**Aus der Poliklinik für Zahnerhaltung und Präventive Zahnheilkunde
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**

Direktor: Univ.-Prof. Dr. med. dent. W. H. - M. Raab

**Neue Ansätze zur Optimierung der Materialeigenschaften zahnärztlicher plastischer
Füllungsmaterialien**

Habilitationsschrift
zur Erlangung der *venia legendi*
für das Fach Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Hohen Medizinischen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Dr. med. dent. Stefan Rüttermann

Düsseldorf, August 2008

Inhaltsverzeichnis

1. Vorbemerkung – Publikationen	3
2. Einleitung	5
3. Stand der Technik	8
3.1 Polymerisationsschrumpfung	10
3.2 Wasseraufnahme und Löslichkeit	11
3.3 Biegefestigkeit, Elastizitätsmodul (E-Modul)	12
3.4 Farbstabilität	13
3.5 Optische Differenzierbarkeit	13
4. Ziele und Aufgabenstellungen	15
4.1 Kommerzielle Materialien	15
4.1.1 Datenabgleich	15
4.1.2 Untersuchung neuer Polymerisationsgeräte und –strategien	16
4.2 Experimentelle Materialien	17
5. Eigene Untersuchungen - Material und Methoden	18
5.1 Polymerisationsschrumpfung und hygroskopische Expansion	18
5.2 Wasseraufnahme und Löslichkeit	18
5.3 Biegefestigkeit, E-Modul	18
5.4 Farbstabilität	19
5.5 Optische Differenzierbarkeit	19
6. Eigene Untersuchungen – Ergebnisse und Diskussion	20
6.1 Kommerzielle Materialien	20
6.1.1 Datenabgleich	20
6.1.2 Untersuchung neuer Polymerisationsgeräte und –strategien	23
6.2 Experimentelle Materialien	27
7. Zusammenfassung	34
8. Literatur	37
9. Danksagung	48
10. Lebenslauf	49
11. Eigene Publikationsliste	51
12. Anhang Originalarbeiten (1-8)	53

1. Vorbemerkung - Publikationen

Die vorliegende Schrift fasst die Ergebnisse aus acht thematisch verbundenen Arbeiten (Originalarbeiten siehe Anhang) zusammen. Sie führt einleitend in die Thematik ein (Abschnitt 2) und gibt einen Überblick über den Stand der Forschung (Abschnitt 3). Im vierten und fünften Abschnitt werden die Ziele und die methodischen Ansätze dargestellt. Methodische Details und alle erhobenen Daten lassen sich den beigefügten Originalarbeiten entnehmen. Abschließend werden die wichtigsten Ergebnisse im Kontext der aktuellen Literatur diskutiert (Abschnitt 6). Eine detaillierte Diskussion mit entsprechenden Literaturangaben kann ebenfalls den jeweiligen Originalarbeiten entnommen werden.

Publikation 1:

Rüttermann S, Krüger S, Raab WH, Janda R: *Polymerization shrinkage and hygroscopic expansion of contemporary posterior resin-based filling materials-A comparative study*. J Dent 2007;35:806-813.

Publikation 2:

Janda R, Roulet JF, Latta M, **Rüttermann S**: *Water sorption and solubility of contemporary resin-based filling materials*. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 2007;82:545-551.

Publikation 3:

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*. Dent Mater 2006;22:1103-1108.

Publikation 4:

Rüttermann S, Servos A, Raab WH, Janda R: *In vitro effect of light-emitting diode light polymerization on the color stability of three resin-based restorative materials*. Acta Odontol Scand 2008;66:43-49.

Publikation 5:

Janda R, Roulet J-F, Latta M, Steffin G, **Rüttermann S**: Color stability of resin based filling materials after aging when cured with plasma or halogen light. Eur J Oral Sci 2005;113:251-257.

Publikation 6:

Janda R, Roulet JF, Latta M, Kaminsky M, **Rüttermann S**: Effect of exponential polymerization on color stability of resin-based filling materials. Dent Mater 2006;23:696-704.

Publikation 7:

Rüttermann S, Ritter J, Raab WH, Bayer R, Janda R: Laser-induced fluorescence to discriminate between a dental composite resin and tooth. Dent Mater 2007;23:1390-1396.

Publikation 8:

Rüttermann S, Wandrey C, Raab WH, Janda R: Novel nano-particles as fillers for an experimental resin-based restorative material. Acta Biomater 2008;4:1846-1853

2. Einleitung

Seit etwa 150 Jahren wird der Werkstoff Amalgam in großem Umfang als zahnmedizinisches Restaurationsmaterial eingesetzt. Trotz des bis heute kontrovers diskutierten Ausmaßes der toxikologischen Auswirkungen von Amalgamfüllungen [1-7] wurden vom Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte (BfArM) Indikationseinschränkungen, vor allem während der Schwangerschaft, aufgestellt [8], die u.a. zum Rückgang der Verwendung des Amalgams als Füllungsmaterial beitrugen. Neben einer in der Presse recht unsachlich geführten Diskussion und der daraus folgenden Besorgnis der Patienten über eventuelle negative gesundheitliche Auswirkungen von Amalgamfüllungen, ist auch in den letzten Jahren ein zunehmendes Ästhetikbewusstsein zu verzeichnen und für die mangelnde Akzeptanz des Materials Amalgam verantwortlich zu machen. So traten zahnfarbene Füllungswerkstoffe immer mehr in den Vordergrund.

Als Resultat dieser Entwicklung rückten die im Frontzahnbereich bereits etablierten Kompositmaterialien in den Mittelpunkt des Interesses. Neben Optimierungen der verwendeten Füllkörper sorgte vor allem eine Verbesserung der Qualität der Adhäsivsysteme dafür, dass Komposite, deren Füllstoffsystem aus einer Mischung zahlreicher Füllstoffe unterschiedlicher Größe und Art besteht, sogenannte Hybridkomposite, nun auch im Seitenzahnbereich standardmäßig bei kleinen bis mittelgroßen okklusalen Füllungen indiziert sind [9]. Abgeleitet von den Hybridkompositen und den Glas-Polyalkenoat-Zementen wurden 1993 als viel versprechende Neuentwicklung die Kompomere eingeführt. Diese konnten sich aber gegenüber den Hybridkompositen aufgrund ihrer mangelnden Abrasionsstabilität [10, 11] nicht durchsetzen.

Bis in die späten 90er Jahre lag der Fokus vor allem auf der Verbesserung der Initiatorsysteme und der Füllkörper-Technologie. Dies wird unter anderem daran deutlich, dass noch heute wie einst Bis-GMA der Hauptbestandteil der handelsüblichen Komposite ist. So entstanden neue Materialvarianten wie „Condensables“, „Packables“ oder „Flowables“. Alle diese Produkte bestehen aus einer organischen Matrix kombiniert mit anorganischen Füllkörpern, und unterscheiden sich vor allem durch ihren Füllgrad. Die

Variation der Volumen- und Gewichtsanteile sowie der Füllkörpergröße der entsprechenden Bestandteile bedingt eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Komposite. So verursacht ein hoher Füllkörperanteil, wie er bei den Hybridkompositen zu finden ist, eine geringere Polymerisationsschrumpfung und eine hohe Bruchstabilität des Komposits, aber ebenso eine rauere Oberfläche, da bei Abrieb der Füllung die Harzmatrix zwischen den relativ großen Partikeln (durchschnittlich 0,5-1µm) abgetragen wird und letztendlich die Füllkörper aus dem Verbund herausgerissen werden. So entstehen regelrechte „Krater“ an der Oberfläche, die einen Oberflächen-Glanz-Verlust nach sich ziehen. Somit ist das Material nur bedingt im sichtbaren Bereich einsetzbar, da es vor allem zu ästhetisch nicht akzeptablen Verfärbungen durch eine Anlagerung von exogenen Farbstoffen an die raue Oberfläche kommt.

Als höchst glanzbeständig haben sich Mikrofüllerkomposite erwiesen, die mit 40nm großen Siliziumpartikeln gefüllt sind. Die Struktur dieses Füllkörpers lässt aber nur einen geringen Füllergrad zu, so dass die Polymerisationsschrumpfung zu groß wäre. Daher werden vorpolymerisierte, gefüllte Harzmatrixpartikel hinzugefügt, um den Füllergehalt indirekt zu erhöhen. Die Oberfläche bleibt glatt, da Matrix und Füllkörper sich in gleicher Weise abnutzen. Da vorpolymerisierte Füllerpartikel jedoch nur geringfügig härter als die Harzmatrix sind, ist das Gesamt-Komposit nicht sehr bruchbeständig und somit nur im Frontzahnbereich indiziert. Des Weiteren ist der Abrieb bei Mikrofüller-Kompositen insgesamt deutlich höher als der der Hybridkomposite, da der Verbund zwischen Füllern und Matrix anscheinend nicht vergleichbar hoch ist. Sie sind somit für den hohen Kaubelastungen ausgesetzten Seitenzahnbereich nicht geeignet.

Erst mit den Ormoceren (= **O**rganic **M**odified **C**eramics) kam erstmals ein Material mit deutlich veränderter Matrix, einer Polysiloxan-Matrix (organisch modifiziertes Siliziumoxid), auf den Markt. Aber auch hier verging die anfängliche Euphorie, da die Ormocere zwar offensichtlich eine höhere Biokompatibilität aufweisen, aber bei den physikalischen Eigenschaften nicht an die der Hybridkomposite heranreichen [12].

Ende 2007 wurden die Silorane in den Markt eingeführt. Auch sie stellen erneut eine neuartige Matrix mit ringöffnender Polymerisation dar, die deutlich geringere Schrumpfungswerte im Komposit verursachen [13-15]. Bei den Siloranen ist aufgrund bisher fehlender klinischer Daten noch abzuwarten, ob sie sich bewähren werden.

Somit sind die Hybridkomposite in der Gruppe der zahnfarbenen plastischen Materialien bisher unerreicht. Sie stellen aber keinen adäquaten Amalgamersatz dar, welcher sich ebenso einfach, universell und kostengünstig bei gleich guter Langzeitprognose verarbeiten lässt. Man kann sie unter konsequenter Anwendung der Adhäsivtechnik und Beachtung des Indikationsspektrums lediglich als eine akzeptable Alternative zum Amalgam ansehen. Problematisch bei dieser Materialklasse ist der fehlende Effekt der Oligodynamie, wie er beim Amalgam zu finden ist. Dieser ist die Ursache dafür, dass es selbst bei großen Imperfektionen in einer Amalgamfüllung häufig zu keiner Sekundärkaries kommt, da kleinste Ionenströme eine antibakterielle Wirkung verursachen. Im Gegensatz dazu können sich bei Kompositfüllungen mit kleinsten Unregelmäßigkeiten bereits nach kurzer Zeit kariöse Läsionen finden. Zusammenfassend lässt sich bemerken, dass der gleichwertige Amalgamersatz immer noch nicht existiert [16, 17].

3. Stand der Technik

Die Fehlerhaftigkeiten der Kompositfüllungen sind neben den die Adhäsivsysteme betreffenden Problemen vor allem auf die im Folgenden beschriebenen Materialeigenschaften und auftretenden physikalischen und chemischen Phänomene der Komposite selbst zurückzuführen.

Polymerisationstiefe

Aufgrund ihres Füllkörpergehaltes und den zugesetzten Farbpigmenten sind dentale Füllungskomposite weniger lichtdurchlässig als ungefüllte und ungefärbte Methacrylate. Somit erreichen die verwendeten Lichtquellen nur eine bestimmte Polymerisationstiefe. Diese ist abhängig vom Lampentyp [18-21], von der Intensität des Lichtes und der Bestrahlungszeit [22-24], der Kompositzusammensetzung [25] und der Transluszenz und Farbe des Komposits [26]. Auch der Abstand und Winkel der Lampe zum auszuhärtenden Komposit bestimmen die Polymerisations- und Aushärtungstiefe [27], da diese mit der zugeführten Energie korrelieren. Die Norm ISO 4049 verlangt für lichthärtende, nichtopake Füllungsmaterialien eine Mindestpolymerisationstiefe von 1,5 mm. Klinisch ergeben sich aufgrund häufig nicht korrekt eingehaltener Polymerisationszeiten durch den Praktiker nur unzureichend polymerisierte Füllungen, wodurch die Frakturanfälligkeit oder die Wahrscheinlichkeit für das Entstehen von Randundichtigkeiten extrem erhöht sind.

Härte

Da die Polymerisationstiefe nichts über den Polymerisationsgrad aussagt, wird zu Ihrer Ermittlung die HPLC- (High-Performance Liquid Chromatography) Analyse der Restmonomere oder die Messung der Durchhärtungstiefe herangezogen. Über ein Härteprofil des Materials kann so auf den korrelierenden Polymerisationsgrad geschlossen werden. Je höher der Vernetzungsgrad und anorganischer Füllstoffgehalt sind, umso größer wird die Härte [28]. Wesentlichen Einfluss nehmen auch hier die Leistungsfähigkeit des Lichtpolymerisationsgerätes und die zugeführte

Bestrahlungsenergie [29, 30]. Je größer die Anfangsintensität des Lichtes ist, umso eher wird der sogenannte Gel-Punkt erreicht. So erreichen Hochleistungslampen, wie Plasma- oder Xenonlampen, niedrigere Polymerisationsgrade als Halogenlampen [31, 32]. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung der genannten Geräte signifikant mehr Restmonomere als bei der Verwendung von Halogenlampen zu finden sind [31]. Für den praktischen Einsatz empfiehlt sich nach dem derzeitigen Stand der Forschung die Verwendung von Halogen- oder LED-Lampen, wobei individuelle Qualitätsunterschiede bei Geräten beider Lampentypen zu finden sind. Die sogenannte Soft-Start-Polymerisation könnte hierbei zur Verringerung der Polymerisationsschrumpfung von Nutzen sein. Zum Erreichen gleicher Härten und Polymerisationsgrade muss dazu aber die Polymerisationszeit verlängert werden [33-36].

Druckfestigkeit und Abrasionsverhalten

Die klinische Bedeutung der Druckfestigkeit ist umstritten, und die Werte können irreführend sein, wenn die Fließeigenschaften des Materials unberücksichtigt bleiben. Die Druckfestigkeit eines Materials ist die Druckbelastung, bei der ein Totalversagen eintritt. Es gilt seit langem als gesichert, dass Dentalkomposite unter klinischen Druckbelastungen nicht versagen [37]. Auch ist in der ISO 4049 die Prüfung der Druckfestigkeit nicht enthalten. Sie kann allerdings als prognostischer Parameter bezüglich des Abrasionsverhalten eines Komposits genutzt werden, da eine Korrelation dieser beiden Parameter gezeigt werden konnte [38-40]. Dennoch werden auch weiterhin verschiedenste aufwändigere Methoden zur direkten Bestimmung des Abrasionsverhaltens herangezogen (z.B. ACTA-, Münchner-, Züricher-, Ivoclar-Methode [41, 42]).

Bezüglich der bisher genannten Materialparameter sind zahlreiche Untersuchungen in der Literatur zu finden. Weitere relevante Materialeigenschaften werden nun folgend in den

Kapiteln 3.1 bis 3.5 beschrieben. Auf diese beschränken sich die vorliegende Arbeit und die diskutierten Publikationen auch im Weiteren:

3.1 Polymerisationsschrumpfung

Die Polymerisationsschrumpfung gilt nach wie vor als wichtigster Faktor in der Erklärung von Problemen bei der Langlebigkeit von Kompositfüllungen. Diese konnte bisher trotz zahlreicher Verbesserungen der Materialien prinzipiell nicht komplett ausgeschaltet werden [43-48]. In vitro-Studien konnten zeigen, dass der durch die Schrumpfung im Material entstehende Schrumpfstress verantwortlich für adhäsive Misserfolge und in der Folge für Randundichtigkeiten und Sekundärkaries sein könnte [47-49]. So ist die sehr zeitaufwändige Inkrementtechnik zur Verminderung des Polymerisationsstresses gerade im Seitenzahnbereich nach wie vor unabdingbar [49-51] und eine Anwendung der „bulk-fill“-Technik obsolet, da selbst bei Materialien mit hohen Füllgraden nur die Schichttechnik zur Verminderung der Polymerisationsschrumpfung führt [52-54]. Zur Entwicklung von Strategien zur weiteren Verminderung der Polymerisationsschrumpfung müssen Zusammenhänge mit den Materialzusammensetzungen aufgeklärt werden. So ist bekannt, dass das Ausmaß der Schrumpfung vom Füllstoffgehalt [25, 55], vom Typ der Füllkörper [56, 57] und von der Zusammensetzung der organischen Matrix [48, 49, 58, 59] des Komposits abhängt. Die genannten Studien beziehen aber neue Rezepturen wie z.B. die Ormocere oder die extrem hoch gefüllten „Packables“ nicht ausreichend ein.

Eine weitere Strategie, den entstehenden Schrumpfstress zu minimieren, ist, durch initiale geringere Energiezufuhr, um der makromolekularen Struktur mehr Zeit zur Bildung eines starren Netzwerkes zu lassen, d.h. den Molekülen vor Erreichen des Gelpunktes eine spannungsfreiere Formation zu ermöglichen und somit den Stress während der Schrumpfung zu verringern [60]. Des Weiteren konnte eine nichtlineare Abhängigkeit der Schrumpfung und der Konversionsrate von der zugeführten Energiedichte gezeigt werden, wobei die Konversionsrate den entstehenden Schrumpfstress direkt beeinflusst. So könnten erhöhte Zusätze von Inhibitoren die Konversionsrate und somit den Polymerisationsstress verringern ohne den endgültigen Umsetzungsgrad zu beeinflussen [61].

Ziel war es, eine vergleichende Studie der Einflüsse auf die Polymerisationsschrumpfung bei den „modernen“ Füllungskompositen durchzuführen, um zum einen die verfügbare Literatur um Daten bezüglich neuartiger Materialien zu erweitern, und zum anderen um Erkenntnisse über die Zusammenhänge der Polymerisationsschrumpfung bei neuartigen Materialien zu gewinnen und mit den bisher in der Literatur gewonnenen zu vergleichen.

3.2 Wasseraufnahme und Löslichkeit

Nach der Polymerisation und Ausarbeitung ist die Kompositfüllung dem Speichel ausgesetzt und nimmt über eine Folgezeit von bis zu sieben Tagen Wasser auf. Gleichzeitig können dabei nicht polymerisierte Bestandteile herausgelöst werden. Die Menge der Wasseraufnahme beeinflusst die Festigkeit des Materials [62-64], die Abrasionsstabilität [65, 66], das Volumen [67] und die Farbe der Kompositfüllung [68]; die Löslichkeit vor allem die Biokompatibilität [69, 70]. Besonders die möglicherweise daraus folgenden extremen Volumenänderungen und Biokompatibilitätsprobleme führen dazu, dass sie als klinisch sehr relevante Eigenschaften eingestuft wird. Extreme Wasseraufnahme führte in der Vergangenheit sogar durch extreme Expansion zu Zahnfrakturen; diese Materialien wurden inzwischen aus dem Verkehr gezogen. Heute werden neben der Biegefestigkeit u. a. Maximalwerte für Wasseraufnahme und Löslichkeit in der Norm ISO 4049 [71] geregelt. Besonders zu erwähnen ist, dass die ISO 4049 eine beidseitige Polymerisation von jeweils 360 Sekunden von jeder Seite vorsieht, wodurch ein höchstmöglicher Umsetzungsgrad zu erwarten ist, der auf klinisches Vorgehen nur schwer übertragbar erscheint aber zumindest eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den Materialien bietet. Leider sind jedoch in den Herstellerangaben selten Informationen dazu zu finden und auch die Literatur liefert wenige, den Vorgaben der ISO 4049 folgende, Tests zu den genannten Parametern, wodurch ein Vergleich verschiedener Materialien schwer fällt. Auf der anderen Seite konnten diese von den Vorgaben der Norm abweichenden Studien, deren Messungen bei klinisch relevanteren Polymerisationszeiten durchgeführt wurden, zeigen, dass es zu höheren und teilweise kritischen Werten insbesondere bezüglich der Löslichkeit kommen kann [63, 72].

Ein weiterer wichtiger Punkt, der der Wasseraufnahme zugesprochen wurde, war, dass die hierdurch resultierende Volumenzunahme die Polymerisationsschrumpfung zum Teil kompensieren und somit den entstehenden Schrumpfstress reduzieren könnte [73, 74]. Dies scheint aber eher unwahrscheinlich, da die Schrumpfung innerhalb von Sekunden und die folgende Expansion über Tage bis Wochen andauert [75]. Auch diese Phänomene sind für heutige Komposite nicht ausreichend untersucht. Für ältere Produkte konnte die Abhängigkeit der Wasseraufnahme von der Zusammensetzung der Matrix [64, 70, 76, 77], dem Füllkörpertyp [78, 79], dem Füllstoffgehalt [80], aber auch vom Umsetzungsgrad [69, 81] bereits gezeigt werden. Ziel war es daher, vergleichbare Daten über die Wasseraufnahme und Löslichkeit zu erhalten, und mit diesen Daten Abhängigkeiten von den Zusammensetzungen (Matrix und Füllkörper) weiter aufzuklären und bei neuen Rezepturen zu berücksichtigen.

3.3 Biegefestigkeit, Elastizitätsmodul (E-Modul)

Die Festigkeit eines Komposits ist gerade für den Seitenzahnbereich aufgrund der hier größeren einwirkenden Kräfte, die insbesondere auf die okklusale Fläche eines Materials wirken, von hoher Bedeutung. Wie oben bereits erwähnt regelt die ISO 4049 auch die Biegefestigkeit für Front- und Seitenzahnkomposite. Dem E-Modul als Parameter für die Verformbarkeit eines Komposits wird ebenfalls wichtige Bedeutung zugemessen. Ein Komposit mit zu niedrigem E-Modul wird nicht dauerhaft den Kau drücken standhalten. So finden sich übereinstimmend Literaturempfehlungen für das E-Modul eines Seitenzahnkomposits mit einer Mindestgröße von 10000 MPa [82]; eine Empfehlung für einen Maximalwert liegt nicht vor. Allerdings ist das E-Modul nicht im Rahmen der ISO 4049 geregelt; in der Literatur finden sich einige Studien, die beide Parameter (Biegefestigkeit nach ISO und E-Modul) untersucht haben [83-86]. In keiner der Studien finden sich allerdings sämtliche Typen moderner Kompositmaterialien wieder. Ebenfalls mangelt es an Studien, die den Einfluss der Alterung auf die genannten Festigkeits- und Verformbarkeitsparameter beschreiben. Lediglich die reine Lagerung in Wasser oder künstlichem Speichel werden behandelt [62, 84]. Ziel war es somit, einen Überblick über das mechanische Verhalten aller Typen moderner Komposite zu gewinnen, und den

Einfluss einer Temperaturwechsel-Alterung zu untersuchen. Diese Erkenntnisse sollten bei der Untersuchung neu entwickelter Rezepturen hilfreich sein.

3.4 Farbstabilität

Die Farbstabilität ist bei immer höher werdenden ästhetischen Ansprüchen seitens der Patienten ein wichtiger Parameter kompositbasierter Füllungsmaterialien. Sie ist abhängig von den enthaltenen Photoinitiatoren, der Zusammensetzung der Matrix, der verwendeten Polymerisationslampe und der Bestrahlungszeit [87-92]. Der in nahezu allen Kompositen eingesetzte Initiator Kampherchinon spielt dabei eine wichtige Rolle auch wenn er nur in sehr geringen Mengen zu finden ist (0,03 - 0.1 Gewichts-%) [87]. Neben den Photoinitiatoren sind tertiäre aliphatische oder aromatische Amine, die als Synergisten zum Einsatz kommen, an den Farbveränderungen beteiligt. Diese bilden während der Polymerisationsreaktion Nebenprodukte, die unter Einfluss von Energie (z. B. Lichtenergie) einen gelben bzw. rot-braunen Verfärbung zeigen [93]. Dabei sind die aliphatischen farbstabiler als die aromatischen Amine [94]. Auch die Zusammensetzung der Matrix kann Ursache einer Farbverschiebung sein. Eine eher hydrophile Matrix führt zu erhöhter Wasseraufnahme, und das Komposit erscheint in der Folge weißlicher und opaker [92]. Bei hydrophoberen Matrizen ist hingegen nur ein geringerer Einfluss der Wasseraufnahme zu finden [90-92, 95, 96]. Des Weiteren gibt es Hinweise, dass auch der Füllstofftyp eine Rolle spielen könnte [92, 96]. Neben diesen bekannten Einflüssen zeigte die Literatur keinerlei Publikationen bezüglich des Einflusses einiger neuartiger Polymerisationslampen, verschiedener Alterungsprozesse und verschiedener Polymerisationsstrategien in Bezug auf Bestrahlungszeit und Energiedichte. Ziel war es daher, auch diese Zusammenhänge aufzuklären und den Behandlungsablauf dahingehend zu optimieren.

3.5 Optische Differenzierbarkeit

Aufgrund der steigenden ästhetischen Ansprüche wurden auch die Farbe und Transluzenz der Füllungskomposite durch Verbesserung der Füllkörper- und Pigment-

Technologie immer weiter optimiert. Somit ist eine für den Laien nahezu unerkennbare Imitation der natürlichen Zahnfarben möglich geworden. Auch für den Zahnarzt ist die Differenzierung des Komposits von der natürlichen Zahnhartsubstanz insbesondere bei kleinen Mengen häufig sehr schwierig. Eine temporäre Farbveränderung des Füllungsmaterials könnte insbesondere bei den folgenden Behandlungsvorgängen von großem Vorteil sein: Befundung von ästhetisch angepassten Versiegelungen, Befundung von alio loco hergestellten Füllungen, Erkennung von Überschüssen bei der adhäsiven Befestigung von Keramikrestorationen, Erkennen von Füllungsüberschüssen bei der Ausarbeitung bzw. Politur, Differenzierung von Aufbaukomposit und Dentin bei der Präparation zur Aufnahme laborgefertigter Restorationen, Erkennen von Kompositresten nach dem Entfernen von Brackets und die Darstellung von Kompositresten bei der Entfernung alter Füllungen. Auch die forensische Medizin könnte hier ein interessantes Einsatzgebiet sein, da zahnfarbene Füllungsmaterialien zur Identifikation nicht sofort zu erkennen sind. Nur sehr wenige Studien beschäftigten sich bisher überhaupt mit der optischen Differenzierbarkeit von kleinen Mengen von Füllungskomposit von der Zahnhartsubstanz [97-99]. Ziel war es, auch diese offensichtlichen Defizite bei der praktischen Anwendung zahnfarbener Materialien zu eliminieren.

4. Ziele und Aufgabenstellungen

4.1 Kommerzielle Materialien

4.1.1 Datenaktualisierung

Zunächst sollten für neuartige Materialien die in der Literatur fehlenden Daten zu den o.g. Parametern (s. 3.1 bis 3.3) gewonnen werden und mit den bekannten Charakteristika bereits etablierter Komposite verglichen werden. Des Weiteren war unser Ziel, eine breite Datenbasis mit aktuellen Materialien zu schaffen, die es ermöglichen sollte, dem Anwender praktische Hinweise zur Auswahl eines geeigneten Komposits zu geben. Im Hinblick auf die Entwicklung neuer Materialien sollte weiterhin überprüft werden, ob sich Zusammenhänge, die anhand technologisch heute nicht mehr zeitgemäßer Kompositmaterialien aufgeklärt wurden, prinzipiell auf neuartige Materialien übertragen lassen.

Im Einzelnen bedeutete dies bezüglich der von uns ausgewählten Materialparameter die Durchführung folgender Studien:

Zunächst sollten Daten zur Polymerisationsschrumpfung neuer Materialien ermittelt werden. Hierbei standen sämtliche Typen aktuell auf dem Markt befindlicher Komposite zur Untersuchung an, um so auf eine breite Datenbank zurückgreifen zu können.

Weiterhin sollten die Einflüsse von Füllstoffgehalt, Matrix und Polymerisationszeit auf die Polymerisationsschrumpfung und hygroskopische Volumenänderung bei „modernen“ Füllungskompositen aufgedeckt und im Vergleich zu den bisher in der Literatur gewonnenen Erkenntnissen analysiert werden. (Publikation 1).

Bezüglich der Parameter Wasseraufnahme und Löslichkeit ging es neben der Gewinnung von Informationen über die Eigenschaften neuer Materialien insbesondere darum, einen bisher aufgrund der Methodenvielfalt in der Literatur fehlenden strukturierten Datenpool

mit vergleichbaren Einzelwerten zu schaffen. Daher wurden die Untersuchungen exakt der ISO 4049 Norm folgend durchgeführt, so dass auch ein Vergleich mit Herstellerangaben möglich sein würde.

Auch bezüglich Wasseraufnahme und Löslichkeit sollte die Gültigkeit der in der Literatur beschriebenen Korrelationen mit dem Füllstoffgehalt und der Matrixbeschaffenheit für neue Materialgruppen überprüft werden. (Publikation 2)

Ebenso sollten Daten zum mechanischen Verhalten aller Typen zeitgemäßer Komposite auf breiter Basis produziert werden. Insbesondere sollte dieser Datenpool neben Ergebnissen zur Biegefestigkeit auch Informationen zum bisher wenig und in dieser Breite nie untersuchten Elastizitätsmodul enthalten. Eine Untersuchung zum Alterungseinfluss auf die genannten Parameter, der bezüglich der Methode der Temperaturwechsellast in der Literatur ebenfalls bisher nicht untersucht war, sollte die Kenntnisse über das mechanische Verhalten komplettieren. (Publikation 3)

4.1.2 Untersuchung neuer Polymerisationsgeräte und –strategien

Neben der Aktualisierung der o.g. Daten neuartiger Materialien standen neue Polymerisationsgeräte und -strategien zur Überprüfung an. Dabei galt es, deren bisher nicht beschriebenen Einflüsse auf die Farbstabilität von Kompositen zu untersuchen. So sollten die vorhandenen Lücken in der aktuellen Literatur geschlossen und für den Behandlungsablauf relevante Informationen geliefert werden. Im Einzelnen wurden daher folgende Studien durchgeführt:

- Untersuchung der Einflüsse einiger neuartiger Polymerisationslampen auf die Farbstabilität (LED-Lampen: Publikation 4, Plasma-Lampen: Publikation 5)
- Untersuchung zum Einfluss verschiedener Alterungsprozesse auf die Farbstabilität (Publikation 5).

- Studie zum Einfluss verschiedener Polymerisations-Strategien (bezüglich Bestrahlungszeit und Energiedichte) auf die Farbstabilität (Publikation **6**).

Zusammenfassend sollten sich aus diesem ersten Teil der Untersuchungen (4.1) zu den Empfehlungen für die klinische Anwendung zur Auswahl geeigneter Materialien und Polymerisationsgeräte und zur Anwendung adäquater Polymerisationsstrategien ergeben. Zum anderen wurden Zusammenhänge verschiedener Materialparameter erstmals aufgeklärt bzw. an zeitgemäßen Materialien verifiziert oder falsifiziert. Diese Erkenntnisse wurden nun im zweiten Teil bei der Entwicklung und Erprobung neuer experimenteller Materialien genutzt.

4.2 Experimentelle Materialien

Anhand der durch die o.g. Studien und das Literaturstudium gewonnenen Erkenntnisse wurden die Mindest-Erfordernisse und verbesserungswürdige Defizite definiert, die es bei der Entwicklung neuer Materialien zu realisieren galt. Weiterhin wurden unter Berücksichtigung der gewonnenen Erkenntnisse über die Zusammenhänge der einzelnen Materialkomponenten und -parameter neue Matrixharze, Füllstoffe und Pigmente identifiziert, um experimentelle Ansätze zu realisieren. Die Materialeigenschaften dieser experimentellen Prototypen wurden in den folgenden Studien untersucht:

- Herstellung eines experimentellen, fluoreszierenden Kompositmaterials und Untersuchung bezüglich der Differenzierbarkeit und der Einflüsse auf die o.g. Materialeigenschaften (Publikation **7**).
- Herstellung eines experimentellen Kompositmaterials mit einem neuartigen Nano-Füllstoff, Untersuchung der Einflüsse auf die o.g. Materialeigenschaften (Publikation **8**).
- Herstellung zahlreicher experimenteller Kompositmaterialien unter Verwendung neuer Matrix-Monomere; Untersuchung der Einflüsse auf die o.g. Materialeigenschaften (Ausblick und systematische Fortführung / eingereichte Publikation **9**).

5. Eigene Untersuchungen - Material und Methoden

In den beschriebenen Studien kamen unter unterschiedlichen Bedingungen und unabhängigen Variablen die jeweils zu den folgenden abhängigen Variablen genannten Methoden zum Einsatz:

5.1 Polymerisationsschrumpfung und hygroskopische Expansion

Bei der Ermittlung der Polymerisationsschrumpfung und der hygroskopischen Expansion fand das Auftrieb-Prinzip nach Archimedes Anwendung, eine in der Literatur etablierte Methode [100-102]. Damit wurden die Dichte und Volumen der Materialien vor und nach der Polymerisation bzw. Wasserlagerung ermittelt.

5.2 Wasseraufnahme und Löslichkeit

Sämtliche Untersuchungen zur Wasseraufnahme, Löslichkeit wurden entsprechend der ISO Norm 4049 „Dentistry - Polymer-based filling, restorative and luting materials.“ [71] durchgeführt.

5.3 Biegefestigkeit, E-Modul

Die Bestimmung der Biegefestigkeit wurde ebenfalls nach der Norm ISO 4049 „Dentistry - Polymer-based filling, restorative and luting materials“ [71] durchgeführt. Analog zur Biegefestigkeit, aber in der ISO 4049 nicht vorgesehen, wurde das E-Modul bestimmt. Dazu wurde die Steigung im konstanten Teil einer Spannungs-Dehnungs-Kurve berechnet.

Eine Temperatur-Alterung wurde durch ein Temperaturwechselbad (5000 Zyklen: 5°/55°C) vorgenommen.

5.4 Farbstabilität

Die Messungen der Farbstabilität erfolgten mit Hilfe eines Spektralkolorimeters. Dabei wurde die Alterung durch Bestrahlung und Witterung mit Hilfe des Xenonbogenegeräts „Suntest CPS“ der ISO Norm 7491 „Dentistry - Determination of colour stability“ [103] folgend vorgenommen. Die Farbveränderungen wurden dabei durch das CIELab-System quantifiziert.

5.5 Optische Differenzierbarkeit

Die Differenzierbarkeit eines fluoreszierenden Kompositmaterials wurde zunächst visuell überprüft. Da die Ergebnisse die Erwartungen in dieser Hinsicht deutlich übertrafen (s. Publikation 7), wurde auf eine weitere quantifizierende Messung verzichtet.

Weitere Details zu den angewendeten Methoden sind den angehängten Publikationen zu entnehmen.

6. Eigene Untersuchungen – Ergebnisse und Diskussion

6.1 Kommerzielle Materialien

6.1.1 Datenaktualisierung

Publikation 1:

In dieser Studie zur Polymerisationsschrumpfung zeigte sich zunächst ein unerwartetes Ergebnis. Die Schrumpfungswerte der geprüften Kompositmaterialien lagen im Bereich zwischen 1,5 und 3 Vol.-% wie auch in der Literatur zwischen 1980 und 1990 zu finden ist [104, 105]. Somit wurde deutlich, dass eines der Hauptdefizite polymerisierbarer Füllungsmaterialien, die Polymerisationsschrumpfung, von den technischen Entwicklungen unbeeinflusst blieb. Um so wichtiger erschien es daher, Details über Werkstoff-Eigenschaften und Polymerisationsgeräte und -strategien zu untersuchen, um die Polymerisationsschrumpfung und den daraus resultierenden Polymerisationsstress durch optimierte Behandlungsabläufe und später bei der Rezeptur neuer Komposite zu minimieren. Von Interesse war zunächst, ob eine positive oder negative Korrelation zwischen Füllstoffgehalt und Schrumpfung besteht. Und obwohl die Monomere der untersuchten Materialien sehr unterschiedlich waren, und so einen großen Einfluss auf die Schrumpfung hätten haben können, konnte eine sehr starke Korrelation zwischen Füllstoffgehalt und Schrumpfung gezeigt werden ($r=0,76$, $p<0,001$). Dies bestätigte die Ergebnisse der Literatur, die bereits für andere Materialien ermittelt wurden [48, 106, 107]. Unabhängig von der Beschaffenheit der Monomere wird es also für zukünftige Kompositmaterialien wichtig sein, einen hohen Füllstoffgehalt zu erzielen. Der Füllkörperanteil hatte allerdings keinen Einfluss auf die Quellung; hier muss also die Hydrophobie bzw. Hydrophilie der organischen Matrix und weiterhin Größe, Typ und Oberflächenbehandlung der Füllkörper berücksichtigt werden. Ähnliche Ergebnisse erzielten auch Ito et al. [108] und Toledano et al. [109]. Erstaunlicherweise hatte die Polymerisationszeit (zwischen 20 und 60 Sekunden bei 1mm Schichtdicke) keinen

Einfluss sowohl auf die Schrumpfung, als auch auf Wasseraufnahme und Löslichkeit. Eine Erklärung könnte sein, dass die modernen Polymerisationslampen eine höhere Bestrahlungsenergie haben, und somit nach 20 Sekunden schon der größte Teil der Monomere in den recht dünnen Prüfkörpern umgesetzt ist. Dies sollte allerdings nicht dazu verführen, auf solch kurze Polymerisationszeiten in der klinischen Anwendung zurückzugreifen, da hier typischerweise Schichten von mindestens zwei Millimetern polymerisiert werden.

In unserer Studie konnte, wie auch in der Literatur [110, 111], eine Korrelation zwischen Wasseraufnahme und Expansion aufgezeigt werden; es muss aber erwähnt werden, dass diese zwar hochsignifikant ($p = 0,02$) aber insgesamt sehr niedrig ist ($r = 0,1675$). Dies bedeutet, dass andere Faktoren beteiligt sind, die diesen Effekt verursachen.

Der gewünschte Effekt eines Ausgleichs der Polymerisationsschrumpfung durch die hygroskopische Expansion bleibt auch bei den neuen Materialien aus, was sicherlich auf die unverändert hohen Schrumpfungswerte zurückzuführen ist.

Publikation 2:

Im Rahmen dieser Studie untersuchten wir die Wasseraufnahme und Löslichkeit von verschiedenen Kompositen, die sämtliche Klassen moderner Kompositmaterialien repräsentierten: Hybride, „Packables“, Ormocere, Kompomere und fließfähige Komposite („Flowables“). Es zeigte sich dabei eine negative Korrelation ($p < 0,001$) zwischen Füllgrad und Wasseraufnahme, die allerdings als niedrig einzustufen ist ($r = -0,534$). So zeigten sich z.B. für ein zu 74 Gew.-% gefülltes Material ähnliche Werte für die Wasseraufnahme wie für eines zu 82 Gew.-% gefüllt. Dies weist auf den ebenfalls vorhandenen Einfluss der organischen Matrix hin. Eine Reihe von Materialien mit ähnlicher organischer Matrix zeigte abnehmende Werte für die Wasseraufnahme mit zunehmendem Füllstoffgehalt. Zwischen den einzelnen Materialgruppen konnte kein eindeutiger Unterschied festgestellt werden.

Die Problematik lag bei dieser Studie in der Methode: Um Vergleichbarkeit der Daten zu erreichen, wählten wir als Methode das in der ISO 4049 beschriebene Vorgehen. Dabei werden die Prüfkörper insgesamt überlappend 12 Minuten bestrahlt. Der dadurch

zustande kommende hohe Polymerisationsgrad führt in der Folge zu anderen Ergebnissen. Somit fallen unsere Werte meist höher aus als in Studien, die der klinischen Situation ähnliche, sehr kurze Polymerisationszeiten gewählt haben [62, 64, 72, 109]. Vergleicht man unsere Ergebnisse beispielsweise mit denen von Yap et al. [72] und auch mit Mortier et al. [63], so findet man in ihren Arbeiten trotz deutlich geringeren Polymerisationszeiten unseren Ergebnissen sehr ähnliche Werte für die Wasseraufnahme, aber deutlich höhere und insbesondere klinisch kritische Werte für die Löslichkeit. Dies lässt sich durch den bei unserem Versuchsdesign höheren Polymerisationsgrad erklären, der die Menge der möglichen extrahierbaren Substanzen logischerweise vermindert.

Insgesamt konnten wir keine Korrelation zwischen Füllstoffgehalt und Löslichkeit entdecken. Es war aber auffällig, dass Materialien mit sehr hydrophiler Matrix wie die Kompomere und auch Materialien mit hydrophilen Monomeren wie Hydroxypropylmethacrylat oder auch mit porösen SiO₂-Füllstoffen die höchsten Löslichkeitswerte zeigten.

Zusammenfassend muss bemerkt werden, dass künftige Materialien zwar hohe Füllstoffgehalte haben sollten, dass dies aber alleine nicht ausreicht, um Materialien bezüglich ihrer Tendenz Wasser aufzunehmen und Bestandteile in Lösung zu geben, zu optimieren. Die Beschaffenheit der Matrix steht dabei vermutlich im Vordergrund, aber auch die Füllkörper, die zur Zeit bei vielen gängigen Materialien noch sehr ähnlich beschaffen sind, dürfen nicht unberücksichtigt bleiben.

Publikation 3:

Auch hier wurden wieder sämtliche Materialklassen der derzeitigen Kompositmaterialien untersucht. Dies ist die erste Publikation, die einen solch breiten Vergleich in Bezug auf die Biegeeigenschaften anstellte. Wir konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Materialgruppen feststellen. Einige der bereits in anderen Studien untersuchten Materialien zeigten ähnliche Werte für Biegefestigkeit und E-Modul [84-86, 112]. Es wurde lediglich deutlich, dass die komplette Gruppe der Kompomere selbst den von der ISO 4049 für Seitenzahnrestorationen vorgegebenen und als recht niedrig einzustufenden Wert von 80 MPa bezüglich der Biegefestigkeit nicht erreichen konnte.

Für das Kompomer „Dyract“ findet man dabei ähnliche Werte in der Literatur [84]. Berücksichtigt man die Empfehlung von Choi et al. und Leinfelder et al. [82, 113], dass für Komposite, die im Seitenzahnbereich eingesetzt werden sollen, ein E-Modul größer als 10.000 erfüllt sein soll, so kommen lediglich zwei der zwölf von uns untersuchten Materialien für diese Indikation in Frage; seitens der Industrie werden aber außer den Flowables alle dafür empfohlen.

Bezüglich des Einflusses der Alterung auf die mechanischen Eigenschaften der Komposite findet man in der Literatur bisher nur zwei Studien, die die Biegefestigkeiten nach drei- bzw. neunmonatiger Lagerung in Wasser oder künstlichem Speichel untersuchten [62, 84]. Im Rahmen unserer Studie wurde nun erstmalig der Einfluss der Lagerung in Wasser bei gleichzeitiger Temperatur-Wechselast untersucht. Unsere Ergebnisse zeigten nach 5000 Zyklen bei keinem der untersuchten Materialien eine signifikante Veränderung des E-Moduls. Lediglich für zwei Produkte, ein Ormocer und ein Kompomer, ergab sich eine signifikante Abnahme der Biegefestigkeit nach Alterung durch Thermo-Wechselast.

Zusammenfassend hat diese Studie gezeigt, dass Kompomere grundsätzlich nicht im Seitenzahnbereich als definitive Materialien zum Einsatz kommen sollten. Weiterhin sind die zurzeit auf dem Markt befindlichen Materialien bezüglich ihres E-Moduls und in der Folge ihrer Eignung als Seitenzahnmaterialien kritisch zu betrachten. Die gefundenen Werte für Biegefestigkeit und E-Modul können als Orientierung bei der Konzeption neuer Rezepturen dienen.

6.1.2 Untersuchung neuer Polymerisationsgeräte und –strategien

Publikationen 4, 5 und 6:

In den drei Studien zur Farbstabilität kamen drei Arten der Lagerung zum Einsatz: a) die sehr milde trockene, dunkle Lagerung für 180 Tage, b) die aggressivere Lagerung für 180 Tage in Wasser (dunkel) und c) die sehr aggressive Witterung durch ein Xenonbogengerät (Suntest) und anschließend 180 Tage dunkle Lagerung in Wasser. Da sich in den ersten beiden Studien keine relevanten Farbveränderungen nach der

trockenen, dunklen Lagerung ergaben, führten wir diese Art der Lagerung in der dritten Studie zur Farbstabilität nicht mehr durch. Die Ergebnisse dazu werden daher auch im Folgenden nicht diskutiert, können aber in den Einzelpublikationen im Detail nachgelesen werden. Obwohl die Suntest-Bewitterung als aggressiver gilt, fanden sich Materialien, bei denen der Farbumschlag nach alleiniger Wasserlagerung ohne Suntest stärker ausfiel. Dies zeigt, dass beide Methoden zur Bestimmung der Farbstabilität zum Einsatz kommen sollten. Zur Interpretation der Daten wurden Werte für $\Delta E > 1$ als klinisch relevant, da mit dem bloßen Auge erkennbar und für $\Delta E > 3,3$ als klinisch inakzeptabel eingestuft [114]. Da die Farbstabilität zum großen Teil von der Polymerisationsqualität und somit der Umsetzung des Initiators Kampherchinon abhängt [87], wurden im Studiendesign jeweils drei unterschiedliche Polymerisationszeiten gewählt. Zunächst wurden zwei Komposite (ein Hybrid, ein mikrogefülltes Komposit), ein Ormocer und ein Kompomer nach Polymerisation durch eine Halogen- und eine Plasmalampe untersucht. Während nach der Wasserlagerung bei den mit der Halogenlampe bestrahlten Prüfkörpern keine klinisch relevanten Veränderungen auftraten, wurden diese bei der Polymerisation mit der Plasmalampe für alle Materialien unabhängig von der Polymerisationszeit signifikant. Während die meisten Materialien eine Verlagerung zu weniger gelb (negatives Δb), ein so genanntes „Bleaching“ erfuhren, zeigten einige Materialien eine Verschiebung zu mehr weiß (positives ΔL), welcher die Materialien zusätzlich opaker erscheinen lässt. Dies fiel im Falle des Kompomers besonders hoch aus. Die Ursache dafür ist sicher in der von uns bereits gezeigten erhöhten Wasseraufnahme zu finden, da diese den Brechungsindex erhöht [96]. Bei unserer Untersuchung war das Kompomer das einzige Material, welches stark hydrophile TCB-(tetra-carbonic-butan)-Monomere enthält. In diesem Fall ist die starke Hydrophilie und die in Folge der Wasseraufnahme stattfindende Säure-Base-Reaktion [115] wohl eher der Grund für die Weißverschiebung als eine unvollständige Polymerisation. Auch nach Bewitterung mit dem Suntest-Gerät zeigte sich ein ähnliches Bild: Die mit der Halogenlampe polymerisierten Prüfkörper zeigten zwar z.T. klinisch relevante Farbveränderungen, bei der Plasma-Polymerisation kam es jedoch vermehrt zu klinisch inakzeptablen Ergebnissen (Definition siehe oben) unabhängig von der Bestrahlungszeit. Diese kann also zum Erreichen guter Farbstabilität nicht empfohlen werden.

Da die exponentielle Polymerisation („soft-start“) für die Halogenlampe zur Verminderung des Polymerisationsschrumpungsstressses dienlich sein könnte [33-36], war der Einfluss dieser Methode auf die Farbstabilität Gegenstand der nächsten Studie. Bei Untersuchung der gleichen Materialien wie oben wurden nach der Wasserlagerung die Unterschiede zwischen konstantem und exponentiellem Modus sichtbar. Bei der exponentiellen Polymerisation waren die Δ -Werte erst bei einer Bestrahlungszeit von 60 Sekunden akzeptabel, während bei der konstanten Polymerisation eine Zeit von 40 Sekunden ausreichte. Besonders deutlich wurde der Unterschied nach dem Suntest in einem negativen Δb , also einem Bleaching-Effekt, der sich wie bereits oben beschrieben durch die vorher nicht umgesetzten Initiator-Moleküle erklären lässt. Einige Materialien zeigten aber auch auffällige Werte für Δa (Verschiebung nach rot-braun), die auf eine Beteiligung von tertiären Aminen als Teil des Initiatorsystems hinweisen. Erneut stellte sich bei dem Vergleich der unterschiedlichen Materialien heraus, dass neben dem durchgeführten Polymerisationsmodus auch andere Faktoren wie die Zusammensetzung des Materials, das gesamte Initiatorsystem und die Polymerisationszeit jeweils einen beeinflussenden Faktor für die Farbstabilität darstellen.

Da LED Lampen nach einigen Schwierigkeiten bei den Geräten der ersten Generation [116, 117] mittlerweile aufgrund einiger Vorteile (konstante Lichtemission, lange Lebensdauer, geringere Wärmeentwicklung, geringes Gewicht und Mobilität des Geräts (kabellos)) als gut funktionierende Alternativgeräte zu den Halogenlampen beschrieben werden [118-124], waren diese Gegenstand der dritten Studie zur Farbstabilität. Dabei wurden wiederum der konstante und der exponentielle Modus untersucht. Es kamen wieder ein Kompositmaterial, ein Ormocer und ein Kompomer zum Einsatz. Hierbei wurde nach der Wasserlagerung schon der entscheidende Unterschied in den Materialien deutlich, auf den hier einmal exemplarisch näher eingegangen werden soll: Während das Kompomer (hier: Compoglass, Ivoclar-vivadent) nach 180 Tagen der Wasserlagerung keine signifikanten Veränderungen zeigte, fanden wir bei dem untersuchten Ormocer (Admira, VOCO) bei allen exponentiell polymerisierten Proben und für das Komposit (TetricEvo Ceram, Ivoclar Vivadent) bei allen Proben ein ΔE über dem Wert von 1. Nach dem Suntest hingegen zeigten alle Materialien einen signifikant über 1 liegenden ΔE – Wert. Beim Ormocer gab es danach keine weiteren Veränderungen mehr nach der anschließenden Wasserlagerung, was darauf hindeutet, dass die Monomere und

Initiatoren aufgrund der sehr intensiven LED-Lampe komplett umgesetzt sind. So konnte der Gelb-Effekt des Suntest nicht mehr durch einen Bleaching-Effekt ausgeglichen werden. Anders stellte es sich beim Kompomer dar: Hier veränderte sich die Farbe wieder mehr in Richtung weiß und somit mehr opak, was sich durch eine erhöhte Wasseraufnahme erklären lässt. Die Wasseraufnahme ist aber nicht nur auf die hydrophile organische Matrix zurückzuführen. Da der Effekt bei den exponentiell polymerisierten Proben stärker auffällt, muss auch eine unvollständige Polymerisation eine Rolle spielen. Klinisch inakzeptable Ergebnisse mit ΔE – Werten bis zu 5,4 nach Suntest fanden wir beim Komposit TetricEvo Ceram. Dabei war kein Bleaching-Effekt zu finden, sondern eine starke Verfärbung in Richtung rot kombiniert mit einer Gelb- oder Dunkel-Verschiebung. Dies lässt sich folgendermaßen erklären: Wie bereits in der Literatur gezeigt, fanden sich bei Kompositen mit Co-Initiatoren signifikant geringere Härten des Materials, wenn sie mit einer LED-Lampe bestrahlt wurden im Vergleich zu mit Halogenlicht bestrahlten Kompositen [120]. Die Härte ist dabei auch ein Indikator für den Polymerisationsgrad. Dies wird darauf zurückgeführt, dass das sehr schmale Emissionsspektrum (Wellenlänge zwischen 430 und 490 nm), welches optimal für die Anregung von Kampherchinon ist, die genannten Co-Initiatoren jedoch nicht erreicht. Das untersuchte Komposit enthält neben Kampherchinon noch einen Phosphinoxid-Initiator, dessen Absorptionsmaximum bei 380 nm liegt. Es kann also spekuliert werden, dass dieser Initiator kaum oder gar nicht reagiert hat.

Zusammenfassend lässt sich schlussfolgern, dass LED-Lampen nur bedingt empfohlen werden können, da sie unter Umständen bei anderen als Kampherchinon vorhandenen Initiatoren für eine inakzeptable Farbveränderung verantwortlich sein können. Hierfür ist das zwar u.U. intensivere aber auf einen schmalen Wellenlängen-Bereich eingeschränkte Emissionsspektrum der LED-Lampen verantwortlich.

Insgesamt sind Halogenlampen uneingeschränkt zu empfehlen; bei Verwendung des exponentiellen Modus ist eine verlängerte Polymerisationszeit zu beachten. Für exzellente Ergebnisse der Farbstabilität sind die genannten Eigenschaften der individuellen Materialien zu berücksichtigen.

6.2 Experimentelle Materialien

Publikation 7:

Neben den für die jetzige Praxis gewonnenen Informationen sollten nun unter Berücksichtigung der erhaltenen Daten neue experimentelle Füllungsmaterialien hergestellt und untersucht werden. Der erste umzusetzende Aspekt der Differenzierbarkeit wurde von uns vorher nicht an herkömmlichen Kompositen untersucht, da er zu offensichtlich und banal ist, und ist daher im vorhergehenden Teil nicht zu finden. Hier wurde nun gleich an einer experimentellen Rezeptur gearbeitet. Dazu stellten wir zunächst eine Standardrezeptur eines Komposits ohne spezielle Einfärbung her. Wir verwendeten dann ein Versuchsprodukt eines fluoreszierenden Pigments, das wir in Konzentrationen zwischen 0,5 und 1 Gewichts-% einbrachten; dabei wurde der Gewichtsanteil des Füllkörpers um die entsprechende Menge verringert. Das fluoreszierende Pigment ist ein anorganisches Pulver, das hauptsächlich aus Sulfiden und Oxiden des Yttriums, Ytterbiums und Erbiums besteht. Bisher finden sich nur drei Publikationen, die eine Methode zur Differenzierung von Komposit beschreiben [97-99], diese untersuchten aber Materialien, die sichtbares Licht zur Fluoreszenz erfordern und klinisch extrem aufwändig und nicht praktikabel sind. Das von uns eingesetzte Pigment fluoresziert bei einer Wellenlänge von 980 nm, und hat somit keinerlei Überschneidungen mit Lichtquellen aus dem alltäglichen Leben. Auch bei speziellen Wellenlängen wie in der Diskothek (so genanntes Schwarzlicht) oder auf der Sonnenbank (UV-Licht) zeigte das mit dem Pigment versetzte Versuchskomposit keine Fluoreszenz.

Die Untersuchung der Materialeigenschaften zeigte keine signifikanten Unterschiede für die Parameter Biegefestigkeit und E-Modul. Die Wasseraufnahme und Löslichkeit lagen weit unter den von der ISO 4049 geforderten Grenzwerten. Dabei lag die aufgenommene Wassermenge signifikant unter der des Vergleichskomposits. Lediglich die Aushärtungstiefe wurde leicht beeinflusst und die Farbe veränderte sich durch den Zusatz des Pigments signifikant. Dies könnte aber bei einer kommerziellen Produktion durch eine entsprechende Anpassung der Farbpigmente für die Zahnfarbe angepasst werden. Der untersuchte Prototyp stellt somit einen ersten sehr viel versprechenden Ansatz für zukünftige, optimierte Kompositmaterialien dar.

Publikation 8:

Im nächsten Schritt untersuchten wir einen neuartigen Nanofüllkörper, im Rahmen eines experimentellen Versuchskomposits. Da sich kommerzielle Kompositmaterialien mit Nanofüllkörpern durch sehr gute Polierbarkeit auszeichnen [125-129], und gleichzeitig mechanische Eigenschaften und eine Abrasionsbeständigkeit zeigen, die denen der Hybridkomposite vergleichbar sind [11, 130-132], verbinden sie die idealerweise die Vorteile der Mikrofüller- und Hybridkomposite. Es gibt aber auch kritische Berichte in der Literatur, die über verstärktes Ermüdungsverhalten berichten [131, 133]. Bei dem Füllkörper, der in unserer Rezeptur zum Einsatz kommen sollte, handelt es sich um Nano-Partikel, die in einem Sol-Gel-Prozess ähnlich wie die Ormocere hergestellt werden [134, 135]. Dabei werden Co-Fällungsprodukte verschiedener löslicher, metallorganischer Verbindungen, wie Siliziumtetrachlorid, Organosilane oder Zirkoniumtetrachlorid gebildet. Die Primärpartikel mit einer Größe von ca. 50 nm werden zunächst silanisiert und dann zu Agglomeraten verdichtet, die eine Größe von ca. 10 µm aufweisen. Zur Herstellung eines experimentellen Nano-Materials wurde die Monomermatrix des o.g. Standardkomposits mit dem beschriebenen Nanofüller gefüllt. Zum Vergleich stellten wir ein weiteres zu ähnlichen Gewichts- und Volumenanteilen mit einem Standard-Füllstoff (Strontiumborosilicatglass) gefülltes experimentelles Hybridkomposit her. Weiterhin wurde jeweils ein handelsübliches Hybrid- und Nanokomposit zum Vergleich herangezogen. Zunächst zeigte das Nano-Material überragende Röntgenopazitäten, die aller Wahrscheinlichkeit nach auf den hohen Gehalt von ZrO_2 zurückzuführen sind. Rasterlektronenmikroskopische Untersuchungen der Oberfläche bestätigten die in der Literatur bei anderen nanogefüllten Materialien gute Polierbarkeit [127]. Bei der Untersuchung der Biegefestigkeit zeigte sich, dass alle Materialien die von der ISO 4049 geforderte Grenze für Frontzahnkomposite erreichten. Weiterhin erfüllten alle untersuchten Materialien außer dem experimentellen Nano-Material auch die Anforderung für Seitenzahnkomposite für den Elastizitätsmodul [71]. Dabei erreichten die kommerziellen Produkte ähnliche Werte für Biegefestigkeit und E-Modul wie in der Literatur beschrieben [131, 133]. Die Biegefestigkeit des kommerziellen Nanokomposits

war hier signifikant höher als die des experimentellen Nanomaterials. Nach dem Temperaturwechsellastversuch nahm die Biegefestigkeit beider Materialien ab, wobei für das kommerzielle Material eine extreme Differenz verzeichnet wurde, so dass zwischen den beiden Materialien kein signifikanter Unterschied mehr zu finden war. Dies könnte auf ein Versagen des Materials innerhalb der Agglomerate hinweisen. Ähnliche Effekte werden in der Literatur auch in anderen technischen Bereichen beschrieben, in denen Nanofüllstoffe zum Einsatz kommen. Dabei stellte sich heraus, dass agglomerierte Nanofüllstoffe die Vorteile zunichte machen können, wenn durch Belastung ein Gleiten innerhalb der Agglomerate stattfindet, das der Beginn einer Fraktur sein kann [136]. REM-Aufnahmen unseres Nano-Füllers zeigten auch einige Porositäten im Bereich der Agglomerate, was die Annahme einer Bruchentwicklung durch dieselben noch unterstützt. Die Anforderungen der ISO 4049 an Wasseraufnahme und Löslichkeit wurden nur knapp erfüllt. Dies ist aber für den experimentellen Ansatz, bei dem herstellungstechnisch noch keine optimalen Materialeigenschaften erreicht werden können, zunächst akzeptabel, da mit zunehmendem Füllstoffgehalt eine geringere Wasseraufnahme erwartet wird (s. Publikation 2). Des Weiteren erklären die Porositäten im Bereich der Agglomerate die erhöhte Wasseraufnahme. Dies wird unterstützt durch die Tatsache, dass das experimentelle Nanomaterial eine signifikant höhere Expansion besaß als das experimentelle Hybridkomposit, welches einen ähnlichen Füllstoffgehalt aufwies. Das untersuchte experimentelle Nanofüllstoffkomposit konnte viel versprechende Ergebnisse liefern. Zur Optimierung muss eine vollständige Infiltration der Matrixmonomere in die Porositäten der Nano-Agglomerate gewährleistet werden. Dies könnte beispielsweise durch verbesserte Silanisierung erreicht werden.

Ausblick und systematische Fortführung (eingereichte Publikation 9):

Aufbauend auf den bereits erfolgten Experimenten und Publikationen wurden bereits weitere Untersuchungen in Angriff genommen, die sich mit der Optimierung der organischen Matrix auseinandersetzen. Im Folgenden sollen weitere aktuelle Ergebnisse zur Optimierung der Matrixmonomere beschrieben und diskutiert werden. Die genannten

Studien sind bereits abgeschlossen und zur Publikation eingereicht. Da sie für eines der Hauptziele unserer Arbeit, der Konzeption eines neuen, optimierten Kompositmaterials, von entscheidender Bedeutung sind, und sie mit den im ersten Teil gewonnenen Informationen im direkten Zusammenhang stehen, sollen sie hier aufgeführt werden:

Wie wir in den Publikationen 1-6 feststellen konnten, hat die Zusammensetzung der organischen Matrix Einflüsse auf alle bereits im Vorfeld genannten Materialeigenschaften. Es wurde ebenfalls deutlich, dass diese Imperfektionen den sicheren klinischen Erfolg der Kompositmaterialien bisher verhindern. Daher ist die aktuelle Forschung bestrebt, nach neuen Matrixmonomeren zu suchen, die zur Verbesserung der genannten Eigenschaften führen könnten. Ein viel versprechender Ansatz scheinen die ringöffnenden Silorane zu sein, in denen Siloxan- und Oxirangruppen vereint wurden. Somit konnten z.B. Schrumpfungswerte im Bereich von 1% erreicht werden, und auch andere physikalische Daten scheinen Erfolg versprechend [13, 14, 137-139]. Die Literatur berichtet über andere sich ausdehnende Monomere, die die physikalischen Eigenschaften nicht beeinflussen, aber zur Verringerung der Schrumpfung führten [140-142]; hierbei kam auch die kationische Polymerisation zur Anwendung. Diese Monomere kamen jedoch einerseits aufgrund mangelnder Festigkeitseigenschaften und andererseits wegen klinisch inadäquater Polymerisationszeiten nie in kommerziellen Produkten zum Einsatz. Ein weiterer Ansatz war es, das niedrigvisköse so genannte „Verdünnermonomer“ Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA), welches aufgrund seiner geringen Molmasse hohe Schrumpfungswerte aufweist, zu ersetzen [143]. Es gibt weiterhin Publikationen, die neu synthetisierte Monomere beschreiben, die das Standardmonomer Bisphenol-A-Glycidyl-Dimethacrylat (Bis-GMA) [77, 144-146] oder das ebenfalls häufig zu findende Urethandimethacrylat (UDMA) [147] oder beide [148] substituieren sollten. Jedoch auch keines dieser synthetisierten und untersuchten Monomere fand bisher jemals Anwendung in kommerziellen Produkten sondern wurde nur im Labormaßstab realisiert. Dies mag daran liegen, dass die Herstellung dieser speziell für dentale Indikationen geeigneten Monomere sehr kompliziert und teuer in der Herstellung ist, und sich dies bei den kleinen Mengen, die als Rohstoff benötigt werden, wirtschaftlich nicht rechnet.

Unser Ansatz war es daher, bereits als Rohstoffe verfügbare, in anderen technischen Bereichen bereits zum Einsatz kommende Monomere zu identifizieren, die für eine Substitution der o.g. Monomere in Frage kommen könnten. Sechs Monomere wurden

anhand ihrer Molmasse, ihrer Vernetzungsfähigkeit bzw. Funktionalität, ihrer Viskosität und ihrer Härte bzw. Elastizität ausgewählt. Es ergaben sich insgesamt zwölf experimentelle Rezepturen mit jeweils dem gleichen Füllergehalt, in denen die Monomere Bis-GMA, TEGDMA und UDMA des experimentellen Standardkomposits systematisch ersetzt wurden. Die bereits im Vorfeld beschriebenen Materialparameter Schrumpfungsverhalten, Biegefestigkeit / E-Modul und Wasseraufnahme / Löslichkeit wurden im Rahmen dreier Studien mit unserem experimentellen Standardkomposit und einem kommerziellen Hybridkomposit verglichen. Des Weiteren stellten wir ein Standardkomposit mit höherem Füllstoffgehalt her, um den Einfluss des Füllgrades ebenfalls zu erfassen und somit auch zu zeigen, dass unsere Standardrezeptur die Anforderungen an ein kommerzielles Produkt erfüllen kann.

Bezüglich der Schrumpfung untersuchten wir zunächst die herkömmlichen und experimentellen Monomere als Rohstoffe, des Weiteren die für die experimentellen Ansätze systematisch hergestellten Monomermischungen, und letztendlich die fertigen experimentellen Kompositmaterialien. Die Literatur, die sich mit dem Ersatz von Bis-GMA beschäftigt, zeigt Schrumpfungswerte für experimentelle Thiole (organische Verbindungen mit SH-Gruppen als funktionelle Gruppen) im Bereich zwischen 3,3 und 7,5 Volumen-% [148] und für DMBis-GMA (2,2-bis[3-methyl,4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propan und TMBis-GMA (2,2-bis[3,5-dimethyl,4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propan, Derivate des Bis-GMA, Schrumpfungswerte von 4,5 Volumen-% (DMBis-GMA) und 3,8 Volumen-% (TMBis-GMA) im Vergleich zu 5,1 Volumen-% für Bis-GMA [59], was sich mit unseren Ergebnissen für Bis-GMA deckt. Beide Studien berücksichtigen dabei nicht die Viskosität der untersuchten Monomere. Andere Derivate des Bis-GMA wurden von Chung et al. synthetisiert [146]. (1,1,1-tris[4-(2'-hydroxy-3'-methacryloyloxypropoxy)phenyl]ethan (THMPE) und tris[4-(2'-hydroxy-3'-methacryloyloxypropoxy)phenyl]methan (THMPM)). THMPE und THMPM zeigten niedrige Schrumpfungswerte aber jeweils sehr hohe Viskosität, die zur Füllerinkorporation einen hohen Anteil an Verdünnermonomeren nötig macht. Dies würde in der Folge wiederum zu höheren Schrumpfungswerten führen. Die Messung der Schrumpfung der Rohmaterialien und Monomermischungen führte auch bei unserer Studie bei einigen ausgewählten Monomeren zu niedrigeren Schrumpfungswerten als bei Bis-GMA.

Entscheidend waren aber vor allem die Schrumpfungswerte der Monomermischungen, da die intermolekularen Kräfte der verschiedenen Monomere auch einen Einfluss auf die Schrumpfung haben könnten. So bewirkte das sehr gering schrumpfende, hochelastische, aber robuste aliphatische Polyetherurethandimethacrylat „4215“ mit einer Schrumpfung von 1,52 Vol.-% auch in einigen Rezepturen eine geringere Schrumpfung im Vergleich zur Standard-Monomermischung. Es stellte sich jedoch heraus, dass eine Kombination von Bis-GMA und „4215“ in einem bestimmten Verhältnis optimal war. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass Bis-GMA trotz seiner aufgrund der Benzolringe großen und sperrigen Struktur die intermolekularen Kräfte des sehr viskösen Monomers „4215“ verringern, und somit auch die Polymerisationsschrumpfung reduzieren könnte.

Als geeignete Verdünnermonomere zeigten sich die Monomere „M4004“, ein tetrafunktionelles, niedrigvisköses Monomer und „CN435“, ein trifunktionelles Oligomer des Trimethylpropantriacyrylat heraus. Diese schrumpften als Rohmaterial 11,8 % bzw. 52 % weniger als das bekannte TTEGDMA. Ersetzten diese beiden Moleküle das TTEGDMA gänzlich, so erhielten wir geringere Schrumpfungswerte als in unserem Standardkomposit.

Die Schrumpfungswerte der einzelnen Monomermischungen ohne Zusatz von Füllstoffen zeigte allerdings nur eine sehr geringe Korrelation mit denen der entsprechenden Komposite bei jeweils gleichem Füllstoffgehalt. Dies machte deutlich, dass es nicht ausreichend ist, die Monomere bezüglich ihrer Schrumpfung solitär zu betrachten, sondern dass eine Untersuchung im Gesamtkonstrukt eines gefüllten Komposits notwendig ist. So zeigte die Monomermischung mit der geringsten Schrumpfung unter den ungefüllten Rezepturen den höchsten Wert beim Einsatz als gefülltes Komposit.

Bei der Testung der Biegefestigkeit und des E-Moduls ergaben sich folgende Ergebnisse: Zunächst führte der schrittweise Ersatz von Bis-GMA durch „4215“ weder zu einer signifikanten Veränderung der Biegefestigkeit noch des E-Moduls. Ein vollständiger Ersatz machte sich dann aber negativ in Form einer Abnahme der Biegefestigkeit bemerkbar.

Des Weiteren empfahl sich ein recht elastisches aber dennoch sehr robustes Monomer zum Ersatz von Bis-GMA, das aliphatische Diurethandimethacrylat „CN965“. Die Verwendung dieses Monomers könnte von Vorteil sein, da es nur eine mittlere Viskosität besitzt und somit die Verwendung stark schrumpfender Monomere reduzieren könnte.

Die Ergebnisse zur Wasseraufnahme und Löslichkeit sollen hier nicht im Detail diskutiert werden. Zusammenfassend soll nur erwähnt werden, dass alle experimentellen Materialien trotz des niedrigen Füllgrades die von der ISO 4049 geforderten Standards erreichten. Weitere Optimierungen sind sicher möglich; die Auswahl der Monomere kann aber vorrangig im Hinblick auf eine Optimierung der Polymerisationsschrumpfung, der Biegefestigkeit und des E-Moduls stattfinden.

Zusammenfassend erscheinen die Monomere „M4004“, „4215“ und „CN965“ als Alternative zu herkömmliche Monomeren geeignet. In Kombination mit verbesserten Nano-Füllkörpern und unter Zusatz eines fluoreszierenden Pigments könnten neue Rezepturen für zahnärztliche Komposite entstehen, die es in der Zukunft zunächst in-vitro und bei geeigneten Ergebnissen schließlich auch in klinischen Studien zu untersuchen gilt. Bis dahin ist bei der Anwendung zeitgemäßer Komposite auf die beschriebenen Materialien, Polymerisationsgeräte und Belichtungsstrategien zurückzugreifen.

7. Zusammenfassung

Zunächst wurden Eigenschaften moderner Komposite einander gegenübergestellt, und es wurde überprüft, ob und in welchem Maße sich bereits etablierte Erkenntnisse auf sie übertragen lassen. Eine Studie zur Polymerisationsschrumpfung derzeitig verwendeter Komposite zeigte deutlich, dass die Reduktion der Polymerisationsschrumpfung, eines der Hauptdefizite der Kompositmaterialien, entwicklungstechnisch bisher nicht realisiert werden konnte. Um so wichtiger erschien es daher, Details über Werkstoff-Eigenschaften und Polymerisationsgeräte und -strategien zu erforschen, um die Polymerisationsschrumpfung und den daraus folgenden Polymerisationsstress durch optimierte Behandlungsabläufe und bei der Rezeptur neuer Kompositmaterialien zu minimieren.

Es konnte dabei eine sehr starke Korrelation zwischen Füllstoffgehalt und Schrumpfung aufgezeigt werden. Unabhängig von der Beschaffenheit der Monomere wird es also für zukünftige Komposite wichtig sein, einen hohen Füllstoffgehalt zu erzielen. Der Füllkörperanteil hatte allerdings keinen Einfluss auf die Quellung; hier muss also die Hydrophobie bzw. Hydrophilie der organischen Matrix und weiterhin Größe, Typ und Oberflächenbehandlung der Füllkörper berücksichtigt werden.

Bezüglich der Wasseraufnahme und Löslichkeit gegenwärtiger Kompositmaterialien stellte sich heraus, dass zukünftige Materialien zwar durch hohe Füllstoffgehalte ausgezeichnet sein sollten, dass dies aber alleine nicht ausreicht, um Materialien bezüglich ihrer Tendenz Wasser aufzunehmen und Bestandteile in Lösung zu geben, zu optimieren. Die Beschaffenheit der Matrix steht dabei vermutlich im Vordergrund, aber auch die Füllstoffe, die zur Zeit bei vielen gängigen Materialien noch sehr ähnlich beschaffen sind, dürfen nicht unberücksichtigt bleiben.

Bei unseren Untersuchungen zu Biegefestigkeit und E-Modul stellte sich erneut heraus, dass Kompomere grundsätzlich nicht im Seitenzahnbereich als definitive Materialien zum Einsatz kommen sollten. Weiterhin sind die zurzeit auf dem Markt befindliche Materialien bezüglich ihres E-Moduls und in der Folge ihrer Eignung als Seitenzahnmaterialien kritisch zu betrachten. Die gefundenen Werte für Biegefestigkeit und E-Modul können als Orientierung bei der Konzeption neuer Materialzusammensetzungen dienen.

Des Weiteren standen neue Polymerisationsgeräte und -strategien zur Überprüfung an. Damit sollten Lücken in der aktuellen Literatur geschlossen werden. Unsere Ergebnisse bei der Untersuchung der Farbstabilität zeigten, dass von der Verwendung von Plasmalampen abzuraten ist. Auch LED-Lampen können nur bedingt empfohlen werden, da sie unter Umständen bei anderen als Kampherchinon vorhandenen Initiatoren für eine inakzeptable Farbveränderung verantwortlich sein können. Im Allgemeinen sind leistungsstarke Halogenlampen uneingeschränkt zu empfehlen; bei Verwendung des exponentiellen Modus ist eine verlängerte Polymerisationszeit zu beachten.

Insgesamt kann bei der Auswahl eines kommerziellen Kompositmaterials auf unsere breite Datenbasis zurückgegriffen werden, um Empfehlungen zur praktischen Anwendung auszusprechen. Neben den sich daraus ergebenden, für die jetzige Behandlungspraxis relevanten Informationen, wurden anhand der durch die o.g. Studien gewonnenen Erkenntnisse neue Matrixharze und Füllstofftypen ausgewählt, um experimentelle Ansätze zu realisieren. Die Materialeigenschaften dieser Rezepturen wurden in weiteren Studien untersucht:

Als erstes wurde der Aspekt der optischen Differenzierbarkeit in einer experimentellen Rezeptur umgesetzt. Dazu realisierten wir ein Komposit, welches ein fluoreszierendes Pigment beinhaltet, und das durch Bestrahlung mit einer definierten Wellenlänge sichtbar wird. Sämtliche Materialeigenschaften blieben weitgehend unberührt. Der untersuchte Prototyp stellt somit einen ersten sehr viel versprechenden Ansatz für zukünftige, optimierte Kompositmaterialien dar.

Im nächsten Schritt untersuchten wir einen neuartigen Nanofüllstoff im Rahmen einer experimentellen Rezeptur. Der untersuchte Füllstoff konnte viel versprechende Ergebnisse liefern; zur Optimierung muss allerdings eine vollständige Infiltration der Matrixmonomere in die Porositäten der Nano-Agglomerate gewährleistet werden. Dies könnte beispielsweise durch verbesserte Silanisierung erreicht werden.

Aufbauend wurden bereits weitere Untersuchungen in Angriff genommen, die sich mit der Optimierung der organischen Matrix auseinandersetzen, da sie für eines der Hauptziele unserer Arbeit, der Konzeption eines neuen, optimierten Komposits, von entscheidender Bedeutung sind. Da die Synthese neuer Monomere sehr aufwändig und kostspielig ist, war unser Ansatz, bereits als Rohstoffe verfügbare, in anderen technischen Bereichen bereits zum Einsatz kommende Monomere zu identifizieren, die für eine Substitution der

Monomere Bis-GMA, TEGDMA und UDMA in Frage kommen würden. Sechs ausgewählte Monomere kamen dabei in den experimentellen Kompositen zum Einsatz. Diese wurden bezüglich der bereits im Vorfeld beschriebenen Materialparameter Schrumpfungsverhalten, Biegefestigkeit / E-Modul und Wasseraufnahme / Löslichkeit im Rahmen dreier Studien mit unserem experimentellen Standardkomposit und einem kommerziellen Hybridkomposit verglichen. Zusammenfassend erscheinen die Monomere „M4004“, „4215“ und „CN965“ als Alternative zu herkömmliche Monomeren geeignet.

In Kombination mit verbesserten Nano-Füllkörpern und unter Zusatz eines fluoreszierenden Pigments könnten neue Rezepturen für zahnärztliche Komposite entstehen, die es in der Zukunft zunächst in-vitro und bei geeigneten Ergebnissen schließlich auch in klinischen Studien zu untersuchen gilt. Bis dahin ist bei der Anwendung zeitgemäßer Komposite auf die beschriebenen Materialien, Polymerisationsgeräte und Belichtungsstrategien zurückzugreifen.

8. Literatur

1. Mutter, J., et al., [*Amalgam risk assessment with coverage of references up to 2005*]. Gesundheitswesen, 2005. **67**(3): p. 204-16.
2. Mutter, J., et al., *Amalgam studies: disregarding basic principles of mercury toxicity*. Int J Hyg Environ Health, 2004. **207**(4): p. 391-7.
3. Gohring, T.N., O.O. Schicht, and T. Imfeld, [*Is amalgam a health hazard?*]. Ther Umsch, 2008. **65**(2): p. 103-10.
4. Clarkson, T.W. and L. Magos, *The toxicology of mercury and its chemical compounds*. Crit Rev Toxicol, 2006. **36**(8): p. 609-62.
5. Osborne, J.W., J.B. Summitt, and H.W. Roberts, *The use of dental amalgam in pediatric dentistry: review of the literature*. Pediatr Dent, 2002. **24**(5): p. 439-47.
6. Yip, H.K., D.K. Li, and D.C. Yau, *Dental amalgam and human health*. Int Dent J, 2003. **53**(6): p. 464-8.
7. Fuks, A.B., *The use of amalgam in pediatric dentistry*. Pediatr Dent, 2002. **24**(5): p. 448-55.
8. Harhammer, R., *Zur Risikobewertung des zahnärztlichen Füllungswerkstoffes Amalgam*. Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz, 2001. **44**: p. 149-154.
9. DGZMK, *Wissenschaftliche Stellungnahme: Direkte Kompositrestaurationen im Seitenzahnbereich - Indikation und Lebensdauer. 2005*.
10. Frazier, K.B., F.A. Rueggeberg, and D.J. Mettenburg, *Comparison of wear-resistance of Class V restorative materials*. J Esthet Dent, 1998. **10**(6): p. 309-14.
11. Yap, A.U., C.H. Tan, and S.M. Chung, *Wear behavior of new composite restoratives*. Oper Dent, 2004. **29**(3): p. 269-74.
12. Janda, R., et al., *The effects of thermocycling on the flexural strength and flexural modulus of modern resin-based filling materials*. Dent Mater, 2006. **22**(12): p. 1103-1108.
13. Ilie, N., et al., *Low-shrinkage composite for dental application*. Dent Mater J, 2007. **26**(2): p. 149-155.
14. Eick, J.D., et al., *Properties of silorane-based dental resins and composites containing a stress-reducing monomer*. Dent Mater, 2007. **23**(8): p. 1011-1017.
15. Weinmann, W., C. Thalacker, and R. Guggenberger, *Siloranones in dental composites*. Dent Mater, 2005. **21**(1): p. 68-74.

16. Hickel, R., *Moderne Füllungswerkstoffe*. Dtsch Zahnärztl Z, 1997. **52**: p. 572-584.
17. Hickel, R., et al., *New direct restorative materials. FDI Commission Project*. Int Dent J, 1998. **48**(1): p. 3-16.
18. Mills, R.W., K.D. Jandt, and S.H. Ashworth, *Dental composite depth of cure with halogen and blue light emitting diode technology*. Br Dent J, 1999. **186**(8): p. 388-91.
19. Gagliani, M., L. Fadini, and J. Ritzmann, *Cure efficacy of high-power curing devices vs traditional halogen*. J Adhes Dent, 2002. **4**: p. 41-47.
20. Hasegawa, T., et al., *Depth of cure and marginal adaptation to dentin of xenon lamp polymerized resin composites*. Oper Dent, 2001. **26**: p. 585-590.
21. Katahira, N., et al., *Comparison of PAC and QTH light sources on polymerization of resin composites*. Am J Dent, 2004. **17**(2): p. 113-7.
22. Sahafi, A., A. Peutzfeldt, and E. Asmussen, *Soft-star polymerization and marginal gap formation in vitro*. Am J Dent, 2001. **14**: p. 145-147.
23. Nomoto, R., K. Uchida, and T. Hirasawa, *Effect of light intensity on polymerization of light-cured composite resins*. Dent Mater J, 1994. **13**(2): p. 198-205.
24. Peutzfeldt, A. and E. Asmussen, *Resin composite properties and energy density of light cure*. J Dent Res, 2005. **84**(7): p. 659-662.
25. Li, Y., et al., *Effect of filler content and size on properties of composites*. J Dent Res, 1985. **64**(12): p. 1396-1401.
26. Tanoue, N., et al., *Curing depth of different shades of a photo-activated prosthetic composite material*. J Oral Rehabil, 2001. **28**(7): p. 618-23.
27. Strydom, C., *Curing lights--the effects of clinical factors on intensity and polymerisation*. Sadj, 2002. **57**(5): p. 181-6.
28. Janda, R., in *Eichner K. und Kappert H.-F.: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Chemie und Physik zahnärztlicher Kunststoffe*. 2. Auflage ed. 2005, Heidelberg: Hüthig Verlag.
29. Dennison, J.B., et al., *Effect of variable light intensity on composite shrinkage*. J Prosthet Dent, 2000. **84**(5): p. 499-505.
30. Rueggeberg, F.A., J.W. Ergle, and D.J. Mettenburg, *Polymerization depths of contemporary light-curing units using microhardness*. J Esthet Dent, 2000. **12**: p. 340-349.
31. Gagliani, M., L. Fadini, and J.M. Ritzmann, *Depth of cure efficacy of high-power curing devices vs traditional halogen lamps*. J Adhes Dent, 2002. **4**(1): p. 41-7.

32. Sharkey, S., et al., *Surface hardness of light-activated resin composites cured by two different visible-light sources: an in vitro study*. Quintessence Int, 2001. **32**(5): p. 401-5.
33. Hofmann, N., et al., *The influence of plasma arc vs. halogen standard or soft-start irradiation on polymerization shrinkage kinetics of polymer matrix composites*. J Dent, 2003. **31**: p. 383-393.
34. Ernst, C.P., et al., *Reduction of polymerization shrinkage stress and marginal microleakage using soft-start polymerization*. J Esthet Restor Dent, 2003. **15**: p. 93-103.
35. Yap, A.U., S.C. Ng, and K.S. Siow, *Soft-start Polymerization: influence on effectiveness of cure and post-gel shrinkage*. Oper Dent, 2001. **26**: p. 260-6.
36. Yap, A.U., M.S. Soh, and K.S. Siow, *Effectiveness of composite cure with plasma activation and soft-start polymerization*. Oper Dent, 2002. **27**: p. 44-49.
37. Brosh, T., et al., *Analysis of strength properties of light-cured resin composites*. Dent Mater, 1999. **15**(3): p. 174-9.
38. Lewis, G., *Predictors of clinical wear of restorative dental composite materials*. Biomed Mater Eng, 1993. **3**(3): p. 167-74.
39. Tyas, M.J., *Correlation between fracture properties and clinical performance of composite resins in Class IV cavities*. Aust Dent J, 1990. **35**(1): p. 46-9.
40. Manhart, J., et al., *Mechanical properties and wear behavior of light-cured packable composite resins*. Dent Mater, 2000. **16**(1): p. 33-40.
41. Heintze, S.D., G. Zappini, and V. Rousson, *Wear of ten dental restorative materials in five wear simulators--results of a round robin test*. Dent Mater, 2005. **21**(4): p. 304-17.
42. Heintze, S.D., et al., *A comparison of three different methods for the quantification of the in vitro wear of dental materials*. Dent Mater, 2006. **22**(11): p. 1051-62.
43. Amore, R., et al., *Polymerization shrinkage evaluation of three packable composite resins using a gas pycnometer*. Pesqui Odontol Bras, 2003. **17**(3): p. 273-277.
44. Charton, C., et al., *Shrinkage stress in photoactivated composite resins: significance of product type*. Eur Cell Mater, 2005. **10**, Suppl. 4: p. 18.
45. Tiba, A., et al., *Volumetric polymerization shrinkage of resin composites under simulated intraoral temperature and humidity conditions*. Oper Dent, 2005. **30**(6): p. 696-701.
46. Herrero, A.A., P. Yaman, and J.B. Dennison, *Polymerization shrinkage and depth of cure of packable composites*. Quintessence Int, 2005. **36**(1): p. 25-31.

47. Kleverlaan, C.J. and A.J. Feilzer, *Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites*. Dent Mater, 2005. **21**(12): p. 1150-1157.
48. Oberholzer, T.G., et al., *Volumetric polymerisation shrinkage of different dental restorative materials*. Journal of the South African Dental Association (SADJ), 2004. **59**(1): p. 8-12.
49. Braga, R.R., R.Y. Ballester, and J.L. Ferracane, *Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review*. Dent Mater, 2005. **21**(10): p. 962-970.
50. Coelho Santos, M.J., et al., *Effect of light curing method on volumetric polymerization shrinkage of resin composites*. Oper Dent, 2004. **29**(2): p. 157-161.
51. Kuijs, R.H., et al., *Does layering minimize shrinkage stresses in composite restorations?* J Dent Res, 2003. **82**(12): p. 967-971.
52. Calheiros, F.C., et al., *Polymerization contraction stress of low-shrinkage composites and its correlation with microleakage in class V restorations*. J Dent, 2004. **32**(5): p. 407-412.
53. Amaral, C.M., et al., *Influence of resin composite polymerization techniques on microleakage and microhardness*. Quintessence Int, 2002. **33**: p. 685-689.
54. Lee, S.Y. and S.H. Park, *Correlation between the amount of linear polymerization shrinkage and cuspal deflection*. Oper Dent, 2006. **31**(3): p. 364-370.
55. Razak, A.A. and A. Harrison, *The effect of filler content and processing variables on dimensional accuracy of experimental composite inlay material*. J Prosthet Dent, 1997. **77**(4): p. 353-358.
56. Tarumi, H., M. Torii, and Y. Tsuchitani, *Relationship between particle size of barium glass filler and water sorption of light-cured composite resin*. Dent Mater J, 1995. **14**(1): p. 37-44.
57. Setz, J., J. Geis-Gerstorfer, and W. Lin, *[The effect of inorganic fillers on the properties of light-curing composites]*. Dtsch Zahnarztl Z, 1991. **46**(10): p. 657-660.
58. Floyd, C.J. and S.H. Dickens, *Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems*. Dent Mater, 2006. **22**: p. 1143-1149.
59. Kim, Y., et al., *A new resin matrix for dental composite having low volumetric shrinkage*. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2004. **70**(1): p. 82-90.
60. Neves, A.D., et al., *Influence of the power density on the kinetics of photopolymerization and properties of dental composites*. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2005. **72**(2): p. 393-400.

61. Braga, R.R. and J.L. Ferracane, *Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics*. J Dent Res, 2002. **81**(2): p. 114-118.
62. Musanje, L., M. Shu, and B.W. Darvell, *Water sorption and mechanical behaviour of cosmetic direct restorative materials in artificial saliva*. Dent Mater, 2001. **17**(5): p. 394-401.
63. Mortier, E., et al., *Importance of water sorption and solubility studies for couple bonding agent--resin-based filling material*. Oper Dent, 2004. **29**(6): p. 669-676.
64. Sideridou, I., V. Tserki, and G. Papanastasiou, *Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins*. Biomaterials, 2003. **24**(4): p. 655-665.
65. Gohring, T.N., M.J. Besek, and P.R. Schmidlin, *Attritional wear and abrasive surface alterations of composite resin materials in vitro*. J Dent, 2002. **30**(2-3): p. 119-27.
66. Beatty, M.W., et al., *Effect of microfiller fraction and silane treatment on resin composite properties*. J Biomed Mater Res, 1998. **40**(1): p. 12-23.
67. Martin, N., N.M. Jedynakiewicz, and A.C. Fisher, *Hygroscopic expansion and solubility of composite restoratives*. Dent Mater, 2003. **19**(2): p. 77-86.
68. Shintani, H., et al., *Water sorption, solubility and staining properties of microfilled resins polished by various methods*. Dent Mater J, 1985. **4**(1): p. 54-62.
69. Hofmann, N., et al., *Elution of leachable components from resin composites after plasma arc vs standard or soft-start halogen light irradiation*. J Dent, 2002. **30**: p. 223-232.
70. Ortengren, U., et al., *Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment*. J Oral Rehabil, 2001. **28**(12): p. 1106-1115.
71. *EN ISO 4049:2000 Dentistry - Polymer-based filling, restorative and luting materials*.
72. Yap, A.U. and K.E. Wee, *Effects of cyclic temperature changes on water sorption and solubility of composite restoratives*. Oper Dent, 2002. **27**(2): p. 147-153.
73. Carvalho, R.M., et al., *A review of polymerization contraction: the influence of stress development versus stress relief*. Oper Dent, 1996. **21**(1): p. 17-24.
74. Feilzer, A.J., A.J. de Gee, and C.L. Davidson, *Relaxation of polymerization contraction shear stress by hygroscopic expansion*. J Dent Res, 1990. **69**(1): p. 36-39.

75. Yap, A.U., et al., *Polymerization shrinkage of visible-light-cured composites*. Oper Dent, 2000. **25**(2): p. 98-103.
76. Sideridou, I., et al., *Water sorption characteristics of light-cured dental resins and composites based on Bis-EMA/PCDMA*. Biomaterials, 2004. **25**(2): p. 367-376.
77. Kim, J.G. and C.M. Chung, *Trifunctional methacrylate monomers and their photocured composites with reduced curing shrinkage, water sorption, and water solubility*. Biomaterials, 2003. **24**(21): p. 3845-3851.
78. Bertacchini, S.M., et al., *Solubility and fluoride release in ionomers and compomers*. Quintessence Int, 1999. **30**(3): p. 193-7.
79. Oysaed, H. and I.E. Ruyter, *Water sorption and filler characteristics of composites for use in posterior teeth*. J Dent Res, 1986. **65**(11): p. 1315-8.
80. Arksornnukit, M. and H. Takahashi, *Thermo-hydrolytic stability of core foundation and restorative composites*. J Prosthet Dent, 2004. **92**(4): p. 348-53.
81. Pearson, G.J. and C.M. Longman, *Water sorption and solubility of resin-based materials following inadequate polymerization by a visible-light curing system*. J Oral Rehabil, 1989. **16**(1): p. 57-61.
82. Leinfelder, K.F., S.C. Bayne, and E.J. Swift, Jr., *Packable composites: overview and technical considerations*. J Esthet Dent, 1999. **11**(5): p. 234-249.
83. Yap, A.U. and S.H. Teoh, *Comparison of flexural properties of composite restoratives using the ISO and mini-flexural tests*. J Oral Rehabil, 2003. **30**(2): p. 171-177.
84. Munksgaard, E.C., *Changes in expansion and mechanical strength during water storage of a traditional and three modified resin composites*. Acta Odontol Scand, 2002. **60**(4): p. 203-207.
85. Manhart, J., et al., *Mechanical properties and wear behaviour of light-cured packable composite resins*. Dent Mater, 2000. **16**(1): p. 33-40.
86. Manhart, J., et al., *Mechanical properties of new composite restorative materials*. J Biomed Mater Res, 2000. **53**(4): p. 353-61.
87. Janda, R., et al., *Color stability of resin matrix restorative materials as a function of the method of light activation*. Eur J Oral Sci, 2004. **112**(3): p. 280-285.
88. Hosoya, Y. and G. Goto, *Color changes of light-cured composite resins*. J Clin Pediatr Dent, 1992. **6**: p. 247-252.
89. Dietschi, D., et al., *Comparison of the color stability of ten new-generation composites: an in vitro study*. Dent Mater, 1994. **10**: p. 353-362.

90. Fruits, T., M. Duncanson, and F. Miranda, *In vitro weathering of selected direct esthetic restorative materials*. Quintessence Int, 1997. **28**: p. 409-414.
91. Inokoshi, S., et al., *Opacity and color changes of tooth-colored restorative materials*. Oper Dent, 1996. **21**: p. 73-80.
92. Buchalla, W., et al., *The effect of water storage and light exposure on the color and translucency of a hybrid and a microfilled composite*. J Prosthet Dent, 2002. **87**: p. 264-270.
93. Janda, R., *Synthetic Resins. Ullmann*s Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th edition. Vol. 8, Chap. 5, Dental Materials*. Weinheim: VCH Publishers, 1987: p. 277-284.
94. Asmussen, E., *Clinical relevance of physical, chemical and bonding properties of composite resins*. Oper Dent, 1985. **10**: p. 61-73.
95. Dietschi, D., et al., *Comparison of the color stability of ten new-generation composites: an in vitro study*. Dent Mater, 1994. **10**(6): p. 353-62.
96. Ameye, C., P. Lambrechts, and G. Vanherle, *Conventional and microfilled composite resins. Color stability and marginal adaption*. J Prosthet Dent, 1981. **46**: p. 623-630.
97. Rheinberger, V., U. Salz, and G. Ott, *Process for the optical distinction of a dental material and dental material for said process*. US Patent 510 24 61, 1992.
98. Tani, K., F. Watari, and M. Uo, *Discrimination between composite resin and teeth using fluorescence properties*. Dent Mater J, 2003. **22**: p. 569-580.
99. Uo, M., et al., *Rare earth oxide-containing fluorescent glass filler for composite resin*. Dent Mater J, 2005. **24**: p. 49-52.
100. Puckett, A.D. and R. Smith, *Method to measure the polymerization shrinkage of light-cured composites*. J Prosthet Dent, 1992. **68**(1): p. 56-58.
101. Watts, D.C., B.K. Kisumbi, and G.K. Toworfe, *Dimensional changes of resin/ionomer restoratives in aqueous and neutral media*. Dent Mater, 2000. **16**(2): p. 89-96.
102. Chutinan, S., et al., *Volumetric dimensional change of six direct core materials*. Dent Mater, 2004. **20**(4): p. 345-351.
103. *EN ISO 7491 Dental Materials - Determination of colour stability. 2001*.
104. Rees, J.S. and P.H. Jacobsen, *The polymerization shrinkage of composite resins*. Dent Mater, 1989. **5**(1): p. 41-44.

105. Hansen, E.K., *Visible light-cured composite resins: polymerization contraction, contraction pattern and hygroscopic expansion*. Scand J Dent Res, 1982. **90**(4): p. 329-335.
106. Aw, T.C. and J.I. Nicholls, *Polymerization shrinkage of densely-filled resin composites*. Oper Dent, 2001. **26**(5): p. 498-504.
107. Kwon, Y.H., et al., *Evaluation of polymerization of light-curing hybrid composite resins*. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2006. **76**(1): p. 106-113.
108. Ito, S., et al., *Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity*. Biomaterials, 2005. **26**(33): p. 6449-6459.
109. Toledano, M., et al., *Sorption and solubility of resin-based restorative dental materials*. J Dent, 2003. **31**(1): p. 43-50.
110. Momoi, Y. and J.F. McCabe, *Hygroscopic expansion of resin based composites during 6 months of water storage*. Br Dent J, 1994. **176**(3): p. 91-96.
111. Hirasawa, T., et al., *Initial dimensional change of composites in dry and wet conditions*. J Dent Res, 1983. **62**(1): p. 28-31.
112. Choi, K.K., et al., *Properties of packable dental composites*. J Esthet Dent, 2000. **12**(4): p. 216-226.
113. Leinfelder, K.F., G.M. Radz, and R.W. Nash, *A report on a new condensable composite resin*. Compend Contin Educ Dent, 1998. **19**(3): p. 230-232, 234, 236-237.
114. Ruyter, I.E. and H. Oysaed, *Conversion in different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials*. Acta Odontol Scand, 1982. **40**: p. 179-192.
115. Eliades, G., A. Kakaboura, and G. Palaghias, *Acid-base reaction and fluoride release profiles in visible light-cured polyacid-modified composite restoratives (compomers)*. Dent Mater, 1998. **14**(1): p. 57-63.
116. Leonard, D., et al., *Polymerization efficiency of LED curing lights*. J Esthet Restor Dent, 2002. **14**: p. 286-295.
117. Uhl, A., et al., *Knoop hardness depth profiles and compressive strength of selected dental composites polymerized with halogen and LED light curing technologies*. J Biomed Mater Res, 2002. **63**(6): p. 729-738.
118. Yap, A.U., et al., *Influence of curing lights and modes on cross-link density of dental composites*. Oper Dent, 2004. **29**(4): p. 410-415.
119. Soh, M.S., et al., *Analysis of degree of conversion of LED and halogen lights using micro-Raman spectroscopy*. Oper Dent, 2004. **29**: p. 571-577.

120. Uhl, A., R.W. Mills, and K.D. Jandt, *Photoinitiator dependent composite depth of cure and Knoop hardness with halogen and LED light curing units*. Biomaterials, 2003. **24**(10): p. 1787-1795.
121. Tsai, P.C., I.A. Meyers, and L.J. Walsh, *Depth of cure and surface microhardness of composite resin cured with blue LED curing lights*. Dent Mater, 2004. **20**(4): p. 364-369.
122. Soh, M.S., A.U. Yap, and K.S. Siow, *Effectiveness of composite cure associated with different curing modes of LED lights*. Oper Dent, 2003. **28**(4): p. 371-377.
123. Price, R.B., C.A. Felix, and P. Andreou, *Knoop hardness of ten resin composites irradiated with high-power LED and quartz-tungsten-halogen lights*. Biomaterials, 2005. **26**(15): p. 2631-2641.
124. Schneider, L.F., et al., *Halogen and LED light curing of composite: temperature increase and Knoop hardness*. Clin Oral Investig, 2006. **10**(1): p. 66-71.
125. Senawongse, P. and P. Pongprueksa, *Surface roughness of nanofill and nanohybrid resin composites after polishing and brushing*. J Esthet Restor Dent, 2007. **19**(5): p. 265-275.
126. Yalcin, F., Y. Korkmaz, and M. Baseren, *The effect of two different polishing techniques on microleakage of new composites in Class V restorations*. J Contemp Dent Pract, 2006. **7**(5): p. 18-25.
127. Da Costa, J., et al., *The effect of different polishing systems on surface roughness and gloss of various resin composites*. J Esthet Restor Dent, 2007. **19**(4): p. 214-24; discussion 225-6.
128. Ward, D.H., *Esthetic restoration of tooth structure using a nanofill composite system*. Compend Contin Educ Dent, 2005. **26**(4): p. 252-257.
129. Baseren, M., *Surface roughness of nanofill and nanohybrid composite resin and ormocer-based tooth-colored restorative materials after several finishing and polishing procedures*. J Biomater Appl, 2004. **19**(2): p. 121-34.
130. Rodrigues, S.A., Jr., J.L. Ferracane, and A. Della Bona, *Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and a nanofill composite evaluated by 3- and 4-point bending tests*. Dent Mater, 2008. **24**(3): p. 426-31.
131. Beun, S., et al., *Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites*. Dent Mater, 2007. **23**(1): p. 51-59.
132. Teixeira, E.C., et al., *In vitro toothbrush-dentifrice abrasion of two restorative composites*. J Esthet Restor Dent, 2005. **17**(3): p. 172-80; discussion 181-2.

133. Turssi, C.P., J.L. Ferracane, and L.L. Ferracane, *Wear and fatigue behavior of nano-structured dental resin composites*. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2006. **78**(1): p. 196-203.
134. Panster, P., R. Janda, and P. Kleinschmit, *Pasty Dental Material*. US Patent 5,132,337. 1992.
135. Panster, P., R. Janda, and P. Kleinschmit, *Process for preparing a pasty dental material which is an organopolysiloxane filler combined with a polymerizable bonding agent*. US Patent 5,248,706. 1993.
136. West, R.D. and V.M. Malhotra, *Rupture of nanoparticle agglomerates and formulation of Al₂O₃-epoxy nanocomposites using ultrasonic cavitation approach: effects on the structural and mechanical properties*. Polym Eng Sci, 2006. **46**: p. 421-430.
137. Sauro, S., et al., *Micropermeability of current self-etching and etch-and-rinse adhesives bonded to deep dentine: a comparison study using a double-staining/confocal microscopy technique*. Eur J Oral Sci, 2008. **116**(2): p. 184-93.
138. Ernst, C.P., et al., *Marginal integrity of class V restorations: SEM versus dye penetration*. Dent Mater, 2008. **24**(3): p. 319-327.
139. Ilie, N. and R. Hickel, *Silorane-based dental composite: behavior and abilities*. Dent Mater J, 2006. **25**(3): p. 445-454.
140. Moon, E.J., et al., *Dental restorative composites containing 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy propoxy) phenyl] propane derivatives and spiro orthocarbonates*. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2005. **73**(2): p. 338-346.
141. Eick, J.D., et al., *Photopolymerization of developmental monomers for dental cationically initiated matrix resins*. Dent Mater, 2005. **21**(4): p. 384-390.
142. Kostoryz, E.L., et al., *In vitro toxicity of spiroorthocarbonate monomers designed for non-shrinking dental restoratives*. J Biomater Sci Polym Ed, 2000. **11**(2): p. 187-196.
143. Pereira, S.G., T.G. Nunes, and S. Kalachandra, *Low viscosity dimethacrylate comonomer compositions [Bis-GMA and CH₃Bis-GMA] for novel dental composites; analysis of the network by stray-field MRI, solid-state NMR and DSC & FTIR*. Biomaterials, 2002. **23**(18): p. 3799-3806.
144. Fong, H., S.H. Dickens, and G.M. Flaim, *Evaluation of dental restorative composites containing polyhedral oligomeric silsesquioxane methacrylate*. Dent Mater, 2005. **21**(6): p. 520-629.
145. Moszner, N., et al., *A partially aromatic urethane dimethacrylate as a new substitute for Bis-GMA in restorative composites*. Dent Mater, 2008. **24**(5): p. 694-699.

146. Chung, C.M., et al., *Synthesis and photopolymerization of trifunctional methacrylates and their application as dental monomers*. J Biomed Mater Res, 2002. **62**(4): p. 622-627.
147. Atai, M., et al., *Synthesis, characterization, shrinkage and curing kinetics of a new low-shrinkage urethane dimethacrylate monomer for dental applications*. Dent Mater, 2007. **23**(8): p. 1030-1041.
148. Carioscia, J.A., et al., *Thiol-ene oligomers as dental restorative materials*. Dent Mater, 2005. **21**(12): p. 1137-1143.

9. Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Professor Dr. W. H.-M. Raab, der mich auf meinem wissenschaftlichen Weg stets gefördert hat, und der mir gleichzeitig den kreativen Freiraum für die eigene Entwicklung ermöglicht hat.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. R. Janda, der mich tatkräftig unterstützt und immer wieder motiviert hat, meine Forschungstätigkeiten voranzutreiben. Seine Anregungen und Ideen, seine große Erfahrung im Bereich der Werkstoffkunde und sein Wissen im Bereich der Chemie haben im wesentlichen Maße zu dieser Arbeit beigetragen.

Des Weiteren möchte ich den Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe und allen Mitarbeitern der Poliklinik für Zahnerhaltung und Präventive Zahnheilkunde für die Unterstützung und das freundliche Arbeitsklima danken. Nur in einem so angenehmen Klima ist es möglich, dass solch eine Arbeit gedeiht.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken, die meinen Weg bis zur Fertigstellung dieser Arbeit begleitet und mich stets unterstützt haben.

10. Lebenslauf

Name: Dr. Stefan Rüttermann
Geburtsdatum: 28.11.1969
Geburtsort: Oberhausen
Beruf: Zahnarzt
Familienstand: ledig

Schulischer und beruflicher Werdegang:

Juli 1976- Dezember 1979	Katholische Bekenntnisgrundschule, Knappenschule, Oberhausen
Januar 1980- Juni 1980	Deutsche Industrieschule, Puerto Ordaz, Venezuela
August 1980- Mai 1989	Bertha-von-Suttner Gymnasium, Oberhausen mit Erlangen der „Allgemeine Hochschulreife“
WS 1989/90- WS 1994/95	Studium der Zahnheilkunde an der Heinrich-Heine- Universität Düsseldorf
Juli/August 1994	Famulatur am Muhimbili Medical Center, Dar-es-Salam, Tansania
7. Juni 1995	Staatsexamen Zahnheilkunde
21.Juli1995	Approbation als Zahnarzt
Oktober 1995- September 1996	Ausbildungsassistentz in der Zahnarztpraxis W.Broel, Ratingen
Oktober 1996- September 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Poliklinik für Zahnerhaltung und Präventive Zahnheilkunde der Heinrich- Heine-Universität Düsseldorf
8. Dezember 1999	Promotion

September 2001-
Januar 2003

Technisch-Wissenschaftlicher Manager, Fa. Kuraray
Europe GmbH

seit Januar 2003

Oberarzt der Poliklinik für Zahnerhaltung und Präventive
Zahnheilkunde der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
(zeitweise stellvertretender Direktor der Poliklinik)

11. Eigene Publikationsliste

Originalarbeiten

Deinzer R., [Rüttermann S.](#), Möbes O., Herforth A.:

Increase in gingival inflammation under academic stress

J Clin Periodontol 1998;25(5):431-3

Janda R., Roulet J.-F., Latta M., Steffin G., [Rüttermann S.](#):

Color stability of resin-based filling materials after aging when cured with plasma or halogen light

Eur J Oral Sci 2005;113(3):251-7

Janda R., Roulet J.-F., Latta M., [Rüttermann S.](#):

The effects of thermocycling on the flexural strength and flexural modulus of modern resin-based filling materials

Dent Mater 2006;22(12):1103-8

Janda R., Roulet J.-F., Latta M., Kaminsky M., [Rüttermann S.](#):

Effect of exponential polymerization on color stability of resin-based filling materials

Dent Mater 2007;23(6):696-704

Janda R., Roulet J.-F., Latta M., [Rüttermann S.](#):

Water sorption and solubility of contemporary resin-based filling materials,

J Biomed Mater Res B Appl Biomater 2007;82(2):545-51

[Rüttermann S.](#), Krüger S., Raab W.H.-M., Janda R.:

Polymerization shrinkage and hygroscopic expansion of contemporary posterior resin-based filling materials - a comparative study

J Dent 2007;35(10): 806-813

Rüttermann S., Ritter J., Raab W.H.-M., Bayer R., Janda R.:

Laser-induced fluorescence to discriminate between a dental composite resin and tooth,
Dent Mater 2007;23(11):1390-6.

Rüttermann S., Virtej A., Janda R., Raab W.H.-M.:

Preparation of the coronal and middle third of oval root canals with a rotary or an oscillating system

Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod 2007;104(6):852-6

Rüttermann S., Fries, L., Raab W.H.-M., Janda R.:

The effect of different bonding technologies on ceramic / resin shear bond strength

J Adhes Dent 2008;10(3):197-203

Rüttermann S., Servos A., Raab W.H.-M., Janda R.:

Color stability of resin-based filling materials after suntest when cured with LED-light in the constant or exponential mode

Acta Odont Scand 2008;66(1):43-49

Zimmer S., Göhlich O., Rüttermann S., Lang H., Raab W.H.-M., Barthel C.-R.:

Survival of Cerec-Restorations after 10 Years

Oper Dent 2008;33(5):484-487

Rüttermann S., Wandrey C., Raab W.H.-M., Janda R.:

Novel nano-particles as fillers for an experimental resin-based restorative material

Acta Biomater 2008;4:1846-1853

12. Anhang Originalarbeiten (1-8)

Publikation 1:

Rüttermann S, Kruger S, Raab WH, Janda R:

Polymerization shrinkage and hygroscopic expansion of contemporary posterior resin-based filling materials-A comparative study.

J Dent 2007;35:806-813.

Publikation 2:

Janda R, Roulet JF, Latta M, **Rüttermann S:**

Water sorption and solubility of contemporary resin-based filling materials.

J Biomed Mater Res B Appl Biomater 2007;82:545-551.

Publikation 3:

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.

Dent Mater 2006;22:1103-1108.

Publikation 4:

Rüttermann S, Servos A, Raab WH, Janda R:

In vitro effect of light-emitting diode light polymerization on the color stability of three resin-based restorative materials.

Acta Odontol Scand 2008;66:43-49.

Publikation 5:

Janda R, Roulet J-F, Latta M, Steffin G, **Rüttermann S**:

Color stability of resin based filling materials after aging when cured with plasma or halogen light.

Eur J Oral Sci 2005;113:251-257.

Publikation 6:

Janda R, Roulet JF, Latta M, Kaminsky M, **Rüttermann S**:

Effect of exponential polymerization on color stability of resin-based filling materials.

Dent Mater 2006;23:696-704.

Publikation 7:

Rüttermann S, Ritter J, Raab WH, Bayer R, Janda R:

Laser-induced fluorescence to discriminate between a dental composite resin and tooth.

Dent Mater 2007;23:1390-1396.

Publikation 8:

Rüttermann S, Wandrey C, Raab WH, Janda R:

Novel nano-particles as fillers for an experimental resin-based restorative material.

Acta Biomater 2008;4:1846-1853.