

Die Hydrophilie experimenteller A-Silikone während der Abbindephase unter Berücksichtigung der Verarbeitungszeit

Inauguraldissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Zahnmedizin

des Fachbereichs Medizin

der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von Eichhorn, Marc

aus Moers

Gießen 2007

Aus dem Medizinischen Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik
des Universitätsklinikums Gießen und Marburg GmbH, Standort Gießen
Direktor: Prof. Dr. P. Ferger

Gutachter: Prof. Dr. B. Wöstmann

Gutachter: Prof. Dr. J. Janek

Betreuer: Dr. med. dent. habil. M. Balkenhol

Tag der Disputation: 27.08.2008

Meinen lieben Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Überblick über Abformmaterialien und –techniken	7
2.1	Abformmaterialien	7
2.2	Abformtechniken	8
2.3	Zusammensetzung und Reaktionsmechanismus von A-Silikonem	9
2.4	Eigenschaften von A-Silikonem	11
3	Literaturübersicht	13
3.1	Hydrophilie von Silikonem	13
3.2	Tenside	15
3.2.1	Einteilung von Tensiden nach ihren hydrophoben Gruppen	15
3.2.2	Einteilung der Tenside nach hydrophilen Gruppen	18
3.3	Messtechniken zur Bestimmung des Kontaktwinkels	20
3.3.1	Wilhelmy-Methode	20
3.3.2	Liegend Tropfen Methode	21
3.4	Untersuchungen zur Hydrophilie von Silikonem	22
3.4.1	Einfluss der Hydrophilie auf die Modellqualität	22
3.4.2	Einfluss der Hydrophilie auf das Ergebnis der Abformung	23
3.4.3	Bestimmung der Hydrophilie während der Abbindephase	25
3.4.4	Wirkungsmechanismus von Tensiden in Silikonem	26

3.4.5	Zusammenfassende Bewertung der Literatur	28
4	Ziel der Arbeit	29
5	Material und Methode	30
5.1	Beschreibung des Kontaktwinkelmessgerätes	30
5.2	Erstellung eines optimalen Tropfenbildes	31
5.3	Erzeugung von Tropfen auf der Probenoberfläche	33
5.4	Videoaufnahme	34
5.4.1	Messung der Tropfenkontur – Berechnung der Kontaktwinkel	35
5.5	Probekörperherstellung	36
5.6	Durchführung der Messung	37
5.7	Auswertung der Kontaktwinkeldaten	38
5.8	Rheologie	39
5.8.1	Beschreibung des Rheometers RS 80	40
5.8.2	Durchführung der Messung	41
5.8.3	Auswertung der Rheologiedaten	42
5.9	Rahmenbedingungen	42
5.10	Materialien	42
5.10.1	Serie 1: Tensidkonzentration und Tensidtyp variabel	42
5.10.2	Serie 2: Tensidkonzentration und Tensidtyp konstant, Verarbeitungszeit variabel	43

5.10.3	Serie 3: Tensidkonzentration variabel, Tensidtyp konstant, Verarbeitungszeit konstant/variabel	44
5.11	Statistische Auswertung	45
6	Ergebnisse	46
6.1	Verarbeitungszeiten aller Silikone	46
6.2	Einfluss von Tensidkonzentration und –typ auf die Verarbeitungszeit	48
6.3	Einfluss der Zeit nach Mischbeginn auf die Kontaktwinkel	50
6.4	Einfluss der Verarbeitungszeit auf die Kontaktwinkel	52
6.5	Einfluss der Tensidkonzentration auf die VAZ	54
6.6	Einfluss der Zeit nach Mischbeginn auf die Kontaktwinkel	56
7	Diskussion	58
7.1	Methodenkritik	58
7.2	Diskussion der Ergebnisse	60
7.3	Konklusion	66
8	Zusammenfassung	67
9	Literaturverzeichnis	71
10	Anhang	80
10.1	Regressionsanalyse - Einfluss von Tensidkonzentration und –typ auf die Verarbeitungszeit	80
10.2	Regressionsanalyse - Einfluss der Zeit nach Mischbeginn auf die Kontaktwinkel	81
10.3	Regressionsanalyse - Einfluss der Verarbeitungszeit auf die Kontaktwinkel	85

Inhaltsverzeichnis

10.4	Einfluss der Tensidkonzentration auf die VAZ	88
10.5	Einfluss der Zeit nach Mischbeginn auf die Kontaktwinkel	91
11	Erklärung	94
12	Danksagung	95
13	Lebenslauf	96

1 Einleitung

Um Zahnersatz herstellen zu können, wird ein Modell benötigt, das alle für die Herstellung des Zahnersatzes relevanten Strukturen klar darstellt. Für die Modellherstellung wird aktuell nach wie vor eine Abformung benötigt. Sie ist die einzige Informationsquelle, die der Zahnarzt dem Zahntechniker geben kann. Folglich hat die Abformung einen hohen Stellenwert bei der Herstellung von Zahnersatz (10, 86). Ungenauigkeiten, die sich hier ergeben, werden häufig erst bei der Anprobe des fertigen Gußstückes oder der fertigen Prothese festgestellt, können häufig nicht mehr korrigiert werden und machen eine Wiederholung der Abformung notwendig. Dies ist einerseits für den Zahnarzt aus wirtschaftlichen Gründen eine unangenehme Situation, andererseits stellt eine Abformung zur Herstellung von Kronen und Brücken für den Patienten einen belastenden Eingriff dar.

Hauptfehlerquelle nicht passender Gußstücke ist meistens die unexakte Darstellung der Präparationsgrenze (64). Diese muss häufig aus ästhetischen, aber auch aus retentiven Gründen aufgrund einer weitgehenden Zerstörung der Zahnhartsubstanz infragingival gelegt werden. Dies hat zur Folge, dass während der Abformung Sulkusflüssigkeit, manchmal auch Blut oder Speichel, die abzuformende Oberfläche bedecken (88). Alle diese Flüssigkeiten, die mit der Präparationsgrenze oder Teile des präparierten Stumpfes in Kontakt kommen, bestehen zu einem Großteil aus Wasser und sind daher hydrophil.

Abformungen, bei denen es um die exakte Darstellung von präparierten Stümpfen geht, werden aktuell nahezu ausschließlich mit Elastomeren durchgeführt. Die am häufigsten verwendeten Vertreter dieser Gruppe sind A-/C-Silikone und Polyether. Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung weisen sie im unterschiedlichen Maße hydrophobe Eigenschaften auf, wobei diese bei A-Silikonem am ausgeprägtesten sind.

Aufgrund des schlechten Benetzungsverhaltens der Silikone, kann es dazu kommen, dass Bereiche der Präparationsgrenze oder sogar Teile des Stumpfes nicht ausreichend abgeformt werden, weil das verwendete Material nicht genügend an nicht ideal trockenen Stellen anfließt (30, 98). Die Folge wäre ein Fehler im Randbereich der Restauration, was entscheidenden Einfluss auf dessen langfristige Prognose hat.

Daher haben Hersteller Elastomeren, und hier nicht nur den A-Silikonen, **Tenside** zugefügt, um diese nachteilige Eigenschaft zu mildern. Laut der Werbung sollen diese Materialien in der Lage sein, feuchte Oberfläche gut abzuformen.

Eine Möglichkeit zur Beschreibung der Interaktion zwischen Abformmassen und einer feuchten Zahnoberfläche stellt die Messung des Kontaktwinkels während der Abbinde-reaktion dar. Über den Kontaktwinkel, den ein Tropfen Wasser auf der Oberfläche eines Abformmaterials bildet, lassen sich Rückschlüsse über die Benetzbarkeit des Abformmaterials ziehen. Diese Methode ist einfach durchzuführen und sehr gut reproduzierbar. Anhand der mit dieser Methode gewonnenen Daten können Materialien bezüglich ihrer Hydrophilie klassifiziert werden.

In der Literatur sind zahlreiche Studien beschrieben, die die Messung von statischen oder dynamischen Kontaktwinkeln beinhalten und ihren Einfluß auf die Qualität von Abformungen oder Modellen beschreiben. Ein großer Nachteil fast aller dieser Studien ist, dass sie sich ausschließlich mit der Bestimmung von Kontaktwinkeln am ausgehärteten Material befassen und daher keine Aussage über die Interaktion zwischen Abformmaterial und Zahnoberfläche **während** der Abformung zulassen (69). Die wenigen Studien (41, 68, 80, 81), die die Bestimmung der Kontaktwinkel von Elastomeren während der Aushärtung untersuchten, beziehen sich auf markteingeführte Produkte. Diese lassen zwar einen quantitativen und qualitativen Vergleich der untersuchten Materialien zu, zeigen aber nicht, inwiefern der Kontaktwinkel durch die Beimengung von Tensiden beeinflusst werden kann.

Es war daher das Ziel der vorliegenden Arbeit, den Einfluss von zwei unterschiedlichen Tensiden in bekannten Tensidkonzentrationen auf Kontaktwinkel zu verschiedenen Zeiten nach Mischbeginn unter Berücksichtigung der Verarbeitungszeit zu untersuchen.

2 Überblick über Abformmaterialien und – techniken

2.1 Abformmaterialien

Pfaff beschreibt in seinem 1756 erschienen Lehrbuch die Abformung mittels roten und weißen Siegelwaxes (33, 95). Alle zu dieser Zeit vorhandenen Abformmassen waren mehr oder weniger ungeeignet Unterschnitte abzuformen. Es handelt sich hierbei um die zuvor erwähnten Abformwachse, sowie **Abformgips** (28), **Guttapercha** (91) und **Stentsmasse** (29).

Ein Sprung in der Entwicklung von Abformmaterialien konnte im 20. Jahrhundert erzielt werden. 1925 wurden die reversiblen **Hydrokolloide** für die zahnärztliche Abformung eingeführt. (91). Mit diesen Massen konnte zum ersten Mal von einer Präzisionsabformung gesprochen werden, die für indirekte Restaurationen wie Inlays, Kronen und Brücken geeignet war (44).

Zinkoxid-Eugenol-Pasten (1937) wurden hauptsächlich als Korrekturphase bei der Korrekturabformung oder zur Funktionsabformung unbezahnter Kiefer mit geringen Unterschnitten benutzt (8, 9), waren aber zur Abformung unterschnittener Gebiete nicht geeignet (97).

Mit Entwicklung der **Polysulfide** 1950 wurde erstmals ein Elastomer angewendet und beschrieben (63, 97).

Wenige Jahre später wurde ein anderes Elastomer vorgestellt, das unter dem Namen Lastic der Firma Kettenbach vertrieben wurde (94). Dieses war das erste auf dem Markt weltweit erhältliche **K-Silikon**.

1965 wurde mit Impregum der Firma Espe der erste **Polyether** auf den Markt gebracht (62).

Additionsvernetzende Silikone standen erstmals 1975/76 zur Verfügung. Sie hatten gegenüber den K-Silikonem eine bessere Dimensionsstabilität, da hier ähnlich wie bei den Polyethern keine Abspaltprodukte entstehen (56, 92). Als letzte neu eingeführte Materi-

algruppe sind die in den 80er Jahren hydrophilierten additionsvernetzenden Silikone zu nennen (47).

2.2 Abformtechniken

Die in der Praxis angewendeten und in der Literatur beschriebenen Techniken zur Abformung für festsitzenden Zahnersatz wurden teilweise von der Entwicklung der Abformmassen bestimmt (35).

Bis zur Einführung der Hydrokolloide und auch noch lange nachdem wurden präparierte Stümpfe mit metallischen Hülsen als Abformlöffel nach der **Kupferring-Kerr-Methode** abgeformt (23). Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die Relation zum Restgebiss durch eine zusätzliche Überabformung mittels Übertragungskäppchen festgehalten werden muss. Erst mit der Einführung der Hydrokolloide bestand die Möglichkeit, beschliffene Stümpfe **und** ihre originalgetreue Relation zum Restgebiss gleichzeitig wiederzugeben (22, 46).

Sears führte 1937 für Hydrokolloide die **Spritzentechnik** ein (84). Sie wurde auf Elastomere übertragen und zunächst als **Kerr-Permlastic-Doppelmischtechnik** für Polysulfide eingeführt, aber auch später auf Silikone angewendet (6).

1965 wurde von Hofmann der **Korrekturabdruck** beschrieben, der eine Weiterentwicklung des von Stahl angewendeten Doppelabdrucks war. Stahl benutzte für die Erstabformung eine thermoplastische Masse (Kerr) und für die Zweitabformung ein niedrigvisköses Silikon (34, 40, 83).

Aktuell werden diese Techniken und Modifikationen von ihnen angewendet und dementsprechend in ein- oder zweizeitige und ein- oder zweiphasige Verfahren eingeteilt, wobei als Abformmasse fast nur noch Silikone oder Polyether eingesetzt werden (22). Jede dieser Techniken hat ihre Vor- und Nachteile und daher auch ihre spezifischen Indikationsgebiete.

Die Korrekturabformung wird nach wie vor gerade zur Abformung infragingivaler Präparationsgrenzen angewendet.

Eine Variante der Korrekturabformung ist die **Doppel- oder Ergänzungsabformung** (54).

Als einzeitiges, aber zweiphasiges Verfahren hat sich die **Doppelmischabformung** etabliert (4). Als Alternative ist die **(heavy body) Washtechnik** zu nennen, bei der die Viskosität des Löffelmaterials herabgesetzt ist.

Bei der **Monophasentechnik** wird nur noch ein Material niedriger Viskosität verwendet, was die Anwendung eines individuellen Löffels voraussetzt (82).

2.3 Zusammensetzung und Reaktionsmechanismus von A-Silikonen

Silikone (Polysiloxane) sind makromolekulare Polymerisationsprodukte organischer Siliziumverbindungen. Ihre Moleküle bauen sich aus Siliziumatomen auf, die über Sauerstoffatome untereinander gebunden sind (Si-O-Ketten) und an den nicht mit Sauerstoff besetzten Valenzen organische Radikale, vorwiegend Methylreste hängen. Sie haben folgende Strukturformel (48):

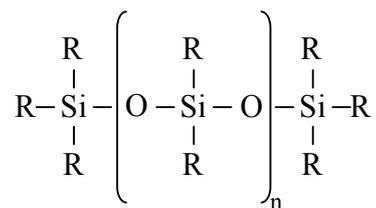


Abb. 2.1: Strukturformel von Polysiloxanen

Die Basiskomponente von A-Silikonen besteht aus einem Polydimethylsiloxan mit endständigen Vinylgruppen, die Katalysatorkomponente aus einem multifunktionellen Hydrogenpolysiloxan. Tabelle 2.1 fasst die Zusammensetzung von A-Silikonen zusammen:

Tab. 2.1: Zusammensetzung von additionsvernetzenden Silikonen (17, 92)

Basispaste	Härterpaste
<ul style="list-style-type: none"> Polysiloxane mit endständigen Vinylgruppen 	<ul style="list-style-type: none"> Organohydrogensiloxane (Silikon mit Silan-Wasserstoffen)
<ul style="list-style-type: none"> Pt-Katalysator (z. B. Hexachlorplatinssäure H_2PtCl_6) 	<ul style="list-style-type: none"> Farb- und Füllstoffe
<ul style="list-style-type: none"> Farb- und Füllstoffe 	

In Gegenwart einer organischen Platinverbindung vernetzen diese Komponenten unter Bildung von Ethylbrücken. Abbildung 2.2 zeigt den Reaktionsmechanismus. Das Vinylsiloxan ist bifunktionell, das wasserstoffhaltige Siloxan multifunktionell.

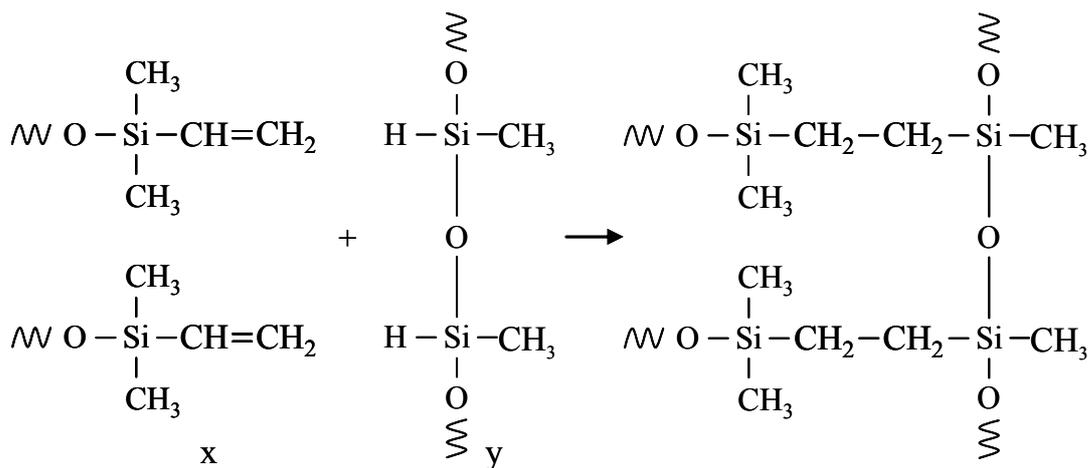


Abb. 2.2: Vernetzungsreaktion von A-Silikon (97); x – Vinylpolysiloxan, y – SiH-Polysiloxan

Die Vernetzungsreaktion kann durch den Kontakt mit bestimmten Stoffen teilweise oder vollständig inhibiert werden (13, 74). So berichtet KIMOTO et al.(39), dass zum Beispiel der Kontakt mit Latexhandschuhen die Vernetzungsreaktion inhibiert. Hierfür wurden die Kontamination des Platinkatalysators mit den in den Latexhandschuhen enthaltenen Schwefel Gruppen verantwortlich gemacht. Eisen- oder Aluminiumsulfate standen ebenfalls im Verdacht, eine Ursache für die Inhibition der Vernetzungsreaktion zu sein. CAMARGO et al. (21) konnte dies durch seine Untersuchungen jedoch nicht bestätigen.

2.4 Eigenschaften von A-Silikon

Elastomere müssen bestimmte Kriterien erfüllen, um als zahnärztliches Abformmaterial zugelassen zu werden. Durch die in der ISO 4823 (1) beschriebenen Prüfverfahren und Anforderungen an Merkmale und Eigenschaften wird ein Qualitätsminimum gewährleistet, das eine Anwendung am Patienten erlaubt und aus werkstoffkundlicher Sicht die Voraussetzung für eine erfolgreiche Abformung ist (11, 52, 86, 96).

Die Einteilung der Materialien in verschiedene **Konsistenzgruppen** ist notwendig, um die Pasten ihrem jeweiligen Anwendungsgebiet in Bezug auf die verschiedenen Abformtechniken zuordnen zu können (siehe oben).

Tab. 2.2: Einteilung der Konsistenzen nach ISO 4823 (1)

Typ 0	knetbar
Typ 1	schwerfließend
Typ 2	mittelfließend
Typ 3	leichtfließend

Die Fließfähigkeit oder Konsistenz der Komponenten wird durch den Zusatz von Füllstoffen eingestellt. A-Silikone werden in vier verschiedene Typen eingeteilt, die sich aus ihrer Konsistenz direkt nach Anmischung ergeben.

Eine Abformmasse, die für die Kronen- und Brückentechnik eingesetzt wird, muss **Details der präparierten Stümpfe**, insbesondere im Bereich der Präparationsgrenze scharf abbilden. Hierfür wird es als notwendig erachtet, dass Feinheiten im Bereich von 20 µm abgeformt werden müssen. Zur Prüfung dieser Eigenschaft wird ein Prüfkörper herangezogen, auf dessen Oberfläche Linien in den Breiten 20, 50 und 75 µm eingefräst sind. Diese sollen durch das Abformmaterial ununterbrochen dargestellt werden (82, 92). Elastomere des Typs 0 müssen Strukturen bis 75 µm wiedergeben. Für Elastomere des Typs 1 gilt eine Detailwiedergabe von 50 µm. Für Elastomere des Typs 2 und 3 wird eine Detailwiedergabe von 20 µm gefordert.

Das **lineare Dimensionsverhalten** (lineare Maßänderung) definiert eine Strecke um die ein Elastomer sich bedingt durch seine polymerisations- und lagerungsbedingte Schrumpfung verändern darf. Aktuell liegt sie zwischen 0,2-0,4 % lin. (7) für C-Silikone bis unter 0,05 % lin. für A-Silikone (25).

Die **Verarbeitungszeit** muss gemäß Definition nach ISO 4823 (1) 30 s länger als die zur Erreichung einer homogenen Mischung erforderlichen Zeit sein. Sie ist eine wichtige Kenngröße für ein Abformmaterial, da sie den Zeitraum nach Mischbeginn bestimmt, nach der eine Abformung noch durchgeführt werden kann. Sie beginnt mit dem Mischvorgang und endet, wenn das Material elastische Eigenschaften bekommt (60). Sie kann durch die Messung rheologischer Daten sehr genau bestimmt werden. Das in der aktuellen ISO Norm 4823 beschriebene Verfahren zur Bestimmung dieser Größe ist für reproduzierbare und zuverlässige Messergebnisse leider nicht geeignet (99).

Neben den in der ISO Norm aufgeführten Anforderungen an Elastomere gibt es zusätzlich weitere wichtige Parameter, die einen maßgeblichen Einfluss auf die Qualität eines Abformmaterials und damit auf das Abformergebnis haben.

Als einer dieser Parameter ist die **Hydrophilie** eines Abformmaterials zu nennen.

3 Literaturübersicht

3.1 Hydrophilie von Silikonen

Das Wort Hydrophilie stammt aus dem Griechischen und beschreibt die gute Benetzbarkeit eines Stoffes mit Wasser. Hydrophile Stoffe sind wasserliebend, hydrophobe Stoffe wasserabweisend. Aus chemischer Sicht kann die Hydrophilie von Wasser aus dessen Polarität hergeleitet werden.

Wasser ist polar, da eine Ladungsverschiebung zwischen dem Sauerstoff- und den Wasserstoffatomen besteht (Abb. 3.1). In Siliziumoxidverbindungen an deren Enden Kohlenwasserstoffketten hängen, findet keine Ladungsverschiebung innerhalb der Moleküle statt. Diese sind daher apolar und dadurch hydrophob.

Aus physikalischer Sicht lässt sich das Phänomen Hydrophilie von der Oberflächenspannung von Wasser ableiten. Wasser hat eine Oberflächenspannung von 72 mN/m. Silikone haben im Allgemeinen eine niedrige Oberflächenenergie¹. Festkörper werden von Wasser nur dann gut benetzt, wenn ihre Oberflächenenergie höher ist, als die Oberflächen-

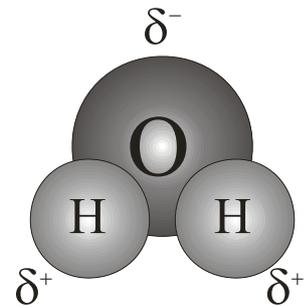


Abb. 3.1: Schematische Darstellung eines Wassermoleküls

¹ Bei Festkörpern spricht man nicht von Oberflächenspannung, sondern von Oberflächenenergie.

spannung der benetzenden Flüssigkeit. Mit Hilfe des Kontaktwinkels φ lässt sich die Hydrophilie bestimmen (79). Die Größe des Kontaktwinkels gibt Auskunft über das Spreitungs- bzw. Benetzungsverhalten von Wasser auf einem Feststoff (53):

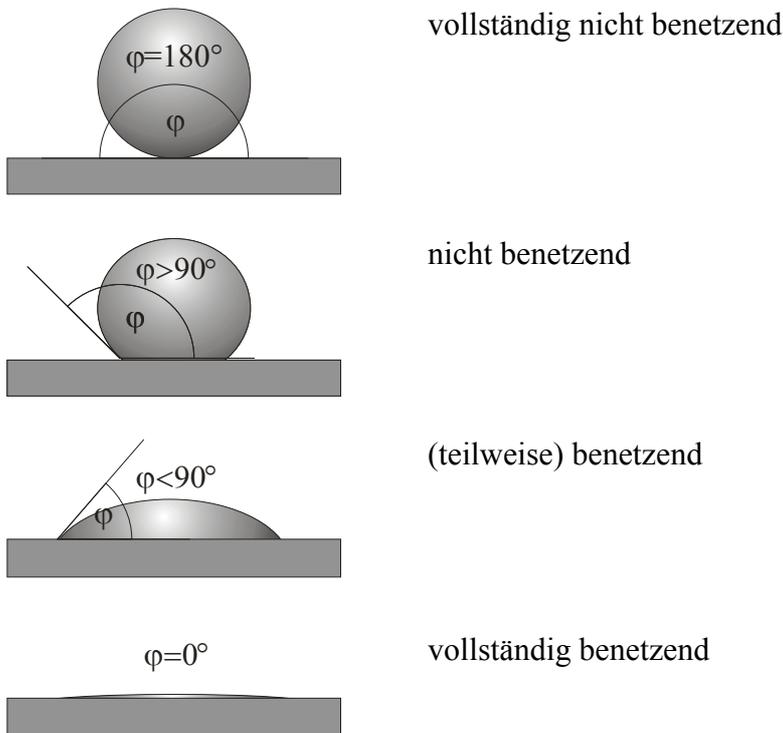


Abb. 3.2: Darstellung von möglichen Kontaktwinkeln auf Oberflächen und ihre Bedeutung hinsichtlich der Benetzbarkeit

Abbildung 3.2 verdeutlicht das Benetzungsverhalten von Wasser auf einer mehr oder weniger hydrophilen Oberfläche. Folgende Kontaktwinkel können beobachtet werden:

- $\theta = 180^\circ$ absolute Unbenetzbarkeit
- $90^\circ < \theta < 180^\circ$ keine Spreitung und auch Benetzung erfolgt nicht bzw. nur sehr unvollständig
- $0^\circ < \theta < 90^\circ$ die Flüssigkeit benetzt die Oberfläche, spreitet aber nicht vollständig (unvollständige Benetzung)
- $\theta = 0^\circ$ die Flüssigkeit spreitet auf der Oberfläche (vollständige Benetzung)

Für das System Wasser/Silikon sind hohe Kontaktwinkel und damit eine schlechte Benetzbarkeit zu erwarten, da hier zwei Stoffe in Kontakt kommen, von denen der eine eine

Polarität aufweist und eine vergleichsweise hohe Oberflächenspannung hat und der andere apolar ist und eine im Vergleich niedrige Oberflächenenergie besitzt. Dies kann in der klinischen Anwendung im Bereich nicht ideal trockener Stellen zu Ungenauigkeiten in der Detailwiedergabe führen, da ein hydrophobes Abformmaterial hier möglicherweise nicht exakt an den Stumpf oder an mit Speichel, Blut oder Sulkusflüssigkeit bedeckte Anteile des Stumpfes anfließt (45).

Neben der klinischen Anwendung von hydrophoben Materialien und den damit verbundenen Problemen während der Abformung kommen zusätzlich Probleme bei der labor-technischen Verarbeitung hinzu. Im Labor muss aus der im Mund gewonnenen Abformung ein Modell hergestellt werden, das idealerweise der Negativform als Positivform entspricht. Gips als wässrige Lösung von CaSO_4 ist hydrophil, das Abformmaterial nach wie vor hydrophob. Als Folge dieser beiden unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften kann es zu Luftpneumaten während des Ausgießens der Abformung und damit zu weiteren Ungenauigkeiten kommen. Diese befinden sich meistens im Bereich von Kanten oder feinen Strukturen, ähnlich der Präparationsgrenze.

Um diese in der klinischen aber auch der labortechnischen Anwendung wichtige materialimmanente Eigenschaft zu verbessern, wurden den Abformmassen Tenside zugefügt, die die Benetzbarkeit von Elastomeren, vor allem A-Silikonem, verbessern sollen (53).

3.2 Tenside

Tenside sind Substanzen, die die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten herabsetzen und damit ihre Benetzbarkeit verbessern (32). Die Funktion von Tensiden lässt sich durch ihren molekularen Aufbau erklären. Tenside bestehen im Allgemeinen aus einem hydrophoben, wasserabweisenden und einem hydrophilen, wasseranziehenden Anteil. Dies bedeutet, dass sie amphiphil sind.

Tenside können sowohl nach ihren hydrophilen, als auch nach ihren hydrophoben Gruppen eingeteilt werden.

3.2.1 Einteilung von Tensiden nach ihren hydrophoben Gruppen

Bei der Einteilung von Tensiden nach ihren hydrophoben Gruppen können folgende Gruppen unterschieden werden (32). In Tabelle 3.1 sind beispielhafte Strukturformeln zusammengefasst.

Kohlenwasserstofftenside

Die hydrophobe Gruppe dieser Tenside ist ganz allgemein ein Kohlenwasserstoffrest, an den eine hydrophile Gruppe gebunden ist. Je nach Konstitution des Kohlenwasserstoffs und nach Stellung der hydrophilen Gruppe unterscheidet man zwischen unverzweigten, verzweigten, ungesättigten, substituierten, mehrkettigen und aromatischen Tensiden. Die Alkylkette besteht meist aus 6 bis 22 C-Atomen, da Verbindungen mit kürzeren Ketten meist zu gut wasserlöslich und Tenside mit längeren Ketten meist zu schlecht wasserlöslich sind, um Tensideigenschaften zu zeigen (Tab. 3.1a).

Perfluortenside

Die hydrophoben Gruppen dieser Tensidklasse haben die gleiche Konstitution wie die der Kohlenwasserstofftenside, allerdings sind die Kohlenwasserstoffreste hier perfluoriert. Das heißt, dass sämtliche H-Atome durch F-Atome ersetzt sind. Von praktischer Bedeutung sind diese Tenside vor allem wegen ihrer Beständigkeit gegen hohe Temperaturen und aggressive Medien. Ihr großer Nachteil ist, dass sie biologisch nicht abbaubar sind (Tab. 3.1b).

Silicontenside

Grundbestandteil dieser Tenside ist ein hydrophober Rest, der aus Siloxangruppen aufgebaut ist. Die Si-Gruppe ist mit Methyl- oder Methylengruppen abgesättigt. Die hydrophilen Gruppen sind über die Methylengruppen mit dem hydrophoben Rest verbunden. Silicongruppen unterliegen einer gewissen Hydrolyseempfindlichkeit, die bei Trisiloxanen zu einer schnellen Zerstörung der Tenside durch Wasser führen kann. Polysiloxantenside hingegen sind meist viel beständiger (Tab. 3.1c).

Block-Copolymere

Bei Block-Copolymeren handelt es sich um Polymere, die aus verschiedenen Blöcken bestehen. Die Blöcke bestehen aus einer polymerisierten Monomersorte, wobei die verschiedenen aneinander gesetzten Blöcke auch aus verschiedenen Monomerspezies aufgebaut sein müssen. Durch die Vielzahl der polymerisierbaren Moleküle kann eine beliebige Anzahl von verschiedenen Block-Copolymeren konstruiert werden. Um Verbindungen mit Tensidcharakter zu erhalten, ist es notwendig, dass die Block-Copolymere Blöcke mit hydrophilen und Blöcke mit hydrophoben Eigenschaften enthalten (Tab. 3.1d).

Tab. 3.1: Beispiele hydrophober Anteile von Tensiden und von Block-Copolymeren (32)

Tensidtyp	Strukturformel
a) Kohlenwasserstofftenside	$\text{R} - \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} - \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} - \text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">unverzweigt</p> $\text{R} - \text{C} - \text{H}$ $\begin{array}{c} \\ \text{[CH}_2\text{]}_n\text{-CH}_3 \\ \\ \text{[CH}_2\text{]}_m\text{-CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">verzweigt</p> $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} - \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} - \text{R} - \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} - \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} - \text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">substituiert</p> <p style="text-align: center;">R = hydrophiler Anteil</p>
b) Perfluortenside	$\text{R} - \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{F} \\ \\ \text{F} \end{array} - \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{F} \\ \\ \text{F} \end{array} - \text{CF}_3$ <p style="text-align: center;">unverzweigt</p> $\text{R} - \text{C} - \text{H}$ $\begin{array}{c} \\ \text{[CF}_2\text{]}_n\text{-CF}_3 \\ \\ \text{[CF}_2\text{]}_m\text{-CF}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">verzweigt</p> $\text{CF}_3 - \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{F} \\ \\ \text{F} \end{array} - \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{F} \\ \\ \text{F} \end{array} - \text{R} - \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{F} \\ \\ \text{F} \end{array} - \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{F} \\ \\ \text{F} \end{array} - \text{CF}_3$ <p style="text-align: center;">substituiert</p> <p style="text-align: center;">R = hydrophiler Anteil</p>
c) Silicontenside	$\text{CH}_3 - \text{Si} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} - \text{Si} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} - \text{Si} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_2 - \text{R}$ <p style="text-align: center;">Si- mit Methylgruppen abgesättigt</p> $\text{CH}_2 - \text{Si} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} - \text{O} - \text{Si} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} - \text{O} - \text{Si} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} - \text{CH}_2 - \text{R}$ <p style="text-align: center;">Si- mit Methylengruppen abgesättigt</p>
d) Block Copolymerere	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} \right]_x \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_y$ <p style="text-align: center;">Poly(propylenoxid-block-ethylenoxid)</p> $\left[\text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{c} \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_x \left[\text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{c} \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4 \end{array} \right]_y$ <p style="text-align: center;">Poly(butadien-block-vinylpyridin)</p> $\left[\text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_x \left[\text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_y$ <p style="text-align: center;">Poly(styrol-block-acrylsäure)</p>

3.2.2 Einteilung der Tenside nach hydrophilen Gruppen

Der polare Anteil kann verschieden aufgebaut sein. So gibt es nichtionische, anionische, kationische und amphotere (zwitterionische) Tenside (32). Eine Übersicht über die verschiedenen Tensidtypen geben die Tabellen 3.2 und 3.3.

Nichtionische Tenside

In dieser Gruppe können Tenside zusammengefasst werden, deren hydrophile Gruppe keine Ladung trägt und nicht in der Lage ist, in Ionen zu dissoziieren. Natürlich muss aber diese Gruppe polar sein, um eine Wasserlöslichkeit der Tensidmoleküle zu erreichen. Damit die Wasserlöslichkeit nicht zu gering ist und damit eine Einteilung in die Klasse der Tenside gerechtfertigt ist, müssen nichtionische Tenside meistens mehrere hydrophile Gruppen tragen. Typische Vertreter dieser Gruppe sind beispielsweise Polyglykoethertenside oder Polyalkoholtenside (Tab. 3.2a).

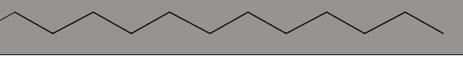
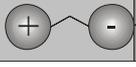
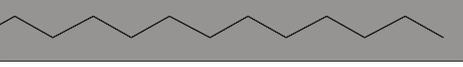
Ionische Tenside

Kationische und anionische Tenside können allgemein als ionische Tenside zusammengefasst werden. Diese haben an ihrem hydrophoben Rest eine hydrophile Gruppe, die in der Lage ist, in einem Lösungsmittel in Ionen zu dissoziieren, wobei eine ionische Gruppe an den hydrophoben Teil gebunden bleibt und demzufolge Tensidion heißt, während das andere Ion, das auch Gegenion genannt wird, sich wie bei einem gewöhnlichen Salz vom Tensid durch Dissoziation abspaltet. Je nach Ladung des Tensidions unterscheidet man kationische und anionische Tenside (Tab. 3.2b, Tab. 3.2c).

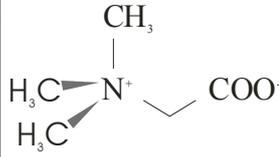
Zwitterionische Tenside

Bei dieser Tensidklasse sind im Unterschied zu ionischen Tensiden Kation und Anion durch kovalente Bindungen verknüpft, so dass sie nicht in zwei Ionen dissoziieren können. Diese Tensidmoleküle sind nach außen elektrisch ungeladen, können aber durch Zugabe von Kationen, insbesondere von Protonen, die an den anionischen Teil gebunden werden, zu kationischen Tensiden werden und umgekehrt durch Zugabe von Anionen, insbesondere Hydroxylionen, durch deren Bindung an den kationischen Teil zu anionischen Tensiden werden (Tab. 3.2d).

Tab. 3.2: Zusammenstellung und schematische Darstellung verschiedener Tensidtypen (32)

Tensidtyp	hydrophil	hydrophob	polare Gruppen
a) nichtionische Tenside			Alkohol oder Ethergruppen
b) kationische Tenside			quarternäre Ammoniumeinheit
c) anionische Tenside			Carboxylat-, Sulfonat- oder Sulfatgruppen
d) amphotere Tenside			meist Carboxylat und eine quarternäre Ammoniumeinheit

Tab. 3.3: Übersicht der chemischen Formeln der verschiedenen funktionellen Gruppen im hydrophilen Anteil von Tensiden

Name	chemische Formel
Alkohol	-OH
Ether	-O-
Carboxylat	-COO ⁻
Sulfonat	-SO ₃ ⁻
Sulfat	SO ₄ ²⁻
quarternäre Ammoniumeinheit mit Carboxylat	

Von all diesen Tensidtypen werden **meistens nichtionische zur Hydrophilierung** von Silikonen herangezogen (53). Die übrigen Gruppen scheinen zur Modifikation von Silikonen nicht geeignet zu sein, da sie andere Materialeigenschaften der Silikone stark beeinflussen. Damit andere Gruppen von Tensiden verwendet werden können, müsste die

chemische Formel der Silikone vorher grundsätzlich verändert und auf den verwendeten Tensidtyp abgeändert werden (70).

3.3 Messtechniken zur Bestimmung des Kontaktwinkels

Zu der Frage der Hydrophilie von A-Silikon sind in der Literatur zahlreiche Studien beschrieben. Dabei wurden unterschiedliche Fragestellungen erörtert und unterschiedliche Meßmethoden angewendet. Die am häufigsten verwendeten Methoden zur Messung von Kontaktwinkeln sind die Liegend-Tropfen-Methode und die Wilhelmmethode (37).

3.3.1 Wilhelmy-Methode

Die Plattenmethode nach Wilhelmy eignet sich besonders, Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten zu messen. Sie ist aber auch für die Messung von Kontaktwinkeln geeignet. Bei dieser Methode wird ein Probekörper einer definierten regelmäßigen Form in eine Flüssigkeit definierter Oberflächenspannung getaucht und die Kraft gemessen, die beim Eintauchen auf den Probekörper einwirkt. Mit Hilfe der Gleichung der Plattenmethode (Wilhelmy) kann aus der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, der benetzten Länge der Probe und der gemessenen Kraft der Kontaktwinkel θ bestimmt werden.

$$\text{Es gilt: } \cos \theta = \frac{F}{L * \sigma} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

L = benetzte Länge der Probe (Umfang); σ = Oberflächenspannung der benetzenden Flüssigkeit; F = Kraft; θ = Kontaktwinkel

Beim Eintauchen der Probe in die Flüssigkeit wird der Fortschrittswinkel gemessen. Dieser kann als Maß für die initiale Benetzung der Probe angesehen werden. Beim Herausziehen der Probe aus der Flüssigkeit wird der Rückzugswinkel gemessen. Die Differenz aus Fortschritt- und Rückzugswinkel lässt eine Aussage über die chemische Textur des Probekörpers und seine Rauigkeit zu.

Die Wilhelmy Methode setzt voraus, dass ein starrer Körper in die Prüfflüssigkeit (z. B. H₂O) eingetaucht wird. Diese Voraussetzung macht eine Bestimmung von niedrigviskösem Abformmaterial (Typ 3) schwierig.

3.3.2 Liegend Tropfen Methode

Der Beschreibung zur Benetzbarkeit von Festkörpern durch eine Flüssigkeit liegt die Messung des Kontaktwinkels am liegenden Tropfen zugrunde. Hierbei gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten, den Kontaktwinkel zu messen.

Ein Kontaktwinkel kann am **dynamischen Tropfen** gemessen werden. Der Kontaktwinkel wird gemessen, während der Tropfen auf der Festkörperoberfläche ständig vergrößert oder verkleinert wird. Die Grenzfläche wird also ständig neu gebildet. Diese Methode hat den Vorteil, dass die Effekte des statischen Tropfens (siehe unten) gemindert oder eliminiert werden, die den Vorgang der initialen Benetzung verfälschen würden. Andererseits können keine zeitabhängigen Veränderungen an der Grenzfläche mit dieser Methode beschrieben werden.

Ein Kontaktwinkel kann aber auch am **statischen Tropfen** gemessen werden. Der Tropfen wird dabei vor der Messung erzeugt und hat während der Messung ein konstantes Volumen, die Größe des Tropfens wird während der Messung nicht mehr verändert. Dies bedeutet jedoch nicht, dass der Kontaktwinkel konstant bleibt. Durch Wechselwirkungen an der Grenzfläche kann sich der Kontaktwinkel über die Zeit deutlich verändern. Je nach Ursache der zeitlichen Veränderungen kann der Kontaktwinkel dabei kleiner oder größer werden.

Diese zeitlichen Veränderungen können zum Beispiel verursacht werden durch:

- Verdampfen der Flüssigkeit
- Wandern von im Tropfen gelösten Stoffen an die Grenzfläche (oder auch in die umgekehrte Richtung)
- Migration oberflächenaktiver Stoffe von der Festkörperoberfläche in die Flüssigkeitsoberfläche
- Chemische Reaktionen zwischen Festkörper und Flüssigkeit
- Anlösen und Anquellen des Festkörpers durch die Flüssigkeit

Bei der Fragestellung dieser Untersuchung ist es also sinnvoll, sich für die zeitabhängige Bestimmung des Kontaktwinkels am statischen Tropfen zu entscheiden, da gerade die zeitabhängige Wirkung der in den Silikonen enthaltenen Tenside die Hydrophilie der Silikone beeinflusst, welche untersucht werden soll.

3.4 Untersuchungen zur Hydrophilie von Silikonen

3.4.1 Einfluss der Hydrophilie auf die Modellqualität

Einige Studien untersuchten den Einfluss der Hydrophilie von Abformmaterialien auf die Detailwiedergabe von Gipsmodellen. Die Autoren dieser Studien konnten eine positive Korrelation zwischen der Hydrophilie eines Abformmaterials und der Detailwiedergabe der Modelle herstellen. Hierbei wurden gemessene Kontaktwinkel mit der Qualität des Gipsmodells korreliert, dessen Qualität durch die Anzahl und Größe von Bläschen vor allem im Bereich von Kanten und Ecken bestimmt wurde (2, 14, 16, 18, 19, 78, 89). PANICHUTTRA et al. verzichteten auf die Messung von Kontaktwinkeln und überprüften anhand der Modellqualität die Angaben der Hersteller, ob es sich bei den untersuchten Materialien um hydrophilierte Abformmaterialien handelt (73).

Weitere Untersuchungen zeigten den Einfluss definierter Nachbehandlungen an ausgehärteten Elastomeroberflächen mit bestimmten Flüssigkeiten oder Prozeduren auf die Hydrophilie eines Abformmaterials. Ziel dieser Untersuchungen war es, die Materialien unter den Bedingungen zu prüfen, denen sie im Praxisalltag ausgesetzt sind und die die hydrophilen Oberflächeneigenschaften der hydrophilisierten A-Silikone möglicherweise wieder verschlechtern könnten. Zusätzlich wurden Techniken entwickelt und getestet, die die Hydrophilie der Silikonoberfläche weiterhin verbessern könnten.

So wurde der Einfluss von Speichel und NaOCl (38), Desinfektionsmitteln (20, 49-51, 77), sowie der von Benetzungsmitteln für die klinische (65, 66) und labortechnische Anwendung (67), sowie der der Barriere- oder Glimmentladung (24, 26, 27, 31, 72, 90) auf die Hydrophilie von Abformmaterialien überprüft.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen fallen sehr materialspezifisch aus. Für Silikonoberflächen, die in Speichel oder NaOCl eingetaucht wurden, konnte nur für eins der drei untersuchten Silikone ein Anstieg der Kontaktwinkel festgestellt werden (38). Der Einfluss der Einlage der Silikonprobekörper in einem Desinfektionsbad führt ebenfalls zu unterschiedlichen Ergebnissen. So stiegen die Kontaktwinkel nicht hydrophilisierter Silikone nach Einlage in einem Desinfektionsbad nicht an, während die hydrophilisierter Silikone anstiegen (77). Aber selbst der Anstieg der Kontaktwinkel hängt stark vom verwendeten Silikon und vom verwendeten Desinfektionsmittel ab. Teilweise konnte ein Anstieg der Werte verzeichnet werden, teilweise konnte kein Einfluss des Desinfekti-

onsmittels auf die Hydrophilie des Abformmaterials nachgewiesen werden (20, 49-51, 67).

Der Verwendung von Benetzungsmitteln, die für den klinischen oder labortechnischen Gebrauch bestimmt sind, konnten die Hydrophilie eines Abformmaterials jedoch immer verbessern (38, 65, 66).

Eine Modifikation der Probenoberfläche, die der Verbesserung der Benetzungseigenschaften von Silikonoberflächen diene, ist die Barriere- oder Glimmentladung. Diese hat einen äußerst positiven Einfluss auf die Hydrophilie, da sie diese deutlich verbessert (24, 26, 27, 31, 72, 90).

All diese Untersuchungen wurden an ausgehärteten Probekörpern durchgeführt und wurden wenn mit der Qualität eines aus ihm hergestellten Gipsmodells korreliert. Sie beschreiben daher die Hydrophilie eines Abformmaterials und dessen Einfluss auf die labortechnische Seite der Abformung.

3.4.2 Einfluss der Hydrophilie auf das Ergebnis der Abformung

Einige Autoren formten ein Ur-Modell der ADA Spezifikation Nr. 19 mit verschiedenen Abformmaterialien unter trockenen und feuchten Bedingungen ab und beurteilten das Abformergebnis nach definierten Kriterien. Am trockenen Ur-Modell konnten die Prüfbedingungen zu 100% erfüllt werden, wohingegen bei feuchten Bedingungen starke Unterschiede zwischen den Materialien festzustellen waren. Mit hydrophilisierten A-Silikonen konnte ein besseres Abformergebnis erzielt werden als mit konventionellen A-Silikonen (75, 93). Nach einem ähnlichen Versuchsaufbau konnten ebenfalls Unterschiede zwischen Abformungen am trockenen und dem befeuchteten Ur-Modell festgestellt werden, allerdings lagen die Verluste der detailgetreuen Darstellung weit unter der als ausreichend erachteten Genauigkeit von 20-25 μm (36). CHRISTENSEN et al. (15) definierten als Zielgröße nicht die Beurteilung der Abformung, sondern den Randspalt, der zwischen dem Ur-Modell und einem Wachskäppchen gemessen wurde. Die Wachskäppchen wurden auf Modellen modelliert, welche aus den Abformungen des Ur-Modells hergestellt wurden, die unter trockenen und feuchten Bedingungen vorgenommen wurden. Für hydrophile Materialien konnten unter feuchten Bedingungen kleinere Randspalten gemessen werden, als für hydrophobe Materialien. Unter trockenen Bedingungen konnte kein Unterschied zwischen den Materialien festgestellt werden. LATTA et al.

(42) konnten in einer klinischen Studie keinen Unterschied zwischen einem hydrophilisierten und einem konventionellem A-Silikon feststellen. Allerdings wurden die präparierten Stümpfe unter verschiedenen Bedingungen abgeformt.

Diese Untersuchungen zeigten zwar, dass mit nach Herstellerangaben hydrophilisierten Silikonen detailgetreue Abformungen erzielt werden konnten. Die Ergebnisse der Detailwiedergabe zu den verschiedenen Bedingungen wurden allerdings nicht zu einer reproduzierbaren, messbaren Größe, die die Hydrophilie eines Materials beschreibt, korreliert, so dass lediglich die Herstellerangabe, ob ein Abformmaterial hydrophilisiert war oder nicht, bekannt war.

So zeigt eine Studie von PEUTZFELD und ASMUSSEN (76), dass die Detailwiedergabe der Abformung mit der Größe des Kontaktwinkels korreliert, wenn der Kontaktwinkel kleiner als 70° ist. Für Abformmaterialien, deren Kontaktwinkel kleiner als 70° ist, konnte eine gute Detailwiedergabe unter feuchten Bedingungen beschrieben werden.

TAKAHASHI und FINGER (87) untersuchten die Fragestellung der Reproduktion von Dentinoberflächen nach einem abgeänderten Versuchsaufbau. Als Maß für die Hydrophilie, gaben sie nicht nur Kontaktwinkel, sondern auch Oberflächenspannungen/-energien [mN/m] zweier ausgewählter Silikone an. Mit einem Pertometer wurden die Oberflächenrauigkeiten einer Dentinoberfläche, einer Abformung von der Dentinoberfläche und einem aus der Abformung gewonnenem Modell gemessen. Die daraus resultierenden Ergebnisse zeigten zwar einen statistischen Unterschied zwischen den Werten der Oberflächenrauigkeit für Dentin, Abformmasse und Gips. Diese lagen aber weit unterhalb der als klinisch ausreichend erachteten Genauigkeit von $25\ \mu\text{m}$. Die gemessenen Kontaktwinkel jedoch streuten innerhalb eines relativ großen Intervalls von 32° - 105° . Es wurde daher daraus geschlossen, dass die Hydrophilie keine Schlüsseleigenschaft zur Reproduktion von Dentinoberflächen ist, sondern andere Eigenschaften wie die Rheologie ebenfalls eine wichtige Rolle spielen.

Eine weitere Studie, in der versucht wurde ein Zusammenhang zwischen Kontaktwinkeln und Abformergebnissen herzustellen, ist von BÖNING et al. (5) veröffentlicht worden. Sie vermuten nach den Daten ihrer klinischen Studie, dass die Hydrophilie eines Abformmaterials von anderen Materialeigenschaften überlagert wird und daher keine entscheidende Materialeigenschaft ist. Hierfür formten sie parodontal gesunde erste untere

Molaren, die nach Trockenlegung mit künstlichem Speichel benetzt wurden mit aktuell verwendeten Elastomeren ab. In einem zweiten Schritt wurden die Kontaktwinkel von ausgehärteten Probekörpern dergleichen Materialien gemessen. Es konnte keine Korrelation zwischen den gemessenen Kontaktwinkeln und der Darstellung der Sulci hergestellt werden. Mit Materialien, die Kontaktwinkel größer und kleiner als 90° aufwiesen, konnten gute und schlechte Abformergebnisse erzielt werden.

Unabhängig von den unterschiedlichen Ergebnissen der positiven oder negativen Korrelation der Abformgenauigkeit mit den Kontaktwinkeln des jeweiligen Materials, wurden die Kontaktwinkel an ausgehärteten Proben gemessen. Während der Abformung befindet sich das Abformmaterial aber im frisch angemischten, plastischen Zustand, welcher einem völlig anderen physisch chemikalischen Zustand entspricht, der einen Einfluss auf die Größe des gemessenen Kontaktwinkels hat. Um daher den Einfluss der Vernetzungsreaktion und mögliche Unterschiede zwischen verschiedenen Materialgruppen beschreiben zu können, wurden von einigen Autoren Kontaktwinkelmessungen an frisch angemischten Proben (während der Abbindephase) durchgeführt.

3.4.3 Bestimmung der Hydrophilie während der Abbindephase

RUPP et al. (81) untersuchten die Hydrophilie von Abformmassen während der Abbindephase durch die Bestimmung der Kontaktwinkel nach der Wilhelmy-Methode. Es wurden zwei Abformmaterialien hinsichtlich ihrer Kontaktwinkel verglichen. Für Dimension Garant L NF wurden statistisch signifikant kleinere Kontaktwinkel gemessen und die Methode nach Wilhelmy als geeignet für die Messung von frisch angemischtem Material erachtet.

MONDON und ZIEGLER (68) haben die Kontaktwinkel eines A-Silikones und eines Polyethers nach der Liegend-Tropfen-Methode an frisch angemischten Proben gemessen. Hierfür strichen sie Material frisch angemischt auf einem Glasträger dünn aus und setzten einen Tropfen deionisiertes Wasser darauf ab. Die Änderung des Tropfens wurde mit einer hoch zeitauflösenden Kamera aufgenommen. So konnten Änderungen der Tropfenform für kleine Zeitintervalle (0,1 sec.) registriert werden. Polyether wiesen demnach direkt nach Kontakt mit Wasser im Vergleich zum Silikon kleinere Kontaktwinkel auf. Die Differenz zwischen den Kontaktwinkeln beider Materialien schrumpfte jedoch mit

der Zeit, da die Winkel für das untersuchte A-Silikon schneller fielen. Dies wurde auf die Freisetzung oberflächenaktiver Stoffe aus dem Abformmaterial zurückgeführt.

RUPP et al. (80) änderten diesen Versuchsaufbau leicht ab. Sie führten die Messungen nach jeweils definierten Zeitpunkten nach Mischbeginn durch und erhielten dadurch Informationen über die initiale Benetzbarkeit von Elastomeren als Funktion der Zeit. Die Ergebnisse zeigten relevante Unterschiede, wobei Polyether initial konstantere Kontaktwinkel zeigten als Silikone. Sie vermuteten, dass die Geschwindigkeit, mit der sich die initialen Kontaktwinkel nach Mischbeginn verändern einen relevanten Einfluss auf die klinische Anwendung von Abformmassen hat und als Maß zur Bestimmung der Verarbeitungszeit neben rheologischen Gesichtspunkten hinzugezogen werden müsse.

KUGEL et al. (41) haben Kontaktwinkel nach 45 s, 120 s, und 45 h gemessen. Sie verwendeten wie Rupp et al. das DSA 10 als Messsystem. Als Variable änderten sie im Materialvergleich wie eben genannt die Zeitpunkte zu denen die Tropfen auf der Oberfläche abgesetzt wurde, das Volumen des benetzenden Tropfens (5 μl , 7 μl und 9 μl) und die Dicke der Proben (70 μm , 140 μm , 170 μm , 240 μm und 280 μm). Ihren Ergebnissen zufolge zeigten die untersuchten A-Silikone einen schrittweisen Anstieg der Kontaktwinkel zu den drei untersuchten Zeitpunkten. Das Volumen der benetzenden Tropfen sowie die Schichtdicke der Proben schienen keinen starken Einfluss auf die Größe der Kontaktwinkel zu haben.

Diese Studien untersuchten zwar die Hydrophilie von Abformmaterialien während der Vernetzungsreaktion und zeigen, dass diese sich im Laufe der Vernetzungsreaktion verändert. Die Autoren verwenden aber lediglich markteingeführte Produkte, deren Zusammensetzung, vor allem deren Tensidkonzentration und der verwendete Tensidtyp nicht bekannt war. Zur Klärung der Fragen, welche Tenside in wie hohen Konzentrationen die Hydrophilie von Silikonen verbessern können, prüften einige Autoren experimentelle Silikone bekannter Tensidzusammensetzung.

3.4.4 Wirkungsmechanismus von Tensiden in Silikonen

OH et al. (71) untersuchten den Einfluss verschiedener Tenside auf die Hydrophilie von A-Silikonen. Hierfür stellten sie ein Silikon mit einer Grundrezeptur her, dem verschiedene Tenside zugefügt wurden. Die Tenside unterschieden sich in der Molzahl der in ihr enthaltenen Ethylenoxydgruppe. Diese betragen 4, 6, 10 und wurden mit NP4, NP6 und

NP10 bezeichnet. Je größer diese Molzahl dieser Gruppe ist, desto größer ist die Hydrophilie dieses Tensids. An diesen auf diese Weise erhaltenen unterschiedlich hydrophilierten Silikonen wurden Kontaktwinkel an ausgehärteten Proben gemessen. Für das Silikon mit NP4 konnten die kleinsten Kontaktwinkel gemessen werden, obwohl dies das am wenigsten hydrophile Tensid enthielt. Diesen Widerspruch erklärten die Autoren mit der besseren Feinverteilung des Tensids in dem Grundsilikon im Vergleich zu den hydrophileren Tensiden. Somit hängt die Hydrophilie eines Silikons nicht ausschließlich von dem Hydrophiliegrad des Tensids ab, sondern auch von dem Maß, wie gleichmäßig sich dies in der Silikonmasse verteilt und dementsprechend an der Oberfläche vorhanden ist.

LEE et al. (43) untersuchten die Hydrophilie experimenteller Silikone nach einem ähnlichen Versuchsaufbau. Sie stellten die experimentellen Silikone nach der gleichen Rezeptur wie OH et al. (71) her. Zusätzlich erhöhten sie in weiteren Reihen die Konzentration der verwendeten Tenside. Die Ergebnisse bestätigten, dass das Tensid mit der kürzesten hydrophilen Kette, den besten oberflächenaktiven Einfluss auf das Silikon hatte. In allen Konzentrationsreihen wurden hier die kleinsten Winkel gemessen.

CHAI und YEUNG (12) stellten fest, dass der Zeitpunkt der Kontaktwinkelmessung zwischen 20 min und 80 min keinen Einfluss auf die Größe des Kontaktwinkels hat. Nicht hydrophilierte Silikone unterschieden sich deutlich in einer signifikant schlechteren Benetzbarkeit von hydrophilierten Silikonen und Polyethern. Polyether zeigten hier wieder die kleinsten Kontaktwinkel.

SEO und LEE (85) zeigten in ihrer Studie anhand experimenteller Silikone, dass der Mechanismus der Hydrophilierung durch Tensiddiffusion vom Silikonprobekörper in den benetzenden Tropfen Wasser die Ursache für die kleineren Kontaktwinkel ist. Sie tauchten mit Tensid angereicherte Proben nicht, für 45 min, für 24 h und 18 Tage in Wasser und haben nach Trocknung der Proben Kontaktwinkel von Wassertropfen auf der Probenoberfläche gemessen. Diese waren deutlich größer, als von Proben, die nicht in Wasser einlagen. NORLING und REISBRICK (70) konnten mit den experimentellen Silikonen ihrer Studie diese Ergebnisse nicht bestätigen. Nach ihren Ergebnissen hatte ein dreißig sekundiges Abspülen der Probenoberfläche mit Wasser keinen Einfluss auf die Hydrophilie der Proben. Hieraus zogen sie die Schlussfolgerung, dass der Mechanismus der Hydrophilierung nicht ausschließlich in der Reduktion der Oberflächenspannung des

benetzenden Mediums durch Diffusion von oberflächenaktiven Stoffen vom Festkörper in die Flüssigkeit bewirkt wirkt, sondern auch in der Steigerung der Oberflächenenergie der Silikonproben begründet liegt. In welchen Teilen der Gesamteffekt der Reduzierung der Kontaktwinkel sich auf diese beiden Mechanismen aufteilt, ist sehr tensidtypspezifisch.

3.4.5 Zusammenfassende Bewertung der Literatur

Der Überblick über die Literatur zeigt, dass zwischen zwei Aspekten bei der Hydrophilie von Abformmaterialien zu differenzieren ist. Der erste Aspekt bezieht sich auf die Hydrophilie des Abformmaterials im abgebundenen Zustand. Dieser beschreibt, wie gut oder schlecht eine Abformung von einem Gipsbrei ohne Blasen einschüsse ausgegossen werden kann. Der zweite Aspekt bezieht sich auf die Hydrophilie von Abformmaterialien während der Vernetzungsreaktion. Dieser beschreibt, ob das noch plastische Material in der Lage ist an feuchte Oberflächen gut oder schlecht anzufließen und somit eine detailgetreue Abformung liefern kann.

Hinsichtlich des ersten, labortechnischen Aspektes sind sich die Autoren einig, dass die Hydrophilie einen positiven Aspekt auf die Modellqualität hat und hydrophilere Materialien blasenfreiere Modelle ermöglichen als hydrophobe.

Der zweite, klinische Aspekt wird teilweise kontrovers diskutiert. Die Autoren sind sich jedoch darin einig, dass die Hydrophile, wenn auch neben anderen Materialeigenschaften keine Schlüsseleigenschaft, jedoch eine wichtige Materialeigenschaft ist, die nicht vernachlässigt werden darf. Zur Beschreibung der Hydrophilie von Abformmaterialien während der Vernetzungsreaktion liegen aber nur wenige Daten vor. Der Zusammenhang zwischen der Größe des Kontaktwinkels in Abhängigkeit der Tensidkonzentration und des Tensidtyps unter Berücksichtigung der Verarbeitungszeit ist noch nicht beschrieben und geklärt. Diese Lücke zu schließen widmet sich die vorliegende Arbeit.

4 Ziel der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, anhand experimenteller A-Silikone

1. den Einfluss zweier nichtionischer Tenside in verschiedenen Tensidkonzentrationen auf den Kontaktwinkel zu zeigen. Dies wurde zu sechs Zeiten nach Mischbeginn durchgeführt,
2. den Einfluss der untersuchten Tenside auf die Verarbeitungszeit zu untersuchen,
3. den Einfluss der Verarbeitungszeit auf den Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Zeit nach Mischbeginn zu zeigen.

5 Material und Methode

5.1 Beschreibung des Kontaktwinkelmessgerätes

Zur Messung des Kontaktwinkels wurde das Kontaktwinkelmeßgerät DSA 10 MK2 (Krüss, Hamburg) zusammen mit der dazugehörigen Software Drop Shape Analysis Vers. 1.9 (Krüss, Hamburg) verwendet.

Das Messgerät besteht aus einer Dosiereinheit, einem Probentisch und einem Videosystem. Alle Elemente des DSA 10 MK2 sind zu einer Einheit miteinander verbunden und an einem Computer über eine serielle Schnittstelle und eine Frame Grabber Karte angeschlossen. Abbildung 5.1 zeigt die für die Messung relevanten Elemente des Gerätes.

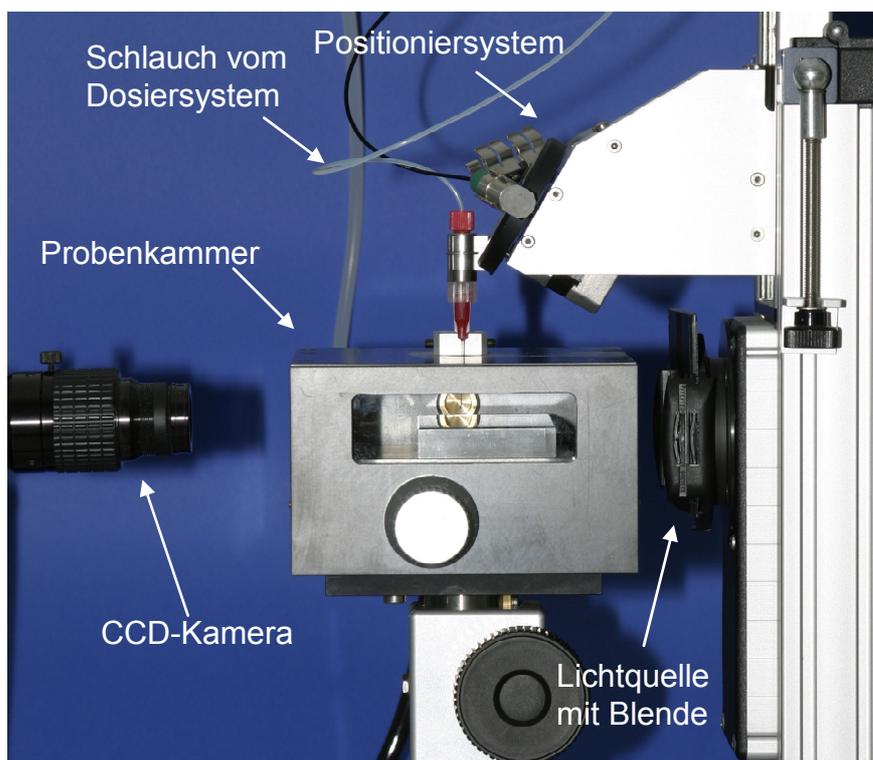


Abb. 5.1: Aufbau des DSA 10 MK2

Die **Dosiereinheit** besteht aus einer Nadel, die über einen Schlauch mit einer Spritze verbunden ist. Die Nadel ist über eine Halterung in einem Positioniersystem eingebunden und kann in der vertikalen und horizontalen Richtung bewegt werden. Bewegungsabläufe und Positionen der Nadel werden maschinell gesteuert. Die Volumina, die über die Spritze dosiert werden, werden ebenfalls maschinell gesteuert. Die Dosiereinheit ist mit einer

Steuerungsbox verbunden, die die Motoren mit Strom versorgt und die Einheit über eine serielle Schnittstelle mit einem Computer verbindet.

Die **Probenkammer** beinhaltet den Probenstisch, der durch ein Peltierelement temperiert wird. Der Probenstisch ist in der Verbindungslinie zwischen Lichtquelle und Kamera platziert und kann aus der Probenkammer schubladenartig rausgezogen werden. An den der Lichtquelle, der CCD-Kamera und der Front zugewandten Seiten befinden sich Glasscheiben. Alle übrigen Seiten sind lichtundurchlässig. In der Decke der Kammer ist eine kleine Öffnung, um das Anheben und Absenken der Dosiernadel in die Kammer zu ermöglichen. Das Peltierelement ist mit einem separaten Steuergerät verbunden, an dem die Solltemperatur eingestellt und Soll- und Isttemperatur abgelesen werden können. Der Probenstisch wurde mit einer Dosenlibelle waagrecht ausgerichtet.

Das Videosystem besteht aus einer **Lichtquelle** und einer **CCD-Kamera**. Der Probenstisch wurde mit Hilfe einer Lichtquelle von rechts beleuchtet. Der Lichtstrahl ging durch die Probenkammer und wurde von der auf der gegenüberliegenden Seite montierten CCD-Kamera aufgezeichnet. Die Beleuchtungsöffnung der Lichtquelle wurde mit einer Blende im oberen Drittel abgedeckt, damit keine Lichtstrahlen von schräg oben an der Tropfenoberseite reflektiert wurden und die Größe des Tropfens bei kleinen Kontaktwinkeln verfälschten.

Die CCD-Kamera nahm Bilder in einer Auflösung von 768 x 576 x 8 bit auf. Sie war über eine Frame Grabber Karte mit dem Computer verbunden. Die Kameraachse war parallel zur Probenstischachse ausgerichtet.

5.2 Erstellung eines optimalen Tropfenbildes

Die Messung des Kontaktwinkels erfolgte mittels Analyse und Auswertung des digitalisierten Tropfenbildes. Für die Genauigkeit der Messung war es daher notwendig, dass ein möglichst gutes Videobild des Tropfens aufgenommen wurde.

Schärfe, Helligkeit und Kontrast wurden über die Lichtstärke der Lichtquelle, die Kontrast- und Helligkeitseinstellung des Frame-Grabbers und den Fokus der Kamera eingestellt.

Für die Einstellung der Helligkeit und des Kontrasts des Frame Grabbers wurde ein Tropfen gleichen Volumens wie für die Versuche erstellt. Über die Kontrast- und Hellig-

keitseinrichtung des Frame-Grabbers wurden diese beiden Parameter so eingestellt, dass die Grenzlinie zwischen Tropfenrand und Umgebung kontrastreich war und nicht überstrahlte.

Für die Bildgröße wurde die Brennweite des Objektivs der Kamera so eingestellt, dass der Tropfen mindestens 50-75% der Bildbreite einnahm.

Die aufgezeichneten Bilder teilten sich in einen oberen helleren Bereich und einen unteren dunkleren Bereich zwischen denen eine Trennlinie zu erkennen war. Mit Zunahme der Helligkeit breitete sich der hellere Bereich aus. Die Helligkeit der Lampe wurde so eingestellt, dass sich die Trennlinie zwischen hellerem oberen und dunklerem unteren Bereich knapp unterhalb der Basislinie befand.

Die Bildschärfe wurde mithilfe des Focus-Assistenten eingestellt. Hierbei wurde die Ebene in der sich die Nadel befindet scharf gestellt. Durch dieses Vorgehen war am besten gewährleistet, dass der Tropfenrand nicht verschwamm. Abbildung 5.2 zeigte ein optimal eingestelltes Tropfenbild, mit seinen relevanten Bereichen.

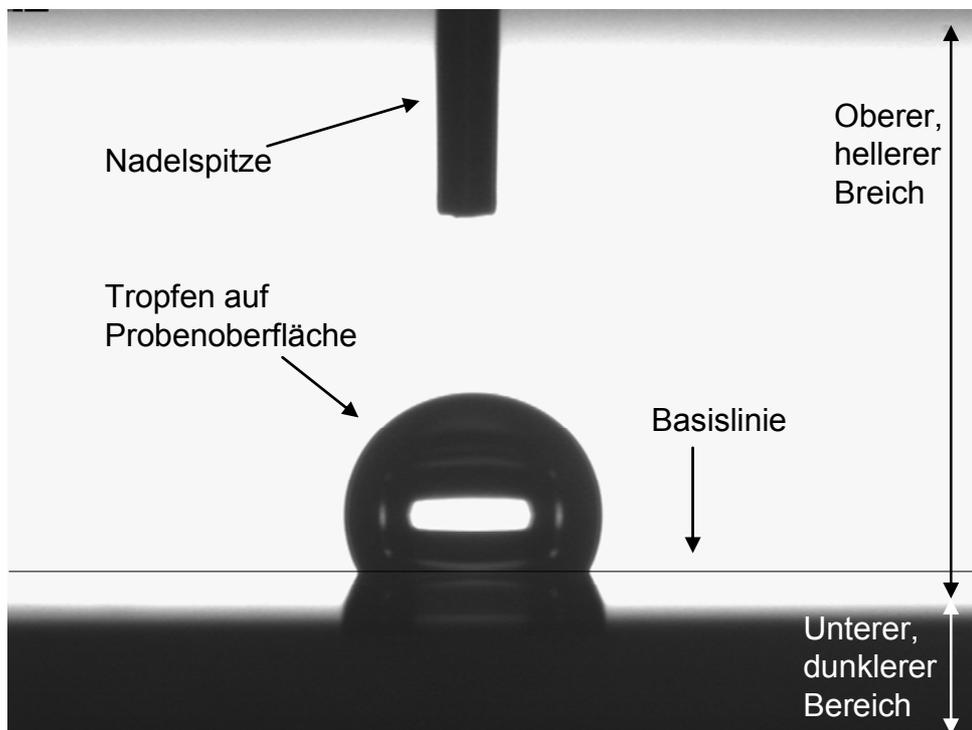


Abb. 5.2: Darstellung eines Tropfenbildes, wie es sich im Videofenster der Software darstellte.

5.3 Erzeugung von Tropfen auf der Probenoberfläche

Die Software erlaubte die Festlegung von Standardnadelpositionen und die Programmierung der Nadelbewegung vor und nach der Tropfenerzeugung. Für eine Prozedur wurden zunächst drei Positionen der Nadel festgelegt, die bei der Dosierung entsprechend dem programmierten Ablauf angesteuert wurden.

Diese umfassten die „Default position“, die „Deposition position“ und die „Parking position“. Die „Default position“ war die Ausgangsposition einer Nadel, sobald das Programm gestartet wurde. Die „Deposition position“ war die Position, an der der Tropfen positioniert wurde. Die Erzeugung des Tropfens erfolgte nicht zwangsläufig an dieser Position. Die „Parking position“ war die Position, die die Nadel vor und nach der Auftragung des Tropfens einnehmen sollte.

Die drei Positionen wurden für die hier durchgeführten Versuche folgendermaßen festgelegt. Bei der „Default position“ befand sich die Nadel in der höchsten vertikalen Position, die das Gerät erlaubte. In der Waagerechten war sie so ausgerichtet, dass sie lotrecht nach unten zeigte. Bei der „Parking position“ befand sich die Nadel innerhalb der Probenkammer. Sie war so ausgerichtet, dass sie sich auf die Waagerechte bezog in der Bildmitte der Kamera befand, was mit der lotrechten Ausrichtung aus der „Default position“ übereinstimmte. Bezogen auf die Vertikale ragten ca. 2 mm der Nadel von oben in das von der Kamera aufgenommene Bild.

In der „Deposition position“ befand sich die Nadel in der Waagerechten in dergleichen Position, wie bei der „Parking/Default position“. Bezogen auf die Vertikale war die Nadel so ausgerichtet, dass ein an der Nadelspitze hängender Tropfen mit einem Volumen von 4 μl , die Probenoberfläche soweit berührte, dass der Tropfen von der Nadel abris. Die Probenoberfläche ragte hierbei ca. 2-3 mm von unten ins Bild.

Der Bewegungsablauf war in die Phasen „Before Dosing“ und „After Dosing“ aufgeteilt.

Der Bewegungsablauf wurde für die Messungen so eingestellt, dass zuerst die „Parking Position“ angefahren wurde. War diese erreicht, wurde der Tropfen an der Nadelspitze dosiert. Nach Dosierung wurde die Nadel von der „Parking Position“ in die „Deposition Position“ gefahren. Das Anfahren der „Deposition Position“ erfolgte langsam, um Schwingungen an der Nadelspitze zu vermeiden. Das Gerät war hier auf die niedrigste Geschwindigkeit eingestellt. Sobald die „Deposition Position“ erreicht wurde, wurde die

Nadelspitze wieder in die „Parking Position“ gefahren. Dies geschah in der höchstmöglichen Geschwindigkeit. Diese Einstellungen hatten zur Folge, dass der Tropfen auf der Probekörperoberfläche abgesetzt wurde und nicht fiel und damit schon durch seine Aufprallenergie auf der Oberfläche spreitete.

5.4 Videoaufnahme

Sobald die „Deposition Position“ erreicht wurde, begann die Aufnahme des Tropfenvideos. Der Frame Grabber nahm mit einer Geschwindigkeit von 12,5 fps für eine Dauer von 30 s auf. Das heißt, dass ein Video aus 375 Bildern bestand. Nach Ende der Aufzeichnung konnte das Video im avi Format gespeichert werden.

Bevor die Berechnung des Videobildes erfolgen konnte, musste die Basislinie manuell festgelegt werden. Die Basislinie war eine Gerade, die durch die Dreiphasenpunkte des rechten und linken Kontaktwinkels definiert war. Diese ergab sich aus der Projektion einer flachen Festkörperoberfläche, auf der sich ein liegender Tropfen befand, vom dreidimensionalen Körper in die zweidimensionale Bildebene. Sie war die Ausgangslinie zur Berechnung des Kontaktwinkels.

5.4.1 Messung der Tropfenkontur – Berechnung der Kontaktwinkel

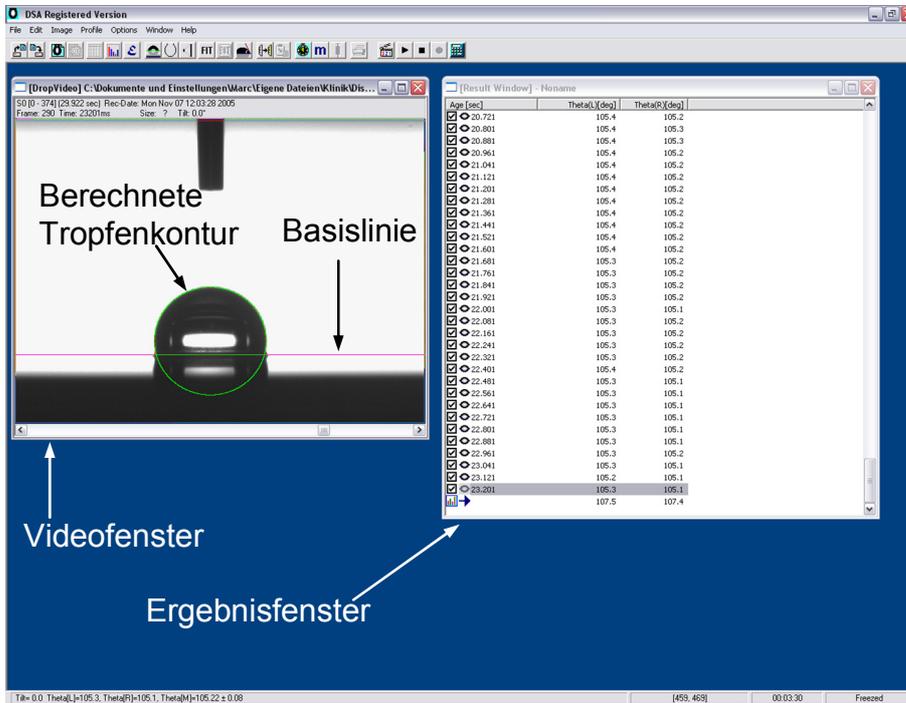


Abb. 5.3: Screenshot aus dem DSA 1.9 Programm

Die Grundlage für die Bestimmung des Kontaktwinkels war das Bild des Tropfens auf der Probenoberfläche. Im DSA 1.9-Programm wurde durch die Analyse der Graustufenwerte der Bildpixel zunächst die tatsächliche Tropfenkontur und die Kontaktlinie (Basislinie) mit dem Probekörper ermittelt. Hierbei wurde als Referenz die Nullstelle der 2. Ableitung des Helligkeitsprofils berechnet, aus der sich die stärkste Änderung der Helligkeit ergab.

Zur eigentlichen Kontaktwinkelberechnung wurde das Tangenten Verfahren 1 der Software Drop Shape Analysis Vers. 1.9 (Krüss, Hamburg) benutzt.

5.5 Probekörperherstellung

Für die Herstellung der Probekörper wurden folgende Materialien benötigt:

- Probekörperform
- Aceton
- Papiertücher
- Teflonbeschichteter Spatel
- Statikmischer
- Mischkanülen
- Applikationshilfen

Für die Herstellung der Probekörper wurde eine Probekörperform (Abb. 5.4) aus einem V₂A-Stahl verwendet. Dieser Stahlblock ist 80 mm breit, 15 mm hoch und 50 mm tief. An der Oberseite sind 2 Rinnen eingefräßt. Diese sind 14,5 mm breit, 60 mm lang und 0,05 mm tief. Die Enden sind jeweils kreisrund, was sich aus der Fräsung dieser Rinnen ergibt.



Abb. 5.4: Probekörperform

Die verwendeten Silikone wurden in handelsüblichen Kartuschen geliefert, die in die dazugehörenden Dispenser eingespannt werden konnten. Das Mischungsverhältnis zwischen Basis- und Härterkomponente betrug 1:1. Es wurden Mischkanülen mit einer Länge von 48 mm verwendet, auf die eine Applikationshilfe aufgesteckt wurde, die in der klinischen Anwendung zur Umspritzung der abzuformenden Stümpfen verwendet wird. Die Verwendung der Applikationshilfe hatte den Vorteil, dass Basis- und Härterkomponente besser durchmischt wurden und kleinere Mengen des Silikons einfacher dosiert werden konnten.

Die Probekörper wurden nach folgendem Schema hergestellt:

- Die Metallform wurde mit Aceton gereinigt.
- Silikon wurde mit Hilfe der im Dispenser eingespannten Kartusche, aufgesteckter Mischkanüle und Applikationshilfe angemischt. Hierbei wurde darauf geachtet, dass bevor die Mischkanüle aufgesteckt wird, die Pasten die Austrittsöffnungen der Kartusche bündig ausfüllen. Hierdurch war gewährleistet, dass aus der Mischkanüle austretendes Silikon sofort im richtigen Mischungsverhältnis vorlag. Zusätzlich wurden die ersten 1-2 ml frisch angemischtem Silikon verworfen.

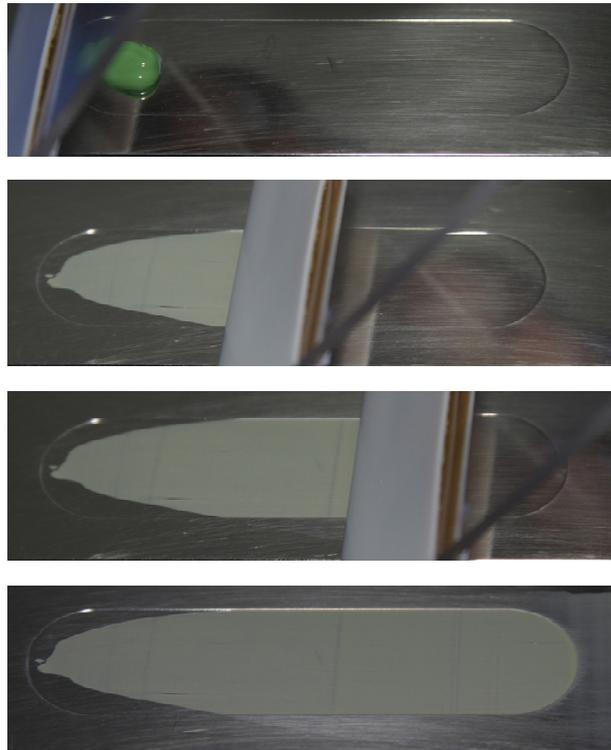


Abb. 5.5: schrittweise Darstellung der Probekörperherstellung

- 1-2 ml frisch angemischtem Silikon wurde an einem Ende der Rinne appliziert.
- Der Spatel wurde hinter der Rinne auf dem Metallblock aufgesetzt und über den Silikonhaufen entlang der Rinne abgezogen. Hierdurch entstand ein Probekörper in einer Schichtstärke von 50 μm .

5.6 Durchführung der Messung

Sobald Silikon aus der Anmischkanüle austrat, wurde eine Stoppuhr gestartet.

Der Probekörper wurde, nachdem durch oben beschriebenes Herstellungsverfahren ein Silikonfilm ausgestrichen wurde, auf dem Probentisch auf einer Markierung ausgerichtet und die Probenschublade geschlossen.

Der Bewegungsablauf zur Tropfenherstellung wurde einige Sekunden vor den Zeitpunkten 30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 150 s, 180 s gestartet, so dass die Tropfen jeweils genau zu diesen Zeiten nach Mischbeginn auf der Probenoberfläche abgesetzt wurden und die Vi-

deoaufnahme beginnen konnte. Es wurden mehrere Zeitpunkte für die Tropfenabsetzung ausgewählt, um zu zeigen und zu überprüfen, ob und wie die Vernetzungsreaktion einen Einfluss auf die Hydrophilie von Silikonen hatte. Dies konnte nur anhand von Kontaktwinkeln beschrieben werden, die aus der Tropfenkontur von Tropfen berechnet wurden, die zu verschiedenen Zeitpunkten nach Mischbeginn auf einem Probekörper abgesetzt wurden. Der erste Zeitpunkt (30 s) stellte dabei den frühest möglichen reproduzierbaren Zeitpunkt dar, zu dem eine Messung begonnen werden konnte. Im Sinne eines linearen Abstandes der Zeitpunkte, wurden die übrigen Zeitpunkte in 30 s Intervallen bis 180 s fortgesetzt.

Für jede Messung wurde ein separater Probekörper hergestellt, auf dem auch nur eine Messung durchgeführt werden konnte, da sich die Proben in der Vernetzungsphase befanden und daher mit der Zeit chemisch physikalisch änderten. Die Messungen wurden für jede Zeit nach Mischbeginn und jedes Material fünfmal wiederholt. Daraus ergaben sich 480 Probekörper ($n=480$).

5.7 Auswertung der Kontaktwinkeldaten

Die aus der Berechnung der Tropfenkontur resultierenden Kontaktwinkel wurden in tabellarischer Form gespeichert. Als Variablen wurden die Zeit, sowie der linke und rechte Kontaktwinkel des jeweiligen Dreiphasenpunktes ausgewählt. Es entstand also für jedes einzelne Video eine Tabelle mit 375 Zeilen und 3 Spalten. Jede Zeile stand für einen Frame, der in den Spalten die Zeit und den rechten und linken Kontaktwinkel enthielt (siehe Abb. 5.3). Die aus der Software gewonnenen Daten wurden über die Kopierfunktion in eine Excel-Tabelle übertragen. Aus rechtem und linkem Kontaktwinkel wurde hier der Mittelwert gebildet, der als Maß für die weitere Auswertung und Analyse verwendet wurde.

Abbildung 5.6 zeigt die graphische Darstellung eines typischen Verlaufs der Kontaktwinkel einer Messung. Der Verlauf der Kontaktwinkel von A-Silikonen war durch relativ große initiale Kontaktwinkel ($>90^\circ$) charakterisiert, die zunächst stark abfielen, bis sie sich bei einem Gleichgewichtskontaktwinkel einpendelten. Dieser Kontaktwinkel wurde zum Zeitpunkt $t=5$ s festgelegt und für die weitere Auswertung herangezogen. Die Festlegung des Zeitpunktes wurde so definiert, dass die Differenz zweier aufeinander folgender Kontaktwinkel $<0,2^\circ$ betrug. Diese Bedingung musste für alle Kontaktwinkeldatensätze eintreffen.

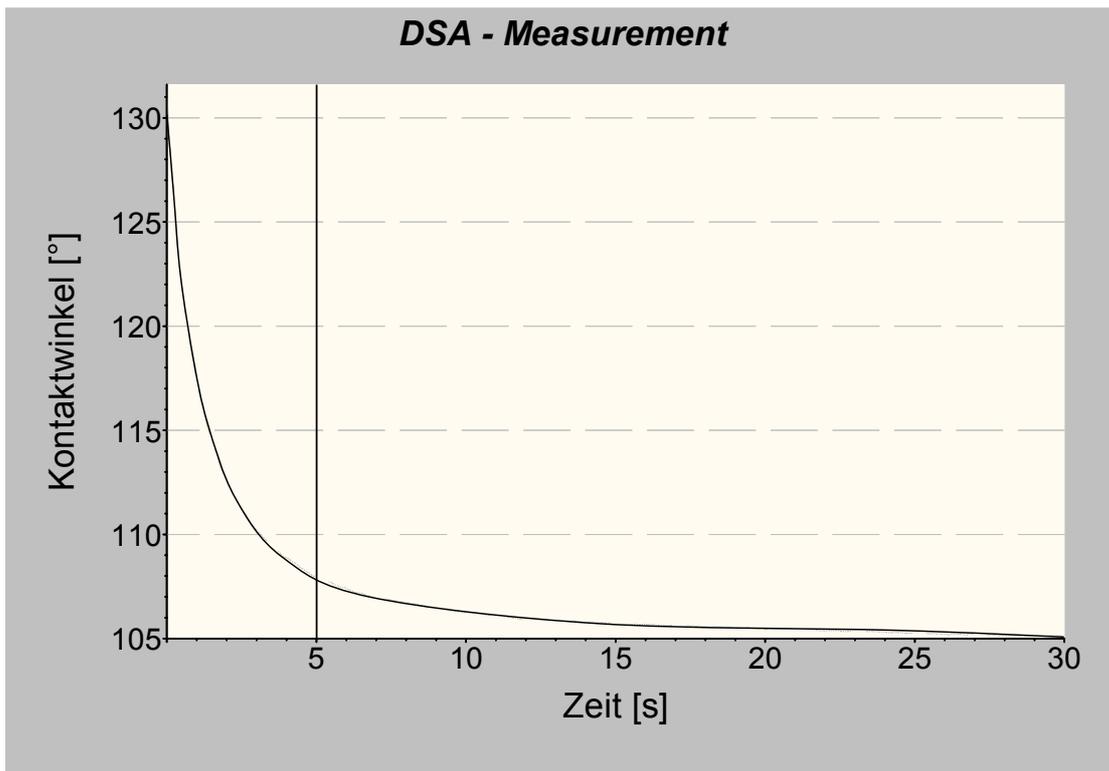


Abb. 5.6: Exemplarische graphische Darstellung der Kontaktwinkel einer Messung; der Zeitpunkt $t=5$ s ist mit einer Linie markiert.

5.8 Rheologie

Für Silikone ist das Verformungs- und Fließverhalten und deren Änderung während der Abbindung eine sehr wichtige Eigenschaft, da sie den zeitabhängigen Übergang des Abformmaterials vom plastischen in den elastischen Zustand beschreibt (3, 55). Diese Materialeigenschaften können mit einem Rheometer nach dem controlled-stress Verfahren aufgezeichnet und ausgewertet werden (58, 59). Nach MCCABE (57) und MCCABE und CARRICK (59) ist dieses Verfahren unter anderem dazu geeignet, den Phasenverschiebungswinkel eines Materials während der Abbindung aufzuzeichnen.

Ein Phasenverschiebungswinkel von 90° bedeutet, dass das Material ausschließlich plastisch ist und demzufolge keine elastischen Eigenschaften hat. Bei einem Winkel von 0° verhält sich dies umgekehrt. Das Material zeigt ausschließlich elastische Eigenschaften und keine plastischen. Für elastomere Abformmaterialien erwartet man also direkt nach Mischbeginn Phasenverschiebungswinkel um die 90° , die sich im Laufe der Abbinde-reaktion einem Phasenverschiebungswinkel von 0° nähern. Der Zeitpunkt, zu dem ein Phasenverschiebungswinkel von 60° gemessen wird, ist ein Zeitpunkt, zu dem ein Material bereits zum Teil elastische Eigenschaften besitzt. Demzufolge sollte die Zeitspanne

vom Mischbeginn bis zum Zeitpunkt $t(\delta=60^\circ)$ als Verarbeitungszeit herangezogen werden und ein Zahnarzt das Abformmaterial innerhalb dieser Zeitspanne im Mund des Patienten platziert haben, um eine dimensions- und detailgetreues Abformergebnis zu erhalten (57, 59).

5.8.1 Beschreibung des Rheometers RS 80

Das Rheometer RS 80 (Haake / Thermo / Scientific, Karlsruhe) besteht aus dem Messgerät, einer Temperatur- und zwei Steuerungseinheiten, die jeweils über eine serielle Schnittstelle mit einem Computer verbunden waren.

Das Messgerät besteht aus einem Sensor und einem mit einem Peltierelement verbundenen Messteller. Sensor oben und Proben-tisch unten waren in der Horizontalen parallel zueinander angeordnet. Der Sensor war über eine vertikale Achse mit einem Motor verbunden. Der Proben-tisch konnte über ein Positionierungssystem in Richtung Sensor auf- und zugefahren werden. Sensor und Proben-tisch konnten mit verschiedenen Platten bestückt werden.

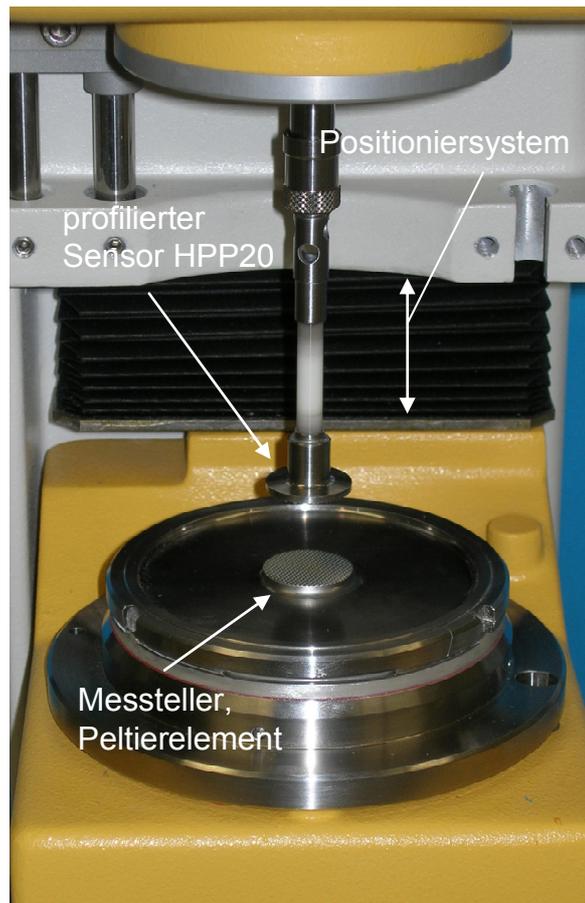


Abb. 5.7: Aufbau des Rheometers RS 80

Für die Messung des Phasenverschiebungswinkels δ wurde der profilierte Sensor HPP20 und der dazugehörige Messtisch verwendet.

Rheometer und Temperiereinheit wurden über die gleiche Software RheoWin 3.1 (Haake, Karlsruhe) gesteuert, so dass die Aufzeichnung der Temperatur mit der Aufzeichnung rheologischer Daten zeitgleich erfolgte und die Temperatur in der Datenauswertung berücksichtigt werden konnte. Folgende Messparameter wurden eingestellt und verwendet:

- Sensor: HPP20 profiliert
- Spalt: 0,500 mm
- T: 23,0 °C
- Controlled Stress: 800 Pa
- f: 1,00 Hz
- t: 540 s

5.8.2 Durchführung der Messung

Die Messparameter wurden in der zum Rheometer zugehörigen Software einprogrammiert und gespeichert.

Das Anmischen der Silikone erfolgte analog zu den für die Kontaktwinkelmessungen. Die Silikone wurden unter Zuhilfenahme einer Mischkanüle und einem Dispenser angemischt und dosiert. Auf eine Applikationshilfe wurde hier verzichtet, da erstens größere Mengen an Silikon benötigt wurden und die applizierte Probenmenge auf dem Messsteller ohne Applikationshilfe eine ebenere Oberfläche aufwies. Nach Applikation des Silikons wurde die Messung gestartet. Die Zeitverzögerung vom Anmischen des Silikons bis zum ersten Messwert betrug 8-10 s. Die Verzögerung setzte sich hauptsächlich aus der Zeit, die man zur Applikation des Silikons benötigte und der Zeit, die das Messgerät brauchte, um den Messspalt anzufahren, zusammen.

Die Messungen wurden pro Material dreimal wiederholt. Daraus ergaben sich 48 Messungen. Ähnlich wie bei den Kontaktwinkelmessungen befand sich das Silikon für die Bestimmung der Verarbeitungszeit in der Vernetzungsphase. Daher musste für jede Messung eine neue Probe hergestellt werden (n=48).

5.8.3 Auswertung der Rheologiedaten

Als Maß für die Verarbeitungszeit wurde der Phasenverschiebungswinkel herangezogen. Als das Ende der Verarbeitungszeit wurde ein Phasenverschiebungswinkel von 60° definiert und die dazugehörige Zeit t in der Auswertesoftware abgelesen. Die Daten wurden in einer Excel Tabelle gespeichert.

5.9 Rahmenbedingungen

Alle Versuche wurden in Laborräumen bei einer Temperatur von 23 ± 1 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit $50 \pm 10\%$ durchgeführt. Das Messgerät und die verwendeten Materialien befanden sich vor und während der Versuche auf dieser Temperatur.

5.10 Materialien

Bei den Materialien handelte es sich um experimentelle A-Silikone, die von der Firma Heraeus Kulzer zur Verfügung gestellt wurden. Die Grundrezeptur stammte von einem handelsüblichen A-Silikon des Typs 3 ab. Die 16 verwendeten experimentellen Materialien unterschieden sich hinsichtlich eines zugefügten Tensids in seiner Konzentration und seines Typs, sowie der Verarbeitungszeit. Es wurden zwei verschiedene Tensidtypen verwendet. Tensid₁ war ein ethoxylierter Fettalkohol, Tensid₂ ein Siliko-Polyether. Das Tensid wurde jeweils der Basispaste zugefügt.

Zusätzlich wurden verschiedene Katalysatorpasten verwendet, um verschiedene Verarbeitungszeiten zu erhalten oder um bei verschiedenen Tensidkonzentrationen oder -typen die Verarbeitungszeit konstant zu halten.

Diese 16 Silikone wurden in 3 Serien aufgeteilt, die durch die entsprechenden Konstanten oder Variablen definiert wurden. Die Silikone wurden in Kartuschen geliefert. Das Verhältnis der Basiskomponente zur Katalysatorkomponente betrug 1:1.

5.10.1 Serie 1: Tensidkonzentration und Tensidtyp variabel

Serie 1 setzte sich aus 9 Silikonen zusammen, die sich lediglich in ihrer Basispaste unterschieden. Die Katalysatorpaste blieb konstant (MHE 1037). Die Basispaste unterschied sich jeweils darin, dass ihr für beide Tensidtypen, das Tensid in einer Konzentration von 0,5% bis 2% in 0,5% Schritten zugefügt wurde. Das heißt, dass für beide Tensidtypen

vier Silikone vorlagen, die in identischer Konzentrationsreihe hergestellt wurden. Ein Silikon dieser Serie enthielt keinen Tensidzusatz. Anhand dieser Materialzusammenstellung konnte der Einfluss der Tensidkonzentration zweier verschiedener Tensidtypen beschrieben werden, da sie die einzigen Variablen in der Materialzusammensetzung waren. Die verwendeten Tensidkonzentrationen wurden für beide Typen identisch gewählt, so dass ein Vergleich der Wirkung auf den Kontaktwinkel möglich war.

Tab. 5.1: Materialzusammenstellung der Silikone aus Serie 1

Basiskomponente	Katalysatorkomponente	Tensidkonzentration/-typ
MHE 1032	MHE 1037	ohne Tensid
MHE 1032-1	MHE 1037	0,5% Tensid ₁
MHE 1033	MHE 1037	1,0% Tensid ₁
MHE 1033-1	MHE 1037	1,5% Tensid ₁
MHE 1036	MHE 1037	2,0% Tensid ₁
MHE 1034	MHE 1037	0,5% Tensid ₂
MHE 1034-1	MHE 1037	1,0% Tensid ₂
MHE 1035	MHE 1037	1,5% Tensid ₂
MHE 1035-1	MHE 1037	2,0% Tensid ₂

5.10.2 Serie 2: Tensidkonzentration und Tensidtyp konstant, Verarbeitungszeit variabel

Die Materialien aus Serie 2 setzten sich aus 3 Silikonen zusammen, die das Tensid₂ in einer Konzentration von 1,5% enthielten. In dieser Gruppe blieb die Basispaste unverändert, allerdings unterschieden sie sich hinsichtlich ihrer Katalysatorpaste. Die Katalysatorpasten wurden mit MHE 1116, MHE 1117 und MHE 1117-1 gekennzeichnet. Das Silikon mit der Katalysatorpaste MHE 1116 war ebenfalls in Serie 3 enthalten.

Die Materialzusammenstellung dieser Serie erlaubte, den Einfluss der Verarbeitungszeit auf die Kontaktwinkel zu beschreiben, da die Materialien hinsichtlich ihrer Tensidkonfiguration konstant waren, sich in ihrer Verarbeitungszeit aber unterschieden.

Tab. 5.2: Materialzusammenstellung der Silikone aus Serie 2

Basiskomponente	Katalysatorkomponente	Tensidkonzentration/ typ
MHE 1114	MHE 1116	1,5% Tensid ₂
MHE 1114	MHE 1117	1,5% Tensid ₂
MHE 1114	MHE 1117-1	1,5% Tensid ₂

5.10.3 Serie 3: Tensidkonzentration variabel, Tensidtyp konstant, Verarbeitungszeit konstant/variabel

Serie 3 bestand aus sechs Silikonen, wobei jeweils zwei das Tensid₂ in den Konzentrationen 1,5%, 3% und 5% enthielten. Die Katalysatorpaste war bei drei Materialien konstant und lautete MHE 1116. Bei den anderen drei Silikonen dieser Serie war die Katalysatorpaste jeweils unterschiedlich. Silikon MHE 1035/MHE 1037 war identisch mit einem Silikon aus Serie 1.

Diese Materialzusammenstellung war eine Kombination der Zusammenstellungen aus den Serien 1 und 2. So wurden drei Silikone verwendet, die sich nur in ihrer Tensidkonzentration, hier aber in wesentlich höheren Abstufungen, unterschieden. An ihnen konnte überprüft werden, ob eine weitere Steigerung der Tensidkonzentration ebenfalls zu einer weiteren Verbesserung der Hydrophilie dieser Materialien führte. Diesen Silikonen wurden drei Silikone identischer Tensidkonfiguration gegenübergestellt, die allerdings in ihrer Verarbeitungszeit über den Platinkatalysator (wie in Serie 2) verändert wurden. Die Gegenüberstellung dieser drei in ihrer Tensidkonfiguration identischen, hinsichtlich ihrer Verarbeitungszeit aber unterschiedlichen Silikone hatte zum Ziel, die aus Serie 1 und 2 gewonnenen Erkenntnisse zu erweitern und zusammenzuführen.

Tab. 5.3: Materialzusammenstellung der Silikone aus Serie 3

Basiskomponente	Katalysatorkomponente	Tensidkonzentration/- typ
MHE 1114	MHE 1116	1,5% Tensid ₂
MHE 1115	MHE 1116	3,0% Tensid ₂
MHE 1115-1	MHE 1116	5,0% Tensid ₂
MHE 1035	MHE 1037	1,5% Tensid ₂
MHE 1190-2	MHE 1195-1	3,0 % Tensid ₂
MHE 1190-1	MHE 1195	5,0 % Tensid ₂

5.11 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung erfolgte mit der Software SPSS 12.0 (Fa. SPSS Inc., Columbus, USA).

Um den Zusammenhang zwischen der abhängigen Variable Verarbeitungszeit (VAZ) von den unabhängigen Variablen Tensidkonzentration (TK) und Tensidtyp (tt) zu ermitteln und Vorhersagen über den Wert der Verarbeitungszeit treffen zu können, wurden multivariate Regressionsanalysen angewendet.

Analog wurden für die drei Serien der Kontaktwinkelmessungen ebenfalls multivariate Regressionsanalysen durchgeführt. Die abhängige Variable war hier die Zielgröße des Kontaktwinkels (KW), die unabhängigen Variablen waren die Tensidkonzentration, der Tensidtyp und die Zeit nach Mischbeginn (ZnM).

6 Ergebnisse

6.1 Verarbeitungszeiten aller Silikone

Tab. 6.1: Verarbeitungszeiten aller Silikone (Mittelwerte und Standardabweichungen in Klammern), grau hinterlegte Felder heben die identische Zusammensetzung einer Komponente hervor.

Material		Tensid*	Pt-Katalysator ⁺	VAZ [s]	
Basiskomponente	Katalysatorkomponente				
MHE 1032	MHE 1037	ohne Tensid	nein	184,97	(2,16)
MHE 1032-1	MHE 1037	0,5% Tensid ₁	nein	247,5	(0,92)
MHE 1034	MHE 1037	0,5% Tensid ₂	nein	239,3	(4,51)
MHE 1033	MHE 1037	1,0% Tensid ₁	nein	294,27	(1,14)
MHE 1034-1	MHE 1037	1,0% Tensid ₂	nein	271,9	(2,17)
MHE 1033-1	MHE 1037	1,5% Tensid ₁	nein	291,77	(11,50)
MHE 1035	MHE 1037	1,5% Tensid ₂	nein	284,4	(2,82)
MHE 1036	MHE 1037	2,0% Tensid ₁	nein	301	(5,43)
MHE 1035-1	MHE 1037	2,0% Tensid ₂	nein	314,13	(5,0)
MHE 1114	MHE 1116	1,5% Tensid ₂	nein	247,47	(2,60)
MHE 1114	MHE 1117	1,5% Tensid ₂	ja	94,0	(0,89)
MHE 1114	MHE 1117-1	1,5% Tensid ₂	ja	∞	
MHE 1115	MHE 1116	3,0% Tensid ₂	nein	292,07	(3,01)
MHE 1115-1	MHE 1116	5,0% Tensid ₂	nein	308,90	(0,89)
MHE 1190-2	MHE 1195-1	3,0 % Tensid ₂	ja	284,00	(2,01)
MHE 1190-1	MHE 1195	5,0 % Tensid ₂	ja	292,17	(3,77)

* Tensidkonzentration und –typ; + Anpassung des Pt-Katalysators zur Steuerung der VAZ; VAZ = Verarbeitungszeit

Tabelle 6.1 zeigt die Verarbeitungszeiten aller Silikone. Innerhalb der Silikone, dessen Platinkatalysatoranteil in der Katalysatorpaste nicht verändert wurde, konnte für das Silikon ohne Tensidzusatz die kürzeste Verarbeitungszeit gemessen werden. Die Verarbeitungszeiten stiegen für beide Tensidtypen mit Erhöhung der Tensidkonzentration an. Das Silikon ohne Platinkatalysator in der Katalysatorpaste zeigte keine Vernetzungsreaktion. Hier konnte keine Verarbeitungszeit gemessen werden. Das Silikon, dessen Anteil am Platinkatalysator in der Katalysatorpaste deutlich erhöht wurde, hatte die kürzeste Verarbeitungszeit aller Silikone, die etwa halb so lang war, wie die des Silikons ohne Tensidzusatz.

Um den Zusammenhang zwischen der Verarbeitungszeit und der Tensidkonzentration und dem Tensidtyp detaillierter darstellen zu können, wurde dieser anhand von Regressionsanalysen ausführlicher erläutert. Dies erfolgte in der gleichen Materialzusammenstellung wie für die Kontaktwinkel.

6.2 Einfluss von Tensidkonzentration und -typ auf die Verarbeitungszeit

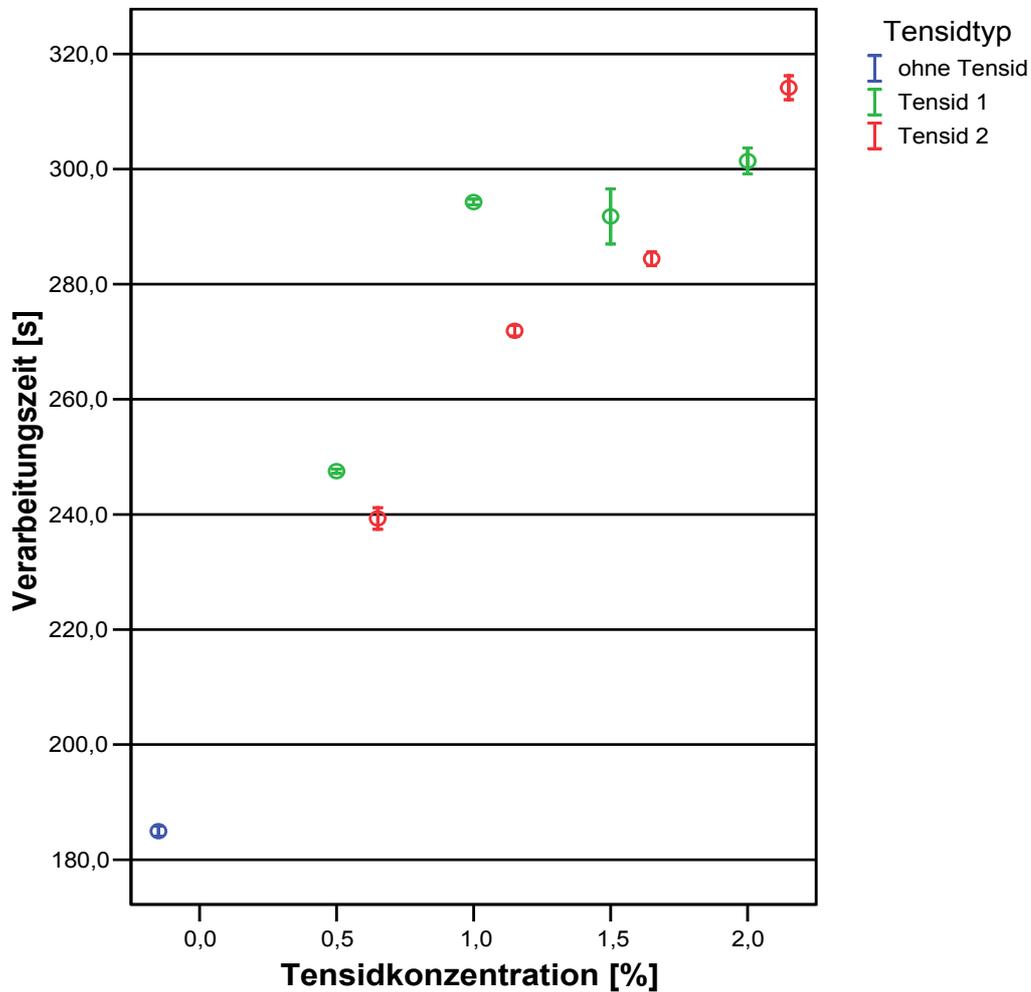


Abb. 6.1: Fehlerbalkendiagramm der Verarbeitungszeiten der Silikone aus Serie 1; für die Bedeutung des Balkens wurde das 95% Konfidenzintervall des Mittelwertes gewählt.

Abbildung 6.1 zeigt die Verarbeitungszeiten in Abhängigkeit der Tensidkonzentration sowie des Tensidtyps.

Der Verlauf der Fehlerbalken zeigt, dass die niedrigsten Verarbeitungszeiten für das Silikon ohne Tensid gemessen wurden. Die Verarbeitungszeiten stiegen mit zunehmender Tensidkonzentration für beide Tensidtypen an, wobei für Tensid₁ anfänglich ein stärkerer Anstieg zu verzeichnen war. Bei 2,0 % war die Verarbeitungszeit für Tensid₂ jedoch wieder höher.

Zur Untersuchung, welchen Einfluss der Zusatz von Tensiden auf die Verarbeitungszeit hatte, wurden die Daten in einem gemeinsamen Regressionsmodell einer Analyse unterzogen.

Die Regressionsanalyse zeigte eine hohe Korrelation zwischen der Verarbeitungszeit und der Tatsache, ob dem Silikon Tensid beigemischt wurde oder nicht ($R^2=99,3\%$). Die Tensidkonzentration hatte dagegen einen vergleichsweise geringen Einfluss ($R^2=84,1\%$). So resultierte für die Proben ohne Tensidgehalt eine Verarbeitungszeit von 185,0 s und für die Proben mit Tensidzusatz eine Verarbeitungszeit von 280,6 s. Die Verarbeitungszeit wurde also durch Zugabe von Tensid um 51,7 % gesteigert.

6.3 Einfluss der Zeit nach Mischbeginn auf die Kontaktwinkel

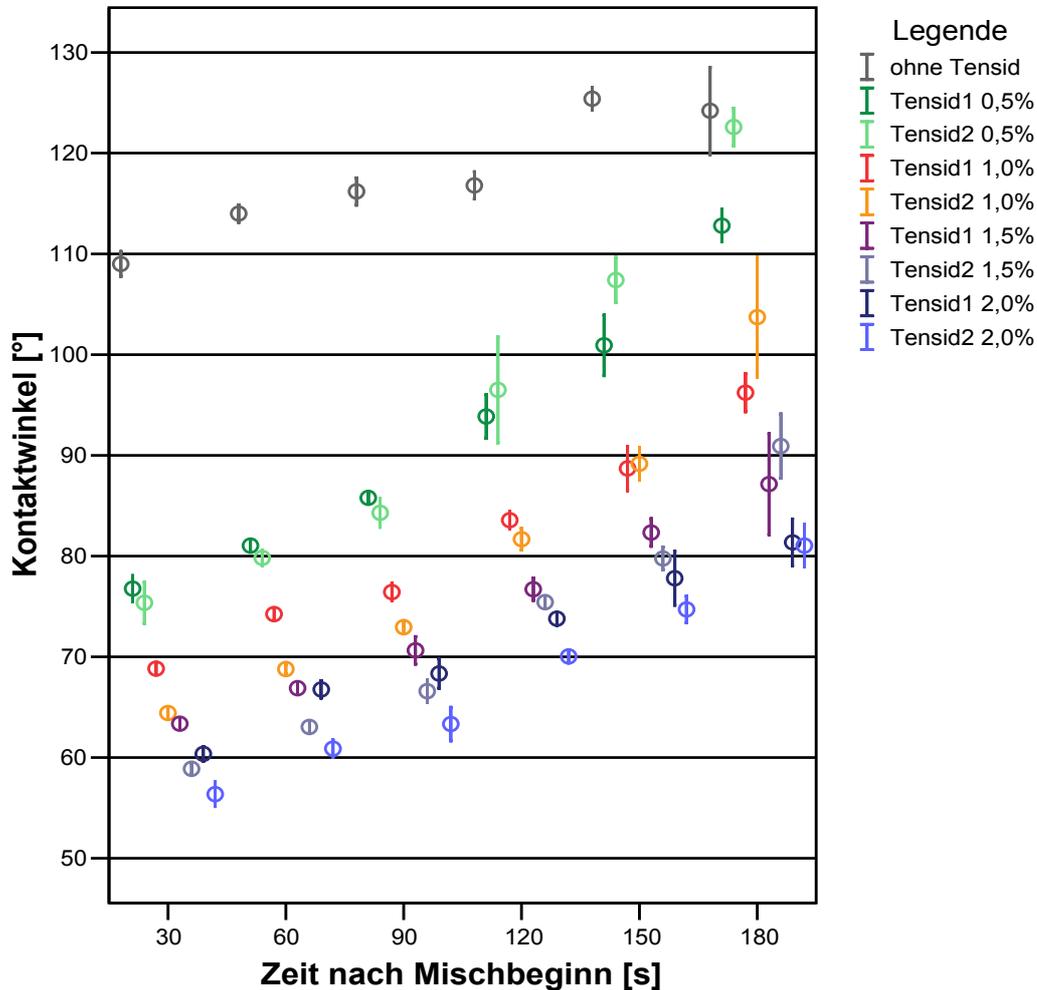


Abb. 6.2: Fehlerbalkendiagramm der Kontaktwinkel der Silikone aus Serie 1; Proben gleichen Tensidtyps wurden in aufsteigender Konzentrationsreihe mit den Farben grau-grün-rot-violett-blau kodiert; die Tensidtypen wurden nach ihrer Farbsättigung kodiert; hohe Farbsättigung = Tensidtyp1; niedrige Farbsättigung = Tensidtyp2

Abbildung 6.2 fasst die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen der Silikone aus Serie 1 (Tensidkonzentration für zwei Tensidtypen von 0% – 2,0% in 0,5% Schritten) zusammen. Es ist eindeutig zu erkennen, dass die höchsten Kontaktwinkel für die Proben ohne Tensidzusatz und die niedrigsten Kontaktwinkel für die Proben mit der höchsten Tensidkonzentration gemessen werden konnten. Die Kontaktwinkel der Proben mit einer Tensidkonzentration von 0,5 % bis 1,5 % verteilten sich dazwischen, wobei größere Kon-

taktwinkel für niedrigere Tensidkonzentrationen und kleinere Kontaktwinkel für höhere Konzentrationen beobachtet werden konnten.

Weiterhin ist der Einfluss der Zeit nach Mischbeginn auf den Kontaktwinkel zu erkennen. Die Kontaktwinkel nahmen im Verlauf der sechs Zeiten nach Mischbeginn zu. Lediglich für das Silikon ohne Tensid war zwischen den beiden letzten Zeiten nach Mischbeginn (150 s, 180 s) kein weiterer Anstieg der Kontaktwinkel zu verzeichnen. Der Anstieg der Kontaktwinkel war für die mit Tensid versetzten Silikone in Abhängigkeit von Zeit nach Mischbeginn für Proben mit niedriger Tensidkonzentration größer, als für Proben mit höherer Tensidkonzentration.

Zur Erklärung des Zusammenhangs zwischen den Größen Kontaktwinkel und der Tensidkonzentration und des Zusammenhangs zwischen den Größen Kontaktwinkel und der Zeit nach Mischbeginn wurde zunächst für beide Tensidtypen separat der Funktionstyp ermittelt. Für die Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Zeit nach Mischbeginn war der optimale Funktionstyp die Wachstumsfunktion. Für die Kontaktwinkel in Abhängigkeit zur Tensidkonzentration war der optimale Funktionstyp die quadratische Funktion. Auffällig war, dass die Tensidkonzentration (R^2 Tensid₁ = 77,7 %, R^2 Tensid₂ = 70,3 %) einen wesentlich höheren Beitrag zur Erklärungskraft lieferte, als die Zeit nach Mischbeginn (R^2 Tensid₁ = 22,8 %, R^2 Tensid₂ = 27,9 %). Die Variablen wurden entsprechend ihres Funktionstyps transformiert und zur weiteren Analyse in eine multiple lineare Regression einbezogen.

Ähnlich wie bei den Verarbeitungszeiten dieser Serie hatte diese zum Ergebnis, dass eine Unterscheidung zwischen den verwendeten Tensidtypen nicht notwendig war, um den Kontaktwinkel erklären zu können. Die Tensidkonzentration hatte den größten Einfluss auf den Kontaktwinkel, mit größerer Tensidkonzentration wurden die Kontaktwinkel kleiner. Mit steigender Zeit nach Mischbeginn, stieg der Kontaktwinkel. Dies geschah für die Proben, in denen überhaupt Tensid enthalten ist, umso stärker, wenn wenig Tensid im Silikon enthalten war.

6.4 Einfluss der Verarbeitungszeit auf die Kontaktwinkel

Die Silikone der Serie 2 wurden entsprechend ihres Anteils am Platinkatalysator in der Katalysatorpaste und den daraus resultierenden Verarbeitungszeiten in die VAZ-Gruppe nicht abbindend, normal abbindend und schnell abbindend unterteilt. Tabelle 6.1 zeigt die deutlichen Unterschiede der Verarbeitungszeit der Silikone bei gleicher Tensidkonfiguration.

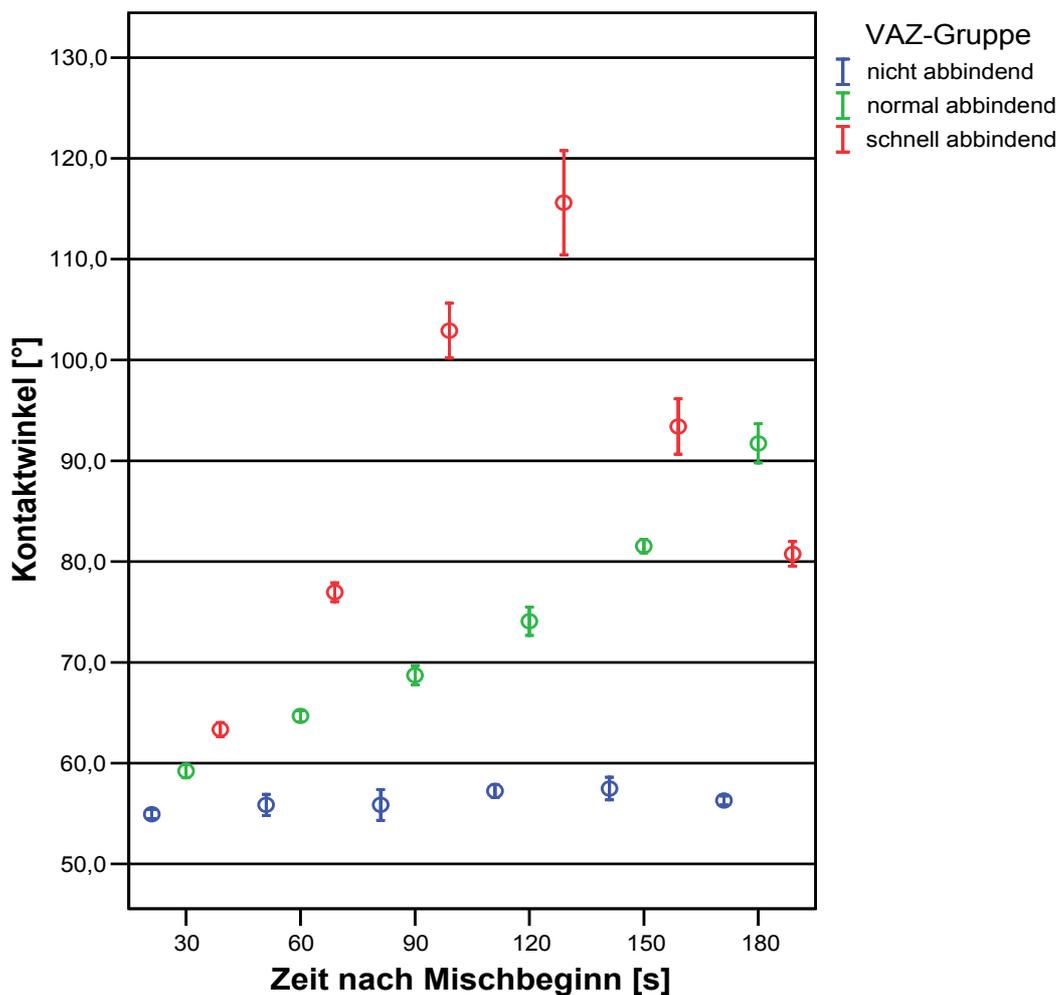


Abb. 6.3: Fehlerbalkendiagramm der Kontaktwinkel der Silikone aus Serie 2

Entsprechend der Einteilung der drei Silikone in nicht, normal und schnell abbindend sind die Kontaktwinkel als Funktion der Zeit nach Mischbeginn in Abbildung 6.3 dargestellt. Es war deutlich ein unterschiedlicher Verlauf der Kontaktwinkel trotz gleicher Tensidkonfiguration (Tensidkonzentration 1,5 %, Tensid₂) zu erkennen. Die Kontaktwinkel des schnell abbindenden Silikons stiegen zunächst stark an, durchliefen ein Ma-

ximum zu der Zeit nach Mischbeginn 120 s und fielen zu späteren Zeiten nach Mischbeginn wieder ab. Für das nicht abbindende Silikon waren nahezu konstante Kontaktwinkel zu den sechs gemessenen Zeiten nach Mischbeginn zu erkennen. Das normal abbindende Silikon zeigte einen analogen Verlauf der Kontaktwinkel wie die Proben aus der Serie 1. Es war ein nahezu konstanter Anstieg zu erkennen, der ab 120 s leicht progressiv war.

Die aus der Regressionsanalyse resultierende Funktionsgleichung verdeutlichte die hohe Abhängigkeiten des Kontaktwinkel von der Zeit nach Mischbeginn (kubischer Funktionstyp, $R_2=95,8\%$). Die Funktionsgleichung wurde aufgrund der deutlich unterschiedlichen Kurvenverläufe materialspezifisch modelliert. Beim Einsetzen der Koeffizienten des jeweiligen Materials in die Funktionsgleichung vereinfachte sich diese für das nicht und das normal abbindende Silikon zu einer linearen Funktion. Die Funktionsgleichung des nicht abbindenden Silikons wies hierbei eine sehr geringe negative Steigung auf, wohingegen die Kontaktwinkel des normal abbindenden Silikons deutlich stiegen. Für das schnell abbindende Silikon blieb der kubische Funktionstyp erhalten. Die Funktionsgleichungen und deren graphische Darstellung sind im Anhang enthalten.

Die für die drei Silikone verschiedenen Funktionsgleichungen zeigten den deutlichen Einfluss der Verarbeitungszeit auf die Kontaktwinkel bei gleich bleibender Tensidbeimischung.

6.5 Einfluss der Tensidkonzentration auf die VAZ

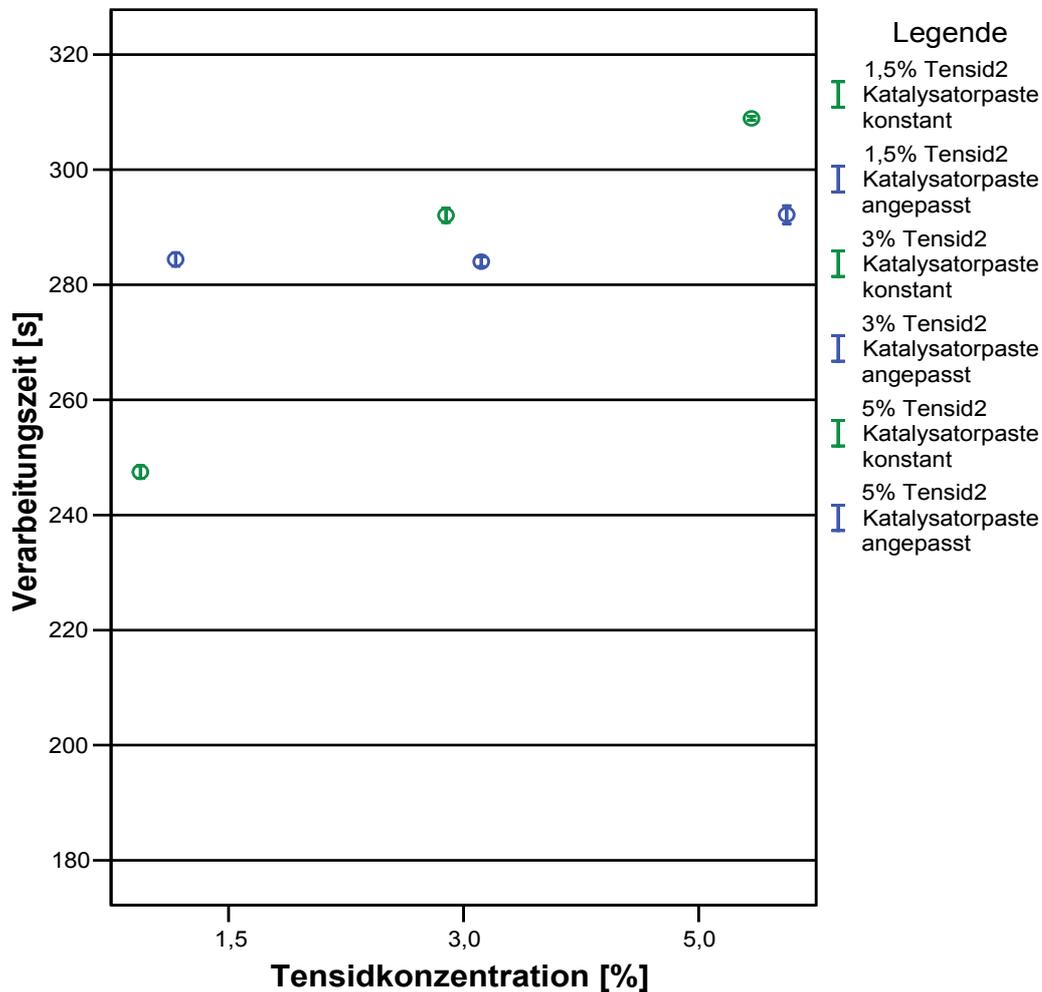


Abb. 6.4: Fehlerbalkendiagramm der Verarbeitungszeiten der Silikone aus Serie 3

Abbildung 6.4 zeigt den deutlichen Anstieg der Verarbeitungszeit bei zunehmender Tensidkonzentration und gleich bleibender Katalysatorpaste (grüne Balken). Es fiel auf, dass die Steigerung der Verarbeitungszeit mit zunehmender Tensidkonzentration abnahm. Der 1,5%ige Zuwachs der Tensidkonzentration von 1,5% auf 3,0% verlängerte die Verarbeitungszeit deutlich stärker, als der Tensidzuwachs von 3,0% auf 5,0%. Die blauen Fehlerbalken veranschaulichten, wie der Verlängerung der Verarbeitungszeit durch Erhöhung der Tensidkonzentration mit Erhöhung des Platinkatalysators in der Katalysatorpaste entgegengewirkt werden konnte. Hier war eine nahezu konstante Verarbeitungszeit über die drei verwendeten Tensidkonzentrationen zu erkennen.

Die Regressionsanalyse zeigte, dass die Verarbeitungszeit von der Tensidkonzentration und der verwendeten Katalysatorpaste bestimmt wurde. Unter Berücksichtigung der eingesetzten Katalysatorpaste, konnte mit der logarithmischen Modellierung der Tensidkonzentration die höchste Erklärungskraft erzielt werden ($R^2=94,1\%$).

Somit konnte der unterschiedliche Verlauf der Fehlerbalken durch die verwendete Katalysatorpaste und die Tensidkonzentration erklärt werden. Die Verarbeitungszeit wurde durch Erhöhung der Tensidkonzentration deutlich verlängert. Der Effekt nahm zu höheren Tensidkonzentrationen hin ab. Durch Anpassung des Pt-Katalysators in der Katalysatorpaste konnte der Erhöhung der Verarbeitungszeit durch zugefügtes Tensid sehr gut entgegengewirkt werden.

6.6 Einfluss der Zeit nach Mischbeginn auf die Kontaktwinkel

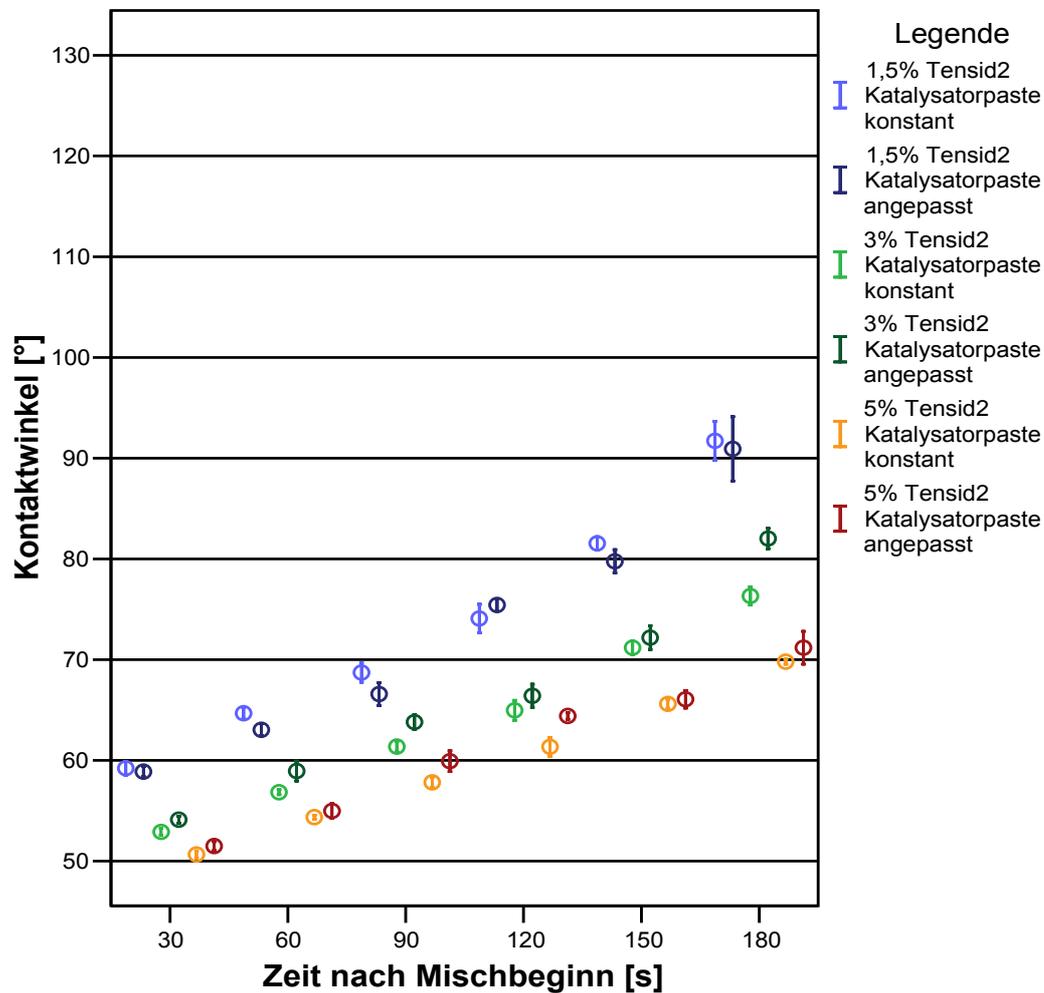


Abb. 6.5: Fehlerbalkendiagramm der Kontaktwinkel der Silikone aus Serie 3; die Silikone der beiden Gruppe sind durch Farbe und Farbsättigung aufgeschlüsselt. Silikone gleicher Farbe und unterschiedlicher Farbsättigung entsprechen Silikonen gleicher Tensidkonfiguration. Balken unterschiedlicher Farbe aber gleicher Farbsättigung entsprechen den Silikonen mit den verschiedenen Katalysatorpasten.

Abbildung 6.5 zeigt den Verlauf der Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Zeit nach Mischbeginn für die drei untersuchten Silikonpaare. Die Tensidkonfiguration der Silikone innerhalb dieser Paare war identisch, die Proben unterschieden sich aber in ihrer Verarbeitungszeit. Deutlich war der ähnliche Verlauf der Kontaktwinkel der Silikone gleicher Tensidkonfiguration zu erkennen, wobei die Kontaktwinkel des Silikons mit der jeweils längeren Verarbeitungszeit tendenziell niedrigere Kontaktwinkel zeigten. Die Silikone mit der höchsten Tensidkonzentration zeigten wieder die niedrigsten Kontaktwinkel und die Silikone mit der niedrigsten Tensidkonzentration die größten. Trotz der

recht hohen Steigerungsstufen der Tensidkonzentration konnte der Kontaktwinkel in Relation zu diesen Steigerungen nicht mehr deutlich reduziert werden.

Es war weiterhin der Anstieg der Kontaktwinkel mit zunehmender Zeit nach Mischbeginn dargestellt. Auffällig war hier jedoch, dass die Kontaktwinkel für die Silikone mit 1,5 % Tensidzusatz zu späteren Zeiten nach Mischbeginn hin stärker anstiegen, als für die Silikone mit 5 % Tensidzusatz.

Der Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und der Tensidkonzentration war hier im Vergleich zur Serie 1 eher gering und wurde durch einen anderen Funktionstyp beschrieben ($R^2 < 30\%$, S-Funktion). Die Zeit nach Mischbeginn hatte einen umso größeren Einfluss auf den Kontaktwinkel ($R^2_{\text{Pt-Kat. angepasst}} = 77,0\%$, $R^2_{\text{Pt-Kat. konstant}} = 69,0\%$, Wachstums-Funktion).

Die aus der Regressionsanalyse resultierende Funktionsgleichung zeigte, dass der Kontaktwinkel von der Tensidkonzentration und der Zeit nach Mischbeginn abhing. Eine höhere Tensidkonzentration bewirkte einen kleineren Kontaktwinkel und eine spätere Zeit nach Mischbeginn ging mit höheren Kontaktwinkeln einher. Eine Differenzierung zwischen den verwendeten Katalysatorpasten hatte hingegen keinen systematischen Einfluss auf den Kontaktwinkel.

7 Diskussion

A-Silikone sind aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung hydrophob. Dies kann zu zweierlei Problemen während der Herstellungsprozesses von Zahnersatz führen. Es können Ungenauigkeiten während der Abformung entstehen, da ein hydrophobes Abformmaterial nicht exakt an nicht ideal trocken gehaltene Bereiche des abzuformenden Stumpfes anfließt und es können weitere Ungenauigkeiten während der Modellherstellung entstehen, wenn die fertige Abformung mit einem Gipsbrei ausgegossen wird. Die Hersteller haben den A-Silikonem Tenside zugefügt, um die Hydrophilie dieser Materialien zu verbessern.

Es muss folglich zwischen den Benetzungseigenschaften frisch angemischter Abformmaterialien (Anfließverhalten einer flüssigen oder niedrigviskösen Masse an feuchte Oberflächen) und der Benetzbarkeit der abgebundenen Masse durch Gips und andere Modellwerkstoffe unterschieden werden (87). Hydrophile Materialien haben eine hohe Affinität zu Wasser und werden von Wasser gut benetzt. Mit Hilfe der Beschreibung des Kontaktwinkels lässt sich die Hydrophilie messen und beschreiben (17). Durch die Messung von Kontaktwinkeln an frisch angemischtem Materialproben lassen sich dementsprechend Rückschlüsse auf die Benetzungseigenschaften während der Abformung ziehen (41). Untersuchungen zur Benetzbarkeit der abgebundenen Abformmasse durch Gipsbrei oder andere Modellwerkstoffe müssen an abgebundenen Probekörpern durchgeführt werden (51).

7.1 Methodenkritik

Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit Hilfe des DSA 10 am liegenden, statischen Tropfen durchgeführt, mit dem Kontaktwinkel am frisch angemischtem Material sehr gut reproduzierbar gemessen werden konnten, was von anderen Autoren bestätigt wurde (41, 68, 80). Hierfür waren vor allem zwei Faktoren von großer Bedeutung:

Einmal ist hier die computergestützte zeitlich hoch auflösende Aufzeichnung der Daten direkt nach Tropfenapplikation zu nennen. Bei den meisten in der Literatur vorhandenen Messungen wurden die Kontaktwinkel, wenn nach der Liegend Tropfen Methode gemessen wurde, anhand eines optischen System manuell abgelesen (12, 14, 19, 61, 70, 76-78,

88-90). Dadurch bestanden Grenzen in der Messmethodik, wenn sich der Tropfen noch nicht im Gleichgewicht befand. Durch das computergestützte Verfahren konnten initiale Kontaktwinkel direkt nach Tropfenapplikation gemessen werden und damit das gesamte Spektrum des Verhaltens des Tropfens auf der Probenoberfläche zur Auswertung herangezogen werden. **Der zweite wichtige Punkt** für dieses sehr gut reproduzierbare Messverfahren lag in dem ebenfalls computergestützten Dosier- und Positionierungssystem, mit dem die Tropfenapplikation automatisiert werden konnte. Gerade am frisch angemischtem Material, wenn Kontaktwinkel in Abhängigkeit zu Zeitpunkten der Tropfenabsetzung dargestellt werden sollen, ist die Einhaltung des zeitlichen Procederes von großer Bedeutung, damit der Tropfen exakt zu den definierten Zeiten auf der Probe abgesetzt wird und Abweichungen von diesen Zeiten so klein wie möglich gehalten werden. Zusätzlich war die Art der Tropfenapplikation ein wichtiger Bestandteil für die Reproduzierbarkeit der Messungen.

Gerade bei Messungen am plastischen Material, dessen Oberfläche durch die kinetische Energie eines fallenden Tropfens verformt werden kann, war es wichtig, einen Tropfen auf der Oberfläche abzusetzen und nicht fallen zu lassen. Zusätzlich würde ein aufprallender Tropfen durch dessen Energie zum Spreiten des Tropfens auf der Probenoberfläche führen. Trotz dieses Vorgehens ließ sich ein geringfügiges Einsinken des Tropfens auf der niedrigviskösen Masse aufgrund der Gewichtskraft des Tropfens nicht ganz vermeiden. KUGEL ET AL. (41) haben diesbezüglich jedoch herausgefunden, dass ein Tropfenvolumen bis 9 μl keinen bedeutenden Einfluss auf die Größe des Kontaktwinkels hat. Da hier ein Tropfenvolumen von 4 μl verwendet wurde, war nicht zu erwarten, dass die Messungen vom geringfügigen Einsinken des Tropfens in die Probe beeinflusst wurden.

Um eine Verfälschung des Kontaktwinkels durch Verdunstung des Tropfens zu minimieren wurden die Messungen in einer temperierten Kammer durchgeführt. Als benetzendes Medium wurde in Anlehnung an die aktuellsten Studien, die die Hydrophilie von frisch angemischtem Silikon untersuchten (68, 80), deionisiertes Wasser verwendet. Dieses besitzt zwar andere oberflächenaktive Eigenschaften, wie zum Beispiel Speichel oder Blut, repräsentiert aber deren wesentlichen Bestandteil (41).

Zur Auswertung der Daten wurde der Kontaktwinkel 5 Sekunden nach Messbeginn ausgewählt, da zu diesem Zeitpunkt die meisten zeitlichen Veränderungen des Kontaktwin-

kels abgeschlossen waren. Initiale Kontaktwinkel, direkt nach Tropfenapplikation wurden im Vergleich zu anderen Studien (41, 68, 80) für eine statistische Analyse nicht verwendet, da hier gerade der Einfluss von Tensiden gezeigt werden sollte und es in den anderen Studien vorrangig um den Unterschied der initialen Kontaktwinkel zwischen Polyethern und A-Silikonen ging.

7.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, dass die Verarbeitungszeit der Silikone mit zunehmender Tensidkonzentration ansteigt. Mit Hilfe der Regressionsanalyse konnte ein Zusammenhang zwischen der Verarbeitungszeit und der Tensidkonzentration hergestellt werden. Dieser Zusammenhang stellte sich je nach untersuchtem Intervall unterschiedlich dar.

So konnten die Verarbeitungszeiten der Silikone mit einer Tensidkonzentration von 0% bis 2,0% am besten durch eine lineare Funktion beschrieben werden. Die in einer weiteren Serie untersuchten Tensidkonzentrationen von 1,5%, 3,0% und 5,0% konnten mit einer logarithmischen Funktion am besten dargestellt werden.

Somit ist festzustellen, dass die Verarbeitungszeit von Silikonen bei Zugabe eines Tensids ansteigt. Dieser Anstieg war bei niedrigen Konzentrationen deutlich ausgeprägt, schwächte sich aber zu höheren Konzentrationen hin ab und zeigte ein Sättigungsverhalten. Die Ergebnisse der ersten Versuchserie mit Konzentrationen bis 2,0% stellen also einen Ausschnitt des später beobachteten Verlaufes dar. Es ist zu erwarten, dass sich bei Verwendung noch höherer Tensidkonzentrationen dieses Verhalten fortsetzt und ab einer bestimmten Konzentration die Verarbeitungszeit nicht mehr ändert.

Es liegen keine veröffentlichten Studien vor, anhand derer der Einfluss von Tensiden auf den Abbindemechanismus von A-Silikonen erklärt werden könnte. Dies ist die erste Studie, die dieses Phänomen zuerst einmal systematisch beschreibt.

Die Vernetzungsreaktion von A-Silikon findet zwischen den Silanwasserstoffen und den Vinylgruppen vorpolymerisierter Polysiloxane unter Anwesenheit eines Pt-Katalysators statt. Eine Wechselwirkung des Tensids mit den Reaktionspartnern oder dem Katalysator könnte eine Erklärung für die Verlängerung der Verarbeitungszeit sein.

Zusätzlich zum alleinigen Einfluss der Tensidkonzentration auf die Verarbeitungszeit wurde der Einfluss zweier Tensidtypen auf die Verarbeitungszeiten untersucht. Dies wurde in fünf verschiedenen Konzentrationen von 0% bis 2,0% durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigten einen sehr ähnlichen Verlauf der Verarbeitungszeiten für beide Tensidtypen. In der Regressionsanalyse konnte die beiden Tensidtypen ohne einen Verlust an Erklärungskraft zu einer Gruppe zusammengefasst werden. Die verwendeten Tensidtypen zeigten somit keinen statistischen Unterschied in ihrem Einfluss auf die Verarbeitungszeit.

Diese Aussage muss jedoch nicht auf alle nichtionischen Tenside zutreffen. In dieser Studie wurden lediglich zwei Tenside untersucht. In der Gruppe der nichtionischen Tenside gibt es jedoch eine Vielzahl an Tensiden (32), die einen möglichen unterschiedlichen Einfluss auf die Verarbeitungszeit von Silikonen haben können. Es ist daher nicht auszuschließen, dass es Tenside innerhalb dieser Gruppe gibt, die einen anderen Einfluss auf die Verarbeitungszeit von Silikonen haben. Es ist jedoch zu erwarten, dass sich Tenside in ihrem Einfluss auf die Verarbeitungszeit lediglich darin unterscheiden, wie stark sie die Verarbeitungszeit erhöhen. Ein ideales Tensid sollte keinen Einfluss auf die Verarbeitungszeit haben.

Die Tensidkonzentration zeigte einen maßgeblichen Einfluss auf den Kontaktwinkel. Höhere Tensidkonzentrationen führten zu kleineren Kontaktwinkeln, wobei festzuhalten ist, dass mit steigender Tensidkonzentration die Reduktion des Kontaktwinkels abnahm. So zeigten die Kurven der Silikone, die mit einer Tensidkonzentration in 0,5% Schritten bis 2,0% versetzt wurden, dass zwischen den Kontaktwinkeln der beiden höchsten Tensidkonzentrationen nur noch ein geringer Unterschied festzustellen war.

Mit einer weiteren Erhöhung der Tensidkonzentration in größeren Abstufungen konnte der Kontaktwinkel jedoch noch weiter reduziert werden. Allerdings war hier auch wieder zu beobachten, dass trotz deutlich höherer Tensidkonzentrationen der Kontaktwinkel nicht mehr so deutlich verkleinert werden konnte. Messserien mit noch höheren Konzentrationen würden sicherlich noch zu einer weiteren Reduktion der Kontaktwinkel führen, bis ab einer Grenzkonzentration keine signifikante Verbesserung der Hydrophilie zu erkennen wäre. Hier stellt sich zusätzlich die Frage, ab welcher Konzentration eines Tensids unter Umständen negative Einflüsse auf andere wichtige Materialeigenschaften bestehen.

Das Maß, um das verschiedene Tensidtypen den Kontaktwinkel reduzieren können, fällt unterschiedlich aus (43, 70, 71). Die hier verwendeten Tensidtypen hatten keinen systematisch unterschiedlichen Einfluss auf den Kontaktwinkel. Hier ist ebenfalls nicht auszuschließen, dass es nichtionische Tenside gibt, für die andere Kontaktwinkel bei gleicher Konzentration gemessen werden können. Ein idealer Tensidtyp wäre der, der den Kontaktwinkel mit einer möglichst geringen Konzentration am meisten verkleinert.

Die meisten in der Literatur vorhandenen Daten zu Kontaktwinkelmessungen können zum Vergleich mit diesen Daten nicht herangezogen werden, da sie ausschließlich die Hydrophilie ausgehärteter Materialproben untersucht haben, um, wie oben beschrieben, den Einfluss der Hydrophilie auf die Modellqualität zu zeigen (2, 16, 18, 19, 78).

Es liegen allerdings auch Studien vor, die zwar an ausgehärteten Materialproben Kontaktwinkel gemessen, aber hieran den Mechanismus der Kontaktwinkelreduzierung durch Tenside beschreiben konnten. Es ist anzunehmen, dass der Mechanismus der Hydrophilierung von A-Silikonem durch Tenside im frisch angemischtem, wie im abgebundenen Zustand identisch ist. Insofern können die Ergebnisse dieser Studien, als Erklärungsmodell herangezogen werden. So haben die Autoren dieser Studien die in den Silikonem enthaltenen Tenside für die Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften von A-Silikonem gemacht (43, 70, 71, 85). SEO und LEE (85) machten die Migration von Tensiden in die Tropfenoberfläche für die Reduktion des Kontaktwinkels und damit für die verbesserte Hydrophilie verantwortlich. Für NORLING und REISBRICK (70) wiederum war der Mechanismus, wie der Kontaktwinkel verkleinert wurde nicht eindeutig geklärt. Ihre Versuche legten nahe, dass zumindest ein Teil der Verkleinerung der Kontaktwinkel auf einer echten Erhöhung der Oberflächenenergie der Silikonem beruhte, wobei die Art der Hydrophilierung stark von der Löslichkeit der Tenside in einem hydrophilen Medium abhing.

Die Zeit nach Mischbeginn ist eine wesentliche Variable zur Beschreibung der Hydrophilie von frisch angemischtem A-Silikonem, da mit dem Mischbeginn die Vernetzungsreaktion der Basis- und Katalysatorpaste beginnt. Dies hat zur Folge, dass sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Materials mit voranschreitender Zeit ändern. Um diesen Prozess in seinem Einfluss auf die Hydrophilie zu berücksichtigen, müssen Tropfen zu verschiedenen Zeitpunkten nach Mischbeginn abgesetzt werden (80).

Die Zeit nach Mischbeginn zeigte einen maßgeblichen Einfluss auf den Kontaktwinkel. Für die untersuchten Materialproben stiegen die Kontaktwinkel mit zunehmender Zeit nach Mischbeginn an. Das Maß, mit dem der Kontaktwinkel als Funktion der Zeit nach Mischbeginn anstieg, hing von der Tensidkonzentration ab. So zeigten die Graphen, dass der Verlauf der Kontaktwinkel weniger progressiv verläuft, wenn eine höhere Tensidkonzentration verwendet wurde. In Serie 1 war im Verlauf der Zeit nach Mischbeginn für die beiden höchsten Konzentrationen (1,5%, 2,0%) ein wesentlich geringerer Unterschied im Anstieg der Kontaktwinkel zu verzeichnen, als zwischen den niedrigeren Konzentration. In Serie 3 fiel dieser Effekt nicht ganz so stark auf, da hier wesentlich höhere Konzentrationen verwendet wurden und die Abstufungen zwischen den Konzentrationen nicht konstant waren. Die niedrigste Konzentration zeigte aber auch hier die stärkste Progression.

Der hier beobachtete Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Zeit nach Mischbeginn wird durch in der Literatur vorliegende Daten bestätigt. So zeigten die Studien (41, 68, 80), die ebenfalls nach einer ähnlichen Methodik Kontaktwinkel an frisch angemischten Proben gemessen haben, dass der Kontaktwinkel als Funktion der Zeit nach Mischbeginn ansteigt. Ein quantitativer Vergleich der Kontaktwinkel dieser Studien mit den hier gemessenen lässt keine weiteren Schlüsse zu, da es sich bei den in diesen drei wissenschaftlichen Arbeiten veröffentlichten Daten um Messungen an markteingeführten Produkten handelte, deren Zusammensetzung und damit deren Tensidkonzentration und Typ nicht bekannt waren.

Eine Hypothese dieser Arbeit war, dass die unterschiedliche Progression des Kontaktwinkels als Funktion der Zeit nach Mischbeginn indirekt durch die Tensidkonzentration verursacht wurde, da die Tensidkonzentration auch einen Einfluss auf die Verarbeitungszeit hatte.

Die Verarbeitungszeit beschreibt das plastoelastische Verhalten von Silikonen. Ein Silikon, dessen Verarbeitungszeit länger ist, zeigt zum gleichen Zeitpunkt nach Mischbeginn weniger elastische Eigenschaften, ist weniger in der Vernetzungsreaktion vorangeschritten, als ein Silikon, dessen Verarbeitungszeit kürzer ist. Proben unterschiedlicher Verarbeitungszeit haben daher zur gleichen Zeit nach Mischbeginn unterschiedliche rheologische Eigenschaften. Dieser Unterschied in einer rheologischen Kenngröße kann die Erklärung dafür sein, dass die Kontaktwinkel im Verlauf der Zeiten nach Mischbeginn un-

terschiedlich stark ansteigen und dass dieser Umstand nicht nur in dem Einfluss des Tensids auf den Kontaktwinkel, sondern auch in dem Einfluss des Tensids auf die Verarbeitungszeit begründet liegt.

Die Ergebnisse aus Serie 2 belegen diese Hypothese. Die Tensidkonzentration und der verwendete Tensidtyp wurden konstant gehalten. Die Materialien unterschieden sich lediglich in der Konzentration des Platinkatalysators in der Katalysatorpaste. Unterschiedliche Werte von Kontaktwinkeln zu den untersuchten Zeiten nach Mischbeginn konnten also nur auf die unterschiedlich eingestellten Verarbeitungszeiten zurückgeführt werden, da dies die einzige Variable war, in der sich diese Materialien unterschieden.

Der Verlauf der Kurven war deutlich unterschiedlich. Die Kurve für das nicht abbindende Silikon war eine Gerade mit geringer Steigung (negative Steigung), die Kontaktwinkel waren als Funktion der Zeit nach Mischbeginn fast konstant. Das normal abbindende Silikon zeigte einen analogen Verlauf zu den Kurven aus den zwei übrigen Messserien. Das schnell abbindende Silikon zeigte einen zu den übrigen Kurven stark verschiedenen Verlauf. Die Kontaktwinkel stiegen zunächst degressiv an, durchschritten ein Maximum und fielen bis zur letzten Zeit nach Mischbeginn hin wieder ab. Dieser Verlauf konnte nur für dieses (schnell abbindende) Silikon festgestellt werden.

Das schnell abbindende Silikon war das einzige Silikon, dessen Verarbeitungszeit deutlich innerhalb der gemessenen Zeiten nach Mischbeginn lag. Umgekehrt lag das Ende der Verarbeitungszeit der übrigen Silikone weit außerhalb der gemessenen Zeiten nach Mischbeginn. Untersuchungen anderer Autoren (41, 80) konnten den hier einzigen Verlauf der Kontaktwinkel auch für andere A-Silikone zeigen, so dass davon auszugehen ist, dass alle A-Silikone diesen kubischen Verlauf zeigen, wenn Kontaktwinkel zu Zeiten nach Mischbeginn gemessen werden, die innerhalb und außerhalb der Verarbeitungszeit liegen.

Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen wäre, dass die Migration des Tensids davon abhängt, wie stark das Polymernetzwerk ausgebildet ist und eine mechanische Barriere für die Migration des Tensids bildet. Anfangs ist das Silikon plastisch und der Widerstand, gegen den das Tensid aus dem Silikon in den Tropfen migrieren muss, ist gering. Dieser Widerstand steigt mit zunehmender Vernetzungsreaktion an und erreicht schließlich ein Maximum. Dass die Kontaktwinkel dann aber wieder kleiner werden, könnte in Umlagerungen innerhalb des Polymernetzwerkes begründet liegen. Ein gewis-

ser Widerstand bleibt bestehen und die Kontaktwinkel erreichen so nicht mehr das Niveau, das sie zu Beginn der Vernetzungsreaktion gezeigt haben. Um diese Vermutung zu belegen, müssen noch weitere rheologische Daten der Materialien untersucht werden, die mit den Ergebnissen der Kontaktwinkelmessungen korreliert werden können.

Die Ergebnisse zeigten, dass die Größe des Kontaktwinkels von Silikonen nicht nur im direkten Einfluss der Tensidkonzentration auf den Kontaktwinkel begründet liegt, sondern auch durch den Einfluss der Tensidkonzentration auf die Verarbeitungszeit verändert wurde, da Silikone mit höheren Tensidbeimengungen langsamer aushärteten. Die physikalisch chemischen Eigenschaften des Polymers verändern sich also im Lauf der Vernetzungsreaktion. Die Messung von Kontaktwinkeln in Abhängigkeit von der Zeit können sich also immer nur auf den Zeitpunkt der Tropfenabsetzung beziehen (80). Hierzu liegen insgesamt nur wenige Daten aus der Literatur vor. Diese beziehen sich nur auf markteingeführte Produkte, deren Zusammensetzung (Tensidkonzentration, Tensidtyp) nicht bekannt war. Diese bestätigten zwar den generellen Verlauf der Kurven, gaben aber keinen Hinweis auf die Abhängigkeit der verschiedenen Variablen zueinander (41, 68, 80, 81).

Um den alleinigen Einfluss der Tensidkonzentration auf den Kontaktwinkel zu zeigen, war es notwendig Silikone identischer Verarbeitungszeit zu haben. Es wurden daher Silikone angemischt, denen 1,5%, 3,0% und 5,0% Tensid₂ beigemischt und deren Pt-Katalysator in der Katalysatorpaste angepasst wurde, um die Verarbeitungszeit nahezu konstant zu halten. Als Vergleich wurden Silikone gleicher Tensidkonfiguration angemischt deren Pt-Katalysator in der Katalysatorpaste konstant blieb.

Die Regressionsanalyse zeigte, dass zwischen den Silikonen identischer Tensidkonfiguration, aber angepasster und nicht veränderter Katalysatorpaste nicht unterschieden werden musste, um den Kontaktwinkel nachvollziehen zu können. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass die maximale Differenz der Verarbeitungszeiten zwischen den Silikonen gleicher Tensidkonfiguration nur 37 s beträgt, während die Differenz der Verarbeitungszeiten zwischen dem schnell und dem normal abbindenden Silikon aus Serie 2 153,5 s betrug und damit fast um ein vierfaches größer war.

Aus den Ergebnissen der Serien 2 und 3 kann geschlussfolgert werden, dass die Verarbeitungszeit einen maßgeblichen Einfluss auf die Größe des Kontaktwinkels hat. Dieser Einfluss kommt aber erst ab einer bestimmten Differenz der Verarbeitungszeiten zum

tragen und ist daher im Vergleich zum Einfluss der Tensidkonzentration auf den Kontaktwinkel von geringerer Bedeutung. Eine Messserie mit Silikonen gleicher Tensidkonfiguration und enger abgestuften unterschiedlichen Verarbeitungszeiten, könnte Aufschluss darüber geben, ab welcher Differenz der Verarbeitungszeiten ein Vergleich von Kontaktwinkeln zu gleichen Zeitpunkten nach Mischbeginn in der unterschiedlichen Verarbeitungszeit begründet liegt. Diese Erkenntnis ist für die Entwicklung von Silikonen und die Bewertung ihrer hydrophilen Eigenschaften zu berücksichtigen.

Auch wenn der Einfluss der Hydrophilie auf die Qualität der Abformung in der Literatur kontrovers diskutiert wird (64, 68, 69, 76, 80, 87), sollte diese aus Gründen der Qualitätssicherung bei der Beurteilung eines Präzisionsabformmaterials nicht ausgelassen werden. Es liegt bis heute keine klinische Studie vor, die das Ergebnis einer Abformung mit Kontaktwinkeln, die an frisch angemischten Proben gemessen wurden, korreliert und damit den Einfluss der Hydrophilie auf das Ergebnis einer Präzisionsabformung eindeutig klärt.

7.3 Konklusion

Für die Hersteller von Abformmaterialien ergeben sich folgende Schlussfolgerungen, wenn es um die Hydrophilierung von A-Silikonen mittels Tensiden geht.

Die hydrophoben Eigenschaften von A-Silikonen können mit Tensiden beträchtlich gesenkt werden. Höhere Tensidkonzentrationen führen zu kleineren Kontaktwinkeln. Dieser Effekt lässt zu höheren Konzentrationen hin nach. Das Maß, um das ein Tensid den Kontaktwinkel reduziert ist spezifisch und muss für jedes Tensid einzeln bestimmt werden.

Gleichzeitig muss der Einfluss des Tensids auf die Verarbeitungszeit berücksichtigt werden. Tenside verlängern die Verarbeitungszeit erheblich. Diesem Nebeneffekt kann mit der Anpassung der Konzentration des Pt-Katalysators in der Katalysatorpaste entgegengewirkt werden, um trotz Tensidbeigabe eine anwenderfreundliche Verarbeitungszeit einzustellen.

Für den Zahnarzt resultiert die Schlussfolgerung, das Abformmaterial so schnell wie möglich in situ zu bringen, da sich die hydrophilen Eigenschaften im Laufe der Verarbeitungszeit verschlechtern. Dies ist gerade bei der Anwendung so genannter fast-set Materialien zu berücksichtigen.

8 Zusammenfassung

Die Messung von Kontaktwinkeln am frisch angemischtem Abformmaterial beschreibt dessen Hydrophilie zu Zeitpunkten, die eine Relevanz für die Durchführung der Abformung haben.

Es war das Ziel dieser Arbeit anhand experimenteller A-Silikone den Einfluss von zwei verschiedenen Tensiden in bekannten Konzentrationen auf den Kontaktwinkel zu verschiedenen Zeiten nach Mischbeginn unter Berücksichtigung der Verarbeitungszeit zu untersuchen.

Die Kontaktwinkel wurden nach der Liegend Tropfen Methode gemessen. Als benetzendes Medium wurde deionisiertes Wasser verwendet. Es wurde zu sechs verschiedenen Zeiten nach Mischbeginn ein Tropfen mit einem Volumen von 4 μl auf der Probenoberfläche abgesetzt und die Kontaktwinkel als Funktion der Zeit für 30 s aufgezeichnet und berechnet. Zur statistischen Analyse wurde der Kontaktwinkel 5 s nach Messbeginn gewählt.

Die Verarbeitungszeiten wurden mithilfe eines Rheometers bestimmt. Als Maß für die Verarbeitungszeit wurde der Phasenverschiebungswinkel herangezogen und ein Phasenverschiebungswinkel von $\delta=60^\circ$ als das Ende der Verarbeitungszeit definiert.

Die Verarbeitungszeiten der Silikone wurden durch die Beigabe von Tensid deutlich gesteigert. Der Zusammenhang zwischen Tensidkonzentration und Verarbeitungszeit entsprach einer Sättigungskurve. Zunächst stieg die Verarbeitungszeit stark an, zu höheren Tensidkonzentrationen hin nahm dieser Anstieg allerdings wieder ab. Die unterschiedlichen Tensidtypen zeigten keinen unterschiedlichen Einfluss auf die Verarbeitungszeit.

Die hohen Kontaktwinkel tensidfreier A-Silikone konnten durch die Beigabe von Tensid deutlich reduziert werden. Hier konnte ebenfalls ein Sättigungsverhalten beobachtet werden. Bei höheren Konzentrationen konnte der Kontaktwinkel nicht mehr drastisch verkleinert werden. Die unterschiedlichen Tensidtypen zeigten keinen unterschiedlichen Einfluss auf die Kontaktwinkel.

Im Laufe der Vernetzungsreaktion stiegen die Kontaktwinkel an. Dieser Effekt fiel für die Silikone unterschiedlicher Tensidkonzentration unterschiedlich aus. Es konnte bei konstanter Katalysatorpaste nicht differenziert werden, ob dieser Effekt in der höheren Tensidkonzentration oder der höheren Verarbeitungszeit begründet lag.

Die Silikone konstanter Tensidkonzentration aber unterschiedlicher Verarbeitungszeit zeigten, dass die Verarbeitungszeit einen maßgeblichen Einfluss auf die Größe des Kontaktwinkels von

frisch angemischten Silikonen hat. Der Unterschied der Verarbeitungszeiten war hier recht groß. Die Kontaktwinkel von Silikonen mit kürzerer Verarbeitungszeit steigen im Vergleich zu Silikonen mit längerer Verarbeitungszeit schneller an.

Beim Vergleich identisch hydrophilerer Silikone mit unterschiedlichen Verarbeitungszeiten konnte kein Unterschied zwischen den Kontaktwinkeln gefunden werden. Der Unterschied der Verarbeitungszeit war hier relativ gering. Der Einfluss des Tensids auf den Kontaktwinkel steht daraus folgernd im Vordergrund, während unterschiedliche Verarbeitungszeiten von untergeordneter Bedeutung sind.

Bei der Beurteilung der Hydrophilie von Silikonen muss dennoch deren Verarbeitungszeit berücksichtigt werden. Bei zu großen Unterschieden in der Verarbeitungszeit kann ein Unterschied in den gemessenen Kontaktwinkeln nicht ausschließlich auf den Einfluss des Tensids zurückgeführt werden, sondern liegt offensichtlich mit in der unterschiedlichen Verarbeitungszeit begründet. Idealerweise sollten bei der Analyse der Hydrophilie der verwendeten Materialien die Verarbeitungszeiten identisch sein.

Durch die Beigabe von Tensid kann die ansonsten hohe Hydrophobie von A-Silikonen beträchtlich gesenkt werden.

Summary

The measurement of contact angles of freshly mixed impression material describes its hydrophilicity at a time, which is relevant for the clinical procedure of impression taking.

It was the objective of this study to determine the influence of two different surfactants in known concentrations on the contact angles of experimental vinyl polysiloxane impression materials. This has been realized at different points of time after mixing the impression material. The working times of the impression materials were taken into consideration.

The contact angle was measured according to the sessile drop method. Deionised water was used as the wetting medium. At six different points in time a droplet with a volume of 4 μl was placed on the surface of the specimen. The contact angles were recorded and analysed for 30 s as a function of time. For the statistical analysis the contact angle at 5 s after starting the measurement was selected.

The working times were assessed with a rheometer monitoring the phase angles of the impression materials. The working time was defined as the time when the phase angle had dropped to 60° .

The working times of the experimental vinyl polysiloxanes were increased considerably by adding surfactants. The correlation between the concentration of the surfactant and the working time fitted to a saturation curve. The two surfactants investigated showed no difference in their influence on the working time.

The high contact angles of the experimental vinyl polysiloxanes without any surfactant could be decreased explicitly by adding surfactant. Again a saturation curve could be observed for the contact angle as a function of the concentration of surfactant. The two surfactants investigated showed no difference with regard to the contact angles observed.

During the setting process of the impression material the contact angles increased. This effect turned out to be different for vinyl polysiloxanes with different concentrations of surfactant. It remains open, whether this effect was caused by the different concentration of the surfactant or the different working time of the impression material.

The vinyl polysiloxanes with identical concentrations of surfactant but different working times showed that the working time of an impression material has a high impact on the contact angle of freshly mixed impression material. The contact angles of vinyl polysiloxanes with a shorter working time increased faster in comparison to the vinyl polysiloxanes with a longer working time.

Identically hydrophilized vinyl polysiloxanes with different working times showed no difference with regard to the contact angles observed. Their difference with regard to the working time was comparatively small. The influence of the surfactant on the contact angle is therefore of more importance than the influence of different working times.

When discussing the hydrophilicity of vinyl polysiloxanes different working times have to be considered. In materials with differences with regard to the working time different contact angles can not only be explained by the influence of the surfactant. For the analysis of the hydrophilicity of vinyl polysiloxanes it is favourable to select materials with identical working times.

By adding surfactant to vinyl polysiloxanes its naturally hydrophobicity can be reduced dramatically.

9 Literaturverzeichnis

1. Elastomere Abformmassen (ISO 4823:2000): DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2001.
2. **Bader F and Setz J.** Benetzbarkeit und Wiedergabegenauigkeit von Abformmassen. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 46: 346-348, 1991.
3. **Berg JC, Johnson GH, Lepe X, and Adan Plaza S.** Temperature effects on the rheological properties of current polyether and polysiloxane impression materials during setting. *Journal of Prosthetic Dentistry* 90: 150-161, 2003.
4. **Berger HJ, Marxkors R, and Meiners H.** Abformgenauigkeit bei ringlosen Abdrucken. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 28: 1051-1054, 1973.
5. **Böning KW, Walter MH, and Schütte U.** Clinical significance of surface activation of silicone impression materials. *Journal of Dentistry* 26: 447-452, 1998.
6. **Böttger H.** Erfahrungen mit Silikon-Abformmaterialien. *Zahnärztliche Welt, zahnärztliche Reform* 74: 616-619, 1965.
7. **Braden M.** Dimensional stability of condensation silicone rubbers. *Biomaterials* 13: 333-336, 1992.
8. **Brauer GM.** Zinkoxid-Eugenol als zahnärztlicher Werkstoff (Teil 1). *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 31: 824-834, 1976.
9. **Brauer GM.** Zinkoxid-Eugenol als zahnärztlicher Werkstoff (Teil 2). *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 31: 890-894, 1976.
10. **Brown D.** Materials for impressions--2003. *Dental Update* 31: 40-45, 2004.
11. **Chai J, Takahashi Y, and Lautenschlager EP.** Clinically relevant mechanical properties of elastomeric impression materials. *International Journal of Prosthodontics* 11: 219-223, 1998.
12. **Chai JY and Yeung TC.** Wettability of nonaqueous elastomeric impression materials. *International Journal of Prosthodontics* 4: 555-560, 1991.

13. **Chee WW and Donovan TE.** Polyvinyl siloxane impression materials: a review of properties and techniques. *Journal of Prosthetic Dentistry* 68: 728-732, 1992.
14. **Chong YH, Soh G, Setchell DJ, and Wickens JL.** Relationship between contact angles of die stone on elastomeric impression materials and voids in stone casts. *Dental Materials* 6: 162-166, 1990.
15. **Christensen W, Amidan B, and Christensen R.** Margin fit of new hydrophilic addition reaction silicone impression material. *Journal of Dental Research* 75: 376, 1996.
16. **Craig RG.** Review of dental impression materials. *Advances in Dental Research* 2: 51-64, 1988.
17. **Craig RG, Powers JM, and Wataha JC.** *Zahnärztliche Werkstoffe*. München: Elsevier, 2006.
18. **Craig RG and Sun Z.** Trends in elastomeric impression materials. *Operative Dentistry* 19: 138-145, 1994.
19. **Cullen DR, Mikesell JW, and Sandrik JL.** Wettability of elastomeric impression materials and voids in gypsum casts. *Journal of Prosthetic Dentistry* 66: 261-265, 1991.
20. **Davis BA and Powers JM.** Effect of immersion disinfection on properties of impression materials. *Journal of Prosthodontics* 3: 31-34, 1994.
21. **de-Camargo LM, Chee WW, and Donovan TE.** Inhibition of polymerization of polyvinyl siloxanes by medicaments used on gingival retraction cords. *Journal of Prosthetic Dentistry* 70: 114-117, 1993.
22. **Dumfahrt H and Schaffer H.** Zum Dimensionsverhalten bei verschiedenen Abformverfahren mit gummielastischen Massen in der Inlay-, Kronen- und Brückentechnik. *Zeitschrift für Stomatologie* 84: 231-239, 1987.
23. **Emrich H.** Über neue Abdruckverfahren. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 22: 1323-1327, 1967.
24. **Erkut S and Can G.** Effects of glow-discharge and surfactant treatments on the wettability of vinyl polysiloxane impression materials. *Journal of Prosthetic Dentistry* 93: 356-363, 2005.

25. **Fano V, Gennari PU, and Ortalli I.** Dimensional stability of silicone-based impression materials. *Dental Materials* 8: 105-109, 1992.
26. **Fernandes CP and Vassilakos N.** Accuracy, detail reproduction, and hardness of gypsum casts produced from silicone impressions treated with glow discharge. *Journal of Prosthetic Dentistry* 70: 457-464, 1993.
27. **Fernandes CP, Vassilakos N, and Nilner K.** Surface properties and castability of elastomeric impression materials after plasma cleaning. *Dental Materials* 8: 354-358, 1992.
28. **Franz G.** Zahnärztliche Werkstoffkunde. In: *Zahn-Mund-Kieferheilkunde*, edited by Schwenzler N. Stuttgart: Thieme Verlag, 1982.
29. **Fuchs P and Wallner M.** Abformmethoden und -materialien bei niedergelassenen Zahnärzten. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 27: 584-588, 1972.
30. **Giordano R, 2nd.** Impression materials: basic properties. *General Dentistry* 48: 510-512, 2000.
31. **Hesby RM, Haganman CR, and Stanford CM.** Effects of radiofrequency glow discharge on impression material surface wettability. *Journal of Prosthetic Dentistry* 77: 414-422, 1997.
32. **Hoffman H and Ullbricht W.** Physikalische Chemie der Tenside. In: *Die Tenside*, edited by Kosswig K. München: Hanser, 1993.
33. **Hoffmann-Axthelm W.** *Die Geschichte der Zahnheilkunde*. Berlin: Quintessenz Verlag, 1985.
34. **Hofmann M.** Der Korrekturabdruck. *Zahnärztliche Welt, zahnärztliche Reform* 66: 160-164, 1965.
35. **Hofmann M.** Die Abformung des Kronenstumpfes und das Arbeitsmodell. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 22: 1288-1295, 1967.
36. **Johnson GH, Lepe X, and Aw TC.** The effect of surface moisture on detail reproduction of elastomeric impressions. *Journal of Prosthetic Dentistry* 90: 354-364, 2003.

37. **Johnson RE and Dettre RH.** Wetting of Low-Energy Surfaces. In: *Wettability*, edited by Berg JC. New York: Dekker, 1993.
38. **Kess RS, Combe EC, and Sparks BS.** Effect of surface treatments on the wettability of vinyl polysiloxane impression materials. *Journal of Prosthetic Dentistry* 84: 98-102, 2000.
39. **Kimoto K, Tanaka K, Toyoda M, and Ochiai KT.** Indirect latex glove contamination and its inhibitory effect on vinyl polysiloxane polymerization. *Journal of Prosthetic Dentistry* 93: 433-438, 2005.
40. **Kraft J.** Zwanzig Jahre Korrekturabdruck--Erfahrungen in Praxis u. Unterricht. *Zahnärztliche Welt, zahnärztliche Reform* 95: 136-138, 1986.
41. **Kugel G, Klettke T, Goldberg JA, Benchimol J, Perry RD, and Sharma S.** Investigation of a new approach to measuring contact angles for hydrophilic impression materials. *Journal of Prosthodontics* 16: 84-92, 2007.
42. **Latta MA, Barnes DM, Cavel WT, Blankenau RJ, Blitzer RM, and Wuertz KM.** Clinical Evaluation of a Hydrophilic Impression Material. *Journal of Dental Research* 77: 166, 1998.
43. **Lee DY, Oh YI, Chung KH, Kim KM, and Kim KN.** Mechanism study on surface activation of surfactant-modified polyvinyl siloxane impression materials. *Journal of Applied Polymer Science* 92: 2395-2401, 2004.
44. **Lehmann KM.** Der Hydrokolloidabdruck. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 30: 531-534, 1975.
45. **Lehmann KM.** Methodik und Systematik der Abformung für festsitzenden Zahnersatz. *Zahnärztliche Mitteilungen* 70: 486-491, 1980.
46. **Lehmann KM and Altenberger G.** Untersuchungen zur Abformgenauigkeit von reversiblen Hydrokolloid bei Einzelstumpfen. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 38: 10-12, 1983.
47. **Lehner CR and Scharer P.** Abformmaterialien in der Kronen-Brücken-Prothetik. Standortbestimmung und praktische Tipps. *Schweizer Monatsschrift für Zahnmedizin* 101: 628-638, 1991.

48. **Lenz E.** Elastomere Abformmassen. In: *Stomatologische Werkstoffkunde*, edited by Breustedt A and Lenz E: Johann Ambrosius Barth Leipzig, 1978.
49. **Lepe X, Johnson GH, and Berg JC.** Surface characteristics of polyether and addition silicone impression materials after long-term disinfection. *Journal of Prosthetic Dentistry* 74: 181-186, 1995.
50. **Lepe X, Johnson GH, Berg JC, and Aw TC.** Effect of mixing technique on surface characteristics of impression materials. *Journal of Prosthetic Dentistry* 79: 495-502, 1998.
51. **Lepe X, Johnson GH, Berg JC, Aw TC, and Stroh GS.** Wettability, imbibition, and mass change of disinfected low-viscosity impression materials. *Journal of Prosthetic Dentistry* 88: 268-276, 2002.
52. **Luthardt RG.** Die Genauigkeit zahnärztlicher Abformungen für festsitzenden Zahnersatz. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 59: 372-380, 2004.
53. **Mandikos MN.** Polyvinyl siloxane impression materials: an update on clinical use. *Australian Dental Journal* 43: 428-434, 1998.
54. **Marshak B, Assif D, and Pilo R.** A controlled putty-wash impression technique. *Journal of Prosthetic Dentistry* 64: 635-636, 1990.
55. **Martinez JE, Combe EC, and Pesun IJ.** Rheological properties of vinyl polysiloxane impression pastes. *Dental Materials* 17: 471-476, 2001.
56. **Marxkors R and Meiners H.** *Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde*. München: Hanser, 1993.
57. **McCabe JF and Arikawa H.** Rheological properties of elastomeric impression materials before and during setting. *Journal of Dental Research* 77: 1874-1880, 1998.
58. **McCabe JF and Carrick TE.** Onset of elasticity in setting elastomers. *Journal of Dental Research* 69: 1573-1575, 1990.
59. **McCabe JF and Carrick TE.** Rheological properties of elastomers during setting. *Journal of Dental Research* 68: 1218-1222, 1989.

60. **McConnell RJ, Johnson LN, and Gratton DR.** Working time of synthetic elastomeric impression material. *Journal Canadian Dental Association* 60: 49-50, 53-44, 1994.
61. **McCormick JT, Antony SJ, Dial ML, Duncanson MG, Jr., and Shillingburg HT, Jr.** Wettability of elastomeric impression materials: effect of selected surfactants. *International Journal of Prosthodontics* 2: 413-420, 1989.
62. **Meiners H.** Der richtige Umgang mit elastomeren Abformmaterialien. *Zahnärztliche Mitteilungen* 70: 480-485, 1980.
63. **Meiners H.** Vergleich der verschiedenen Elastomertypen-Polyadditionssilikone. *Zahnärztliche Welt, zahnärztliche Reform* 87: 590-591, 1978.
64. **Michalakis KX, Bakopoulou A, Hirayama H, Garefis DP, and Garefis PD.** Pre- and Post-set Hydrophilicity of Elastomeric Impression Materials. *Journal of Prosthodontics* 16: 238-248, 2007.
65. **Millar BJ, Dunne SM, and Nesbit M.** A comparison of three wetting agents used to facilitate the pouring of dies. *Journal of Prosthetic Dentistry* 74: 341-344, 1995.
66. **Millar BJ, Dunne SM, and Robinson PB.** The effect of a surface wetting agent on void formation in impressions. *Journal of Prosthetic Dentistry* 77: 54-56, 1997.
67. **Milward PJ and Waters MG.** The effect of disinfection and a wetting agent on the wettability of addition-polymerized silicone impression materials. *Journal of Prosthetic Dentistry* 86: 165-167, 2001.
68. **Mondon M and Ziegler C.** Changes in water contact angles during the first phase of setting of dental impression materials. *International Journal of Prosthodontics* 16: 49-53, 2003.
69. **Nichols PV.** Hydrophilicity? *Australian Dental Journal* 44: 285-286, 1999.
70. **Norling BK and Reisbick MH.** The effect of nonionic surfactants on bubble entrapment in elastomeric impression materials. *Journal of Prosthetic Dentistry* 42: 342-347, 1979.

71. **Oh YI, Lee DY, Hwang SY, Kim KN, and Kim KM.** Effect of non-ionic surfactants on surface properties of hydrophilic polyvinyl siloxane impression materials. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 229: 9-17, 2003.
72. **Ozden N, Ayhan H, Erkut S, Can G, and Piskin E.** Coating of silicone-based impression materials in a glow-discharge system by acrylic acid plasma. *Dental Materials* 13: 174-178, 1997.
73. **Panichuttra R, Jones RM, Goodacre C, Munoz CA, and Moore BK.** Hydrophilic poly(vinyl siloxane) impression materials: dimensional accuracy, wettability, and effect on gypsum hardness. *International Journal of Prosthodontics* 4: 240-248, 1991.
74. **Peregrina A, Land MF, Feil P, and Price C.** Effect of two types of latex gloves and surfactants on polymerization inhibition of three polyvinylsiloxane impression materials. *Journal of Prosthetic Dentistry* 90: 289-292, 2003.
75. **Petrie CS, Walker MP, O'Mahony AM, and Spencer P.** Dimensional accuracy and surface detail reproduction of two hydrophilic vinyl polysiloxane impression materials tested under dry, moist, and wet conditions. *Journal of Prosthetic Dentistry* 90: 365-372, 2003.
76. **Peutzfeldt A and Asmussen E.** Impression materials: effect of hydrophilicity and viscosity on ability to displace water from dentin surfaces. *Scandinavian Journal of Dental Research* 96: 253-259, 1988.
77. **Pratten DH, Covey DA, and Sheats RD.** Effect of disinfectant solutions on the wettability of elastomeric impression materials. *Journal of Prosthetic Dentistry* 63: 223-227, 1990.
78. **Pratten DH and Craig RG.** Wettability of a hydrophilic addition silicone impression material. *Journal of Prosthetic Dentistry* 61: 197-202, 1989.
79. **Rosen MJ.** *Surfactants and Interfacial Phenomena.* New York: John Wiley & Sons, 1989.

80. **Rupp F, Axmann D, Jacobi A, Groten M, and Geis Gerstorfer J.** Hydrophilicity of elastomeric non-aqueous impression materials during setting. *Dental Materials* 21: 94-102, 2005.
81. **Rupp F, Mondon M, Geis-Gerstorfer J, Ziegler C, Wurm E-M, and Reusch B.** Dynamic Contact Angle Measurements On Two Type3 Impression Materials. *Journal of Dental Research* 79: 447, 2000.
82. **Schwickerath H.** *Die Quintessenz der Abformung.* Berlin: Quintessence, 1981.
83. **Schwindling R.** Die Abformung mit silikonhaltigen Abformmassen. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 21: 930-936, 1966.
84. **Sears AW.** Hydrocolloid Impression Technique for Inlays and Fixed Bridges. *Dental Digest* 43: 230-234, 1937.
85. **Seo J and Lee LP.** Effects on wettability by surfactant accumulation/depletion in bulk polydimethylsiloxane (PDMS). *Sensors and Actuators B-Chemical* 119: 192-198, 2006.
86. **Stewardson DA.** Trends in indirect dentistry: 5. Impression materials and techniques. *Dental Update* 32: 374-393, 2005.
87. **Takahashi H and Finger WJ.** Dentin surface reproduction with hydrophilic and hydrophobic impression materials. *Dental Materials* 7: 197-201, 1991.
88. **Vassilakos N and Fernandes CP.** Effect of salivary films on the surface properties of elastomeric impression materials. *European Journal of Prosthodontics and Restorative Dentistry* 2: 29-33, 1993.
89. **Vassilakos N and Fernandes CP.** Surface properties of elastomeric impression materials. *Journal of Dentistry* 21: 297-301, 1993.
90. **Vassilakos N, Fernandes CP, and Nilner K.** Effect of plasma treatment on the wettability of elastomeric impression materials. *Journal of Prosthetic Dentistry* 70: 165-171, 1993.
91. **Verweyen W.** *Geschichte und Entwicklung der plastischen Abdruckmassen* (Dissertation). Berlin: FU, 1978.

92. **Viohl J.** Abformwerkstoffe. In: *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung*, edited by Kappert HF. Stuttgart: Thieme, 2000.
93. **Walker MP, Petrie CS, Haj Ali R, Spencer P, Dumas C, and Williams K.** Moisture effect on polyether and polyvinylsiloxane dimensional accuracy and detail reproduction. *Journal of Prosthodontics* 14: 158-163, 2005.
94. **Welker D.** Silikonabformmassen - kondensationsvernetzend, additionsvernetzend, hydrophilisiert. *Swiss Dent* 16: 5-14, 1995.
95. **Will R.** *Phillip Pfaff*. Langenweißbach: Beier & Beran, 2002.
96. **Wirz J.** Moderne Elastomere--Wichtige physikalische Eigenschaften. Teil II: Elastische Ruckstellung und Volumenverhalten. *Die Quintessenz* 40: 1151-1156, 1989.
97. **Wöstmann B.** *Zum derzeitigen Stand der Abformung in der Zahnheilkunde*. Berlin: Quintessenz, 1998.
98. **Wöstmann B, Koniaris A, and Ferger P.** Der Einfluss von Feuchtigkeit auf die Abformgenauigkeit in einem Sulkus-Fluid-Flow-Modell. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 54: 631-633, 1999.
99. **Wöstmann B, Nave T, and Ferger P.** Bestimmung der Verarbeitungs- und Abbindezeit elastomerer Massen mit Hilfe eines "Oszillations-Rheometers". *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 55: 774-776, 2000.

10 Anhang

10.1 Regressionsanalyse - Einfluss von Tensidkonzentration und – typ auf die Verarbeitungszeit

Die Analyse erfolgte in einem gemeinsamen Regressionsmodell, so dass allen Parameterschätzungen die vollständige Datenbasis von n=270 Proben zugrunde lag. Die nicht-linearen Modelle erreichten nur unbedeutende Verbesserungen gegenüber der linearen Regression. Daher kam die lineare Regression zum Einsatz.

Tab. 10.1: Regressionsanalyse der Verarbeitungszeit in Abhängigkeit der Tensidkonzentration und des Tensidtyps

Modellnummer	Erklärende Variablen	Erklärungskraft R^2
1	Tensidfrei, Typ 1, Typ 2, Tensidkonzentration	99,9%
2	Tensidfrei, Typ 1, Typ 2	99,3%
3	Tensidkonzentration	84,1
4	Tensidfrei, (Typ 1, Typ 2)	99,3%
5	(Tensidfrei und Typ 1), Typ 2	98,1%
6	(Tensidfrei und Typ 2), Typ 1	98,3%

Tabelle 10.1 zeigt die verschiedenen Modelle der Regressionsanalyse und deren zugehörige Erklärungskraft. Bei Aufführung aller additiven Effekte unter Differenzierung der Tensidtypen wurde die höchste Erklärungskraft erreicht. Somit konnte mit Modell 1 eine beinahe vollständige Erklärung der Verarbeitungszeit anhand der Tensidkonzentration und des Tensidtyps erreicht werden. Eine zusätzliche Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Tensidtyp und Tensidkonzentration erübrigte sich. Um dieses Modell weitestgehend zu vereinfachen und um zu überprüfen, welche Variable den größten Einfluß auf die Erklärungskraft hat, wurden in weiteren Analysemodellen auf Variablen verzichtet oder diese zu einer gemeinsamen Analysegruppe zusammengefasst. Wurde die Variable Tensidtyp außer Acht gelassen (Modell 3), nahm die Erklärungskraft auf

$R^2=84,1\%$ ab. Wurde stattdessen auf die Tensidkonzentration verzichtet (Modell 4), schlug eine Erklärungskraft von $R^2=99,3\%$ zu buche. Hier handelt es sich um ein Modell, das bei vollem Erhalt der Erklärungskraft mit den wenigsten Variablen auskam. Es war somit nur das Wissen erforderlich, ob überhaupt Tensid beigemischt wurde, um die Verarbeitungszeit zu erklären.

Modell 4 wies folgende Funktionsgleichung auf:

Für die tensidfreien Proben gilt: $VAZ = 184,97 \text{ s}$ (Gl. 10.1)

Für die Proben mit Tensid gilt: $VAZ = 280,58 \text{ s}$ (Gl. 10.2)

10.2 Regressionsanalyse - Einfluss der Zeit nach Mischbeginn auf die Kontaktwinkel

Tab. 10.2: Kurvenanpassung Kontaktwinkel nach Zeit nach Mischbeginn

	Tensidtyp 1	Tensidtyp 2
Funktion	R^2	R^2
LIN	19,7%	25,0%
QUA	19,9%	25,6%
CUB	19,9%	25,6%
COM	22,8%	27,9%
S	17,2%	19,4%
GRO	22,8%	27,9%

Tabelle 10.2 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel und der Zeit nach Mischbeginn separat für beide Tensidtypen. Insgesamt fällt auf, dass die Erklärungskraft der Zeit nach Mischbeginn für den Kontaktwinkel relativ klein (<30%) ausfällt. Die höchste Erklärungskraft wird mit dem zusammengesetzten Funktionstyp und der Wachstumsfunktion erreicht. Die Entscheidung fällt zugunsten der Wachstumsfunktion, da diese eine einfachere Funktionscharakteristik besitzt.

Tab. 10.3: Kurvenanpassung Kontaktwinkel nach Tensidkonzentration

	Tensidtyp ₁	Tensidtyp ₂
Funktion	R ²	R ²
LIN	67,3%	64,2%
QUA	76,9%	70,1%
CUB	77,7%	70,3%
COM	67,1%	63,7%
S	57,9%	47,6%
GRO	67,1%	63,7%

Tabelle 10.3 fasst die Kurvenanpassung für die Kontaktwinkel als Funktion der Tensidkonzentration zusammen. Der optimale Funktionstyp für die Kontaktwinkel ist entsprechend der R² Werte der quadratische Funktionstyp. Wegen der recht deutlich unterschiedlichen R² ist es weiterhin geboten tensidtypspezifisch zu modellieren.

Um die Einflussfaktoren Tensidkonzentration und Zeit nach Mischbeginn in einer Funktionsgleichung aufzustellen, wurden die Variablen entsprechen ihres Funktionstyps transformiert und zur weiteren Analyse eine multiple lineare Regression angewendet.

Tab. 10.4: Regressionsmodelle der Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration, der Zeit nach Mischbeginn und der Tensidtypen

Modell	Einflussfaktoren	R ²
1	ZnM, TK, TK ² , tt ₁ , tt ₂ , TKtt ₁ , TKtt ₂ , ZnMtt ₁ , ZnMtt ₂ , TK ² tt ₁ , TK ² tt ₂ , TKZnM, TK ² ZnM	97,8%
2	ZnM, TK, TK ² , tt ₁ , tt ₂ , TKZnM, TK ² ZnM	97,0%
3	ZnM, TK, TK ² , TKZnM, TK ² ZnM	96,5%
4	ZnM, TK, TK ² , TKZnM	95,2%
5	ZnM, TK, TK ²	95,2%
6	ZnM, ZK, TK ² , tt ₁ , tt ₂	95,6%

TK = Tensidkonzentration; ZnM = Zeit nach Mischbeginn; tt₁ = Tensidtyp1; tt₂ = Tensidtyp2

Modell 1 gibt das vollständige Modell wieder, in dem sämtliche additiven und Interaktionseffekte enthalten sind. Es stellt als Referenzmodell die Obergrenze der Varianzaufklärung dar und kommt auf $R^2 = 97,8\%$. Werden die Variablen dagegen rein additiv aufgeführt und damit gruppenspezifische Einflüsse ebenso wie ein Zusammenwirken von Tensidkonzentration und Zeit nach Mischbeginn ausgeschlossen (Modell 6), resultiert ein R^2 von 95,6%. Dies stellt die Untergrenze der Varianzaufklärung dar. Als endgültiges Erklärungsmodell wurde ein Modell ausgewählt, dass mit möglichst geringem Verbrauch an Freiheitsgraden einen möglichst hohen Zuwachs an Erklärungskraft erzielt.

So konnte ein Modell zusammengestellt werden (Modell 3), dass nur 1,3% hinter dem vollständigen Modell zurückliegt, aber 8 Freiheitsgrade gewinnt.

Zu diesem Modell ist festzustellen, dass die Unterscheidung zwischen den Tensidtypen keine Rolle mehr spielt. Diese wurden aus dem Modell entfernt. Hierdurch konnten sechs Terme aus dem Modell herausfallen, R^2 ist aber nur um 0,8% gesunken. Es kann also durch eine interaktive Berücksichtigung von Zeit nach Mischbeginn und Tensidkonzentration der Kontaktwinkel fast vollständig geklärt werden.

Tab. 10.5: Regressionskoeffizienten der Variablen

(Konstante)	4,350302
TK	-0,229854
TK ²	0,119636
ZnM	0,002894
TK*ZnM	0,000077
TK ² ZnM	-0,001190

Die Regressionskoeffizienten aus Tabelle 10.5 quantifizieren und qualifizieren den Einfluss der unabhängigen Variablen auf den Kontaktwinkel. Eine höhere Konzentration bewirkt einen kleineren Kontaktwinkel, eine spätere Zeit nach Mischbeginn geht mit einem größeren Kontaktwinkel einher.

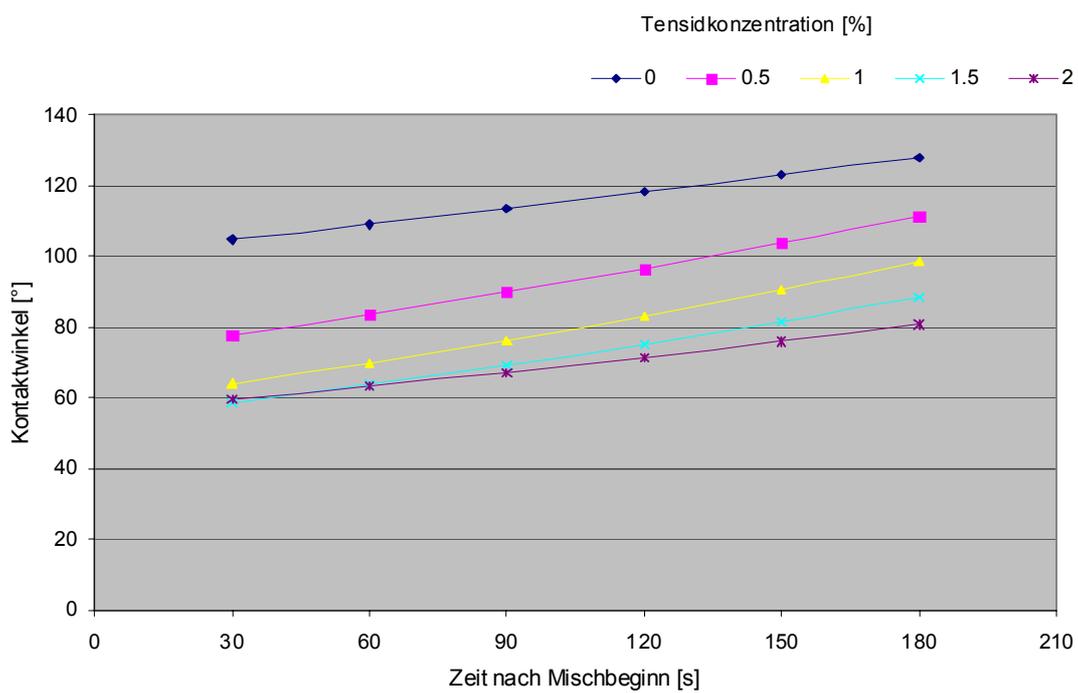


Abb. 10.1: Graphische Darstellung der Funktionsgleichung unter Verwendung der Variablen aus Modell 3 und der Regressionskoeffizienten aus Tab. 10.5

Die Graphen aus Abbildung 10.1 verdeutlichen den Einfluss der Variablen Tensidkonzentration und Zeit nach Mischbeginn. Der Kontaktwinkel wurde mit steigender Tensidkonzentration kleiner und im Verlauf der Zeit nach Mischbeginn größer. Die Kurven

verliefen progressiv. Der Effekt der Zeit nach Mischbeginn wirkte bei niedrigen Tensidkonzentrationen stärker, aber nur sofern überhaupt Tensid überhaupt beigemischt wurde.

10.3 Regressionsanalyse - Einfluss der Verarbeitungszeit auf die Kontaktwinkel

Tab. 10.6: Funktionstyp Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Zeit nach Mischbeginn

Funktionstyp	R ²		
	nicht abbindend	normal abbindend	schnell abbindend
QUA	47,6%	99,0%	86,3%
CUB	55,3%	99,4%	88,2%
POW	40,2%	88,8%	41,5%
EXP	33,1%	98,3%	22,0%

Entsprechend der R²-Werte aus Tabelle 10.6 konnte mit dem kubischen Funktionstyp der Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel und der Zeit nach Mischbeginn für alle drei Materialien am besten erklärt werden. Für die weitere Analyse wurde die Zeit nach Mischbeginn daher für einen kubischen Zusammenhang transformiert und so in eine lineare Regression einbezogen. Dies erforderte, die Variable Zeit nach Mischbeginn in einen quadratischen und einen kubischen Term zu übertragen und diese zusammen mit einem einfachen Term in ein Regressionsmodell zu integrieren. Zudem zeigten die Kurven aus Abbildung 6.3, dass der Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Zeit nach Mischbeginn je nach Material stark unterschiedlich ausfiel. Daher wurde materialspezifisch differenziert.

Die kubische Funktionsgleichung hatte folgende allgemeine Form:

$$Y = b_0 + b_1 * No + b_2 * Sch + b_3 * ZnM + b_4 * ZnM^2 + b_5 * ZnM^3 + b_6 * NoZnM + b_7 * NoZnM^2 + b_8 * NoZnM^3 + b_9 * SchZnM + b_{10} * SchZnM^2 + b_{11} * SchZnM^3 \quad (Gl. 10.3)$$

Tab. 10.7: Materialspezifische Regressionsmodelle für die Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Zeit nach Mischbeginn

Modell	R ²	Einflussvariablen	Entfernte Variable
1	96,1%	(Konstante), SchZnM ³ , SchZnM ² , SchZnM, NoZnM ³ , NoZnM ² , NoZnM, ZnM ³ , ZnM ² , ZnM, Sch, No	
2	96,1%	(Konstante), SchZnM ³ , SchZnM ² , SchZnM, NoZnM ² , NoZnM, ZnM ³ , ZnM ² , ZnM, Sch, No	NoZnM ³
3	95,8%	(Konstante), SchZnM ³ , SchZnM ² , SchZnM, NoZnM, ZnM ³ , ZnM ² , ZnM, Sch, No	NoZnM ³ , NoZnM ²
4	95,8%	(Konstante), SchZnM ³ , SchZnM ² , SchZnM, NoZnM, ZnM, Sch, No	NoZnM ³ , NoZnM ² , ZnM ³ , ZnM ²

Präfixe Sch = schnell abbindendes Silikon und No = normal abbindendes Silikon spezifizieren die Variablen hinsichtlich des Materials

Der Kurvenverlauf bei normal abbindendem Material war annähernd linear, so dass die quadratischen und kubischen Terme (NoZnM², NoZnM³) aus dem Modell entfernt werden konnten. Dies führte zu einem Verlust an Erklärungskraft von nur 0,3% (Modell 3). Des Weiteren konnte nur in der Gruppe des schnell abbindenden Materials ein kubischer Verlauf gefunden werden. Deswegen wird auch der kubische Term ZnM³ aus dem Modell entfernt, was ohne Einbuße an Erklärungskraft möglich war (Modell 4).

Weitere Vereinfachungen resultierten in einen erheblichen Rückgang der Erklärungskraft, so dass Modell 4 als das relativ Beste gelten kann.

Modell 4 umfasste auch die Schätzung der Regressionskoeffizienten zur Quantifizierung der Einflüsse auf den Kontaktwinkel. Tabelle 10.8 beinhaltet die entsprechenden Werte.

Tab. 10.8: Regressionskoeffizienten

Konstante (b_0)	56,28000
No (b_1)	17,04700
Sch (b_2)	32,54700
ZnM (b_3)	-0,04500
NoZnM (b_6)	0,19600
SchZnM (b_9)	0,76600
SchZnM ² (b_{10})	0,00200
SchZnM ³ (b_{11})	-0,00003

Wendete man die Formel auf das nicht abbindende Material an, so entfielen alle Terme, die sich auf die beiden anderen Materialien (normal abbindend und schnell abbindend) bezogen und die Funktionsgleichung vereinfachte sich zu:

$$KW = 56,28 - 0,045 * ZnM. \quad (Gl. 10.4)$$

Bezogen auf das normal abbindende Material ergibt sich analog die Formel:

$$KW = 56,28 + 17,047 + 0,151 * ZnM, \quad (Gl. 10.5)$$

und für das schnell abbindende Material die Formel:

$$KW = 88,827 + 0,721 * ZnM + 0,002 * ZnM^2 - 0,00003 * ZnM^3 \quad (Gl. 10.6)$$

Durch Einsetzen der entsprechenden Werte erhielt man folgende graphische Darstellung, die den Einfluss der Zeit nach Mischbeginn auf den Kontaktwinkel unter Verwendung von Proben identischer Tensidkonfiguration aber unterschiedlicher Verarbeitungszeit beschreibt.

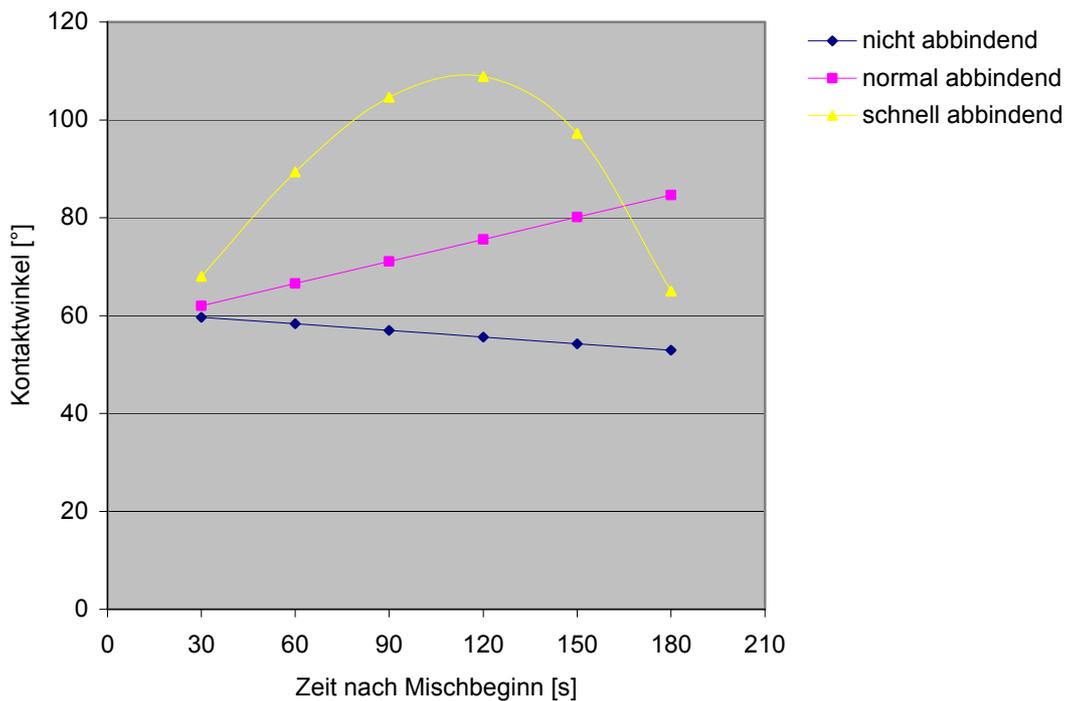


Abb. 10.2: Graphische Darstellung der Funktionsgleichung unter Verwendung der Variablen aus Modell 4 und der Regressionskoeffizienten aus Tab. 10.8

10.4 Einfluss der Tensidkonzentration auf die VAZ

Tab. 10.9: Erklärungskraft der Funktionstypen für den Zusammenhang zwischen Verarbeitungszeit und Tensidkonzentration

Funktionstyp	Erklärungskraft R^2
Linear	54,9%
Logarithmisch	57,9%
Potenziert	56,6%
Exponentiell	53,2%

Die Tensidkonzentration wurde entsprechend des höchsten R^2 Wertes aus Tabelle 10.9 logarithmisch transformiert in die Analyse einbezogen.

Tab. 10.10: Regressionsanalyse des Einflusses der Katalysatorpaste und der Tensidkonzentration auf die Verarbeitungszeit

Modell	Erklärende Variablen	Erklärungskraft R ²
1	TK, KP, TK*KP ₀ , TK*KP ₁	95,2%
2	KP, TK*KP ₀ , TK*KP ₁	95,2%
3	TK*KP ₀ , TK*KP ₁	94,1%

Das saturierte Modell 1 erreichte laut Tabelle 10.10 die höchste Erklärungskraft. Eine Überprüfung, ob einige der spezifizierten Einflussfaktoren entbehrlich waren, hatte zum Ergebnis, dass eine Eliminierung der pastenunabhängigen Wirkung der Tensidkonzentration (Modell 2) ohne Einbuße an Erklärungskraft möglich war. Wurde zusätzlich die Unterscheidung zwischen den Pastentypen unabhängig von der Tensidkonzentration fallengelassen, so nahm die Erklärungskraft geringfügig um 1,1%, aber nicht signifikant ab. Modell ist daher als das relativ Beste anzusehen, da es mit einer geringst möglichen Anzahl an Variablen zu keiner signifikanten Einbuße an Erklärungskraft führte.

Die interaktive Berücksichtigung von Konzentration und Pastentyp ermöglichte somit eine fast vollständige Erklärung der Verarbeitungszeit.

Unter Berücksichtigung der Einflussfaktoren und der Regressionskoeffizienten konnte beurteilt werden, welcher Einflussfaktor stärker oder schwächer auf die Verarbeitungszeit einwirkte.

$$VAZ = 284,838 + 51,795 * \ln(TK_{KP0}) + 6,044 * \ln(TK_{KP1}) \quad (\text{Gl. 10.7})$$

Für KP gilt: 0 bedeutet gleiche Pasten, 1 bedeutet unterschiedliche, die TK ausgleichende Pasten.

Für Proben mit identischer Katalysatorpaste resultierte daher:

$$VAZ = 284,838 + 51,795 * \ln(TK) \quad (\text{Gl. 10.8})$$

und für Proben mit unterschiedlichen Katalysatorpasten galt

$$VAZ = 284,838 + 6,044 * \ln(TK) \quad (\text{Gl. 10.9})$$

Die Funktionsgleichungen veranschaulichen den deutlichen Unterschied im Verlauf der zwei verschiedenen Materialgruppen. Erwartungsgemäß konnte für die Proben mit identischer Katalysatorpaste eine deutliche Steigerung der Verarbeitungszeit beschrieben werden, für die Proben mit unterschiedlicher Katalysatorpaste war der Einfluss der Tensidkonzentration vergleichsweise gering. Für beide Gruppen gilt jedoch, dass der Zuwachs an Verarbeitungszeit logarithmisch ist. Das heißt, dass mit zunehmender Tensidkonzentration die Steigerung der Verarbeitungszeit nachlässt.

10.5 Einfluss der Zeit nach Mischbeginn auf die Kontaktwinkel

Tab. 10.11: Kurvenanpassung Kontaktwinkel nach Zeit nach Mischbeginn

	Kurvenanpassung konstante Paste	Kurvenanpassung variable Paste
Funktionstyp	Erklärungskraft R^2	Erklärungskraft R^2
LIN	66,0%	74,2%
QUA	66,7%	75,0%
CUB	66,7%	75,2%
COM	69,0%	77,0%
S	52,0%	57,9%
GRO	69,0%	77,0%

Tab. 10.12: Kurvenanpassung Kontaktwinkel nach Tensidkonzentration

	Kurvenanpassung konstante Paste	Kurvenanpassung variable Paste
Funktionstyp	Erklärungskraft R^2	Erklärungskraft R^2
LIN	26,9%	19,6%
QUA	29,7%	20,0%
CUB	29,7%	20,0%
COM	27,0%	19,5%
S	29,3%	19,1%
GRO	27,0%	19,5%

Bei Einsatz einer Wachstumsfunktion war die Erklärungskraft der Zeit nach Mischbeginn hinsichtlich der Kontaktwinkel am größten. Insgesamt zeigten die R^2 Werte aus Tabelle 10.11 und Tabelle 10.12 jedoch, dass die Tensidkonzentration deutlich weniger zur Erklärung des Kontaktwinkels als die Zeit nach Mischbeginn beitrug. Die Erklärungskraft blieb unter 30%. Es war aber genug, um nicht auf die Tensidkonzentration als Erklä-

rungsfaktor verzichten zu können. Im Sinne einer einheitlichen Modellierung wurde für die konstante Katalysatorpaste die S-Funktion und für die variable Katalysatorpaste die Wachstumsfunktion verwendet.

Nach Transformation der Variablen Zeit nach Mischbeginn und Tensidkonzentration wurde eine multiple lineare Regression durchgeführt.

Tab. 10.13: Regressionsmodelle

Modell	Einflussfaktoren	R ²
1	KP, TK, ZnM	96,1%
2	KP, KZ, ZnM, TKZnM	97,0%
2a	TK, ZnM, TKZnM	96,8%
3	KP, TK, TKkP, ZnM, TKZnM	97,8%
4	KP, TKvP, TKkP, ZnMvP, ZnMkP, TKZnM	97,8%
5	KP, TKvP, TKkP, ZnMvP, ZnMkP, TKZnM, TK	97,8%

KP=Katalysatorpaste; TK=Tensidkonzentration; ZnM=Zeit nach Mischbeginn; kP=konstante Katalysatorpaste; vP= variable Katalysatorpaste

Tabelle 10.13 zeigt die Regressionsmodelle und deren zugehörige Erklärungskraft. Zunächst wurden die Variablen rein additiv aufgeführt (Modell 1). Dieses Modell erzielte eine Erklärungskraft von 96,1%. Schrittweises Hinzufügen pastenspezifischer Effekte sowie des gemeinsamen Einflusses von TK und ZnM erhöhten die maximal erreichbare Erklärungskraft auf 97,8% (Modell 5). Auffällig war, dass ab Modell 3 kein Zuwachs an Erklärungskraft mehr erzielt wurde. Diese warf aber infolge starker Multikollinearität der unabhängigen Variablen erhebliche kalkulatorische Probleme auf. Daher wurde die Entscheidung für Modell 2 getroffen. Wurde aus diesem die Unterscheidung der Katalysatorpasten entfernt (Modell 2a), blieb die Erklärungskraft fast vollständig erhalten. Es war also festzustellen, dass für das Niveau der Kontaktwinkel, die Unterscheidung zwischen den Katalysatorpasten keine Rolle mehr spielte.

Die interaktive Berücksichtigung von Zeit nach Mischbeginn und Tensidkonzentration ermöglichte somit eine fast vollständige Erklärung des Kontaktwinkels. Eine höhere Konzentration bewirkte einen kleineren Kontaktwinkel, eine längere Zeit nach Mischbeginn ging mit größeren Kontaktwinkeln einher. Um zu beurteilen, welche der Faktoren einen größeren Einfluss auf die Kontaktwinkel hatte, wurde auf die Schätzung der Regressionskoeffizienten zurückgegriffen und diese in die Formel eingesetzt. Daraus ergab sich:

$$KW = 2,718 (4,1812 - 0,0502 * TK + 0,0025 * ZnM - 0,0002 * TKZnM) \quad (\text{Gl. 10.10})$$

Die Formel zeigte nochmals, dass zwischen den Katalysatorpasten nicht mehr unterschieden wurde.

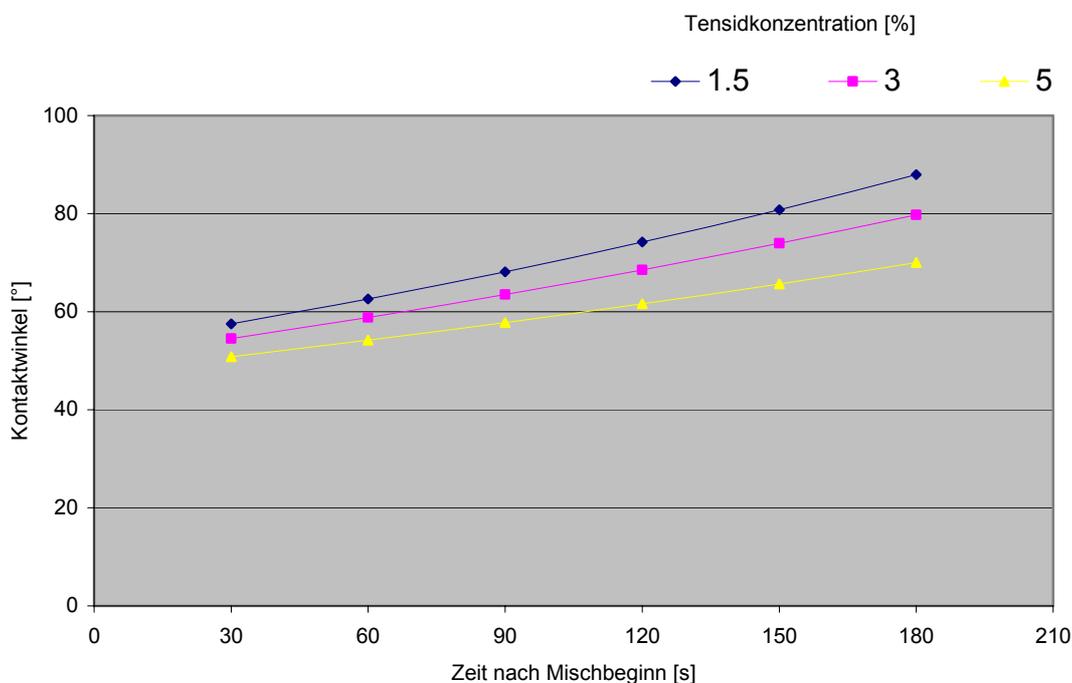


Abb. 10.3: Graphische Darstellung der Funktionsgleichung unter Verwendung der Variablen aus Modell 2a und der Regressionskoeffizienten aus der Formel

Durch Einsetzen der Werte in die Funktionsgleichung konnte der quantitative und qualitative Einfluss der Variablen auf die Kontaktwinkel graphisch dargestellt werden (Abb. 10.3). Die Kurven veranschaulichen den Effekt der Zeit nach Mischbeginn, der umso stärker wirkt, wenn die Tensidkonzentration niedrig gewählt wurde und dadurch zu einer stärkeren Progression des Kontaktwinkels führte.

11 Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig, ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die ich wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nicht veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Marc Eichhorn

12 Danksagung

Herrn Prof. Dr. B. Wöstmann danke ich für die Überlassung des Themas dieser Arbeit und die wertvolle und hilfreiche Unterstützung.

Bei Dr. M. Balkenhol möchte ich mich für dessen intensive Betreuung bei der Durchführung dieser Studie bedanken. Insbesondere bin ich ihm für seine Mühen, sich durch meine Texte zu kämpfen und seine konstruktiven Anmerkungen äußerst dankbar.

Mein Dank gilt ebenfalls Dr. J. Riehl für die Beratung und Betreuung bei der statistischen Analyse.

Dr. P. Rehmann danke ich für die schnelle Korrektur meiner letzten orthographischen Ausreißer.

Von ganzem Herzen möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir das Studium ermöglicht und mich auf meinem Lebensweg immer unterstützt und ermutigt haben.

13 Lebenslauf

Name:	Marc Eichhorn	
Anschrift:	Nahrungsberg 38 35390 Giessen	
Geburtsdatum:	03.08.1976	
Geburtsort:	Moers	
Schulbildung:	1982-1985	Grundschule in Duisburg
	1985-1986	Grundschule in Moers
	1986-1988	Gymnasium in Moers
	1988-1996	Gymnasium in Werl
	1996	Abitur
Zivildienst	1996-1997	
Hochschulbildung	1997-2003	Studium der Zahnheilkunde an der Justus-Liebig-Universität Giessen
	1998	Naturwissenschaftliche Vorprüfung
	2000	Zahnärztliche Vorprüfung
	2003	Zahnärztliche Prüfung
Assistenzzeit	seit 2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Poliklinik für zahnärztliche Prothetik des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde in Giessen

Giessen, den 13.12.2007

Marc Eichhorn