# Shark Fin Test und rheologische Eigenschaften von elastomeren Abformmaterialien: Eine Korrelationsanalyse

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Zahnheilkunde

des Fachbereichs Humanmedizin

der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von Stelzig, Jürgen

aus Wertheim

Gießen 2009

Aus dem Medizinischen Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde

Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik

des Klinikums der Justus-Liebig-Universität Gießen

Kommissarischer Leiter: Prof. Dr. B. Wöstmann

Gutachter: PD. Dr. M. Balkenhol

Gutachter: Prof. Dr. Dr. L. Figgener

Betreuer: PD. Dr. M. Balkenhol

Tag der Disputation: 08.12.2009

## Widmung

Ich möchte diese Arbeit meiner Familie, insbesondere meinen lieben Eltern und meinem Onkel Peter Stelzig, widmen.

# Inhaltsverzeichnis

1	EIN	EITUNG 1	L	
2	2 DENTALE ABFORMUNGEN: MATERIALIEN UND TECHNIKEN			
	2.1	Anforderungen an dentale Abformmaterialien2	)	
	2.2	Einteilung dentaler Abformmaterialien 3	3	
	2.3	Elastomere Abformmaterialien 4	ŀ	
		Polysulfide	ŀ	
		2.3.1 Silikone	5	
		2.3.2 Polyether	7	
		2.3.3 Hybridmaterialien (Polyether/ Vinylpolysiloxane)	3	
2.4 Spezielle Eigenschaften elastomerer Abformmaterialien		Spezielle Eigenschaften elastomerer Abformmaterialien	)	
		2.4.1 Hydrophilie	)	
		2.4.2 Verarbeitungszeit und Abbindeverhalten	)	
	2.5	Anwendung dentaler Abformmaterialien 10	)	
		2.5.1 Korrekturabformung	)	
		2.5.2 Doppelmischtechnik		
		2.5.3 Einphasenabformung 11	-	
3	GRU	NDSÄTZLICHES ZUR RHEOLOGIE 13	5	
	3.1	Der Kriechversuch	;	
	3.2	Oszillationsversuch	_	
	3.3	Rheologische Messapparaturen	;	
		3.3.1 Funktionsweise der Rotationsrheometer	ł	

4	LIT	ERATURÜBERSICHT	25
	4.1	Rheologie in der dentalen Werkstoffkunde	25
	4.2	Shark Fin Test	28
	4.3	Zusammenfassende Bewertung der Literatur	29
5	ZIE	L DER ARBEIT	30
6	MA	TERIAL UND METHODE	31
	6.1	Geprüfte Materialien	31
	6.2	Prüfung der rheologischen Eigenschaften	33
		6.2.1 Experimentelles Versuchsdesign	33
		6.2.2 Versuchsdurchführung	34
	6.3	Shark Fin Test	38
		6.3.1 Experimentelles Versuchsdesign	38
		6.3.2 Versuchsdurchführung	39
	6.4	Statistische Analyse	41
7	ERC	GEBNISSE	42
	7.1	Rheologische Kenngrößen	42
		7.1.1 Bestimmung der Nullviskosität	42
		7.1.2 Bestimmung der Fließgrenze	43
		7.1.3 Bestimmung der komplexen Viskosität	44
	7.2	Shark-Fin Test	46
	7.3	Korrelationsanalyse	46
		7.3.1 Korrelationsanalyse der einzelnen Abformmaterialien	47
		7.3.2 Korrelationsanalyse der Abformmaterialtypen (gepoolt)	49

8	DISKUSSION		
	8.1	Methodik	
	8.2	Diskussion der Ergebnisse 54	
	8.3	Konklusion	
9	ZUS	AMMENFASSUNG 57	
10	SUM	IMARY 58	
11	LIT	ERATURVERZEICHNIS	
12	ANE	IANG 65	
	12.1	Messkurven zu den Fehlwerten der Fließgrenze 65	
	12.2	Messkurven zu den Fehlwerten der komplexen Viskosität	
	12.3	Regressionsanalyse zur Bestimmung der Fließgrenze	
	12.4	Creepanalyse zur Berechnung der Nullviskosität	
	12.5	Messkurven der Nullviskosität der Materialien mit initial sinkenden Werten 70	
	12.6	Messkurven der Fließgrenze der Materialien mit sinkenden Werten	
	12.7	Messkurven der komplexen Viskosität	
13	ERK	LÄRUNG	
14	DAN	KSAGUNG	
15	LEB	ENSLAUF	

## 1 Einleitung

Die Langlebigkeit von festsitzendem prothetischem Zahnersatz hängt unmittelbar von der Randschlussgenauigkeit der Krone bzw. der Brückenpfeiler ab. Je kleiner die marginale Diskrepanz der indirekt gefertigten Restauration ist, desto weniger anfällig ist diese für eine Infektion der Pfeilerzähne und deren Parodontien durch Bakterien<sup>27</sup>. Klinisch können in der modernen zahnmedizinischen Behandlung marginale Randschlussgenauigkeiten von 150 µm erzielt werden<sup>32, 47</sup>. Wichtige Parameter sind hierbei die Dimensionstreue und die Detailwiedergabe des Abfornmaterials, die über Erfolg und Misserfolg der Präzisionsabformung entscheiden<sup>41</sup>. Zusätzlich ist die Fähigkeit eines Präzisionsabformmateriales in den schmalen Sulcus eines präparierten Pfeilerzahnes zu fließen von herausragender Bedeutung, da sich dort in den meisten klinischen Fällen der kritische Übergangsbereich zwischen der Krone und der nicht präparierten Zahnhartsubstanz befindet<sup>55</sup>.

Die Fließ- und Abbindeeigenschaften von Abformmaterialien wurden in der dentalen Werkstoffkunde bisher vorwiegend mit Hilfe von rheologischen Prüfverfahren bestimmt <sup>45</sup>. Da rheologische Messungen apparativ jedoch sehr aufwendig sind, versuchte die Firma 3M ESPE vor einigen Jahren ein einfaches Verfahren zu entwickeln, mit dem die Fließeigenschaften eines Abformmateriales in der Abbindephase beschrieben werden können (Shark Fin Test) <sup>40,</sup> <sup>67</sup>. Über die Aussagefähigkeit und klinische Relevanz der Ergebnisse des Shark Fin Tests gab es jedoch keine wissenschaftlichen Untersuchungen.

Eine im Jahr 2007 veröffentlichte Studie ergab, dass die Ergebnisse des Shark Fin Tests weder Rückschlüsse über die Dimensionstreue, noch über die Detailwiedergabe der Oberflächen einer Abformung zulassen <sup>5</sup>. Zudem zeigten die Ergebnisse, dass die rheologischen Parameter Phasenwinkel und Speichermodul tendenziell mit den Ergebnissen des Shark Fin Tests korrelieren, ohne dass jedoch zwischen diesen Parametern ein signifikanter Zusammenhang besteht <sup>5, 29</sup>. Die Autoren nahmen an, dass der Shark Fin Test andere rheologische Eigenschaften von Abformmaterialien, wie zum Beispiel die Nullviskosität oder die Fließgrenze, reflektieren könnte <sup>5</sup>. Gesicherte wissenschaftliche Erkenntnisse existieren bisher jedoch nicht.

## 2 Dentale Abformungen: Materialien und Techniken

## 2.1 Anforderungen an dentale Abformmaterialien

Bei der Herstellung von festsitzendem Zahnersatz, z.B. Kronen und Brücken, ist die Präzisionsabformung ein wichtiger Arbeitsschritt und zugleich das Bindeglied zwischen dem Zahnarzt und dem Zahntechniker. Die dentale Präzisionsabformung ist die Grundlage des Meistermodells, auf dem der festsitzende Zahnersatz hergestellt wird. Die hierbei erreichbaren Passgenauigkeiten der festsitzenden Restaurationen liegen klinisch zwischen 0,1 - 0,2 mm<sup>32,</sup>

Um diese hohen Passgenauigkeiten zu erzielen müssen dentale Päzisionsabformmaterialien eine Vielzahl von Anforderungen erfüllen. So muss das Abformmaterial während der Verarbeitung am Patienten möglichst leicht zu applizieren sein und während des Einbringens in den Patientenmund eine geeignete Konsistenz aufweisen, um die darzustellenden intraoralen Strukturen präzise umfließen zu können. Dabei sollten die Eigenschaften des Abformmaterials während des Kontaktes mit Blut oder Speichel möglichst unbeeinflusst bleiben.

Die Verarbeitungszeit sollte lang genug sein, um das Abformmaterial auch bei großen prothetischen Restauration applizieren zu können, während es nach dem Einbringen möglichst rasch Abbinden sollte, um die Abformung aus dem Mund des Patienten frühzeitig entnehmen zu können. Während der Entnahme sollte das abgebundene Abformmaterial gute Rückstelleigenschaften und eine hohe Reißfestigkeit aufweisen, um durch die an unter sich gehenden intraoralen Strukturen entstehenden Abzugskräfte nicht deformiert oder zerstört zu werden.

Zusätzlich muss es nach dem Abbinden verschiedene Eigenschaften aufweisen, um den Anforderungen für die Herstellung eines Meistermodells auf dem der Zahnersatz durch den Zahntechniker angefertigt wird zu genügen. So muss die Abformung nach der Entnahme desinfizierbar sein und, unter anderem im abgebunden Zustand über eine möglichst lange Zeit dimensionstreu bleiben, um das Arbeitsmodell auch nach längerer Lagerzeit herstellen zu können. Bei der Gipsmodellherstellung werden zudem gute hydrophile Eigenschaften gefordert, um ein Anfliessen des Gipsbreis an das Abformmaterial zu ermöglichen.

Im Folgenden sind die verschiedenen Anforderungen an moderne dentale Präzisionsabformmaterialien zusammenfassend aufgelistet <sup>18, 25, 37</sup>.

• Angenehmer Geruch, Geschmack und ästhetische Farbe

- Biokompatibilität
- Einfach zu verarbeiten
- Geeignete Konsistenz, um intraorale Strukturen umfließen zu können
- Geeignete Verarbeitungszeit, um eine längere Applikation zu ermöglichen
- Ausreichende Reißfestigkeit und Rückstellvermögen
- Hohe Dimensionstreue
- Gute Detailwiedergabe
- Kompatibilität mit Modellwerkstoffen
- Möglichst lange Lagerungsfähigkeit
- Gute Hydrophilie

## 2.2 Einteilung dentaler Abformmaterialien

Die oben genannten Anforderungen werden durch die in Tabelle 2.1 aufgeführten Abformmaterialien in unterschiedlicher Weise erfüllt. Ein Präzisionsabformmaterial sollte dabei möglichst vielen der zuvor formulierten Anforderungen erfüllen<sup>25, 30, 33, 37, 46, 74</sup>.

Tabelle 2.1: Eintenung der verschiedenen Abforminaterfahen nach deren chemischen Eigenschaften	Tabelle 2.1: Einteilung d	er verschiedenen	Abformmaterialien	nach deren o	hemischen	Eigenschaften
--	---------------------------	------------------	-------------------	--------------	-----------	---------------

Reversibel		Irreversibel		
Starr	Elastisch	Starr	Elastisch	
Guttapercha Kompositionsabformmassen	Hydrokolloide	Zinkoxid–Eugenol– Pasten Abdruckgips Kunststoffabformmassen	Alginate Elastomere Abformmateria- lien 1. Polysulfide 2. A-/ C-Silikone 3. Polyether 4. Hybridmaterial (Polyether/ A-Silikon)	

Aktuell werden für Präzisionsabformungen lediglich elastomere Abformmaterialien sowie Hydrokolloide verwendet, da sie die geforderten Materialeigenschaften am besten erfüllen. Insbesondere die Polyether und A-Silikone gelten heute als die präzisesten Abformmaterialien <sup>37, 44, 72, 73</sup>. Da in der vorliegenden Arbeit Präzisionsabformmaterialien untersucht wurden, wird im Folgenden auf diese genauer eingegangen.

## 2.3 Elastomere Abformmaterialien

Elastomere Abformmaterialien werden gemäß ISO 4823 nach deren Konsistenz unterschieden <sup>37</sup>. Die Einteilung erfolgt anhand einer Messung mit zwei flachen Glasplatten. Auf die Basisscheibe wird 0,5 ml des zu prüfenden Elastomers appliziert und anschließend mit Hilfe der zweiten Platte unter einer Krafteinwirkung von 1,5 N ausgepresst. Die Konsistenz wird mit Hilfe des durchschnittlichen Durchmessers der resultierenden Abformscheibe in die Typen 0 - 3 unterteilt (siehe Tabelle 2.2).

<b>T</b>	Desekovikuvez	Abformscheiben Durchmesser [mm]		
Тур	Beschreibung	Min.	Max.	
0	Sehr hohe Konsistenz (putty like)	-	35	
1	Hohe Konsistenz (heavy bodied)	-	35	
2	Mittlere Konsistenz (medium bodied)	31	41	
3	Niedrige Konsistenz (light bodied)	36	-	

Tabelle 2.2: Einteilung elastomerer Abformmaterialien nach ISO 4823 37

Die in Tabelle 2.2 aufgeführten Grenzen zwischen den verschiedenen Typen überlappen deutlich. So kann ein Elastomer das eine Abformscheibe des Durchmessers 31-34 mm aufweist den Typen 0-2 zugeordnet werden. Letztendlich entscheidet der Hersteller, wie das Elastomer typisiert wird. Die Situation wird jedoch etwas einfacher, wenn man in Betracht zieht, wie diese Materialien verwendet werden. Elastomere des Typs 0 und 1 werden normalerweise in Kombination mit einem Elastomer des Typs 3 bei zweiphasigen Abformtechniken angewendet. Typ 2 Materialien werden dagegen alleine verwendet und auch als sogenannte Monophasenmaterialien bezeichnet. Die Beschreibung der klinischen Anwendung elastomerer Abformmaterialien erfolgt in Kapitel 2.5. Nachfolgend werden zunächst die verschiedenen chemischen Typen der elastomeren Abformmaterialien beschrieben.

## Polysulfide

Die Polysulfide, auch Thiokole, waren die ersten speziell für Abformzwecke konzipierten Elastomere. Sie werden in einem zwei Pastensystem, einer Basispaste und einer Reaktorpaste, angeboten (siehe Tabelle 2.3).

	•		
Basispaste [Masse - %]		Reaktorpaste [Masse - %]	
Polysulfidoligomer	45 – 90	Bleioxid (oder anderer Metalloxide)	52 - 83
Füllstoff (TiO <sub>2</sub> ) u. Weichmacher	10 - 55	Füllstoff u. Weichmacher	14 - 15
		Schwefel	1 – 3

 Tabelle 2.3: Bestandteile der Pasten von Polysulfiden
 46, 53

Die Basispaste enthält das Polysulfidoligomer mit zentral liegenden Schwefel- und endständigen SH-Gruppen. Durch Füllstoffe in der Basispaste wird die gewünschte Konsistenz eingestellt. Die Reaktorpaste enthält Bleidioxid als Katalysator und Öle als Weichmacher. Ab dem Zeitpunkt an dem die beiden Pasten vermischt werden findet die chemische Vernetzung des Polysulfidoligomers zu einem Polysulfidpolymer statt. Die Vernetzung erfolgt in Form einer Verknüpfung der Thiolgruppen des Polysulfides durch eine Polykondensation. Durch das Vorhandensein von drei Thiolgruppen kommt es zu einer dreidimensionalen Vernetzung (siehe Abbildung 2.1).



Abbildung 2.1: Prinzip der Vernetzungsreaktion von Polysulfiden<sup>53</sup>

Aufgrund des schlechten Geschmacks, der auf die Schwefelbestandteile zurückzuführen ist, kommen Polysulfide jedoch kaum noch zur Anwendung.

#### 2.3.1 Silikone

Abformmaterialien auf Silikonbasis sind makromolekulare Substanzen, deren Molekülketten aus Si-O-Gruppen bestehen (Siloxane). Sie werden in einem zwei Komponentensystem (Paste-Paste oder Paste-Flüssigkeit) angeboten. Nach der chemischen Abbindereaktion unterscheidet man zwischen A- und C-Silikonen.

#### C-Silikone

Die beiden Komponenten der kondensationsvernetzenden Silikone setzen sich wie in Tabelle 2.4 aufgeführt zusammen.

Basispaste [Masse - %]		Reaktorpaste/-flüssigkeit
Polysiloxan	20 - 90	Katalysator (Zinnoctat)
Füllstoffe u. Farbstoff	80 - 10	Vernetzer (Alkoxysilan)
Paraffinöl	0 - 30	Lösungsmittel u. Farbstoff Eindickmittel

 Tabelle 2.4: Bestandteile der Pasten von C-Silikonen

Die Basispaste besteht im Wesentlichen aus Polysiloxanen (Si-O-Si- Ketten). Es handelt sich um oligomere organische Siliziumverbindungen, die endständige Hydroxylgruppen tragen. In der Reaktorpaste/-flüssigkeit ist als Katalysator z.B. Zinnoctat und als Vernetzer ein mehr-funktionelles Alkoxysilan enthalten. Vom Zeitpunkt des Mischbeginns der beiden Komponenten findet eine Kettenverlängerung und -vernetzung in Form eine Polykondensationsreaktion statt (siehe Abbildung 2.2).



Abbildung 2.2: Prinzip der Vernetzungsreaktion von C-Silikonen<sup>46, 53</sup>

Durch das Verdunsten des Kondensationsproduktes (zumeist Ethanol) schrumpfen C-Silikone nach dem Abbinden. Um diesen materialimmanenten Nachteil zu eliminieren, wurden 1976 die A-Silikone etabliert, die folglich eine Weiterentwicklung der C-Silikone darstellen.

#### A-Silikone

Die beiden Komponenten der additionsvernetzenden Silikone setzen sich wie in Tabelle 2.5 dargestellt zusammen.

Basispaste	Reaktorpaste
Silikonpräpolymerisat	Silikonpräpolymerisat
Platinkatalysator	Farb- u. Füllstoffe
Farb- u. Füllstoffe	Polydimethylsiloxanpräpolymerisat, in
Polydimethylsiloxanpräpolymerisat, in dem	dem einige Methylgruppen durch Vinyl-
einige Methylgruppen durch Hydroxylgrup-	gruppen ersetzt sind
pen ersetzt sind	gruppen ersetzt sind

Tabelle 2.5: Bestandteile der Pasten von A-Silikonen<sup>46, 53</sup>

Ab dem Zeitpunkt des Anmischens findet eine platinkatalysierte Additionsreaktion zwischen den beiden verschiedenen Polydimethylsiloxanpräpolymerisaten statt (siehe Abbildung 2.3).



Abbildung 2.3 Prinzip der Vernetzungsreaktion von A-Silikonen<sup>46, 53</sup>

Beim Abbindevorgang sowohl der A-, als auch der C-Silikone kommt es zu einer Verlängerung und Quervernetzung der Kettenmoleküle untereinander. Für die Plastizität spielen auch Bindungskräfte sekundärer Art zwischen den Makromolekülen eine Rolle. Mit zunehmender Vernetzungsdichte erhöht sich die Festigkeit und es verringern sich die gummielastischen Eigenschaften des Abformmaterials.

Aufgrund der chemischen Grundbestandteile der Silikone verhalten sich diese hydrophob (apolare Seitengruppen), was unter den stetig feuchten Mundhöhlenbedingungen ungünstig ist. Durch eine Beimischung von Tensiden, die die Oberflächenspannung von in Kontakt tretenden hydrophilen Flüssigkeiten herabsetzen, wird seit geraumer Zeit versucht, Silikonabformmaterialien zu hydrophilieren <sup>58</sup>.

#### 2.3.2 Polyether

Bei den Polyethern handelt es sich um Copolymeristate aus Äthylenoxid und Tertahydrofuran pastöser Konsistenz. Bei den Paste-Paste Systemen enthält die Basispaste ein Polyetherpolymer mit Ethylimin-Gruppen (siehe Abbildung 2.4).

$$R = R = R = 1$$

$$A = -CO_{2} - [CH - (CH_{2})_{n} - O]_{m} - CH - (CH_{2})_{n} - CO_{2} - CO_{2} - CH = R$$

$$A = -CH - CH_{2} - X - CH_{2} - CH - R = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - X - CH_{2} - CH - R = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH - R = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH - R = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH - R = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH - R = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH - R = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH - R = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH - R = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH - R = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH - R = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH - R = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH - R = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH - R = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} = 1$$

$$A = -CH - CH_{2} - C$$

Abbildung 2.4: Vereinfachte Strukturformel der Polyetherpräpolymere, die in der Basispaste enthalten sind; a) entspricht hierbei der mit X abgekürzten Gruppe unter b); c) Strukturformel des Sulfonsäureesters <sup>53</sup>

Durch die Zusätze von Füllstoffen und Weichmacher wird die gewünschte Konsistenz eingestellt. Die Reaktorpaste enthält vornehmlich aromatische Sulfonsäureesther (siehe Abbildung 2.4). Auch die Konsistenz der Reaktorpaste wird durch Füllstoffe und Weichmacher eingestellt. Die einzelnen Bestandteile der Polyetherpasten sind in Tabelle 2.6 aufgelistet. **Tabelle 2.6: Bestandteile der Pasten von Polyethern**<sup>46, 53</sup>

Basispaste	Reaktorpaste
Polyethermonomer	Aromatische Sulfonsäureesther
Weichmacher	Weichmacher
Farb- u. Füllstoffe	Farb- u. Füllstoffe

Ab dem Zeitpunkt des Anmischens läuft eine kationische Additionsreaktion ab, die zur Vernetzung des Polyethermonomers führt. Die in den Polyetherpräpolymeren enthaltene Ethylenimingruppe ist als dreigliedriger heterozyklischer Ring sehr reaktionsfreudig. Dieser reagiert in Gegenwart des ionisierten, in der Reaktorpaste enthaltenen, aromatischen Sulfonsäureesters und trägt somit zur Vernetzung bei (siehe Abbildung 2.5).

$$\bigcirc - \boxed{\begin{array}{c} SO_2O^{-}R^{+} \\ CH_2 - CH_2 \end{array}} + \swarrow N^{-} \\ CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2^{+} \end{array}$$

Abbildung 2.5: Abbindevorgang der Polyether; Reaktion des Ethylenimin<sup>53</sup>

Da Polyetherabformmaterialien hydrophile Seitengruppen besitzen, zeigen diese im Gegensatz zu den Silikonen ausgeprägte hydrophile Eigenschaften. Dies ist von Vorteil, da eine absolute Trockenlegung der präparierten Pfeilerzähne während der Abformung im Patientenmund nicht möglich ist. Polyetherabformmaterialien sind jedoch nur als Typ 2 Materialien verfügbar, wodurch deren Indikation begrenzt ist (u.a. Kontraindikation für Abformungen in der Korrekturtechnik, siehe Kapitel 2.5).

#### 2.3.3 Hybridmaterialien (Polyether/ Vinylpolysiloxane)

Die Intention bei der Entwicklung der Hybridmaterialien war, die positiven Materialeigenschaften der A-Silikone (gute Reißfestigkeit und Rückstellungsvermögen) mit den guten Eigenschaften der Polyether (gute Hydrophilie) zu kombinieren. Es handelt sich um Abformmaterialien mit einem Polyetherbackbone bei gleichzeitigem Vorhandensein von Vinyl-Seitengruppen. Diese kombinierten Eigenschaften sind gerade bei Abformungen präparierter Zähne mit infragingival gelegenen Präparationsgrenzen von Vorteil. Im Sulkus herrscht meistens ein feuchtes Milieu, so dass sowohl gute hydrophile Eigenschaften als auch eine gute Reißfestigkeit und ein gutes Rückstellvermögen die Präzisionsabformung erleichtern.

## 2.4 Spezielle Eigenschaften elastomerer Abformmaterialien

Unter den in Kapitel 2.1 aufgeführten Anforderungen an dentale Abformmaterialien nehmen die Hydrophilie und die Verarbeitungszeit eine wichtige Stellung für die Präzisionsabformung ein. Da dentale Abformmaterialien mit Speichel und Blut des Patienten in Kontakt treten, müssen diese hydrophile Eigenschaften aufweisen, um die intraoralen Strukturen exakt zu reproduzieren <sup>31, 75</sup>. Zusätzlich ist aber auch eine ausreichend lange Verarbeitungszeit bei zeit-aufwendigen Applikationen des Abformmaterials, z.B. bei gleichzeitiger Abformung einer Vielzahl von Pfeilerzähnen, unabdingbar.

## 2.4.1 Hydrophilie

Das Wort Hydrophilie kommt aus dem griechischem und bedeutet "wasserliebend". Materialien, die sich hydrophil verhalten, weisen zumeist eine Vielzahl von polaren Gruppen auf, die Wasserstoffbrückenbindungen mit dem ebenfalls polaren Wassermolekül eingehen können. <sup>33</sup>.

Zur Beschreibung der Interaktion zwischen einem Abformmaterial und Feuchtigkeit hat sich die Bestimmung des Kontaktwinkels bewährt <sup>43, 55, 56</sup>. Hierbei wird ein Wassertropfen auf die Oberfläche eines Abformmaterials aufgebracht. Weist der innere Winkel des Flüssigkeitstropfens (Kontaktwinkel) < 90° auf, wird das Material als hydrophil eingestuft <sup>62</sup>.

Bei der Kontaktwinkelmessung unterscheidet man unterschiedliche zeitliche Phasen<sup>61, 62</sup>:

- a) *Initiale Hydrophilie*: Erster Kontakt des Tropfens mit der Materialoberfläche
- b) *Kinetik der Hydrophilierung:* Tropfen flacht ab
- c) *Gleichgewichtshydrophilie:* Tropfen hat Gleichgewichtskontur

## 2.4.2 Verarbeitungszeit und Abbindeverhalten

Die Länge der Verarbeitungszeit des Abformmateriales ist von der chemischen Abbindereaktion abhängig. Während der Abformung ist ein möglichst geringer Vernetzungsgrad wünschenswert, um Stauchungen vorvernetzter Anteile des Abformmaterials – und damit endogene Spannungen – zu vermeiden <sup>33</sup> und um, z.B. beim Umspritzen der präparierten Zähne, ein möglichst gutes Anfließverhalten zu gewährleisten.

Physikalisch (rheologisch) lässt sich die Abbindereaktion mit einer Änderung des Abformmaterials von einem viskösen zu einem viskoelastischen und schließlich zu einem elastischen Zustand beschreiben. Nach dem Anmischen nehmen die elastischen Eigenschaften stetig zu, bis es nach einer materialspezifischen Zeit als nahezu vollständig elastisch beschrieben werden kann. Sowohl bei Silikonen als auch bei Polyethern ist bei den Abbindereaktionen an einem materialspezifischen Zeitpunkt ein sprunghafter Anstieg der Vernetzung zu beobachten. Bei A-Silikonen findet der Übergang zwischen den beiden Phasen über einen längeren Zeitraum statt. Polyether zeigen einen stark ausgeprägten Übergang; dieses Phänomen wird als "Snap-Set' bezeichnet<sup>1, 48</sup>.

Nach dem Ende der Verarbeitungszeit sollte das Abformmaterial möglichst ideal elastische Eigenschaften besitzen, damit es sich nach der Entnahme aus dem Mund des Patienten komplett zurückstellen kann. Das vernetzte Elastomer reagiert auf äußere Krafteinwirkung mit einer Deformation (die Maschen des Netzwerkes bleiben deformiert). Sobald die Kraft weggenommen wird stellen sich die maschenartigen Bindungen zwischen den Kettenmolekülen wieder zurück <sup>46</sup>. Hierbei wird nach der ISO 4823 eine Rückstellung der Deformation nach Stauchung auf 96,5% gefordert, um klinisch eine akzeptable Präzision der Abformung zu gewährleisten <sup>53</sup>.

## 2.5 Anwendung dentaler Abformmaterialien

Neben dem Abformmaterial nimmt auch die gewählte Abformtechnik erheblichen Einfluss auf die Präzision der Abformung <sup>10, 15, 36, 42, 46, 57, 65</sup>. Folgend werden die heute am häufigsten zur Anwendung kommenden Abformtechniken für Präzisionsabformungen beschrieben.

## 2.5.1 Korrekturabformung

Bei dieser sehr häufig angewandten Methode wird ein mit einem schwerfließenden oder auch knetbaren Abformmaterial (Typ 0/ Typ 1) eine Vorabformung gewonnen, die dann mit Hilfe eines dünnfließenden Materials in einer Zweitabformung korrigiert wird.

Zunächst erfolgt die Vorabformung mit dem zähfließenden Abformmaterial. Nach dem Abbinden wird die Abformung aus dem Mund des Patienten entnommen. Aus der Erstabformung werden nun alle Unterschnitte sorgfältig mit einem Skalpell entfernt. Im zweiten Schritt werden die präparierten Zähne mit einem Material dünner Konsistenz umspritzt und anschließend der ausgeschnittene Erstabdruck in den Patientenmund mit initialem Druck zurückgesetzt. Der Erstabdruck wird also mit Hilfe des Abformmaterials dünner Konsistenz korrigiert.

Der Vorteil dieses Vorgehens liegt in dem Staudruck, mit dem das dünnfließende Material durch das schon abgebundene zähfließende Material in auch schwer zugängliche Bereiche, wie z.B. den Sulkus, gepresst wird. Diese Abformmethode ist somit sowohl für supra- und paragingivale als auch für infragingivale Lagen der Präparationsgrenzen geeignet. Der Nachteil dieser Technik besteht darin, dass bei der Korrekturabformung während der Applikation der zweiten Phase der Druck im dünnfließenden Material so groß ist, dass das Erstmaterial elastisch verdrängt wird. Das Erstmaterial bleibt bis zur Entfernung der Stümpfe elastisch deformiert.

Bei der Entnahme stellt sich das Erstmaterial im Bereich der Stümpfe zurück, so dass die Abformlumina in aller Regel zu klein sind <sup>10, 36, 42, 46, 65</sup>. Die Anwendung der Korrekturtechnik setzt voraus, dass sich die beiden Phasen des Abformmaterials miteinander verbinden. Dies ist nur bei Silikonen nicht aber bei Polysulfiden und Polyethern der Fall.

## 2.5.2 Doppelmischtechnik

Bei diesem Verfahren wird der Abformlöffel mit einem Abformmaterial hoher Viskosität beschickt (Typ 0 oder Typ 1). Die Zähne werden zur gleichen Zeit mit einem Abformmaterial gleicher chemischer Basis, jedoch mit niedriger Viskosität umspritzt (Typ 3).

Der Löffel wird unmittelbar nach dem Umspritzen der Zähne im Mund des Patienten platziert und beide Phasen des Abformmaterials binden gemeinsam ab. Diese, von den Hydrokolloiden übernommene Löffel-Spritzen-Technik, führt zu sehr genauen Abformungen, da die elastische Deformation des schwerfließenden Materials entfällt.

Eine Abwandlung dieser Abformtechnik ist die sogenannte *Sandwich*-Technik. Sie entspricht der Doppelmischtechnik, nur wird das dünnfließende Material direkt auf das schwerfließende auf dem Löffel gegeben und ohne vorheriges Umspritzen der Zähne appliziert. Auf Grund des fehlenden Staudrucks ist diese Abformmethode für präparierte Zähne mit supra- und paragingivaler, und bedingt mit infragingivaler Präparationsgrenze, geeignet <sup>10, 46</sup>.

## 2.5.3 Einphasenabformung

Bei dieser Abformtechnik wird für die Spritze und den Löffel das gleiche Abformmaterial (Typ 2) verwendet. Während die präparierten Zähne mit dem Abformmaterial umspritzt wer-

den, wird auch der Abformlöffel befüllt. Der Löffel wird unmittelbar nach dem Umspritzen im Patientenmund platziert.

Da ein solches Abformmaterial eher dünnfließend ist (meist Typ 2), ist in den meisten Fällen die Verwendung eines individuell gefertigten Abformlöffels notwendig. Die Abformtechnik ist im besonderen Maße für die Abformung von präparierten Zähnen geeignet, deren Präparationsgrenze para- oder supragingival liegt. Auch geeignet ist diese Methode für Abformungen für implantatgetragene prothetische Versorgungen <sup>46, 64</sup>.

## 3 Grundsätzliches zur Rheologie

Bevor spezifische rheologische Eigenschaften der Abformmaterialien beschrieben werden soll zunächst ein kurzer Überblick in die Grundlagen der Rheologie gegeben werden.

Die *Rheologie* ist, als Teilgebiet der Mechanik, die Lehre von der Deformation und vom Fließen der Stoffe unter Einwirkung äußerer Kräfte. Die rheologisch zu charakterisierenden Substanzen können Festkörper, Flüssigkeiten und Gase sein. Ideale Festkörper verhalten sich elastisch. Ideale Fluide, wie Flüssigkeiten und Gase werden irreversibel verformt – sie fließen und die auf die Flüssigkeit einwirkende Deformationsenergie geht verloren, wenn die wirksame Schubspannung entfällt. Bei realen Körpern handelt es sich weder um ideale Festkörper noch um ideale Fluide. Bei den in dieser Arbeit geprüften Präzisionsabformmaterialien handelt es sich um Fluide, die sich mit fortscheitender Quervernetzung der Makromoleküle in elastische Körpern umwandeln<sup>54, 63</sup>.

Rheologische Messungen können mit unterschiedlichen Versuchssetups vorgenommen werden. Man unterscheidet grundsätzlich den *Kriech-* und den *Oszillationsversuch*.

## 3.1 Der Kriechversuch

Die rheologischen Grundgrößen des Kriechversuchs lassen sich gut mit dem Zwei-Platten Modell veranschaulichen (siehe Abbildung 3.1).



Abbildung 3.1: Fließen im Spalt zwischen zwei parallelen Platten<sup>63</sup>

Als Grundlage zur Beschreibung der Vorgänge zwischen den Platten dient hierbei das von Issac Newton formulierte Grundgesetz der Viskosimetrie (siehe Formel 3.1).

Formel 3.1: Grundgesetz der Viskosimetrie (Isaac Newton)

$$\tau = \eta \; \frac{dv}{dy}$$

Wenn bei dem Plattenmodell in Abbildung 3.1 an der oberen Platte mit der Grenzfläche (*A*) eine tangentiale Kraft (*F*) in der angedeuteten Richtung zieht, kommt die im Spalt zwischen den Platten befindliche Flüssigkeit zum Fließen. Hierbei ist die untere Platte unbeweglich. Der Quotient zwischen der einwirkenden Kraft und der Oberfläche A zur darunter befindlichen Flüssigkeit wird als *Schubspannung*  $\tau$  ( $\tau = F/A$ ; *Einheit: Pa*) definiert. Die Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeit, die sich durch die einwirkende Schubspannung ergibt, wird durch den inneren Widerstand der Flüssigkeit gegen das Fließen bestimmt, also durch ihre *Viskosität*  $\eta$ . Es ergibt sich ein Geschwindigkeitsgefälle zwischen den beiden Platten, das von Substanz zu Substanz verschieden ist. Die maximale Fließgeschwindigkeit v<sub>max</sub> besteht an der oberen Grenzfläche *A*. Zur unteren Grenzfläche hin, die die stationäre Platte berührt, fällt die Fließgeschwindigkeit quer zur Spaltbreite *y* zwischen den Platten bis auf v<sub>min</sub> = 0 ab. Laminares Fließen bedeutet hierbei, dass sich unendlich dünne Flüssigkeitsschichten parallel gegeneinander verschieben. Die *Schergeschwindigkeit D* (D = v/h; *Einheit: s<sup>-1</sup>*) wird auch als *Scherrate* oder *Schergefälle* bezeichnet.

Löst man die Formel 3.1 nach  $\eta$  auf, erhält man die Gleichung zur Berechnung der dynamischen Viskosität (siehe Formel 3.1).

#### Formel 3.2:Formel zur Berechnung der dynamischen Viskosität

$$\eta = \frac{\tau}{D}$$

Aus der Gleichung folgt, dass die dynamische Viskosität nicht direkt gemessen, sondern nur *indirekt* bestimmt werden kann. Die dynamische Viskosität ist zudem von den in Tabelle 3.1 dargestellten Einflussgrößen abhängig.

Tabelle 3.1: Einflussgrößen de	er Viskosität
--------------------------------	---------------

Chem./ physikalische Bescha	affenheit $\eta = f(S)$
Temperatur	$\eta = f(T)$
Druck	$\eta = f(p)$
Schergeschwindigkeit	$\eta = f(D)$
Zeit	$\eta = f(t)$
Andere	z.B. elektrische, magnetische Feldstärke

Wird der Zusammenhang zwischen der *Schubspannung*  $\tau$  und dem *Schergeschwindigkeit D*, der das Fließverhalten einer Substanz beschreibt, graphisch in einem Diagramm dargestellt, in dem  $\tau$  die Ordinate und *D* die Abszisse bilden, erhält man eine Fließkurve. In Abbildung 3.2 ist der einfachste Fall einer Fließkurve aufgezeigt. Es handelt sich um eine Newtonsche Flüssigkeit ( $\eta$  ist konstant und unabhängig von D).



Abbildung 3.2: Fließkurve einer Newton`schen Flüssigkeit<sup>63</sup>

Trägt man  $\eta$  in Abhängigkeit von *D* auf erhält man die *Viskositätskurve* der zu charakterisierenden Substanz (siehe Abbildung 3.3).



Abbildung 3.3: Viskositätskurve einer Newton`schen Flüssigkeit<sup>63</sup>

Die in Abbildung 3.3 dargestellte Viskositätskurve entspricht der Fließkurve aus Abbildung 3.2. Rheologische Messungen führen im ersten Schritt immer zu Fließkurven. Die darin aufgetragenen Messwerte können mathematisch umgeformt werden und erlauben im zweiten Schritt die Darstellung der Viskositätskurve.

Die meisten Flüssigkeiten, wie auch die dentalen Abformmaterialien, zeigen jedoch ein rheologisches Verhalten, welches zwischen einer Flüssigkeit und einem Festkörper liegt. Sie sind in verschiedenem Maße elastisch und viskos, eine Eigenschaft, die als *viskoelastisch* bezeichnet wird. Das Verhalten einer viskoelastischen Substanz lässt sich mit dem Burgers-Modell beschreiben (Abbildung 3.4).



Abbildung 3.4: Burgers Modell <sup>68</sup>

Dieses setzt sich aus dem Maxwell- und dem Voigt/Kelvin-Modell zusammen. Alle drei Modelle bestehen aus Dämpfern mit der Viskosität η und Federn mit einer Federkonstante G. Bei dem Maxwell-Modell sind Feder und Dämpfer in Serie, beim Voigt/Kelvin-Modell parallel angeordnet. Das Burgers-Modell kombiniert diese beiden Modelle. In Abbildung 3.5 ist das Verhalten einer viskoelastischen Substanz in einem Kriech- und Rückholungsversuch anhand des Burgers-Modells dargestellt.



#### Abbildung 3.5: Kriech- und Erholungsversuch <sup>68</sup>

Bei Belastung wird zunächst die vorgeschaltete Feder gestaucht (1 in Abbildung 3.5). In der nächsten zweiten Phase (2) werden die parallel geschaltete Feder und der Dämpfer komprimiert. Schließlich wird in der letzten Phase nur noch der Dämpfer komprimiert (3). Bei Entlastung erfolgt zunächst eine Entstauchung der vorgeschalteten Feder (1). Zuletzt stellt sich die parallel geschaltete Feder gegen den Widerstand des Dämpfers partiell zurück (2). Der rot markierte viskose Anteil der Substanz entspricht der bleibenden Verformung der Dämpfer.

Bei der Messung einer Fließkurve nicht-newtonscher Flüssigkeiten können folglich verschiedene Fließkurven resultieren, je nach dem wie ausgeprägt der viskose, bzw. der elastische Anteil dieser ist. In Abbildung 3.6 sind die häufig vorkommenden Arten von Fließverhalten von nicht-newtonschen Flüssigkeiten dargestellt.



**Abbildung 3.6: häufig vorkommende Arten von Fließverhalten** <sup>63</sup> zu (1): *strukturviskose Flüssigkeiten* (Kurven 2 in Abbildung 3.6):

Diese Flüssigkeiten zeigen eine Viskositätsabnahme wenn das Geschwindigkeitsgefälle erhöht wird. Aus technischer Sicht bedeutet dies, dass bei einer vorgegebenen Kraft mehr Material zum Fließen gebracht wird. Viele Emulsionen, Dispersionen oder Suspensionen (u.a. dentale elastomere Abformmaterialien) gehören zu dieser Gruppe. Einige Erklärungen für diesen Effekt sind in Abbildung 3.7 aufgeführt.



Abbildung 3.7: Dispersionen in Ruhe und in einer Rohrströmung <sup>63</sup>

Die meisten Substanzen, die makroskopisch homogen erscheinen (z.B. dentale Abformmaterialien) bestehen tatsächlich aus mehreren Komponenten: Substanzen mit mehr oder weniger homogen verteilten Füllstoffen und Monomeranteilen. Diese können verschieden beschaffen sein (Abbildung 3.7). In Ruhezustand sind die Komponenten solcher Substanzen bestrebt, ihren höchst ungeordneten Zustand der Füllstoffpartikel, der Fadenmoleküle oder ihrer Aggregate beizubehalten. Diese ungeordnete innere Struktur bietet einen großen inneren Widerstand gegen das Fließen, sie zeigen also eine hohe Viskosität. Mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle orientieren sich die Partikel in Fließrichtung. Durch diese Ausrichtung können die Partikel leichter aneinander vorbei gleiten, d.h. die Viskosität nimmt ab. Diese viskositätserniedrigenden Effekte sind nicht über den ganzen Bereich von sehr niedrigen bis sehr hohen Schergeschwindigkeiten gleich stark ausgeprägt, weshalb z.B. die vergleichende Charakterisierung von verschiedenen Substanzen bei gleicher Krafteinwirkung erfolgen sollte. Im Allgemeinen fließt eine Flüssigkeit mit vielen dispergierten kleinen Einzelpartikeln bei einer gegebenen Schubspannung leichter als eine Flüssigkeit mit wenigen aber großen Aggregaten.

Als *Nullviskosität* ( $\eta_0$ ) wird die Viskosität von strukturviskosen Flüssigkeiten bei einer definierten kleinen Scherrate bezeichnet. Bei niedrigen Geschwindigkeitsgefällen – Bereich I Abbildung 3.8 – hält die Braunsche Molekularbewegung die Moleküle oder Teilchen in einer zufälligen Anordnung, trotz beginnender Scherorientierung. Bei sehr kleinen Schergeschwindigkeiten verhalten sich strukturviskose also ähnlich wie Newton`sche Flüssigkeiten ( $\eta$  ist konstant und unabhängig von D). Die Viskosität einer strukturviskosen Flüssigkeit wird in diesem Bereich *Nullviskosität* ( $\eta_0$ ) genannt. Wenn das einwirkende Geschwindigkeitsgefälle so hoch wird, dass es die Wirkung der Braunschen Molekularbewegung aufhebt, tritt ein verändertes rheologisches Verhalten auf – Bereich II in Abbildung 3.8. Bei extrem hohen Schwergeschwindigkeiten erreicht die Viskosität von Flüssigkeit einen asymptotisch hohen Wert  $\eta_{\infty}$  - Bereich III in Abbildung 3.8. In Bereich I bzw. III von Abbildung 3.8 spricht man vom 1. bzw. 2. Newtonschen Bereich, da sich die Viskosität in diesen Bereichen unabhängig vom Geschwindigkeitsgefälle verhält.



schwindigkeitsgefälle <sup>63</sup>

zu (2): *Dilatanz* (Kurven 3 in Abbildung 3.6Abbildung 3.6):

Dilatante Substanzen weisen eine Viskositätserhöhung bei steigendem Geschwindigkeitsgefälle auf. Diese Substanzen sind sehr selten.

zu (3): Plastizität (Kurven 4 in Abbildung 3.6):

Die Plastizität beschreibt strukturvisköse Substanzen mit zusätzlicher Fließgrenze (z.B. die meisten elastomeren dentalen Abformmaterialien).

Die *Fließgrenze* ( $\tau_0$ ) einer Substanz ist die Kraft, die benötigt wird, um eine plastische Substanz zum Fließen zu bringen. Es handelt sich um Dispersionen, die im Ruhezustand ein intermolekulares Netz von Bindungskräften aufbauen (polare Bindungen, van-der-Waal`sche Kräfte). Diese geben der Substanz im Ruhezustand einen Feststoffcharakter und verhindern einen Ortswechsel der Moleküle gegeneinander. Sind die von außen wirkenden Kräfte kleiner als die intermolekularen Bindungskräfte, so wird die Substanz nur elastisch verformt. Werden die einwirkenden Kräfte so groß, dass sie die intermolekularen Bindungskräfte übersteigen – die Fließgrenze wird überschritten – bricht die Gerüststruktur zusammen. Die Moleküle können ihre Plätze irreversibel verändern, die Substanz beginnt zu fließen.

## 3.2 Oszillationsversuch

Anstelle zeitkonstanter Spannungen, die zu einem stationären Fließen von viskosen Flüssigkeiten führen, werden zur Untersuchung viskoelastischer Substanzen auch zunehmend Oszillationsversuche eingesetzt. Hierzu wird die zu bestimmende Substanz meist einer sinusförmigen Schwingung kleiner Amplitude ausgesetzt (Abbildung 3.9). Es wird entweder zeitabhängig eine Schubspannung (CS-Modus) oder eine oszillierend veränderliche Verformung (CR-Modus) vorgegeben. Im CS-Modus wird die resultierende zeitlich abhängige Verformung, im CR-Modus die resultierende Schubspannung aufgezeichnet. Messungen, die mit der Vorgabe von oszillierenden Schubspannungen oder Verformungen durchgeführt werden, werden auch *dynamische Messungen* genannt. Bei dieser Messmethode wird die eingestellte Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  der Verformung mit der resultierenden, sinusartigen Schubspannung in Beziehung gesetzt. Da bei diesen Messungen meist ein großer Frequenzbereich abgedeckt werden soll, sind diese jedoch meist sehr zeitaufwendig. Da sich Messungen im CS- und CR-Modus innerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches (LVB) einer Substanz entsprechen, wird aus Gründen der Vereinfachung im Folgenden der CS-Modus von Oszillationsmessungen beschrieben.



Abbildung 3.9: Sinusförmige Schwingung im Oszillationsversuch <sup>68</sup>

#### Idealelastisches Verhalten

Beim Oszillationsversuch mit idealelastischen Substanzen gilt nach dem Hook'schen Gesetz:

#### Formel 3.3: Hooksches Gesetz

$$\tau$$
 (t) = G\*  $\cdot \gamma$ (t)

 $G^*$  wird hier als das *komplexe Schubmodul* bezeichnet. In Abbildung 3.9 wird die Bewegung durch die obere Platte verursacht. Eine volle Umdrehung entspricht einer Drehung um 360°. Demnach ist bei kontinuierlicher Drehung die Platte bei den Winkelpositionen 0° und 180° stets in Nullposition, d.h.  $\gamma=0$  und  $\tau=0$ . Die Bewegungsgeschwindigkeit ist jedoch maximal, d.h. D = D<sub>max</sub>. Bei den Positionen 90 bzw. 270° weist die Platte ihre maximale Auslenkung auf,  $\gamma = \gamma_{max}$  und  $\tau = \tau_{max}$ . Die Bewegung der Platte kehrt sich um, es folgt D = 0. Da das Hook'sche Gesetz gilt, verläuft die  $\gamma$ -Kurve stets in Phase mit der  $\tau$ -Kurve. Formal wird die sinusförmige Deformationsfunktion dargestellt als:

#### Formel 3.4: sinusförmige Deformationsfunktion

$$\gamma$$
 (t) =  $\gamma_{\rm A} \cdot \sin \omega$  t

Messproben mit idealelastischem Verhalten weisen keine Verzögerung zwischen der  $\gamma$ - und der  $\tau$ -Kurve auf. Der *Phasenverschiebungswinkel*  $\delta = 0^{\circ}$ .

#### Idealviskoses Verhalten

Beim Oszillationsversuch gilt nach dem Newton'schen Gesetz für idealviskose Flüssigkeiten:

#### Formel 3.5: Newtonsches Gesetz

$$\tau (t) = \eta^* \cdot D (t)$$

Die *komplexe Viskosität*  $\eta^*$  [*P*·*as*] entspricht hierbei dem viskoelastischen Widerstand der Messprobe. Die komplexe Viskosität sollte immer mit einem Stern (\*) gekennzeichnet sein, um sie von der dynamischen Viskosität zu unterscheiden. Beim Oszillationsversuch liegen instationäre Scherbedingungen vor. Die Auswertung erfolgt mit der komplexen Mathematik. Da das Newton'sche Gesetz gilt, verläuft die  $\tau$ -Kurve stets in Phase mit der D-Kurve. Wenn die  $\gamma$ -Kurve als Sinusfunktion dargestellt wird, verlaufen die  $\tau$ - und die D-Kurve als Cosinus-Kurven (Abbildung 2.16). Messproben mit idealelastischem Verhalten weisen eine Verzögerung zwischen der  $\gamma$ - und  $\tau$ -Kurve mit dem *Phasenverschiebungswinkel*  $\delta = 90^{\circ}$  auf.

### Viskoelastisches Verhalten

Viskoelastische Substanzen sind zwischen idealelastischen und idealviskosen Substanzen einzuordnen. Aus diesem Grund weist die resultierende Messkurve immer eine gewisse zeitliche Verzögerung gegenüber der vorgegebenen Sinuskurve auf (Abbildung 3.10).



Abbildung 3.10: Oszillationsversuch; Messprinzip<sup>68</sup>

## 3.3 Rheologische Messapparaturen

Die Rheometrie beschreibt Messmethoden und -geräte zur Erfassung rheologischer Daten.

Um die rheologischen Eigenschaften eines Materials zu bestimmen, kann man sich verschiedener Hilfsmittel bedienen. Die Geräte zur Messung von Fließeigenschaften werden in zwei Gruppen eingeteilt, Viskosimeter und Rheometer. *Viskosimeter* sind Geräte, mit denen man das viskose Fließverhalten von Fluiden (Flüssigkeiten und Gase) bestimmt. *Rheometer* finden bei der Messung der viskoelastischen Eigenschaften im Bereich zwischen Flüssigkeiten und idealen Festkörpern ihre Anwendung<sup>63</sup>.

In der modernen dentalen Werkstoffkunde werden für rheologische Untersuchungen die *Rotationsrheometer* verwendet. Diese gibt es mit verschiedenen Messgeometrien. Der Vorteil dieser Geräte liegt darin, dass sie ein berechenbares Strömungsfeld aufweisen. Es können alle viskoelatischen Flüssigkeiten und Festkörper rheologisch analysiert werden.

## 3.3.1 Funktionsweise der Rotationsrheometer

Über die letzten Jahrzehnte hat sich bei den Rheometern die Messung mit Hilfe der Rotation durchgesetzt. Bei den Messungen mit Rotationsrheometern kommen verschiedene Messgeometrien zur Anwendung:

#### Fließen zwischen

- (1) Platte/ Kegel
- (2) Doppelkegel
- (3) Platte/ Platte.

### Zu (1): Platte/ Kegel-Messgeometrien (nach ISO 3219)

Diese Messanordnung ist für mittel- bis hochviskose Substanzen geeignet. Mit Hilfe des Kegels wird die zu bestimmende Substanz geschert, die Platte ist stationär. Die Schwergeschwindigkeit ist über den gesamten Messspalt konstant. Man benötigt eine geringe Probenmenge, wodurch auch eine schnelle Temperierung möglich ist. Zu beachten ist, dass eine exakte Einstellung des Messabstandes unabdingbar ist.

#### Zu (2): Doppelkegel-Messgeometrie

Doppelkegel-Messgeometrien eignen sich zur Charakterisierung von niedrig- bis mittelviskosen Substanzen. Auch hier wird nur eine geringe Füllmenge benötigt. Der Nachteil ist in der trägeren Temperierung zu sehen.

### Zu (3): Platte/ Platte-Messgeometrien (nach DIN 53018)

Diese Messgeometrie ist besonders für mittel- bis hochviskose Substanzen mit Partikeln geeignet. Auch hier benötigt man nur eine geringe Menge der zu analysierenden Substanz. Die Schergeschwindigkeit im Messspalt ist jedoch nicht konstant.

Bei Substanzen, die zum Wandgleiten neigen, sollten die oben genannten Messgeometrien in profilierter Form ausgewählt werden, um einen besseren Kontakt zwischen der Probe und der Messgeometrie zu gewährleisten.

## 4 Literaturübersicht

Anfang der 50'er Jahre hielten die elastomeren Abformmaterialien, zunächst die Polysulfide, als Präzisionsabformmaterialien Einzug in die zahnärztlichen Behandlung und ersetzen die zuvor verwendeten Hydrokolloide (1926) bis heute fast vollständig <sup>46</sup>. Erste rheologische Analysen wurden von *Braden et al.* 1966 vorgenommen <sup>11, 13</sup>. Zahlreiche Studien folgten (siehe Kapitel 4.1). Zuletzt wurde zur einfachen Analyse der Fließfähigkeit von Abformmaterialien, in Abhängigkeit von deren Verarbeitungszeit, 1997 der Shark Fin Test von der Firma 3M ESPE (Seefeld, Deutschland) entwickelt.

## 4.1 Rheologie in der dentalen Werkstoffkunde

1966 beschrieben *Braden et al.* das Abbindeverhalten von Silikon- und Polysulfidabformmaterialien mit Hilfe eines Viskosimeter, das eine Platte/ Konus Messgeometrie aufwies<sup>11, 13</sup>.

*Wilson et al.* untersuchten mit einem Reciprocating Rheometer 1966 die Abbindezeit dentaler Abformmaterialien unter verschiedenen Temperaturen. Die Fragestellung hierbei war, welche Temperatur der während der Abbindereaktion der Abformmaterialien im Mund des Patienten bestehenden Temperatur am besten entspricht. Die Messungen wurden mit Hilfe der abnehmende Translationsbewegung einer perforierten Platte, die auf das zu analysierende Abformmaterial gedrückt wurde, vom Mischbeginn bis zum Abbinden durchgeführt. *Wilson* forderte nach seiner Untersuchung, dass bei einer Messtemperatur von 33° die Verhältnisse im Mund am exaktesten nachvollzogen werden könnten<sup>72</sup>.

1967 analysierte *Braden* die Konsistenz von Polysulfid- und Silikonabformmaterialien im ungemischten Zustand mit Hilfe eines Viskosimeters in Konus/ Platten Konfiguration. Hierzu wurden die zu analysierenden Substanzen mit Scherraten von 10<sup>-5</sup> bis 10 s<sup>-1</sup> geschert. Es war zu beobachten, dass die Viskosität der Materialien umso geringer war, desto höher die angelegte Scherrate war. Zudem beobachtete man bei geringen Scherraten ausgeprägte Unterschiede in der Viskosität zwischen den Silikon- und Polysulfidabformmaterialien <sup>12</sup>.

1976 entwickelten *Combe et al.* ein "indirektes Extrusionskapillarviskosimeter". Mit diesem sollte auf einfache Art und Weise die Viskosiät ungemischter dentaler Abformmaterialien beschrieben werden. Die gemessen Viskositäten waren im Vergleich zu den tatsächlich vorliegenden zwar zu niedrig, dennoch wurde geschlussfolgert, dass die rheologischen Eigen-

schaften der geprüften Abformmaterialen während des Mischens und der Applikation ausreichend wiedergegeben wurden <sup>20</sup>.

*Herfort et al.* untersuchten 1977 Polysulfid-, Silikon- und Polyetherabformmaterialien im ungemischten Zustand mit einem Rotationsrheometer in Platte/ Konus Konfiguration. Die Abformmaterialien wurden über ein großes Spektrum an Scherraten untersucht. Auch hier wurde festgestellt, dass die Viskosität der Abformmaterialien mit steigender Scherrate abnimmt <sup>35</sup>.

1978 analysierten *Combe et al.* die ungemischten Komponenten von Polysulfid-, Silikon- und Polyetheraformmaterialien mit dem "indirekten Extrusionskapillarviskosimeter". Die einzelnen Pasten zeigten mit wenigen Ausnahmen ein strukturviskoses Verhalten<sup>21</sup>.

*Vermilyea et al.* entwickelten 1979 ein Extrusionsviskosimeter. Silikon-, Polysulfid- und Polyetherabformmaterialien wurden in Hinsicht auf Viskositätsänderungen über die Verarbeitungszeit und bei ansteigender Scherung untersucht. Die verschiedenen Abformmaterialien wiesen direkt nach dem Anmischen unterschiedliche Viskositäten auf. Diese nahmen bei zunehmender Scherung ab und stiegen wiederum bei fortschreitender Verarbeitungszeit an <sup>70, 71</sup>.

*Mc Cabe et al.* untersuchten 1980 Silikon-, Polysulfid- und Polyetherabformmaterialien im gemischten Zustand mit dem Reciprocating Rheometer nach Wilson in Bezug auf deren Verarbeitungs- und Abbindezeit. Es wurden zum Teil sehr kurze Verarbeitungszeiten für Silikonabformmaterialien vom Typ 0 und sehr lange Verarbeitungszeiten für Polysulfide dokumentiert. Folglich wurde gefordert, dass Silikone vom Typ 0 möglichst schnell am Patienten appliziert und Polysulfide nach der Applikation ausreichend lange im Mund des Patienten belassen werden müssen um präzise Ergebnisse zu erhalten <sup>52</sup>.

*1981* entwickelten *Mc Cabe et al.* ein einfaches Extrusionsrheometer mit Hilfe einer 5 ml fassenden Spritze, die mit 2 ml Abformmaterial befüllt und in eine Zugmaschine eingespannt wurde. Diese wurde in unterschiedlichen Zeitintervallen ausgelöst. Es wurden alle Gruppen der elastomeren Abformmaterialien untersucht. Der Vorteil dieses Verfahrens lag darin, dass Abformmaterialien auch zu verschiedenen Zeitpunkten des Abbindens in Bezug auf deren Viskosität analysiert werden konnten. Zudem wurde festgestellt, dass sich alle geprüften Abformmaterialien pseudoplastisch verhielten<sup>49</sup>.

*Cook et al.* untersuchten in einer Serie von drei aufeinanderfolgenden Studien Polysulfid-, Silikon- und Polyetherabformmaterialien auf ihre Abbindeeigenschaften und deren Viskosität. Die Anteile der Basis- und der Reaktorpaste wurden hierbei variiert. Die Polysulfide und die Polyether erfüllten von der Viskosität her die Anforderungen am besten, während die Silikone das günstigste Abbindeverhalten zeigten. Die Auswirkungen der verschiedenen Anteile der Basis- und Reaktorpaste konnten nicht ausreichend analysiert werden, da fundierte Kenntnisse der exakten Zusammensetzung der geprüften Materialien fehlten<sup>22-24</sup>.

1986 untersuchten *Oshawa et al.* elastomere Abformmaterialien bezüglich der Verarbeitungszeit mit einem Rheometer in Platte/ Konus Messkonfiguration. Die Ergebnisse der Messungen, die oszillierend vorgenommen wurden, zeigten, dass das Ende der Verarbeitungszeit nur annäherungsweise bestimmt werden konnte <sup>59</sup>.

*Eyre et al.* analysierten 1989 das Abbindeverhalten und die viskosen Eigenschaften von Silikonabformmaterialien mit einem Viskosimeter in Platte/ Konus Messgeometrie. Die Ergebnisse wurden mit denen eines Kapillarviskosimeters verglichen. Die Auswertung der Ergebnisse ergab, dass sich die geprüften Materialien pseudoplastisch verhielten. Zudem zeigten sie unterschiedliche Viskositäten. Das Ende der Verarbeitungszeit ließ sich mit dem Kapillarviskosimeter besser als mit dem Viskosimeter bestimmen<sup>26</sup>.

Ebenso 1989 prüften *Mc Cabe et al.* Silikon- und Polyetherabformmaterialien mit einem Rotationsrheometer im CS-Modus. Mit Hilfe dieser Messmethotik sollte die Änderung in der Viskosität während der Verarbeitungszeit gemessen werden. Hierzu wurden die Änderung der Viskosität und des Phasenwinkels über Zeit ausgewertet. Aus den Ergebnissen wurde gefolgert, dass ein Phasenwinkel von 60° dem Ende der Verarbeitungszeit entspricht <sup>51</sup>.

*Kim et al.* analysierten 1992 verschiedene A-Silikone mit Hilfe eines Rotationsrheometers bezüglich deren Änderung der Viskosität über die Zeit. Es wurden einmal die ungemischten, die gemischten mit einem Inhibitor und die gemischten Komponenten der geprüften Materialien untersucht. Diese verhielten sich pseudoplastisch, wobei die gemischten Komponenten mit Inhibitor eine sechs- bis zehnfach geringere Viskosität als die Vergleichsgruppen zeigten <sup>38</sup>.

1993 wurden zehn verschiedene A-Silikone mit einem Rotationsrheometer von *Chai et al.* auf ihr Abbindeverhalten untersucht. Auch hier wurde die Änderung der Viskosität über die Zeit untersucht. Hierzu untersuchte man die Viskositäten 20 s, 30 s und 40 s nach Mischende. Die geprüften Materialien zeigten zu den Messzeitpunkten signifikant unterschiedliche Werte. Die Werkstoffe zeigten ein pseudoplastisches Verhalten <sup>16</sup>.

Mc Cabe et al. untersuchten 1998 die Komponenten von Polysulfiden, Silikonen und Polyethern im gemischten und ungemischten Zustand, wie schon 1989, auf deren Verarbeitungszeit. Die Messungen wurden oszillierend mit einem Rotationsrheometer im CS-Modus vorgenommen. Das Fortschreiten der Abbindereaktion wurde mit dem Tangens des Phasenwinkels, dem sogenannten Verlustwinkel (tan  $\delta$ ), beurteilt. Sowohl die ungemischten als auch die gemischten Komponenten der geprüften Materialien verhielten sich, wie schon in den Studien zuvor beschrieben, pseudoplastisch. Als Ende der Verarbeitungszeit wurde, wie schon 1989, der Zeitpunkt an dem das geprüfte Material einem Phasenwinkel von 60° aufwies gefordert <sup>48</sup>.

Im Jahr 2001 untersuchten *Martinez et al.* das lagestabile Verhalten nach Applikation der ungemischten Komponenten zweier Silikonabformmaterialien. Hierzu wurden die Materialien mit Hilfe eines Rotationsrheometers in Platte/ Kegel Messkonfiguration auf thixotrophe Eigenschaften und dem Vorhandensein einer Fließgrenze geprüft. Die ungemischten Komponenten der untersuchten Materialien zeigten thixotrope Eigenschaften. Die Komponenten eines Materials wiesen eine Fließgrenze auf. Daraus wurde gefolgert, dass die Komponenten auch im gemischten Zustand diese Eigenschaften vorweisen<sup>45</sup>.

In einer weiteren Studie wurde 2003 von *Berg et al.* das Abbindeverhalten von Silikonen und Polyethern auf deren Temperaturabhängigkeit hin geprüft. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Rotationrheomters in Oszillation bei 23° C und 37° C geprüft. Als Abbindeparameter wurden das Speichermodul und der Phasenwinkel herangezogen. Es lag eine negative signifikante Korrelation zwischen der Verarbeitungszeit und der Temperatur vor <sup>9</sup>.

*Balkenhol et al.* untersuchten 2007 die Verarbeitungszeit elastomerer Abformmaterialien mit Hilfe eines Rotationsrheometers in Oszillation. Hierzu wurden die rheologischen Abbindeparameter Phasenwinkel und Speichermodul geprüft. Die Ergebnisse der Messungen ergaben, im Gegensatz zu den Untersuchungen von *Mc C*abe et al. <sup>48, 51</sup>, keine signifikante Korrelation zwischen dem Phasenwinkel und dem Ende der Verarbeitungszeit <sup>4</sup>.

### 4.2 Shark Fin Test

Der Shark Fin Test wurde von der Fa. 3M ESPE eingeführt, um die Spaltfließfähigkeit von Abformmaterialien unter Druck zu bewerten bzw. zu vergleichen <sup>2</sup>. In weiteren Untersuchungen wurde versucht das Testsetup besser an die klinischen Bedingungen anzupassen. Es wurden unter anderem die Spaltbreite, das Stempelgewicht, die Vorrichtungs- und Materialtemperatur und die Zeit nach Mischbeginn variiert.

In den folgenden Jahren wurde der Shark Fin Test in zwei Publikationen<sup>40, 74</sup> und auf internationalen Konferenzen zum Vergleich von Fließeigenschaften verschiedener Abformmaterialien verwendet <sup>3, 6-8, 14, 17, 19, 34, 39, 41, 60, 66, 69</sup>. Hierbei wurde angenommen, dass hohe Haifischflossen mit guten Fließeigenschaften der Abformmaterialien, vor allem in der engen Sulcusregion, einhergehen. Die Ergebnisse des Shark Fin Tests konnten jedoch weder mit dem Abbindeverhalten der dentalen Abformmaterialien korreliert werden, auch konnte kein Zusammenhang zwischen den Ergebnissen des Shark Fin Tests und der Dimensionstreue der aus den Abformungen resultierenden Modelle festgestellt werden <sup>4, 5, 29</sup>.

## 4.3 Zusammenfassende Bewertung der Literatur

Bei der Analyse der Literatur wird deutlich, dass der Shark Fin Test zur Beschreibung von Fließeigenschaften von dentalen Abformmaterialien verwendet wurde. Bei den entsprechenden Publikationen wurde vorausgesetzt, dass die Größe der resultierenden Finnen eines Abformmaterials dessen Fließfähigkeit in der klinischen Situation widerspiegelt.

In den folgenden Publikationen konnte diese Annahme jedoch weder durch physikalische noch durch rheologische Messsetups bestätigt werden.

## 5 Ziel der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit war es zu prüfen, in wie weit der Shark Fin Test Aussagen über rheologische Kenngrößen eines elastomeren Abformmaterials innerhalb der vom Hersteller vorgegeben Verarbeitungszeit zulässt.

Im Einzelnen handelt es sich um die

- Fließgrenze (τ<sub>0</sub>)
- Nullviskosität (η<sub>0</sub>)
- Komplexe Viskosität (η\*).
# 6 Material und Methode

Alle Versuchsserien wurden bei  $23 \pm 1$  °C Raumtemperatur und  $50 \pm 5$  % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt, wobei die geprüften Produkte nach den Herstellerangaben verarbeitet wurden.

## 6.1 Geprüfte Materialien

Die Auswahl der geprüften Abformmaterialien erfolgte in Anlehnung an eine vorangegangene Studie, wobei die Messzeitintervalle von 30 s bis 150 s analog gewählt wurden <sup>5</sup>. Es wurden je 4 Abformmaterialien des Typs 2 und Typs 3, davon vier Polyether, zwei Polyvinylsiloxane und zwei Hybridmaterialien (Polyether/Polyvinylsiloxane), verglichen. Tabelle 6.1 zeigt die technischen Informationen der Hersteller zu den geprüften Werkstoffen und Tabelle 6.2 die Chargeninformationen.

Material	Viskosität gem. ISO 4823	Mischung	Shore- A Härte	VAZ*	MVD**
Impregum Garant L Duosoft	Тур 3	1:1 Statikmischer	50	2:00'	3:30'
Flexitime Correct Flow	Тур 3	1:1 Statikmischer	42	2:30'	2:30'
Fusion Light Body	Тур 3	1:1 Statikmischer	./.	2:00'	4:00`
P2 light	Тур 3	1:1 Statikmischer	68	1:30'	1:30'
Impregum Penta Soft	Typ 2	5:1 Pentamix-2	50	2:45'	3:15'
Flexitime MonoPhase	Typ 2	1:1 Statikmischer	58	2:30'	2:30'
Fusion MonoPhase	Typ 2	1:1 Statikmischer	./.	2:00'	4:00`
P2 MonoPhase	Typ 2	5:1 Pentamix-2	56	1:30`	4:00`
*VAZ: Verarbeitungszeit, **MVD:	Mundverweildauer				

Tabelle 6.1: Herstellerinformationen zu den verwendeten Materialien

Material	Hersteller	Lot	Exp. Date	Chemischer Typ
Impregum Garant L Duosoft	3M ESPE	B 293554, C 293427	2008.01	Polyether
Flexitime Correct Flow	Heraeus Kulzer	270097	2010.01	Vinylpolysiloxan (VPS)
Fusion Light Body	GC Dental Prod- ucts Corp.	0608221	2008.08	Hybrid Polye- ther/VPS
P2 light	Heraeus Kulzer	260282	2008.12	Polyether
Impregum Penta Soft	3M ESPE	282941	2009.09	Polyether
Flexitime MonoPhase	Heraeus Kulzer	2300018	2008.01	Vinylpolysiloxan (VPS)
Fusion MonoPhase	GC Dental Prod- ucts Corp.	0608232	2008.08	Hybrid Polye- ther/VPS
P2 MonoPhase	Heraeus Kulzer	260264	2008.11	Polyether

Tabelle 6.2: Chargeninformationen zu den verwendeten Materialien

In allen Versuchsserien wurden die geprüften Materialien jeweils einzeln untersucht. Die Materialien Impregum Penta Soft und P2 MonoPhase wurden mit einem Pentamix 2 Gerät (3M ESPE, Seefeld) angemischt. Die anderen geprüften Materialien wurden mit den von den Herstellern empfohlenen Dispensern und den jeweiligen Mischkanülen angemischt.

# 6.2 Prüfung der rheologischen Eigenschaften

## 6.2.1 Experimentelles Versuchsdesign

Die Bestimmung der rheologischen Eigenschaften erfolgte mit einem Rheo Stress (RS) 600 Rheometer (Thermo/ Fisher Scientific, Karlsruhe, Abbildung 6.1) unter standardisierten Bedingungen. Bei dem RS600 handelt es sich um ein Rotationsrheometer.



Abbildung 6.1: RS600

Die Temperierung erfolgte über ein Peltier-Element (UTCE/PC), welches eine schnelle und präzise Steuerung der gewünschten Messtemperatur erlaubte. Das RS600 kann sowohl im CSals auch im CR-Modus arbeiten. Das RS600 übt bei den Messungen auf die zu analysierende Probe eine Schubspannung  $\tau$  aus, die von dem Drehmoment Md und dem Schubfaktor A abhängig ist. Für  $\tau$  ergibt sich hierbei folgende Abhängigkeit:

#### Formel 6.1: Abhängigkeiten von $\tau$

$$\tau = Md \cdot A$$

Das Drehmoment verhält sich proportional zur resultierenden Schubspannung. Kleine Messgeometrien entsprechen großen A-Werten. Alle rheologischen Messungen erfolgten mit einer Platte/ Platte Konfiguration. Sowohl die Basisplatte als auch die Messplatte wurden in profilierter Form gewählt, um ein Vorbeigleiten des Prüfmaterials an der Kontaktfläche zu vermeiden. Als stationäre Messplatte wurde die Basisplatte Bajonett 20 profiliert (Thermo/ Fisher Scientific, Karlsruhe) in Kombination mit dem Sensor PP 20 TIPR (222-2122 Thermo/ Fisher Scientific, Karlsruhe) gewählt (A-Faktor = 636429 Pa/ Nm und ein M-Faktor = 10,00 (1/s)/(rad/s)). Sowohl der Sensor als auch die Basis-Messplatte hatten einen Durchmesser von 20 mm. Die Messungen wurden bei einer Messspaltbreite von 1 mm vorgenommen. Die Basisplatte wurde vor jeder Messung auf 23 °C temperiert. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit Hilfe der Software RheoWin 3.61 (Thermo/ Fisher Scientific, Karlsruhe).

#### 6.2.2 Versuchsdurchführung

Vor jeder Messung wurde der Nullpunkt (Abstand der Platte und des Sensors gleich null) bestimmt. Anschließend fuhr der Messsensor die Standbyposition an (Abstand (d) von 6 mm) und das angemischte Probenmaterial (ca. 1 ml) wurde auf die Basisplatte appliziert. Um reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten, wurde auf eine gleichmäßige Beschickung der Basisplatte geachtet.

#### Versuchsserie 1 - Bestimmung der Nullviskosität $\eta_0$

Die Messungen für die Nullviskosität  $\eta_0$  wurden in 30 s Intervallen von 30 s bis 150 s nach Anmischen des Probenmaterials gestartet. Da der Offset (Zeit, die das Rheometer RS600 benötigt, um aus der Standyposition die Messung zu beginnen) 14 s betrug, wurde diese Zeit von der Intervallzeit für den Start der Messung abgezogen. Bei jedem Intervall wurden sechs Messungen mit jedem Prüfmaterial durchgeführt. In Tabelle 6.3 sind die Maschinenparameter dargestellt.

Messgrößen	Deformation γ in [-]					
	Zeit t in [s]					
Elementdefinition	CS 50 Pa, t = 20s, #100, T = 23°					
	CS 0 Pa, t = 80s, #100, T = 23°C					
Auswertung	Creep – Analyse					
Prüfvorschriften	Bestimmung der Nullviskosität.rwj					

Die Messwerte konnten mit Hilfe der RheoWin Software direkt verarbeitet und graphisch dargestellt werden. Die Messungen wurden als Einzeldateien abgespeichert. Anschließend erfolgte mit Hilfe der RheoWin Software eine Creep-Analyse zur Bestimmung der Nullviskosität  $\eta_0$  (siehe Abbildung 6.2).



Abbildung 6.2:Kriech- und Erholungsversuch mit Creepanalyse zur Bestimmung der Nullviskosität

#### Versuchsserie 2 - Bestimmung der Fliessgrenze

Die Fließgrenze wurde in 30 s Intervallen von 30 s bis 150 s nach Anmischen des Probenmaterials gemessen. Auch hier wurde der Offset von 14 s berücksichtigt. Pro Intervall wurden sechs Messungen vorgenommen. In Tabelle 6.4 sind die Maschinenparameter dargestellt.

Messgrößen	Schubspannung t in [Pa]
	Scherrate D in [1/s]
Elementdefinition	CR lin 0.000 $1/s - 15 1/s$ , t = 100s, #100, T = 23°
Auswertung	Regression nach Casson (im Bereich $0 \le D \le 3$ )
Prüfvorschriften	Bestimmung der Fliessgrenze.rwj

Tabelle 6.4: Maschinenparameter für die Messung der Fließgrenze

Auch hier konnten die gemessenen rheologischen Werte mit Hifle der RheoWin Software direkt verarbeitet und graphisch dargestellt werden. Die Messungen wurden als Einzeldateien abgespeichert. Anschließend erfolgte die mathematische Berechnung der Fließgrenze mit einer Regression nach Casson mit Hilfe der RheoWin Software (siehe Abbildung 6.3).



Abbildung 6.3: Kriechversuch mit Regression nach Casson zur Bestimmung der Fließgrenze

Das Modell nach Casson wurde gewählt, da es den besten Korrelationskoeffizienten für die geprüften Materialien aufwies (siehe Anhang Kapitel 12.3).

#### Versuchsserie 3 - Bestimmung der komplexen Viskosität

Die Messung der komplexen Viskosität wurde direkt nach Beschicken der Basisplatte mit dem Prüfmaterial gestartet. Für jedes Prüfmaterial wurden sechs Messwiederholungen vorgenommen. In Tabelle 6.5 sind die Messparameter dargestellt.

Messgrößen	Komplexe Viskosität η <sup>*</sup> in [Pas]
	Zeit t in [s]
Elementdefinition	CS 1000Pa, f = 1.000 Hz, stat. 10 Pa, t = 300s, #20, T = 23°
Auswertung	Ablesen mit RheoWin Software
Prüfvorschriften	Bestimmung der komplexen Viskosität.rwj

Tabelle 6.5: Maschinenparameter zur Messung der komplexen Viskosität

Die ermittelten rheologischen Messwerte wurden direkt in der RheoWin Software erfasst und graphisch dargestellt. Die Messungen wurden als Einzeldaten abgespeichert. Die Werte der komplexen Viskosität wurden mit Hilfe eines Ablesetools in der RheoWin Software zu den verschiedenen Zeitpunkten abgelesen (siehe Abbildung 6.4).



Abbildung 6.4: Oszillationsversuch zur Bestimmung der komplexen Viskosität

Der Offset des RS600 wurde beim Ablesen der Werte der komplexen Viskosität mitberechnet.

# 6.3 Shark Fin Test

## 6.3.1 Experimentelles Versuchsdesign

Mit der, von der Firma 3M ESPE, entwickelten Shark Fin Testvorrichtung wurden die einzelnen Abformmaterialien geprüft. In Abbildung 6.5 sind die einzelnen Bestandteile der Shark-Fin-Testapparatur dargestellt.



Abbildung 6.5: Bestandteile des Shark Fin Tests

Abbildung 6.6 zeigt eine schematische Zeichnung der ineinandergreifenden Elemente der Testapparatur.



Abbildung 6.6: schematische Zeichnung des aufgebauten Shark Fin Tests

Die Basis besteht aus einem teilbaren Zylinder (SR, Höhe: 14 mm, innerer Durchmesser: 25 mm, Wandstärke: 2,5 mm) der annäherungsweise 7 ml Abformmaterial fassen kann. Das Gehäuse enthält einen teilbaren Kolben (C), der an der Unterseite einen V-förmigen Schlitz mit 1 mm Breite für Typ-3 (Masse 148,8 g) und 2 mm Breite für Typ-2 Abformmaterialien (Masse 148,3 g) aufweist. Der Kolben wird durch einen Metallstab (R) 1 mm über der Prüfmaterialoberfläche arretiert. Wird die Arretierung gelöst taucht der Kolben in das Prüfmaterial ein, das sich in dem Zylinder befindet. Das Prüfmaterial fließt in die schlitzförmige Öffnung des Kolbens, wodurch dieses eine haifischflossenartige Form annimmt.

### 6.3.2 Versuchsdurchführung

Zunächst wurde das Abformmaterial (M) in den Zylinder appliziert. Anschließend wurde das Gehäuse (H) auf den Zylinder platziert. Der geteilte Zylinder wurde in den definierten 30 s Intervallen (30 s bis 150 s) ausgelöst. Dies geschah in dem der Metallstab aus der Arretierung gezogen wurde. Nach der vom Hersteller vorgegebenen Abbindezeit des jeweiligen Prüfmaterials wurde das abgebundene Material aus dem teilbaren Zylinder entfernt und die Flossenhöhe mit Hilfe einer digitalen Schiebelehre (Mitotoyo, Japan; Messgenauigkeit  $\pm 0,02$  mm) bestimmt. Es wurden sechs Prüfkörper pro Intervall hergestellt. Der Versuchsablauf ist in Abbildung 6.7 dargestellt.



Abbildung 6.7: Versuchsablauf des Shark Fin Tests

# 6.4 Statistische Analyse

Die Messwerte wurden mit den Programmen Microsoft Office Exel 2003, SPSS 15.0 (SPSS Inc., Chicago, USA) und SAS 9.1.3 (SAS Corp., North Carolina, USA) erfasst. Die statistische Auswertung erfolgte mit dem Programm SAS 9.1.3.

Zunächst wurden die Daten mit dem Komogorov-Smirnov Test auf Normalverteilung geprüft (p=0,05). Da nicht alle Gruppen normal verteilt waren, wurde als statistische Methode der Rangkorrelationskoeffizient nach Spearman (SRo) angewandt. Der Rangkorrelationskoeffizient ist robust gegenüber Ausreißern und auch bei nicht linearen Zusammenhängen anwendbar.

Es wurden die Medianwerte für die jeweiligen 30 s Intervalle der entsprechenden Messanordnung berechnet. Anschließend wurde untersucht, ob eine signifikante Korrelation (p=0,05) zwischen den Ergebnissen des Shark Fin Tests und einem der anderen bestimmten Werte (Nullviskosität, komplexe Viskosität, Fließgrenze) besteht.

Zur Darstellung der Ergebnisse wurden Tabellen mit den Medianwerten und dem Interquartilabstand verwendet.

# 7 Ergebnisse

Die Darstellung der Ergebnisse wird nach den verschiedenen Versuchsserien und den Abformmaterialtypen (Typ 2 und 3) unterteilt. Es sind die Medianwerte der Messergebnisse mit dem Interquartilabstand aufgeführt.

## 7.1 Rheologische Kenngrößen

#### 7.1.1 Bestimmung der Nullviskosität

#### Typ 3 Abformmaterialien

Die beiden Polyether Impregum Garant L Duosoft und P2 light wiesen die niedrigsten Werte für  $\eta_0$  auf, wobei die von Impregum Garant L Duosoft um den Faktor zehn kleiner waren. Bei dem A-Silikon Flexitime Correct Flow waren die höchsten Werte für  $\eta_0$  zu beobachten. Der Polyether Impregum Garant L Duosoft und das A-Silikon Flexitime Correct Flow zeigten zwischen dem 30 s und dem 60 s Messzeitintervall einen initialen Abfall der Messwerte, wogegen alle anderen mit zunehmenden Messzeitintervallen zunahmen. Die Messung des 150 s Intervalls konnte bei P2 light nicht durchgeführt werden, da die Verarbeitungszeit zu diesem Zeitpunkt überschritten und das Material zu stark vernetzt war (siehe Tabelle 7.1).

Material	Nullviskosität η₀ [Pa s]						
	30 s	60 s	90 s	120 s	150 s		
Impregum Garant L Duosoft	321,90	222,40	284,70	327,20	761,20		
	(18)	(7)	(26)	(8)	(85)		
Flexitime Correct Flow	50720,00	48590,00	58465,00	61910,00	79925,00		
	(2938)	(2530)	(2227)	(3205)	(12335)		
Fusion Light Body	14100,00	20040,00	24910,00	47590,00	97120,00		
	(278)	(770)	(708)	(2643)	(5533)		
P2 light	5578,00	12260,00	26700,00	60375,00	n o *		
	(397)	(1253)	(4890)	(7275)	11.d.*		

 $\label{eq:table} Tabelle \ 7.1: \ Nullviskosit \"at \ \eta_0 \ der \ Typ \ 3 \ Materialien \ in \ [Pa \ s]. \ Median werte \ mit \ dem \ Interquartilabstand bei \ den \ jeweiligen \ Zeitintervallen \ in \ Klammern \ (n=6).$ 

n.a.\*: Es konnten zu diesem Zeitpunkt keine Messungen mehr vorgenommen werden, da zu diesem Zeitpunkt die Verarbeitungszeit überschritten war

#### Typ 2 Abformmaterialien

Auch bei den Typ 2 Abformmaterialien wies der Polyether Impregum Penta Soft die geringsten Messwerte für  $\eta_0$  auf. Das A-Silikon Flexitime MonoPhase zeigte die höchsten Medianwerte der Prüfmaterialien beider Gruppen. Wie schon bei den geprüften Typ 3 Materialien war ein Abfall der Messwerte zwischen dem 30 s und dem 60 s Messzeitintervall für den Polyether (Impregum Penta Soft) und das A-Silikon (Flexitime MonoPhase) zu beobachten. Die Messung des 150 s Intervalls konnte bei Impregum Penta Soft, Fusion MonoPhase und P2 MonoPhase nicht durchgeführt werden, da die Verarbeitungszeit überschritten war (siehe Tabelle 7.2).

Tabelle 7.2: Nullviskosität  $\eta_0$  der Typ 2 Materialien in [Pa s]. Medianwerte mit dem Interquartilabstand bei den jeweiligen Zeitintervallen in Klammern (n=6).

Material	Nullviskosität η₀ [Pa s]					
	30 s	60 s	90 s	120 s	150 s	
Impregum Penta Soft	35885	31420	29510	42785	n.a.*	
	(4118)	(3320)	(1958)	(2768)		
Flexitime MonoPhase	763500	746050	765450	819050	871300	
	(16975)	(23000)	(14650)	(36550)	(25100)	
Fusion MonoPhase	72680	115950	146250	123750	n o *	
	(1500)	(12175)	(7450)	(3325)	11.a. <sup>-</sup>	
P2 MonoPhase	76915	159700	171400	284850	n o *	
	(6745)	(54650)	(4175)	(139775)	11.d.*	

n.a.\*: Es konnten zu diesem Zeitpunkt keine Messungen mehr vorgenommen werden, da zu diesem Zeitpunkt die Verarbeitungszeit überschritten war

### 7.1.2 Bestimmung der Fließgrenze

#### Typ 3 Abformmaterialien

Die Ergebnisse der Messung der Fließgrenze ergaben bei dem Polyether Impregum Garant L Duosoft die geringsten Werte für  $\tau_0$ . Das Hybridmaterial Fusion Light Body zeigte die höchsten Werte. Mit Ausnahme des Polyethers Impregum Garant L Duosoft war ein permanenter Anstieg der Messergebnisse über die ansteigenden Zeitintervalle zu beobachten. Bei den beiden Polyethern (Impregum Garant L Duosoft und P2 light) waren die Messungen ab dem 120 s, bzw. dem 90 s Intervall auf Grund der einsetzenden Vernetzungsreaktion nicht möglich (siehe Tabelle 7.3).

Material	Fließgrenze [Pa]						
	30 s	60 s	90 s	120 s	150 s		
Impregum Garant L Duosoft	17,18	9,45	6,02	n.a.*	n.a.*		
	(0,7)	(1,1)	(1,0)				
Flexitime Correct Flow	58,92	73,83	80,00	80,42	80,80		
	(3,3)	(2,7)	(2,4)	(4,2)	(3,1)		
Fusion Light Body	73,07	84,78	126,05	147,70	n.a.*		
	(1,9)	(0,9)	(6,5)	(5,1)			
P2 light	37,78	47,13	n.a.*	n.a.*	n.a.*		
	(2,9)	(2,4)					
n.a.*: Es waren keine Messung	n.a.*: Es waren keine Messungen zu diesem Zeitpunkt möglich, auf Grund des Anstiegs der Vernetzungsreaktion						

Tabelle 7.3: Fließgrenze der Typ 3 Materialien in [Pa]. Medianwerte mit dem Interquartilabstand bei den jeweiligen Zeitintervallen in Klammern (n=6).

### Typ 2 Abformmaterialien

Die beiden Polyether P2 MonoPhase und Impregum Penta Soft zeigten die geringsten Werte für  $\tau_0$ . Bei dem A-Silikon Flexitime MonoPhase waren die höchsten Werte zu beobachten. Bei Impregum Penta Soft war im Gegensatz zu den Vergleichsmaterialien ein Abfall der Werte von 30 s zum 60 s Intervall zu beobachten. Wie schon bei den Ergebnissen der Typ 3 Materialien war bei den beiden geprüften Polyethern (P2 MonoPhase und Impregum Penta Soft) eine Messung ab dem 120 s, bzw. dem 90 s Intervall nicht möglich (siehe Tabelle 7.4).

Tabelle 7.4: Fließgrenze der Typ 2 Materialien in [Pa] . Medianwerte mit dem Interquartilabstand bei den jeweiligen Zeitintervallen in Klammern (n=6).

Material	Fließgrenze [Pa]					
	30 s	60 s	90 s	120 s	150 s	
Impregum Penta Soft	150,75 (4,3)	123,05 (6,0)	n.a.*	n.a.*	n.a.*	
Flexitime MonoPhase	497,35	539,65	648,05	726,15	881,55	
	(9,8)	(27,0)	(11,9)	(20,3)	(11,4)	
Fusion MonoPhase	183,20	206,95	223,10	230,90	<b>*</b> • *	
	(5,4)	(4,6)	(7,8)	(25,8)	n.a.*	
P2 MonoPhase	114,75	164,35	215,40	*		
	(4,3)	(11,2)	(11,9)	n.a.*	n.a.**	
n a *: Es waren keine Messungen zu diesem Zeitnunkt möglich, auf Grund des Anstiegs der Vernetzungsreaktion						

## 7.1.3 Bestimmung der komplexen Viskosität

### Typ 3 Abformmaterialien

Die Polyether Impregum Garant L Duosoft und P2 light zeigten die höchsten Werte für die komplexe Viskosität über die Zeitintervalle. Bis auf Fusion Light Body zeigten alle Materia-

lien einen Anstieg der komplexen Viskosität über die Messzeitintervalle von 60 s bis zu 150 s (siehe Tabelle 7.5). Bei dem A-Silikon Flexitime Correct Flow und dem Hybridmaterial Fusion Light Body konnte die komplexe Viskosität bei dem 30 s Intervall nicht gemessen werden (siehe Anhang Kapitel 12.5)

Tabelle 7.5: Komplexe Viskosität der Typ 3 Materialien in [Pa s] . Medianwerte mit dem Interquartilabstand bei den jeweiligen Zeitintervallen in Klammern (n=6).

Material	Komplexe Viskosität [Pa s]				
	30 s	60 s	90 s	120 s	150 s
Impregum Garant L Duosoft	47,23	47,05	53,59	69,45	114,20
r o	(4,5)	(4,7)	(4,0)	(3,8)	(10,8)
Flexitime Correct Flow	n.a.*	30,99	39,51	54,22	81,36
		(1,1)	(1,2)	(1,4)	(2,9)
Fusion Light Body	n.a.*	12,63	12,48	15,49	19,55
		(1,7)	(2,0)	(1,5)	(2,6)
P2 light	25,05	32,31	52,49	103,45	239,20
C	(1,5)	(2,5)	(7,0)	(18,1)	(49,5)
n.a.*: Es waren keine Messungen zu diesem Zeitpunkt möglich, da sich noch kein Fließgleichgewicht eingestellt hatte					

#### Typ 2 Abformmaterialien

Bei der Messung der komplexen Viskosität der Typ 2 Materialien konnte die komplexe Viskosität bei dem 30 s Intervall, ausgenommen dem Material P2 MonoPhase, nicht bestimmt werden. Alle geprüften Materialien zeigten einen permanenten Anstieg der komplexen Viskosität über die Messzeitintervalle. Das Material Flexitime MonoPhase zeigte die geringsten und das Material P2 MonoPhase die höchsten gemessenen Werte (siehe Tabelle 7.6).

Tabelle 7.6: Komplexe Viskosität der Typ 2 Materialien in [Pa s] . Medianwerte mit dem Interquartilabstand bei den jeweiligen Zeitintervallen in Klammern (n=6).

Material	Komplexe Viskosität [Pa s]					
	30 s	60 s	90 s	120 s	150 s	
Impregum Penta Soft	n.a.*	110,15	137,25	217,80	492,60	
		(38,4)	(57,6)	(116,7)	(262,4)	
Flexitime MonoPhase	n.a.*	93,29	98,71	105,10	121,80	
		(2,2)	(4,4)	(3,7)	(6,9)	
Fusion MonoPhase	n.a.*	137,00	145,9	161,60	185,7	
		(14,0)	(17,7)	(23,3)	(30,7)	
P2 MonoPhase	108,60	153,70	250,75	469,70	997,60	
	(3,4)	(22,6)	(75,6)	(136,5)	(368,9)	

## 7.2 Shark-Fin Test

## Typ3 Abformmaterialien

Alle geprüften Materialien des Typs 2 zeigten einen permanenten Abfall der Finnenhöhen über die einzelnen Messintervalle. Das Material Impregum Garant L Duosoft wies die höchsten Werte für die Flossenhöhen auf (siehe Tabelle 7.7).

Tabelle 7.7: Flossenhöhen der Typ 3 Materialien in [mm] . Medianwerte mit dem Interquartilabstand bei den jeweiligen Zeitintervallen in Klammern (n=6).

Material	Shark Fin Test [mm]					
	30 s	60 s	90 s	120 s	150 s	
Impregum Garant L Duosoft	16,10	15,57	14,41	13,83	9,97	
	(0,18)	(0,34)	(0,27)	(0,27)	(0,21)	
Flexitime Correct Flow	8,83	8,07	8,51	7,09	4,98	
	(0,41)	(0,27)	(0,16)	(0,37)	(0,04)	
Fusion Light Body	9,02	7,35	5,70	4,98	4,47	
	(0,30)	(0,23)	(0,14)	(0,16)	(0,08)	
P2 light	8,79	7,58	5,89	2,10	0,99	
č	(1,14)	(1,16)	(0,30)	(0,51)	(0,14)	

### Typ 2 Abformmaterialien

Bei den geprüften Typ 2 Materialien war auch ein permanenter Abfall der gemessenen Flossenhöhen zu beobachten. Das Material Impregum Penta Soft zeigte die ausgeprägtesten Flossenhöhen der Typ 2 Materialien. Die niedrigsten zeigte das Material Flexitime MonoPhase.

Tabelle 7.8: Flossenhöhen der Typ 2 Materialien in [mm] . Medianwerte mit dem Interquartilabstand bei den jeweiligen Zeitintervallen in Klammern (n=6).

Material	Shark Fin Test [mm]				
	30 s	60 s	90 s	120 s	150 s
Impregum Penta	9,88	9,37	9,10	7,41	4,18
Soft	(0,13)	(0,13)	(0,06)	(0,32)	(0,18)
Flexitime Mo-	2,80	2,11	1,92	1,36	1,31
noPhase	(0,28)	(0,08)	(0,04)	(0,04)	(0,03)
Fusion Mono-	5,22	4,49	3,42	1,96	1,07
Phase	(0,26)	(0,23)	(0,14)	(0,09)	(0,07)
P2 MonoPhase	5,27	3,92	2,97	1,38	0,29
	(0,49)	(0,26)	(0,18)	(0,30)	(0,05)

# 7.3 Korrelationsanalyse

Die Korrelationsanalyse nach Spearman wurde in Kreuztabellen zunächst für die einzelnen geprüften Materialien und anschließend für die jeweiligen Materialtypen dargestellt.

## 7.3.1 Korrelationsanalyse der einzelnen Abformmaterialien

## Typ 3 Abformmaterialien

In Tabelle 7.9 bis Tabelle 7.12 sind die Korrelationskoeffizienten zwischen der Flossenhöhe und den verschiedenen gemessenen spezifischen rheologischen Eigenschaften für jedes geprüftes Material dargestellt. Sowohl bei dem Polyether P2 light als auch bei dem Hybridmaterial Fusion Light Body waren signifikant negative Korrelationen zwischen dem SFT auf der einen Seite und  $\eta_0$  bzw.  $\tau_0$  auf der anderen zu beobachten. Bei den anderen beiden Materialien waren tendenziell Korrelationen zu erkennen.

	Komplexe Viskosität	Fließgrenze	Flossenhöhe
Nullviskosität	1,00000	-0,90000	-0,70000
Spearman`s Rho	< 0,0001	0,0374	0,1881
n	4	5	5
Komplexe Viskosität		1,00000	-0,80000
Spearman`s Rho		< 0,0001	0,2000
n		4	4
Fließgrenze			-0,90000
Spearman`s Rho			0,0374
n			5

#### Tabelle 7.10: Korrelationsanlyse der gemessenen Eigenschaften von Impregum Garant L Duosoft

	Komplexe Viskosität	Fließgrenze	Flossenhöhe
Nullviskosität	0,90000	0,50000	-0,70000
Spearman`s Rho	0,0374	0,6667	0,1881
n	5	3	5
Komplexe Viskosität		-0,50000	-0,90000
Spearman`s Rho		< 0,6667	0,0374
n		3	5
Fließgrenze			1,00000
Spearman`s Rho			<0,00001
n			3

#### Tabelle 7.11: Korrelationsanlyse der gemessenen Eigenschaften von Fusion Light Body

	Komplexe Viskosität	Fließgrenze	Flossenhöhe
Nullviskosität	0,80000	1,00000	-1,00000
Spearman`s Rho	0,2000	< 0,0001	< 0,0001
n	4	4	5
Komplexe Viskosität		0,50000	-0,80000
Spearman`s Rho		< 0,6667	0,2000
n		3	4
Fließgrenze			-1,00000
Spearman`s Rho			< 0,0001
n			4

	Komplexe Viskosität	Fließgrenze	Flossenhöhe
Nullviskosität	1,00000	1,00000	-1,00000
Spearman`s Rho	< 0,0001		< 0,0001
n	4	2	4
Komplexe Viskosität		1,00000	-1,00000
Spearman`s Rho			< 0,0001
n		2	5
Fließgrenze			1,00000
Spearman`s Rho			
n			2

Tabelle 7.12: Korrelationsanlyse der gemessenen Eigenschaften von P2 Light

#### Typ 2 Materialien

Bei dem geprüften A-Silikon Flexitime MonoPhase und dem Polyether P2 MonoPhase waren signifikante negative Korrelationen zwischen den Ergebnissen des SFT und  $\eta_0$  bzw.  $\tau_0$  zu beobachten. Auch bei den anderen geprüften Materialien waren tendenziell Korrelationen zu erkennen, die jedoch nicht signifikant waren (siehe Tabelle 7.13 bis

Tabelle 7.16)

 Tabelle 7.13: Korrelationsanlyse der gemessenen Eigenschaften von Flexitime MonoPhase

	Komplexe Viskosität	Fließgrenze	Flossenhöhe
Nullviskosität	1,00000	0,90000	-0,90000
Spearman`s Rho	< 0,0001	0,0374	0,0374
n	4	5	5
Komplexe Viskosität		1,00000	-1,00000
Spearman`s Rho		< 0,0001	< 0,0001
n		4	4
Fließgrenze			-1,00000
Spearman`s Rho			< 0,0001
n			5

 Tabelle 7.14: Korrelationsanlyse der gemessenen Eigenschaften von Impregum Penta Soft

	Komplexe Viskosität	Fließgrenze	Flossenhöhe
Nullviskosität	0,50000	1,00000	-0,20000
Spearman`s Rho	0,6667		0,80000
n	5	2	4
Komplexe Viskosität		-1,00000	-1,00000
Spearman`s Rho			< 0,0001
n		2	4
Fließgrenze			1,00000
Spearman`s Rho			
n			2

	Komplexe Viskosität	Fließgrenze	Flossenhöhe
Nullviskosität	0,50000	0,80000	-0,80000
Spearman`s Rho	0,6667	0,2000	0,2000
n	3	4	4
Komplexe Viskosität		1,00000	-1,00000
Spearman`s Rho		< 0,0001	< 0,0001
n		3	4
Fließgrenze			-1,00000
Spearman`s Rho			< 0,0001
n			4

Tabelle 7.15: Korrelationsanlyse der gemessenen Eigenschaften von Fusion MonoPhase

Tabelle 7.16:	Korrelationsanlyse	der gemessenen	Eigenschaften	von P2 Monophase
---------------	--------------------	----------------	---------------	------------------

	Komplexe Viskosität	Fließgrenze	Flossenhöhe
Nullviskosität	1,00000	1,00000	-1,00000
Spearman`s Rho	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
n	4	3	4
Komplexe Viskosität		1,00000	-1,00000
Spearman`s Rho		< 0,0001	< 0,0001
n		3	5
Fließgrenze			-1,00000
Spearman`s Rho			< 0,0001
n			3

## 7.3.2 Korrelationsanalyse der Abformmaterialtypen (gepoolt)

### Typ 3 Abformmaterialien

In Tabelle 7.17 sind die Korrelationskoeffizienten zwischen der Flossenhöhe und den verschiedenen gemessenen spezifischen rheologischen Eigenschaften dargestellt. Hierbei wurden die Werte aller Abformmaterialien gepoolt. Die Korrelationsanalyse ergab eine hochsignifikante negative Korrelation zwischen den Ergebnissen des Shark Fin Tests und der Nullviskosität, bzw. der Fließgrenze.

Zwischen den Ergebnissen der komplexen Viskosität und den Flossenhöhen lag dagegen keine signifikante Korrelation vor.

	Komplexe Viskosität	Fließgrenze	Flossenhöhe
Nullviskosität	-0,056	0,705	-0,811
Spearman`s Rho	0,830	< 0,005	< 0,0001
n	17	14	19
Komplexe Viskosität		-0,462	-0,013
Spearman`s Rho		0,131	0,958
n		12	18
Fließgrenze			-0,880
Spearman`s Rho			< 0,0001
n			14

Tabelle 7.17: Korrelationskoeffizienen (Spearman`s Rho) zwischen den Flossenhöhen und den bestimmten rheologischen Kenngrößen Nullviskosität, komplexe Viskosität und Fließgrenze der Typ 3 Materialien

## Typ 2 Abformmaterialien

In Tabelle 7.18 folgt nun die Korrelationsanalyse nach Spearman zwischen den Ergebnissen des Shark Fin Tests und den geprüften rheologischen Eigenschaften der geprüften Materialien des Typs 2. Auch hier konnte eine hochsignifikante negative Korrelation zwischen der Flossenhöhe und der Nullviskosität, bzw. der Fließgrenze analysiert werden.

Es lag keine signifikante Korrelation zwischen der komplexen Viskosität und den Ergebnissen des Shark Fin Tests vor (siehe Tabelle 7.18).

Tabelle 7.18: Korrelationskoeffizienen (Spearman`s Rho) zwischen den Flossenhöhen und den bestimmten rheologischen Kenngrößen Nullviskosität, komplexe Viskosität und Fließgrenze der Typ 2 Materialien

	Komplexe Viskosität	Fließgrenze	Flossenhöhe
Nullviskosität	-0,257	0,895	-0,926
Spearman`s Rho	0,375	< 0,0001	< 0,0001
n	14	14	17
Komplexe Viskosität		-0,291	-0,150
Spearman`s Rho		0,385	0,567
n		11	17
Fließgrenze			-0,952
Spearman`s Rho			< 0,0001
n			14

# 8 Diskussion

Polyether, A- und C-Silikone sollten während der Applikationsphase gute Fließeigenschaften aufweisen, um bei der Abformung auch schwer zugängliche Bereiche, wie z.B. eine weit infragingival liegende Präparationsgrenze, exakt darstellen zu können <sup>18, 25</sup>. Zugleich muss das Abformmaterial nach Applikation standfest sein und möglichst schell abbinden, um nicht von den relevanten Strukturen weg zu fließen. Die Hersteller haben dentale Abformmaterialien verschiedener Konsistenzen entwickelt, um diesen Anforderungen bei den unterschiedlichen Abformtechniken gerecht zu werden.

Vor einigen Jahren wurde von der Firma 3M ESPE für deren Polyetherabformmaterialien der Shark Fin Test entwickelt, um die Fließfähigkeit dieser Abformmaterialien zu beschreiben. Die Ergebnisse des Shark Fin Tests konnten jedoch bisher nicht mit physikalischen Kenngrößen erklärt werden <sup>5, 28</sup>. Daher wurde in dieser Arbeit untersucht, ob die Ergebnisse des Shark Fin Tests Fließeigenschaften, wie die Fließgrenze, die Nullviskosität oder Abbindeeigenschaften, wie die komplexe Viskosität, beschreiben.

## 8.1 Methodik

Die rheologischen Messungen wurden mit Hilfe eines RS600 (Thermo/ Fisher Scientific, Karlsruhe) in definierten 30 s Messzeitintervallen nach Anmischen des Prüfmaterials bei 23 °C durchgeführt. Rotationsrheometer haben sich bereits in vorangegangen Untersuchungen zur Beschreibung rheologischer Eigenschaften von Abformmaterialien bewährt <sup>5, 28, 48, 50, 51</sup>.

Die Temperatur von 23 °C wurde in Anlehnung an die ISO 4823 <sup>37</sup> gewählt. Im klinischen Alltag steigt die Umgebungstemperatur nach Applikation des Abformmateriales von 23° C Raumtemperatur auf ca. 37° C im Patientenmund an. Folglich ist die Verarbeitungszeit des Abformmaterials in der klinischen Situation reduziert <sup>9</sup>.

Um das Fließverhalten von Substanzen mit möglichst großer Auflösung analysieren zu können, betragen die Messzeiten bei rheologischen Messungen normalerweise mehrere Minuten bis Stunden. Da sich elastomere Abformmaterialien jedoch, aufgrund der einsetzenden Vernetzungsreaktion, nach dem Anmischen (siehe Kapitel 2.2) über die Verarbeitungszeit von einem anfangs strukturviskosem zu einem elastischem Körper verändern <sup>9, 50, 51, 54</sup>, ist die zur Verfügung stehende Messzeit limitiert. Aus diesem Grund analysierten Martinez *et. al* die Fließgrenze und die Thixotropie elastomerer Abformmaterialien anhand der einzelnen ungemischten Komponenten, um so eine längere Messung zu ermöglichen <sup>45</sup>. Weil in der vorliegenden Arbeit jedoch untersucht werden sollte, ob die Ergebnisse des Shark Fin Test mit rheologischen Eigenschaften von Abformmaterialien im alltäglichen Gebrauch korreliert werden können, wurden diese im angemischten Zustand verwendet (siehe Tabelle 3.1). Die Messzeiten wurden entsprechend kurz gewählt (siehe Kapitel 6.2.2), auch wenn dadurch eine etwas höhere Streuung der Ergebnisse in Kauf genommen werden musste.

Die Fließgrenze  $\tau_0$  eines Abformmaterials gibt die Kraft an, die benötigt wird, um dieses zum Fließen zu bringen. In chemischer Hinsicht fließen Flüssigkeiten mit vielen dispergierten Einzelpartikeln unter Einfluss einer Schubspannung besser als solche, mit wenigen, aber großen Aggregaten (siehe Abbildung 3.7). Zudem müssen beim Übergang des Materials zum Fließen die chemischen sekundären Bindungen zwischen den einzelnen Materialkomponenten aufgebrochen werden. Die Fließgrenze wird folglich durch die Art und Beschaffenheit der monomeren Bestandteile beeinflusst. In der klinischen Situation spielt dies zum einen beim Einbringen des Abformlöffels eine Rolle. Während des Einbringens muss die Fließgrenze des Abformmateriales überwunden werden, damit es die darzustellenden intraoralen Strukturen umfließt. Auf der anderen Seite ist sie auch beim direkten Umspritzen der abzuformenden Pfeilerzähne wesentlich. So muss auch während des Umspritzens die Fließgrenze des Materials überwunden werden, damit dieses z.B. in den schwer zugänglichen Sulcus fließen kann.

Die Werte für die Fließgrenze wurden mit Hilfe einer softwareunterstützten mathematischen Regressionsanalyse nach Casson aus den Messergebnissen berechnet. Das Modell nach Casson wurde gewählt, da dieses den besten Korrelationskoeffizienten (r) für die gemessenen Fließkurven aufwies. Bei allen durchgeführten Berechnungen galt r > 0,8. Die Regressionsanalyse nach Casson kann bei Fließkurven vorgenommen werden, die zunächst einen Anstieg der Schubspannung in Abhängigkeit von der Zeit aufwiesen und dann asymptotisch auf einen materialspezifischen Grenzwert der Schubspannung zulaufen, was dem Fließkurvenverlauf eines strukturviskosen Materials entspricht (siehe Abbildung 3.6). Die Fließgrenze konnte mathematisch nur berechnet werden, solange die Abbindereaktion nicht dominierend war. Stieg der Verlauf der Fließkurve zu sprunghaft an, konnte die Fließgrenze nicht bestimmt werden. Aus diesem Grund wurde für die Analyse ein geringer Bereich der Scherrate von 0 bis 3 gewählt. Die Fließgrenze konnte nicht bei den Materialien bestimmt werden, die bei

einem Messintervall innerhalb dieses kleinen Scherratenbereichs einen sprunghaften Anstieg der Fließkurve, also der Vernetzungsreaktion, aufwiesen (siehe Anhang Abbildung 12.1).

Die Nullviskosität ist eine materialspezifische Viskosität, die bei sehr geringen Schubspannungen gemessen wird. Sie lässt ebenso Rückschlüsse auf die chemische Struktur der monomeren Komponenten, sowie auf deren molekularen Gewicht zu. Im Bereich geringer Schubspannung hält die Braun'sche Molekularbewegung die Moleküle oder Teilchen, trotz beginnender Scherorientierung, in einer zufälligen Anordnung. In klinischer Hinsicht kann mit der Nullviskosität näherungsweise die Standfestigkeit eines Materials beschrieben werden. Dies ist bei allen Abformungen von herausragender Bedeutung, da das Abformmaterial nach Applikation im Mund des Patienten bis zum Abbinden lagestabil sein soll. Bei der Bestimmung der Nullviskosität wurden die Werte mit Hilfe einer mathematischen Creep-Analyse durch die Software RheoWin aus der gemessenen Fließkurve berechnet. Die Creep-Analyse stellt bei Berechnungen der Nullviskosität aus Fließkurven den Standard dar. Die Berechnung der Nullviskosität war nur dann möglich, wenn die Messwerte in Abhängigkeit von der Zeit anstiegen und schließlich asymptotisch auf einen Grenzwert ausliefen. Falls ein geprüftes Material an einem Messintervall, innerhalb der kurzen Messzeit, eine positive Steigung aufwies, konnte die Nullviskosität zu diesem Zeitpunkt nicht bestimmt werden. Dies ist wiederum, wie auch bei der Bestimmung der Fließgrenze, auf einen sprunghaften Anstieg der Vernetzungsreaktion der geprüften Materialien zurückzuführen. In der vorliegenden Arbeit konnte für alle geprüften Materialien die Nullviskosität, innerhalb der materialspezifischen Verarbeitungszeit, bestimmt werden.

Die komplexe Viskosität entspricht dem viskoelastischen Widerstand der Messprobe. Sie beschreibt die Konsistenzänderung des zu prüfenden Materials über die Zeit. In chemischer Hinsicht ist hierfür die einsetzende Vernetzungsreaktion und deren weiterer Verlauf verantwortlich. Klinisch gesehen gibt die komplexe Viskosität einen Anhaltspunkt für die Verarbeitungszeit eines Abformmaterials. Sobald die elastischen Eigenschaften (Speichermodul G<sup>°</sup>) die viskösen Eigenschaften überwiegen (Verlustmodul G<sup>°</sup>) könnte die Verarbeitung problematisch sein, da Teile des Abformmaterials ab diesem Zeitpunkt verformt werden könnten. Dies sollte in weiteren Studien untersucht werden. Die Ergebnisse der komplexen Viskosität wurde im Oszillationsmodus des RS600 gemessen (siehe Kapitel 3.2). Unmittelbar nach dem Start der Messung wurde das zu prüfende Material geschert. Hierbei lag initial eine dilatante Strömung vor, die nach einer materialspezifischen Zeit in eine laminare Strömung überging (siehe Kapitel 3.1). War die laminare Strömung bei dem ersten Messzeitintervall nicht erreicht, konnte die komplexe Viskosität nicht bestimmt werden (siehe Anhang Abbildung 12.2). Die Messwerte wurden softwareunterstüzt abgelesen, um eine möglichst große Reproduzierbarkeit zu erreichen. Die Messwerte wurden unter Berücksichtigung des Offsets des RS600 von 14 s abgelesen.

Die zu untersuchenden Materialien wurden mit dem Shark Fin Test durch einen kalibrierten Prüfer analysiert. Die im Rahmen des Shark Fin Tests gewonnen Haifischflossen wurden mit einer digitalen Schiebelehre manuell ausgemessen (siehe Abbildung 6.7). Die Werte waren sehr gut reproduzierbar.

### 8.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse des Shark Fin Tests zeigten ausgeprägte Haifischflossen bei den Polyethern Impregum Garant L Duosoft und Impregum Penta Soft. Die A-Silikone Flexitime Correct Flow und Flexitime MonoPhase zeigten die geringsten Flossenhöhen. Bei allen geprüften Materialien nahm die Flossenhöhe mit den fortschreitenden Messintervallen ab, was durch die zunehmende Vernetzungsreaktion zu erklären ist.

Bei den Ergebnissen der Nullviskosität und der Fließgrenze war zu beobachten, dass die Polyether die geringsten und die A-Silikone die höchsten Werte aufwiesen (siehe Anhang Abbildung 12.2 bis Abbildung 12.5). Mit fortschreitenden Messintervallen nahmen die Messwerte mit wenigen Ausnahmen zu. Ebenso, wie auch bei dem Shark Fin Test, ist dies auf die fortschreitende Vernetzungsreaktion zurückzuführen.

Bei den Ergebnissen der Nullviskosität zeigten die Polyether Impregum Garant L Duosoft und Impregum Penta Soft und die A-Silikone Felxitime Correct Flow und Flexitime MonoPhase, im Gegensatz zu den anderen geprüften Materialien, einen Anstieg der Messergebnisse über die 30 s bis 60 s Messintervalle (siehe Tabelle 7.1 bis Tabelle 7.4). Mit zunehmenden Messintervallen war jedoch in den entsprechenden Messkurven ein Anstieg zu erkennen (siehe Anhang Abbildung 12.6 bis Abbildung 12.9). Die fallenden Werte sind folglich auf das Auslösungsvermögen der mathematischen Creep-Analyse zurückzuführen.

Bei den Ergebnissen der Fließgrenze zeigten die gleichen A-Silikone und Polyether sinkende Werte mit ansteigenden Messintervallen. Auch hier war ein Anstieg der Messkurven, die als Grundlage der mathematischen Berechnung dienen, mit fortschreitenden Messintervallen zu beobachten (siehe Anhang Abbildung 12.10 bis Abbildung 12.13). Der Grund für die sinkenden Werte ist auch in diesem Fall bei dem entsprechenden mathematischen Modell, der Regressionsanalyse nach Casson, begründet. Zudem waren bei den Ergebnissen der Fließgrenze

bei allen Polyethern ab dem 90 s Messintervall die Messungen nicht mehr möglich. Die Ursache hierfür lag an einem übermäßigem Anstieg der Messkurven im Bereich von  $0 \le D \le 3$ . Da die Casson Regression diesen Bereich der Scherrate für eine reproduzierbare Berechnung benötigte, konnte die Fließgrenze in diesen Fällen nicht berechnet werden (siehe Abbildung 12.1).

Die Hybridmaterialien und die Polyether P2 lagen sowohl bei den Ergebnissen des Shark Fin Test, als auch bei denen der Fließgrenze und der Nullviskosität zwischen den oben genannten Materialien. Dies lässt vermuten, dass eine hohe Haifischfinne einer niedrigen Fließgrenze, bzw. Nullviskosität entspricht. Dies wurde durch die Korrelationsanalyse nach Spearman durch eine signifikante negative Korrelation nachgewiesen

Die Ergebnisse der komplexen Viskosität zeigten, wie auch die der Fließgrenze und Nullviskosität, steigende Werte mit zunehmenden Messintervallen (siehe Tabelle 7.5 und Tabelle 7.6). Wenn man diese Werte jedoch mit denen des Shark Fin Tests vergleicht, fällt auf, dass sich die Ergebnisse der einzelnen Materialien nur schlecht in Bezug setzen lassen. So zeigte der Polyether Impregum Garant L Duosoft die höchste Haifischflosse, lag jedoch nur im Mittelfeld bei den Ergebnissen der komplexen Viskosität. Das A-Silikon Flexitime MonoPhase, das im Shark Fin Test die niedrigste Flossenhöhe aufwies, zeigte bei komplexen Viskosität auch nur mittlere Werte (siehe Anhang Abbildung 12.15 und Abbildung 12.16). Folglich waren die Einzelkorrelationsanalysen über die Zeit signifikant positiv, die Gesamtkorrelationsanalyse mit den Ergebnissen des Shark Fin Tests war jedoch nicht signifikant (siehe Tabelle 7.17 und Tabelle 7.18).

Aus den Ergebnissen der Korrelationsanalyse kann geschlussfolgert werden, dass der Shark Fin Test das Fließverhalten, aber auch die Standfestigkeit von dentalen Abformmaterialien zu verschiedenen Zeitpunkten während der Abbindephase beschreibt. Auch die Verarbeitungszeit lässt sich so auf indirektem Weg mit Hilfe der Testapparatur einschätzen. Dies ist für den klinischen Alltag, z.B. bei der Abformung von mehreren präparierten Zähnen in der Korrekturtechnik von Bedeutung. Wenn bei dieser Abformtechnik, nach der direkten Applikation des Korrekturmaterials an die Präparationsgrenzen der abzuformenden Zähne, der Erstabdruck reponiert wird, übt dieser einen Stempeldruck auf das Korrekturmaterial aus. Die benötigte Zeit könnte einem Messzeitintervall im Shark Fin Test zugeordnet werden und somit die Fließfähigkeit des Korrekturmaterials, in Bezug auf die benötigte Zeit vom Umspritzen des ersten Zahnes bis zum Reponieren des Erstabdruckes, beurteilt werden. Wie *Balkenhol et al.* jedoch zeigen konnten, sind gute Fließeigenschaften im Shark Fin Test nicht zwingend mit einer besseren Dimensionstreue und Detailwiedergabe von Oberflächen korreliert. Ob Materialien, die gute Fließeigenschaften im Shark Fin Test zeigen, bessere Ergebnisse bei der Darstellung infragingivaler Präparationsgrenzen in der Korrekturtechnik aufweisen, sollte in weiterführenden Studien untersucht werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass unterschiedliche klinische Situationen verschiedene Fließeigenschaften erfordern. Dass jedoch hohe Haifischflossen grundsätzlich zu guten Abformergebnissen in der Sulkusregion führen, wie vom Hersteller impliziert wird, ist sicher nicht der Fall.

Der Shark Fin Test mag Rückschlüsse auf das jeweilige Abformmaterial in Bezug auf dessen chemische Beschaffenheit (sekundäre chemische Bindungen, Braun'sche Molekularbewegung der monomeren Bestandteile) zulassen. So könnte z.B. die Komposition der einzelnen Monomerbestandteile die Fließfähigkeit und die Standfestigkeit der Abformmaterialien beeinflussen. Der Shark Fin Test lässt jedoch nur bedingt Rückschlüsse auf das Abbindeverhalten und die Verarbeitungszeit von Abformmaterialien zu. Dieses Ergebnis entspricht dem vorangeganger Untersuchungen, in denen ebenfalls kein signifikanter Zusammenhang zwischen den Ergebnissen des Shark Fin Tests und dem Phasenwinkel festgestellt wurde <sup>5</sup>.

Vom Messaufwand her bietet der Shark Fin Test eine relativ einfache Alternative zu den gängigen Rotationsrheometern, um Abformmaterialien in Bezug auf die zuvor beschriebenen Eigenschaften arbiträr einzuschätzen. Für eine detaillierte Analyse jedoch bleibt die Rheometrie weiterhin unerlässlich.

## 8.3 Konklusion

Der Shark Fin Test ist ein einfaches Instrument zur Beurteilung der Änderung der Fließfähigkeit von Abformmaterialien nach deren Applikation.

Es lassen sich die Veränderungen in der Fließfähigkeit und in der Standfestigkeit der Abformmaterialien über die benötigte Applikationszeit abschätzen. Generell verschlechtern sich die Fließeigenschaften unter Druck mit zunehmender Verarbeitungszeit.

Ob eine bessere Fließfähigkeit bessere Ergebnisse bei der Darstellung infragingivaler Präparationsgrenzen in der Korrekturtechnik zeigen sollte in weiterführenden Untersuchungen geklärt werden.

# 9 Zusammenfassung

Es war das Ziel dieser Arbeit, die Ergebnisse des Shark Fin Tests mit Hilfe von rheologischer Kenngrößen dentaler Abformmaterialien zu beschreiben.

Es wurden acht Abformmaterialien, vier Polyether und jeweils zwei A-Silikone und Hybridmaterialien untersucht. Die Prüfung der rheologischen Eigenschaften (komplexe Viskosität, Nullviskosität und Fließgrenze) wurden mit Hilfe eines Rheo Stress 600 Rheometers (Thermo/ Fisher Scientific, Karlsruhe), der Shark Fin Test mit einer Shark Fin Apparatur (Fa. 3M ESPE, Seefeld) durchgeführt.

Die Korrelationsanalyse nach Spearman ergab hochsignifikante Korrelation (p < 0,001) zwischen dem Shark Fin Test und zum einen der Fließgrenze, und zum anderen der Nullviskosität. Zwischen den Ergebnissen des Shark Fin Tests und denen er komplexen Vikosität bestand keine Korrelation. Folglich geben die Ergebnisse des Shark Fin Tests den Verlauf der Nullviskosität und der Fließgrenze der dentalen Abformmaterialien über die Verarbeitungszeit wieder.

Der Shark Fin Test erlaubt somit eine Aussage über die Fließfähigkeit von dentaler Abformwerkstoffe unter Druck, sowie deren Standfestigkeit in Abhängigkeit von der Verarbeitungszeit.

# 10 Summary

It was the aim of this study to correlate the results obtained of the shark fin test with rheological properties of dent al impression materials.

Eight impression materials, four Polyethers, two vinyl-poylsiloxanes and two Polyether/VPS blends, were analysed. The rheological properties (complex shear viscosity, yield point, and zero shear viscosity) were examined using a Rheo Stress 600 rotational rheometer (Thermo/ Fisher Scientific, Karlsruhe). The Shark Fin Test was accomplished by using a shark fin device (3M ESPE, Seefeld).

Correlation analyses using Spearman's Rho concluded a highly significant correlation (p < 0,001) between the Shark Fin Test on the on hand and the yield point, respectively the zero shear viscosity on the other. However, there was no correlation between the Shark Fin test and the complex shear viscosity. Hence, results obtained by the shark fin test reflect the yield point and zero shear viscosity during the course of polymerization.

Consequently, the shark Fin Test represents the flowability of impression materials under pressure and furthermore their firmness in relation to the working time.

# 11 Literaturverzeichnis

- 1. 3M ESPE. Das Abformmaterial Impregum. 1995-2005.
- 3M ESPE. Haifischflossentest macht Fließfähigkeit von Abformmaterial erstmals sichtbar. 2006.
- Aboushala A, Hassan M, Doherty E. Flow under Pressure of Six Impression Materials Using Shark - Fin Device. IADR General Session. Hawai, USA; 2004.
- Balkenhol M, Kanehira M, Finger WJ, Wöstmann B, Ohsawa M, Finger W. Working time of elastomeric impression materials: relevance of rheological tests. *Am J Dent* 2007;**20** (6):347-352.
- 5. Balkenhol M, Wöstmann B, Kanehira M, Finger WJ. Shark fin test and impression quality: a correlation analysis. *J Dent* 2007;**35** (5):409-415.
- 6. Benchimol J, Perry R, Kugel G, Ferreira S. Flow of Impression Materials with 2 mm Slit at End-Working-Time. IADR General Session. Baltimore, USA; 2005.
- Benchimol J, Perry R, Kugel G, Hallas M. Flow of Eight Impression Materials with 2 mm Slit after 25 sec. IADR General Session. Baltimore, USA; 2005.
- 8. Benchimol J, Perry R, Kugel G, Hoffmann M. Impression Materials Flow with 1 mm Slit at End -Working-Time. IADR General Session. Baltimore, USA; 2005.
- Berg JC, Johnson GH, Lepe X, Adan-Plaza S. Temperature effects on the rheological properties of current polyether and polysiloxane impression materials during setting. J Prosthet Dent 2003;90 (2):150-161.
- Berger HJ, Marxkors R, Meiners H. Abformgenauigkeit bei ringlosen Abdrücken. Dtsch Zahnärztl Z 1973;28:1051-1054.
- Braden M. Characterization of the setting process in dental polysulfide rubbers. *J Dent Res* 1966;45 (4):1065-1071.
- Braden M. Rheology of dental composition (impression compound). J Dent Res 1967;46 (3):620-622.
- Braden M, Elliott JC. Characterization of the setting process of silicone dental rubbers. *J Dent Res* 1966;45 (4):1016-1023.

- 14. Broome JC, Burgess JO, Lawson NC. Flow of fast and regular set impression materials. IADR CED. Dublin, Irleand; 2006.
- 15. Caputi S, Varvara G. Dimensional accuracy of resultant casts made by a monophase, one-step and two-step, and a novel two-step putty/light-body impression technique: an in vitro study. *J Prosthet Dent* 2008;**99** (4):274-281.
- Chai J, Pang IC, Leong D, Kim JE, Torres P. An investigation of the rheological properties of 10 vinyl-polysiloxane impression materials. *J Prosthodont* 1993;2 (3):167-173.
- 17. Chapman JL, Cote R, VBurgess JO. The Shark Fin Test for heavy and light body impression materials. IADR General Session. Baltimore, USA; 2005.
- Chu CS, Smales RJ, Wei SH. Requirements of an impression material for fixed prostheses. *Gen Dent* 1997;45 (6):548-555.
- Coccia E, Rappelli G, Scalise L, Pallotto L, Putignano A. Comparison of Impression Materials Using Shark-Fin Test. IADR CED. Dublin, Ireland; 2006.
- 20. Combe EC, Moder JB. An apparatus for measuring the rheological proprties of dental materials. *J Dent Res* 1976;**55** (2):223-228.
- 21. Combe EC, Moser JB. The rheological characteristics of elastomeric impression materials. *J Dent Res* 1978;**57** (2):221-226.
- 22. Cook WD. Rheological studies of the polymerization of elastomeric impression materials. I. Network structure of the set state. *J Biomed Mater Res* 1982;**16** (4):315-330.
- 23. Cook WD. Rheological studies of the polymerization of elastomeric impression materials. II. viscosity measurements. *J Biomed Mater Res* 1982;**16** (4):331-344.
- Cook WD. Rheological studies of the polymerization of elastomeric impression materials. III. Dynamic stress relaxation modulus. *J Biomed Mater Res* 1982;16 (4):345-357.
- Eichner K, Kappert HF. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. 8. Auflage. Hüthig 1996.
- Eyre D, van Noort R, Ellis B. The rheology of silicone rubber impression materials. J Dent 1989;17 (4):171-176.

- 27. Felton DA, Kanoy BE, Bayne SC, Wirthman GP. Effect of in vivo crown margin discrepancies on periodontal health. *J Prosthet Dent* 1991;**65** (3):357-364.
- 28. German MJ, Carrick TE, McCabe JF. Surface detail reproduction of elastomeric impression materials related to rheological properties. *Dent Mater* 2008;**24** (7):951-956.
- 29. German MJ, Carrick TE, McCabe JF, Balkenhol M, Kanehira M, Finger WJ, et al. Surface detail reproduction of elastomeric impression materials related to rheological properties. *Dent Mater* 2007;**26** (6):26.
- 30. Gernet W, Biffar R, Schwenzer N, Ehrenfeld M. Zahnärztliche Prothetik. 3. Auflage. *Thieme Verlag Stuttgart* 2007.
- 31. Giordano Rn. Impression materials; basic properties. *Gen Dent* 2000;48:510-512.
- 32. Gulker I. Margins. N Y State Dent J 1985;51 (4):213-215.
- H. M, M. LK. Klinische Materialkunde f
  ür Zahn
  ärzte. Carl Hanser Verlag M
  ünchen Wien. 1998.
- Hader S, Kuppermann B, Ranftl D, Klettke T. Flow of Fast-Setting Light Bodied Impression Materials During Working Time. IADR General Session. Baltimore, USA; 2005.
- 35. Herfort TW, Gerberich WW, Macosko CW, Goodkind RJ. Viscosity of elastomeric impression materials. *J Prosthet Dent* 1977;**38** (4):396-404.
- 36. Hofmann M. Der Korrekturabdruck. ZWR 1965;66:160-164.
- 37. ISO DIN 4823. Elastomere Abformmassen, Zahnheilkunde 2001.
- 38. Kim KN, Craig RG, Koran Ar. Viscosity of monophase addition silicones as a function of shear rate. *J Prosthet Dent* 1992;**67** (6):794-798.
- Kim MS, Doherty EH, Kugel G. Flow Under Pressure of Four Impression Materials Using Shark-Fin Device. IADR CED. Rom, Italien; 2001.
- 40. Klettke T, Dauelsberg H, Zawata C. Entscheidende Eigenschaften von Präzisionsabformmaterialien für den klinischen Erfolg. *QZ* 2005;**31**:414-430.
- 41. Klettke T, Ranftl D, Kuppermann B. Comparison of Differnt Types of Impression Materials. IADR General Session. Orlando, USA; 2006.

- 42. Kraft J. Zwanzig Jahre Korrekturabdruck-Erfahrungen in Praxis und Unterricht. *ZWR* 1986;**95**:136-138.
- 43. Kugel G, Klettke T, Goldberg JA, Benchimol J, Perry RD, Sharma S. Investigation of a new approach to measuring contact angles for hydrophilic impression materials. *J Prosthodont* 2007;**16** (2):84-92.
- 44. Mansfield MA, Wilson HJ. Elastomeric impression materials. A comparison of methods for determining working and setting times. *Br Dent J* 1972;**132** (3):106-110.
- 45. Martinez JE, Combe EC, Pesun IJ. Rheological properties of vinyl polysiloxane impression pastes. *Dent Mater* 2001;**17** (6):471-476.
- 46. Marxkors R, Meiners H. Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde. 5. Auflage.
   Deutscher Zahnärzte Verlag DÄV Hanser Köln München. 2001.
- 47. Mc Lean JW, von Fraunhofer JA. The estimation of cement film thickness by an in vivo technique. *Br Dent J* 1971;**131** (3):107-111.
- 48. McCabe JF, Arikawa H. Rheological properties of elastomeric impression materials before and during setting. *J Dent Res* 1998;77 (11):1874-1880.
- 49. McCabe JF, Bowman AJ. The rheological properties of dental impression materials. *Br Dent J* 1981;**151** (6):179-183.
- McCabe JF, Carrick TE. Onset of elasticity in setting elastomers. *J Dent Res* 1990;69 (9):1573-1575.
- 51. McCabe JF, Carrick TE. Rheological properties of elastomers during setting. *J Dent Res* 1989;68 (8):1218-1222.
- 52. McCabe JF, Storer R. Elastomeric impression materials. The measurement of some properties relevant to clinical practice. *Br Dent J* 1980;**149** (3):73-79.
- 53. McCabe JF, Walls AWG. Applied Dental Materials. 9th edition. *Blackwell Munk-sgaard* 1988.
- Metzger T. Das Rheologie-Handbuch: f
  ür Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern. 2. Auflage. Vincentz Network, Hannover. 2006.
- 55. Michalakis KX. Pre- and post-set hydrophilicity of elastomeric impression materials. *J Prosthodont* 2007;**16** (4):238-248.

- 56. Mondon M, Ziegler C. Changes in water contact angles during the first phase of setting of dental impression materials. *Int J Prosthodont* 2003;**16** (1):49-53.
- 57. Nissan J, Laufer BZ, Brosh T, Assif D. Accuracy of three polyvinyl siloxane puttywash impression techniques. *J Prosthet Dent* 2000;**83** (2):161-165.
- 58. Norling BK, Reisbick MH. The effect of nonionic surfactants on bubble entrapment in elastomeric impression materials. *J Prosthet Dent* 1979;**42** (3):342-347.
- 59. Ohsawa M, Finger W. Working time of elastomeric impression materials. *Dent Mater* 1986;**2** (4):179-182.
- Richter B, Kuppermann B, Führer C, Klettke T. Flow Properties of Light Bodied Impression Materials During Working Time. IADR General Session. Hawai, USA; 2004.
- 61. Rupp F, Axmann D, Jacobi A, Groten M, Geis-Gerstorfer J. Hydrophilicity of elastomeric non-aqueous impression materials during setting. *Dent Mater* 2004;**21**:94-102.
- Rupp F, Lee H-R, Axmann D, Groten M, Geis-Gerstorfer J. Quantifizierung der Benetzungseigenschaften von hydrophilierten A-Silikonen und Polyethern während der Applikationsphase. *Dtsch Zahnärztl Z* 2005;60:587-592.
- 63. Schramm G. Einführung in die Rheologie und Rheometrie. 2. Auflage. *Thermo Fisher Scientific (Karlsruhe) GmbH* 2004.
- 64. Schwickerath H. Die Quintessenz der Abformung mit Elastomeren. 1. Ausgabe. *Quintessenz Berlin* 1981.
- 65. Schwindling R. Die Abformung mit silikonhaltigen Abformmassen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1966;**21**:930-936.
- 66. Stipho S, Maiolo C, Perry R, Kugel G. Flow of Impression Materials Using Different Slit Sizes During Working-Time. IADR General Session. Orlando, USA; 2006.
- 67. Tan E, Chai J. Working times of elastomeric impression materials according to dimensional stability and detail reproduction. *Int J Prosthodont* 1995;**8** (6):541-547.
- 68. Thermo Fisher Scientific. Schulungsunterlagen, Rheologiekurs Karlsruhe 2007. 2007.
- Vaughin V, Kugel G, Perry R, Noonan ST. Measuring Folw of Elastomeric Impression Materials Using The Shark Fin Device. IADR General Session. Orlando, USA; 1997.

- Vermilyea SG, Huget EF, de Simon LB. Apparant Viscosities of Setting Elastomers. J Dent Res 1980;59 (7):1149-1151.
- 71. Vermilyea SG, Huget EF, De Simon LB. Extrusion of rheometry of fluid materials. *J Dent Res* 1979;**58** (7):1691-1695.
- 72. Wilson HJ. Elastomeric impression materials. 1. The setting material. *Br Dent J* 1966;**121** (6):277-283.
- 73. Wilson HJ. Elastomeric impression materials. 2. The set material. *Br Dent J* 1966;121 (7):322-328.
- 74. Wirz J, Schmidli F. Moderne Werkstoffe zur Abformung und Bissregistrierung. . *ZWR* 2004;**113**:126-136.
- 75. Wöstmann B, Koniaris A, Ferger P. Der Einfluss von Feuchtigkeit aud die Abformgenauigkeit in einem Sulkus-Fluid-Flow-Modell. *Dtsch Zahnärztl Z* 1999;**54**:613-613.

# 12 Anhang



# 12.1 Messkurven zu den Fehlwerten der Fließgrenze

Abbildung 12.1: Messkurven der Fehlwerte der Fließgrenze

# 12.2 Messkurven zu den Fehlwerten der komplexen Viskosität



Abbildung 12.2: Verlauf der Materialien mit Fehlwerten der komplexen Viskosität



# 12.3 Regressionsanalyse zur Bestimmung der Fließgrenze

Abbildung 12.3: Regression nach Casson der Fließkurven der Typ 3 Materialien beim Messzeitintervall von 30 s

In Tabelle 12.1 sind die entsprechenden Werte der Berechnung der Regression dargestellt.

**Tabelle 12.1: Regressionsanalyse nach Casson im Bereich**  $0 \le D \le 3$  zu Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.

Material	Regression nach Casson $\tau = (\tau_0)^{1/2} + (\eta_{CA} D)^{1/2}$
Flexitime Correct Flow	Casson 21: $\tau_0 = 59,14$ Pa, $\eta_{CA} = 52,41$ Pa s, $r = 0,9834$
Impregum Garant L Duosoft	Casson 22: $\tau_0 = 17,09$ Pa, $\eta_{CA} = 44,8$ Pa s, $r = 0,9931$
Fusion Wash Type	Casson 23: $\tau_0 = 76,24$ Pa, $\eta_{CA} = 50,75$ Pa s, $r = 0,9622$
P2 light	Casson 24: $\tau_0 = 41,27$ Pa, $\eta_{CA} = 55,24$ Pa s, $r = 0,9858$

In Abbildung 12.4 sind die Fließkurven mit den Regressionen nach Casson für die Berechnung der Fließgrenzen der Typ 2 Materialien bei dem Messzeitintervall von 30 s abgebildet.


Abbildung 12.4: Regression nach Casson der Fließkurven der Typ 2 Materialien beim Messzeitintervall von 30 s

Die Tabelle 12.2 zeigt die entsprechenden Werte zur Berechnung der Regressionsanalysen in

Abbildung 12.4.

**Tabelle 12.2: Regressionsanalyse nach Casson im Bereich**  $0 \le D \le 3$  zu Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden..

Material	Regression nach Casson $\tau = (\tau_0)^{1/2} + (\eta_{CA} D)^{1/2}$
Flexitime MonoPhase	Casson 29: $\tau_0 = 482,4$ Pa, $\eta_{CA} = 149,6$ Pa s, $r = 0,9044$
Impregum Penta Soft	Casson 30: $\tau_0 = 157,5$ Pa, $\eta_{CA} = 88,56$ Pa s, $r = 0,9689$
Fusion MonoPhase	Casson 33: $\tau_0 = 186,7$ Pa, $\eta_{CA} = 192,4$ Pa s, $r = 0,9693$
P2 MonoPhase	Casson 34: $\tau_0 = 119,0$ Pa, $\eta_{CA} = 253,7$ Pa s, $r = 0,989$



12.4 Creepanalyse zur Berechnung der Nullviskosität

Abbildung 12.5: Fließkurven mit eingezeichneter Creepanalyse der geprüften Typ 3 Abformmaterialien bei dem Messzeitintervall von 60 s

In Tabelle 12.3 sind die Ergebnisse für die Berechnung der Nullviskosität aus Abbildung 12.5

aufgeführt.

Tabelle 12.3: Ergebnisse der Berechnungen der Nullviskosität aus Fehler!	Verweisquelle konnte nicht ge-
funden werden.	

Material	Ergebnisse der Creepanalyse
Flexitime Correct Flow	$\eta_0 = 51530 \text{ Pa s } \gamma_0 = 0,138 \gamma_r = 0,045 \lambda_0 = 142,4 \text{ s } G_0 = 361,7 \text{ Pa}$
Impregum Garant L Duo- soft	$η_0 = 593,6$ Pa s $γ_0 = 0,008$ $γ_r = 0,004$ $λ_0 = 14,04$ s $G_0 = 42,27$ Pa
Fusion Wash Type	$\eta_0 = 20980 \text{ Pa s } \gamma_0 = 0,142 \ \gamma_r = 0,057 \ \lambda_0 = 59,76 \text{ s } G_0 = 351,1 \text{ Pa}$
P2 light	$\eta_0 = 12260 \text{ Pa s } \gamma_0 = 0,300 \ \gamma_r = 0,077 \ \lambda_0 = 73,05 \text{ s } G_0 = 167,8 \text{ Pa}$

Abbildung 12.6 zeigt die Fließkurven mit eingezeichneter Creepanalyse der untersuchten Typ 2 Materialien bei dem Messzeitintervall von 60 s.



# Abbildung 12.6: Fließkurven der Typ 2 Materialien mit eingezeichneter Creepanalyse bei dem Messzeitintervall von 60 s

In Tabelle 12.4 sind die Ergebnisse aus Abbildung 12.6 dargestellt.

Tabelle 12.4: Ergebnisse der Berechnung der Nullviskosität aus Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.

Material	Ergebnisse der Creepanalyse
Flexitime MonoPhase	$\eta_0 = 833600 \text{ Pa s } \gamma_0 = 0,003 \ \gamma_r = 0,001 \ \lambda_0 = 54,73 \text{ s } G_0 = 15230 \text{ Pa}$
Impregum Penta Soft	$\eta_0 = 31020 \text{ Pa s } \gamma_0 = 0,065 \gamma_r = 0,024 \lambda_0 = 40,28 \text{ s } G_0 = 770,2 \text{ Pa}$
Fusion MonoPhase	$\eta_0 = 95990 \text{ Pa s } \gamma_0 = 0,031 \gamma_r = 0,016 \lambda_0 = 60,65 \text{ s } G_0 = 1582 \text{ Pa}$
P2 MonoPhase	$\eta_0 = 191000 \text{ Pa s } \gamma_0 = 0,027 \ \gamma_r = 0,010 \ \lambda_0 = 103,7 \text{ s } G_0 = 1842 \text{ Pa}$

#### 12.5 Messkurven der Nullviskosität der Materialien mit initial sinkenden Werten



Abbildung 12.7: Verlauf der Messwerte der Nullviskosität des Materials Impregum Garant L Duosoft



Abbildung 12.8: Verlauf der Messwerte der Nullviskosität des Materials Flexitime Correct Flow



Abbildung 12.9: Verlauf der Messwerte der Nullviskosität des Materials Impregum Penta Soft



Abbildung 12.10: Verlauf der Messwerte der Nullviskosität des Materials Flexitime MonoPhase

#### 12.6 Messkurven der Fließgrenze der Materialien mit sinkenden Werten



Abbildung 12.11: Verlauf der Messwerte der Fließgrenze des Materials Impregum Garant L Duosoft



Abbildung 12.12: Verlauf der Messwerte der Fließgrenze des Materials P2 light



Abbildung 12.13: Verlauf der Messwerte der Fließgrenze des Materials Impregum Penta Soft



Abbildung 12.14: Verlauf der Messwerte der Fließgrenze des Materials P2 MonoPhase

#### 12.7 Messkurven der komplexen Viskosität

Die einzelnen Messkurven der komplexen Viskosität sind in Abbildung 12.15 für die geprüften Typ 3 und in Abbildung 12.16 für die geprüften Typ 2 Materialien dargestellt.



Abbildung 12.15: Messkurven der komplexen Viskosität für die geprüften Typ 3 Materialien



Abbildung 12.16: Messkurven der komplexen Viskosität der Typ 2 Materialien

### 13 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 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."

## 14 Danksagung

Ich möchte mich an erster Stelle bei meiner Familie bedanken. Besonderer Dank geht hierbei an meine Eltern, meinen Onkel Peter, meine Geschwister und nicht zuletzt an Ingra.

Auch möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn PD. Dr. Markus Balkenhol bedanken, für seine Geduld und für die sehr gute Betreuung.

Der Lebenslauf wurde aus der elektronischen Version der Arbeit entfernt.

The curriculum vitae was removed from the electronic version of the paper.