

**Aus der Poliklinik
für Zahnerhaltung, Parodontologie
und Endodontologie
Kommissarischer Direktor: Univ.-Prof. Dr. Dr. Thomas Beikler**

Untersuchung der Materialeigenschaften (Biegefestigkeit, E-Modul,
Wasseraufnahme, Löslichkeit, Polymerisationsschrumpfung)
von sechs experimentellen Füllungskompositen mit neuen Matrixharzen
im Vergleich zu einem Handelsprodukt vor und nach Thermocycling.

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der
Zahnmedizin
Der Medizinischen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf

vorgelegt von
Irina Verstegen

2010

Als Inauguraldissertation gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

gez.: Univ.-Prof. Dr. med. Joachim Windolf

Dekan

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Janda

Korreferent: Prof. Dr. Drescher

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	6
2 Literaturübersicht	9
2.1 Geschichte der Komposite	9
2.2 Zusammensetzung der Kompositmaterialien	10
2.2.1 Organische Matrix	11
2.2.2 Füllstoffe	12
2.2.3 Verbundphase	13
2.2.4 Weitere Zusatzstoffe	14
2.2.4.1 Initiatoren	14
2.2.4.2 Stabilisatoren	15
2.2.4.3 UV-Stabilisatoren	15
2.2.4.4 Pigmente	15
2.3 Einteilung und Klassifikationen	15
2.3.1 Einteilung nach der Füllstoffart	17
2.3.1.1 Makrofüllerkomposite	17
2.3.1.2 Mikrofüllerkomposite und inhomogene Mikrofüllerkomposite	17
2.3.1.3 Nanofüllerkomposite	18
2.3.1.4 Hybridkomposite	19
2.3.2 Einteilung nach der Kunststoffmatrix	19
2.3.2.1 Kompomere	20
2.3.2.2 Ormocere	21
2.3.3 Einteilung nach dem rheologischen Verhalten	22
2.3.3.1 Fließfähige Komposite (Flowables)	22
2.3.3.2 Stopfbare Komposite (Packables/Condensables)	23
2.4 Werkstoffeigenschaften der Komposite	23
2.4.1 Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul	23
2.4.2 Wasseraufnahme und Löslichkeit	25
2.4.3 Polymerisationsschrumpfung	26
2.4.4 Weitere Eigenschaften der Kompositmaterialien	27
2.5 Restmonomere, eluierbare Bestandteile und toxikologische Aspekte	28
3 Problemstellung	29
4 Materialien und Methoden	30
4.1 Testmaterialien	30
4.2 Methoden	34

4.2.1	Übersicht über die Untersuchungen	34
4.2.2	Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul vor und nach Temperaturlastwechsel	34
4.2.2.1	Geräte und Materialliste	35
4.2.2.2	Prüfung der Leistungsstärke der Polymerisationslampe	36
4.2.2.3	Herstellung der Prüfkörper gemäß EN ISO 4049	36
4.2.2.4	Messung der Biegefestigkeit und des Elastizitätsmoduls vor und nach Temperaturlastwechsel	37
4.2.3	Wasseraufnahme und Löslichkeit	38
4.2.3.1	Geräte und Materialliste	39
4.2.3.2	Herstellung der Prüfkörper gemäß EN ISO 4049 und die Versuchsdurchführung	39
4.2.4	Polymerisationsschrumpfung	41
4.2.4.1	Geräte und Materialliste	42
4.2.4.2	Dichtebestimmung der Festkörper nach dem Archimedischen Prinzip	43
4.2.4.3	Bestimmung der Polymerisationsschrumpfung	43
4.3	Statistische Auswertung	44
5	Ergebnisse	45
5.1	Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul	45
5.2	Wasseraufnahme und Löslichkeit	49
5.3	Polymerisationsschrumpfung	51
6	Diskussion	54
6.1	Diskussion der Materialien und Methoden	54
6.1.1	Testmaterialien	54
6.1.2	Methoden	56
6.2	Diskussion der Ergebnisse	60
6.3	Schlussfolgerungen	62
6.3.1	Werkstoffwissenschaftliche Schlussfolgerungen	62
6.3.2	Klinische Schlussfolgerungen	62
7	Zusammenfassung	64
8	Literaturverzeichnis	65

9	Anhang	Seite
		89
9.1	Verzeichnis der Abkürzungen	89
9.2	Danksagung	90

1 Einleitung

In der modernen konservierend-restaurativen Zahnheilkunde gehören die Kompositmaterialien seit Jahrzehnten zur Standardversorgung. Sie finden Anwendung als Füllungen, Inlays, Veneers und als adhäsive Befestigungsmaterialien (STAEHLE 2007). Eine Zahnfüllung ist nicht mehr nur ein Defektersatz sondern auch eine ästhetische Angelegenheit. Im Jahr 2003 waren zirka 40% der befragten Patienten mit dem Aussehen ihrer Frontzähne unzufrieden, nach weiteren vier Jahren waren es schon 51% (BANDEL 2008). Heute verlangen immer mehr Patienten nach zahnfarbenen Füllungen nicht nur im Frontzahn- sondern auch im Seitenzahnbereich (ALBERS und HANNIG 1990).

Viele Patienten lehnen Amalgam ab und lassen ihre alten, meistens sogar intakten, Amalgam-Füllungen aufgrund der silbrigen Farbe und folglich der mangelnden Ästhetik gegen schönere, helle Füllungen austauschen (SCHMIEDSEDER und FRANKENBERGER 2009; CHRISTENSEN 1998, 2005). Ein weiterer Aspekt sind die Bedenken der Patienten bezüglich möglicher toxikologischer Auswirkungen oder allergischer Reaktionen, die durch metallische Füllungsmaterialien hervorgerufen werden könnten. Einer der Nachteile der Amalgam-Füllungen ist die zwar kontinuierliche, aber geringe Quecksilberfreisetzung auch aus abgebundenen Füllungen. Die aus den Amalgam-Füllungen herausgelösten Substanzen können in seltenen Fällen Allergien auslösen (BfArM 2005; ALBERT, DERMANN und RENTSCH 2000). Der Nachweis der Freisetzung des in den Amalgam-Füllungen enthaltenen Quecksilbers konnte lange Zeit nicht erbracht werden. Erst mit der Einführung des Atomabsorptionsspektrometers und anderer spezieller Geräte zur Spurenanalyse konnte man diese Daten erfassen. Es gibt jedoch trotz vieler intensiver Untersuchungen (KRÖNKE et al. 1980; HICKEL et al. 1991; STEINMANN und OTT 1998) keinen wissenschaftlich belegten Nachweis, dass Amalgam-Füllungen gesundheitsschädigend wären (ALBERT, DERMANN und RENTSCH 2000; SCHIELE 1990, 1991). Allerdings wurde die Indikation zur Anwendung des Amalgams eingeschränkt. Bei Kindern, Schwangeren oder stillenden Müttern und Patienten mit einer nachgewiesenen Allergie gegen die Bestandteile von Amalgam sollten keine Amalgam-Füllungen gelegt werden (BfArM 2005; HEIDEMANN 2001).

Seit mehr als zwei Jahrzehnten werden Kompositmaterialien als Alternative zu metallischen Restaurationen im Seitenzahnbereich eingesetzt (MANHART 2008). Anfangs wurden sie überwiegend zur Versorgung von Frontzahndefekten der Klassen III, IV und V, für einfache und erweiterte Versiegelungen sowie bei der Versorgung der kleinen okklusalen Kavitäten (Klasse I) im Seitenzahnbereich

verwendet (STAEHLE 2007). Im Jahre 1987 wurden okklusionstragende Kompositrestaurationen im Seitenzahnbereich als kontraindiziert angesehen. Die Gründe dafür waren unzureichende Verschleiß- und Bruchfestigkeit, starke Dimensionsänderung unter mechanischer und thermischer Belastung, Schrumpfung während der Polymerisation und Schwierigkeiten einen adhäsiven Verbund zum Dentin herzustellen (HEIDEMANN et al. 2004; ALBERS und HANNIG 1990, PHILLIPS, LUTZ und ROULET 1983).

Seit Anfang der 90er Jahre gibt es jedoch deutlich verbesserte Materialien (Hybridkomposite) auf dem Markt, die durch höhere Verschleißfestigkeit und bessere physikalische und chemische Eigenschaften gekennzeichnet sind. Außerdem konnte der negative Einfluss der Polymerisationsschrumpfung durch spezielle Applikationstechniken, wie zum Beispiel die Inkrementtechnik (LUTZ und KULL 1980), reduziert werden. Adhäsive, die eine hinreichend starke Haftung sowohl zum Schmelz als auch zum Dentin haben und einen guten Randschluss erlauben, wurden erst Ende der achtziger Jahre entwickelt. Die deutlichen Verbesserungen des adhäsiven Verbundes zu Schmelz und Dentin haben zu einem Durchbruch der Kompositmaterialien in der klinischen Anwendung geführt (HEIDEMANN et al. 2004; SCHMIEDSEDER und FRANKENBERGER 2009; HICKEL 2000).

Während die älteren Querschnittsstudien tendenziell bessere Resultate für Amalgam im Vergleich zu Kompositen zeigten, belegen mittlerweile Longitudinalstudien, die vor allem in den letzten 15 Jahren durchgeführt wurden, etwa gleich gute Ergebnisse (PIEPER et al. 1991; HICKEL et al. 2005). So lag die mittlere jährliche Verlustquote von Kompositen bei 2,2%, was zwischen Keramik (1,9%) und Amalgam (3,0%) zuzuordnen ist (MANHART et al. 2004).

Die Abrasions-, Biege- und Druckfestigkeiten stehen im Seitenzahnbereich im Vordergrund, da in diesem Bereich durchschnittliche Kaukräfte von 400-500 N wirken (HUPFAUF und NOLDEN 1995; HELKIMO, CARLSON und HELKIMO 1976). Durch Verbesserungen der Werkstoff- und Verarbeitungseigenschaften werden Komposite mittlerweile erfolgreich auch zur Versorgung komplexer Kavitäten der Klassen I und II im okklusionstragenden Seitenzahnbereich routinemäßig in der Zahnarztpraxis herangezogen (STAEHLE 2007; MANHART 2001; HICKEL 1997). Es werden jedoch weitere Verbesserungen für die Zukunft der Komposite vorwiegend bezüglich der Verschleißfestigkeit, der Verringerung der Polymerisationsschrumpfung, der Frakturfestigkeit sowie die Entwicklung der neuen Matrixharze gefordert (ADA 1998; HICKEL et al. 2005). Aus wissenschaftlicher Sicht besteht bei Kompositmaterialien künftig ein hohes Weiterentwicklungspotential, das die

Werkstoffeigenschaften, die Verarbeitungsfreundlichkeit und auch die Biokompatibilität angeht (STAEHLE 2006).

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Werkstoffeigenschaften von sechs experimentellen Füllungskompositen mit alternativen Matrixharzen und ihr Vergleich mit einem experimentellen Standardkomposit sowie mit einem handelsüblichen Hybridkomposit.

2 Literaturübersicht

2.1 Geschichte der Komposite

Die wesentlichen Entwicklungsschritte der Kompositmaterialien können wie folgt dargestellt werden (SCHMIEDSEDER und FRANKENBERGER 2009; KUNZELMANN 2000):

- 1933 Erfindung des PMMA
- 1951 Komposit auf PMMA-Basis
- 1955 Säure-Ätz-Technik (Buonocore)
- 1962 Bowen-Monomer
- 1963 erstes Komposit mit Quarzfüllern
- 1970 Lichthärtung als Idee
- 1974 Mikrogefüllte Komposite
- 1977 Lichthärtende Komposite kommerziell verfügbar
- 1980 Hybridkomposite (Literatur)
- 1985 Hybridkomposite kommerziell verfügbar
- 1990 Total-Etch-Technik als Standardverfahren
- 1993 "Kompomere"
- 1998 "Ormocere"
- 2000 Nanofüller

Im Zeitraum zwischen Ende 1950 und Anfang 1960 fanden die wichtigsten Veränderungen in der Entwicklung der polymerisierbaren restaurativen Materialien statt. 1962 entwickelte der amerikanische Zahnarzt *Dr. Rafael Bowen* einen neuen Füllungskunststoff (BOWEN 1963; RUEGGEBERG 2002). Er stellte das Bisphenol-A-Glycidylmethacrylat (Bis-GMA), das so genannte „Bowen Monomer“, vor (Abb. 1). Das Bis-GMA wurde mit anorganischen Füllstoffpartikeln in Form von Quarzmehl versehen, die mit einer Silanverbindung überzogen waren. Die Silanschicht sollte als eine dauerhafte chemische Verbindung zwischen der organischen Matrix und den anorganischen Füllern dienen (BOWEN 1963; BOWEN und MARJENHOFF 1992; HELLWIG, KLIMEK und ATTIN 2003). Dieser chemische Verbund zwischen der Matrix und dem Füllkörper sorgte für die Festigkeit, das bessere Verschleiß- und Ermüdungsverhalten des Füllungsmaterials (SÖDERHOLM 1993).

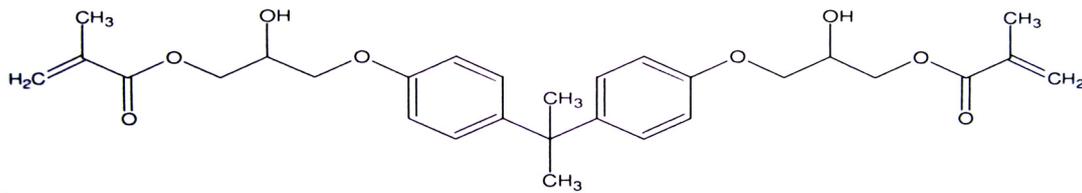


Abb. 1 Chemische Struktur von Bis-GMA (2,2-Bis[4-(3-methacryloyloxy-2-hydroxy)propoxyphenyl]propane) (KUNZELMANN 2000; JANDA 2007)

Mitte der sechziger Jahre kamen die ersten gefüllten Kunststoffe auf den Markt, die sogenannten Komposite der ersten Generation. Als Alternative zu den damals verwendeten Silikat-Zementen und den selbsthärtenden Acrylaten sollten sie zur Restauration der Defekte im Frontzahnbereich eingesetzt werden (ROULET und MEYER 2006; GEURTSSEN 1999; BOWEN 1962, 1965; BOWEN und MARJENHOFF 1992).

Die erste Idee des Verbundes der kunststoffbasierten Materialien mit der Zahnoberfläche hatte Hagger 1951 beschrieben. Buonocore machte 1955 (BUONOCORE 1955) die Entdeckung, dass mit einer Säure angeätzter Schmelz eine hohe Bindung zum Kunststoff aufweist (SCHMIEDSEDER und FRANKENBERGER 2009; ROULET und MEYER 2006). Bereits in den 70er Jahren konnte diese Idee klinisch umgesetzt werden. Die Entwicklung von Adhäsiven für den Dentinbereich hat noch einige Jahre benötigt. Anfang bis Mitte der 90er Jahre erschienen die ersten Dentinhaftvermittler (HEIDEMANN et al. 2004).

Die Einführung und die Weiterentwicklung der Säure-Ätz-Technik war neben den Verbesserungen der werkstoffkundlichen Eigenschaften entscheidend für die heutige breite Anwendung und Bewahrung der Komposite (GEURTSSEN 1999).

2.2 Zusammensetzung der Kompositmaterialien

Der Begriff „Komposit“ (lat. Compositum) bedeutet „zusammengesetzt“ und bezeichnet eine Kombination aus mindestens zwei Stoffen. In der Zahnmedizin werden darunter zahnfarbene, plastische Füllungswerkstoffe verstanden. Nach dem Einbringen in eine Kavität härten sie chemisch oder durch Lichtbestrahlung aus (HELLWIG, KLIMEK und ATTIN 2003).

Die Kompositmaterialien bestehen aus einer Kunststoffmatrix in Form von Bis-GMA oder anderen organischen Monomeren, anorganischen Füllstoffen, Initiatoren und weiteren Additiven. Zu den Additiven gehören Stabilisatoren für die ausreichende Lagerungsfähigkeit, Initiatoren zum Starten der Polymerisation, Pigmente und weitere Zusätze (JANDA 1988; PEUTZFELD 1997; BOWEN und MARJENHOFF 1992).

2.2.1 Organische Matrix

Die organische Matrix besteht aus unterschiedlichen Monomeren. Es handelt sich hierbei um Di- oder Triester der Methacrylsäure mit hochmolekularen Alkoholen (JANDA 1988; PEUTZFELD 1997). Die meist verwendeten Methacrylate sind das Bisphenol-A-Glycidylmethacrylat oder Bis-GMA (BOWEN 1963), das modifizierte Bis-GMA (Bis-EDMA) und das 1974 von *Foster* und *Walker* entwickelte UDMA oder Urethandimethacrylat (ILIE, KUNZELMANN und HICKEL 2005), wobei UDMA hauptsächlich in Kombination mit Bis-GMA verwendet wird (GEURTSEN 1999; HICKEL et al. 1998; RUYTER und OYSAED 1987; BOWEN 1979; LUTZ et al. 1983). Diese Monomere gehören zur Gruppe der sogenannten multifunktionellen hochmolekularen Dimethacrylate. Sie zeichnen sich durch sehr gute physikalische Eigenschaften, lange Lebensdauer unter Mundbedingungen, eine niedrige Polymerisationsschrumpfung und schließlich eine sehr gute Biokompatibilität aus (HICKEL et al. 1998). Bei der Polymerisationsreaktion tritt eine relativ große Volumenkontraktion auf (ROULET 1987). Mit steigender Molmasse der Monomere nimmt die Schrumpfung bei der Polymerisation ab (Tab. 1) (JANDA 2008). Gleichzeitig steigt die Viskosität an. Um die Viskosität der Pasten herabzusetzen, werden niedermolekulare Dimethacrylate, sogenannte Verdünnermomere wie TEGDMA (Triethylenglykoldimethacrylat) oder EGDMA (Ethylenglykoldimethacrylat) den Mischungen zugefügt (JANDA 1988, 2007; RUYTER 1988; SCHMALZ und ARENHOLT-BINDSLEV 2005). Durch diese Komonomere lässt sich der Füllstoffanteil bis auf 85 Gew.-% steigern (GEURTSEN 1999). Allerdings kann das Zufügen des Verdünners in größeren Mengen die Polymerisationsschrumpfung erhöhen (JANDA 2007; RUEGGERBERG und TAMARESELYV 1995). Die in den Monomeren vorhandenen Hydroxyl- (-OH) oder Carboxylgruppen (-COOH) beeinflussen die Ausbildung von Wasserstoffbrücken und somit die Hydrophilie der Polymere. Wenn keine oder nur wenige dieser Atomgruppen vorhanden sind, kann die Wasseraufnahme reduziert werden. Die Wasseraufnahme kann auch gesteuert werden, wenn hydrophile und hydrophobe Monomere kopolymerisiert werden (JANDA 2008, 1988).

Methacrylat-Vertreter	Molmasse [g mol ⁻¹]	Polymerisations- schrumpfung [Vol. %]
Methylmethacrylat (MMA)	100	21
Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA)	330	15
Urethandimethacrylat (UDMA)	473	7
Bisphenol-A-Glycidylmethacrylat (Bis-GMA)	512	6

Tab. 1 Übersicht über den Zusammenhang der Molmassen und der Polymerisationsschrumpfung der meist verwendeten Methacrylatvertreter (JANDA 2008).

2.2.2 Füllstoffe

Man unterscheidet organische und anorganische Füllstoffe. Bei den organischen Füllstoffen handelt es sich um Perl- oder Splitterpolymere, die meist aus Methacrylaten hergestellt werden. Sie sollen die Aushärtungsschrumpfung reduzieren oder die Konsistenz steuern (JANDA 2008). Zu den anorganischen Füllstoffen gehören feinteiliges Siliziumdioxid (mit der mittleren Partikelgröße von 0,007 bis 0,04 μm), mikrofeines Barium- oder Strontiumsilikatglas (mit der Partikelgröße von 0,7 bis 1,5 μm), Quarz, poröse Gläser und Zirkonoxid (JANDA 1988, 2007; HICKEL et al. 1998). Die Kompositmaterialien enthalten in der Regel 55-75 Vol.-% anorganische Füllstoffe. Das entspricht in Abhängigkeit von deren Dichte einem Massenanteil von 70-85% (MARXKORS und MEINERS 2001; SCHMALZ und ARENHOLT-BINDSLEV 2005). Die Zusammensetzung, die Größe und die Form der Füllstoffe (Kugeln, Splitter, Fasern, Plättchen) beeinflussen deren Wirkung auf die Eigenschaften des Kompositmaterials (JANDA 2008). Die anorganischen Füllstoffe werden der organischen Matrix zugefügt, um die physikalischen und die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Der steigende anorganische Füllkörperanteil führt dazu, dass solche Eigenschaften wie Druck-, Abrieb- und Zugfestigkeit, das Verschleißverhalten und der Elastizitätsmodul gesteigert werden, während die Polymerisationsschrumpfung und die Wasseraufnahme reduziert werden (FERRACANE 1995; GEURTSSEN 1999; JANDA 2008; PEUTZFELD 1997; HELLWIG, KLIMEK und ATTIN 2003; ILIE, KUNZELMANN und HICKEL 2005; KIM, ONG und OKUNO 2002). Durch die Erhöhung der Füllkörpergröße können zwar die Festigkeit und der Elastizitätsmodul der Komposite erhöht werden, dafür nehmen die Polierbarkeit und die Ästhetik ab (ILIE, KUNZELMANN und HICKEL 2005). Dagegen bewirkt die hohe Feinheit der Füllstoffe mit der mittleren Korngröße von zirka 1 μm eine bessere Polierbarkeit, Abrasions- und Farbbeständigkeit und eine verringerte

Plaquesanlagerung (JANDA 2008). Um Röntgenopazität erzielen zu können, werden schwermetall-dotierte Barium- oder Strontiumsilikatgläser oder Yttrium- oder Ytterbiumtrifluorid verwendet (JANDA 2007, 2008; RUYTER 1988).

2.2.3 Verbundphase

Der chemische Verbund zwischen der organischen Matrix und dem anorganischen Füllstoff wird durch die sogenannte Silanisierung ermöglicht (Abb. 2). Dabei wird die Oberfläche der anorganischen Füllstoffe mit Silanen beschichtet (JANDA 2007).

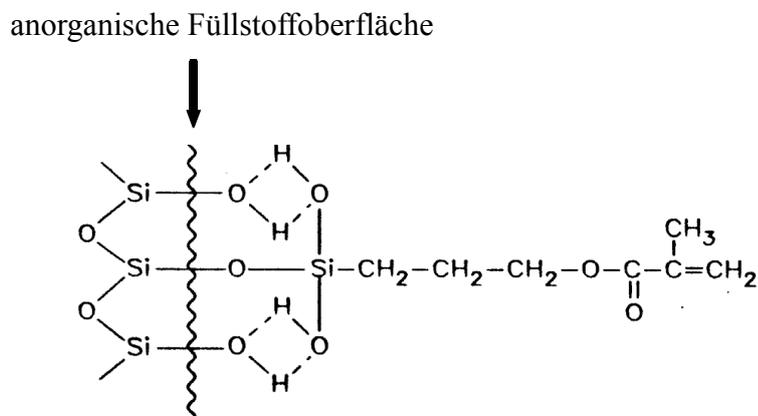


Abb. 2 Schematische Darstellung der Silanisierung

Silane sind bifunktionale Moleküle, die einen organischen und einen anorganischen Molekülanteil besitzen. Sie führen zu einer Hydrophobierung des hydrophilen Füllstoffes und ermöglichen gleichzeitig die Verbindung mit der hydrophoben Kunststoffmatrix. Durch die Hydrophobierung wird die Benetzung des Füllstoffes mit der Matrix optimiert, das Erreichen hoher Füllgrade ermöglicht und die Wasseraufnahme des Kompositmaterials reduziert (JANDA 2008, 2007; HELLWIG; KLIMEK und ATTIN 2003). Ebenfalls bewirkt die Silanisierung eine deutliche Steigerung der Biege- und der Druckfestigkeit (JANDA 2008). Für die Silanisierung von Füllstoffen der Kompositmaterialien wird in der Regel 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan (Abb. 3) verwendet. Die Schichtdicke des Silans erreicht 5-20 nm. Die Verbindung zwischen dem Silan und der Kunststoffmatrix erfolgt über die Methacrylgruppe des Silans, die mit den Monomeren polymerisieren kann. Gleichzeitig kann der anorganische Teil über Sauerstoffbrücken an die Füllstoffoberfläche binden (MARXKORS und MEINERS 2001; HELLWIG; KLIMEK und ATTIN 2003; JANDA 2008).

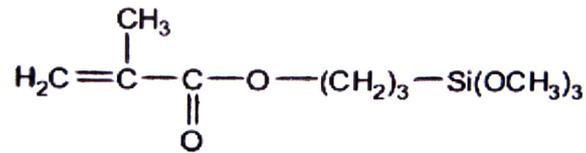


Abb. 3 Chemische Struktur des Silans am Beispiel von 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan (JANDA 2008)

2.2.4 Weitere Zusatzstoffe

Additive oder auch Zusatzstoffe genannt, werden den Produkten in geringen Mengen zugesetzt, um bestimmte Kunststoffeigenschaften bei der Herstellung, Lagerung oder Verarbeitung zu beeinflussen (JANDA 1990).

2.2.4.1 Initiatoren

Initiatoren lösen die radikalische Polymerisation aus und werden bei dieser Reaktion vollständig umgesetzt (JANDA 1988, 2008). Zum Auslösen der Photopolymerisationsreaktion dient als Initiator fast ausschließlich das Campherchinon (JANDA 2007; LÖSCHE 1990; LUTZ und THORMANN 1999; ILIE et al. 2004). Dieses gelbe Pulver besitzt ein Absorptionsspektrum von 350 bis 515 nm mit dem Absorptionsmaximum bei 468 nm und wird nach der Lichtbestrahlung zu farblosen Verbindungen umgesetzt. Um einen optimalen Polymerisationsgrad erreichen zu können, muss das Emissionsspektrum des Gerätes auf das Absorptionsspektrum des Photoinitiators abgestimmt sein (JANDA 2007, 2008; LUTZ und THORMANN 1999; ILIE et al. 2004). Zur Photohärtung werden hauptsächlich Halogenlichtquellen mit der kurzwelligen Strahlung im Bereich von 400-500 nm oder Licht emittierende Dioden (LED)-Lampen mit der Wellenlänge von 460-495 nm eingesetzt (KIMMEL 2002; ILIE et al. 2004).

Obwohl Initiatoren nur zirka 0,5% der Zusammensetzung eines Kompositmaterials ausmachen, spielen sie eine große Rolle bei der Farbstabilität. Des Weiteren beeinflussen sie sowohl den Polymerisationsgrad sowie auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kompositmaterialien (JANDA 1988; HELLWIG, KLIMEK und ATTIN 2003).

2.2.4.2 Stabilisatoren

Stabilisatoren, auch Inhibitoren genannt, werden eingesetzt, um die Lagerstabilität der Kompositmaterialien sicherzustellen. Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether und sterisch gehinderte Phenole sind Beispiele für solche Stabilisatoren (JANDA 1988, 1996; HELLWIG, KLIMEK und ATTIN 2003).

2.2.4.3 UV-Stabilisatoren

Bei den UV-Stabilisatoren handelt es sich um Verbindungen, die das einwirkende UV-Licht wie ein Filter absorbieren, in Wärme umwandeln und somit als Lichtschutzmittel dienen. Ohne sie würden die durch das UV-Licht hervorgerufene Alterungsprozesse zu unerwünschten gelblichen Verfärbungen führen, was die Ästhetik der Kunststoffe beeinflussen könnte. Somit wird durch diese Verbindungen die Farbstabilität bedeutend verbessert (VIOHL et al. 1986; JANDA 1996; JANDA 1988). Des Weiteren kann die Einwirkung des UV-Lichts zur Depolymerisation führen. Als typische Vertreter der UV-Stabilisatoren werden 2-Hydroxybenzophenone und 2-Hydroxyphenylbenzotriazole verwendet. Diese Substanzen müssen selbst farblos und lichtbeständig sein (JANDA 2008).

2.2.4.4 Pigmente

Durch die Pigmente werden Farbnuancen erreicht, die an die natürliche Zahnhartsubstanz perfekt angepasst werden können. Diese Pigmente, die 0,01 bis 1 µm groß sind, können anorganischer oder organischer Natur sein (JANDA 2008; HELLWIG, KLIMEK und ATTIN 2003). Sie müssen farbstabil, unlöslich, unempfindlich gegenüber Licht oder Wärme und toxikologisch unbedenklich sein. Als anorganische Pigmente werden gewöhnlich Titandioxid, Zirkoniumdioxid oder Aluminiumoxid verwendet, die zum Herabzusetzen der Transparenz beitragen. Des Weiteren wird das Eisenoxid in Farben schwarz, rot, braun und gelb verwendet. Um die natürliche Fluoreszenz des Zahnes nachahmen zu können, werden organische Leuchtpigmente eingesetzt (JANDA 1996, 2008).

2.3 Einteilung und Klassifikationen

Eine Einteilung der zahnfarbenen plastischen Füllungsmaterialien wurde 1997 von Hickel et al. durchgeführt (Tab. 2). Sie wurden nach der Ästhetik (zahn- oder metallfarben) und der Applikati-

onsart (direkte/indirekte) eingeteilt (HICKEL et al. 1998).

Material	Direktes Füllungsmaterial (plastisch verarbeitbar)	Indirekte Restauration (Inlay/ Teilkrone/ Krone)
Zahnfarben	Mikrofüller- Komposite Hybrid- Komposite Kopolymere und PAMR Hybridionomere Konventionelle GIZ Hochvisköse GIZ Ormocere	Mikrofüller-Komposite Hybrid- Komposite Polyglas (Polymerglas) Ceromere Keramik Glaskeramik Verblendete Metall- Keramik
Metallfarben	Amalgam Stopfgold Metallverstärkte GIZ/ Cermet Galliumalloys Silber- Zinn- Legierungen	Hochgoldhaltige Legierungen Goldreduzierte Legierungen Nichtedelmetall- Legierungen Palladium- Basis- Legierungen Titan

Tab. 2 Einteilung der Restaurationsmaterialien nach Hickel (HICKEL 1997)

Um die Klassifikation übersichtlicher zu gestalten, haben Hickel et al. eine weitere Unterteilung der zahnfarbenen direkten Füllungsmaterialien vorgenommen. Sie wurden nach in Glasionomer- oder Kompositbasierte Füllungsmaterialien bzw. in wasserhaltig oder wasserfrei eingeteilt (Tab. 3).

Glasionomerzemente (enthalten Wasser)	Komposite (enthalten kein Wasser)
Konventionelle GIZ	Hybrid- Komposite
Metallverstärkte GIZ	Mikrofüller- Komposite
Hochvisköse GIZ	Kompomere
Kunststoffmodifizierte GIZ (Hybridionomere)	Polyacrylsäuremodifizierte Kunststoffe

Tab. 3 Unterteilung der direkten zahnfarbenen Füllungsmaterialien nach Hickel (HICKEL 1997)

Eine weitere Einteilung ist durch die Europäische Norm EN ISO 4049 gegeben. Sie unterscheidet:

- Typ 1: Füllungs- und restaurative Materialien zur Wiederherstellung von Okklusalfächen
- Typ 2: alle übrigen Füllungs- und restaurativen Materialien mit Unterteilung in chemisch-, licht- oder dualhärtend (Klasse 1, 2, 3)

Des Weiteren können zahnärztliche Füllungsmaterialien nach folgenden Kriterien klassifiziert werden: nach der Füllstoffart, nach der Kunststoffmatrix oder nach ihrem rheologischen Verhalten.

2.3.1 Einteilung nach der Füllstoffart

Da die Füllstoffe die Eigenschaften der Kunststoffe stark beeinflussen, hat *Lutz* (LUTZ et al. 1983) Komposite anhand der Füllstoffe klassifiziert. Sie wurden eingeteilt in:

- Makrofüllerkomposite
- Homogene und inhomogene Mikrofüllerkomposite
- Hybridkomposite

2.3.1.1 Makrofüllerkomposite

Makrofüllerkomposite waren die ersten klinisch verwendeten Komposite. Die durchschnittliche Füllkörpergröße lag bei 5-15 μm . Dafür wurden Makrofüller aus Glas, Quarz oder Keramik verwendet (ERNST und WILLERSHAUSEN 2003). Wegen der schlechten Abrasionsbeständigkeit und der unzureichenden Polierbarkeit werden sie heute nicht mehr verwendet (ERNST und WILLERSHAUSEN 2003; MANHART 2006).

2.3.1.2 Mikrofüllerkomposite und inhomogene Mikrofüllerkomposite

Mikrofüllerkomposite enthalten Siliziumdioxid-Füllkörper mit Partikelgrößen zwischen 0,01 und 0,05 μm . Die sphärischen Siliziumdioxid-Teilchen entstehen durch das Flammenpyrolyse-Verfahren flüssiger Siliciumverbindungen (MANHART 2006; JANDA 1988; ERNST und WILLERSHAUSEN 2003). Da die Mikrofüller eine große spezifische Oberfläche haben, erhöht sich bei der Zugabe zur Matrix die Viskosität sehr stark, so dass diese Produkte keinen Eingang in die Praxis fanden. Daher wurden die so genannten inhomogenen Mikrofüllerkomposite entwickelt (MANHART 2006; HELLWIG, KLIMEK und ATTIN 2003). Es handelt sich um eine Kombination aus einer organischen Matrix, direkt beigemischten Mikrofüllern und Vorpolymerisaten (LUTZ et al. 1983). Durch die Zugabe von Vorpolymerisaten in die Matrix lässt sich der Füllstoffgehalt bis auf 75 Gew.-% erhöhen ohne dass die Viskosität wesentlich erhöht wird. Diese Vorpolymerisate sind splitterförmig

oder kugelförmig. Durch den höheren Füllstoffanteil kann die Polymerisationsschrumpfung reduziert und die mechanischen Eigenschaften verbessert werden (ERNST und WILLERSHAUSEN 2003; LUTZ et al. 1983; HELLOWIG, KLIMEK und ATTIN 2003).

Die mikrogefüllten Materialien zeigen im Vergleich zu den konventionellen und Hybridkompositen einerseits eine höhere Druckfestigkeit, andererseits sind die Biegefestigkeit und der Elastizitätsmodul deutlich niedriger (JANDA 1988; MARXKORS und MEINERS 2001). Der geringere Elastizitätsmodul führt dazu, dass sowohl die Polymerisationsschrumpfkraft als auch die Spannung im adhäsiven Verbund vermindert werden. Deswegen können die Mikrofüllerkomposite bei der Versorgung der Zahnhalsbereichdefekte ausgezeichnet eingesetzt werden (ERNST und WILLERSHAUSEN 2003). Infolge der kleinen Füllkörpergröße haben die Mikrofüllerkomposite sehr gute Poliereigenschaften und eignen sich optimal für die Anwendung im Frontzahnbereich (MANHART 2006). Eine Studie von Lutz (LUTZ und KULL 1980) zeigte, dass die mikrogefüllten Komposite einen Formstabilitätsverlust und eine unzureichende Abnutzungsfestigkeit aufweisen und deswegen nicht im Seitenzahnbereich verwendet werden dürfen (LUTZ 1980; VANHERLE, LAMBRECHTS und BRAEM 1989).

2.3.1.3 Nanofüllerkomposite

Im Jahr 2000 wurde erstmalig in Deutschland ein so genanntes „nanogefülltes Komposit“ (Filtek Supreme, 3M Espe AG, Seefeld, Deutschland) vorgestellt. Die Füllkörper sind nur 5-20 nm groß, dabei agglomerieren sie zu „Clustern“ (engl. Trauben) aus Zirkonoxid und Siliziumdioxid. Diese Cluster sind 0,6 bis 1,4 µm groß (ERNST et al. 2003). Zudem befinden sich in der Matrix feinstteilige, nicht agglomerierte Siliziumdioxid-Füllkörper in der Größe um die 20 nm, die so genannten Nanomere. Somit konnte der Füllkörpergehalt dieser neuen Klasse der plastischen Füllungsmaterialien bis auf zirka 71-75 Gew.-% erhöht werden, was dem der Hybridkomposite entspricht (MANHART 2006; ERNST und WILLERSHAUSEN 2003; ERNST et al. 2003). Die neueren Nanokomposite (Premise, Kerr Hawe SA, Bioggio, Schweiz) sollen laut den Herstellern sogar einen Füllstoffgehalt von 84 Gew.-% besitzen. Was die Materialeigenschaften betrifft, zeigten Nanofüller sehr gute Poliereigenschaften (BASEREN 2004; SENAWONGSE und PONGPRUEKSA 2007), eine hohe Transluzenz (MITRA, WU und HOLMES 2003) und eine mit einem Hybridkomposit vergleichbare Polymerisationsschrumpfung (RÜTTERMANN et al. 2008). Ihr klinisches Verhalten nach zwei Jahren wird als akzeptabel gesehen (KRÄMER et al. 2009; EFES, DORTER und GO-

MEC 2006). Andere Studien zeigen, dass die Nanokomposite allgemein niedrigere Biegefestigkeit, Elastizitätsmodul und Vickershärte als die Hybridkomposite haben (ILIE, KUNZELMANN und HICKEL 2005; RÜTTERMANN et al. 2008).

2.3.1.4 Hybridkomposite

Hybridkomposite enthalten unterschiedliche Füllstoffarten. Sie vereinen die positiven Eigenschaften der Makrofüller- und der Mikrofüllerkomposite, wie beispielsweise sehr gute physikalische und mechanische Eigenschaften mit sehr guter Polierbarkeit (ERNST und WILLERSHAUSEN 2003; MANHART 2006). Was die Biegefestigkeit und den Elastizitätsmodul betrifft, so erreichen diese bei den Hybridkompositen die höchsten Werte (JANDA 2007). Der Anteil des anorganischen Füllstoffs erreicht bis zu 85 Gew.-% (HELLWIG, KLIMEK und ATTIN 2003).

Die mittlere Füllkörpergröße beträgt 0,04 -3 µm und sie werden unterteilt in:

- Feinstpartikelhybridkomposit mit der mittleren Partikelgröße von bis zu 3 µm
- Submikrometerhybridkomposit mit der mittleren Partikelgröße von unter 1 µm

Aufgrund ihrer Eigenschaften können sie erfolgreich sowie im Frontzahnbereich als auch bei den Kavitäten der Klasse I und II eingesetzt werden (ERNST und WILLERSHAUSEN 2003; JANDA 2007; MANHART 2006).

2.3.2 Einteilung nach der Kunststoffmatrix

Durch die Entwicklung der neuen Matrixmonomere wurde eine weitere Einteilung erforderlich, die auch das Monomersystem als Gliederungsgrundlage einbezieht. Die Tabelle 4 zeigt eine Einteilung der Komposite nach ihrer Matrix, die auf Marketing-Informationen zur Gliederung der Produkte verschiedener Hersteller basiert (KUNZELMANN 2005).

Matrix	Eigenschaften	Beispiele
Rein organische Matrix	<ul style="list-style-type: none"> ● klassische Dentalmatrix (z.B. Bis-GMA, UDMA, TEGDMA), hydrophob ● im Vergleich zur klassischen Dentalmatrix hydrophilere Monomerbestandteile, z.B. durch polare Seitengruppen (z.B. COOH= Kompolymere) 	<ul style="list-style-type: none"> ● Tetric Ceram (Ivoclar Vivadent GmbH, Schaan, Liechtenstein) Charisma (Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, Deutschland) Z100 (3M Espe AG, Seefeld, Deutschland) ● Dyract AP (Dentsply DeTrey GmbH, Konstanz, Deutschland) Compoglass (Ivoclar Vivadent GmbH, Schaan, Liechtenstein) Hytac (3M Espe AG, Seefeld, Deutschland)
Anorganisch-organische Kopolymere als Matrix	<ul style="list-style-type: none"> ● klassische Ormocere, geringe Hydrophilie ● modifizierte Ormocere, z.B. durch polare Seitengruppen (z.B. COOH) 	<ul style="list-style-type: none"> ● Definite (DeguDent GmbH, Hanau, Deutschland) ● Admira (Voco GmbH, Cuxhaven, Deutschland)

Tab. 4 Einteilung der Komposite nach ihrer Matrix nach Kunzelmann (KUNZELMANN 2005)

2.3.2.1 Kompomere

Die Bezeichnung Kompomer setzt sich aus *Komposit* und *Glasionomer* zusammen. Sie werden auch Polyalkensäure-modifizierte Komposite genannt. Sie erschienen im Jahre 1993 in Europa auf dem Markt. Der erste Vertreter dieser Gruppe war Dyract, welcher schon 1995 von Compoglass gefolgt wurde (HICKEL 1997; ILIE, KUNZELMANN und HICKEL 2003). Kompomere vereinigen die Eigenschaften der Komposite und der Glasionomerzemente, wobei die Kompomere hinsichtlich der chemischen Eigenschaften den Kompositen mehr ähnlich sind als den Glasionomerzementen (HICKEL et al. 1998). Sie beinhalten die auch bei den Kompositmaterialien zum Einsatz kommenden Monomere (UDMA, Bis-GMA), Photoinitiatoren, Stabilisatoren, Pigmente und Füllkörper (MANHART 2006). Den konventionellen Monomeren werden zudem die reaktiven Monomere mit Carboxylgruppen zugegeben. Diese Carboxylgruppen führen zur erhöhten Wasseraufnahme und somit zur Quellung der Matrix. Des Weiteren liefern sie die erforderlichen Wasserstoffionen für die Säure-Base-Reaktion mit dem Fluoridglas (JANDA 2007). Im Gegensatz zu den Glasionomerzementen (GIZ) enthalten Kompomere kein Wasser und werden nicht angemischt. Erst wenn das Wasser über

den Speichel in die Füllung eindringt, kommt es zu einer geringen Säure-Base-Reaktion, die für die Aushärtung der Kompomere essenziell ist (HICKEL 1997; ILIE, KUNZELMANN und HICKEL 2003). Zum Erreichen einer zufriedenstellenden Haftung an der Zahnhartsubstanz muss im Gegensatz zu den Glasionomorzementen die Säure-Ätz-Technik (SÄT) angewendet werden (ELDERTON et al. 1996).

Studien zeigten, dass Kompomere erhebliche Unterschiede bezüglich ihrer Eigenschaften aufweisen. So schwanken z.B. die Mittelwerte der Biegefestigkeit zwischen 31 bis 131 MPa (ILIE, KUNZELMANN und HICKEL 2003; JANDA et al. 2006, JANDA 2007). Aufgrund dieser Unterschiede sind nur wenige Kompomere für den Einsatz im Seitenzahnbereich freigegeben (ERNST und WILERSHAUSEN 2003). Als Hauptindikationen der Kompomere sind neben der Versorgung sämtlicher Defekte im Milchgebiss auch die Zahnhalsdefekte und Füllungen der Klasse III zu nennen (HICKEL und MANHART 1999; MANHART 2006).

2.3.2.2 Ormocere

1998 kamen erstmalig Ormocere auf den Markt als mögliche Alternative zu den gebräuchlichen Hybridkompositen. Der erste Materialvertreter war Definite (DeguDent GmbH, Hanau, Deutschland), der von Admira (Voco GmbH, Cuxhaven, Deutschland) gefolgt wurde. Der Begriff Ormocer ist das Akronym für organisch modifizierte Keramik (engl. *organically modified ceramics*) (HENNIG et al. 2004). Sie enthalten, wie konventionelle Komposite, eine organische Matrix und anorganische Füllkörper (HICKEL 1997). Der Füllkörperanteil beträgt etwa 78 Gew.-%, die Matrix zirka 21 Gew.-% und die Additive 0,8 Gew.-% (HALLER und HELLWIG 1999; HENNIG et al. 2004). Die Matrix enthält sowohl konventionelle Methacrylate, wie Bis-GMA, UDMA und TEGDMA, als auch methacrylierte Siloxane, die an der Polymerisationsreaktion teilnehmen (JANDA 2007; HENNIG et al. 2004). Als Füllstoff werden Silikatgläser mit Partikelgrößen von zirka 0,7 µm und Mikrofüller aus pyrogenem Siliziumdioxid von zirka 0,04 µm Partikelgröße eingesetzt (HENNIG et al. 2004). Ormocere können wie die Kompositmaterialien verarbeitet werden. Sie werden plastisch in eine Kavität platziert und mit Hilfe einer Lichtquelle polymerisiert (MANHART et al. 1999).

Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften lassen sich Ormocere im Mittelfeld der Hybridkomposite anordnen. So liegt die Biegefestigkeit bei 90-130 MPa und der Elastizitätsmodul bei 7-9 GPa (JANDA 2007, JANDA et al. 2006; HALLER und HELLWIG 1999). Bezüglich der Biokompatibi-

lität sollen Ormocere einen Verbesserungspotenzial den konventionellen Kompositen gegenüber haben (HICKEL 1997; ERNST und WILLERSHAUSEN 2003).

2.3.3 Einteilung nach dem rheologischen Verhalten

Durch die Steuerung des Füllkörperanteils kann die Viskosität der polymeren Füllungsmaterialien variiert werden. Durch die unterschiedlichen Viskositäten entstehen fließfähige (Flowables) oder stopfbare (Packables/Condensables) Komposite (JANDA 2007).

2.3.3.1 Fließfähige Komposite (Flowables)

Die fließfähigen Komposite kamen 1996 auf den Markt (BAYNE et al. 1998). Flowables stellen die niedrigvisköse Variante der konventionellen Hybridkomposite dar und weisen sowohl einen reduzierten Füllkörpergehalt als auch einen erhöhten Anteil an Verdünnern wie TEGDMA (BAYNE et al. 1998; BEHLE 1998; PRAGER 1997). Dadurch wird eine erhöhte Polymerisationsschrumpfung bewirkt (ERNST und WILLERSHAUSEN 2003; LABELLA et al. 1999; SOLTESZ 1998). Des Weiteren zeigten fließfähige Komposite eine geringere Abrasionsfestigkeit, eine niedrigere Biegefestigkeit und ein deutlich niedrigeres Elastizitätsmodul (GÄNGLER et al. 2005; ATTAR, TAM und McCOMB 2003; JANDA et al. 2006).

Durch die reduzierten mechanischen Eigenschaften sollten die niedrigvisköse Komposite nicht in den Bereichen mit starker okklusaler Belastung eingesetzt werden (CHRISTENSEN 2003; ATTAR, TAM und McCOMB 2003; SCHULTZ et al. 2010). Sie können aufgrund ihrer rheologischen Eigenschaften und der Benetzungsqualität ausgezeichnet bei erweiterten Fissurenversiegelungen verwendet werden. Außerdem eignen sie sich wegen des niedrigeren Elastizitätsmoduls zur Versorgung der Klasse-V-Kavitäten und bei den größeren Kavitäten als erste Benetzungsschicht unter den stopfbaren Kompositen. Des Weiteren können sie zur parodontalen Verblockung und zum Befestigen einer Draht-Komposit-Schiene im Rahmen der Erstversorgung eines Frontzahntraumas eingesetzt werden (ERNST und WILLERSHAUSEN 2003; MANHART 2001; RIEDL und STRIEGEL 2007; CHRISTENSEN 2003; WEBER 1999).

2.3.3.2 Stopfbare Komposite (Packables/Condensables)

Die sogenannten stopfbaren Kompositmaterialien enthalten im Gegensatz zu den niedrigviskösen Materialien einen erhöhten Füllstoffanteil. Dadurch wird das Füllungsmaterial standfester und weniger klebrig. Das sollte ein besseres Verschleißverhalten bewirken, eine bessere Modelierbarkeit und eine amalgamähnliche Platzierungstechnik ermöglichen (KUNZELMANN 2005; ERNST und WILLERSHAUSEN 2003; LEINFELDER, BAYNE und SWIFT 1999; KELSEY et al. 2000). Die erhöhte Viskosität der stopfbaren Materialien soll eine bessere Matrizenadaptation ermöglichen, was die Ausformung eines intakten Approximalkontaktes erlaubt (NASH, LOWE und LEINFELDER 2001; NASH und RADZ 1998).

Die hochviskösen Komposite unterscheiden sich in ihren physikalischen und mechanischen Eigenschaften, was diese Materialien zu einer eher inhomogenen Gruppe macht (MANHART, CHEN und HICKEL 2001; MANHART et al. 2000; JANDA et al. 2006). Während sie bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften den Mikrofüllerkompositen überlegen sind, zeigten sie im Seitenzahnbereich keine Vorteile im Vergleich zu den konventionellen Hybridkompositen (COBB et al. 2000).

2.4 Werkstoffeigenschaften der Komposite

Zu den wichtigen Werkstoffeigenschaften zählen vor allem Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul, Wasseraufnahme und Löslichkeit, Röntgensichtbarkeit, Polymerisationstiefe, Verarbeitungszeit und Farbbeständigkeit. Um vergleichbare Ergebnisse erzielen zu können, werden standardisierte Verfahren angewendet, wobei die Prüfkörperherstellung und die Prüfkörpergestaltung, die Lagerungsbedingungen und Geräte zum Durchführen der Prüfverfahren durch EN ISO 4049 vorgegeben werden. Des Weiteren werden die Mindestanforderungen, die an ein Kompositmaterial gestellt werden, in dieser Norm beschrieben.

2.4.1 Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul

Die Biegefestigkeit wird gemäß EN ISO 4049 geprüft. So beträgt die Mindestanforderung an ein zahnärztliches lichthärtendes Komposit für okklusale Flächen 80 MPa. Bei der Überprüfung der Biegefestigkeit entstehen sowohl Zug- als auch Druckkräfte (VIOHL 1988; SOLTESZ 1998). Dabei kommt es zunächst zu elastischen Verformungen, die erst nach dem Überschreiten der bestimmten Grenzwerte irreversibel werden (KUNZELMANN 2000).

Die Biegefestigkeit der Kompositmaterialien liegt zwischen der von Schmelz und Dentin (CRAIG, POWERS und WATAHA 2006). Sie ist durch die Stabilität des schwächsten Teils gegeben und wird durch die Festigkeit des Kunststoffes bedingt (VIOHL 1988). Abhängig von der Füllstoffart und der Füllstoffmenge werden sowohl die Biegefestigkeit als auch der Elastizitätsmodul beeinflusst (KIM, ONG und OKUNO 2002; MANHART et al. 2000). Für die Restaurationsmaterialien im Seitenzahnbereich, in dem starke mastikatorische Kräfte wirken sind hohe Biegefestigkeitswerte erwünscht (LAMBRECHTS, BRAEM und VANHERLE 1987; CHUNG et al. 2004; VIOHL 1988).

Der Elastizitätsmodul (E-Modul) ist ein Maß für den materialspezifischen Widerstand gegenüber elastischer Deformation oder auch ein Maß für die Steifigkeit eines Materials (CRAIG, POWERS und WATAHA 2006; MARXKORS und MEINERS 2001). Je höher der E-Modul, desto steifer ist das Material. Steife Materialien (z.B. Amalgam) verformen sich weniger. Die hohe Steifigkeit ist wichtig bei den Anwendungen in Bereichen mit starken Kaukräften. Der E-Modul wird durch die Füllstoffmenge und die Füllstoffgröße beeinflusst (CRAIG, POWERS und WATAHA 2006; RUYTER 1988; LI et al. 1985; JANDA 1988; KIM, ONG und OKUNO 2002; ILIE, KUNZELMANN und HICKEL 2005). Eine verminderte Porosität führt zu einem erhöhten E-Modul (NAKAYAMA et al. 1974).

Das unten dargestellte Diagramm gibt eine Vergleichsübersicht über die Biegefestigkeit und E-Modul verschiedener zahnfarbener plastischer Füllungsmaterialien wieder (Abb. 4). Daraus ist ersichtlich, dass die Hybridkomposite über die höchsten Werte verfügen, während die Kompomere und Mikrofüllerkomposite geringere Werte im Bezug auf die Biegefestigkeit haben.

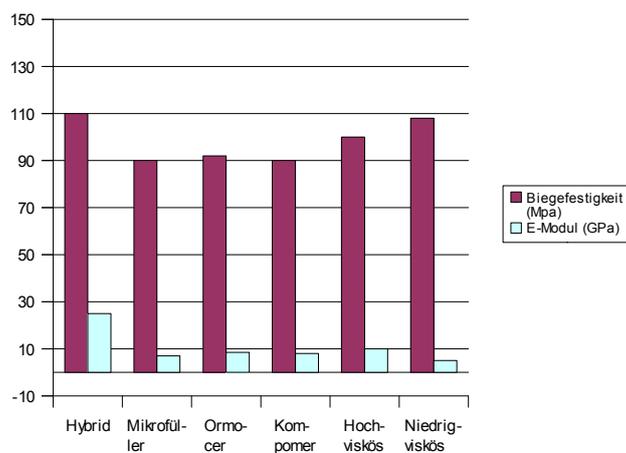


Abb. 4 Biegefestigkeit und E-Modul verschiedener Kompositmaterialien im Vergleich (JANDA et al. 2006; HICKEL 1997; JANDA 2007)

2.4.2 Wasseraufnahme und Löslichkeit

Die Wasseraufnahme ist eine unerwünschte Eigenschaft der Komposite, da hierdurch eine Schwächung sowie auch Quellung des Materials verursacht werden kann (VIOHL 1988; WEIDEMANN, KULLMANN 1990). Der steigende Füllstoffgehalt führt dazu, dass das Komposit weniger Wasser aufnimmt (JANDA 1990; YAP und WEE 2002; LI et al. 1985). Die Wasseraufnahme eines Füllungskunststoffes wird durch die Beschaffenheit der Monomere und Polymere, den Kristallinitäts- und Vernetzungsgrad, die Verbundphase und den Füllstoffanteil beeinflusst. Die Wasseraufnahme beträgt bei den modernen Materialien zirka 0,5 Vol.-%, so dass die Auswirkung der Polymerisations-schrumpfung nur teilweise kompensiert werden kann (BOWEN, RAPSON und DICKSON 1982; VIOHL 1988; MARXKORS und MEINERS 2001). Sie kann auf längere Sicht zu Degradationsprozessen führen und damit die Randbeschaffenheit negativ beeinflussen (HALLER, HOFFMANN und PFANNKUCH 1993; KULLMANN 1990; THONEMANN et al. 1995). Das Wasser transportiert Oxidationsmittel, die Abbau- oder Depolymerisationsprozesse auslösen können. Des Weiteren kann die Aufnahme von Wasser Verfärbungen verursachen (JANDA 1990; LUTZ et al. 1976; SÖDERHOLM et al. 1984; VIOHL 1988).

Die Löslichkeit wird durch nicht umgesetzte Monomere, sogenannte Restmonomere und nicht polymerisierbare lösliche Bestandteile, wie Initiatoren oder Additive beeinflusst (JANDA 1988, 1996, 2008; SÖDERHOLM et al. 1984; SÖDERHOLM 1988). Die Löslichkeitswerte betragen bei den modernen Füllungsmaterialien zirka $3 \mu\text{g}/\text{mm}^3$, was deutlich unter dem vorgeschriebenen Grenzwert von $7,5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ (EN ISO 4049) liegt (JANDA et al. 2007; JANDA 10/2007).

Sowohl die Wasseraufnahme als auch die Löslichkeit können durch zu kurze Bestrahlungszeiten, also nicht optimale Polymerisation, bei den lighthärtenden Kompositen erhöht werden (SCHMALZ 2005; VIOHL und EICKHOFF 1979; PEARSON und LONGMAN 1989).

Das unten dargestellte Diagramm (Abb. 5) gibt eine Vergleichsübersicht über die Wasseraufnahme- und die Löslichkeitswerte verschiedener zahnfarbener plastischer Füllungsmaterialien (JANDA 2007).

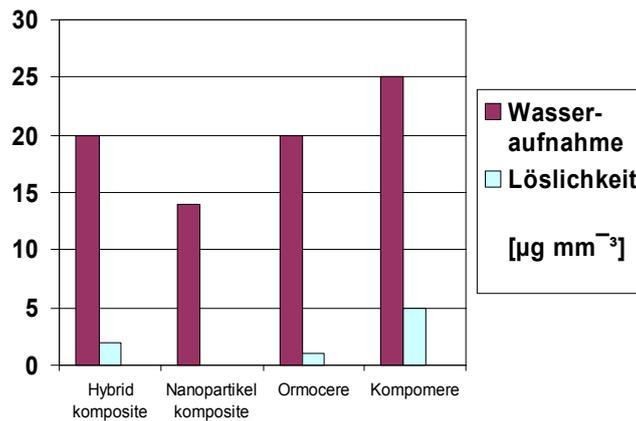


Abb. 5 Wasseraufnahme und Löslichkeit verschiedener Kompositmaterialien im Vergleich (JANDA 2007)

2.4.3 Polymerisationsschrumpfung

Die Polymerisationsschrumpfung basiert auf einer Verringerung der intermolekularen Abstände der einzelnen Monomere während der Polymerisationsreaktion (GOLDMANN 1983; MERGNER et al. 2000; BAUSCH et al. 1982). Die Schrumpfung beträgt bei modernen Füllungskunststoffen bis zu 3,5 Vol.-% (JANDA 2007; BAUSCH et al. 1982; VIOHL 1988; MARXKORS und MEINERS 2001).

Die größte Polymerisationsschrumpfung findet in der viskösen oder frühen plastischen Phase statt. Ab dem sogenannten Gelpunkt beginnt die Erstarrung des Komposites und die Polymerisationsschrumpfung wird erst ab dieser Phase klinisch relevant. Dabei erreichen Ketten die Länge, bei der sie nicht mehr gegeneinander verschiebbar sind und das Material wird nicht mehr fließfähig (BAUSCH et al. 1982; DAVIDSON und FEILZER 1997; BOWEN 1963). Auch am Ende der Belichtungszeit geht die Schrumpfung weiter und erreicht erst nach einer Stunde 80-90% (GÄNGLER et al. 2005; WEIDEMANN). Durch die Volumenschrumpfung entstehen innerhalb des Materials Spannungen, und es besteht die Gefahr der Randspaltbildung zwischen der Füllung und der Kavität wand. Durch diesen Randspalt wird das Eindringen von Bakterien, Flüssigkeiten und Molekülen begünstigt. Das kann zu Bildung von Mikrorissen, postoperativen Sensitivitäten, Sekundärkaries und frühzeitigem Versagen der Restauration führen. Allerdings darf die Schrumpfung dabei nicht als alleiniger Faktor betrachtet werden. Denn die Haftung an der Kavität wand, die Kriechfähigkeit des Kunststoffes und die thermische Ausdehnung haben ebenso eine wichtige Bedeutung bei

der Randspaltentstehung (VIOHL 1988; GEURTSEN 1999; SOLTESZ und KOPLIN 2004; BAUSCH et al. 1982; DAVIDSON und FEILZER 1997). Der durch die Schrumpfung verursachte Polymerisationsstress wird beeinflusst durch die Kompositkomponenten, wie beispielsweise den Füllstoffgehalt oder die Molmasse der Monomere und das Initiatorsystem (LUTZ, KREJCI und FRISCHKNECHT 1992; NOMOTO, UCHIDA und HIRASAWA 1994; RUEGGEBERG et al. 1993; KWON et al. 2006; MERGNER et al. 2000; DAVIDSON und FEILZER 1997; GEURTSEN 1999; ILIE et al. 2004).

Es wird empfohlen, vor allem in großen Kavitäten die Kompositapplikation in Schichttechnik durchzuführen. Die Dicke der zu polymerisierenden Schichtstärke sollte dabei 2 mm nicht überschreiten (ERNST et al. 2000; STUTZ 2001; LUTZ und THORMANN 1999; KREJCI, SPARR und LUTZ 1987; HELLWIG, KLIMEK und ASCHENBACH 1991; HELLWIG, KLIMEK und ATTIN 2003) und die Bestrahlungszeiten pro Schicht sollten bei der Halogenlichtquelle mindestens 40 und bei den LED-Geräten mindestens 20 Sekunden betragen (JANDA 2007; MARXKORS und MEINERS 2001; KIMMEL 2002; HELLWIG, KLIMEK und ASCHENBACH 1991).

2.4.4 Weitere Eigenschaften der Kompositmaterialien

Zu den weiteren wichtigen Eigenschaften der Kompositmaterialien gehören Härte, Abrasionsfestigkeit und Wärmeausdehnungskoeffizient. Die Abrasionsfestigkeit ist die Beständigkeit gegen Materialverlust durch reibende Wirkung. Sie hängt mit der Oberflächenhärte zusammen (GÄNGLER et al. 2005). Die Härte ist der Widerstand eines Materials gegen Einkerbung durch ein anderes hartes Material. Sie hängt exponentiell mit dem Füllstoffgehalt und dem Vernetzungsgrad zusammen (CRAIG, POWERS und WATAHA 2006). Die Härteprüfung ist ein Verfahren zur Bestimmung plastischer Verformung und wird oft mit der Vickershärtemessung (DIN 50133) oder nach Knoop bestimmt. Zahnärztliche Materialien sollten eine ähnliche Härte besitzen wie der Schmelz oder das Dentin (CRAIG, POWERS und WATAHA 2006; KUNZELMANN 2000).

Bei der Nahrungsaufnahme entstehen in der Mundhöhle Temperaturunterschiede zwischen 0 bis 60°C (VIOHL 1988; KUNZELMANN 2000). Bei diesen Temperaturveränderungen sollte sich ein Füllungsmaterial ähnlich ausdehnen oder schrumpfen wie der Zahn (GÄNGLER et al. 2005). Aufgrund der verschiedenen thermischen Ausdehnungen der Kompositmaterialien und der Zahnschmelzsubstanz können Spannungen im Bereich zwischen Füllung und Zahn entstehen (VIOHL 1988; KUN-

ZELMANN 2000). Der thermische Ausdehnungskoeffizient beträgt für Schmelz $17 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, für Dentin $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ und für moderne Komposite $20\text{-}35 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (VERSLUIS, DOUGLAS und SAKAGUCHI 1996).

Da die Kompositmaterialien in einer exothermen Reaktion abbinden, führt das zu einer Temperaturerhöhung im Werkstoff. Zusätzlich kommt es zur Erwärmung durch die Polymerisationslampen während der Bestrahlung (SCHMALZ 2005). Klinisch relevant ist die Temperaturerhöhung an der Dentin-Pulpa-Grenze, die zwischen $8\text{-}19^{\circ}\text{C}$ auftreten kann (HELLWIG, KLIMEK, ATTIN 2003). Bei den Halogenlampen wird sie mit $3\text{-}8^{\circ}\text{C}$ gemessen (GÄNGLER et al. 2005), bei den LED-Lampen ist die Wärmeentwicklung geringer und liegt nur bei $0,9^{\circ}\text{C}$ (PALMER et al. 2002; SCHMALZ 2005). Bei sehr energiereichen Halogenlampentypen könnte eventuell je nach Restdentinschicht eine Gewebeschädigung erfolgen (HELLWIG, KLIMEK, ATTIN 2003).

2.5 Restmonomere, eluierbare Bestandteile und toxikologische Aspekte

Bei der Polymerisationsreaktion spielt die Umsetzungsrate der Monomere eine wichtige Rolle. Bei niedrigen Umsetzungsraten können gut wasserlösliche Monomere wie EGDMA, DEGDMA und TEGDMA aus den Kompositmaterialien in die wässrige Mundumgebung freigesetzt werden und biologische Wirkungen entfalten (SCHMALZ 2005; SCHMALZ, GEURTSSEN und ARENHOLT-BINDSLEV 2006; HELLWIG, KLIMEK, ATTIN 2003; GEURTSSEN 1999). Gelöste Bestandteile können Pulpaschädigungen oder allergische Reaktionen verursachen (GÄNGLER et al. 2005). Da Restmonomere in großen Mengen die Materialeigenschaften nachteilig beeinflussen können, sollte der Restmonomergehalt der Kunststoffmaterialien zirka 1% nicht überschreiten (JANDA 2008). Auch andere Bestandteile wie Füllstoffe oder Initiatoren können aus dem Kunststoff freigesetzt werden (GEURTSSEN 1999). Da die Füllstoffe praktisch unlöslich sind, gelten sie als biologisch ungefährlich (SCHMALZ, GEURTSSEN und ARENHOLT-BINDSLEV 2006; JANDA 10/2007). Die Initiatoren, wie Campherchinon, können wie die Restmonomere eluiert werden. Da sie in sehr geringen Mengen in den Kunststoffen eingesetzt werden, gehen nur sehr unbedeutende Mengen in Lösung und gelten als biologisch tolerabel (JANDA 10/2007).

3 Problemstellung

Die Langlebigkeit der Kompositmaterialien wird erheblich durch ihre Werkstoffeigenschaften beeinflusst. Für diese Arbeit wurden sechs experimentelle Kompositmaterialien hergestellt. Als Vergleichskomposite wurden das Handelsprodukt Clearfil AP-X (Kuraray Medical Inc., Kurashiki, Japan) sowie ein experimentelles Standardkomposit mit einer konventionellen Monomermatrix und gleichem Füllstoffgehalt wie die experimentellen Komposite, deren Monomermatrix modifiziert war, verwendet.

Es sollte untersucht werden, ob die zur Modifizierung der Monomermatrix verwendeten, in Dentalkunststoffen erstmals eingesetzten Monomere, eine gute Alternative zu den konventionellen Monomeren darstellen. Hierzu war vor allem die Fragestellung zu klären, ob mit den alternativen Monomeren vergleichbare oder sogar bessere Eigenschaften der Komposite wie mit den konventionellen erzielt werden können. Dafür wurden im Einzelnen folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Biegefestigkeit und E-Modul vor und nach Temperaturlastwechsel
- Wasseraufnahme und Löslichkeit
- Polymerisationsschrumpfung

Diese Arbeit überprüft, ob die untersuchten Eigenschaften der experimentellen Kompositmaterialien den Anforderungen an moderne Produkte entsprechen.

4 Materialien und Methoden

4.1 Testmaterialien

Es wurden sechs experimentelle Kompositmaterialien hergestellt. Ihre Materialeigenschaften wurden mit denen eines handelsüblichen lichthärtenden Universalkomposites Clearfil AP-X (Kuraray, Kurashiki, Japan) und mit denen eines experimentellen Standardkomposites mit einer konventionellen Monomermatrix verglichen. Insgesamt wurden 350 Prüfkörper hergestellt. Folgende Eigenschaften wurden bei allen Kompositmaterialien bestimmt:

- Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul (E-Modul) vor und nach Temperaturlastwechsel (Kap. 4.2.2)
- Wasseraufnahme und Löslichkeit (Kap. 4.2.3)
- Polymerisationsschrumpfung (Kap. 4.2.4)

Die experimentellen Materialien wurden mit einem Vakuum-Planeten-Mischer (Herbst Maschinenfabrik GmbH, Buxtehude, Deutschland) hergestellt. Die Zusammensetzung der konventionellen organischen Matrix (Bis-GMA, UDMA, TTEGDMA) wurde dabei modifiziert und die einzelnen Bestandteile der Matrix wurden durch alternative Monomere ersetzt. Dabei hatten sowohl die sechs experimentellen Kompositmaterialien (A-F) als auch das experimentelle Standardkomposit mit der konventionellen Monomermatrix (ST) den gleichen Füllstoffgehalt von 71 Gew.-%. Die Zusammensetzung der experimentellen Komposite ist der Tabelle 5 zu entnehmen. In der Tabelle 6 sind die für die Herstellung verwendeten Rohstoffe zusammengefasst.

Material	ST	A	B	C	D	E	F
Glas*)	71.000	71.000	71.000	71.000	71.000	71.000	71.000
UDMA	12.789	14.239	14.239	14.239	0.000	0.000	9.889
Bis-GMA	8.700	2.900	---	---	---	8.700	8.700
TEGDMA	7.250	---	---	---	---	---	---
4215	---	4.350	7.250	---	---	---	---
965	---	---	---	7.250	7.250	---	---
925	---	---	---	---	11.339	12.789	---
104	---	---	---	---	2.900	---	---
435	---	---	---	---	---	---	2.900
M4004	---	7.250	7.250	7.250	7.250	7.250	7.250
Photoiniat	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087
CQ	0.058	0.058	0.058	0.058	0.058	0.058	0.058
UV-Stab	0.058	0.058	0.058	0.058	0.058	0.058	0.058
Amine	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029
Stab	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029
Total	100						

Tab. 5 Übersicht über die Zusammensetzung der experimentellen Kompositmaterialien

*) Glas: 73.00 Gew.-%= 53.00 Vol.-%; 71.00 Gew.-%= 50.88 Vol.-%

Code	Produkt	Charge	Firma
Photoinitiator	α,α -Dimethoxy- α -phylacetophenon	0066162S	Ciba Specialities Chemical GmbH, Basel, Schweiz
Stabilisator	Pentaerythritl-tetrakis [3-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat	26099IC3	
TTEGDMA	Tetraethylenglycoldimethacrylat, Standardmonomer, gute chemische und physikalische Eigenschaften, verdünnend	J1620	Cray Valley, Paris, Frankreich
CN965	Craynor CN 965, aliphatisches urethan diacrylat, sehr elastisch, sehr zäh, gute chemische Beständigkeit	KE146801VSP	
CN925	Craynor CN 925, modifiziertes aliphatisches Tetraacrylat, hohe Oberflächenhärte, gute chemische Beständigkeit	IL663	
CN435	Craynor CN 435, ethoxyliertes Trimethylpropantriacrylat, sehr elastisch, wasserlöslich	LG227220	
CN104	Craynor CN 104, Bisphenol A Epoxytriacrylat, sehr reaktiv, hohe Oberflächenhärte, gute chemische Beständigkeit	IJ729	
UV-Stabilisator	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon	411351/143302	Fluka, Buchs, Schweiz
UDMA	7.7.9-Trimethyl-4.13-dioxo-3.14-dioxa- 5.12-diaza-hexadecan-1.16-diol-dimethacrylat, Standardmonomer, elastisch, zäh, sehr gute chemische Beständigkeit	330503057	Rahn AG, Zürich, Schweiz
Bis-GMA	Bis-GMA, Standardmonomer, starr, sehr gute chemische Beständigkeit	2008218303	
4215	Urethan Acrylat 03-978, aliphatisches Polyesterpolytetraacrylat, sehr elastisch, sehr zäh, sehr gute chemische Beständigkeit	320502047	
M4004	Miramer M4004. Polyesterpolyol tetraacrylat, sehr starr, sehr hohe Festigkeit, sehr gute chemische Beständigkeit, verdünnend	80219445	
CQ Amine	D,L-Campherchinon Etyl-4-(dimethylamino)-benzoat	0148990002 310170	
Glas	Strontiumborosilikatglas (Glas G0 18-093, 0.7 μ m), silanisiert (3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan)	Lab 14701	Schott Electronic Packaging GmbH, Landshut, Deutschland

Tab. 6 Übersicht über die bei der Herstellung der experimentellen Kompositmaterialien verwendeten Rohstoffe

Die Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die bei den experimentellen Kompositmaterialien verwendeten Monomere bzw. Oligomere und ihre Eigenschaften, wie Viskosität, Dichte im unpolymerisierten und polymerisierten Zustand und die Polymerisationsschrumpfung. Die Viskositätsbestimmung der Monomere erfolgte mit Hilfe eines klassischen Viskosimeter Haake Viscotester V7 Plus (Thermo Electron GmbH, Karlsruhe, Deutschland). Die Messung der Polymerisationsschrumpfung erfolgte nach dem Archimedischen Prinzip (Kap. 4.2.4.2). Von jedem der unpolymerisierten Monomere wurden jeweils 10 ml bei 23°C abgewogen und die Dichte wurde ermittelt. Um die Polymerisati-

onsschrumpfung zu bestimmen, wurde jedem der Monomere 0,1% des Photoinitiators Campherchinon zugefügt. Zirka 1 g davon wurde 6 Minuten lang mit Hilfe vom Lichthärtegerät UniXS (Heraeus-Kulzer GmbH, Hanau, Deutschland) ausgehärtet um die vollständige Polymerisation zu erreichen. Danach wurde die Dichte der polymerisierten Monomere gemessen und die Polymerisations-schrumpfung errechnet.

Monomer	Viskosität (Pa s)	Dichte (g cm^{-3})		Schrumpfung (Vol.-%)
		unpolymerisiert	polymerisiert	
UDMA	$12 \pm 1,8$	$1,11 \pm 0,02$	$1,192 \pm 0,003$	$-7,6 \pm 0,2$
Bis-GMA	850 ± 15	$1,15 \pm 0,04$	$1,224 \pm 0,002$	$-6,3 \pm 0,4$
TTEGDMA	$0,014 \pm 0,002$	$1,08 \pm 0,02$	$1,221 \pm 0,006$	$-12,7 \pm 0,4$
4215	1500 ± 120	$1,11 \pm 0,09$	$1,152 \pm 0,002$	$-4,1 \pm 0,5$
CN965	312 ± 21	$1,08 \pm 0,03$	$1,145 \pm 0,003$	$-5,7 \pm 0,3$
CN435	$0,19 \pm 0,05$	$1,11 \pm 0,03$	$1,186 \pm 0,002$	$-6,9 \pm 0,3$
M4004	$0,7 \pm 0,06$	$1,15 \pm 0,03$	$1,281 \pm 0,004$	$-11,2 \pm 0,5$
CN104	2111 ± 89	$1,15 \pm 0,03$	$1,245 \pm 0,002$	$-7,7 \pm 0,1$
CN925	$2,5 \pm 0,1$	$1,10 \pm 0,01$	$1,210 \pm 0,002$	$-8,9 \pm 0,1$

Tab. 7 Übersicht über die bei den experimentellen Kompositmaterialien verwendeten Monomere und ihre Eigenschaften

Das zum Vergleich herangezogene Handelsprodukt Clearfil AP-X der Firma Kuraray (Kurashiki, Japan) ist ein lichthärtendes, radioopakes Hybridkomposit. Es enthält 86 Gew.-% (70 Vol.-%) Füllstoff und setzt sich zusammen aus folgenden Bestandteilen:

- Bis-GMA, TEGDMA
- silanisiertes Bariumglas- Füllmittel, silanisierter Kieselerdefüller, silanisierte und kolloidale Kieselerde
- dl-Camphorchinon
- Initiatoren, Beschleuniger, Pigmente usw.

4.2 Methoden

4.2.1 Übersicht über die Untersuchungen

Die Untersuchungen wurden sowohl gemäß EN ISO 4049 durchgeführt, aber auch nach anderen Methoden, die nicht in EN ISO 4049 beschrieben werden. Eine Übersicht darüber ist in der Abbildung 6 zusammengefasst.

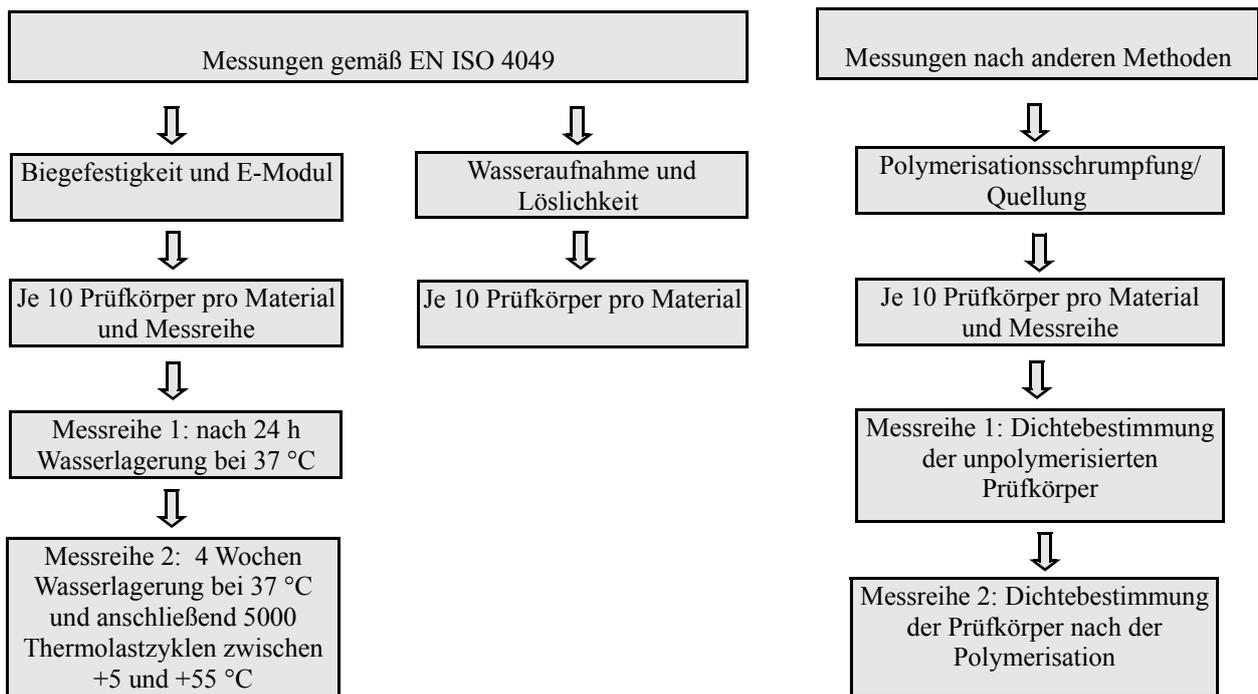


Abb. 6 Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen

4.2.2 Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul vor und nach Temperaturlastwechsel

Die Untersuchungen wurden in Anlehnung an EN ISO 4049 vorgenommen. Zur Aushärtung der Prüfkörper wurde die Halogenlampe Hilux Ultra Plus (Benlioglu Dental Inc., Ankara, Türkei) verwendet. Um eventuelle Alterungsvorgänge beobachten zu können, wurden Untersuchungen in zwei Messreihen durchgeführt. Die Messreihe 1 fand gemäß der Norm nach 24 Stunden Wasserlagerung bei 37°C statt. Die Probekörper der Messreihe 2 wurde zunächst 4 Wochen im Wasser bei 37°C gelagert, danach erfolgten 5000 Zyklen im Temperaturwechselbad zwischen +5 und +55°C. Dabei betrug die Verweildauer bei jeder Temperatur 30 Sekunden und die Transferdauerzeit 15 Sekunden.

Die Prüfkörper jeder Messreihe wurden mittels Universalprüfmaschine Model 106.L (Test GmbH, Erkrath, Deutschland) bis zum Bruch belastet. Aus den ermittelten Daten konnte die Berechnung der Biegefestigkeit und des E-Moduls erfolgen.

Die Abbildung 7 zeigt schematisch den Versuchsablauf für die Bestimmung der Biegefestigkeit und des E-Moduls:

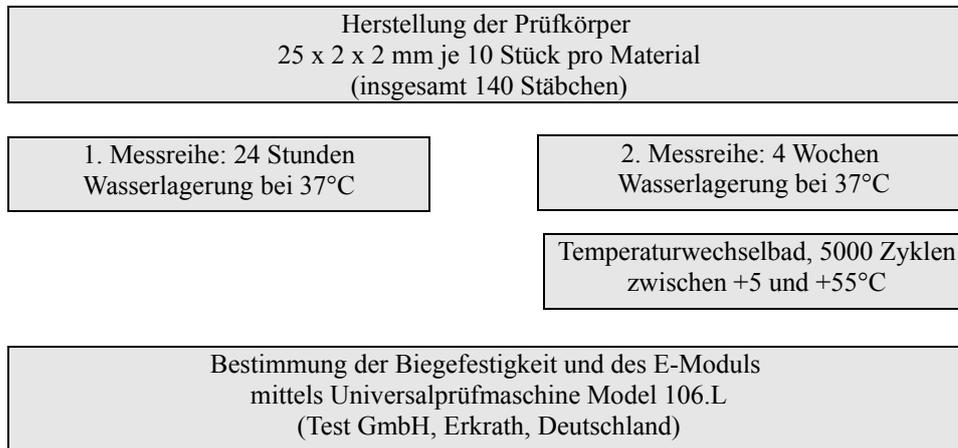


Abb. 7 Überblick über den Versuchsablauf für die Bestimmung der Biegefestigkeit und des E-Moduls

4.2.2.1 Geräte und Materialliste

1. Halogenlampe Hilux Ultra Plus, Lichtaustrittsfenster 11 mm (Benlioglu Dental Inc., Ankara, Türkei)
2. Lichtintensitätsmessgerät Hilux (Benlioglu Dental Inc., Ankara, Türkei)
3. Prüfkörperform von (25 ± 2) mm x $(2 \pm 0,1)$ mm x $(2 \pm 0,1)$ mm für jeweils fünf Prüfkörper
3. Zwei Metallplatten
4. 50 μ m starke Polyesterfolie
5. Teflontrennmittel
6. Universalprüfmaschine Model 106.L (Test GmbH, Erkrath, Deutschland)
7. Thermolastwechsel-Gerät (Thermo Elektron GmbH, Karlsruhe, Deutschland)
8. Schieblehre, Genauigkeit $\pm 0,01$ mm (MIB Messzeuge, Spangenberg, Deutschland)
9. Wärmeschrank mit einer Temperatur von $(37 \pm 1)^{\circ}\text{C}$

4.2.2.2 Prüfung der Leistungsstärke der Polymerisationslampe

Vor der Herstellung der Prüfkörper sowie nach jedem 20. Prüfkörper wurde zunächst die Leistungsstärke der Polymerisationslampe mit Hilfe des Lichtintensitätsmessgerätes Hilux gemessen. Die Messung wurde jeweils 10 Mal wiederholt, wobei der Mittelwert und die Standardabweichung ermittelt wurden. Der Leistungsabfall der Halogenlampe Hilux Ultra Plus durfte dabei nicht größer als 10% sein und die Mindeststärke nicht weniger als 500 mW/cm^2 betragen. Diese Anforderung hat das Lichtgerät erfüllt. Die ermittelten Werte lagen kontinuierlich zwischen 560 und 800 mW/cm^2 .

4.2.2.3 Herstellung der Prüfkörper gemäß EN ISO 4049

Es wurden von jedem zu untersuchenden Füllungskompositen jeweils 10 Prüfkörper hergestellt. Dafür wurde eine Prüfkörperform aus rostfreiem Stahl mit den Abmessungen von $(25 \pm 2) \text{ mm} \times (2 \pm 0,1) \text{ mm} \times (2 \pm 0,1) \text{ mm}$ für jeweils fünf Prüfkörper benutzt (Abb. 8). Die Bodenplatte der Prüfkörperform wurde mit einer $50 \text{ }\mu\text{m}$ starken Polyesterfolie abgedeckt, wonach die Metallstäbchen so darauf platziert wurden, dass sie fünf Leerräume in Prüfkörperform ergaben. Die Metallstäbchen wurden in dieser Position mittels Feststellschrauben fixiert. Nach der Isolierung der Prüfkörperform mit einem Trennmittel (Teflon) wurde die Kunststoffpaste mit Hilfe eines Kunststoffspatels blasenfrei in die Form eingebracht.

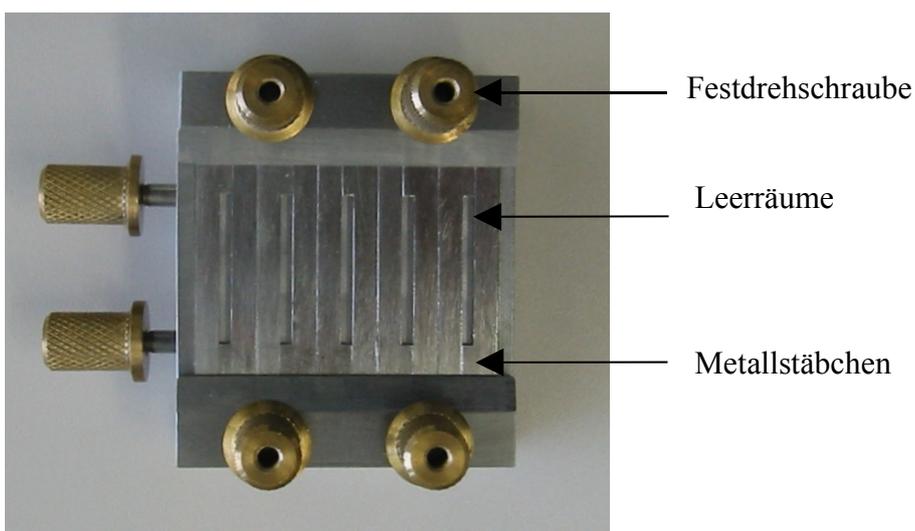


Abb. 8 Form für die Prüfkörper

Darauf wurde eine weitere 50 µm dicke Folie gelegt und mit einer Metallplatte bedeckt. Danach wurde die Prüfkörperform für drei Minuten unter die Presse gelegt, damit die Kunststoffpaste sich regelmäßig in der Form verteilt und die Kunststoffreste entfernt werden. Die Halogenlampe Hilux Ultra Plus wurde zunächst in der Mitte eines Prüfkörpers angesetzt und der erste Bereich wurde einer Bestrahlung von 40 s unterzogen. Danach wurde die Austrittsöffnung zum nächsten Bereich verschoben, so dass die beiden Bereiche sich um den halben Durchmesser der Austrittsöffnung überlappten. Der neue Bereich wurde ebenfalls für 40 s überlappend bestrahlt. Danach wurde die Form mit den Prüfkörpern umgedreht und die gleiche Prozedur auf der Rückseite wiederholt. Insgesamt wurde ein Prüfkörper an fünf Stellen auf jeder Seite für insgesamt 200 Sekunden überlappend bestrahlt. Es wurden aus jedem Material 10 Prüfkörper hergestellt.

Nach dem Polymerisieren wurden die Prüfkörper aus der Form entnommen und alle Pressfahnen mittels Schleifpapiers bzw. eines Skalpells eliminiert. Dabei fand eine Kontrolle der Prüfkörper auf Schäden bzw. unregelmäßige Kanten oder Luftblasen statt. Dann wurden die Prüfkörper der ersten Messreihe für 24 Stunden im destillierten Wasser bei $37 \pm 1^\circ\text{C}$ gelagert.

Für die zweite Messreihe wurden ebenso 10 Prüfkörper pro Material nach dem gleichen Verfahren hergestellt. Sie wurden zunächst für 4 Wochen im destilliertem Wasser bei $37 \pm 1^\circ\text{C}$ gelagert. Danach erfolgte ein Temperaturwechselbad zwischen $+5$ und $+55^\circ\text{C}$. Die Verweildauer betrug bei jeder Temperatur 30 Sekunden und die Transferdauerzeit 15 Sekunden.

4.2.2.4 Messung der Biegefestigkeit und des E-Moduls gemäß EN ISO 4049 vor und nach Temperaturlastwechsel

Vor der Prüfung wurden die Prüfkörper aus dem Wasser entnommen, getrocknet und mit Hilfe einer Schieblehre die Höhe und die Breite jedes Prüfkörpers mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ mm vermessen. Die Biegefestigkeit wurde im Drei-Punkt-Biegeversuch bestimmt. Dabei wurden die Prüfkörper in der Prüfmaschine so angebracht, dass die beiden Enden der Prüfkörper auf walzenförmigen Auflagen platziert und (der Abstand zwischen den Auflagen betrug 20 mm) mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von $0,75 \pm 0,25$ mm min^{-1} mittig bis zum Bruch belastet wurden.

Es wurde die Maximalkraft beim Bruch in Newton ermittelt und die Biegefestigkeit σ in MPa nach folgender Formel berechnet:

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

F= die maximale bis zum Bruch, in N

l= der Abstand zwischen den Auflagern, in mm

b= die Breite des Prüfkörpers, in mm

h= die Höhe des Prüfkörpers, in mm

Der Elastizitätsmodul (E) wurde aus dem 3-Punkt-Biegeversuch nach folgender Formel berechnet:

$$E = \frac{L^3}{4bh^4} \times \frac{F}{Y}$$

L= Abstand zwischen den Auflagern, in mm

b= die Breite des Prüfkörpers, in mm

h= die Höhe des Prüfkörpers, in mm

$\frac{F}{Y}$ = Steigung im linearen Teil der Spannungs-/Dehnungskurve

4.2.3 Wasseraufnahme und Löslichkeit

Die Abbildung 9 gibt einen Überblick über den Versuchsablauf:

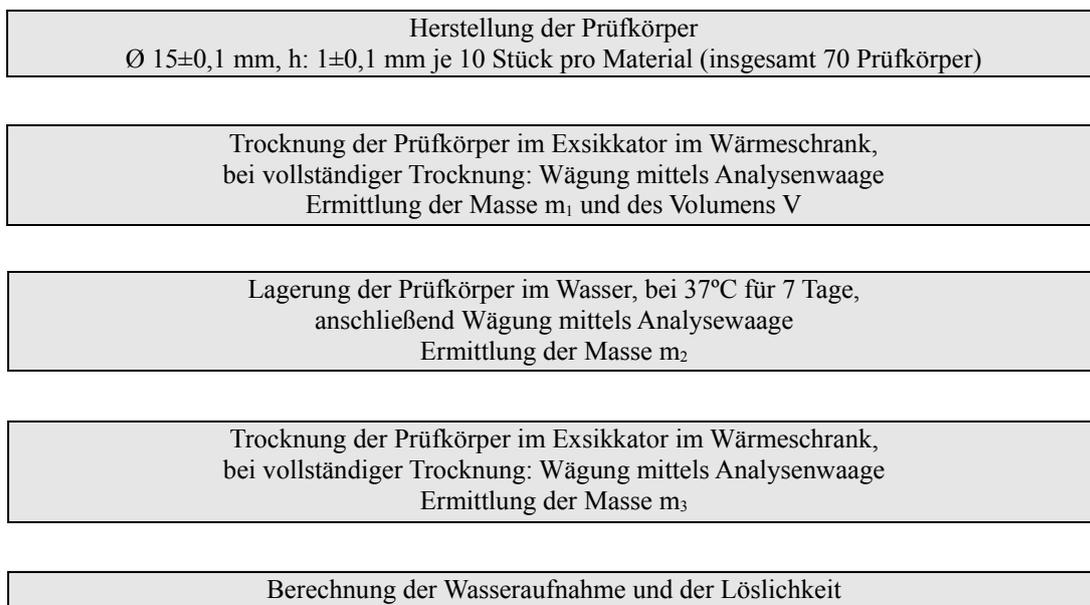


Abb. 9 Überblick über den Versuchsablauf für die Bestimmung der Wasseraufnahme und der Löslichkeit

4.2.3.1 Geräte und Materialliste

1. Halogenlampe Hilux Ultra Plus, Lichtaustrittsfenster 11 mm (Benlioglu Dental Inc., Ankara, Türkei)
2. Lichtintensitätsmessgerät Hilux (Benlioglu Dental Inc., Ankara, Türkei)
3. Prüfkörperform mit einem Innendurchmesser von $(15 \pm 0,1)$ mm und einer Höhe von $(1,0 \pm 0,1)$ mm für jeweils fünf Prüfkörper
5. Zwei Metallplatten
4. 50µm starke Polyesterfolie
5. Teflontrennmittel
6. Schieblehre, Genauigkeit $\pm 0,01$ mm (MIB Messzeuge, Spangenberg, Deutschland)
7. Zwei Exsikkatoren mit Silikatgel bzw. Sicapent
8. Wärmeschrank mit einer Temperatur von $(37 \pm 1)^{\circ}\text{C}$
9. Analysenwaage Mettler Toledo XS (Mettler Toledo GmbH, Greifensee, Schweiz)
10. Pinzette

4.2.3.2 Herstellung der Prüfkörper gemäß EN ISO 4049 und die Versuchsdurchführung

Aus jedem der Füllungsmaterialien wurden jeweils 10 Prüfkörper hergestellt. Dafür wurde eine Prüfkörperform mit einem Innendurchmesser von $(15 \pm 0,1)$ mm und einer Höhe von $(1,0 \pm 0,1)$ mm für jeweils fünf Prüfkörper (Abb. 10) benutzt.

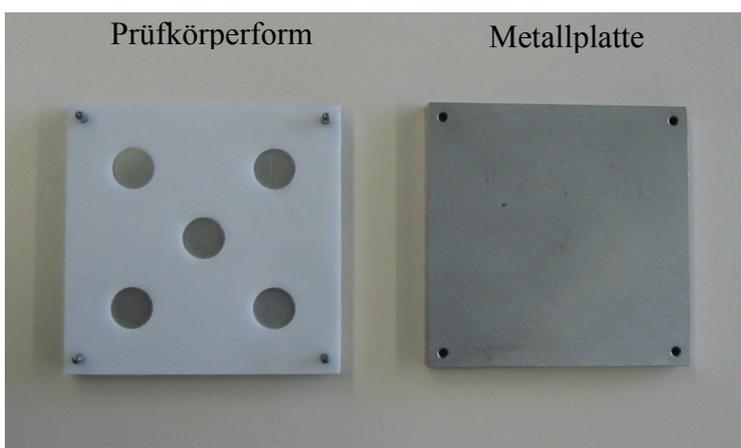


Abb. 10 Form für die Prüfkörper

Eine der Metallplatten wurde mit einer 50 µm starker Polyesterfolie abgedeckt, die Prüfkörperform

mit einem Trennmittel isoliert und auf die Metallplatte gelegt. Die Kunststoffpaste wurde mit Hilfe eines Kunststoffspatels blasenfrei in die Form eingebracht. Darauf wurde eine weitere 50 µm dicke Folie gelegt und mit einer zweiten Metallplatte bedeckt. Danach wurde die Prüfkörperform für drei Minuten unter die Presse gelegt, damit die Kunststoffpaste sich regelmäßig in der Form verteilt und die Kunststoffreste entfernt werden. Die zweite Abdeckplatte wurde entfernt und die Prüfkörper wurden unter Belassung der Polyesterfolien beidseitig bestrahlt. Die Austrittsöffnung der Polymerisationslampe wurde zunächst in der Mitte eines Prüfkörpers angesetzt und der erste Bereich wurde 40 s lang bestrahlt, wonach die Austrittsöffnung zum nächsten Bereich verschoben wurde, so dass die beiden Bereiche sich überlappten. Der Vorgang wurde so lange wiederholt, bis der gesamte Prüfkörper bestrahlt war. Insgesamt wurde ein Prüfkörper an neun Stellen auf jeder Seite für 360 Sekunden überlappend bestrahlt (Abb. 11). Danach wurde die Form umgedreht und die Rückseite nach dem gleichen Prinzip ausgehärtet.

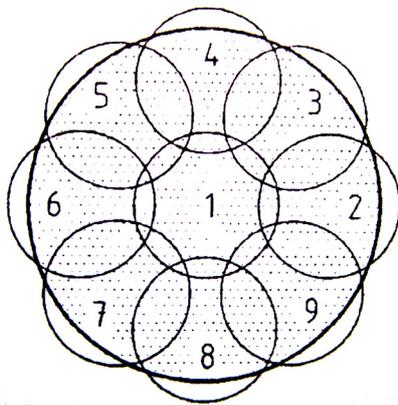


Abb. 11 Bestrahlungsmuster eines Prüfkörpers gemäß EN ISO 4049

Nach dem Polymerisieren wurden die Prüfkörper aus der Form entnommen und alle Pressfahnen mittels Schleifpapiers bzw. eines Skalpell eliminiert. Dabei wurden die Prüfkörper auf Schäden, unregelmäßige Kanten oder Luftblasen überprüft.

Anschließend wurden die Prüfkörper in den Exsikkator gelegt, welcher im Wärmeschrank bei 37°C für 22 h platziert wurde. Danach wurden die Prüfkörper herausgenommen, für 2 h bei 23°C gelagert und dann mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mg gewogen. Das Gewicht der Prüfkörper wurde so lange überprüft bis er eine konstante Masse m_1 erreichte. Das bedeutet, dass der Masseverlust bei jedem Prüfkörper innerhalb von 24 h nicht größer als 0,1 mg war. Bei konstantem Gewicht wurde der Durchmesser zweimal rechtwinklig zueinander mit Hilfe einer Schieblehre gemessen und der mittlere Durchmesser berechnet. Die Dicke des Prüfkörpers wurde in der Mitte und an vier in gleichem

Abstand liegenden Stellen des Randes gemessen. Daraus wurde die Fläche in mm² und dann das Volumen in mm³ berechnet. Somit wurde **m₁** ermittelt.

Danach wurden die Prüfkörper für 7 Tage im destillierten Wasser bei 37°C gelagert. Sie wurden in ein Gestell in vertikale Lage gebracht mit einem Mindestabstand von 3 mm. Die Wassermenge betrug mindestens 10 ml pro Prüfkörper und wurde regelmäßig kontrolliert. Nach 7 Tagen wurden die Prüfkörper herausgenommen und mit Wasser abgespült. Sie wurden mit einem Tuch abgetupft und 15 s in der Luft hin und her geschwenkt. Zirka eine Minute nach dem Herausnehmen wurden die Prüfkörper gewogen und die Masse als **m₂** angegeben.

Anschließend wurden die Prüfkörper wieder in den Exsikkator zum Trocknen gebracht. Sie wurden im Abstand von 24 Stunden gewogen bis die Proben eine konstante Masse aufwiesen. Das Endergebnis wurde als **m₃** angegeben.

Aus **m₁**, **m₂**, **m₃** und Volumen wurden die Wasseraufnahme (W_{sp}) und die Löslichkeit (W_{sl}) nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$W_{sp} = \frac{m_2 - m_3}{V} \qquad W_{sl} = \frac{m_1 - m_3}{V}$$

m_1 = die Masse des getrockneten Prüfkörpers vor der Wasserlagerung, in μg

m_2 = die Masse des Prüfkörpers nach der Wasserlagerung für 7 Tage, in μg

m_3 = die Masse des wieder getrockneten Prüfkörpers, in μg

V= das Volumen des Prüfkörpers, in mm³

4.2.4 Polymerisationsschrumpfung

Die Abbildung 12 gibt einen Überblick über den Versuchsablauf zur Ermittlung der Polymerisationsschrumpfung der Kunststoffmaterialien:

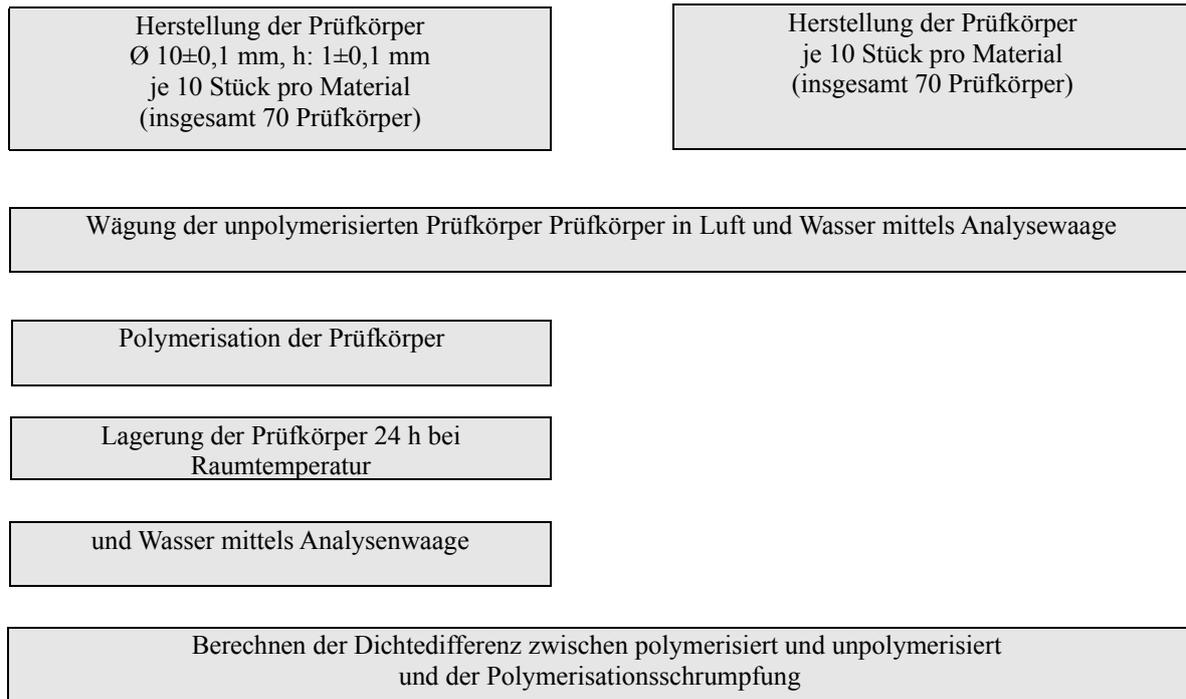


Abb. 12 Überblick über den Versuchsablauf für die Bestimmung der Polymerisationsschrumpfung

4.2.4.1 Geräte und Materialliste

1. Halogenlampe Hilux Ultra Plus, Lichtaustrittsfenster 11 mm (Benlioglu Dental Inc., Ankara, Türkei)
2. Lichtintensitätsmessgerät Hilux (Benlioglu Dental Inc., Ankara, Türkei)
3. 50µm starke Polyesterfolie
4. Schieblehre, Genauigkeit $\pm 0,01$ mm (MIB Messzeuge, Spangenberg, Deutschland)
5. Analysenwaage Mettler Toledo XS (Mettler Toledo GmbH, Greifensee, Schweiz)
6. Dichtebestimmungskit für Festkörper (Mettler Toledo GmbH, Greifensee, Schweiz)
7. Prüfkörperform mit einem Innendurchmesser von $(10 \pm 0,1)$ mm und einer Höhe von $(1,0 \pm 0,1)$ mm für jeweils fünf Prüfkörper
8. Zwei Metallplatten
9. Pinzette

4.2.4.2 Dichtebestimmung der Festkörper nach dem Archimedischen Prinzip

Die Dichte ist das Verhältnis der Masse zum Volumen.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Die Messung der Volumenschrumpfung erfolgte nach dem Archimedischen Prinzip mittels der Mettler Toledo XS Analysen-Waage über die Auftriebsmethode. Dafür wurde zunächst für die Dichtebestimmung von Festkörpern ein Dichtebestimmungskit installiert. Sowohl unpolymerisierte als auch polymerisierte Prüfkörper wurden zuerst in der Luft und dann im destillierten Wasser gewogen. Dabei wurde zur Erzielung genauer Resultate der aktuelle Temperaturwert des destillierten Wassers gemessen und berücksichtigt. Aus der Gewichts Differenz resultierte der Auftrieb, aus dem mit Hilfe der Software der Waage die Dichte in g/cm^3 nach der folgenden Formel bestimmt wurde:

$$\text{Dichte: } \rho = \frac{A}{A-B} (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L$$

ρ = Dichte der Probe

A = Gewicht der Probe in der Luft

B = Gewicht der Probe in der Hilfsflüssigkeit (destilliertes Wasser)

ρ_0 = Dichte der Hilfsflüssigkeit (destilliertes Wasser)

ρ_L = Luftdichte ($0,0012 \text{ g/cm}^3$)

4.2.4.3 Bestimmung der Polymerisationsschrumpfung

Es wurden zunächst die Prüfkörper für die Dichtebestimmung des unpolymerisierten Materials hergestellt. Von jedem zu untersuchenden Material wurden jeweils 10 Prüfkörper angefertigt. Es wurde jeweils ungefähr die gleiche Menge des Materials (0,1 g) zu einer Kugel geformt, möglichst ohne die Bildung von Lufteinschlüssen. Jeder Prüfkörper wurde auf einer $50 \mu\text{m}$ starken Polyesterfolie platziert und an einer speziellen Waagenhalterung fixiert, deren Masse im Wasser und in der Luft bekannt war. Der gesamte Aufbau wurde dann erst in der Luft und dann im Wasser gewogen. Es wurde darauf geachtet, dass die Prüfkörper beim Wiegen optimal mit Wasser benetzt waren. Nachdem dem Wiegen wurde das Gewicht der Polyesterfolie von dem Gesamtgewicht abgezogen und das Gewicht der Prüfkörper konnte ermittelt werden. Der Dichtewert des unpolymerisierten Materials (ρ_{un}) wurde errechnet.

Für die zweite Messreihe wurden weitere 10 Prüfkörper aus jedem Material hergestellt. Dafür wurde eine Prüfkörperform mit einem Innendurchmesser von $(10 \pm 0,1)$ mm und einer Dicke von $(1 \pm 0,1)$ mm benutzt (Abb. 6). Eine der Metallplatten wurde mit einer 50 μ m starken Polyesterfolie abgedeckt, die Prüfkörperform wurde mit einem Trennmittel isoliert und auf diese Metallplatte gelegt. Das Material wurde mit Hilfe eines Kunststoffspatels blasenfrei in die Form eingebracht. Darauf wurde eine weitere Folie gelegt und mit einer zweiten Metallplatte bedeckt. Die Prüfkörperform wurde für drei Minuten unter die Presse gelegt, damit die Kunststoffpaste sich regelmäßig in der Form verteilt. Die Abdeckplatte wurde entfernt und die Prüfkörper wurden von beiden Seiten jeweils 40 s bestrahlt, wobei das Lichtaustrittsfenster direkt auf der Polyesterfolie platziert wurde.

Nach der Bestrahlung wurden die Prüfkörper für 24 h bei Raumtemperatur trocken gelagert und anschließend wurde das Gewicht der polymerisierten Prüfkörper mit Hilfe der Analysenwaage zunächst in der Luft und dann im Wasser bestimmt. Daraus wurde die Dichte des Materials (ρ_1) mit Hilfe der Software der Analysenwaage errechnet.

Die Dichtedifferenz zwischen polymerisiert und unpolymerisiert wurde nach der folgenden Formel in Prozent bestimmt, was der Polymerisations- oder der Volumenschrumpfung entspricht:

$$\Delta V = ((1/\rho_1) - (1/\rho_{un})) \times (1/\rho_{un}) \times 100$$

4.3 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung erfolgte mit der SPSS 15.0 Software (SPSS Inc., Chicago, IL, USA). Mittelwerte und Standardabweichungen wurden berechnet. Auf Normalverteilung wurde mittels Kolmogoroff-Smirnoff-Test getestet. Einwege ANOVA Scheffé post hoc Test wurden für alle Eigenschaften gesondert gerechnet. Signifikante Unterschiede von Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul vor und nach Temperaturlastwechsel wurden mittels LSD-ANOVA gerechnet. Das statistische Signifikanzniveau für alle Tests war $p < 0,05$.

5 Ergebnisse

5.1 Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul

Die Testergebnisse der Kompositmaterialien für die Biegefestigkeit und den E-Modul sind in der Tabelle 8 dargestellt.

Komposit	Lagerung im Wasser 24 h bei 37°C		Lagerung im Wasser 4 Wochen bei 37°C, danach 5000 Thermolastzyklen bei +5 bis +55°C	
	Biegefestigkeit (MPa)	E-Modul (MPa)	Biegefestigkeit (MPa)	E-Modul (MPa)
AP-X	117 ± 17	11500 ± 2100	119 ± 26	10700 ± 1900
ST	100 ± 12	5700 ± 550	77 ± 6	4800 ± 460
A	83 ± 12	4100 ± 670	80 ± 11	4500 ± 370
B	75 ± 13	3600 ± 350	81 ± 9	4000 ± 240
C	81 ± 14	3500 ± 430	73 ± 12	3900 ± 370
D	50 ± 13	2400 ± 360	47 ± 12	3400 ± 1100
E	89 ± 6	5000 ± 330	65 ± 20	5000 ± 430
F	87 ± 11	5000 ± 1300	67 ± 12	5000 ± 540

Tab. 8 Mittelwerte und Standardabweichungen von Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul

Die Abbildung 13 veranschaulicht die Mittelwerte für die Biegefestigkeit und die Abbildung 14 die Mittelwerte für den E-Modul mit den entsprechenden Standardabweichungen.

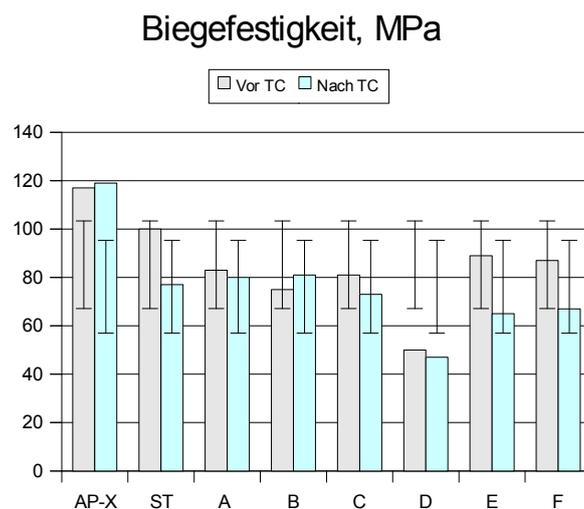


Abb. 13 Mittelwerte und Standardabweichungen der Biegefestigkeit vor und nach Temperaturlastwechsel

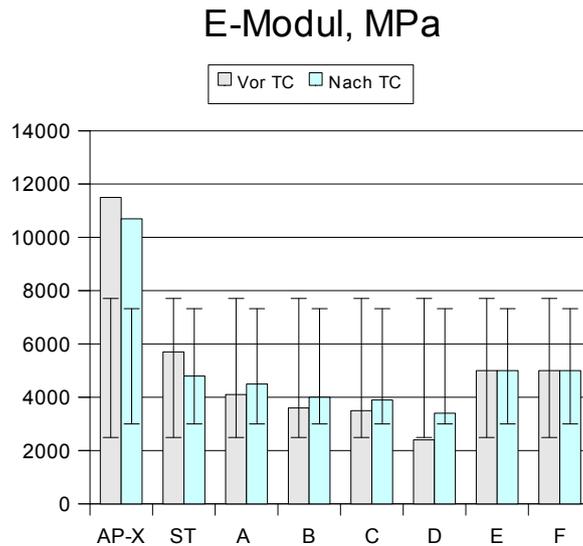


Abb. 14 Mittelwerte und Standardabweichungen des E-Moduls vor und nach Temperaturlastwechsel

Alle Materialien außer B und D überschritten vor Temperaturlastwechsel die Mindestbiegefestigkeit von 80 MPa nach EN ISO 4049. Somit gehören Komposite AP-X, A, C, E und F zum Typ 1, Klasse 2, Gruppe 1. Die Kompositmaterialien B und D erreichten die Mindestbiegefestigkeit von 50 MPa und gehören nach EN ISO 4049 zu den übrigen Füllungs- und restaurativen Kunststoffen vom Typ 2, Klasse 2, Gruppe 1.

Die Signifikanzwerte von Biegefestigkeit und E-Modul der untersuchten Materialien vor dem Temperaturlastwechsel sind in der Tabelle 9 und nach dem Temperaturlastwechsel in der Tabelle 10 zusammengefasst.

Biegefestigkeit								
Material	AP-X	ST	A	B	C	D	E	F
AP-X		0,392	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
ST	0,000		0,635	0,059	0,385	0,000	0,980	0,904
A	0,000	0,049		0,999	1,000	0,000	1,000	1,000
B	0,000	0,001	0,999		1,000	0,046	0,872	0,969
C	0,000	0,000	0,997	1,000		0,002	0,998	1,000
D	0,000	0,000	0,037	0,522	0,594		0,000	0,000
E	0,000	0,980	0,839	0,156	0,121	0,000		1,000
F	0,000	1,000	0,356	0,018	0,012	0,000	1,000	
Elastizitätsmodul								

Tab. 9 Signifikanzwerte der Ergebnisse der Biegefestigkeit und des E-Moduls nach 24-stündiger Wasserlagerung bei 37°C ($p < 0,05$)

Biegefestigkeit								
Material	AP-X	ST	A	B	C	D	E	F
AP-X		0,000						
ST	0,000		1,000	1,000	1,000	0,084	0,994	0,999
A	0,000	0,000		1,000	1,000	0,020	0,934	0,981
B	0,000	0,000	0,994		1,000	0,018	0,925	0,977
C	0,000	0,000	0,312	0,982		0,018	0,925	0,977
D	0,000	0,000	0,002	0,141	0,936		0,836	0,687
E	0,000	0,000	0,987	0,348	0,003	0,000		1,000
F	0,000	0,000	0,980	0,303	0,002	0,000	1,000	
Elastizitätsmodul								

Tab. 10 Signifikanzwerte der Ergebnisse der Biegefestigkeit und des E-Moduls nach 4-wöchiger Wasserlagerung bei 37°C und anschließenden 5000 Thermolastzyklen ($p < 0,05$)

Sowohl vor als auch nach dem Temperaturlastwechsel unterschied sich das Komposit AP-X signifikant von allen experimentellen Kompositen A-F und zeigte den höchsten Wert für die Biegefestigkeit. Das Kompositmaterial D unterschied sich signifikant von AP-X, Standardkomposit ST und Kompositen A, E und F und zeigte vor dem Temperaturlastwechsel den geringsten Biegefestigkeitswert. Das Standardkomposit ST unterschied sich nach dem Temperaturlastwechsel signifikant nur von dem Komposit AP-X. Den niedrigsten Wert für die Biegefestigkeit nach dem Temperaturlastwechsel zeigte, wie auch vor dem Temperaturlastwechsel, das Kompositmaterial D und unterschied

sich signifikant von den Kompositen AP-X, ST und A.

Bei der Messung des E-Moduls zeigte das Komposit AP-X sowohl vor als auch nach dem Temperaturlastwechsel die signifikant höchsten Werte im Vergleich zu allen anderen Materialien. Vor dem Temperaturlastwechsel unterschied sich das Komposit D signifikant von allen untersuchten Materialien und zeigte im Vergleich zu diesen den niedrigsten Wert.

Die Tabelle 11 veranschaulicht die Signifikanzwerte der untersuchten Materialien für die Biegefestigkeit und den E-Modul im direkten Vergleich vor und nach dem Temperaturlastwechsel (TC).

24 h	TC	Biegefestigkeit	E-Modul
AP-X	AP-X	0,534	0,009
ST	ST	0,000	0,070
A	A	0,642	0,279
B	B	0,366	0,247
C	C	0,177	0,328
D	D	0,592	0,019
E	E	0,000	0,975
F	F	0,000	0,862

Tab. 11 Signifikanzwerte der Ergebnisse der Biegefestigkeits- und der E-Modulwerte vor und nach dem Temperaturlastwechsel

Die Messergebnisse der getesteten Materialien im Vergleich vor und nach dem Temperaturlastwechsel zeigten, dass die Werte für die Biegefestigkeit der Kompositmaterialien AP-X, A, B, C und D sich untereinander nicht signifikant unterschieden. Bei den Kompositmaterialien ST, E und F war eine signifikante Abnahme der Biegefestigkeitswerte nach dem Temperaturlastwechsel zu beobachten.

Die Werte für den E-Modul der Kompositmaterialien AP-X und D unterschieden sich signifikant. Im Vergleich vor und nach dem Temperaturlastwechsel war bei dem Kompositmaterial AP-X nach dem Temperaturlastwechsel eine signifikante Abnahme und bei dem Komposit D eine signifikante Steigerung der E-Modul Werte zu beobachten. Die E-Modul Werte der Materialien ST, A, B, C, E, F waren untereinander nicht signifikant unterschiedlich.

5.2 Wasseraufnahme und Löslichkeit

In der Tabelle 12 sind die Werte für die Wasseraufnahme und Löslichkeit dargestellt.

Komposit	Wasseraufnahme, in $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	Löslichkeit, in $\mu\text{g}/\text{mm}^3$
AP-X	$19,0 \pm 1,3$	$3,0 \pm 0,6$
ST	$29,9 \pm 0,8$	$4,0 \pm 3,6$
A	$29,0 \pm 0,5$	$3,1 \pm 1,3$
B	$28,7 \pm 0,8$	$2,6 \pm 0,5$
C	$28,9 \pm 1,2$	$2,6 \pm 0,5$
D	$26,9 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,4$
E	$25,9 \pm 1,1$	$2,9 \pm 0,3$
F	$32,0 \pm 0,9$	$3,0 \pm 0,3$

Tab. 12 Mittelwerte und Standardabweichungen von Wasseraufnahme und Löslichkeit

Nach EN ISO 4049 sollte die Wasseraufnahme unter $40 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ sein. Alle getesteten Kompositmaterialien entsprachen dieser Anforderung.

Die Mittelwerte und Standardabweichungen für die Wasseraufnahme sind in der Abbildung 15 auch nochmals graphisch dargestellt.

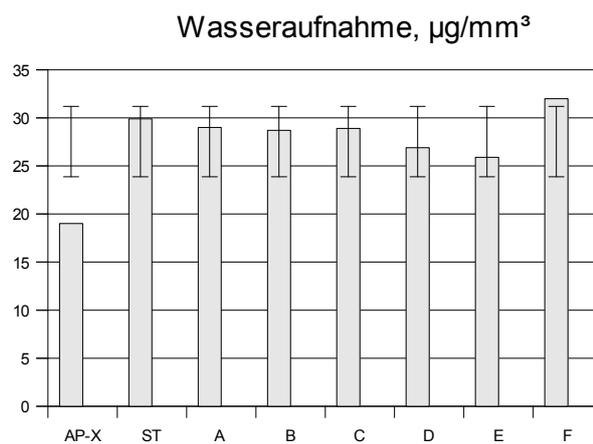


Abb. 15 Mittelwerte und Standardabweichungen der Wasseraufnahme

Die Werte für die Löslichkeit lagen im Normbereich. Nach der EN ISO 4049 sollte die Löslichkeit die Grenze von $7,5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ nicht überschreiten. Somit entsprachen alle Kompositmaterialien den Anforderungen an die Löslichkeit. Bei der Löslichkeit konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den untersuchten Materialien festgestellt werden. Die Mittelwerte und Standardabweichung für die Löslichkeit sind auch nochmals in der Abbildung 16 dargestellt.

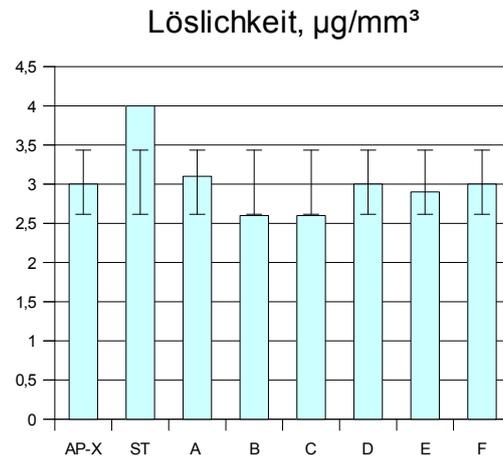


Abb. 16 Mittelwerte und Standardabweichungen der Löslichkeit

In der Tabelle 13 sind die Signifikanzberechnungen von Wasseraufnahme und Löslichkeit der untersuchten Materialien zusammengefasst.

Wasseraufnahme gemäß EN ISO 4049								
Material	AP-X	ST	A	B	C	D	E	F
AP-X		0,000						
ST	0,999		0,964	0,787	0,925	0,000	0,000	0,032
A	1,000	1,000		1,000	1,000	0,040	0,000	0,000
B	0,998	0,899	0,981		1,000	0,163	0,000	0,000
C	1,000	0,945	0,993	1,000		0,068	0,000	0,000
D	1,000	1,000	1,000	0,998	1,000		0,906	0,000
E	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000		0,000
F	1,000	1,000	1,000	0,999	1,000	1,000	1,000	
Löslichkeit gemäß EN ISO 4049								

Tab. 13 Signifikanzberechnungen von Wasseraufnahme und Löslichkeit

Das Kompositmaterial AP-X unterschied sich signifikant von dem Standardkomposit ST und den experimentellen Kompositmaterialien A-F und zeigte im Vergleich zu diesen die geringste Wasseraufnahme. Die signifikant höchste Wasseraufnahmewerte im Vergleich zu ST zeigte das Material F. Die Kompositmaterialien D und E zeigten signifikant geringere Werte als das Standardkomposit ST. Kein signifikanter Unterschied konnte zwischen dem Standardkomposit ST und den Kompositmaterialien AP-X, A, B und C festgestellt werden. Bei der Löslichkeit wurden keine signifikanten Unterschiede beobachtet.

5.3 Polymerisationschrumpfung

Bei der Polymerisationsschrumpfung unterschieden sich alle getesteten Monomere bzw. Oligomere signifikant. Die Tabelle 14 gibt einen Überblick über die Molmassen und Polymerisationsschrumpfungen (ΔV) der untersuchten Monomere und Oligomere.

Monomer	Funktionalitätsgruppen	Molmasse, in g mol^{-1}	ΔV , in Vol.-%
UDMA	2	471	$-7,6 \pm 0,2$
Bis-GMA	2	513	$-6,3 \pm 0,4$
TTEGDMA	2	330	$-12,7 \pm 0,4$
4215	2	≈ 1500	$-4,1 \pm 0,5$
CN965	2	≈ 2700	$-5,7 \pm 0,3$
CN104	3	≈ 900	$-7,70 \pm 0,10$
CN435	3	≈ 956	$-6,9 \pm 0,3$
M4004	4	560	$-11,2 \pm 0,5$
CN925	4	≈ 2500	$-8,90 \pm 0,11$

Tab. 14 Molmassen und die Polymerisationsschrumpfung (ΔV) der untersuchten Monomere (\approx zeigt die durchschnittliche Molmasse)

Das Oligomer 4215 zeigte die niedrigsten und das TTEGDMA die höchsten Schrumpfungswerte.

Die Werte für die Polymerisationsschrumpfung der Kompositmaterialien sind in der Tabelle 15 und nochmals in der Abbildung 17 graphisch dargestellt.

Komposit	Polymerisations- schrumpfung, in %
AP-X	2,2 ± 0,3
ST	5,8 ± 0,5
A	6,0 ± 1,5
B	5,2 ± 1,3
C	4,9 ± 0,7
D	4,0 ± 0,4
E	4,6 ± 1,1
F	4,2 ± 0,6

Tab. 15 Mittelwerte und Standardabweichungen von Polymerisationsschrumpfung

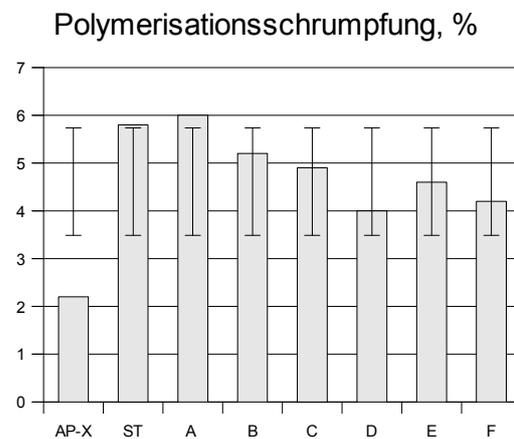


Abb. 17 Mittelwerte und Standardabweichungen von Polymerisationsschrumpfung

Die Signifikanzwerte der Ergebnisse der Polymerisationsschrumpfung der untersuchten Materialien sind in der Tabelle 16 dargestellt.

Polymerisationsschrumpfung der Testmaterialien							
Material	ST	A	B	C	D	E	F
AP-X	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
ST		1,000	0,913	0,776	0,008	0,382	0,028
A	0,000		0,665	0,457	0,001	0,144	0,006
B	0,908	0,000		1,000	0,714	1,000	0,905
C	0,000	0,000	0,189		0,873	1,000	0,975
D	0,001	0,000	0,206	1,000		0,991	1,000
E	0,233	0,000	0,995	0,872	0,888		1,000
F	0,000	0,000	0,000	0,356	0,333	0,001	
Polymerisationsschrumpfung der Monomermischungen							

Tab. 16 Signifikanzberechnungen der Polymerisationsschrumpfung

Das Komposit AP-X unterschied sich signifikant von Standardkomposit ST und experimentellen Kompositen A-F und zeigte im Vergleich zu denen den geringsten Schrumpfungswert. Das Kompositmaterial A unterschied sich signifikant von Kompositmaterialien ST, D und F und zeigte im Vergleich zu denen die höchsten Schrumpfungswerte. Das Standardkomposit ST zeigte die signifikant größere Schrumpfung als Komposite D und F.

6 Diskussion

6.1 Diskussion der Materialien und Methoden

6.1.1 Testmaterialien

Die Matrix beeinflusst die mechanischen Eigenschaften der Komposite (ATAI et al. 2004), sowie solche Eigenschaften wie Wasseraufnahme, Löslichkeit (JANDA et al. 2007; SIDERIDOU et al. 2004) oder die Polymerisationsschrumpfung (RÜTTERMANN et al. 2007; ELLAKWA, GHO und LEE 2007). Die Wasseraufnahme und Löslichkeit beeinflussen solche Eigenschaften wie die Festigkeit (MORTIER 2004), die Farbstabilität (SHINTANI et al. 1985), die hygroskopische Expansion (RÜTTERMANN et al. 2007) und die Biokompatibilität (HOFMANN et al. 2002). Trotz mehrerer Versuche geringere Polymerisationsschrumpfungen zu erreichen (MOSZNER et al. 2008; PEREIRA et al. 2005; ATAI et al. 2007), ist dies nicht gelungen, so dass sie nach wie vor ein Problem darstellt.

Bis-GMA verfügt über eine hohe Viskosität von ca. 850 Pa·s, so dass der Zusatz von niedrigviskosen Verdünnungsmonomeren, wie TEGDMA, zum Herabsetzen der Viskosität notwendig wird. Das verursacht aber eine klinisch unerwünschte Zunahme der Volumenschrumpfung bei der Polymerisation (GONCALVES et al. 2009; ILIE, KUNZELMANN und HICKEL 2005). So wurde beispielsweise versucht, TEGDMA durch andere niedrigvisköse Monomere (PEREIRA, NUNES und KALACHANDRA 2002) oder Bis-GMA (MOSZNER et al. 2008) und/oder UDMA (ATAI et al. 2007; CARIOSCIA et al. 2005) zu ersetzen. Allerdings konnten keine Anhalte dafür in der Literatur gefunden werden, dass diese Ansätze erfolgreich in kommerziellen Materialien verwirklicht werden konnten. Ein Grund dafür könnte u. U. die sehr aufwendige und kostspielige Herstellung der neuen Monomere sein. Es ist gegenwärtig allerdings eine Reihe von kommerziellen Monomeren bzw. Oligomeren verfügbar, die noch nicht in der wissenschaftlichen Literatur zum Einsatz in Dentalkunststoffen beschrieben wurden. Daher stellt sich die Frage, ob einige dieser Monomere bzw. Oligomere für den Einsatz in Füllungskunststoffen geeignet wären und ob durch ihren Einsatz sogar die Materialqualitäten verbessert werden könnten. Dabei spielen die niedrigeren Kosten auch eine wichtige Rolle.

Um die Auswirkung der Matrix auf die physikalischen Eigenschaften der Komposite untersuchen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit bei den experimentellen Kompositen A-F der gleiche Füllstoffgehalt wie bei dem Standardkomposit ST verwendet. Als Monomere wurden für die Matrix von ST die üblicherweise in Füllungskompositen verwendeten konventionellen Monomere UDMA, Bis-GMA und TEGDMA eingesetzt (PEUTZFELDT 1997; ASMUSSEN und PEUTZFELDT 1998). Die Matrix von ST wurde nun systematisch modifiziert, wobei Bis-GMA, UDMA und TEGDMA durch die ausgewählten alternativen handelsüblichen Monomere, die jedoch bislang noch keine Anwendung im Dentalbereich gefunden haben, ersetzt wurden. Diese alternativen Monomere wurden anhand ihrer Eigenschaften ausgesucht. Die Angaben zur Molmasse, Dichte, Festigkeit, Funktionalität, Elastizität oder Zähigkeit wurden den Herstellerunterlagen entnommen. Die Viskositäten und die Polymerisationsschrumpfungen wurden im Rahmen dieser Arbeit bestimmt.

TEGDMA wurde in den experimentellen Materialien durch TTEGDMA ersetzt. TTEGDMA unterscheidet sich vom TEGDMA durch die höhere Molmasse, wobei jedoch die Viskosität identisch ist. Aufgrund der höheren Molmasse wurde davon ausgegangen, dass auch die Polymerisationsschrumpfung der experimentellen Materialien geringer sein sollte. Allerdings haben Untersuchungen gezeigt, dass die Kombination von TTEGDMA / Bis-GMA eine etwas höhere Wasseraufnahme hat als die von TEGDMA / Bis-GMA. Ein signifikanter Unterschied bei der Löslichkeit und den mechanischen Eigenschaften wurde aber nicht beobachtet (VERANES et al. 2006; INDRANI et al. 1995).

Bis-GMA, das in der Regel für einen hohen E-Modul verantwortlich ist (ASMUSSEN und PEUTZFELDT 1998) wurde von 8,7 Gew.-% bei experimentellen Kompositen E und F bis auf 0 Gew.-% bei Komposit B, C und D reduziert. Bei Komposit A wurde Bis-GMA zum Teil und bei Komposit B komplett durch das Oligomer 4215 ersetzt. Das Oligomer 4215 ist nach Herstellerangaben elastisch und hat eine lineare Struktur ohne Benzolringe. Seine Elastizität führt zu einem geringeren E-Modul. Da aber dieses Oligomer nach Herstellerangaben über eine hohe Molmasse verfügt, wurde erwartet, dass seine Anwendung zu einer niedrigeren Schrumpfung führen sollte. Die für das Oligomer 4215 im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Polymerisationsschrumpfung war mit 4,1 Vol.-% tatsächlich auch die geringste unter allen getesteten Monomeren.

Das Oligomer CN965 verfügt laut Herstellerangaben über eine hohe Molmasse und eine hohe Elastizität, wobei seine Viskosität jedoch niedriger als die von Bis-GMA, aber höher als die von UDMA ist. Bei Material C sollte untersucht werden, welchen Einfluss der komplette Ersatz von Bis-GMA

und TTEGDMA durch das Oligomer CN965 hat und ob es evtl. als Verdünnungsmonomer dienen könnte. Da die gemessene Schrumpfung bei 5,7 Vol.-% lag, wurde für die Materialien C und D eine niedrigere Schrumpfung erhofft.

In Material D wurden sämtliche konventionellen Monomere (UDMA, Bis-GMA, TTEGDMA) durch die alternativen Oligomere CN965, CN925, CN104 und M4004 ersetzt. Die Auswahl wurde so getroffen, dass eine genügend niedrige Viskosität erzielt wurde, um den gleichen Füllstoffgehalt wie bei ST zu erreichen.

Das Monomer M4004 ist tetrafunktionell, was eine stärkere Vernetzung und damit einhergehend eine Verstärkung der Matrix bedingen sollte. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob M4004 aufgrund seiner niedrigen Viskosität als Verdünnungsmonomer anstatt von TTEGDMA dienen könnte.

Zwischen der Wasseraufnahme und der hygroscopischen Expansion besteht bekanntlich eine Korrelation (RÜTTERMANN et al. 2007; MOMOI und MC CABE 1994; HIRASAWA et al. 1983). Durch die hygroscopische Volumenzunahme kann die Polymerisationsschrumpfung zum Teil kompensiert werden (FEILZER, DE GEE und DAVIDSON 1990; KOIKE et al. 1990). Das Oligomer CN435 ist sehr hydrophil und elastisch und besitzt niedrigere Viskosität und Schrumpfung als UDMA. Durch seinen Einsatz sollte untersucht werden, ob dieser tatsächlich zu einer deutlich erhöhten Wasseraufnahme führt, ohne dass die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

Das Komposit Clearfil AP-X ist ein bewährtes Handelsprodukt. Es wurde verwendet um zu zeigen, dass die gewählte Zusammensetzung des experimentellen Standardkomposites geeignet ist, um für zahnärztliche Zwecke realistische Werkstoffdaten zu erreichen. Dadurch erhalten natürlich auch die Werkstoffdaten der experimentellen Materialien, deren Matrix modifiziert wurde, höhere Relevanz.

6.1.2 Methoden

Die Werkstoffeigenschaften der untersuchten Materialien waren Biegefestigkeit, E-Modul, Wasseraufnahme, Löslichkeit und Polymerisationsschrumpfung. Sie wurden sowohl gemäß als auch abweichend von der EN ISO 4049 untersucht. Durch die in der EN ISO 4049 festgelegten Prüfverfahren und Normwerte für zahnärztliche Füllungskunststoffe wird ein standardisiertes Durchführen der Untersuchungen ermöglicht und eine Möglichkeit zum Vergleich mit anderen Untersuchern welt-

weit gegeben. Andererseits sind die Verfahren nach EN ISO 4049 nicht immer unbedingt klinisch relevant. So werden beispielsweise die Prüfkörper bei dem Polymerisationsmuster nach der EN ISO 4049 an mehreren Stellen überlappend und beidseits bestrahlt, was unter den oralen Bedienungsmethoden nicht möglich wäre. Biegefestigkeit, Wasseraufnahme und Löslichkeit wurden gemäß EN ISO 4049 ermittelt. Da diese Norm jedoch keine Angaben für die Untersuchung des E-Moduls und der Polymerisationsschrumpfung macht, wurden diese abweichend von der Norm nach literaturbekannten Verfahren bestimmt (RÜTTERMANN et al. 2007; JANDA et al. 2006; YAP und WEE 2002; UHL et al. 2005).

Bei der Polymerisationsschrumpfung ist vor allem auf die Vollständigkeit der Polymerisation zu achten. Eine nicht vollständige Polymerisation kann die mechanischen Eigenschaften der Komposite negativ beeinflussen. Dadurch können zum Beispiel eine erhöhte Wasseraufnahme und Löslichkeit verursacht werden (SCHMALZ 2005; VIOHL und EICKHOFF 1979; PEARSON und LONGMAN 1989). Außerdem können E-Modul und Biegefestigkeit negativ beeinflusst werden. Eine nicht vollständige Polymerisation kann durch eine nicht genügende Intensität der Lichtquelle (PEUTZFELDT und ASMUSSEN 1995) oder zu kurze Bestrahlungszeiten und die Schichtdicken über 2 mm entstehen (HELLWIG, KLIMEK und ASCHENBACH 1991).

Bei dieser Arbeit wurde die Leistungsstärke bzw. die Intensität der verwendeten Lichtquelle regelmäßig überprüft und es konnte dabei kein Leistungsabfall festgestellt werden. Die empfohlene Zeit von 40 Sekunden für die Aushärtung der Prüfkörper mittels einer Halogenlampe (JANDA 2007; MARXKORS und MEINERS 2001; HELLWIG, KLIMEK und ASCHENBACH 1991) wurde eingehalten. Die Vollständigkeit der Polymerisation wurde allerdings nicht gesondert geprüft und es wurde aufgrund der Art und der Dauer der Bestrahlung davon ausgegangen, dass diese vollständig war.

Alle Prüfkörper wurden gründlich bei der Herstellung überprüft. Wurden Blasen, Risse oder Randdefekte erkannt, so wurden diese Proben verworfen. Trotz der sorgfältigen Arbeitsweise bei der Probenherstellung könnten unter Umständen von außen nicht erkennbare Luftblasen oder Mikroporositäten im Inneren der Prüfkörper entstanden sein, die zur vorzeitigen Fraktur und damit zu nicht exakten Ergebnissen geführt haben könnten. Im Rahmen der statistischen Analyse wurden diese Fehlermöglichkeiten jedoch berücksichtigt.

Biegefestigkeit und E-Modul

Um mögliche Alterungsvorgänge simulieren zu können, wurde ebenfalls ein Temperaturlastwechselfersuch zwischen +5 und +55°C durchgeführt. Die Literatur berichtet, dass Biegefestigkeit und E-Modul der Hybridkompositen durch den Temperaturlastwechsel nicht beeinflusst werden. Lediglich einige sogenannte stopfbare Komposite und Ormocere zeigten niedrigere Werte im Vergleich nach dem Temperaturlastwechsel (JANDA et al. 2006).

Um die Wassersättigung der getesteten Materialien sicher zu stellen, wurde vor dem Temperaturlastwechselfersuch eine vierwöchige Wasserlagerung bei 37°C durchgeführt. Hierbei können Quell- und Löseprozesse (WENDT, MC INNES und DICKINSON 1992; FERRACANE 1999) eine Materialschwächung bewirken. Auch kann das aufgenommene Wasser eine weichmacherähnliche Wirkung entfalten (BASTIOLI, ROMANO und MIGLIARESI 1990; ITO et al. 2005). Der künstliche Temperaturlastwechsel ist mit der Thermowechselbelastung im Mund vergleichbar und wird als realistische und kritische Beurteilungsmethode im Gegensatz zur alleinigen Wasserlagerung anerkannt (ROULET 1987).

Insbesondere für Restaurationen im Seitenzahnbereich spielt die Verwindungsfestigkeit, also der Elastizitätsmodul eine große Rolle. Nur Füllungsmaterialien mit genügend hohem E-Modul gewährleisten bei einwirkenden Kaukräften eine gute Randständigkeit. So wird beispielsweise von Leinfelder et al. ein Mindestwert des E-Moduls von 10.000 MPa für Seitenzahnkompositmaterialien empfohlen (LEINFELDER, BAYNE und SWIFT 1999).

Wasseraufnahme und Löslichkeit

Die Wasseraufnahme und Löslichkeit sind weitere wichtige Materialeigenschaften, die vor einem klinischen Einsatz getestet werden müssen (JANDA et al. 2007; MORTIER et al. 2004). Um eine Sättigung zu erreichen, brauchen Kunststoffe laut Craig 7 Tage (CRAIG 1997), laut Pearson 14 Tage (PEARSON 1979) und laut Pospiech 150 Tage (POSPIECH 1999). Der Sättigungsgrad ist dann erreicht, wenn das Bestreben der Wassermoleküle in das Polymernetzwerk einzudringen genauso groß ist, wie das des aufgenommenen Wassers das Material wieder zu verlassen. Dabei geht es um einen diffusionsvermittelten Prozess. Bei der vorliegenden Arbeit wurden die Prüfkörper, wie auch bei sämtlichen Untersuchern, für 7 Tage in Wasser gelagert (JANDA et al. 2007; BERGER et al. 2009; KULLMANN 1990) um einen besseren Vergleich zu ermöglichen. Diesen Zeitraum defi-

niert die EN ISO 4049 als ausreichend, um die Wasseraufnahme für Komposite zu bestimmen. Ebenfalls wurde dieser Zeitraum durch Untersuchungen von Sideridou (SIDERIDOU et al. 2004) als ausreichend eingestuft, um Wasser bis zu einem bestimmten Sättigungsgrad aufzunehmen.

Die Ergebnisse der Wasseraufnahme sind nur vor dem Hintergrund einer in-vitro-Untersuchung zu betrachten. Denn die Wasseraufnahme im Speichel erfolgt schneller und stärker als in destilliertem Wasser (MUSANJE und DARVELL 2003).

Polymerisationsschrumpfung

Die volumetrische Polymerisationsschrumpfung konnte nicht nach EN ISO 4049 durchgeführt werden, da diese Norm hierfür keine Methode definiert. Es gibt lineare und volumetrische Schrumpfungsmessung. Bei der linearen Messmethode wird angenommen, dass der Prüfkörper dreidimensional in allen Raumrichtungen gleich schrumpft. Die Aussagefähigkeit der Ergebnisse ist daher eingeschränkt, da von einem zweidimensionalen Messwert auf das dreidimensionale Materialverhalten geschlossen wird (SOLTESZ 1998).

Da die Bestimmung der linearen Schrumpfung nicht das wirkliche Volumenverhalten des Materials beim Polymerisationsprozess beschreibt (BAUSCH et al. 1982), wurde in der vorliegenden Arbeit die volumetrische Schrumpfung nach dem Archimedischem Prinzip gemessen (PUCKET und SMITH 1992). Dieses Prinzip gehört zu den physikalischen Methoden und verwendet die Auftriebskraft eines in Flüssigkeit getauchten Körpers. Sie ist einfach durchzuführen und benötigt keinen hohen apparativen Aufwand. Als Medium hierfür wird destilliertes Wasser verwendet und die Volumenschrumpfung kann direkt bestimmt werden kann. Die abgeschlossene Messkammer der Analysenwaage bietet störungsfreie Messbedingungen. Als Nachteile dieser Methode wären die häufig vorzunehmende Justierung der Vorrichtung der Analysenwaage und die Einstellung der sich ändernden Temperaturwerte zu benennen.

Die Messung der Volumenschrumpfung ist ebenfalls mittels Quecksilberdilatometer nach Smith (SCHMITH und SCHOONOVER 1953) möglich. Da aber Quecksilber sehr empfindlich gegen die Temperaturschwankungen reagiert (DE GEE et al. 1993), kann diese Methode schnell zu Messungenauigkeiten führen. Des Weiteren wird das Medium Quecksilber als gesundheitsbedenklich betrachtet (REES und JACOBSEN 1989).

Ebenso ist die Messung der Volumenschrumpfung mittels eines wassergefüllten Dilatometers möglich (BANDYOPHYAY 1982; GOLDMAN 1983; REES und JACOBSEN 1989). Allerdings ist die Messapparatur dabei technisch schwer zu bedienen, sehr zeitaufwendig und reagiert kritisch auf geringste Temperaturschwankungen.

6.2 Diskussion der Ergebnisse

Bis-GMA wurde bei Material A teilweise und beim Material B komplett durch das aliphatische Dimethacrylat 4215, welches über hohe Molmasse und eine sehr niedrige Schrumpfung verfügt, ersetzt (Tab. 5 und 7). Allerdings hat das Oligomer 4215 aufgrund seiner Molekülstruktur (linear, fehlende Benzolringe) eine deutlich höhere Elastizität als Bis-GMA, was sich in einem signifikant niedrigerem E-Modul von Materialien A und B gegenüber ST bemerkbar macht. Allerdings konnte die Biegefestigkeit bei nur teilweisem Ersatz in einer akzeptablen Größenordnung gehalten werden. Ein negativer Einfluss von Oligomer 4215 bezüglich der Wasseraufnahme und Löslichkeit konnte nicht beobachtet werden. Leider bestätigte sich auch nicht die Erwartung, dass aufgrund der sehr geringen Polymerisationsschrumpfung von Oligomer 4215 auch die Materialien A und B signifikant verringerte Schrumpfwerte gegenüber ST zeigen würden.

In sämtlichen Materialien wurde das Verdünnermonomer TTEGDMA durch das tetrafunktionelle Monomer 4004, das auch eine geringere Schrumpfung und deutlich höhere Molmasse besitzt, ersetzt. In Verbindung mit den anderen alternativen Monomeren konnte dadurch die Polymerisationsschrumpfung bei den Materialien B bis F gegenüber ST reduziert werden. Bekanntlich nimmt mit steigender Molmasse der Monomere die Schrumpfung bei der Polymerisation ab (JANDA 2008). Allerdings konnte auch das stärker vernetzende M4004 den Abfall des E-Moduls, der durch den Einsatz der elastischen Oligomere 4215 und CN965 entstand, nicht verhindern (Materialien A bis D). Ein Einfluss auf Wasseraufnahme und Löslichkeit wurde nicht gefunden.

Das Material D, welches keines der konventionellen Monomere, wie Bis-GMA, UDMA oder TTEGDMA enthielt, zeigte, wenn auch nicht signifikant, den niedrigsten Wert der Polymerisationsschrumpfung aller experimentellen Materialien sowie auch gegenüber ST. Diese ist durch die Verwendung von Monomeren bzw. Oligomeren M4004, CN965, CN925 und CN104 zu erklären, die hohe Molmassen und geringe Schrumpfwerte besitzen. Leider sind aber Biegefestigkeit und E-Modul so schlecht, dass diese Kombination nicht interessant für die praktische Anwendung als Füllungskomposit ist. Wasseraufnahme und Löslichkeit unterschieden sich jedoch nicht von ST.

Die signifikant niedrigste Wasseraufnahme bei den experimentellen Materialien im Vergleich zu ST zeigte das Material E, gefolgt vom Material D. Bei beiden Kompositen wurde das hochmolekulare Oligomer CN925 verwendet, bei Komposit D auch CN104. Monomere CN925 und CN104 sind beide trifunktionell, was zu einem höheren Umsetzungsgrad und zur Ausbildung dichter Polymernetzwerke führen sollte. Das könnte die Ursache für die niedrigere Wasseraufnahme sein. Darüber hinaus enthalten diese Materialien auch kein UDMA, was aufgrund der Urethanstruktur sehr gut Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann und daher eine erhöhte Wasseraufnahme hat (SIDERIDOU, TSERKI und PAPANASTASIOU 2003). Biegefestigkeit und E-Modul von Material E sind ebenfalls gut und unterscheiden sich nicht signifikant von ST. Auch nach Temperaturlastwechsel war kein signifikanter Unterschied zu ST zu beobachten. Auch hat E gegenüber ST, wenn auch nicht signifikant, eine deutlich reduzierte Schrumpfung, so dass diese Matrixzusammenstellung durchaus interessant für die praktische Anwendung sein könnte.

Das Oligomer CN965 wurde bei Material C als Alternative zu Oligomer 4215 eingesetzt, da es eine deutlich niedrigere Viskosität bei einer nur geringer höheren Polymerisationsschrumpfung hat. Durch die niedrigere Viskosität von CN965 könnten die größeren Mengen an Verdünnungsmonomer vermieden werden. Obwohl die Polymerisationsschrumpfung gegenüber ST signifikant niedriger war, verringerte sich leider aber der E-Modul gegenüber ST unakzeptabel, so dass dieser Ersatz nicht sinnvoll erscheint. Bei der Biegefestigkeit wurden bei C im Vergleich zu ST sowohl vor als auch nach dem Temperaturlastwechsel niedrigere Werte gemessen.

Beim Material F wurde UDMA teilweise durch das Oligomer CN435 und TTEGDMA komplett durch das M4004 ersetzt, was zu interessanten Ergebnissen führte. Das Oligomer CN435, das sehr hydrophil ist, verfügt über höhere Molmasse, niedrigere Viskosität und niedrigere Polymerisationsschrumpfung als UDMA (Tab. 7 und 14). Bei Material F wurde niedrigere Schrumpfung als bei ST gemessen, was im Zusammenhang mit dem Ausschluß von TTEGDMA und der hohen Molmasse von eingesetzten Monomeren steht. Des Weiteren zeigte das Material F den höchsten Wert für die Wasseraufnahme unter allen getesteten Kompositen, bei der Löslichkeit konnte allerdings kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Somit könnte gesagt werden, dass das hydrophile CN435 keine Auswirkung auf die Löslichkeit zu haben scheint und dass die Löslichkeit nicht von der Art der organischen Matrix abhängt. Die Biegefestigkeits- und E-Modul-Werte waren vor dem Temperaturlastwechsel mit den anderen Materialien vergleichbar, die Biegefestigkeit sank aber signifikant nach dem Temperaturlastwechsel, was eine Materialschwächung bedeutet. Dies könnte auf die hohe Wasseraufnahme zurückzuführen sein. Es ist aus der Literatur bekannt (BASTIOLI,

ROMANO und MIGLIARESI 1990; ITO et al. 2005), dass Wasser ähnlich wie ein Weichmacher wirken kann.

Einschränkungen

Bei der Auswertung der Ergebnisse für Biegefestigkeit, E-Modul, Wasseraufnahme, Löslichkeit und Polymerisationsschrumpfung sollte beachtet werden, dass die Konversionsrate, die einen großen Einfluss auf die Polymerisationsschrumpfung hat, in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurde. Dennoch kann durch die sorgfältige Überprüfung der Leistungsstärke und die beidseitige Aushärtung der Prüfkörper davon ausgegangen werden, dass die maximal mögliche Umsetzung und dementsprechend die Polymerisationsschrumpfung erreicht wurden. Des Weiteren sind die Zusammensetzungen der Oligomere 4215, CN104, CN435, CN925 und CN965 nicht bekannt, was sicher zu Einschränkungen bei der Ergebnisinterpretation führt. Die genaue Kenntnis der Molekülstrukturen wäre sicher für das bessere Verständnis der untersuchten Eigenschaften wichtig.

6.3 Schlussfolgerungen

6.3.1 Werkstoffwissenschaftliche Schlussfolgerungen

Die experimentellen Materialien stellen sicher keine optimierten, für den klinischen Einsatz geeigneten Produkte dar. Dies war auch nicht beabsichtigt. Vielmehr wurde nach geeigneten oder sogar besseren Alternativen für die bisher eingesetzten herkömmlichen Monomere gesucht. Unter diesem Aspekt bieten die hier untersuchten experimentellen Produkte sehr interessante und viel versprechende Ergebnisse. Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit kann gesagt werden, dass sich die Oligomere 4215, CN925 und M4004 für die Substitution von TTEGDMA und UDMA oder Bis-GMA eignen. Ein kompletter Ersatz von sowohl Bis-GMA als auch UDMA ist hingegen fehlgeschlagen.

6.3.2 Klinische Schlussfolgerungen

Die experimentellen Composite sind für den klinischen Einsatz ganz sicher nicht geeignet. Es müssen hierfür weitere umfangreiche Optimierungsarbeiten durchgeführt werden. Erst wenn optimale werkstoffkundliche Daten vorliegen, können weitere Eigenschaften wie beispielsweise Plaqueanlagerungstendenzen oder Farbstabilität gegenüber unterschiedlichen Medien (Alkohol, Kaffee, Tee oder Fluoridierungsmittel) untersucht werden. Weiterhin sollten Untersuchungen bezüglich der Bio-

kompatibilität, der Art und der Menge der freigesetzten Substanzen der experimentellen Materialien durchgeführt werden. Klinische Untersuchungen können erst dann durchgeführt werden, wenn alle diese Ergebnisse vorliegen. Denn erst Untersuchungen unter den klinischen Bedingungen entscheiden über die Zukunft der neuen Materialien.

7 Zusammenfassung

Kompositmaterialien werden seit Jahrzehnten routinemäßig in der Zahnheilkunde eingesetzt. Trotz der guten und den Anforderungen entsprechenden Werkstoffeigenschaften werden in der Zukunft durch die permanente Entwicklung auch weitere Verbesserungen bezüglich der verringerten Polymerisationsschrumpfung, der Verschleißfestigkeit, der Frakturfestigkeit und der Entwicklung der neuen Matrixharze erwartet.

Ziel dieser Arbeit war es, die Werkstoffeigenschaften, wie Biegefestigkeit, E-Modul, Wasseraufnahme, Löslichkeit und Polymerisationsschrumpfung von sechs experimentellen Kompositen (A-F) mit den neuen Matrixharzen zu untersuchen und sie mit denen eines experimentellen Standardkomposites (ST) unter Verwendung des gleichen Füllstoffgehalts sowie mit den Eigenschaften eines handelsüblichen Hybridkomposites (Clearfil AP-X) zu vergleichen. Da die Matrix die Werkstoffeigenschaften der Komposite beeinflusst, wurde durch den Ersatz der üblichen Komposit-Matrixharze, wie Bis-GMA, UDMA und TTEGDMA, durch alternative handelsübliche Monomere, die aber noch keine Verwendung in der Zahnmedizin gefunden haben, die Auswirkung auf diese Eigenschaften untersucht. Zu den experimentellen Matrizen gehörten folgende Oligomere/Monomere: 4215, CN965, CN925, CN104 und CN435 und M4004. Sie wurden anhand ihrer Eigenschaften, wie Molmasse, Funktionalität, Viskosität und Polymerisationsschrumpfung ausgesucht. Es wurde untersucht, ob diese Monomere für den Einsatz in den Füllungskunststoffen geeignet wären und ob die Materialeigenschaften durch die neuen Matrixharze sogar verbessert werden könnten.

Von jedem untersuchten Komposit wurden für jede Messreihe jeweils 10 Prüfkörper hergestellt, insgesamt betrug die Anzahl 350. Die Untersuchungen wurden mit der Ausnahme von der Polymerisationsschrumpfung und des E-Moduls, die nach literaturbekannten Verfahren bestimmt wurden, gemäß der EN ISO 4049 durchgeführt.

Anhand der Ergebnisse könnte gesagt werden, dass der komplette Ersatz von Bis-GMA oder UDMA bei dieser Arbeit fehlgeschlagen ist. Die Oligomere 4215, CN925 und M4004 haben sich als geeignet für der Substitution von TTEGDMA und UDMA oder Bis-GMA erwiesen. Allerdings müssten noch weitere Optimierungen der Materialien und zusätzliche Untersuchungen durchgeführt werden.

8 Literaturverzeichnis

1. ADA-Statement on posterior resin-based composites.
J Am Dent Assoc 129, 1627-1628 (1998)
2. Albers H.K., Hannig M.:
Indikation und Verarbeitung von Kunststoffmaterialien im Seitenzahnbereich.
in: Neue Füllungsmaterialien, Indikation und Verarbeitung.
Carl Hanser Verlag München Wien 1990
3. Albert P., Dermann K., Rentsch H.:
Amalgam und die Alternativen.
Chemie in unserer Zeit 34(5), 300-305 (2000)
4. Asmussen E., Peutzfeldt A.:
Influence of UEDMA, Bis GMA and TEGDMA on selected mechanical properties of
experimental resin composites.
Dent Mater 14, 51-56 (1998)
5. Atai M., Ahmadi M., Babanzadeh S., Watts D.C.:
Synthesis, characterization, shrinkage and curing kinetics of a new low-shrinkage urethane
dimethacrylate monomer for dental applications.
Dent Mater 23, 1030-1041 (2007)
6. Atai M., Nekoomanesh M., Hashemi S.A., Amani S.:
Physical and mechanical properties of an experimental dental composite based on a new
monomer.
Dent Mater 20, 663-668 (2004)
7. Attar N., Tam L.E., McComb D.:
Flow, Strength, Stiffness and Radiopacity of Flowable Resin Composites.
J Can Assoc 69(8), 516-521 (2003)

8. Bandel A.:
Noninvasiv zu schönen Zähnen.
ZWR 117(4), 172-175 (2008)
9. Bandyopadhyay S.:
A study of the volumetric setting shrinkage of some dental materials.
J Biomed Mat Res 16, 135-144 (1982)
10. 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 19, 121-134 (2004)
11. Bastioli C., Romano G., Migliaresi C.:
Water sorption and mechanical properties of dental composites.
Biomaterials 11, 219-223 (1990)
12. Bausch J.R., De Lange K., Davidson C.L., Peters A., De Gee A.J.:
Clinical significance of polymerization shrinkage of composite resins.
J Prosthet Dent 48, 59-67 (1982)
13. Bayne S.C., Thompson J.Y., Swift E.J., Stamatiades P., Wilkerson M.:
A characterization of first-generation flowable composites.
J Am Dent Ass 129, 567-677 (1998)
14. Behle C.:
Flowable composites: properties and applications.
Pract Periodontics Aesthet Dent 10, 350-351 (1998)
15. Berger S.B., Palialol A.R., Cavalli V., Giannini M.:
Characterization of water sorption, solubility and filler particles of light-cured composite resins.
Braz Dent J 20(4), 314-318 (2009)

16. BfArM
Amalgame in der zahnärztlichen Therapie.
Jan 2005
17. Bowen R.L.:
Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bis phenol and glycidyl acrylate.
US Patent 3, 066, 112 (1962)
18. Bowen R.L.:
Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations.
J Am Dent Ass 66, 57-64 (1963)
19. Bowen R.L.:
Silica- resin direkt filling material and method of preparation.
US Patent 3, 194, 783 (1965)
20. Bowen R.L.:
Compatibility of Varios Materials with Oral Tissues, I: The Components in Composite Restorations.
J Dent Res 58(5), 1493-1503 (1979)
21. Bowen R.L., Rapson J.E., Dickson G.:
Hardening shrinkage and hygroscopic expansion of composite resins.
J Dent Res 61, 654-658 (1982)
22. Bowen R.L., Marjenhoff W.A.:
Dental Composites/ Glass Ionomers: The Materials.
Adv Dent Res 6, 44-49 (1992)
23. Buonocore M.G.:
A Simple Method of Increasing the Adhesion of Acrylic Filling Materials to Enamel Surfaces.
J Dent Res 34, 849-853 (1955)

24. Carioscia J.A., Lu H., Stanbury J.W., Bowman C.N.:
Thiolene oligomers as dental restorative materials.
Dent Mater 21, 1137-1143 (2005)
25. Christensen G.J.:
Amalgam vs. composite resin: 1998.
J Am Dent Ass 129, 1757-1759 (1998)
26. Christensen G.J.:
Direct restorative materials: What goes there?
J Am Dent Ass 134, 1395-1397 (2003)
27. Christensen G.J.:
Longevity of posterior tooth dental restorations.
J Am Dent Ass 136, 201-203 (2005)
28. Chung S.M., Yap A.U.J., Chandra S.P., Lim C.T.:
Flexural Strength of Dental Composite Restoratives: Comparison of Biaxial and Three-Point
Bending Test.
J Biomed Mater Res 71, 278-283 (2004)
29. Cobb D.S., Macgregor K.M., Vargas M.A., Denehy G.E.:
The physical properties of packable and conventional posterior resin-based composites:
A Comparison.
J Am Dent Ass 131, 1610-1615 (2000)
30. Craig R.G.:
Restorative Dental Materials.
10.ed. St. Louis; CV Mosby, 44-45 (1997)
31. Craig R.G., Powers J.M., Wataha J.C.:
Zahnärztliche Werkstoffe: Eigenschaften und Verarbeitung
Urban & Fischer 2006

32. Davidson C.L., Feilzer A.J.:
Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives.
J Dent 25, 435-440 (1997)
33. De Gee A.J., Feilzer A.J., Davidson C.L.:
True linear polymerization shrinkage of unfilled resins and composites determined with a
linometer.
Dent Mater 9, 11-14 (1993)
34. EN ISO 4049
Europäische Norm EN ISO 4049:
Füllungs-, Restaurative und Befestigungskunststoffe, Deutsche Fassung.
Juli 2000
35. Efes B.G., Dörter C., Gomec Y.:
Clinical Evaluation of an ormocer, a nanofill composite and a hybrid composite at 2 years.
Am J Dent 19, 236-240 (2006)
36. Elderton R.J., Aboush Y.E.Y., Vowles R.W., Bell C.J., Marshall K.J.:
Retention of cervical Dyract compomer restorations after two years.
J Dent Res 75, 24 (1996)
37. Ellakwa A., Gho N., Lee I.B.:
The effect of resin matrix composition on the polymerization shrinkage and rheological
properties of experimental dental composites.
Dent Mater 23, 1229-1235 (2007)
38. Ernst C.-P., Heimeier I., Stender E., Willershausen B.:
Härtemessungen zur Ermittlung der maximalen Kompositschichtstärke von Klasse-II-
Füllungen bei Polymerisation von okklusal.
Dtsch Zahnärztl Z 55, 139-144 (2000)

39. Ernst C.P., Willershausen B.:
Eine aktuelle Standortbestimmung zahnärztlicher Füllungskomposite.
Zahnäztl Mitt 7, 30-42 (2003)
40. Ernst C.P., Brandenbusch M., Canbek K., Meyer G., Fiedler T., Gottschalk F., Willershausen B.:
Nanofüller- und Feinstpartikel-Hybridkomposit im klinischen Vergleich.
Dental Praxis 11/12, 327-335 (2003)
41. Farah J.W., Powers J.M., Dennison J.B., Craig R.G., Spencer J.:
Effects of cement bases on the stresses and deflections in composite restorations.
J Dent Res 55, 115-129 (1976)
42. Feilzer A.J., De Gee A.J., Davidson C.L.:
Relaxation of polymerization contraction shear stress by hygroscopic expansion.
J Dent Res 69: 36-39 (1990)
43. Ferracane J.L.:
Current Trends in Dental Composites.
Crit Rev Oral Biol Med 6(4), 302-318 (1995)
44. Ferracane J.L.:
Status of Research on New Fillers and New Resin for Dental Composites.
Advanced Adhesive Dent, Granada Intern. Symposium 1999, 3-22 (1999)
45. Geurtsen W.:
Kunststofffüllung.
in: Kariologie und Füllungstherapie.
Urban & Schwarzenberg, 4.Auflage, München 1999
46. Goldman M.:
Polymerization shrinkage of resin-based restorative materials.
Aust Dent J 28, 156-161 (1983)

47. Goncalves F., Kawano Y., Pfeifer C., Stansbury J.W., Braga R.R.:
Influence of BisGMA, TEGDMA, and BisEMA contents on viscosity, conversion, and flexural strength of experimental resins and composites.
Eur J Oral Sci 117, 442-446 (2009)
48. Gängler P., Hoffmann T., Willershausen B., Schwenzer N., Ehrenfeld M.:
Konservierende Zahnheilkunde und Parodontologie.
Thieme 2.Auflage, Stuttgart 2005
49. Haller B., Hoffmann N., Pfannkuch A.:
Beständigkeit des Komposit-Dentin-Verbundes bei künstlicher Alterung.
Dtsch Zahnärztl Z 48, 100 (1993)
50. Haller B., Hellwig E.:
Neue Füllungsmaterialien den Seitenzahnbereich, Eine kritische Bestandsaufnahme.
ZBay Online 03, 1999
51. Heidemann D.:
Amalgamfreie Füllungstherapie.
Urban & Fischer, München 2001
52. Heidemann, D., Hellwig, E., Hickel, R., Klaiber, B., Staehle, H.J.:
Die Bewertung direkter Kompositrestaurationen.
Zahnärztl Mitt 06, (2004)
53. Helkimo E., Carlson G.E., Helkimo M.:
Bite force and state dentition.
Acta Odont Scand 35(6), 297-303 (1976)
54. Hellwig E., Klimek J., Aschenbach K.:
Auswirkung der Schichttechnik auf die Polymerisation von zwei lichthärtenden Komposit-Füllungsmaterialien.
Dtsch Zahnärztl Z 46, 270-273 (1991)

55. Hellwig E., Klimek J., Attin T.:
Einführung in die Zahnerhaltung.
Urban & Fischer, München 2003
56. Hennig A.C., Helbig E.B., Haufe E., Richter G., Klimm H.W.:
Die Versorgung von Klasse-V- Kavitäten mit dem Ormocer-basierenden Füllungssystem
Admira.
Schweiz Monatsschr Zahnmed 114, 104–114 (2004)
57. Hickel R., Meier C., Schiele R., Raab W., Petschelt A.:
Nebenwirkungen von Amalgam? - Eine interdisziplinäre Studie.
Dtsch Zahnärztl Z 46, 542 (1991)
58. Hickel R.:
Moderne Füllungswerkstoffe.
Dtsch Zahnärztl Z 52, 572-585 (1997)
59. Hickel R., Dasch W., Janda R., Tyas M., Anusavice K.:
New direct restorative materials.
Int Dent J 48, 3-16 (1998)
60. Hickel R., Manhart J.:
Glass-ionomers and compomers in pediatric dentistry.
in: Davidson C.L., Mjör I.A., Advances in glass-ionomer cements.
Chicago: Quintessenz Publishing, 201-226 (1999)
61. Hickel R.:
Komposit-Seitenzahnrestorationen: Indikation und Lebensdauer.
ZBay Online 04, 2000

62. Hickel R., Ernst C.P., Haller B. et al:
Direkte Kompositrestaurationen im Seitenzahnbereich- Indikation und Lebensdauer,
Gemeinsame Stellungnahme der Deutschen Gesellschaft für Zahnerhaltung (DGZ) und der
Deutschen Gesellschaft für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde (DGZMK) aus dem Jahr
2005.
Dtsch Zahnärztl Z 60, 543-545 (2005)
63. Hirasawa T., Hirano S., Hirabayashi S., Harashima I., Aizawa M.:
Initial dimensional change of composites in dry and wet conditions.
J Dent Res 62, 28-31 (1983)
64. Hofmann N., Renner J., Hugo B., Klaiber B.:
Elution of leachable components from resin composites after plasma arc vs standard or soft-
start halogen light irradiation.
J Dent 30, 223-232 (2002)
65. Hupfauf L., Nolden R.:
Ästhetik in der Zahnheilkunde.
in: Ästhetik in der Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde.
PdZ spezial, Urban & Schwarzenberg, München 1995
66. Ilie N., Felten K., Trixner K., Hickel R., Kunzelmann K.H.:
Shrinkage behavior of a resin-based composite irradiated with modern curing units.
Dent Materials 21, 483-489 (2004)
67. Ilie N., Kunzelmann K.H., Hickel R.:
Werkstoffkundliche Untersuchungen zu Kompomeren.
Dtsch Zahnärztl Z 58, 667-673 (2003)
68. Ilie N., Kunzelmann K.H., Hickel R.:
Werkstoffliche Untersuchungen zu Kompositen.
Deutsch Zahnärztl Z 60, 321-334 (2005)

69. Indrani D.J., Cook W.D., Televantos F., Tyas M.J., Harcourt J.K.
Fracture toughness of water-aged resin composite restorative materials.
Dent Mater 11, 201-207 (1995)
70. Ito S., Hashimoto M., Wadgaonkar B., Svizero N., Arvalho R.M., Yiu C., Rueggeberg F.A., Foulger S., Saito T., Nishitani Y., Yoshiyama M., Tay F.R., Pashley D.H.:
Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity.
Biomaterials 26, 6449-6459 (2005)
71. Janda, R.:
Der Stand der Entwicklung auf dem Gebiet der Zahnfüllungskunststoffe (I).
Quintessenz 6, 1067-1073 (1988)
72. Janda R. :
Der Stand der Entwicklung auf dem Gebiet der Zahnfüllungskunststoffe (II).
Quintessenz 6, 1243-1253 (1988)
73. Janda R. :
Der Stand der Entwicklung auf dem Gebiet der Zahnfüllungskunststoffe (III).
Quintessenz 6, 1393-1398 (1988)
74. Janda R.:
Kunststoffverbundsysteme: Grundlagen, Anwendung, Verarbeitung, Prüfung.
VCH Verlagsgesellschaft 1990
75. Janda R.:
Chemie und Physik zahnärztlicher Kunststoffe.
in: Eichner K., Kappert H.F., Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung.
6. Auflage, Hüthig Verlag, Heidelberg 1996
76. 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 22, 1103-1108 (2006)

77. Janda R.:
Toxikologie der polymerisierbaren Füllungsmaterialien.
DFZ 10, 56 (2007)
78. Janda R., Roulet J.-F., Latta F., Rüttermann S.:
Water Sorption and Solubility of Contemporary Resin-Based Filling Materials.
J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater 82B, 545-551 (2007)
79. Janda R.:
Polymerisierbare Füllungsmaterialien.
DFZ 5, 37-47 (2007)
80. Janda R.:
Organische Polymere: Chemie und Physik, Teil 1.
Quintessenz Zahntech 34(2), 190-204 (2008)
81. Janda R.:
Organische Polymere: Chemie und Physik, Teil 2.
Quintessenz Zahntech 34(4), 460-473 (2008)
82. Janda R.:
Organische Polymere: Chemie und Physik, Teil 3.
Quintessenz Zahntech 34(5), 584-594 (2008)
83. Kelsey W.P., Latta M.A., Shaddy R.S., Stanislav C.M.:
Physical properties of three packable resin-composite restorative materials.
Oper Dent 25, 331-335 (2000)
84. Kim K.H., Ong J.L., Okuno O.:
The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites.
J Prosthet Dent 87(6), 642-649 (2002)

85. Kimmel K.:
Optimale Arbeitstechnik als Grundlage der Qualitätssicherung.
Zahnärztl Mitt 2, 36-38 (2002)
86. Koike T., Hagesawa T., Manabe A., Itoh K., Wakumoto S.:
Effect of water sorption and thermal stress on cavity adaption of dental composites.
Dent Mater 6, 178-180 (1990)
87. Krejci I., Sparr D., Lutz F.:
Dreischichtiges Lichthärteverfahren mit herkömmlichen Komposit-Kunststoffen für Black-Klasse-II-Restaurationen.
Quintessenz 38, 1217-1230 (1987)
88. Krämer N., Reinelt C., Garcia-Godoy F., Taschner M., Petschelt A., Frankenberger R.:
Nanohybrid composite vs. fine hybrid composite in extended Class II cavities: Clinical and microscopic results after 2 years .
Am J Dent 22, 228-234 (2009)
89. Krönke A., Ott K., Petschelt A., Schaller K.H., Szecsi M., Valentin H.:
Über die Quecksilberkonzentrationen in Blut und Urin von Personen mit und ohne Amalgamfüllungen.
Dtsch Zahnärztl Z 35, 803 (1980)
90. Kullmann W.:
Sorptions- und Lösungsvorgänge bei selbst- und lichthärtenden Komposit-Kunststoffen.
Dtsch Zahnärztl Z 45, 286 (1990)
91. Kunzelmann K.H.:
Werkstoffkunde Komposite.
<http://www.dent.med.uni-muenchen.de/~kkunzelm/infokollegen/komposite.html>, 2000

92. Kunzelmann K.H.:
Seitenzahnrestaurationen mit Komposit.
<http://www.dent.med.uni-muenchen.de/~kkunzelm/exponent>
93. Kwon Y.H., Jeon G.-H., Jang C.-M., Kim H.-I.:
Evaluation of Polymerization of Light-Curing Hybrid Composite Resins.
J Biomed Mater Res 76 (Part B), 106-113 (2006)
94. Labella R., Lambrechts P., Van Meerbeek B. , Vanherle G.:
Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives.
Dent Mater 15, 128-137 (1999)
95. Lambrechts P., Braem M., Vanherle G.:
Evaluation of clinical performance of posterior composite resins and dentin adhesives.
Oper Dent 12, 53-78 (1987)
96. Leinfelder K.F., Bayne S.C., Swift E.J.:
Packable composites: overview and technical considerations.
J Esthet Dent 11, 234-249 (1999)
97. Li Y., Schwartz R.W., Phillips R.W., Moore B.K., Roberts T.A.:
Effect of Filler Content and Size on Properties of Composites.
J Dent Res 64(12), 1396-1401 (1985)
98. Lutz F.:
Beiträge zur Entwicklung von Seitenzahn-Komposits.
Zahnärztl. Inst. KAR PAR PZM, Zürich (1980)
99. Lutz F., Krejci I., Frischknecht A.:
Lichtpolymerisationsgeräte.
Schweiz Monatsschr Zahnmed 102, 565-572 (1992)

100. Lutz F., Kull M.:
The development of a posterior tooth composite system, in-vivo investigation.
Schweiz Mschr 90(5), 455-483 (1980)
101. Lutz F., Lüscher B., Oxsenbein H., Mühlemann H.R.:
Adhäsive Zahnheilkunde
Zürich: Abteilung für Kariologie und Parodontologie, Zahnärztliches Institut, Universität
Zürich (Selbstverlag) 1976
102. Lutz F., Phillips R.W., Roulet J.F., Imfeld T.H.:
Komposits- Klassifikation und Wertung.
Schweiz Monatsschr Zahnmed 93, 914-929 (1983)
103. Lutz F., Thormann J.:
Typenprüfung von Lichtpolymerisationsgeräten I: Prüfungsprotokoll.
Schweiz Monatsschr Zahnmed 109, 1191-1197 (1999)
104. Lutz F., Thormann J.:
Typenprüfung von Lichtpolymerisationsgeräten II: Stand 1998.
Schweiz Monatsschr Zahnmed 109, 1299-1312 (1999)
105. Lösche G.M.:
Color measurement for comparison of campherchinon conversion rate.
J Dent Res 69, 232 (1990)
106. Mahnhart J.:
Charakterisierung direkter zahnärztlicher Füllungsmaterialien für den Seitenzahnbereich.
Quintessenz 57(5), 465-481 (2006)
107. Manhart J.:
Versorgung von okklusionstragenden Seitenzahnkavitäten mit einem niedrighrumpfenden
Komposit.
Dtsch Zahnärzteblatt 117(4), 176-178 (2008)

108. Manhart, J.:
Zahnfarbene plastische Füllungen im Front- und Seitenzahnbereich.
ZBay Online 1-2, 2001
109. Manhart J., Chen H.Y., Hickel R.:
The suitability of packable resin-based composites for posterior restorations.
J Am Dent Ass 132, 639-645 (2001)
110. Manhart, J., Chen, H.Y., Hamm G., Hickel, R:
Bounocore Memorial Lecture, Review of the clinical survival of direct and indirect restorations in posterior teeth of the permanent dentition.
Oper Dent 29, 481-508 (2004)
111. Manhart J, Hollwich B, Mehl A, Kunzelmann KH, Hickel R:
Randqualität von Ormocer- und Kompositfüllungen in Klasse-II-Kavitäten nach künstlicher Alterung.
Dtsch Zahnärztl Z 54, 89-95 (1999)
112. Manhart J., Kunzelmann K.H., Chen H.Y., Hickel R.:
Mechanical properties of new composite restorative materials.
J Biomed Mater Res 53(4), 353-361 (2000)
113. Marxkors R., Meiners H.:
Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffe.
5. Auflage, Deutscher Zahnärzte Verlag DÄV-Hanser, Köln München 2001
114. Mergner M., Kristan R., Stassinakis A., Hoffmann N., Lussi A., Hotz P.:
Verbundqualität von Kompositfüllungen in Abhängigkeit unteschiedlicher Polymerisationslampen.
Acta Med Dent Helv 5, 9-14 (2000)
115. Mitra S.B., Wu D., Holmes B.N.:
An application of nanotechnology in advanced dental materials.
J Am Dent Assoc 134(10), 1382-1390 (2003)

116. Momoi Y., McCabe J.F.:
Hygroskopic expansion of resin based composites during 6 month of water storage.
British Dental J 176, 91-96 (1994)
117. Mortier E., Gerdolle D.A., Jacquot B., Panigni M.M.:
Importance of water sorption and solubility studies for couple bonding agent- resin-based filling material.
Oper Dent 29, 669-676 (2004)
118. Moszner N., Fischer U.K., Angermann J., Rheinberger V.A.:
A partially aromatic urethane dimethacrylate as a new substitute for Bis-GMA in restorative composites.
Dent Mater 24, 694-699 (2008)
119. Musanje L., Darvell B.W.:
Aspects of water sorption from the air, water and artificial saliva in resin composite restorative materials.
Dent Mater 19, 414-422 (2003)
120. Nakayama W.T., Hall D.R., Grenoble D.E., Katz J.L.:
Elastic properties of dental resin restorative materials.
J Dent Res 53, 1121-1126 (1974)
121. Nash R.W., Lowe R.A., Leinfelder K.:
Using packable composites for direct posterior placement.
J Am dent Ass 132, 1099-1104 (2001)
122. Nash R.W., Radz G.M.:
Condensable composites.
J Am Acad Cosmet Dent, Summer, 46-50 (1998)
123. Nomoto R., Uchida K., Hirasawa T.:
Effect of Light Intensity on Polymerization of Light-cured Composite Resins.
Dent Mater J 13, 198-205 (1994)

124. Palmer T.M., Yost M.P., Latey M.L., Ashton J.A., Syndergaard B.D., Christensen R.P.:
Light emitting diode resin polymerization compared to three other methods.
J Dent Res 81, A-486 (2002)
125. Pearson D.J.:
Long term water sorption and solubility of composite filling materials.
J Dent 7, 64-86 (1979)
126. Pearson G.J., Longman C.M.:
Water sorption and solubility of resin-based materials following inadequate polymerization
by a visible-light curing system.
J Oral Rehabilitation 16, 57-61 (1989)
127. Pereira S.G., Nunes T.G., Kalachandra S.:
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 23, 3799-3806 (2002)
128. Pereira S.G., Osorio R., Toledano M., Nunes T.G.:
Evaluation of two Bis-GMA analogues as potential monomer diluents to improve the
mechanical properties of light-cured composite resins.
Dent Mater 21, 823-830 (2005)
129. Peutzfeld A.:
Resin composites in in dentistry: the monomer systems.
Eur J Oral Sci 105, 97-116 (1997)
130. Peutzfeld A., Asmussen E.:
Resin Composite Properties and Energy Density of Light Cure.
J Dent Res 84(7), 659-662 (2005)

131. Phillips R.W., Lutz F., Roulet J.F.:
Seitenzahn-Komposits – eine Standortbestimmung.
Schweiz Monatsschr 93(8), 666-673 (1983)
132. Pieper K., Meyer G., Marienhagen B., Motsch A.:
Eine Langzeitstudie an Amalgam- und Kunststoff- Füllungen.
Dtsch Zahnärztl Z 46, 222-225 (1991)
133. Pospiech P.:
Werkstoffkundliche und klinische Untersuchungen zur vollkeramischen Klebebrücke
(Habil.-Schr.).
Quintessenz, Berlin (1999)
134. Prager M.C.:
Using flowables composites in direct posterior restorations.
Dent Today 16, 66-69 (1997)
135. Pucket A.D., Smith R.:
Method to measure the polymerization shrinkage of light-cured composites.
J Prosthet Dent 68(1), 56-58 (1992)
136. Rees J.S., Jacobsen P.H.:
The polymerization shrinkage of composite resins.
Dent Mater 5, 41-44 (1989)
137. Riedl A., Striegel M.:
Kompositschichttechnik Step-by-Step.
Cosmetic Dentistry 2, 33-34 (2007)
138. Roulet J.-F.:
Degradation of dental polymers.
Karger Verlag, Baxel 1987

139. Roulet, J.-F., Meyer G.:
Komposit- Meilensteine der Entwicklung der letzten 50 Jahre.
DZW 15, (2006)
140. Rueggeberg F.A.:
From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry.
J Prosth Dent 87(4), 364-379 (2002)
141. Rueggeberg F., Tamareselvy K.:
Resin cure determination by polymerization shrinkage.
Dent Mater 11, 265-268 (1995)
142. Rueggeberg F.A., Wyatt F., Curtis J.W., Davis H.C.:
Factors affecting cure at depths within light-activated resin composites.
Am J Dent 6, 91-95 (1993)
143. Ruyter I.E.:
Composites-Characterization of Composite Filling Materials: Reactor Response.
Adv Dent Res 2(1), 122-129 (1988)
144. Ruyter I.E., Oysaed H.:
Composites for use in posterior teeth: Composition and conversion.
J Biomed Mat Res 21, 11 (1987)
145. Rüttermann S., Krüger S., Raab W.H., Janda R.:
Polymerization shrinkage and hygroscopic expansion of contemporary posterior resin-based filling materials- a comparative study.
J Dent 35, 806-813 (2007)
146. Rüttermann S., Wandrey C., Raab W.H.-M., Janda R.:
Novel nano-particles as fillers for an experimental resin-based restorative material.
Acta Biomater 4, 1846-1853 (2008)

147. Schiele R.:
Amalgam-Unverträglichkeit.
Dtsch Zahnärztl Z 46, 515-518 (1991)
148. Schiele R.:
Toxikologische Aspekte der Amalgam-Füllungen.
in: Neue Füllungsmaterialien, Indikation und Verarbeitung
Carl Hanser Verlag, München Wien 1990
149. Schmalz G.:
Komposit-Kunststoffe.
in: Schmalz G., Arenholt-Bindslev D., Biokompatibilität zahnärztlicher Werkstoffe.
Urban & Fischer Verlag, München 2005
150. Schmalz G., Geurtsen W., Arenholt-Bindslev D.:
Die Biokompatibilität zahnärztlicher Werkstoffe.
Zahnärztl Mitt 96(3), 34-42 (2006)
151. Schmidseder J., Frankenberger R.:
Direkte Seitenzahnfüllungen.
in: Ästhetische Zahnmedizin
Thieme Verlag, Stuttgart 2009
152. Schultz S., Rosentritt M., Behr M., Handel G.:
Mechanical properties and three-body wear of dental restoratives and their comparative
flowable materials.
Quintessenz Int., Jan-Feb 41(1), e1-e10 (2010)
153. Senawongse P., Pongprueksa P.:
Surface roughness of nanofill and nanohybrid resin composites after polishing and brushing.
J Esthet Restor Dent 19, 265-275 (2007)

154. Shitani H., Satou N., Yukihiro A., Satou J., Yamane I., Kouzai T. Et al.:
Water sorption, solubility and staining properties of microfilled resins polished bei various methods.
Dent Mater J 4, 54-62 (1985)
155. Sideridou D., Achilias C., Spyroudi M., Karabela M.:
Water sorption characteristics of light-cured dental resin and composites based on Bis-EMA/PCDMA.
Biomaterials 25, 367-376 (2004)
156. Sideridou I., Tserki V., Papanastasiou G.:
Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins.
Biomaterials 24, 655-665 (2003)
157. Smith D.L., Schoonover L.C.:
Direct filling resins: Dimensional changes resulting from polymerization shrinkage and water sorption.
J Am Dent Ass 46, 540-544 (1953)
158. Soltesz U.:
Polymerisationsschrumpfung einiger neuerer Komposit- Füllungswerkstoffe.
Zahnärztl Mitt 88, 1404-1406 (1998)
159. Soltesz U., Koplín C.:
Polymerisationsschrumpfung neuer Komposit-Füllungswerkstoffe.
Zahnärztl Mitt 8, 54 (2004)
160. Staehle H.J.:
Die Bedeutung neuer Restaurationstechniken für die Zahnerhaltung.
Zahnärztl Mitt 97(17), 26-27 (2007)

161. Staehle H.J.:
Keine Angst vor zahnärztlichen Materialien.
Zahnärztl Mitt 96(3), 12 (2006)
162. Steinmann F., Ott K.:
Studie über die Beschwerdebilder von Patienten mit Verdacht auf eine Amalgam-
Unverträglichkeit.
Dtsch Zahnärztl Z 53(2), 152-155 (1998)
163. Stutz F.:
Adhäsive Restauration: State of the Art.
Schweiz Monatsschr Zahnmed 111, 98-100 (2001)
164. Söderholm K.-J.:
Die hydrolytische Degeneration von Composites, Teil I: Physikalische Grundlagen.
Phillip J 5, 323-328 (1988)
165. Söderholm K.J.:
Die hydrolytische Degradation von Compositen.
J Mater Sci 18, 323-328 (1993)
166. Söderholm K.-J., Zigan M., Ragan M., Fischlschweiger W., Bergmann M.:
Hydrolytic degradation of dental composites.
J Dent Res 63, 1248-1254 (1984)
167. Thonemann B., Federlin M., Schmalz G., Hiller K.-A.:
Kunststoffausquellung bei Kavitätenrändern im Dentin.
Dtsch Zahnärztl Z 50, 847-850 (1995)
168. Uhl A., Mills R.W., Rzanny A.E., Jandt K.D.:
Time dependence of composite shrinkage using halogen and LED light curing.
Dent Mater 21, 278-286 (2005)

169. Vanherle G., Lambrechts P., Braem M.:
Erfahrungen mit Komposit-Füllungsmaterialien im Seitenzahnbereich.
Dtsch Zahnärztl Z 44, 664-668 (1989)
170. Veranes Y., Correa D., Martin J.M., Krael R., Alvarez R.:
Characterization of dental composites prepared from Bis-GMA/TEEGDMA and Bis-GMA/MPS mixtures.
Latin Am Appl Res 36, 1-6 (2006)
171. Versluis, A., Douglas, W. H., Sakaguchi, R. L.:
Thermal expansion coefficient of dental composites measured with strain gauges.
Dent Mater 12, 290-294 (1996)
172. Viohl J., Eickhoff A.:
Wasseraufnahme und Löslichkeit von Füllungskunststoffen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bzw. von der Bestrahlungszeit.
Dtsch Zahnärztl Z 34, 687-690 (1979)
173. Viohl J., Dermann K., Quast D., Venz S.:
Die Chemie zahnärztlicher Füllungskunststoffe
Hanser München 1986
174. Viohl J.:
Normen für zahnärztliche Werkstoffe.
in: Eichner, K., Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung (I).
Hüthig Verlag, Heidelberg 1988
175. Viohl J.:
Kunststoff-Füllungswerkstoffe.
in: Eichner, K., Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung (II).
Hüthig Verlag, Heidelberg 1988

176. Wataha J.C., Rueggeberg F.A., Lapp C.A., Lewis J.B., Lockwood P.E., Ergle J.W., Mettenburg D.J.:
Erfahrungen mit Komposit-Füllungsmaterialien im Seitenzahnbereich.
Dtsch Zahnärztl Z 44, 664-668 (1989)
177. Weber T.:
Memorix Zahnmedizin.
Thieme Verlag, Stuttgart 1999
178. Weidemann A., Soltesz U., Klaiber B.:
Polymerisationsschrumpfung, Wasseraufnahme und Quellung von lichthärtenden Komposit-Füllungsmaterialien.
Wiss. Ber. 11/87, Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik, Freiburg, 1987
179. Wendt S.L., McInnes P.M., Dickinson G.L.:
The effect of thermocycling in microleakage analysis.
Dent Mater 8, 181-184 (1992)
180. Yap A.U., Wee K.E.:
Effects of Cyclic Temperature Changes on Water Sorption and Solubility of Composite Restoratives.
Oper Dent 27, 147-153 (2002)

9 Anhang

9.1 Verzeichnis der Abkürzungen

Bis-GMA	Bisphenol A-Glycidylmethacrylat
UDMA	Urethandimethacrylat
EGDMA	Ethylenglykoldimethacrylat
TEGDMA	Triethylenglykoldimethacrylat
TTEGDMA	Tetraethylenglykoldimethacrylat
PMMA	Polymethylmethacrylat
µg	Mikrogramm
µm	Mikrometer
nm	Nanometer
mm	Millimeter
Gew.-%	Gewichtsprozent
Vol.-%	Volumenprozent
N	Newton
°C	Grad Celsius
EN	Europäische Norm
ISO	Internationale Organisation für Normung
DIN	Deutsches Institut für Normung
LED	Licht-emittierende Dioden
GIZ	Glasionomerzement
SÄT	Säure-Ätz-Technik
MPa	Megapascal
GPa	Gigapascal
E-Modul	Elastizitätsmodul

9.2 Danksagung

Mein ganz persönlicher Dank richtet sich an meinen Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Ralf Janda für die Überlassung des Dissertationsthemas, die unermüdliche Betreuung, sein Verständnis, die unendliche Geduld und die stetige Motivation. Einen besonderen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. Ralf Janda auch für die Unterstützung bei der Auswertung der Ergebnisse aussprechen.

Ich möchte Herrn Univ.-Prof. Dr. Wolfgang H.-M. Raab herzlich danken für die Möglichkeit meine Dissertation in der Abteilung für Zahnerhaltung durchführen zu können. Herrn Univ.-Prof. Dr. Dr. Thomas Beikler gilt der besondere Dank, meine Arbeit in dieser Abteilung beenden zu können.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Stefan Rüttermann danke ich herzlich für die Mitbetreuung dieser Arbeit, die Bereitschaft zur Hilfestellung und die Teilnahme an den Diskussionen.

Frau Dr. Marion Seltmann möchte ich für die Einarbeitung im Labor und die hilfreichen Ratschläge zum korrekten Durchführen der Versuche danken.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Drescher für die Übernahme des Korreferates.

Für die Durchführung der 3. mündlichen Prüfung danke ich Herrn Prof. Dr. Hugger.

Ich danke allen Firmen, die die Materialien zum Durchführen der Versuche zur Verfügung gestellt haben.

Mein ganz herzlicher Dank richtet sich an meine Mutter, die mich in guten und schlechten Zeiten unterstützt, immer an mich geglaubt und mir somit bei der Verwirklichung meiner Zielsetzungen geholfen hat.

Für das geduldige Verständnis, moralische Stärkung und nicht zuletzt für das Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich mich sehr bei meinem Mann Klaus bedanken.

Mein weiterer Dank richtet sich an alle, die bei dieser Arbeit mitgewirkt und mir eine Unterstützung gegeben haben.