

Werkstoffkundliche Charakterisierung und Bestimmung der Dentinhaftung von bioaktiven Füllungsmaterialien

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Zahnmedizin
des Fachbereichs Medizin
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Marzell, Frank
aus Dillenburg

Gießen 2021

**Aus dem Fachbereich Medizin
der Justus-Liebig-Universität Gießen
Poliklinik für Kinderzahnheilkunde**

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Krämer
Gutachter: Prof. Dr. Wittekindt

Tag der Disputation: 12.07.2022

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	3
2.1	Der bleibende Zahn	3
2.1.1	Schmelz.....	3
2.1.2	Dentin	4
2.2	Kaubewegung.....	5
2.3	Karies	6
2.3.1	Sekundärkaries.....	8
2.4	Füllungsmaterialien.....	8
2.4.1	Komposite	8
2.4.2	Glasionomerezemente.....	10
2.4.3	Alkasite.....	14
2.5	Smarte und bioaktive Materialien	15
2.6	Adhäsion von Füllungsmaterial am Zahn.....	16
2.6.1	Adhäsion von Kompositen.....	17
2.6.2	Adhäsion von konventionellen Glasionomerezementen	20
2.6.3	Adhäsion von Füllungsmaterialien mit Kompositanteilen.....	20
2.7	Prüfverfahren von Füllungsmaterialien.....	21
2.7.1	Biegeversuch	21
2.7.2	Vickershärteprüfung.....	23
2.7.3	Mikrozugversuch.....	24
2.8	Zusammenfassung des theoretischen Hintergrunds	25
3	Zielsetzung dieser Arbeit	26
4	Material und Methode	28
4.1	Materialien	28
4.1.1	Füllungsmaterialien	28
4.1.2	Adhäsive und Conditioner.....	29
4.2	Verarbeitung der Materialien	30

4.2.1	Verarbeitung ohne Adhäsiv, oder Conditioner:.....	30
4.2.2	Verarbeitung mit Adhäsiv, oder Conditioner:	31
4.3	Vier-Punkt-Biegeversuch und Vickershärteprüfung.....	33
4.3.1	Kalibrierung auf die initiale Biegefestigkeitsmessung.....	33
4.3.2	Probenherstellung zur Ermittlung der Materialeigenschaften .	33
4.3.3	Prüfung der initialen Biegefestigkeit, des E-Moduls, Modulus of Resilience, Modulus of Toughness	35
4.3.4	Prüfung der Ermüdung	38
4.3.5	Prüfung der Vickershärte.....	41
4.3.6	Analyse der Probekörper des Vier-Punkt-Biegeversuchs und der Vickershärte.....	42
4.4	Mikrozugprüfung	42
4.4.1	Zähnesammeln und Lagerung	42
4.4.2	Kalibrierung auf den Mikrozugtest.....	43
4.4.3	Vorbereitung der Zähne	43
4.4.4	Herstellung der Probestäbchen für den Mikrozugversuch.....	44
4.4.5	Durchführung der Mikrozugprüfung	46
4.4.6	Qualitative Analyse der Bruchstücke.....	47
4.4.7	REM-Analyse des Mikrozugversuchs	48
4.5	Statistische Auswertung	49
5	Ergebnisse	51
5.1	Initiale Biegefestigkeitsmessung.....	51
5.2	E-Modul Messung.....	52
5.3	Messung des Modulus of Resilience	53
5.4	Messung des Modulus of Toughness.....	54
5.5	Ermüdungsmessung	55
5.6	Vickershärtemessung	58
5.7	Haftwertmessung	59
5.8	Qualitative Darstellung der Bruchflächen im REM	62
5.8.1	Vier-Punkt-Biegeversuch	62
5.8.2	Vickershärte.....	69
5.8.3	Mikrozugversuch.....	71

6	Diskussion	75
6.1	Diskussion der Methode	75
6.1.1	4-Punkt-Biegeversuch	75
6.1.2	Vickershärteprüfung.....	76
6.1.3	Mikrozugversuch.....	76
6.1.4	Lichthärtung mit anschließender Wasserlagerung bei 37 °C für 4 Wochen.....	77
6.2	Einordnung und klinische Bewertung der Ergebnisse	79
6.2.1	Initiale Biegefestigkeit.....	80
6.2.2	E-Modul.....	82
6.2.3	Modulus of Resilience	84
6.2.4	Modulus of Toughness	85
6.2.5	Ermüdung	86
6.2.6	Vickershärte.....	88
6.2.7	Haftwerte.....	90
6.3	Diskussion der qualitativen Darstellung	92
6.3.1	Dehydratationsrisse und Lufteinschlüsse	92
6.3.2	Füllkörper	94
6.3.3	Matrix.....	96
6.3.4	Hybridschicht und „Resin Tags“	97
7	Fazit und Ausblick.....	100
8	Zusammenfassung.....	102
9	Summary.....	104
10	Abkürzungsverzeichnis.....	106
11	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	108
12	Literaturverzeichnis.....	110
13	Anhang	126
14	Publikationsverzeichnis	137

15	Ehrenwörtliche Erklärung.....	138
16	Danksagung	139

1 Einleitung

Obwohl Amalgam ein bewährtes Füllungsmaterial ist, wird es aus ästhetischen, zahnhartsubstanzschädigenden [182] Gründen und fraglich auch wegen gesundheitlichen Bedenken weitestgehend durch alternative Füllungsmaterialien ersetzt. Im Jahr 2013 betrug der Anteil von Amalgam nur noch 10 % am Umsatzvolumen von Füllungsmaterialien in Deutschland [24].

Durch die EU-Quecksilberverordnung wurde 2018 das Anwendungsspektrum von Amalgam EU-weit eingeschränkt: So darf das Material bei einer Milchzahntherapie bei Patienten vor dem 15-ten Lebensjahr sowie bei Schwangeren und Stillenden nicht mehr verwendet werden. [24]

Zwecks Alternativen wurde in den letzten Jahrzehnten an den physikalischen und ästhetischen Eigenschaften von Füllungsmaterialien forciert weitergeforscht. Der Begriff „Bioaktivität“ rückte in der Zahnmedizin dabei zunehmend ins Zentrum, zumal DentalproduktHersteller aktiv mit dem Adjektiv „bioaktiv“ werben.

Um „Bioaktivität“ für Füllungsmaterialien zu definieren, trafen sich im Jahr 2018 Experten der Zahnmedizin aus Praxis, Universitäten und Industrie. Es wurde der Konsens gefasst, dass Bioaktivität vorliegt, sobald das Füllungsmaterial neben dem Ersatz von Zahnhartsubstanz auch spezifische Zell- oder Gewebeantworten oder Mikroorganismen in ihrer Wechselwirkung aktiv beeinflusst. [154]

Bei der Entwicklung von Füllungsmaterialien wurde darauf geachtet, dass diese dem Referenzmaterial Amalgam bezüglich Kaukräften und Ästhetik mindestens gleichwertig sind. Diesen Anspruch erfüllten Komposite bisher am besten, weswegen sie sich in der Zahnmedizin als Füllungsmaterial der ersten Wahl etablierten. Als bedeutsame Schwachstelle der Komposite erweist sich dagegen deren fehlende Bioaktivität. So ergibt sich kein positiver Effekt bezüglich der Hemmung von Sekundärkaries, welches wegen kariesinduzierenden Bakterien an der Verbundfläche zwischen Füllungsmaterial und Zahnhartsubstanz entsteht. [40, 138]

Dagegen zeigten konventionelle Glasionomerzemente schon früh die Eigenschaft, dass sie einen positiven Einfluss auf die sie umgebenden Strukturen nehmen. Dieser Einfluss

begründet sich durch die erhöhte Fluoridabgabe aus dem Material [92, 99]. Ein Nachteil gegenüber Kompositen besteht jedoch darin, dass konventionelle Glasionomerzemente bezüglich physikalischer Materialeigenschaften und Ästhetik unterliegen. Trotz des „bioaktiven“ Einflusses bleiben konventionelle Glasionomerzemente in ihrem Anwendungsgebiet stark eingeschränkt, da sie sich bei der bleibenden Dentition oft nicht für einen dauerhaften Zahnhartsubstanzersatz eignen.

Als Weiterentwicklung wurden vor Kurzem der kunststoffmodifizierte Glasionomerzement ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE (Pulpdent, Watertown, USA) und das Alkasit Cention N (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) auf den Markt gebracht und als „bioaktiv“ beworben.

Beide Materialien wurden bislang nur durch den jeweiligen Hersteller charakterisiert, weswegen eine wissenschaftliche Bewertung selbiger auf Datengrundlage präklinischer und klinischer Daten fehlt.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Der bleibende Zahn

Der bleibende Zahn gehört zur zweiten Dentition und ist in seinen makroskopischen und mikroskopischen Eigenschaften deutlich von einem Milchzahn der vorausgehenden, ersten Dentition unterscheidbar [9, 76]. Wegen der längeren Verweildauer im Mund muss ein bleibender Zahn deutlich stabiler und resistenter gegenüber externen Einflüssen sein. Dieser Faktor ist zu beachten, wenn ein in seinem Zahnhartgewebe geschädigter Zahn restauriert werden muss. Die Wahl des Füllungsmaterials sollte so gewählt werden, dass neben den ästhetischen vor allem auch die mechanischen Eigenschaften des ehemals gesunden Zahnhartgewebes bestmöglich nachempfunden werden. Die beiden nachfolgenden Kapitel werden daher die Eigenschaften von Schmelz und Dentin näher beleuchten. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass der Wurzelzement und die Zahnpulpa ebenfalls zu den anatomischen Zahnschichten gehören, jedoch wegen fehlendem Bezug zu dieser Arbeit nicht weiter ausgeführt werden.

2.1.1 Schmelz

Der Zahnschmelz besteht aus Kristallen, welche während der Zahnentwicklung von Ameloblasten gebildet werden. Dazu findet eine Kalzium-Phosphat-Mineralisation statt, bei der unter Beteiligung von Carbonat komplexe Hydroxylapatite entstehen [9, 76].

Die entstehenden Kristalle schließen sich zu Schmelzprismen zusammen und werden von einer Hydrationschale umgeben, welche aus Proteinen und Lipiden besteht. Jedes Prisma besteht dabei aus ca. 100 Schmelzkristallen. Ein Schmelzkristall hat die Form eines Apatitstäbchens mit den Maßen von 160 nm × 25 nm × 40 nm (Länge × Breite × Höhe). Die Anordnung mehrerer Schmelzprismen ergibt eine wellenförmige Aneinanderreihung sowohl in horizontaler als auch vertikaler Richtung und entspricht dem Weg der Ameloblastenbewegung während des Schmelzbildungsprozesses. Diese Anordnung ist Grund für die große Härte des Schmelzes. [9, 76]

Schmelz ist die härteste Substanz des menschlichen Körpers und erreicht Härtewerte von 260 – 400 HV [9, 32, 106, 115, 196]. Die Härte im Schmelzgefüge nimmt dabei von der Schmelz-Dentin-Grenze bis zur Zahnoberfläche hin stetig zu [119]. Die Schmelzsubstanz besteht neben anorganischen Verbindungen, die 93 – 98 Gew.-% der Gesamtmasse ausmachen, auch aus 1,5 – 4 Gew.-% Wasser sowie aus organischen Verbindungen wie Proteine und Lipide [76]. Aufgrund des hohen anorganischen Anteils im Schmelz hat

diese Struktur ein hohes E-Modul. Je nachdem, ob die Messung mit dem Schmelzprismenverlauf, oder senkrecht dazu erfolgt, variiert das E-Modul von 9,65 – 98 GPa [74, 177, 198]. Die Zugfestigkeit von Schmelz beträgt 11,5 – 46,9 MPa [68].

Nachdem der Zahn die Gingiva durchbrochen hat, verliert er die Fähigkeit weiteren Schmelz zu bilden, da die Ameloblasten der Zahnoberfläche ungeschützt aufliegen und absterben [9].

2.1.2 Dentin

Dentin wird von Odontoblasten gebildet. Zwischen Schmelz und Dentin wird noch unter Einwirkung der Ameloblasten Manteldentin gebildet, welches schmelzähnlich mineralisiert ist und eine Stärke von 80 – 100 μm aufweist. Außerdem besitzen die Odontoblasten in dieser Zone viele Seitenverzweigungen. [9]

Dentin ist ein Gemisch aus 70 Gew.-% anorganischen, 20 Gew.-% organischen Anteilen und 10 Gew.-% Wasser. Der organische Anteil wird überwiegend aus Kollagen und kollagenartigen Verbindungen gebildet. Dagegen besteht der anorganische Teil hauptsächlich aus Phosphat- und Kalziumverbindungen. Letztere liegen als Apatit in kristalliner Form vor und messen $20\text{ nm} \times 18 - 20\text{ nm} \times 3,5\text{ nm}$ (Länge \times Breite \times Höhe). Bei Bildung der Dentinstruktur hinterlassen die Odontoblasten Zellfortsätze, welche in sogenannten Dentinkanälen zu liegen kommen [76].

Pulpanah Dentinkanäle haben einen Durchmesser von 2 – 3 μm und verjüngen sich zur Peripherie hin auf 0,5 – 0,9 μm [148]. Daher besteht die Gesamtquerschnittsfläche des Dentins pulpanah zu 80 % und peripher nur noch zu 4 % aus Dentinkanälen [76].

Die Kanalanzahl beläuft sich an der Schmelz-Dentin-Grenze auf 10.000 – 25.000 Kanäle/ mm^2 und nimmt Richtung Pulpainnerem mit 30.000 – 52.000 Kanäle/ mm^2 zu [65]. Auch als Folge der Zunahme der Kanaldurchmesser ist die Permeabilität des Dentins pulpanah exponentiell größer. Der Raum zwischen den Zellfortsätzen und der Kanalwand wird periodontoblastischer Raum genannt und beinhaltet Gewebsflüssigkeit, welche unter höherem Druck als dem atmosphärischen Druck steht. Kommt es zu einer Eröffnung eines Dentinkanals, strömt die Gewebsflüssigkeit in Richtung Defekt und schützt so die Pulpa vor Eindringen von Fremdkörpern [148].

Die Kanalwände der Dentinkanäle sind von dem peritubulären Dentin umgeben, welches das am stärksten mineralisierte Dentin darstellt. Intertubuläres Dentin trennt die Dentinkanäle voneinander und ist wegen des erhöhten Kollagenanteils weniger stark mineralisiert. Dentin besitzt eine Härte von 45,7 – 54,9 HV [32, 196]. Die Härte nimmt aufgrund der strukturellen Beschaffenheit des Dentins von der Schmelz-Dentin-Grenze pulpawärts ab [147]. Durch den erhöhten organischen Anteil hat Dentin gegenüber Schmelz ein geringeres E-Modul und liegt im Bereich von 13,7 – 29,8 GPa [73, 89, 124, 156]. Dahingegen besitzt Dentin mit 33,9 – 61,6 MPa eine höhere Zugfestigkeit [68].

Mit zunehmendem Lebensalter verengen sich die Kanaldurchmesser, da die Dentinbildung der Odontoblasten lebenslang aufrechterhalten wird. Gleichzeitig wandern die Zellkörper in Richtung Pulpainnerem [9, 76].

2.2 Kaubewegung

Die Kaubewegung ist eine sehr komplexe dreidimensionale Bewegung, welche aus Scharnier- und Gleitbewegungen besteht und durch mehrere anatomische Strukturen ermöglicht wird [50, 9]. Beteiligt sind dabei Gelenkflächen von Os temporalis und Caput mandibulae, stabilisierende Bänder, Gelenkscheiben, Kaumuskulatur und deren innervierende Hirnnerven V, dem N. trigeminus mitsamt Verzweigungen [50].

Das Kaumuster wird von zwei zentral sitzenden kortikal-subkortikalen Netzwerken, sogenannten Kaumustergeneratoren, erzeugt. Der Basisrhythmus wird von dem Rhythmusgenerator generiert und von dem Spitzengenerator anhand sensorischer Informationen aus der Mundhöhle moduliert. Zu den relevanten sensorischen Informationen gehören Beschaffenheit der Nahrung, Bolusgröße, Temperatur und Fremdkörpergefühl [9]. Die Kaufrequenz ist abhängig von der Beschaffenheit des Nahrungsmittels und variiert zwischen 49 – 120 Zyklen pro Minute [16].

Die Kaubewegung lässt sich in drei Phasen einteilen, welche zusammengenommen eine Kauschleife ergeben. Der Öffnungsphase schließen sich zunächst die Schlussphase und zuletzt die Okklusionsphase an. [2]

Während der Kaubewegung nähert sich der Unterkiefer dem Oberkiefer an und stellt Zahnkontakt her. Durch die typisch linguale Neigung der Unterkiefermolaren sowie der

bukkalen Neigung der Oberkiefermolaren entsteht mit Kontakt der antagonisierenden Zähne eine axiale Belastung. Die in Kontakt stehenden Flächen der korrespondierenden Zähne gleiten übereinander hinweg und zerkleinern so die dazwischenliegende Nahrung. Daneben lassen sich Gebrauchsabrasionen der entsprechenden Zahnflächen beobachten [114]. Im jugendlichen Gebiss besteht daher noch eine Höcker-Fossa-Verzahnung, welche sich mit den Jahren zu geglätteten Kontaktflächen einschleift [9].

Die maximale Kaukraft wird am Ende der okklusalen Phase erreicht und beträgt in der Molarenregion durchschnittlich 12,3 kg (ca. 20,6 N) und im Inzisivenbereich 8,2 kg (ca. 80,4 N) [16, 112].

Die durchschnittlich erreichte Kauspannung wird auf 5 – 20 MPa geschätzt, während die Kaufrequenz bei ca. 2 Hz liegt. Die Kauleistung ist dabei schwer zu beurteilen, da Kaudauer, Kauspannungen, Kauzyklen, Lebensmittelkonsistenz sowie die bilateralen Veränderungen während der Kautätigkeit Einfluss darauf nehmen. Die durchgeführten Kauzyklen werden auf 300 – 700 pro Tag geschätzt. [99]

Im Ruhezustand des Kauapparates nehmen die Kiefer reflektorisch eine sogenannte Ruheschwebeposition ein, in der ein Abstand von 2 – 8 mm zwischen den Ober- und Unterkieferfrontzähnen besteht. In dieser Position wirkt keine Belastungskraft auf die Zähne. [9]

2.3 Karies

Plaque ist ein Biofilm der sich als Belag der Zahnoberfläche anlagert. Er besteht aus Speichelbestandteilen, bakteriellen Stoffwechselprodukten, Nahrungsresten und Bakterien. In ausgereifter Plaque nehmen Bakterien einen Anteil von 60 – 70 Vol.-% ein [76, 169].

Bei der Kariesentstehung spielen *Streptococcus mutans* und *Laktobazillus* eine zentrale Rolle. Durch anaerobe Glykolyse niedermolekularer Kohlenhydrate bilden sie organische Säuren wie Milchsäure, welche in die Umgebung freigesetzt werden und so die Zahnhartsubstanz demineralisiert [25, 53, 98, 169]. Weitere organische Säuren, die freigesetzt werden, sind Essigsäure, Ameisensäure und Propionsäure [54]. *Streptococcus mutans* selbst ist säuretolerant und kann bei einem pH-Wert unter 5,5 überleben und

weiter Säure bilden. Auch Laktobazillen sind Mikroorganismen, welche in saurem Milieu metabolisch aktiv bleiben [53, 76].

In ausgereifter Plaque mit genügend Substratzufuhr wird ein für die Zahnhartsubstanz kritischer pH-Wert von 5,0 – 5,7 unterschritten [49, 76, 98]. Es ergibt sich ein Mineralverlust der Zahnoberfläche, da die zahnumgebende Lösung nicht mehr ausreichend mit Ionen gesättigt ist [193]. Besonders die Bereiche im Kristallgefüge mit eingelagertem Kalzium und Phosphat werden angegriffen und herausgelöst. Diese gelösten Anteile diffundieren aus dem Kristallgefüge heraus und hinterlassen Lücken in der Zahnstruktur [53, 54]. Als Folge kommt es zur Ausbildung von vier verschiedenen Zonen im Schmelz. Von der Zahnoberfläche Richtung Zahninnerem reihen sich die pseudointakte Schicht, der Läsionskörper, die dunkle Zone und die transluzente Zone aneinander. Die Zahnhartsubstanz wird durch den Mineralverlust durchlässig, indem sich die interkristallinen Räume vergrößern. In den entstandenen Räumen finden sich Bakterien ein und dringen tiefer in die Zahnhartsubstanz vor [76, 169].

Ohne intervenierende Maßnahmen, wie der Plaqueentfernung, setzt sich der kariöse Prozess bis zu tieferen Schichten der Zahnhartsubstanz fort. Sobald das Dentin erreicht wird, orientiert sich der demineralisierende Prozess entlang den Dentinkanälen und dem Manteldentin. Der so entstehende Läsionskörper gleicht einem Kegel mit Basis an der Schmelz-Dentin-Grenze und lässt sich histologisch in vier Schichten einteilen: Von der Schmelzkaries zum Zahninneren reihen sich die Demineralisationszone, „dead tract“, Sklerosezone und normales Dentin aneinander. Speziell der „dead tract“ weist ein hohes Permeabilitätsvermögen auf, da Odontoblasten ihre Fortsätze von dem kariösen Prozess abziehen und den zurückbleibenden Dentinkanal nicht verschließen. [76, 87]

Der gesamte Prozess wurde schon 1898 von Miller als chemoparasitäre Theorie vorgestellt und später durch weitere Forschungsteams verifiziert [54, 76, 169].

Mit Fortschreiten der Karies summieren sich die Strukturschäden der Zahnhartsubstanz und führen letztendlich zu einer Kavitation des befallenen Bereichs [53, 54, 87, 98, 169]. Wird die Kariesentstehung zu spät entdeckt und nicht umgehend gehemmt, ist eine Entfernung der kariösen Zahnhartsubstanz und anschließende Restauration mit dafür geeigneten Füllungsmaterialien unumgänglich.

2.3.1 Sekundärkaries

Nach Restauration eines Zahnes kann es im Randbereich der Füllung zu einem neuen kariösen Prozess kommen. Die Pathogenese entspricht dabei der Kariesentstehung an gesunder Zahnhartsubstanz und wird Sekundärkaries genannt [76, 87].

Hauptangriffspunkt für die Entstehung einer Sekundärkaries stellen Spalt- und Stufenbildungen zwischen Füllungsmaterial und Zahnhartsubstanz dar. Dabei kommt es zu einer Invasion von Bakterien und der aus Kapitel 2.3 beschriebenen Kariesentstehung. Da der Rand des Füllungsmaterials als Leitschiene dient, erreicht der kariöse Prozess schneller tieferliegende Regionen. [76, 87] Dabei gehören Sekundärkaries, Verschleiß, Bruch und Defekt des Füllungsrandes zu den Hauptversagensgründen einer Restauration [23, 110].

2.4 Füllungsmaterialien

Sobald Zahnhartsubstanzdefekte soweit fortgeschritten sind, dass eine invasive Behandlung zur Wiederherstellung des Zahns in Form und Stabilität notwendig ist, sind Füllungsmaterialien erforderlich. Wichtig ist, dass Materialien zum Einsatz kommen, deren Eigenschaften für das Anwendungsgebiet geeignet sind und so für den Zahn einen langen suffizienten Schutz bieten können [9, 76, 166].

Auf dem Dentalmarkt werden hierfür verschiedenste Füllungsmaterialien angeboten, die sich in dem Konzept ihres Materialaufbaus grundlegend voneinander unterscheiden.

2.4.1 Komposite

Komposite unterteilen sich in drei Hauptkomponenten: organische Matrix, disperse Phase und Verbundphase. Die angebotenen Komposite besitzen jeweils eine charakteristische Kombination der verschiedenen Agenzien auf Grundlage dieser drei Hauptkomponenten [108]. Die einzelnen Komponenten werden im Folgenden erläutert.

Die **organische Matrix** besteht aus Monomeren, Initiatoren, Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten und anderen Additiven [76]. Durch die organische Matrix werden die anderen Materialkomponenten ummantelt und in Position gehalten [11, 76].

Bei Monomeren handelt es sich um multifunktionelle Methacrylate [76]. Bowen erzielte im Jahr 1962 mit der Entwicklung des „Bowen-Moleküls“, welches ein bifunktionelles aromatisches Dimethacrylat ist und als Bisphenol-A-Glycidyl-Methacrylat (Bis-GMA) verwendet wird, einen Grundstein für eine deutliche Verbesserung der physikalischen

und chemischen Eigenschaften von Kompositen [9, 11, 59, 76]. Nachfolgend wurden weitere bifunktionelle Monomere wie Triethylenglycoldimethacrylate (TEGDMA) und Urethandimethacrylat (UDMA) entwickelt, um die organische Matrix weiter zu verbessern. Monomerarten kommen in Kompositen einzeln oder in Kombination zum Einsatz [9, 11]. Es gilt die Faustregel, dass je länger das verwendete Monomer ist, desto viskoser ist das Ausgangsmaterial und desto geringer fällt die Materialschrumpfung beim Aushärtungsvorgang aus. Durch den Einsatz von längeren Monomeren kann die Schrumpfung als Hauptnachteil von Kompositen minimiert werden [11, 59].

Initiatoren werden durch chemische, oder physikalische Aktivatoren zur Umwandlung in energiereiche Moleküle, sogenannte Radikale, angeregt. Die erzeugten Radikale reagieren mit den Doppelbindungen der Monomere, wodurch Polymerketten gebildet werden und das Material aushärtet [9, 13, 45, 76]. Zusätzlich können Monomere auch unpolymerisiert Teil der Matrix werden. Diese freien Monomere können mit den vor der Reaktion zur Verfügung stehenden Monomere ins Verhältnis gesetzt werden, was als Konversionsrate bezeichnet wird [33, 63, 127].

Zur Lichthärtung des Materials werden Fotoinitiatoren verwendet, welche auf bestimmte Wellenlängen sensibel reagieren. Kampferchinon wird bei einer Wellenlänge von 468 nm aktiviert und benötigt zur Bildung von Radikalen ein Reduktionsagens, welches in Form von tertiären Aminen beigefügt wird [27, 82, 142, 164]. Acylphosphinoxid, auch bekannt als „Lucerin TPO (2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide)“, absorbiert Licht der Wellenlänge von 370 – 425 nm während „PPD (Phenyl-propanedione)“ Wellenlängen von 350 – 490 nm erfordert [27, 121, 164]. Auf der Basis von Germanium-Verbindungen wurde der Fotoinitiator „Ivocerin“ entwickelt, welcher bei Absorption von Licht mit einer Wellenlänge von 410 nm ohne einen zusätzlichen Koinitiator oder Polymerisationsbeschleuniger direkt in Radikale zerfällt [76, 164].

Stabilisatoren fangen Radikale ab, welche sich schon vor der eigentlichen Aktivierung bilden. Dadurch verlängern sie die Haltbarkeit und damit die Lagerbeständigkeit des unverarbeiteten Materials [9, 76].

Farbstoffe und Pigmente sorgen für die Farbgebung des Materials und somit für die optische Anpassung an den zu füllenden Zahn. Unter Additiva versteht man Weichmacher, Lichtschutzmittel und optische Aufheller [9, 76].

Die **disperse Phase** ermöglicht die physikalische und mechanische Leistungsfähigkeit des Komposits durch Einlagerung von anorganischen Füllern wie Quarz, Keramik und Siliziumdioxid in die Kunststoffmatrix [11, 59, 62, 76, 108]. Unterschieden werden Makrofüller mit einer Teilchengröße von 1 – 100 μm und Mikrofüller mit einer mittleren Teilchengröße von 0,04 μm [59, 76, 108]. Klassifiziert werden die Komposite durch die unterschiedlichen Kombinationen der verschiedenen Füllstoffkorngrößen. Dabei gibt es konventionelle Komposite, welche durch Zusatz von Makrofüllern eine mittlere Teilchengröße von 5 – 10 μm enthalten. Homogene Mikrofüllerkomposite beinhalten Mikrofüller während inhomogene Mikrofüllerkomposite ebenfalls Mikrofüller beinhalten, jedoch mit splitterförmigen Vorpolymerisaten aus zermahlenden mikrogefüllten Kompositmaterialien modifiziert werden. Hybridkomposite bestehen entsprechend aus der Kombination von Makro- und Mikrofüllern [76, 94, 108]. Hybridkomposite werden dabei in Feinpartikelhybridkomposite mit einer Korngröße bis zu 5 μm , Feinstpartikelhybridkomposite mit einer Korngröße bis zu 3 μm und Submikrometerhybridkomposite mit einer Korngröße bis zu 1 μm weiter unterteilt. Feinstpartikelhybridkomposite haben sich im klinischen Gebrauch durchgesetzt und werden bei plastischen Restaurationen von Kavitäten der Klassen I, II, III, IV und V verwendet [59, 76].

Die **Verbundphase** dient als Vermittler zwischen den Füllkörpern und der organischen Matrix. Dazu ist die Silanisierung der Füllkörper notwendig. Diese wird in der Regel durch 3-Methacryloyloxypropyltrimetoxisilan vorgenommen, wodurch der Füllkörper die Fähigkeit erlangt, eine chemische Bindung mit der organischen Matrix einzugehen. Dieser Verbund ist durch saure Hydrolysen angreifbar und bedingt so eine relevante Schwachstelle aller Kompositmaterialien. [76]

Wegen ihrer Bestandteile sind Komposite hydrophob, was bei der Füllungstherapie und der dazu nötigen Haftung an der hydrophilen Zahnhartsubstanz berücksichtigt werden muss [11, 59, 76]. Weiterführend sei hier auf Kapitel 2.6.1 verwiesen.

2.4.2 Glasionomerzemente

In den folgenden zwei Kapitel wird die Stoffklasse der Glasionomerzemente näher vorgestellt. Dabei wird zunächst der konventionelle Glasionomerzement und

anschließend, als dessen Weiterentwicklung, der kunststoffmodifizierte Glasionomerzement beschrieben.

2.4.2.1 Konventionelle Glasionomerzemente

Mit dem Ziel, die natürliche Zahnhartsubstanz hinsichtlich thermischer, mechanischer und optischer Eigenschaften nachzuahmen, wurden konventionelle Glasionomerzemente entwickelt. Mit Verwendung von Polyacrylsäure anstelle von Eugenol gelang erstmalig eine Adhäsion des Materials an Schmelz und Dentin [120].

Im Jahr 1972 entwickelten Wilson und Kent ein fluoridreiches Glas, das erstmalig zur Anwendung eines zahnmedizinisch verwendbaren Zementsystems führte. Die Schlüsselerkenntnis war, dass eine höhere Basizität des verwendeten Glases zu einer schnelleren Abbindereaktion führt [186].

Das heutzutage verwendete Kalzium-Fluoro-Aluminium-Silikatglas zeigt eine durchschnittliche Partikelgrößen von maximal 10 µm [105]. Die Größe der verwendeten Glaspartikel nimmt Einfluss auf die mechanische Stabilität des Zements: Überwiegen kleine Partikel, so steigt der Festigkeitswert, wohingegen große Partikel eine verminderte Viskosität bei aktiviertem, jedoch nicht abgebundenem Zement bedingen [159].

Das Reaktionskonzept eines konventionellen Glasionomerzements basiert auf einer Säure-Base-Reaktion zwischen den zwei Hauptkomponenten. Während Polyacrylsäure als Säure fungiert, werden Kalzium-Fluoro-Aluminium-Silikatgläser als Base eingesetzt. Beide Komponenten werden häufig zusammen als Pulver in einem Kapselsystem untergebracht. Die Kapsel hilft dabei, dass das ideale Mischungsverhältnis der Reaktionspartner der Säure-Base-Reaktion eingehalten wird. Erst nach bewusster Zugabe von dest. Wasser oder wässriger Weinsäure als Additiv reagieren die beinhaltete Säure und Base miteinander. Das erforderliche Additiv ist bereits räumlich getrennt im Kapselsystem vorhanden und steht der chemischen Reaktion nach Kapselaktivierung zur Verfügung. [9, 76, 99] Mithilfe des Additivs kann die Reaktionszeit reguliert werden. Zudem vereinfacht es das Verwendungsspektrum der basischen Gläser, welche nur noch einen niedrigeren Fluoridgehalt benötigen, um die nötige Zementreaktion einzugehen. Diese Gläser sind je nach Fluoridgehalt transparent oder opak [186].

Die Abbindung verläuft in drei Teilschritten: Als Erstes findet ein Säureangriff auf die Glaspartikel statt, wobei die Säure Natrium-, Kalzium- und Aluminium-Ionen aus dem Kalzium-Aluminium-Silikatglas löst. Dieser Vorgang wird durch Weinsäure gefördert. Kalzium-Ionen werden durch die Säure am schnellsten herausgelöst und bilden Kalziumbrücken, indem sie die Polyacrylsäure über deren Carboxylgruppen miteinander vernetzen. Dies führt nach ca. 10 Minuten zu einer vorzeitigen Aushärtung des Zements. Es entsteht ein Kalziumpolykarboxylatgel, welches sehr feuchtigkeitsempfindlich ist und bei unachtsamem Umgang zu strukturellen Schäden des Zements führt, indem Feuchtigkeit Kalzium- und Aluminium-Ionen herauswäscht und der weiteren Reaktion entzieht. Ferner ist ausreichend Wasser erforderlich, um die Austrocknung des Zements vorzubeugen. In den folgenden 24 Stunden werden Aluminium-Ionen in die Matrix eingelagert und bilden wasserunlösliches Kalzium-Aluminium-Karboxylat-Gel. Der Zement wird dadurch stabilisiert und die Reaktion kommt zum Abschluss mit maximaler Widerstandsfähigkeit gegen Zerbrechlichkeit, Abrieb und Feuchtigkeit. [9, 42, 76]

Um eine noch schnellere initiale Aushärtung der Füllungsoberfläche zu erzielen, kann bei ausgewählten Glasionomerzementen eine Temperaturerhöhung, beispielsweise durch Lichteinsatz zielführend sein. Die Gefahr einer irreversiblen Pulpaschädigung ist dabei relativ gering, da das Material eine relativ niedrige Wärmeleitfähigkeit aufweist. Zusätzlich können die Materialeigenschaften durch dieses Verfahren verbessert werden. [10, 42]

Anwendung finden Glasionomerzemente bei Füllungstherapien der Kavitätenklasse V im bleibenden Gebiss [5, 76, 99]. Im Milchzahngebiss besteht die Einsatzfähigkeit des Materials für Füllungstherapien der Kavitätenklasse I und II, wobei im letzteren Fall keine Empfehlung als permanentes Ersatzmaterial besteht [76, 91].

Die primären Vorteile von Glasionomerzementen stellen die Benutzerfreundlichkeit, die chemische Bindung an die Zahnhartsubstanz, die vergleichsweise hohe Freisetzung von Fluorid-Ionen [38, 92, 130], der geringe Wärmeausdehnungskoeffizient und die ästhetische Qualität dar [202].

Nachteilig sind die Sensitivität gegenüber Feuchtigkeit und Austrocknung bei der Aushärtungsreaktion sowie die niedrigeren physikalischen Eigenschaften im Vergleich zu Kompositen [42, 130, 202].

2.4.2.2 Kunststoffmodifizierte Glasionomerzemente

Entwickelt wurden die kunststoffmodifizierten Glasionomerzemente in den 1980-er Jahren. Man versuchte die Materialeigenschaften der konventionellen Glasionomerzemente durch die Kombination von Zement und Kompositarz zu verbessern und ein Hybridmaterial zu entwickeln, welches die positiven Eigenschaften beider vereint [186]. Das Material besteht aus zwei Matrixsystemen: Einer ionischen, auf der Säure-Base-Reaktion beruhenden Matrix und einer Kunststoffmatrix [70, 116, 123]. Dazu wurden dem Zementsystem neben dest. Wasser und Polyacrylsäure auch noch hydrophile Monomere Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Bis-GMA und Fotoinitiatoren beigefügt. Außerdem wurde den Polyacrylsäuremolekülen Methacrylatgruppen angehängt, um diese in die Polymerisationsreaktion zu integrieren. [76, 186]

Analog zum konventionellen Glasionomerzement dient Kalzium-Fluoro-Aluminium-Silikatglas als Glasfüller. [76, 186] Die Partikelgröße der einzelnen Füllungskomponenten setzt sich aus den bekannten Größen eines Komposits und denen eines konventionellen Glasionomerzements zusammen [70].

Durch diese Zusammensetzung wird neben der konventionellen chemischen Abbindung auch die Lichthärtung ermöglicht. Die Fotoinitiatoren im Material reagieren dabei wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben auf Licht bestimmter Wellenlänge und initiieren eine Polymerisation innerhalb des Materials. Es bleibt zu beachten, dass sich die beiden Polymerisationswege wechselseitig hemmen können. [6, 22, 186]

Die Fluoridabgabe des kunststoffmodifizierten Glasionomerzements ist vergleichbar mit den konventionellen Glasionomerzementen [116, 123].

Im Gegensatz zu einem konventionellen Glasionomerzement ist eine erhöhte Biegefestigkeit durch das stabilisierende Kunststoffnetzwerk erreichbar [70, 116, 123]. Kunststoffmodifizierte Glasionomerzemente finden im bleibenden Gebiss für die Kavitätenklassen III und V sowie für alle Kavitätenklassen im Milchgebiss als Füllungsmaterialien Anwendung [36, 76, 99].

2.4.3 Alkasite

Alkasite stellen mit dem bislang einzigen Vertreter „Cention N“ des Herstellers Ivoclar Vivadent eine gesonderte Kompositklasse dar [181]. Es ist ein zahnfarbenes Füllungsmaterial und zeichnet sich durch eine hohe Biegefestigkeit aus [77, 181]. Obwohl nur die Farbe „A-2 Vita“ zur Verfügung steht, passt sich der Farbton laut Hersteller dem Zahn so an, dass nach Ausarbeitung keine Farbdifferenz zu erkennen ist [83].

Alkasite werden im Zwei-Komponenten-System mit flüssiger und pulverartiger Komponente angeboten. Charakteristisch ist der alkalische Füllkörper Kalzium-Fluorosilikat-Glas, welcher Fluorid-, Kalzium- und Hydroxidionen freisetzt. Letztere sollen insbesondere zur Neutralisierung von Säuren dienen, welche andernfalls die Zahnhartsubstanz entmineralisieren würden. Fluorid- und Kalziumionen remineralisieren dagegen Zahnhartsubstanzregionen, welche durch Säureangriffe entmineralisiert wurden. [181]

Als weitere Füllkörper dienen Silikatgläser in Form von Barium-Aluminium-Silikat-Glas, Kalzium-Barium-Aluminium-Fluorosilikat-Glas sowie Isofiller und Ytterbiumtrifluorid. Die verwendeten Füllkörper haben eine Partikelgröße von 0,1 – 35 µm und sind Bestandteil der pulverartigen Komponente. [80, 83, 181]

Der organische Monomeranteil besteht aus vier verschiedenen Dimethacrylaten und befindet sich in der flüssigen Komponente. Eine Kombination aus UDMA, Tricyclodecan-dimethanoldimethacrylat, aromatischen aliphatischen UDMA und Polyethylen-glycol-400-dimethacrylat (PEG-400-DMA) polymerisieren, wobei 12 – 40 % der Monomere nicht an der Reaktion teilnehmen. [80, 83, 181]

Aufgrund des hohen Anteils an UDMA, welches keine hydrophile Seitengruppen besitzt, ist das Material weitestgehend hydrophob. Von den vier Monomeren ist lediglich PEG-400-DMA hydrophil und vermittelt eine bessere Haftung zu feuchten Teilen der Zahnhartsubstanz und der Schmierschicht (vgl. Kapitel 2.6). [83]

Alkasite gehören zu den selbsthärtenden Materialien mit der Option zur zusätzlichen Lichthärtung. Die selbsthärtende Polymerisation läuft über eine Radikalbildung und

Redoxkatalyse mit Kupfer-Ionen ab und wird von der Lichthärtung nicht beeinflusst. Die optionale Lichthärtung bei einer Wellenlänge von 300 – 460 nm führt über die lichtsensiblen Initiatoren Ivocerin und Acyl-Phosphin-Oxid ebenfalls zur Radikalbildung mit anschließender Kettenpolymerisation. [80, 83, 181]

Als positive Eigenschaften des Materials gelten eine geringe Abbindezeit, Kariesschutz, geringe Volumenschumpfung, hohe Langzeitstabilität, eine tiefreichend hohe Konversionsrate und starke mechanische Eigenschaften [77, 83].

Diese Materialklasse kommt im Rahmen der Füllungstherapie der Kavitätenklassen I, II und V zur Anwendung und kann durch ein Adhäsivsystem (vgl. Kapitel 2.6.1) eine bessere Haftung erreichen. Die Präparation sollte in diesem Fall den modernen Prinzipien des minimal invasiven und defektorientierten Vorgehens entsprechen, ohne dabei gesundes Zahnhartgewebe zu entfernen. Bei konvergierender Präparation, entsprechend den Präparationsrichtlinien von Amalgam, können Alkasite ohne Adhäsiv verwendet werden und erreichen eine Haftung durch den präparierten Unterschnitt am Zahn. [83]

2.5 Smarte und bioaktive Materialien

Früher wurden ausschließlich Füllungsmaterialien verwendet, welche verlorengegangene Zahnhartsubstanz simpel ersetzen und zusätzlich eine lange Haltbarkeit aufweisen sollten. Neuere Materialien haben neben dem passiven Ersatz von Zahnhartsubstanz auch aktive Eigenschaften und interagieren mit den sie umgebenden Strukturen. Sie besitzen die Fähigkeit kontrolliert auf die Umwelt zu reagieren, wie beispielsweise Stress in Form von Temperatur, Feuchtigkeit, pH-Wert, elektrische-, oder magnetische Felder. Lässt der Stress auf das Material nach, kommt es zu dessen Regeneration [199]. Aus diesem Grund werden diese Materialien als „smarte Materialien“ bezeichnet. [86, 117]

Die Fähigkeit Fluorid-Ionen freizusetzen gehört zu den bioaktiven Eigenschaften der smarten Materialien und ist besonders für die Zahnmedizin von großer Bedeutung. Ausgehend von der Füllung können Fluorid-Ionen bis zu 19 – 47 µm in Schmelz und Dentin einwandern [135]. Fluorid-Ionen besitzen einen antikariösen Effekt, der auf unterschiedlichen Wegen erreicht wird. Zum Ersten können Fluorid-Ionen eine Fluorapatit-Schicht auf der Zahnoberfläche bilden. Diese geht wegen der geringeren Löslichkeit gegenüber der natürlichen kohlensäurehaltigen Apatite schneller in Lösung, was zu einer Zahnprotektion führt [53, 56]. Bei einem pH-Wert von 4,5 wurde gezeigt,

dass ein Schutz vor Demineralisation bei 0,1 ppm Fluoridkonzentration im Plaque erreicht wird und die Demineralisation bei 2 ppm komplett inhibiert wird [109].

Zweitens lagern sich Fluorid-Ionen nach Säureangriffen wieder an die Positionen der herausgelösten Ionen der Zahnhartsubstanz an und wirken dadurch remineralisierend [53, 56]. Dies ist nur möglich, wenn die Konzentration der angebotenen Fluorid-Ionen im Speichel eine Konzentration von 0,1 ppm übersteigt. Die physiologische Fluoridkonzentration liegt im Speichel bei 0,01 – 0,05 ppm [76] und kann den erforderlichen Schwellenwert durch den Einsatz von fluoridhaltiger Zahnpasta überschreiten.

Drittens greifen Fluorid-Ionen hemmend in die Plaquebildung ein [179]. Durch die Wirkung auf das glykolytische Enzym Enolase sowie die protonenextrudierende ATPase hemmen Fluorid-Ionen den Stoffwechsel und damit das Wachstum von kariogenen Bakterien. Außerdem wirkt es hemmend auf intrazelluläre und plaqueassoziierte Enzyme wie die saure Phosphatase, Pyrophosphatase, Peroxidase und Katalase. [53, 194, 199] Die oben genannten Effekte führen letztendlich dazu, dass das Risiko von Sekundärkaries, minimiert werden kann [92, 136, 199].

Wie stark die Wirkung der Fluorid-Ionen ist, hängt von der Fluoridkonzentration, bedingt durch das Freisetzungsvermögen des verwendeten bioaktiven Materials, ab. Diese wird bei Zweiphasensystemen durch Mischungsverhältnis, Mischverfahren, Aushärtezeit und Belichtungsfläche beeinflusst. Poröse Materialien weisen dabei eine erhöhte Fluoridfreisetzung auf, wodurch die physikalischen Materialeigenschaften negativ beeinflusst werden. [129, 194, 199]

Nach Einsatz eines Fluorid-Ionen freisetzenden Füllungsmaterials kommt es in den ersten 3 - 10 Tagen zu einer explosionsartigen Fluorid-Freisetzung. Durch den Einsatz von fluoridhaltiger Zahnpasta kann der sezernierende Effekt des Materials, auch „Akku-Effekt“ genannt, verlängert werden. [194, 199]

2.6 Adhäsion von Füllungsmaterial am Zahn

Wegen der hydrophoben Eigenschaften der meisten Füllungsmaterialien mit Kompositanteil stellt deren Adhäsion am Zahn eine Herausforderung dar [76, 97, 122].

Verschärft wird dieses Problem durch eine von anorganischen Schmelztrümmern durchsetzte organische Schmierschicht, die bei der rotierenden Präparation von Schmelz entsteht [166].

Bei der rotierenden Präparation von Dentin entsteht ebenso eine 1 – 5 µm dicke Schmierschicht, die auch als „Smear Layer“ bezeichnet wird. Die geschmolzenen Hydroxylapatitteile verschließen die Dentintubuli, verhindern den Austritt von Liquor und verschließen somit die Wundoberfläche. Gleichzeitig verhindert der „Smear Layer“ eine chemische und mikromechanische Verbindung mit dem intakten Dentin. [72, 166] Sämtliche genannten Faktoren erschweren die mikromechanische Haftung eines hydrophoben Materials an der Zahnhartsubstanz [76, 97].

Nachfolgenden soll die spezifische Haftvermittlung der in Kapitel 2.4 vorgestellten Füllungsmaterialien dargestellt werden.

2.6.1 Adhäsion von Kompositen

Aufgrund der hydrophoben Eigenschaft von Kompositen ist ein Vermittler notwendig um zwischen dem Füllungsmaterial und dem hydrophilen Zahnhartgewebe eine stabile und randdichte Verbindung zu ermöglichen [122].

Erst nach einigen Generationen stets verbesserter Adhäsivsysteme konnte ein zahnmedizinisch zufriedenstellender und funktionierender Verbund realisiert werden [59].

Der entwicklungstechnisch erste Ansatz mit den Generationen 1 und 2 bestand darin, eine chemische Verbindung mit der Schmierschicht zu ermöglichen. Das Haftvermögen dieses Ansatzes stellte sich jedoch als nicht ausreichend heraus, weswegen dieser Ansatz nicht weiterverfolgt wurde [59, 130].

Daraufhin folgten Generation 3 und 4 mit dem Ansatz eine Bindung auf Basis von Mikroretention zu erreichen. Die Haftkraft wird dabei durch mechanische anstelle von chemischen Kräften generiert. [59, 76]

Einen Meilenstein erreichte Buonocore durch Schmelzätzung mit Phosphorsäure. Indem Schmelzanteile aus der Schmelzoberfläche gelöst werden, entsteht eine vergrößerte

mikroretentive Haftoberfläche [59, 149]. Nakabayashi et al. zeigten erstmalig die positive Wirkung der Säurekonditionierung an Dentin und deren verbesserten Haftverbund [137].

Daraus entwickelte sich das Total-Etch-Verfahren, welches auch als Etch-and-Rinse-Technik bezeichnet wird [59, 76]. Hierbei werden Schmelz und Dentin gleichzeitig für 30, bzw. 15 Sekunden mit einer 37 %-igen Phosphorsäure angeätzt. Mit nachfolgendem Abspülen lässt sich die Schmierschicht komplett entfernen. Zusätzlich wird die Dentinoberfläche bis zu 5 – 10 µm Tiefe demineralisiert, wodurch winzige Porositäten zur Vergrößerung der Haftoberfläche in der Zahnhartsubstanz entstehen [149, 189]. Die Säure kann nur die anorganischen Anteile der Zahnhartsubstanz lösen, sodass bei Dentinätzung ein Kollagengeflecht zurückbleibt. Dieses ist für das Adhäsivsystem zur Haftgenerierung essenziell. Es gilt zu beachten, dass das Kollagengeflecht durch Übertrocknung nicht kollabiert, um der Infiltration eines Adhäsivvermittlers zugänglich zu sein, was durch den Primer erreicht wird [149]. Die durch einen Kollaps entstehenden „Nanoleakages“ würden eine Schwachstelle im Haftverbund darstellen [187]. Ferner würde ein Wasserüberschuss dazu führen, dass sich bei Infiltration eines Adhäsivvermittlers wassergefüllte Blasen bilden, welche die Adhäsivwirkung weiter abschwächen [200].

Bei korrekter Anwendung wird das Kollagengeflecht mit einem hydrophilen Primer infiltriert und anschließend von einem amphiphilen Dentinadhäsiv benetzt, wodurch ein stabilisierender Haftverbund ermöglicht wird. Die amphiphilen Moleküle des Dentinadhäsivs tragen sowohl eine hydrophile wie auch eine hydrophobe funktionelle Gruppe. Durch diesen Molekülaufbau wird eine gute Haftung zwischen dem hydrophoben Füllungsmaterial und den hydrophilen Zahnbestandteilen ermöglicht. Die so entstandene Zone wird als Hybridschicht bezeichnet und ermöglicht die stärkste Haftkraft im Verbund von Dentin und Komposit. [59, 76, 130, 149]

Zusätzlich werden durch Säureätzung die zuvor von der Schmierschicht verschlossenen Dentintubuli für das Adhäsivsystem zugänglich gemacht. Das Adhäsiv kann dadurch bis zu 200 µm in die vitalen Tubuli eindringen und sich mit der Tubuluswand verbinden. Die entstandenen Kunststoffzotten werden „Resin Tags“ genannt [21, 149]. Diese Architektur erhöht die Haftung zwar nur leicht, steigert aber deutlich den Widerstand gegen Scherkräfte [39]. Weder die Dicke der Hybridschicht noch die Länge der „Resin Tags“

lassen dabei eine Aussage über die erreichbaren Haftwerte zu, einzig die strukturelle Qualität der voranstehenden Strukturen wirkt sich positiv auf diese aus [28, 104, 130].

Die korrekte Anwendung der jeweiligen Adhäsivsysteme hängt entscheidend von deren Lösungsmittleigenschaften ab. Basieren diese auf Wasser oder Wasser-Alkohol, ist das System auch an trockenem Dentin anwendbar, da bei ihrer Anwendung das kollabierte Kollagengeflecht wieder aufgerichtet wird. Basiert das System dagegen auf Aceton, so muss die Wet-Bonding-Technik angewendet werden, wobei das trockene Dentin zunächst mit Wasser angefeuchtet wird, um das kollabierte und verklebte Kollagengeflecht aufzurichten. [166]

Bei Anwendung eines Adhäsivsystems der 4. Generation sind also mindestens die 3 Einzelschritte Anätzen, Primern, Adhäsivapplikation vorzunehmen, was beispielsweise die Etch-and-Rinse-Technik anspruchsvoll, zeitaufwändig und dadurch auch fehleranfällig macht [76, 166].

Wegen der aufwändigen Technik wurde mit den Adhäsiv-Generationen 5 - 7 versucht, das erforderliche Verfahren zeitlich wie auch technisch zu vereinfachen [60]. Als Resultat entstand die Self-Etch-Technik im 1-Schritt-Verfahren, welche Anätzen, Primern und Adhäsivapplikation in einer einzigen Anwendung vereint. Diese Technik wird auch Non-Rinse-Technik genannt, da die Zahnhartsubstanz gleichzeitig geätzt sowie geprimert wird und ein Abspülen nicht mehr erforderlich ist. Dies führt allerdings dazu, dass die Schmierschichtanteile in das Adhäsivsystem mit eingebaut werden [76].

Die Morphologie der entstehenden Hybridschicht hängt entscheidend von der Aggressivität des funktionell säurehaltigen Monomers ab, das die Zahnhartsubstanz anätzt und gleichzeitig als Primer infiltriert [130]. Je nach Azidität wird zwischen ultramilden (pH-Wert > 2,5), milden (pH-Wert ca. 2), mittel starken (pH-Wert 1 - 2) und starken (pH-Wert < 1) Adhäsivsystemen unterschieden [59, 76, 130]. Mit zunehmender Azidität gleicht die Konditionierung der von Phosphorsäure. Da mit steigendem pH-Wert die Dicke der Hybridschicht sowie die Zahl der „Resin Tags“ abnimmt, ist die Azidität für deren Ausbildung ein entscheidender Faktor [130].

Weitere Faktoren, welche die Infiltrationstiefe und Entmineralisierung beeinflussen, sind die Dicke der Schmierschicht, die Benetzungseigenschaften, die Viskosität des Adhäsivs und die stattfindende Bewegung während des Auftragens des Adhäsivsystems [85, 130].

2.6.2 Adhäsion von konventionellen Glasionomern

Ein Glasionomerzement geht mit anorganischen Schmelz-, bzw. Dentinbestandteilen direkte chemische Verbindungen ein. Zwischen dem strukturell eingebauten Kalzium im Hydroxylapatit der Zahnhartsubstanz und den Carboxylgruppen der Polyacrylsäuren im Glasionomerzement entstehen ionische und polare Bindungskräfte [76, 97, 158, 187]. Die Haftwerte an Schmelz fallen doppelt so hoch aus wie die an Dentin [76]. Es gilt zu beachten, dass eine präparationsbedingte Schmierschicht eine Bindung nicht verhindert [187, 195]. Um jedoch einen optimalen Halt zu erreichen, empfiehlt es sich eine saubere, glatte und gut benetzbare Oberfläche zu schaffen [158]. Dies wird durch eine Oberflächenbearbeitung mit Diamantfinierern oder Poliermitteln erreicht [76]. Alternativ kann eine entstandene Schmierschicht durch eine Oberflächenkonditionierung mittels Polyacrylsäure entfernt werden. Hierfür sollte eine Polyacrylsäure 10 – 20 Sekunden lang angewendet und anschließend abgespült werden [187]. Da konditionierte Oberflächen durch die Polyacrylsäure mehr funktionelle Gruppen zur Verfügung stellen, wird die Glasionomerzementbindung weiter verbessert [81, 130, 158]. Zudem werden lose, durch die Präparation entstandenen Schnittabfälle entfernt und die zur Verfügung stehende Oberfläche durch eine milde Demineralisierung vergrößert. Dies führt zu einer verbesserten mikromechanischen Verriegelung [130, 187, 202].

Im Rahmen der Konditionierung findet eine 0,5 – 1 µm breite Hybridisierung des mikroporösen, hydroxylapatitbeschichteten Kollagenfibrillennetzwerks statt. Diesbezüglich wird davon ausgegangen, dass Glasionomerzement durch die Polyacrylsäure einen milden Selbstätzansatz aufweist. [130, 187, 202]

2.6.3 Adhäsion von Füllungsmaterialien mit Kompositanteilen

Kompositmodifizierte Füllungsmaterialien haben den Vorteil, dass sie mit jedem der üblichen und in Kapitel 2.6.1 vorgestellten Adhäsivsysteme angewendet werden können und so eine Bindung zu der Zahnhartsubstanz eingehen [116, 130]. Falls das Füllungsmaterial Teile eines Glasionomerzements aufweist, vermitteln diese zusätzliche chemische Bindungen direkt mit der anorganischen Zahnhartsubstanz (vgl. Kapitel 2.6.2)

[116]. Es bleibt zu beachten, dass der Haftwert unter Einsatz eines Adhäsivsystems der reinen chemischen Bindung eines kunststoffmodifizierten Glasionomermzements überlegen ist [150].

2.7 Prüfverfahren von Füllungsmaterialien

Zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften eines Materials wurden verschiedene wissenschaftliche Prüfverfahren entwickelt, die Belastungen im Patientenmund simulieren. Durch diese *in vitro* Versuche können Rückschlüsse auf die *in vivo* Leistungsfähigkeit der Werkstoffe vorgenommen werden.

2.7.1 Biegeversuch

Brüche gehören zu den Hauptversagensgründen einer Restauration [23, 110]. Mit Biegeversuchen werden die in klinischen Situationen auftretenden Belastungen simuliert [31]. Hierzu definiert die ISO 4049 Versuchsanweisungen sowie Auswertungen, um die Biegefestigkeit von Probekörpern bis zu ihrem Brechen standardisiert zu prüfen [41].

Die ISO 4049 gilt primär für Kunststoffe zwecks Füllung, Restauration und Befestigung, kommt aber auch bei anderen Stoffklassen zur Anwendung, da es für diese entweder keine normierten Prüfverfahren gibt, oder ein direkter Materialvergleich angestrebt wird. In der zahnmedizinischen Forschung kommen Zwei-Punkt-, Drei-Punkt-, und Vier-Punkt-Biegeversuche zum Einsatz, wobei die ISO 4049 ersteren nicht empfiehlt [31, 34, 103].

Beim Drei-Punkt-Biegeversuch setzt die maximale Beanspruchung unmittelbar unterhalb der Druckfinne an. Im Gegensatz dazu erfolgt die maximale Beanspruchung beim Vier-Punkt-Biegeversuch gleichmäßig zwischen den beiden Druckfinnen, was Messqualität und Methodenanspruch gleichermaßen erhöht. [31]

Je nach Einsatzgebiet definiert die ISO 4049 für unterschiedliche Materialien bestimmte Grenzwerte. So müssen lighthärtende und kombiniert härtende Materialien mindestens 80 MPa im Drei-Punkt-Biegeversuch erreichen, um für okklusale Restaurationen anwendbar zu sein. Für alle anderen Füllungstherapien sind mindestens 50 MPa notwendig. [41]

Im Rahmen der initialen Biegefestigkeitsmessung können auf Basis der Spannungs-Dehnungs-Kurve das Elastizitäts-Modul, der Modulus of Resilience und der Modulus of Toughness eines Materials mitbestimmt werden [139].

Das **Elastizitäts-Modul** (E-Modul) gibt den Verformungswiderstand an, den ein Material gegenüber einer konstanten oder ansteigenden Last zeigt. Als Materialkonstante wird das E-Modul aus dem Verhältnis zwischen Kraft und Deformation im linearen Bereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve ermittelt [44].

Materialien mit einem hohen E-Modul sind hart, spröde oder zäh, wohingegen ein niedriges E-Modul flexible oder weiche Materialien charakterisiert [78].

Der **Modulus of Resilience** beschreibt das Energiemaximum pro Volumen, welches ein Material aufnehmen kann, bevor es den elastischen Dehnungsbereich verlässt. Mit anderen Worten, ist es der Bereich innerhalb dem ein Material nach Belastung seine ursprüngliche Form wieder einnehmen kann. Wird die Material-spezifische Grenze überschritten, so verbleibt das Material in seiner geänderten Form. Als Anwendung kann so eine Aussage über den klinischen Verschleiß eines Materials getroffen werden. [96, 139, 152]

Da der Übergang in der Spannungs-Dehnungs-Kurve von der linear elastischen Verformung hin zum plastischen Bereich nicht punktgenau zu ermitteln ist, wird eine Näherung über den „Yield strength“ vorgenommen. Der „Yield strength“ ist ein prä-Test definierter Punkt und kann bei Eintritt der plastischen Verformung direkt ermittelt werden. [139]

Der **Modulus of Toughness** beschreibt als Materialkennwert diejenige Energiemenge pro Volumen, die benötigt wird, um einen Materialbruch zu verursachen [64]. Maßgeblich ist die Fläche unterhalb der Spannungs-Dehnungs-Kurve des elastischen und plastischen Dehnungsbereichs [139, 183].

2.7.1.1 Ermüdung

Ein Hauptversagensgrund von Kompositfüllungen sind Ermüdungsbrüche [101], weswegen die Ermüdung eines Materials eine entscheidende Aussage über seine Resistenzfähigkeit im klinischen Einsatz liefert.

Zyklische Kaubelastungen mitsamt der ständigen Speichelumspülung bei 37 °C stellen die größten Belastungen für ein Material dar [19, 103]. Materialbrüche gehen von Bruchinitiationskeimen aus. Diese wiederum resultieren aus vorhandenen Oberflächen- und Untergrundrissen, Materialporositäten, Luftblasen oder ungenügend eingegliederten Füllstoffpartikeln. Bei Dauerbelastung eines Bruchinitiationskeims kann es über eine Rissinitiierung zu einem langsamen Risswachstum mit abschließendem Bruch kommen. [61, 103]

Als Prüfverfahren kommen Versuchsaufbauten im Drei-Punkt- oder Vier-Punkt-Biegeversuch zum Einsatz. Die genannten Verfahren werden durch die Art wie die Belastungskraft auf den Probekörper übertragen wird unterschieden. Wie schon anfangs im Kapitel 2.7.1 erläutert ist, erfolgt die Kraftverteilung beim Vier-Punkt-Biegeversuch insgesamt gleichmäßiger auf den Probekörper. Als nachteilig erweist sich hierbei der höhere technische Aufwand dieses Versuchsaufbaus. [31]

Bei dem Ermüdungstest werden die Proben für eine bestimmte Zykluszahl mit einer zuvor definierten Frequenz und Kraft belastet, um die Materialbelastung mehrerer Jahre zu simulieren. Dabei nimmt die Anzahl der Zyklen, deren Frequenz und Kraft, Einfluss auf die Ermüdungsresistenzfähigkeit des Materials. Da die Belastungskraft bei einer höheren Frequenz kürzer anliegt, wird die erforderliche Arbeitsenergie für einen Ermüdungsbruch später erreicht, weswegen mehr Zyklen für ein Materialversagen notwendig sind. [84]

2.7.2 Vickershärteprüfung

Härte wird als mechanischer Widerstand definiert, den ein Material dem mechanischen Eindringen eines anderen Körpers entgegensetzt. Mit Hilfe der Härteprüfung kann die Verschleißfestigkeit eines Materials innerhalb seines Anwendungsbereichs vorhergesagt werden. Zusätzlich lassen sich Aussagen zu dem Polierverhalten und der Kratzeranfälligkeit eines Materials treffen. [155, 192]

Die Messung selbst hängt von vielen Faktoren ab, zu denen interne Materialspannungen, Füllkörpergröße, angelegte Belastungskräfte und die Größe des Eindringkörpers zählen [30].

Zu den gängigen Verfahren der Härteprüfung von zahnmedizinischen Materialien zählen die Vickers- [157, 171], Knoop- [157], Brinell- [144, 201] und Rockwell-Härteprüfung [167, 172]. Sämtliche Tests haben gemeinsam, dass die Tiefe oder Fläche einer Einkerbung im Probekörper gemessen wird, die ein geometrisch definierter Eindringkörper über eine bestimmte Zeit mit einer festgelegten Kraft verursacht [144, 157, 167, 171, 172, 192, 201]. Zur Härtemessung von kleinen Flächen werden die Vickers- und die Knoop-Härteprüfung bevorzugt angewendet, da beide Verfahren einen spitz zulaufenden pyramidenförmigen Eindringkörper nutzen, wodurch ein Mikrohärtetest ermöglicht wird. Bei der Vickers-Prüfung wird eine Pyramide mit quadratischer Grundseite eingesetzt, während bei der Knoop-Prüfung diese rautenförmig ist [157, 192].

Vickers-Härtemessung zeichnet sich im Vergleich zu Knoop-Härtemessung durch eine größere Toleranz gegenüber unterschiedlichen Oberflächenbedingungen aus, ohne Einbußen von Messgenauigkeit [192]. Nachteilig ist jedoch, dass die elastischen Rückstellkräfte des Materials an sämtlichen Impressionsdiagonalen wirken, wodurch die Messwerte der Vickershärte verfälscht werden. Bei der Knoop-Härteprüfung ist dieser Effekt nur für die kurze Impressionsdiagonale relevant, welche jedoch keinen Einfluss auf die Härtebestimmung nimmt. [157].

2.7.3 Mikrozugversuch

Um das Haftungsvermögen zwischen Adhäsiv und Zahn zu ermitteln, wird in der Zahnmedizin die Bruchspannung zwischen dem Klebstoff und dem Untergrund mit definiertem Querschnitt gemessen. Hierzu können verschiedene Methoden wie Scher-, Mikroscher-, Zug- oder Mikrozugversuche herangezogen und an einer spezifischen Region am Zahn angewendet werden. [165, 200]

Beim Scherversuch ist die entstehende Spannung auf das Testobjekt sehr ungleichmäßig verteilt und hängt stark von dem gewählten Ansatzpunkt der Belastungskraft ab [190].

Der Mikrozugversuch erlaubt Messungen an Querschnittflächen von bis zu 1 mm² [165]. Kleinere Querschnitte erzielen eine gleichmäßigere Spannungsverteilung, mit der Folge von mehr Frakturen der Haftfläche, was zu genaueren Haftwertmessergebnissen führt. Daher ist der Mikrozugversuch der am häufigsten verwendete Dentinhaftungstest [165]. Da die Klebefläche beim Mikrozugversuch lediglich einem senkrechten Kraftvektor ausgesetzt ist, entstehen ausschließlich homogene Spannungen im zu untersuchenden Probekörper [7, 184, 190]. Es gilt zu beachten, dass die Größe der Klebeflächen umgekehrt mit der gemessenen Klebefestigkeit korreliert. Begründet ist dies durch den Umstand, dass größere Probekörper eine höhere Wahrscheinlichkeit für Materialfehler bergen [165], weswegen weniger Adhäsionsfehler entstehen können [7]. Relevante Nachteile des Mikrozugversuchs sind die erforderliche Arbeitsintensität, der technische Aufwand, das erhöhte Dehydratisierungspotential von kleinen Proben sowie die Fragilität der Probekörper mit erhöhten Verlusten [7].

Es ist daher nicht verwunderlich, dass die Haftwerte von Füllungsmaterialien an Dentin von der Eigenfeuchtigkeit, der Zahnregion sowie dem angewendeten Adhäsivsystem abhängen [200]. Um neue Füllungsmaterialien *in vitro* zu charakterisieren, bietet sich der Mikrozugversuch an [184, 200]. Zu bemerken wäre, dass bislang kein Konsens über ein standardisiertes Vorgehen bei Mikrozugversuchen herrscht [7].

2.8 Zusammenfassung des theoretischen Hintergrunds

Zähne der zweiten Dentition sind zeitlebens mechanischen wie auch biologischen Belastungen ausgesetzt. Als Folge bakterieller Besiedelung kann Karies entstehen, was das Füllen von entstehenden Kavitationen im Zahn erforderlich machen kann. Dazu gibt es Füllungsmaterialien verschiedener Werkstoffklassen, die sich wesentlich in ihrer Zusammensetzung, dem Aushärtungsmechanismus, den mechanischen Eigenschaften und dem Haftvermögen am Zahn unterscheiden. Einige der Füllungsmaterialien werden als bioaktiv bezeichnet, da sie nach Anwendung ihre Umgebung positiv beeinflussen und schützen können.

Um festzustellen, ob sich neue Materialien zum Füllungseinsatz eignen, werden sie im Rahmen verschiedener *in vitro* Versuchen charakterisiert. Mit Hilfe dieser Ergebnisse können innerhalb der Methodenlimitierungen Prognosen für die *in vivo* Leistungsfähigkeit selbiger Materialien vorgenommen werden.

3 Zielsetzung dieser Arbeit

Die Literatur setzt sich bislang nicht mit von der Industrie unabhängigen Vergleichen zwischen bioaktiven Materialien auseinander. Diese Arbeit hat das Ziel die bioaktiven Materialien Activa BioACTIVE-RESTORATIVE (Pupdent, Watertown, USA) und Cention N (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Hierzu werden die Items initiale Biegefestigkeit, E-Modul, Modulus of Resilience, Modulus of Toughness, Ermüdung, Vickershärte und Dentinhaftung an der bleibenden Dentition experimentell bestimmt und mit den ebenfalls gemessenen Werten von Filtek Z250 (3M Oral Care, St. Paul, USA), einem bewährten Hybridkomposit, und Fuji Triage pink (GC, Tokio, Japan), einem konventionellen Glasionomierzement verglichen.

Für diese Arbeit wird also angenommen, dass

Nullhypothesen (H₀): Das bioaktive Füllungsmaterial [Activa BioACTIVE RESTORATIVE (Pupdent) oder Cention N (Ivoclar Vivadent)] weicht bei dem Item

- initiale Biegefestigkeit (H_{0:1}) nicht signifikant
- E-Modul (H_{0:2}) nicht signifikant
- Modulus of Resilience (H_{0:3}) nicht signifikant
- Modulus of Toughness (H_{0:4}) nicht signifikant
- Ermüdung (H_{0:5}) nicht mehr als ≤ 5 MPa
- Vickershärte (H_{0:6}) nicht signifikant
- Dentinhaftung an der bleibenden Dentition (H_{0:7}) nicht signifikant

von der Referenz, dem bewährten Füllungsmaterial [Filtek Z250 (3M Oral Care) oder Fuji Triage pink (GC)] ab.

Alternativhypothesen (H₁): Das bioaktive Füllungsmaterial [Activa BioACTIVE RESTORATIVE (Pupdent) oder Cention N (Ivoclar Vivadent)] weicht bei dem Item

- initiale Biegefestigkeit (H_{1:1}) signifikant
- E-Modul (H_{1:2}) signifikant
- Modulus of Resilience (H_{1:3}) signifikant
- Modulus of Toughness (H_{1:4}) signifikant
- Ermüdung (H_{1:5}) mehr als > 5 MPa
- Vickershärte (H_{1:6}) signifikant
- Dentinhaftung an der bleibenden Dentition (H_{1:7}) signifikant

von der Referenz, dem bewährten Füllungsmaterial [Filtek Z250 (3M Oral Care) oder Fuji Triage pink (GC)] ab.

4 Material und Methode

4.1 Materialien

4.1.1 Füllungsmaterialien

In dieser Studie wurden die vier verschiedene Füllungsmaterialien Filtek Z250 (FZ 250, 3M Oral Care), ein Hybridkomposit, ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE (Acti, Pulpdent), ein kunststoffmodifizierter Glasionomerzement, Cention N (Cent, Ivoclar Vivadent), ein Alkasit und Fuji Triage pink (FTp, GC), ein konventioneller Glasionomerzement untersucht.

Den Herstellerempfehlungen folgend, wurden die Materialien bis zu ihrer Verwendung kontrolliert bei $5 - 7\text{ °C}$ gelagert. Die wichtigsten Eigenschaften der einzelnen Füllungsmaterialien lassen sich der Tabelle 1 (S. 29) entnehmen.

Die Verarbeitung der Materialien erfolgte bei Raumtemperatur ($23 \pm 1\text{ °C}$). Da die jeweiligen Hersteller sämtliche Materialien als lichthärtend, bzw. lichtsensibel bewerben, kam eine Lichthärtelampe (Bluephase, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) zum Einsatz, die das Wellenlängenspektrum von $385 - 515\text{ nm}$ umfasst und eine Lichtintensität von 1200 mW/cm^2 aufbringt. Die maximal erreichbare Lichtintensität wurde vor jedem Gebrauch der Lichthärtelampe mittels Lichtmessgerät (Cure Rite, Caulk Dentsply, Milford, USA) überprüft.

Tabelle 1: Herstellerangaben der verwendeten Füllungsmaterialien

Name & Hersteller	Typ	Zusammensetzung	Farbe	Charge
Filtek Z250, 3M Oral Care Dental Products, St. Paul, USA	Hybridkomposit	Silanisierte Zirkonium- und Siliziumkeramik (75-85 Gew.-%), Bis-GMA (1-10 Gew.-%), UDMA (1-10 Gew.-%), Bis-EMA (1-10 Gew.-%), TEGDMA (<5 Gew.-%)	A3	N961891 N997772 N961916
ACTIVA BioACTIVE- RESTORATIVE, PULPDENT Corporation, Watertown, USA	kunststoffmodifizierter Glasionomerzement	Mischung von Diurethan und anderen Methacrylaten mit modifizierter Polyacrylsäure (44,6 %), amorphe Kieselsäure (6,7 %), Natriumfluorid (0,75 %)	A3	180914 181023
Cention N, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Alkazit	Ytterbiumtrifluorid (2,5-<10 %) UDMA (25-50 %), a-a-UDMA (10-<25 %) Tricyclodecandimethanoldimethacrylat (10-<25 %) Polyethylenglykoldimethacrylat (10-<25 %) α , α -Dimethylbenzylhydroperoxid (1-<2,5 %)	A2	XL7102
GC Fuji TRIAGE CAPSULE pink (Fuji VII), GC CORPORATION, Tokio, Japan	konventioneller Glasionomerzement	Pulver: Aluminofluoro-silikate Glas (90- 100 %) Flüssigkeit: Polyacrylsäure 30-40 % Geheime Zutaten: 10-15 %	Pink	1902181

4.1.2 Adhäsive und Conditioner

Bei dieser Arbeit wurden drei Adhäsive (Optibond FL (OFL, Kerr, Biberach), All-Bond Universal (ABU, BISCO, Illinois, USA) und Adhese Universal (AdU, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) und ein Conditioner (Cavity Conditioner (CaC, GC, Tokio, Japan)) verwendet. Jedes Adhäsiv oder jeder Conditioner wurde in Kombination mit einem spezifischen Füllungsmaterial angewendet. OFL kam bei FZ 250 zum Einsatz, da es den Goldstandard unter den Adhäsivsystemen darstellt [151, 188]. Nach schriftlicher Anfrage empfahlen die jeweiligen Hersteller ABU für Acti und AdU für Cent zu verwenden. CaC wurde dagegen als Conditioner bereits im Beipackzettel von FTp empfohlen. Den Herstellerempfehlungen folgend, wurden Adhäsive und Conditioner bis zu ihrer Anwendung ebenfalls bei 5 – 7 °C gelagert. Tabelle 2 (S. 30) stellt die

verwendeten Adhäsive und Conditioner mitsamt den wichtigsten Eigenschaften gegenüber.

Tabelle 2: Herstellerangaben der verwendeten Adhäsiven und Conditioner

Name & Hersteller	System	Hauptkomponenten		Verwendet mit	Charge
OptiBond FL, Kerr, Biberach, Deutschland	Total-Etch 3-Schritte	Primer: 2-Hydroxyethylmethacrylat 25-<30 %, Ethanol, Ethylalkohol 20-<25 %	Adhäsiv: 2-Hydroxyethylmethacrylat 15-<20 %, Alkalihexafluor osilikate 1-<2 %	Filtek Z250	6709677
ALL-BOND UNIVERSAL, BISCO, IL, USA	Self-Etch (pH 2,5-3,5) 1-Schritt	Bis-GMA 30-50 %, Ethanol 30-50 %, 2Hydroxyethyl-Methacrylat 10-30 %, 10-Methacryloyloxydecyl, Dihydrogenphosphat 5-10 %,		ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE	1800007756
Adhese Universal, Ivoclar Vivadent, Schaan,Liechtenstein	Self-Etch (pH 2,5-3) 1-Schritt	2-Hydroxyethylmethacrylat 10-25 %, Bis-GMA 10-25 %, Ethanol 10-25 %, 1,10-Decandioldimethacrylat 2,5-<10 %, Methacrylatphosphorsäureester 2,5- <10 %, Campherchinon 0,1-<2.5 %, 2-Dimethylaminoethylmethacrylat 1- <2,5 %		Cention N	Y07481
Cavity Conditioner, GC CORPORATION, Tokio, Japan	Conditioner	20 % Polyacrylsäure, 3 % Aluminiumchlorid-Hexahydrat		Fuji Triage Capsule pink (Fuji VII)	1809051

4.2 Verarbeitung der Materialien

In den folgenden Kapiteln wird die unterschiedliche Verarbeitung der vier Füllungsmaterialien, zuerst ohne Adhäsive/Conditioner und anschließend mit deren Anwendung dargestellt, da für die Methoden dieser Arbeit zwei unterschiedliche Probekörperarten erforderlich waren. Zur Aushärtung der Materialien wurde stets dieselbe Lichthärtelampe (Bluephase, Ivoclar Vivadent) verwendet.

4.2.1 Verarbeitung ohne Adhäsiv, oder Conditioner:

Filtek Z250: Geliefert wurde das Material in einer Drehspritze. Unter Betätigung des Drehmechanismus‘ wurde FZ 250 entnommen und mittels Heidemannspatel

(Orbis-Dental, Münster) aufgenommen. Die Schichtung erfolgte in einer Stärke von höchstens 2 mm mit jeweils 20-sekündiger Lichtaushärtung.

ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE: Das Material besteht aus einer Basis- und Katalysatorpaste und wird in einer Automixspritze vertrieben. Auf deren Öffnung wurde ein Mischaufsatz gesetzt, welcher die Komponenten im Verhältnis von 1:1 vermischt. Zur Applikation des aktivierten Materials wurde ein Dispenser verwendet. Um zu garantieren, dass ausschließlich gleichmäßig vermischt Material verwendet wird, wurden die ersten 1 – 2 mm des Mischungserzeugnisses verworfen. Anschließend wurde das Material in maximal 2 mm messenden Schichten aufgetragen und ebenfalls pro Schicht einer Lichthärtung für 20 Sekunden zugeführt.

Cention N: Da Cent im gewöhnlichen Praxisgebrauch aus Pulver- und Flüssigkeitskomponente angemischt wird, lässt sich eine gleichbleibende und vom Hersteller empfohlene Mischung nur schwer realisieren. Zu Forschungszwecken, bietet der Hersteller ein Kapselsystem an, das für diese Arbeit verwendet wurde. Die Kapseln wurden vor Gebrauch zweimal kräftig auf eine Tischplatte geklopft, um das Pulver im Kapselinneren zu lockern. Die Kapselaktivierung erfolgte durch das Eindrücken des Kapselstempels. Das so aktivierte Cention N (Ivoclar Vivadent) wurde initial für 15 Sekunden bei ca. 4000 Umdrehungen/Minute in einen Kapselmischer (CapMix, 3M Oral Care, Watertown, USA) gegeben und nachfolgend in einen Kapselapplikator eingesetzt. Innerhalb von 30 Sekunden nach Mischende wurde das Material mit einer maximalen Schichtdicke von 2 mm verarbeitet und 20 Sekunden lichtgehärtet.

Fuji Triage pink: Das Material befand sich in einem Kapselsystem, dessen Inneres durch zweimaliges Klopfen auf eine Tischplatte gelockert wurde. Nach Eindrücken des Stempels zur Kapselaktivierung erfolgte eine Mischphase von 10 Sekunden bei ca. 4000 Umdrehungen/Minute in einem Kapselmischer (CapMix, 3M Oral Care). Binnen 90 Sekunden nach Mischende wurde das Material bedarfsgerecht verarbeitet und abschließend für 20 Sekunden lichtgehärtet.

4.2.2 Verarbeitung mit Adhäsiv, oder Conditioner:

Die Verarbeitung der Füllungsmaterialien in Kombination mit einem entsprechenden Adhäsiv oder Conditioner erfolgte einzig im Versuch zur Ermittlung der Dentinhaftung.

Dabei wurde die freigelegte Dentinfläche konditioniert, bevor das entsprechende Füllungsmaterial aufgetragen wurde. Im Folgenden wird das erfolgte Vorgehen ausführlich beschrieben.

FZ 250 mit Optibond FL:

Die Dentinfläche wurde für 5 Sekunden mit einem öl- und wasserfreien Luftstrom getrocknet. Darauffolgend wurde für 15 Sekunden 37,5 % Phosphorsäure (Gel Etchant, Kerr, Biberach) auf die Dentinfläche aufgetragen. Im Anschluss wurde das Ätzelgel über 15 Sekunden abgespült. Die Dentinfläche wurde erneut für 5 Sekunden mit einem öl- und wasserfreien Luftstrom getrocknet. Im nächsten Schritt wurden zwei Tropfen „Optibond FL – Primer“ mit einer Mikrobürste (Applikator Spitzen, Kerr, Biberach) für 15 Sekunden auf die Dentinfläche einmassiert. Danach folgte eine 5-sekündige Lufttrocknung. Im folgenden Schritt wurden zwei Tropfen „Optibond FL – Adhäsiv“ mit einer neuen Mikrobürste (Applikator Spitzen, Kerr) auf der gesamten Haftfläche verteilt. Mit einem leichten Luftstrom wurde überschüssiges Adhäsiv von der Haftfläche entfernt, sodass eine gleichmäßige dünne Schicht die Folge war. Der entstandene Film wurde für 20 Sekunden lichtgehärtet. Abschließend wurde FZ 250 wie schon in Kapitel 4.2.1 beschrieben auf die vorbereitete Dentinfläche geschichtet.

Acti mit All-Bond Universal:

Die Dentinfläche wurde für 5 Sekunden mit einem öl- und wasserfreien Luftstrom getrocknet und anschließend von ABU mithilfe einer Mikrobürste (Applikator Spitzen, Kerr) für 10 Sekunden gleichmäßig benetzt. Mittels einer zweiten neuen Mikrobürste (Applikator Spitzen, Kerr) wurde erneut Adhäsiv-Material aufgenommen und die Dentinfläche für weitere 10 Sekunden erneut beschickt. Danach wurde das aufgetragene Material mit einem Luftpüster für 10 Sekunden getrocknet, bis ein unbeweglicher Film entstand, der die komplette Dentinfläche bedeckte. Der unbewegliche Film wurde für 10 Sekunden lichtgehärtet, woraufhin Acti dem Vorgehen aus Kapitel 4.2.1 entsprechend appliziert wurde.

Cent mit Adhese Universal:

Die Dentinfläche wurde für 5 Sekunden mit einem öl- und wasserfreien Luftstrom getrocknet. Mit Hilfe des VivaPen (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) und der daran montierten VivaPen-Brushkanüle, wurde AdU auf die Dentinfläche aufgetragen

und für 20 Sekunden einmassiert. Daraufhin wurde das Adhäsiv mit einem öl- und wasserfreien Luftstrom verblasen, bis ein unbeweglicher Film entstand. Anschließend wurde dieser Film für 10 Sekunden lichtgehärtet. Nachfolgend wurde Cent gemäß Kapitel 4.2.1 auf die vorbereitete Dentinfläche geschichtet.

FTp mit Cavity Conditioner:

CaC wurde mithilfe eines Schaumstoffpellets (Pele Tim Gr. 2, Voco, Cuxhaven) über 10 Sekunden auf die Dentinoberfläche aufgetragen. Die Fläche wurde nachfolgend über 10 Sekunden mit Wasser abgespült und dann mit einem öl- und wasserfreien Luftstrom für 5 Sekunden getrocknet. Anschließend wurde FTp entsprechend Kapitel 4.2.1 auf die vorbereitete Fläche geschichtet.

4.3 Vier-Punkt-Biegeversuch und Vickershärteprüfung

4.3.1 Kalibrierung auf die initiale Biegefestigkeitsmessung

Vor Durchführung der Hauptversuche erfolgte eine Kalibrierung mittels initiale Biegefestigkeitsmessungen, um eine gleichbleibende Produktionsqualität der Probekörper und damit eine valide Messung zu garantieren.

Hierfür wurden 20 Probekörper aus dem Material Dyract Extra (Dentsply Sirona, Bensheim, Charge: 1804001180) entsprechend der ISO 4049 mit den Dimensionen 25 mm × 2 mm × 2 mm (Länge × Breite × Höhe) hergestellt. Dyract Extra (Dentsply Sirona) wurde für den Biegeversuch gewählt, da entsprechende Referenzwerte in der Forschungsgruppe zum Vergleich vorlagen.

Im Rahmen der Kalibrierung ergab sich bei einem p von > 0,05 kein signifikanter Unterschied zwischen den Behandlern. Damit wurde die korrekte Probenherstellung nachgewiesen. Die dazugehörigen Daten sind dem Anhang als Tabelle 3 (S. 128) angefügt.

4.3.2 Probenherstellung zur Ermittlung der Materialeigenschaften

Wie schon aus Kapitel 2.7.1 bekannt ist, werden das E-Modul, der Modulus of Resilience und der Modulus of Toughness im Rahmen des Versuchs zur initialen Biegefestigkeit mitbestimmt. Somit wurden für oben genannte Kennwerte zusammen 20 Probekörper je Füllungsmaterial erstellt. Zur Messung von Ermüdung sowie der Vickershärte waren pro Füllungsmaterial und Versuch jeweils weitere 20 Probekörper nötig.

Jeder Probekörper hatte die Größe von 25 mm × 2 mm × 2 mm und wurde gemäß ISO 4049 erstellt.

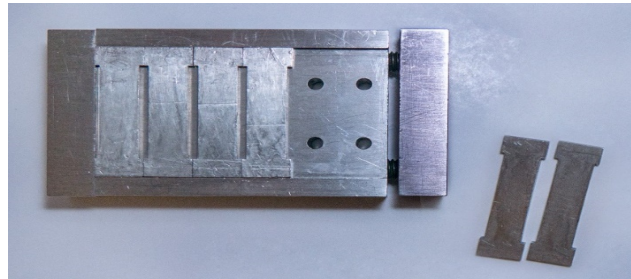


Abbildung 1: Form zur Probekörperherstellung nach ISO 4049. Metallbasis mit 4 eingesetzten und 2 entnommenen Templates.

Unter Einsatz einer Metallform (Bretthauer, Dillenburg) konnten 5 Probekörper gleichzeitig hergestellt werden. Die in Abbildung 1 dargestellte Form besteht aus einer Metallbasis und -abdeckplatte sowie 6 herausnehmbaren Templates. Damit die herzustellenden Probekörper der Form leichter zu entnehmen sind, wurde sowohl die Basis als auch die Abdeckplatte mit einer lichtdurchlässigen Hostaphan-Folie mit einer Stärke von $50 \pm 30 \mu\text{m}$ ausgekleidet. Zusätzlich wurden die Templates mitsamt allen, den Probekörper anliegenden Flächen, isoliert (Signum insulting pen II, Kulzer, Hanau). Hierzu wurde eine Einwirkzeit von 30 Sekunden eingehalten, bevor die Räume zwischen den Templates mit dem jeweiligen Füllungsmaterial beschickt wurden. Zum blasenfreien Beschicken wurde ein Heidemannspatel (Orbis-Dental) und eine Sonde (Pluradent, Offenbach) verwendet. Für den Fall, dass sichtbare Blasen im Füllungsmaterial auffielen, wurden diese zerstochen und mit dem entsprechenden Füllungsmaterial verfüllt. Die Verarbeitung der jeweiligen Füllungsmaterialien erfolgte streng nach Herstellerangaben.

Nach dem Beschicken wurde die Form mit der folierten Metallabdeckplatte geschlossen und für 30 Sekunden bei 3000 mbar in eine Presse (Reco Hydromatic Press, Reco Dental, Karlsruhe) eingelegt. Nach Entfernung des ausgetretenen Materials wurden die Probekörper mit einer Lichthärtelampe (Bluephase, Ivoclar Vivadent) und der materialspezifischen Lichthärtezeit auf Ober- und Unterseite ausgehärtet, die entsprechenden Zeiten können Kapitel 4.2.1 entnommen werden. Die Lichthärtung erfolgte in einer überlappenden Technik, ausgehend von der Probekörpermitte nach außen. Grund dafür war die Lichtleiteröffnung von lediglich 10 mm bei einer Probekörperlänge von 25 mm.

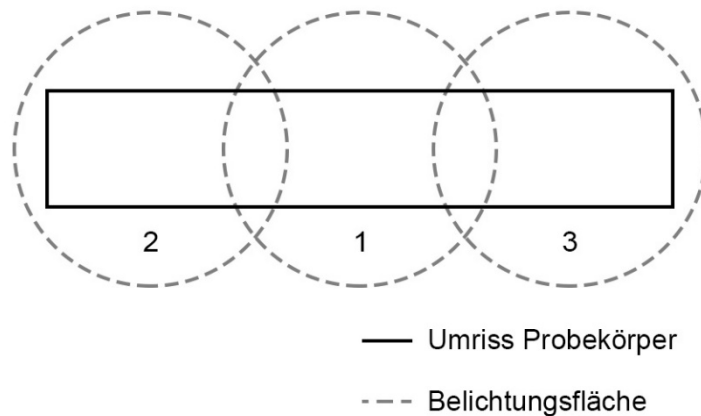


Abbildung 2: Schematische Darstellung der überlappenden Lichthärtung. Die Nummerierung zeigt die Reihenfolge der einzelnen Belichtungszone.

Nach Entnahme aus der Metallform wurden Pressfahnen und Unebenheiten der Probekörperoberflächen zunächst mittels Siliziumkarbid- Schleifpapier der Körnung P600 – Grit 360 und dann mit P1200 – Grit 600 (Siliziumkarbid- Schleifpapier, Buehler, Uzwil, Schweiz) entfernt. Abschließend wurden die nach ISO 4049 geforderten Maße von $25 \pm 2 \text{ mm} \times 2 \pm 0,1 \text{ mm} \times 2 \pm 0,1 \text{ mm}$ mit einer Schieblehre (Messschieblehre Digital Pluline, Pluradent, Offenbach) überprüft. Begleitend erfolgte eine Sichtkontrolle auf Blasenbildung und sichtbare Oberflächenschäden.

Insgesamt wurden pro Material 60 Probekörper hergestellt und für vier Wochen in dest. Wasser bei 37 °C im Brutschrank (Brutschrank IP20 Function Line, Heraeus, Hanau) gelagert.

4.3.3 Prüfung der initialen Biegefestigkeit, des E-Moduls, Modulus of Resilience, Modulus of Toughness

Zur Messung der initialen Biegefestigkeit, des E-Modul, des Modulus of Resilience und des Modulus of Toughness im Vier-Punkt-Biegeverfahren wurde die in Abbildung 3 (S. 36) dargestellte Universalprüfmaschine Z2.5 (Zwick/Roell, Ulm) genutzt. Die Breite jedes Probekörpers wurde mit Hilfe einer Schieblehre (Messschieblehre Digital Pluline, Pluradent), deren Messgenauigkeit $\pm 0,01 \text{ mm}$ beträgt, gemessen und in die Messsoftware (testXpert II, Version 2.2, Zwick, Ulm) eingepflegt.

Zur eigentlichen Messung wurde ein Probekörper auf den Probehalter, bestehend aus zwei Auflagerollen im Abstand von 20 mm, gelegt (vgl. Abbildung 4 S. 37). An der Messdose (Nominal Force 2,5 N) der Universalprüfmaschine befand sich eine

Vorrichtung, die mit zwei zylindrischen Druckfinnen, in einem Abstand von 10 mm, den Probekörper punktuell belasteten. Während der Messung wurde der Probekörper kontinuierlich mit 37 °C warmen, dest. Wasser umspült. Mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mm/Minute wurde der Probekörper bis zu dessen Bruch belastet (vgl. Abbildung 5 S. 37). Die anfallenden Bruchkörper wurden für eine spätere Analyse in Eppendorf-Reaktionsgefäßen, 1 pro Probekörper, verwahrt.



Abbildung 3: Vier-Punkt-Biegeversuch Prüfaufbau. links: Probenbehälter mit darüber befindlicher Kraftmessdose, rechts: Thermostat mit Siedetaucher und Pumpe zum Erhalt der Prüftemperatur von 37 °C.

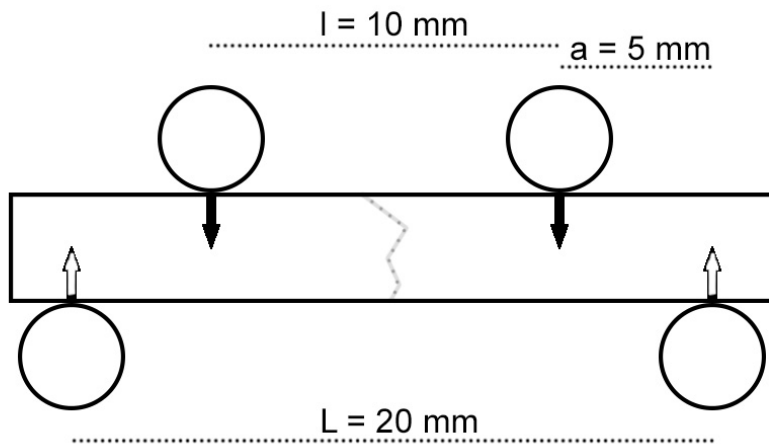


Abbildung 4: Positionierung des Probekörpers und Darstellung der einwirkenden Kräfte auf den Probekörper unter Angabe der verwendeten Prüfmaße. Schwarze Pfeile: aktiv einwirkende Kraft, weiße Pfeile: passiv wirkende Gegenkraft. l : Abstand der Druckfinnen, L : Abstand der Auflagerrollen, a : $0,5 \times$ (Abstand Auflagerrollen – Abstand Druckfinnen)

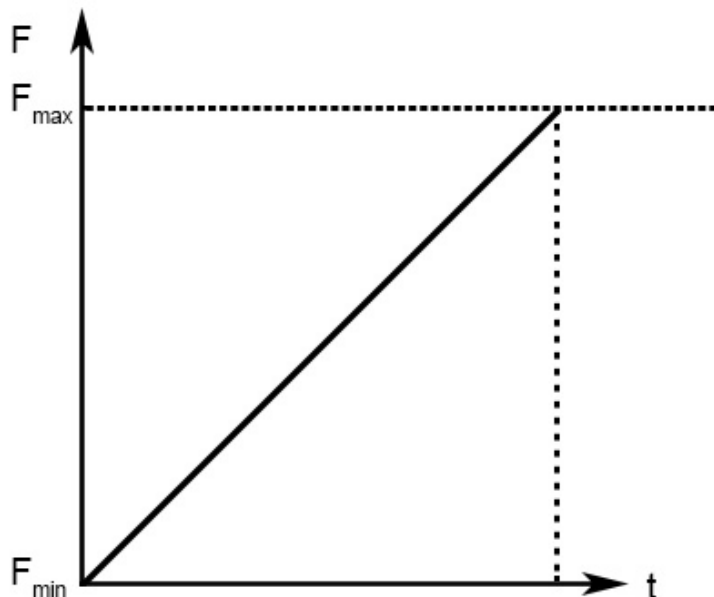


Abbildung 5: Belastungsanstieg bei der initialen Vier-Punkt-Biegefestigkeitsprüfung. Darstellung der linear ansteigenden Kraft (F) pro Zeit (t) bis zum Probekörperbruch (Schnittpunkt von F_{max} und Kraftkurve).

Die Zielmessgrößen wurden mit erfolgtem Prüfdurchlauf direkt durch die Software berechnet und numerisch sowie graphisch ausgegeben. Die hinterlegten Formeln mitsamt Legende sind nachfolgend aufgelistet.

$$1) \text{ initiale Biegefestigkeit: } \sigma_B = \frac{3 \cdot F_{max} \cdot (L - l)}{2 \cdot b \cdot h^2} [\text{MPa}]$$

$$2) \text{ E-Modul: } E = \frac{F_{\max} * L^3}{4 * b * h^3 * f} \text{ [MPa]}$$

$$3) \text{ Modulus of Resilience: } R = \frac{YS^2}{2 * E} \text{ [MJ/m}^3\text{]}$$

$$4) \text{ Modulus of Toughness: } u = \frac{9 * U}{(b * h * (3 * L - 4 * a))} \text{ [MJ/m}^3\text{]}$$

F_{\max} = Kraft bei Bruch [N]

L = Abstand der Auflagerrollen [mm]

l = Abstand der Druckfinnen [mm]

b = Breite des Probekörper [mm]

h = Höhe des Probekörper [mm]

E = E-Modul [MPa]

f = Durchbiegung des Probekörper [mm]

YS = Yield Strength bei 0,1 % plastischer Verformung [MPa]

U = Arbeit bis Bruch [MPa]

a = $0,5 \times (\text{Abstand Auflagerrollen} - \text{Abstand Druckfinnen})$ [mm]

4.3.4 Prüfung der Ermüdung

Der ISO 4049 entsprechend, wurde die Ermüdung im Vier-Punkt-Biegeverfahren ebenfalls mit der Universalprüfmaschine Z2.5 (Zwick/Roell) und dem identischen Versuchsaufbau wie bei der initialen Vier-Punkt-Biegefestigkeitsprüfung (vgl. Kapitel 4.3.3) gemessen. Im Vorfeld wurde ebenfalls jeder Probekörper zu Messzwecken in Breite und Höhe mittels Messschieblehre (Digital Pluline, Pluradent) vermessen.

Während der Ermüdungsprüfung wurde jeder Probekörper mit 37 °C warmen Wasser umspült. Zur Ermittlung der Ermüdungsgrenze wurde die Staircase-Methode angewandt, indem jeder Probekörper über 10.000 Zyklen sinusförmig mit einer Frequenz von ca. 0,5 Hz belastet wurde. Der Versuchsaufbau und -ablauf wird durch die Abbildungen 6 und 7 (S. 39) illustriert.

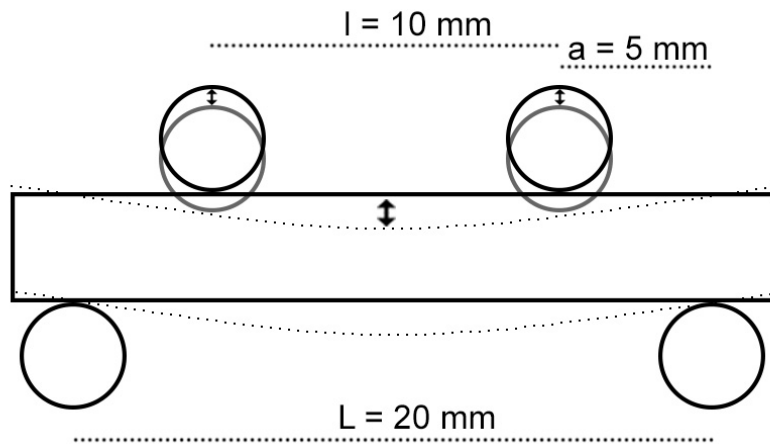


Abbildung 6: Vier-Punkt-Biegeversuch Ermüdung. Schematische Darstellung der einwirkenden Kräfte auf den Probekörper unter Angabe der entsprechenden Prüfmaße im Ermüdungsversuch. Die halbtransparenten Anteile illustrieren die Bewegung der Druckfinnen sowie die Verformung des Probekörpers. l : Abstand der Druckfinnen, L : Abstand der Auflagerrollen, a : $0,5 \times (\text{Abstand Auflagerrollen} - \text{Abstand Druckfinnen})$

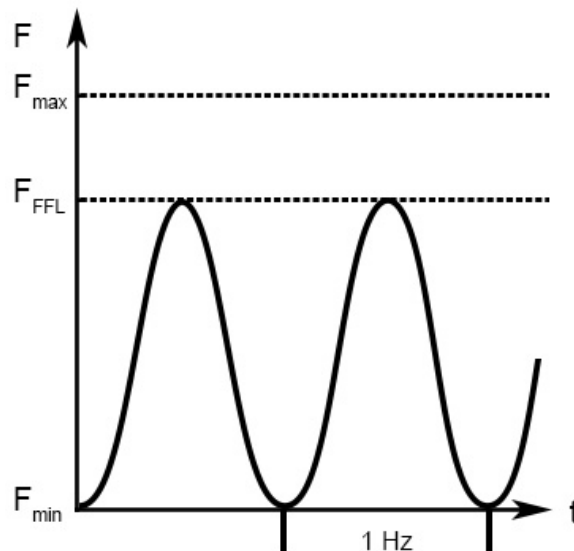


Abbildung 7: Kraft-Zeit-Diagramm der Ermüdungsprüfung. Es wird die einwirkende Kraft (F) pro Zeit (t) während der Prüfung aufgetragen, die sich zwischen errechneter F_{FFL} und F_{min} bewegt. Als Referenz wurde F_{max} als die im initialen Biegeversuch ermittelte maximale Kraft angezeigt.

Als maximale Belastungskraft für den ersten Probekörper pro Materialserie wurden 50 % der initialen Biegefestigkeit gewählt. Der Staircase-Methode folgend, wurde die Belastungskraft für jeden weiteren Probekörper individuell berechnet.

Durchlief ein Probekörper die vollen 10.000 Zyklen ohne Bruch, so wurde die Belastungskraft für den nachfolgenden Probekörper um die halbe Standardabweichung der initialen Biegefestigkeit erhöht. Kam es dagegen zu einem vorzeitigen Bruch, wurde

die Belastungskraft für den nachfolgenden Probekörper um die halbe Standardabweichung der initialen Biegefestigkeit reduziert.

Jeder Probekörper, bzw. dessen Bruchstücke wurden für eine spätere Analyse in einem Eppendorf-Reaktionsgefäßen asserviert.

Zur Berechnung der individuellen maximalen Belastungskraft wurde die Formel 1 zur initialen Biegefestigkeitsberechnung (vgl. Kapitel 4.3.3) folgendermaßen umgestellt:

$$5) \text{ maximale Belastungskraft: } F_{\text{FFL}} = \sigma_{1/2} * b * h^2 * \frac{1}{15} \text{ [N]}$$

σ_1 = 50 % des Mittelwerts der initialen Biegefestigkeit [MPa] (1. Probekörper einer Serie)

σ_2 = vorheriges $\sigma \pm 50$ % der Standardabweichung [MPa] (ab 2. Probekörper einer Serie)

b = Breite des Probekörpers [mm]

h = Höhe des Probekörpers [mm]

Die mittlere Ermüdungsgrenze sowie deren Standardabweichung wurden nach Durchlaufen des gesamten Prüfverfahrens mithilfe nachfolgender Formeln berechnet [103].

$$6) \text{ Ermüdungsgrenze: } FFL = X_0 + d * \left(\frac{\sum i * n_i}{\sum n_i} \pm \frac{1}{2} \right)$$

$$7) \text{ Standardabweichung: } SA = 1,62 * d * \left(\frac{\sum n_i \sum i^2 * n_i - (\sum n_i)^2 + 0,029}{(\sum n_i)^2} \right)$$

X_0 = niedrigste angelegte Spannung in der Prüfung

d = fixer Spannungsanstieg

i = niedrigste Spannung, bei der ein Bruch bzw. kein Bruch der Probe erfolgte; i = 0, für die nächst höhere i = 1 etc.

n_i = Anzahl der Ereignisse für die angegebene Spannung

Bei Ermüdungsgrenze: FFL gilt: + bei „Durchläufern“
- bei gebrochenen Proben

4.3.5 Prüfung der Vickershärte

Die Prüfung der Härtemessung nach Vickers erfolgte mit der Universellen Härte-Prüfmaschine ZHU 0.2 (Zwick/Roell, Ulm).

Der zu untersuchende Probekörper wurde auf den Probehalter, bestehend aus einer ebenen Metallfläche, positioniert. Mithilfe eines an der Prüfmaschine montierten Mikroskops wurde bei 20-facher Vergrößerung der Prüfbereich auf die Mitte des Probekörpers eingestellt. Diese Stelle wurde gewählt, da dieser Bereich im Rahmen der Herstellung wegen der überlappenden Lichthärtung am intensivsten ausgehärtet wurde.

Anschließend wurde vom Mikroskop auf die Messvorrichtung, bestehend aus einem pyramidenförmigen Vickers Diamanten, gewechselt, ohne den Prüfbereich zu verschieben. Der pyramidenförmige Vickers-Diamant mit einem Öffnungswinkel von 136° belastete den Probekörper mit einer Prüfkraft von 9,807 N punktuell für 12 Sekunden bei einer konstanten Prüftemperatur von $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Es wurde darauf geachtet, dass die eingestellten Prüfparameter die Anforderungen des Härteprüfverfahrens HV1 erfüllen.

Mit Ende der Belastungsphase auf den Probekörper wurde die entstandene quadratische Impression umgehend bei 20-facher Vergrößerung inspiziert, um die Längen beider Impressionsdiagonalen in der Messsoftware (testXpert Härteprüfsoftware, Zwick, Ulm) zu erfassen. Das Ergebnis wurde mithilfe der Formel 8 berechnet und numerisch ausgegeben. Die Probekörper wurden nach erfolgreicher Prüfung für weitere Analysen in jeweils eigenen Eppendorf-Reaktionsgefäßen gesammelt.

$$8) \text{ Vickershärte: } HV1 = \frac{2 * F}{d^2} * \sin(68^\circ) \text{ [N/mm}^2\text{]}$$

F = Prüfkraft [N]

d = arithmetischer Mittelwert der beiden Impressionsdiagonalen [mm]

In der Literatur wird die Vickershärte nicht konsequent mit der SI-Einheit Newton berichtet, sondern auch in Kilopond [157, 181, 192]. Der Umrechnungsfaktor von Newton zu Kilopond beträgt dabei 0,102.

4.3.6 Analyse der Probekörper des Vier-Punkt-Biegeversuchs und der Vickershärte

Einige der asservierten Probekörper, bzw. deren Bruchstücke wurden exemplarisch ausgewählt, um entweder die entstandenen Bruchflächen oder die Vickers-Diamant-Impressionen unter dem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) darzustellen.

Die trocken gelagerten Proben wurden hierfür auf einem Aluminiumträger (Nr. G301, Plano, Wetzlar) mit kohlenstoffleitendem Zement (Leit-C nach Göcke, Plano, Wetzlar) fixiert. Der ganze Verbund wurde bei 23 ± 1 °C über Nacht gelagert, damit eine vollständige Trocknung mit entsprechender Härtung erfolgt.

Nachfolgend wurden die fixierten Proben in einem Argongasvakuum (Sputter Coater, Polaron, SC502 Fisons Instruments, Ipswich, UK) bei einem Druck von 10 Pa für jeweils 75 Sekunden mit Goldpulver besputtert. Erwies sich die Goldschicht als unzureichend, so wurde die Probe für weitere 15 Sekunden besputtert. Wurde die erforderliche Goldschicht mit einer Stärke von ca. 50 nm erreicht, so wurde die Probe in das REM (Amray Model 1610 Turbo, Amray, Bedford, UK) eingelegt.

Im Rahmen der Begutachtung wurden zunächst Übersichtsaufnahmen mit 35-, 200- und 250-facher Vergrößerung von dem Bruch oder der entstandenen Impression erstellt. Nachfolgend erfolgten strukturanalysierende Aufnahmen für jedes Füllungsmaterial bei 2000-facher Vergrößerung.

4.4 Mikrozugprüfung

4.4.1 Zähnesammeln und Lagerung

Nach positivem Votum der Ethik-Kommission am Fachbereich Medizin der Justus-Liebig-Universität Gießen (AZ 143/09; im Anhang einsehbar) wurde das Sammeln der Weisheitszähne begonnen. Nach entsprechender Anfrage und Instruktion über das erforderliche Prozedere erklärte sich die kieferchirurgische Praxis des Mund-Kiefer-Gesichtschirurgischen Zentrums in Herborn bereit, passende Zähne in 0,5 %-iger Chloramin T-Lösung (Chloramin-T-trihydrate, Carl Roth, Karlsruhe) bei $5 - 7$ °C zu asservieren. Insgesamt kamen so 28 Weisheitszähne zusammen, die den Anforderungen an Strukturintaktheit und Kariesfreiheit unter 3-facher Lupenvergrößerung genügten.

Um die maximale Lagerzeit von 4 Wochen in Chloramin T-Lösung nicht zu überschreiten, wurden die Zähne alle 3 Wochen aus der Praxis abgeholt und in der Zahnklinik Gießen weiter aufbereitet. Hierfür wurden die Zähne mit Hilfe eines Scalers (H5 Hygienist/ U15 Towner Scaler, Hu-Friedy, Frankfurt am Main) von Weichteilen und Zahnstein befreit und erneut in 0,5 %-ige Chloramin T-Lösung gelegt.

Wenn sich abzeichnete, dass die maximale Lagerzeit überschritten wird, wurden die Zähne aus der 0,5 %-igen Chloramin T-Lösung entnommen, gründlich mit dest. Wasser gespült und anschließend in dest. Wasser eingefroren. Letzteres erfolgte in einer Tiefkühltruhe bei -15 ± 2 °C.

4.4.2 Kalibrierung auf den Mikrozugtest

Wie schon beim isolierten Materialtest ohne Zähne wurde auch hier eine initiale Kalibrierung auf den Mikrozugversuch angestrebt, um den korrekten Methodenumgang hinsichtlich valider Messdaten zu prüfen. Hierfür wurden 6 Weisheitszähne entsprechend den Beschreibungen aus Kapitel 4.4.3 und 4.4.4 präpariert. Als Füllungsmaterial wurde Filtek Z250 (3M Oral Care) mit dem Adhäsiv OFL (Kerr) verwendet, wobei letzteres als Goldstandard der Zahnmedizin gilt [151, 188]. Im Rahmen der Kalibrierung wurden 192 Stäbchen hergestellt und dem Mikrozugtest zugeführt. Die ANOVA-Auswertung wurde mit den Referenzwerten der eigenen Forschungsgruppe verglichen. Insgesamt wurde die Methode korrekt angewendet, da sich mit einem p von $> 0,05$ kein signifikanter Unterschied zu den bekannten Referenzwerten ergab. Tabelle 4 (S. 128) im Anhang ergänzt dabei die zugehörigen Daten.

4.4.3 Vorbereitung der Zähne

Zur weiteren Verarbeitung wurden die Zähne entweder mit dest. Wasser von der 0,5 %-igen Chloramin T-Lösung abgespült oder unter fließendem Leitungswasser aufgetaut. In beiden Fällen wurden die Zähne zum kurzfristigen Schutz vor Austrocknung in dest. Wasser gelagert.

Im nächsten Schritt wurden die Zähne einzeln und nacheinander mit einem Klebewachs (Supradent-Wachs, Chemisches Dental-Labor Oppermann-Schwedler, Bonn) auf einer Trennplatte befestigt und anschließend in einen Präzisionstrenner (IsoMet 1000 Präzisionstrenner, Buehler, Uzwil, Schweiz) eingespannt. Mit Hilfe einer Diamanttrennscheibe (Diamanttrennscheibe, 15LC, 127 mm \times 0,4 mm \times 12,7 mm, Buehler, Uzwil, Schweiz) wurde die jeweilige Zahnkrone in Höhe des Zahnäquators unter

Wasserkühlung abgetrennt. Der Präzisionstrenner wurde hierfür auf 975 Umdrehungen/Minuten bei einem Vorschubgewicht von 75 g eingestellt.

Als nächstes wurde das so freigelegte Dentin mit einem Schleif- und Poliergerät (Grinder-Polischer Beta, Buehler, USA) unter Wasserkühlung standardisiert geglättet. Einsatz fand Siliziumkarbid-Schleifpapier der Körnung P600 – Grit 360 und nachfolgend P1200 – Grit 600 (Siliziumkarbid-Schleifpapier Grit 360 – 600 – 1200 – 2000, Buehler, Uzwil, Schweiz).

Die Dentinoberfläche wurde analog zu Kapitel 4.1.2 je nach anzuwendendem Schichtmaterial mit dem vom Hersteller empfohlenen Adhäsivsystem/Conditioner vorbehandelt und geschichtet. Um hochgradig blasenfrei zu arbeiten, wurde die jeweils erste Schicht des Füllungsmaterials mit Hilfe eines Comporollers (Comporoller 5300, Kerr Dental, Biberach) in einer gleichmäßigen Schicht von ca. 500 µm Stärke aufgetragen. Die Materialien wurden dabei streng nach Herstellerempfehlungen angewendet.

Nach erfolgter Schichtung wurden die Wurzeln der geschichteten Zähne entsprechend des zuvor erläuterten Prinzips mit dem Präzisionstrenner abgetrennt, wobei keine nachträgliche Glättung der entstandenen Schnittoberfläche erfolgte.

Jeder so entstandene Zahn-Füllungsmaterial-Block setzte sich in der Höhe aus ca. 2 mm Zahnhartsubstanz und 5 mm Füllungsmaterial zusammen und wurde für 24 Stunden in dest. Wasser bei 37 °C in einem Brutschrank (Brutschrank IP20 Function Line, Heraeus) gelagert.

4.4.4 Herstellung der Probestäbchen für den Mikrozugversuch

Nach 24-stündiger Lagerung bei 37 °C wurden die Proben aus dem Brutschrank (Brutschrank IP20 Function Line, Heraeus) entnommen und mit Klebewachs (Supradent-Wachs, Chemisches Dental-Labor Oppermann-Schwedler) auf einer Fixierplatte befestigt. Das Füllungsmaterial des Zahn-Füllungsmaterial-Blocks wurde in Richtung Fixierplatte ausgerichtet. Der Block wurde mit Hilfe einer automatischen Präzisionstrennmaschine (IsoMet 5000 automatische Präzisionstrennmaschine, Buehler, Uzwil, Schweiz) und einer Diamanttrennscheibe (Diamanttrennscheibe, 15LC, 127 mm × 0,4 mm × 12,7 mm, Buehler) unter kontinuierlicher Wasserkühlung in Stäbchen mit der rechteckigen Grundfläche von 0,36 mm² (Höhe = Breite = 0,6 mm)

zersägt. Bei den Zahn-Füllungsmaterial-Blöcken mit geschichtetem Fuji Triage pink (FTp, GC) wurde der Querschnitt auf 1 mm^2 (Höhe = Breite = 1 mm) erhöht, da kleinere Probestäbchen vorzeitig brechen, wodurch eine adäquate Weiterverarbeitung unmöglich wäre.

In regelmäßigen Abständen wurde die Diamanttrennscheibe nachgeschärft. Die automatische Präzisionstrennmaschine wurde mit einer Drehzahl von 3450 Umdrehungen/Minute und einer Vorschubgeschwindigkeit von 2,5 mm/Minute betrieben. Abweichend davon wurden die Zahn-FTp-Blöcke mit einer Drehzahl von 4700 Umdrehungen/Minute und der Vorschubgeschwindigkeit von 1,5 mm/Minute bearbeitet. Diese Änderung wurde erneut vorgenommen, um Bruch zu vermeiden.

Nach Vermessung eines Zahn-Material-Blocks mit einem Tastzirkel (Schnelltaster POCO 2D, $0 - 10 \pm 0,01 \text{ mm}$, Kroeplin, Schlüchtern) wurde die Schnitttiefe festgelegt. Die mit Igelstacheln vergleichbaren Stäbchen wurden abschließend mit einem Skalpell vom noch basal anhängenden Zahn-Füllungsmaterial-Block, dargestellt in Abbildung 8, getrennt und in dest. Wasser verwahrt.

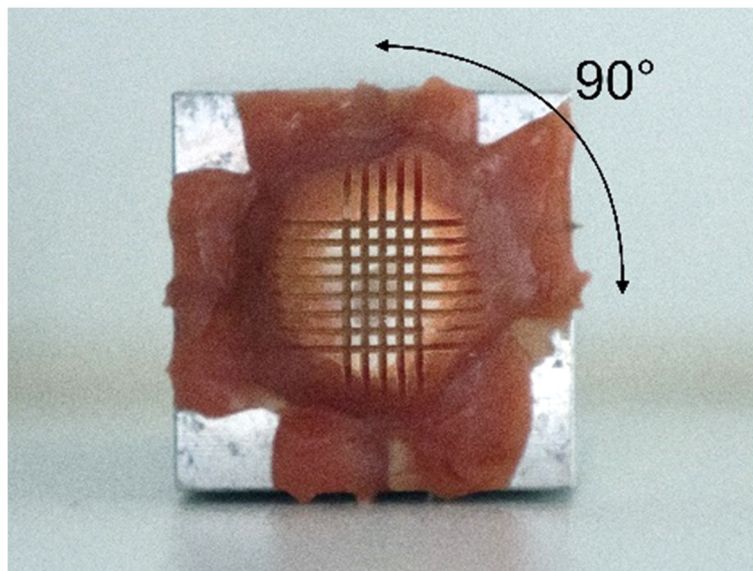


Abbildung 8: Stäbchenherstellung für die Mikrozugprüfung aus einem Zahn-Füllungsmaterial-Block. Der zuvor intakte Zahn-Material-Block wurde mit Klebewachs (rot) auf der Fixierplatte befestigt. Dabei wurde das Füllungsmaterial des Zahn-Füllungsmaterial-Block in Richtung Fixierplatte ausgerichtet. Anschließend folgte die Schnittführung mit orthogonaler Ausrichtung erst in eine und anschließend, nach Rotation der Fixierplatte um 90° auch in die andere Schnittrichtung. Ergebnis waren 7×4 Stäbchen, die mittels Skalpell herausgetrennt wurden. Brauchbare Stäbchen wurden der Mikrozugprüfung zugeführt.

Für die weiteren Tests wurden ausschließlich solche Stäbchen genutzt, die keines der folgenden Ausschlusskriterien erfüllten:

- keine durchgehende Dentinschicht (Beteiligung von Schmelz) an der Adhäsivfläche
- Dentinschicht < 500 µm
- nicht quadratische Adhäsivfläche von ca. 0,36 mm² bzw. 1 mm²
- kariöses/beschädigtes Dentin

Auch wenn der Fall bei dieser Arbeit nicht auftrat, so wurde festgelegt, dass ein Stäbchen als Pre-Testing-Failure mit einem Haftwert von 0 MPa in die Statistik aufgenommen würde, sollten die Ausschlusskriterien wegen einer vorzeitigen Frakturierung im Haftverbund nicht bestimmbar sein.

4.4.5 Durchführung der Mikrozugprüfung

Pro Füllungsmaterial wurden zwischen 120 und 125 Stäbchen hergestellt und in der Prüfmaschine für Zug und Druck (Syndicat TC-550, München) getestet. Jedes Stäbchen wurde mit einem Tastzirkel (Schnelltaster POCO 2D, 0 – 10 ± 0,01 mm, Kroeplin) in seiner Höhe und Breite vermessen, um die Werte in der zur Maschine gehörenden Software (TC-550 Zug- und Druck-Messsoftware V3_1, München) einzupflegen.

Daraufhin wurde jeweils das zu prüfende Stäbchen auf zwei unabhängig voneinander gelagerte Probehalter aus Edelstahl geklebt. Als Klebemittel diente ein fließfähiger Kompomer (Dyract flow A3, Dentsply Sirona, Bensheim, Charge: 1801000433), welcher nach Applikation für jeweils 30 Sekunden pro Klebepunkt mit einer Lichthärtelampe (Bluephase, Ivoclar Vivadent) ausgehärtet wurde.

Die adhäsive Verbundstelle des zu testenden Stäbchens befand sich ohne Kleberkontakt zwischen den beiden Probehaltern und wird exemplarisch in Abbildung 9 (S. 47) dargestellt. Die Ausrichtung jedes Stäbchens wurde in Zugrichtung gewählt, wodurch die Spannungskraft senkrecht auf die Adhäsivfläche wirken konnte.

Die Haftwerteermittlung erfolgte durch eine Spannung-Weg-Messung mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/Minute. Direkt nach Prüfdurchlauf wurden die entsprechenden Haftwerte durch die Software berechnet und numerisch sowie graphisch ausgegeben. Die entstandenen Bruchstücke wurden im Anschluss von den Probehaltern gelöst und jeweils paarweise in einem Eppendorf-Reaktionsgefäß

gesammelt, um nachfolgende Analysen durchführen zu können. Die zur Berechnung erforderliche Formel 9 wird nachfolgend berichtet.

$$9) \text{ Spannung: } P = \frac{F}{b * h} \text{ [N/mm}^2\text{]} = \text{[MPa]}$$

F = Kraft [N]

b = Breite des Stäbchens [mm]

h = Höhe des Stäbchens [mm]

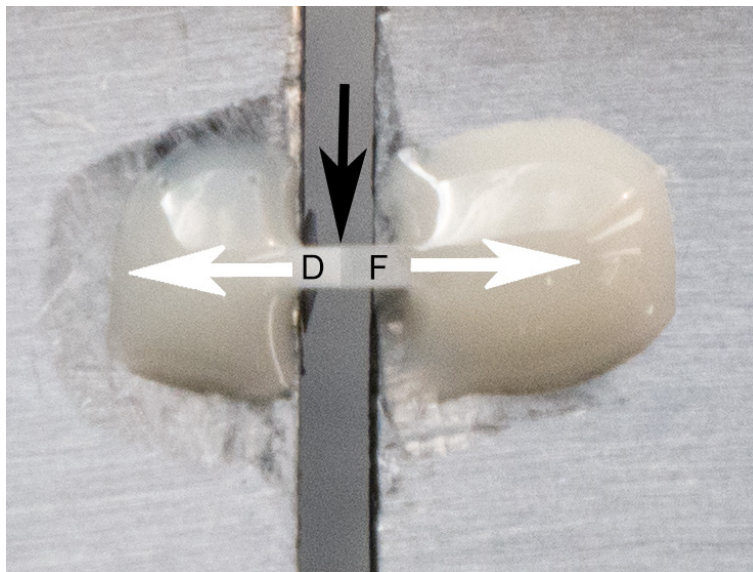


Abbildung 9: Probestäbchen im Mikrozugversuch. Das Probestäbchen befindet sich auf beiden Probekörpern in Sollposition fixiert. Der schwarze Pfeil zeigt dabei auf die Verbundfläche zwischen Füllungsmaterials (F) und Dentin (D). Die weißen Pfeile zeigen die Vektoren der Belastungskraft an.

4.4.6 Qualitative Analyse der Bruchstücke

Sämtliche Bruchstücke (n = 988) wurden mit Abschluss der Belastungstests einer mikroskopischen Sichtung unterzogen. Zum Einsatz kam sowohl ein Lichtmikroskop (AZ 100 Makrozoom-Mikroskopsystem, Nikon, Japan) als auch ein mit einem FITC-Filter (Anregungsfilter 450 – 490 nm, Sperrfilter 515 – 565 nm), ausgestattetes Fluoreszenz-Mikroskop (AZ 100 Makrozoom-Mikroskopsystem, Nikon, Japan).

Mit dem Lichtmikroskop wurde eine Übersichtsaufnahme bei 6-facher Vergrößerung erstellt. Bei der Untersuchung mit dem Fluoreszenz-Mikroskop wurde die fluoreszierende Eigenschaft der Zahnhartsubstanz ausgenutzt, um den Frakturmodus mit einer

48-/54-fachen Vergrößerung festzustellen. Es konnten insgesamt 6 Frakturmodi unterschieden werden:

- | | |
|------------------------------------|------------------------------|
| 1) Fraktur im Füllungsmaterial | 4) Kombination aus 2 + 3 |
| 2) adhäsive Fraktur | 5) Kombination aus 1 + 2 |
| 3) Fraktur in der Zahnhartsubstanz | 6) Kombination aus 1 + 2 + 3 |

Die zusammengehörigen Bruchstücke wurden hierzu so ausgerichtet, dass die korrespondierenden Bruchflächen nahezu Kontakt hatten.

Bei Grenzfällen wurde eine Aufsichtsaufnahme von der Haftfläche erstellt, um zwischen den Frakturmodi 2, 4, 5 und 6 unterscheiden zu können.

Für die statistische Auswertung wurden die Frakturmodi in zwei Hauptgruppen unterteilt. Als kohäsive Fraktur wurden die Frakturmodi 1, 3, 4, 5 und 6 zusammengefasst, während der Frakturmodus 2 die Gruppe der adhäsiven Frakturen bildete.

4.4.7 REM-Analyse des Mikrozugversuchs

Um bei den Probestäbchen die Stärke der Hybridzone, die Ausbildung von „Resin Tags“ und etwaige andere Auffälligkeiten zu prüfen, wurden zufällig intakte Probestäbchen ausgewählt, die nicht am Mikrozugversuch beteiligt waren.

Um eine adäquate Analyse mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM: REM Amray Model 1610 Turbo, Amray) zu ermöglichen, wurden die zu untersuchenden Oberflächen mit Siliziumkarbid-Schleifpapier in immer feiner werdender Körnung (Siliziumkarbid-Schleifpapier Grit 360 – 600 – 1200 – 2000, Buehler) unter Wasserkühlung geglättet.

Im nächsten Schritt wurden die mechanisch geglätteten Stäbchen für 20 Minuten in 4 %-iger NaOCl-Lösung (mit dest. Wasser verdünnt aus 12 % NaOCl, Carl Roth, Karlsruhe) eingelegt und nachfolgend mit dest. Wasser gespült.

Die Hälfte der Stäbchen wurde für 30 Minuten in 20 %-ige Salzsäure (mit dest. Wasser verdünnt aus 37 % HCl, Sigma-Aldrich, Darmstadt) getaucht und anschließend mit dest. Wasser abgespült. Ziel war die teilweise Auflösung des Dentins, um den Verbund besser unter dem REM beurteilen zu können.

Die andere Hälfte der Stäbchen wurde für 6 Stunden 37 %-iger Salzsäure (37 % HCl, Sigma-Aldrich) ausgesetzt und danach mit dest. Wasser abgespült. Dadurch ließ sich die

Hybridzone komplett von Zahnhartsubstanz befreien, wodurch die gesamte Haftfläche im REM darstellbar wurde. [18]

Um sämtliche Restfeuchtigkeit zu entfernen, wurden alle Proben für je 20 Minuten in Ethanol mit ansteigenden Konzentrationsstufen gegeben (60 %, 70 %, 80 %, 90 %). Das abschließende Bad in 100 %-igem Ethanol erfolgte für 60 Minuten. Um eine vollständige Trocknung zu erreichen, wurden die Proben für weitere 10 Minuten in eine Immersion mit 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (Merk Schuchardt, Darmstadt) getaucht und anschließend über Nacht trocken gelagert.

Die so getrockneten Proben wurden auf Trägerfolien (Leit-Tabs, Plano, Wetzlar) fixiert, welche wiederum auf Aluminiumträger (Nr. G301, Plano) geklebt wurden. Anschließend wurden die Proben bei einem Druck von 10 Pa für jeweils 75 Sekunden mit Goldpulver in einem Argongasvakuum besputtert (Sputter Coater, Polaron, SC502 Fisons Instruments). Erwies sich die Goldschicht als unzureichend, wurde für weitere 15 Sekunden mit Gold besputtert. Die eigentliche REM-Untersuchung erfolgte schließlich bei 2000-facher Vergrößerung.

4.5 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung erfolgte mit dem Statistik- und Analyse-Programm SPSS in Version 15 (IBM, Armonk, USA). Zur Beschreibung der unterschiedlichen Füllungsmaterialien wurde deren arithmetischer Mittelwert als Lageparameter gebildet unter ergänzender Angabe von Standardabweichung sowie Minimum und Maximum.

Die untersuchten Stichproben beim Vier-Punkt-Biegeversuch und bei der Vickershärteprüfung zeigten nach einem Kolmogorov-Smirnov-Anpassungstest eine Normalverteilung ($p > 0,05$). Anschließend wurde ein einseitiger ANOVA-Mittelwertvergleich für die Materialgruppen durchgeführt.

Durch einen Post-Hoc-Test nach Bonferroni wurden die jeweils erreichten Mittelwerte der Materialien der entsprechenden Einzelversuche miteinander verglichen. Als Signifikanzniveau α wurde für alle statistischen Verfahren ein $p = 0,05$ festgelegt.

Zur Auswertung der Ermüdungsgrenze wurden die Formeln 6 + 7 der Staircase-Methode angewendet. Die festgesetzte Grenze von 5 MPa innerhalb der Hypothesen $H_{(0.5)}$

und $H_{(1:5)}$ leitet sich aus den Standardabweichungen anderer Arbeiten ab [101, 102], in welchen ebenfalls vergleichende Ermüdungsversuche durchgeführt wurden.

Für die Haftwerte der Materialgruppen in der Mikrozugprüfung wurde ein einseitiger ANOVA-Mittelwertvergleich durchgeführt. Nachfolgend wurden die Mittelwerte der verschiedenen Materialien im Post-Hoc-Test nach Bonferroni miteinander verglichen. Das Signifikanzniveau α wurde für alle statistischen Berechnungen auf $p = 0,05$ festgelegt.

Um die Frakturmodi auswerten zu können, wurden sie in zwei Gruppen eingeteilt. Während die Frakturmodi 1, 3, 4 und 5 als kohäsive Frakturen bezeichnet werden, bildet Modus 2 die Gruppe der adhäsiven Frakturen. Da Frakturmodus 6 im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet werden konnte, wurde dieser aus der statistischen Auswertung genommen. Mittels Mann-Whitney-Tests wurden die unterschiedlichen Frakturmodi aller Materialien abschließend verglichen.

5 Ergebnisse

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt. Zunächst wird Bezug auf die initiale Biegefestigkeit genommen. Die im gleichen Versuch ermittelten Ergebnisse für das E-Modul, Modulus of Resilience und Modulus of Toughness werden anschließend in jeweils eigenen Kapiteln vorgestellt. Im Anschluss werden die Ergebnisse der Ermüdungsmessung, der Vickershärtemessung und des Zugversuchs berichtet. Abschließend werden die mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) erstellten Bruchflächenbilder aus den Versuchen der Vier-Punkt-Biegung und Haftwerteermittlung an Dentin sowie die Impressionen des Vickers-Diamanten dargestellt.

5.1 Initiale Biegefestigkeitsmessung

Im Vergleich aller getesteten Füllungsmaterialien erweist sich Filtek Z250 (FZ 250, 3M Oral Care) mit $111,4 \pm 12,9$ MPa als das signifikant ($p < 0,001$; Bonferroni) stärkste Material bei der initialen Biegefestigkeitsmessung.

Mit einem Mittelwert von lediglich $20,1 \pm 3,2$ MPa ist Fuji Triage pink (FTp, GC) das bei diesem Versuch signifikant schwächste Material ($p < 0,001$; Bonferroni).

Die Füllungsmaterialien ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE (Acti, Pulpdent) mit $84,2 \pm 6$ MPa und Cention N (Cent, Ivoclar Vivadent) mit $80,8 \pm 11,1$ MPa zeigen im gegenseitigen Vergleich der initialen Biegefestigkeitswerte keinen signifikanten Unterschied ($p = 1,00$; Bonferroni). Damit sind sie gleichwertig und reihen sich zwischen FZ 250 und FTp ein.

In der nachfolgenden Abbildung 10 (S. 52) werden die erhobenen Messwerte der initialen Biegefestigkeit (Vier-Punkt-Biegeversuch) von allen geprüften Füllungsmaterialien gegenübergestellt.

Die Messdaten und die sich daraus ergebende Statistik werden im Anhang unter Tabelle 5 + 6 (S. 129) zusätzlich berichtet.

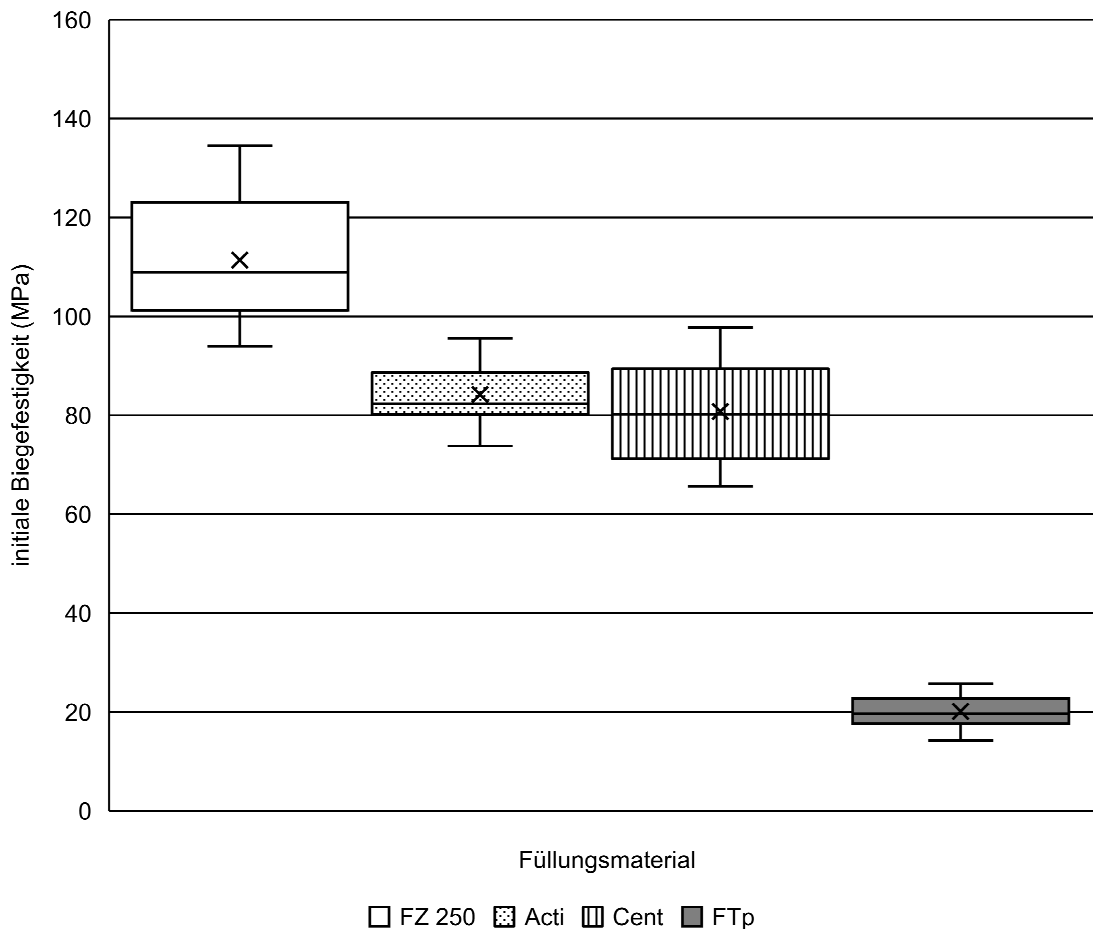


Abbildung 10: Vergleich der Füllungsmaterialien hinsichtlich der initialen Biegefestigkeit als Boxplotdarstellung. Druckangabe in MPa. Die Whiskers zeigen das jeweilige Minimum und Maximum an, die Box selbst wird durch das erste und dritte Quartil begrenzt, die durchgehende Linie markiert den Median, das X zeigt den Mittelwert an. Abkürzungen: FZ 250: Filtek Z250, Acti: ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE, Cent: Cention N, FTp: Fuji Triage pink.

5.2 E-Modul Messung

Hinsichtlich des E-Moduls zeigten sich FTp (mittleres E-Modul $9,03 \pm 1,30$ GPa) und FZ 250 (mittleres E-Modul $8,86 \pm 0,53$ GPa) ohne signifikanten Unterschied ($p = 1,00$; Post-Hoc-Test nach Bonferroni). Mit $7,7 \pm 0,66$ GPa ist Cent signifikant ($p < 0,001$; Bonferroni) elastischer als FTp und FZ 250. Das Füllungsmaterial Acti erreicht $3,14 \pm 0,24$ GPa und ist damit das signifikant elastischste Material ($p < 0,001$; Bonferroni).

In der nachfolgenden Abbildung 11 (S. 53) werden die E-Modul-Werte der geprüften Füllungsmaterialien als vergleichende Boxplotdarstellung dargestellt.

Im Anhang finden sich zusätzlich unter Tabelle 7 + 8 (S. 129) die Messdaten und die sich daraus ergebende Statistik.

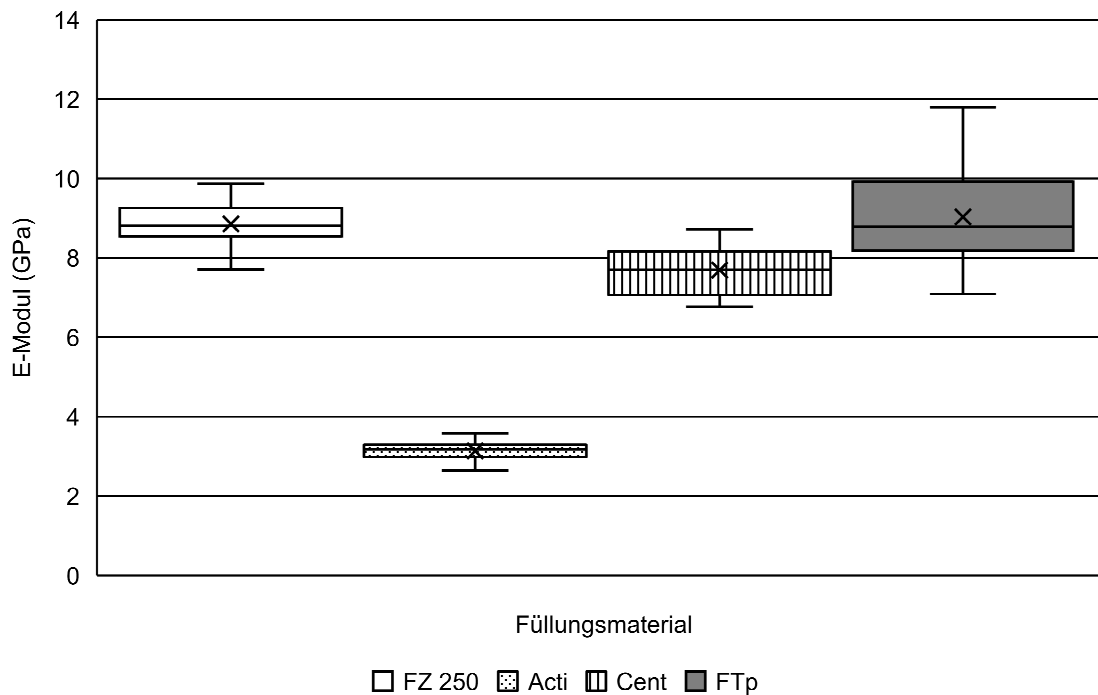


Abbildung 11: Vergleich der Füllungsmaterialien hinsichtlich des E-Moduls als Boxplotdarstellung. Druckangabe in GPa. Die Whiskers zeigen das jeweilige Minimum und Maximum an, die Box selbst wird durch das erste und dritte Quartil begrenzt, die durchgehende Linie markiert den Median, das X zeigt den Mittelwert an. Abkürzungen: FZ 250: Filtek Z250, Acti: ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE, Cent: Cention N, FTp: Fuji Triage pink.

5.3 Messung des Modulus of Resilience

Der zur Näherung des Modulus of Resilience benötigte „Yield Strength“ bei 0,1 % plastischer Verformung konnte aufgrund des anhaltend vorzeitigen Materialbruchs für FTp nicht ermittelt werden, sodass FTp hier nicht verglichen werden kann.

Von Cent erreichten nur 12 von 20 Proben die Messschwelle. Dennoch ließ sich $0,36 \pm 0,04 \text{ MJ/m}^3$ als mittlerer Modulus of Resilience bestimmen. Als gleichwertig erwies sich Acti ($p = 1,00$; Bonferroni) und erreichte einen mittleren Modulus of Resilience von $0,35 \pm 0,07 \text{ MJ/m}^3$. Auffällig war ein deutlicher Ausreißer mit $0,53 \text{ MJ/m}^3$ nach oben.

FZ 250 erreichte mit $0,44 \pm 0,07 \text{ MJ/m}^3$ den signifikant höchsten Mittelwert der untersuchten Füllungsmaterialien ($p < 0,001$; Bonferroni), wodurch es die meiste Energie aufnehmen kann, bevor es seinen elastischen Dehnungsbereich verlässt.

Die ermittelten Messwerte des Modulus of Resilience der verschiedenen getesteten Füllungsmaterialien werden in der nachfolgenden Abbildung 12 vergleichend dargestellt. In den Tabellen 9 + 10 (S. 130) des Anhangs werden die Messdaten und die sich daraus ergebende Statistik zusätzlich vermerkt.

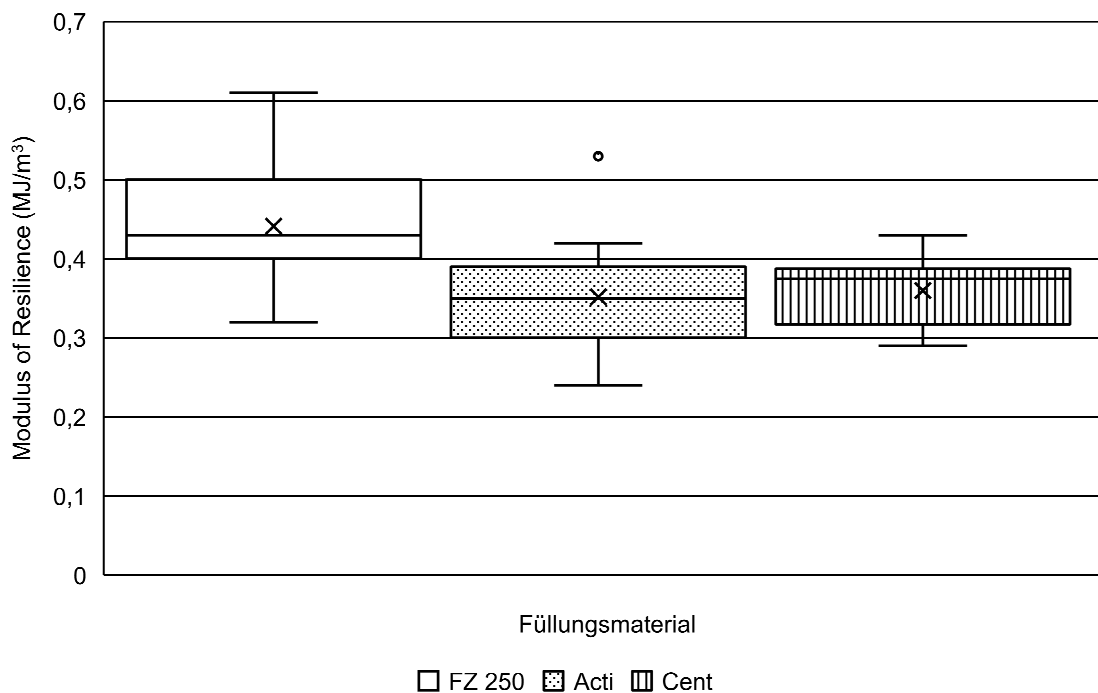


Abbildung 12: Vergleich der Füllungsmaterialien hinsichtlich des Modulus of Resilience als Boxplotdarstellung. Energiedichte in MJ/m^3 . Die Whiskers zeigen das jeweilige Minimum und Maximum an, die Box selbst wird durch das erste und dritte Quartil begrenzt, die durchgehende Linie markiert den Median, das X den Mittelwert, der Kreis zeigt Ausreißer an. Abkürzungen: FZ 250: Filtek Z250, Acti: ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE, Cent: Cention N.

5.4 Messung des Modulus of Toughness

Bis zum Bruch musste für Acti im Mittel eine Energiedichte von $1,92 \pm 0,46 \text{ MJ/m}^3$ erreicht werden, was es zum signifikant ($p < 0,001$; Bonferroni) bruch sichersten Material in diesem Vergleich macht. Deutlich erkennbar war ein Ausreißer mit $3,09 \text{ MJ/m}^3$ nach oben.

Aufgrund der jeweiligen signifikanten ($p < 0,001$; Bonferroni) Unterschiede aller vier geprüften Füllungsmaterialien lässt sich folgendes Ranking hinsichtlich des Modulus

of Toughness erstellen: 1) Acti mit $1,92 \pm 0,46 \text{ MJ/m}^3$, 2) FZ 250 mit $0,97 \pm 0,27 \text{ MJ/m}^3$, 3) Cent mit $0,51 \pm 0,15 \text{ MJ/m}^3$, 4) FTp mit $0,02 \pm 0,01 \text{ MJ/m}^3$.

Die erhobenen Werte des Modulus of Toughness der geprüften Füllungsmaterialien werden in nachfolgender Abbildung 13 dargestellt.

Sämtliche Messdaten und die sich daraus ergebende Statistik werden im Anhang unter Tabelle 11 + 12 (S. 130) zusätzlich berichtet.

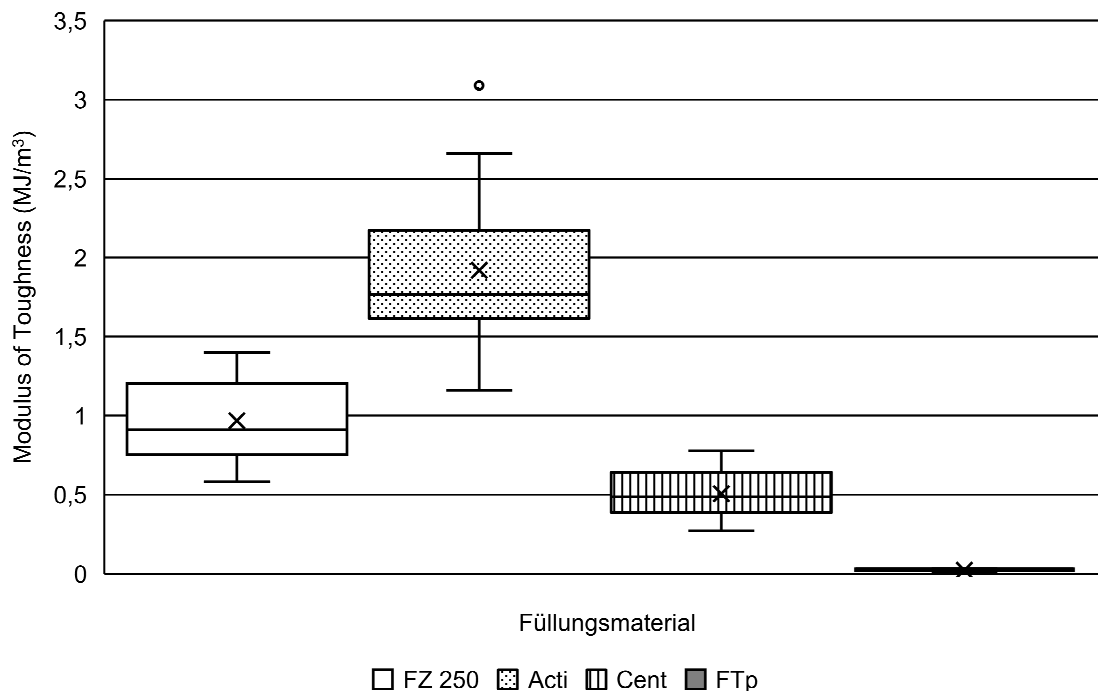


Abbildung 13: Vergleich der Füllungsmaterialien hinsichtlich des Modulus of Toughness als Boxplotdarstellung. Energiedichte in MJ/m^3 . Die Whiskers zeigen das jeweilige Minimum und Maximum an, die Box selbst wird durch das erste und dritte Quartil begrenzt, die durchgehende Linie markiert den Median, das X den Mittelwert, der Kreis zeigt Ausreißer an. Abkürzungen: FZ 250: Filtek Z250, Acti: ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE, Cent: Cention N, FTp: Fuji Triage pink.

5.5 Ermüdungsmessung

FZ 250 erreicht seine Ermüdungsgrenze bei $52,48 \pm 4,48 \text{ MPa}$. Dem schlossen sich in absteigender Reihenfolge Acti mit einem berechneten Ermüdungsgrenzwert von $39,7 \pm 2,13 \text{ MPa}$ und Cent mit $38,74 \pm 3,5 \text{ MPa}$ an. In dieser Vergleichsmessung zeigte FTp mit $11,33 \pm 1,14 \text{ MPa}$ die niedrigste Ermüdungsgrenze. Die bioaktiven Materialien Acti und Cent liegen jeweils $> 5 \text{ MPa}$ von den Werten der bewährten Füllungsmaterialien FZ 250 und FTp entfernt und unterscheiden sich damit deutlich von der Referenz. Bemerkenswert ist, dass das absolute Delta zwischen Acti und Cent $\leq 5 \text{ MPa}$ groß ist.

In der nachfolgenden Abbildung 14 (S. 57) werden die Ergebnisse der Ermüdungsmessung der vier getesteten Materialien dargestellt. Unterschieden wird dabei zwischen der Abfolge der Belastungsstufen und der mittels Staircase-Methode abgeleitete Ermüdungsgrenze. Zusätzlich wird die jeweilige initiale Biegefestigkeit als Referenzwert angegeben.

Die angesetzte Prüfkraft und erzielte Zyklenzahl eines jeden einzelnen Probekörpers werden zusammen mit deren Dimensionen in den Tabellen 13 – 16 (S. 131 - 134) im Anhang aufgeführt.

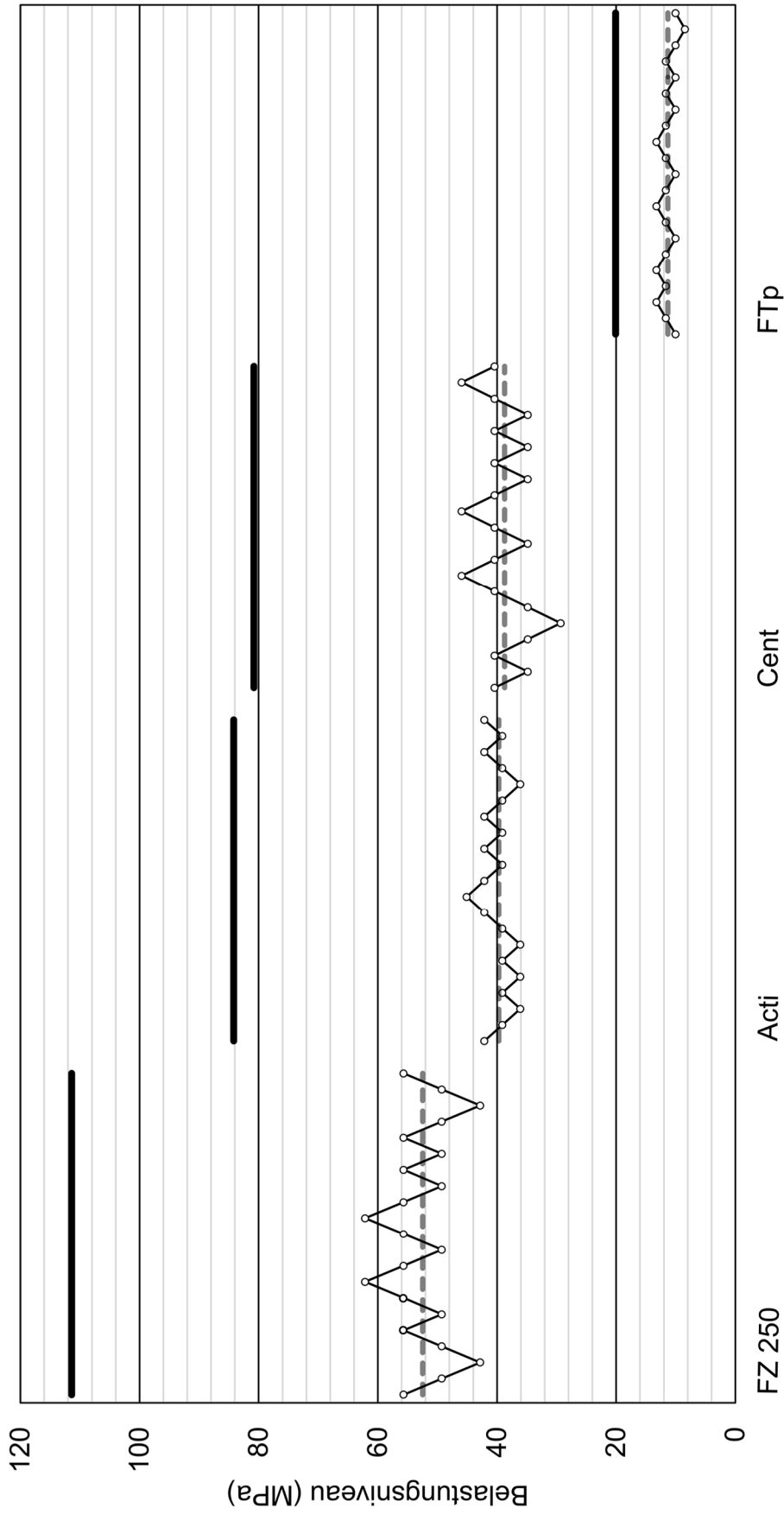


Abbildung 14: Vergleich der Füllungsmaterialien hinsichtlich der Ermüdungsmessung. Belastungsniveau in MPa. Die durchlaufenen Belastungsstufen, die daraus berechneten Ermüdungsgrenzen und die ermittelten initialen Biegefestigkeitswerte werden abgebildet. Abkürzungen: FZ 250: Filtek Z250, Acti: ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE, Cent: Cention N, FTp: Fuji Triage pink.

Im relativen Vergleich zwischen erzielter Ermüdungsgrenze und initialer Biegefestigkeit verlor FTp mit 43,63 % am wenigsten Materialstabilität. Verglichen mit FTp schwächer, jedoch untereinander gleich auf, ergaben sich für Cent Einbußen in der Materialstabilität von 52,06 %, für Acti von 52,85 % und für FZ 250 von 52,89 %.

Abbildung 15 stellt die initiale Biegefestigkeit von jedem Material dem entsprechenden Ermüdungsgrenzwert nach 4-wöchiger Lagerung gegenüber.

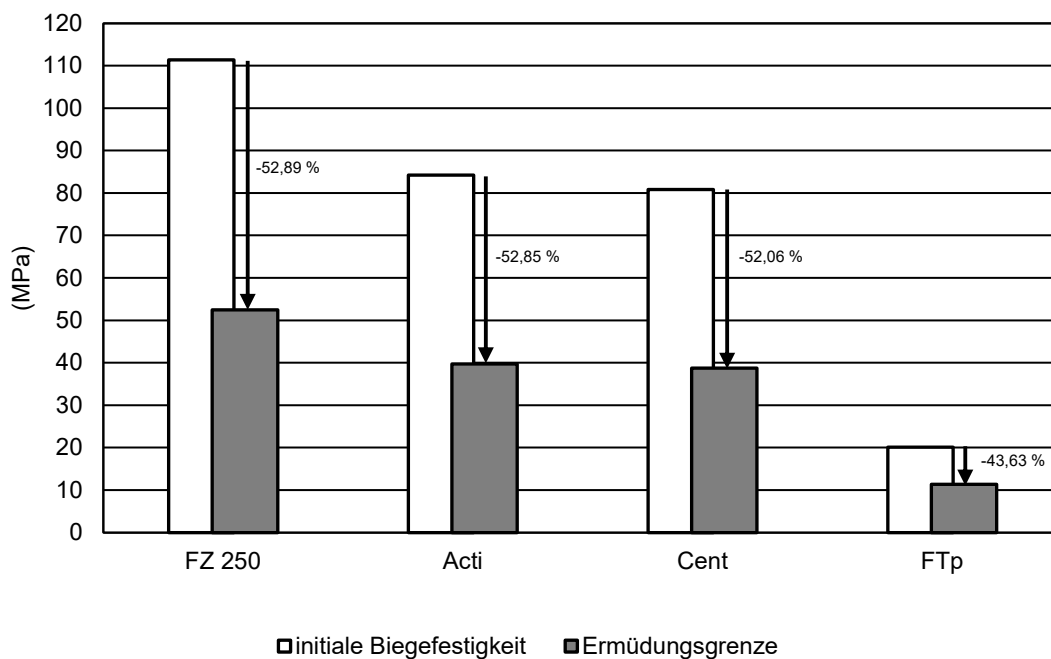


Abbildung 15: Vergleich der Füllungsmaterialien hinsichtlich der initialen Biegefestigkeit und Ermüdungsgrenze als Säulendiagramm. Druckangabe in MPa. Die Pfeile und Prozentangabe zeigen die Einbuße der Materialstabilität. Abkürzungen: FZ 250: Filtek Z250, Acti: ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE, Cent: Cention N, FTp: Fuji Triage pink.

5.6 Vickershärtemessung

Nach 4-wöchiger Lagerung bei 37 °C in dest. Wasser erreicht FZ 250 mit einem Mittelwert von $959,3 \pm 33,1 \text{ N/mm}^2$ die signifikant ($p < 0,001$; Bonferroni) höchste Vickershärte aller getesteten Füllungsmaterialien. Das Mittelfeld bilden FTp mit einer mittleren Vickershärte von $545,1 \pm 23,2 \text{ N/mm}^2$ und Cent mit $514,6 \pm 27,5 \text{ N/mm}^2$. Mit einem p von 0,001 im Post-Hoc-Test nach Bonferroni zeigten sich beide Materialien als signifikant unterschiedlich.

Die niedrigste mittlere Vickershärte wies Acti mit $209,4 \pm 10,3 \text{ N/mm}^2$, was es im Vergleich zum signifikant weichsten Füllungsmaterial macht ($p < 0,001$; Bonferroni).

In Abbildung 16 werden die ermittelten mittleren Vickershärten zum visuellen Vergleich dargestellt. Im Anhang werden die Messdaten und die sich daraus ergebende Statistik unter Tabelle 17 + 18 (S. 135) ergänzend aufgeführt.

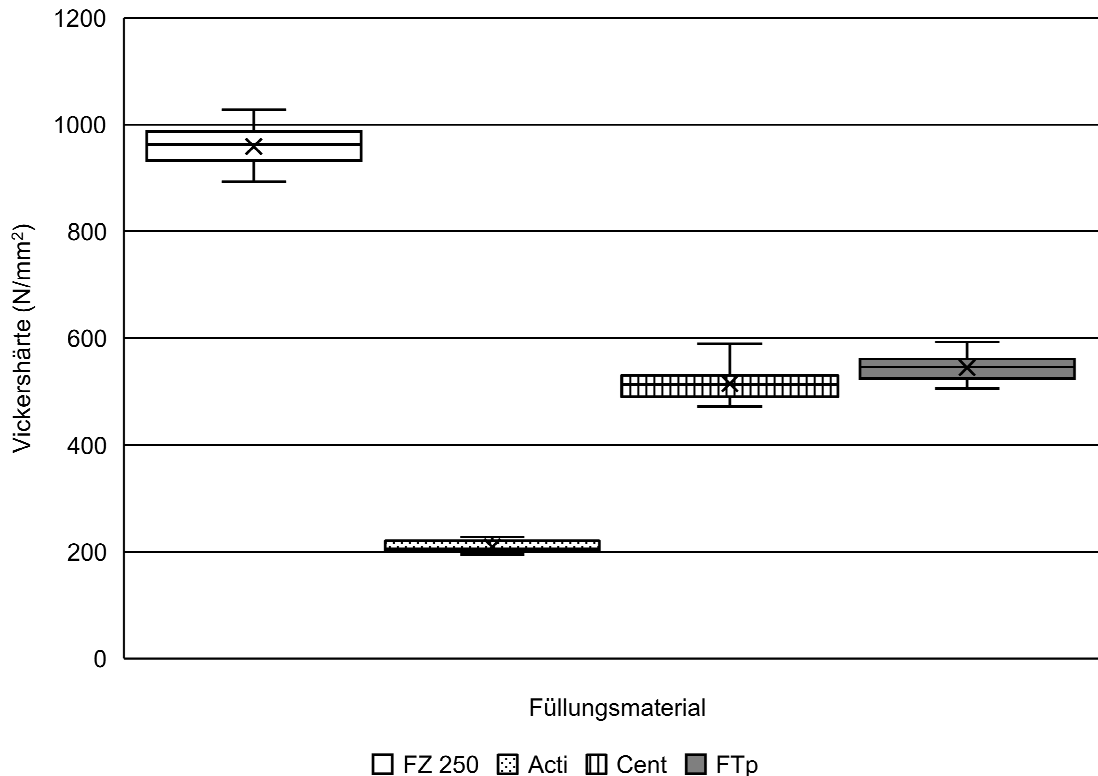


Abbildung 16: Vergleich der Füllungsmaterialien hinsichtlich der Vickershärte als Boxplotdarstellung. Druck in N/mm^2 . Die Whiskers zeigen das jeweilige Minimum und Maximum an, die Box selbst wird durch das erste und dritte Quartil begrenzt, die durchgehende Linie ist der Median, das X zeigt den Mittelwert an. Abkürzungen: FZ 250: Filtek Z250, Acti: ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE, Cent: Cention N, FTp: Fuji Triage pink.

5.7 Haftwertmessung

Bei der Auswertung wurden für FZ 250 + Optibond FL (OFL, Kerr): 125 Stäbchen, für Acti + All-Bond Universal (ABU, BISCO): 124 Stäbchen, für Cent + Adhese Universal (AdU, Ivoclar Vivadent): 120 Stäbchen und für FTp + Cavity Conditioner (CaC, GC): 125 Stäbchen analysiert. Bei keiner der obigen Materialkombinationen wurden Pre-Testing-Failure (vgl. Kapitel 4.4.4) bei der Herstellung festgestellt.

Gemäß der einfaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA) unterschieden sich die vier getesteten Füllungsmaterialien in Bezug auf die ermittelten Haftwerte ($p < 0,05$) signifikant voneinander. Den mit $63,9 \pm 8,3$ MPa signifikant höchsten Haftwert erreicht

FZ 250 mit dem Total-Etch Adhäsiv OFL ($p < 0,001$; Bonferroni). Acti erreichte in Kombination mit dem Self-Etch Adhäsiv ABU den zweithöchsten Mittelwert von $52,1 \pm 8,2$ MPa. Als drittstärkstes Material erwies sich Cent in Kombination mit dem Self-Etch Adhäsiv AdU mit einem mittleren Haftwert von $51,4 \pm 10,9$ MPa. Acti (+ ABU) und Cent (+ AdU) unterscheiden sich hinsichtlich des erzielten Haftwertes nicht signifikant ($p = 1,00$; Bonferroni) voneinander und sind als gleichwertig anzusehen. Den signifikant ($p < 0,001$; Bonferroni) geringsten mittleren Haftwert von $3,7 \pm 0,9$ MPa erreichte FTp in Kombination mit dem Conditioner CaC.

Die Messdaten und die sich daraus ergebende Statistik werden zusätzlich im Anhang unter Tabelle 19 + 20 (S. 135 - 136) berichtet. Die nachfolgende Abbildung 17 zeigt die erreichten mittleren Haftwerte für jedes Füllungsmaterial in kombinierter Anwendung mit dem empfohlenen Adhäsivsystem/Conditioner.

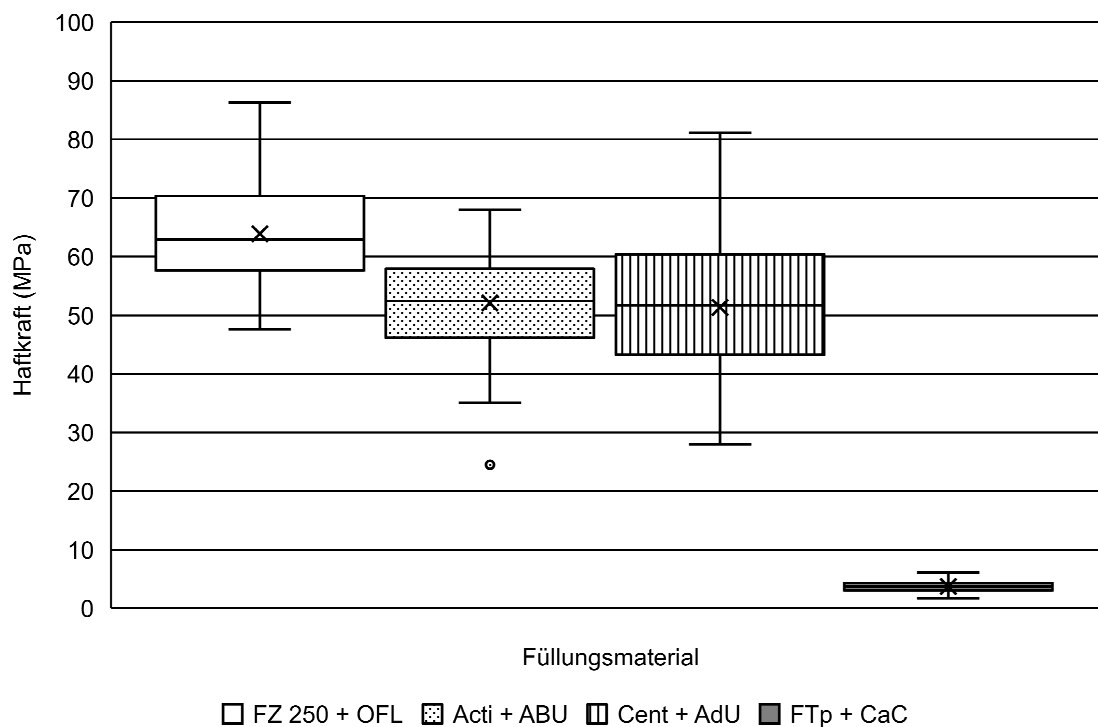


Abbildung 17: Vergleich der Füllungsmaterialien + Adhäsivsystem/Conditioner hinsichtlich der Dentinhaftung als Boxplotdarstellung. Haftwert in MPa. Die Whiskers zeigen das Minimum und das Maximum an, die Box selbst wird durch das erste und dritte Quartil begrenzt, die durchgehende Linie ist der Median, das X der Mittelwert, der Kreis zeigt Ausreißer an. Abkürzungen: FZ 250: Filtek Z250, Acti: ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE, Cent: Cention N, FTp: Fuji Triage pink, OFL: Optibond FL, ABU: All-Bond Universal, AdU: Adhese Universal, CaC: Cavity Conditioner.

Wie schon in Kapitel 4.4.6 beschrieben wurde, lassen sich die 6 möglichen Frakturmodi in die beiden Hauptfrakturmodi kohäsiv und adhäsiv unterteilen.

FTp + CaC weist mit 86,4 % kohäsiven Frakturen die signifikant meisten Frakturen dieser Art auf ($p < 0,001$; Mann-Whitney-Test). Im Mittelfeld liegt FZ 250 + OFL mit 65,6 % kohäsiven Frakturen. Die niedrigste Zahl an kohäsiven Frakturen zeigen Acti + ABU mit 47,6 % und Cent + AdU mit 35,8 %. Dabei unterscheiden sich die zuletzt genannten Kombinationen nicht signifikant voneinander ($p = 0,063$; Mann-Whitney-Test).

Im Umkehrschluss frakturieren Cent + AdU (64,2 %) und Acti + ABU (52,4 %) signifikant am häufigsten in einem adhäsiven Frakturmodus ($p < 0,001$; Mann-Whitney-Test). Im direkten Vergleich unterscheiden sich die beiden Materialkombinationen mit $p = 0,063$ (Mann-Whitney-Test) nicht signifikant voneinander. FZ 250 + OFL weist in 34,4 % der Fälle adhäsive Frakturen auf und positioniert sich damit im Mittelfeld. FTp + CaC zeigt die signifikant ($p < 0,001$; Mann-Whitney-Test) niedrigste Anzahl von adhäsiven Frakturen.

In der Abbildung 18 (S. 62) wird die Verteilung der 6 Frakturmodi aller getesteten Materialkombinationen vergleichend dargestellt. Da bei keiner Materialkombination Pre-Testing-Failures festgestellt wurden, sind diese entsprechend nicht in der Abbildung 18 (S. 62) zu finden.

Werden die 6 Frakturmodi gemäß Kapitel 4.4.6 aufgeschlüsselt, so fällt auf, dass 38,4 % der Frakturen von FZ 250 + OFL im Füllungsmaterial erfolgten. Bei FTp + CaC finden 76,8 % der Frakturen als Kombinationsbrüche unter Beteiligung von Adhäsiv und Füllungsmaterial statt. Im Anhang finden sich die einzelnen Frakturmodi einer jeden Materialkombination mit absoluten und prozentualen Werten unter Tabelle 21 (S. 136).

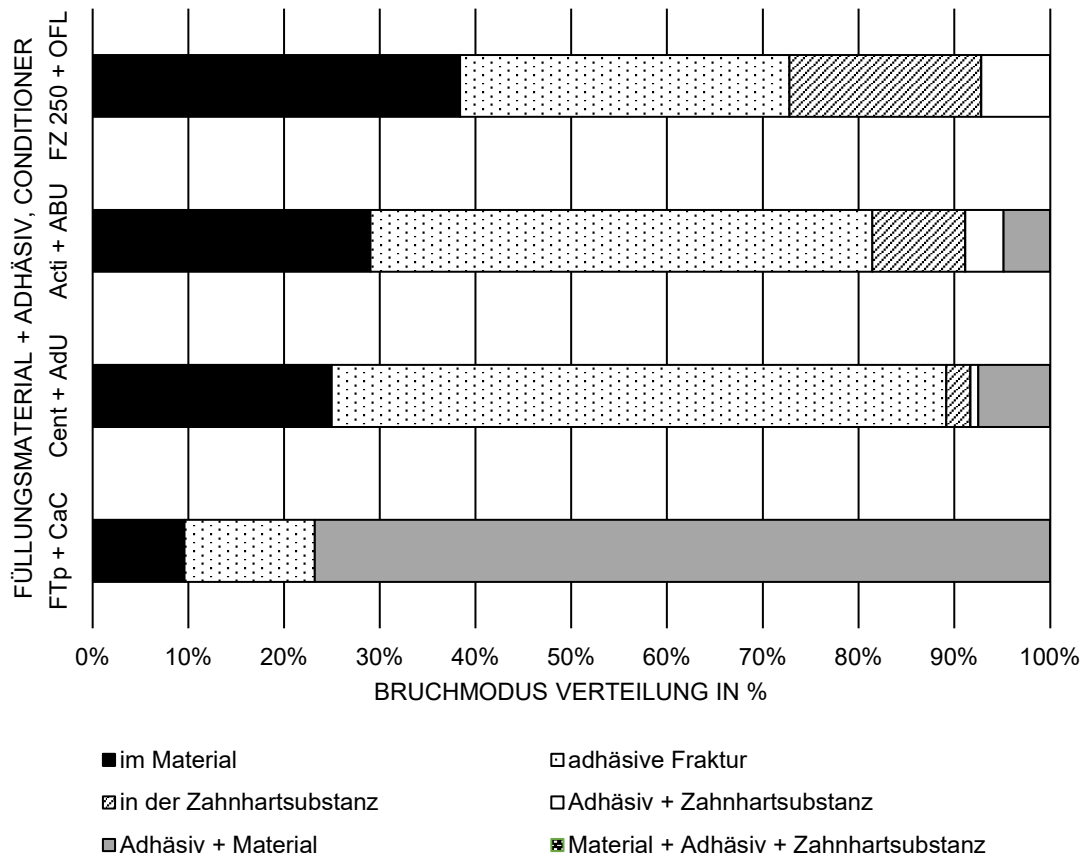


Abbildung 18: Vergleich der Füllungsmaterialien + Adhäsivsystem/Conditioner hinsichtlich der 6 Frakturmodi. Abkürzungen: FZ 250: Filtek Z250, Acti: ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE, Cent: Cention N, FTp: Fuji Triage pink, OFL: Optibond FL, ABU: All-Bond Universal, AdU: Adhese Universal, CaC: Cavity Conditioner.

5.8 Qualitative Darstellung der Bruchflächen im REM

Um die Materialeigenschaften und die Ergebnisse der bisherigen Versuche genauer beurteilen und nachvollziehen zu können, wurden Aufnahmen der entstandenen Bruchoberflächen mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) erstellt. Diese werden nachfolgend beschrieben und dargestellt.

5.8.1 Vier-Punkt-Biegeversuch

5.8.1.1 Bruchoberflächen

Zur rasterelektronischen Untersuchung wurden von jedem Füllungsmaterial Proben aus allen Versuchsreihen der Vier-Punkt-Biegefestigkeitsprüfung herangezogen.

Mit Ausnahme von Fuji Triage pink (FTp, GC) lässt sich für Filtek Z250 (FZ 250, 3M Oral Care), ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE (Acti, Pulpdent) und Cention N (Cent, Ivoclar Vivadent) eine für die Biegefestigkeitsmessung typische „Bruchlippe“,

bzw. deren entsprechendes Negativ (weiße Pfeile), nachvollziehen. Es fällt auf, dass die Bruchlippe dort zu finden ist, wo die Belastung durch die Universalprüfmaschine über die Druckfinnen stattfand. Abbildung 19 (S. 64) zeigt das für jedes Füllungsmaterial typische Bild der Bruchoberfläche.

FZ 250 und Acti zeigen eine ruhige und homogen anmutende Bruchoberfläche mit nur wenigen und kleinen Lufteinschlüssen (schwarzer Pfeil). Dagegen besitzen Cent und FTp eine deutlich unruhigere Oberfläche in Kombination mit zahlreichen unterschiedlich großen Lufteinschlüssen (schwarzer Pfeil).

Als einziges Material weist FTp Risse (Pfeilspitze) auf, welche spinnennetzartig die gesamte Bruchoberfläche einnehmen. Bei diesen Rissen handelt es sich um Dehydratationsrisse, die während der Probenaufbereitung zur REM-Analyse (vgl. Kapitel 4.3.6) entstanden.

Abbildung 19.1 (FZ 250) lässt eine unten links befindliche Porosität erkennen, die als Materialschwäche ursächlich für den Bruch sein könnte. Die von dieser Schwachstelle ausgehende Bruchwelle (gepunktete Linien) setzt sich radial fort und wird auf der gesamten Bruchoberfläche sichtbar. Eine ähnliche Konfiguration zeigt die Abbildung 19.2 für Acti.

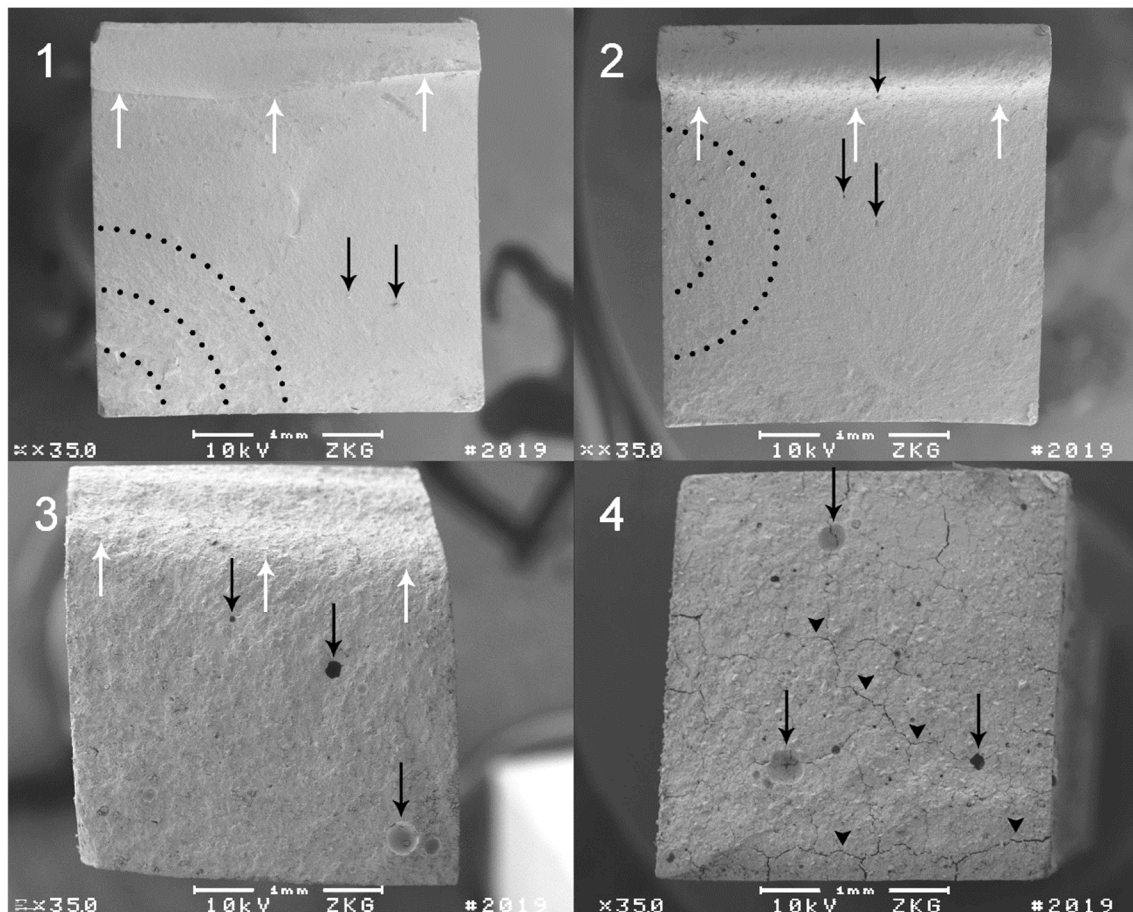


Abbildung 19: REM-Aufnahme der Bruchoberflächen bei 35-facher Vergrößerung. Die Probekörper entstammen der **initialen Biegefestigkeitsprüfung** nach 4-wöchiger Lagerung in dest. Wasser bei 37 °C. 1) FZ 250 2) Acti 3) Cent 4) FTp. Markiert wurden Bruchlippen (weiße Pfeil), Lufteinschlüsse (schwarzer Pfeil), Bruchwellen (gepunktete Linie) und die retikulären Dehydrationsrisse (Pfeilspitze). Abkürzungen: FZ 250: Filtek Z250, Acti: ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE, Cent: Cention N, FTp: Fuji Triage pink.

Die typischen Darstellungen der Bruchoberflächen aus dem Biegefestigkeitsversuch gleichen denen aus der Ermüdungsprüfung. Es fällt auf, dass die „Bruchlippen“ (weiße Pfeile) im Rahmen der Ermüdungsprüfung weniger deutlich ausfallen oder komplett fehlen, wodurch die gebrochenen Oberflächen ebener wirken (vgl. Abbildung 20 S. 65).

Die gleichen Beobachtungen lassen sich auch für die Bruchoberflächen aus dem Versuch zur Ermittlung der Ermüdung für alle getesteten Füllungsmaterialien feststellen.

Darüber hinaus weisen FZ 250 und Acti gegenüber Cent und FTp deutlich feinere Lufteinschlüsse (schwarze Pfeile) auf.

FTp zeigt erneut feine retikuläre Dehydrationsrisse auf der gesamten Bruchoberfläche (Pfeilspitze), die während der Probenaufbereitung zur REM-Analyse entstanden sind.

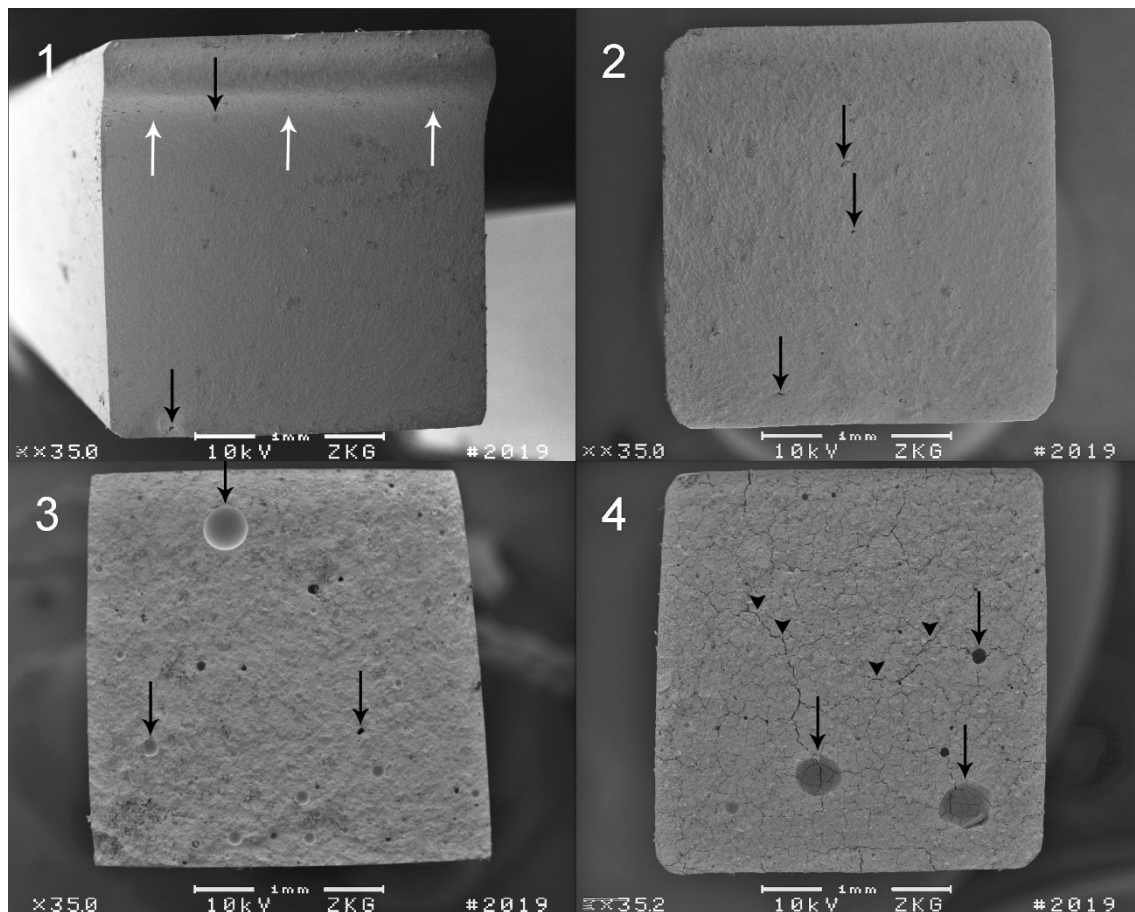


Abbildung 20: REM-Aufnahme der Bruchoberfläche bei 35-facher Vergrößerung. Die Probekörper entstammen der **Ermüdungsprüfung** nach 4-wöchiger Lagerung in dest. Wasser bei 37 °C. 1) FZ 250 2) Acti 3) Cent 4) FTp. Markiert wurden Bruchlippe (weiße Pfeil), Lufteinschlüsse (schwarzer Pfeil) und retikulären Dehydratationsrisse (Pfeilspitze). Abkürzungen: FZ 250: Filtek Z250, Acti: ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE, Cent: Cention N, FTp: Fuji Triage pink.

5.8.1.2 Materialstruktur

Werden die einzelnen Bruchflächen der verschiedenen Materialien bei bis zu 2000-facher Vergrößerung untersucht, so lassen sich materialcharakteristische Oberflächen erkennen. Untersucht wurden Bruchoberflächen aus den Versuchen zur initialen Biegefestigkeitsprüfung und zur Ermüdungsmessung. Wegen identischer Herstellungs- und Lagerungsparameter weisen beiden Versuche morphologisch keine qualitativen Unterschiede auf. Daher wurden im nachfolgenden Abschnitt die aussagekräftigsten Aufnahmen ungeachtet des Ursprungsversuchs verwendet.

Die Bruchoberflächen von FZ 250 in Abbildung 21 (S. 66) lassen sich insgesamt als homogen mit vereinzelt Lufteninschlüssen (Pfeil) beschreiben. Erst bei 2000-facher Vergrößerung sind die einzelnen Füllkörper (weiß umrandete Pfeilspitze) der silanisierten

Zirkonium- und Siliziumkeramiken erkennbar. Die Größe der Füllkörper beläuft sich auf etwa 0,25 – 3 μm . Wie Abbildung 21 zeigt, können die vollständig in die umgebende Polymermatrix integrierten Füllkörper besonders deutlich an der Kante zum eröffneten Luftschluss (vgl. Abbildung 21.b) abgegrenzt werden. Bemerkenswert ist die abgerundete Form der Füllkörper ohne Ecken und Kanten.

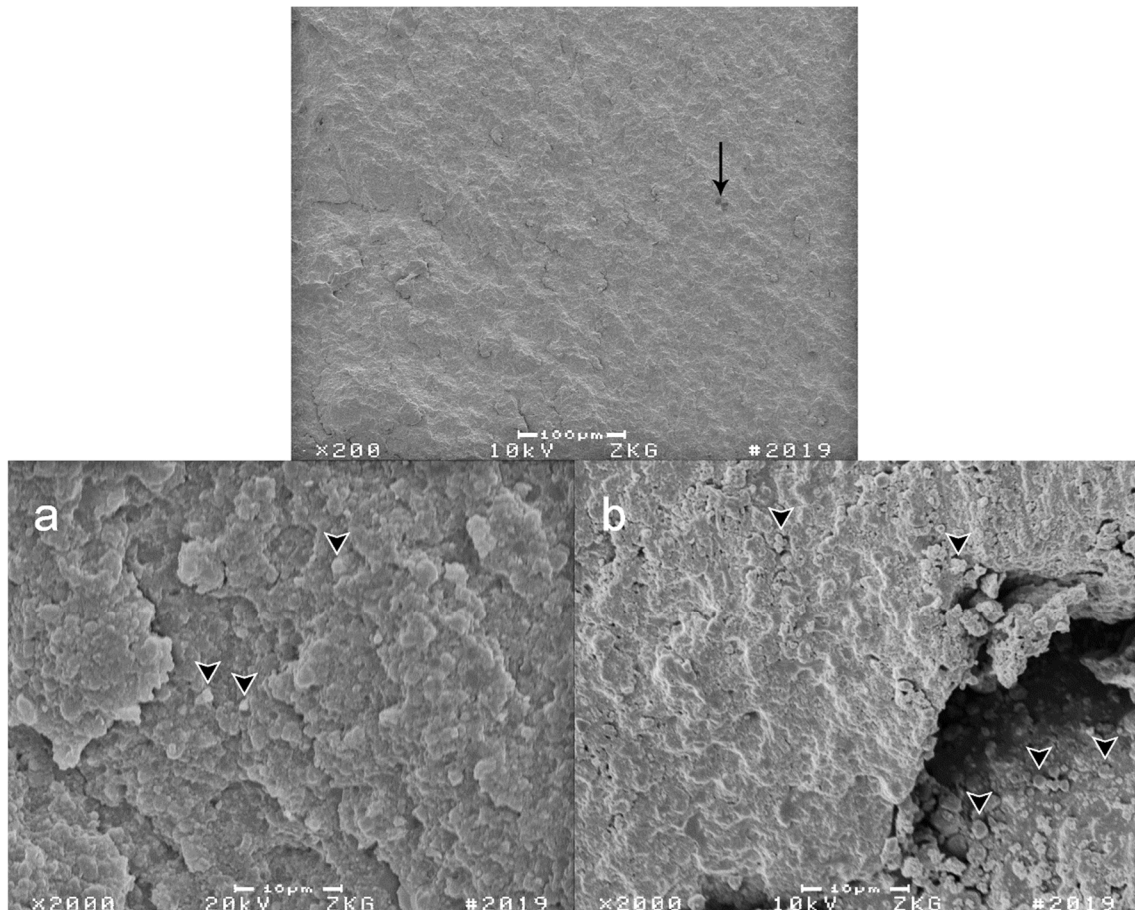


Abbildung 21: REM-Aufnahme der Bruchoberfläche von Filtek Z250. Dargestellt ist ein Bruch im Rahmen der initialen Biegefestigkeitsprüfung bei 200-facher (oberer Bildteil) und 2000-facher (Bildteil a+b) Vergrößerung. Die Prüfung erfolgte nach 4-wöchiger Lagerung in dest. Wasser bei 37 °C. Markiert wurden Lufteinschlüsse (Pfeil) und Füllkörper (weiß umrandete Pfeilspitze).

Ebenfalls homogen erscheint die Bruchoberfläche von Acti. Abbildung 22 (S. 67) zeigt bei einer 200-fachen Vergrößerung einige Löcher (Pfeile), die auf Lufteinschlüsse schließen lassen, welche durch den Materialbruch eröffnet wurden. Darüber hinaus sind einzelne 0,5 – 2,5 μm große Füllkörper erkennbar (weiß umrandete Pfeilspitze), die sich in die umgebende Matrix eingliedern und frei von scharfen Kanten oder Ecken sind. Der gestrichelte Kasten in Abbildung 22.b markiert dabei einen mit 10 \times 5 μm besonders großen Füllkörper.

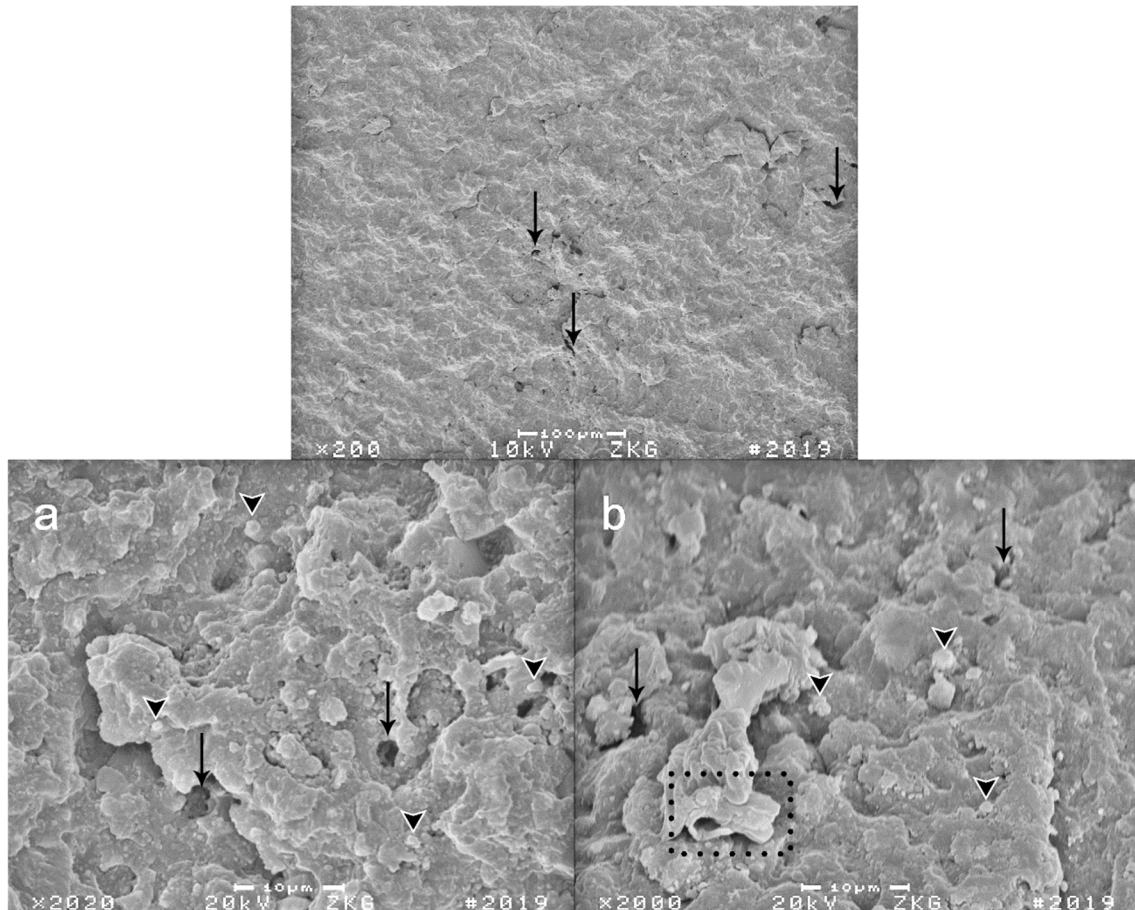


Abbildung 22: REM-Aufnahme der Bruchoberfläche von ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE. Dargestellt ist ein Bruch im Rahmen der initialen Biegefestigkeitsprüfung bei 200-facher (oberer Bildteil) und 2000-facher (Bildteil a+b) Vergrößerung. Die Prüfung erfolgte nach 4-wöchiger Lagerung in dest. Wasser bei 37 °C. Markiert wurden Luft einschüsse (Pfeil) und Füllkörper (weiß umrandete Pfeilspitze + gepunkteter Kasten).

Abbildung 23 (S. 68) zeigt eine Übersichtsaufnahme mit 200-facher Vergrößerung von Cent. Die kreisförmigen Krater im oberen Bildanteil sind aufgebrochene, ehemals im Füllungsmaterial befindliche Luftblasen (Pfeil). Erkennbar ist eine homogene Polymermatrix mit gut abgrenzbaren Füllkörpern (weiß umrandete Pfeilspitze) innerhalb einer gesamt eher inhomogenen Materialstruktur. Die Füllstoffe lassen sich in verschiedene Arten mit Partikelgrößen zwischen 1 und 20 µm differenzieren. Das nur 1 – 2 µm große Kalzium-Barium-Aluminium-Fluorosilikat-Glas besitzt eine abgerundete Form und kann gut in Abbildung 23.a identifiziert werden (weiß umrandete Pfeilspitzen). Zusätzlich ist ein Kalzium-Fluorosilikat-Glas (gepunkteter Kasten) im Bildausschnitt 23.b mit einer Größe von ca. 20 × 10 µm abgebildet. Dieser spitz zulaufende Füllkörper weist harte Kanten auf. Die rau erscheinende Fläche (gepunkteter Kreis) zeigt weitere kleine, nicht näher bestimmbare Füllkörper. Gemäß der

Herstellerangaben liegen Isofiller, Ytterbium-trifluoride und Barium-Aluminium-Silikat-Glas in der entsprechenden Größenordnung.

Insgesamt zeigt der Bildausschnitt a der Abbildung 23 eine eher raue und zerklüftete Oberfläche.

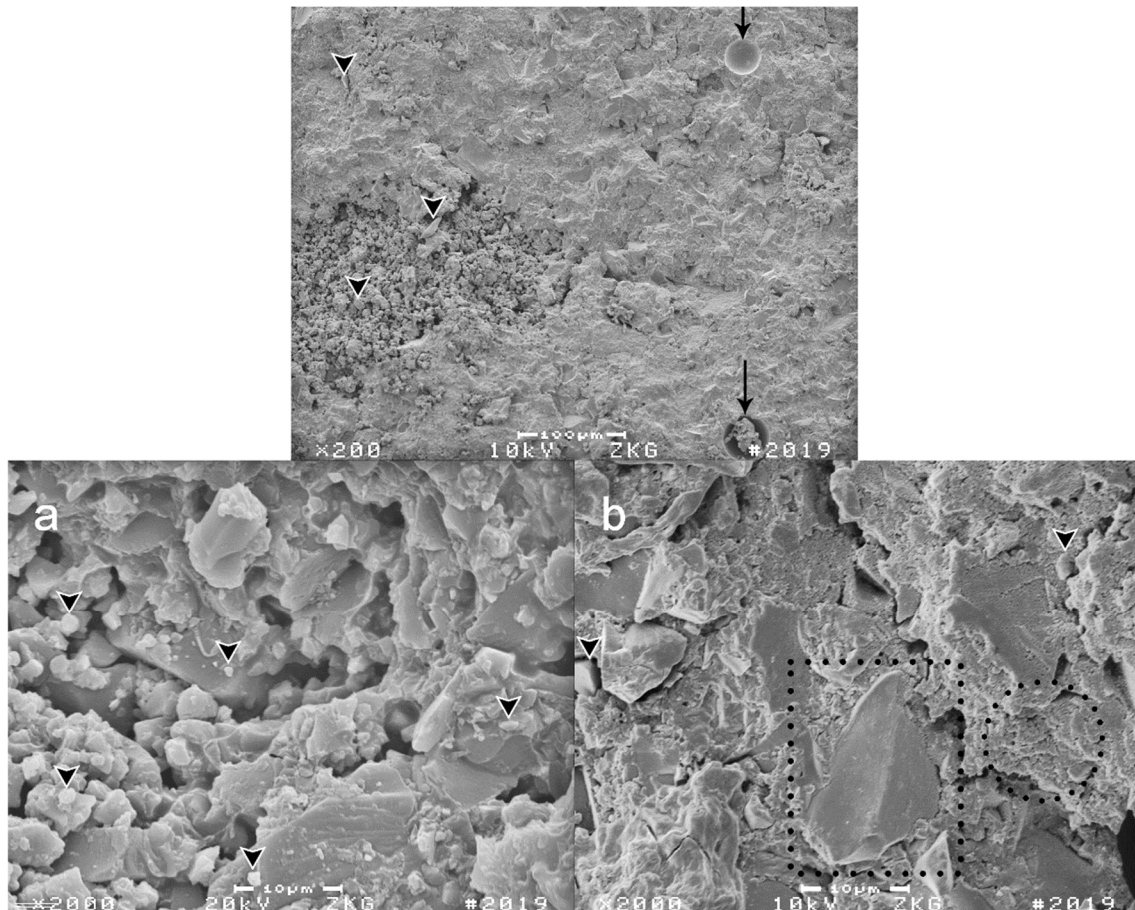


Abbildung 23: REM-Aufnahme der Bruchoberfläche von Cention N. Dargestellt ist ein Bruch im Rahmen der Ermüdungsprüfung bei 200-facher (oberer Bildteil) und 2000-facher (Bildteil a+b) Vergrößerung. Die Prüfung erfolgte nach 4-wöchiger Lagerung in dest. Wasser bei 37 °C. Markiert wurden Luftporeneinschlüsse (Pfeil) und Füllkörper (weiß umrandete Pfeilspitze + gepunkteter Kasten + gepunkteter Kreis).

Die Abbildung 24 (S. 69) zeigt eine Übersichtsaufnahme eines der FTp-Bruchstücke mit der überwiegend inhomogenen Oberflächenstruktur bei 200-facher Vergrößerung. Dagegen erscheint die Matrix homogen und schließt zahlreiche eckige Füllkörper (weiß umrandete Pfeilspitze) ein. Auf der gesamten Bruchoberfläche lassen sich kommunizierende, retikulär verzweigte Risse erkennen (schwarze Pfeilspitze). Hierbei handelt es sich um methodenbedingte Dehydrationsrisse, welche während den vorbereitenden Schritten zur REM-Analyse entstanden.

Bei 2000-facher Vergrößerung sind Füllkörper mit einer Länge von 1 – 10 µm abgrenzbar. Konkret handelt es sich um verschieden große Aluminofluoro-silikate-Gläser mit Spitzen und Kanten.

Die eckigen Vertiefungen (weiße Pfeilspitze) bilden Negativabdrücke und wurden durch das Herausreißen von Füllkörpern aus der homogenen Matrix verursacht. Die rundlich abgrenzbaren Bereiche (Pfeil) lassen auf Lufteinschlüsse in FTp schließen, welche durch den Materialbruch eröffnet wurden.

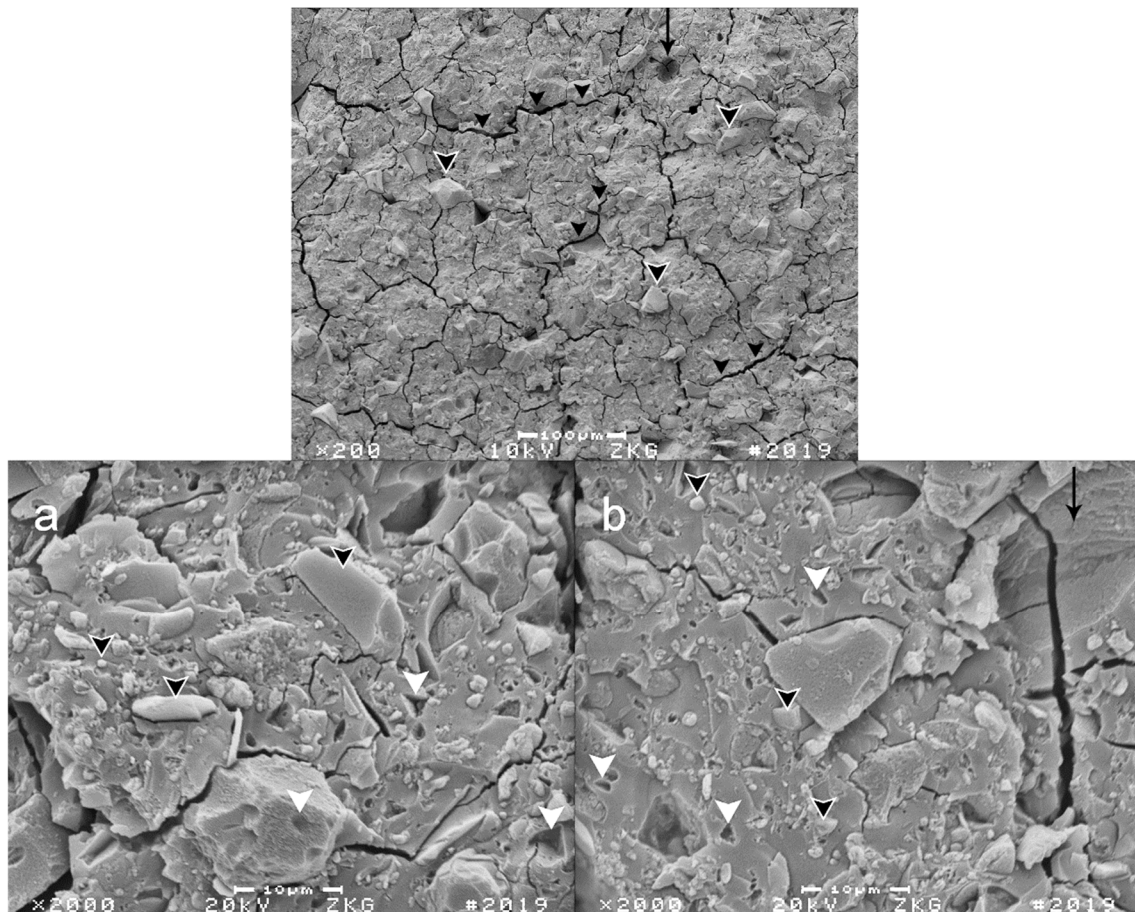


Abbildung 24: REM-Aufnahme der Bruchoberfläche von Fuji Triage pink. Dargestellt ist ein Bruch im Rahmen der Ermüdungsprüfung bei 200-facher (oberer Bildteil) und 2000-facher (Bildteil a+b) Vergrößerung. Die Prüfung erfolgte nach 4-wöchiger Lagerung in dest. Wasser bei 37 °C. Markiert wurden Lufteinschlüsse (Pfeil), Füllkörper (weiß umrandete Pfeilspitze), Abdrücke herausgerissener Füllkörper (weiße Pfeilspitze) und Dehydratationsrisse (schwarze Pfeilspitze).

5.8.2 Vickershärte

Um die Härtewerte der getesteten Füllungsmaterialien im direkten Vergleich qualitativ nachvollziehbar zu machen, wurden die Impressionen der Vickershärteprüfung im REM bei 250-facher Vergrößerung eingestellt.

Bei Betrachtung der Impressionen des Vickers-Diamanten innerhalb der vier untersuchten Füllungsmaterialien fällt auf, dass Acti wie in Abbildung 25.2 (S. 71) den größten Abdruck aufweist. Dagegen zeigt FZ 250 in Abbildung 25.1 die kleinste Impression des Diamanten.

Die exemplarische Aufnahme von FTp weist eine diagonale Rissbildung innerhalb des viereckigen Vickers-Diamant-Abdrucks auf und ist erneut Hinweis auf entstandene Dehydratationsrisse. Es fällt auf, dass die Abbildung 25.1-3 der übrigen Materialien keine Rissbildung zeigen. Die Markierung zur zügigen REM-Einstellung des Vickers-Diamant-Abdrucks kommt in Abbildung 25.4 in Form des dunklen Streifens (horizontale weiße Pfeile) zur Darstellung.

Die Aufnahmen der Materialien Acti (Abbildung 25.2) und Cent (Abbildung 25.3) zeigen innerhalb der Vickers-Impression partikuläre Auflagerungen. Hierbei handelt es sich um Verunreinigungen, die durch das Besputtern fixiert wurden. Die in allen vier Bildausschnitten gezeigte vertikale Längsstreifung ist Folge der Bearbeitung mit Schleifpapier (vgl. Kapitel 4.3.2).

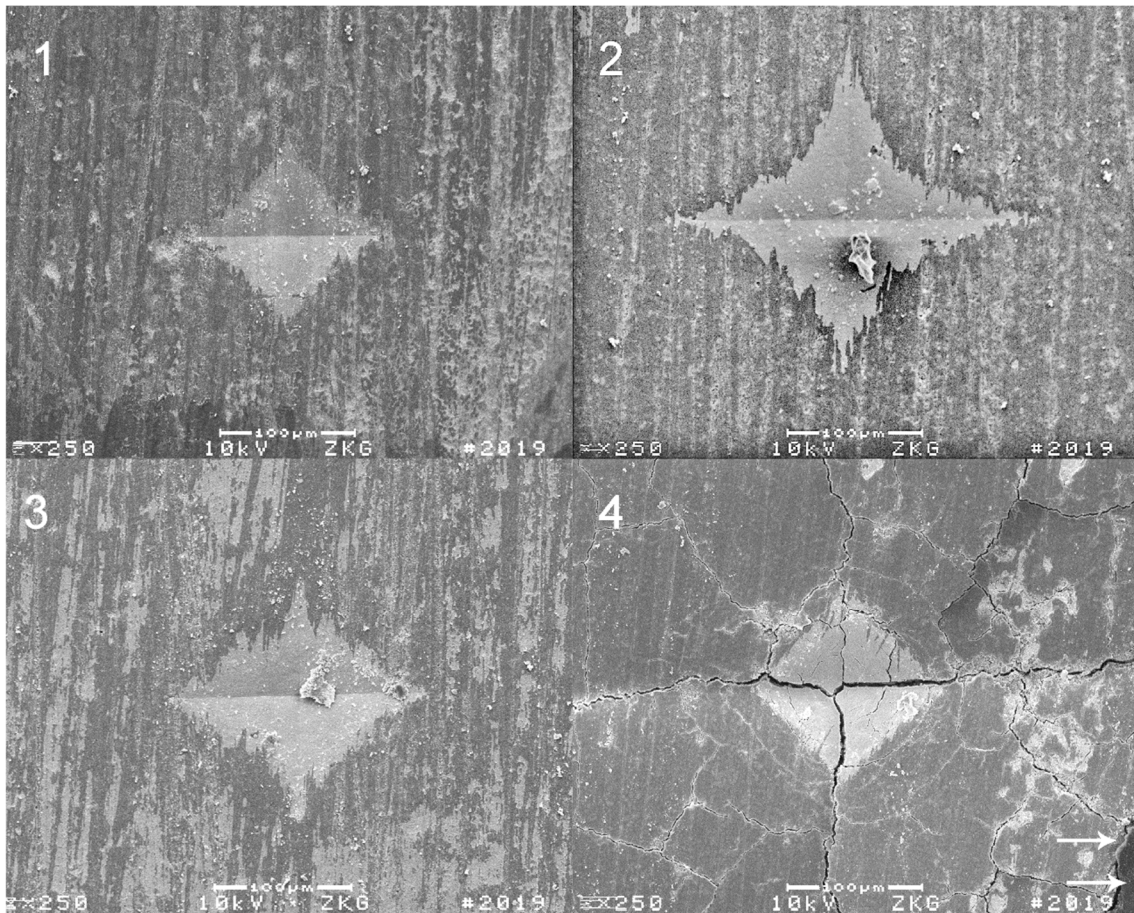


Abbildung 25: REM-Aufnahme der Impression des Vickers-Diamanten bei 250-facher Vergrößerung. Die Probekörper entstammen der Vickershärteprüfung nach 4-wöchiger Lagerung in dest. Wasser bei 37 °C. 1) FZ 250 2) Acti 3) Cent 4) FTp. Hervorgehoben wurde die Markierung zur zügigen REM-Einstellung (horizontale weiße Pfeile). In Bildausschnitt 4 sind retikuläre Dehydratationsrisse zu erkennen. Abkürzungen: FZ 250: Filtek Z250, Acti: ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE, Cent: Cention N, FTp: Fuji Triage pink.

5.8.3 Mikrozugversuch

Um die Haftfähigkeiten der getesteten Füllungsmaterialien qualitativ zu beurteilen, wurden die Zahn-Füllungsmaterial-Probekörperchen, wie in Kapitel 4.4.7 beschrieben, konditioniert.

Der Bildausschnitt 4 in Abbildung 26 (S. 73 - 74) zeigt die Materialkombination FTp + CaC. Kleinere Anteile des Füllungsmaterials wurden dabei in die Dentinkanäle eingeschwenkt. Es fällt auf, dass kaum Füllungsmaterial (F) zu erkennen ist, nachdem es im Rahmen der Vorbereitung mit Salzsäure in Kontakt kam. Daher kann keine aussagekräftige Bewertung des Einflusses der Morphologie des Verbundes auf die Haftkraft für FTp + CaC erfolgen.

Anhand der Ausschnitte 1a, 2a, 3a der Abbildung 26 können die Dimensionen der Verbundphase des Füllungsmaterials und dem jeweiligen Adhäsivsystem mit dem Dentin beurteilt werden. Die Adhäsivsysteme von Acti (All-Bond Universal (BISCO)) und Cent (Adhese Universal (Ivoclar Vivadent)) bilden bei Verarbeitung nach Herstellerangaben (vgl. Kapitel 4.2.2) eine Adhäsivschicht (Bereich zwischen den weiß umrandeten Pfeilspitzen) mit einer Stärke von 8 – 12 μm . Im Gegensatz dazu ist die Adhäsivschicht bei FZ 250 + OFL mit 4 – 6 μm weniger breit. Die entstandene Hybridschicht (Bereich zwischen den weißen Pfeilspitzen) weist sowohl bei Acti + ABU als auch bei Cent + AdU eine Stärke von ca. 1 μm auf, während die von FZ 250 + OFL zwischen 2 – 3 μm liegt. Sämtliche Adhäsivschichten sowie Hybridschichten erscheinen homogen und lassen keine offensichtlichen morphologischen Defekte erkennen.

„Resin Tags“, welche teilweise von Dentin (D) umgeben sind (schwarzer Pfeil, Ausschnitte 1a, 2a, 3a), wurden für FZ 250 + OFL, Acti + All Bond Universal und Cent + AdU dokumentiert. Die „Resin Tags“ weisen auf Adhäsiv hin, welches Dentinkanäle während der Verarbeitung infiltriert hat und durch Lichthärtung darin zu liegen gekommen ist.

Die Bildausschnitte 1b, 2b und 3b der Abbildung 26 zeigen „Resin Tags“ (T), nachdem das Dentin mithilfe von Salzsäure vollständig entfernt wurde (vgl. Kapitel 4.4.7).

Es fällt auf, dass Acti + ABU und Cent + AdU im Vergleich zu FZ 250 + OFL zahlenmäßig weniger „Resin Tags“ aufweisen. Letztere Materialkombination bildet einen homogenen „Resin Tag Rasen“ mit „Resin Tags“ der Länge 7 – 25 μm (Abbildung 26.1b). Dagegen liegt die Länge der „Resin Tags“ bei Acti + ABU sowie Cent + AdU zwischen 1 – 10 μm . Bei beiden Materialkombinationen fallen parallel zur Füllungsoberfläche liegende, teilweise kollabierte „Resin Tags“ (weißer Pfeil) auf, die sich bei FZ 250 + OFL nicht erkennen lassen.

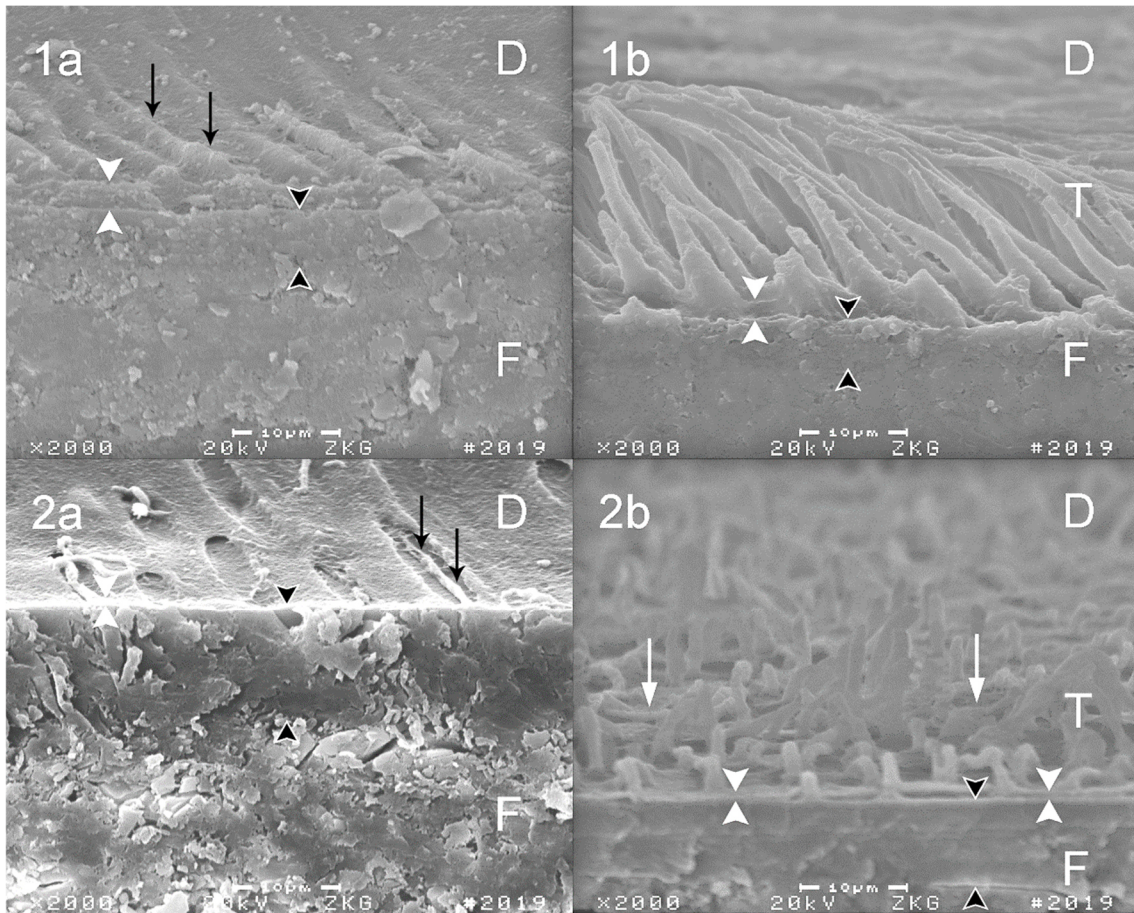


Abbildung 26a: Morphologischer Vergleich des Haftverbundes bei 2000-facher Vergrößerung. 1) FZ 250 + OFL, 2) Acti + ABU. Die Bildausschnitte mit dem Zusatz a zeigen das jeweilige Füllungsmaterial (F) in Verbindung mit Dentin (D) über eine Adhäsivschicht (zwischen weiß umrandeten Pfeilspitzen), eine Hybridschicht (zwischen weißen Pfeilspitzen) und „Resin Tags“ (schwarzer Pfeil). Die Bildausschnitte b zeigen den freipräparierten „Resin Tag Rasen“ (T), wobei weiße Pfeile kollabierte „Resin Tags“ markieren. Abkürzungen: FZ 250: Filtek Z250, Acti: ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE, OFL: Optibond FL, ABU: All-Bond Universal. *Aus Platzgründen musste die Abbildung 26 in die Teile 26a und 26b aufgeteilt werden. Die Abbildung 26b folgt umseitig.*

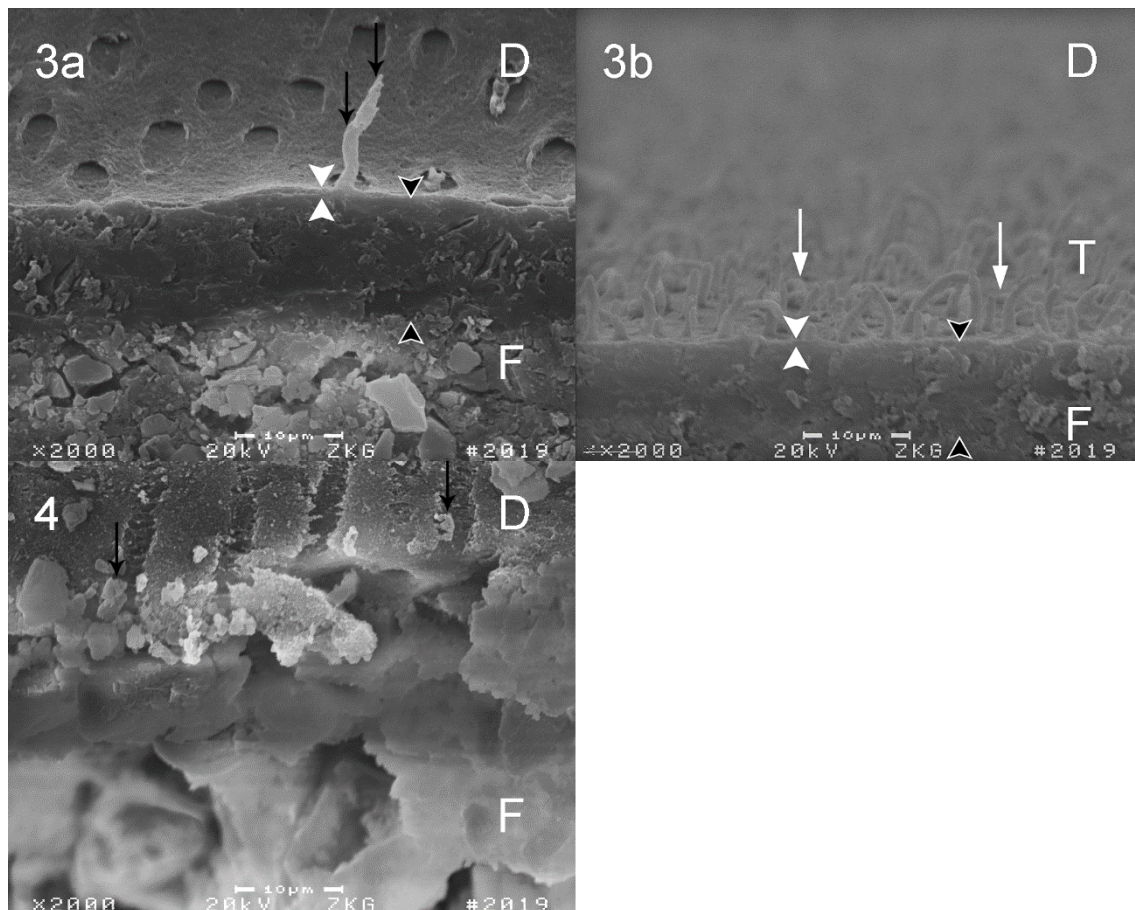


Abbildung 26b: Morphologischer Vergleich des Haftverbundes bei 2000-facher Vergrößerung.
 3) Cent + AdU, 4) FTp + CaC. Die Bildausschnitte mit dem Zusatz a zeigen das jeweilige Füllungsmaterial (F) in Verbindung mit Dentin (D) über eine Adhäsivschicht (zwischen weiß umrandeten Pfeilspitzen), eine Hybridschicht (zwischen weißen Pfeilspitzen) und „Resin Tags“ (schwarzer Pfeil). Die Bildausschnitte b zeigen den freipräparierten „Resin Tag Rasen“ (T), wobei weiße Pfeile kollabierte „Resin Tags“ markieren. Da sich die Materialkombination 4) unter dem standardisierten Vorgehen zur Darstellung des „Resin Tag Rasens“ auflöst, wird sie hier nicht dargestellt. Abkürzungen: Cent: Cention N, FTp: Fuji Triage pink, AdU: Adhese Universal, CaC: Cavity Conditioner.

6 Diskussion

Zähne tragen zur Ästhetik eines Individuums, zu dessen Sprachbildung und maßgeblich auch zur Nahrungszerkleinerung bei. Dabei ist die Zahnhartsubstanz unentwegt Säureangriffen ausgesetzt, die den Zahn strukturell schädigen, indem Ionen aus der Zahnhartsubstanz gelöst werden. Als Folge kann Karies entstehen. Wird die Mundhygiene zusätzlich vernachlässigt und die geschädigte Zahnhartsubstanz nicht remineralisiert, kommt es nach fortschreitendem kariösen Zerfall der Zahnhartsubstanz schlussendlich zur Kavitation. Diese sollte einer Zahnsanierung unterzogen werden, um die Funktion des Zahnes zu erhalten. Entstandene Kavitationen werden mit Füllungsmaterialien aufgefüllt, die je nach Einsatzgebiet am Zahn unterschiedliche Materialanforderungen erfüllen müssen. Dazu sind in der Zahnmedizin verschiedene Arten von Füllungsmaterialien entwickelt worden, welche jeweils einen verschiedenen Materialaufbau zeigen.

Durch diese Arbeit sollen die, auf dem Dentalmarkt, neu erschienenen bioaktiven Füllungsmaterialien ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE (Acti, Pulpdent) und Cention N (Cent, Ivoclar Vivadent) gegenüber den etablierten Füllungsmaterialien Filtek Z250 (FZ 250, 3M Oral Care) und Fuji Triage pink (FTp, GC) eingeordnet werden. Hierfür wurden verschiedene werkstoffkundlich charakterisierende Prüfverfahren durchgeführt. Außerdem wurden die Dentinhaftwerte für die Füllungsmaterialien untersucht und verglichen.

6.1 Diskussion der Methode

In den nachfolgenden Kapiteln wird die Auswahl der Prüfmethode diskutiert. Darüber hinaus werden die Folgen der erfolgten Lichthärtung sowie Wasserlagerung auf die Ergebnisse beschrieben.

6.1.1 4-Punkt-Biegeversuch

Für diese Studie wurde ein Vier-Punkt-Biegeversuch-Aufbau gewählt, da die Belastung auf den Probekörper im Vergleich zum Drei-Punkt-Biegeversuch gleichmäßiger erfolgt. Während die maximale Belastung beim Drei-Punkt-Biegeversuch direkt unterhalb der Druckfinne erfolgt, liegt sie beim Vier-Punkt-Biegeversuch im Bereich zwischen den beiden Druckfinnen [31]. Die Literatur berichtet, dass die gemessenen Biegefestigkeitswerte bei Prüfung von identischen Materialien im

Drei-Punkt-Biegeversuch stets höher ausfallen, was den Einfluss der Variable „Art des Biegeversuchs“ unterstreicht. [31, 161]

Bislang wurde im Rahmen der zahnmedizinischen Forschung ausschließlich im Drei-Punkt-Biegeversuch eine Formel zur Ermittlung des Modulus of Toughness verwendet. Aufgrund der abweichenden Belastungskonfiguration im Vier-Punkt-Biegeversuch musste die bestehende Formel angepasst werden [4, 64]. Die in Kapitel 4.3.3 berichtete Formel 4 ist eine Adaptation aus der Knochenforschung und stammt aus einer Arbeit, die sich detailliert mit biomechanischen Formeln auseinandersetzt [183].

Zur Ermüdungsprüfung wurde die Anzahl von 10.000 Zyklen mit einer Frequenz von 0,5 Hz gewählt. Ziel war die Vergleichbarkeit zu anderen Arbeiten zu gewährleisten unter der Maßgabe, das Material einer möglichst hohen Arbeitsenergie auszusetzen und so einen Langzeittest zu simulieren [84]. Nimmt man bei einem Menschen 300 – 700 tägliche Kauzyklen mit jeweils einer Einzelspannung von 5 – 20 MPa und einer Frequenz von 2 Hz an [99], entsprechen die gewählten Parameter einer Belastungssimulation von mehreren Jahren.

6.1.2 Vickershärteprüfung

Die gängigen Prüfverfahren der Härtemessung bestimmen die Tiefe oder Fläche einer Einkerbung, welche entsteht, wenn ein geometrisch definierter Eindringkörper über eine bestimmte Zeit mit bestimmter Kraft auf das Prüfmaterial einwirkt [192].

Zur Härtemessung auf kleinen Flächen werden die Vickers- oder die Knoop-Härteprüfung bevorzugt angewendet, da sich beide Verfahren einer spitz zulaufenden pyramidenförmigen Eindringkörpergeometrie bedienen. Darüber hinaus ist mit beiden Verfahren ein Mikrohärtetest möglich. [192]

Da die Vickershärteprüfung bei höherer Empfindlichkeit auf Messfehler, gleichzeitig aber weniger sensibel auf unterschiedliche Oberflächenbedingungen reagiert [192], wurde für diese Studie die Vickershärtemessung gewählt, weil die vier zu untersuchenden Materialien unterschiedlichen Werkstoffklassen angehören.

6.1.3 Mikrozugversuch

Zur Haftwertermittlung an Dentin wurde für diese Studie ein standardisierter Mikrozugversuch angewendet. Der Vorteil dieses Testverfahrens besteht darin, dass die

Spannung im Probekörper homogen bleibt, da die Belastung der Testfläche streng senkrecht erfolgt [7, 184, 190].

Die Adhäsivfläche bei FZ 250, Acti und Cent wurde bei einer quadratischen Grundfläche von $0,36 \text{ mm}^2$ belassen, was dem Standard der eigenen Forschungsgruppe entspricht. Dagegen wurde bei FTp aufgrund Vorerfahrungen der Arbeitsgruppe die quadratische Fläche auf 1 mm^2 erhöht, da sonst der Verbund zwischen FTp und Dentin schon während der Probekörperherstellung zu versagen droht.

Es bleibt zu beachten, dass eine Verkleinerung der quadratischen Fläche bei gleichzeitiger Reduktion der Wahrscheinlichkeit eines Kohäsionsfehlers, das Auftreten eines adhäsiven Fehlers erhöhen kann [7, 165].

6.1.4 Lichthärtung mit anschließender Wasserlagerung bei 37 °C für 4 Wochen

In der zahnärztlichen Praxis sind Füllungsmaterialien schnell zu verarbeiten, da die Compliance der Patienten, vor allem der jüngeren Patienten in kurzer Zeit abnimmt [55, 153]. Um der so geforderten Behandlungsgeschwindigkeit Rechnung zu tragen wurden in dieser Studie alle getesteten Materialien lichtgehärtet.

Mit Ausnahme von FTp enthalten sämtliche Füllungsmaterialien lichtaktive Moleküle, welche über Radikalbildung zu einer Polymerisation und damit zu einer Aushärtung führen. Im Gegensatz dazu besitzt FTp pinke, lichtabsorbierende Füllstoffe, die Licht in Wärmeenergie umsetzen und durch den Wärmeanstieg eine beschleunigte Aushärtereaktion des Zements zur Folge haben [90, 160]. Nach Untersuchungen von Rafeek beeinträchtigt die thermisch beschleunigte Aushärtung die mechanischen Materialeigenschaften nicht [160]. Es wird vermutet, dass bei höheren Temperaturen Aluminium-Ionen mit höherer Koordinationszahl freigesetzt werden, welche stärkere Molekülbindungen eingehen und damit die Mikrohärtung des Werkstoffs erhöhen [67]. Ferner liegen keine Hinweise für eine thermische Schädigung der Pulpa bei der Lichthärtung von FTp vor [42].

Für dualhärtende Füllungsmaterialien gilt, dass eine initiale Lichthärtung bei Verarbeitung des Materials höhere Härtewerte als die alleinige chemische Härtung realisiert [95, 181]. Es kann daher geschlussfolgert werden, dass in dieser Studie für die

dualhärtenden Füllungsmaterialien Acti und Cent durch ein alternatives Aushärtungsverfahren keine höheren Härtewerte erreichbar wären.

Bei kunststoffbasierten/kunststoffmodifizierten Füllungsmaterialien werden durch die Lichthärtung nicht alle Monomere in die Polymermatrix miteingebunden. Aus dem Verhältnis zwischen abschließend noch freien und den anfangs zur Verfügung stehenden Monomeren resultiert die Konversionsrate. [127]

Die Konversionsrate hängt von der applizierten Lichtenergie, das heißt von den beiden Variablen Belichtungsintensität und Belichtungsdauer ab [48]. Die Geschwindigkeit der Polymerisation verändert sich proportional zur Lichtintensität. Weitere Faktoren, welche die Konversionsrate beeinflussen sind Schichtstärke und Farbton des auszuhärtenden Materials (Lichtresorptionsvermögen) sowie Positionierung und Größe der Lichtquelle [13]. Da alle Füllungsmaterialien gemäß Herstellerangaben unter Einsatz derselben Lichthärtelampe (Bluephase, Ivoclar Vivadent) ausgehärtet wurden, können oben genannte Variablen als kontrolliert angenommen werden.

Außerdem gilt für dualhärtende Füllungsmaterialien, dass der Anteil der ungebundenen Monomere im Material ansteigt, je später mit der Lichthärtung begonnen wird. Grund dafür ist die fortschreitende chemische Härtung, welche mit einer Opazitätszunahme des Materials einhergeht und eine nachträgliche Belichtung der Monomere inhibiert. [17]

Monomere in kunststoffbasierten/kunststoffmodifizierten Füllungsmaterialien, die während der Aushärtung nicht in Reaktion gegangen sind, führen zu einer heterogenen minderpolymerisierten Polymermatrix und damit zu einer Materialschwächung [47, 143]. Hierbei kann Wasser freie Moleküle auswaschen und in die freigewordenen Mikrohohlräume eindringen, wodurch die Reibungskräfte zwischen den Polymerketten abnehmen [3, 58, 173]. Aufgrund einer so geschwächten Polymermatrix können darin gebundene Füllkörper leichter herausgelöst werden, was zu einer weiteren Materialschwächung hinsichtlich der Parameter initiale Biegefestigkeit, E-Modul, Härte und Ermüdungsresistenz führt [6, 12, 20, 29, 58, 116, 128, 185]. Dies zeigt, dass die Qualität der Lichthärtung einen direkten Einfluss auf die Materialeigenschaften von kunststoffbasierten/kunststoffmodifizierten Füllungsmaterialien nimmt, welche nach Verarbeitung direkten Kontakt mit wasserhaltigen Medien haben. Somit vermag Wasser nach einer ungenügenden Lichthärtung nicht nur die entstandenen Mikrohohlräume aufzufüllen, sondern lässt die Polymermatrix zusätzlich aufquellen, wodurch die Bindung

der Füllkörper zusätzlich gestört wird [175]. Dies ist auf eine Rissbildung der Grenzfläche zwischen Füllkörpern und umgebender Matrix zurückzuführen und Folge von erhöhtem osmotischen Druck innerhalb des Füllungsmaterials [52, 176]. Als besonders anfällig haben sich neben Werkstoffen mit Füllkörper aus Zink- und Bariumgläsern auch silanisierte Zirkonium- und Siliziumkeramiken erwiesen, die auch in FZ 250 enthalten sind [113].

Wie die Abbildungen 21 – 24 (S. 66 – 69) in Kapitel 5.8.1.2 zeigen, ließen sich die abgebildeten Füllkörper in abgerundete oder scharfkantige Strukturen unterscheiden. Fremduntersuchungen haben diesbezüglich gezeigt, dass scharfkantige Füllkörper eher zu Rissbildung neigen als entsprechend abgerundete Füllkörper [176].

Zu dem nativen Strukturaufbau nimmt auch die Lagerung Einfluss auf die Biege- und Druckfestigkeit von konventionellen Glasionomern. So konnte mehrfach gezeigt werden, dass mit längerer Wasserlagerung der Anteil von gebundenem Wasser im Material zunimmt, der Teil von ungebundenem Wasser abnimmt, was zur Erhöhung der Biege- und Druckfestigkeit führt [69, 99, 101]. Als Ursache für diesen Effekt gilt die erst im Verlauf stattfindende chemische Bindung von Füllkörpern, wodurch ein mögliches Risswachstum verzögert werden kann [20, 46]. Dabei bleibt die Ermüdungsresistenz mit zunehmender Lagerungszeit in Wasser unverändert stabil [20].

Abschließend kann gefolgert werden, dass die Materialeigenschaften, wie initiale Biegefestigkeit, E-Modul, Härte und Ermüdungsresistenz bei FZ 250, Acti und Cent aufgrund der 4-wöchigen Wasserlagerung geschwächt wurden. Dagegen scheint die Wasserlagerung auf FTp keinen materialschwächenden Einfluss zu nehmen. Diese Erkenntnisse werden auch durch die Ergebnisse anderer Arbeiten untermauert, welche im Rahmen des Ergebnisvergleichs in Kapitel 6.2 dargestellt werden.

Zu beachten bleibt jedoch, dass dest. Wasser wegen der fehlenden Mineralsättigung im Vergleich zu Speichel einen höheren osmotischen Druck aufweist, weswegen durch dest. Wasser eine stärkere Materialschwächung erfolgt, als diese durch Speichel im klinischen Alltag zu erwarten wäre [6].

6.2 Einordnung und klinische Bewertung der Ergebnisse

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse dieser Arbeit in die bestehende Literatur eingeordnet. Grundsätzlich unterscheiden sich die Ergebnisse häufig, da die

Literatur keine einheitlichen Prüfbedingungen aufweist. Aus den Kapiteln 6.1 und 6.3 wird nachvollziehbar, dass Methoden und Materialzusammensetzung bedeutenden Einfluss auf die Messergebnisse nehmen.

Abschließend erfolgt für jeden geprüften Parameter eine kritische Bewertung der klinischen Leistungsfähigkeit der einzelnen getesteten Füllungsmaterialien.

6.2.1 Initiale Biegefestigkeit

Dem Ergebnis aus Kapitel 5.1 folgend, lässt sich die **Alternativhypothese $H_{(1:1)}$** sowohl für Acti als auch für Cent **annehmen**, da deren initiale Biegefestigkeit signifikant unter der von FZ 250 und oberhalb der von FTp, den Referenzmaterialien, liegt.

In dieser Arbeit war das signifikant widerstandsfähigste Füllungsmaterial gegen initialen Bruch **FZ 250** mit einem initialen Biegefestigkeitswert von 111,4 MPa. Lohbauer et al. erreichten im Vier-Punkt-Biegeversuch nach 2-wöchiger Lagerung mit 105,16 MPa einen ähnlich hohen Wert [103]. Während Lohbauer et al. eine Lichthärtung mit 800 mW/cm² verwendeten, kam in der vorliegenden Arbeit eine überlappende Lichthärtetechnik mit einer Lichtquelle von 1200 mW/cm² zum Einsatz. Durch die Überlappung und höhere Lichtintensität könnte es zu einer höheren Konversionsrate gekommen sein, was die Probekörper dieser Studie weniger anfällig für hydrolytische Angriffe machte (vgl. Kapitel 6.1.4). Demzufolge könnte schon nach 2-wöchiger Wasserlagerung eine verminderte initiale Biegefestigkeit resultieren.

Rodrigues et al. erzielten für FZ 250 nach 24-stündiger Lagerung eine initiale Biegefestigkeit von 135,7 MPa im Vier-Punkt-Biegeversuch [161], was auch den Zusammenhang von Lagerzeit in dest. Wasser und hydrolytischer Materialschwächung unterstreicht.

Vier-Punkt-Biegeversuche wurden bislang noch nicht für die Füllungsmaterialien Acti, Cent und FTp berichtet. Stattdessen gibt es in der Literatur zahlreiche Ergebnisse zum Drei-Punkt-Biegeversuch, deren Werte aufgrund der grundsätzlich abweichenden Belastungskonfiguration auf die Probekörper höher als beim Vier-Punkt-Biegeversuch ausfallen (vgl. Kapitel 6.1.1).

Der Hersteller von **Acti** gibt in der Packungsbeilage eine initiale Biegefestigkeit von 102 MPa (Ergebnis aus Drei-Punkt-Biegeversuch) an. Bei gleicher Methodik erreichen

Pameijer et al. in ihrer umfangreichen Arbeit mit 105,4 MPa ähnliche Werte wie der Hersteller [145]. In vorliegender Studie wurde dagegen im Vier-Punkt-Biegeversuch ein Wert von 84,2 MPa ermittelt. Der klar ersichtliche Unterschied der Werte ist dabei methodenbedingt erklärbar und plausibel.

Für das Füllungsmaterial **Cent** wurde im Vier-Punkt-Biegeversuch dieser Studie eine mittlere Biegefestigkeit von 80,8 MPa ermittelt. Laut Herstellerangaben soll das Produkt eine mittlere Biegefestigkeit von 110 MPa erreichen. Vor Durchführung des Drei-Punkt-Biegeversuchs beim Hersteller erfährt das Material eine Handanmischung und wird für 60 Minuten bei 37 °C in dest. Wasser gelagert [181]. Daher ist die resultierende Differenz zu dieser Arbeit einerseits in der abweichenden Prüfmethodik (Drei-Punkt-/Vier-Punkt-Biegeversuch) zu sehen, andererseits ist anzunehmen, dass die deutlich kürzere Lagerungszeit in dest. Wasser weniger hydrolytische Angriffe erlaubt und das Handanmischverfahren zu geringerer Blasenbildung im Füllungsmaterial führt.

In einer Studie von Agarwal et al. wurden mehrere Füllungsmaterialien verschiedener Stoffklassenangehörigkeit miteinander verglichen. Dabei erzielte Cent mit 87,3 MPa einen signifikant höheren Biegefestigkeitswert als der ebenfalls getestete konventionelle Glasionomierzement. [1] Dieser Zusammenhang deckt sich mit dem Ergebnis der vorliegenden Studie, da auch hier das Alkasit Cent stärker als FTp, einem Vertreter der konventionellen Glasionomierzemente, war.

Die initiale Biegefestigkeit für den konventionellen Glasionomierzement **FTp** wurde in dieser Arbeit mit 20,1 MPa gemessen. Ein Referenzwert wird herstellerseitig nicht berichtet. Pameijer et al. erzielten im Drei-Punkt-Biegeversuch nach 24-stündiger Lagerung in dest. Wasser eine Biegefestigkeit von 19,7 MPa [145]. Obwohl dabei die Lagerungszeit kürzer war und ein Drei-Punkt-Biegeversuch durchgeführt wurde, sind die Biegefestigkeitswerte in vorliegender Arbeit höher. Als Begründung hierfür kann der in Kapitel 6.1.4 vorgestellte Sachverhalt dienen, bei dem Glasionomierzemente bei längerer Wasserlagerung eine höhere initiale Biegefestigkeit erzielen. Beim direkten Vergleich von Cent und FTp stellten Pameijer et al. fest, dass das Alkasit Cent einen signifikant höheren Biegefestigkeitswert erzielt [145]. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Werten der vorliegenden Arbeit.

Entsprechend der ISO 4049 muss die Biegefestigkeit von lichthärtenden und kombiniert härtenden Füllungsmaterialien im Drei-Punkt-Biegeversuch einen Wert von 50 MPa übertreffen, um als allgemeines Füllungsmaterial eingesetzt werden zu können. Eine weitere Anforderung an Füllungsmaterialien ist eine Mindestbiegefestigkeit von 80 MPa, um diese für okklusale Restaurationen freizugeben. [41]

Diese Mindestwerte erreichen FZ 250, Acti und Cent selbst im Vier-Punkt-Biegeversuch und können damit gemäß ISO 4049 für alle Füllungstherapiearten genutzt werden. Einzig FTp erreicht hier die Mindestanforderung nicht.

Da sich die hier gemessenen mittleren initialen Biegefestigkeitswerte der bioaktiven Füllungsmaterialien Acti und Cent nicht signifikant unterscheiden, lässt der klinische Einsatz vergleichbare Ergebnisse erwarten.

6.2.2 E-Modul

Mit E-Modul-Werten von 8,86 GPa und 9,03 GPa in vorliegender Arbeit sind FZ 250 und FTp signifikant steifere Materialien als Cent mit 7,7 GPa und Acti mit 3,14 GPa. Im direkten Vergleich besteht jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen FZ 250 und FTp. Da die beiden bioaktiven Materialien also signifikant niedrigere E-Modul-Werte als die Referenzmaterialien aufweisen, kann die **Alternativhypothese H_(1:2)** anhand obiger Ergebnisse **akzeptiert** werden.

In einer Studie von Monteiro et al. wurde für **FZ 250** mit 8,73 GPa ein ähnlich hohes E-Modul ermittelt [126]. Bei einer Arbeit von Attar et al. wurden FZ 250 Probekörper für 24 Stunden und weitere für einen Monat in dest. Wasser bei 37 °C gelagert. Nach 24 Stunden wurde ein E-Modul von 11,6 GPa erreicht, während es nach einem Monat bei 10,8 GPa lag [12]. Attar et al. verwendeten einen Lichthärteofen, in dem die FZ 250 Probekörper für 60 Sekunden härteten [12]. Dieses Verfahren ermöglicht sehr hohe Lichtintensitäten, die normalerweise in Dentallaboren eingesetzt werden. Es ist nachvollziehbar, dass damit eine sehr hohe Konversionsrate erreicht wurde, die trotz vergleichbarer Lagerzeit in dest. Wasser, wie in vorliegender Arbeit, ein höheres E-Modul bedingt.

Industrieunabhängige Angaben zum E-Modul der Füllungsmaterialien Acti, Cent und FTp fehlen bislang, sodass diese Arbeit erste Vergleichswerte gegenüber den Herstellerangaben liefert.

Der Hersteller von **Acti** gibt ein E-Modul von 4,3 GPa für das Füllungsmaterial nach 24-stündiger Lagerung in dest. Wasser bei 37 °C an. Das in vorliegender Arbeit für Acti ermittelte E-Modul, mit einem Wert von nur 3,14 GPa wurde jedoch nach 4-wöchiger Lagerung der Probekörper in dest. Wasser bei 37 °C bestimmt. In Anlehnung an Kapitel 6.1.4 kann angenommen werden, dass die Materialstruktur durch hydrolytische Angriffe geschwächt wurde, was den Wertunterschied zu der Herstellerangabe begründen würde.

Für **Cent** gibt der Hersteller ein E-Modul von 13 GPa an [181], welcher deutlich über dem Messwert vorliegender Arbeit liegt (7,7 GPa). Da der Hersteller von Cent seine Versuchsmethode und -bedingungen nicht berichtet, kann hier nur über die Ursachen der Abweichung gemutmaßt werden. Eine mögliche Erklärung kann in der erfolgten Handanmischung seitens des Herstellers gesehen werden, wodurch bessere Materialeigenschaften infolge geringerer Blasenbildung resultieren (vgl. Kapitel 6.3.1). GC, der Hersteller von **FTp** berichtet selbst kein E-Modul von seinem Produkt, auch in der Literatur sind keine Angaben hierzu vorhanden, weswegen der in vorliegender Arbeit ermittelte Wert von 9,03 GPa nicht verglichen werden kann.

Für die Zahnmedizin wäre optimal, dass Füllungsmaterialien ein E-Modul erreichen, das dem der Zahnhartsubstanz gleicht. Okklusale Füllungen mit einem niedrigen E-Modul tendieren dazu, der Kaudruckbelastung auszuweichen und die Kraft auf die umgebende Zahnhartsubstanz zu übertragen. Somit können bei Überlastung Teile vom Zahn abgesprengt werden. [9]

Die in der Literatur berichteten E-Modul-Werte von Dentin divergieren sehr deutlich zwischen 13,7 und 29,8 GPa, was primär durch die Prüfung von trockenem und nassem Dentin begründet ist. Feuchtes Dentin hat grundsätzlich ein niedrigeres E-Modul, da die Flüssigkeitskomponente zu einer Aufweichung der Zahnhartsubstanz führt. [73, 89, 124, 156] Darüber hinaus führen unterschiedliche Strukturanteile von Dentin zu einer Streuung des E-Moduls. So weist peritubuläres Dentin ein deutlich höheres E-Modul als intertubuläres Dentin auf. [89, 156]

Schmelz wiederum zeigt ein deutlich höheres E-Modul auf, welches gleichzeitig von der Position und Richtung der Messung zum Schmelzprismenverlauf abhängig ist. So sind die Werte bis zu achtfach höher, wenn die Messung der Prismenstruktur folgt. Aus diesem Grund variieren die berichteten Werte für Schmelz zwischen 9,65 und 98 GPa [74, 177, 198].

Es kann also festgehalten werden, dass die E-Modul-Werte von Dentin und Schmelz die Werte der getesteten Füllungsmaterialien in dieser Studie deutlich übersteigen. Da FZ 250 und FTp die höchsten E-Modul-Werte aufweisen und mit denen von Dentin und Schmelz vergleichbar sind, sind diese Füllungsmaterialien bezüglich der Materialsteifigkeit gegenüber Acti und Cent vorzuziehen.

6.2.3 Modulus of Resilience

Anhand des Modulus of Resilience lassen sich Aussagen über den Materialverschleiß im klinischen Einsatz treffen [152]. Konkret wird die Energie pro Volumen gemessen, die ein Material aufnehmen kann, bevor es vom elastischen in den plastischen Dehnungsbereich übergeht [139]. Interessanterweise wurde der Modulus of Resilience für FZ 250, Acti, Cent oder FTp in der Literatur bislang noch nicht berichtet.

In dieser Arbeit wurde für das Hybridkomposit **FZ 250** ein Modulus of Resilience von $0,44 \text{ MJ/m}^3$ ermittelt, wodurch FZ 250 das signifikant verschleißärmste der hier getesteten Füllungsmaterialien ist.

Momoi et al. verglichen kunststoffmodifizierte mit konventionellen Glasionomerezementen und stellten fest, dass kunststoffmodifizierte Glasionomerezementen signifikant höhere Modulus of Resilience Werte erreichten [125]. Diese Feststellung deckt sich mit den Ergebnissen dieser Arbeit, da **Acti** als kunststoffmodifizierter Glasionomerezement ein Modulus of Resilience von $0,35 \text{ MJ/m}^3$ aufweist, während der Wert für FTp, einem konventionellen Glasionomerezement, nicht ermittelbar ist. Wie schon in Kapitel 5.3 beschrieben wurde, war für **FTp** keine adäquate Messung möglich, da die hohe Sprödigkeit keine ausreichende Verformbarkeit zuließ, um den „Yield Strength“ bei 0,1 % plastischer Verformung zu ermitteln.

In vorliegender Arbeit präsentierten sich das Alkasit **Cent** ($0,36 \text{ MJ/m}^3$) und der kunststoffmodifizierte Glasionomerezement Acti ($0,35 \text{ MJ/m}^3$) hinsichtlich des

Modulus of Resilience ohne signifikanten Unterschied, weswegen beide im klinischen Gebrauch einen vergleichbaren Verschleiß aufweisen sollten.

Bei der Auswertung der Einzelwerte von Acti fällt nur ein Ausreißer mit $0,53 \text{ MJ/m}^3$ auf, der deutlich vom Mittelwert $0,35 \text{ MJ/m}^3$ abweicht (vgl. Abbildung 12 S. 54). Da die Herstellungsbedingungen für alle Probekörper gleich waren, kann nur vermutet werden, dass besagtes Stäbchen ausgehärtet eine besonders stabile Matrix-Füllkörper Verteilung aufwies und/oder unterdurchschnittlich wenige Lufteinschlüsse beinhaltete. Beide Faktoren nehmen Einfluss auf die Materialstruktur und damit indirekt auch auf den ermittelten Modulus of Resilience.

Insgesamt kann, dem Ergebnisse aus Kapitel 5.3 folgend, die **Alternativhypothese $H_{(1:3)}$** sowohl für Acti als auch für Cent **angenommen** werden, da signifikante Unterschiede gegenüber dem verschleißärmeren Referenzmaterial FZ 250 und dem verschleißanfälligeren Referenzmaterial FTp bestehen.

6.2.4 Modulus of Toughness

Der Modulus of Toughness gibt die Energie an, die ein Füllungsmaterial pro Volumen aufnehmen kann, bevor es bricht. Für zahnmedizinische Füllungsmaterialien wurde diese Kennzahl bislang nicht untersucht, sodass die Ergebnisse dieser Arbeit die ersten ihrer Art sind.

Acti weist mit $1,92 \text{ MJ/m}^3$ den signifikant höchsten Modulus of Toughness der getesteten Füllungsmaterialien auf. Für die klinische Praxis bedeutet dies, dass Füllungen aus Acti auch bei steigender Krafteinwirkung länger intakt bleiben könnten als Füllungen aus FZ 250, Cent oder FTp. Wird der Wert mit dem entsprechenden Modulus of Resilience von $0,35 \text{ MJ/m}^3$ in Verbindung gesetzt, so lässt sich feststellen, dass Acti den größten Teil der Energie im plastischen Dehnungsbereich aufnimmt. Theoretisch kann dieser Sachverhalt im klinischen Einsatz problematisch sein, da hohe Kräfte bei Füllungen mit Acti deren plastische Verformung herbeiführen und sich damit auch auf deren Form auswirken. Folglich würde die Passgenauigkeit der Füllung verändert werden, was zu einer Insuffizienz führen kann. Um jedoch diese Hypothese weiter zu untersuchen, sind klinische Studien notwendig.

Ein ähnlicher Zusammenhang ergibt sich auch für **FTp**, dessen Modulus of Toughness mit $0,02 \text{ MJ/m}^3$ sehr gering ist. Nimmt man zusätzlich den nicht ermittelbaren Modulus of Resilience mit ca. 0 MJ/m^3 an, so lässt sich für FTp auch eine starke plastische Verformung ableiten. Gleichzeitig würde der minimale Modulus of Toughness bei direkter Krafteinwirkung (wie beim Kauvorgang) ein schnelles klinisches Versagen von FTp andeuten.

Setzt man den Modulus of Toughness von **FZ 250** ($0,97 \text{ MJ/m}^3$) und **Cent** ($0,51 \text{ MJ/m}^3$) jeweils mit ihrem entsprechenden Modulus of Resilience in Bezug ($\text{FZ 250} = 0,44 \text{ MJ/m}^3$; $\text{Cent} = 0,36 \text{ MJ/m}^3$), so kann von einem ausgeglichenen Verhältnis zwischen elastischem und plastischem Dehnungsbereich ausgegangen werden. Nichtsdestotrotz kann FZ 250 im Vergleich zu Cent mehr Energie pro Volumen aufnehmen, was es in klinischer Anwendung resistenter für auftretende Kräfte macht. Zusammenfassend ist Acti den Referenzmaterialien FZ 250 und FTp signifikant überlegen (**Annahme der Alternativhypothese $H_{(1:4)}$**), wohingegen selbige Aussage für Cent nur im Vergleich mit FTp getroffen werden kann (**Annahme der Alternativhypothese $H_{(1:4)}$**).

6.2.5 Ermüdung

Um die Belastungen aus klinischen Situationen zu simulieren, wurden die Füllungsmaterialien jeweils einem Biegeversuch zwecks Ermüdungsprüfung unterzogen.

Als das Füllungsmaterial mit der höchsten Ermüdungsresistenz ließ sich das Hybridkomposit **FZ 250** ermitteln. In vorliegender Arbeit erreichte FZ 250 eine mittlere Ermüdungsgrenze von $52,48 \text{ MPa}$, was einer Reduktion der initialen Biegefestigkeit um $52,89 \%$ entspricht. Auch Lohbauer et al. untersuchten die Ermüdungsgrenzen verschiedener Füllungskomposite. FZ 250 erreichte dabei einen Grenzwert von $45,9 \text{ MPa}$, welcher einer $56,3\%$ -igen Reduktion der initialen Biegefestigkeit entspricht [103]. In einer weiteren Studie von Lohbauer et al. wurde festgehalten, dass die Ermüdungsgrenzen von Kompositen $35 - 75 \%$ unterhalb der jeweiligen initialen Biegefestigkeit liegen kann [100]. Dieser Ermüdungsgrenzwert ist mit dem aus der vorliegenden Studie vergleichbar.

Auch das Füllungsmaterial **Cent**, welches zu den Alkasiten, einer Untergruppe der Komoposite, gehört, weist in vorliegender Studie eine Minderung der initialen

Biegefestigkeit um 52,06 % auf, das heißt eine ermittelte Ermüdungsgrenze von 38,74 MPa und bestätigt damit die Beobachtung von Lohbauer et al..

Pameijer et al. untersuchten die Ermüdungsgrenzwerte von kunststoffmodifizierten im Vergleich zu konventionellen Glasionomerzementen. Unter den geprüften Füllungsmaterialien befanden sich auch **Acti** und **FTp**. Im Vergleich zu FTp (4,9 MPa) erreichte Acti dabei mit 63,7 MPa eine deutlich höhere Ermüdungsresistenz. Die Füllungsmaterialien wurden jeweils nach 24 – 48-stündiger Lagerung mittels Drei-Punkt-Biegeversuch geprüft, indem die Probekörper über 100 Zyklen mit einer Frequenz von 0,03 Hz belastet wurden [145]. In der vorliegenden Arbeit erweist sich der kunststoffmodifizierte Glasionomerzement Acti mit einer Ermüdungsresistenz von 39,7 MPa als deutlich widerstandsfähiger gegenüber dem konventionellen Glasionomerzement FTp mit 11,33 MPa und ist vergleichbar mit der Tendenz aus zuvor beschriebener Untersuchung. Ein direkter Ergebnisvergleich mit dieser ist jedoch wegen der vielen abweichenden Variablen, insbesondere dem Drei-Punkt-Biegeversuch, wenig sinnvoll und wird daher nicht weiter ausgeführt.

In einer Studie von Bapna et al. wurde das Ermüdungsverhalten von konventionellen Glasionomerzementen untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die prozentuale Abnahme der initialen Biegefestigkeit bei konventionellen Glasionomerzementen unter zyklischer Belastung zwischen 24 – 62 % liegt [14]. Entsprechend Kapitel 5.5 wurde für FTp eine Minderung der initialen Biegefestigkeit von 43,63 % ermittelt, was sich mit dem Ergebnis von Bapna et al. deckt.

Zusammenfassend wurde in dieser Arbeit für die Ermüdungsresistenz folgendes Ranking in abnehmender Reihenfolge festgestellt: FZ 250 (52,48 MPa), Acti (39,7 MPa), Cent (38,74 MPa) und FTp (11,33 MPa). Dabei festgestellte Unterschiede lassen sich am ehesten auf die verschiedenen Füllkörpermorphologien und Matrixzusammensetzungen zurückführen (vgl. Kapitel 6.3.2 und 6.3.3).

Anhand dieser Ergebnisse (vgl. Kapitel 5.5) wird deutlich, dass das Delta der Ermüdung zwischen den bioaktiven Materialien und den Referenzmaterialien stets > 5 MPa liegt. Somit kann die **Alternativhypothese $H_{(1:5)}$** für Acti und Cent jeweils **akzeptiert** werden.

Für den klinischen Einsatz lässt sich insgesamt ableiten, dass FZ 250 bei Kaubelastung von den hier getesteten Füllungsmaterialien die wenigsten Ermüdungsbrüche aufweisen

sollte. Somit kann der Einsatz von FZ 250 einen entscheidenden Beitrag leisten um Ermüdungsbrüche, welche zu den Hauptversagensgründen von Füllungen zählen [101], zu reduzieren.

6.2.6 Vickershärte

Härte ist als mechanischer Widerstand definiert, den ein Material dem Eindringen eines anderen Körpers entgegensetzt. Durch die Prüfung der Vickershärte kann auf die Verschleißfestigkeit, die Kratzeranfälligkeit und das Polierverhalten eines Materials geschlossen werden.

Von den hier getesteten Füllungsmaterialien erreicht das Hybridkomposit **FZ 250** mit $959,3 \text{ N/mm}^2$ (97,85 HV) den signifikant höchsten Härtewert. Auch bei Wongkhantee et al., welche die Härten unterschiedlicher Materialklassen untersuchten, erzielte FZ 250 signifikant höhere Härtewerte als ein kunststoffmodifizierter sowie ein konventioneller Glasionomerzement [196]. Dieser Sachverhalt deckt sich mit der vorliegenden Studie. So liegt der Härtewert des Hybridkomposits FZ 250 signifikant höher als der des kunststoffmodifizierten Glasionomerzements Acti ($209,4 \text{ N/mm}^2$; 21,36 HV) und der des konventionellen Glasionomerzements FTp ($545,1 \text{ N/mm}^2$; 55,55 HV).

Der in dieser Studie ermittelte Härtewert von FZ 250 in Höhe von 97,85 HV liegt innerhalb eines aus der Literatur bekannten Intervalls von 72,6 – 120,4 HV [51, 168, 196]. Das Intervall der Messwerte ist so breit, da Faktoren wie Belichtungsmittel, Lagerungszeit und Lagerungsmedium in den einzelnen Studien differieren und allesamt die Härte eines Komposits beeinflussen (vgl. Kapitel 6.1.4).

In einer Studie von Garoushi et al. wurde die Vickershärte des Füllungsmaterials **Acti** im Vergleich zu anderen Füllungsmaterialien unterschiedlicher Werkstoffklassen erhoben. Zusammenfassend erwies es sich als das signifikant weichste Material [66], was sich mit den Ergebnissen dieser Arbeit deckt. Auch hier zeigt der kunststoffmodifizierte Glasionomerzement Acti mit $209,4 \text{ N/mm}^2$ (21,36 HV) den signifikant niedrigsten Härtewert im Vergleich zu FZ 250, Cent und FTp auf.

Von den hier getesteten Füllungsmaterialien gibt der Hersteller von **Cent** die Vickershärte seines Produkts mit 650 N/mm^2 an. Vor der herstellerseitigen Messung

wurden die Probekörper für 24 Stunden bei 37 °C in Harz gelagert und anschließend für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur trocken aufbewahrt. [181]

In der vorliegenden Studie wurde für Cent dagegen nur ein Härtewert von 514,6 N/mm² (52,49 HV) gemessen. Im Vergleich zur Messung des Herstellers wurden die Probekörper länger in dest. Wasser gelagert, was mehr Zeit für materialschwächende hydrolytische Angriffe bot (vgl. Kapitel 6.1.4).

GC gibt als Hersteller von **FTp** im zugehörigen Produktflyer einen Härtewert von 48 HV an, welcher nach einwöchiger Lagerungszeit gemessen wurde. Offen bleibt jedoch in welchem Medium die Lagerung erfolgte. Die Daten wurden von der firmeninternen „GCC Research Group“ erhoben, ohne dass die Methoden genauer beschrieben und berichtet wurden. Kuşgöz et al. ermittelten für FTp nach 24-stündiger Lagerung in dest. Wasser einen Härtewert von 64,9 HV. Die Studie konkretisiert nicht, ob Fuji Triage pink (FTp, GC) oder Fuji Triage white verwendet wurden. Da die Proben einer Lichthärtung zugeführt wurden und der Hersteller lediglich für den Glasionomierzement FTp eine beschleunigte Aushärtung unter Lichteinfluss durch lichtabsorbierende Füllstoffe (vgl. Kapitel 6.1.4) angibt, ist davon auszugehen, dass FTp benutzt wurde [93]. Der ermittelte Härtewert für FTp aus der vorliegenden Arbeit beträgt 545,1 N/mm² (55,55 HV) und ordnet sich zwischen den oben genannten Ergebnissen ein. Die Differenz zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und der Herstellerangabe ist nachvollziehbar und durch die unterschiedlich lang andauernde Wasserlagerung des konventionellen Glasionomierzements begründbar (vgl. Kapitel 6.1.4). Dieser Argumentation folgend, ist der erhobene Härtewert von Kuşgöz et al. mit 64,9 HV nach lediglich 24-stündiger Wasserlagerung bei ansonsten gleicher Methodik wie in dieser Arbeit nicht erklärbar. Es wäre daher eine Studie wünschenswert, die den Sachverhalt beispielsweise durch eine strukturierte Analyse der Härtewerte von FTp nach unterschiedlich langen Lagerzeiten untersucht.

Zusammenfassend liegen die Vickershärten aller Füllungsmaterialien deutlich unter der Härte von Schmelz, welche in der Literatur mit 260 – 356,7 HV angegeben wird [32, 115, 196]. Trotzdem erreichen alle getesteten Materialien, mit Ausnahme von Acti, einen Härtewert, welcher mit dem von Dentin (45,7 – 54,9 HV) vergleichbar ist [32, 196]. Daraus lässt sich ableiten, dass FZ 250, FTp und Cent als Ersatz von Dentin geeignet sind, wobei ersteres das verschleißfesteste, kratzfesteste und polierfähigste der hier

getesteten Füllungsmaterialien ist. Hinsichtlich der in Kapitel 3 aufgestellten Hypothesen, kann die **Alternativhypothese H_(1:6)** für Acti und Cent durch die hier erhobenen und diskutierten Ergebnisse **bestätigt** werden.

6.2.7 Haftwerte

Um neben rein werkstoffkundlichen Charakteristika auch die Haftperformance direkt am Zahn zu ermitteln, wurden die Füllungsmaterialien mit einem entsprechenden Adhäsivsystem oder Conditioner verarbeitet und einem Mikrozugversuch unterzogen. Die jeweils empfohlene Materialkombination wurde speziell für Acti und Cent bei den jeweiligen Herstellern direkt erfragt.

Die Kombination des Hybridkomposits **FZ 250** mit dem Adhäsivsystem Optibond FL (OFL, Kerr) im Total-Etch-Verfahren erzielte in dieser Arbeit mit 63,9 MPa den signifikant höchsten Dentinhaftwert. Unter Anwendung des Adhäsivsystems OFL berichtet die Literatur von im Zugversuch ermittelten Dentinhaftwerten zwischen 47,3 und 59,6 MPa. Dabei werden die Probestäbchen mit einer durchschnittlichen Haftfläche von 3,24 – 4 mm² getestet. [131, 132] Davon abweichend wurden in der vorliegenden Studie Haftflächen von lediglich 0,36 mm² untersucht, was die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von schwächenden Strukturfehlern innerhalb des Materials minimiert (vgl. Kapitel 2.7.3) und somit eine bessere Dentinhaftung ermöglicht.

Acti erreicht in Kombination mit dem Adhäsivsystem All-Bond Universal (ABU, BISCO) im Self-Etch-Verfahren einen Haftwert von 52,1 MPa. In der Literatur werden für das Adhäsiv ABU im Self-Etch-Verfahren Werte von 13,4 – 52,6 MPa berichtet [107, 133, 134, 191]. Der in dieser Arbeit ermittelte Haftwert ist in diesem Intervall mit eingeschlossen.

In vorliegender Studie wurde erstmalig die Verbindung aus **Cent** und Adhese Universal (AdU, Ivoclar Vivadent) im Self-Etch-Verfahren an Dentin im Mikrozugversuch getestet. Dabei wurde ein Haftwert von 51,4 MPa ermittelt. Dieser Wert stellt den ersten Bericht seiner Art für dieses Adhäsivsystem in der Literatur dar. Einem Review von Cuevas-Suárez ist zu entnehmen, dass AdU bis 2018 lediglich im Scherversuch an Schmelz getestet wurde [37]. Der Hersteller vom Adhäsivsystem AdU wirbt mit Dentinhaftwerten, die sowohl auf trockenem als auch auf feuchtem Dentin oberhalb von 25 MPa liegen

sollen. Als Grundlage für diese Angabe dienen Messwerte aus Scherversuchen, die methodenbedingt nicht mit dem hier ermittelten Ergebnis aus dem Mikrozugversuch vergleichbar sind.

Die Adhäsivsysteme ABU und AdU erzielen im Self-Etch-Verfahren signifikant niedrigere Dentinhaftwerte als das Adhäsivsystem OFL im Total-Etch-Verfahren. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass Adhäsive im Total-Etch-Verfahren denen im Self-Etch-Verfahren überlegen sind.

Nach vorheriger Konditionierung mittels Cavity Conditioner (CaC, GC) erreicht **FTp** an der Haftfläche zu Dentin einen Haftwert von 3,7 MPa. Für das in der Literatur auch als Fuji VII bekannte FTp [146] wurden bisher keine Haftwerte an Dentin gemessen, wohingegen das an Schmelz ermittelte Haftvermögen zwischen 1,7 und 10,8 MPa liegt [146, 174]. An anderer Stelle wurde berichtet, dass konventionelle Glasionomerzemente im Scher- oder Zugversuch selten Dentinhaftwerte über 5 MPa erreichen [202].

Die dargestellten Ergebnisse belegen, dass sich die Dentinhaftwerte zwischen den bioaktiven Füllungsmaterialien Acti und Cent signifikant von denen der Referenzmaterialien FTp und FZ 250 unterscheiden. Somit kann die in Kapitel 3 formulierte **Alternativhypothese H_(1:7) angenommen** werden.

Aus den Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass die Kombination des Adhäsivsystems OFL mit FZ 250 das bevorzugt anzuwendende System sein sollte, um eine stabile Verbindung zu Dentin herzustellen. Unterstrichen wird diese Aussage durch das in den Kapiteln 4.4.6 und 5.7 beschriebene Frakturierungsprofil. So zeigt OFL im Total-Etch-Verfahren beim Biegeversuch mit 65,6 % signifikant mehr kohäsive Frakturen als ABU (47,6 %) und AdU (35,8 %), die jeweils im Self-Etch-Verfahren verwendet werden. Aus praktischer Sicht bedeuten viele kohäsive Frakturen dass der Haftverbund im Total-Etch-Verfahren von OFL mit der Strukturstabilität von Dentin und Füllungsmaterialien, wie FZ 250, vergleichbar hoch ist [8, 104, 132, 149, 189].

Die Frakturmodi der Self-Etch Adhäsive unterscheiden sich dagegen untereinander nicht signifikant. So sind kohäsive und adhäsive Frakturen bei ABU mit Acti und AdU mit Cent gleich häufig. Als Hauptursache kann der ultramilde pH angesehen werden, der bei

beiden Adhäsivsystemen eine vergleichbare morphologische Struktur des Haftverbundes ausbildet [132].

Nach Konditionierung mit CaC ließen sich für FTp überwiegend kohäsive Frakturen feststellen (86,4 %). Diese Frakturart weist indirekt auf Lufteinschlüsse im Füllungsmaterial selbst hin, wodurch dieses wegen erhöhter Porosität außerhalb des eigentlichen Haftverbundes versagt [118, 180]. Dieser Sachverhalt wurde in den Abbildungen 19.4 (S. 64) und 20.4 (S. 65) im Rahmen der REM-Analyse dokumentiert.

6.3 Diskussion der qualitativen Darstellung

Ausgehend von der optischen Materialbeschaffenheit ließen sich deutliche Unterschiede der Füllungsmaterialien feststellen, die nachfolgend detailliert ausgeführt und diskutiert werden.

6.3.1 Dehydratationsrisse und Lufteinschlüsse

Der konventionelle Glasionomerezement FTp zeigte als einziges der untersuchten Materialien Dehydratationsrisse. Verursacht wurden diese durch das erforderliche Vakuum für die Raster-Elektronen-Mikroskop (REM)-Untersuchung und das daraus resultierende Austreten der ungebundenen Flüssigkeit aus dem Zement. Ungebundene Flüssigkeitsanteile resultieren aus einer unzureichenden Trocknung der Probekörper (vgl. Kapitel 4.4.7). Da das für Dehydratationsrisse verursachende Vakuum *in vivo* nicht auftritt, wurden diese der Vollständigkeit wegen genannt, hier jedoch nicht als materialcharakterisierend weiter ausgeführt.

Bei der REM-Analyse von FZ 250 und Acti zeigten beide Füllungsmaterialien sehr wenige und überwiegend kleine Lufteinschlüsse, wohingegen Cent und FTp zahlreiche unterschiedlich große Lufteinschlüsse aufwiesen (vgl. Abbildungen 19 + 20 S. 64 - 65). Da die Herstellung aller Probenkörper durch den gleichen Behandler erfolgte, darf diese Störvariable als kontrolliert angenommen werden.

Daher lässt sich der beobachtete Unterschied eher auf die verschiedenen Anmischverfahren der Füllungsmaterialien zurückführen. Das Hybridkomposit FZ 250 wird vom Hersteller als direkt verarbeitbare Rohmasse in einem Spritzensystem vertrieben. Der kunststoffmodifizierte Glasionomerezement Acti wird als Paste-Paste-System in einer Kartusche angeboten. Mithilfe einer Automixspritze werden die Komponenten im Verhältnis von 1:1 vermischt und unmittelbar verarbeitet. Wegen

der vorkonfigurierten Mischsysteme darf für FZ 250 und Acti unterstellt werden, dass der jeweilige Hersteller für die Blasenfreiheit der Ausgangsmassen sorgt. Dazu passend zeigten beide Materialien im Rahmen der Verarbeitung keine Tendenz zur Blasenbildung.

Für den klinischen Gebrauch wird das Alkasit Cent als Pulver-Flüssigkeits-System zur Handanmischung vertrieben. Lediglich zu Forschungszwecken wird ein Kapselsystem von dem Hersteller bereitgestellt, um das ideale Mischungsverhältnis der Materialkomponenten gewährleisten zu können. FTp wird als Kapselsystem angeboten, dessen Komponenten nach Aktivierung des Systems mithilfe eines Kapselmischers vermengt werden. Aufgrund des maschinellen Anmischens der Kapselsysteme können bei Cent und FTp bei Aktivierung der Kapsel und während des Anmischverfahrens Blasen in das Material eingearbeitet werden.

Der Unterschied bezüglich Lufteinschlüssen zwischen manuellem und maschinellm Anmischen wurde bereits in der Literatur für Zemente untersucht. Eine vergleichbare Arbeit für Alkasite erfolgte dagegen noch nicht. Nomoto et al. stellten fest, dass die Porosität von Zementen von deren Viskosität abhängt. Niedrig viskose Zemente tendieren während des maschinellen Mischvorgangs zu einer Art „Schaumbildung“. Die so entstandenen Blasen können während der Härtungsphase fusionieren und so größere Blasen bilden. Daher wird für niedrig viskose Zemente eine Handanmischung empfohlen, um die Blasenbildung auf 0 – 3 % zu reduzieren. [140, 141]

Zemente die im Falle einer Füllungstherapie genutzt werden, stammen normalerweise aus der Gruppe der hoch viskosen Materialien. Ein maschinelles Anmischen dieser Zemente führt zu weniger Blasenbildungen und damit zu verbesserten mechanischen Eigenschaften. [140, 141]

Als niedrig viskoser Zement wird FTp vor allem für die Versiegelung von tiefen Zahnfissuren eingesetzt. Diese Behandlungsart wird vermehrt bei Kindern durchgeführt, deren Compliance häufig reduziert ist, aber deren durchbrechende bleibende Dentition geschützt werden muss [170]. Daher unterstützt das Kapselsystem von FTp ein schnelles und präzises Arbeiten. Zu klären bleibt jedoch noch, ob das manuelle oder maschinelle Anmischen des Alkasits Cent mehr zur Blasenreduktion beiträgt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Lufteinschlüsse die Eigenschaften des jeweiligen Füllungsmaterials maßgeblich beeinflussen. Der relative Substanzverlust wegen der Blasen führt bei Energieaufnahme zu einer verstärkten Materialbeanspruchung an den geschwächten Bereichen und erhöht das Bruchrisiko damit deutlich [140, 141]. Dieses Erkenntnis wird durch diese Arbeit unterstrichen, da FZ 250 und Acti mit weniger und kleineren Blasen bei der initialen Biegefestigkeit bessere Werte erreichen als Cent und FTp mit mehreren und eher großen Lufteinschlüssen (vgl. Abbildungen 10, 19, 20 S. 52 + 64 - 65).

Obwohl der Zusammenhang beschrieben wurde, dass ein Füllungsmaterial eine höhere Härte aufweist, wenn wenige Lufteinschlüsse vorhanden sind [197], kann diese Regel nicht pauschal übertragen werden, da die 4 getesteten Füllungsmaterialien unterschiedlichen Werkstoffklassen angehören und deren struktureller Aufbau ebenfalls maßgeblich an der Härtebildung beteiligt ist [57, 58, 71, 111, 163, 197].

6.3.2 Füllkörper

Die getesteten Füllungsmaterialien zeigten verschieden große Füllkörper, welche bei Cent 1 – 20 μm , FTp 1 – 10 μm , Acti 0,5 – 10 μm und FZ 250 0,25 – 3 μm groß waren. Von der Morphologie waren die Füllkörper von Cent und FTp eckig und kantig, wohingegen sich die von FZ 250 und Acti abgerundet darstellten (vgl. Abbildungen 21 – 24 S. 66 – 69). Dabei nehmen die Füllkörpermorphologie, -größe und der Füllkörperanteil im Füllungsmaterial Einfluss auf dessen mechanische Eigenschaften [11, 12, 26, 62, 71, 88, 111, 126, 161, 197].

Die Auswirkung der Füllkörpermorphologie, -größe und deren Anteil, auf Komposite kann in dieser Studie anhand von FZ 250, ein Vertreter der Hybridkomposite, und Cent, einem Alkazit (neue Kompositklasse), nachvollzogen werden.

Bei Kompositen werden durch einen vermehrten Füllkörperanteil die Biegefestigkeit, das E-Modul, die Härte und die Bruchfestigkeit des gesamten Füllungsmaterials erhöht [12, 88, 111, 126]. Große Füllkörper senken wegen des vermehrten Platzbedarfs den relativen Füllkörperanteil im Füllungsmaterial, was zulasten der mechanischen Eigenschaften geht. Kantige und eckige Füllkörperstrukturen erhöhen im Gegensatz zu abgerundeten Füllkörpern die Anfälligkeit gegenüber Brüchen [88]. Obwohl die Füllkörperanteile bei FZ 250 mit 75 – 85 Gew.-% und Cent mit 78,4 Gew.-% ähnlich hoch sind, erreicht

FZ 250 signifikant bessere Ergebnisse bei der mechanischen Prüfung. Grund könnte die optimalere Füllkörperbeschaffenheit von FZ 250 im Vergleich zu Cent sein.

Anorganische Füllkörper weisen eine höhere Steifigkeit als die organische Matrix auf und führen wegen des vermehrten Anteils im Füllungsmaterial zu einem höheren E-Modul [62]. Da die Füllkörper in FZ 250 kleiner sind und damit dichter aneinander liegen resultiert ein insgesamt höherer Füllkörperanteil, wodurch das Material gemäß E-Modul spröder als Cent ist [88]. Insgesamt führt ein hohes E-Modul zu einem verkleinerten Modulus of Resilience, da das Material weniger verformbar ist [79]. Trotz des höheren E-Moduls von FZ 250 liegt es bei der Modulus of Resilience Messung wider Erwarten vor Cent. Eine mögliche Erklärung kann in den unterschiedlich großen und verschieden geformten Füllkörpern gesehen werden.

Htang et al. zeigten, dass der Füllkörperanteil für eine optimale Ermüdungsresistenz zwischen 60 – 80 % liegen sollte. Während abweichende Füllkörperanteile allgemein zu einem schlechteren Resistenzverhalten führen, erleichtert ein erhöhter Füllkörperanteil das Risswachstum. Grund dafür ist die gesteigerte Füllkörperdichte, wodurch eine tangentielle Zugspannung bei Rissentstehung im Material schneller fortgeleitet wird [79]. Ein Riss orientiert sich dabei entlang der Haftfläche eines Füllkörpers zu dessen umgebender Matrix [43]. Auch diese Regel konnte durch die vorliegende Arbeit bestätigt werden. Es ließ sich beobachten, dass die Rissbildung bei FZ 250 und Cent entlang der Haftfläche von Füllkörpern zur umgebenden Matrix stattfand. Dabei erklärt der ähnlich hohe Füllkörperanteil beider Füllungsmaterialien am besten den nahezu identischen Festigkeitsverlust bei der Ermüdungsmessung. Konkret lag dieser für FZ 250 bei 52,89 % und für Cent bei 52,06 % der zuvor ermittelten initialen Biegefestigkeit.

Für konventionelle Glasionomermemente steigen Materialhärte und E-Modul durch den Einsatz kleinerer Füllkörper. Dagegen beeinflussen größere Glasfüllkörper besonders den erzielten Festigkeitswert positiv [15, 26, 71, 197]. Zemente, deren Glasfüllkörper grundsätzlich Fluorid-Ionen freisetzen, erreichen höhere Bruchfestigkeitswerte und erzielen einen E-Modul Anstieg [15]. FTp entspricht mit einer Füllkörpergröße von 1 – 10 μm den Anforderungen des Patents für Aluminofluoro-silikate Glas, welches eine durchschnittliche Füllkörpergröße bis maximal 10 μm fordert [105].

Ein weiterer Vergleich zwischen den Füllungsmaterialien auf alleiniger Grundlage der Füllkörperbeschaffenheit gestaltet sich spätestens bei Einbeziehung des kunststoffmodifizierten Glasionerzements Acti als erschwert, da sich dieser wegen der Vermischung von den Kunststoff-/und Glasionerzementanteilen im strukturellen Aufbau deutlich von den anderen Werkstoffklassen unterscheidet.

So werden die mechanischen Eigenschaften eines kunststoffmodifizierten Glasionerzements im Gegensatz zu einem konventionellen Glasionerzement durch den beigesetzten, füllkörperumgebenden Kunststoffanteil hinsichtlich der meisten mechanischen Parameter deutlich verbessert [14, 125, 197]. Aus diesem Grund ist Acti als kunststoffmodifizierter Glasionerzement in der initialen Biegefestigkeit, dem Modulus of Resilience, dem Modulus of Toughness und der Ermüdungsgrenze FTp als Vertreter der konventionellen Glasionerzemente auch in dieser Arbeit als signifikant überlegen erkennbar. Als nachteilig erweist sich das Einbringen der Kunststoffpolymermatrix in Glasionerzemente lediglich darin, dass das E-Modul und die Härte sinken [197]. Dem entsprechend ist FTp Acti in den zuletzt genannten Parametern signifikant überlegen.

6.3.3 Matrix

Im Rahmen der REM-Analyse, bei 2000-facher Vergrößerung der füllkörperumgebenden Matrix, zeigten sich keine strukturellen Unterschiede der vier untersuchten Füllungsmaterialien. Sämtliche Proben wiesen eine homogene Matrixstruktur auf und waren intakt (vgl. Abbildung 21 – 24 S. 66 – 69).

Ein Vergleich der untersuchten Füllungsmaterialien hinsichtlich der Matrixstruktur ist nur bedingt sinnvoll, da lediglich FZ 250 und Cent derselben Werkstoffklasse, den Kompositen, angehören. Acti und FTp sind jeweils Vertreter anderer Klassen mit jeweils strukturell anders aufgebautem Matrixsystem.

Kunststoffbasierte Füllungsmaterialien erreichen ihre mechanische Leistungsfähigkeit erst durch die dreidimensionale Vernetzung der Monomere bei Lichthärtung [11, 63]. Dieser Zusammenhang gilt bei den hier getesteten Füllungsmaterialien insbesondere für FZ 250 und bedingt auch für Cent, da letzteres auch chemisch härten kann.

Das Monomer UDMA ist nach Herstellerangaben in FZ 250 und Cent enthalten. Es ist bekannt, dass UDMA an der Lichthärtung beteiligt ist und eine deutlich höhere Biegefestigkeit gegenüber anderen polymerisierten Monomeren hat. Trotz der daraus resultierenden Verbesserung der Materialeigenschaft eines Füllungsmaterials, neigt UDMA dazu, Wasser in das Füllungsmaterial zu integrieren. Außerdem liegt die Wasserlöslichkeit von UDMA gegenüber den anderen Monomeren deutlich höher. [63] Dieser Umstand könnte dazu führen, dass ein zu hoher Anteil von UDMA in einem Füllungsmaterial wie Cent (mit 25 – 50 %) zwar dessen Biegefestigkeit positiv beeinflusst, im Gegenzug aber einen Stabilitätsverlust in feuchter Umgebung bedingt. Es ist daher naheliegend, dass die Kombination von verschiedenen Monomeren die einzelnen Schwächen reduzieren und gleichzeitig die Stärken addieren soll [11, 63]. In FZ 250 wurde UDMA mit 3 weiteren Monomeren zu gleichen Anteilen verwendet. Eine derart ausgeglichene Monomerkombination könnte eine Erklärung dafür sein, dass das Komposit FZ 250 nach 4-wöchiger Lagerung in dest. Wasser höhere Biegefestigkeitswerte und Ermüdungswerte als das spezielle Komposit Cent (Alkasit) erreicht.

Die Füllkörperumgebende Matrix eines konventionellen Glasionomerzements entsteht durch die Polymerisierung von Polyacrylketten, die durch Aluminium- und Kalziumionen miteinander verbunden werden. Erst diese Vernetzung macht den Zement mechanisch leistungsfähig und erreicht mit steigendem Polymerisierungsgrad ein höheres E-Modul [99, 186, 197]. Mit fortschreitender Zeit härtet ein Zement zunehmend aus und erhöht dadurch sowohl Biegefestigkeit als auch Härte [69, 99, 101].

Da für den kunststoffmodifizierten Zement Acti vom Hersteller keine genauen Angaben über die verwendete Monomerkombination getroffen werden, kann deren Zusammensetzung nicht mit den Materialeigenschaften korreliert werden.

6.3.4 Hybridschicht und „Resin Tags“

Bei der REM-Analyse der Verbundphase zwischen Füllungsmaterialien und dem jeweils empfohlenen Adhäsivsystem/Conditioner hin zum Dentin konnten einige optische Unterschiede zwischen den Systemen dargestellt werden.

Das Total-Etch-Verfahren welches bei FZ 250 + OFL angewendet wurde, zeigte eine Hybridschicht von 2 – 3 µm Breite (vgl. Abbildung 26 S. 73 – 74). Dahingegen war die

Schicht von den Materialien Acti + ABU und Cent + AdU im Self-Etch-Verfahren mit einer Breite von lediglich 1 µm in geringerer Stärke ausgebildet (vgl. Abbildung 26). Diese Beobachtung deckt sich mit der Erkenntnis, dass Adhäsivsysteme des Total-Etch-Verfahrens aufgrund der höheren Azidität und daraus resultierenden Demineralisierung der Zahnhartsubstanz eine breitere Hybridschicht als Self-Etch Adhäsivsysteme bilden können [75, 85].

Die Ausbildung einer Hybridschicht ist erforderlich, um den Halt des Füllungsmaterials am Dentin zu vermitteln (vgl. Kapitel 2.6.1). Gemäß verschiedener Studien soll die Breite der ausgebildeten Hybridschicht keine Auswirkung auf die erzeugte Haftkraft des Systems haben [28, 130, 178]. Eine breitere Hybridschicht gilt grundsätzlich als anfälliger für strukturschwächende Defekte [75], sodass vielmehr die strukturelle Qualität der Hybridschicht entscheidend für eine optimale Haftkraft ist [104]. In dieser Arbeit zeigte keines der Adhäsivsysteme strukturelle Schäden, demzufolge konnten diese ihre volle Haftkraft entfalten.

Polyacrylsäure als Conditioner für Dentin soll eine präparationsbedingte Schmierschicht entfernen können, zu einer leichten Demineralisation der Zahnhartsubstanz führen und so die Bildung einer Hybridschicht von 0,5 – 1 µm Dicke ermöglichen. Die so entstandene Hybridschicht ermöglicht konventionellen Glasionomerzementen mit Einsatz eines Conditioner eine signifikant höhere Haftkraft an Dentin als ohne Conditioner. [35, 130] Speziell der in dieser Studie angewendete Conditioner CaC soll das durch Demineralisation freigelegte Kollagengeflecht durch den Einbau von Aluminiumchlorid stabilisieren und eine Haftung von Glasionomerzementen fördern [180]. Da sich der Verbund aus FTp + CaC im Rahmen der Aufbereitung zur REM-Analyse durch die Salzsäure auflöste, kann keine Aussage zur Ausbildung einer Hybridschicht getroffen werden (vgl. Kapitel 5.8.3). Glasionomerzemente mit fluoridfreisetzenden Glasfüllkörpern sind besonders anfällig für Säureangriffe, da Fluorid-Ionen die während des Härtingsprozesses aus der Matrix freigesetzten Aluminium-Ionen komplexieren, wodurch das Material vorgeschwächt wird. Als Folge der Säureexposition kollabiert die Zementstruktur und das Material löst sich auf [15, 195].

Adhäsivsysteme mit Total-Etch- und Self-Etch-Technik ließen sich in dieser Arbeit anhand der REM-Auswertung in den Punkten a) Länge der „Resin Tags“ und b) Homogenität des „Resin Tag Rasen“ klar differenzieren.

Den Total-Etch-Adhäsiven wird durch die vollständige Entfernung der präparationsbedingten Schmierschicht ein tiefes und gleichmäßiges Eindringen in die eröffneten Dentinkanäle ermöglicht. Dagegen variieren bei Self-Etch-Adhäsiven die ausgebildeten „Resin Tags“ in Länge und Homogenität. Beides ist Folge eines niedrigeren pH-Wertes, einer unvollständigen Haftflächeninfiltration und der präparationsbedingten Schmierschichtdicke. Letztere wird bei der Self-Etch-Technik nur unvollständig aufgelöst, sodass die Dentinkanäle einer Infiltration durch Adhäsivmaterial unzugänglich bleiben. [85]

FZ 250 + OFL zeigten nach Anwendung des Total-Etch-Verfahrens längere „Resin Tags“ und darüber hinaus homogenere „Resin Tag Rasen“. Selbige Ausprägung konnte für die im Self-Etch-Verfahren angewendeten Adhäsivsysteme Acti + ABU und Cent + AdU nicht beobachtet werden. (vgl. Abbildung 26 S. 73 – 74)

Einen bedeutenden Einfluss auf die Haftkraftentwicklung zeigt die Länge der Tags nicht [28, 130]. Trotzdem schlussfolgerten Lohbauer et al., dass die Ausbildung eines homogenen „Resin Tag Rasen“ einen langlebigeren Haftverbund ermöglicht, da die Hybridschicht vor abbauenden Prozessen geschützt wird [104]. Für den Verbund aus FZ 250 + OFL würde dies bedeuten, dass ein gegenüber Acti + ABU und Cent + AdU zeitlich stabilerer Haftverbund gebildet wird.

7 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die bioaktiven Füllungsmaterialien ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE (Pulpdent) und Cention N (Ivoclar Vivadent) werkstoffkundlich charakterisiert und mit dem etablierten Hybridkomposit Filtek Z250 (FZ 250, 3M Oral Care) und dem Glasionomerzement Fuji Triage pink (FTp, GC) verglichen. Zusätzlich wurde die Dentinhaftung aller vorab genannten Materialien in Kombination mit einem Adhäsivsystem oder Conditioner bestimmt.

Das nicht bioaktive Hybridkomposit FZ 250 erwies sich gegenüber den anderen Füllungsmaterialien bei der initialen Biegefestigkeit, dem Modulus of Resilience, der Ermüdung und der Vickershärte überlegen. In der E-Modul Messung zeigte FZ 250 gegenüber FTp, welches das sprödeste Material war, keinen signifikanten Unterschied und war damit erneut überlegen. Zusätzlich erreichte FZ 250 in Kombination mit Optibond FL (Kerr) die größte Haftkraft zu Dentin. Daraus kann man schließen, dass FZ 250 weiterhin zu den bevorzugt eingesetzten Füllungsmaterialien in der klinischen Anwendung gehört.

Die beiden neuen bioaktiven Füllungsmaterialien ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE (Acti, Pulpdent) und Cention N (Cent, Ivoclar Vivadent) waren FZ 250 zwar überwiegend unterlegen, jedoch erreichten beide Füllungsmaterialien die von der ISO 4049 geforderte Biegefestigkeit von 80 MPa, wodurch sie in allen klinischen Füllungssituationen anwendbar sind. Im direkten Vergleich zwischen Acti und Cent ließ sich für die initiale Biegefestigkeit, den Modulus of Resilience, die Ermüdung sowie die Dentinhaftung kein signifikanter Unterschied feststellen. Die einzigen signifikante Unterschiede ergaben sich für das E-Modul, die Härte und den Modulus of Toughness. Um die Auswirkungen dieser Unterschiede in klinischen Anwendungen zu evaluieren, sind weitere klinische Studien notwendig. Im Rahmen dieser Forschung sollten zum einen die subjektive Verarbeitbarkeit sowie die Haltbarkeit von den in dieser Studie getesteten Füllungsmaterialien als Indikator für die Güte der eigentlichen Füllungen untersucht werden. Zum anderen sollte der eigentliche Zusatznutzen der Bioaktivität evaluiert werden. Dabei wäre von besonderem Interesse ob die Effekte der Bioaktivität *in vivo* von bioaktiven Füllungsmaterialien die werkstoffkundlichen *in vitro* Vorteile von beispielsweise FZ 250 nivellieren. Hierzu sollten das Ionenfreisetzungsvermögen, die Biokompatibilität und die konkreten Auswirkungen der bioaktiven Füllungsmaterialien

auf die umgebenden Strukturen dediziert untersucht werden. Abschließend könnte so eine fundierte Aussage über die Vermeidung von Sekundärkaries bei Einsatz von bioaktiven Füllungsmaterialien wie Acti und Cent getroffen werden.

Im Rahmen der qualitativen Materialanalyse zeigten FTp und Cent vergleichsweise viele Luftporen. In Anlehnung an Studien zu diversen konventionellen Glasionomern sollte im Rahmen der Methodenkritik auch geprüft werden, ob die manuelle Anmischung gegenüber der maschinellen Anmischung Vorteile im Sinne der Blasenreduktion bringt [140, 141].

Da die von Self-Etch Adhäsiven erreichten Dentinhaftwerte durch Anwendung eines Total-Etch-Verfahrens gemäß Rosa et al. weiter gesteigert werden können [162], sollte dieser Zusammenhang auch für die neuen Füllungsmaterialien Acti + All-Bond Universal (BISCO) und Cent + Adhese Universal (Ivoclar Vivadent) geprüft werden.

Insgesamt lehrt die Geschichte der Zahnheilkunde, dass die anhaltende Forschung und Weiterentwicklung bestehender Techniken und Materialien eine stete Verbesserung in der Patientenversorgung ermöglicht hat. Dahingehend bietet die Entwicklung der bioaktiven Füllungsmaterialien mit den ersten Vertretern ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE (Pulpdent) und Cention N (Ivoclar Vivadent) einen vielversprechenden Ansatz in der modernen restaurativen Zahnmedizin. Allerdings bleibt abzuwarten, ob der vielfach beworbene Begriff der Bioaktivität signifikante Vorteile in der klinischen Praxis bringt und abseits des Marketings eine effektive Weiterentwicklung der Zahnheilkunde darstellt.

8 Zusammenfassung

Zielsetzung: Durch die Entwicklung und Vermarktung vom kunststoffmodifizierten Glasionomercement ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE (Acti, Pulpdent) und des Alkasits Cention N (Cent, Ivoclar Vivadent) stehen bioaktive Füllungsmaterialien zur Verfügung, die ihre orale Umgebung positiv beeinflussen und schützen sollen. Mit dieser Arbeit sollen diese neuen Materialien werkstoffkundlich charakterisiert und mit den etablierten Referenzmaterialien Filtek Z250 (FZ 250, 3M Oral Care) und Fuji Triage pink (FTp, GC) verglichen werden. Als klinischer Brückenschlag soll zusätzlich die Dentinhaftung aller Materialien bestimmt werden.

Methode: Der ISO 4049 entsprechend, wurden aus jedem Füllungsmaterial Probekörper hergestellt und für 4 Wochen bei 37 °C in dest. Wasser gelagert. In jedem Durchgang des Vier-Punkt-Biegeversuchs wurden für jedes Füllungsmaterial gleichzeitig die Werte für initiale Biegefestigkeit, E-Modul, Modulus of Resilience und Modulus of Toughness ermittelt. Die Ermüdung und Vickershärte wurden durch jeweils gesonderte Versuche erhoben. Für jeden der drei Versuche wurden je 20 Probekörper pro Füllungsmaterial untersucht. Die Dentinhaftung von FZ 250 + Optibond FL (Kerr), Acti + All-Bond Universal (BISCO), Cent + Adhese Universal (Ivoclar Vivadent) und FTp + Cavity Conditioner (GC) wurde im Rahmen eines Mikrozugversuchs ermittelt. Dazu wurden Zahn-Füllungsmaterial-Stäbchen mit einem Querschnitt von 0,36 mm² (1 mm² für FTp) hergestellt und über 24 Stunden bei 37 °C in dest. Wasser gelagert. Abschließend erfolgte eine qualitative Analyse der entstandenen Bruchoberflächen und Vickers-Diamant-Impressionen mithilfe eines Raster-Elektronen-Mikroskops.

Ergebnisse: Für die initiale Biegefestigkeit, den Modulus of Resilience, die Ermüdung und die Dentinhaftung zeigte sich zwischen Acti und Cent kein signifikanter Unterschied ($p > 0,05$). Die beiden Materialien unterschieden sich lediglich im E-Modul, dem Modulus of Toughness und der Vickerhärte signifikant ($p \leq 0,05$) voneinander. Hinsichtlich der Referenzmaterialien lag die Materialperformance der Bioaktiva meist über der von FTp jedoch unter der von FZ 250. In der qualitativen Analyse fiel insbesondere die Struktur von Cent und FTp als besonders luftblasenreich auf.

Fazit: Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmalig und industrieunabhängig nachgewiesen werden, dass Acti und Cent als neue bioaktive Füllungsmaterialien gemäß ISO 4049 für alle Füllungssituationen einsetzbar sind. Zwar war FZ 250 den Bioaktiva mit seiner *in vitro* Performance meist überlegen, jedoch muss durch weitere Studien untersucht werden, ob die beworbenen bioaktiven Effekte (*in vivo*) die beobachteten *in vitro* Unterschiede nivellieren können, wodurch sich klare Handlungsempfehlungen für die klinische Praxis ergeben würden.

9 Summary

Objective: Through the development and commercialisation of the resin-modified glass ionomer cement ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE (Acti, Pulpdent) and the Alkakit Cention N (Cent, Ivoclar Vivadent), bioactive filling materials are available that are intended to positively influence and protect their oral environment. The aim of this study is to characterise these new materials in terms of material science and to compare them with the established reference materials Filtek Z250 (FZ 250, 3M Oral Care) and Fuji Triage pink (FTp, GC). As clinical connection the dentin adhesion of all materials is also be determined.

Method: According to ISO 4049, test specimens were made from each restorative material and stored at 37 °C in distilled water for 4 weeks. In each run of the four-point-bending-test, the values for initial flexural strength, E-modulus, modulus of resilience and modulus of toughness were determined for each filling material at the same time. Fatigue and Vickers hardness were ascertained by separate tests. For each of the three tests, 20 test specimens per filling material were examined. The dentin adhesion of FZ250 + Optibond FL (Kerr), Acti + All-Bond Universal (BISCO), Cent + Adhese Universal (Ivoclar Vivadent) and FTp + Cavity Conditioner (GC) were tested in a micro tensile test. Tooth-material-sticks with an adhesive surface of 0.36 mm² (1 mm² for FTp) were produced and stored in distilled water at 37 °C for 24 hours. Finally, a qualitative analysis of the resulting fracture surfaces and Vickers diamond impressions were carried out by using a scanning electron microscope.

Results: There was no significant difference between Acti and Cent ($p > 0,05$) for the initial flexural strength, modulus of resilience, fatigue and dentin adhesion. The only significant differences ($p \leq 0,05$) between the two materials were in the modulus of elasticity, the modulus of toughness and the Vicker hardness. With regard to the reference materials, the material performances of the “bioactive“ materials were in the majority of cases above that of FTp and below that of FZ 250. In the qualitative analysis, the structures of Cent and FTp were particularly noticeable as being notably rich in air entrapment.

Conclusion: As part of this work, it was possible to prove for the first time and without industrial influence that Acti and Cent can be used for all restorative treatments as new bioactive filling materials according to ISO 4049. Although FZ 250 was mostly superior to bioactive materials with its *in vitro* performance, further studies must be carried out to determine whether the claimed bioactive effects (*in vivo*) do level the observed *in vitro* differences, which would result in clear recommendations for clinical practice.

10 Abkürzungsverzeichnis

a-a-UDMA	aromatisches aliphatisches Urethandimethacrylat
ABU	All-Bond Universal
Acti	ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE
AdU	Adhese Universal
ANOVA	Analysis of variance
Bis-EMA	Bisphenol-A-Polyethylenglykoldietherdimethacrylat
Bis-GMA	Bisphenol-A-Glycidyl-Methacrylat
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CaC	Cavity Conditioner
Cent	Cention N
cm ²	Quadratcentimeter
dest.	destilliertem
E-Modul	Elastizitätsmodul
et al.	und andere
etc.	et cetera
EU	Europäische Union
FITC	Fluoresceinisothiocyanat
FTp	Fuji Triage pink
FZ 250	Filtek Z250
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPa	Gigapascal
HCl	Salzsäure
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HV	Vickershärte
Hz	Hertz
kg	Kilogramm
MJ	Megajoule
MPa	Megapascal
µm	Mikrometer
m ³	Kubikmeter

mm ²	Quadratmillimeter
mW	Milliwatt
N.	Nervus
n	Anzahl
N	Newton
NaOCl	Natriumhypochlorit
nm	Nanometer
OFL	Optibond FL
p	Niveau
Pa	Pascal
pH	potentia hydrogenii; Stärke des Wasserstoffs
PPD	Phenyl-propanedione
ppm	Anteile pro Million
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
S.	Seite
St. Paul	Saint Paul
TEGDMA	Triethylenglycoldimethacrylate
TPO	2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide
UDMA	Urethandimethacrylat
UK	United Kingdom, England
USA	United States of America, Vereinigten Staaten von Amerika
vgl.	vergleiche
Vol.-%	Volumenprozent
°C	Grad Celsius

11 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1: Form zur Probekörperherstellung nach ISO 4049	34
Abbildung 2: Schematische Darstellung der überlappenden Lichthärtung.....	35
Abbildung 3: Vier-Punkt-Biegeversuch Prüfaufbau	36
Abbildung 4: Positionierung des Probekörpers und Darstellung der einwirkenden Kräfte auf den Probekörper unter Angabe der verwendeten Prüfmaße.....	37
Abbildung 5: Belastungsanstieg bei der initialen Vier-Punkt- Biegefestigkeitsprüfung.....	37
Abbildung 6: Vier-Punkt-Biegeversuch Ermüdung	39
Abbildung 7: Kraft-Zeit-Diagramm der Ermüdungsprüfung.....	39
Abbildung 8: Stäbchenherstellung für die Mikrozugprüfung aus einem Zahn-Füllungsmaterial-Block	45
Abbildung 9: Probestäbchen im Mikrozugversuch	47
Abbildung 10: Vergleich der Füllungsmaterialien hinsichtlich der initialen Biegefestigkeit als Boxplotdarstellung.....	52
Abbildung 11: Vergleich der Füllungsmaterialien hinsichtlich des E-Moduls als Boxplotdarstellung	53
Abbildung 12: Vergleich der Füllungsmaterialien hinsichtlich des Modulus of Resilience als Boxplotdarstellung.....	54
Abbildung 13: Vergleich der Füllungsmaterialien hinsichtlich des Modulus of Toughness als Boxplotdarstellung	55
Abbildung 14: Vergleich der Füllungsmaterialien hinsichtlich der Ermüdungsmessung	57
Abbildung 15: Vergleich der Füllungsmaterialien hinsichtlich der initialen Biegefestigkeit und Ermüdungsgrenze als Säulendiagramm.....	58
Abbildung 16: Vergleich der Füllungsmaterialien hinsichtlich der Vickershärte als Boxplotdarstellung	59
Abbildung 17: Vergleich der Füllungsmaterialien + Adhäsivsystem/Conditioner hinsichtlich der Dentinhaftung als Boxplotdarstellung	60
Abbildung 18: Vergleich der Füllungsmaterialien + Adhäsivsystem/Conditioner hinsichtlich der 6 Frakturmodi	62
Abbildung 19: REM-Aufnahme der Bruchoberflächen bei 35-facher Vergrößerung der initialen Biegefestigkeitsprüfung.....	64
Abbildung 20: REM-Aufnahme der Bruchoberfläche bei 35-facher Vergrößerung der Ermüdungsprüfung	65
Abbildung 21: REM-Aufnahme der Bruchoberfläche von Filtek Z250	66
Abbildung 22: REM-Aufnahme der Bruchoberfläche von ACTIVA BioACTIVE-RESTORATIVE.....	67
Abbildung 23: REM-Aufnahme der Bruchoberfläche von Cention N.....	68
Abbildung 24: REM-Aufnahme der Bruchoberfläche von Fuji Triage pink.....	69
Abbildung 25: REM-Aufnahme der Impression des Vickers-Diamanten bei 250- facher Vergrößerung.....	71
Abbildung 26: Morphologischer Vergleich des Haftverbundes bei 2000-facher Vergrößerung.....	73

Tabelle 1: Herstellerangaben der verwendeten Füllungsmaterialien	29
Tabelle 2: Herstellerangaben der verwendeten Adhäsiven und Conditioner	30
Tabelle 3: Kalibrierungsdaten der initialen Biegefestigkeit mit Dyract Extra	128
Tabelle 4: Kalibrierungsdaten des Mikrozugversuchs mit FZ 250 + Optibond FL	128
Tabelle 5: Messdaten der initialen Biegefestigkeit	129
Tabelle 6: Statistik der initialen Biegefestigkeit	129
Tabelle 7: Messdaten des E-Moduls	129
Tabelle 8: Statistik des E-Moduls	129
Tabelle 9: Messdaten des Modulus of Resilience.....	130
Tabelle 10: Statistik des Modulus of Resilience.....	130
Tabelle 11: Messdaten des Modulus of Toughness	130
Tabelle 12: Statistik des Modulus of Toughness	130
Tabelle 13: Messdaten der Ermüdungsprüfung von FZ 250	131
Tabelle 14: Messdaten der Ermüdungsprüfung von Acti	132
Tabelle 15: Messdaten der Ermüdungsprüfung von Cent	133
Tabelle 16: Messdaten der Ermüdungsprüfung von FTp	134
Tabelle 17: Messdaten der Vickershärte.....	135
Tabelle 18: Statistik der Vickershärte.....	135
Tabelle 19: Messdaten der Haftwerte.....	135
Tabelle 20: Statistik der Haftwerte.....	136
Tabelle 21: Frakturmodi aus dem Mikrozugversuch	136

12 Literaturverzeichnis

1. Agarwal M, Singh G, Qureshi R, Singh SK, Mishra A, Khurana N: Comparative Evaluation of Mechanical Properties of Cention N with Conventionally used Restorative Materials—An In Vitro Study. *Int J Prosthodont Restor Dent* 2018;Band 8: 120–124. DOI 10.5005/jp-journals-10019-1219
2. Ahlgren J, Öwall B: Muscular activity and chewing force: A polygraphic study of human mandibular movements. *Arch Oral Biol* 1970;Band 15: 271-IN1. DOI 10.1016/0003-9969(70)90053-1
3. Akashi A, Matsuya Y, Unemori M, Akamine A: The relationship between water absorption characteristics and the mechanical strength of resin-modified glass-ionomer cements in long-term water storage. *Biomaterials* 1999;Band 20: 1573–1578. DOI 10.1016/S0142-9612(99)00057-5
4. Allen MR, Hogan HA, Hobbs WA, Koivuniemi AS, Koivuniemi MC, Burr DB: Raloxifene enhances material-level mechanical properties of femoral cortical and trabecular bone. *Endocrinology* 2007;Band 148: 3908–3913. DOI 10.1210/en.2007-0275
5. Ana ID, Matsuya S, Ohta M, Ishikawa K: Effects of added bioactive glass on the setting and mechanical properties of resin-modified glass ionomer cement. *Biomaterials* 2003;Band 24: 3061–3067. DOI 10.1016/S0142-9612(03)00151-0
6. Anstice HM, Nicholson JW: Studies on the structure of light-cured Glass-ionomer cements. *J Mater Sci: Mater Med* 1992;Band 3: 447–451. DOI 10.1007/BF00701241
7. Armstrong S, Geraldeli S, Maia R, Raposo LHA, Soares CJ, Yamagawa J: Adhesion to tooth structure: a critical review of "micro" bond strength test methods. *Dent Mater* 2010;Band 26: e50-62. DOI 10.1016/j.dental.2009.11.155
8. Armstrong SR, Boyer DB, Keller JC: Microtensile bond strength testing and failure analysis of two dentin adhesives. *Dent Mater* 1998;Band 14: 44–50. DOI 10.1016/S0109-5641(98)00008-6
9. Arnold WH: Konservierende Zahnheilkunde und Parodontologie. 66 Tab. Zahn-Mund-Kiefer-Heilkunde. Thieme, Stuttgart [u.a.] 2010
10. Arslanoğlu Z, Kale E, Meşe A, Altan H: Mechanical behavior of newly developed glass carbomer-based dental filling material. *Int Dent Res* 2019;Band 9: 58–62. DOI 10.5577/intdentres.2019.vol9.no2.4
11. Asmussen E, Peutzfeldt A: Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater* 1998;Band 14: 51–56. DOI 10.1016/S0109-5641(98)00009-8
12. Attar N, Tam LE, McComb D: Flow, strength, stiffness and radiopacity of flowable resin composites. *J Can Dent Assoc* 2003;Band 69: 516–521

13. Bala O, Olmez A, Kalayci S: Effect of LED and halogen light curing on polymerization of resin-based composites. *J Oral Rehabil* 2005;Band 32: 134–140. DOI 10.1111/j.1365-2842.2004.01399.x
14. Bapna MS, Gadia CM, Drummond JL: Effects of aging and cyclic loading on the mechanical properties of glass ionomer cements. *Eur J Oral Sci* 2002;Band 110: 330–334. DOI 10.1034/j.1600-0722.2002.21225.x
15. Barra E de, Hill RG: Influence of glass composition on the properties of glass polyalkenoate cements. Part III: influence of fluorite content. *Biomaterials* 2000;Band 21: 563–569. DOI 10.1016/S0142-9612(99)00215-X
16. Bates JF, Stafford GD, Harrison A: Masticatory function-a review of the literature: (II) Speed of movement of the mandible, rate of chewing and forces developed in chewing. *J Oral Rehabil* 1975;Band 2: 349–361. DOI 10.1111/j.1365-2842.1975.tb01535.x
17. Berzins DW, Abey S, Costache MC, Wilkie CA, Roberts HW: Resin-modified glass-ionomer setting reaction competition. *J Dent Res* 2010;Band 89: 82–86. DOI 10.1177/0022034509355919
18. Boutsiouki C: Prevention of demineralisation by addition of chlorhexidine in the adhesive procedure of composite resins assessed with an artificial mouth model. Giessen : VVB Laufersweiler Verlag, Gießen
19. Braem MJ, Davidson CL, Lambrechts P, Vanherle G: In vitro flexural fatigue limits of dental composites. *J Biomed Mater Res* 1994;Band 28: 1397–1402. DOI 10.1002/jbm.820281203
20. Braem MJA, Lambrechts P, Gladys S, Vanherle G: In vitro fatigue behavior of restorative composites and glass ionomers. *Dent Mater* 1995;Band 11: 137–141. DOI 10.1016/0109-5641(95)80049-2
21. Brännström M, Nordenvall KJ: The effect of acid etching on enamel, dentin, and the inner surface of the resin restoration: a scanning electron microscopic investigation. *J Dent Res* 1977;Band 56: 917–923. DOI 10.1177/00220345770560081501
22. Brook IM, Hatton PV: Glass-ionomers: bioactive implant materials. *Biomaterials* 1998;Band 19: 565–571. DOI 10.1016/S0142-9612(98)00138-0
23. Brunthaler A, König F, Lucas T, Sperr W, Schedle A: Longevity of direct resin composite restorations in posterior teeth. *Clin Oral Investig* 2003;Band 7: 63–70. DOI 10.1007/s00784-003-0206-7
24. Bundeszahnärztekammer: Position. EU-Quecksilberverordnung Verordnung (EU) 2017/852 2018
25. Byun R, Nadkarni MA, Chhour K-L, Martin FE, Jacques NA, Hunter N: Quantitative analysis of diverse *Lactobacillus* species present in advanced dental caries. *J Clin Microbiol* 2004;Band 42: 3128–3136. DOI 10.1128/JCM.42.7.3128-3136.2004
26. Caluwé T de, Vercruyse CWJ, Fraeyman S, Verbeeck RMH: The influence of particle size and fluorine content of aluminosilicate glass on the glass ionomer cement

- properties. *Dent Mater* 2014;Band 30: 1029–1038. DOI 10.1016/j.dental.2014.06.003
27. Cardoso KAORdF, Zarpellon DC, Madruga CFL, Rodrigues JA, Arrais CAG: Effects of radiant exposure values using second and third generation light curing units on the degree of conversion of a lucirin-based resin composite. *J Appl Oral Sci* 2017;Band 25: 140–146. DOI 10.1590/1678-77572016-0388
 28. Cardoso MV, Almeida Neves A de, Mine A, Coutinho E, *et al.*: Current aspects on bonding effectiveness and stability in adhesive dentistry. *Aust Dent J* 2011;56 Suppl 1: 31–44. DOI 10.1111/j.1834-7819.2011.01294.x
 29. Cattani-Lorente M-A, Dupuis V, Payan J, Moya F, Meyer J-M: Effect of water on the physical properties of resin-modified glass ionomer cements. *Dent Mater* 1999;Band 15: 71–78. DOI 10.1016/S0109-5641(99)00016-0
 30. Chen X-Q, Niu H, Li D, Li Y: Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics* 2011;Band 19: 1275–1281. DOI 10.1016/j.intermet.2011.03.026
 31. Chitchumnong P, Brooks SC, Stafford GD: Comparison of three- and four-point flexural strength testing of denture-base polymers. *Dent Mater* 1989;Band 5: 2–5. DOI 10.1016/0109-5641(89)90082-1
 32. Chuenarrom C, Benjakul P, Daosodsai P: Effect of indentation load and time on knoop and vickers microhardness tests for enamel and dentin. *Mater Res* 2009;Band 12: 473–476. DOI 10.1590/S1516-14392009000400016
 33. Chung KH, Greener EH: Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resins. *J Oral Rehabil* 1990;Band 17: 487–494. DOI 10.1111/j.1365-2842.1990.tb01419.x
 34. Chung SM, Yap AUJ, Chandra SP, Lim CT: Flexural strength of dental composite restoratives: comparison of biaxial and three-point bending test. *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater* 2004;Band 71: 278–283. DOI 10.1002/jbm.b.30103
 35. Coutinho E, Yoshida Y, Inoue S, Fukuda R, *et al.*: Gel phase formation at resin-modified glass-ionomer/tooth interfaces. *J Dent Res* 2007;Band 86: 656–661. DOI 10.1177/154405910708600714
 36. Croll TP, Bar-Zion Y, Segura A, Donly KJ: Clinical performance of resin-modified glass ionomer cement restorations in primary teeth. A retrospective evaluation. *J Am Dent Assoc* 2001;Band 132: 1110–1116. DOI 10.14219/jada.archive.2001.0336
 37. Cuevas-Suárez CE, da Rosa WLdO, Lund RG, da Silva AF, Piva E: Bonding Performance of Universal Adhesives: An Updated Systematic Review and Meta-Analysis. *J Adhes Dent* 2019;Band 21: 7–26. DOI 10.3290/j.jad.a41975
 38. Davidson CL: Advances in glass-ionomer cements. *J Appl Oral Sci* 2006;14 Suppl: 3–9. DOI 10.1590/S1678-77572006000700002

39. Devarasa GM, Subba Reddy VV, Chaitra NL, Swarna YM: Self-etching adhesive on intact enamel, with and without pre-etching. *Microsc Res Tech* 2012;Band 75: 650–654. DOI 10.1002/jemt.21106
40. Dijkman GE, Arends J: Secondary caries in situ around fluoride-releasing light-curing composites: a quantitative model investigation on four materials with a fluoride content between 0 and 26 vol%. *Caries Res* 1992;Band 26: 351–357. DOI 10.1159/000261467
41. DIN EN ISO 4049:2001-01: Zahnheilkunde. Füllungs-, restaurative und Befestigungskunststoffe (ISO 4049:2000). Polymer-based filling, restorative and luting materials
42. Dobrzynski M, Herman K, Bryla E, Fita K, *et al.*: The heat risk during hardening of dental glass-ionomer cements using a light-curing. *J Therm Anal Calorim* 2019;Band 135: 3123–3128. DOI 10.1007/s10973-018-7504-4
43. Drummond JL: Cyclic fatigue of composite restorative materials. *J Oral Rehabil* 1989;Band 16: 509–520. DOI 10.1111/j.1365-2842.1989.tb01372.x
44. Ego M: Über das Elastizitätsmodul plastischer Dentalmaterialien. urn:nbn:de:bvb:29-opus4-38255 2013
45. Eliades GC, Vougiouklakis GJ, Caputo AA: Degree of double bond conversion in light-cured composites. *Dent Mater* 1987;Band 3: 19–25. DOI 10.1016/S0109-5641(87)80055-6
46. Ellakuria J, Triana R, Mínguez N, Soler I, *et al.*: Effect of one-year water storage on the surface microhardness of resin-modified versus conventional glass-ionomer cements. *Dent Mater* 2003;Band 19: 286–290. DOI 10.1016/S0109-5641(02)00042-8
47. Elliott JE, Lovell LG, Bowman CN: Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dent Mater* 2001;Band 17: 221–229. DOI 10.1016/S0109-5641(00)00075-0
48. Emami N, Söderholm K-JM: How light irradiance and curing time affect monomer conversion in light-cured resin composites. *Eur J Oral Sci* 2003;Band 111: 536–542. DOI 10.1111/j.0909-8836.2003.00082.x
49. Enright JJ, Friesell HE, Trescher MO: Studies of the Cause and Nature of Dental Caries. *J Dent Res* 1932;Band 12: 759–851. DOI 10.1177/00220345320120050701
50. Ernst A, Freesmeyer WB, Jäger B: Funktionsstörungen im Kopf-Hals-Bereich. Für Mediziner und Zahnmediziner ; 23 Tabellen. Thieme, Stuttgart 2008
51. Esmaeili B, Safarcherati H, Vaezi A: Hardness Evaluation of Composite Resins Cured with QTH and LED. *J Dent Res Dent Clin Dent Prospects* 2014;Band 8: 40–44. DOI 10.5681/joddd.2014.007
52. Fano L, Fano V, Ma W, Wang X, Zhu F: Hydrolytic degradation and cracks in resin-modified glass-ionomer cements. *J Biomed Mater Res* 2004;Band 69: 87–93

53. Featherstone JD: The science and practice of caries prevention. *J Am Dent Assoc* 2000;Band 131: 887–899. DOI 10.14219/jada.archive.2000.0307
54. Featherstone JDB: The continuum of dental caries--evidence for a dynamic disease process. *J Dent Res* 2004;83 Spec No C: C39-42. DOI 10.1177/154405910408301s08
55. Feigal RJ, Musherure P, Gillespie B, Levy-Polack M, Quelhas I, Hebling J: Improved sealant retention with bonding agents: a clinical study of two-bottle and single-bottle systems. *J Dent Res* 2000;Band 79: 1850–1856. DOI 10.1177/00220345000790110601
56. Fejerskov O, Larsen MJ, Richards A, Baelum V: Dental tissue effects of fluoride. *Adv Dent Res* 1994;Band 8: 15–31. DOI 10.1177/08959374940080010601
57. Ferracane JL: Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dent Mater* 1985;Band 1: 11–14. DOI 10.1016/S0109-5641(85)80058-0
58. Ferracane JL, Berge HX, Condon JR: In vitro aging of dental composites in water - Effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res* 1998;Band 42: 465–472
59. Frankenberger R: Adhäsiv-Fibel. Adhäsive Zahnmedizin - Wege zum klinischen Erfolg. Spitta Abrechnung. Spitta, Balingen 2013
60. Frankenberger R, Perdigão J, Rosa BT, Lopes M: ‘No-bottle’ vs ‘multi-bottle’ dentin adhesives—a microtensile bond strength and morphological study. *Dent Mater* 2001;Band 17: 373–380. DOI 10.1016/S0109-5641(00)00084-1
61. Freiman SW, Mulville DR, Mast PW: Crack propagation studies in brittle materials. *J Mater Sci* 1973;Band 8: 1527–1533. DOI 10.1007/BF00754886
62. Fu S-Y, Feng X-Q, Lauke B, Mai Y-W: Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Compos B Eng* 2008;Band 39: 933–961. DOI 10.1016/j.compositesb.2008.01.002
63. Gajewski VES, Pfeifer CS, Fróes-Salgado NRG, Boaro LCC, Braga RR: monomers used in resin composites degree of conversion mechanical properties and water sorption solubility // Monomers used in resin composites: degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility. *Braz Dent J* 2012;Band 23: 508–514. DOI 10.1590/S0103-64402012000500007
64. Gallant MA, Brown DM, Hammond M, Wallace JM, *et al.*: Bone cell-independent benefits of raloxifene on the skeleton: a novel mechanism for improving bone material properties. *Bone* 2014;Band 61: 191–200. DOI 10.1016/j.bone.2014.01.009
65. Garberoglio R, Brännström M: Scanning electron microscopic investigation of human dentinal tubules. *Arch Oral Biol* 1976;Band 21: 355–362. DOI 10.1016/S0003-9969(76)80003-9

66. Garoushi S, Vallittu PK, Lassila L: Characterization of fluoride releasing restorative dental materials. *Dent Mater J* 2018;Band 37: 293–300. DOI 10.4012/dmj.2017-161
67. Gavic L, Gorseta K, Borzabadi-Farahani A, Tadin A, *et al.*: Influence of Thermo-Light Curing with Dental Light-Curing Units on the Microhardness of Glass-Ionomer Cements. *Int J Periodontics Restorative Dent* 2016;Band 36: 425–430. DOI 10.11607/prd.2405
68. Giannini M: Ultimate tensile strength of tooth structures. *Dent Mater* 2004;Band 20: 322–329. DOI 10.1016/S0109-5641(03)00110-6
69. Gladys S, Braem M, van Meerbeek B, Lambrechts P, Vanherle G: Immediate versus one-month wet storage fatigue of restorative materials. *Biomaterials* 1998;Band 19: 541–544. DOI 10.1016/S0142-9612(97)00134-8
70. Gladys S, van Meerbeek B, Braem M, Lambrechts P, Vanherle G: Comparative physico-mechanical characterization of new hybrid restorative materials with conventional glass-ionomer and resin composite restorative materials. *J Dent Res* 1997;Band 76: 883–894. DOI 10.1177/00220345970760041001
71. Guggenberger R, May R, Stefan KP: New trends in glass-ionomer chemistry. *Biomaterials* 1998;Band 19: 479–483. DOI 10.1016/S0142-9612(97)00127-0
72. Gwinnett AJ: Chemically conditioned dentin: A comparison of conventional and environmental scanning electron microscopy findings. *Dent Mater* 1994;Band 10: 149–155. DOI 10.1016/0109-5641(94)90024-8
73. H. Sano, B. Ciucchi, W.G. Matthews, and D.H. Pashley, *et al.*: Tensile Properties of Mineralized and Demineralized Human and Bovine Dentin // Tensile properties of mineralized and demineralized human and bovine dentin. *J Dent Res* 1994;Band 73: 1205–1211. DOI 10.1177/00220345940730061201
74. Habelitz S, Marshall SJ, Marshall GW, Balooch M: Mechanical properties of human dental enamel on the nanometre scale. *Arch Oral Biol* 2001;Band 46: 173–183. DOI 10.1016/S0003-9969(00)00089-3
75. Hashimoto M, Ohno H, Endo K, Kaga M, Sano H, Oguchi H: The effect of hybrid layer thickness on bond strength: demineralized dentin zone of the hybrid layer. *Dent Mater* 2000;Band 16: 406–411. DOI 10.1016/S0109-5641(00)00035-X
76. Hellwig E, Schäfer E, Klimek J, Attin T: Einführung in die Zahnerhaltung. Prüfungswissen Kariologie, Endodontologie und Parodontologie. Deutscher Zahnärzte Verlag, Köln 2018
77. Hirani RT, Batra R, Kapoor S: Comparative Evaluation of Postoperative Sensitivity in Bulk Fill Restoratives: A Randomized Controlled Trial. *J Int Soc Prev Community Dent* 2018;Band 8: 534–539. DOI 10.4103/jispcd.JISPCD_218_18
78. Ho CT, Vijayaraghavan TV, Lee SY, Tsai A, Huang HM, Pan LC: Flexural behaviour of post-cured composites at oral-simulating temperatures. *J Oral Rehabil* 2001;Band 28: 658–667. DOI 10.1046/j.1365-2842.2001.00734.x

79. Htang A, Ohsawa M, Matsumoto H: Fatigue resistance of composite restorations: Effect of filler content. *Dent Mater* 1995;Band 11: 7–13. DOI 10.1016/0109-5641(95)80002-6
80. Ilie N: Neue Komposite – werkstoffkundliche und klinische Bewertung. *Zahnmedizin up2date* 2017;Band 11: 247–263. DOI 10.1055/s-0043-103054
81. Inoue S, van Meerbeek B, Abe Y, Yoshida Y, *et al.*: Effect of remaining dentin thickness and the use of conditioner on micro-tensile bond strength of a glass-ionomer adhesive. *Dent Mater* 2001;Band 17: 445–455. DOI 10.1016/S0109-5641(01)00003-3
82. Jakubiak J, Allonas X, Fouassier JP, Sionkowska A, *et al.*: Camphorquinone–amines photoinitiating systems for the initiation of free radical polymerization. *Polymer* 2003;Band 44: 5219–5226. DOI 10.1016/S0032-3861(03)00568-8
83. Jesús Cedillo Valencia J de, Manuel Cedillo Felix V, I Afrashtehfar K: Alkasites, a New Alternative to Amalgam. Report of a Clinical Case. *Act Scie Dental* 2019;Band 3: 11–19. DOI 10.31080/ASDS.2019.03.0637
84. Kanny K, Mahfuz H: Flexural fatigue characteristics of sandwich structures at different loading frequencies. *Compos Struct* 2005;Band 67: 403–410. DOI 10.1016/j.compstruct.2004.01.021
85. Kenshima S, Francci C, Reis A, Loguercio AD, Filho LER: Conditioning effect on dentin, resin tags and hybrid layer of different acidity self-etch adhesives applied to thick and thin smear layer. *J Dent* 2006;Band 34: 775–783. DOI 10.1016/j.jdent.2006.03.001
86. Khoroushi M, Keshani F: A review of glass-ionomers: From conventional glass-ionomer to bioactive glass-ionomer. *Dent Res J* 2013;Band 10: 411–420
87. Kidd EAM, Fejerskov O: What constitutes dental caries? Histopathology of carious enamel and dentin related to the action of cariogenic biofilms. *J Dent Res* 2004;83 Spec No C: C35-8. DOI 10.1177/154405910408301s07
88. Kim K-H, Ong JL, Okuno O: The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J Prosthet Dent* 2002;Band 87: 642–649. DOI 10.1067/mpr.2002.125179
89. Kinney JH, Balooch M, Marshall SJ, Marshall GW, Weihs TP: Hardness and young's modulus of human peritubular and intertubular dentine. *Arch Oral Biol* 1996;Band 41: 9–13. DOI 10.1016/0003-9969(95)00109-3
90. Kleverlaan CJ, van Duinen RNB, Feilzer AJ: Mechanical properties of glass ionomer cements affected by curing methods. *Dent Mater* 2004;Band 20: 45–50. DOI 10.1016/S0109-5641(03)00067-8
91. Krämer N, Frankenberger R: Füllungsmaterialien für das Milchgebiss. *Stomatologie* 2014;Band 111: 166–170. DOI 10.1007/s00715-014-0336-3

92. Krämer N, Schmidt M, Lücker S, Domann E, Frankenberger R: Glass ionomer cement inhibits secondary caries in an in vitro biofilm model. *Clin Oral Investig* 2018;Band 22: 1019–1031. DOI 10.1007/s00784-017-2184-1
93. Kuşgöz A, Tüzüner T, Ulker M, Kemer B, Saray O: Conversion degree, microhardness, microleakage and fluoride release of different fissure sealants. *J Mech Behav Biomed Mater* 2010;Band 3: 594–599. DOI 10.1016/j.jmbbm.2010.07.008
94. Lang BR, Jaarda M, Wang RF: Filler particle size and composite resin classification systems. *J Oral Rehabil* 1992;Band 19: 569–584. DOI 10.1111/j.1365-2842.1992.tb01487.x
95. Li J, Beetzen M von, Sundström F: Strength and setting behavior of resin-modified glass ionomer cements. *Acta Odontol Scand* 1995;Band 53: 311–317. DOI 10.3109/00016359509005993
96. Lia ZC, White SN: Mechanical properties of dental luting cements. *J Prosthet Dent* 1999;Band 81: 597–609. DOI 10.1016/S0022-3913(99)70216-7
97. Lin A, McIntyre NS, Davidson RD: Studies on the adhesion of glass-ionomer cements to dentin. *J Dent Res* 1992;Band 71: 1836–1841. DOI 10.1177/00220345920710111401
98. Loesche WJ: Role of *Streptococcus mutans* in human dental decay. *Microbiol Rev* 1986;Band 50: 353–380
99. Lohbauer U: Dental Glass Ionomer Cements as Permanent Filling Materials? – Properties, Limitations and Future Trends. *Materials* 2010;Band 3: 76–96. DOI 10.3390/ma3010076
100. Lohbauer U, Belli R, Ferracane JL: Factors involved in mechanical fatigue degradation of dental resin composites. *J Dent Res* 2013;Band 92: 584–591. DOI 10.1177/0022034513490734
101. Lohbauer U, Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A: Time-dependent strength and fatigue resistance of dental direct restorative materials. *J Mater Sci Mater Med* 2003;Band 14: 1047–1053. DOI 10.1023/B:JMSM.0000004001.73640.4c
102. Lohbauer U, Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A: Strength and fatigue performance versus filler fraction of different types of direct dental restoratives. *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater* 2006;Band 76: 114–120. DOI 10.1002/jbm.b.30338
103. Lohbauer U, Horst Tvd, Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A: Flexural fatigue behavior of resin composite dental restoratives. *Dent Mater* 2003;Band 19: 435–440. DOI 10.1016/S0109-5641(02)00088-X
104. Lohbauer U, Nikolaenko SA, Petschelt A, Frankenberger R: Resin tags do not contribute to dentin adhesion in self-etching adhesives. *J Adhes Dent* 2008;Band 10: 97–103
105. Lück et al.: Aluminofluorosilicate Glass. Patent Number: 6,107,229. United States Patent 2000

106. Lupi-Pegurier L, Muller M, Leforestier E, Bertrand MF, Bolla M: In vitro action of Bordeaux red wine on the microhardness of human dental enamel. *Arch Oral Biol* 2003;Band 48: 141–145. DOI 10.1016/S0003-9969(02)00206-6
107. Luque-Martinez IV, Perdigão J, Muñoz MA, Sezinando A, Reis A, Loguercio AD: Effects of solvent evaporation time on immediate adhesive properties of universal adhesives to dentin. *Dent Mater* 2014;Band 30: 1126–1135. DOI 10.1016/j.dental.2014.07.002
108. Lutz F, Phillips RW: A classification and evaluation of composite resin systems. *J Prosthet Dent* 1983;Band 50: 480–488. DOI 10.1016/0022-3913(83)90566-8
109. Lynch RJM, Navada R, Walia R: Low-levels of fluoride in plaque and saliva and their effects on the demineralisation and remineralisation of enamel; role of fluoride toothpastes. *Int Dent J* 2004;Band 54: 304–309. DOI 10.1111/j.1875-595X.2004.tb00003.x
110. Manhart J: Review of the Clinical Survival of Direct and Indirect Restorations in Posterior Teeth of the Permanent Dentition. *Oper Dent* 2004;Band 29: 481–498
111. Manhart J, Kunzelmann K-H, Chen HY, Hickel R: Mechanical properties of new composite restorative materials. *J Biomed Mater Res* 2000;Band 53: 353–361. DOI 10.1002/1097-4636(2000)53:4<353::AID-JBM9>3.0.CO;2-B
112. MANLY RS, VINTON P: A survey of the chewing ability of denture wearers. *J Dent Res* 1951;Band 30: 314–321. DOI 10.1177/00220345510300030301
113. Martos J, Osinaga PWR, Oliveira Ed, Castro LASd: Hydrolytic degradation of composite resins: effects on the microhardness. *J Dent Res* 2003;Band 6: 599–604. DOI 10.1590/S1516-14392003000400029
114. Marxkors R (Hrsg): *Lehrbuch der zahnärztlichen Prothetik. Für Studium und Beruf ; mit 18 Tabellen.* Dt. Zahnärzte-Verl., Köln 2010
115. Maupomé G, Díez-de-Bonilla J, Torres-Villaseñor G, Andrade-Delgado LC, Castaño VM: In vitro quantitative assessment of enamel microhardness after exposure to eroding immersion in a cola drink. *Caries Res* 1998;Band 32: 148–153. DOI 10.1159/000016445
116. McCabe JF: Resin-modified glass-ionomers. *Biomaterials* 1998;Band 19: 521–527. DOI 10.1016/S0142-9612(98)00132-X
117. McCabe JF, Yan Z, Al Naimi OT, Mahmoud G, Rolland SL: Smart materials in dentistry--future prospects. *Dent. Mater. J.* 2009;Band 28: 37–43. DOI 10.4012/dmj.28.37
118. McCarthy MF, Hondrum SO: Mechanical and bond strength properties of light-cured and chemically cured glass ionomer cements. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 1994;Band 105: 135–141. DOI 10.1016/S0889-5406(94)70109-1
119. Meredith N, Sherriff M, Setchell DJ, Swanson SAV: Measurement of the microhardness and young's modulus of human enamel and dentine using an

- indentation technique. *Arch Oral Biol* 1996;Band 41: 539–545. DOI 10.1016/0003-9969(96)00020-9
120. Mickenautsch S, Mount G, Yengopal V: Therapeutic effect of glass-ionomers: an overview of evidence. *Aust Dent J* 2011;Band 56: 10-5; quiz 103. DOI 10.1111/j.1834-7819.2010.01304.x
 121. Miletic V, Santini A: Optimizing the concentration of 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide initiator in composite resins in relation to monomer conversion. *Dent Mater J* 2012;Band 31: 717–723. DOI 10.4012/dmj.2012-064
 122. Milia E, Cumbo E, Cardoso RJA, Gallina G: Current dental adhesives systems. A narrative review. *Curr Pharm Des* 2012;Band 18: 5542–5552. DOI 10.2174/138161212803307491
 123. Mitra SB: Adhesion to dentin and physical properties of a light-cured glass-ionomer liner/base. *J Dent Res* 1991;Band 70: 72–74. DOI 10.1177/00220345910700011201
 124. Miyazaki M, Inage H, Onose H: use of an ultrasonic device for the determination of elastic modulus of dentin // Use of an ultrasonic device for the determination of elastic modulus of dentin. *J Oral Sci* 2002;Band 44: 19–26. DOI 10.2334/josnusd.44.19
 125. Momoi Y, Hirosaki K, Kohno A, McCabe JF: Flexural properties of resin-modified "hybrid" glass-ionomers in comparison with conventional acid-base glass-ionomers. *Dent. Mater. J.* 1995;Band 14: 109–119. DOI 10.4012/dmj.14.109
 126. Monteiro GQdM, Montes MAJR: Evaluation of linear polymerization shrinkage, flexural strength and modulus of elasticity of dental composites. *Dent Mater* 2010;Band 13: 51–55. DOI 10.1590/S1516-14392010000100012
 127. Moraes LGP, Rocha RSF, Menegazzo LM, Araújo EB de, Yukimito K, Moraes JCS: Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites. *J Appl Oral Sci* 2008;Band 16: 145–149. DOI 10.1590/S1678-77572008000200012
 128. Moraes RR de, Marimon JLM, Schneider LF, Sinhoreti MAC, Correr-Sobrinho L, Bueno M: Effects of 6 months of aging in water on hardness and surface roughness of two microhybrid dental composites. *J Prosthodont* 2008;Band 17: 323–326. DOI 10.1111/j.1532-849X.2007.00295.x
 129. Moreau JL, Xu HHK: Fluoride releasing restorative materials: Effects of pH on mechanical properties and ion release. *Dent Mater* 2010;Band 26: e227-35. DOI 10.1016/j.dental.2010.07.004
 130. Munck J de, van Meerbeek B: The Current Status of Bonding to Dentin Anno 2007. *IJOMS* 2007;Band 6: 45–60. DOI 10.5466/ijoms.6.45
 131. Munck J de, van Meerbeek B, Yudhira R, Lambrechts P, Vanherle G: Micro-tensile bond strength of two adhesives to Erbium:YAG-lased vs. bur-cut enamel and

- dentin. *Eur J Oral Sci* 2002;Band 110: 322–329. DOI 10.1034/j.1600-0722.2002.21281.x
132. Munck J de, Vargas M, Iracki J, van Landuyt K, *et al.*: One-day bonding effectiveness of new self-etch adhesives to bur-cut enamel and dentin. *Oper Dent* 2005;Band 30: 39–49
133. Muñoz MA, Luque I, Hass V, Reis A, Loguercio AD, Bombarda NHC: Immediate bonding properties of universal adhesives to dentine. *J Dent* 2013;Band 41: 404–411. DOI 10.1016/j.jdent.2013.03.001
134. Muñoz MA, Sezinando A, Luque-Martinez I, Szesz AL, *et al.*: Influence of a hydrophobic resin coating on the bonding efficacy of three universal adhesives. *J Dent* 2014;Band 42: 595–602. DOI 10.1016/j.jdent.2014.01.013
135. Murai M, Ikeda M, Yanagihara T, Hara G, *et al.*: Fluoride uptake in human dentine from glass-ionomer cement in vivo. *Arch Oral Biol* 1993;Band 38: 1093–1098. DOI 10.1016/0003-9969(93)90171-H
136. Najeeb S, Khurshid Z, Zafar MS, Khan AS, *et al.*: Modifications in Glass Ionomer Cements: Nano-Sized Fillers and Bioactive Nanoceramics. *Int J Mol Sci* 2016;Band 17. DOI 10.3390/ijms17071134
137. Nakabayashi N, Kojima K, Masuhara E: The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. *J Biomed Mater Res* 1982;Band 16: 265–273. DOI 10.1002/jbm.820160307
138. Nedeljkovic I, Teughels W, Munck J de, van Meerbeek B, van Landuyt KL: Is secondary caries with composites a material-based problem? *Dent Mater* 2015;Band 31: e247-77. DOI 10.1016/j.dental.2015.09.001
139. Niem T, Youssef N, Wöstmann B: Energy dissipation capacities of CAD-CAM restorative materials: A comparative evaluation of resilience and toughness. *J Prosthet Dent* 2019;Band 121: 101–109. DOI 10.1016/j.prosdent.2018.05.003
140. Nomoto R, Komoriyama M, McCabe JF, Hirano S: Effect of mixing method on the porosity of encapsulated glass ionomer cement. *Dent Mater* 2004;Band 20: 972–978. DOI 10.1016/j.dental.2004.03.001
141. Nomoto R, McCabe JF: Effect of mixing methods on the compressive strength of glass ionomer cements. *J Dent* 2001;Band 29: 205–210. DOI 10.1016/S0300-5712(01)00010-0
142. Ogunyinka A, Palin WM, Shortall AC, Marquis PM: Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites. *Dent Mater* 2007;Band 23: 807–813. DOI 10.1016/j.dental.2006.06.016
143. Palin WM, Fleming GJP, Burke FJT, Marquis PM, Randall RC: The influence of short and medium-term water immersion on the hydrolytic stability of novel low-shrink dental composites. *Dent Mater* 2005;Band 21: 852–863. DOI 10.1016/j.dental.2005.01.004

144. Pallav P, Gee AJ de, Davidson CL, Erickson RL, Glasspoole EA: The influence of admixing microfiller to small-particle composite resin on wear, tensile strength, hardness, and surface roughness. *J Dent Res* 1989;Band 68: 489–490. DOI 10.1177/00220345890680031101
145. Pameijer CH, Garcia-Godoy F, Morrow BR, Jefferies SR: Flexural strength and flexural fatigue properties of resin-modified glass ionomers. *J Clin Dent* 2015;Band 26: 23–27
146. Papacchini F, Goracci C, Sadek FT, Monticelli F, Garcia-Godoy F, Ferrari M: Microtensile bond strength to ground enamel by glass-ionomers, resin-modified glass-ionomers, and resin composites used as pit and fissure sealants. *J Dent* 2005;Band 33: 459–467. DOI 10.1016/j.jdent.2004.11.007
147. Pashley D, Okabe A, Parham P: The relationship between dentin microhardness and tubule density. *Dent Traumatol* 1985;Band 1: 176–179. DOI 10.1111/j.1600-9657.1985.tb00653.x
148. Pashley DH: Clinical correlations of dentin structure and function. *J Prosthet Dent* 1991;Band 66: 777–781. DOI 10.1016/0022-3913(91)90414-R
149. Pashley DH, Tay FR, Breschi L, Tjäderhane L, *et al.*: State of the art etch-and-rinse adhesives. *Dent Mater* 2011;Band 27: 1–16. DOI 10.1016/j.dental.2010.10.016
150. Pereira PNR, Yamada T, Inokoshi S, Burrow MF, Sano H, Tagami J: Adhesion of resin-modified glass ionomer cements using resin bonding systems. *J Dent* 1998;Band 26: 479–485. DOI 10.1016/S0300-5712(97)00059-6
151. Peumans M, Munck J de, van Landuyt KL, Poitevin A, Lambrechts P, van Meerbeek B: A 13-year clinical evaluation of two three-step etch-and-rinse adhesives in non-carious class-V lesions. *Clin Oral Investig* 2012;Band 16: 129–137. DOI 10.1007/s00784-010-0481-z
152. Peutzfeldt A, Asmussen E: Modulus of resilience as predictor for clinical wear of restorative resins. *Dent Mater* 1992;Band 8: 146–148. DOI 10.1016/0109-5641(92)90071-j
153. Peutzfeldt A, Nielsen LA: Bond Strength of a Sealant to Primary and Permanent Enamel: Phosphoric Acid Versus Self-etching Adhesive. *Pediatr Dent* 2004;Band 26: 240–244
154. Pfefferkorn F, Blunck U, Ilie N: Konsens zur Lichthärtung und zum Begriff "Bioaktivität". "Northern Lights"-Konsensuskonferenz in Oslo. *zm-online* 2019
155. Poggio C, Lombardini M, Gaviati S, Chiesa M: Evaluation of Vickers hardness and depth of cure of six composite resins photo-activated with different polymerization modes
156. Poolthong S, Mori T, Swain MV: determination of elastic modulus of dentin by small spherical diamond indenters // Determination of elastic modulus of dentin by small spherical diamond indenters. *Dent. Mater. J.* 2001;Band 20: 227–236. DOI 10.4012/dmj.20.227

157. Poskus LT, Placido E, Cardoso PEC: Influence of placement techniques on Vickers and Knoop hardness of class II composite resin restorations. *Dent Mater* 2004;Band 20: 726–732. DOI 10.1016/j.dental.2003.10.006
158. Powis DR, Follerås T, Merson SA, Wilson AD: Improved adhesion of a glass ionomer cement to dentin and enamel. *J Dent Res* 1982;Band 61: 1416–1422. DOI 10.1177/00220345820610120801
159. Prentice LH, Tyas MJ, Burrow MF: The effect of particle size distribution on an experimental glass-ionomer cement. *Dent Mater* 2005;Band 21: 505–510. DOI 10.1016/j.dental.2004.07.016
160. Rafeek RN: The effects of heat treatment on selected properties of a conventional and a resin-modified glass ionomer cement. *J Mater Sci Mater Med* 2008;Band 19: 1913–1920. DOI 10.1007/s10856-007-3270-8
161. Rodrigues SA, Ferracane JL, Della Bona A: Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and a nanofill composite evaluated by 3- and 4-point bending tests. *Dent Mater* 2008;Band 24: 426–431. DOI 10.1016/j.dental.2007.05.013
162. Rosa WLdOd, Piva E, Silva AFd: Bond strength of universal adhesives: A systematic review and meta-analysis. *J Dent* 2015;Band 43: 765–776. DOI 10.1016/j.jdent.2015.04.003
163. Rueggeberg FA, Craig RG: Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J Dent Res* 1988;Band 67: 932–937. DOI 10.1177/00220345880670060801
164. Santini A, Gallegos IT, Felix CM: Photoinitiators in dentistry: a review. *Prim Dent J* 2013;Band 2: 30–33. DOI 10.1308/205016814809859563
165. Scherrer SS, Cesar PF, Swain MV: Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: a critical literature review. *Dent Mater* 2010;Band 26: e78-93. DOI 10.1016/j.dental.2009.12.002
166. Schmidseeder J, Munz T: *Ästhetische Zahnmedizin. 49 Tabellen. Farbatlant der Zahnmedizin*;15, Ed. 2, Online Ed. Georg Thieme, Stuttgart 2009
167. Schultz BF, Ferguson JB, Rohatgi PK: Microstructure and hardness of Al₂O₃ nanoparticle reinforced Al–Mg composites fabricated by reactive wetting and stir mixing. *Materials Science and Engineering: A* 2011;Band 530: 87–97. DOI 10.1016/j.msea.2011.09.042
168. Scougall-Vilchis RJ, Hotta Y, Hotta M, Idono T, Yamamoto K: Examination of composite resins with electron microscopy, microhardness tester and energy dispersive X-ray microanalyzer. *Dent. Mater. J.* 2009;Band 28: 102–112. DOI 10.4012/dmj.28.102
169. Selwitz RH, Ismail AI, Pitts NB: Dental caries. *Lancet* 2007;Band 369: 51–59. DOI 10.1016/S0140-6736(07)60031-2

170. Seth S: Glass ionomer cement and resin-based fissure sealants are equally effective in caries prevention. *J Am Dent Assoc* 2011;Band 142: 551–552. DOI 10.14219/jada.archive.2011.0225
171. Shahdad SA, McCabe JF, Bull S, Rusby S, Wassell RW: Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods. *Dent Mater* 2007;Band 23: 1079–1085. DOI 10.1016/j.dental.2006.10.001
172. Shen Y-L, Chawla N: On the correlation between hardness and tensile strength in particle reinforced metal matrix composites. *Materials Science and Engineering: A* 2001;Band 297: 44–47. DOI 10.1016/S0921-5093(00)01256-9
173. Sideridou I: Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2003;Band 24: 655–665. DOI 10.1016/S0142-9612(02)00380-0
174. Simsek Derelioglu S, Yilmaz Y, Celik P, Carikcioglu B, Keles S: Bond strength and microleakage of self-adhesive and conventional fissure sealants. *Dent Mater J* 2014;Band 33: 530–538. DOI 10.4012/dmj.2013-227
175. Söderholm KJ, Roberts MJ: Influence of water exposure on the tensile strength of composites. *J Dent Res* 1990;Band 69: 1812–1816. DOI 10.1177/00220345900690120501
176. Söderholm KJ, Zigan M, Ragan M, Fischlschweiger W, Bergman M: Hydrolytic degradation of dental composites. *J Dent Res* 1984;Band 63: 1248–1254. DOI 10.1177/00220345840630101701
177. Spears IR: A three-dimensional finite element model of prismatic enamel: a re-appraisal of the data on the Young's modulus of enamel. *J Dent Res* 1997;Band 76: 1690–1697. DOI 10.1177/00220345970760101101
178. Sundfeld RH, Valentino TA, Alexandre RS de, Briso ALF, Sundefeld MLMM: Hybrid layer thickness and resin tag length of a self-etching adhesive bonded to sound dentin. *J Dent* 2005;Band 33: 675–681. DOI 10.1016/j.jdent.2005.01.011
179. Svanberg M, Mjör IA, Orstavik D: Mutans streptococci in plaque from margins of amalgam, composite, and glass-ionomer restorations. *J Dent Res* 1990;Band 69: 861–864. DOI 10.1177/00220345900690030601
180. Tanumiharja M, Burrow MF, Tyas MJ: Microtensile bond strengths of glass ionomer (polyalkenoate) cements to dentine using four conditioners. *J Dent* 2000;Band 28: 361–366. DOI 10.1016/S0300-5712(00)00009-9
181. Todd J-C: Cention N. Scientific Documentation. Research & Development Ivoclar Vivadent AG 2016: 1–58
182. Toparli M, Gökay N, Aksoy T: An investigation of the stress values on a tooth restored by amalgam. *J Oral Rehabil* 1999;Band 26: 259–263. DOI 10.1046/j.1365-2842.1999.00337.x
183. Turner CH, Burr DB: Basic biomechanical measurements of bone: A tutorial. *Bone* 1993;Band 14: 595–608. DOI 10.1016/8756-3282(93)90081-K

184. Uekusa S, Tsubota K, Tonegawa M, Tsuchiya H, *et al.*: Microtensile bond strengths of single-step self-etch adhesive systems to bovine dentin. *J Oral Sci* 2007;Band 49: 183–189. DOI 10.2334/josnusd.49.183
185. Uno S, Finger WJ, Fritz U: Long-term mechanical characteristics of resin-modified glass ionomer restorative materials. *Dent Mater* 1996;Band 12: 64–69. DOI 10.1016/S0109-5641(96)80066-2
186. Upadhyaya NP, Kishore G: Glass Ionomer Cement - The Different Generations. *Trends Biomater Artif Organs* 2005;Band 18: 158–165
187. van Meerbeek B, Munck J de, Yoshida Y, Inoue S, *et al.*: Buonocore memorial lecture. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. *Oper Dent* 2003;Band 28: 215–235
188. van Meerbeek B, Peumans M, Poitevin A, Mine A, *et al.*: Relationship between bond-strength tests and clinical outcomes. *Dent Mater* 2010;Band 26: e100-21. DOI 10.1016/j.dental.2009.11.148
189. van Meerbeek B, Yoshihara K, Yoshida Y, Mine A, Munck J de, van Landuyt KL: State of the art of self-etch adhesives. *Dent Mater* 2011;Band 27: 17–28. DOI 10.1016/j.dental.2010.10.023
190. van Noort R, Noroozi S, Howard IC, Cardew G: A critique of bond strength measurements. *J Dent* 1989;Band 17: 61–67. DOI 10.1016/0300-5712(89)90131-0
191. Wagner A, Wendler M, Petschelt A, Belli R, Lohbauer U: Bonding performance of universal adhesives in different etching modes. *J Dent* 2014;Band 42: 800–807. DOI 10.1016/j.jdent.2014.04.012
192. Wang L, D'Alpino PHP, Lopes LG, Pereira JC: Mechanical properties of dental restorative materials: relative contribution of laboratory tests. *J Appl Oral Sci* 2003;Band 11: 162–167. DOI 10.1590/S1678-77572003000300002
193. Wang LJ, Tang R, Bonstein T, Bush P, Nancollas GH: Enamel demineralization in primary and permanent teeth. *J Dent Res* 2006;Band 85: 359–363. DOI 10.1177/154405910608500415
194. Wiegand A, Buchalla W, Attin T: Review on fluoride-releasing restorative materials--fluoride release and uptake characteristics, antibacterial activity and influence on caries formation. *Dent Mater* 2007;Band 23: 343–362. DOI 10.1016/j.dental.2006.01.022
195. Wilson AD: Alumino-silicate polyacrylic acid and related cements. *Brit Poly J* 1974;Band 6: 165–179. DOI 10.1002/pi.4980060303
196. Wongkhantee S, Patanapiradej V, Maneenut C, Tantbirojn D: Effect of acidic food and drinks on surface hardness of enamel, dentine, and tooth-coloured filling materials. *J Dent* 2006;Band 34: 214–220. DOI 10.1016/j.jdent.2005.06.003
197. Xie D, Brantley WA, Culbertson BM, Wang G: Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements. *Dent Mater* 2000;Band 16: 129–138. DOI 10.1016/S0109-5641(99)00093-7

198. Xu HH, Smith DT, Jahanmir S, Romberg E, *et al.*: Indentation damage and mechanical properties of human enamel and dentin. *J Dent Res* 1998;Band 77: 472–480. DOI 10.1177/00220345980770030601
199. Xu X, Burgess JO: Compressive strength, fluoride release and recharge of fluoride-releasing materials. *Biomaterials* 2003;Band 24: 2451–2461. DOI 10.1016/S0142-9612(02)00638-5
200. Yeşilyurt C, Bulucu B: Bond strength of total-etch and self-etch dentin adhesive systems on peripheral and central dentinal tissue: a microtensile bond strength test. *J Contemp Dent Pract* 2006;Band 7: 26–36
201. YIH P, CHUNG DDL: Titanium diboride copper-matrix composites. *J Mater Sci* 1997;Band 32: 1703–1709. DOI 10.1023/A:1018515714687
202. Yip HK, Tay FR, Ngo HC, Smales RJ, Pashley DH: Bonding of contemporary glass ionomer cements to dentin. *Dent Mater* 2001;Band 17: 456–470. DOI 10.1016/S0109-5641(01)00007-0

13 Anhang

I. Ethikantrag.....	127
II. Kalibrierungstabellen.....	128
III. Messwerte und Statistik zu den Hauptversuchen	
.....	129
a. Initiale Biegefestigkeit.....	129
b. E-Modul	129
c. Modulus of Resilience.....	130
d. Modulus of Toughness.....	130
e. Ermüdung.....	131
f. Vickershärte.....	135
g. Haftwerte.....	135

I. Ethikantrag

JUSTUS-LIEBIG



UNIVERSITÄT
GIESSEN

FACHBEREICH 11



MEDIZIN

Ethik-Kommission, Klinikstr. 29 (Alte Chirurgie) D-35385 Gießen

Prof. Dr. N. Krämer
Poliklinik für Kinderzahnheilkunde
Schlangenzahl 14
35392 Gießen

**ETHIK-KOMMISSION
am Fachbereich Medizin
Vorsitz: Prof. Dr. H. Tillmanns**

Klinikstr. 29 (Alte Chirurgie)
D-35385 Gießen
Tel.: (0641)99-42470
ethik.kommission@pharma.med.uni-giessen.de

Gießen, 23. Januar 2019
Dr. Kr./

AZ.: 143/09

Titel: *Verwendung extrahierter Zähne für Forschungszwecke.*

Ihr Schreiben vom 20.12.2018

Projekt: "Werkstoffkundliche Charakterisierung und Dentinhaftung von bioaktiven Materialien"

Sehr geehrter Herr Professor Krämer,

für die in Ihrem Schreiben genannte Situation existiert ein positives Votum der Ethik-Kommission. Es bestehen keine Einwände der Ethik-Kommission gegen das von Ihnen beschriebene Vorgehen.

Mit freundlichen Grüßen

Prof. Dr. H. Tillmanns
Vorsitzender

II. Kalibrierungstabellen

Tabelle 3: Kalibrierungsdaten der initialen Biegefestigkeit mit Dyract Extra.
Haftwerte in MPa.

	Probenzahl (n)	Mittelwert MPa	Standardabweichung MPa	Signifikanz zueinander
vorbekannte Referenzwerte	20	106,7	12,7	0,338
gemessene Kalibrierungs- werte	20	103,8	9,9	

Tabelle 4: Kalibrierungsdaten des Mikrozugversuchs mit FZ 250 + Optibond FL.
Haftwerte in MPa.

	Probenzahl (n)	Minimum MPa	Maximum MPa	Mittelwert MPa	Standardabweichung MPa	Signifikanz zueinander
vorbekannte Referenzwerte	135	10,7	119,6	65,16	25,17	0,501
gemessene Kalibrierungs- werte	192	20,2	94	62,44	11,9	

III. Messwerte und Statistik zu den Hauptversuchen

a. Initiale Biegefestigkeit

Tabelle 5: Messdaten der initialen Biegefestigkeit. *Druckangabe in MPa.*

	Probenzahl (n)	Minimum MPa	Maximum MPa	Mittelwert MPa	Standardabweichung MPa
FZ 250	20	94	134,5	111,4	12,9
Acti	20	73,8	95,6	84,2	6
Cent	20	65,7	97,7	80,8	11,1
FTp	20	14,2	25,7	20,1	3,2

Tabelle 6: Statistik der initialen Biegefestigkeit. *Angabe der gegenseitigen Signifikanzen.*

	FZ 250	Acti	Cent	FTp
FZ 250	X	0,000	0,000	0,000
Acti	0,000	X	1,000	0,000
Cent	0,000	1,000	X	0,000
FTp	0,000	0,000	0,000	X

b. E-Modul

Tabelle 7: Messdaten des E-Moduls. *Druckangabe in GPa.*

	Probenzahl (n)	Minimum GPa	Maximum GPa	Mittelwert GPa	Standardabweichung GPa
FZ 250	20	7,71	9,87	8,86	0,53
Acti	20	2,65	3,58	3,14	0,24
Cent	20	6,77	8,73	7,7	0,66
FTp	20	7,09	11,8	9,03	1,3

Tabelle 8: Statistik des E-Moduls. *Angabe der gegenseitigen Signifikanz.*

	FZ 250	Acti	Cent	FTp
FZ 250	X	0,000	0,000	1,000
Acti	0,000	X	0,000	0,000
Cent	0,000	0,000	X	0,000
FTp	1,000	0,000	0,000	X

c. Modulus of Resilience

Tabelle 9: Messdaten des Modulus of Resilience. *Energiedichte in MJ/m³.*

	Probenzahl (n)	Minimum MJ/m ³	Maximum MJ/m ³	Mittelwert MJ/m ³	Standardabweichung MJ/m ³
FZ 250	20	0,32	0,61	0,44	0,07
Acti	20	0,24	0,53	0,35	0,07
Cent	20	0,29	0,43	0,36	0,04
FTp	20	X	X	X	X

Tabelle 10: Statistik des Modulus of Resilience. *Angabe der gegenseitigen Signifikanz.*

	FZ 250	Acti	Cent	FTp
FZ 250	X	0,000	0,003	X
Acti	0,000	X	1,000	X
Cent	0,003	1,000	X	X
FTp	X	X	X	X

d. Modulus of Toughness

Tabelle 11: Messdaten des Modulus of Toughness. *Energiedichte in MJ/m³.*

	Probenzahl (n)	Minimum MJ/m ³	Maximum MJ/m ³	Mittelwert MJ/m ³	Standardabweichung MJ/m ³
FZ 250	20	0,58	1,4	0,97	0,27
Acti	20	1,16	3,09	1,92	0,46
Cent	20	0,27	0,78	0,51	0,15
FTp	20	0,01	0,03	0,02	0,01

Tabelle 12: Statistik des Modulus of Toughness. *Angabe der gegenseitigen Signifikanz.*

	FZ 250	Acti	Cent	FTp
FZ 250	X	0,000	0,000	0,000
Acti	0,000	X	0,000	0,000
Cent	0,000	0,000	X	0,000
FTp	0,000	0,000	0,000	X

e. Ermüdung

Tabelle 13: Messdaten der Ermüdungsprüfung von FZ 250. 50 % der Standardabweichung: 6,45 MPa; Zyklusgeschwindigkeit: 0,25 mm/s. σ = Belastungsniveau in MPa, F_{FFL} = maximale Belastungskraft in N.

Probennummer	Probenhöhe mm	Probenbreite mm	$\sigma_{1/2}$ MPa	F_{FFL} N	Zyklen
1	2	1,97	55,7	29,26	799
2	2	1,99	49,25	26,14	1546
3	2	1,99	42,8	22,71	10000
4	2	1,95	49,25	25,61	10000
5	2	1,98	55,7	29,41	430
6	2	1,98	49,25	26	10000
7	2	1,99	55,7	29,56	10000
8	2	1,99	62,15	32,98	373
9	2	1,95	55,7	28,96	211
10	2	1,98	49,25	26	10000
11	1,99	1,93	55,7	28,38	10000
12	2	1,99	62,15	32,98	3948
13	2	1,97	55,7	29,26	5504
14	1,99	1,96	49,25	25,48	10000
15	2	1,97	55,7	29,26	643
16	1,99	1,96	49,25	25,48	10000
17	2	1,95	55,7	28,96	1132
18	2	1,98	49,25	26	5857
19	1,99	1,99	42,8	22,49	10000
20	1,99	1,95	49,25	25,35	10000

Tabelle 14: Messdaten der Ermüdungsprüfung von Acti. 50 % der Standardabweichung: 3 MPa; Zyklusgeschwindigkeit: 0,49 mm/s. σ = Belastungsniveau in MPa, F_{FFL} = maximale Belastungskraft in N.

Probennummer	Probenhöhe mm	Probenbreite mm	$\sigma_{1/2}$ MPa	F_{FFL} N	Zyklen
1	1,98	1,96	42,1	21,57	7127
2	2	1,93	39,1	20,12	2646
3	1,99	1,92	36,1	18,3	10000
4	1,99	1,93	39,1	19,92	4840
5	1,97	1,97	36,1	18,4	10000
6	2	1,92	39,1	20,02	2522
7	1,99	1,99	36,1	18,97	10000
8	1,98	1,98	39,1	20,23	10000
9	1,99	1,96	42,1	21,78	10000
10	1,99	1,97	45,1	23,46	3965
11	1,99	1,97	42,1	21,9	3055
12	1,97	1,98	39,1	20,03	10000
13	1,98	1,97	42,1	21,68	5647
14	1,98	1,98	39,1	20,23	10000
15	1,98	1,97	42,1	21,68	4866
16	1,98	1,98	39,1	20,23	8738
17	1,98	1,97	36,1	18,59	10000
18	1,98	1,98	39,1	20,23	10000
19	1,99	1,97	42,1	21,9	387
20	1,99	1,97	39,1	20,34	10000

Tabelle 15: Messdaten der Ermüdungsprüfung von Cent. 50 % der Standardabweichung: 5,55 MPa; Zyklusgeschwindigkeit: 0,17 mm/s. σ = Belastungsniveau in MPa, F_{FFL} = maximale Belastungskraft in N.

Probennummer	Probenhöhe mm	Probenbreite mm	$\sigma_{1/2}$ MPa	F_{FFL} N	Zyklen
1	1,99	1,94	40,4	20,69	9101
2	1,99	1,97	34,85	18,13	10000
3	2	1,97	40,4	21,22	441
4	1,95	1,93	34,85	17,05	6134
5	1,97	1,91	29,3	14,48	10000
6	1,97	1,93	34,85	17,4	10000
7	1,97	1,95	40,4	20,38	10000
8	1,98	1,92	45,95	23,06	1698
9	1,97	1,91	40,4	19,96	7880
10	1,97	1,91	34,85	17,22	10000
11	1,98	1,97	40,4	20,8	10000
12	1,99	1,95	45,95	23,66	543
13	1,97	1,94	40,4	20,28	2202
14	1,98	1,93	34,85	17,58	10000
15	1,97	1,91	40,4	19,96	2073
16	1,98	1,97	34,85	17,94	10000
17	1,96	1,92	40,4	19,87	3613
18	1,98	1,91	34,85	17,4	10000
19	1,97	1,95	40,4	20,38	10000
20	1,96	1,92	45,95	22,59	2655

Tabelle 16: Messdaten der Ermüdungsprüfung von FTp. 50 % der Standardabweichung: 1,6 MPa; Zyklusgeschwindigkeit: 0,04 mm/s. σ = Belastungsniveau in MPa, F_{FFL} = maximale Belastungskraft in N.

Proben- nummer	Probenhöhe mm	Probenbreite mm	$\sigma_{1/2}$ MPa	F_{FFL} N	Zyklen
1	2	2	10,05	5,36	10000
2	2	1,94	11,65	6,03	10000
3	2,01	1,97	13,25	7,03	6
4	2,03	1,95	11,65	6,24	10000
5	1,94	1,91	13,25	6,35	472
6	2,02	1,98	11,65	6,27	196
7	2,02	1,95	10,05	5,33	10000
8	2,02	1,99	11,65	6,31	10000
9	1,99	1,97	13,25	6,89	40
10	1,98	1,96	11,65	5,97	152
11	2,01	1,97	10,05	5,33	10000
12	1,97	1,97	11,65	5,94	10000
13	1,99	1,91	13,25	6,68	1
14	2,02	1,97	11,65	6,24	291
15	1,99	1,97	10,05	5,23	10000
16	2,02	1,96	11,65	6,21	341
17	2,04	1,99	10,05	5,55	10000
18	2,04	1,94	11,65	6,27	233
19	2,02	1,99	10,05	5,44	455
20	1,96	1,94	8,45	4,18	10000

f. Vickershärte

Tabelle 17: Messdaten der Vickershärte. *Druck in N/mm². HV = Härte Vickers in kp/mm².*

	Probenzahl (n)	Minimum N/mm ²	Maximum N/mm ²	Mittelwert N/mm ²	Standard- abweichung N/mm ²	Mittelwert in kp/mm ² (HV)
FZ 250	20	893	1028	959,3	33,1	97,85
Acti	20	195	228	209,4	10,3	21,36
Cent	20	472	590	514,6	27,5	52,49
FTp	20	506	593	545,1	23,2	55,6

Tabelle 18: Statistik der Vickershärte. *Angabe der gegenseitigen Signifikanz.*

	FZ 250	Acti	Cent	FTp
FZ 250	X	0,000	0,000	0,000
Acti	0,000	X	0,000	0,000
Cent	0,000	0,000	X	0,001
FTp	0,000	0,000	0,001	X

g. Haftwerte

Tabelle 19: Messdaten der Haftwerte. *Haftwerte in MPa.*

	Probenzahl (n)	Minimum MPa	Maximum MPa	Mittelwert MPa	Standardabweichung MPa
FZ 250 + OFL	125	47,6	86,3	63,9	8,3
Acti + ABU	124	24,5	68	52,1	8,2
Cent + AdU	120	28	81,1	51,4	10,9
FTp + CaC	125	1,7	6,1	3,7	0,9

Tabelle 20: Statistik der Haftwerte. Angabe der gegenseitigen Signifikanz.

	FZ 250 + OFL	Acti + ABU	Cent + AdU	FTp + CaC
FZ 250 + OFL	X	0,000	0,000	0,000
Acti + ABU	0,000	X	1,000	0,000
Cent + AdU	0,000	1,000	X	0,000
FTp + CaC	0,000	0,000	0,000	X

Tabelle 21: Frakturmodi aus dem Mikrozugversuch. n = Anzahl der Proben.

	Pre- Testing Failure n / %	Material n / %	Adhäsiv n / %	Zahnhart- substanz n / %	Adhäsiv + Zahnhart- substanz n / %	Adhäsiv + Material n / %	Material + Adhäsiv + Zahnhart- substanz n / %
FZ 250 + OFL	0/0	48/38,4	43/34,4	25/20	9/7,2	0/0	0/0
Acti + ABU	0/0	36/29	65/52,4	12/9,7	5/4	6/4,8	0/0
Cent + AdU	0/0	30/25	77/64,2	3/2,5	1/0,8	9/7,5	0/0
FTp + CaC	0/0	12/9,6	17/13,6	0/0	0/0	96/76,8	0/0

14 Publikationsverzeichnis

1. Poster presentation, 12th European Academy of Paediatric Dentistry (E.A.P.D.) Interim Seminar, Oslo, Norway (April 2021) – ID: P19
“Bioactive restorative materials: mechanical properties and μ -tensile bond strength”
Marzell F., Boutsiouki C., Niem T., Luecker S., Kraemer N.

15 Ehrenwörtliche Erklärung

„Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unzulässige Hilfe oder Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nichtveröffentlichten 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 sowie ethische, datenschutzrechtliche und tierschutzrechtliche Grundsätze befolgt. Ich versichere, dass Dritte von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen, und dass die vorgelegte Arbeit weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde zum Zweck einer Promotion oder eines anderen Prüfungsverfahrens vorgelegt wurde. Alles aus anderen Quellen und von anderen Personen übernommene Material, das in der Arbeit verwendet wurde oder auf das direkt Bezug genommen wird, wurde als solches kenntlich gemacht. Insbesondere wurden alle Personen genannt, die direkt und indirekt an der Entstehung der vorliegenden Arbeit beteiligt waren. Mit der Überprüfung meiner Arbeit durch eine Plagiatserkennungssoftware bzw. ein internetbasiertes Softwareprogramm erkläre ich mich einverstanden.“

Ort/Datum

Unterschrift

16 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz besonders bei Prof. Dr. Dr. Norbert Krämer für das überlassene Promotionsthema und die überaus freundliche Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung dieser Arbeit bedanken.

Zudem gilt mein Dank Frau Dr. Christina Boutsiouki und Frau Dr. Susanne Lücker, die mir als Co-Betreuerinnen mit Rat und Tat bei der Organisation von Materialien, Literatur und Terminen zur Versuchsdurchführung zur Seite standen.

Ein großes Dankeschön richte ich an Herrn Dr. Thomas Niem, der mich stets freundlich im Umgang mit den Prüfmaschinen schulte und mir wertvolle Unterstützung beim Ermüdungsversuch bot.

Für die Einführung in den Umgang mit der Zugmaschine danke ich Frau Nina Danevitch und Frau Antje Hübner sei für die Einweisung in die Härte-Prüfmaschine gedankt.

Mein Dank gilt auch Frau Ingrid Heidmann und Herrn Stephan Stork für die Instruktion für einen erfolgreichen Umgang mit dem REM.

Außerdem danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Poliklinik für Kinderzahnheilkunde der JLU Gießen für ihre freundliche Unterstützung sowie dem MKG-Zentrum Herborn für das Sammeln der benötigten Weisheitszähne.

Ein riesiges Dankeschön richtet sich an meine Freunde und Verwandten (besonders Familie Greger und Schöllhammer) die für gute Abwechslung neben der ganzen Arbeit sorgten.

Grüßen möchte ich die Skihasen: Daniel Harder, David Schmenn, Hanny Frantz, Laura Steinbring, Linda Freudenberg, Ralf Marzell, Stefan Harder und Timo Steinbring.

Die letzten Sätze meiner Dissertationsarbeit gelten meinen Eltern und meinem Bruder Ralf. Ihr habt mich auf meinem gesamten Lebensweg begleitet und mich unentwegt unterstützt und mir dabei den Rücken freigehalten. Vielen Dank dafür!

Wir stehen zusammen wir fallen zusammen, Familie fürs Leben!