

Aus der Klinik für Zahnerhaltung, Parodontologie und Präventive Zahnheilkunde,

Universitätsklinikum des Saarlandes, Homburg/Saar

Direktor: Prof. Dr. M. Hannig

Strukturanalyse und Oberflächenuntersuchung experimenteller Kompositmaterialien mit fluor- apatithaltigen Nanofüllstoffen

Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Zahnheilkunde

der Medizinischen Fakultät

der UNIVERSITÄT DES SAARLANDES

2011

vorgelegt von: Tina Hoffmann

geb. am: 24.05.1979 in Saarbrücken

Meiner Familie in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1	ZUSAMMENFASSUNG	5
2	EINLEITUNG	7
2.1	Anforderungen an zahnärztliche Füllungsmaterialien.....	10
2.2	Aufbau und Zusammensetzung von Kompositen.....	11
2.3	Die radikalische Polymerisation.....	14
2.4	Klassifizierung von Kompositen	16
2.4.1	Einteilung nach Füllkörpergröße	17
2.4.2	Einteilung nach Füllgrad.....	20
2.4.3	Einteilung nach Monomersystem	21
2.5	Weiterentwicklungen der Kompositwerkstoffe.....	25
2.5.1	Amorphes Calciumphosphat (ACP)	27
2.5.2	Dicalciumphosphat (DCPA).....	28
2.5.3	Tetracalciumphosphat (TCP).....	28
2.5.4	Calciumfluorid (CaF ₂)	29
2.5.5	Apatit- und Flourapatithaltige Nanofüllkörper	29
2.6	Einflussfaktoren der Mundhöhle	30
2.6.1	Mechanische Belastungen.....	30
2.6.2	Thermische Belastungen.....	32
2.6.3	Chemische Belastungen.....	33
2.7	Ziel der Arbeit / Fragestellung.....	36
3	MATERIAL UND METHODE	37
3.1	Materialien.....	37

3.2	Probenherstellung	37
3.2.1	Probenherstellung für die TEM-Analyse	37
3.2.2	Probenherstellung für die REM-Analyse	38
3.2.3	Proben für die Mikrohärtmessung	39
3.3	Künstliche Alterung	40
3.3.1	Thermische Wechselbelastung	40
3.3.2	Mechanische Belastung	40
3.3.3	Erosive Belastung	41
3.4	Durchführung der Prüfungen	42
3.4.1	TEM-Analyse	42
3.4.2	REM-Analyse	43
3.4.3	Mikrohärtmessung	43
3.5	Statistische Analyse	44
3.6	Überblick der Prüfgruppen	45
3.6.1	Exploration der Gefügestruktur im REM/TEM	45
3.6.2	Prüfung des Einflusses von Phosphorsäure	45
3.6.3	Mikrohärtmessung	46
4	ERGEBNISSE	47
4.1	Einfluß der thermischen Wechselbelastung (TWB)	47
4.1.1	LC Microfill Hybrid (Referenz)	47
4.1.2	LC Ceramic P (Referenz)	49
4.1.3	LC APA Comp 12%	52
4.1.4	LC APA Comp 24%	54
4.1.5	LC APA Ceram A2	56
4.1.6	LC APA Fill A2	58

4.1.7	LC Seal F (Referenz)	60
4.1.8	LC APA Seal.....	62
4.1.9	LC APA Seal ½.....	64
4.1.10	LC APA Flow A3	66
4.1.11	LC APA Hi Flow 12%.....	68
4.2	Einfluß der mechanischen Belastung.....	70
4.3	Einfluß der erosiven Belastung.....	74
4.3.1	LC Microfill Hybrid (Referenz).....	74
4.3.2	LC Ceramic P (Referenz).....	74
4.3.3	LC APA Comp 12%	75
4.3.4	LC APA Comp 24%	75
4.3.5	LC APA Ceram A2	76
4.3.6	LC APA Fill A2	76
4.3.7	LC Seal F	77
4.3.8	LC APA Seal.....	77
4.3.9	LC APA Seal ½.....	78
4.3.10	LC APA Flow A3	78
4.3.11	LC APA Hi Flow 12%.....	79
4.4	Mikrohärtemessungen.....	80
5	DISKUSSION	82
5.1	Diskussion der Methodik.....	82
5.1.1	Verwendete Materialien.....	82
5.1.2	Probenherstellung	82
5.1.3	Prüfbedingungen.....	84
5.1.4	Eingesetzte Analyseverfahren.....	91

5.2	Diskussion der Ergebnisse	92
5.2.1	Ergebnisse der TEM-Analyse vor und nach thermischer Belastung	92
5.2.2	Ergebnisse der REM-Analyse nach mechanischer Belastung	97
5.2.3	Ergebnisse der REM-Analyse nach Säurekonditionierung.....	102
5.2.4	Ergebnisse der Mikrohärtmessungen	104
5.3	Schlussfolgerung.....	108
6	LITERATURVERZEICHNIS	110
7	DANKSAGUNG	127
8	LEBENS LAUF	128
9	ANHANG	129
9.1	Abkürzungsverzeichnis.....	129

1 Zusammenfassung

Kalzium und Phosphor liegen im Zahnschmelz in einem Verhältnis von 1:1,2 als Apatitverbindung in Form von Nanokristalliten (ca.130x30 nm) vor. Durch den Einbau von Fluorid entsteht eine noch stabilere Struktur, das Fluorapatit. Durch den Einsatz der Nanotechnologie wurden Materialien entwickelt, deren Füllkörper bei Dimensionen von 1 bis 100 nm eingesetzt werden. Durch die Verwendung von fluorapatithaltigen Nanofüllern soll es möglich sein Füllungswerkstoffe herzustellen, die dem natürlichen Zahnschmelz ähneln und gleichzeitig die Anforderungen an zahnärztliche Füllungsmaterialien erfüllen.

Die Zielsetzung dieser Untersuchung war der werkstoffkundliche Vergleich von Kompositmaterialien mit und ohne Füllkörper auf der Basis von Nanofluorapatit (NFAP).

Untersucht wurden Universalkomposite und Flowkomposite der Firma S&C Polymer (Elms-horn) mit unterschiedlich hohen Anteilen an NFAP. Als Referenz dienten entsprechend NFAP-freie Materialien. Aus diesen Materialien wurden polierte Blöcke und Probenkörper angefertigt. Die Blöcke wurden einer künstlichen Alterung unterzogen (2500 Zyklen thermische Belastung (TC), 5°-55° C je 30 s, und 100.000 Zyklen mechanische Belastung (ML) mit 50 N), während die polierten Oberflächen der Probenkörper 15 und 30 s lang mit 37 % Phosphorsäure oder für 24 h mit 30 % Ethanol behandelt wurden.

Die Auswirkung der TC auf die Gefügestruktur der Materialien wurde transmissionselektronenmikroskopisch vor und nach der Belastung ermittelt. Die Effekte der mechanischen und erosiven Einflüsse auf die Oberflächenbeschaffenheit wurden mittels REM und Mikrohärtmessung (Vickers-Härte, Duramin, Struers) vor und nach deren Durchführung untersucht.

NFAP waren in Form von Clustern sowie einzeln in der Kompositmatrix vorzufinden. Nach TC waren keine Effekte auf die Gefügestruktur der Materialien erkennbar. Die Applikation von Phosphorsäure führte zur Lösung einzelner Kristallite aus der Matrix, jedoch zeigte sich nach ML keine unerwünschte Gefügauflockerung. Grundsätzlich führte die Wirkung von Ethanol zu einem größeren Rückgang der Vickers Härte als die Säurekonditionierung.

Unter den gewählten Versuchsbedingungen resultierten aus der Integration von Nanofluorapatitkristalliten in die organische Matrix der Komposite keine negativen Effekte in Bezug auf die untersuchten werkstoffkundlichen Parameter.

1 Summary

Tooth enamel consists of calcium and phosphorus which appear in a ratio of 1:1,2 as apatite compound in form of nanocrystallites (ca. 130x30 nm). By incorporation of fluoride, a more solid structure results, fluoroapatite. Nanotechnology made it possible to develop materials whose packing bodies could be used in a range of 1-100 nm. By using fluorine-containing apatite nano-fillers, it is aimed to produce a filling material comparable with natural enamel while fulfilling the requirements of dental restorative materials.

The ambition of this study was the comparison of composite material properties with and without packing bodies on the basis of nano-fluoroapatite (NFAP).

In the course of the study universal composites and flowables with different portions of NFAP which are produced by S&C Polymer (Elmshorn) have been investigated. NFAP-free materials were used as a reference. Those materials functioned as base for preparing polished blocks and specimens. The blocks were part of an artificial ageing procedure containing specific parameters as 2500 cycles of thermal stress (TC), 5°-55°C per 30 seconds and 100.000 cycles of mechanical loading (ML) with 50 N. Furthermore the polished surfaces of other groups of specimens were either treated with 37 % phosphoric acid for 15 and 30 seconds or stored in an ethanol liquidation of 30% for 24 hours.

Before and after exposure different effects were determined. First of all the effect of TC on the microstructure of the different materials was analysed by transmission electron microscopy, secondly the effect of mechanical and erosive load on the surface properties by using SEM and last but not least micro-hardness measurement (Vickers hardness, Duramin, Struers).

NFAP were found as single particles and as clusters in the composite matrix. Thermal stress had no effects on the microstructure of the materials. The application of phosphoric acid showed that single crystallites dissolved out of the matrix but no adverse structural disintegration after ML. In principle the effect of ethanol led to a larger decrease of Vickers hardness than the acid conditioning did.

According to the selected conditions, the integration of nano-fluoroapatite into the organic matrix of composites had no negative effect concerning the material parameters of that study.

2 Einleitung

Für die Restauration kariös bedingter Zahnhartsubstanzdefekte stehen aktuell zahlreiche Materialien zur Verfügung. Dabei kommen verschiedenste Werkstoffe unter Anwendung indirekter und direkter Verfahren zum Einsatz (Hickel, 1997). Indirekte Verfahren beinhalten die Herstellung von Zahnersatz, wie zum Beispiel Kronen, Teilkronen und Inlays. Bei direkten Methoden handelt es sich üblicher Weise um Füllungsmaßnahmen, für die unterschiedliche plastische Restaurationswerkstoffe zur Verfügung stehen. Das Spektrum der Werkstoffe umfasst Metalle (z.B. Amalgam, Stopfgold), Glasionomere (GIZ), Kompomere und Komposite. Die Materialauswahl richtet sich nach den klinischen Gegebenheiten (z.B. Größe und Lage des kariösen Defekts, Parafunktionen, statische und dynamische Okklusion) sowie letztlich auch den finanziellen Rahmenbedingungen des Patienten.

Die Entwicklung der Komposite wurde in den letzten 10 Jahren durch die Indikationseinschränkung für Amalgam, sowie durch die gestiegenen ästhetischen Ansprüche der Patienten stark vorangetrieben (Manhart and Hickel, 1999).

Der Wunsch, zerstörte Zähne mit zahnfarbenen Werkstoffen zu restaurieren, führte bereits in den 40'er Jahren erstmals zum Einsatz von selbsthärtenden Kunststoffen auf der Basis von Polymethylmethacrylaten (PMMA), die bei Raumtemperatur polymerisierten. Diese Materialien hatten jedoch schlechte physikalische Eigenschaften, wie z.B. eine hohe Polymerisations-schrumpfung, starke Verfärbungsneigung und eine mangelnde Abrasionsstabilität (Hellwig et al., 2009). Aufgrund des hohen Restmonomergehalts waren sie zudem pulpatoxisch (Dickens et al., 2003; Donly and Segura, 2002; Erickson and Glasspoole, 1995; Fontana et al., 2002; Geurtsen, 1987).

Der entscheidende Durchbruch bei der Entwicklung direkter zahnfarbener Füllungswerkstoffe gelang BOWEN 1963 durch die Entwicklung einer Harzmatrix, die ein Additionsprodukt aus Epoxidharz und Methylmethacrylsäure ist (Bisphenol-A-Diglycidylmethacrylat = Bis-GMA). Zur Verstärkung der organischen Matrix wurden anorganische Füllstoffe zugesetzt (zunächst Quarzmehl, später Glas und SiO_2), die über eine Silanverbindung chemisch an die Matrix gekoppelt wurden (Bowen, 1965). Aufgrund ihrer Zusammensetzung werden diese Materialien in die Gruppe der Verbundwerkstoffe (= Komposit) eingeordnet.

Durch den Zusatz der Füllstoffe konnten die werkstoffkundlichen Eigenschaften (Polymerisationsschrumpfung, Wasseraufnahme und Restmonomergehalt) deutlich verbessert werden (Hellwig et al., 2009; Puckett et al., 2007; Roulet, 1987).

In den folgenden Jahren wurden diese Werkstoffe kontinuierlich weiter entwickelt, so dass die ersten kommerziell erhältlichen Füllungsmaterialien Ende der 60'er Jahre in den Markt eingeführt wurden (Eichner and Kappert, 2008). Es handelte sich um chemisch härtende Paste/Paste-Systeme, bei denen die Abbindereaktion durch Mischung von Basis- und Katalysatorpaste in Gang gesetzt wurde. Die frühen Komposite waren bereits zahnfarben, was ihren Einsatz im Frontzahnggebiet schnell unverzichtbar machte. Aufgrund der sehr groben Füllkörper (bis 100µm) waren diese Werkstoffe jedoch schlecht polierbar und neigten zu Verfärbungen. Die Mischung der Pasten führte zudem zu Porositäten in der Oberfläche.

Durch die Einführung der Schmelzätzttechnik (Buonocore, 1955), Optimierungen in der Füllstofftechnologie und den Einsatz von Photoinitiatoren (Lichthärtung) in den 70er Jahren (Reinhardt and Vahl, 1979) wurden die Nachteile der frühen Vertreter der Komposit-Füllungswerkstoffe beseitigt. Die Entwicklung der Komposite für Frontzahnfüllungen war Ende der 80'er mit den lichthärtenden Mikrofüllerkompositen weitgehend abgeschlossen. Aufgrund der Zusammensetzung (Einsatz von SiO₂) und der daraus resultierenden geringen mechanischen Belastbarkeit, sind sie jedoch nicht für den Einsatz im Seitenzahnbereich geeignet.

Eine weitere Herausforderung war Mitte/Ende der 80'er Jahre die Entwicklung von Kompositen, die auch im Kaudruck tragenden Bereich eingesetzt werden können. Wesentliche Anforderungen an einen solchen Werkstoff sind hohe mechanische Festigkeiten und ein gutes Verschleißverhalten (Abrasionsfestigkeit). Ergänzt werden diese Anforderungen durch einfache Verarbeitbarkeit und gute Ästhetik (Braem et al., 1984). Die mannigfaltigen Anforderungen an einen Füllungswerkstoff werden auch bei den aktuell verfügbaren Werkstoffen noch immer nicht vollständig erreicht. Dies liegt unter anderem daran, dass die Eigenschaften von Komposit-Werkstoffen nicht isoliert optimiert werden können. Daher ist die Entwicklung der Komposite auch heute noch weiterhin stark im Fluss.

Eines der Hauptziele der Füllungstherapie ist der bakteriendichte Randschluß zur Zahnhartsubstanz zur Vermeidung von Pulpairritationen, Hypersensivitäten und Sekundärkaries (Hannig et al., 2001). Die Randspaltbildung resultiert hauptsächlich aus der Volumenschrumpfung des Kompositmaterials während der Polymerisationsreaktion (Soltesz, 1998).

Ursache der Polymerisationsschrumpfung ist die Umwandlung von C=C Doppelbindungen in kovalente Einfachbindungen zwischen den Molekülen, die mit einer Verringerung des Molekülabstands einhergeht. Moderne Kompositmaterialien haben eine Polymerisationsschrumpfung zwischen 1,7 und 3 Vol. % (Hellwig et al., 2009).

Der Polymerisationsschrumpfung wirkt in begrenztem Maße die Expansion der Komposite durch Wasseraufnahme entgegen, die zwischen 0,002 und 0,06 Vol.% liegt (Peutzfeldt, 1997). Die Wasseraufnahme der Komposite korreliert jedoch mit einem hydrolytischen Abbau der Silanschicht zwischen Füllkörper und Matrix. Dies führt in der Folge zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften (Schulz, 2003).

Die polymerisationsbedingte mikroskopische Spaltbildung wird durch die thermische Wechselbelastung und Mastikation verstärkt. Dadurch wird das Eindringen von Flüssigkeiten, Bakterien und Luft zwischen Kavitätenwand und Restauration ermöglicht, was die Ausbildung von marginalen Verfärbungen, postoperativen Sensibilitäten und Sekundärkaries bewirken kann.

Eine Verbesserung der Randqualität wird durch eine adhäsive Verankerung der Komposite an der Zahnhartsubstanz angestrebt. Ein solcher Verbund kommt im Wesentlichen durch eine mikromechanische Verankerung in Oberflächenrauheiten zustande, die durch gezielte Konditionierung von Schmelz bzw. Dentin geschaffen werden (Frankenberger et al., 2007).

Den Grundstein für die adhäsive Füllungstherapie legte Buonocore 1955 mit der Einführung der Schmelz-Ätz-Technik. Aufgrund einer unterschiedlichen Säurelöslichkeit der einzelnen Schmelzprismenstrukturen können aus der Schmelzoberfläche durch eine Vorbehandlung mit 30-40%iger Phosphorsäure Schmelzprismen und interprismatischer Schmelz unterschiedlich stark angelöst werden. Auf diese Weise entsteht eine zerklüftete Schmelzoberfläche (Castagnola et al., 1975). In diese Mikro- und Nanoporositäten des Ätzmusters können niedrigvisköse Monomermischungen (Schmelzhaftvermittler) eindringen, die nach der Polymerisation die Füllung fest am Schmelz verankern (Blunck, 2007; Perdigao and Lopes, 1999; Perdigao et al., 1998).

Am Dentin sind die Voraussetzungen für eine Anbindung von Kompositen aufgrund seiner Zusammensetzung und Struktur (tubuläre Mikrostruktur mit Dentinkanälchen und Dentinliquor, hoher Anteil an Kollagenfasern, Schmierschicht) deutlich ungünstiger (Frankenberger, 2006; Hellwig et al., 2009; Perdigao et al., 1998). Bei den meisten Dentinadhäsiven wird eine Auflösung der Schmierschicht (1-5 µm dicke Auflagerung aus Bakterien, Hydroxylapatit -und

Kollagentrümmern, Speichel und Blut) (Brannstrom, 1984) sowie eine Dekalzifikation des peritubulären Dentins angestrebt. Letztere ist mit einer Freilegung des Kollagennetzwerks verbunden (Van Meerbeek et al., 1992). Die Dentinhaftvermittler enthalten üblicher Weise hydrophile Monomere (z.B. HEMA = Hydroxymethyl-Methacrylat), die das freigelegte kollagene Fasernetzwerk penetrieren und letztendlich eine chemische Verbindung zu den organischen und anorganischen Bestandteilen des Dentins einerseits und zum Komposit andererseits schaffen.

Mit Hilfe der Adhäsivtechnik lassen sich prinzipiell dichte und klinisch akzeptable Restaurationen herstellen. Weitere Fortschritte bei der Reduktion der Randspaltbildung verspricht man sich von der Herstellung schrumpfungsreduzierter plastischer Füllungsmaterialien.

2.1 Anforderungen an zahnärztliche Füllungsmaterialien

Ziel einer jeden Füllungstherapie ist die funktionelle und ästhetische Wiederherstellung der ursprünglichen Zahnmorphologie und -anatomie, sowie der bakteriendichte Randschluß zur Prävention von Sekundärkaries. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen hohe Ansprüche an die Füllungsmaterialien sowie die Adhäsivsysteme gestellt werden, die zu ihrer Verankerung an die Zahnhartsubstanz eingesetzt werden. Für die Materialauswahl spielen Faktoren wie Kavitätengröße, Belastung und Abrasionsfestigkeit eine große Rolle. Die an Füllungsmaterialien gestellten Anforderungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1 Anforderungen an direkte Füllungswerkstoffe

Klinische Anforderungen	Physikalische Anforderungen
<ul style="list-style-type: none"> • Biokompatibilität • Einfache Verarbeitung • Geringe Techniksensibilität • Farbstabilität • Transluzenz (Ästhetik) • Röntgenopazität • Fluoridabgabe 	<ul style="list-style-type: none"> • Geringe Polymerisationsschrumpfung • Geringe Wasseraufnahme • Geringe Wasserlöslichkeit • Geringe thermische und elektrische Leitfähigkeit • Wärmeausdehnungskoeffizient ähnlich der Zahnhartsubstanz • Hohe Abrasionsfestigkeit • Hochglanzpolierbarkeit • Hohe Biege- und Druckfestigkeit • Zahnähnlicher E-Modul

Modifiziert nach (Schulz, 2003)

2.2 Aufbau und Zusammensetzung von Kompositen

Als Komposite bezeichnet man im Allgemeinen Werkstoffe (= „Kompositionswerkstoffe“), die aus unterschiedlichen Phasen aufgebaut sind (Hellwig et al., 2009):

Sie bestehen aus folgenden drei Hauptbestandteilen:

1. einer organische Matrix
2. einer dispersen Phase (anorganische Füllkörper)
3. einer Verbundphase (Silan-Schicht)

Neben diesen Komponenten enthält ein Kompositwerkstoff Zusätze, die der Farbgebung (Pigmente), der Einstellung von Verarbeitungseigenschaften (z.B. Verarbeitungszeit) und der Steuerung der chemisch-physikalischen Eigenschaften (z.B., Initiatoren, Co-Initiatoren, Photostabilisatoren, Inhibitoren) dienen.

Organische Komponente

Bei den verwendeten *Monomeren* handelt es sich üblicher Weise um multifunktionelle (meist bifunktionelle Methacrylate = MA) mit der vereinfachten Grundformel:

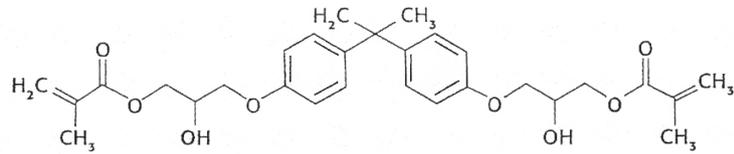
MA-R-MA

R steht hierbei für ein organisches Zwischenglied aus aliphatischen Ketten, aromatischen Ringen, Urethanpräpolymeren oder Polyäther (Bath, 1985).

Das organische Zwischenglied (= Backbone) nimmt maßgeblichen Einfluss auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Komposite. Hierzu zählen z.B. die Wasseraufnahme, die Polymerisationsschrumpfung, der Polymerisationsgrad und die Viskosität der Paste. Das am häufigsten eingesetzte Monomer in Dentalkompositen ist Bisphenol-A-Glycidylmethacrylat (Bis-GMA).

Der Einsatz von Bis-GMA im Komposit verleiht dem ausgehärteten Polymer günstige mechanische Eigenschaften. Im monomeren Zustand hat Bis-GMA eine hohe Grundviskosität. Der Grund dafür liegt in der Starrheit des Moleküls, bedingt durch zwei Phenolringe sowie die beiden Hydroxylgruppen in den Seitenketten. Letztere ermöglichen die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen. Aufgrund der hohen Grundviskosität muss Bis-GMA mit niedrigviskösen Monomeren verdünnt werden, um Füllstoffe einbringen zu können. Hierzu werden Co-Monomere, wie z.B. Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) oder Bisphenol-A ethoxyliertes Dimethacrylat (Bis-EMA) eingesetzt (Schulz, 2003). Abb. 1 zeigt die am häufigsten in Dentalkompositen verwendeten Monomere.

Ein Nachteil der Verdünnermonomere ist, aufgrund des deutlich geringeren Molekulargewichts, eine höhere Polymerisationsschrumpfung. Die ungesättigten, multifunktionalen Monomerbausteine werden im Rahmen einer radikalischen Polymerisation zu einem 3D-Netzwerk verknüpft, was eine Verfestigung des Kunststoffes bewirkt.

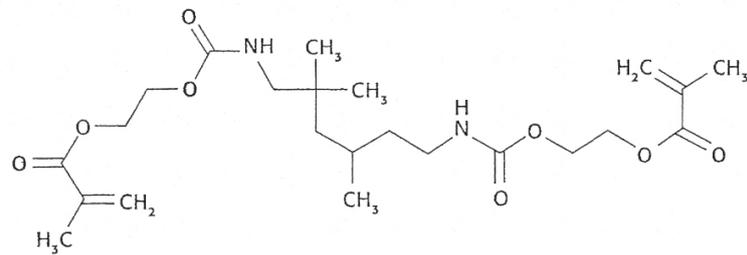


Bis-GMA

Bisphenol-A-diglycidyl-methacrylat

2,2-bis[4-(2-Hydroxy-3-

Methacryloyloxypropyl)Phenyl]Propan



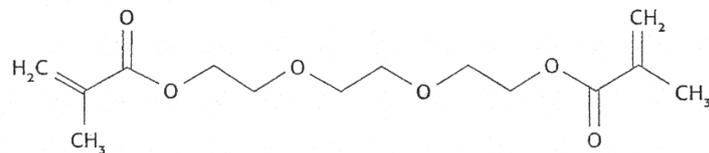
UDMA

Urethandimethacrylat

Urethan(-ethylenglykol-)dimethacrylat

1,6-bis[2-Methacryloyloxyethoxycarbo-

nylamino]-2,4,4-Trimethylhexan

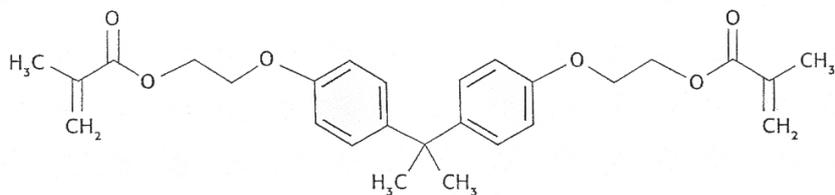


TEGDMA

Triethylenglykol-dimethacrylat

(1,2-Ethandiyl-bis(oxy-2,1-

ethandiyl)bis(2-methyl-2-propenoat)



Bis-EMA

Bisphenol-A ethoxyliertes Dimethacrylat

oder

EBPDMA

Ethoxyliertes Bisphenol-A-dimethacrylat

2,2-bis[4-(2-Hydroxy-3-Methacryloyloxy

diethoxy)Phenyl]Propan

Abb. 1: In Dentalkompositen häufig verwendete Monomere (Hellwig et al., 2009)

Anorganische Komponente

Um die mechanischen und physikalischen Eigenschaften der Kunststoffmatrix zu verbessern werden Füllkörper zugesetzt. Als anorganische Füllstoffe werden hier Quarz, Keramik und Siliziumdioxid verwendet. Bis zu einem bestimmten Grad korreliert die Zugabe von Füllkörpern mit der Verbesserung der Materialeigenschaften.

So werden z.B. Druck- und Zugfestigkeit, E-Modul und die Verschleißfestigkeit gesteigert, während die Polymerisationschrumpfung, die Wasseraufnahme und der thermische Expansionskoeffizient verringert werden (Eichner and Kappert, 2008). Des Weiteren wird durch die Füllkörperzugabe eine Röntgenopazität erreicht (v.a. durch Al, Ba, Sr in den eingesetzten Gläsern) und Einfluss auf die optischen Eigenschaften (Transparenz, Opazität) genommen.

Kopplungsagens/Verbundphase (Silan-Haftvermittler)

Füllstoffe und Monomermatrix stellen zwei, in ihren Eigenschaften sehr unterschiedliche Phasen dar, die im Kompositwerkstoff dauerhaft chemisch miteinander verbunden werden müssen. Da die Verbundphase fest an die Füllstoffe gebunden ist, wird sie von einigen Autoren nicht als separate Phase angesehen, sondern den Füllstoffen zugerechnet.

Für die Anbindung der anorganischen Glas- oder Quarzfüllstoffe an die organische Matrix ist eine gesonderte Oberflächenbehandlung (Silanisierung) erforderlich (Eichner and Kappert, 2008; Janda, 1988a; Janda, 1988b; Janda, 1988c). Die Stabilität dieser Verbindung nimmt maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften des polymerisierten Kompositwerkstoffes. Aufgabe der Oberflächenbehandlung der Füllstoffe ist es, einen kovalenten Verbund zwischen Füllkörperoberfläche und Matrix herzustellen, wodurch die Füllpartikel leichter in die Matrix eingemischt und auf diese Weise höhere Füllgrade erzielt werden können (Eichner and Kappert, 2008). Zusätzlich werden durch den Haftverbund Spannungen im Übergangsbereich zwischen Matrix und Füllkörper ausgeglichen.

Das Kopplungsagens muss gleichzeitig hydrophile und hydrophobe Strukturen aufweisen. Die Struktur von dentalen Haftvermittlern kann vereinfacht in der Formel $\text{Si-R}_{(1-4)}$ dargestellt werden, wobei 3 der 4 Reste (R) durch funktionelle Gruppen ersetzt sind. Die funktionellen Gruppen stellen eine Verbindung zum Füllkörper her, während der Rest eine Verbindung zur Monomermatrix etabliert. Das in methacrylatbasierten Matrixsystemen am häufigsten verwendete Verbundagens ist 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Abkürzungen: γ -MPTMS, gamma-MPTS, MPS).

Bevor ein Silanmolekül an eine Füllkörperoberfläche gekoppelt werden kann, werden das Silan zum Silanol und die Methoxygruppen zum Methanol hydrolysiert (Eichner and Kappert, 2008). Der hydrophile Anteil der Silanolmoleküle (OH-Gruppe) reagiert mit dem hydrophilen Anteil der Füllkörperoberfläche (Si-OH-Gruppe) unter Wasserabspaltung (vgl. Abb. 2) in einer Esterreaktion (über Si-O Bindung) (Anusavice, 2003).

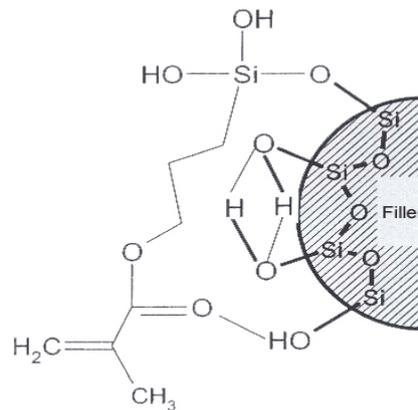


Abb. 2: Schematische Darstellung einer silanisierten Füllkörperoberfläche (Anusavice, 2003)

Die Wasserabspaltung erfolgt unter Wärme. Dabei kommt es zur Ausbildung von kovalenten Sauerstoffbrückenbindungen zwischen Silanol und der Füllkörperoberfläche (Bowen, 1963; Schulz, 2003). Die freien Methacrylatgruppen des γ -MPTMS gehen während dessen mit den Monomermolekülen der Matrix kovalente C-C Bindungen ein und vernetzen auf diese Weise in dem Polymergeflecht (Schulz, 2003). Durch diesen Verbund werden die mechanischen Eigenschaften, wie Biegefestigkeit, Druckfestigkeit und Vickers-Härte deutlich erhöht, jedoch bleibt er eine Schwachstelle aller Kompositmaterialien. Hydrolytische Abbauvorgänge sind in der Lage den chemischen Verbund zu lösen und in der Folge einen Füllkörperverlust aus der Matrix und damit einen schnellen Verschleiß zu verursachen (Hellwig et al., 2009; Janda, 1988a; Janda, 1988b; Janda, 1988c).

Weitere Maßnahmen zur Haftverbesserung zwischen Matrix und Füllstoffen sind die Anbringung mechanischer Mikro- und Nanoretentionen, sowie eine Aufrauung oder Anätzung der Partikel zur Oberflächenvergrößerung. Diese haben sich jedoch bisher für eine Routineanwendung nicht durchsetzen können.

2.3 Die radikalische Polymerisation

Die Überführung vom plastischen in den festen Zustand erfolgt bei Methacrylat-basierten Kompositen durch eine radikalische Polymerisation.

Unter Energiezufuhr zerfallen Initiatoren (sogenannte „Radikalbildner“, d.h. reaktionsfreudige Matrixbestandteile wie z.B. Benzoylperoxid) in freie Radikale (vgl. Abb. 3) und addieren sich unter Aufspaltung der Doppelbindungen an die Monomere (Eichner and Kappert, 2008).



Abb. 3: Radikalbildung am Beispiel von Benzoylperoxid

Durch die geöffnete Doppelbindung wird das Monomer selbst zum Radikal und öffnet wiederum Doppelbindungen von benachbarten Monomermolekülen (Schulz, 2003; Spahl et al., 1991). Das auf diese Weise entstandene Radikal trifft nun immer wieder auf neue Doppelbindungen benachbarter Monomermoleküle – durch kontinuierliche Anlagerung und Kettenwachstum entsteht ein Makromolekül.

Die Kettenreaktion bricht ab, wenn der Radikalzustand beendet wird. Dies kann durch Kombination oder Disproportionierung bei Begegnung zweier Radikale erfolgen, oder durch das Zusammentreffen des Kettenendes mit einem Initiatorradikal. Die Kettenlänge eines Polymers ist von den Reaktionsbedingungen sowie dessen Zusammensetzung abhängig. So beeinflussen die Konzentration der Monomere und die Konzentration der Radikalbildner sowie die Temperatur, bei der die Reaktion abläuft, die Länge des Polymers. Nicht umgesetzte Monomermoleküle bleiben dann als Restmonomere in der Matrix zurück (Spahl et al., 1991).

Der Anteil an Initiatoren in einem Komposit ist üblicher Weise gering. Dennoch nehmen sie entscheidenden Einfluss auf die Polymerisationsqualität und demzufolge auf mechanische und physikalische Eigenschaften des ausgehärteten Materials (Tieke B., 1997). Die Initiatoren beeinflussen die Farbstabilität eines Komposits. Sie können einerseits eine Eigenfarbe besitzen oder im Verlauf der Polymerisationsreaktion farbbildende Nebenprodukte bilden.

Chemisch härtende Komposite enthalten in der Katalysatorpaste einen Initiator (z.B. Benzoylperoxid = BPO). Die Aktivierung erfolgt durch ein tertiäres Amin, das als *Akzelerator (Coinitiator)* in der Basispaste eingemischt ist (Braden and Nicholson, 1997; Schulz, 2003). Ein Nachteil der autopolymerisierenden Komposite ist der Mischvorgang der beiden Pasten. Hier besteht die Gefahr der Einbringung von Lufteinschlüssen, die zu Verfärbungen, verringerter Abrasionsfestigkeit und geringerer Konversionsrate führen (Hellwig et al., 2009).

Lichthärtende Komposite enthalten einen Photoinitiator (vorwiegend Campherchinon = CC). Bei dem Molekül handelt sich um ein Diketon mit einem Absorptionsspektrum im Bereich von 360 bis 520 nm, das bei einer Wellenlänge von 468 nm sein Absorptionsmaximum hat. Die Anregung erfolgt durch die Energie der Lichtquanten und durch die Reaktion mit einem Reduktionsagens (tertiäres Amin oder Phosphin). Es entsteht ein energiereicher Komplex, der in Radikale zerfällt und die Polymerisationsreaktion startet (Hellwig et al., 2009; Schulz, 2003).

An der Oberfläche entsteht während der Aushärtung eine so genannte Sauerstoffinhibitionsschicht, da O₂ die radikalische Polymerisation inhibiert (Hellwig et al., 2009). Sie dient der Anbindung an die nächste aufgetragene Schicht Komposit. Die an der Füllungsoberfläche vorliegende Inhibitionsschicht wird im Rahmen der Ausarbeitung und Politur der Füllung entfernt.

Inhibitoren dienen der Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation sowie der Einstellung der Verarbeitungsparameter (z.B. Lichtempfindlichkeit, Verarbeitungszeit). Eingesetzt werden sterische Phenole, wie z.B. Hydrochinomonomethyläther, oder Antioxidantien, wie Butylhydroxytoluol (BHT) oder Eugenol.

Photostabilisatoren sollen Verfärbungen durch Tages- oder UV-Licht verhindern. Als Photo- oder UV-Stabilisatoren kommen beispielsweise Hydromethoxybezophon, Hydroxymethylphenylbenzotriazole oder Phenylsalizylat zur Anwendung. Eine Absorption des UV-Lichts und die folgende Umwandlung in Wärme erfolgt dabei durch ihre konjugierten Doppelbindungen und aromatischen Ringstrukturen (Schulz, 2003; Viohl, 1986).

Die Einstellung unterschiedlicher Zahnfarben erfolgt durch die Beimengung von organischen und anorganischen *Pigmenten*. Als Farbpigmente werden vorwiegend Metalloxide (z.B. Eisen- und Titanoxide) verwendet (Eichner and Kappert, 2008).

In die Kategorie weiterer *Additiva* lassen sich *Weichmacher* und optische Aufheller einordnen.

2.4 Klassifizierung von Kompositen

Grundsätzlich lassen sich die Komposite nach verschiedenen Gesichtspunkten einteilen. Hierzu zählen die Klassifikation nach Füllkörpergröße, Füllstoffgrad und Monomersystem.

2.4.1 Einteilung nach Füllkörpergröße

Eine der häufigsten Einteilungen der Komposite erfolgt nach der Füllkörpergröße (Lutz et al., 1983), wie in Abb. 4 dargestellt. Dabei unterscheidet man konventionelle oder Makrofüllerkomposite von Mikrofüller- und Hybridkompositen.

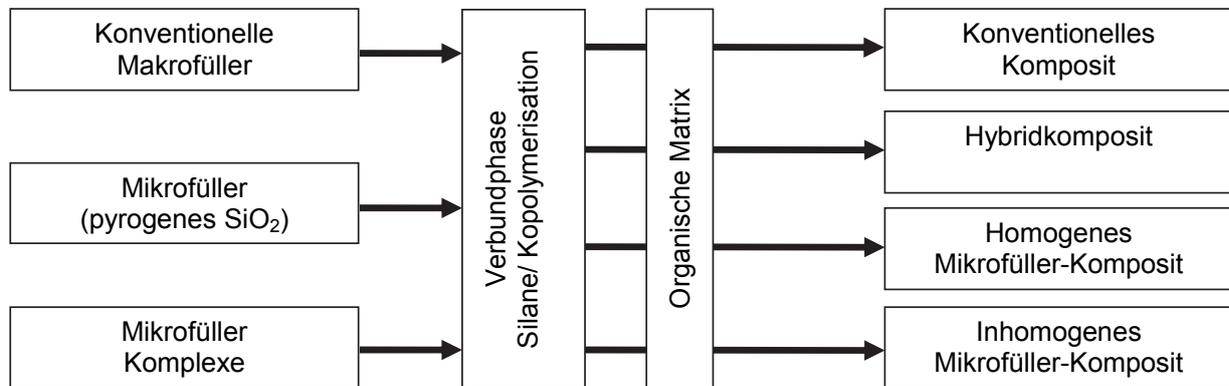


Abb. 4 Vier Kompositklassen nach Lutz et al. (1983)

Bei den in *konventionellen Kompositen* eingesetzten Makrofüllstoffen, handelt es sich üblicher Weise um splitterförmige oder polymorphe anorganische Partikel aus Quarz, Glas oder Keramik. Die Gläser können schwermetallhaltig (s.o.) sein, um eine Röntgenopazität zu erreichen. Die Füllkörper haben eine Größe von 0,1-100 μm (Ferracane, 1995; Kullmann, 1990; Lutz and Phillips, 1983), wobei die durchschnittliche Teilchengröße zwischen 5 und 10 μm liegt. Es werden Füllgrade von 75 Gew. % erreicht.

Die Makrofüller verleihen dem Komposit eine hohe mechanische Festigkeit und eine geringe Polymerisationsschrumpfung. Jedoch weisen makrogefüllte Komposite eine geringe Verschleißfestigkeit auf, da zwischen Füllstoffen und Matrix einerseits ein großer Härteunterschied besteht und andererseits durch Hydrolyse der Verbundphase ein Herausbrechen der Füllstoffpartikel aus der organischen Matrix begünstigt wird (Hellwig et al., 2009).

Ein weiterer Nachteil dieser Materialien besteht in einer schlechten Polierbarkeit. Dies begünstigt die Plaquanlagerung und führt zu einer raschen Verfärbung. Aufgrund der beschriebenen Nachteile gelten konventionelle Makrofüllerkomposite heute als obsolet.

Eine Alternative schien sich zum Beginn der 80'er Jahre mit den *Mikrofüllerkompositen* aufzutun. Treibende Kraft war die Entwicklung von Techniken, die die Herstellung von kleinstteiligen SiO_2 -Partikeln durch Pyrolyse erlaubten. Die gängigen *Mikrofüllerkomposite* enthalten feinstteilige, hochdisperse Kieselsäuren (Siliziumdioxid) mit einer Größe unter 0,1 μm .

Die durchschnittliche Korngröße liegt bei 0,007-0,04 μm (Eichner and Kappert, 2008; Hellwig et al., 2009).

Ein wesentlicher Nachteil der **homogenen Mikrofüllerkomposite** liegt in der in Relation zum Volumen der Füllkörper hohen spezifischen Oberfläche. Dadurch kann wesentlich weniger Füllstoff zugesetzt werden als z.B. bei den Makrofüllerkompositen. Der Füllstoffgehalt von homogenen Mikrofüllerkompositen liegt bei maximal ca. 50 Gew. % (Puckett et al., 2007). Dies verringert einerseits die mechanische Festigkeit und erhöht die Polymerisationskontraktion. Zudem sind die SiO_2 -Partikel nicht röntgenopak.

Um diese Probleme zu beheben, wurden **inhomogene Mikrofüllerkomposite** entwickelt. Diese Werkstoffe enthalten zusätzlich zur mikrogefüllten Matrix zermahlene splitterförmige oder runde Prä-Polymerisate aus dem gleichen Material (Ernst et al., 2003; Kullmann, 1990; Puckett et al., 2007). Durch diese Mikrofüllerkomplexe wird die Polymerisations schrumpfung vermindert und gleichzeitig eine bessere Verarbeitungskonsistenz erreicht (Eichner and Kappert, 2008; Janda, 1988a; Janda, 1988b; Janda, 1988c; Roulet, 1987).

Aufgrund der gleichmäßigen Verteilung und der geringen Partikelgröße der Füllstoffe sind die Mikrofüllerkomposite hervorragend polierbar (Ernst and Willershausen, 2003b; Lutz et al., 1983). Da die Härte von Füllstoffen und Matrix ähnlich ist, weisen sie eine im Vergleich zu den makrogefüllten Werkstoffen höhere Verschleißfestigkeit auf. Die physikalischen Eigenschaften sind jedoch schlechter als die der konventionellen Komposite (erhöhte Polymerisationsschrumpfung, hoher thermische Expansionskoeffizient, geringere Biegefestigkeit, Vickershärte und Elastizitätsmodul).

Um die guten mechanischen Eigenschaften der konventionellen Komposite (z.B. Biegefestigkeit, E-Modul) und die hervorragenden ästhetischen sowie Oberflächeneigenschaften der Mikrofüllerkomposite (z.B. Polierbarkeit, Verschleißfestigkeit) in einem Material zu vereinen, wurden die **Hybridkomposite** entwickelt.

Diese Werkstoffe enthalten in der Matrix ca. 10-15 Gew. % Mikrofüller und 70-80 Gew. % Makrofüller. Der Gesamtgehalt an Füllstoffen wird in der Literatur mit bis zu 85 Gew. % angegeben (Hellwig et al., 2009). Durch die Fortschritte in der Mahltechnik von Dentalgläsern gelang es Anfang der 90'er Jahre gleichermaßen feinere Glasfüllkörper herzustellen. Je nach Größe dieser Füllkörper lassen sich konventionelle Hybridkomposite, Feinpartikelhybridkomposite, Feinstpartikelhybridkomposite und Submikrometer-Hybridkomposite unterscheiden (vgl. Tabelle 2)

Tabelle 2 Einteilung der Hybridkomposite nach der Größe der Glasfüllkörper

Hybridkomposite	Mittlere Glasfüllkörpergröße
Hybridkomposite	< 10µm
Feinpartikelhybridkomposite	< 5µm
Feinstpartikelhybridkomposite	< 3µm
Submikrometer-Hybridkomposite	< 1µm

Nach (Kunzelmann and Hickel, 2001)

Die Hybridkomposite haben gute ästhetische und physikalische Eigenschaften sowie eine hohe Verschleißfestigkeit (Janda, 1988c; Lutz et al., 1983; Roulet and Noack, 1991).

In die Gruppe der Submikrometer-Hybridkomposite einzuordnen sind die **Nanofüllerkomposite**. Ziel der Entwicklung der Nanofüllerkomposite war, die mechanischen Eigenschaften der Feinstpartikelhybridkomposite, insbesondere ihre Oberflächeneigenschaften weiter zu verbessern. Mit einem solchen Komposit sollen gleichzeitig alle Indikationsbereiche, vom ästhetisch anspruchsvollen Frontzahnbereich bis zum kaulastragenden Seitenzahnbereich, abgedeckt werden können (Saunders, 2009).

Die Optimierung erfolgte primär über die Füllstofftechnologie mit der Herstellung feinstpartikulärer Nanopartikel, die im Vergleich zu reinem SiO₂ bessere mechanische Festigkeiten aufweisen. Die Nanopartikel liegen definitionsgemäß in einem Größenbereich von 0,1-100 nm (Chen, 2010; Mitra et al., 2003; Puckett et al., 2007; Saunders, 2009).

Tatsächlich nehmen die Nanofüllerkomposite allerdings eine Sonderstellung zwischen Mikrofüller- und Hybridkompositen ein. Dabei sind die sogenannten Nanomere (Nanofüller-Primärpartikel) in Form von zum Beispiel feinstteiligen Siliziumdioxid-Füllkörpern in die Kunststoffmatrix integriert. Mit deren Hilfe kann der Füllkörpergehalt eines Mikrofüllerkomposits deutlich gesteigert werden, wodurch er dem eines Hybridkomposits entspricht (Ernst and Willershausen, 2003b). Zusätzlich liegt ein Teil dieser Nanofüllkörper in Form von Clustern, also weintraubenartig zusammengefügt Komplexen vor, die durch ihre Oberflächenstruktur einen Hochglanzeffekt der Füllung bewirken und eine Größe von 0,6-1,4 µm erreichen (Saunders, 2009).

Nanofüllerpartikel weisen einige spezifische Eigenschaften auf. Sie liegen mit ihrer Größe unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts (400-800 nm) und können somit Licht in

diesem Wellenlängenbereich weder absorbieren, noch streuen (Chen, 2010). Das heißt, wenn diese Materialien abrasiven Bedingungen unterliegen, entstehen Oberflächendefekte, die nahezu unsichtbar sind und die Oberfläche erscheint weiter glatt und glänzend (Chen, 2010; Mitra et al., 2003).

Aufgrund ihrer geringen Partikelgröße, sind Nanofüllkörper in der Lage, den Gesamtfüllstoffgehalt einer Kompositmatrix zu erhöhen. Theoretisch können auf diese Weise Füllgrade von 90-95 Gew. % erreicht werden (Chen, 2010; Saunders, 2009). Allerdings erhöht sich mit der Verkleinerung der Partikelgröße die spezifische Oberfläche der Füllkörper und limitiert letztendlich den Füllstoffgehalt durch die begrenzte Benetzbarkeit mit der Matrix (Chen, 2010).

Durch spezielle Herstellungsverfahren (Sol-Gel-Verfahren) und Oberflächenbeschichtungen der Primärpartikel ist es bereits während der Entstehung (z.B. sterisches Coating) möglich, das Aneinanderlagern der Partikel zu verhindern (Eichner and Kappert, 2008), was einen wesentlichen Unterschied zu den pyrolytisch hergestellten Mikrofüllern darstellt. Letzere sind nahezu kugelförmig und liegen als recht stabile kettenförmige Strukturen bzw. Netzwerke vor, also nicht vollständig als Primärteilchen.

Die Nanofüllerkomposite vereinen also die mechanische Stabilität der Hybridkomposite mit hohem Füllergehalt und geringer Polymerisationsschrumpfung, mit der guten Polierbarkeit und Ästhetik der Mikrofüllerkomposite. Bisher konnten sie klinisch jedoch keine Überlegenheit gegenüber klassischen Hybridkompositen zeigen.

2.4.2 Einteilung nach Füllgrad

Eine weitere Möglichkeit der Klassifikation von Kompositen ist die Einteilung nach ihrer Viskosität (Willems et al., 1992). Durch Verringerung des Füllstoffanteils oder Zugabe von Verdünnermonomeren (z.B. TEGDMA) entstehen *niedrigvisköse, fließfähige Komposite*.

Diese sogenannten „Flow-Komposite“ weisen schlechtere mechanische Festigkeitswerte auf als Hybridkomposite und haben eine höhere Polymerisationsschrumpfung sowie geringere Abrasionsstabilität. Daher sind sie für den routinemäßigen Einsatz in kaulasttragenden Bereichen nicht geeignet. Flow-Komposite zeichnen sich aufgrund des geringeren Füllstoffanteils durch eine höhere Flexibilität aus. Dadurch können sie Zahndeformationen in begrenztem Umfang elastisch kompensieren. Sie eignen sich in besonderem Maß für minimalinvasive Restaurationen (z.B. kleine Klasse-V Kavitäten, erweiterte Fissurenversiegelung).

Eine weitere Indikation ist die Kombination mit konventionellen Füllungswerkstoffen. So werden sie z.B. als „stress breaker“ unter konventionellen Hybridkompositen eingesetzt.

Schrumpfungsspannungen der Füllungskomposite sollen auf diese Weise elastisch aufgefangen werden. Ferner soll aufgrund ihrer Fließeigenschaften die Adaptation der Füllung an der Zahnhartsubstanz verbessert werden (Hellwig et al., 2009).

Das Pendant zu den Flowkompositen sind hochgefüllte Komposit-Werkstoffe. Durch Modifikation der Füllstoffe (Struktur, Zusammensetzung) sowie Erhöhung des Füllstoffanteils wurden Materialien entwickelt, die verschleißfester und schrumpfungsrmer sind. Durch die Füllstofftechnologie werden darüber hinaus andere Verarbeitungseigenschaften erzielt. **Hochvisköse Komposite** sind stopfbar und erleichtern dadurch die approximale Kontaktgestaltung bei Klasse-II Kavitäten. Bezüglich der weiteren Materialeigenschaften bieten sie gegenüber herkömmlichen Hybridkompositen keine nennenswerten Vorteile. Für die Restauration kleinerer Kavitäten sind sie eher nicht geeignet.

2.4.3 Einteilung nach Monomersystem

Eine weitere Möglichkeit der Klassifikation von Füllungswerkstoffen ist die Einteilung nach der eingesetzten Monomermatrix (Ferracane, 1999). Es lassen sich 3 Gruppen unterscheiden: reine Methacrylat basierte Werkstoffe, säuremodifizierte Methacrylate und ringöffnende Epoxide.

Klassische Methacrylate

Die Chemie der reinen Methacrylate sowie die eingesetzten Monomere (z.B. Bis-GMA, UDMA und TEGDMA) wurden bereits unter Kapitel 2.2 besprochen. Es handelt sich folglich um Werkstoffe, deren Aushärtung ausschließlich auf der Basis einer radikalischen Polymerisation von (Meth-) Acrylgruppen verläuft.

Ormocere

Von den klassischen Methacrylaten mit einem reinen organischen Backbone ist die Gruppe der sogenannten Ormocere abzugrenzen. Der Begriff Ormocer[®] ist eine Abkürzung für Organically Modified Ceramics, also organisch modifizierte Keramiken. Werkstoffkundlich sind sie zwischen organischen und anorganischen Polymeren einzuordnen (Schulz, 2003). Diese organisch-anorganischen Hybridpolymere wurden vom Fraunhofer Institut für Silikatforschung entwickelt und zeigen zahlreiche interessante Eigenschaften. Im Unterschied zu klassischen Methacrylaten basiert der Backbone des polymerisierbaren Moleküls auf einem Si-O-Gerüst mit endständigen Methacrylatgruppen (Hickel et al., 1998).

Die Matrix der Ormocere besteht folglich aus einer Mischung konventioneller Monomere (Bis-GMA, UDMA, TEGMA) und einem Polysiloxannetzwerk (Si-O-Si) (vgl. Abb. 5), an welches Methacrylatgruppen über Si-C-Bindungen kovalent gebunden sind (Braun, 2000; Hickel et al., 1998).

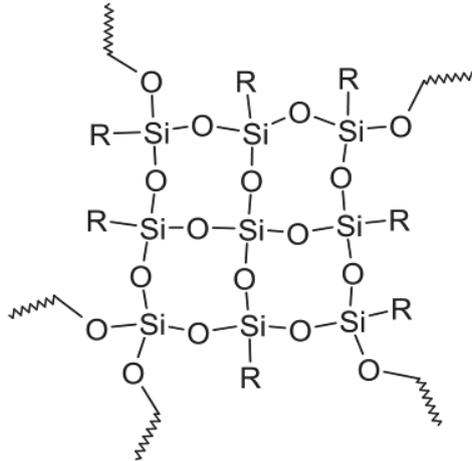


Abb. 5: Schematische Darstellung eines Polysiloxannetzwerks (Ormocer-Oligomer)

Der Ormocer-Matrix sind Füllstoffe und Additiva zugesetzt. Das Füllkörpersystem entspricht weitestgehend dem moderner Hybridkomposite, u.a. sind Bariumglas und modifizierte Apatite enthalten. Die Polymerisationsschrumpfung von Ormoceren liegt mit 1,7-2,5 Vol. % in der Größenordnung von Feinpartikelhybridkompositen (Braun et al., 2001; Wolter et al., 1994).

Auch in puncto mechanische Eigenschaften, Polierbarkeit, Oberflächenqualität, Verfärbungsneigung und Wasseraufnahme sind die Ormocere den Kompositen in etwa als gleichwertig gegenüber zu stellen (Bauer et al., 1995). Laut Herstellerangaben sind die Ormocere in allen Indikationsbereichen, die bisher durch Amalgam, Komposite und Kompomere abgedeckt wurden, einsetzbar. Zwar zeigen die Ormocere einen geringeren Restmonomergehalt, da die reaktiven organischen Methacrylate fest an die Ormocermatrix gebunden sind, jedoch geht auch von dem verwendeten Adhäsivsystem ein toxikologisches Potential aus.

Säuremodifizierte Methacrylate

Zu ihnen gehören Dentalmatrizes, bei denen die Monomere im Vergleich zu klassischen Methacrylaten zusätzlich funktionelle Gruppen tragen. Bei den funktionellen Gruppen handelt es sich z.B. um hydrophile, polare Seitengruppen (-COOH-Gruppen).

In diese Kategorie lassen sich Kompomere und Ormocere mit Carboxylfunktion subsumieren.

Kompomere sind polyalkensäuremodifizierte Komposite, die Komponenten der Glasionomerzementtechnologie nutzen. Die Basis-Zusammensetzung lehnt sich an die der klassischen Komposite an. Sie enthalten jedoch im Gegensatz zu klassischen Kompositen reaktive, ionenfreisetzende Glaspartikel und saure polymerisierbare Monomere (Hickel, 1996; Hickel, 1997; Stiesch-Scholz and Hannig, 1999), z.B.: Butan-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäure, bis [2-hydroxyethyl-methacrylat]-Ester(TCB).

Diese amphiphilen Matrixmonomere (vgl.Abb. 6) werden über die Methacrylatgruppen bei der Polymerisation in das Methacrylatpolymer eingebaut. Über die Säurefunktion können sie in Anwesenheit von Wasser und Fluorsilikatgläsern eine Säure-Base-Reaktion in Gang setzen (Eichner and Kappert, 2008; Hickel et al., 1998). Die Moleküle sind aufgrund ihrer Carboxylgruppen relativ hydrophil. Aus diesem Grund haben sie eine um ca. 15% höhere Wasseraufnahme im Vergleich zu klassischen Kompositen (Eichner and Kappert, 2008).

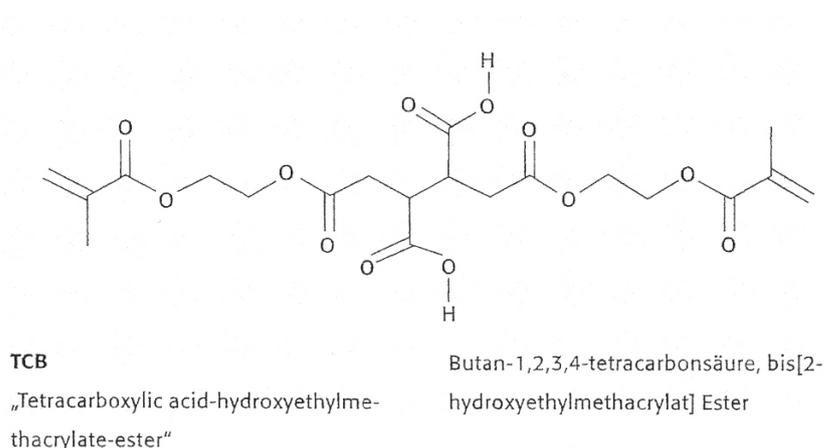


Abb. 6: Struktur des amphiphilen TCB-Monomers

Neben einer differenten Monomertechnologie weisen Kompomere auch eine andersartige Füllstofftechnologie auf. Als Füllkörper werden sowohl hochdisperses SiO₂ als auch Aluminium-Fluorsilikatgläser eingesetzt, die der Glasionomerzement-Technologie entstammen (Füllstoffanteil bis ca. 80 Gew. %). Die Partikelgröße liegt in der Größenordnung von 0,1 µm bis zu 10 µm. Die Füllstoffe enthalten Schwermetalle, um eine Röntgenopazität zu erreichen. Um die Säure-Base-Reaktion mit den Carbonsäuren der säuremodifizierten Matrix zu ermöglichen, sind die Glasfüllkörper nur teilsilanisiert (Adusei et al., 2004).

Aufgrund der Zusammensetzung von Matrix und Füllstoffen sind bei Kompomeren grundsätzlich zwei Reaktionsmechanismen möglich: die radikalische Polymerisation wie bei den

Kompositen und eine Säure-Base-Reaktion wie bei Glasionomerkompositen. Da Kompositen jedoch vor dem Abbinden kein Wasser enthalten, kann die Säure-Base-Reaktion erst nach Wasseraufnahme induziert werden (Hickel, 1997; Roulet and Blunck, 1998).

Kompositen zeigen wie klassische Komposite bei der Polymerisation eine Schrumpfung in der Größenordnung von 2-3 Vol. %. Die nachträgliche Aufnahme von Wasser aus dem Speichel führt in der Folge zu einer Expansion durch Quellung (Gladys et al., 2001). Hierbei ist jedoch unklar, ob die Schrumpfung durch die Quellung voll umfänglich ausgeglichen werden kann (Peutzfeldt et al., 1997).

Kompositen sind bezüglich der mechanischen Eigenschaften (Biege-, Zug- und Druckfestigkeit) vergleichbar mit denen der Mikrofüllerkompositen (Hellwig et al., 2009). Die Vorteile dieser Werkstoffe werden in einer einfachen Verarbeitung sowie der Fluoridabgabe gesehen (Attin et al., 1996). Letztere soll das Sekundärkariesrisiko reduzieren. Im Vergleich zu den Hybridkompositen weisen die Kompositen jedoch eine geringere Abrasionsfestigkeit und einen geringeren E-Modul auf (Hellwig et al., 2009). Ihr Indikationsspektrum ist daher auf Kavitäten der Klasse V und III, sowie für die Versorgung von keilförmigen Defekten und Restaurationen im Milchgebiss beschränkt.

Ringöffnende Epoxide

Ringöffnende Epoxide sind Monomersysteme auf der Basis von Siloranen (Siloxane mit Oxiran-Funktion). Ziel der Entwicklung dieser Werkstoffe war die Reduktion der Polymerisationskontraktion des Monomersystems, da die Verringerung des Schrumpfes durch Zugabe an Füllstoff an physikalische und verarbeitungstechnische Grenzen stößt.

Silorane sind eine neue Klasse ringöffnender Monomere, die sich bezüglich der Chemie grundlegend von den bisher üblichen dentalen Monomeren unterscheiden. Es handelt sich um eine Kombination der chemischen Bestandteile **Siloxan** und **Oxiran**.

Siloxane wurden bereits im Zusammenhang mit den Ormoceren besprochen. Oxirane (synonym: Epoxide) sind reaktionsfähige, heterozyklische organische Verbindungen. Ihre Basisstruktur beruht auf einem Kohlenstoff-Dreiering, wobei eines der Kohlenstoffatome durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist.

Das Grundgerüst (Backbone) der Silorane besteht aus einem Polysiloxan-Skelett, ähnlich den Ormoceren (vgl. Abb. 7). Die Vernetzung dieser Makromoleküle erfolgt über die Oxiran-Gruppen, entsprechend der Methacrylatgruppen bei der radikalischen Polymerisation (Eichner and Kappert, 2008).

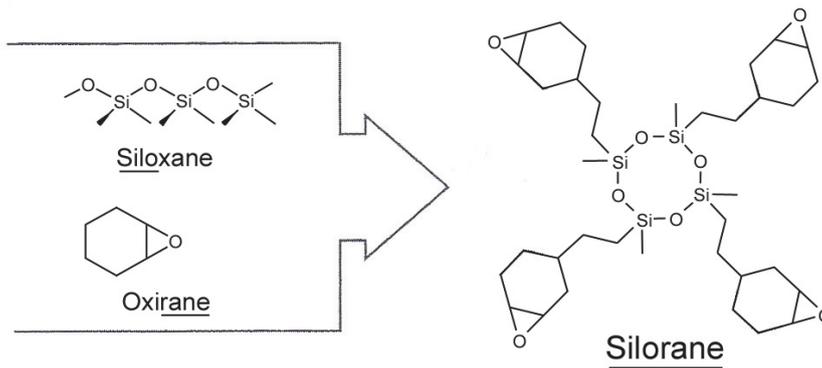


Abb. 7: Grundstruktur der Siloranmatrix, Siloranmonomer nach Weinmann 2005

Die Kettenverlängerung bzw. Vernetzung erfolgt bei den Siloranen durch kationische Polymerisation. Durch Anlagerung eines sauren Kations an den Oxiran-Ring wird dieser geöffnet (Expansion). Gleichzeitig bildet sich ein neues Kation (sog. Carbokation), das die Reaktion in Gang hält (Abb. 13). Aufgrund des differenten Polymerisationsmechanismus sind die Silorane nicht mit dem klassischen Methacrylat basierten Werkstoffen kompatibel. Dies erforderte die Entwicklung eines neuen Schmelz-/Dentinadhäsivsystems für die Anbindung an die Zahnhartsubstanz, sowie eine modifizierte Oberflächenbehandlung der Füllkörper.

Im Unterschied zur radikalischen Polymerisation entsteht bei dieser Polymerisationsform keine Sauerstoffinhibitionsschicht. Diese ist zur Inkrementverbindung auch nicht erforderlich, da immer Kationen für das Kettenwachstum erhalten bleiben und der jeweiligen Schichtoberfläche zur Verfügung stehen. Die neue Chemie der Silorane verspricht Restaurationsmaterialien mit geringer Schrumpfung, einer verminderten Wasseraufnahme, sowie einer verbesserten Reparaturmöglichkeit. Aufgrund der Druckfestigkeit werden Silorane in den kaulasttragenden Bereichen eingesetzt, sind jedoch bislang für den Einsatz im Frontzahngewebe wegen der fehlenden Farbgebung ungeeignet.

2.5 Weiterentwicklungen der Kompositwerkstoffe

Die beiden wesentlichsten Herausforderungen im Bereich der restaurativen Zahnheilkunde sind aktuell immer noch die Bekämpfung von Sekundärkaries und von Füllungsfrakturen (Sakaguchi, 2005; Sarrett, 2005). Karies an Restaurationsrändern ist mit 50-70% der Fälle (Deligeorgi et al., 2001; Frost, 2002) nach wie vor die häufigste Ursache, die einen Füllungs-austausch notwendig macht (Mjör et al., 2000).

Ein Hauptziel der modernen Zahnmedizin ist es, die Entstehung und die Progression von kariösen Läsionen und Sekundärkaries durch präventive Maßnahmen zu verhindern (Cochrane et al., 2010). Andererseits sollen bereits entstandene Defekte möglichst minimalinvasiv behandelt werden.

Die Fluoridanwendung gilt als Meilenstein der nicht invasiven Kariestherapie und bildet einen tragenden Pfeiler im Bereich der Kariesprävention. Calcium und Phosphat liegen im Zahnschmelz in einem Verhältnis von 1:1,2 als Apatitverbindung ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) in Form kleiner Kristallite vor (Hellwig et al., 2009). Durch den Einbau von Fluorid in das Kristallgitter des Hydroxylapatits kommt es zur Ausbildung von Fluorapatit oder fluoridiertem Hydroxylapatit. Beide Formen zeigen eine stabilere Gitterstruktur und somit eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber kariösen Angriffen. Für die Bildung von Fluorapatit oder Fluorhydroxyapatit sind sowohl Calcium- und Phosphat-, als auch Fluoridionen erforderlich (Reynolds et al., 2008).

Remineralisierung beschreibt demnach den Einbau von Fluorid-, Calcium- oder Phosphationen in Lücken des Kristallgitters von demineralisiertem Schmelz (Cochrane et al., 2010). Die Ionen werden dabei aus einer externen Quelle (z.B. Speichel) bereitgestellt.

Die remineralisationsfördernden Eigenschaften des Speichels stammen von dessen Fähigkeit, der Zahnhartsubstanz bioverfügbare Calcium- und Phosphationen zur Verfügung zu stellen. Durch spezielle Speichelproteine, wie Statherin (Schlesinger and Hay, 1977) und prolinreiche Phosphopeptide (Oppenheim et al., 1971) wird sichergestellt, dass die Ionen für die Diffusion in demineralisierte Läsionen verfügbar bleiben und nicht ausfallen.

Grundgedanke bei der Entwicklung neuer Komposite ist es dementsprechend, mit den Materialien an Schmelz und Dentin kariesprotektiv zu wirken bzw. die Reparatur initialer Defekte zu begünstigen (biomimetische Defektreparatur). Neuere Kompositwerkstoffe stellen im Wesentlichen Weiterentwicklungen der klassischen Feinpartikelhybridkomposite und Nano-hybridkomposite dar.

Der nächste konsequente Schritt im Bereich der Füllkörpertechnologie geht also in die Richtung der Entwicklung Calcium-, Phosphat- und Fluorid-freisetzender Füllkörpersysteme (Saunders, 2009).

In der Literatur wurden verschiedene ionenfreisetzende Füllkörper untersucht. Vor allem Kalziumphosphate sind in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse, da sie physiologischerweise in Knochengewebe, Schmelz und Dentin vorkommen (LeGeros, 1988;

LeGeros, 1991). Eine Auflistung verschiedener Calciumphosphate von biomedizinischer Bedeutung zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3 Calciumphosphate von biomedizinischem Interesse

	Strukturformel	Abkürzung
Amorphes Calciumphosphat	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	ACP
Monocalciumphosphat	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCP
Dicalciumphosphat (anhydriert)	Ca HPO_4	DCPA
Dicalciumphosphatdihydrat	$\text{Ca HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	DCPD
Tricalciumphosphat	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TCP
Octacalciumphosphat	$\text{Ca}_8 \text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	OCP
Hydroxylapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	HAP

(Skrtic et al., 2003)

2.5.1 Amorphes Calciumphosphat (ACP)

ACP ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Bildung von Hydroxylapatit (HAP). Vergleichbar mit HAP und zahlreichen Di-, Tri- und Tetracalciumphosphaten verfügt es über eine ausgezeichnete Biokompatibilität (Park et al., 1998). Daher wurde ACP als bioaktiver Zusatz verschiedenen Bis-GMA basierten Kompositen zugefügt (Antonucci, 1994; Antonucci et al., 1996; Park et al., 1998; Skrtic et al., 1995).

Es hat sich gezeigt, dass diese Komposite in der Lage waren, kurzfristig Calcium- und Phosphationen in ihre Umgebung freizusetzen und nachweislich Remineralisierungsphänomene in vitro zu erzeugen (Dickens et al., 2003; Skrtic et al., 1996). Nachteilig war allerdings die rasche Umwandlung von ACP in thermodynamisch stabilere aber weniger lösliche kristalline Phasen (z.B. HAP) (Cochrane et al., 2010). Als alleiniger Füllkörpertypus ist ACP aufgrund seiner Instabilität und schnellen Umwandlung in HAP ungeeignet (Skrtic et al., 2000).

Mit verschiedenen Methoden (Stabilisierung des ACP mittels verschiedener Ionen ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ oder Mg^{2+}), Modifikation von ACP mit glasähnlichen Substanzen (Tetraethoxysilan (TEOS) oder Zirkonylchlorid (ZrOCl_2)) wurde versucht diese Umwandlung zu verzögern. Auf diese Weise konnte eine anhaltende Ionenabgabe von ACP erzielt werden.

Zwar fungieren die ACP basierten Komposite dementsprechend als zuverlässige Ionenlieferanten, sie sind allerdings mechanisch sehr schwach, da die Füllkörper keine verstärkende

Funktion wie zum Beispiel Glasfüller übernehmen (Skrtic et al., 2002; Skrtic et al., 2000). Diese Tatsache schränkt den Indikationsbereich dieser Materialien deutlich ein.

2.5.2 Dicalciumphosphat (DCPA)

Xu et al. untersuchten 2007 eine weitere Calciumphosphatverbindung, die als Füllstoff experimentellen Kompositen zugesetzt wurde: Dicalciumphosphat. Diese Verbindung war bereits durch die Anwendung in Knochenzementen bekannt (Chow, 2000).

Da bereits aus früheren Studien (Dickens et al., 2003; Skrtic et al., 2002; Skrtic et al., 2000) die unzureichenden mechanischen Eigenschaften der Calciumphosphate bekannt waren, wurden zwei wesentliche Veränderungen der Füllstoffgröße und Füllstoffzusammensetzung vorgenommen.

Einerseits verwendeten Xu et al. DCPA-Partikel im Nanometerbereich, die aufgrund ihrer geringen Größe eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen. Andererseits wurden neben den ionenfreisetzenden Füllstoffen zur Verstärkung der Materialien sogenannte Whisker verwendet. Diese wurden auf die Füllkörperoberflächen aufgeschmolzen (Xu et al., 2006; Xu et al., 2007a).

Die Untersuchungen zeigten, dass die Verwendung der Whisker die mechanischen Eigenschaften der Komposite deutlich verbesserte. Die Verkleinerung der Partikelgröße der DCPA-Füllkörper, also die Vergrößerung ihrer spezifischen Oberfläche, führte zu erhöhten Abgaben von Calcium- und Phosphationen (Xu et al., 2006). Im Vergleich zu älteren CaPO_4 -Kompositen wurden also mit geringeren Anteilen bioaktiver Füllstoffe höhere Ionenfreisetzungen erzielt. Auf diese Weise bleibt die Möglichkeit, verstärkende Füllkörper einzubringen und so auch die mechanischen Eigenschaften zu verbessern.

2.5.3 Tetracalciumphosphat (TCP)

Tetracalciumphosphat ist die alkalischste unter allen CaPO_4 Verbindungen (Chow, 2000). Deshalb verspricht man sich von dieser Verbindung einen gewissen puffernden Effekt in Bezug auf schädliche Säureeinwirkungen bei der Kariesentstehung (Xu et al., 2008).

Xu et al. untersuchten 2009 ein Whisker verstärktes TCP-Komposit und stellten auch hier eine wesentliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch die verstärkenden Whisker fest. Durch die Absenkung des pH-Wertes in einen kariogenen Bereich (pH 4), konnte eine erhebliche Erhöhung der Ca- und Phosphationenfreisetzung (um das 6-fache) beob-

bachtet werden. Die mechanischen Eigenschaften waren denen früherer CaPO_4^- Komposite deutlich überlegen.

2.5.4 Calciumfluorid (CaF_2)

Xu et al. untersuchten 2008 Nanokomposite, die CaF_2 Nanopartikel und verstärkende Whisker enthielten.

Die Möglichkeit der Abgabe von Ca , PO_4^{3-} und F^- Ionen aus diesen Füllungsmaterialien soll eine Demineralisation von Füllungsrandbereichen verhindern (Burke et al., 2006; Eichmiller and Marjenhoff, 1998; Forsten, 1998; Wang et al., 2007). Die untersuchten Komposite zeigten gute mechanische Eigenschaften, die wiederum auf die verstärkenden Whisker zurückgeführt wurden. Die Abgabe von Fluoridionen war höher als die herkömmlicher Glasionomere zemente.

2.5.5 Apatit- und Fluorapatithaltige Nanofüllkörper

Es wurden in der Vergangenheit bereits hydroxylapatithaltige Komposite für die Anwendung als Knochenzemente oder Knochenersatzmaterialien entwickelt (Kobayashi et al., 1997; Wang et al., 1998).

Der Hauptanteil der Zahnhartsubstanzen liegt in Form von Apatitkristalliten vor. Die Nutzung von HAP als Füllkörper bietet einige vielversprechende Vorteile. Zu ihnen gehören verbesserte Oberflächeneigenschaften (Polierbarkeit) und eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen abrasive Einflüsse (Domingo et al., 2003).

Zudem ist HAP biokompatibel, röntgenopak, widerstandsfähig gegenüber Feuchtigkeit und besitzt die ideale Härte eines Füllpartikels für dentale Komposite (Willems et al., 1993a).

Hydroxyl- bzw. Fluorapatit sind thermodynamisch relativ stabile Verbindungen mit eingeschränkter Löslichkeit (Cochrane et al., 2010; Xu et al., 2008). Jedoch haben Untersuchungen mit Nanofasern von HAP und Fluorapatit gezeigt, dass die Löslichkeitseigenschaften so verändert werden können, dass eine effektive F^- -Ionenabgabe erreicht werden kann (Kim and Kim, 2006).

Wie voran beschrieben wurden bereits zahlreiche Calciumphosphatverbindungen als mögliche Füllkörper in bioaktiven Kompositen untersucht. Zwar zeigen sie eine vielversprechende Ionenfreisetzung, allerdings lag ihre größte Schwäche in den unzureichenden mechanischen Eigenschaften (Antonucci et al., 1996). Diese Schwäche hat man durch die Entwicklung der Whisker- verstärkten Komposite behoben (Xu et al., 2002; Xu et al., 2007b). Ein bleibender

Nachteil der whiskerverstärkten Komposite ist jedoch ihre weißliche Farbe und eine relativ hohe Opazität. Dies wiederum führt zu ästhetischen Einschränkungen und einem eingeschränkten Indikationsbereich (Xu et al., 2009).

Mit der Verwendung von fluorapatithaltigen Nanofüllstoffen will man Füllungswerkstoffe herstellen, die in der Zusammensetzung natürlichem Zahnschmelz ähneln und gleichzeitig zahlreiche Anforderungen an zahnärztliche Füllungsmaterialien (hohe Abrasionsfestigkeit, ausreichende Härte, Fluoridfreisetzung, Kaustabilität und Biokompatibilität) erfüllen. Hersteller dieser Materialien versprechen neben den guten mechanischen Eigenschaften (hohe Druck- und Abrasionsfestigkeit), eine sehr gute Hochglanzpolierbarkeit und eine geringe Polymerisationsschrumpfung. Durch kontinuierliche Fluoridfreigabe sollen die Füllungsråder geschützt und Sekundärkaries insbesondere an den Prädilektionsstellen entgegengewirkt werden.

2.6 Einflussfaktoren der Mundhöhle

Um klinisch erfolgreiche, langlebige Restaurationen herzustellen, wird von Kompositen ein hohes Maß an Widerstandfähigkeit gegenüber oralen Einflussfaktoren gefordert (Roulet and Noack, 1991; Suese and Kawazoe, 2002). Die menschliche Mundhöhle bildet dabei eine komplexe wässrige Umgebung, in der Füllungsmaterialien einer Vielzahl von „schädigenden“ Einflüssen ausgesetzt sind (Gomec et al., 2004).

Der Begriff „Verschleiß“ beschreibt in diesem Zusammenhang den unter funktionellen Bedingungen stattfindenden Materialverlust eines Werkstoffs von seiner Oberfläche (Heintze et al., 2006). So wie Schmelz und Dentin unterliegen auch Füllungsmaterialien einem gewissen Verschleiß. Dieser ist von unterschiedlichen, meist auch simultan ablaufenden Prozessen abhängig (Heintze et al., 2006). Physiologische Okklusionskontakte antagonistischer Zähne beim Kauen, die Aufnahme unterschiedlich temperierter Nahrung und Getränke, sowie der Konsum säurehaltiger Lebensmittel (Obst, Getränke) können Verschleiß verursachen (Smith et al., 1997). Die verschiedenen Einflussfaktoren in der Mundhöhle lassen sich in mechanische, thermische und chemische Belastungen unterteilen.

2.6.1 Mechanische Belastungen

Unter klinischen Bedingungen unterscheidet man Abnutzung von Restaurationsmaterialien durch Attrition und Abrasion (Nagarajan et al., 2004).

Attrition beschreibt Verschleißvorgänge durch direkten Kontakt von Zahn und Restauration. Physiologischerweise findet man diese beim Kauen, Schlucken oder Sprechen. Bei Parafunk-

tionen, wie Knirschen oder Pressen können die entstehenden Kräfte die Abnutzungserscheinungen deutlich verstärken (Heintze et al., 2006; Hellwig et al., 2009).

Ein exzessiver Substanzverlust durch Attrition kann verschiedene Probleme verursachen. Neben dem Auftreten von Hypersensivitäten, kann es zum Verlust von okklusalen Kontaktbeziehungen kommen. Ein Verlust der vertikalen Kieferrelation kann die Entstehung kranio-mandibulärer Dysfunktionen fördern (Kadokawa et al., 2006).

Unter Abrasion fasst man Abnutzungsvorgänge durch Fremdstoffe zusammen. Letztere sind meist in Nahrungsmitteln enthalten (Demastikation), können aber auch als Bestandteile von Zahnpasten oder in Form von Staubpartikeln (z.B bei Bergarbeitern) vorliegen (Hellwig et al., 2009).

Diese Zusammenhänge sind wichtig im Hinblick auf den erweiterten Indikationsbereich zahnfarbener Restaurationsmaterialien. Der Einsatz von Kompositen in kaulasttragenden Bereichen (Klasse I- und Klasse II- Kavitäten) ist in den letzten Jahren stetig angestiegen (Yap, 2002; Yesil et al., 2008). Gründe hierfür sind in erster Linie die gesteigerten ästhetischen Ansprüche der Patienten (Suzuki et al., 1995; Yap, 2002).

In der Vergangenheit war eine der Hauptursachen für das Versagen von Kompositfüllungen in Klasse I- und II- Kavitäten die okklusale Abnutzung durch die hohe mechanische Beanspruchung (Mazer et al., 1992). Aus diesem Grund wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um das Verschleißverhalten der aktuellen Komposite zu verbessern.

Die Leistungsfähigkeit von Kompositmaterialien ist abhängig von Füllkörpertyp und – menge, organischer Matrix, dem Verbund von Füllköpern zur Matrix und den Polymerisationsbedingungen (Ferracane et al., 1998; Lim et al., 2002). In verschiedenen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass der Füllstoffgehalt, die Oberflächenbehandlung der Füllpartikel und der Polymerisationsgrad des Komposits das Verschleißverhalten beeinflussen (Condon and Ferracane, 1997b).

Zur Untersuchung des Verschleißverhaltens von Füllungsmaterialien in vitro wird eine Vielzahl von Kausimulatoren genutzt (Ghazal and Kern, 2009). Dabei wird Attrition durch direkten Kontakt eines Antagonisten aus Schmelz, Edelstahl oder Keramik mit dem zu untersuchenden Material simuliert (two-body wear). Will man einen abrasiven Effekt nachahmen, erfolgt die Belastung durch Zugabe eines abrasiven Mediums (z.B. Wasser-PMMA Gemisch, three-body wear) (Kadokawa et al., 2006).

Es wird angenommen, dass durch eine mechanische Belastung der Oberfläche eines Kompositwerkstoffs zuerst die weichere Matrix abradert wird. Infolge dessen treten die Füllstoffpartikel, die nun nicht mehr von der Matrix gestützt werden hervor und werden gelöst (Kadokawa et al., 2006).

Ghazal et al. zeigten 2009 in einer Untersuchung zum Verschleißverhalten von Nanokompositen eine Abhängigkeit der Abnutzung von der Höhe der Belastung. Mit steigender Last (20-78N) kam es zur verstärkten Degradation des Materials (Ghazal and Kern, 2009).

Yap stellte in seiner Studie 2002 eine Korrelation zwischen Anzahl der durchgeführten Zyklen und der Menge des Verschleißes von Kompositen fest (Yap, 2002).

2.6.2 Thermische Belastungen

In der Mundhöhle sind sowohl Zähne als auch Restaurationen verschiedenen Temperaturschwankungen ausgesetzt (Xu et al., 2002). Diese werden durch Nahrungsaufnahme, Konsum von Getränken (Palmer et al., 1992) oder Atemvorgänge (Boehm, 1972) beeinflusst (Gale and Darvell, 1999).

Ohne thermische Belastung und ohne Mundatmung beträgt die intraorale Temperatur in etwa 35°C. Durch den Verzehr von schmelzendem Eis oder den Konsum eisgekühlter Getränke, liegt die niedrigste mögliche Temperatur, die an Zahn- bzw. Füllungsoberflächen festgestellt werden kann, annähernd um 0°C. Temperaturen, die als tolerierbar oder angenehm empfunden werden, dürften allerdings in einem geringfügig höheren Bereich liegen (Gale and Darvell, 1999).

Im Gegensatz dazu ist zum Beispiel heißer Kaffee ca. 68°C warm. Plant et al. (1974) stellten fest, dass Testpersonen Kaffee mit dieser Temperatur nur mit Unbehagen nippen konnten. Zwischen 55-60°C konnten sie ihn trinken, obwohl er immer noch als heiß empfunden wurde und Temperaturen zwischen 50-55°C wurden nicht mehr als unangenehm wahrgenommen (Plant et al., 1974).

In-vitro-Simulationen dieser natürlich stattfindenden Temperaturschwankungen werden häufig durchgeführt, da klinische Untersuchungen kosten- und zeitintensiv sind. Wie oft solche Temperaturwechsel pro Tag individuell stattfinden, ist schwer zu bestimmen, da Ernährungsgewohnheiten von Mensch zu Mensch sehr stark variieren. Es wird geschätzt, dass solche Zyklen 20-50 mal pro Tag stattfinden (Gale and Darvell, 1999).

Die wechselnden Temperaturen können Auswirkungen auf den Verbund von Restauration zu Zahn haben, aber auch Veränderungen innerhalb eines Werkstoffes bewirken (Xu et al., 2002). Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Füllmaterialien und Zahnhartsubstanzen können bei Temperaturveränderungen eine Ablösung des Restaurationsmaterials von der Kavitätenwand und die Entstehung von Randspalten fördern (Wendt et al., 1992).

Da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von organischer Matrix und Füllkörpern ebenfalls verschieden sind, kann eine Temperaturbelastung auch innerhalb von Kompositen zu thermischem Stress führen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser oder anderen Flüssigkeiten können die Verbindungen von Füllkörpern zur organischen Matrix angegriffen und die Korrosion von Füllerpartikeln verursacht werden (Mair and Vowles, 1989; Montes and Draughn, 1986; Xu et al., 2002).

Montes und Draughn (1986) beobachteten durch Thermocycling eine Oberflächendegradation und eine Verschlechterung der Abrasionsfestigkeit von dentalen Kompositen (Montes and Draughn, 1986).

In verschiedenen Studien konnten infolge thermischer Belastungen eine Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften, wie Bruchfestigkeit, Biegefestigkeit oder E-Modul, gezeigt werden (Mair and Vowles, 1989; Tanaka et al., 1993).

2.6.3 Chemische Belastungen

In verschiedenen Untersuchungen (Roulet and Wälti, 1984; Yap et al., 2001a) konnte gezeigt werden, dass in der Mundhöhle Abnutzungserscheinungen an Kompositen auch ohne mechanische Beanspruchung und abrasive Medien stattfinden. Chemische Einflüsse spielen in der Mundhöhle also ebenfalls eine bedeutende Rolle bei der Entstehung von Verschleiß an Restaurationsmaterialien (Yap et al., 2001a).

Chemische Agenzien in Speichel, Lebensmitteln oder Medikamenten können intermittierend oder kontinuierlich auf Zähne und Restaurationen einwirken. Eine intermittierende Exposition findet während der Nahrungsaufnahme statt, bis die Zähne gereinigt werden. Eine permanente Einwirkung kann dann erfolgen, wenn chemische Agenzien durch Debris (Zahnstein oder food impaction) aufgenommen oder durch bakteriellen Abbau von Auflagerungen entstehen (Yap et al., 2001a).

Aufgrund ihres häufigen Vorkommens in einer Vielzahl von Speisen und Getränken, soll im Folgenden näher auf die Agenzien Säure und Alkohol eingegangen werden.

Säuren

Die Rolle von Säuren bei der Entstehung von Erosionen ist schon länger bekannt (Eccles, 1979; Mohamed-Tahir et al., 2005). Erosionen, also der irreversible Zahnhartsubstanzverlust durch chemische Prozesse, entstehen ohne die Beteiligung von Mikroorganismen.

Die Säuren können dabei zum Beispiel aus internen Quellen stammen, durch Krankheiten mit wiederholtem Erbrechen (Bulimie, Anorexia nervosa) oder gastroösophagealem Reflux (Sodbrennen) (Meurman and ten Cate, 1996). Aber auch die Aufnahme aus Nahrung, Getränken oder Medikamenten kommt als externe Ursprungsquelle in Frage (Mohamed-Tahir et al., 2005; Zero, 1996).

Eine Vielzahl von häufig konsumierten Lebensmitteln enthalten Säuren. Besonders Zitrusfrüchte und Fruchtsäfte sind hier zu erwähnen. Aber auch der übertriebene Konsum von Softdrinks (z.B. Cola) ist eng verbunden mit der Entstehung und Progression von Erosionen (Milosevic et al., 1997). Einige dieser Getränke enthalten Phosphorsäure oder Zitronensäure, während anderen Wein- oder Apfelsäure zugesetzt ist. Oft sind diesen Lebensmitteln auch Säuerungsmittel in Form von Geschmacksstoffen oder Konservierungsmitteln beigefügt.

Genau wie Zahnoberflächen unterliegen auch Füllungsmaterialien erosiven Einflüssen, die bei niedrigen pH Werten eine Alteration ihrer Oberfläche verursachen können (Mohamed-Tahir et al., 2005).

In zahlreichen Studien zur Untersuchung von chemischem Verschleiß verschiedener Kompositmaterialien war infolge der Einwirkung von sauren Lösungen eine geringere Mikrohärtigkeit der untersuchten Materialien zu verzeichnen (Gomec et al., 2004; Mohamed-Tahir et al., 2005). Das Ausmaß der Schädigung unter Säureeinfluss war dabei materialabhängig.

Die Härteabnahme von dentalen Kompositen kann durch einen Angriff der organischen Matrix zustande kommen, zum Beispiel durch Erweichen von Bis-GMA basierten Polymeren (Asmussen, 1984; Mohamed-Tahir et al., 2005; Wu and McKinney, 1982) durch Lösung von Verdünnermonomeren (wie beispielsweise TEGDMA) (Lee et al., 1998). Aber auch die Degradierung von anorganischen Füllstoffen ist von Bedeutung (Yap et al., 2000). Die Auflösung von Füllkörperbestandteilen kann die Entstehung von Rissen an der Grenzfläche Füllstoff-Matrix bewirken (Roulet and Wälti, 1984). Dies wiederum resultiert in einer Schwächung des Materials (Gomec et al., 2004; Yap et al., 2000).

Die Abnahme der Mikrohärtigkeit hat einen nachteiligen Effekt auf die Verschleißbeständigkeit und somit die Langlebigkeit der Restauration in der Mundhöhle (Yap et al., 2000).

Alkohol

Auch Alkohol ist Bestandteil unserer täglichen Ernährung. Neben alkoholhaltigen Getränken, ist er in Gemüse, Obst, Süßigkeiten, Medikamenten (z.B. Hustensaft) und Mundspülungen enthalten (Yap et al., 2004).

Yap et al. berichteten 2001 in einer Studie zur chemischen Degradation von Kompositen über einen aufweichenden Effekt von Alkohol auf verschiedene Komposite. Dies stimmt überein mit den Ergebnissen anderer Studien (Aguiar et al., 2005; Cavalcante et al., 2011; Yap et al., 2004; Yap et al., 2001a).

Inwieweit ein Komposit durch die chemischen Bedingungen in der Mundhöhle angegriffen wird, ist abhängig von der Chemie und Struktur seines Polymernetzwerks (Ferracane, 2006). Wichtige chemische Eigenschaften, die in diesem Zusammenhang eine Rolle spielen, sind die Hydrophilität des Polymers, die Art der chemischen Bindungen innerhalb des Polymers und der Unterschied in den Löslichkeitsparametern zwischen Polymer und Lösungsmittel (Bagheri et al., 2007; Ferracane, 2006; Schneider et al., 2008). Der Löslichkeitsparameter eines Stoffes beschreibt dabei die Fähigkeit eines Moleküls, einen Stoff zu penetrieren und zu lösen (Ferracane, 2006).

Das Ausmaß der Aufweichung nach Immersion in Alkohol variiert von Material zu Material (Cavalcante et al., 2011). Sind die Anziehungskräfte zwischen Molekülen des Lösungsmittels und den Bindungen des Komposits stärker als die Anziehungskräfte innerhalb der Polymerketten, dringt das Lösungsmittel in die Matrix ein und zerstört die Bindungen (Ferracane, 2006).

Der Lösungseffekt ist dann am größten, wenn eine minimale Diskrepanz der Löslichkeitsparameter von Lösungsmittel und Polymer besteht (McKinney and Wu, 1985; Wu and McKinney, 1982). Ethanol stellt eines der aggressivsten Lösungsmittel für dentale Kompositnetzwerke dar (Schneider et al., 2008; Wu and McKinney, 1982), da sein Löslichkeitsparameter weitgehend dem von Dimethacrylaten entspricht (Kao, 1989).

Ethanol verursacht eine Aufweichung der Kompositoberfläche durch Abbau des Polymergerüsts in unreaktierte Monomere, Oligomere und lineare Polymere. Er öffnet die Polymerketten und macht Komposite so anfällig für weiteren Verschleiß (Aguiar et al., 2005).

Ethanol ist also das Mittel der Wahl, wenn es darum geht beschleunigte Alterung von Kompositen zu simulieren (McKinney and Wu, 1985; Wu and McKinney, 1982).

2.7 Ziel der Arbeit / Fragestellung

Auch durch den Einsatz moderner Kompositwerkstoffe und Adhäsivsysteme kann die Ausbildung von Randspalten zwischen dem Füllungswerkstoff und der Zahnhartsubstanz nicht sicher verhindert werden. Eine mögliche Schutzfunktion in solchen Fällen könnte die Freisetzung von Mineralien sein (z.B. aus HAP), die Remineralisationsprozesse in den Randbereichen begünstigen. Gleichwohl unterliegen mineralhaltige Komposite belastungsbedingten Verschleißprozessen sowie möglicher Weise einer Alteration im sauren Milieu bzw. unter der Einwirkung von Chemikalien.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war daher zu prüfen, in wieweit sich eine künstliche Alterung (Thermowechselbelastung und mechanische Belastung) bzw. erosive Einflüsse auf die Struktur und Oberflächeneigenschaften von experimentellen FAP-haltigen Füllungswerkstoffen im Vergleich zu handelsüblichen Kompositen auswirken.

3 Material und Methode

3.1 Materialien

Tabelle 4 zeigt die Liste der geprüften Werkstoffe. Alle untersuchten Materialien wurden von der Firma S&C Polymer (Elmshorn) hergestellt.

Tabelle 4 Verwendete Materialien

Gruppe	Material	Lot	Typ	NFAP* Anteil in Gew. %
A	LC Microfill Hybrid	LOT 5507906	Microhybridkomposit, Ref.	Ø
B	LC Ceramic P	LOT 212482	Microhybridkomposit, Ref.	Ø
C	LC APA Comp 12%	LOT 5501611	Nanohybridkomposit	12%
D	LC APA Comp 24%	LOT 5501609	Nanohybridkomposit	24%
E	LC APA Ceram A2	LOT 5506874	Nanohybridkomposit	8%
F	LC APA Fill A2	LOT 5509988	Nanohybridkomposit	4%
G	LC Seal F	LOT 5505805	F-haltiges Flow, Ref.	Ø
H	LC APA Seal	LOT 5506872	NFAP haltiges Flow	27%
I	LC APA Seal ½	LOT 5510031	NFAP haltiges Flow	18%
J	LC APA Flow A3	LOT 5510010	NFAP haltiges Flow	14%
K	LC APA Hi-Flow 12%	LOT 5501641	NFAP haltiges Flow	12%

* Nanofluorapatit

Es wurden fluorapatithaltige Komposite (Gruppe C, D, E, F) und Flowkomposite (Gruppe H, I, J, K) mit unterschiedlich hohem Gehalt an Nanofluorapatit untersucht.

Als Referenzen dienten zwei apatitfreie Microhybridkomposite (Gruppe A, B) und ein apatitfreier Einkomponenten-Fissurenversiegler (Gruppe G).

3.2 Probenherstellung

3.2.1 Probenherstellung für die TEM-Analyse

Aus allen Prüfmaterialien wurden 10×5×5 mm große Probenkörper hergestellt. Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte in einer speziellen Hohlform (TEM-Einbettungsschablone Agar Scientific, England s. Abb. 8). Die Komposite wurde in Schichtdicken bis maximal 2 mm in die Vertiefungen appliziert und die Oberseite der Form mit einer durchsichtigen Matrize (Kerr Hawe, Schweiz) abgedeckt.

Jede Schicht wurde mit einer LED-Polymerisationslampe (Elipar Free Light 2, 3M ESPE, Seefeld) im Standardmodus für 40 s lichtgehärtet (Lichtintensität 1200 mW/cm²). Zur Appli-

kation der Materialien wurden Heidemann Spatel (CVIPC, Hu Friedy / PFI A66, Hu Friedy, Rotterdam), Planstopfer (PFIUS, DE125R, Aesculap, Tuttlingen) und Kugelstopfer verwendet (DE109R, Aesculap, Tuttlingen).

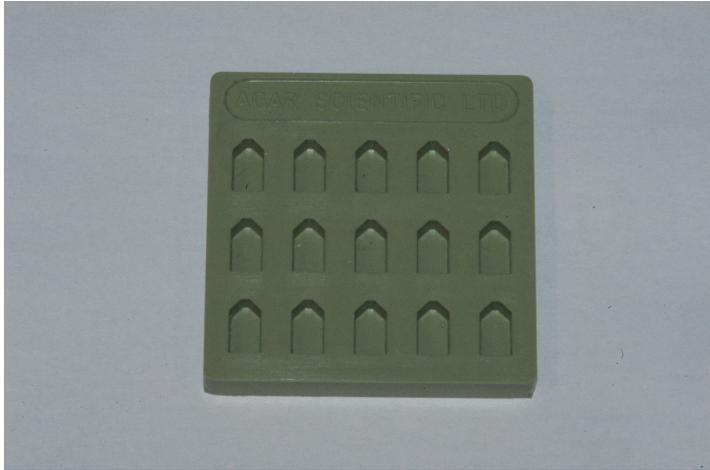


Abb. 8: TEM Einbettungschablone zur Prüfkörperherstellung

Die Flowkomposite wurden entsprechend der Gebrauchsanweisungsempfehlung mit sogenannten Needle Tips (S&C-Polymer, Elmshorn), die direkt auf der Applikationsspritze befestigt wurden, in die Form eingebracht. Die Materialien wurden in 1 mm dicken Schichten in die Form appliziert und jedes Segment für 40 s lichtgehärtet.

Die Oberflächen der Probenkörper wurden mittels SiC Papier (SiC-Grinding paper, Struers, Willich) aufsteigender Körnung bis 4000 grit unter ständiger Wasserkühlung an einer Poliermaschine (Gripo[®], Mekton Instruments, Türkei) poliert.

3.2.2 Probenherstellung für die REM-Analyse

Die raseterelektronenmikroskopische Untersuchung von Proben erfolgte im Rahmen dieser Studie, um einerseits den Einfluß der mechanischen Belastung auf bereits thermisch vorbelastete Oberflächen zu untersuchen und andererseits, um eine mögliche Alteration der Oberfläche durch Säuren zu identifizieren.

Als Referenz wurden in beiden Versuchsreihen dafür die unbehandelten polierten Proben herangezogen.

REM-Analyse vor und nach thermomechanischer Belastung

Nach Abschluss der TEM-Untersuchungen wurden die für die TEM-Analyse hergestellten Proben (s. unter Punkt 3.2.1) einer mechanischen Belastung (siehe Punkt 3.3.2) im Kausimu-

lator unterzogen. Als Referenz dienten die vorgenannten Proben, welche im Rahmen der Untersuchung des Säureeinflusses hergestellt wurden.

REM-Analyse vor und nach erosiver Belastung

Aus jedem Prüfmaterial wurden für eine weitere Versuchsreihe drei runde Probekörper hergestellt. Die Proben wiesen einen Durchmesser von 5 mm und eine Dicke von 2 mm auf. Die Herstellung der Kompositproben erfolgte mit einer speziellen Form mit zylindrischen Mulden (Dentsply Detrey, Konstanz), wie in Abb. 9 dargestellt. Als Unterlage für diese Formen diente die glatte Seite einer Glasplatte.

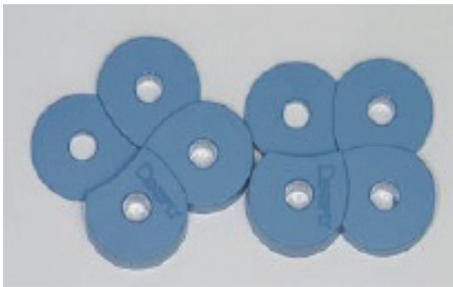


Abb. 9: Form zur Prüfkörperherstellung

Die Applikation der Komposite in die Formen erfolgte durch Heidemann Spatel (CVIPC, Hu Friedy / PFI A66, Hu Friedy, Rotterdam) und Planstopfer (PFIUS, DE125R, Aesculap, Tuttlingen). Da die Formen nur eine Dicke von 2 mm aufwiesen, konnten die Materialien in einer Schicht eingebracht werden. Auch hier wurde jeder Prüfkörper wiederum durch eine LED-Polymerisationslampe (Elipar Free Light 2, 3M ESPE, Seefeld) im Standardmodus für 40 s einseitig polymerisiert (Lichtintensität 1200 mW/cm^2). Die Flowkomposite wurden mit Needle Tips (S&C-Polymer, Elmshorn) in 1 mm dicken Schichten in die Form eingebracht und jedes Segment für 40 s lichtgehärtet.

Die Form wurde nach dem Einbringen der Werkstoffe vor der Polymerisation mit einer durchsichtigen Matrize (Kerr Hawe, Schweiz) abgedeckt.

Die Oberflächenpolitur der Testkörper erfolgte mit SiC-Papier bis 4000 grit unter ständiger Wasserkühlung.

3.2.3 Proben für die Mikrohärtemessung

Zur Messung der Mikrohärtigkeit wurden von jedem Prüfmaterial ebenfalls drei runde Probekörper (Dicke: 2 mm, \varnothing 5 mm) mittels einer Schablone (Abb. 9) mit zylindrischen Mulden (Dentsply Detray, Konstanz), hergestellt.

Die Applikation der Prüfwerkstoffe, die Polymerisation und die Politur der Oberflächen stimmen exakt überein mit der Probenherstellung zur REM-Untersuchung erosiver Einflußfaktoren (s.o).

Nach Herstellung der runden Proben, wurden je drei Prüfkörper einer Materialgruppe in einem Block aus Polymethylmethacrylat (Paladur, Heraeus Kulzer) eingebettet (Abb. 10) und planparallel geschliffen.

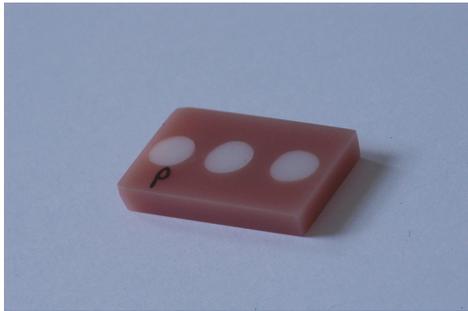


Abb. 10: 3 Prüfkörper zur Mikrohärtemessung eingebettet in PMMA

Referenzmessungen wurden an Proben von Humanschmelz, Dentin, Polymethylmethacrylat und Amalgam durchgeführt. Die Schmelz- und Dentinprüfkörper wurden aus den bukkalen und lingualen Glattflächen von kariesfreien humanen Weisheitszähnen gewonnen. Aus PMMA- und Amalgam wurden in der vorgenannten Schablone runde Proben hergestellt. Die Oberflächenpolitur erfolgte ebenfalls bis 4000 grit.

3.3 Künstliche Alterung

3.3.1 Thermische Wechselbelastung

Um eine künstliche Alterung der Materialien zu simulieren, wurden die Proben zunächst einer thermischen Wechselbelastung (TWB) unterzogen (Thermocycler, Willytec[®], München).

Dabei wurden die Prüfkörper für je 30 s in einem 5°C und anschließend einem 55°C Wasserbad eingetaucht. Die Zyklanzahl wurde auf 2500 festgesetzt. Der Transportweg zwischen den unterschiedlich temperierten Bädern nahm 10 s in Anspruch.

3.3.2 Mechanische Belastung

Im Anschluss an die thermische Wechselbelastung wurden die Probenkörper einer mechanischen Belastung im Kausimulator (Willytec[®], Version 4.1.1, München) unterzogen. Die Belastung erfolgte mit einer Kraft von 50 N bei einer Zyklanzahl von 100.000 und wurde mit kreisrunden Keramikantagonisten (Empress2, Ivoclar Vivadent, Schaan/ Liechtenstein) durchgeführt. Es wurde eine Zyklensequenz von 1 Hz gewählt bei einer Hubhöhe von 3 mm

und einer Absenkgeschwindigkeit von 60 mm/s. Der verwendete Keramikantagonist ist in Abb. 11 dargestellt.

Zur Herstellung der Antagonisten wurden Gusskanäle aus Empress 2 an einem Ende mittels Keramikpolieren (EVE Diapol, Ernst Vetter GmbH, Pfortzheim) abgerundet und der übrige Teil für 120 s mit Flusssäure (IPS Ceramic Etching Gel, Ivoclar Vivadent, Schaan/ Liechtenstein) benetzt. Im Anschluss wurde ein Silanisierungsmittel aufgetragen (Monobond S, Ivoclar Vivadent, Schaan/ Liechtenstein) und die Keramikstäbe mit Dualzement (Ivoclar Vivadent, Schaan/ Liechtenstein) in den Halterungen des Kausimulators befestigt.

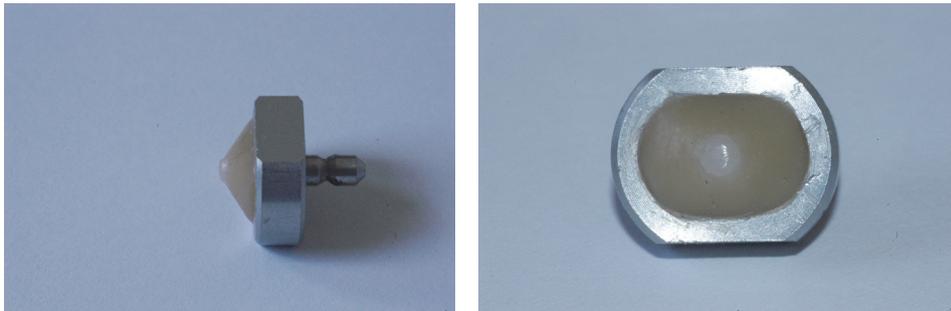


Abb. 11: Darstellung eines für die Belastung im Kausimulator verwendeten Keramikantagonisten

3.3.3 Erosive Belastung

Applikation von Phosphorsäure zur REM-Analyse

Zur Untersuchung des Einflusses von Säure auf die experimentellen Werkstoffe wurden die polierten Oberflächen der Proben aller Prüfmaterialien für 15 s und 30 s mit 37%iger Phosphorsäure (Ätzgel, Kerr, Schweiz) benetzt und anschließend für 30 s mit Wasser abgesprüht und getrocknet.

Eine Analyse der Oberflächenbeschaffenheit erfolgte mittels rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen an den polierten, unbehandelten Oberflächen und jeweils nach Säureapplikation.

Applikation von Phosphorsäure zur Mikrohärtemessung

Zur Untersuchung des Einflusses der Säureeinwirkung auf die Mikrohärtigkeit der Materialien, wurden alle zu untersuchenden Materialgruppen mit Phosphorsäure behandelt. Die Säure (37%ige H_3PO_4) wurde auch hier in Form von Ätzgel (Kerr, Schweiz) für 30 s auf die Oberflächen aufgetragen und anschließend für 30 s mit Wasser abgesprüht.

Die Bestimmung der Vickers-Härte erfolgte an den unbehandelten, polierten Oberflächen, sowie nach 30 s Säurewirkung.

Einwirkungen von Ethanol zur Mikrohärtmessung

Zur Untersuchung des Einflusses von Alkohol auf die Gefügestruktur der Materialien wurden die zur Bestimmung der Mikrohärtigkeit hergestellten Probenkörper für 24 h in 30%igem Ethanol gelagert. Die Vickers-Härte wurde vor und nach Ethanoleinwirkung gemessen.

3.4 Durchführung der Prüfungen

3.4.1 TEM-Analyse

Für die TEM-Analyse wurden Ultradünnschnitte der Prüfkörper angefertigt. Hierzu wurden die Proben in Epoxidharz (Epon, Serva, Heidelberg,) eingebettet. Nach dem Erhärten wurden aus den Präparaten in einem Mikrotom (Ultracut R, Leica, Wien) mithilfe eines Diamantmessers (Microstar MT 45°; Microstar Technologies, Huntsville, Texas, USA) 70-80 nm dicke Ultradünnschnitte hergestellt. Die Schnitte wurden im Anschluss auf Kupfergrids (Plano, Wetzlar), die mit transparenten Trägerfilmen (Formvar 1,4% in Chloroform gelöst) benetzt waren, aufgebracht. Zur Erzielung einer besseren Bildqualität wurden die Schnitte nachkontrastiert (Bleicitrat nach Reynolds).

Zur mikroskopischen Untersuchung wurde ein Transmissionselektronenmikroskop vom Typ Tecnai Biotwin 10 (FEI Philipps, Eindhoven, Niederlande) verwendet. Die dabei verwendeten Vergrößerungen wurden den jeweils darzustellenden Strukturen angepasst.

Es wurden Übersichtsaufnahmen im Größenbereich von 4800-49000fach angefertigt, und besonders hervorzuhebende Strukturen bei 68.000- bzw. 98000facher Vergrößerung dargestellt.

TEM-Untersuchung vor und nach thermischer Wechselbelastung

Nach Herstellung der Prüfkörper erfolgte eine erste Untersuchung der Materialien im TEM, um Hinweise auf die Gefügestruktur sowie Art und Verteilung der verwendeten Füllstoffe zu erhalten.

Insbesondere bei den fluorapatithaltigen Materialien, sollte untersucht werden, ob die Füllstoffe gleichmäßig in der organischen Matrix verteilt sind bzw. ob sie in Form von Nanomeren oder Clustern vorliegen.

Eine zweite TEM-Untersuchung erfolgte nach thermischer Wechselbelastung aller Testmaterialien (2500 Zyklen, 5°-55°C), um gegebenenfalls Effekte auf die Gefügestruktur oder Desintegrationen der Füllstoffe beurteilen zu können.

3.4.2 REM-Analyse

Die Untersuchung der Proben im REM erfolgte an den Originalproben. Sie wurden mit einem leitfähigem Kleber (Leit C nach Göcke, Neubauer Chemikalien, Münster) auf Aluminiumteller (Stifprobenteller Artikel G, Plano, W. Plannet GmbH, Balzers) aufgeklebt. Um die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung zu ermöglichen, wurden die aufgeklebten Prüfkörper mit einer dünnen Platinschicht besputtert (Polaron, Quorum SC7640 Hi Resolution Sputter Coater). Es wurden Bilder mit 5000- und 10000facher Vergrößerung angefertigt.

Untersuchung nach künstlicher Alterung

Um Einflüsse der künstlichen Alterung (TWB und mechanische Belastung im Kausimulator) auf das Strukturgefüge der Materialien festzustellen, erfolgte im Anschluss an die Belastung eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Oberflächen (Quanta 200, FEI PHILLIPPS). Dabei wurden repräsentative Areale der belasteten Bereiche ausgewählt.

Untersuchung nach erosiver Belastung

Um ein mögliches Herauslösen von Füllkörpern, insbesondere der fluorapatithaltigen Nanofüllstoffe, aus der organischen Matrix unter Säureeinfluss zu untersuchen, wurden die Oberflächen der zu diesem Zweck hergestellten Proben im Anschluss an die Applikation von Phosphorsäure für je 15 und 30 s im REM dargestellt.

Auswertung

Um die Effekte der künstlichen Alterung (thermomechanische Wechselbelastung) und erosiven Einflüsse auf die Oberflächen beurteilen zu können, wurde eine REM-Untersuchung auch an den polierten, aber ansonsten unbelasteten Oberflächen durchgeführt.

Diese wurde an Prüfkörpern der für die Erosionsversuche hergestellten Proben durchgeführt und dienten gleichzeitig als Referenzen für die thermomechanisch belasteten Proben.

3.4.3 Mikrohärtemessung

Zur Bestimmung der Mikrohärte der Materialien wurde die Vickers Härteprüfung angewandt. Hierbei wird eine quadratische Diamantpyramide mit einer Prüfkraft F senkrecht in den zu prüfenden Werkstoff unter stetiger Lastzunahme eingedrückt und für eine bestimmte Zeit bei einer festgelegten Prüfkraft gehalten.

Nach Wegnahme der Prüfkraft werden an dem bleibenden pyramidenförmigen Eindruck, der in der Aufsicht quadratisch ist, die Längen der beiden Diagonalen d_1 und d_2 gemessen, ihr Mittelwert gebildet und die Vickershärte computergestützt ermittelt.

Die Härte nach Vickers HV ist als Quotient aus der aufgebrachten Prüfkraft F und der Oberfläche A des bleibenden Eindrucks definiert.

$$HV = K \times F/A$$

$$HV = 0,102 \times F/A \quad A = d^2 / \cos(22^\circ) = d^2 / 1,8544$$

$$\begin{aligned} HV &= (0,102 \times F \times 1,8544) / d^2 \\ &= (0,1891 \times F) / d^2 \end{aligned}$$

HV = **H**ärte **V**ickers

F = Prüfkraft in Newton

d = arithmetischer Mittelwert der Diagonalen $d = (d_1 + d_2) / 2$

A = Eindruckoberfläche

Als Prüfkraft wurden 0,981 N festgesetzt und als Eindringzeit 10 Sekunden gewählt. Die Messung der Vickers-Härte erfolgte mittels Härtemessgerät (Duramin[®], Struers, Willich). Es wurden pro Prüfkörper 5 Messungen durchgeführt und daraus der Mittelwert gebildet.

Mikrohärtemessungen nach Phosphorsäureeinwirkung

Eine Härteprüfung wurde an den unbehandelten, polierten Oberflächen sowie nach Applikation von Phosphorsäure für 30s durchgeführt.

Mikrohärtemessungen nach Ethanoleinwirkung

Eine weitere Härteprüfung erfolgte nach 24stündiger Lagerung der Prüfkörper in 30%igem Ethanol.

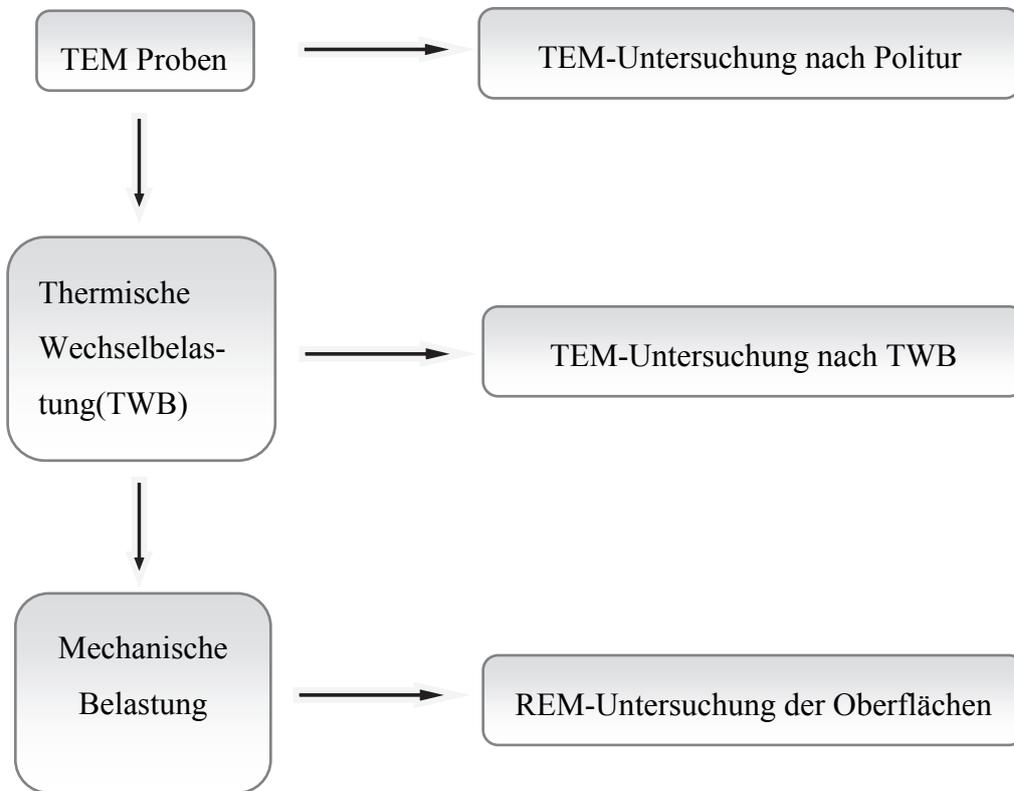
3.5 Statistische Analyse

Für die Mikrohärtemessungen wurden Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet. Der Vergleich der verschiedenen Erosionslösungen erfolgte mit Hilfe parametrischer Prüfverfahren (Tukey-Test bei gegebener Varianzhomogenität, Games-Howell Test bei fehlender Varianzhomogenität), da in allen Gruppen Normalverteilung vorlag.

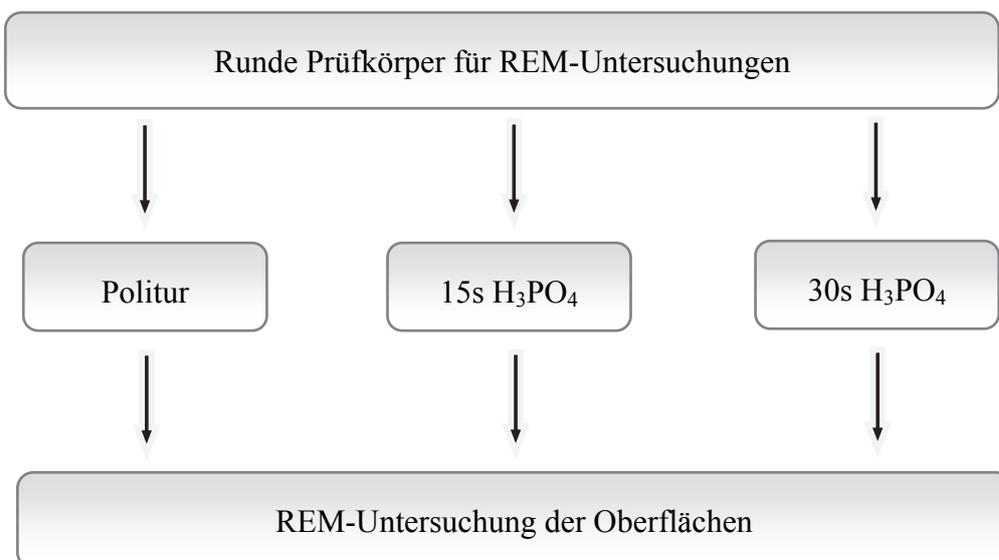
Die statischen Tests wurden auf einem Signifikanzniveau von 5 % durchgeführt.

3.6 Überblick der Prüfgruppen

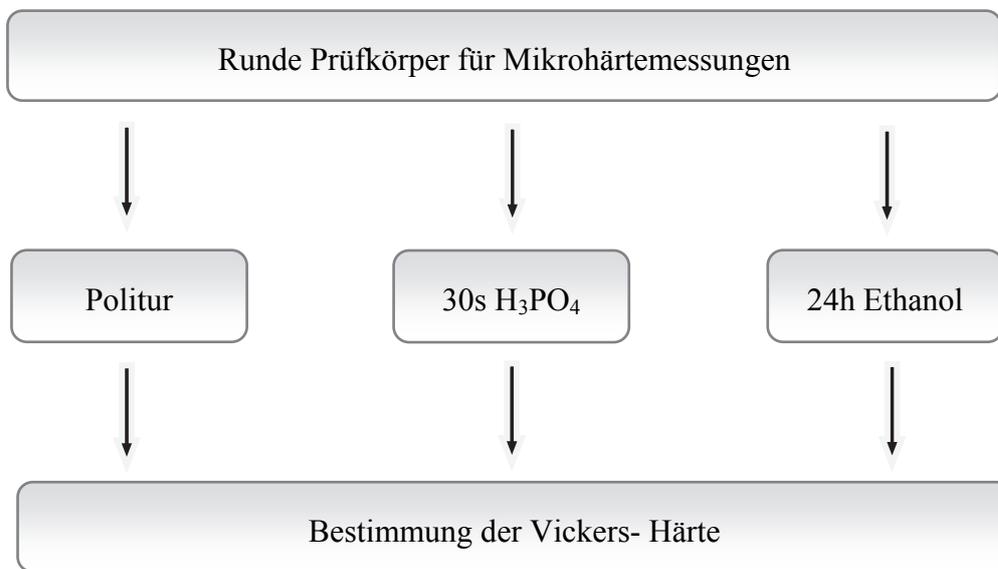
3.6.1 Exploration der Gefügestruktur im REM/TEM



3.6.2 Prüfung des Einflusses von Phosphorsäure



3.6.3 Mikrohärtemessung



4 Ergebnisse

4.1 Einfluß der thermischen Wechselbelastung (TWB)

4.1.1 LC Microfill Hybrid (Referenz)

TEM und REM Analyse vor Belastung

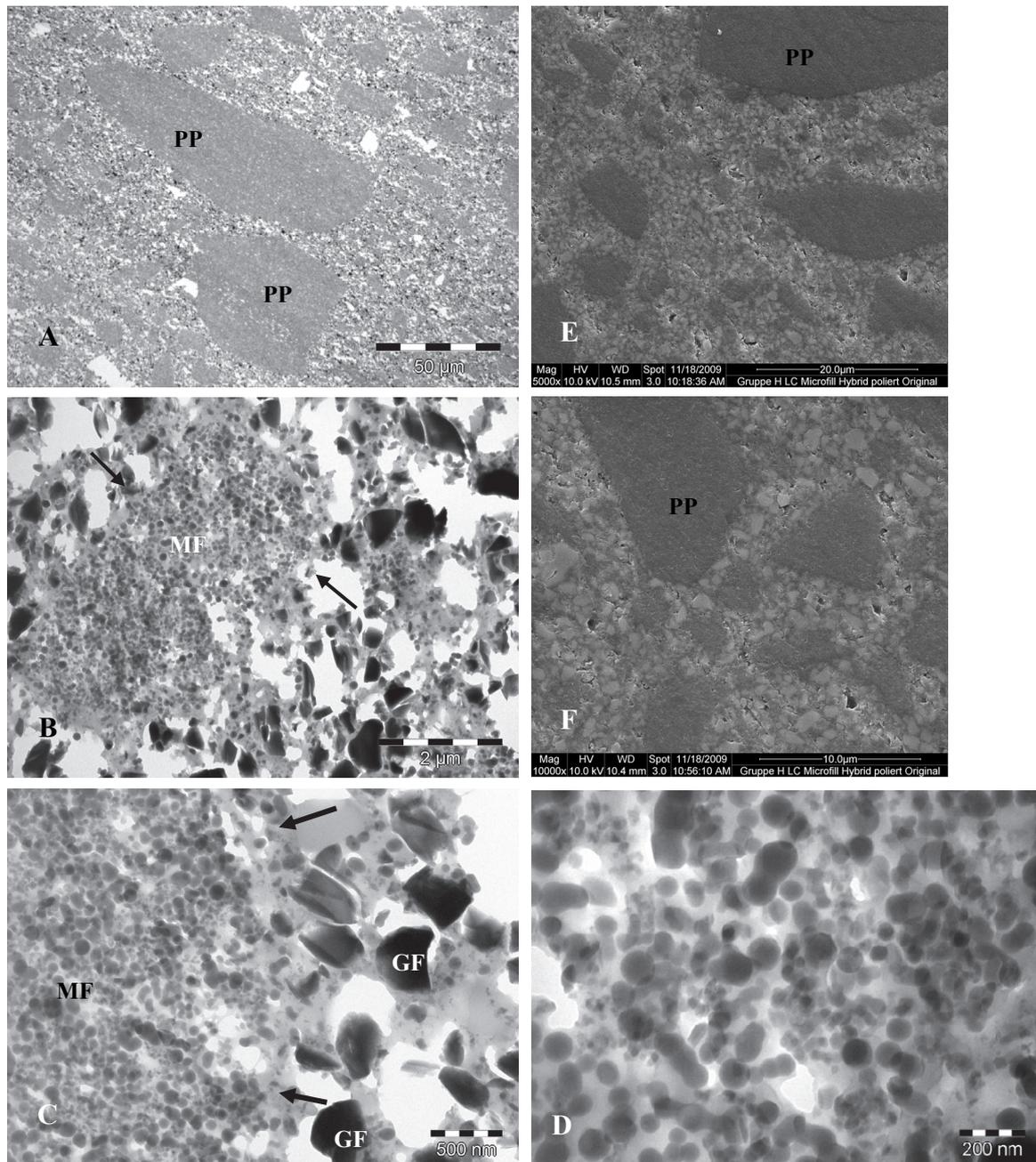


Abb. 12: LC Microfill Hybrid, TEM (A-D) und REM Aufnahmen (E, F) vor Belastung, PP: Präpolymerisat, MF: Mikrofüllstoff, GF: Glasfüller; schwarze Pfeile: Mikrofüllstoffagglomerate. Vergrößerung: 440x (A), 13000x (B), 30000x (C), 68000x (D), 5000x (E), 10000x (F)

Abb. 12 zeigt eine Übersicht der Struktur von LC Microfill Hybrid. Dieses Material diente als Referenz zu den untersuchten fluorapatithaltigen Kompositen. In der Übersichtsvergrößerung (Abb. 12 A) zeigt sich ein dicht gefülltes Material, das sowohl splitterförmige als auch rundliche Präpolymerisate (PP) im Aufbau erkennen lässt. Das splitterförmige Vorpolymerisat zentral ist dabei mit einer Größe von über 100 μm relativ groß. Innerhalb der Matrix ist ein ca. 4 μm großes Agglomerat aus Mikrofüllstoffen (MF) sichtbar (Abb. 12 B).

Neben dem Vorkommen von Glasfüllstoffen (GF) unterschiedlicher Größe und Form, wird das Erscheinungsbild dieses Materials dominiert von Mikrofüllstoffaggregaten (Abb. 12 B und 12 C, schwarze Pfeile). Abb. 12 D zeigt einen Querschnitt verschiedener Mikrofüllstoffe. Diese bestehen aus feinstteiligem, hochdispersen Siliziumdioxid und sind gekennzeichnet durch eine runde Form. Sie liegen in Größenbereichen von 20, 40 oder 100 nm vor und sind clusterartig agglomeriert.

Auf den REM Aufnahmen sind entsprechend der TEM Aufnahmen, runde bzw. splitterförmige Präpolymerisate (PP) unterschiedlicher Größe erkennbar. Es zeigen sich homogene Oberflächen nach Politur. Einzelne Poren sind durch ein Herauslösen von Füllkörpern bei der Politur entstanden (Abb. 12 E und F).

TEM nach thermischer Belastung

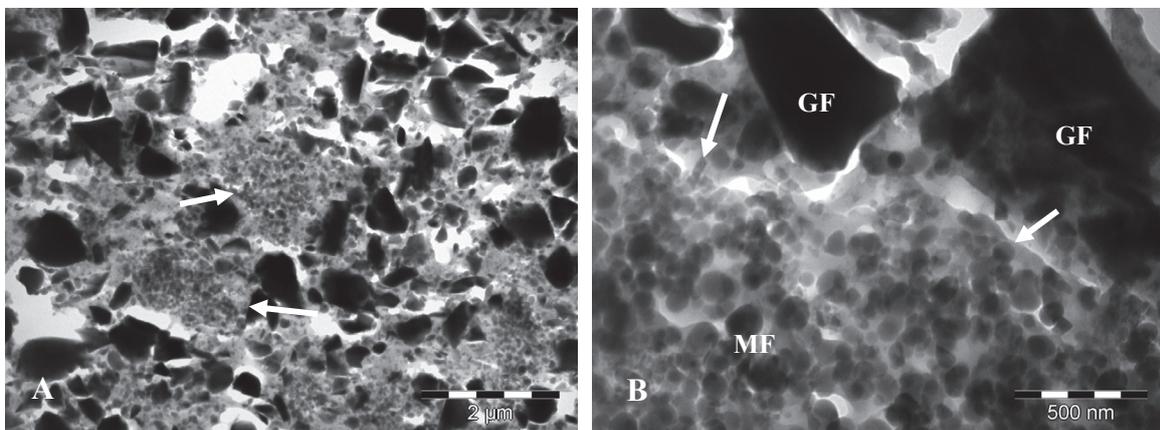


Abb. 13: LC Microfill Hybrid, TEM Aufnahmen nach thermischer Belastung, GF: Glasfüllstoff, MF: Mikrofüllstoff, weiße Pfeile: Mikrofüllstoffagglomerate. Vergrößerung: 13000x (A), 49000x (B)

Beide Bilder zeigen LC Microfill Hybrid nach Thermocycling (Abb. 13). Auch hier zeigt sich der von Mikrofülleraggregaten (Abb. 13 A und B, weiße Pfeile) dominierte Aufbau. Es kann kein Effekt der thermischen Belastung festgestellt werden.

4.1.2 LC Ceramic P (Referenz)

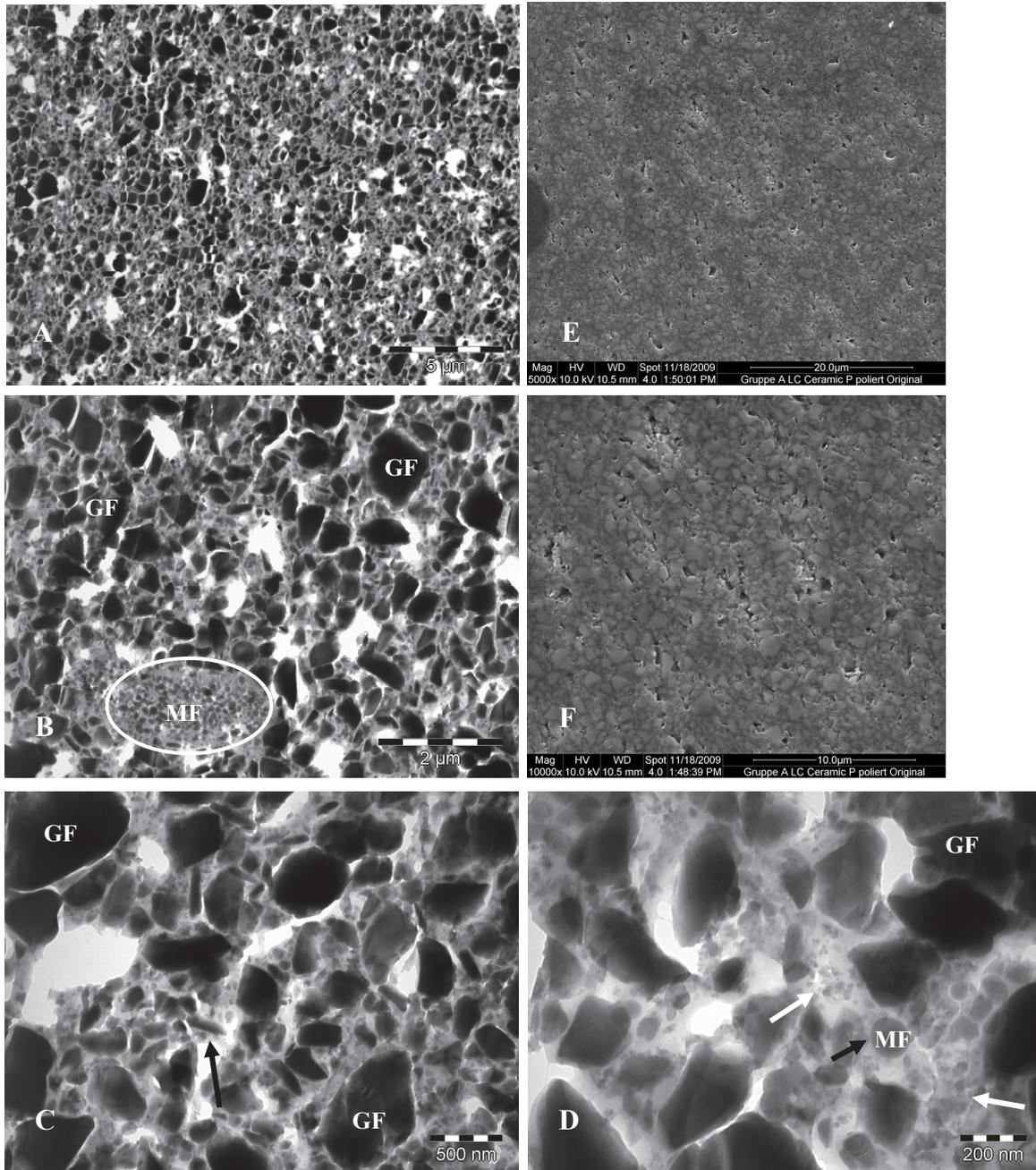
TEM und REM-Analyse vor Belastung

Abb. 14: LC Ceramic P, TEM (A-D) und REM Aufnahmen (E, F) vor Belastung, GF: Glasfüllstoff, MF: Mikrofüllstoff; Bild B: weiße Umrandung: Mikrofüllstoffagglomerat, Bild C: schwarzer Pfeil: splitterförmiger Glaspartikel, Bild D: schwarzer Pfeil: solitärer MF, weiße Pfeile: Agglomerate kleinerer Mikrofüller. Vergrößerung: 4800x (A), 13000x (B), 30000x (C), 68000x (D), 5000x (E), 10000x (F)

Abb. 14 zeigt die Struktur des Microhybridkomposits LC Ceramic P, das ebenfalls als Referenzmaterial für die untersuchten Komposite dient und daher keine Nanofluorapatitfüllstoffe (FAP) enthält. Es zeigt sich eine dicht gefüllte Materialstruktur mit Bariumsilikatgläsern unterschiedlicher Größe und Form. Größere Partikel liegen in einem Bereich von bis zu ca. 2 μm , kleinere splitterförmige Gläser zeigen eine Größe von in etwa 1 μm (Abb. 14 A).

In Bild B werden auch einzelne kleinere Glaspartikel in einem Größenbereich von 0,3-0,5 μm erkennbar. Zwischen den unterschiedlich großen Glasfüllkörpern (GF) sind Mikrofüllstoffe (MF) in Form feinstteiliger Siliziumdioxidpartikel in die organische Matrix eingelassen. Am linken unteren Bildrand (Abb. 14 B) ist ein über 2 μm großes Agglomerat aus Mikrofüllstoffen erkennbar.

Aufnahme 14 C zeigt einen Überblick über das Spektrum verschiedener Bariumsilikatgläser (GF). Neben größeren Füllkörpern mit einer kugelig-amorphen Form, liegen die Gläser auch splitterförmig zwischen den Mikrofüllern vor (Abb. 14 C, schwarzer Pfeil). Die Mikrofüllstoffe (MF) liegen als in der Regel in Form von hochdispersen Siliziumdioxidpartikeln (SiO_2) vor. Herstellungsbedingt sind diese kugelförmig.

Abb. 14 D zeigt einen solchen solitären etwa 80 nm großen, runden Mikrofüllerpartikel (MF, schwarzer Pfeil). Daneben sind auch Agglomerate kleinerer Mikrofüller mit Partikelgrößen von zum Teil unter 10 nm erkennbar (Abb. 14 D, weiße Pfeile).

Es zeigen sich bei LC Ceramic P insgesamt reaktiv homogene Oberflächen (Abb. 14 E und F). Nach der Politur sind einzelne Poren sichtbar.

TEM nach thermischer Belastung

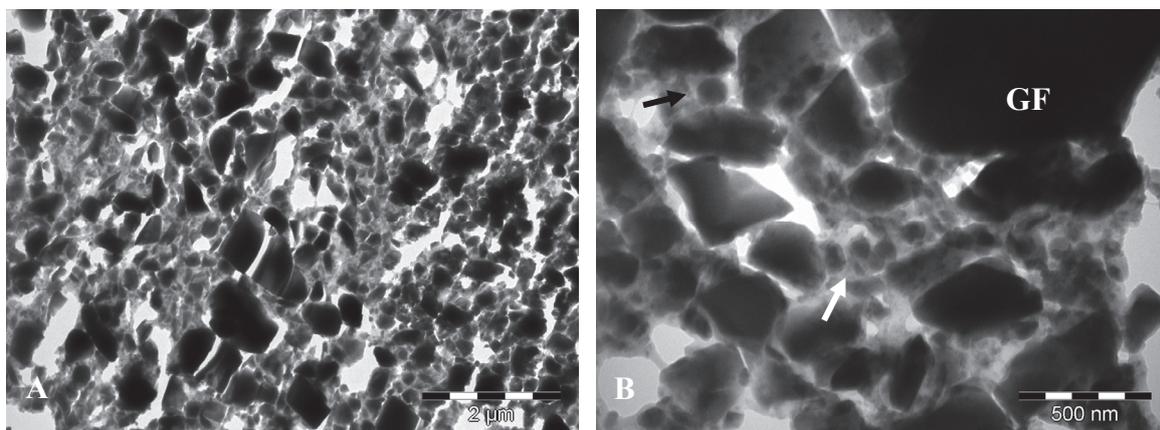


Abb. 15: LC Ceramic P, TEM Aufnahmen nach thermischer Belastung, GF: Glasfüllstoff, Bild B: schwarzer Pfeil: solitärer Mikrofüller, weißer Pfeil: Mikrofüllstoffagglomerat. Vergrößerung: 13000x (A), 49000x (B)

Abb. 15 zeigt das Referenzmaterial LC Ceramic P nach thermischer Wechselbelastung. Es sind keine Effekte auf die Struktur des Materials erkennbar. Es zeigen sich wiederum die Silikatgläser unterschiedlicher Form und Größe (Abb. 15 A), sowie die dazwischen liegenden solitären (Abb. 15 B, schwarzer Pfeil), aber auch clusterartig zusammengefügt SiO_2 -Partikel (Abb. 15 B, weißer Pfeil).

4.1.3 LC APA Comp 12%

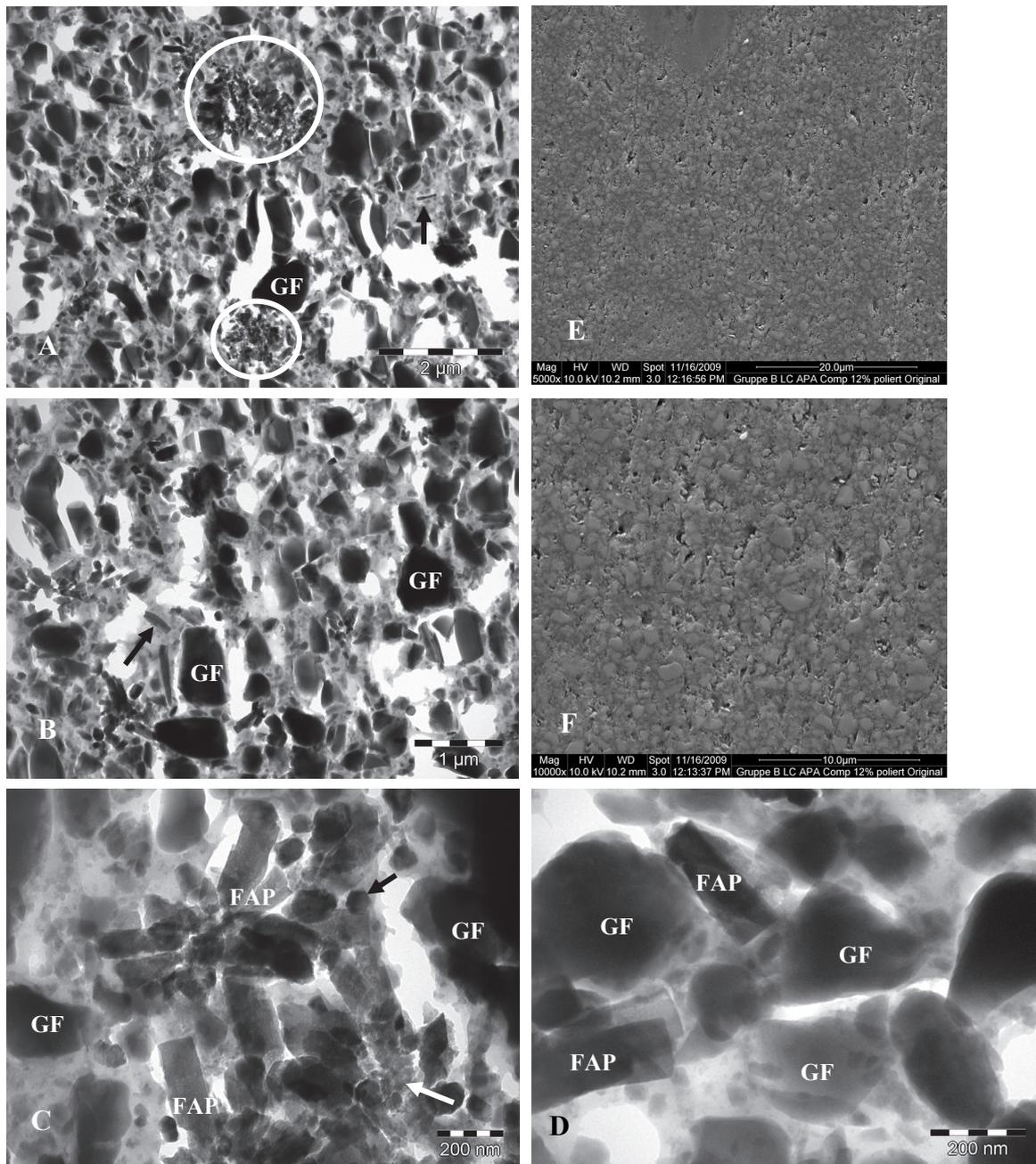
TEM und REM-Analyse vor Belastung

Abb. 16: LC APA Comp 12%, TEM (A-D) und REM Aufnahmen (E, F) vor Belastung, GF: Glasfüllstoff, FAP: Fluorapatitpartikel, Bild A: weiße Kreise: Fluorapatitcluster, Bild B: schwarzer Pfeil: FAP-Primärpartikel, Bild C: schwarzer Pfeil: quer angeschnittener FAP-Partikel, weißer Pfeil: wabenartig, poröse Struktur von FAP. Vergrößerung: 13000x (A), 18500x (B), 68000x (C), 98000x (D), 5000x (E), 10000x (F)

LC APA Comp 12 % ist ein Nanohybridkomposit mit fluorapatithaltigen Füllstoffen (FAP). Die Zusammensetzung des Materials ähnelt grundsätzlich derjenigen des Referenzmaterials LC Ceramic P. Auch hier zeigen sich Bariumsilikatgläser unterschiedlicher Morphologie in einem Größenbereich bis zu 1,5 μm . Die Struktur scheint im Vergleich zu LC Ceramic P etwas lockerer. Darüber hinaus sind Fluorapatitfüllkörper in Form von Clustern in die Matrix eingebettet (siehe Abb. 16 A, weiße Kreise). Diese weisen keine kristalline Struktur auf, sondern liegen eher als amorphe Partikel vor. Sie liegen in Form von Agglomeraten, aber auch solitär als Primärpartikel vor (Abb. 16 A und B, schwarze Pfeile).

Abb. 16 C zeigt ein solches Agglomerat aus Fluorapatitpartikeln, umgeben von einigen Mikrofüllern und Silikatgläsern (GF). Die Fluorapatitfüllstoffe (FAP) liegen in kristalliner oder amorpher Form vor und sind in Längs- oder Querrichtung (schwarzer Pfeil) angeschnitten. Die Fluorapatitkristallite sind etwa 150-200 nm lang und ca. 50 nm breit. Typisch ist dabei die wabenartige, poröse Struktur der Apatite (weißer Pfeil).

In Bild D erkennt man zwei solitäre ungeclusterte Fluorapatitkristallite (FAP) zwischen größeren Glasfüllkörpern (GF) und Mikrofüllerpartikeln (Abb. 16 D).

Infolge der Politur zeigen sich wieder einzelne Poren (Abb. 16 E und F) als Artefakte.

TEM nach thermischer Belastung

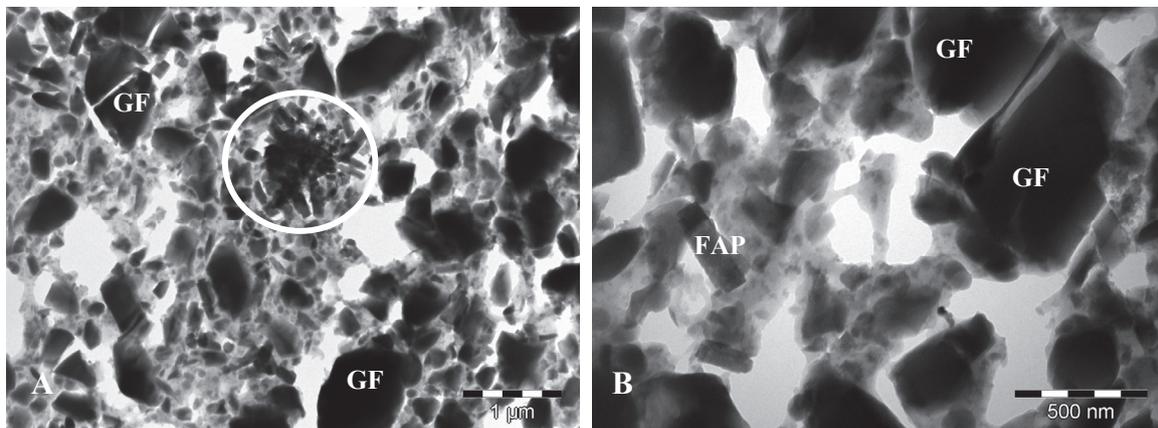


Abb. 17: LC APA Comp 12%, TEM Aufnahmen nach thermischer Belastung, GF: Glasfüllstoff, FAP: Fluorapatitpartikel, Bild A: weißer Kreis: Fluorapatitcluster. Vergrößerung: 18500x (A), 49000x (B)

Auch hier zeigen sich keinerlei Veränderungen der Gefügestrukturen nach Thermocycling. Die Bilder machen deutlich, dass die Nanofluorapatitfüllstoffe sowohl clusterförmig eingelagert sind (Abb. 17 A, weiße Umrandung), als auch als solitäre Partikel vorkommen (Abb. 17 B, FAP).

4.1.4 LC APA Comp 24%

TEM und REM-Analyse vor Belastung

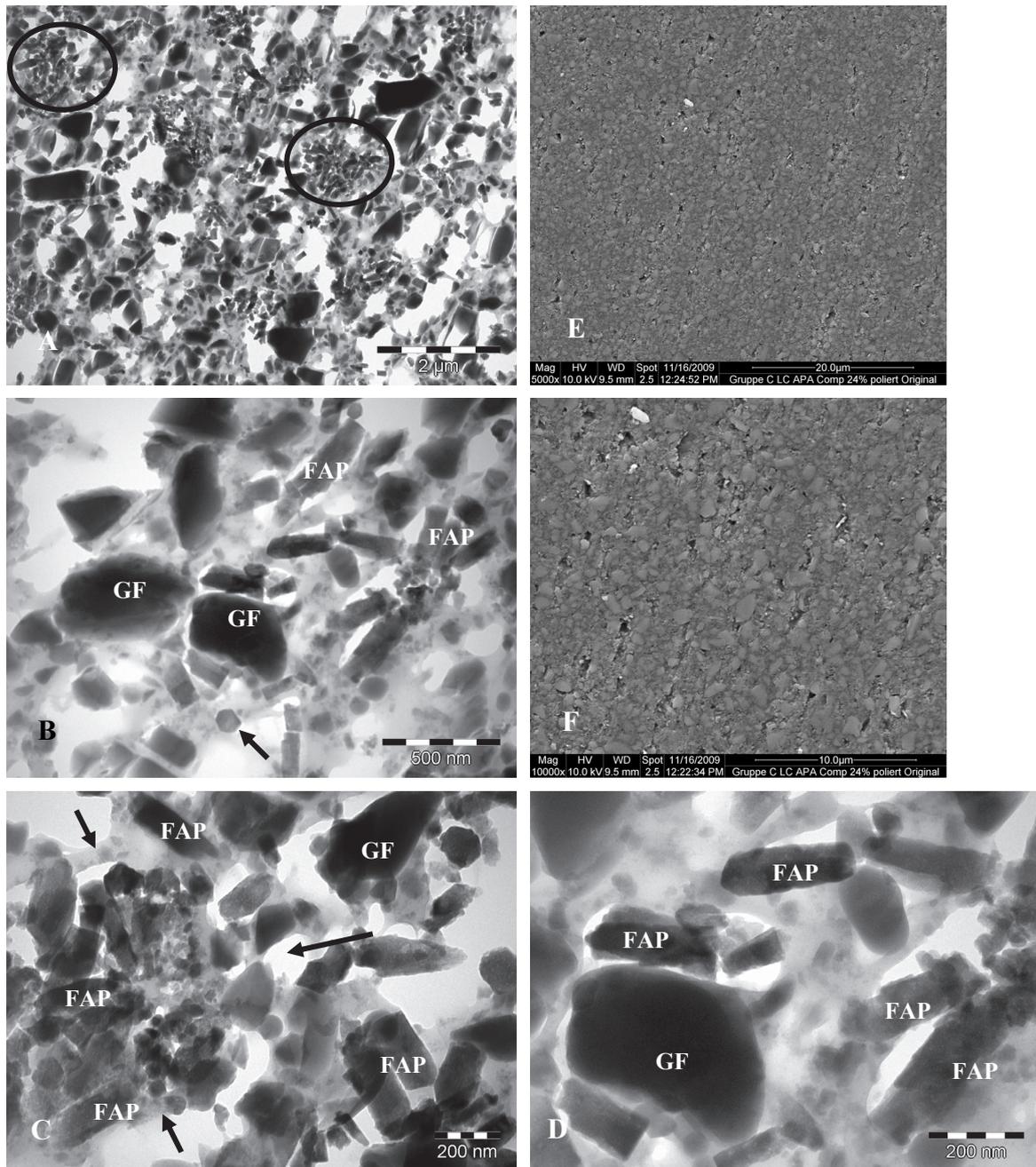


Abb. 18: LC APA Comp 24%, TEM (A-D) und REM Aufnahmen (E, F) vor Belastung, GF: Glasfüllstoff, FAP: Fluorapatitpartikel, Bild A: schwarze Kreise: Fluorapatitcluster, Bild B: quer geschnittener FAP-Partikel, Bild C: schwarze Pfeile: Fluorapatitcluster. Vergrößerung: 13000x (A), 49000x (B), 68000x (C), 98000x (D), 5000x (E), 10000x (F);

Das Komposit LC APA Comp 24 % enthält im Vergleich zu LC APA Comp 12 % doppelt soviel Nanofluorapatit. Dementsprechend zeigt sich die inselartige Konfiguration dieser Füllstoffe ausgeprägter (vgl. Abb. 18 A, schwarze Kreise). Es sind weniger größere Bariumsilikatgläser enthalten, während die Mikro- und Nanofüllstoffe dominieren.

Die Fluorapatitpartikel (FAP) weisen ebenso wie bei LC APA Comp 12 % eine unterschiedliche Kristallinität auf und sind längs und quer angeschnitten (Abb. 18 B, schwarzer Pfeil). Die Kristallite sind in etwa 150-200 nm lang und 50 nm breit.

Die Fluorapatitfüllstoffe (FAP) liegen in diesem Material also in Form von Aggregaten vor, in Abb. 18 C zusammengelagert mit dicht gepackten Siliziumdioxidpartikeln (schwarze Pfeile). Sie können allerdings auch solitär als Primärteilchen in die Matrix eingebettet sein, was bei Abb. 18 D erkennbar ist.

Nach Politur sind glatte homogene Flächen mit wenigen Poren sichtbar (Abb. 18 E und F).

TEM nach thermischer Belastung

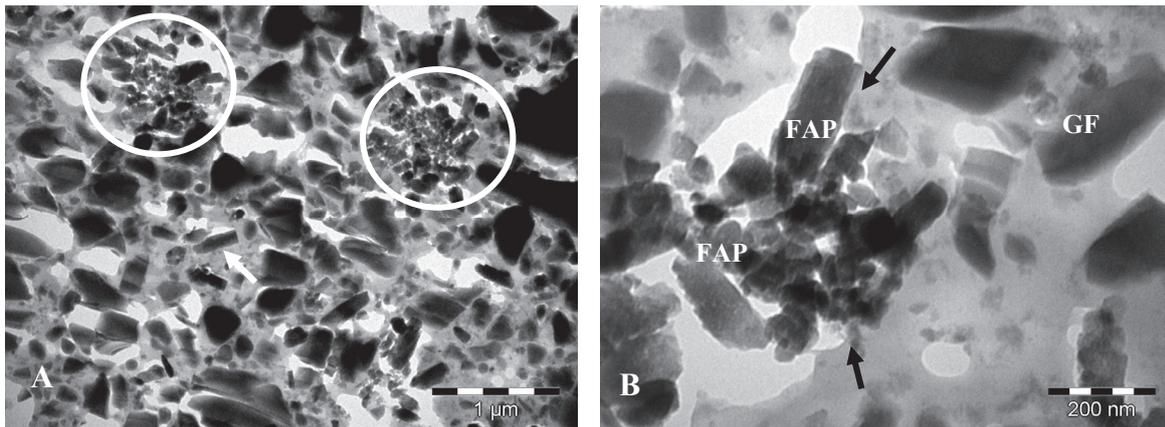


Abb. 19: LC APA Comp 24%, TEM Aufnahmen nach thermischer Belastung, GF: Glasfüllstoff, FAP: Fluorapatitpartikel, Bild A: weiße Kreise: Fluorapatitcluster, Bild B: schwarze Pfeile: Fluorapatitcluster. Vergrößerung: 23000x (A), 98000x (B)

Nach thermischer Belastung zeigt sich die sowohl die solitäre (Abb. 19 A, weißer Pfeil), als auch clusterartige Verteilung (weiße Umrandung) der Nanofüllstoffe unverändert.

In Abb. 19 B ist ein Agglomerat aus Fluorapatitkristalliten (FAP) und Mikrofüllstoffen (schwarze Pfeile) sichtbar. Auch hier ist wiederum die netzartige, poröse Struktur der Apatitpartikel erkennbar.

4.1.5 LC APA Ceram A2

TEM und REM-Analyse vor Belastung

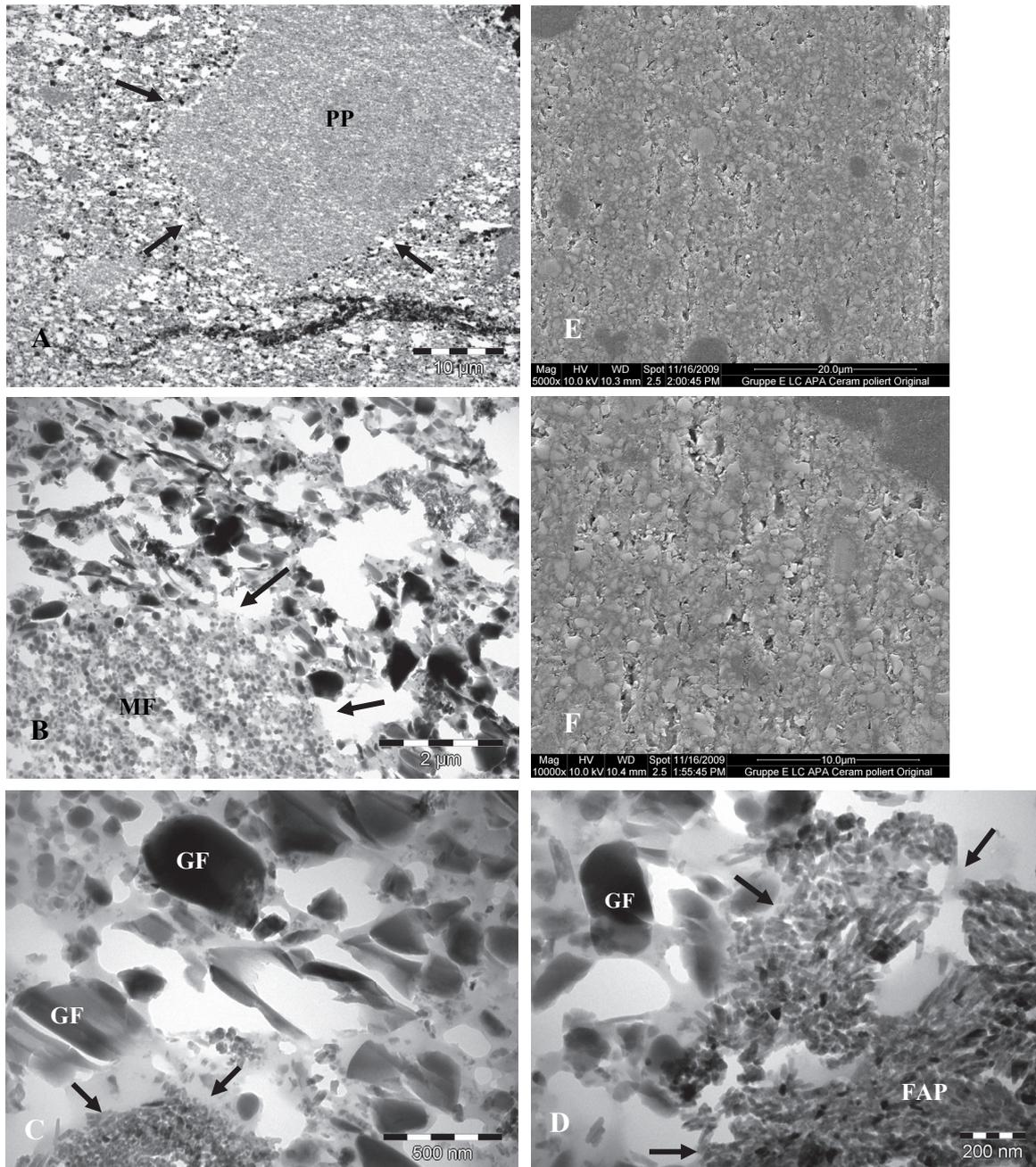


Abb. 20: LC APA Ceram A2, TEM (A-D) und REM Aufnahmen (E, F) vor Belastung, PP: Präpolymerisat, MF: Mikrofüllstoff, Bild A: schwarze Pfeile: Präpolymerisat, Bild B: schwarze Pfeile: Mikrofüllstoffagglomerat, Bild C und D: schwarze Pfeile: Fluorapatitcluster, FAP: Fluorapatitpartikel. Vergrößerung: 1900x (A), 13000x (B), 49000x (C), 68000x (D), 5000x (E), 10000x (F)

Das Komposit LC APA Ceram A2 ähnelt in seiner Grundstruktur dem Aufbau des Referenzmaterials LC Microfill Hybrid. Bei beiden Materialien sind hochmikrogefüllte Präpolymerisate (PP) in der Matrix zu finden (Abb. 20 A, schwarze Pfeile). Der Partikel ist ca. 30-40 μm groß. Der schwarze Bereich am unteren Bildrand ist vermutlich ein schnittbedingtes Artefakt.

Neben splitterförmigen und rundlichen Bariumsilikatgläsern, die neben Mikrofüllstoffen in der organischen Matrix enthalten sind, ist am linken unteren Bildrand ein Agglomerat aus Sliziumdioxidpartikeln (MF) erkennbar (Abb. 20 B, schwarze Pfeile).

Die Abb. 20 C und D verdeutlichen, dass die Fluorapatitpartikel in LC APA Ceram A2 eine Tendenz zur clusterartigen Verteilung (Abb. 20 D, schwarze Pfeile) zeigen und weniger als Einzelpartikel vorliegen. Sie zeigen im Wesentlichen eine stäbchenförmige Konfiguration mit etwas geringeren Größendimensionen (Länge: 100 nm, Breite: 20-30 nm).

Auf den REM Aufnahmen (Abb. 20 E und F) sind entsprechend der TEM Aufnahmen die Präpolymerisate erkennbar. Wiederum zeigen sich infolge der Politurmaßnahmen einzelne Porenbildungen.

TEM nach thermischer Belastung

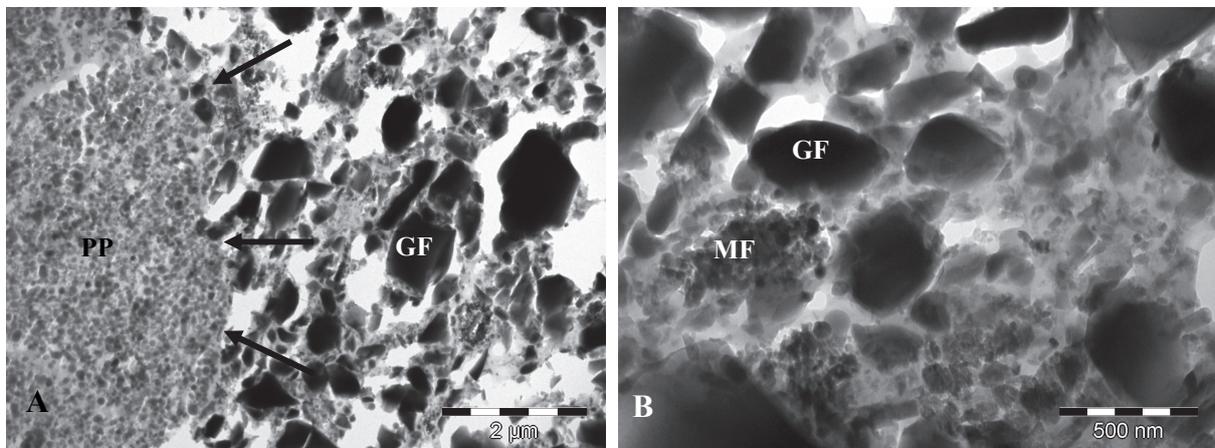


Abb. 21: LC APA Ceram A2, TEM Aufnahmen nach thermischer Belastung, GF: Glasfüllstoff, MF: Mikrofüllstoff, Bild A: schwarze Pfeile: Präpolymerisat. Vergrößerung: 13000x (A), 49000 x (B)

Wie bereits bei den vorher untersuchten Materialien, ist auch bei LC APA Ceram A2 kein Effekt der thermischen Belastung auf das Materialgefüge festgestellt worden (Abb. 21). Aufnahme 21 A zeigt im linken Bildrand einen Teil eines angeschnittenen, hochmikrogefüllten Vorpolymerisats (PP, schwarze Pfeile).

Abb. 21 B ist geprägt von Bariumsilikatfüllkörpern (GF) unterschiedlicher Größe und Morphologie sowie von Mikrofülleragglomeraten (MF).

4.1.6 LC APA Fill A2

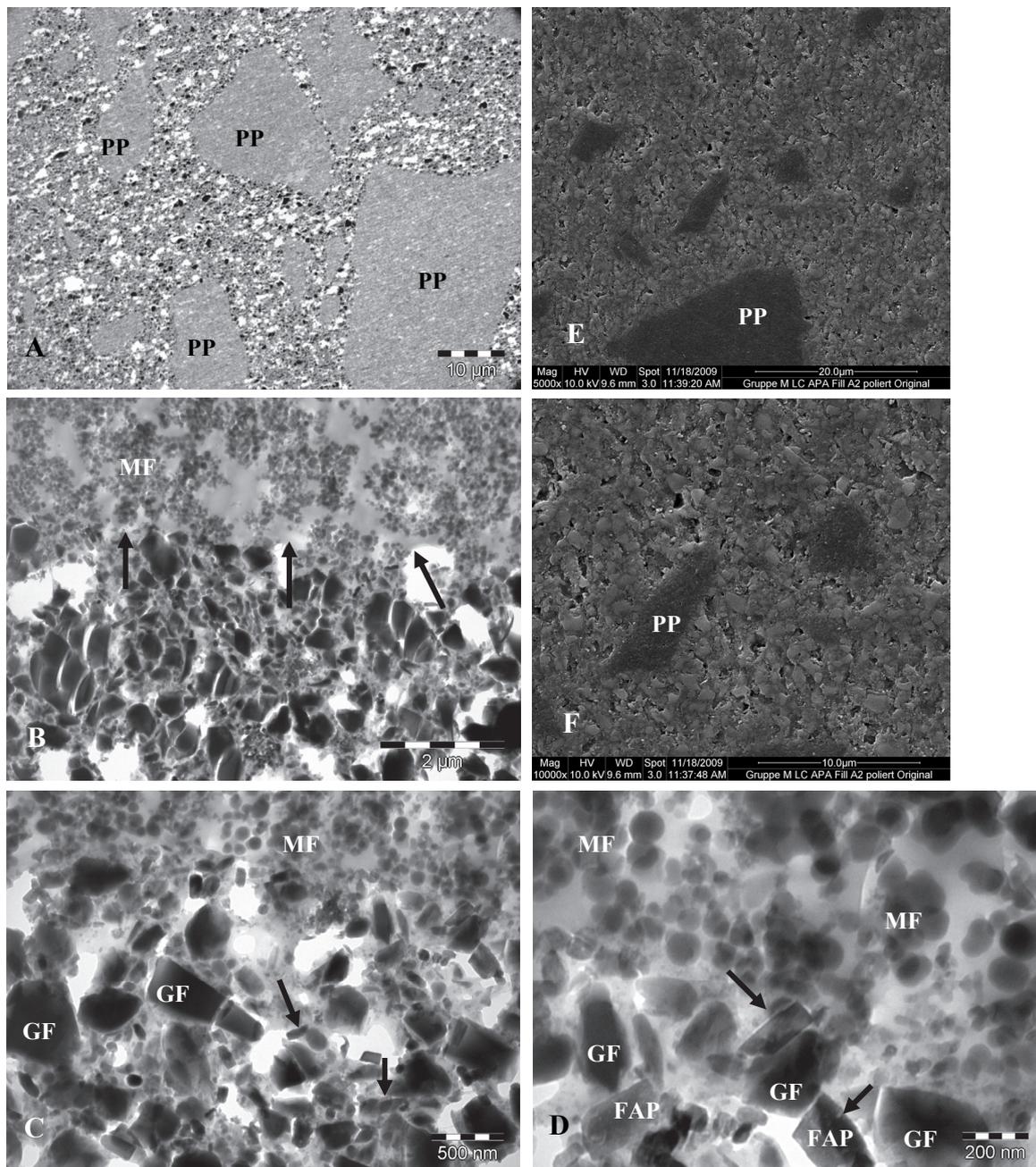
TEM und REM-Analyse vor Belastung

Abb. 22: LC APA Fill A2, TEM (A-D) und REM Aufnahmen (E, F) vor Belastung, GF: Glasfüllstoff, MF: Mikrofüllstoff, FAP: Fluorapatitpartikel, Bild B: schwarze Pfeile: Mikrofüllstoffagglomerate, Bild C und D: schwarze Pfeile: FAP-Primärpartikel. Vergrößerung: 1400x (A), 13000x (B), 30000x (C), 68000x (D), 5000x (E), 10000x (F)

Ähnlich wie das vorangegangene Material LC APA Ceram A2 gleicht auch hier die Grundstruktur eher dem Referenzmaterial LC Microfill Hybrid. Ebenfalls hier vorzufinden sind hochmikrogefüllte Präpolymerisate (PP) in einer Größenordnung von 30-40 μm aber auch in kleinerer Form zwischen 10-20 μm (Abb. 22 A).

Das Erscheinungsbild wird neben den Bariumsilikatglasfüllern von Mikrofülleragglomeraten (MF) bestimmt (Abb. 22 B, schwarze Pfeile).

Trotz der Dominanz der Mikrofüllstoffe zeigen sich einzelne Fluorapatitpartikel (FAP) (Abb. 22 C und D, schwarze Pfeile). Bei höherer Vergrößerung wird in der Aufnahme D die warbenartige Struktur des Nanofluorapatits sichtbar.

In Korrelation mit den TEM Aufnahmen sind auch auf den REM Bildern die in LC APA Fill A2 enthaltenen Präpolymerisate (PP) sichtbar (Abb. 22 E und F).

TEM nach thermischer Belastung

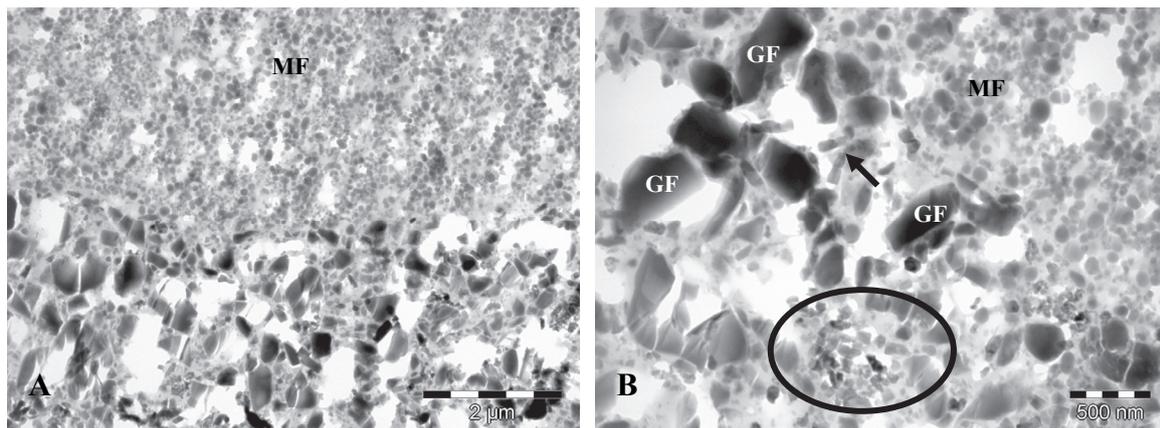


Abb. 23: LC APA Fill A2, TEM Aufnahmen nach thermischer Belastung, GF: Glasfüllstoff, MF: Mikrofüllstoff, Bild B: schwarzer Kreis: Fluorapatitcluster, schwarzer Pfeil: FAP-Primärpartikel. Vergrößerung: 13000x (A), 30000x (B)

Nach Thermocycling zeigt sich auch in diesem Fall keine Auswirkung auf die Struktur des Materials (Abb. 23). Deutlich wird die starke Prägung der Gefügestruktur durch Mikrofüllstoffe (MF) (Abb. 23 A). Nur vereinzelt liegen Fluorapatitpartikel als Primärteilchen oder Agglomerate vor (Abb 23 B, schwarzer Pfeil bzw. schwarzer Kreis).

4.1.7 LC Seal F (Referenz)

TEM und REM-Analyse vor Belastung

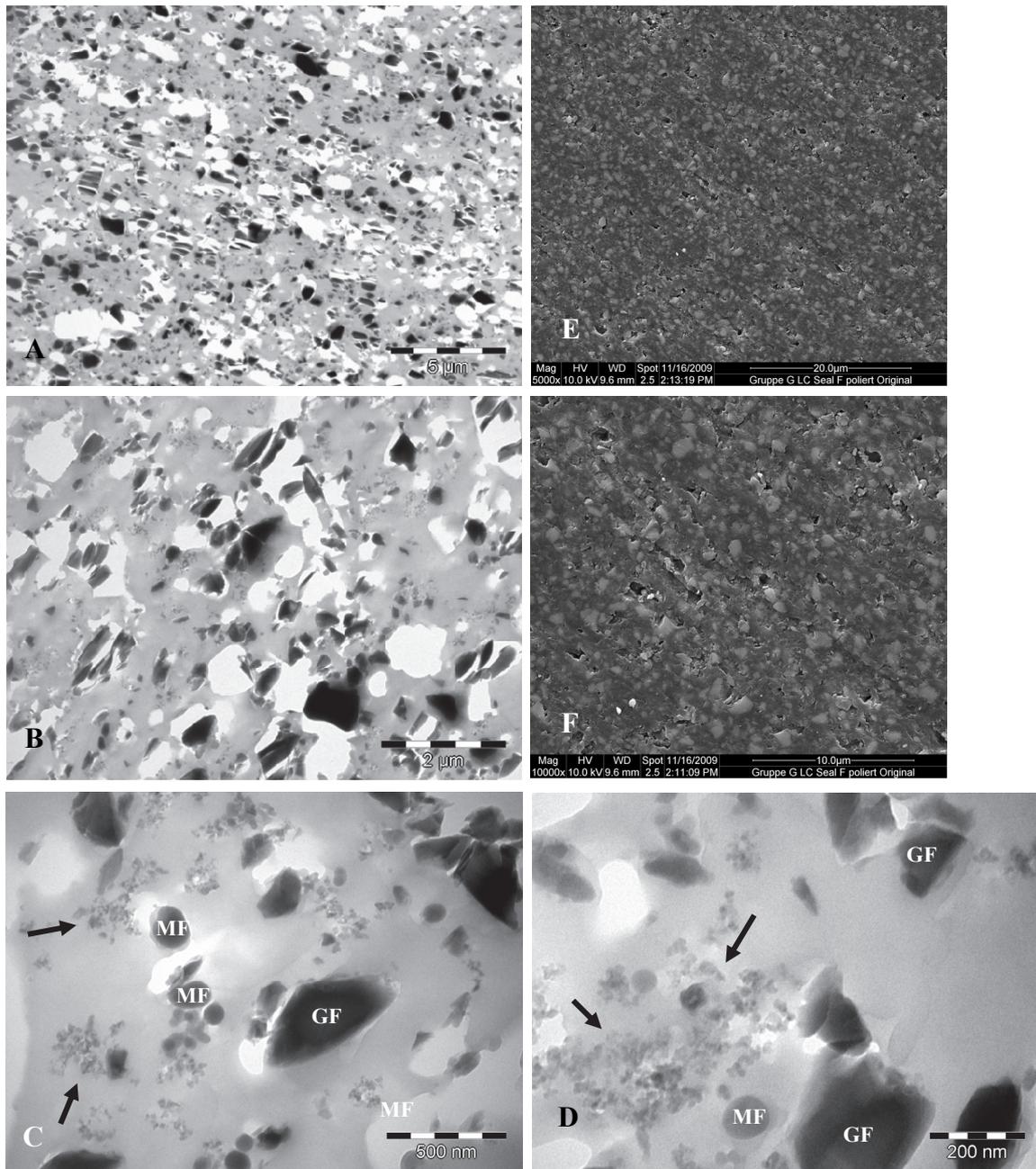


Abb. 24: LC Seal F, TEM (A-D) und REM Aufnahmen (E, F) vor Belastung, MF: Mikrofüllstoff, GF: Glasfüllstoff, schwarze Pfeile: Mikrofüllstoffagglomerate. Vergrößerung: 4800x (A), 13000x (B), 49000x (C), 98000x (D), 5000x (E), 10000x (F)

LC Seal F dient als Referenzmaterial für die untersuchten Flow-Komposite und enthält daher kein Nanofluorapatit. Das Material weist eine für Flowkomposite typischerweise weniger dicht gefüllte Struktur auf (Abb. 24 A).

Der Füllkörperanteil wurde hier zugunsten der Viskosität reduziert. Es zeigen sich im Wesentlichen kleinere Glasfüllkörper in einer Größenbereich von unter 1 μm . Die Silikatgläser sind rundlich oder splitterförmig (Abb. 24 B).

Das Erscheinungsbild wird hauptsächlich geprägt von einer Kombination aus Bariumgläsern und Mikrofüllstoffen (Abb. 24 C).

Die Mikrofüllstoffe liegen als kugelige ca 40-80 nm große Partikel (MF) oder clusterförmig angeordnet vor (Abb. 24 C und D, schwarze Pfeile). Innerhalb der Cluster zeigen sie eine Größe von unter 10 nm (Abb. 24 D).

Nach der Oberflächenpolitur zeigen sich einzelne Poren (Abb. 24 E und F).

TEM nach thermischer Belastung

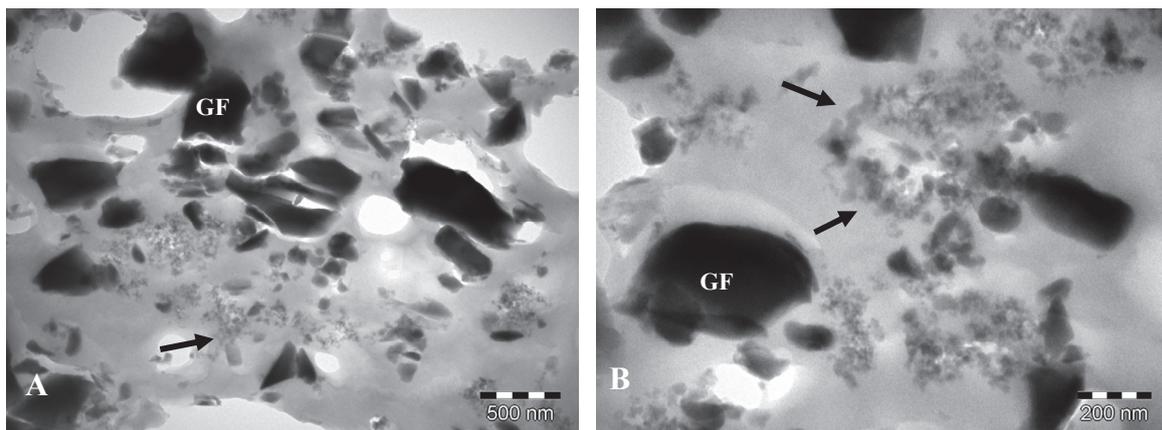


Abb. 25: LC Seal F, TEM Aufnahmen nach thermischer Belastung, GF: Glasfüllstoff, schwarze Pfeile: Mikrofüllstoffagglomerate. Vergrößerung: 30000x (A), 68000x (B)

Nach Thermocycling zeigt sich die Struktur von LC Seal F unverändert (Abb. 25). Das Material wird charakterisiert durch eine niedrig gefüllte Struktur bei einer Kombination aus Bariumaluminiumfluorsilikatgläsern (GF) und Clustern aus SiO_2 (Abb. 25 A und B, schwarze Pfeile).

4.1.8 LC APA Seal

TEM und REM-Analyse vor Belastung

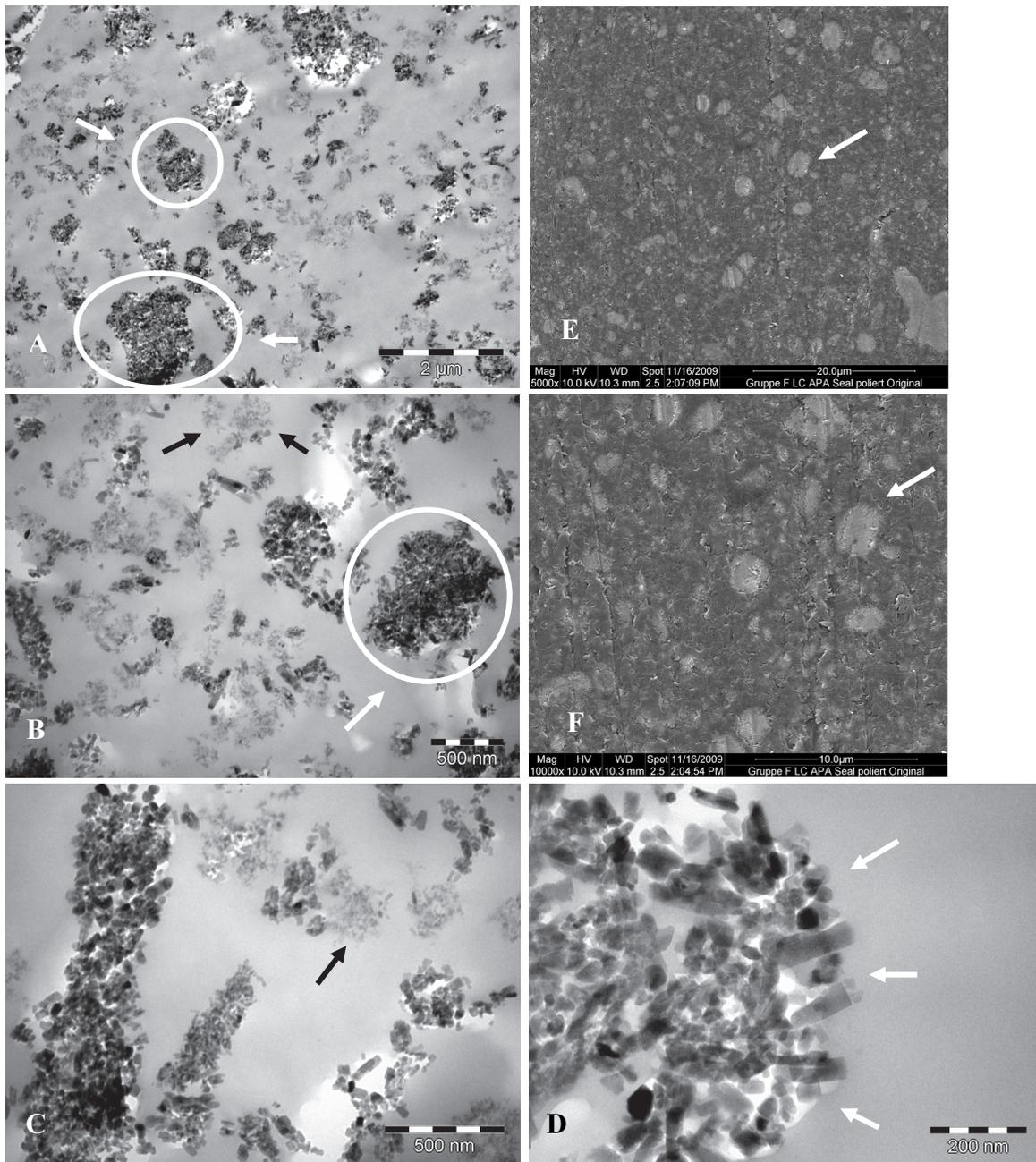


Abb. 26: LC APA Seal, TEM (A-D) und REM Aufnahmen (E, F) vor Belastung, weiße Kreise und Pfeile: Fluorapatitcluster, schwarze Pfeile: Mikrofüllstoffagglomerate. Vergrößerung: 13000x (A), 30000x (B), 49000x (C), 98000x (D), 5000x (E), 10000x (F)

LC APA Seal ist ein fluorapatithaltiges Flowkomposit und zeigt die entsprechend niedrig gefüllte Grundstruktur eines Flows (Abb. 26). Im Gegensatz zum Referenzmaterial, sind hier keine Bariumsilikatgläser enthalten. Das Erscheinungsbild des Materials ist gekennzeichnet durch Cluster von Fluorapatit (weiße Pfeile, Abb. 26 A und B) und Mikrofülleragglomeraten (Abb. 26 A, schwarze Pfeile). Die Fluorapatitcluster sind bis zu 1,5 µm groß (Abb. 26 B).

Die Mikrofüller liegen innerhalb der Agglomerate in Größen von zum Teil unter 10 nm vor (Abb. 26 C, schwarzer Pfeil). Aufnahme 26 D zeigt einen Schnitt durch ein Fluorapatitcluster (weiße Pfeile). Die Apatikristallite sind in Längs- und Querrichtung angeschnitten. Erkennbar ist wiederum die wabenartige Struktur der Apatite.

Die REM Aufnahmen zeigen Spuren der Politur, aber eine homogene Oberfläche. Es sind hier rundliche, hellere Areale von ca. 1-2 µm Größe erkennbar (Abb. 26 E und F, Pfeile).

TEM nach thermischer Belastung

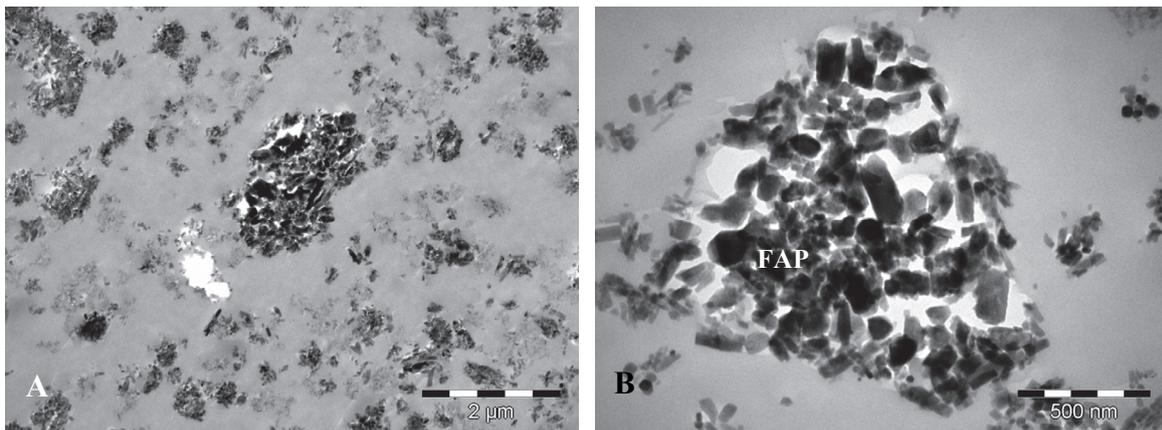


Abb. 27: LC APA Seal, TEM Aufnahmen nach thermischer Belastung, FAP: Fluorapatitpartikel. Vergrößerung: 13000x (A), 49000 x (B)

Die thermische Belastung zeigt keine Einwirkungen auf das Materialgefüge (vgl. Abb. 27). Die Fluorapatitpartikel liegen fast ausschließlich in geclusterter Form vor und dominieren das Erscheinungsbild neben SiO₂-Aggregaten (Abb. 27 A). Abb. 27 B zeigt ein etwas über 1 µm großes Agglomerat aus Fluorapatitpartikeln (FAP) und einigen Mikrofüllstoffen.

4.1.9 LC APA Seal ½

TEM und REM-Analyse vor Belastung

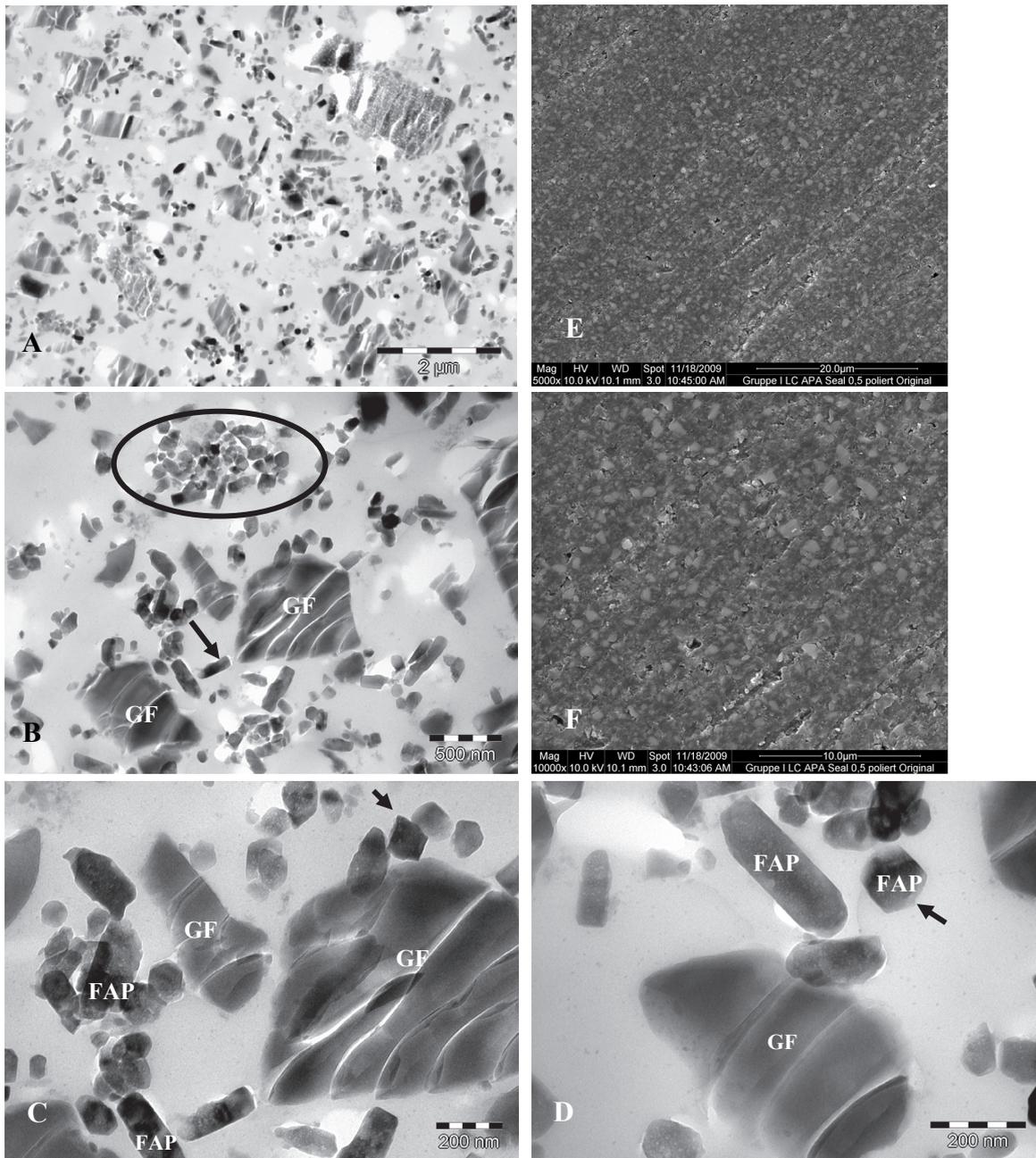


Abb. 28: LC APA Seal ½, TEM (A-D) und REM Aufnahmen (E, F) vor Belastung, GF: Glasfüllstoff, FAP: Fluorapatitpartikel, schwarze Umrandung: Fluorapatitcluster, schwarze Pfeile: FAP-Primärpartikel. Vergrößerung: 13000x (A), 30000x (B), 68000x (C), 98000x (D), 5000x (E), 10000x (F)

Bei LC APA Seal $\frac{1}{2}$ wurde der Apatitgehalt im Vergleich zu LC APA Seal halbiert (vgl. Abb. 28). Es sind Silikatgläser enthalten, deren Größenordnung zwischen ca. 0,8 und 2 μm liegen (Abb. 28 A).

Abb. 28 B demonstriert, dass in diesem Fall die Fluorapatitkristallite neben der clusterförmigen Anordnung (schwarze Umrandung) auch einzeln als Primärpartikel in die organische Matrix integriert sind (schwarzer Pfeil).

Die Abb. 28 C und D zeigen die Verteilung der Fluorapatite (FAP) in der Matrix neben Glasfüllkörpern (GF) in Form kleiner Zusammenschlüsse sowie als solitäre Partikel (FAP). Erkennbar ist wiederum die poröse, netzartige Struktur der Fluorapatitkristallite. Die Fluorapatitfüllstoffe liegen in einem Größenbereich von 150-200 nm Länge und ca. 80 nm Breite.

Durch Politurmaßnahmen lassen sich auf der Oberfläche Riefen und vereinzelte Porenbildungen erkennen (Abb. 28 E und F).

TEM nach thermischer Belastung

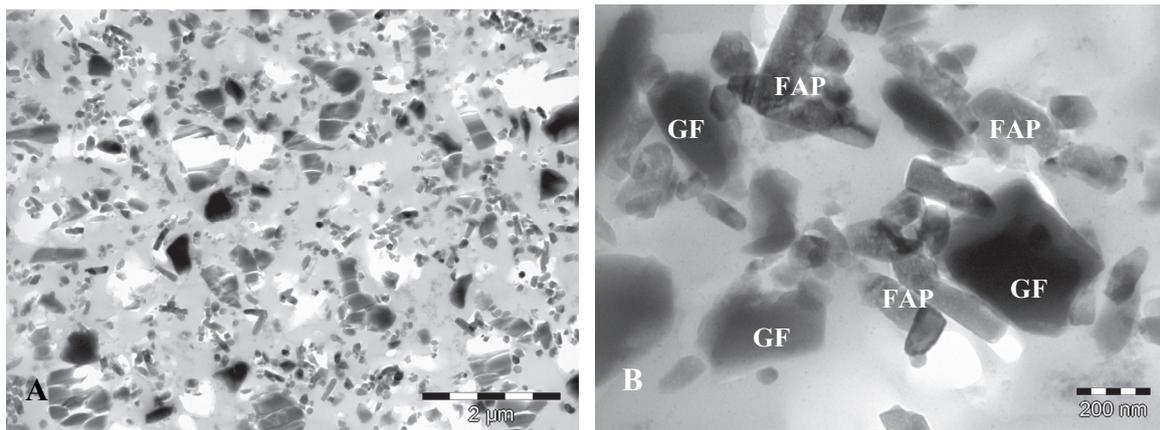


Abb. 29: LC APA Seal $\frac{1}{2}$, TEM Aufnahmen nach thermischer Belastung, GF: Glasfüllstoff, FAP: Fluorapatitpartikel. Vergrößerung: 13000x (A), 30000x (B)

Das Materialgefüge wird auch nach Thermocycling unverändert geprägt von Fluorapatitfüllstoffen angeordnet in Form von locker zusammengeschlossenen Inseln aber auch solitär in die Matrix integrierten Partikeln (Abb. 29 A). Neben einigen Bariumsilikatfüllstoffen (GF) liegt das Fluorapatit (FAP) in einer überwiegend kristallinen Struktur vor (Abb. 29 B).

4.1.10 LC APA Flow A3

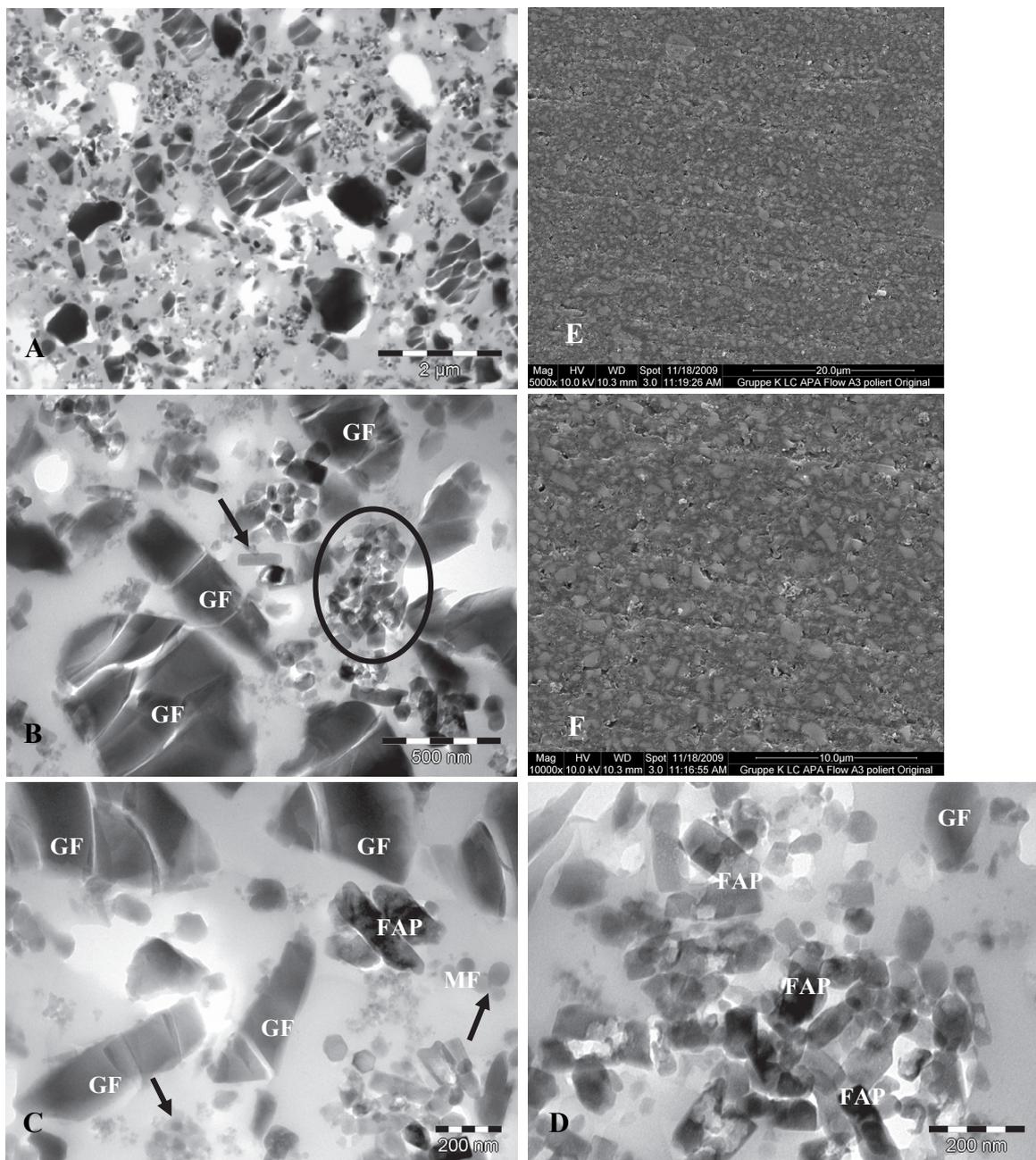
TEM und REM-Analyse vor Belastung

Abb. 30: LC APA Flow A3, TEM (A-D) und REM Aufnahmen (E, F) vor Belastung, GF: Glasfüllstoff, FAP: Fluorapatitpartikel, Bild B: schwarze Umrandung: Fluorapatitcluster, schwarzer Pfeil: FAP-Primärpartikel, Bild C: schwarze Pfeile: Mikrofüllstoffagglomerat. Vergrößerung: 13000x (A), 49000x (B), 68000x (C), 98000x (D), 5000x (E), 10000x (F)

Die Struktur von LC APA Flow A3 zeigt einen Aufbau aus verschiedenen großen runden und splitterförmigen Silikatgläsern, Clustern aus Nanofluorapatiten und Mikrofüllstoffagglomeraten (Abb. 30 A).

Die Fluorapatitpartikel liegen vornehmlich in aggregierter Form (Abb. 30 B, schwarze Umrandung) und nur vereinzelt als Primärpartikel vor (schwarzer Pfeil).

Abb. 30 C zeigt die lockere Struktur des Materials mit splitterförmigen Bariumsilikatgläsern (GF). Dazwischen angeordnet sind einzelne kreisrunde 40-60 nm große Mikrofüllerpartikel (MF) bzw. Cluster aus SiO_2 (schwarze Pfeile). Im rechten unteren Bildrand ist ein Agglomerat aus Fluorapatitfüllstoffen (FAP) und Mikrofüllstoffen (MF) sichtbar.

Abb. 30 D zeigt ein 400-600 nm großes Agglomerat aus Fluorapatitfüllstoffen (FAP) und Mikrofüllern, wobei die porös-wabenartige Struktur der Apatite auffällt.

Beide REM Bilder stellen eine homogene Oberflächenstruktur von LC APA Flow A3 dar (Abb. 30 E und F).

TEM nach thermischer Belastung

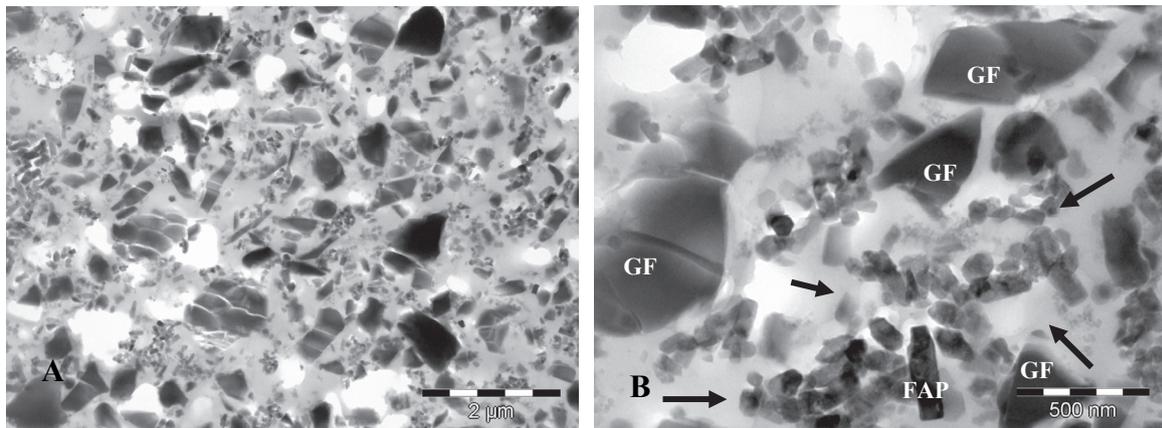


Abb. 31: LC APA Flow A3, TEM Aufnahmen nach thermischer Belastung, GF: Glasfüllstoff, FAP: Fluorapatitpartikel, schwarze Pfeile: Fluorapatitcluster. Vergrößerung: 13000x (A), 49000x (B)

Nach der thermischen Belastung des Materials ist kein Effekt auf die Materialstruktur ersichtlich (vgl. Abb. 31). Beide Aufnahmen geben die Materialcharakteristika wider: runde und splitterförmige Bariumsilikatgläser (GF) zwischen überwiegend clusterförmig angeordneten Fluorapatitfüllstoffen (FAP) (Abb. 31 B, schwarze Pfeile).

4.1.11 LC APA Hi Flow 12%

TEM und REM-Analyse vor Belastung

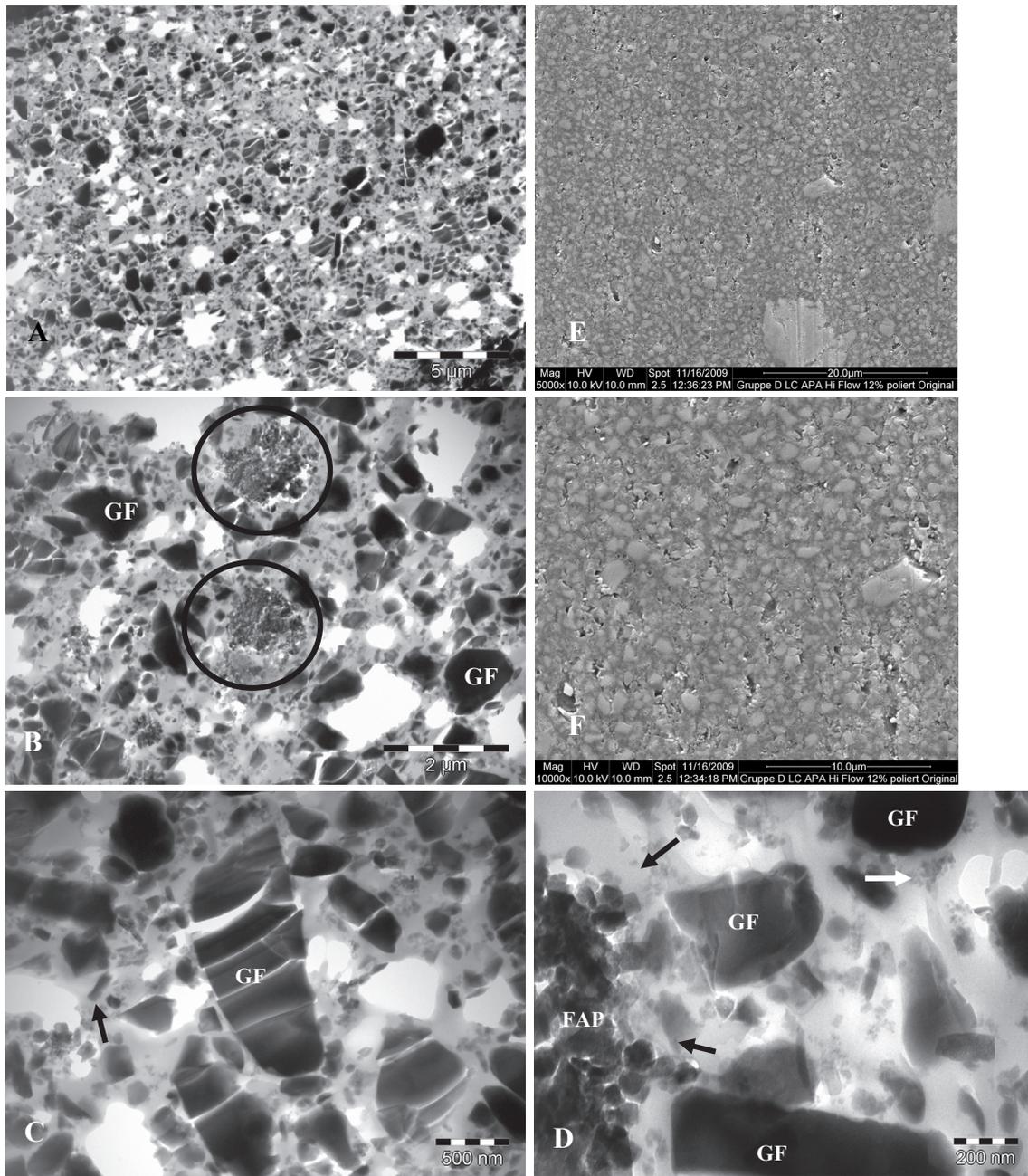


Abb. 32: LC APA Hi Flow 12%, TEM (A-D) und REM Aufnahmen (E, F) vor Belastung, GF: Glasfüllstoff, FAP: Fluorapatitpartikel, Bild B: schwarze Kreise: Fluorapatitcluster, Bild C: schwarzer Pfeil: FAP-Primärpartikel, Bild D: weißer Pfeil SiO₂-Agglomerat, schwarze Pfeile: Fluorapatitcluster. Vergrößerung: 4800x (A), 13000x (B), 30000x (C), 68000x (D), 5000x (E), 10000x (F)

LC APA Hi Flow 12 % zeigt grundsätzlich einen ähnlichen Aufbau wie LC APA Flow A3. Abb. 32 gibt eine Übersicht über die Struktur. Auch hier findet man Bariumsilikatgläser unterschiedlicher Größe und Morphologie eingebettet in eine relativ dicht gefüllte Matrix (Abb. 32 A).

Abb 32 B zeigt, dass auch hier die Fluorapatitfüllstoffe ebenfalls in Clustern vorliegen (schwarze Kreise). Einzelne Apatitfüllkörper liegen auch als solitäre Partikel in der Matrix vor (Abb. 32 C, schwarzer Pfeil).

Neben SiO_2 Agglomeraten (Abb. 32 D, weißer Pfeil) ist im linken Bildrand ein Cluster aus Fluorapatitfüllstoffen (FAP) mit der bereits bekannten netzartigen Struktur erkennbar (schwarze Pfeile).

Nach Politur weist die Oberfläche einzelne Poren auf (Abb. 32 E und F).

TEM nach thermischer Belastung

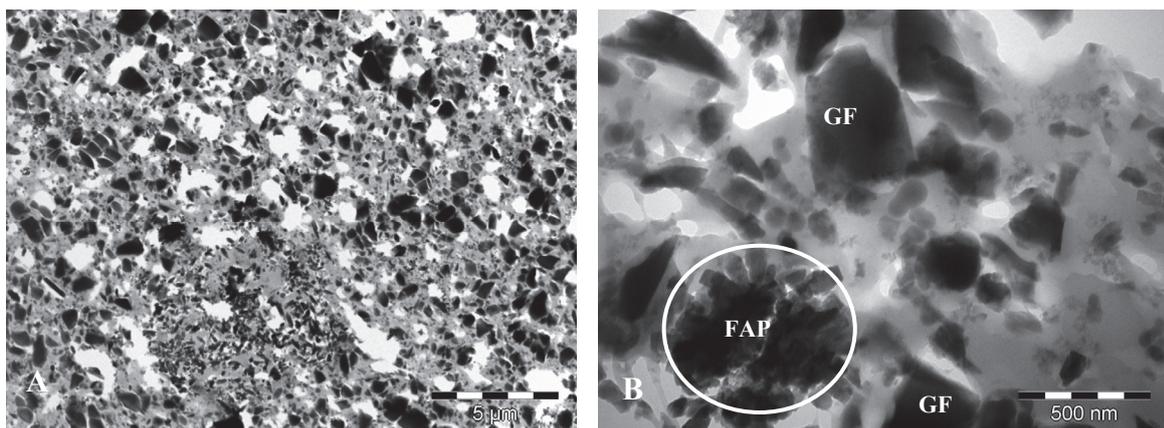


Abb. 33 : LC APA Hi Flow 12%, TEM Aufnahmen nach thermischer Belastung, GF: Glasfüllstoff, FAP: Fluorapatitpartikel, weiße Umrandung: Fluorapatitcluster. Vergrößerung: 4800x (A), 49000x (B)

Auch in diesem Fall konnten unter dem Einfluss der thermischen Wechselbelastung keine Veränderungen der Materialstruktur festgestellt werden (Abb. 33) Erkennbar ist in beiden Abbildungen die Tendenz der Fluorapatitfüllstoffe (FAP) zur Agglomeration (Abb. 33 A, Abb. 33 B, weiße Umrandung).

4.2 Einfluß der mechanischen Belastung

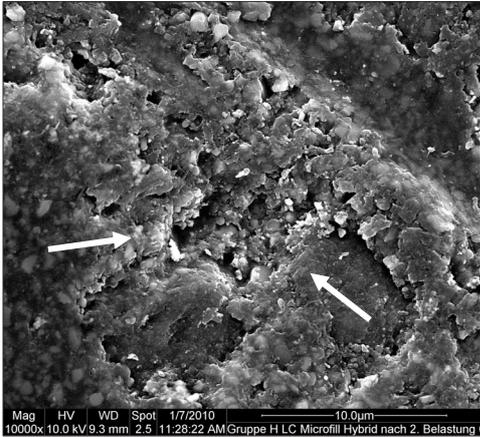


Abb. 34: LC Microfill Hybrid, REM Aufnahme nach thermo-mechanischer Belastung, weiße Pfeile: massive Gefügedestruktion. Vergrößerung: 10000x

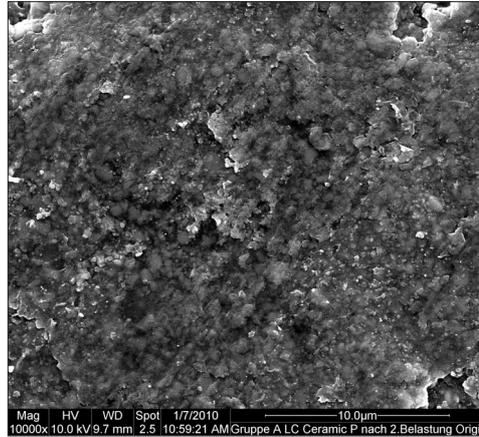


Abb.35: LC Ceramic P, REM Aufnahme nach thermo-mechanischer Belastung. Vergrößerung: 10000x

In Abb. 34 ist eine ausgeprägte generalisierte Destruktion der Oberflächenmorphologie von LC Microfill Hybrid mit kraterartigen Gefügeveränderungen (Pfeile) erkennbar. Das Gefüge von LC Ceramic P erscheint allgemein aufgeraut (Abb. 35). Außerdem sieht man vereinzelte Gefügeauflockerungen.

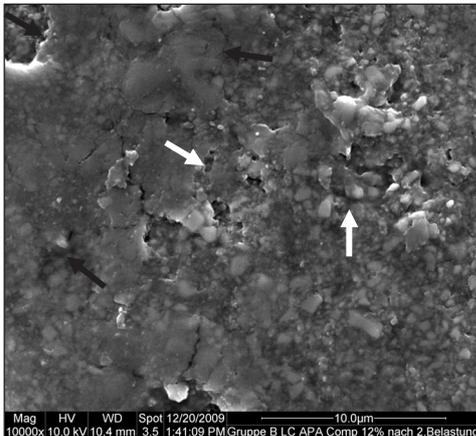


Abb. 36: LC APA Comp 12%, REM Aufnahme nach thermo-mechanischer Belastung, weiße Pfeile: Rißbildung, schwarze Pfeile: Filmbildung. Vergrößerung: 10000x

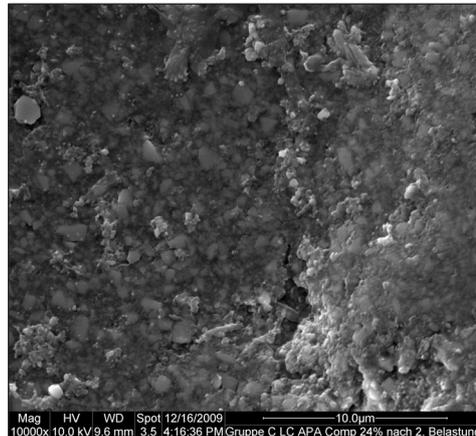


Abb. 37: LC APA Comp 24%, REM Aufnahme nach thermo-mechanischer Belastung. Vergrößerung: 10000x

Nach thermomechanischer Belastung (Abb. 36) sind zentrale Auflockerungen der Materialstruktur von LC APA Comp 12 % sowie kleinere Rissbildungen feststellbar (weiße Pfeile) Dem Material scheint ein Film aufzuliegen (schwarze Pfeile). LC APA Comp 24 % weist

infolge der mechanischen Belastung eine nur geringfügig veränderte Oberflächenmorphologie auf (Abb. 37). Zentral sind eine muldenartige Vertiefung und eine Rissentwicklung erkennbar (Pfeil).

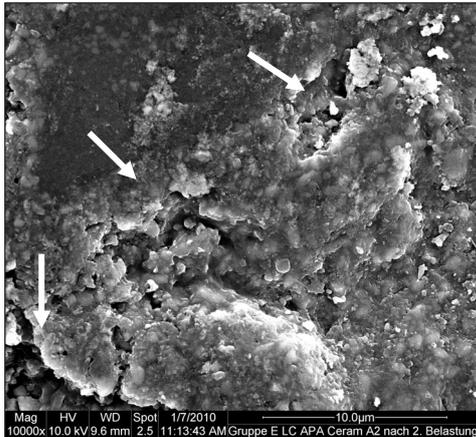


Abb.38: LC APA Ceram A2, REM Aufnahme nach thermo-mechanischer Belastung, weiße Pfeile: massive Gefügedestruktion. Vergrößerung: 10000x

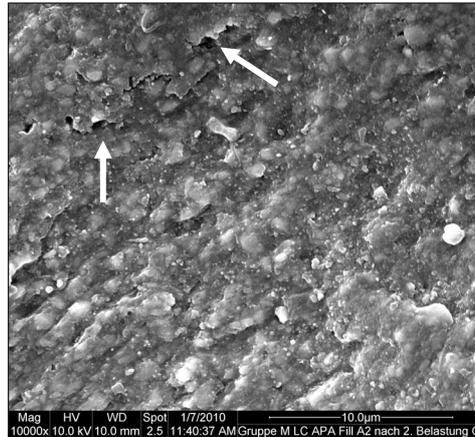


Abb.39: LC APA Fill A2, REM Aufnahme nach thermo-mechanischer Belastung, weiße Pfeile: dezente Gefügauflockerung. Vergrößerung: 10000x

Abb. 38 zeigt massive Veränderungen der Oberflächenstruktur von LC APA Ceram A2 nach Belastung. Sichtbar sind tiefe Rissbildungen (Pfeile) und kraterartige Gefügauflockerungen. Nach thermomechanischer Belastung von LC APA Fill A2 (Abb. 39) erscheint die Oberfläche größtenteils homogen und weist nur vereinzelt dezente Gefügauflockerungen (Pfeile) auf.

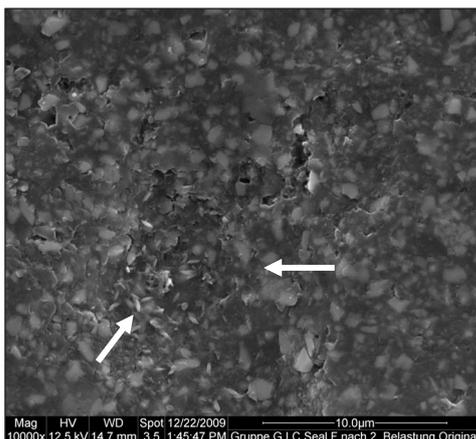


Abb.40: LC Seal F, REM Aufnahme nach thermo-mechanischer Belastung, weiße Pfeile: muldenförmige Vertiefung. Vergrößerung: 10000x

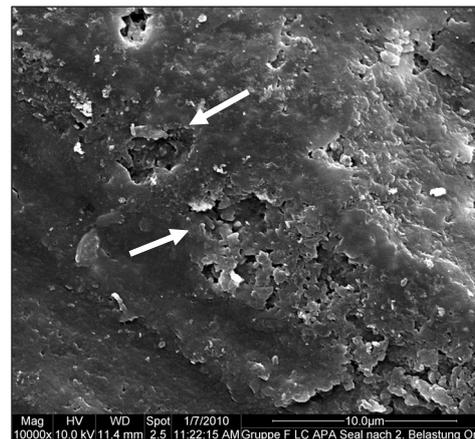


Abb.41: LC APA Seal, REM Aufnahme nach thermo-mechanischer Belastung, weiße Pfeile: Materialausbrüche. Vergrößerung: 10000x

LC Seal F stellt sich nach Belastung nur geringfügig verändert dar (Abb. 40) und weist zentral eine muldenförmige Vertiefung auf (Pfeile). Nach Belastung (Abb. 41) sind an der Oberflä-

che von LC APA Seal mehrere deutliche Ausbrüche (Pfeile) erkennbar. Die Gefügestruktur ist sichtbar aufgraut.

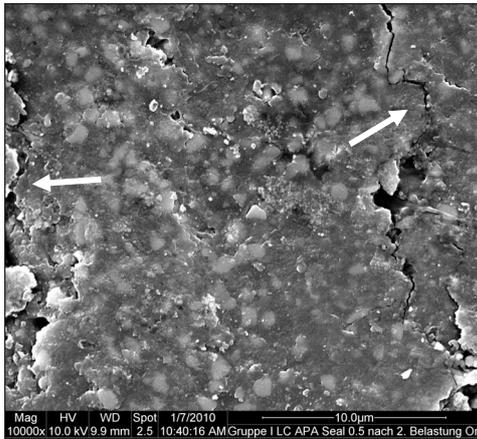


Abb.42 : LC APA Seal ½, REM Aufnahme nach thermo-mechanischer Belastung, weiße Pfeile: Rißbildungen. Vergrößerung: 10000x

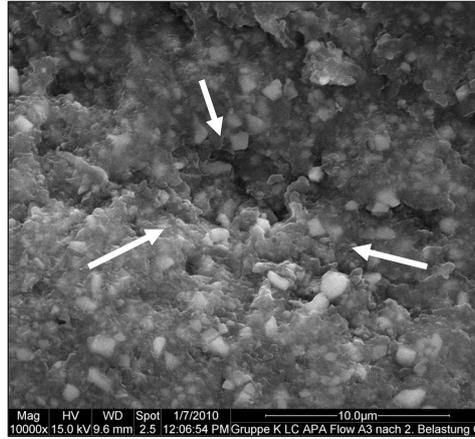


Abb.43 : LC APA Flow A3, REM Aufnahme nach thermo-mechanischer Belastung, weiße Pfeile: muldenförmige Vertiefung. Vergrößerung: 10000x

In der Peripherie sind infolge der Belastung deutliche Rissbildungen (Abb. 42, Pfeile) bei LC APA Seal ½ festzustellen. Abb. 43 zeigt eine zentrale muldenförmige Vertiefung durch die mechanische Belastung (Pfeile).

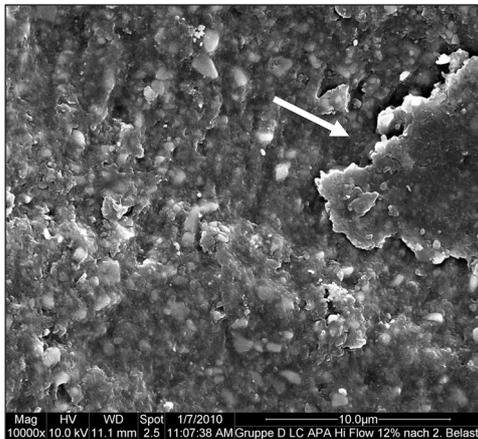


Abb. 44: LC APA Hi Flow 12%, REM Aufnahme nach thermo-mechanischer Belastung, weißer Pfeil: filmartige Auflagerung. Vergrößerung: 10000x

LC APA Hi Flow 12% läßt eine geringfügige Auflockerung der Oberfläche (Abb. 44) erkennen. Dem Material ist ein Film aufgelagert (Pfeil).

Die größten Veränderungen der Oberflächenmorphologie ergaben sich nach thermomechanischer Belastung beim Referenzmaterial LC Microfill Hybrid und dem fluorapatithaltigen

Komposit LC APA Ceram A2. Hier zeigten sich massive Destruktionen der Oberflächen mit kraterartigen Ausbrüchen.

Unter den Flowkompositen wies das Material LC APA Seal die größten Veränderungen auf. Auch hier wurden kraterartige Ausbrüche, sowie eine deutliche Aufrauung sichtbar. Bei dem überwiegenden Teil der untersuchten Materialien konnten nur leichte Veränderungen im Strukturgefüge festgestellt werden. So zeigten die Komposite LC Ceramic P (Referenz), LC APA Comp 12 %, LC APA Comp 24 %, LC APA Fill A2 und die Flows LC Seal F (Referenz), LC APA Flow A3 und LC APA Hi-Flow 12 % nur geringfügige Veränderungen, wie Poren und Auflockerungen.

Bei dem Flowkomposit LC APA Seal ½ war eine etwas deutlichere Rißentwicklung erkennbar. Bei den beiden Materialien LC APA Comp 12 % und LC APA Hi-Flow 12 % konnte man an den Oberflächen filmartige Auflagerungen erkennen.

4.3 Einfluß der erosiven Belastung

4.3.1 LC Microfill Hybrid (Referenz)

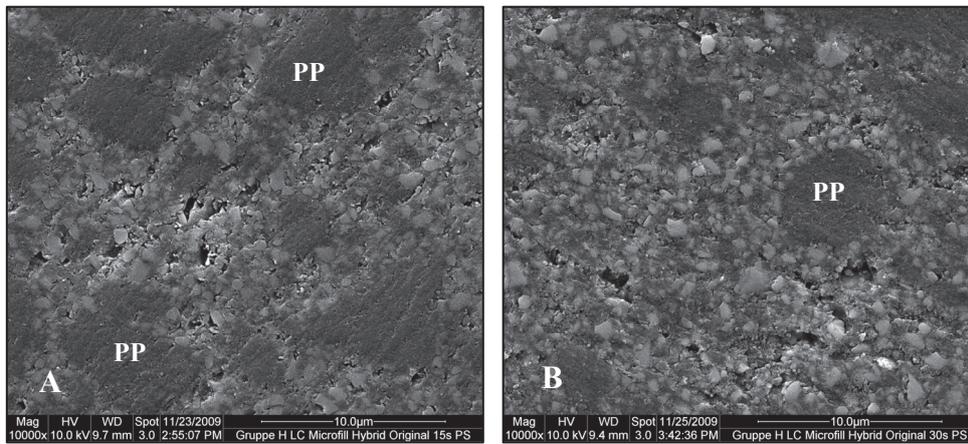


Abb. 45: LC Microfill Hybrid, REM Aufnahmen nach Säurekonditionierung, A: nach 15 s H_3PO_4 , B: nach 30 s H_3PO_4 , PP: Präpolymerisat. Vergrößerung: 10000x

In beiden Aufnahmen der Abb. 45 sind in Analogie zu den TEM Aufnahmen, runde bzw. splitterförmigen Präpolymerisate (PP) unterschiedlicher Größe erkennbar. Nach Applikation von Phosphorsäure bleibt die Oberfläche weitgehend homogen. Eine Porenbildung ist in beiden Bildern erkennbar, wird jedoch aufgrund der längeren Einwirkzeit von Phosphorsäure in Abb. 45 B etwas deutlicher.

4.3.2 LC Ceramic P (Referenz)

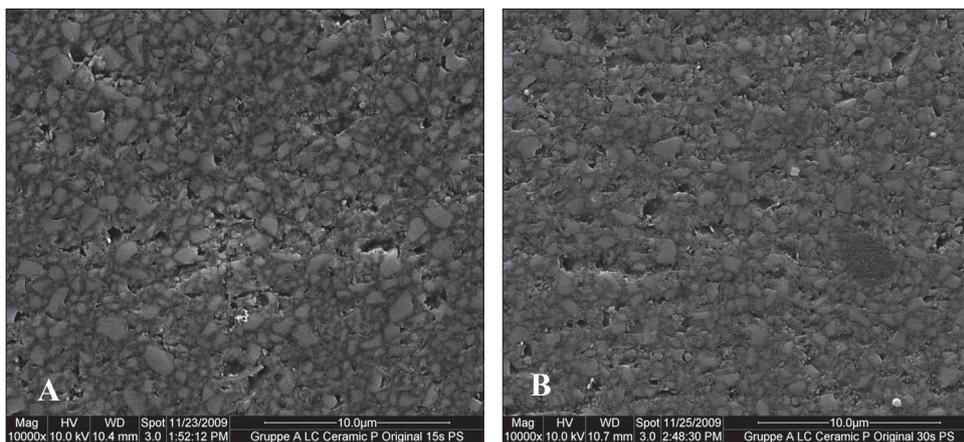


Abb. 46: LC Ceramic P, REM Aufnahmen nach Säurekonditionierung, A: nach 15 s H_3PO_4 , B: nach 30 s H_3PO_4 . Vergrößerung: 10000x

Es zeigen sich bei LC Ceramic P insgesamt relativ homogene Oberflächen (Abb. 46). Es sind zwar einzelne Poren sichtbar, diese könnten allerdings politurbedingt sein.

4.3.3 LC APA Comp 12%

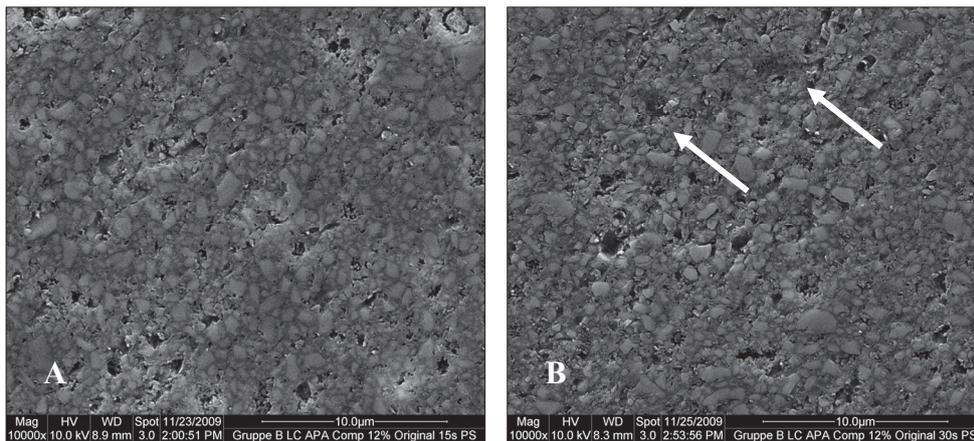


Abb. 47: LC APA Comp 12%, REM Aufnahmen nach Säurekonditionierung, A: nach 15 s H_3PO_4 , B: nach 30 s H_3PO_4 , Pfeile: Materialausbrüche. Vergrößerung: 10000x

Abb. 47 A zeigt einige Fehlstellen (Abb. 47), die Oberfläche bleibt jedoch insgesamt homogen. Abb. 47 B zeigt 2-3 etwas tiefere Ausbrüche (Pfeile), aber auch hier bleibt die Oberflächenhomogenität erhalten.

4.3.4 LC APA Comp 24%

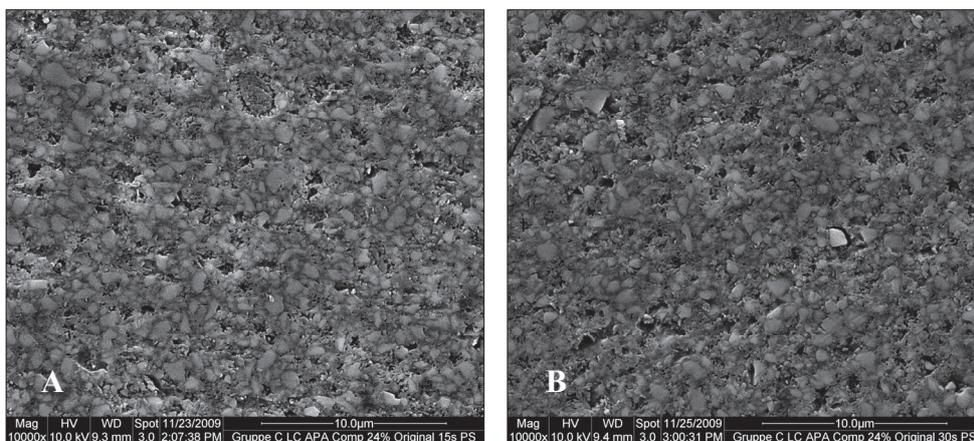


Abb. 48: LC APA Comp 24%, REM Aufnahmen nach Säurekonditionierung, A: nach 15 s H_3PO_4 , B: nach 30 s H_3PO_4 . Vergrößerung: 10000x

Die Applikation der Säure zeigt keine Effekte auf die Oberflächenstruktur (vgl. Abb. 48).

4.3.5 LC APA Ceram A2

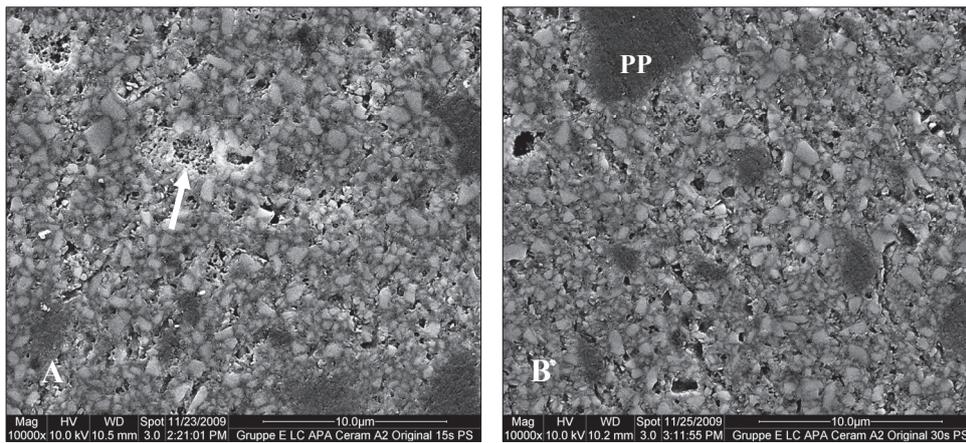


Abb. 49: LC APA Ceram A2, REM Aufnahmen nach Säurekonditionierung, A: nach 15 s H_3PO_4 , B: nach 30 s H_3PO_4 , PP: Präpolymerisat, Pfeil: Materialausbruch. Vergrößerung: 10000x

In beiden Aufnahmen (Abb. 49) sind in Analogie zu den TEM Aufnahmen die Präpolymerisate (PP) des Materials erkennbar. Durch das Herauslösen von Füllstoffen durch Politurmaßnahmen sind auf den Bildern Poren erkennbar. Abb. 49 A zeigt allerdings einen etwas größeren Ausbruch in der Materialoberfläche (Pfeil). Dieser ist ca. 1,5-2 μm groß.

4.3.6 LC APA Fill A2

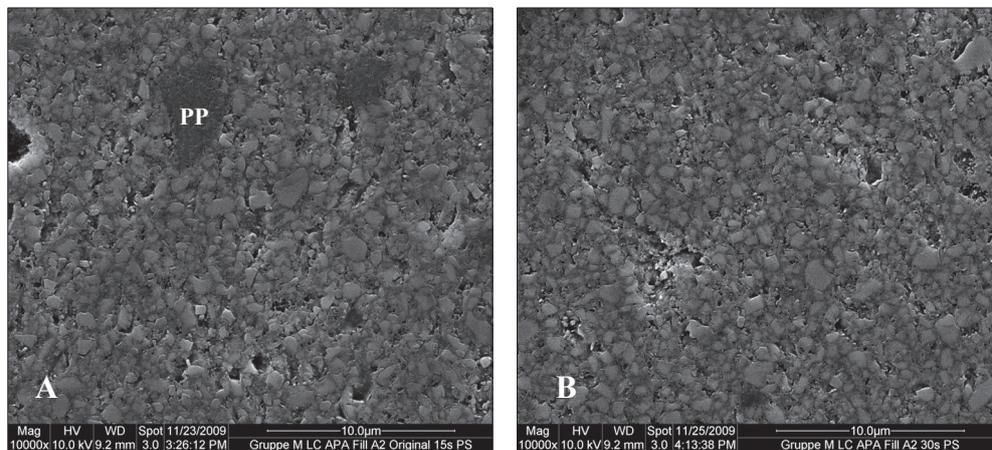


Abb. 50: LC APA Fill A2, REM Aufnahmen nach Säurekonditionierung, A: nach 15 s H_3PO_4 , B: nach 30 s H_3PO_4 , PP: Präpolymerisat. Vergrößerung: 10000x

In Korrelation mit den TEM Aufnahmen sind die in LC APA Fill A2 enthaltenen Präpolymerisate sichtbar (Abb. 50). Ansonsten werden die Oberflächen des Materials durch infolge der Phosphorsäureapplikation wenig beeinflusst. Nur wenige Fehlstellen sind erkennbar.

4.3.7 LC Seal F

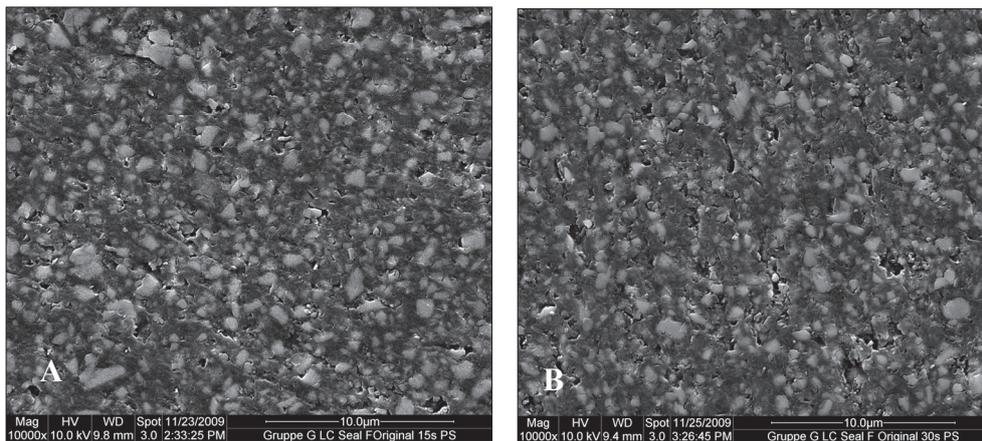


Abb. 51: LC Seal F, REM Aufnahmen nach Säurekonditionierung, A: nach 15 s H_3PO_4 , B: nach 30 s H_3PO_4 , PP: Präpolymerisat. Vergrößerung: 10000x

Es zeigen sich wenige Porenbildungen als Folge der Politur (Abb. 51). Auch nach Säurewirkung zeigen sich unverändert homogene Oberflächen (Abb. 51 A und B).

4.3.8 LC APA Seal

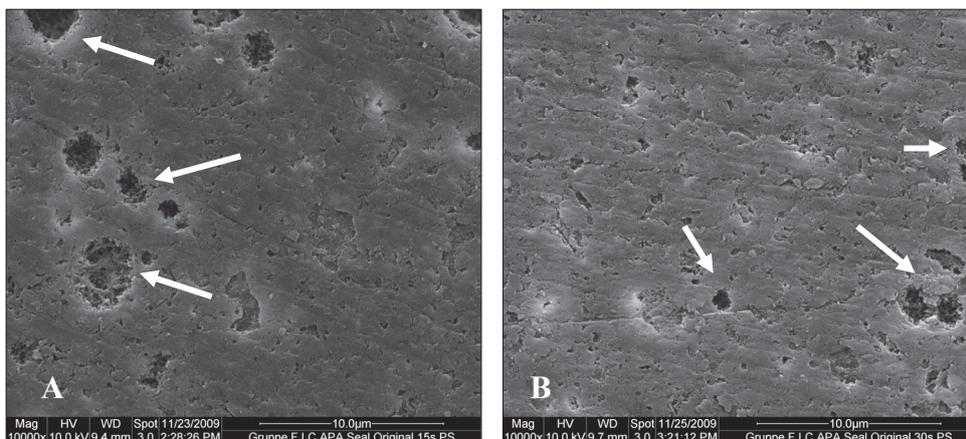


Abb. 52: LC APA Seal, REM Aufnahmen nach Säurekonditionierung, A: nach 15 s H_3PO_4 , B: nach 30 s H_3PO_4 , Pfeile: Materialausbrüche. Vergrößerung: 10000x

Nach der Konditionierung mit Phosphorsäure (Abb. 52) treten mehrere Ausbrüche auf (Abb. 52 A und B, Pfeile). In Abb. 52 B sind diese Ausbrüche in kleiner Form zu erkennen. Mit einer Größe von 1-2 μm entspricht die Größe der Ausbrüche der, der nach der Politur erkennbaren helleren Areale. Dabei handelt es sich vermutlich um Fluorapatitcluster.

4.3.9 LC APA Seal ½

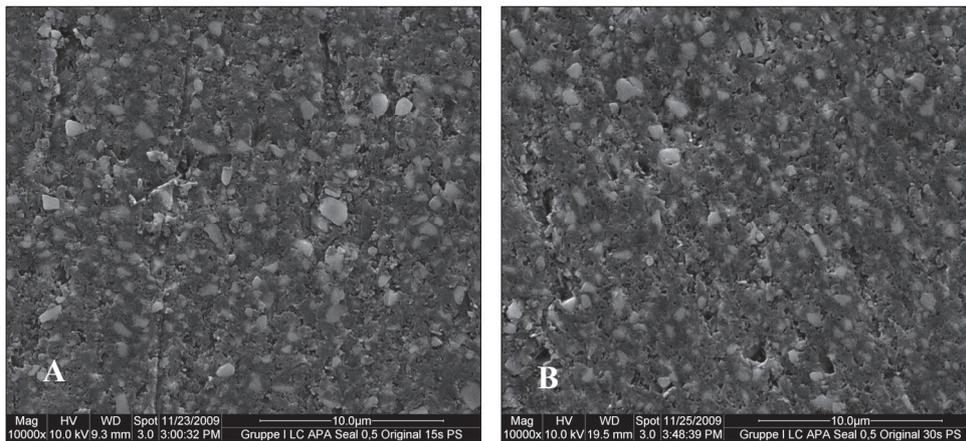


Abb. 53: LC APA Seal ½, REM Aufnahmen nach Säurekonditionierung, A: nach 15 s H₃PO₄, B: nach 30 s H₃PO₄. Vergrößerung: 10000x

Durch Politurmaßnahmen lassen sich Riefen und vereinzelte Porenbildungen erkennen. Effekte durch Säureapplikation sind geringfügig. Auf Aufnahme B sind einzelne Poren sichtbar. (Abb. 53).

4.3.10 LC APA Flow A3

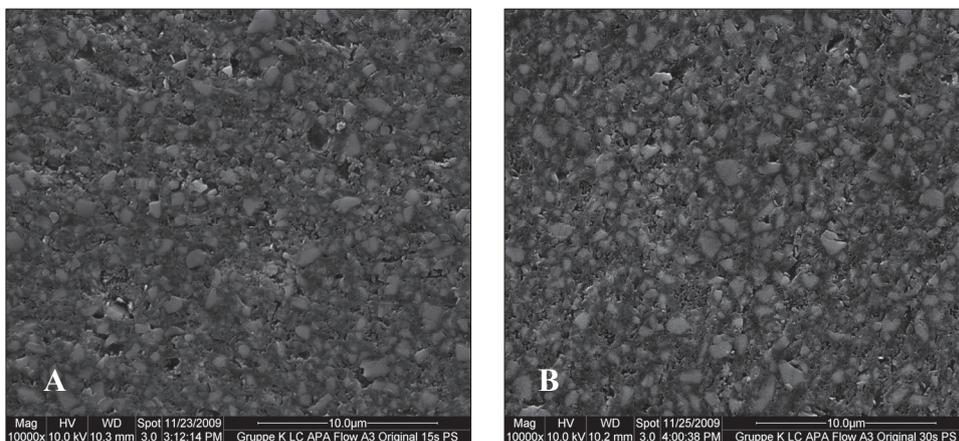


Abb. 54: LC APA Flow A3, REM Aufnahmen nach Säurekonditionierung, A: nach 15 s H₃PO₄, B: nach 30 s H₃PO₄. Vergrößerung: 10000x

Beide Bilder stellen eine homogene Oberflächenstruktur von LC APA Flow A3 dar (Abb. 54). Folgen der Phosphorsäurewirkung sind nicht feststellbar.

4.3.11 LC APA Hi Flow 12%

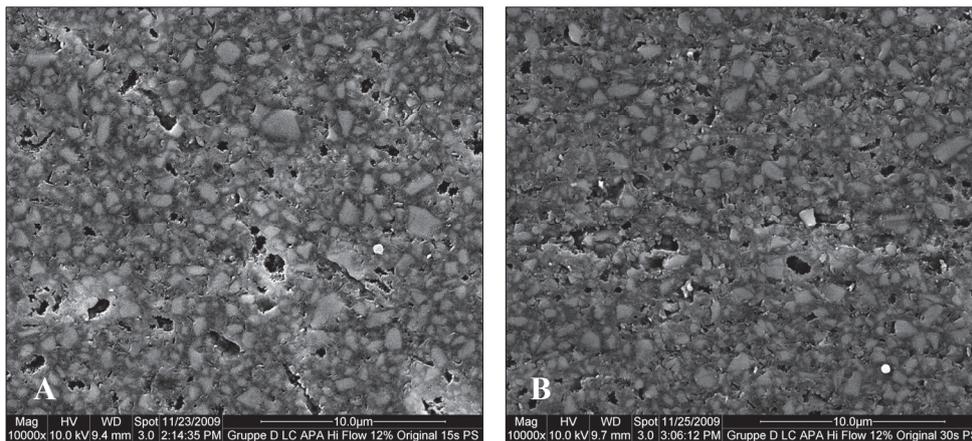


Abb. 55: LC APA Hi Flow 12%, REM Aufnahmen nach Säurekonditionierung, A: nach 15 s H₃PO₄, B: nach 30 s H₃PO₄. Vergrößerung: 10000x

Im Vergleich zu den anderen untersuchten Flowkompositen zeigt LC APA Hi Flow 12 % eine etwas deutlichere Ausbildung von Poren (vgl. Abb. 55). Dieser Eindruck wird vor allem nach 15 s Applikation von H₃PO₄ verstärkt (Abb. 55 A).

Der deutlichste Effekt nach Konditionierung mit Phosphorsäure war bei dem fluorapatithaltigen Flow LC APA Seal nachweisbar. Infolge der Säurekonditionierung haben sich ausgeprägte kraterförmige Ausbrüche von 1-3 µm Größe ausgebildet. Das als Referenz dienende Flowmaterial LC Seal F, als auch die Flowkomposite LC APA Seal ½ und LC APA Flow A3 zeigten sich größtenteils unverändert. Eine Ausbildung von Poren war in geringem Ausmaß bei LC APA Flow A3 erkennbar.

Die beiden apatithaltigen Komposite LC APA Comp 24 % und F LC APA Fill A2 ließen nach der Säurekonditionierung, ebensowenig wie das Referenzmaterial LC Ceramic P Auswirkungen der Säurekonditionierung erkennen. Das Referenzmaterial LC Microfill Hybrid, sowie die fluorapatithaltigen Komposite LC APA Comp 12 % und LC APA Ceram A2 wiesen deutliche Veränderungen der Oberflächenmorphologie auf. Diese äußerten sich in rau erscheinenden Oberflächen, sowie einzelnen Poren und Fehlstellen.

4.4 Mikrohärtmessungen

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der Mikrohärtmessungen nach verschiedenen Oberflächenbehandlungen.

Tabelle 5 Ergebnisse der Mikrohärtmessungen (Mittelwerte und Standardabweichungen)

Material	Poliert		30 s H ₃ PO ₄		24 h Ethanol	
	Mittelwert	STABW	Mittelwert	STABW	Mittelwert	STABW
LC Microfill Hybrid	37 ^a	1	37 ^a	1	29 ^b	1
LC Ceramic P	88 ^a	3	83 ^b	3	82 ^b	0
LC APA Comp 12%	85 ^a	3	83 ^a	3	81 ^a	2
LC APA Comp 24%	75 ^a	2	75 ^a	1	74 ^a	1
LC APA Ceram A2	68 ^a	2	62 ^b	4	64 ^{a, b}	1
LC APA Fill A2	51 ^a	3	45 ^b	1	29 ^c	1
LC Seal F	35 ^a	1	32 ^b	2	28 ^c	1
LC APA Seal	32 ^a	1	29 ^b	1	17 ^c	1
LC APA Seal ½	37 ^a	1	35 ^b	0	23 ^c	1
LC APA Flow A3	39 ^a	1	35 ^b	1	18 ^c	1
LC APA Hi Flow 12%	56 ^a	2	53 ^a	2	46 ^b	0
Amalgam	199	23				
Dentin	64	2				
Schmelz	323	17				
PMMA	17	1				

Angegeben sind die Vickershärtewerte (HV) für 3 verschiedene Oberflächenbehandlungen, gleiche Buchstaben (bezogen auf eine Zeile) bezeichnen Werte mit nicht signifikantem Unterschied (Tukey bzw. Games-Howell Test $p > 0,05$)

Nach Politur zeigen die Komposite im Vergleich zu den Flowmaterialien grundsätzlich höhere Mikrohärtewerte. Ausnahmen bilden LC Microfill Hybrid und LC APA Hi Flow 12 %. Das Referenzmaterial LC Microfill Hybrid zeigt poliert eine relativ geringe Vickershärte von 37 und weist damit zusammen mit dem Flow LC APA Seal ½ die geringste Oberflächenhärte in poliertem Zustand auf. LC APA Hi Flow 12 % zeigt unter den Flowkompositen mit 56 die größte Oberflächenhärte.

Die Applikation von Phosphorsäure auf die Oberflächen der Materialien führte bei fast allen Materialien zu einer Abnahme der Vickershärte (Tabelle 5). Alle der untersuchten Flowkomposite zeigten eine Verringerung der Härtewerte. Bis auf Gruppe LC APA Hi Flow 12 % waren diese Abnahmen signifikant ($p < 0,05$).

Bei den untersuchten Kompositen zeigten LC Microfill Hybrid und LC APA Comp 24 % unveränderte Vickerhärten nach Säureapplikation. Die übrigen Komposite wiesen unter der Säurewirkung Härteabnahmen auf, die jedoch nur für LC Ceramic P, LC APA Ceram A2 und LC APA Fill A2 signifikant waren (Tabelle 5).

Das Eintauchen der Prüfkörper für 24 h in 30 %igen Ethanol führte bei allen Materialien zu einer Senkung der Oberflächenhärte. Die Härteunterschiede waren mit wenigen Ausnahmen signifikant (Tabelle 5).

Generell hatte die erosive Belastung durch Ethanol einen größeren Einfluß als die Säureeinwirkung.

5 Diskussion

5.1 Diskussion der Methodik

5.1.1 Verwendete Materialien

Alle untersuchten Materialien wurden von der Firma S&C Polymer (Elmshorn) zur Verfügung gestellt. Dabei galt es, experimentelle Komposite mit Füllstoffen auf der Basis von Nano fluorapatit (NFAP) mit Materialien ohne diese Füllstoffe zu vergleichen. Untersucht wurden vier Komposite (LC APA Comp 12 %, LC APA Comp 24 %, LC APA Ceram A2, LC APA Fill A2) und vier Flowkomposite (LC APA Seal, LC APA Seal ½, LC APA Flow A3, LC APA Hi Flow 12%) mit unterschiedlichen Anteilen an NFAP (vgl. Tabelle 4). Als Referenzen dienten dabei zwei Microhybridkomposite (LC Microfill Hybrid, LC Ceramic P) und ein fluoridhaltiges Flow (LC Seal F) ohne NFAP.

5.1.2 Probenherstellung

Für die TEM-Untersuchungsreihe wurden rechteckige Prüfkörper (10x5x5 mm) mit einer TEM-Einbettungsschablone hergestellt. Auf diese Weise konnte die Herstellung der Ultradünnschnitte standardisiert werden.

Die Proben für die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung erosiver Faktoren und für die Mikrohärtmessungen wurden auf einer Glasplatte mit Hilfe einer runden Form hergestellt. Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, dass auch diese Prüfkörper annähernd gleiche Dimensionen aufwiesen. Sowohl für die Anfertigung von REM Aufnahmen, als auch zur Durchführung der Mikrohärtmessungen war hier eine kleinere Probengröße ausreichend.

Vor der Messung der Mikrohärt wurden jeweils drei runde Prüfkörper einer Materialgruppe in einen PMMA Block eingebettet. An einer Schleifmaschine wurde dieser Block planparallel ausgerichtet um Fehlerquellen bei der Härtemessung auszuschließen.

Vor der Polymerisation der Testmaterialien wurden die Schablone bzw. die standardierte Form mit einer Klarsichtmatrize bedeckt. Auf diese Weise konnte die Ausbildung einer Sauerstoffinhibitionsschicht vermieden werden. Allerdings haben Untersuchungen in der Vergangenheit gezeigt, dass die Aushärtung eines Komposits gegen eine Matrize unter Druck zur Ausbildung einer polymerreichen, instabilen Oberflächenschicht führt (Kao, 1989; McKinney and Wu, 1985). Politurmaßnahmen können diese instabile Schicht entfernen und erzeugen eine füllkörperreiche Oberfläche. Polierte Oberflächen sind im Vergleich zu unpo-

lierten signifikant härter und weniger anfällig gegenüber chemischer Degradierung (Kao, 1989).

Alle hergestellten Prüfkörper wurden aus diesem Grund mit Siliziumcarbid-Schleifpapier absteigender Körnung bis 4000 grit poliert. Dieses Vorgehen stimmt überein mit anderen Studien zur Untersuchung von Verschleißmechanismen von Kompositen (Gohring et al., 2002; Kern et al., 1999; Mehl et al., 2007).

Die Aushärtung der Prüfkörper erfolgte für 40 s und bei einer Probendicke > 2mm inkrementweise. Diese Polymerisationszeit entsprach den Herstellerangaben. Die Aushärtung wurde mittels einer LED Polymerisationslampe (Elipar Free Light 2, 3M Espe, Seefeld) mit einer Intensität von 1200 mW/cm^2 durchgeführt.

Die Elipar Free Light 2 bietet zwei alternativ wählbare Belichtungsarten: „Standard“ mit kontinuierlicher Belichtung während der gesamten Belichtungszeit, oder „Exponential“ (Soft Start Polymerisation) mit kontinuierlich innerhalb von 5 s bis zur vollen Höhe ansteigender Lichtintensität. In einer Studie von Calvacante (Cavalcante et al., 2011) wurden die beiden verschiedenen Härteprotokolle der Elipar Free Light 2 miteinander verglichen. Die Messung der Mikrohärtigkeit (nach Knoop) wurde bei dieser Untersuchung als indirekte Möglichkeit der Beurteilung des Konversionsgrades herangezogen. Es konnte kein Unterschied der initialen Knoop-Härte unabhängig von den untersuchten Materialien durch die beiden verschiedenen Belichtungsarten festgestellt werden (Cavalcante et al., 2011). Dies steht jedoch im Widerspruch zu anderen Untersuchungen, die besagen, dass die initial niedrigere Lichtintensität bei der Soft-Start-Polymerisation durch weniger Wachstumszentren im Polymer zu geringeren Konversionsraten der Doppelbindungen führen kann (Lu et al., 2005). Darüber hinaus wurde festgestellt, dass bei unterschiedlichen Belichtungsarten trotz ähnlicher Konversionsraten die Vernetzungsdichte des Polymers verringert sein kann. Die Folge wäre eine gesteigerte Angreifbarkeit durch Lösungsmittel (Asmussen and Peutzfeldt, 2001). Aus diesen Gründen wurde zur Aushärtung der Prüfkörper der Standardmodus gewählt.

Die Untersuchungen an den hergestellten Prüfkörpern (thermische, mechanische, chemische Belastungen) erfolgten nicht unmittelbar nach Polymerisation. Die Proben wurden zunächst für 24 h trocken gelagert. Dies korreliert mit einer von Heintze 2006 durchgeführten Studie zum Verschleißverhalten von Kompositen (Heintze et al., 2006).

Komposite besitzen die Eigenschaft, ihre Härte nach initial erfolgter Polymerisation noch weiter zu steigern (Chadwick et al., 1990). Dieser Prozeß geht einher mit einer Verbesserung

der mechanischen Eigenschaften und läuft größtenteils innerhalb von 24 h ab (Leung et al., 1985; Quance et al., 2001; Uhl et al., 2004). Auch Pilo und Cardash stellten fest, dass die Nachhärtung von Kompositen im Wesentlichen innerhalb eines Tages abläuft und nach 24 h ihr Maximum erreicht (Pilo and Cardash, 1992). Eine längere Lagerungszeit hat daher kaum noch Einfluss auf die Durchhärtungstiefe (Leung et al., 1985). Es kann also davon ausgegangen werden, dass eine Lagerung von einem Tag eine ausreichende Nachhärtung der Testmaterialien gestattet.

In der durchgeführten Studie wurde eine trockene Lagerung der Proben gewählt. Durch die Lagerung in Wasser kommt es zu einer Volumen- und Gewichtsveränderung, die vor allem bei Studien zur Untersuchung der marginalen Integrität von Restaurationsmaterialien eine Rolle spielt. Um eine In-vivo-Situation zu simulieren, wäre außerdem eine wesentlich längere Lagerungsdauer nötig, da Komposite bis zu einem Zeitraum von 90 Tagen hygroscopische Veränderungen durchlaufen (Martin and Jedykiewicz, 1998).

5.1.3 Prüfbedingungen

Thermische Belastung

Unter natürlichen Bedingungen in der Mundhöhle sind sowohl Zähne als auch Restaurationen Temperaturschwankungen ausgesetzt. Diese entstehen bei der Aufnahme von Speisen und Getränken (Palmer et al., 1992) oder durch Atemvorgänge (Boehm, 1972).

In der hier vorliegenden Studie wurden die untersuchten Kompositwerkstoffe einer thermischen Wechselbelastung in einem Thermocycler (Willytec[®], München) unterzogen, welches ein Standardverfahren im Rahmen werkstoffkundlicher Prüfungen darstellt.

Zum einen sollte untersucht werden, ob die thermische Wechselbelastung Auswirkungen auf die Gefügestruktur der Werkstoffe zeigt. Zum anderen war die thermische Belastung Teil eines Alterungsprotokolls (thermomechanische Belastung), dessen Einfluss auf die Materialoberflächen analysiert wurde.

Die Informationen über relevante Maximaltemperaturen in der Mundhöhle stammen aus In-vivo-Untersuchungen. Die meisten dieser Untersuchungen messen Temperaturen an der Zahnoberfläche während der Aufnahme heißer oder kalter Getränke mit Hilfe von Wärmefühlern (Palmer et al., 1992) oder wärmeabhängiger Widerstände (Plant et al., 1974). Durch diese Studien wurde unter anderem festgestellt, dass in verschiedenen Bereichen der Mundhöhle große Temperaturschwankungen vorliegen. Die Menge und Expositionszeit einer aufgenommenen Flüssigkeit haben starken Einfluss auf Temperaturveränderungen an der Zahnoberflä-

che. Tolerierbare Temperaturen sind sehr stark vom subjektiven Empfinden jedes Einzelnen abhängig und variieren enorm zwischen unterschiedlichen Testpersonen (Yap et al., 2001b).

Die Maximaltemperaturen in der vorliegenden Studie wurden auf 5° C und 55° C festgesetzt. Diese oder geringfügig modifizierte Parameter (Gohring et al., 2002; Xu et al., 2002) wurden in zahlreichen Studien der letzten Jahre ebenfalls angewendet (Ghazal and Kern, 2009; Hahnel et al., 2010; Heintze et al., 2006; Kern et al., 1999; Mehl et al., 2007).

Xu et al. nahmen an, dass sich in etwa 50 mal pro Tag thermische Wechsel in der menschlichen Mundhöhle ereignen (Xu et al., 2002). Gale und Darvell schätzen, dass thermische Wechselbelastungen 20-50 mal täglich stattfinden, so dass ca. 10.000 Zyklen der Zeitdauer eines Jahres entsprechen würden (Gale and Darvell, 1999). Kim et al. gab in seiner Studie eine Zyklenzahl von 30 pro Tag an, was 3 Mahlzeiten pro Tag simulieren sollte (3mal 10 Zyklen pro Einheit) (Kim et al., 1992).

Da die Nahrungsaufnahme einer individuell großen Schwankung ausgesetzt ist, können diese Werte nur schwer präzise vorhergesagt werden. Geht man von 30 Zyklen täglich aus, entspricht der in der vorliegenden Studie gewählte Wert von 2500 Zyklen also in etwa 3-4 Monaten.

Da die Prüfkörper in der Regel sehr klein sind, gehen thermischen Veränderungen schnell von statten. Längere Verweilzeiten in den unterschiedlich temperierten Bädern sind daher nicht erforderlich und würden zu überinterpretierten Ergebnissen führen (Gale and Darvell, 1999). Eine Zeitspanne von 30 s, wie sie in der hier durchgeführten Untersuchung gewählt wurde, ist also vollkommen ausreichend.

Mechanische Belastung

Die Prüfkörper wurden im Rahmen der vorliegenden Untersuchung einer Belastung mit 50 N für 100.000 Zyklen in einem Willytec Kausimulator unterzogen. Die Belastung wurde mittels abgerundeten Keramikantagonisten (Empress 2) durchgeführt. Auf ein abrasives Medium (Drei-Medien-Abrasion) wurde verzichtet.

Die Verschleißfestigkeit eines Füllungswerkstoffes gegenüber Attrition (Kern et al., 1999) ist von entscheidender Bedeutung für seine Lebensdauer unter Funktion innerhalb der Mundhöhle (Mehl et al., 2007). Bereits 1984 identifizierten Lambrechts et al. zwei verschiedene Verschleißregionen an Kompositrestaurationen im Molarenbereich und beschrieb Attrition und Abrasion als die vorherrschenden Verschleißarten (Lambrechts et al., 1984). Dies wurde 1992

durch Mair bestätigt, der Attrition und Abrasion als die beiden Hauptmechanismen bei der Entstehung von Abnutzungen an zahnärztlichen Füllungsmaterialien ermittelte (Mair, 1992).

Abrasionen entstehen durch Gleitbewegungen von Zähnen durch einen Nahrungsbrei, der ein drittes Medium darstellt. Dabei wird eine leichte Kraft durch den Nahrungsbrei übertragen. Am Ende des Kauvorgangs entsteht durch erhöhte Last und direkten Kontakt antagonistischer Zähne Attrition (Condon and Ferracane, 1997b). Durch Attrition entstehen höhere Kräfte, die wiederum zu abrasiven Prozessen führen können (Mehl et al., 2007).

Lutz et al. nahmen an, dass Attritionen in okklusalen Kontaktbereichen (OCA: occlusal contact area) und Abrasionen in kontaktfreien Bereichen (CFA: contact free area) stattfinden (Lutz et al., 1984). Der Verschleiß unter Kaulast bei okklusalem Kontakt ist 3 bis 5mal größer als in kontaktfreien Bereichen (Lutz et al., 1984; Willems et al., 1993b).

In der Literatur werden aus der Menge von Testverfahren für Verschleißuntersuchungen zwei Modelle für die In-vitro-Testung akzeptiert: Zwei-Medien-Abrasion (Hu et al., 2003; Hu et al., 2002) und Drei-Medien-Abrasion (Frankenberger et al., 2005). In Laborstudien wird Attrition im Allgemeinen durch Zwei-Medien-Abrasion und Abrasion mittels Drei-Medien-Abrasion getestet (Mair et al., 1996). Im Gegensatz zur erstgenannten Methode, wird bei der Drei-Medien-Abrasion noch ein zusätzliches drittes Medium zwischen Prüfkörper und Antagonist eingebracht. Ein solches Medium besteht aus einem Gemisch aus Wasser und abrasiven Partikeln (Mair et al., 1996). Hirse, Mohn, Reis oder PMMA Kügelchen werden genutzt, um in einer Art Brei die Textur und Konsistenz von aufgenommener Nahrung nachzuahmen (Turssi et al., 2003).

Condon und Ferracane untersuchten 1997 den Einfluss eines abrasiven Mediums auf den Verschleiß von verschiedenen Kompositen. Sie stellten fest, dass eine Belastung durch Attrition (Zwei-Medien-Abrasion) größtenteils unabhängig von der Anwesenheit eines dritten Mediums abläuft (Condon and Ferracane, 1997b). In der vorliegenden Untersuchung wurde aus diesem Grund auf ein abrasives Medium verzichtet.

Die Vielschichtigkeit oraler Abnutzungsprozesse macht es schwierig, Verschleiß in vitro zu simulieren. Seit den vierziger Jahren wurden bereits zahlreiche Methoden entwickelt, um den okklusalen Verschleiß von Restaurationsmaterialien in vivo und in vitro zu untersuchen. Mit keiner dieser Methoden konnte exakt die klinische Leistungsfähigkeit von Füllungsmaterialien vorhergesagt werden, was wohl zumindest teilweise an der Komplexität der oralen Tribo- logie liegt (Mehl et al., 2007).

Dennoch stellt die In-vitro-Simulation von Verschleiß einen wichtigen Aspekt in der präklinischen Untersuchung (Screening) von Kompositen dar (Kern et al., 1999; Mehl et al., 2007). Klinische Studien zum Thema Verschleiß sind sehr teuer und zeitaufwändig. Außerdem gelingt es unter klinischen Bedingungen kaum die Testparameter zu standardisieren (Gohring et al., 2002; Kern et al., 1999).

In der hier vorliegenden Studie wurde die Analyse des Verschleißes mit der Wahl eines Zwei-Medien-Abrasionsmodus vereinfacht. Das bedeutet, abrasive Effekte entstehen nur dann, wenn Partikel des Antagonisten oder der Prüfkörper unter Belastung in Lösung gehen. Dieses Vorgehen stimmt überein mit einer Studie von Shabaniyan 2002 (Shabaniyan and Richards, 2002). Die potentiellen abrasiven Effekte wurden durch die Verwendung von Keramikantagonisten minimal gehalten. Die Belastung fand in destilliertem Wasser statt, um die nasse Umgebung in der Mundhöhle zu simulieren (Ghazal and Kern, 2009).

Mit dem in unserem Fall eingesetzten zweiachsigen Kausimulator Willytec[®] ist es möglich, reproduzierbare und standardisierte Belastungen der Prüfkörper durchzuführen, da die Bewegungen durch zwei computergesteuerte Schrittmotoren erzeugt werden (Ghazal and Kern, 2009; Kern et al., 1999). Bereits in zahlreichen Studien kam dieser Kausimulator zum Einsatz (Ghazal and Kern, 2009; Kern et al., 1999; Mehl et al., 2007).

Um den Nachteil der fehlenden Homogenität von Zahnschmelz zu beheben, hat man nach alternativen Materialien für die Herstellung von Antagonisten gesucht. Grundsätzlich sollte ein Ersatzmaterial ähnliche Eigenschaften wie Zahnschmelz in puncto Verschleißverhalten, Härte und Abrieb aufweisen (Shortall et al., 2002). Steatit (Hu et al., 1999; Wassell et al., 1994), Edelstahl (Yap et al., 2001b) oder Keramik kamen zum Einsatz (Ghazal and Kern, 2009).

Shortall et al. kamen zu der Schlußfolgerung, dass Keramik im Vergleich zu Steatit und Edelstahl am besten geeignet ist, um als Antagonist Zahnschmelz zu simulieren (Shortall et al., 2002). Aus diesem Grund wurden auch in der hier vorliegenden Untersuchung Keramikantagonisten verwendet.

Ghazal et al. und auch Heintze et al. nutzen in Studien zum Verschleißverhalten von zahnärztlichen Materialien ebenfalls Keramik zur Substitution von Schmelz (Ghazal and Kern, 2009; Heintze et al., 2006).

Die Form des Antagonisten ist ebenfalls von Bedeutung. Zylindrische oder abgeflachte Formen sind nachteilig, da es bei Belastung zu einem Aufschlag der Kanten des Antagonisten auf

dem Prüfkörper kommt. Dies wiederum führt zu einer beschleunigten Abnutzung der Oberfläche und kann das Verschleißmuster verändern. Eine abgerundete Form ist einer flachen oder zylindrischen vorzuziehen, um diese Problematik zu vermeiden (Turssi et al., 2003; Wassell et al., 1994).

Ein weiterer wichtiger Parameter von Verschleißtests ist die Wahl der Belastungsstärke. Eine Kraft von 48-52 N wird für In-vitro-Studien empfohlen (Heintze, 2006a). Tatsächlich variieren die Werte in verschiedenen Studien allerdings von 10-75 N (Ghazal and Kern, 2009). 50 N werden als Durchschnittswert für physiologische Kaukräfte angesehen (Heintze et al., 2006) und wurden daher auch in unserer Untersuchung als Belastungsstärke gewählt. Die gleiche Kraft wurde auch in anderen Untersuchungen angewendet (Gohring et al., 2002; Heintze et al., 2006; Kern et al., 1999; Mehl et al., 2007).

Eine Belastung mit 300.000 Kauzyklen wird einer klinischen Funktion von in etwa einem Jahr gleichgesetzt (Ghazal et al., 2008). Andere Studien besagten, dass 240.000-250.000 Kauzyklen in einem Kausimulator einer klinischen Funktion von ca. 1 Jahr gleichkommen (Krejci et al., 1990; Sakaguchi et al., 1986). Die in unserer Untersuchung gewählte Zyklenzahl von 100.000 Zyklen entspricht also in etwa einem Zeitraum von 4 Monaten. Diese Zyklenanzahl wurde auch in Studien von Heintze et al. und Kadokawa et al. genutzt (Heintze et al., 2006; Kadokawa et al., 2006).

Erosive Belastung

Schon früh wurde entdeckt, dass Kompositrestaurationen auch in Bereichen, in denen keine mechanische Belastung stattgefunden hatte, erhebliche Verschleißspuren aufwiesen (Wu and Cobb, 1981; Wu et al., 1984). Über Degradierungsprozesse an Kompositen auch ohne mechanische Beanspruchung oder abrasive Einflüsse wurde u.a. von Roulet und Wälti und van Groeningen et al. berichtet (Roulet and Wälti, 1984; van Groeningen et al., 1986). Demzufolge wurde angenommen, dass auch die chemischen Gegebenheiten innerhalb der Mundhöhle einen erheblichen Einfluss auf das Verschleißverhalten von Restaurationsmaterialien ausüben (Gomec et al., 2004; Kao, 1989; Yanikoglu et al., 2009; Yap et al., 2001a). Die Mundhöhle stellt eine komplexe wässrige Umgebung dar, in der sowohl Zähne, aber auch Füllungsmaterialien zahlreichen schädigenden Einflüssen ausgesetzt sind. Faktoren wie niedrige pH-Werte durch säurehaltige Nahrungsmittel oder Medikamente können die physikalischen und mechanischen Eigenschaften eines Materials verändern (Gomec et al., 2004).

Die beobachteten Degradierungsprozesse wurden mit Aufweichungsvorgängen an den Materialoberflächen in Verbindung gebracht. Letztere resultieren aus einem möglichen Angriff von Teilen der Polymermatrix durch chemische Agenzien. Man ging schon damals davon aus, dass die Aufweichung der Füllungswerkstoffe die Materialeigenschaften selbst und ebenso ihren Verschleiß unter funktioneller Belastung deutlich erhöhen würde (McKinney and Wu, 1985).

Um den Einfluß derartiger Rahmenbedingungen zu untersuchen, wurde eine Exposition der Probenoberflächen in einer Säure (Phosphorsäure) und in Ethanol durchgeführt.

Durch die Säureeinwirkung sollte herausgefunden werden, ob NFAP-haltige Kompositwerkstoffe anfälliger gegenüber einem Säureangriff sind als Materialien ohne diese Füllstoffe, d.h. ob es möglich ist, dass Fluorapatitpartikel bzw. deren Agglomerate unter Säureeinfluss aus der Matrix gelöst werden können. Zu diesem Zweck wurden Oberflächen von Prüfkörpern für 15 s und 30 s mit Phosphorsäure behandelt und anschließend rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Eine weitere Versuchreihe sollte Aufschluss darüber geben, inwieweit eine Säurewirkung die Mikrohärtigkeit beeinträchtigt. Dazu wurden die Vickershärten vor und nach einer 30 s Konditionierung der Prüfkörper bestimmt und zueinander in Relation gesetzt.

In Studien, die sich mit der Analyse von Kompositverschleiß durch erosive Faktoren befassen, kommen verschiedene Agenzien zum Einsatz. Zu nennen sind Zitronensäure, Phosphor-, Milch-, oder Essigsäure (Chadwick et al., 1990; Gedalia et al., 1991; Gomec et al., 2004; Mohamed-Tahir et al., 2005; Mohamed-Tahir and Yap, 2004; Yap et al., 2000; Yap et al., 2004; Yap et al., 2001a).

Phosphorsäure (H_3PO_4) ist eine relativ schwache anorganische Säure, die in der Lebensmittelindustrie mit der europäischen Zulassungsnummer E338 für Lebensmittelzusätze ausgewiesen ist. Phosphorsäure ist in vielen Nahrungsmitteln enthalten. Dazu gehören vor allem nichtalkoholische aromatisierte Erfrischungsgetränke (z.B. Cola-Getränke), Sportlergetränke, Schlagsahne, Sahneerzeugnisse und Milchgetränke (Internet:Lebensmittelzusatzstoffe-Online.de). Außerdem kann Phosphorsäure in Mundspüllösungen enthalten sein (z.B. Oral B Sensitive) (Yap et al., 2003).

Aufgrund des häufigen Vorkommens in verschiedenen Lebensmitteln, besonders in häufig konsumierten Erfrischungsgetränken (Mohamed-Tahir et al., 2005), wurde im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchung Phosphorsäure als erosives Medium gewählt.

Die meisten Studien wählten eine Lagerungszeit der Proben von einem Tag (Yanikoglu et al., 2009) oder einer Woche in verschiedenen sauren Lösungen (Chadwick et al., 1990; Gomec et al., 2004; Mohamed-Tahir et al., 2005; Mohamed-Tahir and Yap, 2004; Yap et al., 2000; Yap et al., 2001a).

Es ist anzunehmen, dass in diesen Studien verschiedene Verdünnungen von sauren Lösungen zur Präkonditionierung der Prüfkörper eingesetzt wurden. In der hier durchgeführten Studie wurde die Säure (37 %ige Phosphorsäure) wesentlich höher konzentriert angewendet. Aus diesem Grund wurde eine erheblich geringere Konditionierungszeit von 15 s und 30 s ausgewählt.

Zur Simulation des Einflusses verschiedener Alterungsprozesse innerhalb der Mundhöhle wurde in der vorliegenden Studie neben Phosphorsäure auch Ethanol verwendet. Ziel war es festzustellen, ob gegebenenfalls fluorapatithaltige Kompositmaterialien eine erhöhte Anfälligkeit für Alterungsprozesse erkennen lassen.

Dazu wurden alle Prüfkörper für 24 h in 30 %igem Ethanol gelagert. Mikrohärtmessungen vor und nach Exposition sollten deutlich machen, wie stark die einzelnen Materialien durch Alkohol angegriffen werden.

Alkohol ist Bestandteil unserer täglichen Ernährung. Neben alkoholhaltigen Getränken (Wein, Bier etc.) findet man ihn in Gemüse, Obst, Süßigkeiten und als Bestandteil von Medikamenten und Mundspüllösungen (Yap et al., 2004). In diesen ist er in seiner Funktion als Antiseptikum oder Lösungsmittel für andere Inhaltsstoffe zugesetzt (Overholser et al., 1990).

Die amerikanische „Food and Drug Administration“ (FDA) deklarierte Ethanol als „food simulating liquid“ (FSL) und „aging accelerator“. Ethanol gehört zu den, von der FDA in ihren Richtlinien 1976 und 1988 (Food and Drug Administration, 1976; Food and Drug Administration, 1988) empfohlenen Agenzien zur Simulation von Nahrung (Yap et al., 2001a). Bereits 1985 fanden McKinney und Wu heraus, dass Ethanol Komposite erweicht (McKinney and Wu, 1985).

Folglich wurde postuliert, dass unter Laborbedingungen Alkohol Komposite in ähnlicher Weise erweicht, vergleichbar wie es in der Mundhöhle durch die Wirkung von Getränken, Früchten, Süßigkeiten und Mundspülungen geschieht (Kao, 1989). Das Ausmaß der Erweichung wird dem Abfall der Mikrohärt vor und nach der Konditionierung in den FSL gleichgesetzt (McKinney and Wu, 1985). Ethanol gilt als klinisch relevant (Sideridou et al., 2007) und wurde daher bereits oft in Studien verwendet.

Dabei wurde Ethanol in wässrigen Lösungen in unterschiedlichen Verdünnungen (50 %: (Yap et al., 2000) 75 %: (Condon and Ferracane, 1997b) 96 %: (Hahnel et al., 2010) oder unverdünnt verwendet (Aguiar et al., 2005; Asmussen and Peutzfeldt, 2003; Cavalcante et al., 2011; Guiraldo et al., 2009; Moon et al., 2004).

Kao und McKinney untersuchten den Effekt verschiedener wässriger Lösungen von Ethanol (25, 50, 75, 100 %) auf die Mikrohärtigkeit von Kompositen (Kao, 1989; McKinney and Wu, 1985). Kao konnte die größten Veränderungen der Mikrohärtigkeit bei 50 und 75 %igen Lösungen feststellen. McKinney und Wu verzeichneten den größten Härteverlust bei Exposition in einem 75 %igen Ethanol-Wasser Gemisch (McKinney and Wu, 1985).

Obwohl Ethanol in Konzentrationen von 50 bzw. 75 % also die größte Wirkung auf die Alterung von Kompositen zu haben scheint, wurde in der hier vorliegenden Untersuchung eine Konzentration von 30 % gewählt. Damit wird immer noch ein Alterungseffekt erreicht (Yap et al., 2001a), aber diese Konzentration entspricht eher dem Alkoholgehalt von gängigen Nahrungsmitteln. Auch Mundspülungen enthalten maximal bis zu 30 % Alkohol (z.B. Listerine 21,6 %) meist sogar unter 10 % (Yap et al., 2003).

In der hier vorliegenden Untersuchung wurde eine Expositionsdauer von 24 h ausgewählt.

Dies korreliert mit anderen Studien, bei denen die Proben ebenfalls für den Zeitraum eines Tages behandelt wurden (Aguiar et al., 2005; Asmussen and Peutzfeldt, 2003; Guiraldo et al., 2009).

5.1.4 Eingesetzte Analyseverfahren

In nahezu allen Studien, in denen die Strukturanalyse von Kompositen von Interesse ist, werden heutzutage TEM-Analysen eingesetzt. In Untersuchungen von Mikrofüllerkompositen mit Füllkörpern in einem Größenbereich von unter 0,04 μm dient die TEM-Untersuchung beispielweise der Abschätzung des interpartikulären Abstandes (Lim et al., 2002; Vankerckhoven et al., 1981). Andere Studien betonen den Nutzen dieser Methode für die Beurteilung der Morphologie, Größe und Verteilung insbesondere von Nanopartikeln (Arcis et al., 2002; Schmitt et al., 2009; Xia et al., 2008). Die TEM-Untersuchung ist also eine adäquate Methode zur ultrastrukturellen Untersuchung von Kompositen.

Die rasterelektronenmikroskopische Analyse stellt für Untersuchungen dentaler Komposite eine Möglichkeit dar, Degradierungsprozesse zu verstehen und zwischen verschiedenen Materialien zu vergleichen. Insbesondere in Studien zu mechanischem (Gohring et al., 2002; Lim et al., 2002; Mehl et al., 2007) und chemischem (Kao, 1989; Yap et al., 2000) Verschleißverhalten von Kompositmaterialien erlaubt diese Methode eine qualitative Oberflächenanalyse.

Anhand der Beobachtungen von Effekten durch mechanische Belastungen oder die Wirkung chemischer Agenzien lassen sich Rückschlüsse auf verschiedene Verschleißmechanismen ziehen (Condon and Ferracane, 1997b). Die REM- Analyse ist also ein wichtiges Instrument zur Oberflächencharakterisierung von Füllungsmaterialien.

Die physikalischen Eigenschaften eines Materials geben einen Eindruck davon, wie es bei Belastung unter Bedingungen in der Mundhöhle reagieren wird. Härte wird definiert als der Widerstand eines Werkstoffes gegen das mechanische Eindringen eines härteren Prüfkörpers (Cavalcante et al., 2011; Yap et al., 2000; Yap et al., 2003). Die Härte von Kompositwerkstoffen ist abhängig von Füllkörpertyp und -gehalt und korreliert mit anderen mechanischen Eigenschaften wie Polierbarkeit und Abrasionstabilität (Hahnel et al., 2010; Schmage et al., 2009; Schmitt et al., 2009).

Ein Rückgang der Vickershärte eines Komposits kann zu einer erhöhten Anfälligkeit einer Restauration für Verschleiß und Abnutzung führen (Hahnel et al., 2010). Der Härteverlust geht einher mit der Alterung eines Materials unter oralen Bedingungen und kann einen Formverlust und Verfärbungen der Restauration zur Folge haben (Hahnel et al., 2010). Die chemische Aufweichung hat also einen negativen Effekt auf ihre Lebensdauer (Gomec et al., 2004; Mohamed-Tahir et al., 2005).

Zur Bestimmung der Mikrohärtigkeit der Materialien wurde in der hier durchgeführten Untersuchung die Vickers Härteprüfung angewandt. Sie stellt eine Standardtestmethode in der Zahnmedizin dar (Sakar-Deliormanli and Guden, 2006) und wird oft angewendet (Xia et al., 2008; Yanikoglu et al., 2009). Als Prüfkraft wurden 0,981N festgesetzt und als Eindringzeit 10 Sekunden gewählt. Die Messung der Vickers-Härte erfolgte mittels Härtemessgerät (Duramin[®], Struers). Es wurden pro Prüfkörper 5 Messungen durchgeführt und daraus der Mittelwert gebildet. Gleiche Parameter wurden auch in einer Studie von Moon 2004 genutzt (Moon et al., 2004).

5.2 Diskussion der Ergebnisse

5.2.1 Ergebnisse der TEM-Analyse vor und nach thermischer Belastung

Die TEM Aufnahmen geben Aufschluß über die Art, Struktur und Größe der Füllkörper, sowie deren Verteilung innerhalb der Matrix. Bei den beiden Materialien LC Microfill Hybrid und LC Ceramic P handelt es sich um Micohybridkomposite, die kein Nanofluorapatit enthalten und somit als Referenzen für die fluorapatithaltigen Komposite dienen. LC Microfill Hybrid hat mit 79 Gew. % einen minimal geringeren Füllstoffgehalt als das Referenzmaterial LC Ceramic P mit 82 Gew. % und ist im Gegensatz zu Letzterem gekennzeichnet durch das

Auftreten von Präpolymerisaten. Diese sind ebenfalls in den fluorapatithaltigen Nanohybridkompositen LC APA Ceram A2 und LC APA Fill A2 enthalten. Das Referenzmaterial LC Ceramic P zeichnet sich dagegen durch eine relativ homogene Mischung von Mikrofüllstoffen und Gläsern unterschiedlichster Größe und Formen aus. Sein Erscheinungsbild entspricht eher demjenigen der Materialien LC APA Comp 12 % und LC APA Comp 24 %.

Die Flowkomposite zeigten in der TEM-Analyse entsprechend dem reduzierten Füllstoffgehalt wie erwartet eine weniger dicht gefüllte Struktur mit einem erhöhten Matrixanteil. Der Gesamtfüllstoffgehalt der untersuchten Flowkomposite variierte zwischen 38 % bei den Materialien LC APA Seal und LC APA Seal ½ und 66 % bei den LC APA Flow A3 und LC APA Hi Flow 12 %.

Die Fluorapatitpartikel lagen bei allen untersuchten Materialien vorwiegend in Form von clusterartigen Zusammenschlüssen, aber auch als einzelne Primärpartikel vor. Bei LC APA Comp 12 % und 24 % war die inselartige Konfiguration der Apatite deutlicher ausgeprägt als bei den Kompositen LC APA Ceram A2 und LC APA Fill A2. Dies korreliert möglicherweise mit den höheren Anteilen an Nanofluorapatit: 12 % bzw 24 % bei LC APA Comp, gegenüber 8 % und 4 % bei LC APA Ceram A2 und LC APA Fill A2.

Während die Materialien LC APA Comp 12 und 24 % sowohl clusterförmige Aggregate als auch Einzelpartikel zeigten, wies das Fluorapatit in LC APA Ceram A2 eine Tendenz zur clusterartigen Anordnung auf. Einzelpartikel kamen eher selten vor. Man sah außerdem geringfügig kleinere Apatikristallite.

Bei den Flowkompositen konnte generell eine eher agglomerierte Anordnung des Fluorapatits beobachtet werden. Eine Ausnahme bildete hier LC APA Seal ½, in dessen Gefüge auch einige einzelne Primärteilchen erkennbar waren.

Die Fluorapatitteilchen zeigten also Unterschiede in Größe, Kristallinität und Verteilung innerhalb der Matrix. Sie hatten entweder ein amorphes Erscheinungsbild oder lagen als nadelartige Kristallite vor mit einer typischen Größenordnung von 150-200 nm Breite und einem Durchmesser von ca 50 nm. In höheren Vergrößerungen ließ sich oft eine wabenartige, poröse Struktur der Fluorapatite erkennen.

Diese Eigenschaften stehen unter anderem im Zusammenhang mit dem Herstellungsprozess der Partikel und sind konsistent mit 2002 und 2004 durchgeführten Untersuchungen von Willigeroth et al. und Zimehl et al. Bereits 2002 haben Willigeroth et al. verschiedene Syntheseverfahren für die Herstellung von Phosphat basierten mineralischen Biomaterialien untersucht

(Willigeroth et al., 2002). Dabei wurden Fluorapatitpartikel aus der Reaktion von CaCl_2 , Na_2HPO_4 und KF durch Ausfällung aus wässrigen Lösungen oder Mikroemulsionen, oder durch biomimetische Synthese in einer Gelatinematrix synthetisiert. Die Ausfällung aus wässrigen Lösungen führte zu kristallartigen und amorphen Formen von Fluorapatitpartikeln. Je nach Versuchsparametern konnten Kristallite von 100 nm Länge und 50 nm Durchmesser hergestellt werden. Durch die Ausfällung aus Mikroemulsionen entstanden kristallartige Partikel (Durchmesser 102 nm), die nach einer Härtung in eher amorphe Formen übergingen (Durchmesser 82nm). Es konnten durch die TEM-Untersuchungen sowohl mikroporöse Aggregate, als auch Einzelpartikel identifiziert werden. Größere, runde Partikel entstanden aus der biomimetischen Synthese mittels einer Gelatinematrix. Bei diesem Syntheseweg entstanden die größten Partikel. Die geringe Mineralisation der gewonnenen Teilchen sowie die lange Herstellungsdauer von 3 Monaten stellten diese Methode allerdings in Frage (Willigeroth et al., 2002).

In einer weiteren 2004 durchgeführten Studie erfolgte die Synthese und Kristallisation von Fluorapatitpartikeln im Nanometerbereich durch kontrollierte Ausfällung aus heterogenen Systemen: entweder aus Mikroemulsionen oder durch Polyalkohol vermittelte Synthese. Zur Herstellung der Partikel wurde also entweder eine dreiteilige Mikroemulsion oder ein Polyalkohol mit einer wässrigen Titrationslösung zusammengebracht, wobei die Calciumionen in der Mikroemulsion bzw. dem Polyalkoholsystem (CaCl_2) und Phosphat- und Fluoridionen in der Titrationslösung enthalten waren ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KF}$). Fluorapatitpartikel, die aus Mikroemulsionen ausgefällt wurden, hatten abhängig von spezifischen Mischungsbedingungen der beteiligten Lösungen, eine amorphes oder ein kristallartiges Erscheinungsbild. Auch hier wurde in einigen Fällen die Ausbildung größerer Partikel durch ein Zusammenlagern einzelner nadel-förmiger Kristalle beobachtet. Die Größen der Fluorapatitpartikel lagen zwischen 20-180 nm und zeigten unterschiedliche Längenverhältnisse. Diese Dimensionen entsprachen weitgehend der Größe von Apaptitpartikeln in menschlichen Hartgeweben. Durch die Polyalkohol vermittelte Synthese entstanden deutlich größere Partikel in einem Größenbereich zwischen 100-300 nm. In der TEM-Analyse wurden mikroporöse Strukturen innerhalb der einzelnen Partikel beobachtet (Zimehl et al., 2004).

Agglomerationen von Füllstoffen werden generell als nachteilig für die Funktion und Eigenschaften eines Komposits angesehen (Bayne et al., 1992; Lim et al., 2002; Xia et al., 2008). Diese können ihren Ursprung im Herstellungsprozess haben oder durch Silanisierungsprozesse entstehen (Xia et al., 2008). Cluster werden möglicherweise schlechter von der Matrix pe-

netriet, so dass Agglomerate keine stabile Kopplung zur Matrix aufweisen. Zusätzlich sind die mechanischen Eigenschaften der Agglomerate per se gering (Lim et al., 2002).

Die Füllkörper sollen nach Möglichkeit dicht und homogen verteilt sein, um eine maximale Verschleißresistenz (Bayne et al., 1992) und optimale mechanische Eigenschaften zu gewährleisten (Schmitt et al., 2009; Xia et al., 2008).

Diese Betrachtungen stimmen überein mit Untersuchungen von Arcis 2002. Er analysierte die mechanischen Eigenschaften von Hydroxylapatit-verstärkten Kompositen und beobachtete, dass synthetisch hergestellte Hydroxylapatitpartikel Agglomerate mit stark hygroskopischen Eigenschaften ausbildeten (Arcis et al., 2002). Sowohl durch das absorbierte Wasser als auch die Agglomeration entstanden nachteilige Effekte auf die Adhäsion zwischen Füllkörper und Matrix und demnach auf die mechanischen Eigenschaften. Es wurde also angenommen, dass mechanischen Eigenschaften durch die Inkooperation von homogen in der Matrix verteilten Nanopartikeln verbessert werden könnte.

Schmitt schlussfolgerte aus einer Untersuchung von Nanokompositen, dass eine Korrelation zwischen Ultrastruktur und mechanischen Eigenschaften von Nanokompositen besteht. Hiefür ist nicht nur der prozentuale Füllstoffanteil ausschlaggebend, sondern auch die homogene Verteilung der Füllkörper in der Matrix insbesondere bei Nanokompositen (Schmitt et al., 2009).

Die TEM-Analyse nach Thermocycling ergab keinerlei sichtbare Effekte auf die Gefügestruktur der Materialien.

Thermischer Streß kann auf zwei Arten materialschädigend wirken. Normale Temperaturschwankungen, wie sie in der Mundhöhle vorkommen, können aufgrund der unterschiedlichen thermalen Expansionskoeffizienten zwischen Restauration und Zahn zum „Abreißen“ der Restauration vom Zahn führen und eine Randspaltentstehung begünstigen (Wendt et al., 1992).

Bei Kompositen kann aber auch innerhalb des Materials thermischer Stress entstehen, da auch hier große Differenzen der thermischen Expansionskoeffizienten zwischen Füllkörper und Matrix bestehen. Der thermische Streß kann zusammen mit der Anwesenheit von Wasser oder anderen Flüssigkeiten zur Degradierung von Füllkörper-Matrix Grenzflächen (Hahnel et al., 2010) führen und eine Streßkorrosion von Füllkörpern bewirken (Mair and Vowles, 1989; Montes and Draughn, 1986). Spannungen innerhalb des Materials, die durch verschiedene Temperaturveränderungen induziert werden, können die Entstehung von Mikrorissen und

das Rißwachstum fördern (Torstenson and Brannstrom, 1988). Nach der Auffassung von Xu et al. (2002), gibt es verschiedene Mechanismen, wie die Eigenschaften von Kompositen durch Thermocycling in Wasser beeinflusst werden: durch einen Wasserangriff kommt es es zum Versagen des Haftverbundes zwischen Füllstoffen und Matrix. Die periodische thermische Belastung kann die Entstehung von Mikrorissen durch Ermüdungsvorgänge bewirken. Darüber hinaus ist ein hydrolytischer Angriff der Füllkörper möglich (Xu et al., 2002).

In der Literatur gibt es widersprüchliche Aussagen über die Effekte von Thermocycling. Während einige Untersuchungen nach thermischer Wechselbelastung nachteilige Auswirkungen auf die Verschleiß- und Abrasionsfestigkeit von Kompositen sowie eine Verschlechterung der Materialeigenschaften belegen (Mair, 1991; Mair and Vowles, 1989; Montes and Draughn, 1986), beschreiben wiederum andere Studien keine signifikanten Effekte (Xu et al., 2002)

Diese Diskrepanz in den Ergebnissen ist möglicherweise auf unterschiedliche Thermocycling-Protokolle zurückzuführen und macht deutlich, dass die Vergleichbarkeit von Studien zur künstlichen Alterung von Kompositen schwierig ist, da viele verschiedene Agingprotokolle angewendet werden und es nur begrenzte Evidenz darüber gibt, inwieweit verschiedene Protokolle die mechanischen Eigenschaften von spezifischen Materialien beeinflussen (Yap et al., 2001b).

Zahlreiche Studien, die sich mit den Auswirkungen von thermischer Belastung befassen, untersuchen mechanische und physikalische Eigenschaften, wie Biegefestigkeit, Frakturfestigkeit oder E-modul. Keine dieser Studien hat sich mit der Auswirkung der Temperaturwechselbelastung auf das Strukturgefüge von Kompositen befasst. Da die Auswirkungen einer thermischen Belastung, sich also wie oben bereits angesprochen in der Regel an Grenzflächen zwischen Füllkörpern und Matrix manifestieren, sollten durch eine TEM-Analyse mögliche Folgen, wie der Verlust von Füllstoffpartikeln identifiziert werden. Da Nanopartikel und ihre Cluster höhere spezifische Oberflächen pro Masseneinheit aufweisen, wäre zu erwarten, dass Grenzflächeneffekte zwischen Füllstoffen und Matrix bei Nanokompositen entsprechend deutlicher ausfallen (Lin and Drummond, 2010; Xia et al., 2008). Um einen effektiven Fluorid- und Ionenaustausch zu ermöglichen, muß die Struktur eines Komposits offen sein (Combe and Douglas, 1998). Dies macht diese Materialien möglicherweise anfälliger gegenüber einer hydrolytischen Spaltung und den Auswirkungen von thermischem Streß (Yap et al., 2001b).

In der hier vorliegenden Untersuchung war kein Effekt der thermischen Wechselbelastung auf die Gefügestruktur und die Grenzflächen Matrix-Füllkörper feststellbar, doch müssen noch zwei Aspekte kritisch angemerkt werden. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass eine kritische Zyklenzahl mit 2500 noch nicht erreicht war. Zum anderen muß beachtet werden, dass eine Untersuchung mittels TEM die Herstellung von Ultradünnschnitten erforderlich macht. Dabei werden in einem Mikrotom mit Hilfe eines Diamantmessers ca 60- 80 nm dicke Schnitte der Materialien hergestellt. Bereits bei diesem Vorgang können Füllkörper aus der Matrix herausbrechen oder es können Stauchungen der Schnitte entstehen. Diese erscheinen dann auf den Aufnahmen als Artefakte. Das bedeutet dass möglicherweise erste, dezente Effekte einer thermischen Belastung nicht erkannt werden können, da sie unter Umständen von herstellungsbedingten Artefakten überlagert werden.

5.2.2 Ergebnisse der REM-Analyse nach mechanischer Belastung

Nach der mechanischen Belastung wurden die Materialoberflächen erneut einer REM- Untersuchung unterzogen um eine qualitative Oberflächenanalyse durchzuführen, um auf diese Weise Informationen zum Verschleißverhalten und den Verschleißmustern der Materialien zu gewinnen.

Materialabhängig konnten Oberflächenveränderungen in unterschiedlichen Dimensionen beobachtet werden. Die ausgeprägtesten Veränderungen waren bei den Kompositen LC Microfill Hybrid und bei LC APA Ceram A2 zu erkennen. Sichtbar wurde nach der mechanischen Belastung eine generalisierte Destruktion der Oberflächenmorphologie mit kraterartigen Gefügeveränderungen und tiefen Rissbildungen.

Das Referenzmaterial LC Ceramic P und die übrigen fluorapatithaltigen Komposite LC APA Comp 12 %, LC APA Comp 24 % und LC APA Fill A2 zeigten im Gegensatz dazu weitaus geringere Veränderungen der Oberflächenmorphologie. Während LC Ceramic P und LC APA Fill A2 nur dezente Aufrauungen der Oberfläche sowie vereinzelte Gefügeflockerungen aufwiesen, waren bei LC APA Comp 12 % und LC APA Comp 24 % zusätzlich dazu kleine Mikrorisse erkennbar.

Bei den Flowkompositen wiesen die Materialien der Gruppen LC APA Seal und APA Seal ½ die deutlichsten Veränderungen auf. Im Oberflächengefüge waren deutliche Auflockerungen und Aufrauungen erkennbar. LC APA Seal ½ zeigte einzelne Mikrorisse. Diese waren in abgeschwächter Form auch bei LC APA Hi Flow 12 % erkennbar. Nur minimale Verände-

rungen der Oberflächenmorphologie wurden beim Refrenzmaterial LC Seal F und LC APA Flow A3 deutlich. Diese waren gekennzeichnet durch muldenartige Vertiefungen.

Die Beobachtungen der ratsereletronenmikroskopischen Analyse korrelieren mit zahlreichen Studien, die ebenfalls eine qualitative REM-Analyse nach einer mechanischen Belastung erhoben haben. In diesen Untersuchungen wurden unter steigender Belastung Mikrorisse, Rauigkeiten oder Poren durch den Verlust von Füllerpartikeln sichtbar (Ghazal and Kern, 2009; Gohring et al., 2002; Mehl et al., 2007; Nagarajan et al., 2004; Yesil et al., 2008). Lim et al. beobachteten nach mechanischer Belastung ein Aufblättern und Abschuppen von Material (Lim et al., 2002). Nagarajan et al. stellten fest, dass unabhängig von der Last, ein dünner Film auf der Oberfläche ausgebildet wurde, der bei höherer Belastung diskontinuierlich war und teilweise abgelöst wurde. Diese Filme entstehen durch Reibungseffekte aus einer Mischung von Füllkörperbestandteilen und Fragmenten der Kompositmatrix, sowie abgelösten Partikeln des Antagonisten (Nagarajan et al., 2004). Aufliegende Filme waren auch in der hier vorliegenden Untersuchung bei den Materialien LC APA Comp 12 % und LC APA Hi Flow 12 % ansatzweise erkennbar.

Ein Vergleich zwischen Untersuchungen zum Verschleiß von Kompositen gestaltet sich schwierig, da zum Teil relativ unterschiedliche Studiendesigns verwendet werden. Verschiedenste Kausimulatoren kommen zum Einsatz, aber auch andere Parameter, wie Belastungsstärke, Zyklenzahl, die Art der verwendeten Antagonisten, oder der Einsatz eines abrasiven Mediums variieren von Studie zu Studie (Hahnel et al., 2010; Mehl et al., 2007).

Die qualitative REM-Untersuchung zeigt morphologische Unterschiede der getesteten Komposite und Flowmaterialien, insbesondere der Materialien LC Microfill Hybrid, LC APA Ceram A2 und LC APA Seal.

Diese Unterschiede sind möglicherweise verbunden mit Eigenschaften wie Füllstoffgehalt und -verteilung, Partikelgröße (Condon and Ferracane, 1997b), Konversionsgrad der Polymermatrix, Eigenschaften der organischen Matrix und dem chemischen Verbund zwischen Füllkörper und Matrix (Kern et al., 1999; Lim et al., 2002; Mehl et al., 2007).

Verschleiß, Rauigkeit und Oberflächenhärte können durch die Kompositchemie, Polymerisationsmethoden, sowie Art und Stärke der mechanischen Belastung beeinflusst werden (Kern et al., 1999; Mehl et al., 2007).

Die Polymerisationsbedingungen waren innerhalb der vorliegenden Studie für alle Materialien gleich, so dass hier keine Unterschiede im Konversionsgrad zu erwarten sind. Des Weiteren

wurden alle Materialien der gleichen mechanischen Belastung unterzogen. Die untersuchten Komposite und Flows sind laut Herstellerangaben alle aus einer Mischung von poly- und difunktionellen Methacrylaten zusammengesetzt (S&C Polymer, Elmshorn). Diese Aspekte können also zur Erklärung der beobachteten Unterschiede nicht herangezogen werden. Die Materialien unterscheiden sich allerdings hinsichtlich Füllkörpergehalt und -verteilung.

Studien in der Vergangenheit haben belegt, dass es einen klaren Zusammenhang gibt zwischen Füllkörpergehalt und der Verschleißfestigkeit von Kompositen. Mit zunehmenden Füllstoffgehalt wird ein Komposit resistenter gegen Verschleiß (Condon and Ferracane, 1997b; Lim et al., 2002).

Nicht nur der prozentuale Füllstoffgehalt beeinflusst die mechanischen Eigenschaften, sondern auch die optimale Größe und Form der Partikel zusammen mit der homogenen Verteilung in der organischen Matrix, insbesondere bei Nanokompositen (Schmitt et al., 2009).

Viele Verbesserungen anorganischer Füllstoffe werden derzeit untersucht, wobei der aktuelle Trend zur Verkleinerung der Partikelgröße vom Mikrometer- in den Nanometerbereich geht (Condon and Ferracane, 2000). Es wurde nämlich nachgewiesen, dass neben der Erhöhung des Füllstoffgehalts auch eine Verkleinerung der Partikelgröße eine erhöhte Verschleißresistenz mit sich bringt (Bayne et al., 1992; Clelland et al., 2005; Condon and Ferracane, 1997b; Lim et al., 2002). Die Studien beziehen sich dabei auf die im Jahr 1978 erstmals durch Jorgensen aufgestellte „Protektionstheorie“. Er erklärte damit den geringeren Verschleiß von mikrogefüllten Kompositen im Vergleich zu Hybridmaterialien. Nach dieser Theorie können dicht gepackte Füllkörper, die für Abrasion anfälligere, weiche Matrix vor Abnutzung schützen. Auf diese Weise führt eine Verkleinerung des interpartikulären Abstandes zwischen den Füllerpartikeln zu einem verringerten Verschleiß (Jorgensen and Asmussen, 1978). Eine Verkleinerung des Partikelabstandes kann demnach durch eine Erhöhung des Füllstoffgehalts oder Verkleinerung der Partikelgröße erreicht werden (Lim et al., 2002). Dieser Ansatz wurde später durch Untersuchungen von Bayne und Heymann bestätigt (Bayne et al., 1992; Heymann et al., 1986).

Optimalerweise wird eine einwirkende Kraft von der Matrix komplett auf die härteren anorganischen Füllerpartikel übertragen (Heintze et al., 2006). Harte Füllstoffe schützen die weichere Matrix vor Abrasion, wobei ein stabiler Haftverbund die Adhäsion zwischen Füllstoff und Matrix verbessert. Dies wiederum führt zu einem verbesserten Lasttransfer auf die Matrix und erhöht so die Widerstandsfähigkeit gegen Verschleiß. Unter idealen Bedingungen dient diese Schicht als Stressabsorber. Mit geeigneter Silanisierung bricht ein Komposit nicht an

den Grenzflächen von Füllstoffen und Matrix, sondern innerhalb der Matrix (Lim et al., 2002; Yap et al., 2001b). Condon wies nach, dass Verschleiß mit der Erhöhung des Anteils silanbehandelter Füllkörper zurückging (Condon and Ferracane, 1997b).

Condon und Ferracane untersuchten 1997 ebenfalls die Rolle des abrasiven Mediums auf den Verschleiß von Kompositen. Sie stellten fest, dass der Verschleiß durch Attrition von diesem Medium unabhängig war. Daher lag die Vermutung nahe, dass die Attrition von Kompositen größtenteils auf adhäsiven Verschleiß oder Ermüdungsphänomene zurückzuführen war und nur zu einem geringen Teil durch abrasivem Verschleiß verursacht wird (Condon and Ferracane, 1997a).

Adhäsiver Verschleiß entsteht, wenn zwei Oberflächen unter Belastung miteinander in Kontakt gebracht werden. Es kommt zur Ausbildung einer Art atomaren Bindung durch den Kontakt der individuellen Unebenheiten der Materialoberflächen. Diese Bindungen lösen sich dann während der Belastung außerhalb der Bereiche, wo sie miteinander in Kontakt getreten sind, und verursachen einen Materialverlust von einer Fläche und den Transport zur anderen (Condon and Ferracane, 1997a). Einmal transferiertes Material bleibt auf der Oberfläche, kann aber auch wieder zurück auf die Originaloberfläche gelangen. Häufig formieren sich Partikel in Gruppen, die als Einheiten wegbrechen. Die durch adhäsiven Verschleiß gelösten transferierten Partikel können wiederum die Entstehung von abrasivem Verschleiß zwischen den beteiligten Oberflächen verursachen. Hinweise auf diesen Mechanismus zeigt auch eine Untersuchung von Wassell et al. Dabei konnte in einem Zwei-Medien-Abrasions-Test eine Schmierschicht des geprüften Materials am Antagonisten nachgewiesen werden (Wassell et al., 1994).

Verschleiß durch Ermüdung entsteht durch intermittierende Belastung, was zur wiederholten Beanspruchung eines Materials durch Be- und Entlastung führt. Mit der Zeit entstehen auf diese Art Mikrorisse an oder unterhalb der Oberfläche. Während der zyklischen Belastung wird die Oberfläche plastisch deformiert und das Rißwachstum innerhalb des Materials schreitet fort. Durch die plastische Deformation entstehen Kompressions- und Zugbelastungen (Söderholm and Richards, 1998). Die Ableitung dieser Energien verursacht Mikrorisse im Inneren, die sich durch wiederholte Belastungen seitlich zur Oberfläche hin ausbreiten können. Kommt es dann zum Zusammenschluß vieler Mikrorisse, folgt ein Herausbrechen und Abblättern bzw. Abplatzen von Material an der Oberfläche. Zusätzlich können diese Partikel wiederum abrasiven Verschleiß produzieren. Ermüdung und Verschleißmechanismen durch

Abrasion spielen eine Schlüsselrolle in der Abnutzung dentaler Komposite (Braem et al., 1986).

Da die mechanische Belastung im Kausimulator in destilliertem Wasser stattfindet, ist auch ein geringer Anteil der Abnutzung der Materialien durch Korrosionsverschleiß bedingt.

Dieser Verschleiß resultiert aus einer chemischen Reaktion zwischen dem Material und der Umwelt. An der Oberfläche des Materials wird ein kohäsiver Film ausgebildet. Wird dieser Film durch Abriebvorgänge entfernt, wird die darunter liegende Schicht erneut durch das chemische Medium angegriffen (Turssi et al., 2003). Ähnliche Beobachtungen machten Nagarajan et al. (2000 und 2004). Sie stellten fest, dass während einer mechanischen Belastung in Wasser tribochemische Reaktionen zwischen Füllkörpern und Wasser ablaufen. Silizium- und Aluminium aus Füllerpartikeln von hochgefüllten Kompositen reagieren während der Belastung mit Wasser. Dabei entstehen Reaktionsprodukte wie Aluminium- und Siliziumhydroxid. Es bilden sich Oberflächenfilme aus, die aus einer Mischung von Füllerfragmenten und deren Reaktionsprodukten mit Wasser bestehen. Ein Verschleiß findet statt durch die Bildung und mechanische Ablösung dieser Oberflächenfilme, sowie die Auflösung von Reaktionsprodukten (Delaminierungstheorie) (Nagarajan et al., 2000; Nagarajan et al., 2004).

Die Vielzahl der Verschleißmechanismen erklärt die entstandenen Veränderungen der Oberflächenmorphologie der untersuchten Materialien nach der mechanischen Belastung. Bei den Kompositen weisen LC Microfill Hybrid und LC APA Ceram A2 im Vergleich zu den übrigen Materialien eine stärkere Oberflächendestruktion auf. Beide Materialien enthalten Präpolymerisate. Diese werden vor allem bei inhomogenen Mikrofüllerkompositen in die organische Matrix eingebracht, um die Polymerisationsschrumpfung zu minimieren. Sie sind bereits ausgehärtet, wenn sie der Polymermatrix beigemischt werden und können daher nicht chemisch mit Silanen an die Matrix gebunden werden. Präpolymerisate können aufgrund des Fehlens verfügbarer Methacrylatgruppen keine kovalenten Bindungen mit den organischen Monomeren eingehen. Aus diesem Grund sind sie anfälliger für Streßfrakturen und lösen sich unter Belastung schneller aus der Matrix (Mitra et al., 2003; Yap, 2002; Yesil et al., 2008).

Bei den Flowkompositen zeigt LC APA Seal die größten Auswirkungen der mechanischen Belastung. An der Oberfläche sind kraterartige Ausbrüche zu erkennen, die möglicherweise durch den Verlust von Füllstoffen entstanden sind. Das Material enthält keine Glaspartikel, sondern zeichnet sich aus durch Fluorapatitcluster und Mikrofüllstoffaggregate.

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel (5.2.1) angesprochen, gilt die Agglomeration von Füllstoffen generell als unerwünscht (Schmitt et al., 2009). Die unzureichende Kopplung zur Polymermatrix bildet eine Schwachstelle (Lim et al., 2002). Bei den entstandenen Ausbrüchen von LC APA Seal könnte es sich also um herausgebrochene Cluster aus Fluorapatit handeln.

Es muß jedoch berücksichtigt werden, dass es sich bei LC APA Seal $\frac{1}{2}$ um ein Flowkomposit handelt, dass ja bekannterweise nicht für kaulastragende Indikationsbereiche eingesetzt werden sollte. Unter diesem Aspekt sind die Ergebnisse diesbezüglich zu relativieren.

Alle untersuchten Komposite hatten einen ähnlichen Füllstoffgehalt (79-82 %). Die Inkoooperation von Fluorapatit führte zu keiner Verbesserung des Verschleißwiderstands. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen aus anderen Untersuchungen (Yesil et al., 2008).

Die Verschleißfestigkeit von Flows ist aufgrund des niedrigen Gehalts an Füllstoffen per se gering, denn es ist dokumentiert, dass eine hoher Füllkörpergehalt und eine geringe Partikelgröße zu einer erhöhten Verschleißresistenz führten (Condon and Ferracane, 1997b; Lim et al., 2002).

Clelland stellte fest, dass Komposite weniger verschleifen als Flowmaterialien (Clelland et al., 2005). In der hier vorliegenden Studie waren die Dimensionen der Veränderungen der Oberflächenmorphologie zwischen Kompositen und fließfähigen Materialien etwa vergleichbar. Dies steht also im Widerspruch zur Studie von Clelland. Dies liegt wahrscheinlich darin begründet, dass Clelland den quantitativen Verschleiß von Kompositen und Flowmaterialien untersucht hat, wohingegen in der hier vorliegenden Studie jedoch eine qualitative Verschleißanalyse durchgeführt wurde.

5.2.3 Ergebnisse der REM-Analyse nach Säurekonditionierung

Um die Auswirkungen eines Säureangriffs auf die fluorapatithaltigen Materialien zu untersuchen, wurden die Oberflächen der Prüfkörper für 15 bzw. 30 Sekunden mit Phosphorsäure behandelt und anschließend rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Die beiden apatithaltigen Komposite LC APA Comp 24 % und LC APA Fill A2 zeigten sich, ebenso wie das Referenzmaterial LC Ceramic P, nach der Säurekonditionierung unverändert. Das Referenzmaterial LC Microfill Hybrid sowie die fluorapatithaltigen Komposite LC APA Comp 12 % und LC APA Ceram A2 wiesen deutliche Veränderungen der Oberflächenmorphologie auf. Diese äußerten sich in rau erscheinenden Oberflächen sowie einzelnen Poren und Fehlstellen.

Nach der Säureapplikation stellten sich sowohl das als Referenz dienende Flowmaterial LC Seal F, als auch die Flowkomposite LC APA Seal ½ und LC APA Flow A3 unverändert dar. Eine Ausbildung von Poren war in geringem Ausmaß LC APA Flow A3 erkennbar. Ein deutlicherer Effekt war allerdings bei dem fluorapatithaltigen Flow LC APA Seal nachweisbar. Hier traten nach Säurekonditionierung ausgeprägte kraterförmige Ausbrüche von 1-3 µm Größe auf. Die Struktur dieses Materials war in der TEM-Analyse gekennzeichnet durch Cluster aus Nanofluorapatitpartikeln und Mikrofüllstoffaggregaten. Diese können eine Größenordnung von mehreren Mikrometern erreichen. Die Vermutung liegt demnach nahe, dass die auf den REM Aufnahmen sichtbaren Fehlstellen durch das Herauslösen solcher Cluster entstanden sein können.

Bekräftigt wird diese Annahme durch Untersuchungen von Xia et al. und Lim 2002 et al., die besagen, dass eine Clusterung von Füllstoffen sich generell negativ auf die Materialeigenschaften auswirkt (Lim et al., 2002; Schmitt et al., 2009; Xia et al., 2008). Die vermeintlich schlechte Verbindung der Agglomerate zur Polymermatrix stellt möglicherweise einen bevorzugten Angriffspunkt für eine Säureattacke dar.

Die nach der Säurekonditionierung der Testmaterialien beobachteten Änderungen der Oberflächentextur korrelieren mit zahlreichen Studien, die sich ebenfalls mit dem Einfluss von Säuren auf Komposite befassen haben. So stellten Yap et al. fest, dass die Oberflächen von Kompositen und Kompomeren nach Lagerung in sauren Lösungen eine generalisierte Aufrauung mit zahlreichen Poren erkennen ließ. Deren Größe entsprach dabei derjenigen der Füllkörper (Yap et al., 2000).

Abu-Bakr stellte durch REM-Untersuchungen Oberflächenveränderungen verschiedener Materialien nach Exposition in Softdrinks mit niedrigem pH-Wert fest. Auch hier zeigten sich raue Oberflächen, Poren und Fehlstellen (Abu-Bakr et al., 2000).

Studien bestätigen, dass Säuren die Oberflächenintegrität von Füllungswerkstoffen negativ beeinflussen und es zu einem erosiven Materialverlust kommt (Nicholson et al., 1999). Dies ist von Bedeutung, da die Oberflächentextur von Restaurationsmaterialien ihre Lebensdauer beeinträchtigt. Unebenheiten der Oberfläche können das Erscheinungsbild und die PlaqueRetention beeinflussen. Die Entstehung von Verfärbungen wird beschleunigt und erhöhte Plaqueakkumulation begünstigt Gingivairritationen (Weitman and Eames, 1975).

Da die Größe der entstandenen Fehlstellen oder Poren oft mit der Größe der in den Materialien enthaltenen Füllkörper übereinstimmte, ging man davon aus, dass diese durch den Verlust von

Füllstoffen aufgrund einer Schädigung der Verbundphase zwischen Füllkörper und Matrix entstanden sind (Gomec et al., 2004; Yap et al., 2000).

Bereits 1984 konnte eine Lösung von Füllkörperbestandteilen nach Lagerung von Kompositen in destilliertem Wasser nachgewiesen werden (Oysaed and Ruyter, 1986; Söderholm et al., 1984). Darüberhinaus wurde eine Zerstörung der Silanverbindungen an Füllkörpergrenzflächen beobachtet (Roulet and Wälti, 1984).

Mittels rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen konnte dargelegt werden, dass organische Lösungen wie Ethanol eher die Eigenschaft besitzen, die Matrix eines Komposits anzugreifen, während Wasser und Säuren die anorganischen Füllstoffe schädigen (McKinney and Wu, 1985; Yap et al., 2000). Nach Einwirkung von Ethanol traten die Füllkörper deutlicher aus der Matrix heraus, was auf den Verlust der Matrix durch die chemische Auflösung zurückzuführen ist. Ähnliche mikrostrukturelle Veränderungen beobachtete Kao, nachdem er Komposite in unterschiedlichen Konzentrationen von Ethanol lagerte (Kao, 1989).

Im Gegensatz dazu resultierten aus der Exposition in sauren Lösungen die Entstehung von Poren und Fehlstellen (Yap et al., 2000). Der Verlust von Füllerpartikeln durch Säurekonditionierung kann also auf Degradierungsprozesse der Füllkörper selbst (Gomec et al., 2004) oder Schädigungen der Silanschicht zurückgehen (Mohamed-Tahir et al., 2005). Infolge der Stresskorrosion gehen Bestandteile von Füllkörpern in Lösung (Söderholm, 1983). Die Gläser, die Zink und Barium enthalten, sind dabei anfälliger als diejenigen, die Quarz enthalten (Söderholm et al., 1984). Die Lösung von Füllstoffanteilen kann dabei die Entstehung von Mikrorissen an der Verbundphase zur organischen Matrix bewirken, was wiederum das Material schwächt (Roulet and Wälti, 1984; Söderholm et al., 1984; Yap et al., 2000).

Ebenso wie die thermische Belastung manifestiert sich eine erosive Belastung durch Säure besonders an Füllstoffen bzw. deren Grenzflächen zur Polymermatrix. Aufgrund der gesteigerten spezifischen Oberflächen bei Nanomaterialien liegt also die Vermutung nahe, dass erosive Effekte sich deutlicher auswirken. In der vorliegenden Untersuchung traf dies jedoch nur im Fall von LC APA Seal zu.

5.2.4 Ergebnisse der Mikrohärtmessungen

Die Ergebnisse der Mikrohärtmessungen zeigen auf, dass die Flowmaterialien generell geringere Härtewerte aufweisen als die Komposite. Die Vickershärten liegen bei den Kompositen in einem Bereich zwischen 55 und 88. Die Werte der Flowmaterialien rangieren in Größenordnungen von 35 bis 39.

Dies stimmt überein mit den Erkenntnissen von Schmitt et al., die ebenfalls bei Flowkompositen im Vergleich zu Hybridkompositen geringere Mikrohärtten feststellten (Schmitt et al., 2009). Ikejima et al. konnten eine Korrelation zwischen Vickershärte und Füllkörpergehalt nachweisen, wobei mit zunehmendem Gehalt an Füllstoffen erhöhte Härtewerte erreicht wurden (Ikejima et al., 2003). Da der Gesamtfüllstoffgehalt bei Flows zugunsten der Viskosität reduziert ist, werden dementsprechend geringere Härtewerte gemessen. Auch andere Untersuchungen haben verdeutlicht, dass die physikalischen Eigenschaften von Flowmaterialien im Vergleich zu den höher gefüllten Kompositen um 10-40% reduziert sein können (Bayne et al., 1998).

Zwei Ausnahmen sind dabei auffällig: das Referenzmaterial LC Microfill Hybrid besitzt mit einem Wert von 37 eine relativ geringe Härte, wohingegen das Flowkomposit LC APA Hi Flow mit 56 ungewöhnlich hart ist. Beide Materialien unterscheiden sich hinsichtlich ihres Füllstoffgehalts: LC Microfill Hybrid zeigt einen Gehalt von 79 % und LC APA Hi Flow 12 % von 66 %. Möglicherweise lassen sich die Diskrepanzen mit der Verteilung der Füllstoffe erklären. LC Microfill Hybrid ist geprägt von Aggregaten aus Mikrofüllstoffen, die bei LC APA Hi Flow 12 % nicht in dem Ausmaß vorliegen.

Nach der Applikation von Phosphorsäure ist bei allen untersuchten Materialien bis auf wenige Ausnahmen ein Rückgang der Vickershärten zu beobachten.

Wie bereits im vorangehenden Kapitel beschrieben, interagieren Säuren im Wesentlichen mit den anorganischen Füllstoffen (McKinney and Wu, 1985; Yap et al., 2000). Durch Degradierungsprozesse der Füllkörper oder den Angriff des chemischen Haftverbundes kann es zum Verlust der Füllkörper und einer Schädigung des Materials kommen (Gomec et al., 2004; Mohamed-Tahir et al., 2005). Die H^+ -Ionen der Säure können mit Kationen von Glasfüllern reagieren und auf diese Weise die Gläser anlösen (Mohamed-Tahir and Yap, 2004). Das Ausmaß der Säureinteraktion ist abhängig von verschiedenen Faktoren, wie der Struktur der Säuremoleküle, der H^+ -Ionenkonzentration, und der Bildungskonstante von löslichen Komplexen zwischen Säureanionen und Metallkationen von z.B. Glasfüllern (Gomec et al., 2004). Offensichtlich spielen die Degradierungsprozesse von Füllstoffen bei der Reduktion der Mikrohärtte eine wesentliche Rolle (Yap et al., 2000). Die Lösung von Füllkörperbestandteilen kann die Entstehung von Rissen an Grenzflächen zwischen Matrix und Füllstoffen begünstigen, (Roulet and Wälti, 1984; Söderholm et al., 1984), was eine Schwächung des Materials zur Folge hat (Yap et al., 2000).

Durch REM-Untersuchungen konnten an Materialoberflächen entstandene Fehlstellen und Poren auf den Verlust von Füllkörpern zurückgeführt werden. Treten diese Veränderungen in großem Ausmaß auf, so kann das zur Reduktion der Mikrohärtigkeit führen (Chadwick et al., 1990; Gomec et al., 2004; Yap et al., 2000).

Da Studien eine positive Korrelation zwischen Härte und Füllkörpergehalt nachgewiesen haben (Chung, 1990), ist bei einer Schädigung bzw. einem Verlust von Füllerpartikeln mit einer Beeinträchtigung der Mikrohärtigkeit zu rechnen (Say et al., 2003).

Mohammed-Tahir beschrieb 2005, dass der Effekt des pH-Werts auf die Mikrohärtigkeit materialabhängig ist. Er nahm an, dass alle Materialien nach Konditionierung in Säuren degradieren, aber kritische pH-Wert, bei dem eine Degradierung stattfindet, von Material zu Material variiert (Mohamed-Tahir et al., 2005). Dies könnte gegebenenfalls in der vorliegenden Studie als Erklärung für die unveränderten Härten nach Säurekonditionierung bei LC Microfill Hybrid und LC APA Comp 24 % dienen, wenn man davon ausgeht, dass der kritische pH-Wert für diese Gruppen noch nicht erreicht wurde.

Die Ergebnisse stimmen auch überein mit anderen Untersuchungen, in denen Kompositproben nach Lagerung in phosphorsäurehaltigen Softdrinks nur mäßige Härteabnahmen zeigten (Aliping-McKenzie et al., 2004; Yanikoglu et al., 2009).

Nach Lagerung der Proben in Ethanol sind generalisiert bei allen untersuchten Materialien verringerte Vickershärten feststellbar. Es wird also deutlich, dass Ethanol größere Härteabnahmen bewirkt als Phosphorsäure. Einzige Ausnahme stellt das Komposit LC APA Ceram A2 dar, welches unter der Einwirkung der Säure einen größeren Härteverlust aufweist. Dieser unterscheidet sich jedoch nicht signifikant von dem Wert nach Ethanolagerung.

Diese Ergebnisse sind konsistent mit Studien von Yap et al., die feststellten, dass Ethanol im Vergleich zu Säure zu einer massiveren Erweichung von Kompositen führt (Yap et al., 2000; Yap et al., 2001a).

Generell kann die Alterung von Kompositen in wässrigen Lösungen zur Auswaschung von Materialbestandteilen, Degradationsprozessen der vernetzten Polymerstruktur und zur Hydrolyse des chemischen Haftverbundes zwischen Füllkörpern und Matrix führen (Hahnel et al., 2010). Dabei ist das Ausmaß dieser Schädigung einerseits abhängig von der Diffusionsrate und damit dem Molekulargewicht des eindringenden Lösungsmittels (McKinney and Wu, 1985). Auf der anderen Seite bestimmen verschiedene Faktoren, die mit der Chemie und Struktur des Polymernetzwerks eines Komposits zusammenhängen, wie stark ein Material angegriffen wird (Ferracane, 2006). Wichtige chemische Charakteristika sind dabei die

Hydrophilität des Polymers sowie die Differenz der Löslichkeitsparameter zwischen dem Polymernetzwerk und dem Lösungsmittel. Außerdem spielt auch die Art der chemischen Bindungen innerhalb des Polymergerüsts eine wichtige Rolle (Bagheri et al., 2007; Ferracane, 2006). Der Löslichkeitskoeffizient des Lösungsmittels ist in diesem Zusammenhang von elementarer Bedeutung und bestimmt in welchem Ausmaß das Lösungsmittel aufgenommen wird (McKinney and Wu, 1985; Wu and McKinney, 1982).

Ein maximaler Erweichungseffekt tritt dann ein, wenn der Löslichkeitskoeffizient eines Lösungsmittels demjenigen der Polymermatrix des Komposits entspricht (McKinney and Wu, 1985). Dies trifft für die zwei am häufigsten in dentalen Kompositen eingesetzten Monomere BisGMA und UDMA zu, deren Löslichkeitskoeffizienten 50 %- bzw. 75 %igen wässrigen Lösungen von Ethanol entsprechen (Kao, 1989). Daher stellt Ethanol eines der aggressivsten Lösungsmittel für dentale Kompositnetzwerke dar (Schneider et al., 2008; Wu and McKinney, 1982).

Ethanol bewirkt eine Aufspaltung der Polymerstruktur in seine Bestandteile (Asmussen and Peutzfeldt, 2001). Hierdurch kommt es zu einer Aufweichung der Kompositmatrix. Die Auflösung der vernetzten Polymerstrukturen führt zu verschlechterten physikalischen Eigenschaften und erhöhtem Verschleiß (McKinney and Wu, 1985).

Der Erweichungseffekt von Kompositen ist nicht allein der physikalischen oder chemischen Degradierung der organischen Matrix durch wässrige Alkohollösungen zuzuordnen. Es gibt auch Evidenz über Degradierungsprozesse von Füllkörpern und chemischem Haftverbund durch Wasser. Da es über Poren und andere Defekte in die Matrix und an Füllkörpergrenzflächen diffundiert, nehmen Polymere es zu unterschiedlichen Anteilen auf. Die Menge ist dabei abhängig von molekularen und mikrostrukturellen Aspekten und führt zur Lösung von Füllerpartikeln (Kalachandra and Wilson, 1992; Mortier et al., 2005). Wasser fungiert als Plastifizierungsmolekül innerhalb der Matrix. Der Effekt auf das Polymer ist allerdings begrenzt, denn durch die hochvernetzte Struktur innerhalb des Netzwerks wird eine Sättigung erreicht. Das bedeutet, es gibt zwar einen schädigenden, aber limitierten Effekt von Wasser auf Komposite, was auch mit anderen Studien übereinstimmt (Ferracane et al., 1998).

Durch die Tatsache, dass Komposite einen geringen Prozentsatz Wasser aufnehmen, können die mechanischen Eigenschaften beeinflusst werden. Die Oberflächenhärte dentaler Komposite kann sowohl durch die Wasseraufnahme als auch die Kontaktzeit mit dem wässrigen Medium signifikant beeinträchtigt sein (Hansen, 1983).

Es ist bekannt, dass Streßkorrosion bei Kompositen zur Lösung von Füllkörperbestandteilen führt (Söderholm, 1983). Durch Lagerung in Wasser kommt es zum Anschwellen des Polymernetzwerks und der Entstehung einer strahlenförmigen Zugbelastung an der Grenzfläche von FK und Matrix. Dadurch kommt es zur Beanspruchung der Si-O-Si Bindungen. Die hohen Energielevel der beanspruchten Bindungen macht diese wiederum anfällig für Angriffe durch Streßkorrosion, was zum partiellen oder kompletten Herauslösen von Füllkörpern führen kann (Yap et al., 2001b). Einige radioopake Glasfüller sind anfällig gegenüber dieser Art von Korrosion, wohingegen Quarz relativ unempfindlich ist (McKinney and Wu, 1985).

Es können also auch Degradierungsprozesse von Wasser eine Rolle bei der Verringerung der Mikrohärtigkeit spielen. Durch die „offene“ Struktur von ionenfreisetztenden Kompositen, wie im Fall der aktuellen Untersuchung von Materialien mit Nanofluorapatit würde man also eher eine erhöhte Anfälligkeit für Degradierungsprozesse durch chemische Agenzien erwarten, was sich jedoch nicht bestätigt hat.

5.3 Schlussfolgerung

Unter den gewählten Versuchsbedingungen resultierten aus der Integration von Nano-Fluorapatitkristalliten in die organische Matrix keine negativen Effekte in Bezug auf die untersuchten werkstoffkundlichen Parameter.

Die Hypothese, dass ionenfreisetzende, nanoapatithaltige Restaurationsmaterialien aufgrund ihrer „offeneren“ Struktur womöglich anfälliger gegenüber chemischen oder thermomechanischen Degradierungsprozessen sind, konnte unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht bestätigt werden.

Zwar wurde unter Säureeinfluß ein Herauslösen von fluorapatithaltigen Clustern beobachtet, dies hat sich jedoch nicht in der Mikrohärtigemessung wiedergespiegelt.

Im Hinblick auf die Weiterentwicklung der Produkte sollte eine feinere Dispersion der Partikel angestrebt werden.

Die neu entwickelten Restaurationsmaterialien auf der Basis von Nanofluorapatit sind hinsichtlich der Resistenz gegen chemische Agenzien und einer thermomechanischen Belastung in etwa mit handelsüblichen Hybridmaterialien vergleichbar. Die Fluorapatitfüllstoffe zeigten eine Tendenz zur Anordnung in Clustern, was durch die TEM-Analyse deutlich wurde. Dieses unerwünschte Phänomen liegt vor allem im Herstellungsprozeß begründet.

Das Remineralisationspotential der ionenfreisetztenden Füllstoffe bietet eine Möglichkeit der Prävention von Sekundärkaries und könnte zukünftig einen Vorteil gegenüber traditionellen

Materialien darstellen. Daher sollte die Untersuchung dieser Materialeigenschaften Gegenstand weiterer Studien sein, um möglicherweise alternative Syntheseverfahren zu entwickeln, die eine homogenere Verteilung der Apatitpartikel in der Matrix ermöglichen.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen dieser Studie vielversprechende Materialeigenschaften, die eine weitere Forschung in diesem Bereich sinnvoll erscheinen lassen.

6 Literaturverzeichnis

1. Abu-Bakr N, Han L, Okamoto A, Iwaku M (2000) Changes in the mechanical properties and surface texture of compomer immersed in various media. *J Prosthet Dent* 84:444-452
2. Adusei GO, Deb S, Nicholson JW (2004) The role of the ionomer glass component in polyacid-modified composite resin dental restorative materials. *J Mater Sci Mater Med* 15:751-754
3. Aguiar FH, Braceiro AT, Ambrosano GM, Lovadino JR (2005) Hardness and diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerized with different modes and immersed in ethanol or distilled water media. *Dent Mater* 21:1098-1103
4. Aliping-McKenzie M, Linden RW, Nicholson JW (2004) The effect of Coca-Cola and fruit juices on the surface hardness of glass-ionomers and 'compomers'. *J Oral Rehabil* 31:1046-1052
5. Antonucci JM, Skritic D, Eanes ED (1996) Bioactive dental materials based on amorphous calcium phosphate-effect of coupling agents. *Hydrogels and Biodegradable Polymers for Bioapplications*, Washington DC:ACS Books:243-254
6. Antonucci JM, Skritic D, Eanes ED (1994) Bioactive dental materials based on amorphous calcium phosphate. *Polymer Preprints* 35(2):460-461
7. Anusavice KJ (2003) Phillips`Science of Dental Materials. Saunders, StLouis 11. Auflage
8. Arcis RW, Lopez-Macipe A, Toledano M, Osorio E, Rodriguez-Clemente R, Murtra J, et al. (2002) Mechanical properties of visible light-cured resins reinforced with hydroxyapatite for dental restoration. *Dent Mater* 18:49-57
9. Asmussen E (1984) Softening of BISGMA-based polymers by ethanol and by organic acids of plaque. *Scand J Dent Res* 92:257-261
10. Asmussen E, Peutzfeldt A (2001) Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures. *J Dent Res* 80:1570-1573

11. Asmussen E, Peutzfeldt A (2003) Polymer structure of a light-cured resin composite in relation to distance from the surface. *Eur J Oral Sci* 111:277-279
12. Attin T, Kielbassa AM, Plogmann S, Hellwig E (1996) Fluoridfreisetzung aus Komposeren im sauren und neutralen Millieu. *Dtsch Zahnärztl Z* 51:675-678
13. Bagheri R, Tyas MJ, Burrow MF (2007) Subsurface degradation of resin-based composites. *Dent Mater* 23:944-951
14. Bath P (1985) Polymerisationsschrumpfung, Wasseraufnahme und Quellung von ausgewählten Coposite-Füllungsmaterialien. Dissertation Freiburg
15. Bauer CM, Kunzelmann KH, Hickel R (1995) Simulierter Nahrungsabrieb von Kompositen und Ormoceren. *Dtsch Zahnärztl Z* 50:635-638
16. Bayne SC, Taylor DF, Heymann HO (1992) Protection hypothesis for composite wear. *Dent Mater* 8:305-309
17. Bayne SC, Thompson JY, Swift EJ, Jr., Stamatiades P, Wilkerson M (1998) A characterization of first-generation flowable composites. *J Am Dent Assoc* 129:567-577
18. Blunck U (2007) Adhäsivsystem - Übersicht und Hinweise zur Anwendung in: *Wissen kompakt* 3, September, APW.
19. Boehm RF (1972) Thermal environment of teeth during open-mouth respiration. *J Dent Res* 51:75-78
20. Bowen RL (1965) Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues. IV. Bonding to dentin, enamel, and fluorapatite improved by the use of a surface-active comonomer. *J Dent Res* 44:906-911
21. Bowen RL (1963) Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. *J Am Dent Assoc* 66:57-64
22. Braden M, Nicholson J (1997) *Polymeric dental materials*. Springer Verlag Berlin
23. Braem M, Lambrechts P, Van Doren V, Vanherle G (1986) In vivo evaluation of four posterior composites: quantitative wear measurements and clinical behavior. *Dent Mater* 2:106-113
24. Braem M, Lambrechts P, Vanherle G (1984) [Physical and mechanical properties of dental composites]. *Actual Odontostomatol (Paris)*:385-409

25. Brannstrom M (1984) Smear layer: pathological and treatment considerations. *Oper Dent Suppl* 3:35-42
26. Braun AR, Frankenberger R, Kramer N (2001) Clinical performance and margin analysis of ariston pHc versus Solitaire I as posterior restorations after 1 year. *Clin Oral Investig* 5:139-147
27. Braun I (2000) Admira-ein Füllungssystem stellt sich vor. *Dental Magazin* 1:64-67
28. Buonocore MG (1955) A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *J Dent Res* 34:849-853
29. Burke FM, Ray NJ, McConnell RJ (2006) Fluoride-containing restorative materials. *Int Dent J* 56:33-43
30. Castagnola L, Wirz J, Garberoglio R (1975) [Enamel etching for conservative dental treatment]. *SSO Schweiz Monatsschr Zahnheilkd* 85:975-1011
31. Cavalcante LM, Schneider LF, Silikas N, Watts DC (2011) Surface integrity of solvent-challenged ormocer-matrix composite. *Dent Mater* 27:173-179
32. Chadwick RG, McCabe JF, Walls AW, Storer R (1990) The effect of storage media upon the surface microhardness and abrasion resistance of three composites. *Dent Mater* 6:123-128
33. Chen MH (2010) Update on dental nanocomposites. *J Dent Res* 89:549-560
34. Chow LC (2000) Calcium phosphate cements: chemistry, properties, and applications. *Mater Res Symp Proc* 599:27-37
35. Chung KH (1990) The relationship between composition and properties of posterior resin composites. *J Dent Res* 69:852-856
36. Clelland NL, Pagnotto MP, Kerby RE, Seghi RR (2005) Relative wear of flowable and highly filled composite. *J Prosthet Dent* 93:153-157
37. Cochrane NJ, Cai F, Huq NL, Burrow MF, Reynolds EC (2010) New approaches to enhanced remineralization of tooth enamel. *J Dent Res* 89:1187-1197
38. Combe EC, Douglas WH (1998) The future of dental materials. *Dent Update* 25:411-417
39. Condon JR, Ferracane JL (2000) Assessing the effect of composite formulation on polymerization stress. *J Am Dent Assoc* 131:497-503

40. Condon JR, Ferracane JL (1997a) Factors effecting dental composite wear in vitro. *J Biomed Mater Res* 38:303-313
41. Condon JR, Ferracane JL (1997b) In vitro wear of composite with varied cure, filler level, and filler treatment. *J Dent Res* 76:1405-1411
42. Deligeorgi V, Mjor IA, Wilson NH (2001) An overview of reasons for the placement and replacement of restorations. *Prim Dent Care* 8:5-11
43. Dickens SH, Flaim GM, Takagi S (2003) Mechanical properties and biochemical activity of remineralizing resin-based Ca-PO₄ cements. *Dent Mater* 19:558-566
44. Domingo C, Arcis RW, Osorio E, Osorio R, Fanovich MA, Rodriguez-Clemente R, et al. (2003) Hydrolytic stability of experimental hydroxyapatite-filled dental composite materials. *Dent Mater* 19:478-486
45. Donly KJ, Segura A (2002) Fluoride release and caries inhibition associated with a resin-modified glass-ionomer cement at varying fluoride loading doses. *Am J Dent* 15:8-10
46. Eccles JD (1979) Dental erosion of nonindustrial origin. A clinical survey and classification. *J Prosthet Dent* 42:649-653
47. Eichmiller FC, Marjenhoff WA (1998) Fluoride-releasing dental restorative materials. *Oper Dent* 23:218-228
48. Eichner K, Kappert HF (2008) Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Band 2 Werkstoffe unter klinischen Aspekten. Georg Thieme Verlag Stuttgart 6.Auflage
49. Erickson RL, Glasspoole EA (1995) Model investigations of caries inhibition by fluoride-releasing dental materials. *Adv Dent Res* 9:315-323; discussion 324-331
50. Ernst CP, Brand N, Frommator U, Rippin G, Willershausen B (2003) Reduction of polymerization shrinkage stress and marginal microleakage using soft-start polymerization. *J Esthet Restor Dent* 15:93-103; discussion 104
51. Ernst CP, Willershausen B (2003b) Eine aktuelle Standortbestimmung zahnärztlicher Füllungskomposite. *Zahnärztliche Mitteilungen* 1/2003
52. Ferracane JL (1995) Current trends in dental composites. *Crit Rev Oral Biol Med* 6:302-318
53. Ferracane JL (2006) Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater* 22:211-222

54. Ferracane JL (1999) Status of Research on New Fillers and New Resin for Dental Composites Advanced. Adhesive Dent, Granada InternSymposium 1999:3-22
55. Ferracane JL, Berge HX, Condon JR (1998) In vitro aging of dental composites in water--effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. J Biomed Mater Res 42:465-472
56. Fontana M, Gonzalez-Cabezas C, Haider A, Stookey GK (2002) Inhibition of secondary caries lesion progression using fluoride varnish. Caries Res 36:129-135
57. Food and Drug Administration BoF (1976) Guidelines for Chemistry and Technology. Department of Health, Education and Welfare Washington DC, USA
58. Food and Drug Administration DoFCaT (1988) Recommendations for Chemistry Data for Indirect Food Additives Petitions. Washington DC, USA
59. Forsten L (1998) Fluoride release and uptake by glass-ionomers and related materials and its clinical effect. Biomaterials 19:503-508
60. Frankenberger R (2006) Bonding 2006 - Zeitersparnis versus Langzeiterfolg. Quintessenz 57(5):485-495
61. Frankenberger R, Garcia-Godoy F, Lohbauer U, Petschelt A, Kramer N (2005) Evaluation of resin composite materials. Part I: in vitro investigations. Am J Dent 18:23-27
62. Frankenberger R, Kramer N, Lohbauer U, Nikolaenko SA, Reich SM (2007) Marginal integrity: is the clinical performance of bonded restorations predictable in vitro? J Adhes Dent 9 Suppl 1:107-116
63. Frost PM (2002) An audit on the placement and replacement of restorations in a general dental practice. Prim Dent Care 9:31-36
64. Gale MS, Darvell BW (1999) Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. J Dent 27:89-99
65. Gedalia I, Dakuar A, Shapira L, Lewinstein I, Goultchin J, Rahamim E (1991) Enamel softening with Coca-Cola and rehardening with milk or saliva. Am J Dent 4:120-122
66. Geurtsen W (1987) [Subcellular damage caused by the unfilled component systems of a composite]. Dtsch Zahnärztl Z 42:580-583
67. Ghazal M, Kern M (2009) Wear of human enamel and nano-filled composite resin denture teeth under different loading forces. J Oral Rehabil 36:58-64

68. Ghazal M, Yang B, Ludwig K, Kern M (2008) Two-body wear of resin and ceramic denture teeth in comparison to human enamel. *Dent Mater* 24:502-507
69. Gladys S, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Vanherle G (2001) Microleakage of adhesive restorative materials. *Am J Dent* 14:170-176
70. Gohring TN, Besek MJ, Schmidlin PR (2002) Attritional wear and abrasive surface alterations of composite resin materials in vitro. *J Dent* 30:119-127
71. Gomec Y, Dorter C, Ersev H, Guray Efes B, Yildiz E (2004) Effects of dietary acids on surface microhardness of various tooth-colored restoratives. *Dent Mater J* 23:429-435
72. Guiraldo RD, Consani S, Consani RL, Berger SB, Mendes WB, Sinhoreti MA (2009) Light energy transmission through composite influenced by material shades. *Bull Tokyo Dent Coll* 50:183-190
73. Hahnel S, Henrich A, Burgers R, Handel G, Rosentritt M (2010) Investigation of mechanical properties of modern dental composites after artificial aging for one year. *Oper Dent* 35:412-419
74. Hannig M, Reinhardt KJ, Bott B (2001) Composite-to-dentin bond strength, micromorphology of the bonded dentin interface and marginal adaptation of Class II composite resin restorations using self-etching primers. *Oper Dent* 26:157-165
75. Hansen EK (1983) After-polymerization of visible light activated resins: surface hardness vs. light source. *Scand J Dent Res* 91:406-410
76. Heintze S, Cavalleri A, Forjanic M, Zellweger G, Rousson V (2006a) How to qualify and validate wear simulation devices and methods. *Dent Mater* 22:712-734
77. Heintze SD, Zellweger G, Cavalleri A, Ferracane J (2006) Influence of the antagonist material on the wear of different composites using two different wear simulation methods. *Dent Mater* 22:166-175
78. Hellwig E, Klimek J, Attin T (2009) Einführung in die Zahnerhaltung. Deutscher Zahnärzte Verlag, Köln 5.Auflage
79. Heymann HO, Wilder AD, Jr., May KN, Jr., Leinfelder KF (1986) Two-year clinical study of composite resins in posterior teeth. *Dent Mater* 2:37-41
80. Hickel R (1996) Glass Ionomers, Cermets, Hybrid-Ionomers and Compomers.(Long-Term) Clinical Evaluation. Academy of Materials

81. Hickel R (1997) Moderne Füllungswerkstoffe. Dtsch Zahnärztl Z 52:572-585
82. Hickel R, Dasch W, Janda R, Tyas M, Anusavice K (1998) New direct restorative materials. FDI Commission Project. Int Dent J 48:3-16
83. Hu X, Harrington E, Marquis PM, Shortall AC (1999) The influence of cyclic loading on the wear of a dental composite. Biomaterials 20:907-912
84. Hu X, Marquis PM, Shortall AC (2003) Influence of filler loading on the two-body wear of a dental composite. J Oral Rehabil 30:729-737
85. Hu X, Shortall AC, Marquis PM (2002) Wear of three dental composites under different testing conditions. J Oral Rehabil 29:756-764
86. Ikejima I, Nomoto R, McCabe JF (2003) Shear punch strength and flexural strength of model composites with varying filler volume fraction, particle size and silanation. Dent Mater 19:206-211
87. Janda R (1988a) [Position of development in the area of dental restorative materials (II)]. Quintessenz 39:1243-1253
88. Janda R (1988b) [Position of development in the area of dental restorative materials (III)]. Quintessenz 39:1393-1398
89. Janda R (1988c) [State of development of dental filling materials (I)]. Quintessenz 39:1067-1073
90. Jorgensen KD, Asmussen E (1978) Occlusal abrasion of a composite restorative resin with ultra-fine filler--an initial study. Quintessence Int Dent Dig 9:73-78
91. Kadokawa A, Suzuki S, Tanaka T (2006) Wear evaluation of porcelain opposing gold, composite resin, and enamel. J Prosthet Dent 96:258-265
92. Kalachandra S, Wilson TW (1992) Water sorption and mechanical properties of light-cured proprietary composite tooth restorative materials. Biomaterials 13:105-109
93. Kao EC (1989) Influence of food-simulating solvents on resin composites and glass-ionomer restorative cement. Dent Mater 5:201-208
94. Kern M, Strub JR, Lu XY (1999) Wear of composite resin veneering materials in a dual-axis chewing simulator. J Oral Rehabil 26:372-378
95. Kim HW, Kim HE (2006) Nanofiber generation of hydroxyapatite and fluor-hydroxyapatite bioceramics. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 77:323-328

96. Kim JY, Takahashi Y, Kito M, Morimoto Y, Hasegawa J (1992) Semi-quantitative analysis of early microleakage around amalgam restorations by fluorescent spectrum method: a laboratory study. *Dent Mater J* 11:45-58
97. Kobayashi M, Nakamura T, Tamura J, Kokubo T, Kikutani T (1997) Bioactive bone cement: comparison of AW-GC filler with hydroxyapatite and beta-TCP fillers on mechanical and biological properties. *J Biomed Mater Res* 37:301-313
98. Krejci I, Heinzmann JL, Lutz F (1990) [The wear on enamel, amalgam and their enamel antagonists in a computer-controlled mastication simulator]. *Schweiz Monatsschr Zahnmed* 100:1285-1291
99. Kullmann W (1990) *Atlas der Zahnerhaltung*. Carl Hanser Verlag München
100. Kunzelmann KH, Hickel R (2001) *Klinische Aspekte der Adhäsivtechnik mit plastischen Werkstoffen. Die Adhäsivtechnologie, ein Leitfaden für Theorie und Praxis*. 3M Espe AG, Seefeld
101. Lambrechts P, Vanherle G, Vuylsteke M, Davidson CL (1984) Quantitative evaluation of the wear resistance of posterior dental restorations: a new three-dimensional measuring technique. *J Dent* 12:252-267
102. Lee SY, Huang HM, Lin CY, Shih YH (1998) Leached components from dental composites in oral simulating fluids and the resultant composite strengths. *J Oral Rehabil* 25:575-588
103. LeGeros RZ (1988) Calcium phosphate materials in restorative dentistry: a review. *Adv Dent Res* 2:164-180
104. LeGeros RZ (1991) Calcium phosphates in oral biology and medicine. *Monogr Oral Sci* 15:1-201
105. Leung RL, Adishian SR, Fan PL (1985) Postirradiation comparison of photoactivated composite resins. *J Prosthet Dent* 54:645-649
106. Lim BS, Ferracane JL, Condon JR, Adey JD (2002) Effect of filler fraction and filler surface treatment on wear of microfilled composites. *Dent Mater* 18:1-11
107. Lin L, Drummond JL (2010) Cyclic loading of notched dental composite specimens. *Dent Mater* 26:207-214

108. Lu H, Stansbury JW, Bowman CN (2005) Impact of curing protocol on conversion and shrinkage stress. *J Dent Res* 84:822-826
109. Lutz F, Phillips RW (1983) A classification and evaluation of composite resin systems. *J Prosthet Dent* 50:480-488
110. Lutz F, Phillips RW, Roulet JF, Imfeld T (1983) [Composites--classification and assessment]. *SSO Schweiz Monatsschr Zahnheilkd* 93:914-929
111. Lutz F, Phillips RW, Roulet JF, Setcos JC (1984) In vivo and in vitro wear of potential posterior composites. *J Dent Res* 63:914-920
112. Mair LH (1991) Effect of surface conditioning on the abrasion rate of dental composites. *J Dent* 19:100-106
113. Mair LH (1992) Wear in dentistry--current terminology. *J Dent* 20:140-144
114. Mair LH, Stolarski TA, Vowles RW, Lloyd CH (1996) Wear: mechanisms, manifestations and measurement. Report of a workshop. *J Dent* 24:141-148
115. Mair LH, Vowles R (1989) The effect of thermal cycling on the fracture toughness of seven composite restorative materials. *Dent Mater* 5:23-26
116. Manhart J, Hickel R (1999) Esthetic compomer restorations in posterior teeth using a new all-in-one adhesive: case presentation. *J Esthet Dent* 11:250-258
117. Martin N, Jedynekiewicz N (1998) Measurement of water sorption in dental composites. *Biomaterials* 19:77-83
118. Mazer RB, Leinfelder KF, Russell CM (1992) Degradation of microfilled posterior composite. *Dent Mater* 8:185-189
119. McKinney JE, Wu W (1985) Chemical softening and wear of dental composites. *J Dent Res* 64:1326-1331
120. Mehl C, Scheibner S, Ludwig K, Kern M (2007) Wear of composite resin veneering materials and enamel in a chewing simulator. *Dent Mater* 23:1382-1389
121. Meurman JH, ten Cate JM (1996) Pathogenesis and modifying factors of dental erosion. *Eur J Oral Sci* 104:199-206
122. Milosevic A, Lennon MA, Fear SC (1997) Risk factors associated with tooth wear in teenagers: a case control study. *Community Dent Health* 14:143-147

123. Mitra SB, Wu D, Holmes BN (2003) An application of nanotechnology in advanced dental materials. *J Am Dent Assoc* 134:1382-1390
124. Mjör IA, Moorhead JE, Dahl JE (2000) Reasons for replacement of restorations in permanent teeth in general dental practice. *Int Dent J* 50:361-366
125. Mohamed-Tahir MA, Tan HY, Woo AA, Yap AU (2005) Effects of pH on the microhardness of resin-based restorative materials. *Oper Dent* 30:661-666
126. Mohamed-Tahir MA, Yap AU (2004) Effects of pH on the surface texture of glass ionomer based/containing restorative materials. *Oper Dent* 29:586-591
127. Montes GG, Draughn RA (1986) In vitro surface degradation of composites by water and thermal cycling. *Dent Mater* 2:193-197
128. Moon HJ, Lee YK, Lim BS, Kim CW (2004) Effects of various light curing methods on the leachability of uncured substances and hardness of a composite resin. *J Oral Rehabil* 31:258-264
129. Mortier E, Gerdolle DA, Dahoun A, Panighi MM (2005) Influence of initial water content on the subsequent water sorption and solubility behavior in restorative polymers. *Am J Dent* 18:177-181
130. Nagarajan VS, Hockey BJ, Jahanmir S, Thompson VP (2000) Wear mechanisms of a dental composite with high filler content. *J Mater Sci* 35:487-496
131. Nagarajan VS, Jahanmir S, Thompson VP (2004) In vitro contact wear of dental composites. *Dent Mater* 20:63-71
132. Nicholson JW, Millar BJ, Czarnecka B, Limanowska-Shaw H (1999) Storage of polyacid-modified resin composites ("compomers") in lactic acid solution. *Dent Mater* 15:413-416
133. Oppenheim FG, Hay DI, Franzblau C (1971) Proline-rich proteins from human parotid saliva. I. Isolation and partial characterization. *Biochemistry* 10:4233-4238
134. Overholser CD, Meiller TF, DePaola LG, Minah GE, Niehaus C (1990) Comparative effects of 2 chemotherapeutic mouthrinses on the development of supragingival dental plaque and gingivitis. *J Clin Periodontol* 17:575-579
135. Oysaed H, Ruyter IE (1986) Water sorption and filler characteristics of composites for use in posterior teeth. *J Dent Res* 65:1315-1318

136. Palmer DS, Barco MT, Billy EJ (1992) Temperature extremes produced orally by hot and cold liquids. *J Prosthet Dent* 67:325-327
137. Park MS, Eanes ED, Antonucci JM, Skrtic D (1998) Mechanical properties of bioactive amorphous calcium phosphate/methacrylate composites. *Dent Mater* 14:137-141
138. Perdigao J, Lopes M (1999) Dentin bonding--questions for the new millennium. *J Adhes Dent* 1:191-209
139. Perdigao J, Swift EJ, Jr., Heymann HO, Malek MA (1998) Effect of a re-wetting agent on the performance of acetone-based dentin adhesives. *Am J Dent* 11:207-213
140. Peutzfeldt A (1997) Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci* 105:97-116
141. Peutzfeldt A, Garcia-Godoy F, Asmussen E (1997) Surface hardness and wear of glass ionomers and compomers. *Am J Dent* 10:15-17
142. Pilo R, Cardash HS (1992) Post-irradiation polymerization of different anterior and posterior visible light-activated resin composites. *Dent Mater* 8:299-304
143. Plant CG, Jones DW, Darvell BW (1974) The heat evolved and temperatures attained during setting of restorative materials. *Br Dent J* 137:233-238
144. Puckett AD, Fitchie JG, Kirk PC, Gamblin J (2007) Direct composite restorative materials. *Dent Clin North Am* 51:659-675, vii
145. Quance SC, Shortall AC, Harrington E, Lumley PJ (2001) Effect of exposure intensity and post-cure temperature storage on hardness of contemporary photo-activated composites. *J Dent* 29:553-560
146. Reinhardt KJ, Vahl J (1979) [A comparison of light-hardened and UV-polymerizable sealants and composites]. *Dtsch Zahnärztl Z* 34:245-250
147. Reynolds EC, Cai F, Cochrane NJ, Shen P, Walker GD, Morgan MV, et al. (2008) Fluoride and casein phosphopeptide-amorphous calcium phosphate. *J Dent Res* 87:344-348
148. Roulet JF (1987) Degradation of dental polymers. Karger, Basel
149. Roulet JF, Blunck U (1998) Was ist wirklich neu an den neuen Materialien? *Neue Gruppe Nachrichten* 13:12-17
150. Roulet JF, Noack MJ (1991) Criteria for substituting amalgam with composite resins. *Int Dent J* 41:195-205

151. Roulet JF, Wälti C (1984) Influence of oral fluid on composite resin and glass-ionomer cement. *J Prosthet Dent* 52:182-189
152. Sakaguchi RL (2005) Review of the current status and challenges for dental posterior restorative composites: clinical, chemistry, and physical behavior considerations. Summary of discussion from the Portland Composites Symposium (POCOS) June 17-19, 2004, Oregon Health and Science University, Portland, Oregon. *Dent Mater* 21:3-6
153. Sakaguchi RL, Douglas WH, DeLong R, Pintado MR (1986) The wear of a posterior composite in an artificial mouth: a clinical correlation. *Dent Mater* 2:235-240
154. Sakar-Deliormanli A, Guden M (2006) Microhardness and fracture toughness of dental materials by indentation method. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 76:257-264
155. Sarrett DC (2005) Clinical challenges and the relevance of materials testing for posterior composite restorations. *Dent Mater* 21:9-20
156. Saunders SA (2009) Current practicality of nanotechnology in dentistry. Part I: Focus on nanocomposite restoratives and biomimetics. *Clinical, Cosmetic and Investigational Dentistry* 1:47-61
157. Say EC, Civelek A, Nobecourt A, Ersoy M, Guleryuz C (2003) Wear and microhardness of different resin composite materials. *Oper Dent* 28:628-634
158. Schlesinger DH, Hay DI (1977) Complete covalent structure of statherin, a tyrosine-rich acidic peptide which inhibits calcium phosphate precipitation from human parotid saliva. *J Biol Chem* 252:1689-1695
159. Schmage P, Nergiz I, Sito F, Platzer U, Rosentritt M (2009) Wear and hardness of different core build-up materials. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 91:71-79
160. Schmitt L, Lurtz C, Sternberg K (2009) Correlation of Ultrastructure with Mechanical Properties of Nano-Hybrid Dental Composites. *Advanced Engineering Materials*:137-143
161. Schneider LF, Moraes RR, Cavalcante LM, Sinhoreti MA, Correr-Sobrinho L, Consani S (2008) Cross-link density evaluation through softening tests: effect of ethanol concentration. *Dent Mater* 24:199-203
162. Schulz S (2003) In-vitro-Verschleißfestigkeit und mechanisch-physikalische Werkstoffgrößen zahnärztlicher Füllungsmaterialien. Dissertation Regensburg

163. Shabaniyan M, Richards LC (2002) In vitro wear rates of materials under different loads and varying pH. *J Prosthet Dent* 87:650-656
164. Shortall AC, Hu XQ, Marquis PM (2002) Potential countersample materials for in vitro simulation wear testing. *Dent Mater* 18:246-254
165. Sideridou ID, Karabela MM, Bikiaris DN (2007) Aging studies of light cured dimethacrylate-based dental resins and a resin composite in water or ethanol/water. *Dent Mater* 23:1142-1149
166. Skrtic D, Eanes ED, Antonucci JM (1995) Polymeric calcium phosphate composites with remineralization potential. *Industrial Biotechnological Polymers*, Lancaster:Technomics:393-408
167. Skrtic D, Antonucci JM, Eanes ED (2003) Amorphous Calcium-Based Bioactive Polymeric Composites for Mineralized Tissue Regeneration. *J Res Natl Stand Technol* 108:167-182
168. Skrtic D, Antonucci JM, Eanes ED (1996) Improved properties of amorphous calcium phosphate fillers in remineralizing resin composites. *Dent Mater* 12:295-301
169. Skrtic D, Antonucci JM, Eanes ED, Brunworth RT (2002) Silica- and zirconia-hybridized amorphous calcium phosphate: effect on transformation to hydroxyapatite. *J Biomed Mater Res* 59:597-604
170. Skrtic D, Antonucci JM, Eanes ED, Eichmiller FC, Schumacher GE (2000) Physicochemical evaluation of bioactive polymeric composites based on hybrid amorphous calcium phosphates. *J Biomed Mater Res* 53:381-391
171. Smith BG, Bartlett DW, Robb ND (1997) The prevalence, etiology and management of tooth wear in the United Kingdom. *J Prosthet Dent* 78:367-372
172. Söderholm KJ (1983) Leaking of fillers in dental composites. *J Dent Res* 62:126-130
173. Söderholm KJ, Richards ND (1998) Wear resistance of composites: a solved problem? *Gen Dent* 46:256-263; quiz 264-255
174. Söderholm KJ, Zigan M, Ragan M, Fischlschweiger W, Bergman M (1984) Hydrolytic degradation of dental composites. *J Dent Res* 63:1248-1254
175. Soltesz U (1998) Polymerisationsschrumpfung einiger neuer Kompositfüllungswerkstoffe. *Zahnärztliche Mitteilungen* 88:1404

176. Spahl W, Budzikiewicz H, Geurtsen W (1991) [Study on the residual monomer contents of different light curing hybrid composite resins]. *Dtsch Zahnärztl Z* 46:471-475
177. Stiesch-Scholz M, Hannig M (1999) In-vitro-Untersuchung zum Randschlußverhalten von Kompomerfüllungen nach Er:YAG Laserpräparation. *Dtsch Zahnärztl Z* 54
178. Suese K, Kawazoe T (2002) Wear resistance of hybrid composite resin for crown material by the two-body sliding test. *Dent Mater J* 21:225-237
179. Suzuki S, Leinfelder KF, Kawai K, Tsuchitani Y (1995) Effect of particle variation on wear rates of posterior composites. *Am J Dent* 8:173-178
180. Tanaka J, Inoue K, Masamura H, Matsumura K, Nakai H (1993) The application of fluorinated aromatic dimethacrylates to experimental light-cured radiopaque composite resin, containing barium-borosilicate glass filler--a progress in nonwaterdegradable properties. *Dent Mater J* 12:1-11
181. Tieke B. (1997) *Makromolekulare Chemie, Eine Einführung.* VCH Verlagsgesellschaft Weinheim
182. Torstenson B, Brannstrom M (1988) Contraction gap under composite resin restorations: effect of hygroscopic expansion and thermal stress. *Oper Dent* 13:24-31
183. Turssi CP, De Moraes Purquerio B, Serra MC (2003) Wear of dental resin composites: insights into underlying processes and assessment methods--a review. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 65:280-285
184. Uhl A, Michaelis C, Mills RW, Jandt KD (2004) The influence of storage and indenter load on the Knoop hardness of dental composites polymerized with LED and halogen technologies. *Dent Mater* 20:21-28
185. van Groeningen G, Jongebloed W, Arends J (1986) Composite degradation in vivo. *Dent Mater* 2:225-227
186. Van Meerbeek B, Inokoshi S, Braem M, Lambrechts P, Vanherle G (1992) Morphological aspects of the resin-dentin interdiffusion zone with different dentin adhesive systems. *J Dent Res* 71:1530-1540
187. Vankerckhoven H, Lambrechts P, van Beylen M, Vanherle G (1981) Characterization of composite resins by NMR and TEM. *J Dent Res* 60:1957-1965

188. Viohl J (1986) Die Chemie zahnärztlicher Füllungswerkstoffe. Carl Hanser Verlag München
189. Wang M, Joseph R, Bonfield W (1998) Hydroxyapatite-polyethylene composites for bone substitution: effects of ceramic particle size and morphology. *Biomaterials* 19:2357-2366
190. Wang YL, Lee BS, Chang KC, Chiu HC, Lin FH, Lin CP (2007) Characterization, fluoride release and recharge properties of polymerkaolinite nanocomposite resins. *Comp Sci Tech* 67:3409-3416
191. Wassell RW, McCabe JF, Walls AW (1994) A two-body frictional wear test. *J Dent Res* 73:1546-1553
192. Weitman RT, Eames WB (1975) Plaque accumulation on composite surfaces after various finishing procedures. *J Am Dent Assoc* 91:101-106
193. Wendt SL, McInnes PM, Dickinson GL (1992) The effect of thermocycling in microleakage analysis. *Dent Mater* 8:181-184
194. Willems G, Lambrechts P, Braem M, Celis JP, Vanherle G (1992) A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. *Dent Mater* 8:310-319
195. Willems G, Lambrechts P, Braem M, Vanherle G (1993a) Composite resins in the 21st century. *Quintessence Int* 24:641-658
196. Willems G, Lambrechts P, Braem M, Vanherle G (1993b) Three-year follow-up of five posterior composites: in vivo wear. *J Dent* 21:74-78
197. Willigeroth SF, Beneke K, Hannig M, Zimehl R (2002) Preparation strategies for phosphate-based mineral biomaterials. *Progr Colloid Polym Sci*:1-6
198. Wolter H, Storch W, Ott H (1994) Dental filling materials (posterior composites) based on inorganic/organic copolymers(Ormocers). 35th IUPAC Symp Makromoleküle Akron 1994
199. Wu W, Cobb EN (1981) A silver staining technique for investigating wear of restorative dental composites. *J Biomed Mater Res* 15:343-348
200. Wu W, McKinney JE (1982) Influence of chemicals on wear of dental composites. *J Dent Res* 61:1180-1183

201. Wu W, Toth EE, Moffa JF, Ellison JA (1984) Subsurface damage layer of in vivo worn dental composite restorations. *J Dent Res* 63:675-680
202. Xia Y, Zhang F, Xie H, Gu N (2008) Nanoparticle-reinforced resin-based dental composites. *J Dent* 36:450-455
203. Xu HH, Eichmiller FC, Smith DT, Schumacher GE, Giuseppetti AA, Antonucci JM (2002) Effect of thermal cycling on whisker-reinforced dental resin composites. *J Mater Sci Mater Med* 13:875-883
204. Xu HH, Moreau JL, Sun L, Chow LC (2008) Strength and fluoride release characteristics of a calcium fluoride based dental nanocomposite. *Biomaterials* 29:4261-4267
205. Xu HH, Sun L, Weir MD, Antonucci JM, Takagi S, Chow LC, et al. (2006) Nano DCPA-whisker composites with high strength and Ca and PO(4) release. *J Dent Res* 85:722-727
206. Xu HH, Sun L, Weir MD, Takagi S, Chow LC, Hockey B (2007a) Effects of incorporating nanosized calcium phosphate particles on properties of whisker-reinforced dental composites. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 81:116-125
207. Xu HH, Weir MD, Sun L (2009) Calcium and phosphate ion releasing composite: effect of pH on release and mechanical properties. *Dent Mater* 25:535-542
208. Xu HH, Weir MD, Sun L, Takagi S, Chow LC (2007b) Effects of calcium phosphate nanoparticles on Ca-PO₄ composite. *J Dent Res* 86:378-383
209. Yanikoglu N, Duymus ZY, Yilmaz B (2009) Effects of different solutions on the surface hardness of composite resin materials. *Dent Mater J* 28:344-351
210. Yap AU (2002) Occlusal contact area (OCA) wear of two new composite restoratives. *J Oral Rehabil* 29:194-200
211. Yap AU, Low JS, Ong LF (2000) Effect of food-simulating liquids on surface characteristics of composite and polyacid-modified composite restoratives. *Oper Dent* 25:170-176
212. Yap AU, Mah MK, Lye CP, Loh PL (2004) Influence of dietary simulating solvents on the hardness of provisional restorative materials. *Dent Mater* 20:370-376

213. Yap AU, Tan BW, Tay LC, Chang KM, Loy TK, Mok BY (2003) Effect of mouthrinses on microhardness and wear of composite and compomer restoratives. *Oper Dent* 28:740-746
214. Yap AU, Tan SH, Wee SS, Lee CW, Lim EL, Zeng KY (2001a) Chemical degradation of composite restoratives. *J Oral Rehabil* 28:1015-1021
215. Yap AU, Wee KE, Teoh SH, Chew CL (2001b) Influence of thermal cycling on OCA wear of composite restoratives. *Oper Dent* 26:349-356
216. Yesil ZD, Alapati S, Johnston W, Seghi RR (2008) Evaluation of the wear resistance of new nanocomposite resin restorative materials. *J Prosthet Dent* 99:435-443
217. Zero DT (1996) Etiology of dental erosion--extrinsic factors. *Eur J Oral Sci* 104:162-177
218. Zimehl R, S.F. W, Hannig M, Frahm H (2004) Nano-sized fluorapatite particles by controlled precipitation from heterogeneous systems. *Progr Colloid Polym Sci* 129:110-118

7 Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Professor Dr. M. Hannig für die freundliche Überlassung des Themas, sowie die großzügige Unterstützung und Beratung während der Anfertigung dieser Arbeit.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Professor Dr. M. Balkenhol für die schnellen Korrekturen die wertvollen, konstruktiven Verbesserungsvorschläge, sowie die Hilfestellung bei der statistischen Auswertung der Ergebnisse.

Ganz besonders danke ich Herrn Oberarzt Dr. F. Al Marrawi, der durch sein umfangreiches Engagement eine wertvolle Hilfestellung während der Durchführung des praktischen Teils der Arbeit geleistet hat. Aber auch bei der Verfassung des theoretischen Teils stand er stets unterstützend und beratend zur Seite.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei Oberärztin Frau Dr. Huber für die Betreuung während der ersten Versuchsphase.

Weiterhin danke ich Frau G. Kiefer für die tatkräftige Unterstützung bei der Anfertigung der TEM Aufnahmen.

Abschließend gilt mein besonderer Dank selbstverständlich meiner Familie und Herrn Stefan Wagner, die durch die entgegengebrachte Geduld und geleistete Motivation maßgeblich zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

8 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Hoffmann
Vorname: Tina
Anschrift: Breslauer Straße 18
66121 Saarbrücken
Geburtsdatum: 24.05.1979
Geburtsort: Saarbrücken
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch
Konfession: evangelisch

Ausbildung

1985-1989: Grundschule Fechingen
1989-1998: Otto-Hahn-Gymnasium Saarbrücken
Allgemeine Hochschulreife (Note: 1,8)
1998-2005: Studium der Zahnmedizin an der Universität des Saarlandes
Medizinische Fakultät Homburg

Berufliche Tätigkeit

Ab 2005 Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Abteilung für Zahnerhaltung und Parodontologie der Universität des Saarlandes, Homburg/Saar

9 Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

ACP	Amorphes Calciumphosphat
BHT	Buthylhydroxytoluol
Bis EMA	Biphenol-A-ethoxyliertes Dimethacrylat
Bis GMA	Bisphenol-A-diglycidyl-methacrylat
CC	Campherchinon
DCPA	Dicalciumphosphat anhydriert
DCPD	Dicalciumphosphatdihydrat
FAP	Fluorapatit
γ -MPTMS	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
GF	Glasfüllstoff
HAP	Hydroxylapatit
HEMA	Hydroxy-Ethyl-Methacrylat
MCP	Monocalciumphosphat
MF	Mikrofüllstoff
NFAP	Nanofluorapatit
OCP	Octacalciumphosphat
PMMA	Polymethylmethacrylat
REM	Rasterelektronenmikroskop
TCB	Tetracarboxylsäurehydroxyethyl-methacrylatester
TCP	Tetracalciumphosphat
TEGDMA	Triethylenglykol-dimethacrylat
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TWB	Thermische Wechselbelastung
UDMA	Urethandimethacrylat