

Aus der Klinik für Zahnerhaltung, Parodontologie und Präventive Zahnheilkunde,

Universitätsklinikum des Saarlandes, Homburg/Saar

Direktor: Prof. Dr. M. Hannig

**Reparatur von experimentellen
Kompositwerkstoffen:
Einfluss von Füllstoffgehalt und Konditionierung
der Bindungsfläche**

Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Zahnheilkunde

der Medizinischen Fakultät

der UNIVERSITÄT DES SAARLANDES

2016

vorgelegt von:

Nora Inge Müller

geb. am: 29.09.1988 in Saarbrücken

Tag der Promotion:

Dekan: Prof. Dr. M. D. Menger

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Markus Balkenhol

2. Berichterstatter:

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	I
1 ZUSAMMENFASSUNG	1
1.1 Deutsche Zusammenfassung	1
1.2 Abstract.....	2
2 EINLEITUNG	3
2.1 Literaturübersicht.....	5
2.1.1 Kompositwerkstoffe in der Übersicht.....	5
2.1.2 Zusammensetzung von Kompositen	6
2.1.3 Schmelz-/ Dentin Adhäsive in der Übersicht.....	9
2.1.4 Reparatur von Kompositen	9
2.2 Ziel der Arbeit / Fragestellung.....	14
3 MATERIAL UND METHODE	15
3.1 Rahmenbedingungen	15
3.2 Material.....	15
3.2.1 Komposit.....	15
3.2.2 Materialien zur Behandlung der Reparaturoberfläche.....	16
3.3 Methode	17
3.3.1 Prüfkörperherstellung	18
3.3.2 Scherbindungsfestigkeitsprüfung.....	24
3.3.3 Rasterelektronenmikroskopische (REM)-Analyse: Charakterisierung der Bindungsfläche (Querschnitt, Aufsicht)	25

3.3.4	Planisometrische Bestimmung des Füllstoffanteils in Relation zur Gesamtoberfläche (REM-EDX).....	27
3.3.5	Statistische Analyse	28
4	ERGEBNISSE	29
4.1	Ergebnisse der Scherbindungsfestigkeitsprüfung und REM-Auswertung	30
4.1.1	Ergebnisse bei 50 Gew.-% Füllstoff nach 24 Stunden Lagerung	30
4.1.2	Ergebnisse bei 50 Gew.-% Füllstoff nach TWB.....	34
4.1.3	Ergebnisse bei 70 Gew.-% Füllstoff nach 24 Stunden Lagerung	38
4.1.4	Ergebnisse bei 70 Gew.-% Füllstoff nach TWB.....	42
4.2	Auswertung verschiedener Einflussgrößen	45
4.2.1	50 und 70 Gew.-% im Vergleich: Oberflächenbehandlung 320 Grit nach TWB.....	45
4.2.2	24 Stunden Lagerung zu TWB im Vergleich	47
4.3	Materialspezifische Daten der experimentellen Komposite	48
4.3.1	Eigenfestigkeitsprüfungen	48
4.3.2	REM- EDX Analyse der experimentellen Komposite.....	49
5	DISKUSSION	51
5.1	Bewertung des verwendeten Materials und des experimentellen Vorgehens	51
5.1.1	Experimentelle Komposite.....	51
5.2	Bewertung der Messmethodik	52
5.2.1	Scherbindungsfestigkeitsprüfung und Prüfkörper	52
5.2.2	REM-Analyse	53
5.2.3	Lagerung/Alterung	53
5.3	Bewertung der Ergebnisse	54

5.3.1	Einfluss des Füllstoffkörperanteils der experimentellen Komposite	54
5.3.2	Einfluss der Lagerung	55
5.3.3	Einfluss der Vorbehandlung der Reparaturoberfläche.....	56
5.4	Schlussfolgerungen.....	61
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	62
7	PUBLIKATION/ DANKSAGUNG	71
7.1	Publikation.....	71
7.2	Danksagung	71

1 Zusammenfassung

1.1 Deutsche Zusammenfassung

Ziel der Untersuchung: Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss der Oberflächenkonditionierung sowie des Füllstoffgehaltes zweier experimenteller Kompositwerkstoffe auf den Haftverbund vor (nach 24 h Lagerung) und nach künstlicher Alterung zu prüfen.

Material und Methode: 480 Kompositprüfkörper (d: 7 mm, h: 4 mm) mit einem Füllstoffkörperanteil von 50 bzw. 70 Gew.-% wurden einer Thermowechselbelastung (TWB: 5.000 Zyklen, 5°C/ 55°C, Haltezeit 30 s) unterzogen und mit Schleifpapier angeraut (320 Grit) oder poliert (4.000 Grit).

Anschließend erfolgte bei allen Proben die Reparatur mit dem gleichen Feinstpartikelhybridkomposit. Für den Verbund wurden fünf unterschiedliche Liquids zur Vorbehandlung verwendet (n = 10; Exp. Bonding mit Aceton, Silan, Silan+ Exp. Bond; Signum Ceramic Bond*; Signum Zirkonia Bond*). Als Referenzgruppen wurden unbehandelte Proben verwendet.

Die Scherbindungsfestigkeitsprüfung (SBF) erfolgte nach 24 h Wasserlagerung oder TWB. Die statistische Analyse erfolgte auf 5% Niveau (Kolmogorov- Smirnov- T., Shapiro-Wilk-T., ANOVA, Kruskal-Wallis-T., T-Test/U-Test).

Ergebnisse: Die SBF-Mittelwerte schwanken nach TWB zwischen 10,2 MPa und 27,6 MPa. Die durchschnittlich höchsten Werte werden nach Anraugung und Konditionierung mit Signum Zirkonia Bond beobachtet (> 27,5 MPa), die niedrigsten Haftwerte nach Politur und Applikation von Signum Ceramic Bond (10,2 MPa) sowie dem Exp. Bonding (14,8 MPa) bei 70% Füllstoffanteil des experimentellen Komposits.

Konklusion: Unter den gewählten experimentellen Bedingungen kann man aus den Resultaten der vorliegenden Studie schlussfolgern, dass das Anrauen von Reparaturstellen grundsätzlich sinnvoll erscheint. Der Füllstoffanteil im Komposit scheint dabei keinen Einfluss zu haben. Die thermische Belastung reduziert bei einigen Bondings die Scherbindungsfestigkeit, bei den zusätzlich polierten Proben in allen Fällen. Demgegenüber bestehen zwischen verschiedenen Liquids für die Konditionierung große qualitative Unterschiede.

*Hersteller Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland

1.2 Abstract

Objectives: Various parameters influence the strength of composite repaired restorations. Aim of this study was to investigate the influence of surface roughness, surface condition and the influence of high and low filled experimental composite resins on the shear bond strength before (24 h) and after artificial aging.

Methods: 480 composite testing objects (d: 7 mm, h: 4mm) with a filling rate of 50 and 70 wt.-% were exposed to a thermocycling procedure (TWB: 5.000 cycles, 5°C/55°C, holding time: 30s) before treated with carbide sandpaper to roughen (320 Grit) or polish (4.000 Grit) the surface.

Subsequently the samples got repaired with the same hybrid particle composite (Charisma*) after using five different bonding materials (n=10, Exp. Bond Aceton, Silane, Silane+ Exp. Bond, Signum ceramic bond*, Sig. zirconia bond*). Untreated samples were produced to create a control group.

Testing objects were exposed to water storage for 24h (37°C) or thermocycling after repair to compare the effect of aging.

The statistical analysis was made on a 5% level (Kolmogorov- Smirnov- T., Shapiro- Wilk- T., ANOVA, Kruskal- Wallis T, T-Test/U-Test).

Results: The means of shear bond strength tests varied between 10,2 MPa and 27,6 MPa. The highest average values can be seen after roughening and conditioning with Signum zirconia bond (27, 5 MPa), the lowest after polishing and application of Signum ceramic bond (10,2 MPa) and Exp. Bond (14,8 MPa) with 70 wt.-% inorganic filler particles.

Conclusion: Based on selected experimental conditions it can be concluded that roughening the surface before repair seem to be useful. The filling content and in coherence the viscosity of the composite material seem to have no influence. Thermal stress reduces the bond strength values for several bondings, combined with polishing at any rate. Considering different bonding liquids, high quality differences can be determined.

*All materials provided by Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, Germany

2 Einleitung

„Reparaturen stellen eine sinnvolle und minimalinvasive Ergänzung des zahnärztlichen Behandlungsspektrums dar.“ (Lührs, 2015). Die Aussage Lührs weist im Jahr 2015 auf den Aufwärtstrend der Reparatur dentaler Restaurationen hin. Die noch in den vergangenen Jahren verpöht und von einigen Autoren bemängelte klinische Vorgehensweise (Tyas et al., 2000) wird durch aktuelle klinische Studien zur Reparatur verschiedenster gängiger Dentalmaterialien komplett überdacht (Lührs, 2015).

In den letzten Jahren befindet sich die restaurative Zahnmedizin im Wandel. Da in den vergangenen Jahrzehnten die Kariesinzidenz wesentlich höher war als heute, konzentrierte sich die Therapie auf die Behandlung großer kariöser Defekte (Micheelis and Schiffner, 2006a). Auch die Materialien und ihre technischen Eigenschaften spielen eine entscheidende Rolle: Definierte Präparationsstandards und Mindestschichtstärken müssen beispielsweise für die Metallverarbeitung gewährleistet sein (Lehmann et al., 2012a). Auch bei direkten Füllmaterialien wie Amalgam ist eine retentive Kavitätenpräparation nötig (Lehmann et al., 2012b).

Die Präparationsrichtlinien von *Black* aus dem Jahre 1891 mit dem Grundsatz „Extension for prevention“ sind heute so nicht mehr haltbar (Osborne and Summitt, 1998). Aktuell steht immer mehr die Prophylaxe im Vordergrund. Die Kariesinzidenz geht bei Erwachsenen, vor allem aber in den jüngeren Generationen, deutlich zurück. Die dritte und vierte deutsche Mundgesundheitsstudie zeigte bei Kindern von 12 Jahren 1999 noch weniger als zwei gefüllte, kariöse oder extrahierte bleibende Zähne, 2004 waren es schon weniger als einer (Micheelis and Schiffner, 2006b). Bei Erwachsenen ist die Kariesprävalenz statistisch über Jahre fast gleich geblieben, was allerdings auch damit zusammenhängt, dass die Anzahl der fehlenden Zähne kontinuierlich zurückging. Auch hier ist in den letzten Jahren erstmals ein Rückgang der Kariesprävalenz zu verzeichnen. Der Zahnerhalt steht heute klar im Vordergrund; der Sanierungsgrad beträgt 95,6% (Micheelis and Schiffner, 2006a).

Mit direkten Füllungswerkstoffen - wie Komposite - sind optimale Werkstoffe zur defektorientierten, substanzschonenden Behandlung in den Vordergrund gerückt. Auch die Ästhetik wird für den Patienten immer wichtiger (Pallesen and Qvist, 2003). Studien zufolge weisen Kompositfüllungen, die unter absoluter Trockenheit gelegt wurden, eine ebenso lange Haltbarkeit wie Amalgam auf; die Überlebensrate betrug 90% nach 10 Jahren. Weltweit werden heute in circa 55% der Fälle Komposite und Kompomere und 45% Amalgam verarbeitet (Heintze and Rousson, 2012). Auch in größeren Kavitäten kann Amalgam erfolgreich durch moderne Komposite ersetzt werden (Lazaridou et al., 2014).

Dieser Werkstoff bringt aber auch Probleme mit sich. Trotz stetiger Materialweiterentwicklung ist die Degradation bei einigen Kompositen noch deutlich höher als bei Materialien wie Keramik oder Metall; somit ist der Verschleiß höher (Lazaridou et al., 2014). Es besteht nach wie vor eine Polymerisationsschrumpfung des Kunststoffes und eine im Vergleich zu Amalgam höhere Sekundärkariesbildung (Heintze and Rousson, 2012).

Die Insertion von Kompositen mit der Adhäsivtechnik ist höchst techniksensibel und zeitaufwendig; folglich entsteht eine höhere Fehlerquote in der täglichen Praxis (Bernardo et al., 2007; Jandt and Sigusch, 2009; Lempel et al., 2014). Diese technischen Defizite führen trotz aller Materialvorteile in vielen Fällen nach einigen Jahren zumindest zu einem gewissen Reparaturbedarf.

Die Reparatur von dentalen Polymeren ist daher von hoher klinischer Relevanz. Hierbei spielt die direkte Reparatur von Kompositen sowohl kurz nach der Insertion als auch nach einer längeren Gebrauchsphase eine Rolle:

Für die direkte Reparatur einer Kompositfüllung gibt es mannigfaltige Gründe. Eine Reparatur kann nötig sein bei einer Beschädigung der Restauration, bei der Herstellung oder aus technischen Gründen wie Blasenbildung oder bei Materialdefiziten. Eine direkte Ergänzung der Restauration wird notwendig bei fehlendem Approximalkontakt oder fehlenden Okklusionspunkten, Form- oder Farbkorrekturen, beispielsweise zur Optimierung des ästhetischen Erscheinungsbildes oder der physiologischen Zahnform. Spezielle Probleme nach einer längeren Gebrauchsphase sind Beschädigung der Restauration nach Überbelastung, Verfärbungen, Korrektur der Okklusion - beispielsweise nach physiologischer oder übermäßiger Abrasion - lokalisierte Sekundärkaries im Randbereich sowie kleine Defekte, die keine Neuanfertigung rechtfertigen. Bezüglich einer maximalen Substanzschonung könnte man im Rahmen einer Reparatur das Komposit an pulpanahen, kariesfreien Bereichen belassen.

Vor allem in diesem Fall, bei direkten zahnfarbenen Restaurationen, ist eine Reparatur ohne vollständige Entfernung der alten Restauration sinnvoll. Das zahnfarbene Füllungsmaterial ist mitunter schlecht von der Schmelz- oder Dentinfarbe zu unterscheiden; es kommt zu einer Ausdehnung der Ursprungskavität (Krejci et al., 1995). Somit kann bei einer Reparatur substanzschonend gearbeitet werden.

Zu berücksichtigen ist, dass hier eine ausreichend feste Anbindung an gealtertes Material stattfinden muss.

Bei kleineren Materialdefiziten muss der Zahnarzt sowohl aus wirtschaftlichen Gründen (Zeit, Materialverbrauch) als auch aus Patientensicht (Zeit, Geld, Schonung der Zahnhartsubstanz) mithilfe einer Aufwand-Nutzen-Analyse entscheiden, ob eine Neuanfertigung sinnvoll oder eine Reparatur klinisch ausreichend ist. Zahlreiche Studien beschäftigten sich schon mit der Reparatur von Kompositen, wobei jedoch über den Bindungsmechanismus und den Einfluss der Füllkörper immer noch wenig bekannt ist.

2.1 Literaturübersicht

2.1.1 Kompositwerkstoffe in der Übersicht

Unter einem Komposit versteht man per Definition einen zusammengesetzten Werkstoff.

Anusavice beschreibt Komposite als Verbundwerkstoffe, die aus zwei oder mehr unterschiedlichen Komponenten zusammengesetzt sind (Anusavice, 2003a).

Auf der Suche nach zahnfarbenen, abrasionsstabilen, direkten und dauerhaft haltbaren Füllungswerkstoffen entwickelte Bowen in den 1960er Jahren das erste Komposit mit einer organischen Matrix aus Epoxidharz und Methylmethacrylsäure (Bis-GMA) und anorganischen Füllerpartikeln aus Quarzmehl (Bowen, 1962). Eine Silanschicht diente als chemische Verbindung der beiden Phasen (Hellwig et al., 2013). Im Laufe der Jahrzehnte erfolgte eine stetige Weiterentwicklung von Komposit bezüglich seiner Bestandteile und deren Kombination. Heute findet man Komposite in fast allen Bereichen der Zahnmedizin: Beispielsweise als direktes Füllungsmaterial in der Zahnerhaltung, Stumpfaufbaumaterial in der Prothetik oder zur Befestigung von Brackets in der Kieferorthopädie sowie zur Schienenbefestigung in der Mund- Kiefer- Gesichtschirurgie.

Die Anforderungen an restaurative Kompositmaterialien sind vielfältig. Hierzu zählen mechanische Eigenschaften wie Abrasionsstabilität, eine geringe Polymerisationsschrumpfung, eine hohe mechanische Festigkeit und Dimensionsstabilität. Zudem müssen Biokompatibilität, Mundbeständigkeit sowie Eigenschaften wie einfache Verarbeitung und optische Ansprüche berücksichtigt werden. Auch die Reparaturfähigkeit zählt zu den gewünschten Eigenschaften.

Die klassische Einteilung der Komposite erfolgt nach *Lutz et al.* gemäß einer Aufteilung nach Größe der unterschiedlichen Füllstoffkörperanteile. Im Groben werden Makrofüller, Mikrofüller und Hybridkomposite unterschieden (Lutz et al., 1983). Diese werden im nachfolgenden

den Kapitel weiter erläutert. Weitere Einteilungsmöglichkeiten beziehen sich auf die Art der Polymerisationsreaktion, die Aushärtungsreaktion oder die Viskosität.

2.1.2 Zusammensetzung von Kompositen

Kompositwerkstoffe sind aus drei Hauptkomponenten zusammengesetzt: organische Matrix, Füllstoffe und Verbundphase (Silan).

Organische Matrix

Die organische Matrix besteht im nicht ausgehärteten Zustand aus Monomeren, Initiatoren, Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten und anderen Additiven (Hellwig et al., 2013).

Neben der klassischen methacrylat-basierten Matrix gibt es inzwischen weitere Komposite mit modifizierten Eigenschaften, die eine organische Matrix auf Basis von säuremodifizierten Methacrylaten (Kompomere), ormocer-basiert (Ormocere) oder siloran-basiert (Silorane) aufweisen. Zusätzlich gibt es Polymergläser mit einer Matrix aus tetra- bis hexafunktionellen Molekülen. Das Hauptaugenmerk richtet sich auf die klassische bifunktionelle methacrylat-basierte Matrix, da diese Komposite in den Versuchen verwendet wurden.

Methacrylat-basierte Matrix

Bei den verwendeten Monomeren handelt es sich fast ausschließlich um multifunktionelle Methacrylate. Diese besitzen zwei endständige reaktionsfähige Methacrylsäureester-Reste und ein organisches Zwischenglied, welches für die mechanischen Eigenschaften zuständig ist (Hellwig et al., 2013).

Ein klassisches Monomer, auf dessen Basis die Komposite auch heute noch zu großen Teilen beruhen, ist das Bisphenol-A-Diglycidyl-Methacrylat (Bis-GMA), auch Bowen-Kunststoff genannt bzw. dessen Derivate (Abb. 1).

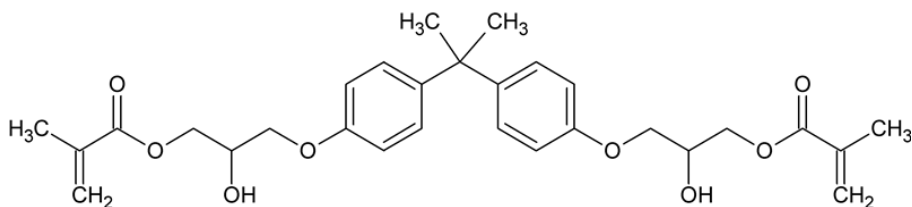


Abbildung 1: Bis-GMA

Quelle: ESSTECH, Inc. 48 Powhattan Ave. Essington, PA, 19029, US

Das Dimethylacrylat Bis-GMA ist sehr hoch viskös. Zur Senkung der Viskosität ist ein Monomer mit weniger molekularem Gewicht nötig (Bowen, 1963). Die häufig genutzten Verdüner sind Triethylenglycol-dimethacrylat (TEGDMA) und Ethylenglycol-dimethacrylat (EGDMA) (Asmussen, 1975; Ruyter and Svendsen, 1978). Das langkettige, flexible TEGDMA/EGDMA fügt sich in das starre Netzwerk des Bis-GMA ein (Asmussen, 1982); somit steigt die Bruchfestigkeit an (Asmussen and Peutzfeldt, 1998).

Initiatoren sind weitere Bestandteile der organischen Matrix. Sie zerfallen durch Aktivierung in diesem Fall physikalisch durch Licht, in Radikale. Diese Photoinitiatoren reagieren mit den Doppelbindungen der Monomere und verknüpfen diese zu Polymeren. An der Oberfläche befindet sich eine Sauerstoffinhibitionsschicht, die für die Inkrementtechnik zur Kompositverarbeitung in der Füllungstherapie bedeutend ist (Hellwig et al., 2013).

Füllstoffe

Die organische Matrix alleine ist niedrig viskös und wird so als Bondinglösung und für Fissurenversiegelungen verwendet. Um größere Kavitäten zu füllen, müssen die mechanischen Eigenschaften verbessert werden; es sollte also eine höhere Abrasionsbeständigkeit, eine bessere Verarbeitung und eine niedrigere Polymerisationsschrumpfung gegeben sein. Somit werden dem Komposit als anorganische, feste Phase SiO_2 , Gläser, Quarz und Splitter beigefügt. Wie oben beschrieben, lassen sich die Komposite klassisch in drei Gruppen einteilen: Makrofüllerkomposite, Mikrofüllerkomposite und Hybridkomposite.

Die konventionellen Makrofüllerkomposite beinhalten als Füllstoffe Quarz, Glas oder Keramik, wobei die Partikel eine Größe zwischen 0,1 bis 100 μm aufweisen. Die durchschnittliche Größe liegt bei 5-10 μm , der Füllstoffgehalt liegt bei ca. 75 Gew.-%. Die Wasseraufnahme liegt bei 0,5%. Makrofüller weisen ein schlechtes Verschleißverhalten auf; der Härteunterschied zwischen den beiden Phasen lässt die groben Füllerpartikel leicht herausbrechen. Zudem führt eine schlechte Polierbarkeit zu einer erhöhten Plaqueanlagerung in der Mundhöhle (Hellwig et al., 2013).

Mikrofüllerkomposite enthalten Füllkörper mit einer Partikelgröße $\leq 1 \mu\text{m}$. Gängige Mikrofüller enthalten hochdisperse Kieselsäuren (SiO_2) mit einer mittleren Teilchengröße von 0,05 μm . In homogenen mikrogefüllten Kompositen beträgt der Füllstoffanteil 50 Gew.-%; durch eine hohe spezifische Oberfläche erhöhen sie schnell die Viskosität. So wurden inhomogene Mikrofüller entwickelt. Durch verschiedene Wege, wie der Herstellung von Vorpolymerisaten oder Sinterung, kann so ein Füllstoffkörperanteil von bis zu 80 Gew.-% erreicht

werden. Der Vorteil der Mikrofüller ist eine deutlich bessere Polierbarkeit, nachteilig sind die hohe Wasseraufnahme, fehlende Röntgenopazität und physikalisch schlechtere Eigenschaften wie geringe Biegefestigkeit, geringes E-Modul und Vickershärte (Hellwig et al., 2013).

Die Vor- und Nachteile der beiden Kompositsysteme führten so zu einer Kombination: den Hybridkompositen. Etwa 85-90 Gew.-% der Füllkörper sind Makrofüller, dazu passend 10-15 Gew.-% Mikrofüller. Der Gesamtfüllstoffkörperanteil beträgt bis zu 85 Gew.-%. Mit absteigender Füllstoffkörpergröße lassen sich die Hybridkomposite in konventionelle Hybridkomposite (Makrof. 1-10 μm , Mikrof. 0,01-0,04 μm), Mikrokomposite (Makrof. 1-2 μm , Mikrof. 0,01-0,04 μm) und Nanokomposite (Makrof. 1-2 μm , Mikrof. 2-20 nm) unterscheiden (Hellwig et al., 2013).

Silan

Um die Füllstoffkörper mit der organischen Matrix zu verbinden, ist eine Verbundphase nötig. Hier wird häufig Silan 3- Methacryloxypropyltrimethoxysilan verwendet (Abb.2).

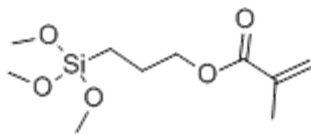


Abbildung 2: 3- Methacryloxypropyltrimethoxysilan

Quelle: Urheberrecht 2009 © ChemicalBook

Bei der Reaktion kommt es zu einer Hydrophobierung des Füllstoffes und anschließend zu einer Polymerisation der Monomere mit dem Methacrylsäurerest des Silans (Hellwig et al., 2013).

Chemisch ist das verwendete organofunktionelle Silan ein methacrylfunktionelles Alkoxy-silan. Das Molekül besitzt eine reaktive, organofunktionelle Gruppe, welche sich mit dem organischen Polymer verbinden kann. Zu den wichtigsten Anbindungsmechanismen zählen das Endcapping, die radikalische Pfropfung und die Copolymerisation. Mit einer hydrolysierbaren Alkoxygruppe bindet das organofunktionelle Silan an das anorganische Substrat. Die Alkoxygruppen des Silans werden durch Feuchtigkeit zu reaktiven Silanolen hydrolysiert. Auf nahezu allen metallischen und mineralischen Oberflächen sind Hydroxylgruppen vorhanden, die dann meist durch eine kovalente Bindung an das Silan binden (Wacker Chemie, 2012).

2.1.3 Schmelz-/ Dentin Adhäsive in der Übersicht

Um Komposite überhaupt erst an der Zahnschmelz zu befestigen, sind Verbundmaterialien notwendig. Buonocore entwickelte in den 1950er Jahren die Schmelz-Ätz-Technik und versuchte mit niedrig viskösem Fissurenversiegeler als „Kleber“ einen dichten Kavitätenrand zu erzielen (Buonocore, 1955). Mit dieser Technik als Grundlage wurde im Laufe der Jahre auch das Kleben an Dentin mithilfe eines zusätzlichen Primers ermöglicht. Heute werden verschiedene Systeme unterschieden, wobei es Adhäsivsysteme mit selektiver Schmelzätzung, Total-Etch-Techniken und Adhäsivsysteme ohne separate Ätzung gibt (Hellwig et al., 2013).

Da in dieser Arbeit Komposite miteinander verbunden wurden, ist statt einer Untersuchung des Verbundes von Komposit mit Zahnhartsubstanz eine chemische Sicht auf das Bonding nötig.

Ein Adhäsiv besteht üblicherweise aus ungefüllten, niedrigviskosen Dimethacrylaten die schon bei der organischen Kompositmatrix genauer beschrieben wurden. Inhaltsbestandteile wie Triethylenglycol-dimethacrylat (TEGDMA) oder Urethan-dimethacrylat (UDMA) können ebenfalls enthalten sein. Als Lösungsmittel werden Wasser, Alkohol oder Azeton verwendet (Hellwig et al., 2013).

2.1.4 Reparatur von Kompositen

Einfluss der Materialzusammensetzung auf die Reparatur

Schon früh sind in der Literatur Angaben zu Füllstoffkörpern in verschiedenen Tests zu finden. In Zugfestigkeitsversuchen von 1983 beschrieben *Chan und Boyer* die Reparatur verschiedener Komposite unterschiedlicher Füllstoffkörperanteile und Aushärtungsmechanismen untereinander und mit demselben Komposit. Sie stellten fest, dass mikrogefüllte Komposite gute Adhäsion an Komposite mit gleicher Matrixbasis zeigen sowie mit sich selbst gut reparierbar sind (Chan and Boyer, 1983).

In Zugfestigkeitsversuchen ein Jahr später, auch mit verschiedenen Kompositen unterschiedlicher Füllstoffe, lichte härtend und selbsthärtend, stellten sich jedoch die hochgefüllten Komposite als die mit der höchsten Reparaturfestigkeit heraus. Dies wurde durch ein hohes Elastizitätsmodul begründet, die Kräfte verteilen sich besser auf die untersuchte Grenzfläche. Auch bei dem Verbund von Komposit und Schmelz scheint das erhöhte E-Modul Einfluss auf den Haftverbund zu haben (Boyer et al., 1984). In Biegefestigkeitsversuchen mit neun verschiedenen lichte härtenden Kunststoffen unterschiedlicher Füllstoffkörperanteile stellte sich heraus, dass bei den Makrofüll- und Hybridkompositen die absoluten Verbundfestigkeitswerte die der

Mikrofüller statistisch signifikant überstiegen. Bei einigen Mikrofüllern (Durafill, damals Kulzer, Wehrheim, Deutschland) ließ sich mit Konditionierung der Reparaturoberfläche auch eine 70-80 prozentige Verbundfestigkeit der Kontrollwerte erzielen (Frenzel C, 1994). In Scherbindungsversuchen wurden ebenfalls die höchsten Verbundwerte bei hochgefüllten Materialien ermittelt, jedoch wurde auch hier erwähnt, dass im Vergleich zu der Kontrollgruppe bei den mikrogefüllten Kompositen hohe Werte erreicht wurden (Eliades and Caputo, 1989).

Die sehr unterschiedlichen Ergebnisse früherer Untersuchungen bezüglich des Füllstoffkörperanteils lassen darauf schließen, dass der Füllstoffkörperanteil alleine nicht ausschlaggebend ist um eine Aussage über die Verbundfestigkeit zu treffen - wobei auch immer deutlich zwischen absoluten Festigkeitswerten und den Werten bezogen auf die Kontrollgruppe unterschieden werden muss. Vielmehr ist der Füllstoffkörperanteil in Kombination mit der Konditionierung interessant, gerade im Zusammenhang mit Bondinghaftvermittlern und Silanen.

Behandlung der Reparaturoberfläche

Die Reparatur von Kompositen, also eine Komposit-Kompositverbindung, unterscheidet sich wesentlich von der Verbindung Komposit zu Zahnhartsubstanz. Durch die Säure-Ätz-Technik entstehen mikroretentive Muster an Schmelz und Dentin, die mechanischen Halt bieten. Zusätzlich wird die Zahnoberfläche durch die Konditionierung hydrophobisiert und es kommt zu einer chemischen und mechanischen Verbindung (O'Brien, 2002). Bei einer Komposit-Kompositverbindung ist der Haftverbund von der Inhibitionsschicht des unpolymerisierten Kunststoffes abhängig (Tezvergil et al., 2003) – zumindest an frisch hergestellten Proben. Gealterte Komposite besitzen diese unpolymerisierte Schicht demgegenüber nicht; somit muss eine andere Haftungstechnik gefunden werden. Diese kann mechanischer oder chemischer Art sein.

- Mechanische Oberflächenbehandlung (Anrauhung/ Politur)

Studien zeigen, dass ein eingefräster Unterschnitt im Komposit nicht generell zu einer Erhöhung der Reparaturfestigkeit beiträgt (Shen et al., 2004). Zu einer wesentlichen Verbesserung der Haftung einer reparierten Kompositoberfläche trägt eine Anrauhung der Oberfläche bei. *Kallio et al.* beschrieben die Rauheit der Kompositoberfläche als essentiell für die mikromechanische Retention. Ihre Studien zeigten die größte Haftung bei einer Anrauhung der Oberfläche von 320 Grit mit Scherbindungsfestigkeitswerten von 27,8 MPa (Kallio et al., 2013). Schon in frühen Studien zeigte sich eine höhere Verbundfestigkeit bei angerauten Oberflächen gegenüber polierten. Hierbei spielt die Art der Anrauhung kaum eine Rolle; die Werte

nach Behandlung durch einen Diamanten waren nicht signifikant höher als die Oberflächenbearbeitung mit Schmirgelpapier (Crumpler et al., 1989).

In anderen Versuchen zeigte sich nach der Oberflächenbehandlung mit Diamanten eine Schmierschicht. Jedoch waren die Scherbindungswerte auch hier die höchsten, gefolgt vom Abstrahlen mit Aluminiumoxidkristallen (Bonstein et al., 2005). Auch weitere Untersuchungen zeigten einen erhöhten Verbund nach Abstrahlen mit Aluminiumoxid (Papacchini et al., 2008; Trajtenberg and Powers, 2004). Zudem wird durch die Erhöhung der Oberflächenenergie eine bessere Grundlage für eine chemische Verbindung mit einem Bonding ermöglicht (Bouschlicher et al., 1997).

Bei der Charakterisierung der Oberflächenrauigkeit von gealterten Kompositwerkstoffen zeigte sich nach der Behandlung mit Sandstrahlgeräten ein größeres Oberflächenrelief (Fawzy et al., 2008). Aktuelle Studien zeigen die höchsten Verbundwerte nach Abstrahlen mit Aluminiumoxid; die Werte standen in keinem signifikanten Verhältnis zur Anrauhung mithilfe eines Diamanten. Die Autoren empfehlen klinisch auf diese beiden Vorbehandlungsmethoden alleine oder in Kombination mit anschließendem Adhäsivsystem zurückzugreifen (Barcellos et al., 2015).

Noch liegen wenige Daten zur Vorbehandlung mittels Er:YAG Laser als Vorbehandlungsmethode vor. Einerseits wird über eine Reparaturfestigkeit ähnlich der Anrauhung mit Bohrern berichtet (Ozel Bektas et al., 2012), in anderen Studien wird eine erhebliche Abnahme der Kompositreparaturfestigkeit postuliert (Barcellos et al., 2015).

Zusammenfassend ist die mechanische Konditionierung, sowohl durch die Oberflächenvergrößerung als auch durch die Entfernung der oberflächlichen Schmierschicht die in Verlauf der Alterung entsteht (z.B. durch Speichel), wichtig. Jedoch zeigen die meisten Studien den besten Reparaturverbund bei einer Kombination aus mechanischer und chemischer Konditionierung (Fawzy et al., 2008; Kallio et al., 2013; Rodrigues et al., 2009).

- Chemische Oberflächenbehandlung und Konditionierung

Eine Behandlung der Oberfläche durch verschiedene Säure-Ätz-Techniken zeigte in einigen Versuchen eine erhöhte Bindung im Vergleich zu unbehandelten Oberflächen (Fawzy et al., 2008). Füllstoffpartikel werden zwar mithilfe von Flusssäure herausgelöst, jedoch bleiben die Haftwerte unter denen der anderen getesteten Konditionierungen (Ozcan et al., 2005). Andere Studien empfehlen auf die Anätzung mit Flusssäure möglichst zu verzichten (Rodrigues et al.,

2009). Eine Ätzung mit Phosphorsäure zeigt keinen signifikanten Unterschied zur Kontrollgruppe (Bonstein et al., 2005).

Die Oberflächenbehandlung mit Azeton zeigte nach einer Lagerung in destilliertem Wasser nach 24 Stunden eine Verbesserung der Verbundwerte. Bei unbehandelten Proben blieb hingegen die oberflächliche Schmierschicht erhalten (Eliades and Caputo, 1989).

Schon in Studien aus dem Jahr 1984 zeigten sich bessere Reparaturwerte für gealtertes Komposit, wenn ein Bonding verwendet wurde, insbesondere wenn die Oberfläche zuvor angeraut war (Boyer et al., 1984). Bezogen auf Tests zur chemischen Konditionierung wurde in den darauffolgenden Studien vor allem Bonding auf Bis-GMA und TEGDMA-Basis sowie Silane getestet. Bei *Azarbal et al.* schnitt ein Bis-GMA- haltiges Bonding auf Chlorphosphatesterbasis im Vergleich am besten ab. Je nach Füllstoff konnten die Haftwerte um 20-30% verbessert werden (Azarbal et al., 1986). Andere Studien wiesen ebenfalls eine erhöhte Verbundfestigkeit mit einem niedrig viskösen Bonding auf, jedoch machte hier eine vorhergehende Anrauhung der Proben keinen signifikanten Unterschied zu nicht angerauten Proben (Shahdad and Kennedy, 1998). Desweiteren wurde gezeigt, dass bei Reparatur mit einem Bonding der gleichen chemischen Zusammensetzung wie die Matrix des Kunststoffes keine höhere Verbundfestigkeit als bei einer differierenden chemischen Zusammensetzung nachzuweisen war (Gregory et al., 1990).

Auch bei der Reparatur von gealtertem, temporären Kronen- und Brückenmaterial zeigten sich die höchsten Haftwerte bei einem azetonbasierten Bis-GMA/TEGDMA-Bonding (Balkenhol et al., 2009).

Zur Verwendung von Silanen gibt es unterschiedliche Angaben in der Literatur bezüglich ihrer Bedeutung für die Reparatur. Vor allem in der Verbindung mit Keramik und Metallen und deren Reparatur werden Silane als wichtig erachtet; so wurde ein verbesserter Haftverbund von 25% bei der Keramikreparatur mit Komposit nachgewiesen. Jedoch wurden die Reparaturergebnisse sowohl bei der Keramik- als auch bei der Kompositreparatur mit Silanen wesentlich schlechter unter Wassereinfluss; wasserpermeable Silane hydrolysieren über die Zeit in der Mundhöhle (Matinlinna et al., 2004).

Bezogen auf Füllstoffkörper in Kompositen haben Silane schon ihren Platz gefunden, jedoch auch hier in Kombination mit ungefülltem Komposit. In Vergleichstests konnte nachgewiesen werden, dass eine Vorbehandlung mit Silan und experimentellen Bonding zu einer Erhöhung der Verbundfestigkeit führt (Hisamatsu et al., 2002).

Weitere Einflüsse auf die Kompositreparatur

Desweiteren werden im Folgenden weitere Einflussparameter auf die Reparatur beschrieben.

- Alter der Füllung

Das Alter der Restauration alleine, ohne eine Kontamination von Speichel, scheint keine entscheidende Rolle zu spielen: Die Zugfestigkeit von nach kurzer Zeit reparierten Kompositen entsprach fast denen nicht reparierter (Lloyd et al., 1980). Daher liegt die Schlussfolgerung nahe, dass sich der Restmonomergehalt in der Oberfläche ohne eine Kontamination nur unwesentlich nach der Zeit verändert.

Ist jedoch eine Oberflächenkontamination durch Speichel gegeben, lagert sich Wasser in der Oberfläche ein. Ein positiver Aspekt ist, dass bei dauerhafter Belastung des Komposits durch Wasseraufnahme eine Quellung entsteht, die einer Polymerisationsschrumpfung entgegengesetzt ist (Park and Ferracane, 2014). Andere Versuche zeigten sogar im Vergleich bei Reparatur nach 24 Stunden und 3 Monaten kaum einen Unterschied bezüglich der Biegefestigkeit; die Proben wurden hierbei in 37°C destilliertem Wasser gelagert. Die Oberfläche wurde mit einem rotierenden Instrument vor der Reparatur bearbeitet (Frenzel C, 1994). Aus älteren Studien geht ebenfalls aus Vergleichstests hervor, dass eine Reparatur nach Entfernung dieser Quellschicht deutlich besser funktioniert (Causton, 1975). Dies steht im Zusammenhang mit weiteren Studien zur Oberflächenbearbeitung vor Reparatur.

Andere Studien zeigen eine Verringerung der Biegefestigkeit nach künstlicher Alterung (Morresi et al., 2015). In der Diskussion werden die unterschiedlichen Ergebnisse bezüglich des Einflusses auf die Materialeigenschaften bei Thermowechselbelastung genauer erläutert.

- Restmonomergehalt

Bei der Auspolymerisation von Kompositen fungiert Sauerstoff als Polymerisationsinhibitor. Das bedeutet auch, dass an der Oberfläche eines ausgehärteten Komposits ein höherer Restmonomergehalt besteht. Dieser ist für die chemische Anbindung einer weiteren Kompositenschicht von großer Bedeutung.

Aufgrund der komplexen chemischen Zusammensetzung von Kompositen und einer unvollständigen Umsetzungsrate der Monomere können verschiedene Substanzen wie Monomere, Additiva oder Polymerisationsprodukte in die Mundhöhle und das umliegende Gewebe abgegeben werden. Diese Stoffe werden in Zusammenhang mit lokalen und systemischen Wirkungen gebracht (Geurtsen and Leyhausen, 1997; Hensten-Pettersen, 1998; Madhyastha et al., 2015; Staehle, 1997). So gilt es den Restmonomergehalt so gering wie möglich zu halten.

Der Restmonomergehalt an der Oberfläche sinkt nach der Politur deutlich ab. Beispielsweise bei einem mikrogefüllten Komposit (Estic composite, Kulzer&Co. GmbH, Bad Homburg, Deutschland) sank die Menge der aktiven Doppelbindungen an der Oberfläche von 38% auf 28%, bei anderen Kompositen sogar fast um die Hälfte. Nach einer halben Stunde waren noch deutlich mehr ungebundene Gruppen zu finden als ≥ 24 Stunden nach der Polymerisation. Bei anderen getesteten Kompositen blieb die Menge der aktiven Doppelbindungen über die Zeit nahezu konstant (Vankerckhoven et al., 1982). Geht man davon aus, dass der Restmonomeranteil in der Oberfläche gerade für die Anbindung eines Bondings oder die Kompositmatrix entscheidend ist, wird dieser Anbindungsmechanismus durch die Politur erschwert.

Insgesamt zeigt die Literaturrecherche, dass noch viele Fragen zu Einflussgrößen des Haftverbundes reparierter Komposits nicht hinreichend beantwortet sind. Dies gilt insbesondere für die Zusammensetzung des Komposits sowie mögliche Strategien zur Vorbehandlung der Bindungsfläche.

2.2 Ziel der Arbeit / Fragestellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluss der Oberflächenkonditionierung (mechanisch/chemisch) sowie des Füllstoffgehaltes zweier experimenteller Komposit-Werkstoffe auf den Haftverbund einer Reparatur nach 24 Stunden Wasserlagerung bzw. nach Thermowechselbelastung zu prüfen.

3 Material und Methode

3.1 Rahmenbedingungen

Die Untersuchungen wurden unter konstanten Umgebungsbedingungen (22°C +/- 1°C) sowie unter Einhaltung der Herstellerangaben durchgeführt.

Die Prüfkörperherstellung unter Einbringen des experimentellen Komposits in die Prüfzylinder erfolgte in einer tageslichtfreien, vollständig abgedunkelten Kammer unter Verwendung einer indirekten Lichtquelle, deren Wellenlänge den Polymerisationsprozess nicht beeinflusste (OSRAM 240V/11W SLOVAKIA T0b8, OSRAM, München, Deutschland).

3.2 Material

3.2.1 Komposit

Es wurden einerseits experimentelle Komposite (Exp. Komposite) zur Herstellung der Prüfkörper verwendet, andererseits ein auf dem Markt etabliertes Komposit als Reparaturmaterial.

Die Exp. Komposite wurden auf der Basis von Bis-GMA/ TEGDMA mit unterschiedlichen Füllstoffkörperanteilen aus SiO₂ und Dentalglas hergestellt, wobei der Glasanteil 50 Gew.-%, 60 Gew.-% und 70 Gew.-% betrug, der SiO₂ Anteil jeweils 7 Gew.-%.

Zur Bestimmung der Biegefestigkeit und des E-Moduls der Exp. Komposite vor und nach Thermowechselbelastung (TWB) wurde zusätzlich ein 3-Punkt-Biegeversuch (nach ISO 4049) durchgeführt.

Die Auswertung der Proben erfolgte mit der Universalprüfmaschine (Z020, Zwick/Roell, Ulm, Deutschland) nach ISO-Norm 4049 mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von 1 mm/min. Die Proben wurden bis zum Bruch belastet.

Das E-Modul beschreibt den Widerstand gegen die elastische Verformung und wird wie folgt berechnet:

$$E = \frac{FL^3}{4h^3bf}$$

F=Kraft [N], l= Abstand zw. den Auflagern [mm], b= Breite des Prüfk. [mm], h= Höhe des Prüfk. [mm]; f= Höhe der Durchbiegung [mm]

Die Biegefestigkeit [σ in MPa] wird folgendermaßen berechnet:

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

F=Kraft [N], l= Abstand zw. den Auflagern [mm], b= Breite des Prüfk.[mm] h= Höhe des Prüfk [mm]

Bei dem Reparaturmaterial handelte es sich um das Feinstpartikelkomposit Charisma (Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland). Als Farbe wurde A2 gewählt, die Biegefestigkeit beträgt 120 MPa und das E-Modul 8 GPa (Herstellerangaben). Charisma enthält als Monomeranteil Bis-GMA, der Füllstoffgehalt beträgt 58 Vol.-% und besteht aus SiO₂ (0,02-0,07µm) und BaAlFSi-Glas (0,02-2 µm).

3.2.2 Materialien zur Behandlung der Reparaturoberfläche

Zur Oberflächenkonditionierung wurden unterschiedliche Strategien und Materialien eingesetzt. Neben der Anrauhung der Oberfläche mit 320 Grit und Politur mit 4.000 Grit wurden die Bondings **experimentelles Bonding Azeton (Exp. Ac)** und **experimentelles Bonding THF (Exp. THF)** verwendet. Zudem wurde ein **experimentelles Silan (Si)** und die auf dem Markt etablierten Materialien **Signum Ceramic Bond (Sig. C)** und **Signum Zirkonia Bond (Sig. Z)** (Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland) verwendet.

Bei den experimentellen Bondings wurde Exp. Ac für die Hauptversuche, für die Vorversuche zusätzlich Exp. THF verwendet.

Tabelle 1: Zusammensetzung experimenteller Bondings in Gew.- %

Abkürzung	Bis-GMA	TEGDMA	Azeton/THF	Initiator	Co- Initiator
Exp. Bond Azeton	29,82	19,88	50 Azeton	0,2	0,2
Exp. Bond THF	29,82	19,88	50 THF	0,2	0,2

Tabelle 2: Zusammensetzung der kommerziell verfügbaren Produkte

Signum Ceramic Bond	Signum Ceramic Bond I	Isopropanol, Azeton, Silan, Säure, Monomere, Initiatoren, Stabilisatoren #
	Signum Ceramic Bond II	Silan, Initiatoren, Stabilisatoren, Monomere, Kieselsäure #
Signum Zirkonia Bond	Signum Zirkonia Bond I	Azeton, Funktionelle Haftvermittler auf Methacrylatbasis wie 10-Methacryl-oxydecyldihydrogenphosphat (MDP), Essigsäure #
	Signum Zirkonia Bond II	Methylmethacrylat (MMA), Urethan-dimethacrylat (UDMA) , Polymethymethacrylat (PMMA), Photoinitiatoren #

Angaben laut MSDS des Herstellers

Si bestand in der Basis aus dem Silan Genosil (0,5 g) (Wacker Chemie AG, München, Deutschland) und wurde unter Hinzufügen von destilliertem Wasser (10 g) und Essigsäure (7 µg) zu einem aktiven Silanol hydrolysiert. Si hat einen pH Wert von 3,4 und eine Haltbarkeit von circa 24 Stunden (h).

3.3 Methode

In Kapitel 3.3.1 wird zunächst die Prüfkörperherstellung erläutert.

Die Hauptversuche mit Prüfung der Verbundfestigkeit erfolgten mittels Prüfung der Scherhaftung. Die Krafteinleitung erfolgte hierbei im Winkel von 90° zur Verbundfläche. Um das Studiendesign und die Methodik zu validieren wurde zunächst ein Vorversuch durchgeführt.

Bei den Vorversuchen mit elf Prüfreihen wurden bei einer Anzahl von n=12 pro Gruppe insgesamt 132 Prüfkörper erstellt.

Bei den Hauptversuchen wurden 46 Prüfreihen mit der Anzahl n=12 pro Reihe hergestellt. Es ergaben sich somit 552 Prüfkörper. Als Referenzgruppe zur Testung der Eigenfestigkeit der Komposite wurden zusätzlich Proben aus einem Stück erstellt.

Bei den Vor- und Hauptversuchen wurden zur Auswertung jeweils zwei Proben aus der statistischen Auswertung herausgenommen. Genaueres zum Vorgehen wird im Teil 3.3.5 Statistische Analyse erläutert. Tabellen mit der Übersicht über die ausgewerteten Proben folgen im Anschluss (Tabellen 3 und 4 in Kapitel 3.3.1).

Kennzeichnung der Prüfkörper

Alle zu prüfenden Gruppen wurden tabellarisch erfasst und die jeweilige Prüfgruppe mit einem individuellen Code versehen. Dieser setzte sich aus einer Zahl und einem Buchstaben zusammen. Z.B.: 3A oder 14b

Hierbei gibt die Zahl die Charge der sich in einem TWB- Zyklus befindlichen Proben wieder (3 Prüfreihen mit 12 Prüfkörpern), welche in einer separaten Tabelle erfasst wurden. Die Konditionierungen wurden pro Füllstoffkörperanteil gekennzeichnet, wobei für 24 h-Werte ein kleiner Buchstabe, nach TWB ein Großbuchstabe verwendet wurde.

3.3.1 Prüfkörperherstellung

Als Halterungen für die Komposite unterschiedlicher Füllstoffkörperanteile dienten Acrylglaszylinder mit jeweils zwei Bohrungen. Um diese anzufertigen wurden Acrylglasstangen (Findeis, Kirchlengern, Deutschland) mit einem Durchmesser von 25 mm in einer Höhe von 20 mm zurechtgesägt. Anschließend wurde eine Bohrung mit den Dimensionen 4 mm Tiefe und 7 mm Durchmesser in die Zylindergrundfläche sowie in die Deckfläche mittig eingefräst. Somit beinhaltet ein Zylinder zwei Probekörper (Abb. 3).

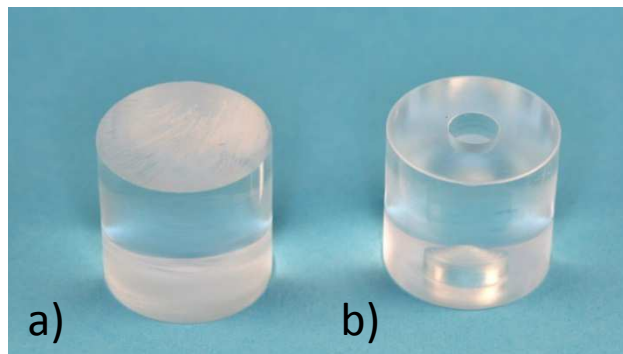


Abbildung 3: a) gesägtes Acrylglasstück b) Prüfzylinder mit zwei Bohrungen

Die Bohrungen wurden nun mit den Kompositen mithilfe eines Kugelstopfers (Orbis Dental, Münster, Deutschland) schichtweise befüllt, die einzelnen Schichten wurden mit einer Lichthärtelampe anlegiert (Bluephase 20i, Ivoclar Vivadent, Ellwangen, Deutschland. Modus: high. Diese Lampe wurde in allen nachfolgenden Polymerisationsprozessen in diesem Modus verwendet). Die letzte Schicht wurde mit einem Überschuss von 0,4 mm eingebracht und nicht ausgehärtet. Eine Kunststoffscheibe mit einer Stärke von 0,4 mm, in die ein Loch geschnitten wurde, diente als Abstandhalter. Die Öffnung wurde über das Komposit gelegt und mit einer Hostaphanfolie (RN50, Pütz GmbH- Co. Folien KG, Taunusstein, Deutschland)

sowie einer Glasplatte bedeckt (AMEFA, Limburg, Deutschland). So konnte der unpolymertierte Überschuss mit einer Parallelpresse (Leitz, Wetzlar, Deutschland) standardisiert werden (Abb. 4).

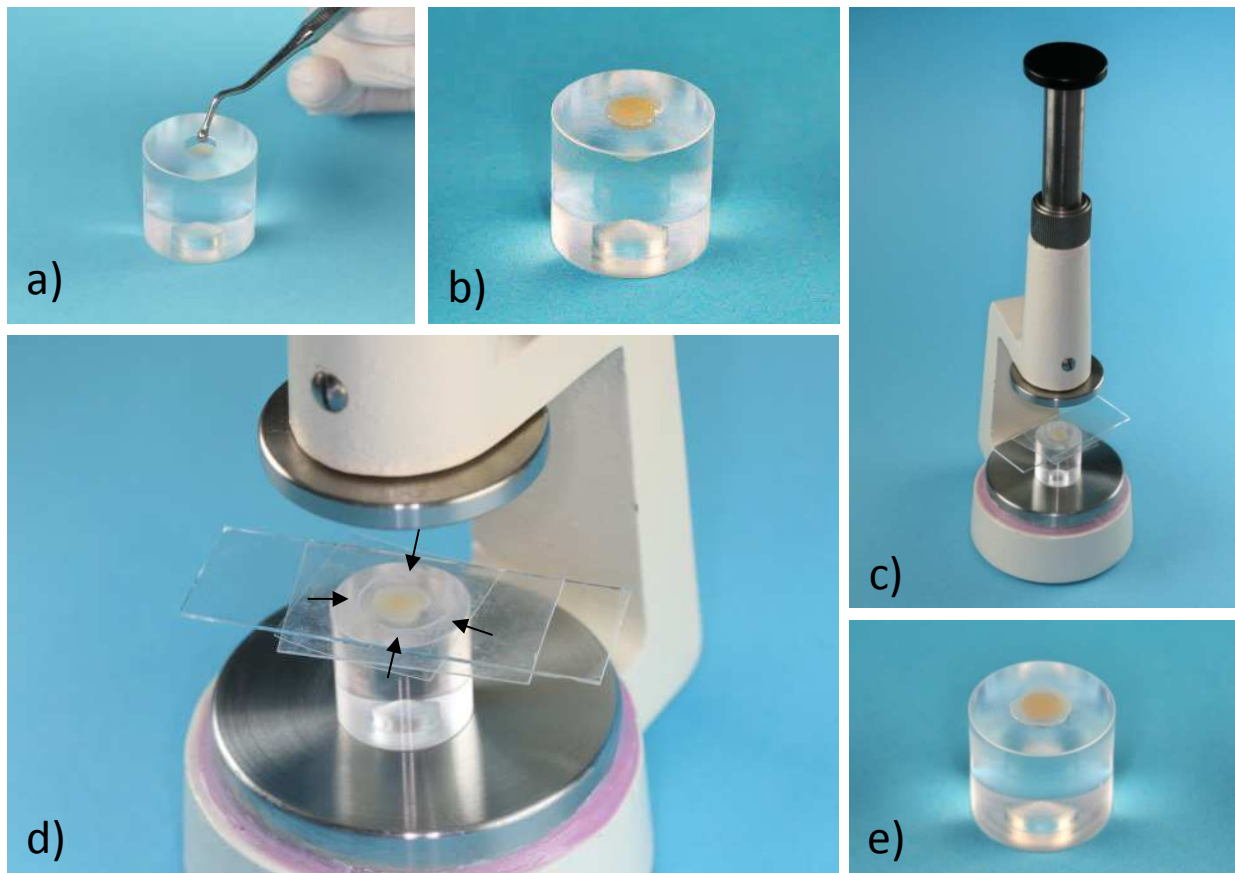


Abbildung 4: a) Einbringen des Komposits in die Bohrung mithilfe eines Kugelstoppers b) Komposit überstopft in der Bohrung c) Planpresse mit Prüfzylinder d) Gepresstes Komposit in der Bohrung , → Ränder des Lochs in der Kunststoffscheibe, Dicke 0,4 mm e) Auspolymerisierter, standardisierter Kompositüberschuss

Aus einer Distanz von 5 mm wurden die Komposite mit einer Polymerisationslampe 20 s nochmals anpolymerisiert. Beide Seiten wurden anschließend mit einem Lichtpolymerisationsgerät (UniXS, Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland) 180 s vollständig auspolymerisiert.

Alle Prüfkörper wurden nun einer TWB in destilliertem Wasser unterzogen. Im Thermocycler (Willytec V2.8., München, Deutschland) wurden die Proben thermischem Stress ausgesetzt und somit eine Alterung simuliert. Mit einer Anzahl der Zyklen von 5.000 hatten die Prüfkörper pro Zyklus eine Verweildauer von 30 s in 5°C kaltem sowie 55°C warmem Wasser. Die Abtropfzeit betrug 5 s nach jedem Bad, die Wechseldauer gesamt pro Zyklus 12 s. Somit ergab sich eine Gesamtzeit von 4 Tagen (d) und 17 h.



Abbildung 5: Thermocycler (Willytec V2.8., München, Deutschland)

Sofern die Proben nicht unmittelbar danach weiter verarbeitet wurden, lagerten sie in destilliertem Wasser bei 23°C.

Nach Entnahme aus dem Wasserbad wurden die Proben nass angeraut. Der Überschuss von 0,4 mm wurde mit Schleifpapier (Buehler-Met II, Silicon Carbide Grind Paper, Grit 320/P 320, Buehler GmbH, Düsseldorf, Deutschland) zunächst abgetragen, sodass eine plane Oberfläche mit der Zylinderoberkante entstand. Anschließend wurden die Prüfkörper bis auf eine Körnung von 4.000 Grit aufpoliert (Waterproof Silicon Carbide Paper, P 4.000, Struers, Willich, Deutschland). Je nach Prüfgruppe wurden die Proben vor der Konditionierung auf eine Rauigkeit von 320 Grit gebracht oder bei der Politur von 4.000 Grit belassen.

Die Prüfkörper wurden 5 s abgesprayed und 5 s im Luftstrom getrocknet.

Im nächsten Schritt folgte die Oberflächenkonditionierung. Exp. Ac wurde in einem lichtundurchlässigen Behältnis frisch vorgelegt. Ein Applikator (Microbrush Tube Series, Microbrush Int., Grafton, Wisconsin, USA) diente zum Einmassieren des Bondings für die Dauer von 5 s. Nach einer Penetrationszeit von weiteren 20 s wurde das Bonding 5-10 s mit einem Luftpuster abgedampft. Abschließend erfolgte die Lichthärtung von 20 s. Si wurde ebenfalls mit einem Applikator aufgetragen und trocken gelassen.

Die anderen Substanzen zur Oberflächenkonditionierung - Sig. C und Sig. Z (Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland) - wurden nach Herstellerangaben verarbeitet. Bei Sig. C handelt es sich laut Hersteller um einen 2-Schritt-Haftvermittler zur Silanisierung von Silikatkeramiken. In der klinischen Anwendung dient er als Haftvermittler zur Eingliederung von Vollkeramikres-

taurationen und Wiederherstellung von abgeplatzten Keramikversorgungen mit direktem Füllungskomposit. Sig. C ist zur intraoralen und extraoralen Anwendung freigegeben. Zunächst wurde Sig. C I mit einem Microbrush dünn auf die Oberfläche aufgetragen und 10 s trocknen gelassen. Im nächsten Schritt wurde Sig. C II ebenfalls dünn mit einem Microbrush für 20 bis 30 s in die silanisierte Oberfläche einmassiert. Nach diesem Schritt war keine Lichthärtung nötig. Sig. Z sorgt für einen Haftverbund zwischen Zirkonoxid und Kunststoff und dient somit zur Reparatur in der Kronen- und Brückentechnik. Sig. Z ist intra- und extraoral anwendbar. Im ersten Schritt wurde Sig. Z I mit einem Microbrush auf die Oberfläche aufgetragen. Anschließend wurde Sig. Z II mit einem Microbrush aufgetragen und mit einer Polymerisationslampe 40 s lichtgehärtet.

Als Referenzgruppe (Ref) wurden Proben ohne Konditionierung hergestellt.

Unmittelbar nach der Konditionierung folgte das Aufbringen des Zylinders. Bei allen Prüfkörpern wurde derselbe Reparaturkunststoff (Charisma A2, Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland) verwendet. Mit einer speziellen Apparatur (Bonding Clamp, Ultradent, South Jordan, Utah, USA) zur standardisierten Fixation des Prüfzylinders (Durchmesser 2,4 mm) wurde das Komposit in kleinen Portionen mithilfe eines Kugelstoppers eingebracht und sorgfältig adaptiert. Hierbei sollte der Zylinder nicht mittig sitzen, sondern leicht peripher, damit die Positionierung in der Zwick-Maschine einfacher fällt. Die Zylinder wurden mit einer Lichthärtelampe für 40 s mit dem Abstand von 5 mm ausgehärtet. Die Applikationshilfe wurde vorsichtig abgedreht und abgezogen (Abbildung 6 und 7).

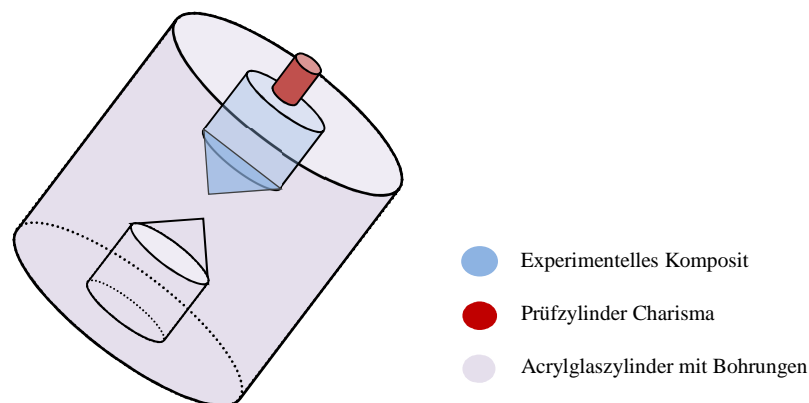


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Prüfkörpers (einseitig befüllt)

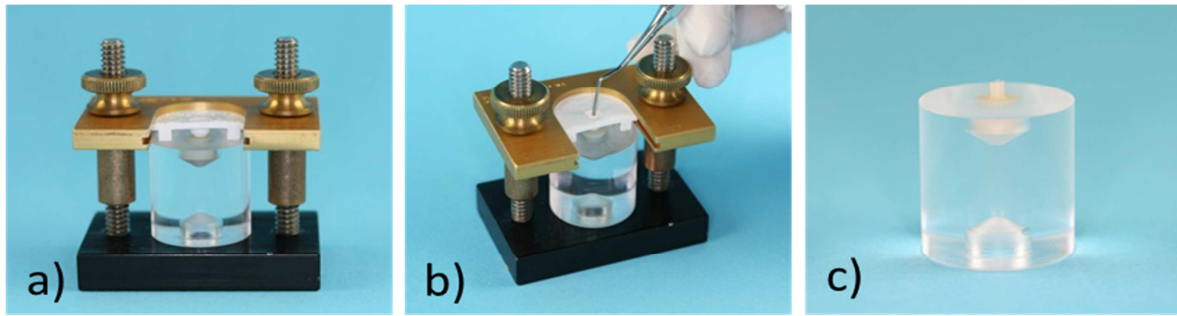


Abbildung 7: a) Halterung mit einseitig befülltem Prüfzylinder und Polymerisationshilfe b) Einbringen des Komposits in die Schablone mithilfe eines Kugelstoppers c) Ausgehärteter Prüfzylinder ohne Polymerisationshilfe

Vor dem SBF-Versuch wurden die Prüfkörper 24 h in destilliertem Wasser (37°C) gelagert oder erneut einer TWB mit oben genannten Konditionen unterzogen.

Als Referenzgruppe zur Testung der Eigenfestigkeit der Komposite wurden Prüfkörper aus einem Stück erstellt. Hierzu wurde die Bohrung des Acrylglaszylinders mit Überschuss befüllt und die Kunststoffapplikationshilfe dicht aufgesetzt, sodass sich der unpolymersierte Kunststoff durch die Öffnung hochdrückte. Die Lichthärtung folgte wie oben beschrieben. Abschließend wurden die Prüfkörper nach Entfernen der Applikationshilfe im Lichthärtegerät nachgehärtet um dieselben Bedingungen wie bei den experimentellen Kunststoffen der Probekörper zu gewährleisten. Auch hier erfolgte eine TWB unter denselben Bedingungen.

Tabellen 3 und 4: Übersicht Prüfkörper – Vorversuche, Hauptversuche und REM-Prüfkörper

Tabelle 3: Prüfkörper nach 24 h Lagerung

Oberflächen- behandlung	Konditionierung	50 Gew.- % Füllstoff	60 Gew.- % Füllstoff	70 Gew.- % Füllstoff
<i>Rau</i> 320 Grit	Ref	10 [#]	10	10 [#]
	Exp. Ac	10 [#]	10	10 [#]
	Exp. THF	-	10	-
	Si	10	10	10
	Si+Exp. Ac	10	10	10
	Si+Exp. THF	-	10	-
	Sig. C	10	10	10
	Sig. Z	10 [#]	10	10 [#]
	Ref	10 [#]	10	10 [#]
	Exp. Ac	10 [#]	10	10 [#]
<i>Poliert</i> 4.000 Grit	Exp. THF	-	10	-
	Si	10	-	10
	Si+ Exp. Ac	10	-	10
	Si+ Exp. THF	-	-	-
	Sig. C	10	-	10
	Sig. Z	10 [#]	-	10 [#]
	Ref	10 [#]	10	10 [#]
	Exp. Ac	10 [#]	10	10 [#]
	Exp. THF	-	10	-
	Si	10	-	10

Tabelle 4: Prüfkörper nach TWB

Oberflächen- behandlung	Konditionierung	50 Gew.- % Füllstoff	60 Gew.- % Füllstoff	70 Gew.- % Füllstoff
<i>Rau</i> 320 Grit	Ref	10 [#]	-	10 [#]
	Exp. Ac	10 [#]	-	10 [#]
	Exp. THF	-	-	-
	Si	10	-	10
	Si+Exp. Ac	10	-	10
	Si+Exp. THF	-	-	-
	Sig. C	10	-	10
	Sig. Z	10 [#]	-	10 [#]
	Ref	10 [#]	-	10 [#]
	Exp. Ac	10 [#]	-	10 [#]
<i>Poliert</i> 4.000 Grit	Exp. THF	-	-	-
	Si	10	-	10
	Si+ Exp. Ac	10	-	10
	Si+ Exp. THF	-	-	-
	Sig. C	10	-	10
	Sig. Z	10 [#]	-	10 [#]
	Ref	10 [#]	-	10 [#]
	Exp. Ac	10 [#]	-	10 [#]
	Exp. THF	-	-	-
	Si	10	-	10

- Ref= Referenz ohne Konditionierung; Exp. Ac= Experimentelles Bonding Azeton; Exp. THF= Experimentelles Bonding THF; Si= Silan, Si+ Exp. Ac/THF= Silan mit Exp. Bond Azeton/THF; Sig C= Signum Ceramic Bond; Sig. Z= Signum Zirkonia Bond
- Hauptversuche: schwarze Zahlen mit Anzahl der Prüfkörper
- Vorversuche: grüne Zahlen mit Anzahl der Prüfkörper
- REM-Proben: X[#]= REM-Probe im Querschnitt; X = REM-Probe in der Aufsicht

3.3.2 Scherbindungsfestigkeitsprüfung

Die fertiggestellten Prüfkörper wurden nun einem Scherbindungsfestigkeitsversuch (SBF-Versuch) unterworfen. Ziel war es die aufpolymerisierten Prüfzylinder mit einer konstanten Vorkraft abzuscheren und die Kraft bis zum Materialbruch zu messen.

Dazu wurden die Acrylglaszylinder in einer speziellen Apparatur (Test Base Clamp, Ultradent, South Jordan, Utah, USA) eingespannt, die wiederum in der Universalprüfmaschine (Z020, Zwick/Roell, Ulm, Deutschland) befestigt wurde. Eine halbkreisförmige Einkerbung in dem Stanzzylinder der Prüfmaschine, dessen Dimensionen denen des aufpolymerisierten Zylinders entspricht (Durchmesser: 2,38 mm), garantierte einen satten Angriffskontakt an dem Scherzylinder. Jeder Zylinder wurde vor dem Abschervorgang neu in der Horizontalen und Sagittalen justiert, sodass die Ausgangssituation immer gleich war und der Stanzzylinder knapp über dem Prüfzylinder im Lot stand. Mit einem Vorschub von 1 mm/min mit einer Vorkraft von 1 mm wurden die Zylinder nun bis zum Materialbruch abgeschert.

Nach dem SBF-Versuch folgte eine visuelle Frakturanalyse, bei welcher zwischen unterschiedlichen Bruchzuständen unterschieden wurde.

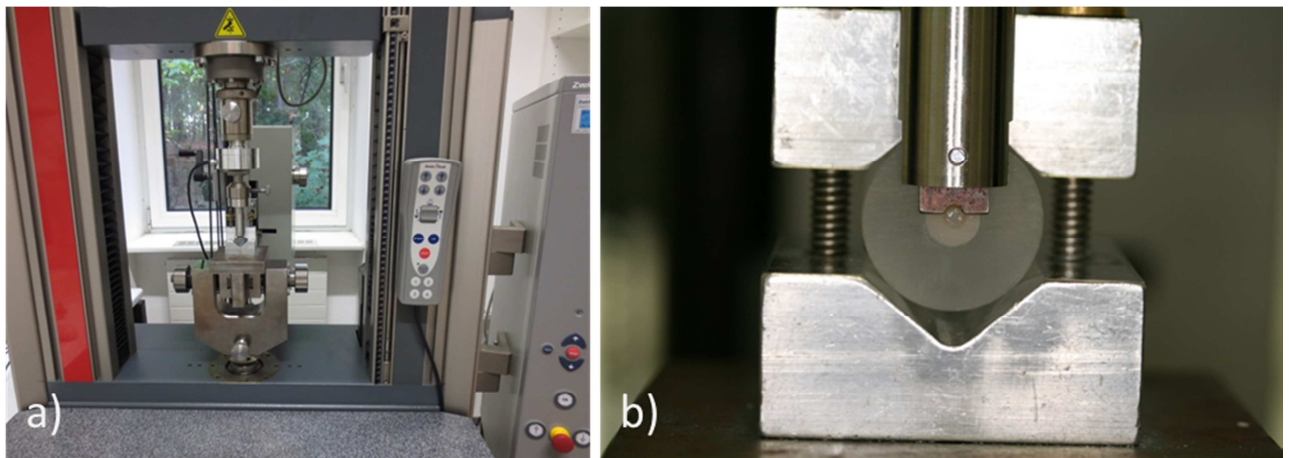


Abbildung 8: a) Universalprüfmaschine Zwick b) Eingespannter Prüfkörper mit Scherzylinder kurz vor dem Abschervorgang

Auswertung

Die Software TestXpert II (Vers. 1.41, Zwick/Roell, Ulm, Deutschland) zeichnete die Spannungs-Dehnungskurve bis zur maximalen Kraft [N], die zur Fraktur führte, auf.

$$SBF = \frac{F_{max}}{A}$$

F_{max} = Maximalkraft vor Bruch in [N], A = Verbundfläche in [mm²]

Die SBF in [MPa] ergibt sich aus dem Quotienten der Maximalkraft F_{max} in [N] zur Verbundfläche A in [mm²] zwischen Abscherzylinder und gealtertem Komposit.

Die visuelle qualitative Strukturanalyse erfolgte unter einem Lichtmikroskop (SMZ-140, Motic, Wetzlar, Deutschland) bei 40-facher Vergrößerung. An den Prüfkörpern waren nun drei unterschiedliche Bruchzustände zu beobachten:

- *Adhäsiv*: Die Prüfzylinder wurden an der Kontaktstelle zwischen Zylinder und Exp. Komposit abgesichert.
- *Gemischt*: Die Prüfzylinder wurden teilweise an der Kontaktfläche, teilweise mit Materialbruch im Exp. Komposit abgesichert.
- *Kohäsiv*: Die Prüfzylinder wurden mit vollständigem Materialbruch im Exp. Komposit abgesichert.

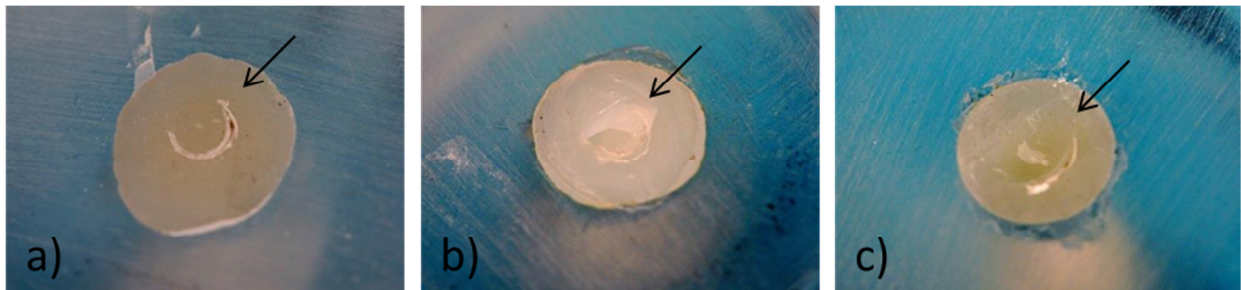


Abbildung 9: a) adhäsiver Bruch b) gemischter Bruch c) kohäsiver Bruch

Die Bruchstruktur und die Bruchlage geben Auskunft über die schwächste Materialstelle in der Prüfapparatur.

3.3.3 Rasterelektronenmikroskopische (REM)-Analyse: Charakterisierung der Bindungsfläche (Querschnitt, Aufsicht)

Zur Charakterisierung der Bindungsfläche sind zusätzlich Querschnittproben zur Ansicht im REM hergestellt worden. Eine Übersicht über die hergestellten Proben findet sich in Tabelle 3 und 4 im Kapitel 3.3.1.

Herstellung der REM-Proben

Zunächst wurden die experimentellen Komposite in selbst hergestellte kleine Silikonformen (Optosil, Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland) gegeben und ausgehärtet. Kleine und große Silikonformen entstanden durch Eindrücken eines Nagelkopfes mit dem Durchmesser von 8 mm bzw. eines REM-Prüftellers mit dem Durchmesser von 13 mm in das noch nicht ausgehärtete Silikon. Anschließend wurde nach der entsprechenden Politur und Vorbehandlung der Komposittaler der Prüfzylinder mit derselben Apparatur (Bonding Clamp, Ultradent, South Jordan, Utah, USA) und in demselben Verfahren wie beim SBS-Versuch aufpolymerisiert. Nachfolgend wurde der fertige Prüftaler in die größere Silikonform gegeben und in einen selbsthärtenden Kunststoff (Technovit 3040, Heraeus Kurzer, Hanau, Deutschland) eingebettet (Abb. 10). Beim eingebetteten Prüfkörper wurde nun nach Aushärtung mit Schleifpapier (Buehler-Met II, Silicon Carbide Grind Paper, Grit 320/ P 320, Buehler GmbH, Düsseldorf, Deutschland) an der Poliermaschine (Gripo 2V, Metkon Instruments Ltd., Bursa, Türkei) unter ständiger Wasserkühlung von beiden vertikalen Seiten parallel Substanz abgetragen, sodass ein Querschnitt des aufpolymerisierten Zylinders erkennbar war. Die REM-Prüfkörper hatten so eine Dicke von ca. 2 mm (Abb.11).

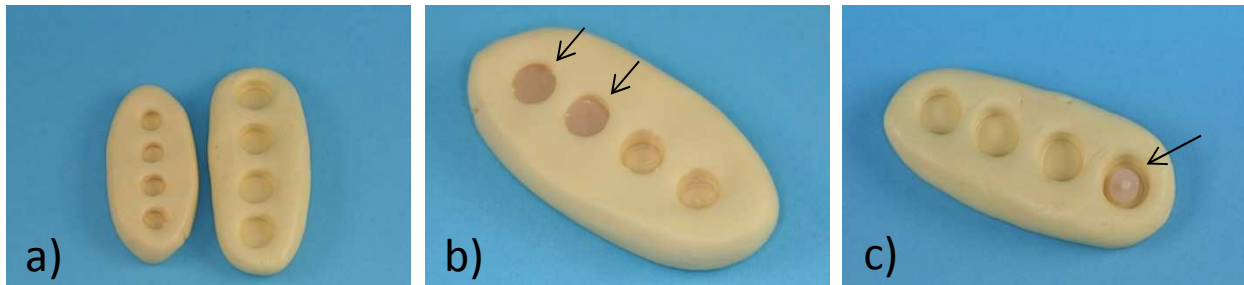


Abbildung 10: a) Silikonformen klein und groß b) kleine Silikonform, davon zwei Kavitäten befüllt (→) c) REM Prüfkörper nach Konditionierung und mit aufpolymerisiertem Zylinder (→) in der Silikonform (groß) vor der Einbettung in Technovit

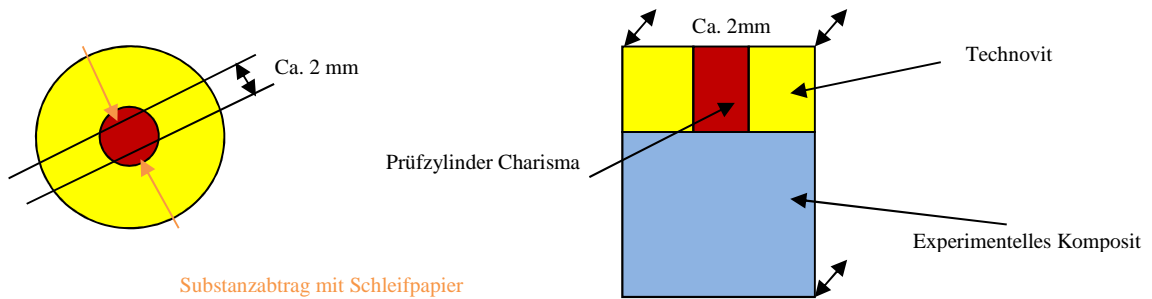


Abbildung 11: Eingebetteter Prüfkörper von oben

Abbildung 12.: REM-Prüfkörper Längsschnitt

Die Prüfkörper wurden abschließend auf Hochglanz poliert (Waterproof Silicon Carbide Paper, P 4.000, Struers, Willich, Deutschland) und auf einem REM-Probenteller (Plano, Wetzlar, Deutschland) mit einer leitenden Klebefolie (Leitfähige Haftaufkleber, #G3347, Plano GmbH, Wetzlar, Deutschland) befestigt. Mithilfe des Sputter Coater (Quorum Technologies Ltd, East Grinstead, England) wurde die Oberfläche mit Gold beschichtet um eine erhöhte Leitfähigkeit zu erzielen.

3.3.4 Planisometrische Bestimmung des Füllstoffanteils in Relation zur Gesamtoberfläche (REM-EDX)

Eine Probenübersicht über die hergestellten Aufsichtsprüfkörper findet sich in Tabelle 3 und 4 im Kapitel 3.3.1.

Prüfkörperherstellung

Die Exp. Komposite der verschiedenen Füllstoffkörperanteile wurden in dieselbe kleine Silikonform wie die Prüfkörper für die Querschnittsanalyse gegeben. Die Polymerisation erfolgte in derselben Weise wie die der Querschnittkomposite. Anschließend wurden die Prüftaler plan geschliffen (Buehler-Met II, Silicon Carbide Grind Paper, Grit 320/ P 320, Buehler GmbH, Düsseldorf, Deutschland) und auf 4.000 Grit hochglanzpoliert, die Dicke betrug ungefähr 2 mm. Die Proben wurden gleich den Querschnittproben auf REM-Tellern (Plano, Wetzlar, Deutschland) mit einer leitenden Folie (Leitfähige Haftaufkleber, # G3347, Plano GmbH, Wetzlar, Deutschland) befestigt. Die Proben wurden zur Erhöhung der Leitfähigkeit (nur schwach leitfähig aufgrund ihrer geringen Ordnungszahl) mit Kohle bedampft (Sputter Coater, Quorum Technologies Ltd, East Grinstead, England).

EDX-Analyse

Die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ist eine Messmethode zur Materialanalytik der Prüfkörper. In diesem Fall handelt es sich um eine REM-EDX, das bedeutet eine Elementanalyse im mikroskopischen Maßstab, bei der die Anregung des Materials durch die vom Rasterelektronenmikroskop abgesonderten Elektronen erfolgt. Die angeregten Atome senden nun eine für das jeweilige Element charakteristische Röntgenstrahlung aus; die Strahlung gibt somit Auskunft über die Elementzusammensetzung der Probe.

3.3.5 Statistische Analyse

Für die SBF-Prüfungen ergaben sich zunächst wie oben beschrieben zwölf SBF-Werte pro Prüfgruppe. Mit dem Ausreißertest nach Dixon wurden der größte und kleinste Wert der jeweiligen Gruppe getestet und eventuelle Ausreißer mit einem Signifikanzniveau von $\alpha=0,05$ ermittelt. Waren beide Werte Ausreißer, wurden diese gestrichen, bei einem Ausreißer dieser und der jeweils entgegengesetzte Extremwert. Lagen keine Ausreißer vor wurden der jeweils größte und kleinste Wert nicht ausgewertet. So ergaben sich zehn Werte pro Reihe zur SBF, die statistisch ausgewertet wurden.

Die statistische Auswertung erfolgte mit dem Analyseprogramm SPSS für Windows (Vers.22.0, IBM Armonk, NY, USA). Zur statistischen Auswertung wurden die Daten zunächst in den jeweiligen Gruppen in der explorativen Datenanalyse auf Normalverteilung mittels Kolmogorov- Smirnov-Test und Shapiro-Wilk-Test geprüft.

Die Stichproben waren voneinander unabhängig und die Anzahl $n > 2$.

Zur Testung der Signifikanzen der vier unabhängigen Variablen Lagerung, Politur, Füllstoffanteil und Scherbindung wurde eine mehrfaktorielle ANOVA durchgeführt. Zur weiteren Auswertung im Vergleich von mehreren Gruppen wurde bei Normalverteilung der Daten eine ANOVA mit Post-hoc Tests (Levenes-Test) durchgeführt, waren nicht normalverteilte Daten gegeben, erfolgte die Auswertung mit dem Kruskal-Wallis Test. Im Gruppenvergleich zwischen zwei Gruppen wurde je nachdem ob eine Normalverteilung gegeben war mit Tukey-Test (T-Test) oder Mann-Whitney-U-Test (U-Test) ausgewertet, die Signifikanzwerte wurden anschließend adjustiert (nach Bonferroni-Holm).

4 Ergebnisse

Aus Gründen der Übersicht werden die Ergebnisse der SBF-Versuche in den jeweiligen Kapiteln mittels Boxplotdiagrammen dargestellt. In der Box liegen die mittleren 50% der Daten; das untere Quartil liegt somit bei 25% und das obere bei 75%. Der Median ist mit einer horizontalen Linie in der Box gekennzeichnet. Die Whisker geben maximal das 1,5-fache des Interquartilabstandes (IQR) an (nach John W. Tukey). Extremwerte werden als zusätzlicher Punkt angegeben, Ausreißer werden mit einem Stern gekennzeichnet.

Zur Überprüfung des Einflusses der unabhängigen Variablen wurde zunächst eine ANOVA durchgeführt.

Die 4-faktorielle ANOVA ergab einen signifikanten Einfluss der unabhängigen Variablen Füllstoff, Lagerung, Politur und Konditionierung auf die SBF. Auch die Kombination einiger Variablen hat einen signifikanten Einfluss (Tabelle 5).

Tabelle 5: Ergebnisse mehrfaktorielle ANOVA (Füllstoff, Lagerung, Politur, Konditionierung)

Abhängige Variable: Scherbindung

<i>Einflussgrößen</i>	<i>Signifikanzen</i>
Füllstoff	< 0,001
Konditionierung	< 0,001
Lagerung	< 0,001
Politur	< 0,001
Füllstoff*Konditionierung	0,403
Füllstoff*Lagerung	0,590
Füllstoff* Politur	< 0,001
Konditionierung* Lagerung	0,002
Konditionierung*Politur	< 0,001
Lagerung*Politur	< 0,001
Füllstoff*Konditionierung*Politur	0,096
Füllstoff*Lagerung*Politur	0,671
Konditionierung*Lagerung*Politur	0,003
Füllstoff*Konditionierung*Lagerung*Politur	0,000

Die unabhängigen Variablen unterscheiden sich statistisch signifikant. Die Kombinationen Füllstoff und Konditionierung, Füllstoff und Lagerung, Füllstoff mit Konditionierung und Politur sowie Füllstoff, Lagerung und Politur unterscheiden sich nicht signifikant.

4.1 Ergebnisse der Scherbindungsfestigkeitsprüfung und REM-Auswertung

4.1.1 Ergebnisse bei 50 Gew.-% Füllstoff nach 24 Stunden Lagerung

SBF-Versuch

Die Ergebnisse des SBF-Versuches werden in einem Boxplotdiagramm dargestellt (Abb. 12).

Der Eigenfestigkeitswert des Exp. Komposits 50 Gew.-% Füllstoff beträgt nach TWB im Mittel 28,8 MPa (Sd+/-2,7). Der Referenzmittelwert der Prüfgruppen bei der Oberflächenbehandlung 320 Grit beträgt 21,1 MPa (Sd+/- 2,14), bei 4.000 Grit 15,37 MPa (Sd+/- 4). Die Werte der Gruppen mit angerauter Oberfläche (320 Grit) im Vergleich zu polierter Oberfläche (4.000 Grit) unterscheiden sich bis auf die Werte der Proben mit den Konditionierungen Si und Sig C signifikant.

Der höchste SBF-Wert der angerauten Proben war im Mittel nach der Konditionierung der Proben mit Sig. Z (27,1 MPa, Sd+/- 3,3) festzustellen, der niedrigste bei der Konditionierung Sig. C (20,6 MPa, Sd+/- 3,2). Die Werte der Prüfkörper mit den Konditionierungen Si und Sig. Z überstiegen die von Sig. C und die Referenzwerte statistisch signifikant. Die Brüche im Exp. Komposit waren vorwiegend kohäsiv (81%).

In der Gruppe der Prüfkörper mit polierter Oberfläche ist der SBF-Mittelwert bei den Proben mit der Konditionierung Si am höchsten (23,6 MPa, Sd+/- 2,4), mit der Konditionierung Exp. Ac am niedrigsten (14,8 MPa, Sd+/- 2,8). Die Werte der Prüfgruppen Sig. C und Si sind signifikant höher als die von Exp. Ac. Die Gruppe der SBF-Werte der Konditionierung Si ist signifikant höher als die Referenzwerte der polierten Proben. Die Frakturen waren hier überwiegend adhäsiv (65%).

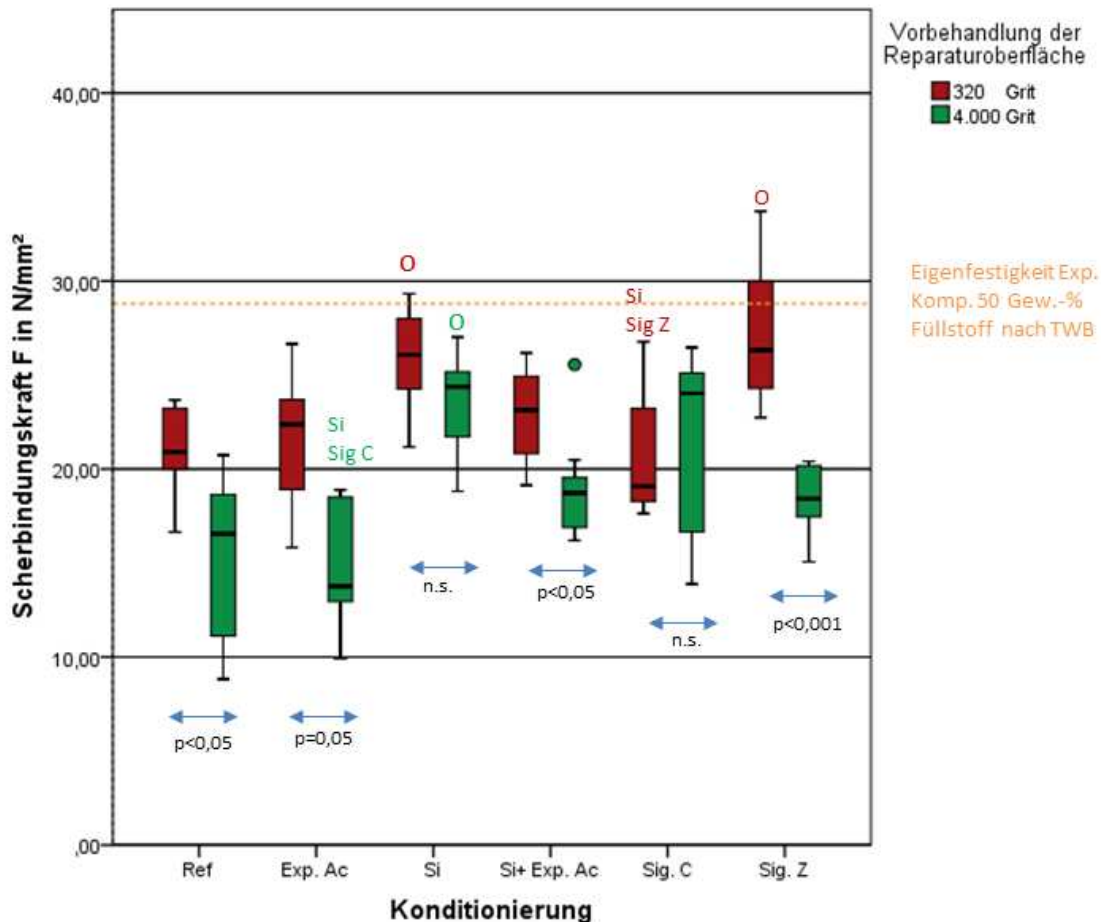


Abb. 12: Ergebnisse SBF-Versuch: 50 Gew.-% Füllstoff nach 24 h Lagerung

bei jeweiliger Konditionierung n=10 pro Gruppe, Ref=Referenzwert ohne Konditionierung; Exp.Ac=Experimentelles Bonding Azeton, Si=Silan, Si+ Exp. Ac=Silan mit Exp. Bond Azeton, Signum Ceramic Bond=Sig C, Signum Zirkonia Bond=Sig Z. Das Ergebnis für unabhängige Stichproben findet man unter dem blauen Pfeil eines jeden Boxenpaares (Einfluss der Oberflächenbehandlung 320 Grit und 4000 Grit; n.s. = nicht signifikant, p = p-Wert). O: die Werte unterscheiden sich zu den Ref Werten signifikant. Die abgekürzten Konditionierungen über den Boxplots unterscheiden sich zu der jeweiligen Konditionierung auf der x-Achse signifikant.

REM-Analyse

Die REM-Bilder zeigen exemplarisch Ausschnitte verschiedener Prüfkörper mit unterschiedlichen Konditionierungen in der Hauptgruppe 50 Gew.-% Füllstoff und 24 h Lagerung im Querschnitt.

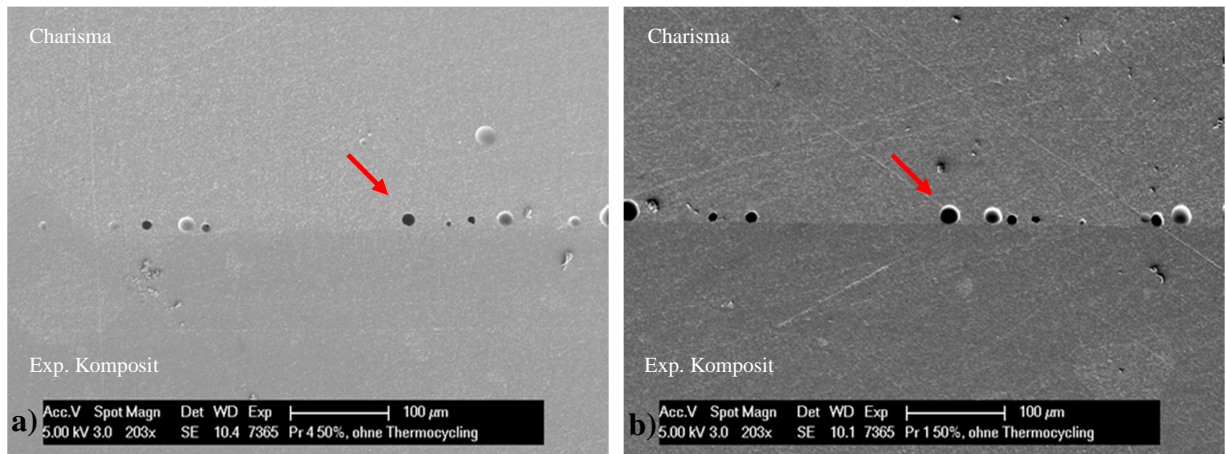


Abb. 13: 50 Gew.-% Füllstoff nach 24 h Lagerung, Ref (ohne Konditionierung), 320 Grit (a) und 4.000 Grit (b)

Abb. 13 zeigt in 200-facher Vergrößerung im Querschnitt die Bindungsfläche von Exp. Komposit und Charisma. An der Grenzfläche ist in einigen Teilen bei beiden Polituren eine Bläschenbildung zu beobachten (roter Pfeil). Bei der polierten Querschnittsprobe scheint die Grenzfläche schärfer begrenzt zu sein als bei der angerauten Probe.

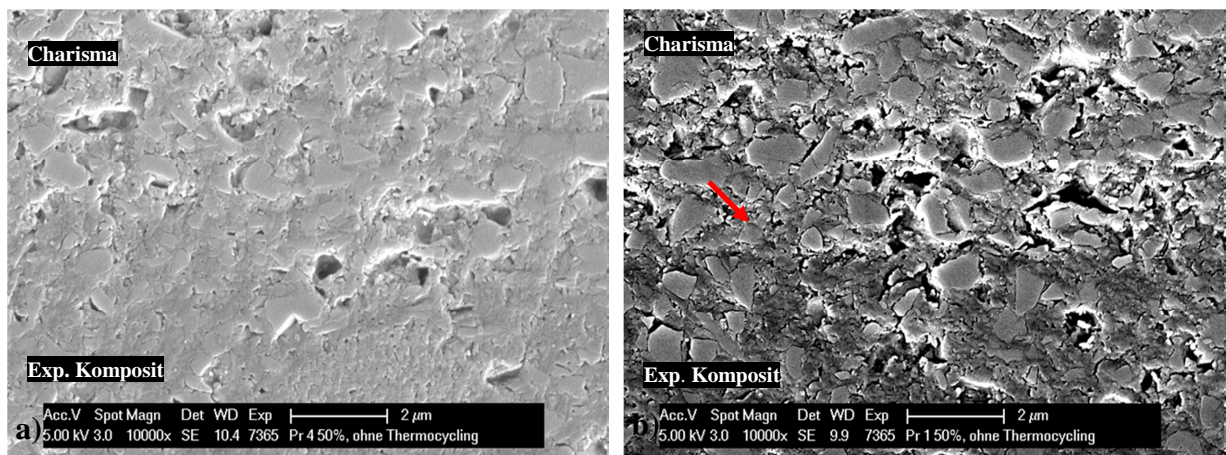


Abb. 14: 50 Gew.-% Füllstoff nach 24 h Lagerung, Ref (ohne Konditionierung), 320 Grit (a) und 4.000 Grit (b)

Auch in 10.000-facher Vergrößerung ist die Grenzlinie (roter Pfeil) zwischen den Kompositen bei der polierten Probe erkennbar, bei der angerauten Probe verschwindet die sichtbare Grenzlinie (Abb.14).

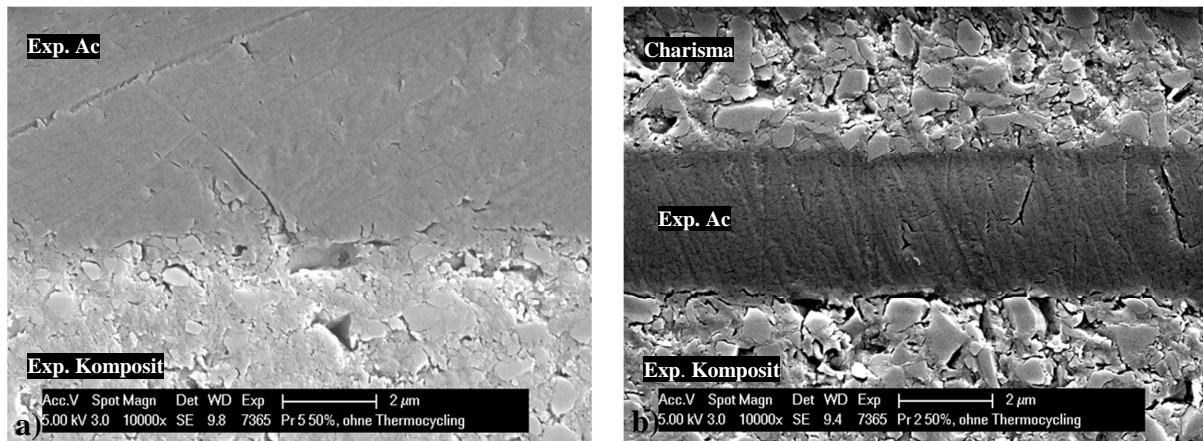


Abb. 15: 50 Gew.-% Füllstoff nach 24 h Lagerung, Exp. Ac, 320 Grit (a) und 4.000 Grit (b)

In 10.000-facher Vergrößerung lässt sich die Verbundstelle zwischen Exp. Komposit und Exp. Ac darstellen (Abb. 15). Zwischen Exp. Ac und dem Exp. Komposit zeigt sich eine weniger klare Abgrenzung bei der angerauten Probe als bei der polierten. Zudem lässt sich bei der angerauten Probe im Vergleich zur polierten bei gleicher Vergrößerung eine deutlich dickere Schicht von Exp. Ac erkennen.

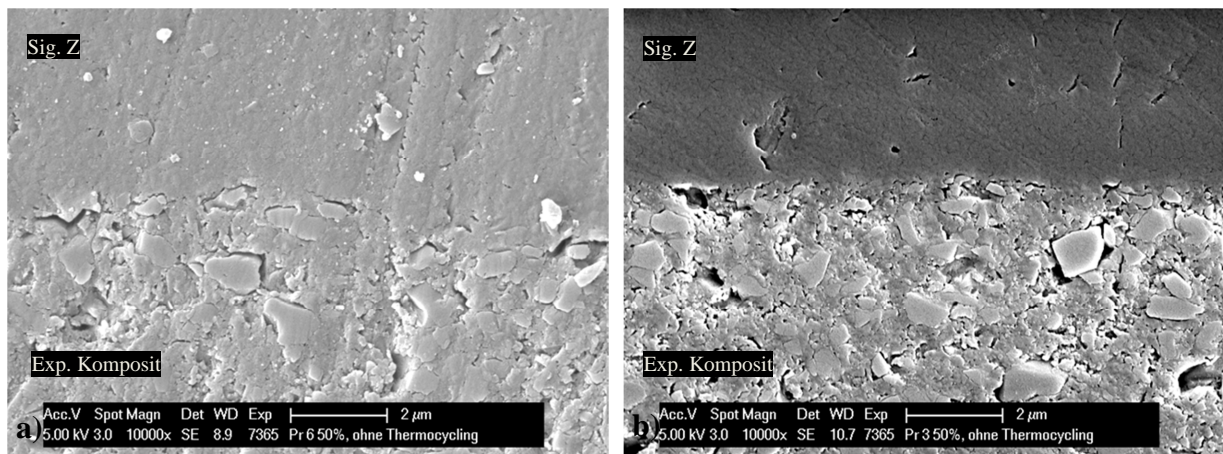


Abb. 16: 50 Gew.-% Füllstoff nach 24 h Lagerung, Sig. Z, 320 Grit (a) und 4.000 Grit (b)

Im Vergleich von rauer mit polierter Oberfläche zeigt sich eine deutlich inhomogenere Verstrickung des Exp. Komposit mit dem Bondingsystem, sowohl bei der Konditionierung Exp. Ac (Abb. 15) als auch bei Sig. Z (Abb. 16).

4.1.2 Ergebnisse bei 50 Gew.-% Füllstoff nach TWB

SBF-Versuche

Die Ergebnisse des SBF-Versuches werden in einem Boxplotdiagramm dargestellt (Abb. 17).

Der Eigenfestigkeitswert des Materials nach TWB beträgt im Mittel 28,8 MPa (Sd+/- 2,7). Der Referenzmittelwert der Prüfgruppe bei der Oberflächenbehandlung 320 Grit beträgt 18 MPa (Sd+/- 4,6), bei 4.000 Grit 10,9 MPa (Sd+/- 2,4). Im Paarvergleich der Konditionierungen rauer zu polierter Oberfläche unterschieden sich alle Werte statistisch signifikant.

Die höchsten SBF-Werte der angerauten Proben sind bei Sig Z (27,5 MPa, Sd+/- 1,6) festzustellen, die niedrigsten bei der Konditionierung Sig. C (18,9 MPa, Sd+/- 0,2). Die Mittelwerte der angerauten Proben ohne Konditionierung (Ref) und der Konditionierung Sig. C sind signifikant geringer als die der Proben mit der Konditionierung Si+Exp. Ac und Sig. Z. Werte der Proben mit der Konditionierung Sig. Z unterscheiden sich signifikant zu denen von Si. Die Brüche waren vorwiegend kohäsiv (76%).

Die Werte der polierten Gruppen sind bei der Konditionierung Sig. Z (17 MPa, Sd+/- 2,7) am höchsten, bei der Konditionierung Sig C am niedrigsten (10,2 MPa, Sd+/- 3,2). Sowohl die Werte der Proben mit der Konditionierung Sig. Z, als auch von Si+Exp. Ac sind signifikant höher als die der Konditionierung Sig. C und den Referenzproben. Die Frakturen waren hier überwiegend adhäsiv (72%).

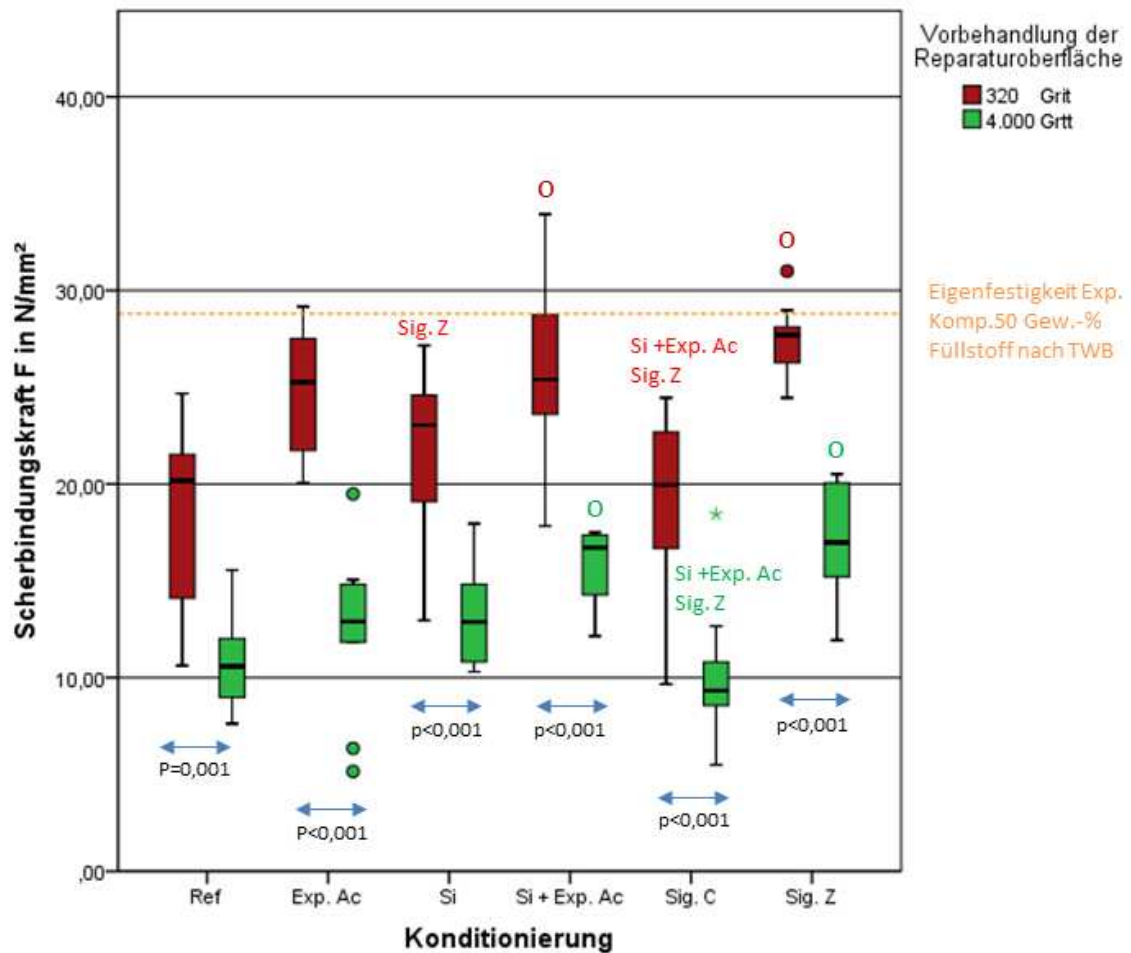


Abb. 17: Ergebnisse SBF-Versuch: 50 Gew.-% Füllstoff nach TWB

bei jeweiliger Konditionierung $n=10$ pro Gruppe, Ref =Referenzgruppe ohne Konditionierung; Exp. Ac=Experimentelles Bonding Azeton, Si=Silan, Si+Exp. Ac=Silan mit Exp. Bond Azeton, Signum Ceramic Bond=Sig. C, Signum Zirkonia Bond=Sig. Z. Das Ergebnis der unabhängigen Stichproben findet man unter dem blauen Pfeile eines jeden Boxenpaares (Einfluss der Oberflächenbehandlung 320 Grit und 4000 Grit n.s.=nicht signifikant, $p=p$ -Wert). O: die Werte unterscheiden sich zu den Ref Werten signifikant. Die abgekürzten Konditionierungen über den Boxplots unterscheiden sich zu der jeweiligen Konditionierung auf der x-Achse signifikant.

REM-Analyse

Die REM-Analyse zeigt exemplarisch Ausschnitte verschiedener Konditionierungen in der Hauptgruppe 50 Gew.-% Füllstoff nach TWB.

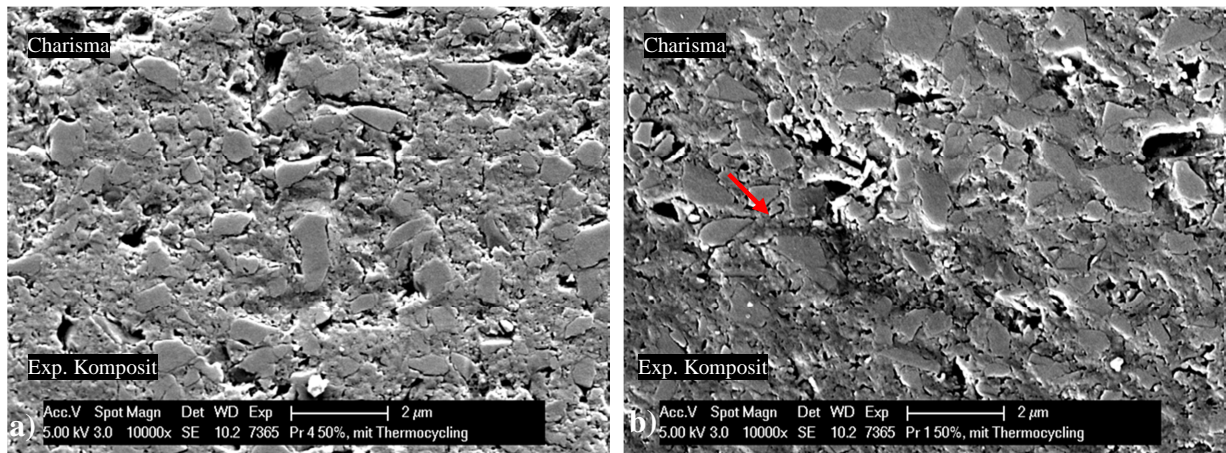


Abb. 18: 50 Gew.-% Füllstoff nach TWB, Ref (keine Konditionierung), 320 Grit (a) und 4.000 Grit (b)

In der Vergrößerung 10.000 zeigt sich in der Referenzgruppe ohne Konditionierung bei der polierten Probe im Gegensatz zur angerauten Probe eine erkennbare Trennlinie (Abb. 18, roter Pfeil).

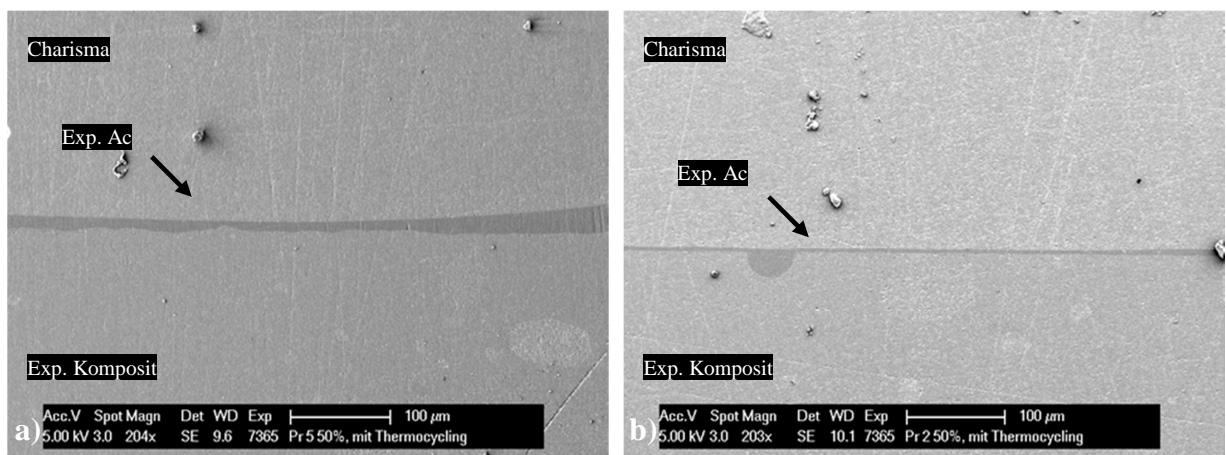


Abb. 19: 50 Gew.-% Füllstoff nach TWB, Exp. Ac, 320 Grit (a) und 4.000 Grit (b)

In 200-facher Vergrößerung ist bei der angerauten Probe eine dickere und unregelmäßigere Bondingschicht als bei der polierten Probe zu erkennen (Abb. 19, Pfeile).

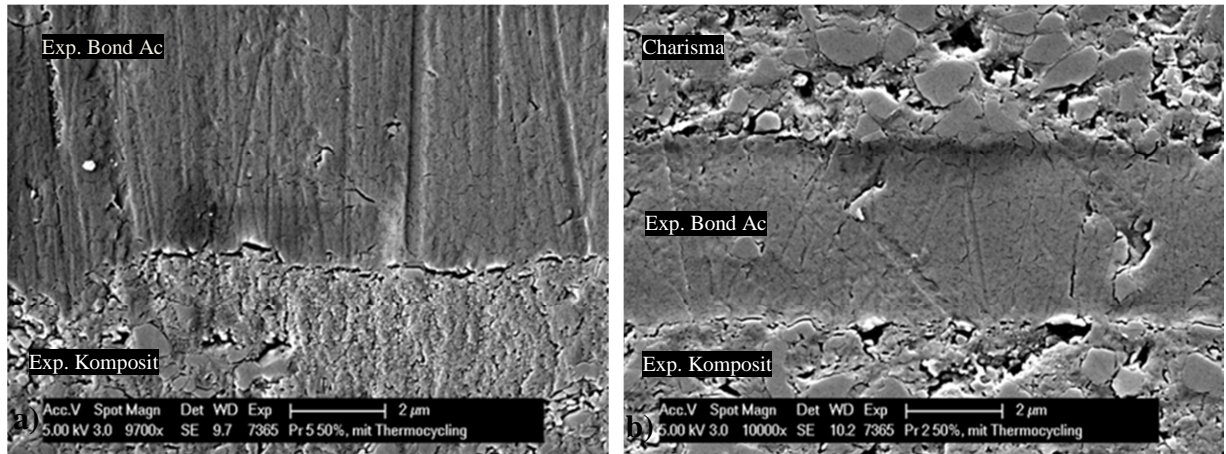


Abb. 20: 50 Gew.-% Füllstoff nach TWB, Exp. Ac, 320 Grit (a) und 4.000 Grit (b)

In knapp 10.000-facher Vergrößerung ist bei der angerauten Probe am Exp. Komposit eine deutlich unregelmäßigere Struktur an der Bondinggrenze als bei der polierten Probe zu erkennen. In gleicher Vergrößerung zeigt sich bei angerauter Probe eine dickere Bondingschicht (Abb. 20).

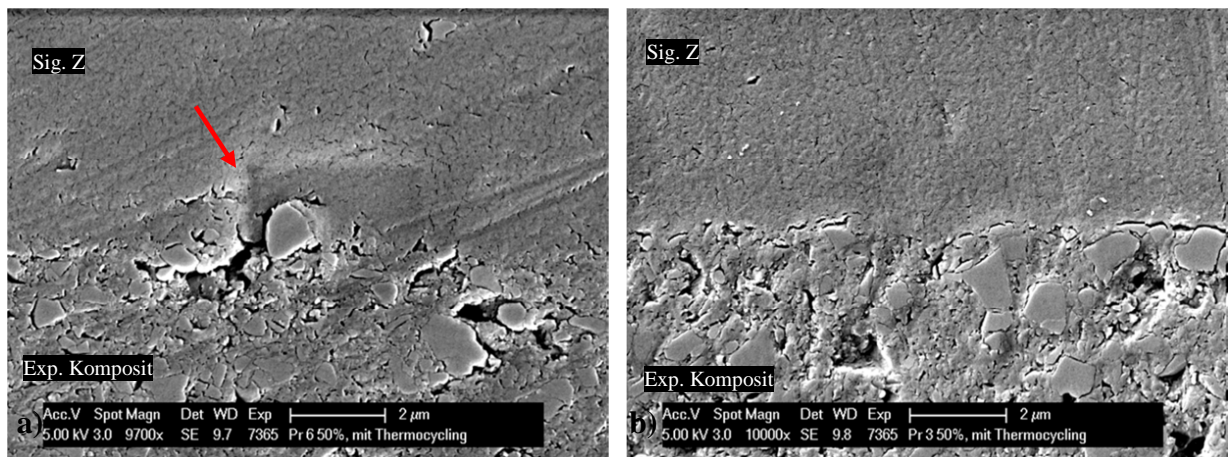


Abb. 21: 50 Gew.-% Füllstoff nach TWB, Sig Z, 320 Grit (a) und 4.000 Grit (b)

Auch bei der Konditionierung Sig. Z lässt sich ohne Politur eine deutlichere Verzahnung einzelner Füllstoffkomponenten mit dem Bondingsystem erkennen (Abb. 21, roter Pfeil).

4.1.3 Ergebnisse bei 70 Gew.-% Füllstoff nach 24 Stunden Lagerung

SBF-Versuche

Die Ergebnisse sind in einem Boxplotdiagramm dargestellt (Abb. 22).

Der Eigenfestigkeitswert des Exp. Komposits 70 Gew.-% nach TWB beträgt im Mittel 31 MPa (Sd+/- 4,4). Der Referenzmittelwert der Prüfgruppe bei der Oberflächenbehandlung 320 Grit beträgt 20,93 MPa (Sd+/- 3,1), bei 4.000 Grit 19,75 MPa (Sd+/- 4,9). Bei dieser Hauptgruppe 70 Gew.-% nach 24 h Lagerung ist im Paarvergleich lediglich in der Gruppe Si der Mittelwert der Proben mit angerauter Oberfläche signifikant höher als in der Gruppe mit polierter Oberfläche. Der höchste Wert der angerauten Prüfkörper wurde bei Proben mit der Konditionierung Si+Exp. Ac (28,1 MPa, Sd+/- 4) ermittelt, die niedrigsten Werte bei der Konditionierung Sig. C (21 MPa, Sb+/- 3,7). In der Gruppe mit polierter Oberfläche erreichte die Konditionierung Sig. Z (26,7 MPa, Sb+/- 3,5) den höchsten Mittelwert, die Konditionierung Si den niedrigsten (20,53 MPa, Sb+/- 1,7).

Bei den angerauten Proben sind die Referenzwerte und die Werte der Konditionierung Sig. C signifikant kleiner als die der Konditionierung Si+ Exp. Ac; bei den polierten Proben sind die Werte von Sig. Z signifikant höher als die Referenzwerte und die der Konditionierung Si.

Die Frakturen der angerauten Gruppe waren überwiegend kohäsiv (70%), die der polierten Gruppen vorwiegend adhäsiv (62%).

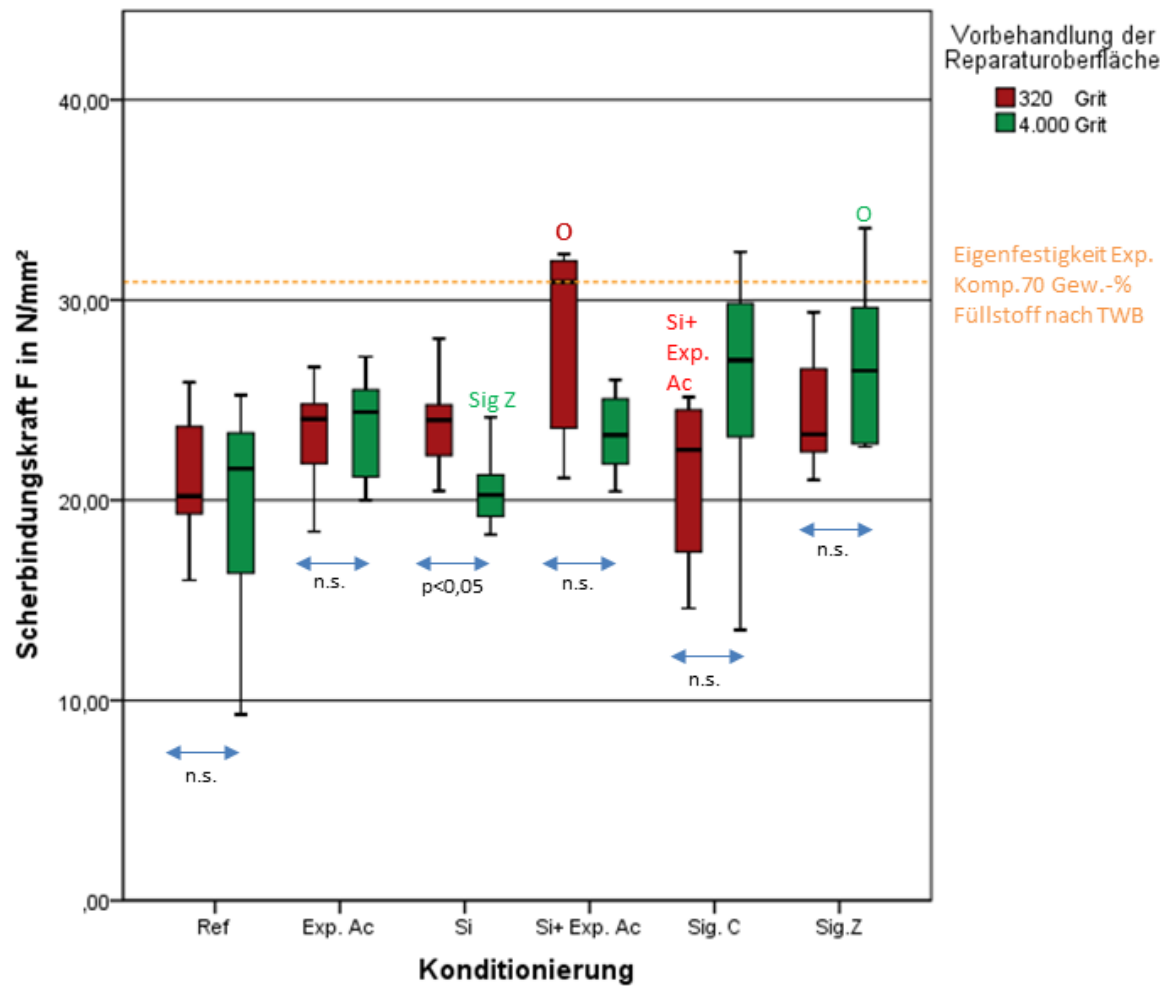


Abb. 22: Ergebnisse SBF-Versuch: 70 Gew.-% Füllstoff nach 24 h Lagerung

bei jeweiliger Konditionierung $n=10$ pro Gruppe, Ref =ohne Konditionierung; Exp. Ac =Experimentelles Bonding Azeton, Si=Silan, Si+Exp. Ac=Silan mit Exp. Bond Azeton, Signum Ceramic Bond=Sig. C, Signum Zirkonia Bond= Sig. Z. Das Ergebnis für unabhängige Stichproben findet man unter dem blauen Pfeile eines jeden Boxenpaares (Einfluss der Oberflächenbehandlung 320 Grit und 4000 Grit, n.s.=nicht signifikant, p =p-Wert). O: die Werte unterscheiden sich zu den Ref Werten signifikant. Die abgekürzten Konditionierungen über den Boxplots unterscheiden sich zu der jeweiligen Konditionierung auf der x-Achse signifikant.

REM-Analyse

Auch hier wurden einige REM-Bilder der Hauptgruppe 70 Gew.-% Füllstoff-24 h Lagerung exemplarisch zur visuellen Begutachtung des Reparaturverbundes ausgewählt.

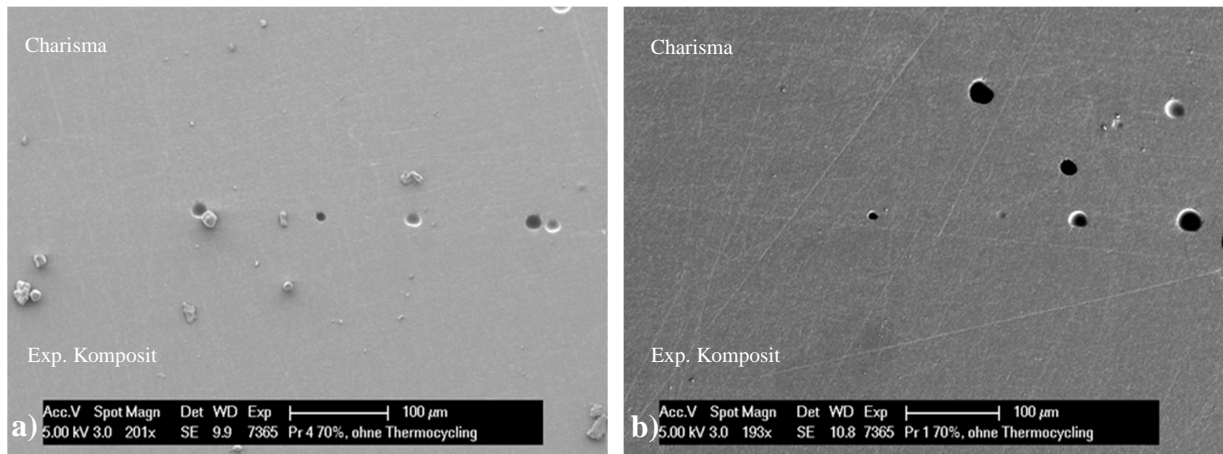


Abb. 23: 70 Gew.-% Füllstoff nach 24 h Lagerung, Ref (ohne Konditionierung), 320 Grit (a) und 4.000 Grit (b)

In 200-facher Vergrößerung lässt sich sowohl bei der rauen als auch bei der polierten Probe nur schwer eine Trennlinie vom experimentellen zum aufpolymerisierten Komposit erkennen. Grund hierfür ist auch der höhere Füllstoffkörperanteil des Exp. Komposits (Abb. 23).

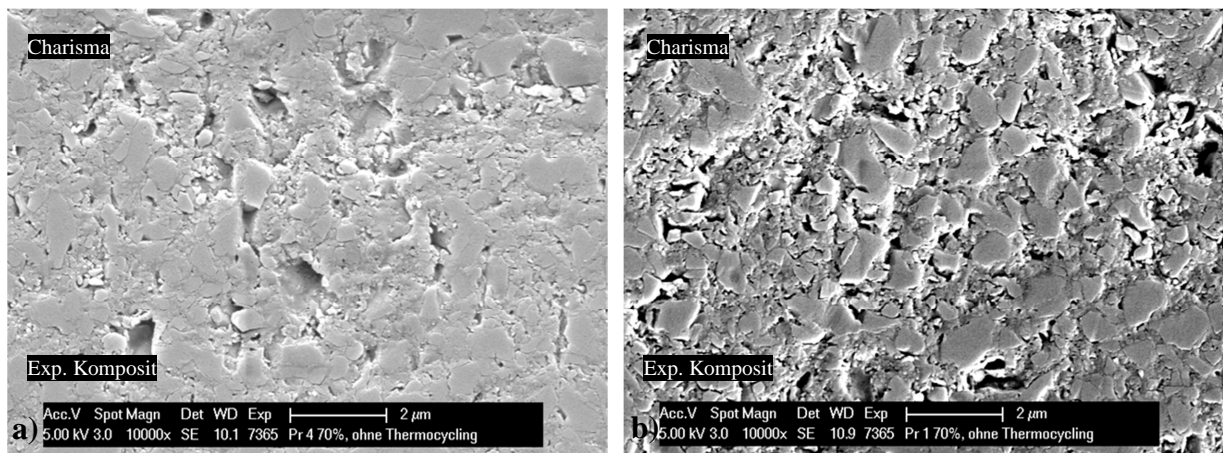


Abb. 24: 70 Gew.-% Füllstoff nach 24 h Lagerung, Ref (ohne Konditionierung), 320 Grit (a) und 4.000 Grit (b)

In der Vergrößerung 10.000 ist sowohl beim angerauten Kunststoff als auch bei der polierten Probe keine deutliche Grenzlinie zu erkennen (Abb. 24).

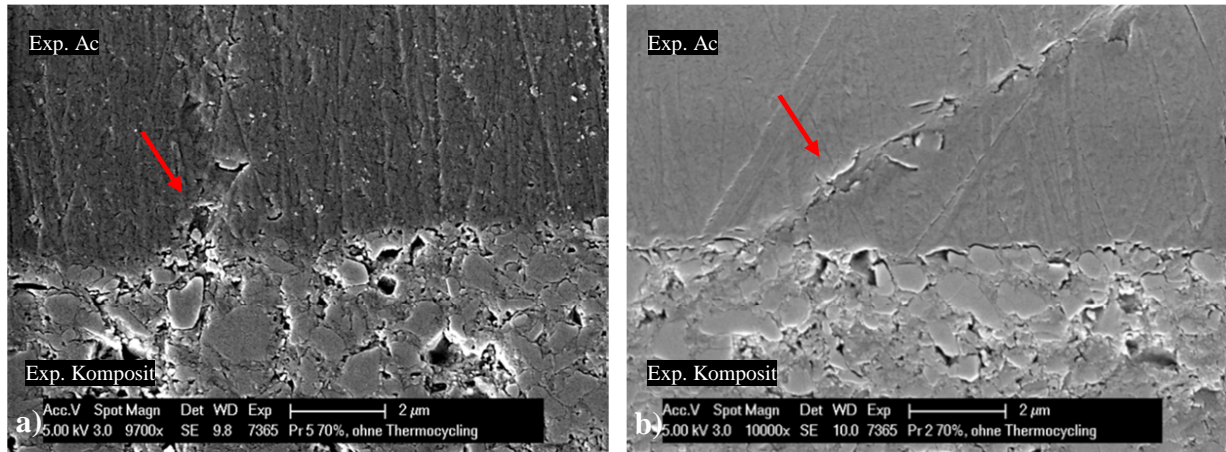


Abb. 25: 70 Gew.-% Füllstoff nach 24 h Lagerung, Exp. Ac, 320 Grit (a) und 4.000 Grit (b)

In Abb. 25 ist eine ähnliche Struktur bei der angerauten wie bei der polierten Probe zu erkennen. In beiden Fällen sind Streifen der Kompositpartikel, die das Bonding durchziehen, erkennbar (rote Pfeile).

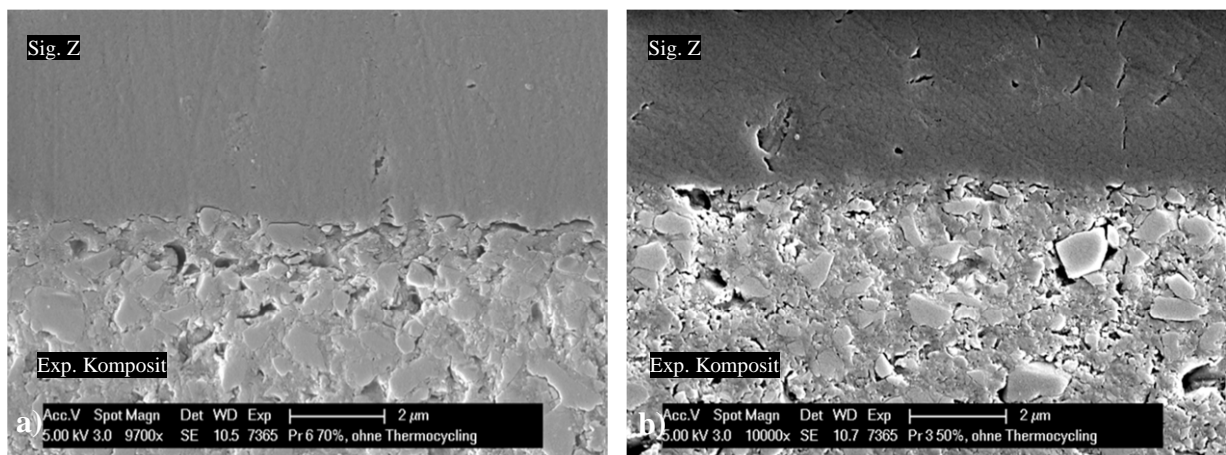


Abb. 26: 70 Gew.-% Füllstoff nach 24 h Lagerung, Sig. Z, 320 Grit (a) und 4.000 Grit (b)

Mit der Konditionierung Sig. Z ist bei der angerauten und bei der polierten Probe im Übergang des Komposits zum Bonding kaum ein Unterschied im Haftverbund sichtbar (Abb. 26).

4.1.4 Ergebnisse bei 70 Gew.-% Füllstoff nach TWB

SBF-Versuch

Die Ergebnisse des SBF-Versuches werden in einem Boxplotdiagramm dargestellt (Abb. 27).

Der Eigenfestigkeitswert des Materials nach TWB beträgt im Mittel 31 MPa ($S_{b\pm} 4,4$). Der Referenzmittelwert der Prüfgruppe bei der Oberflächenbehandlung 320 Grit beträgt 21,1 MPa ($S_{d\pm} 2,7$), bei 4.000 Grit 11,43 MPa ($S_{d\pm} 2,4$). Im Vergleich rauer zu polierter Oberfläche der Prüfkörper unterschieden sich nur die Werte der Proben mit den Konditionierungen Si und Si+Exp. Ac nicht signifikant.

Die höchsten SBF-Werte der angerauten Proben sind bei Sig. Z (27,6 MPa, $S_{b\pm} 3,7$) festzustellen, die niedrigsten bei den Prüfkörpern mit der Konditionierung Si+Exp. Ac (21,6 MPa, $S_{b\pm} 3$). Die Werte mit der Konditionierung Sig. Z sind signifikant höher als die Referenzwerte sowie die Werte der Konditionierungen Si+Exp. Ac und Sig. C. Die Brüche waren vorwiegend kohäsiv (71,7%).

Der höchste Mittelwert bei den polierten Gruppen war bei der Konditionierung Si (20,9 MPa, $S_{b\pm} 3,7$) zu finden, der niedrigste bei Proben mit der Konditionierung Exp. Ac (14,8 MPa, $S_{b\pm} 2,1$). Die Werte der Proben mit den Konditionierungen Si, Si +Exp. Ac und Sig. Z überstiegen die ohne Konditionierung (Ref) signifikant, die Werte bei der Konditionierung Exp. Ac lagen signifikant unter denen der Konditionierungen Si und Sig. Z. Die Bruchanalyse ergab vorwiegend adhäsive Brüche (63,3%).

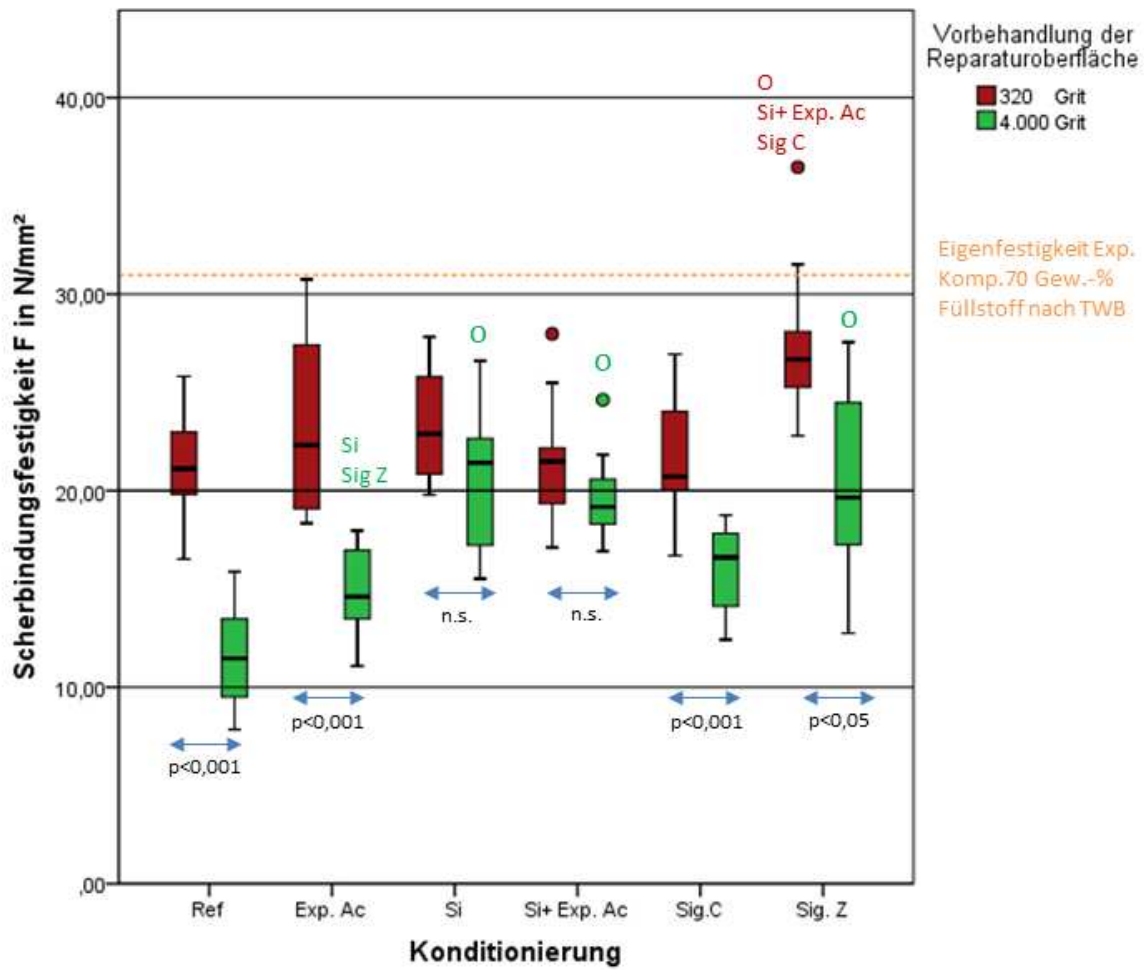


Abb. 27: Ergebnisse SBF-Versuch bei 70 Gew.-% Füllstoff nach TWB

bei jeweiliger Konditionierung n=10 pro Gruppe, Ref=Referenz ohne Konditionierung; Exp. Ac=Experimentelles Bonding Azeton, Si=Silan, Si+Exp. Ac=Silan mit Exp. Bond Azeton, Signum Ceramic Bond=Sig. C, Signum Zirkonia Bond= Sig. Z. Das Ergebnis für unabhängige Stichproben findet man unter dem blauen Pfeil eines jeden Boxenpaares (Einfluss der Oberflächenbehandlung 320 Grit und 4000 Grit ,n.s. = nicht signifikant, p=p-Wert). O: die Werte unterscheiden sich zu den Ref Werten signifikant. Die abgekürzten Konditionierungen über den Boxplots unterscheiden sich zu der jeweiligen Konditionierung auf der x-Achse signifikant.

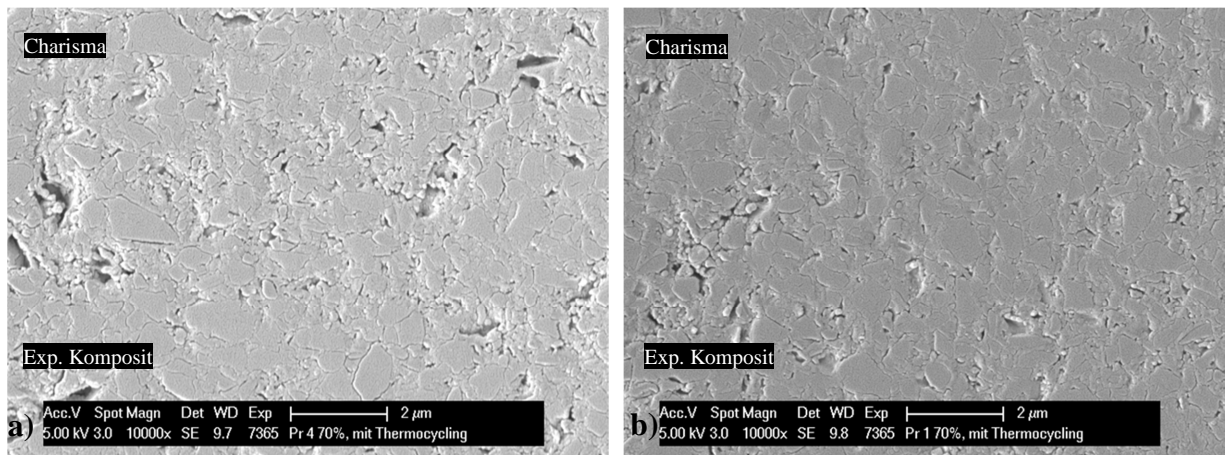
REM-Analyse

Abb. 28: 70 Gew.-% Füllstoff nach TWB, Ref (ohne Konditionierung), 320 Grit (a) und 4.000 Grit (b)

In Abb. 28 ist bei 10.000-facher Vergrößerung ohne Konditionierung keine Trennlinie zwischen dem Exp. Komposit und Charisma zu erkennen.

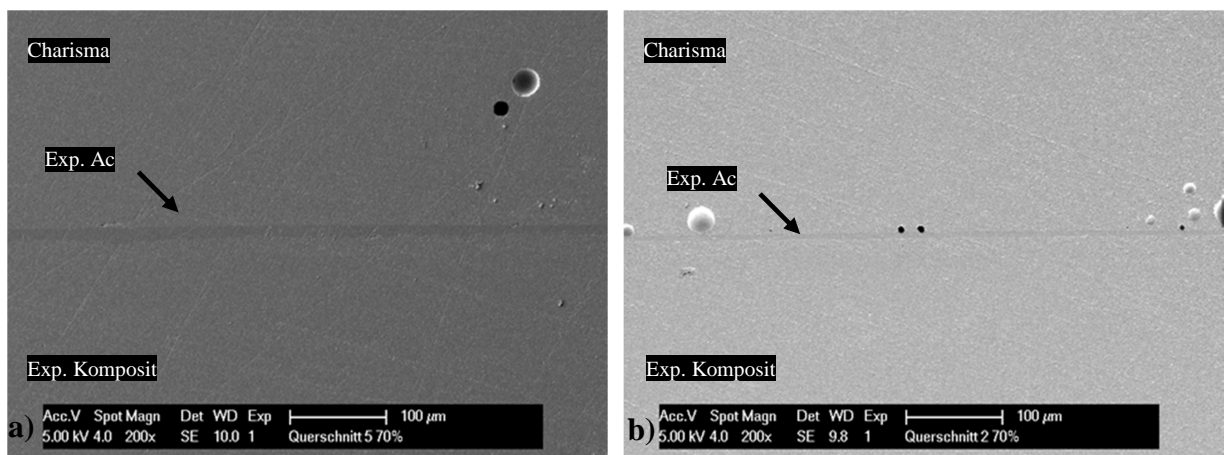


Abb. 29: 70 Gew.-% Füllstoff nach TWB, Exp. Ac, 320 Grit (a) und 4.000 Grit (b)

Abb. 29 zeigt bei der angerauten Probe eine etwas dickere und unregelmäßigere Schichtstärke des Bondings als bei der polierten Probe (Pfeile). Bei der an der Oberfläche polierten Probe ist eine leichte Bläschenbildung zu erkennen.

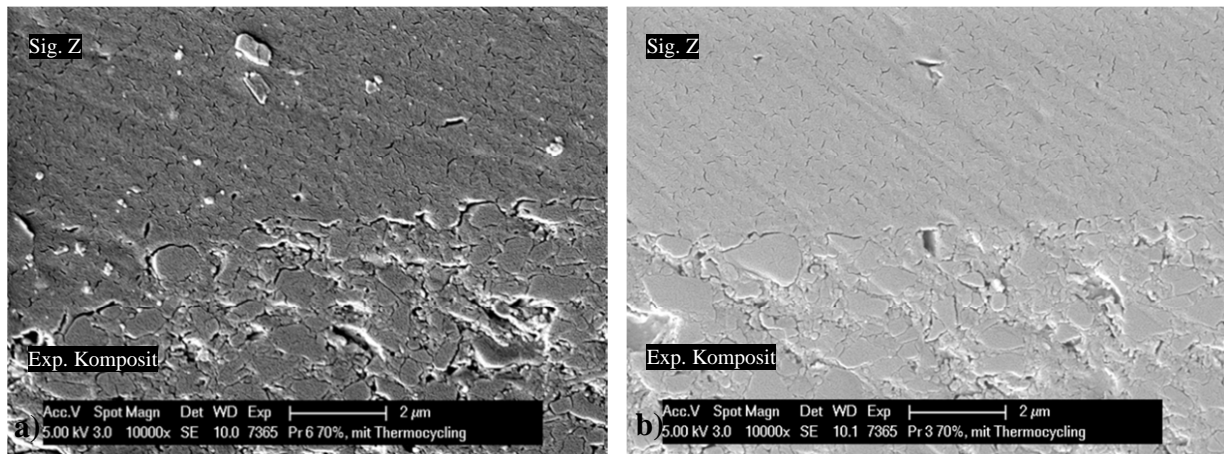


Abb. 30: 70 Gew.-% Füllstoff nach TWB, Sig. Z, 320 Grit (a) und 4.000 Grit (b)

Abb. 30 zeigt mit der Konditionierung Sig. Z in den jeweiligen Bildausschnitten bei rau und poliert eine sehr ähnliche, homogene Verstrickung der Kompositmaterialien mit der Konditionierung.

4.2 Auswertung verschiedener Einflussgrößen

4.2.1 50 und 70 Gew.-% im Vergleich: Oberflächenbehandlung 320 Grit nach TWB

Der Übersicht halber wird die Gruppe der Oberflächenbehandlung 320 Grit nach TWB separat betrachtet und 50 Gew.-% und 70 Gew.-% Füllstoff verglichen. Die Ergebnisse sind in einem Boxplotdiagramm dargestellt (Abb. 31).

Zwischen den Werten der unterschiedlichen Füllstoffanteile in der jeweiligen Konditionierung finden sich keine signifikanten Unterschiede.

Bei 50 Gew.-% Füllstoff sind die Referenzwerte signifikant kleiner als die Werte der Proben mit den Konditionierungen Exp. Ac, Si+Exp. Ac und Sig. Z. Die Werte der Konditionierung Sig. C sind signifikant niedriger als die der Konditionierungen Si+Exp. Ac und Sig. Z.

Bei der Gruppe 70 Gew.-% Füllstoff liegen die Referenzwerte und die Werte der Proben mit den Konditionierungen Si+Exp. Ac und Sig. C statistisch signifikant unter denen der Konditionierung Sig. Z.

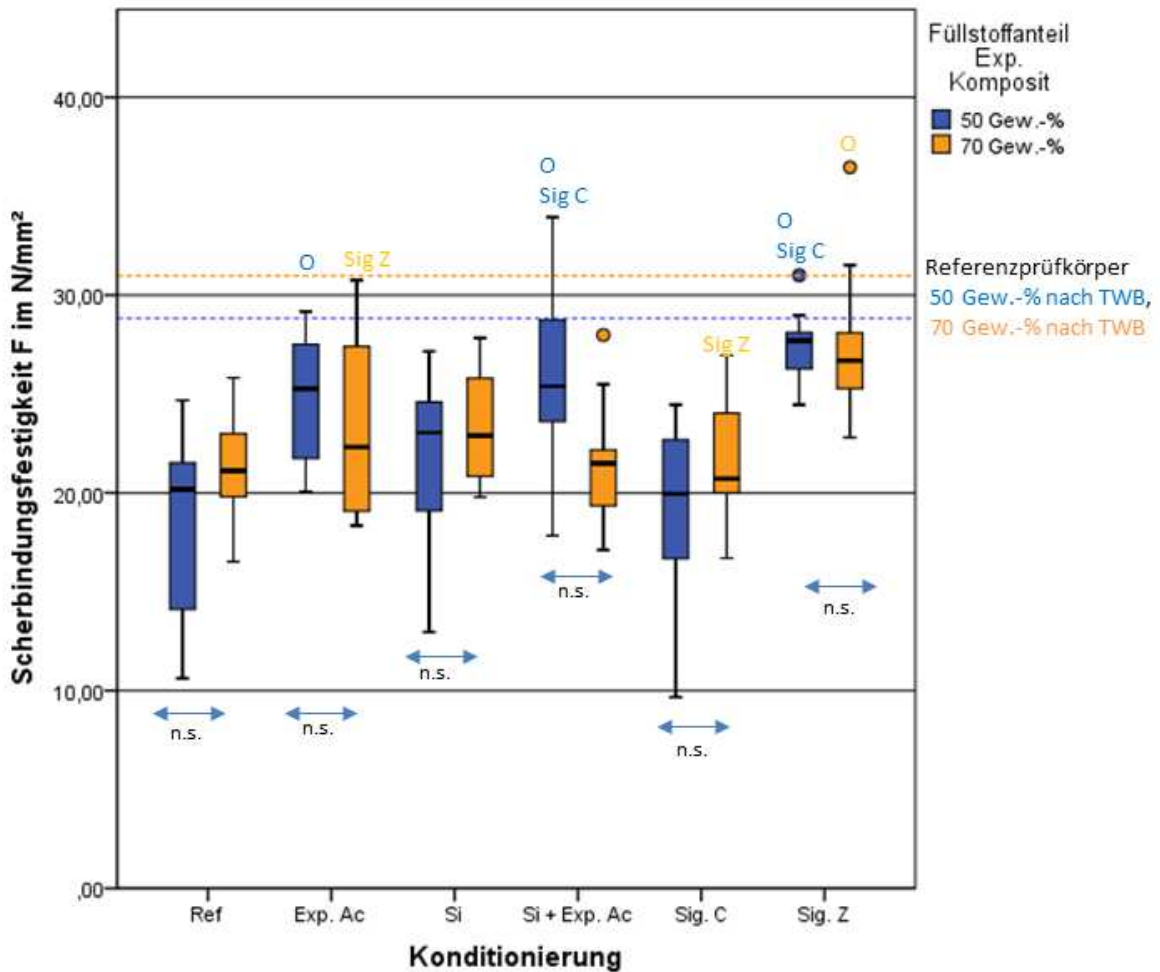


Abb. 31.: Ergebnisse SBF-Versuch: 50 Gew.-%- und 70 Gew.-% Füllstoff, Oberfläche 320 Grit nach TWB bei jeweiliger Konditionierung n=10 pro Gruppe, Ref =ohne Konditionierung; Exp. Ac =Experimentelles Bonding Azeton, Si=Silan, Si+Exp. Ac=Silan mit Exp. Bond Azeton, Signum Ceramic Bond=Sig. C, Signum Zirkonia Bond= Sig. Z. Das Ergebnis für unabhängige Stichproben findet man unter dem blauen Pfeil eines jeden Boxenpaares (Einfluss des Füllstoffkörperanteils; n.s.=nicht signifikant, p = p-Wert). O: die Werte unterscheiden sich zu den Ref Werten signifikant. Die abgekürzten Konditionierungen über den Boxplots unterscheiden sich zu der jeweiligen Konditionierung auf der x-Achse signifikant.

4.2.2 24 Stunden Lagerung zu TWB im Vergleich

In der folgenden Tabelle finden sich p- Werte in den einzelnen Gruppen nach 24 h Lagerung im Vergleich nach TWB.

Tabelle 4.2: Signifikanzen 24 h und TWB im Vergleich

	<i>50 Gew.-%-320 Grit</i>	<i>50 Gew.-%- 4.000 Grit</i>	<i>70 Gew.-%-320 Grit</i>	<i>70 Gew.-%- 4.000 Grit</i>
	p-Werte (adjustiert)	p-Werte (adjustiert)	p-Werte (adjustiert)	p-Werte (adjustiert)
Ref	0,355	0,0480	1	0,005
Exp. Ac	0,355	0,3860	1	< 0,001
Si	0,138	< 0,001	1	0,794
Si+Exp. Ac	0,355	0,048	0,03	0,005
Sig. C	0,786	< 0,001	1	0,005
Sig. Z	0,786	0,3860	0,22	0,005

Im Paarvergleich 24 h Lagerung zu TWB unterschieden sich die Werte bei 50 Gew.-% und bei 70 Gew.-% Füllstoff mit der polierten Oberfläche überwiegend signifikant, wohingegen bei der angerauten Oberfläche bei 50 Gew.-% und 70 Gew.-% bis auf eine Gruppe keine statistisch signifikanten Unterschiede nachzuweisen waren. Bei den polierten Oberflächen waren die SBF- Werte, ob signifikant oder nicht, alle höher nach 24 h Lagerung als nach TWB.

4.3 Materialspezifische Daten der experimentellen Komposite

4.3.1 Eigenfestigkeitsprüfungen

Zur zusätzlichen Materialanalyse wurden die Exp. Komposite einer Biegefestigkeitsprüfung an der Zwick unterzogen. Die Ergebnisse werden mithilfe eines Balkendiagramms dargestellt.

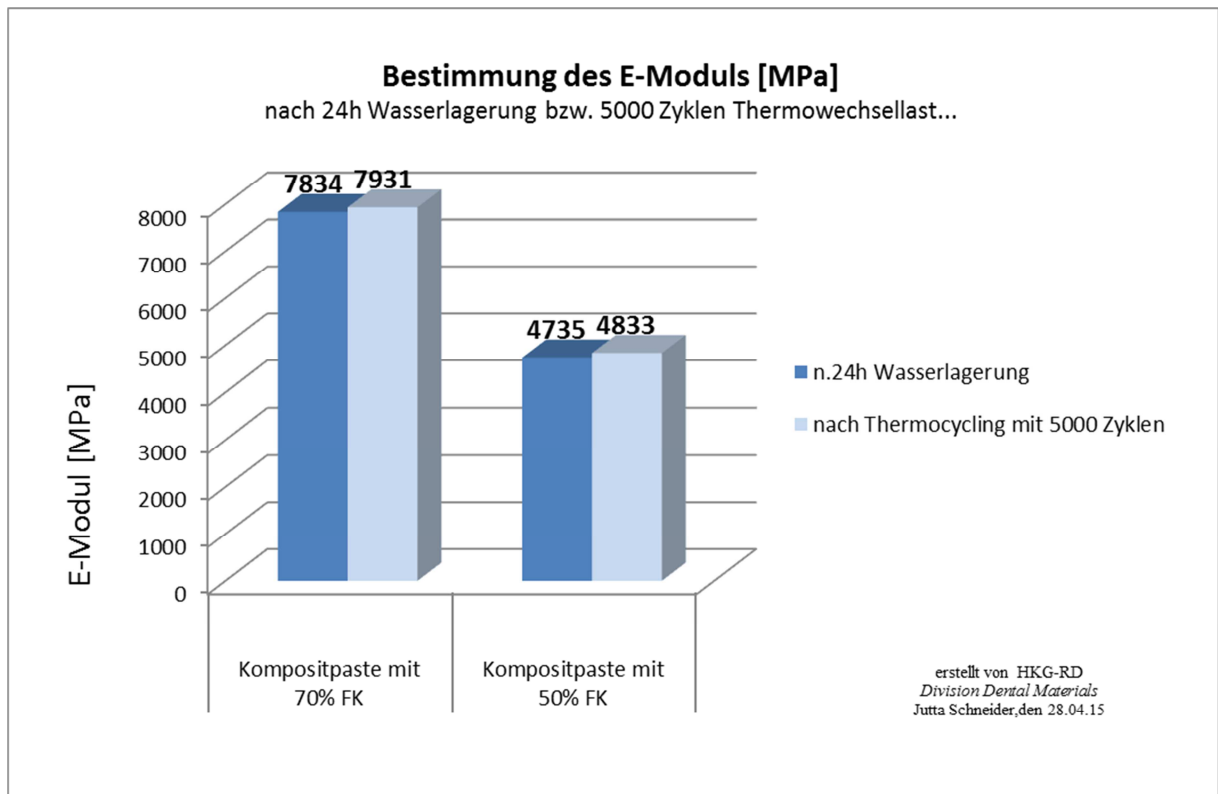


Abb. 32: Ergebnisse der Bestimmung des E-Modul nach 24 h Lagerung und TWB der Exp. Komposite

Bei der Testung des E-Moduls sind bei dem Exp. Komposit mit 70 Gew.-% Füllstoffkörperanteil deutlich höhere Werte in MPa erreicht worden als bei 50 Gew.%. Nach TWB übersteigen die Werte die der Lagerung nach 24 h in den jeweiligen Füllstoffanteilen minimal (Abb. 32)

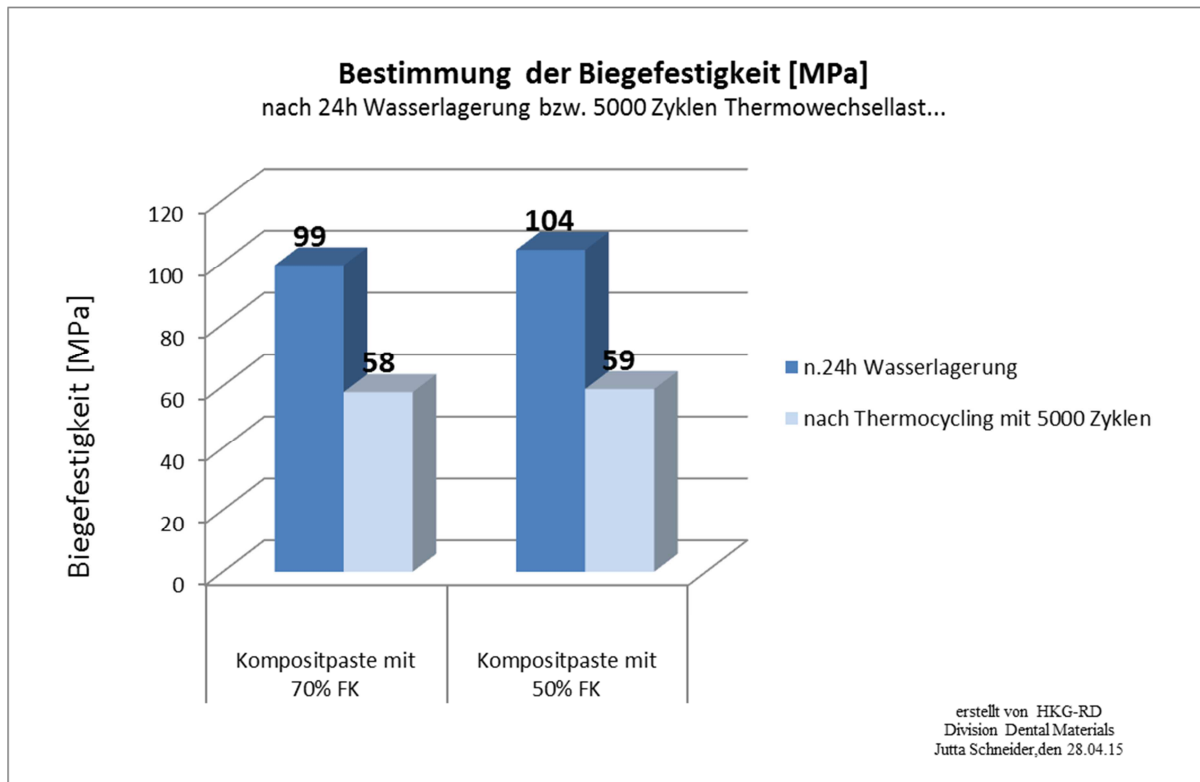


Abb. 33.: Ergebnisse der Biegefestigkeitsprüfung nach 24 h Lagerung und TWB der Exp. Komposite

Die Biegefestigkeitswerte der beiden Komposite unterscheiden sich lediglich um wenige MPa, in den jeweiligen Kompositen ist jedoch nach TWB eine deutliche Abnahme der Biegefestigkeit um fast die Hälfte zu beobachten (Abb. 33).

4.3.2 REM- EDX Analyse der experimentellen Komposite

Durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von der polierten Kompositoberfläche sind in verschiedenen Vergrößerungen Struktur und Verteilung der Füllstoffkörper zu erkennen (Abb. 34 und 35).

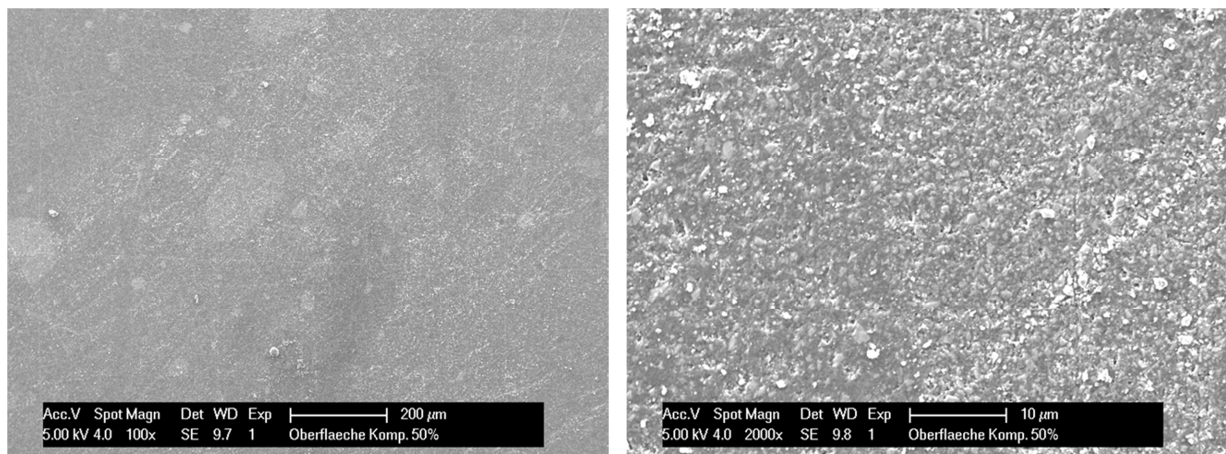


Abb. 34: REM-Aufsicht Exp. Komposit 50 Gew.-% Füllstoff

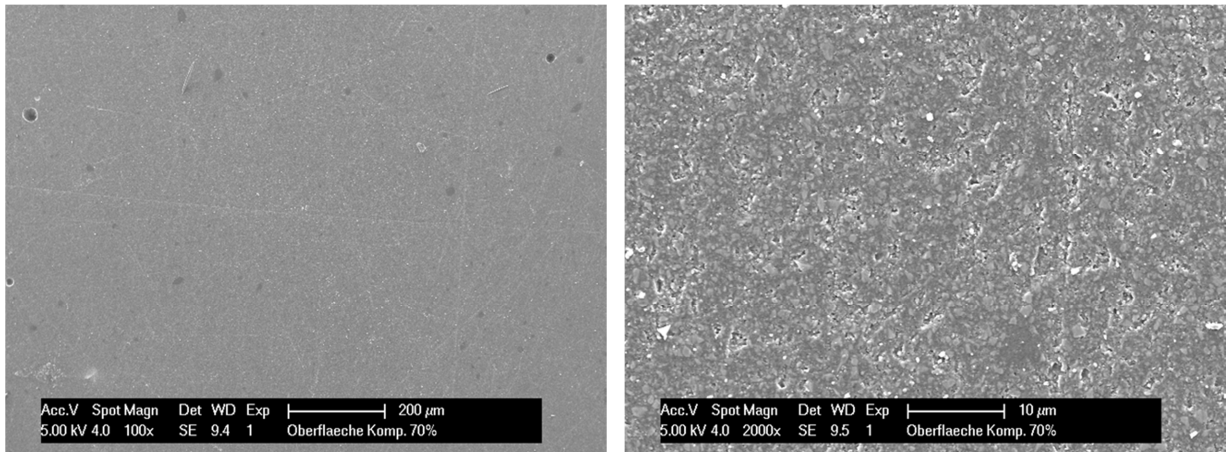


Abb. 35: REM-Aufsicht Exp. Komposit 70 Gew.-% Füllstoff

In einer speziellen Aufnahme (EDX–Analyse, Kapitel 3.3.4) wird der Materialkontrast durch die unterschiedlichen Ordnungszahlen im Periodensystem (PS) verstärkt hervorgehoben. Hierbei erscheinen die Elemente mit höherer Ordnungszahl heller, was in diesem Fall die Füllstoffkörper betrifft.

In der unteren Abbildung (Abb. 36) ist bei der Aufsicht von 70 Gew.-% Füllstoff im Vergleich zu 50 Gew.-% eine deutlich höhere Packungsdichte der Füllstoffkörper zu erkennen.

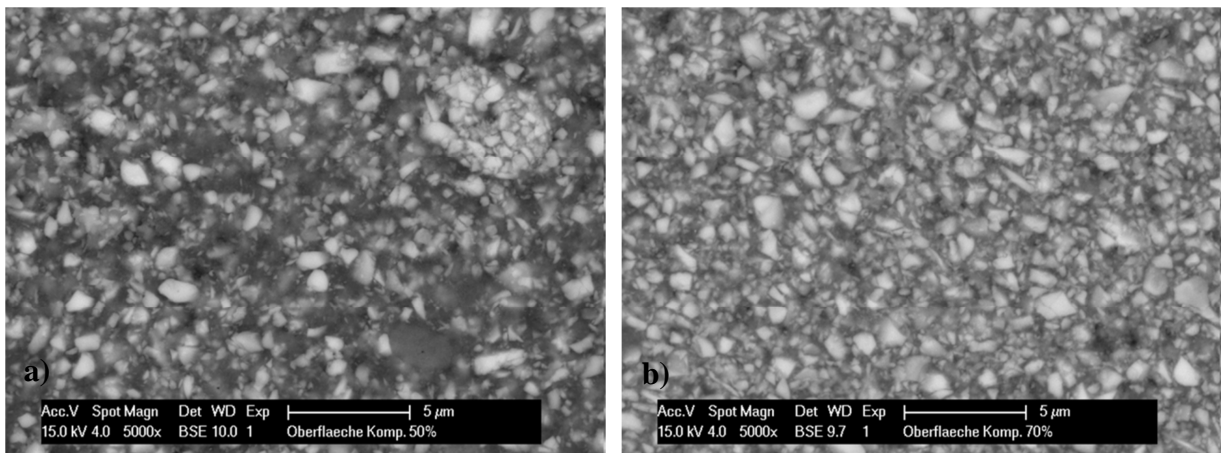


Abb. 36.: REM-Aufsichtsaufnahme nach Ordnungszahl (im PS) sortiert, 50 Gew.-% Füllstoff (a) und 70% Füllstoff (b)

5 Diskussion

Im Folgenden werden die in der Studie verwendeten Materialien, die Methodik und die Ergebnisse im Kontext der aktuellen wissenschaftlichen Literatur diskutiert.

5.1 Bewertung des verwendeten Materials und des experimentellen Vorgehens

5.1.1 Experimentelle Komposite

Die Auswahl an kommerziell verfügbaren Kompositwerkstoffen ist sehr groß. Da die Qualität einer Kompositreparatur materialabhängig ist, kann nicht unbedingt ein einheitliches Reparaturverfahren für alle Materialien empfohlen werden (Loomans et al., 2011). In der Regel ist davon auszugehen, dass das zu reparierende Material unbekannt ist. Bis-GMA und dessen Derivate sind dabei die am häufigsten eingesetzten Monomersysteme bei zahnfarbenen Kompositrestaurationen (Asmussen and Peutzfeldt, 1998). Daher wurde für die vorliegenden Versuche ein lichthärtendes Hybridkomposit auf Bis-GMA/ TEGDMA-Basis verwendet.

Zur Prüfung der Eigenfestigkeit der experimentellen Werkstoffe wurde der 3-Punkt-Biegeversuch mit der Ermittlung des E-Moduls und der Biegefestigkeit gewählt, da es sich um eine Normprüfung handelt (ISO 4049). Die Materialprüfung erfolgte nach 24 h Lagerung bei 37°C und nach TWB mit 5.000 Zyklen als Referenz.

Grundsätzlich steigen bei Kompositwerkstoffen die Oberflächenhärte und das E-Modul mit zunehmendem Füllstoffkörperanteil an (El-Safty et al., 2012). Dieses Ergebnis wurde durch die vorliegenden Studienergebnisse bestätigt.

Alle experimentellen Komposite die im Rahmen der SBF-Versuche getestet wurden, sind vor der Reparatur einer TWB unterzogen worden. Durch dieses Vorgehen soll simuliert werden, dass eine Restauration längerer Zeit den Mundhöhlenbedingungen ausgesetzt war. Die Ergebnisse, die hierzu in der Literatur zu finden sind, sind teilweise sehr gegensätzlich. Zum einen wird postuliert, dass es zu einem Rückgang des E-Moduls nach Wasserlagerung kommt; dies ist durch die Wasserabsorption und die nachfolgende Plastifizierung der Matrix kommt (Park and Ferracane, 2014). Andere Autoren kommen zu dem Schluss, dass nach vierwöchiger Lagerung von Proben in Speichel mit einer Erhöhung des E-Moduls sowie besseren mechanischen Eigenschaften der Komposite zu rechnen ist (Bauer and Ilie, 2013). Die Untersuchungen von *Okada et al.* zeigten einen deutlichen Anstieg der Oberflächenhärte; die Autoren vermuten als Ursache eine Nachpolymerisation des Werkstoffes im feuchten Medium (Okada et al., 2001).

In der vorliegenden Studie wurde ein leichter Anstieg des E-Moduls nach TWB beobachtet, was ebenfalls auf eine Nachpolymerisation des Werkstoffes hinweist.

Nach einer hohen Zyklenanzahl bei TWB sinkt die Biegefestigkeit von Kompositwerkstoffen ab, wobei sich diese Ergebnisse deutlicher bei fließfähigen Kompositen oder nach sehr langer Belastungsphase abzeichnen (30.000-45.000 Zyklen) (Morresi et al., 2015). *Soderholm und Roberts* beschrieben eine Schwächung der Biegefestigkeit des Materials nach Wasserlagerung, allerdings dauerte diese bis zu 360 Tage (Soderholm and Roberts, 1991) .

Korrespondierend zu diesen Ergebnissen sank auch in der vorliegenden Arbeit die Biegefestigkeit nach TWB um fast die Hälfte des Ursprungswertes.

In der Gesamtbetrachtung weisen die Ergebnisse der vorliegenden Experimente sowie der Literaturdaten deutlich darauf hin, dass eine TWB zu einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften von Kompositen führt. Die ausschließliche Betrachtung der mechanischen Eigenschaften scheint dabei jedoch weniger gut geeignet für die Abschätzung einer stressbedingten Ermüdung eines Komposits zu sein (Belli et al., 2014). Gleichwohl bleibt festzuhalten: Die Materialalterung hat Einfluss auf den Reparaturverbund.

5.2 Bewertung der Messmethodik

5.2.1 Scherbindungsfestigkeitsprüfung und Prüfkörper

In der vorliegenden Studie wurde eine Scherbindungsfestigkeitsprüfung zur Quantifizierung des Reparaturverbundes vorgenommen.

Für Verbundfestigkeitsprüfungen stehen grundsätzlich 3- oder 4-Punkt Biegeversuche, Zugfestigkeitsversuche, Rotationstests und Scherbindungstests zur Verfügung (Seo et al., 2007).

Da bei der Kompositreparatur bislang keine Normen zur Bindungsprüfung existieren, wurde die Prüfung nach der Norm „Adhäsion an Zahnhartsubstanz“ gewählt (ISO 11405:2015, ISO international organisation for standardisation, TC 106, Dentistry, SC1, Filling and restorative materials).

Im Gegensatz zu Prüfungen mit transversaler Krafteinleitung, bei denen die Belastung an der Reparaturfläche unbekannt ist, wird bei einem Scherbindungstest die Reparaturfläche direkt belastet (Seo et al., 2007). Durch einen kurzen Abstand des Abscherstempels zur Bindungsfläche werden unerwünschte Biegemomente vermieden (Ahlers, 2006b).

In der Literatur wurden durch verschiedene Autoren unterschiedliche Geometrien des Abscherzylinders beschrieben. Rechteckige Formen (Anusavice et al., 1980) oder zylindrische

Formen (Balkenhol et al., 2009) fanden Anwendung. Da eine Polymerisationsschrumpfung stattfindet, kann mit einer Zylinderform eine gleichförmige Schrumpfung und somit eine gleichmäßigere Spannungsverteilung erreicht werden (Ahlers, 2006a).

Um eine starke Abweichung der Werte in Abhängigkeit von der Prüfkörperkonfiguration und dem Versuchsaufbau zu vermeiden (Rasmussen, 1996), wurde ein ausreichend großer, standardisierter zylindrischer Prüfkörper ausgewählt.

Die Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min hat sich als Vorschubgeschwindigkeit im SBF-Versuch bewährt (Balkenhol et al., 2009; Bonstein et al., 2005; da Costa et al., 2012; Hannig et al., 2003; Kallio et al., 2014; Kallio et al., 2013; Rinastiti et al., 2010; Tezvergil et al., 2003). Somit ist eine gute Vergleichbarkeit der Werte gegeben.

5.2.2 REM-Analyse

Um den Kompositverbund einer weiteren Beurteilung zu unterziehen, wurden zusätzlich REM-Bilder angefertigt. Die REM Aufnahme ist eine gängige Methode, um eine optische Vergrößerung zu erzielen. In dieser Studie wurden Aufnahmen in 100-, 200- und 10.000-facher Vergrößerung vorgenommen um einerseits die Oberfläche präzise darzustellen (REM-EDX) und andererseits den Verbundbereich zu analysieren. Diese Verfahrenstechnik wurde ebenso von anderen Autoren verwendet (Matsumura et al., 1995; Swift et al., 1992; Tezvergil et al., 2003).

5.2.3 Lagerung/Alterung

Die TWB zur künstlichen Alterung von Prüfkörpern gilt als Goldstandard (Balkenhol et al., 2009; Gale and Darvell, 1999; Kallio et al., 2014; Kallio et al., 2013; Loomans et al., 2011; Soderholm and Roberts, 1991).

Mit der TWB wird eine Alterung simuliert, wobei die Belastung mit mehreren tausend Zyklen Risse im Schmelz frisch durchgebrochener, extrahierter Zähne hervorruft, ähnlich wie nach mehrjährigem Gebrauch in der Mundhöhle (Lloyd et al., 1978). Schätzungen zufolge entsprechen 10.000 TWB-Zyklen der Alterung von ungefähr einem Jahr. Obwohl kein direkter klinischer Zusammenhang zwischen der TWB und dem klinischen Versagen von Restaurationen nachgewiesen werden kann, ist dennoch eine zunehmende Schwächung der Verbindung bei thermischem Stress anzunehmen (Gale and Darvell, 1999).

Bezüglich der Haltezeit, Temperatur sowie der Zyklenanzahl fassten *Gale und Darvell* unterschiedliche Studienkonditionen von Festigkeitsprüfungen zusammen, wobei sich diese stark unterschieden.

Aus den verschiedenen Studien ermittelten *Gale und Darvell* einen Medianwert sowie eine untere (5°C) und obere Temperaturgrenze (55°C). Ferner empfahlen sie eine Zyklenanzahl von 5.000 und eine Haltezeit von 30s pro Temperaturbad (*Gale und Darvell*, 1999).

Als Lagermedium bieten sich grundsätzlich künstlicher Speichel oder Wasser an. Verschiedene Studien untersuchten die materialspezifischen Änderungen in beiden Medien und stellten Unterschiede fest. Beispielsweise konnte nach Lagerung in Speichel nach einem Tag eine höhere Vickershärte festgestellt werden als in destilliertem Wasser (*Okada et al.*, 2001). Dennoch gibt es keine standardisierte Zusammensetzung von künstlichem Speichel, so dass die Vergleichbarkeit von Studienergebnissen eingeschränkt wird (*Hahnel et al.*, 2010).

Trinkwasser enthält nach der deutschen Trinkwasserverordnung Grenzwerte verschiedener Metalle wie beispielsweise Aluminium oder Blei sowie einen Bakteriengrenzwert; die Wasserqualität ist von lokalen Faktoren abhängig und kann sich regional in den Inhaltsstoffen stark unterscheiden (*Bartel et al.*, 2013). Um eine Bakterienadhärenz zu vermeiden wurde ausschließlich destilliertes Wasser für die Versuchsreihen verwendet.

5.3 Bewertung der Ergebnisse

Unabhängig von den Einflussgrößen Lagerung, Konditionierung und Füllstoffkörperanteil, lagen die Mittelwerte der SBF-Versuche in der vorliegenden Studie zwischen 9,5 MPa und 28 MPa.

Vergleichbare Versuchsanordnungen zeigen Werte um 20 MPa (*Hannig et al.*, 2006). Eine ausreichende Haftung sehen *Teixeira et al.* in einer Größenordnung von 14-25 MPa bei SBF-Versuchen (*Teixeira et al.*, 2005). Als klinisch akzeptabel gilt ein Wert von 18 MPa (*Causton*, 1975; *Puckett et al.*, 1991).

Die Festigkeitswerte einer Reparatur reichen insgesamt nicht an die Festigkeitswerte intakter Restaurationen heran, man kann jedoch eine „klinisch vertretbare Verbundfestigkeit erzielen“ (*Frenzel C*, 1994).

5.3.1 Einfluss des Füllstoffkörperanteils der experimentellen Komposite

Wie eingangs beschrieben, scheint der Füllstoffanteil von Kompositen maßgeblichen Einfluss auf die Reparaturfestigkeit zu haben. Während einige Studien zeigen, dass die Reparatur

hochgefüllter Komposite eine erhöhte SBF aufweist (Boyer et al., 1984), zeigen andere Studien, dass sich bei der Reparatur von Hybridkompositen die höchsten Werte erzielen lassen (Frenzel C, 1994).

In der vorliegenden Untersuchung wurde in den beiden Exp. Komposite mit Füllstoffanteilen von 50 bzw. 70 Gew.-% gearbeitet. Da die Zusammensetzungen der beiden Komposite identisch waren, kann geschlussfolgert werden, dass in diesen Grenzen der Füllstoffanteil keinen Einfluss auf die Reparaturfestigkeit hat.

5.3.2 Einfluss der Lagerung

Causton verglich die Reparatur trocken gelagerter mit in Feuchtigkeit gelagerter Komposite und stellte eine signifikant höhere Verbundfestigkeit bei den trocken gelagerten Kompositen fest. Die oberflächliche Schicht wurde vor der Reparatur abgenommen; dennoch ist von einer Aufschwämmung des Komposits durch Wassereinlagerung auch in den tieferen Schichten, auszugehen. Die Trocknung im Luftstrom vor der Reparatur ist somit nicht mit einer rein trockenen Lagerung zu vergleichen, jedoch unabdingbar für eine Hydrophobierung der Oberfläche (Causton, 1975).

Neben der voran beschriebenen Unterscheidung der Lagermedien und der Lagerung vor Reparatur ist auch die Lagerung nach Reparatur von wesentlicher Bedeutung.

Die Zyklendauer der TWB spielt bezüglich der SBF nach Reparatur eine wesentliche Rolle. Nach 1.000 Zyklen ist, im Gegensatz zu 10.000, kein Einfluss auf die Verbundfestigkeit erkennbar (Ozel Bektas et al., 2012).

Ahlers fand in der Untersuchung der Verbundfestigkeit moderner Komposite nach Reparatur mit modifiziertem Reparaturhaftvermittler keinen wesentlichen Unterschied der Reparaturfestigkeit nach TWB im Vergleich zu den unbelasteten Proben. Allerdings wurde auch hier lediglich eine Anzahl von 1.000 Zyklen angewendet (Ahlers, 2006c).

Die Anrauhung der Reparaturoberfläche unterschied sich bei *Ahlers* deutlich; die Körnung betrug 80 und 500 Grit, was insgesamt wesentlich grobkörniger ist als in der vorliegenden Studie. Zudem wurden die Prüfkörper vor Reparatur nicht gealtert.

In dieser Studie dienen SBF-Werte nach 24 h Lagerung bei 37°C als Vergleichswerte zu Werten nach 5.000 Zyklen nach TWB, was eine ausreichende Differenz zur Beurteilung des Einflusses der TWB darstellt.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen keinen generellen Einbruch der SBF-Werte nach TWB, sondern eine zusätzliche Abhängigkeit von der Anraugung der Prüfkörper und der Oberflächenkonditionierung. Sie bestätigen somit Literaturdaten.

Bei polierter Oberfläche waren die SBF-Werte nach TWB zum überwiegenden Teil signifikant geringer als nach 24 h Lagerung. Bei angerauter Oberfläche waren die Unterschiede größtenteils nicht signifikant. Somit scheint die Oberflächenbeschaffenheit bei Reparatur einen entscheidenden Einfluss auf den Reparaturverbund im Zusammenhang mit der Lagerung zu haben.

Bei Anraugung der Proben wurde nach Vorbehandlung der Reparaturoberfläche mit Exp. Ac und Sig. Z nach TWB ein höherer Mittelwert als nach 24 h Lagerung beobachtet. Der Grund dafür könnte ein inniger Verbund des Konditionierungsliquids mit der Oberfläche sein, sodass Degradationsphänomene durch die TWB abgeschwächt werden. Ein weiterer möglicher Grund für die hohen SBF-Werte nach TWB ist eine Spannungsrelaxation des Polymers durch die Wasserlagerung (Kallio et al., 2014).

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Rauheit der Bindungsfläche vor Reparatur in Kombination mit der Konditionierung maßgeblichen Einfluss auf den Haftverbund nach Alterung hat. Bei einer hochglanzpolierten Fläche wie in diesem Fall (4.000 Grit) ist der Haftverbund durchgängig schlechter nach der TWB.

5.3.3 Einfluss der Vorbehandlung der Reparaturoberfläche

Es bestehen verschiedene Theorien zum Verbundmechanismus bei Kompositreparaturen:

- Mikromechanische Verankerung an der angerauten Oberfläche
- Formung eines interpenetrierenden Netzwerkes der Matrix des alten und neuen Polymers ohne eine direkte chemische Verbindung
- ein chemischer Verbund mit den freiliegenden Glasfüllstoffen oder Polymerketten

(Hamano et al., 2011)

Einfluss der Anraugung/ Politur

Bezüglich der Rautiefe an der Reparaturoberfläche ist zwischen Anraugung und Politur schon nach optischer Begutachtung ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Einer matten Oberfläche steht eine spiegelglatte Oberfläche gegenüber.

Bei der Anraugung der Prüfkörper wurde einheitlich Schleifpapier der Körnung 320 Grit verwendet, was einer Anraugung mit einem Diamanten feiner bis mittlerer Abrasivität entspricht.

Studien zufolge wird mit einer feinen Anraugung eine gute Haftung erzielt (Valente et al., 2015). Mit der Politur von 4.000 Grit erfolgte eine Hochglanzpolitur, die weit unter dem Wert der Politur mit feinen Polierpasten liegt (2-5 μm , entspricht 2.000 Grit) (Anusavice, 2003b). Durch den ständigen Austausch des Schleifpapiers war eine gute Standardisierbarkeit der Rautiefe möglich.

Hotz stellte eine starke Reduktion der Haftkraft nach Politur der Reparatoberfläche fest (Hotz, 1975). Der Vorteil einer Anraugung wurde schon in vielen Studien nachgewiesen und gilt als Empfehlung vor Reparatur (Balkenhol et al., 2008; Barcellos et al., 2015; Bonstein et al., 2005; Crumpler et al., 1989; Shahdad and Kennedy, 1998).

Die Ergebnisse aus der Literatur werden durch die vorliegende Studie bestätigt. Ohne zusätzliche Konditionierung übersteigt der SBF-Mittelwert der angerauten Probe immer den der polierten Probe. Im direkten Vergleich der SBF-Werte rauher zu polierter Oberfläche liegt der Mittelwert der angerauten Probe auch mit einer Konditionierung in fast allen Fällen über dem der polierten Probe.

Auffällig ist, dass nach TWB der Mittelwert der angerauten Probe den der polierten Probe im Paarvergleich bei 50 Gew.-% Füllstoff statistisch signifikant übersteigt. Bei 70 Gew.-% Füllstoff und nach TWB gilt dies immerhin für die Hälfte der Werte. So scheint eine Anraugung als Grundlage der Reparatur mit steigender thermischer Belastung noch wichtiger zu werden.

Zusätzlich zu den SBF-Werten ist der Frakturtyp des Exp. Komposits von Bedeutung.

Grundsätzlich liegt bei einer adhäsiven Fraktur nicht zwangsweise eine geringere SBF vor. Ein hoher Wert steht folglich nicht unbedingt im Zusammenhang mit einer kohäsiven Fraktur (Rinastiti et al., 2010).

Bei Abscherung einiger Prüfzylinder auf polierter Oberfläche wurde bei adhäsivem Versagen eine hohe Kraftspitze erreicht. Zudem erfolgte eine plötzliche massive Absprengung des Zylinders. Möglicherweise spielen Benetzungsphänomene dabei eine Rolle.

In den meisten Fällen jedoch gehen hohe SBF-Werte mit einer kohäsiven Materialfraktur einher. Eine kohäsive Fraktur ist wünschenswert, da der Bruch nicht an der potenziell schwachen Reparaturstelle, sondern im Material selbst stattfindet.

Bei allen Prüfkörpern konnten bei Anraugung überwiegend kohäsive Frakturen, bei polierten Proben überwiegend adhäsive Frakturen beobachtet werden.

Staxrud und Dahl stellten eine Zunahme an adhäsiven Brüchen nach TWB fest; trotzdem lag die Anzahl der adhäsiven Frakturen bei kurzer Lagerung schon bei 67%. Die Anrauhung erfolgte analog zu den hier vorliegenden Versuchen mit SiC-Papier (320 Grit) (*Staxrud and Dahl, 2011*).

Ähnlich wie in der Literatur belegt nahm auch in der vorliegenden Studie die Anzahl der adhäsiven Frakturen nach TWB zu. Allerdings war die Anzahl der kohäsiven Versagensmuster wesentlich höher. Ursache kann die Verwendung unterschiedlicher Materialien sein. Im Vergleich der Frakturen der angerauten Proben bei 70 Gew.-% Füllstoff konnte im Vergleich zu der Lagerung nach 24 h durch die TWB keine Zunahme der adhäsiven Frakturen beobachtet werden. Dies spricht für einen starken Haftverbund.

Zusammenfassend ist eine Anrauhung der Reparaturoberfläche, besonders wegen der zu erwartenden Thermobelastung, zu empfehlen.

Einfluss der Konditionierung

In der Literatur wird eine Erhöhung der Haftfestigkeit durch den Einsatz von Bondingmaterialien beschrieben. Auch in dieser Studie konnte eine deutliche Verbesserung der Haftwerte mit Hilfe von Konditionierungsliquids erreicht werden.

In fast allen Fällen liegen die SBF-Werte der Proben mit einer zusätzlichen Konditionierung über denen der rein angerauten oder polierten Proben.

Der Grund für die Verwendung von azetonhaltigem Bonding ist, dass Azeton die Oberfläche des Komposits chemisch auflösen kann und somit mehr doppelvernetzte Polymerketten zur Kompositanbindung zur Verfügung stehen (*Seo et al., 2007*). Azeton senkt ferner die Viskosität einer Lösung und erhöht die Umsatzrate von Monomeren (*Balkenhol et al., 2009*). Azeton wirkt zusätzlich hydrophobisierend (*Holmes et al., 2007*), was gerade bei den feuchtigkeitsbelasteten Proben sinnvoll erscheint (*da Costa et al., 2012*). *Hamano et al.* untersuchten die Reparaturfestigkeit auch ausschließlich mit der Konditionierung Azeton, wobei keine signifikanten Unterschiede zu erkennen waren (*Hamano et al., 2011*).

Exp. Ac führte in der vorliegenden Studie wie auch in der Literatur beschrieben zu einer Erhöhung der SBF, allerdings nicht signifikant. Gegenüber den anderen Konditionierungen war anhand der Werte keine Verbesserung oder Verschlechterung zu erkennen.

Die Untersuchung der mit den Konditionierungen Si und Si+Exp. Ac behandelten Proben zeigt bei Si an sich nur in einem Fall eine Signifikanz. Die SBF-Werte der Proben mit der Vorbehandlung Si+Exp. Ac übersteigen die Werte der Kontrollgruppe signifikant.

Ein Silan stellt in Kompositen eine chemische Verbindung zwischen den Füllstoffen und dem Monomer bzw. Polymer her (Loomans et al., 2011). In der Literatur ist Silan als Konditionierungsoption umfassend untersucht worden - mit unterschiedlichen Ergebnissen. Einige Untersuchungen stellten bei der Reparatur unter Verwendung von Silan keinen signifikanten Einfluss fest (Bouschlicher et al., 1997; Hamano et al., 2011), andere wiederum bewerteten den Einfluss als positiv (Cardoso et al., 1998; Frenzel C, 1994). Einige Autoren stellten jedoch fest, dass ein Silan in Kombination mit einem zusätzlichen Adhäsiv eine Verbesserung der Haftwerte bewirkt (Fawzy et al., 2008; Hisamatsu et al., 2002; Trajtenberg and Powers, 2004).

In der vorliegenden Studie unterschieden sich die SBF-Werte bei Silan gegenüber denen der Kontrollgruppe nur in einem Fall signifikant. In Kombination von Si mit dem Exp. Ac jedoch in der Hälfte der Fälle.

Zur Reparatur kann somit ein Silan in Kombination mit einem acetonhaltigen Bonding empfohlen werden.

Das Bondingsystem Sig. C ist silan- und monomerhaltig. Die erzielten Haftwerte unterscheiden sich hier stark von den anderen Konditionierungen, in einigen Fällen sind die Mittelwerte sehr niedrig. Ausnahmen bilden die SBF-Werte der Proben mit der Konditionierung Sig C mit 70 Gew.-% Füllstoffanteil nach Politur. Nach 24 h Lagerung sind die Werte sogar signifikant höher als die Referenzwerte. Die guten Ergebnisse nach Politur könnten auf einen gewissen chemischen Verbund des Komposits über das Silan mit den Füllstoffkörpern hinweisen.

Aufgrund der nicht konstanten Werte spielt diese Konditionierung bei der Kompositreparatur eine untergeordnete Rolle.

Den größten Einfluss auf den Reparaturverbund hat in dieser Studie die Konditionierung Sig. Z gezeigt. Nach 24 h Lagerung überstiegen die SBF-Werte der Proben mit der Konditionierung Sig Z die Referenzwerte in der Hälfte der Fälle signifikant, nach TWB in allen Fällen. Die SBF-Werte nach TWB sind höher als die nach 24 h Lagerung und reichen fast an die Eigenfestigkeitswerte des Exp. Komposits heran.

Grundkomponenten von Sig Z I sind Aceton und MDP, ein bewährtes Haftmonomer, welches in zahlreichen Schmelz-/Dentinadhäsiven eingesetzt wird.

Balkenhol et al. untersuchten in SBF-Versuchen die Reparaturfestigkeit von temporären Kronen- und Brückenmaterialien auf Dimethacrylatbasis. In der Verwendung von verschiedenen experimentellen Bondings konnte Azeton in Kombination mit einem Bonding die höchsten Haftwerte erzielen. Wie schon beschrieben, gibt es dazu folgende Hypothesen: Durch das Herabsetzen der Viskosität des Liquids wird eine gute Benetzbarkeit der Oberfläche erzielt. Zudem löst Azeton die Oberfläche, auch von hochvernetzten Polymeren an und kann so zu einem interpenetrierenden Netzwerk führen. Letztlich hilft Azeton Restfeuchtigkeit aus der Oberfläche zu entfernen (Balkenhol et al., 2009).

Mit der Verwendung von Sig. Z und einem dualhärtenden Kunststoffbefestigungszement (Panavia F 2.0, Kuraray Europe GmbH, Hattersheim, Deutschland) konnte eine erhöhte SBF bei dem Verbund zu Zirkonoxid nachgewiesen werden (Maeda et al., 2014). Nachweislich erhöhen das in Panavia und Sig Z enthaltene MDP die chemische Verbundfestigkeit zwischen Komposit und Zirkon (Han et al., 2013).

MDP ist ein bifunktionelles Molekül, wobei seine Hydroxylgruppe (OH) mit der OH-Gruppe an der Oberfläche des Zirkons reagiert (Seabra et al., 2014; Ural et al., 2011). Es steht zu vermuten, dass dieser Mechanismus auch zu einer guten Haftung von MDP an den Füllstoffkörpern des Komposits führt.

Betrachtet man den Haftungsmechanismus und das 2-Phasen-System, ähnelt Sig Z der Konditionierung Si+Exp. Ac. Auch bei dem in dieser Studie verwendeten Silan handelt es sich wie bei MDP um ein bifunktionelles Molekül, was an die Füllstoffkörper bindet. Der hohe Azetongehalt und die unterschiedlichen Viskositäten sind in beiden Konditionierungen nahezu gleich. Die Ergebnisse der Studie zeigen für beide Konditionierungen ähnlich hohe Werte.

Sig Z. II enthält MMA, UDMA und PMMA. Diese Kombination trägt möglicherweise zusätzlich zu einem belastbaren Haftverbund bei.

In der Literatur ist beschrieben, dass Monomere (z.B. MMA) die Oberfläche von Kunststoffzähnen, die aus PMMA bestehen, anlösen (Perea et al., 2014).

Da es sich bei Kompositen um hochvernetzte Polymere handelt, könnte das chemische Anlösen eines Komposits durch MMA eingeschränkt sein. Wie in der Studie von *Balkenhol et al.* gezeigt, hatte bei der Reparatur von vernetzten Polymeren eine Konditionierung mit MMA keinen positiven Einfluss (Balkenhol et al., 2009). Auch in älteren Studien konnte der Vorteil einer Konditionierung mit MMA vor adhäsiver Eingliederung von Kompositveneers nicht bewiesen werden (Matsumura et al., 1995).

Eine Anquellung und Verankerung von MMA an die Kompositmatrix sowie additive Phänomene sind schwer nachzuweisen. Dennoch ist ein positiver Einfluss von MMA und PMMA aufgrund der hohen SBF-Werte anzunehmen.

Die Ursachen für das erfolgreiche Abschneiden dieser Konditionierung können unter anderem mit dem 2-Phasen-System begründet werden. Die erste Phase, die niedrig viskös ist, zieht schnell in den Prüfkörper ein und bildet so mit dem hohen Azetongehalt die Grundlage für eine optimale retentive Verankerung. Die zweite Phase ist hoch viskös und bildet eine Schicht auf der Kompositoberfläche.

In der Literatur findet man unterschiedliche Beurteilungen der Viskosität eines Haftvermittlers. Einige Autoren empfehlen ein niedrig visköses Bonding, was mit einer besseren Benetzbarkeit und Materialdurchdringung begründet wird (Azarbal et al., 1986; Brosh et al., 1997; Causton, 1975). Auf der anderen Seite stehen Experimente von *Yesilyurt et al.*, die eine höhere Haftung bei ungefüllten, hoch viskösen Bondings zeigen. Neben der Applikationsart des Bondings gehen die Autoren davon aus, dass die höhere Viskosität zu einer elastischen Schicht zwischen dem alten und neuen Komposit führt und somit die interfaziale Fläche und Stärke positiv beeinflusst (Yesilyurt et al., 2009).

Die Kombination beider Viskositäten scheint die Ergebnisse in den vorliegenden Versuchsreihen positiv zu beeinflussen.

5.4 Schlussfolgerungen

Unter Berücksichtigung des Studiensetups einer *in vitro* Studie können zusammenfassend folgende Schlüsse aus der vorliegenden Studie gezogen werden:

1. Eine mechanische Anrauhung von gealterten Kompositen vor Reparatur ist dringend anzuraten.
2. Der Füllstoffkörperanteil des Kompositwerkstoffes spielt beim Reparaturverbund keine Rolle.
3. Liquids auf der Basis von Signum Zirkonia Bond tragen zu einer erheblichen Verbesserung des Haftverbundes bei.

6 Literaturverzeichnis

1. Ahlers MO. Diskussion. Intraorale Reparatur zahnfarbener Restaurationen aus Composite- Füllungswerkstoffen. 1. Schlütersche 2006a:138-156
2. Ahlers MO. Materialien und Untersuchungsmethoden. Intraorale Reparatur zahnfarbener Restaurationen aus Composit- Füllungswerkstoffen. schlütersche 2006b:78-92
3. Ahlers MO. Versuche und Ergebnisse. Intraorale Reparatur zahnfarbeneder Restaurationen aus Composite- Füllungswerkstoffen Schlütersche 2006c:93-137
4. Anusavice K. Direct Restorative Materials- Restorative Resins Phillip`s Science of Dental Materials. 11. Elsevir Science USA 2003a; Kapitel 15
5. Anusavice K. Finishing and polishing materials. Phillips`Sience of Dental Materials 11. 2003b; Kapitel 13:351-377
6. Anusavice KJ, Dehoff PH, Fairhurst CW (1980) Comparative evaluation of ceramic-metal bond tests using finite element stress analysis. Journal of dental research 59:608-613
7. Asmussen E (1975) NMR-analysis of monomers in restorative resins. Acta odontologica Scandinavica 33:129-134
8. Asmussen E (1982) Restorative resins: hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. Scandinavian journal of dental research 90:484-489
9. Asmussen E, Peutzfeldt A (1998) Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials 14:51-56
10. Azarbal P, Boyer DB, Chan KC (1986) The effect of bonding agents on the interfacial bond strength of repaired composites. Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials 2:153-155
11. Balkenhol M, Meyer M, Michel K, Ferger P, Wostmann B (2008) Effect of surface condition and storage time on the reparability of temporary crown and fixed partial denture materials. Journal of dentistry 36:861-872
12. Balkenhol M, Michel K, Stelzig J, Wostmann B (2009) Repairability of cross-linked biopolymers. Journal of dental research 88:152-157

13. Barcellos D, Miyazaki Santos V, Niu L-N, Pashley D, Tay F, Pucci C (2015) Repair of composites: Effect of laser and different surface treatments *International Journal of Adhesion and Adhesives* 59:1-6
14. Bartel H., Hermann H.-D., Feuerpfeil I, Grummt H.-J., Grummt T, Hummel A, et al. (2013) Rund um das Trinkwasser. Pamphlet
15. Bauer H, Ilie N (2013) Effects of aging and irradiation time on the properties of a highly translucent resin-based composite. *Dental materials journal* 32:592-599
16. Belli R, Petschelt A, Lohbauer U (2014) Are linear elastic material properties relevant predictors of the cyclic fatigue resistance of dental resin composites? *Dental materials* : official publication of the Academy of Dental Materials 30:381-391
17. Bernardo M, Luis H, Martin MD, Leroux BG, Rue T, Leitao J, et al. (2007) Survival and reasons for failure of amalgam versus composite posterior restorations placed in a randomized clinical trial. *Journal of the American Dental Association* 138:775-783
18. Bonstein T, Garlapo D, Donarummo J, Jr., Bush PJ (2005) Evaluation of varied repair protocols applied to aged composite resin. *The journal of adhesive dentistry* 7:41-49
19. Bouschlicher MR, Reinhardt JW, Vargas MA (1997) Surface treatment techniques for resin composite repair. *American Journal of Dentistry* 10:279-283
20. Bowen RL (1962) Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of BIS- phenol and Glycidyl- acrylate
US Patent 3066112
21. Bowen RL (1963) Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. *Journal of the American Dental Association* 66:57-64
22. Boyer DB, Chan KC, Reinhardt JW (1984) Build-up and repair of light-cured composites: bond strength. *Journal of dental research* 63:1241-1244
23. Brosh T, Pilo R, Bichacho N, Blutstein R (1997) Effect of combinations of surface treatments and bonding agents on the bond strength of repaired composites. *The Journal of prosthetic dentistry* 77:122-126
24. Buonocore MG (1955) A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *Journal of dental research* 34:849-853

25. Cardoso PE, Braga RR, Carrilho MR (1998) Evaluation of micro-tensile, shear and tensile tests determining the bond strength of three adhesive systems. *Dental materials* : official publication of the Academy of Dental Materials 14:394-398
26. Causton BE (1975) Repair of abraded composite fillings. An in vitro study. *British dental journal* 139:286-288
27. Chan KC, Boyer DB (1983) Repair of conventional and microfilled composite resins. *The Journal of prosthetic dentistry* 50:345-350
28. Crumpler DC, Bayne SC, Sockwell S, Brunson D, Roberson TM (1989) Bonding to resurfaced posterior composites. *Dental materials* : official publication of the Academy of Dental Materials 5:417-424
29. da Costa TR, Serrano AM, Atman AP, Loguercio AD, Reis A (2012) Durability of composite repair using different surface treatments. *Journal of dentistry* 40:513-521
30. El-Safty S, Akhtar R, Silikas N, Watts DC (2012) Nanomechanical properties of dental resin-composites. *Dental materials* : official publication of the Academy of Dental Materials 28:1292-1300
31. Eliades GC, Caputo AA (1989) The strength of layering technique in visible light-cured composites. *The Journal of prosthetic dentistry* 61:31-38
32. Fawzy AS, El-Askary FS, Amer MA (2008) Effect of surface treatments on the tensile bond strength of repaired water-aged anterior restorative micro-fine hybrid resin composite. *Journal of dentistry* 36:969-976
33. Frenzel C VJ (1994) Biegefestigkeit von neun Kompositen in Abhängigkeit von verschiedenen Reparaturverfahren. *Dtsch Zahnärztl Z* 49:729-732
34. Gale MS, Darvell BW (1999) Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *Journal of dentistry* 27:89-99
35. Geurtsen W, Leyhausen G (1997) Biological aspects of root canal filling materials--histocompatibility, cytotoxicity, and mutagenicity. *Clinical oral investigations* 1:5-11
36. Gregory WA, Pounder B, Bakus E (1990) Bond strengths of chemically dissimilar repaired composite resin. *The Journal of prosthetic dentistry* 64:664-668

37. 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. *Operative dentistry* 35:412-419
38. Hamano N, Chiang YC, Nyamaa I, Yamaguchi H, Ino S, Hickel R, et al. (2011) Effect of different surface treatments on the repair strength of a nanofilled resin-based composite. *Dental materials journal* 30:537-545
39. Han IH, Kang DW, Chung CH, Choe HC, Son MK (2013) Effect of various intraoral repair systems on the shear bond strength of composite resin to zirconia. *The journal of advanced prosthodontics* 5:248-255
40. Hannig C, Hahn P, Thiele PP, Attin T (2003) Influence of different repair procedures on bond strength of adhesive filling materials to etched enamel in vitro. *Operative dentistry* 28:800-807
41. Hannig C, Laubach S, Hahn P, Attin T (2006) Shear bond strength of repaired adhesive filling materials using different repair procedures. *The journal of adhesive dentistry* 8:35-40
42. Heintze SD, Rousson V (2012) Clinical effectiveness of direct class II restorations - a meta-analysis. *The journal of adhesive dentistry* 14:407-431
43. Hellwig E, Klimek J, Attin T. Restaurationen mit plastischen Füllungsmaterialien - Kompositrestaurationen. In: Hellwig E, Klimek J, Attin T (Hrsg.). *Einführung in die Zahnerhaltung*. 6. Köln: Deutscher Zahnärzte Verlag 2013; Kapitel 6.1:139-257
44. Hensten-Pettersen A (1998) Skin and mucosal reactions associated with dental materials. *European journal of oral sciences* 106:707-712
45. Hisamatsu N, Atsuta M, Matsumura H (2002) Effect of silane primers and unfilled resin bonding agents on repair bond strength of a prosthodontic microfilled composite. *Journal of oral rehabilitation* 29:644-648
46. Holmes RG, Rueggeberg FA, Callan RS, Caughman F, Chan DC, Pashley DH, et al. (2007) Effect of solvent type and content on monomer conversion of a model resin system as a thin film. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 23:1506-1512
47. Hotz P (1975) Die Anpolymerisation von Kompositmaterial. *Schweizerische Monatsschrift für Zahnheilkunde = Revue mensuelle suisse d'odonto-stomatologie / SSO* 85:608-614

48. Jandt KD, Sigusch BW (2009) Future perspectives of resin-based dental materials. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 25:1001-1006
49. Kallio TT, Lastumaki TM, Lassila LV, Vallittu PK (2014) Influence of intermediate resin on the bond strength of light-curing composite resin to polymer substrate. *Acta odontologica Scandinavica* 72:202-208
50. Kallio TT, Tezvergil-Mutluay A, Lassila LV, Vallittu PK (2013) The effect of surface roughness on repair bond strength of light-curing composite resin to polymer composite substrate. *The open dentistry journal* 7:126-131
51. Krejci I, Lieber CM, Lutz F (1995) Time required to remove totally bonded tooth-colored posterior restorations and related tooth substance loss. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 11:34-40
52. Lazaridou D, Belli R, Petschelt A, Lohbauer U (2014) Are resin composites suitable replacements for amalgam? A study of two-body wear. *Clinical oral investigations*
53. Lehmann KM, Hellwig E, Wenz H-J. Restauration von Zähnen durch Überkronung In: Verlag DZ (Hrsg.). *Zahnärztliche Propädeutik- Einführung in die Zahnheilkunde*. 12. Köln: 2012a:189-337
54. Lehmann KM, Hellwig E, Wenz H-J. Restauration von Zähnen mit plastischen Füllungsmaterialien. In: Zahnärzterverlag D (Hrsg.). *Zahnärztliche Propädeutik- Einführung in die Zahnheilkunde*. 12. Köln: 2012b; Kapitel 11:159-164
55. Lempel E, Toth A, Fabian T, Krajczar K, Szalma J (2014) Retrospective evaluation of posterior direct composite restorations: 10-Year findings. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*
56. Lloyd BA, McGinley MB, Brown WS (1978) Thermal stress in teeth. *Journal of dental research* 57:571-582
57. Lloyd CH, Baigrie DA, Jeffrey IW (1980) The tensile strength of composite repairs. *Journal of dentistry* 8:171-177
58. Loomans BA, Cardoso MV, Roeters FJ, Opdam NJ, De Munck J, Huysmans MC, et al. (2011) Is there one optimal repair technique for all composites? *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 27:701-709

59. Lührs AK (2015) Repair of posterior dental restorations- still obsolete? *German Dental Journal* 2:98-109
60. Lutz F, Phillips RW, Roulet JF, Imfeld T (1983) [Composites--classification and assessment]. *Schweizerische Monatsschrift für Zahnheilkunde = Revue mensuelle suisse d'odonto-stomatologie / SSO* 93:914-929
61. Madhyastha PS, Naik DG, Kotian R, Padma D, Srikant N, Bhat KM (2015) Evaluation of Cytotoxicity of Silorane and Methacrylate based Dental Composites using Human Gingival Fibroblasts. *Journal of clinical and diagnostic research : JCDR* 9:ZC05-08
62. Maeda FA, Bello-Silva MS, de Paula Eduardo C, Miranda Junior WG, Cesar PF (2014) Association of different primers and resin cements for adhesive bonding to zirconia ceramics. *The journal of adhesive dentistry* 16:261-265
63. Matinlinna JP, Lassila LV, Ozcan M, Yli-Urpo A, Vallittu PK (2004) An introduction to silanes and their clinical applications in dentistry. *The International journal of prosthodontics* 17:155-164
64. Matsumura H, Hisamatsu N, Atsuta M (1995) Effect of unfilled resins and a silane primer on bonding between layers of a light-activated composite resin veneering material. *The Journal of prosthetic dentistry* 73:386-391
65. Micheelis W, Schiffner U. Krankheits- und Versorgungsprävalenz bei Erwachsenen (35-44 Jahre). In: Zahnärzterverlag D (Hrsg.). Vierte Deutsche Mundgesundheitsstudie (DMS IV) Köln: Institut der Deutschen Zahnärzte (IDZ) 2006a; Kapitel 12:241-305
66. Micheelis W, Schiffner U. Krankheits- und Versorgungsprävalenz bei Kindern (12 Jahre). In: Zahnärzterverlag D (Hrsg.). Vierte Deutsche Mundgesundheitsstudie (DMS IV). Köln: Institut der deutschen Zahnärzte 2006b; Kapitel 10:155-196
67. Morresi AL, D'Amario M, Monaco A, Rengo C, Grassi FR, Capogreco M (2015) Effects of critical thermal cycling on the flexural strength of resin composites. *Journal of oral science* 57:137-143
68. O'Brien WJ. Surface Phenomena and Adhesion to Tooth Structure Dental Materials and their selection. 3. Quintessence Books 2002; Kapitel 5
69. Okada K, Tosaki S, Hirota K, Hume WR (2001) Surface hardness change of restorative filling materials stored in saliva. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 17:34-39

70. Osborne JW, Summitt JB (1998) Extension for prevention: is it relevant today? *American Journal of Dentistry* 11:189-196
71. Ozcan M, Alander P, Vallittu PK, Huysmans MC, Kalk W (2005) Effect of three surface conditioning methods to improve bond strength of particulate filler resin composites. *Journal of materials science Materials in medicine* 16:21-27
72. Ozel Bektas O, Eren D, Herguner Siso S, Akin GE (2012) Effect of thermocycling on the bond strength of composite resin to bur and laser treated composite resin. *Lasers in medical science* 27:723-728
73. Pallesen U, Qvist V (2003) Composite resin fillings and inlays. An 11-year evaluation. *Clinical oral investigations* 7:71-79
74. Papacchini F, Radovic I, Magni E, Goracci C, Monticelli F (2008) Flowable composite as intermediate agents without adhesive application in resin composite repair. *American Journal of Dentistry* 21:53-58
75. Park JW, Ferracane JL (2014) Water aging reverses residual stresses in hydrophilic dental composites. *Journal of dental research* 93:195-200
76. Perea L, Matinlinna JP, Tolvanen M, Lassila LV, Vallittu PK (2014) Monomer priming of denture teeth and its effects on the bond strength of composite resin. *The Journal of prosthetic dentistry* 112:257-266
77. Puckett AD, Holder R, O'Hara JW (1991) Strength of posterior composite repairs using different composite/bonding agent combinations. *Operative dentistry* 16:136-140
78. Rasmussen ST (1996) Analysis of dental shear bond strength tests, shear or tensile? *Int J Adhesion and Adhesives* 16:147-154
79. Rinastiti M, Ozcan M, Siswomihardjo W, Busscher HJ (2010) Immediate repair bond strengths of microhybrid, nanohybrid and nanofilled composites after different surface treatments. *Journal of dentistry* 38:29-38
80. Rodrigues SA, Jr., Ferracane JL, Della Bona A (2009) Influence of surface treatments on the bond strength of repaired resin composite restorative materials. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 25:442-451
81. Ruyter IE, Svendsen SA (1978) Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. *Acta odontologica Scandinavica* 36:75-82

82. Seabra B, Arantes-Oliveira S, Portugal J (2014) Influence of multimode universal adhesives and zirconia primer application techniques on zirconia repair. *J Prosthet Dent* 112:182-187
83. Seo RS, Neppelenbroek KH, Filho JN (2007) Factors affecting the strength of denture repairs. *Journal of prosthodontics : official journal of the American College of Prosthodontists* 16:302-310
84. Shahdad SA, Kennedy JG (1998) Bond strength of repaired anterior composite resins: an in vitro study. *Journal of dentistry* 26:685-694
85. Shen C, Mondragon E, Gordan VV, Mjor IA (2004) The effect of mechanical undercuts on the strength of composite repair. *Journal of the American Dental Association* 135:1406-1412; quiz 1467-1408
86. Soderholm KJ, Roberts MJ (1991) Variables influencing the repair strength of dental composites. *Scandinavian journal of dental research* 99:173-180
87. Staehle H-J (1997) Eine Risikoabschätzung bei Kunststoff-Materialien. *Zahnärztl Mitt* 87:364-374
88. Staxrud F, Dahl JE (2011) Role of bonding agents in the repair of composite resin restorations. *European journal of oral sciences* 119:316-322
89. Swift EJ, Jr., LeValley BD, Boyer DB (1992) Evaluation of new methods for composite repair. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 8:362-365
90. Teixeira EC, Bayne SC, Thompson JY, Ritter AV, Swift EJ (2005) Shear bond strength of self-etching bonding systems in combination with various composites used for repairing aged composites. *The journal of adhesive dentistry* 7:159-164
91. Tezvergil A, Lassila LV, Vallittu PK (2003) Composite-composite repair bond strength: effect of different adhesion primers. *Journal of dentistry* 31:521-525
92. Trajtenberg CP, Powers JM (2004) Bond strengths of repaired laboratory composites using three surface treatments and three primers. *American Journal of Dentistry* 17:123-126
93. Tyas MJ, Anusavice KJ, Frencken JE, Mount GJ (2000) Minimal intervention dentistry- a review. *FDI Commission Project 1-97. International dental journal* 50:1-12
94. Ural C, Kulunk T, Kulunk S, Kurt M, Baba S (2011) Determination of resin bond strength to zirconia ceramic surface using different primers. *Acta Odontol Scand* 69:48-53

95. Valente LL, Silva MF, Fonseca AS, Munchow EA, Isolan CP, Moraes RR (2015) Effect of Diamond Bur Grit Size on Composite Repair. *The journal of adhesive dentistry* 17:257-263
96. Vankerckhoven H, Lambrechts P, van Beylen M, Davidson CL, Vanherle G (1982) Unreacted methacrylate groups on the surfaces of composite resins. *Journal of dental research* 61:791-795
97. Wacker Chemie AG (2012) Organofunktionelle Silane: Für starke Verbindungen. Pamphlet
98. Yesilyurt C, Kusgoz A, Bayram M, Ulker M (2009) Initial repair bond strength of a nano-filled hybrid resin: effect of surface treatments and bonding agents. *Journal of esthetic and restorative dentistry : official publication of the American Academy of Esthetic Dentistry [et al]* 21:251-260

7 Publikation/ Danksagung

7.1 Publikation

Die Ergebnisse der Studie wurden im Abstractband anlässlich der 2. Gemeinschaftstagung der DGZ und der DGET gemeinsam mit der DGPZM und der DGR²Z (Jahrestagung 2015) publiziert:

Müller N, Balkenhol M, Hannig M, Rupf S (2015) Reparatur von experimentellen Füllwerkstoffen: Einfluss von Konditionierung und Füllstoffgehalt

7.2 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Markus Balkenhol für die Bereitstellung des Themas, die fachlich kompetente Unterstützung und die zielführenden Anregungen und Korrekturen.

Desweiteren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Matthias Hannig für die Bereitstellung der Gerätschaften sowie die stets fachliche Bereitschaft bei Fragen und Diskussionsbedarf.

Meiner Betreuerin Dr. Melanie Rehage danke ich einerseits für die sachkundige Hilfe bei der Probenauswertung, andererseits für die moralische Unterstützung und Rückendeckung seit Beginn der Arbeit.

Herrn Dr. Andreas Utterodt und Herrn Dr. Klaus Ruppert (Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, Deutschland) danke ich für die Bereitstellung der Materialien und Unterstützung bei der Versuchsdurchführung.

Den Mitarbeitern des Klinikums Herr Jakob Schöpe, der mit viel Geduld mit mir ein statistischen Konzeptes entwickelte, und Herr Andreas Knauber, der bei technischen Problemen an der Prüfmaschine stets zur Hilfe war, gilt mein spezieller Dank.

Zuletzt bedanke ich mich bei meinen Freunden für ihre Hilfsbereitschaft und Geduld. Im Besonderen danke ich meinen Eltern für die Unterstützung auf den letzten Metern.