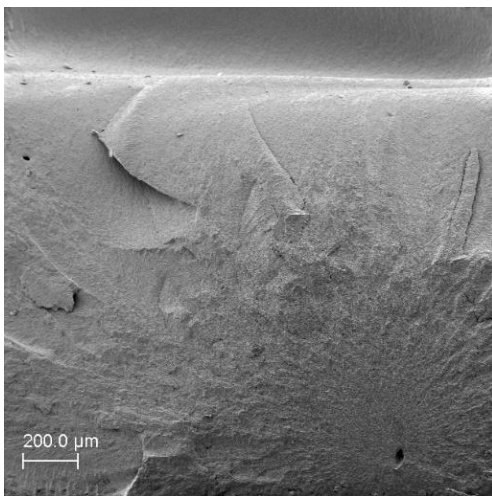
Zu einer genaueren Bestimmung der Bruchursprünge wurde eine ausgewählte Gruppe von Prüfkörpern unter dem REM untersucht. Die fraktographische Analyse zeigte Poren, Agglomerate und Einschlüsse als hauptsächliche Bruchursprünge (siehe Abbildung 19).



(A)



(B)



(C)

Abb. 19 Die drei häufigsten Bruchursachen in REM-Aufnahmen der Bruchoberflächen: (A) dunkelgrauer sichtbarer Einschluss als Bruchursprung in einem Prüfkörper des Materials TC (300-fache Vergrößerung), (B) Agglomerat im Zentrum des Bruchs eines Prüfkörpers des Materials LC (200-fache Vergrößerung), (C) deutlich sichtbarer Lufteinschluss im Zentrum des Bruchspiegels eines Prüfkörpers des Materials CB (40-fache Vergrößerung) [Teil der Publikation (1)]

Die fraktographische Untersuchung der indentierten Prüfkörper sowohl unter dem Auflichtmikroskop als auch in den REM-Aufnahmen zeigte, dass die Spröbruchmerkmale deutlich weniger ausgeprägt waren und je nach Verfahren nur schwach bis nicht erkennbar waren. Dies machte die genaue Vermessung des Bruchspiegels oder auch die Messung des durch die Vickers-Indentierung entstandenen Risses schwer möglich. Nach künstlicher Alterung der indentierten Prüfkörper waren Spröbruchmerkmale noch schlechter detektierbar als in der Kontrollgruppe.

Zusätzlich zu den bereits erwähnten Funden der fraktographischen Analyse zeigte ein nichtindentierter Prüfkörper des Materials SF einen erwähnenswerten Zusatzbefund. In der fraktographischen Analyse unter dem REM konnte eine atypische Rissausbreitung durch mehrere Füllkörper dargestellt werden (siehe Abbildung 21).

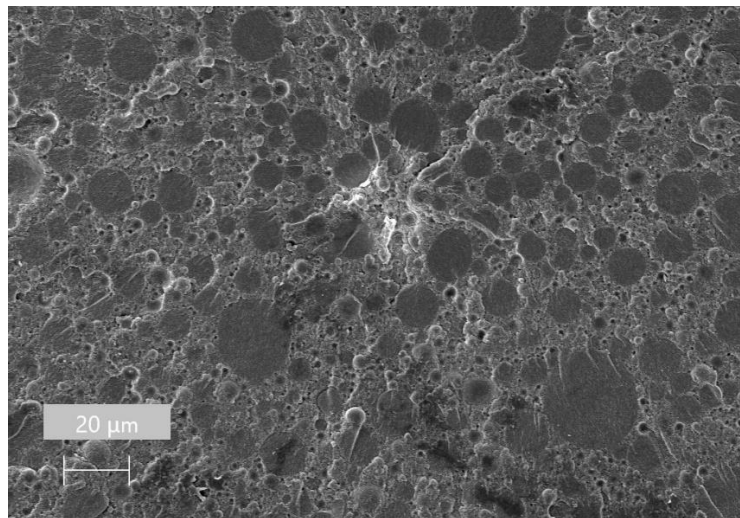


Abb. 21 Bruchfläche eines Prüfkörpers des Materials SF nach Lagerung in Ethanol ohne Indentierung. Eine Rissausbreitung durch mehrere Füllkörper ausgehend vom Bruchursprung ist deutlich erkennbar (Biegefestigkeit: 142,9 MPa, Elastizitätsmodul: 6,0GPa)

6 Diskussion

6.1 Materialauswahl und Methodik

6.1.1 Materialien

Die hochtransluzenten kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite waren zum Zeitpunkt der Erstellung des Studiendesigns eine neue Entwicklung im Feld der CAD/CAM-Materialien, weshalb diese als Gegenstand der hier präsentierten Dissertation gewählt wurden.

Die Vergleichbarkeit von Daten eines Materials, welche in verschiedenen Laboren erhoben werden, ist sogar bei gleichen Testparametern und Testbedingungen nicht unbedingt gegeben (98). Deshalb war es das Ziel dieser Dissertation, eine große Auswahl an kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen zu vergleichen und so einen Überblick über diese neue Materialgruppe zu bieten. Auf die Testung einer Keramik als Vergleichsmaterial wurde in diesem Studiendesign aus verschiedenen Gründen verzichtet. Die zusätzliche Testung von nur einer CAD/CAM-Keramik als Referenzgruppe wäre nicht ausreichend, um generelle Aussagen über Unterschiede zwischen CAD/CAM-Keramiken und kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen zu machen. Überdies lag der Fokus dieser Dissertation stark auf der Alterung von kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen und als unterschiedliche Materialklasse zeigen Keramiken deutliche Unterschiede in Bezug auf In-vitro-Alterung, was deren Testung mit den in dieser Dissertation angewandten Formen der In-vitro-Alterung hinfällig macht.

Bei der Testung und in der klinischen Verwendung von CAD/CAM-Materialien wird meist davon ausgegangen, dass innerhalb der CAD/CAM-Blöcke eine homogene Verteilung mechanischer Eigenschaften vorliegt. Allerdings zeigte sich bei der Testung mikromechanischer Eigenschaften innerhalb von kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositblöcken verschiedener, in dieser Dissertation getesteter, Materialien, dass mikromechanische Eigenschaften innerhalb eines CAD/CAM-Blocks um bis zu 8,7 % schwanken können (99). Dies hängt vermutlich sowohl mit der Lichtabschwächung als auch dem Temperatur- und Druckgradienten während des Polymerisationsprozesses

zusammen (99). Da dies zum Zeitpunkt der Prüfkörperherstellung noch nicht bekannt war, wurden Prüfkörper aus dem Inneren eines CAD/CAM-Blocks und jene aus den Randbereichen gemischt und per Zufallsprinzip den verschiedenen Gruppen zugeteilt.

6.1.2 Methodik

Da das Indikationsspektrum der kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite größtenteils im Bereich der Einzelzahnrestorationen liegt, sind die hier untersuchten Materialien nur in Blöcken mit kleinen Dimensionen erhältlich. Diese Einschränkungen bezüglich der maximalen Größe der Prüfkörper wirkte sich auch auf das Studiendesign aus, da ein Drei-Punkt-Biegeversuch mit einer Spannweite von 12 mm herangezogen wurde. Diese Miniaturisierung von Biegeversuchsaufbauten kann allerdings zu einer Verstärkung der intrinsischen Probleme von Biegeversuchen führen (100). Hier spielt das in Punkt 2.4.1 erläuterte Konzept des schwächsten Gliedes wieder eine wichtige Rolle. Da die Wahrscheinlichkeit des Vorliegens gravierender Fehler in einem kleineren Prüfkörper geringer ist als in einem Prüfkörper mit größerem Volumen, ergibt die Messung kleinerer Prüfkörper zumeist überhöhte Werte (100). Des Weiteren können auch Ungenauigkeiten in der Positionierung und Parallelität des Prüfkörpers in Bezug zur Testvorrichtung zu verfälschten Biegefestigkeitswerten führen (101).

Um den Problemen, welche aus der Miniaturisierung des Versuchsaufbau entstehen, entgegenzuwirken, wurden verschiedene wissenschaftlichen Empfehlungen zur Minimierung der Fehler in kleinen Testaufbauten entsprochen. So wurden zur Krafteinleitung auf den Prüfkörper eine Vorrichtung mit freien Rollen anstatt von Messerkanten verwendet, um die Reibungskräfte möglichst gering zu halten (42, 102). Des Weiteren wurden, wie empfohlen (42, 100), alle Prüfkörper mit größter Sorgfalt hergestellt, sodass keine zusätzliche Fehlerpopulation durch den Schleifprozess in den Versuch mit eingetragen wurde. Auch die Positionierung der Prüfkörper in der Testvorrichtung wurde mit großer Genauigkeit durchgeführt.

Eine Studie, welche die Standards für Biegeversuche ISO 4049 (verwendete Spannweite 20 mm) und NIST 4877 (verwendete Spannweite 12 mm) verglich, zeigte, dass der Effekt der Spannweite auf den Elastizitätsmodul moderat und auf die Biegefestigkeit gering war. Das geringere effektive Volumen bei einer 12 mm Spannweite führte zu niedrigeren Elastizitätsmodul- und höheren

Biegefestigkeitswerten, änderte jedoch nicht die Rangfolge der Werte der unterschiedlichen Materialien (103).

Wie bereits in der Einleitung erläutert, sind Weibull-Analyse und Fraktographie wichtige Methoden, um die Daten aus Biegeversuchen zu komplettieren. In der Fachliteratur wurde wiederkehrend betont, dass diese Methoden für eine gute wissenschaftliche Praxis bei Biegeversuchen unerlässlich sind, um eine fundierte Interpretation der erhaltenen Daten zu ermöglichen (80, 81). Diesen Empfehlungen folgend wurden die Fraktographie und auch die Weibull-Analyse in das Studiendesign integriert.

6.2 Diskussion der Ergebnisse

6.2.1 Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul

Die von der ISO Norm 4049 vorgeschriebene Biegefestigkeit für kunststoffbasierte Dentalkomposite im kaulasttragenden Bereich (41) wurde in dieser Dissertation von jedem der sieben Materialien und in jeder Alterungsstufe erfüllt. Vergleicht man die Ergebnisse dieser Dissertation mit früheren Untersuchungen, so sind Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul aller sieben Materialien, auch nach Alterung, höher im Vergleich zu lichthärtenden kunststoffbasierten Kompositen (104, 105), aber niedriger im Vergleich zu CAD/CAM-Lithiumdisilikatkeramiken (5).

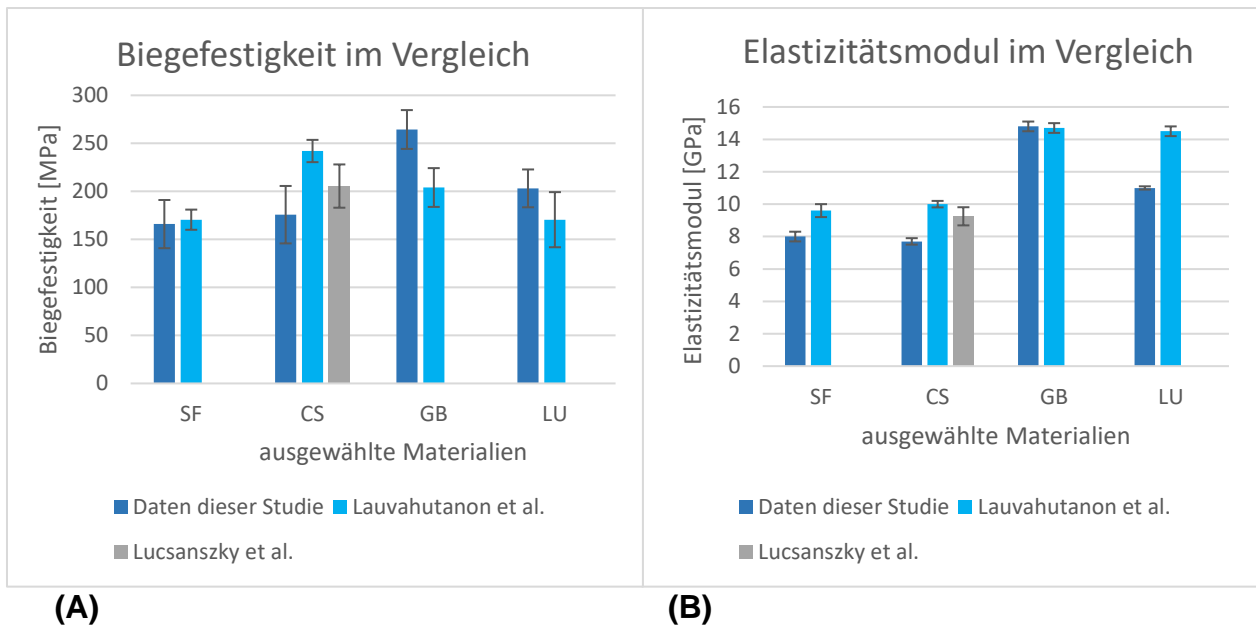


Abb. 22: Vergleich der Daten für Biegefestigkeit (A) und Elastizitätsmodul (B) dieser Dissertation mit den Daten von Lauvahutanon et al. und Lucszanszky et al. [Abkürzungen: SF = SHOFU Block HC, CS = Cerasmart[®], GB = Grandio blocs, LU = Lava[™] Ultimate]

Frühere Studien, die eine Korrelation zwischen der Füllstoffmenge und den mechanischen Eigenschaften wie Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul zeigen (49, 106), werden durch die in dieser Dissertation erhobenen Daten bestätigt ($p < 0,001$). Beim Vergleich der Standardabweichungen für ähnliche Lagerbedingungen (Kontrollgruppe) fanden Lauvahutanon et al. (3) signifikant ähnliche Biegefestigkeitswerte für LU und SF, niedrigere Werte für GB und höhere Werte für CS, verglichen mit den Ergebnissen der hier vorgestellten Dissertation. Sie fanden außerdem signifikant höhere Elastizitätsmodulwerte für SF, CS, LU und ähnliche Elastizitätsmodulwerte für GB. Lucszanszky et al. fanden ähnliche Biegefestigkeitswerte und höhere Elastizitätsmodulwerte für CS (6). (Siehe Abbildungen 22A und 22B für eine detaillierte Übersicht). In beiden Studien wurden für die Drei-Punkt-Biegeversuche eine Testgeschwindigkeit von 1 mm/min verwendet, was 0,5 mm/min höher ist als jene Testgeschwindigkeit, welche für die Tests in dieser Dissertation verwendet wurde. Es hat sich jedoch gezeigt, dass Drei-Punkt-Biegeversuche von kunststoffbasierten Kompositen unempfindlich gegenüber solchen geringen Variationen der Testgeschwindigkeit sind (107). Die Schwankungen der

Werte hängen wahrscheinlich eher mit unterschiedlichen Maßen der Prüfkörper und der verwendeten Spannweite zwischen den Auflagen im Drei-Punkt-Biegeversuch zusammen (Lauvahutanon et al. [1,2 mm × 4 mm × 14 mm], 12 mm Spannweite; Lucsanzsky et al. [1,2 mm × 2 mm × 18 mm], 12 mm Spannweite). Dies ist ein sehr wichtiger Faktor, da bei Festigkeitsmessungen direkte Vergleiche zwischen verschiedenen Studien nur unter genauer Analyse der Testparameter vorgenommen werden sollten. Das effektive Volumen der Prüfkörper hat einen großen Einfluss auf die Ergebnisse, da die Biegefestigkeit, wie bereits erwähnt, von der Verteilung der Fehlergrößen in einer Gruppe von Prüfkörpern abhängt (81). Daher beeinflusst die Größe des Prüfkörpers die Festigkeitsmessungen, da größere Prüfkörper eine höhere Wahrscheinlichkeit haben, festigkeitsbegrenzende Defekte zu enthalten als kleinere Prüfkörper, was zu niedrigeren Biegefestigkeitswerten führt, wenn sie unter gleichen Bedingungen geprüft werden (81, 108).

Die Weibull-Festigkeitsskalierung (englisch: „Weibull strength scaling“) kann beim Vergleich von Biegefestigkeitswerten verschiedener Prüfmethode oder Prüfkörpergrößen mit folgender Gleichung durchgeführt werden (108):

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{V_{eff2}}{V_{eff1}} \right)^{\frac{1}{m}}$$

σ_1 und σ_2	Mittelwerte der Biegefestigkeit der verglichenen Prüfkörper aus Studie Nummer 1 und Nummer 2
V_{eff1} und V_{eff2}	effektives Volumen der verglichenen Prüfkörper aus Studie Nummer 1 und Nummer 2
m	Weibull-Modul

Das effektive Volumen im Drei-Punkt-Biegeversuch ist definiert als:

$$V_{eff} = \frac{V}{(2m + 1)^2}$$

V	Volumen des Prüfkörpers zwischen den Auflagepunkten
m	Weibull-Modul

Von den beiden zuvor erwähnten Studien, die ebenfalls Biegefestigkeits- und Elastizitätsmodulprüfungen an kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen durchgeführt haben, wurden nur von Lucsanszky et al. (6) Werte für den Weibull-Modul angegeben (abgekürzt L; $m = 10,78$; $\sigma_L = 205,50 \pm 22,53$). Diese wurden zum Vergleich der Biegefestigkeit des Materials CS mit den Ergebnissen der vorliegenden Dissertation herangezogen (abgekürzt D; $m = 5,8$; $\sigma_D = 175,7 \pm 29,9$):

$$\frac{V_{effD}}{V_{effL}} = \frac{0,10}{0,52} = 0,19$$

$$\sigma_D = \left(\frac{0,10}{0,52}\right)^{\frac{1}{10,78}} \sigma_L = 0,86 \sigma_L = 0,86 \times 205,50 = 176,73$$

was bedeutet, dass die erwartete Festigkeit σ_L um 14 % niedriger wäre, wenn die Prüfkörper gleich große Maße wie in der vorliegenden Dissertation hätten. Dies führt zu einem bereinigten Biegefestigkeitswert von 176,73 MPa, der in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der hier diskutierten Dissertation ist.

6.2.2 Einfluss der Indentierung

Das deutliche Absinken des Biegefestigkeitswertes nach Indentierung der Prüfkörper kann dadurch erklärt werden, dass die Biegefestigkeit, wie bereits zuvor erwähnt, immer durch den größten Fehler im Prüfkörper bestimmt wird (42). Vergleicht man die Größe des Indents mit der Größe der Füllkörper aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen einer vorangegangenen Studie (60), so stellt der Vickers-Indent einen deutlich größeren Fehler und somit eine Sollbruchstelle im Prüfkörper dar.

Das Material GB zeigte die deutlichste Reduzierung der Biegefestigkeitswerte nach Indentierung sowohl in der Kontrollgruppe als auch nach künstlicher Alterung in künstlichem Speichel und dem Thermowechselbad (siehe Tabelle 4A). Dies könnte bedingt sein durch das höhere Elastizitätsmodul des Materials GB (siehe Tabelle 4B), da Materialien mit einer höheren Sprödigkeit anfällig für scharfkantige oder spitze Defekte (89), wie sie vom Vickers-Diamant bei der Indentierung erzeugt worden sind.

Im klinischen Zusammenhang könnten diese Funde Hinweis darauf geben, dass eine aus kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen hergestellte Restauration nach der Entstehung eines größeren Defekts beispielsweise aufgrund einer Absplitterung oder grobem Einschleifen durch den Behandler ohne darauffolgende Politur zu einer starken Verringerung der mechanischen Eigenschaften dieser Versorgung führt.

Die statistische Analyse zeigte eine, im Vergleich zur Biegefestigkeit deutlich geringere, jedoch trotzdem signifikante Reduzierung des Elastizitätsmoduls (GB: $p = 0,001$; TC: $p = 0,019$; CB: $p = 0,001$). Diese Schwankung im Vergleich zu der Gruppe der nichtidentierten Prüfkörper ist dahingehend unvorhergesehen, da es sich bei dem Elastizitätsmodul um einen Materialparameter handelt und nicht um einen Zustandsparameter. Die Abweichungen könnten durch Unterschiede in der Testgeschwindigkeit entstanden sein.

6.2.3 Einfluss der In-vitro-Alterung

6.2.3.1 Lagerung in künstlichem Speichel

Wie bereits in Abschnitt 2.3 der Literaturübersicht erläutert, führt die künstliche Alterung von kunststoffbasierten Kompositen in wässrigen Lösungen zu einer Degradation der mechanischen Eigenschaften derselben (109). Untersuchungen, welche zeigten, dass die Lagerung in künstlichem Speichel zu einer höheren Auslaugung von Füllkörpern aus kunststoffbasierten Kompositen führt, verglichen mit der Lagerung in destilliertem Wasser (69), bildeten die Grundlage für die Auswahl von künstlichem Speichel als wässriges Lagermedium in diesem Studiendesign.

In einer früheren Veröffentlichung wurde bei kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen eine Wassersättigung von 95 % nach 14-tägiger Lagerung ermittelt (94). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die zweiwöchige Lagerung in künstlichem Speichel sowohl zu einer Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften der Prüfkörper als auch zu einer Penetration des Prüfkörpers mit künstlichem Speichel geführt hat.

Die Verringerung der Biegefestigkeit und des Elastizitätsmoduls nach der Lagerung in künstlichem Speichel (Tabelle 2) kann durch zwei verschiedene Mechanismen erklärt werden, von denen berichtet wird, dass sie eine wasserinduzierte Verringerung der

mechanischen Eigenschaften von kunststoffbasierten Kompositen auf Harzbasis verursachen. Erstens führt die Lagerung in Wasser zum Eindringen von Wasser in die organische Matrix des kunststoffbasierten Komposits, was zu einer Plastifizierung des Materials durch Erweichung des Polymers, Quellung des Netzwerks und Reduzierung der Reibungskräfte zwischen den Polymerketten führt (110). Zweitens führt die wasserinduzierte Schwächung der Silan-Grenzfläche zwischen organischer Matrix und Füllkörper zu einer irreversiblen Abnahme der Biegefestigkeit (111).

Bei allen Materialien abgesehen von CS zeigte sich ein signifikanter Einfluss von Alterung durch Lagerung in künstlichem Speichel auf die Biegefestigkeit und den Elastizitätsmodul. Bei dem Material CS wurde die Biegefestigkeit durch diese Alterungsstufe nicht signifikant herabgesetzt (siehe Tabelle 2A). Die Degradation der mechanischen Eigenschaften durch die Lagerung in künstlichem Speichel könnte mit der Monomerzusammensetzung der in dieser Dissertation getesteten Materialien zusammenhängen (siehe Tabelle 1 für Informationen zur Monomerzusammensetzung). Von jenen enthaltenen Bestandteilen der organischen Phase zeigt Poly-UDMA (UDMA-Polymer) eine geringere Wasseraufnahme, im Vergleich zu Poly-TEGDMA und Poly-Bis-GMA, während Poly-TEGDMA (TEGDMA-Polymer) im Vergleich zu Poly-Bis-GMA (Bis-GMA-Polymer) eine höhere Wasseraufnahme aufweist (112). Darüber hinaus wurde gezeigt, dass der schrittweise Ersatz von TEGDMA durch UDMA bei der Copolymerisation mit Bis-GMA zu Copolymeren mit geringerer Wasseraufnahme führt (112). Leider sind die Angaben der Hersteller zur Monomerzusammensetzung nicht exakt genug, um anhand der Monomerzusammensetzung direkte Rückschlüsse auf das Alterungsverhalten der sieben Materialien zu ziehen.

6.2.3.2 Alterung durch thermische Belastung

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass circa 20-25 thermische Zyklen pro Tag auftreten (72), wurde das Thermowechselbad als weitere Alterungsstufe in das Studiendesign aufgenommen und die Anzahl der Zyklen auf 10.000 festgelegt, was in etwa der Alterung von einem Jahr im klinischen Einsatz entspricht (72).

Das Thermowechselbad als Alterungsmethode kombiniert die hydrolytische und thermische Alterung des kunststoffbasierten Komposits. Zusätzlich zu den oben beschriebenen Effekten der hydrolytischen Degradation der mechanischen

Eigenschaften führt die thermische Degradation zum Auslösen von Füllkörpern und zur Entstehung von Mikrorissen in kunststoffbasierten Kompositen (113-115). Es wird vermutet, dass dies das Ergebnis von Unterschieden in den Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen den Füllkörpern und der Polymermatrix ist (113, 114). In dieser Dissertation hatte die zusätzliche thermische Belastung durch Thermozyklen keinen zusätzlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu den Ergebnissen, die nach künstlicher Alterung allein durch Lagerung in künstlichem Speichel erzielt wurden. Die einzige Ausnahme bildeten die Elastizitätsmodulwerte von LU und TC (siehe Tabelle 2A und 2B), die leicht abnahmen. Dies könnte darauf hinweisen, dass die hydrolytische Alterung einen größeren Effekt auf die kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite hatte als die Alterung durch thermische Belastung.

6.2.3.3 Alterung durch Lagerung in Ethanol

In früheren Studien wurde die Lagerung in Ethanol als effektive Methode der künstlichen Alterung beschrieben, um die Degradation der mechanischen Eigenschaften von kunststoffbasierten Kompositen zu simulieren (65, 116, 117). Es konnte sogar gezeigt werden, dass die Lagerung in Ethanol zu einer stärkeren Reduktion der mechanischen Eigenschaften von lichtgehärteten kunststoffbasierten Kompositen führt als die Lagerung in destilliertem Wasser oder künstlichem Speichel (118).

In dieser Dissertation zeigten die Materialien nach Lagerung in Ethanol ähnliche Elastizitätsmodulwerte wie nach der thermischen Ermüdung, jedoch stiegen die gemessenen Biegefestigkeitswerte für alle Materialien außer CS nach der Lagerung in Ethanol wieder an (Tabelle 2A). Gleichzeitig war eine Zunahme der Bruchsprünge ausgehend vom Inneren des Prüfkörpers nach Lagerung in Ethanol messbar (Tabelle 8).

Die Ergebnisse der vorliegenden Dissertation unterstützend, verzeichneten Sideridou et al. ebenfalls einen anfänglichen Anstieg der Biegefestigkeit nach Lagerung in Ethanol für Poly-Bis-GMA sowie ein kommerziell erhältliches kunststoffbasiertes Komposit und eine Abnahme der mechanischen Eigenschaften erst nach längerer Lagerung in Ethanol von über 30 Tagen. Dieser Effekt eines anfänglichen Anstiegs nach Lagerung in Ethanol wurde jedoch nicht für Poly-UDMA beobachtet (119).

Die Reaktion der Materialien auf die Lagerung in Ethanol könnte durch die weichmachende Wirkung (119) von Ethanol auf kunststoffbasierte Komposite erklärt werden. Eine Plastifizierung an der Oberfläche der Prüfkörper könnte dazu führen, dass Oberflächenfehler weniger gravierend sind und diese quasi maskiert werden, so dass die Prüfkörper bei höheren Belastungen eher an Fehlern im Inneren des Prüfkörpers brechen. Es ist wahrscheinlich, dass die daraus folgende Veränderung der Bruchursachen dem Anstieg der Biegefestigkeitswerte nach der Lagerung in Ethanol zugrunde liegt.

Eine vorangegangene Studie zu den mikromechanischen Eigenschaften der gleichen sieben kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite unter Verwendung eines identischen Studiendesigns bezüglich der In-vitro-Alterung zeigt Parallelen in Bezug auf die Reaktion der Materialien auf Alterung. Mikromechanische Eigenschaften wie Vickershärte und Eindringmodul zeigen ebenfalls eine Abnahme der Werte nach der Lagerung in künstlichem Speichel und kein weiteres Absinken der Werte nach der Alterung im Thermowechselbad. Im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Dissertation führt bei einigen Materialien die Lagerung in Ethanol jedoch zu einer weiteren Abnahme der mikromechanischen Eigenschaften (60). Des Weiteren zeigte das Material GB die höchsten mechanischen Eigenschaften in Bezug auf Härte und Steifigkeit von allen sieben getesteten kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen (60), was mit den Ergebnissen dieser Dissertation korreliert.

6.2.3 Weibull-Modul

Im Allgemeinen gibt der Weibull-Modul Informationen über die Datenstreuung als Ergebnis verschiedener Fehler und Mikrorisse, die sich innerhalb der Mikrostruktur des Materials entwickeln (120). Eine hohe strukturelle Zuverlässigkeit und eine geringe inhärente Fehlerdichte ist charakterisiert durch höhere Werte des Weibull-Moduls, während ein niedriger Weibull-Modul auf eine höhere Fehlerdichte im Material hinweist (121). Der ideale Materialtyp, der für die Weibull-Verteilung verwendet wird, hat nur einen einzigen Fehlertyp, was auf kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposite, relativ inhomogene Materialien mit verschiedenen Komponenten, nicht zutrifft (80). Dies könnte als Grund für die Variationen der Weibull-Parameter in dieser Dissertation angesehen werden kann.

Eine weitere mögliche Erklärung für die Schwankungen des Weibull-Parameters in dieser Dissertation könnte die Gruppengröße ($n = 15$) bieten. Obwohl eine kleinere Prüfkörperanzahl häufig genutzt wird, ist bekannt, dass dies zu Ungenauigkeiten bei der Weibull-Analyse führen kann. Die optimale Gruppengröße für die Weibull-Analyse ist laut Quinn und Quinn $n = 30$ (80). Studien, welche kunststoffbasierte CAD/CAM-Komposite mit einer größeren Anzahl von Prüfkörpern pro Testgruppe untersuchten, zeigten höhere Weibull-Module im Vergleich zu den hier erhobenen Daten (6, 122), während eine andere Studie, welche ein Studiendesign mit gleicher Prüfkörperanzahl nutzte, ähnliche Werte für den Weibull-Modul fand (123). Der Fokus dieser Dissertation lag darauf, eine möglichst große Anzahl verschiedener kunststoffbasierter CAD/CAM-Komposite und verschiedene In-vitro-Alterungsstufen zu testen, weshalb im Studiendesign ein Kompromiss bezüglich der Anzahl von Prüfkörpern pro Testgruppe gemacht werden musste.

Die Gruppe der indentierten Prüfkörper zeigte häufig höhere Werte für den Weibull-Modul (siehe Tabelle 6A). Dies kann dadurch erklärt werden, dass alle Prüfkörper durch den gleichen Fehler gebrochen sind und nicht durch zufällig verteilte intrinsische Fehler im Material. Überdies war die Gruppengröße mit $n=30$ doppelt so hoch wie jene nichtindentierter Prüfkörper. Die künstliche Alterung der indentierten Prüfkörper setzte die Zuverlässigkeit der Materialien GB und CB auf das Niveau der nichtindentierten Prüfkörper herab.

Vorangegangene Studien, welche die Weibull-Module für die Biegefestigkeitsprüfung von kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen untersuchten, zeigten höhere Werte für das Material CS (6, 74) und ähnliche für das Material LU (74) im Vergleich mit der Kontrollgruppe. In allen Studien wurde der Drei-Punkt-Biegeversuch als Methode zur Ermittlung der Biegefestigkeit angewandt (6, 74).

6.2.4 Fraktographische Analyse

Trotz verbesserter Herstellungsverfahren von kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen durch Hochtemperatur-/Hochdruckpolymerisation (23) wurden Volumenfehler wie Poren, Agglomerate und Einschlüsse gefunden. Diese wirkten als Spannungskonzentratoren und führten so zum Bruch des Prüfkörpers (Abbildung 19A, B und C). Diese Funde stimmen mit einer früheren Studie überein, in welcher ein

kunststoffbasiertes CAD/CAM-Komposit eines anderen Herstellers getestet wurde (58).

Fehlstellen an Werkstoffen können, die im vorherigen Abschnitt erwähnten, Volumenfehler oder Oberflächenfehler sein. Im Gegensatz zu dem Material inhärenten Volumenfehlern können Oberflächenfehler nur an der Prüfkörperoberfläche oder -kante auftreten. Bruchursachen sind hierbei beispielsweise Defekte, welche beim Schleifvorgang der Prüfkörper entstehen (89). Die Tabelle 8 zeigt häufige Funde von Bruchsprüngen, welche an der Oberfläche oder Kante des Prüfkörpers lokalisiert sind. Dies sollte jedoch nicht zu der Schlussfolgerung führen, dass es sich hierbei immer um Oberflächenfehler handelt, da es sich auch um einen Volumenfehler nahe der Oberfläche handeln kann. Auch wenn die Bruchsprünge bei Biegeversuchen bedingt durch die hohe Spannung an der Prüfkörperoberfläche oft oberflächennah liegen, brechen die Prüfkörper in der Regel aus Volumenfehlern, wenn das Schleifen und Polieren gewissenhaft durchgeführt wird (89).

Abhängig von der Adhäsion zwischen Kunststoffmatrix und Füllkörper eines kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposits können im Allgemeinen zwei verschiedene Arten der Rissausbreitung beobachtet werden. Entweder ist die Haftung zwischen Füllkörper und Kunststoffmatrix schlecht, was zu einer Rissausbreitung durch die Grenzfläche führt, oder bei gutem Haftverbund breitet sich der Riss durch die Kunststoffmatrix aus (73, 124). Im Gegensatz dazu wurde bei der fraktographischen Untersuchung eines Prüfkörpers des Materials SF eine Rissausbreitung durch den Füllkörper festgestellt (siehe Abbildung 21), was von den beiden üblichen oben genannten Bruchmodi abweicht.

Eine höhere Bruchenergie führt zu einer raueren Bruchfläche und maximaler Verzweigung, während eine niedrigere Bruchenergie glatte Bruchflächen und minimale Verzweigung bedingt (125, 126). Die Prüfkörper, die eine glatte Bruchfläche mit nicht identifizierbarem Bruchsprung aufwiesen, zeigten eine signifikant niedrigere Biegefestigkeit im Vergleich zu den drei anderen Bruchformen, welche im Rahmen der fraktographischen Analyse spezifiziert wurden ($p < 0,001$). Ein glattes Bruchbild ist somit Ausdruck eines plastischen Bruchs mit geringer Spannung in der Bruchzone, der auftritt, wenn eine Prüfkörper mit reduzierter Biegefestigkeit bei geringerer Belastung bricht.

Jene Prüfkörper, welche vor dem Biegeversuch mit einem Vickers-Diamant indentiert wurden, zeigten deutlich schwächer ausgeprägte Spröbruchmerkmale. Auch hier könnte die verringerte Spannung bei Bruch des Prüfkörpers eine mögliche Erklärung liefern, da die indentierten Prüfkörper eine deutlich niedrigere Biegefestigkeit aufwiesen als die nichtindentierten Prüfkörper des gleichen Materials und der gleichen Alterungsgruppe (siehe Tabelle 4).

Durch die geringe Ausprägung der Spröbruchmerkmale indentierter Prüfkörper war eine Vermessung des Bruchspiegels oder des durch den Vickers-Indenter entstandene Riss nicht möglich, was eine Ermittlung der Risszähigkeit über fraktographische Methoden, wie die in Gliederungspunkt 2.2.2 erläuterte SCF-Methode ausschloss. Diese Funde decken sich mit einer vorangegangenen Studie, welche für ein kunststoffbasiertes CAD/CAM-Komposit einer früheren Generation auch feststellte, dass die Messung des durch den Vickers-Indenter entstandenen Risses nicht möglich ist. Es lässt sich daraus schließen, dass trotz hoher Biegefestigkeit der hier getesteten kunststoffbasierten CAD/CAM-Komposite die für Keramiken etablierte SCF-Methode zur Ermittlung der Risszähigkeit nicht geeignet ist.

7 Zusammenfassung

Zielsetzung:

Das Ziel der Dissertation war es, das Ermüdungsverhalten kunststoffbasierter CAD/CAM-Komposite sowie die Auswirkung der Unterschiede in Struktur und Zusammensetzung der Materialien auf die Ermüdung zu untersuchen.

Methoden: Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul von kunststoffbasierten CAD/CAM-Kompositen sieben verschiedener Hersteller (Voco, Grandio Blocs, GB; Ivoclar Vivadent, Tetric®CAD, TC; DMG, Luxacam Composite, LC; Shofu Block HC, SF; 3M, Lava™ Ultimate, LU; GC, Cerasmart®, CS; Coltene, BRILLIANT Crios, CB) wurden nach einem Alterungsprozess, der aus drei aufeinanderfolgenden Schritten bestand (14 Tage Lagerung in künstlichem Speichel, 10.000 Thermozyklen in destilliertem Wasser zwischen 5/55 °C, 48 Stunden Lagerung in Ethanol 75 %), in einem Drei-Punkt-Biegeversuch bewertet. Zusätzlich wurde eine weitere Gruppe von Prüfkörpern der Materialien GB, TC und CS mit einer Vickers-Indentierung (100 µm) versehen und nach anschließender 14-tägiger Lagerung in künstlichem Speichel und 10.000 Thermozyklen ebenfalls in einem Drei-Punkt-Biegeversuch getestet. Die Bruchursprünge wurden in einer fraktographischen Untersuchung mittels Auflicht-Stereomikroskopie kombiniert mit vizinaler Beleuchtung und Rasterelektronenmikroskopie bestimmt. Die Auswirkungen der Alterung wurden statistisch mittels ANOVA mit Tukey-Post-Hoc-Test ($\alpha=0,05$) und Weibull-Statistik analysiert. Korrelationen bezüglich der Füllstoffmenge wurden mittels linearer Regressionsanalyse untersucht.

Ergebnisse: Der stärkste Einfluss auf das Elastizitätsmodul und die Biegefestigkeit wurde durch den Parameter Material ausgeübt ($p < 0,001$, $\eta_p^2 = 0,957$; $\eta_p^2 = 0,770$), aber auch der Einfluss der In-vitro-Alterung war signifikant ($p < 0,001$, $\eta_p^2 = 0,623$; $\eta_p^2 = 0,407$). Die Lagerung in künstlichem Speichel verringerte das Elastizitätsmodul und die Biegefestigkeit aller Materialien, mit Ausnahme von CS, signifikant ($p < 0,05$). Die Weibull-Module variierten von 5,8 bis 22,4 für nichtindentierte Prüfkörper. Die

Füllstoffmenge korrelierte signifikant mit dem Elastizitätsmodul ($p < 0,001$; $R^2 = 0,739$). Die Indentierung setzte die Biegefestigkeit der Materialien signifikant herab (GB: $p < 0,001$; TC: $p < 0,001$, CB: $p < 0,001$) und führte meist zu einem Anstieg des Weibull-Moduls. Material GB zeigte vor Indentierung die signifikant höchste ($p < 0,001$) und nach Indentierung die signifikant niedrigste Biegefestigkeit ($p < 0,003$).

Die fraktographische Untersuchung ergab vier verschiedene Bruchmuster mit Bruchursprüngen aus der Ecke, dem Inneren des Prüfkörpers, von der Oberfläche und eine glatte Bruchfläche mit nicht identifizierbarem Bruchursprung. Prüfkörper mit glatter Bruchfläche zeigten die signifikant niedrigste Biegefestigkeit ($p < 0,001$). Als Bruchursprünge wurden Poren, Agglomerate und Einschlüsse identifiziert.

Schlussfolgerungen: Die Lagerung in künstlichem Speichel reduzierte die mechanischen Eigenschaften signifikant, während eine zusätzliche thermische Alterung die Ergebnisse meist erhielt. Die Alterung in Ethanol erhielt die Ergebnisse für den Elastizitätsmodul größtenteils, führte aber zu einem Anstieg der Biegefestigkeitswerte auf das Niveau der nicht gealterten Kontrollgruppe. Die fraktografische Analyse zeigte eine signifikante Anhäufung von unter der Oberfläche liegenden Bruchursachen nach der Lagerung in Ethanol, die auf inhärente Fehler zurückzuführen sind.

8 Literaturverzeichnis

1. Duce VM, Ilie N. Aging behavior of high-translucent CAD/CAM resin-based composite blocks. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2021;115:104269.
2. Ruse ND, Sadoun MJ. Resin-composite blocks for dental CAD/CAM applications. *Journal of dental research*. 2014;93(12):1232-4.
3. Lauvahutanon S, Takahashi H, Shiozawa M, Iwasaki N, Asakawa Y, Oki M, et al. Mechanical properties of composite resin blocks for CAD/CAM. *Dental materials journal*. 2014;33(5):705-10.
4. Tiu J, Belli R, Lohbauer U. Contemporary CAD/CAM Materials in Dentistry. *Current Oral Health Reports*. 2019;6(4):250-6.
5. Lawson NC, Bansal R, Burgess JO. Wear, strength, modulus and hardness of CAD/CAM restorative materials. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2016;32(11):e275-e83.
6. Lucsanzky IJR, Ruse ND. Fracture Toughness, Flexural Strength, and Flexural Modulus of New CAD/CAM Resin Composite Blocks. *Journal of prosthodontics : official journal of the American College of Prosthodontists*. 2020;29(1):34-41.
7. Kim SH, Choi YS, Kang KH, Att W. Effects of thermal and mechanical cycling on the mechanical strength and surface properties of dental CAD-CAM restorative materials. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2022;128(1):79-88.
8. Edelhoff D, Erdelt KJ, Stawarczyk B, Liebermann A. Pressable lithium disilicate ceramic versus CAD/CAM resin composite restorations in patients with moderate to severe tooth wear: Clinical observations up to 13 years. *J Esthet Restor Dent*. 2022.
9. Fasbinder D. Materials for chairside CAD/CAM restorations. *Compendium of continuing education in dentistry (Jamesburg, NJ : 1995)*. 2010;31:702-4, 6, 8.
10. Stawarczyk B, Liebermann A, Eichberger M, Guth JF. Evaluation of mechanical and optical behavior of current esthetic dental restorative CAD/CAM composites. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2015;55:1-11.
11. Aydin N, Karaođlanođlu S, Oktay EA, Kılıçarslan MA. Investigating the color changes on resin-based CAD/CAM Blocks. *J Esthet Restor Dent*. 2020;32(2):251-6.
12. Polydorou O, Trittler R, Hellwig E, Kümmerer K. Elution of monomers from two conventional dental composite materials. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2007;23(12):1535-41.
13. Phan AC, Tang M-I, Nguyen J-F, Ruse ND, Sadoun M. High-temperature high-pressure polymerized urethane dimethacrylate—Mechanical properties and monomer release. *Dental Materials*. 2014;30(3):350-6.
14. Alamoush RA, Sung R, Satterthwaite JD, Silikas N. The effect of different storage media on the monomer elution and hardness of CAD/CAM composite blocks. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2021;37(7):1202-13.
15. Voco. Grandio® Blocs. Gebrauchsanweisung. https://www.voco.dental/de/portaldata/1/resources/products/instructions-for-use/e1/grandio-blocs_ifu_e1.pdf2018.
16. DMG. Luxacam - Ronde/Block. Gebrauchsinformation. https://de.dmg-dental.com/fileadmin/user_upload/International/Instructions_for_use/GI_LuxaCamRondeBlock_092010_int.pdf2016.
17. GC. Cerasmart™
https://europe.gc.dental/sites/europe.gc.dental/files/products/downloads/cerasmart/ifu/IFU_CERASMART_W.pdf2019 [

18. vivadent i. Tetric® CAD
https://www.ivoclarvivadent.com/de_DE/downloadcenter/?dc=de&lang=de#search-info-212=279005%2C1&details=115862017 [
19. COLTENE. BRILLIANT Crios <https://global.coltene.com/pim/DOC/IFU/docifu30003998-11-19-ifu-brilliant-criossallaindv1.pdf>2019 [
20. SHOFU. SHOFU Block HC <https://www.shofu.de/wp-content/uploads/SHOFU-Block-HC-BRO-DE-2019-12.pdf>2019 [
21. ESPE™ M. Lava™ Ultimate CAD/CAM Restorationsmaterial
<https://multimedia.3m.com/mws/media/10869840/lava-ultimate-cad-cam-restorationsmaterial-ifu-d.pdf?fn=Revised%20IFU%20Lava%20Ultimate%202015062015> [
22. 3M™ESPE™. 3M Paradigm™ MZ100 Block Technical Product Profile.
(http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?mwsld=66666UF6EVsSyXTtOxM_5xF6EVtQEVs6E Vs6EVs6E666666--)
23. Nguyen JF, Migonney V, Ruse ND, Sadoun M. Resin composite blocks via high-pressure high-temperature polymerization. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2012;28(5):529-34.
24. Nguyen J-F, Migonney V, Ruse ND, Sadoun M. Properties of experimental urethane dimethacrylate-based dental resin composite blocks obtained via thermo-polymerization under high pressure. *Dental Materials*. 2013;29(5):535-41.
25. Phan AC, Béhin P, Stoclet G, Dorin Ruse N, Nguyen J-F, Sadoun M. Optimum pressure for the high-pressure polymerization of urethane dimethacrylate. *Dental Materials*. 2015;31(4):406-12.
26. Schweikl H, Schmalz G. Triethylene glycol dimethacrylate induces large deletions in the hprt gene of V79 cells. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. 1999;438(1):71-8.
27. Geurtsen W. Biocompatibility of Resin-Modified Filling Materials. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*. 2000;11(3):333-55.
28. Lebon N, Tapie L, Vennat E, Mawussi B. Influence of CAD/CAM tool and material on tool wear and roughness of dental prostheses after milling. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2015;114(2):236-47.
29. Tsitrou EA, Northeast SE, van Noort R. Brittleness index of machinable dental materials and its relation to the marginal chipping factor. *Journal of dentistry*. 2007;35(12):897-902.
30. Awada A, Nathanson D. Mechanical properties of resin-ceramic CAD/CAM restorative materials. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2015;114(4):587-93.
31. Schlichting LH, Maia HP, Baratieri LN, Magne P. Novel-design ultra-thin CAD/CAM composite resin and ceramic occlusal veneers for the treatment of severe dental erosion. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2011;105(4):217-26.
32. Johnson AC, Versluis A, Tantbirojn D, Ahuja S. Fracture strength of CAD/CAM composite and composite-ceramic occlusal veneers. *Journal of prosthodontic research*. 2014;58(2):107-14.
33. Magne P, Schlichting LH, Maia HP, Baratieri LN. In vitro fatigue resistance of CAD/CAM composite resin and ceramic posterior occlusal veneers. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2010;104(3):149-57.
34. Mormann WH, Stawarczyk B, Ender A, Sener B, Attin T, Mehl A. Wear characteristics of current aesthetic dental restorative CAD/CAM materials: two-body wear, gloss retention, roughness and Martens hardness. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2013;20:113-25.
35. Zhi L, Bortolotto T, Krejci I. Comparative in vitro wear resistance of CAD/CAM composite resin and ceramic materials. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2016;115(2):199-202.
36. 3M™ESPE™. 3M Lava™ Ultimate. Notice: Change in Indication — Lava™ Ultimate Restorative. <https://multimedia.3m.com/mws/media/11980230/lava-ultimate-restorative-change-of-indication-notice.pdf>2015.
37. Kidd EA. Microleakage: a review. *Journal of dentistry*. 1976;4(5):199-206.

38. Tunac AT, Celik EU, Yasa B. Two-year performance of CAD/CAM fabricated resin composite inlay restorations: A randomized controlled clinical trial. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*. 2019;31(6):627-38.
39. Zimmermann M, Koller C, Reymus M, Mehl A, Hickel R. Clinical Evaluation of Indirect Particle-Filled Composite Resin CAD/CAM Partial Crowns after 24 Months. *Journal of prosthodontics : official journal of the American College of Prosthodontists*. 2018;27(8):694-9.
40. Ferracane JL. Resin-based composite performance: are there some things we can't predict? *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2013;29(1):51-8.
41. Standardization IOF. ISO-Standards. ISO 4049: Dentistry —Polymer-based restorative materials. Geneva2019.
42. Morrell R, editor *Flexural strength testing of ceramics and hardmetals*2007.
43. Weibull W, editor *A statistical theory of the strength of materials*1939.
44. Furtado de Mendonca A, Shahmoradi M, Gouvêa CVD, De Souza GM, Ellakwa A. Microstructural and Mechanical Characterization of CAD/CAM Materials for Monolithic Dental Restorations. *Journal of prosthodontics : official journal of the American College of Prosthodontists*. 2019;28(2):e587-e94.
45. Goujat A, Abouelleil H, Colon P, Jeannin C, Pradelle N, Seux D, et al. Mechanical properties and internal fit of 4 CAD-CAM block materials. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2018;119(3):384-9.
46. Kim SH, Choi YS, Kang KH, Att W. Effects of thermal and mechanical cycling on the mechanical strength and surface properties of dental CAD-CAM restorative materials. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2021.
47. Ilie N, Hilton TJ, Heintze SD, Hickel R, Watts DC, Silikas N, et al. Academy of Dental Materials guidance-Resin composites: Part I-Mechanical properties. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2017;33(8):880-94.
48. Vaidya A, Pathak K. 17 - Mechanical stability of dental materials. In: Asiri AM, Inamuddin, Mohammad A, editors. *Applications of Nanocomposite Materials in Dentistry: Woodhead Publishing*; 2019. p. 285-305.
49. Alamoush RA, Silikas N, Salim NA, Al-Nasrawi S, Satterthwaite JD. Effect of the Composition of CAD/CAM Composite Blocks on Mechanical Properties. *BioMed research international*. 2018;2018:4893143.
50. Irwin GR. *Fracturing and fracture mechanics*. Department of Theoretical and Applied Mechanics. College of Engineering. University of Illinois at Urbana-Champaign; 1961.
51. Pabst RF. Determination of K_{Ic}-Factors with Diamond-Saw-Cuts in Ceramic Materials. *Fracture Mechanics of Ceramics*. 1974;2:555-65.
52. Munz DG, Shannon JL, Bubsey RT. Fracture toughness calculation from maximum load in four point bend tests of chevron notch specimens. *International Journal of Fracture*. 1980;16(3):R137-R41.
53. Evans AG, Charles EA. Fracture Toughness Determinations by Indentation. *Journal of the American Ceramic Society*. 1976;59(7-8):371-2.
54. Chantikul P, Anstis GR, Lawn BR, Marshall DB. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method. *Journal of the American Ceramic Society*. 1981;64(9):539-43.
55. Quinn G, Gettings R, Kübler J. Fracture Toughness by the Surface Crack in Flexure (SCF) Method: Results of the Vamas Round Robin. *Ceram Eng Sci Proc*. 1994;15:846-55.
56. Ruse ND, Troczynski T, MacEntee MI, Feduik D. Novel fracture toughness test using a notchless triangular prism (NTP) specimen. *Journal of biomedical materials research*. 1996;31(4):457-63.
57. Scherrer SS, Kelly JR, Quinn GD, Xu K. Fracture toughness (K_{Ic}) of a dental porcelain determined by fractographic analysis. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 1999;15(5):342-8.

58. Quinn JB, Quinn GD. Material properties and fractography of an indirect dental resin composite. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2010;26(6):589-99.
59. Smith RL, Sandland GE. An Accurate Method of Determining the Hardness of Metals, with Particular Reference to Those of a High Degree of Hardness. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*. 1922;102(1):623-41.
60. Ilie N. Altering of optical and mechanical properties in high-translucent CAD-CAM resin composites during aging. *Journal of dentistry*. 2019;85:64-72.
61. Salas MM, Nascimento GG, Vargas-Ferreira F, Tarquinio SB, Huysmans MC, Demarco FF. Diet influenced tooth erosion prevalence in children and adolescents: Results of a meta-analysis and meta-regression. *Journal of dentistry*. 2015;43(8):865-75.
62. Erdemir U, Yildiz E, Eren MM, Ozel S. Surface hardness of different restorative materials after long-term immersion in sports and energy drinks. *Dental materials journal*. 2012;31(5):729-36.
63. Colombo M, Poggio C, Lasagna A, Chiesa M, Scribante A. Vickers Micro-Hardness of New Restorative CAD/CAM Dental Materials: Evaluation and Comparison after Exposure to Acidic Drink. *Materials (Basel, Switzerland)*. 2019;12(8).
64. Aboushelib MN, Elsafi MH. Survival of resin infiltrated ceramics under influence of fatigue. *Dental Materials*. 2016;32(4):529-34.
65. Heintze SD, Ilie N, Hickel R, Reis A, Loguercio A, Rousson V. Laboratory mechanical parameters of composite resins and their relation to fractures and wear in clinical trials-A systematic review. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2017;33(3):e101-e14.
66. Heintze SD, Rousson V. Clinical effectiveness of direct class II restorations - a meta-analysis. *J Adhes Dent*. 2012;14(5):407-31.
67. Opdam NJ, van de Sande FH, Bronkhorst E, Cenci MS, Bottenberg P, Pallesen U, et al. Longevity of posterior composite restorations: a systematic review and meta-analysis. *Journal of dental research*. 2014;93(10):943-9.
68. Janda R, Roulet JF, Latta M, Rüttermann S. The effects of thermocycling on the flexural strength and flexural modulus of modern resin-based filling materials. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2006;22(12):1103-8.
69. Soderholm KJ, Mukherjee R, Longmate J. Filler leachability of composites stored in distilled water or artificial saliva. *Journal of dental research*. 1996;75(9):1692-9.
70. Sideridou ID, Vouvoudi EC, Adamidou EA. Dynamic mechanical thermal properties of the dental light-cured nanohybrid composite Kalore, GC: effect of various food/oral simulating liquids. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2015;31(2):154-61.
71. Palmer DS, Barco MT, Billy EJ. Temperature extremes produced orally by hot and cold liquids. *The Journal of prosthetic dentistry*. 1992;67(3):325-7.
72. Gale MS, Darvell BW. Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *Journal of dentistry*. 1999;27(2):89-99.
73. Shah MB, Ferracane JL, Kruzic JJ. Mechanistic aspects of fatigue crack growth behavior in resin based dental restorative composites. *Dental Materials*. 2009;25(7):909-16.
74. Egilmez F, Ergun G, Cekic-Nagas I, Vallittu PK, Lassila LVJ. Does artificial aging affect mechanical properties of CAD/CAM composite materials. *Journal of prosthodontic research*. 2018;62(1):65-74.
75. Sonmez N, Gultekin P, Turp V, Akgungor G, Sen D, Mijiritsky E. Evaluation of five CAD/CAM materials by microstructural characterization and mechanical tests: a comparative in vitro study. *BMC oral health*. 2018;18(1):5.
76. Blackburn C, Rask H, Awada A. Mechanical properties of resin-ceramic CAD-CAM materials after accelerated aging. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2018;119(6):954-8.
77. Al-Harbi FA, Ayad NM, ArRejaie AS, Bahgat HA, Baba NZ. Effect of Aging Regimens on Resin Nanoceramic Chairside CAD/CAM Material. *Journal of prosthodontics : official journal of the American College of Prosthodontists*. 2017;26(5):432-9.

78. Hampe R, Theelke B, Lümke N, Eichberger M, Stawarczyk B. Fracture Toughness Analysis of Ceramic and Resin Composite CAD/CAM Material. *Operative dentistry*. 2019;44(4):E190-e201.
79. Weibull W. A Statistical Distribution Function of Wide Applicability. *Journal of Applied Mechanics*. 1951;18:293-7.
80. Quinn JB, Quinn GD. A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2010;26(2):135-47.
81. Wendler M, Belli R, Petschelt A, Mevec D, Harrer W, Lube T, et al. Chairside CAD/CAM materials. Part 2: Flexural strength testing. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2017;33(1):99-109.
82. International A. ASTM C1239-13(2018). Standard Practice for Reporting Uniaxial Strength Data and Estimating Weibull Distribution Parameters for Advanced Ceramics. West Conshohocken, PA2018.
83. Bütikofer L, Stawarczyk B, Roos M. Two regression methods for estimation of a two-parameter Weibull distribution for reliability of dental materials. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2015;31(2):e33-50.
84. Standardization IOF. ISO-Standards. ISO 20501 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Weibull statistics for strength data. Geneva2019.
85. Kelly JR, Campbell SD, Bowen HK. Fracture-surface analysis of dental ceramics. *The Journal of prosthetic dentistry*. 1989;62(5):536-41.
86. Scherrer SS, Lohbauer U, Della Bona A, Vichi A, Tholey MJ, Kelly JR, et al. ADM guidance- Ceramics: guidance to the use of fractography in failure analysis of brittle materials. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2017;33(6):599-620.
87. Scherrer S, Quinn J, Quinn G, Kelly J. Failure analysis of ceramic clinical cases using qualitative fractography. *The International journal of prosthodontics*. 2006;19:151-8.
88. Woodtli J. Praktische Fraktographie : Brüche an metallischen und keramischen Bauteilen sowie an Objekten aus Glas ; Wissen und Erfahrungen aus drei Jahrzehnten Tätigkeit. Dübendorf: EMPA-Akad.; 2003.
89. Quinn GD. Special Publication (NIST SP) - 960-16 NIST recommended practice guide: Fractography of ceramics and glasses: NIST; 2006.
90. Wallner H. Linienstrukturen an Bruchflächen. *Zeitschrift für Physik*. 1939;114(5):368-78.
91. Fréchette V. *Advances in Ceramics*. Vol. 28. Westerville, OH: American Ceramic Society; 1990.
92. Kelly JR, Campbell SD, Bowen HK. Fracture-surface analysis of dental ceramics. *The Journal of prosthetic dentistry*. 1989;62(5):536-41.
93. Rice R, editor *Ceramic Fracture Features, Observations, Mechanisms, and Uses*1984.
94. Lohbauer U, Belli R, Cune MS, Schepke U. Fractography of clinically fractured, implant-supported dental computer-aided design and computer-aided manufacturing crowns. *SAGE Open Med Case Rep*. 2017;5:2050313X17741015.
95. Saratti CM, Rocca GT, Durual S, Lohbauer U, Ferracane JL, Scherrer SS. Fractography of clinical failures of indirect resin composite endocrown and overlay restorations. *Dental Materials*. 2021.
96. Roulin-Moloney A. *Fractography and failure mechanisms of polymers and composites*. London/New York: Elsevier 1989.
97. Technology NIOsa. NISTIR 4877. Room-temperature flexure fixture for advanced ceramics: Quinn GD; 1992.
98. Spintzyk S, Geis-Gerstorfer J, Bouraue C, Keilig L, Lohbauer U, Brune A, et al. Biaxial flexural strength of zirconia: A round robin test with 12 laboratories. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2021;37(2):284-95.
99. Ilie N. Spatial Distribution of the Micro-Mechanical Properties in High-Translucent CAD/CAM Resin-Composite Blocks. *Materials (Basel, Switzerland)*. 2020;13(15).

100. Lube T, Manner M, Danzer R. THE MINIATURISATION OF THE 4-POINT-BEND TEST. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*. 1997;20(11):1605-16.
101. Quinn G, Morrell R. Design Data for Engineering Ceramics: A Review of the Flexure Test. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74:2037-66.
102. Baratta F, Quinn G, Matthews W. Errors Associated with Flexure Testing of Brittle Materials. 1987:58.
103. Ilie N. ISO 4049 versus NIST 4877: Influence of stress configuration on the outcome of a three-point bending test in resin-based dental materials and interrelation between standards. *Journal of dentistry*. 2021;110:103682.
104. Hussain B, Thieu MKL, Johnsen GF, Reseland JE, Haugen HJ. Can CAD/CAM resin blocks be considered as substitute for conventional resins? *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2017;33(12):1362-70.
105. Manhart J, Kunzelmann KH, Chen HY, Hickel R. Mechanical properties and wear behavior of light-cured packable composite resins. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2000;16(1):33-40.
106. Ilie N, Hickel R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clinical oral investigations*. 2009;13(4):427-38.
107. Saen P, Atai M, Nodehi A, Solhi L. Physical characterization of unfilled and nanofilled dental resins: Static versus dynamic mechanical properties. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2016;32(8):e185-97.
108. Quinn G. Weibull Strength Scaling for A Standardized Rectangular Flexure Specimens. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004;86:508-10.
109. Calais JG, Söderholm KJ. Influence of filler type and water exposure on flexural strength of experimental composite resins. *Journal of dental research*. 1988;67(5):836-40.
110. Ferracane JL, Berge HX, Condon JR. In vitro aging of dental composites in water--effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *Journal of biomedical materials research*. 1998;42(3):465-72.
111. Soderholm KJ, Roberts MJ. Influence of water exposure on the tensile strength of composites. *Journal of dental research*. 1990;69(12):1812-6.
112. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2003;24:655-65.
113. Baek CJ, Hyun SH, Lee SK, Seol HJ, Kim HI, Kwon YH. The effects of light intensity and light-curing time on the degree of polymerization of dental composite resins. *Dental materials journal*. 2008;27(4):523-33.
114. Montes-G GM, Draughn RA. In vitro surface degradation of composites by water and thermal cycling. *Dental Materials*. 1986;2(5):193-7.
115. Pieniak D, Niewczas A, Walczak A, Łępicka M, Grądzka-Dahlke M, Maciejewski R, et al. The effect of thermal stresses on the functional properties of various dental composites. *Tribology International*. 2020;152:106509.
116. Par M, Tarle Z, Hickel R, Ilie N. Mechanical properties of experimental composites containing bioactive glass after artificial aging in water and ethanol. *Clinical oral investigations*. 2019;23(6):2733-41.
117. Pfeifer CS, Silva LR, Kawano Y, Braga RR. Bis-GMA co-polymerizations: influence on conversion, flexural properties, fracture toughness and susceptibility to ethanol degradation of experimental composites. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2009;25(9):1136-41.
118. Ilie N, Hickel R. Macro-, micro- and nano-mechanical investigations on silorane and methacrylate-based composites. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2009;25(6):810-9.
119. Sideridou ID, Karabela MM, Bikiaris DN. Aging studies of light cured dimethacrylate-based dental resins and a resin composite in water or ethanol/water. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2007;23(9):1142-9.

120. Pittayachawan P, McDonald A, Petrie A, Knowles JC. The biaxial flexural strength and fatigue property of Lava Y-TZP dental ceramic. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2007;23(8):1018-29.
121. Egilmez F, Ergun G, Cekic-Nagas I, Vallittu PK, Lassila LV. Factors affecting the mechanical behavior of Y-TZP. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2014;37:78-87.
122. Choi BJ, Yoon S, Im YW, Lee JH, Jung HJ, Lee HH. Uniaxial/biaxial flexure strengths and elastic properties of resin-composite block materials for CAD/CAM. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2019;35(2):389-401.
123. Yin R, Kim YK, Jang YS, Lee JJ, Lee MH, Bae TS. Comparative evaluation of the mechanical properties of CAD/CAM dental blocks. *Odontology*. 2019.
124. Lloyd CH, Mitchell L. The fracture toughness of tooth coloured restorative materials. *Journal of oral rehabilitation*. 1984;11(3):257-72.
125. Monfared M, Bahrololoom M. Fractography and Mechanical Properties of Urethane Dimethacrylate Dental Composites Reinforced with Glass Nanoparticles. *Journal of dental biomaterials*. 2016;3(4):327-34.
126. Ornaghi BP, Meier MM, Rosa V, Cesar PF, Lohbauer U, Braga RR. Subcritical crack growth and in vitro lifetime prediction of resin composites with different filler distributions. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2012;28(9):985-95.

Affidavit



Eidesstattliche Versicherung

Ducke, Vivian Marie

Name, Vorname

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

Alterung und Bruchverhalten hochtransluzenter kunststoffbasierter CAD/CAM-Komposite

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.

Dresden, 07.06.2023

Ort, Datum

Vivian Marie Ducke

Unterschrift Doktorandin