

Die Bewertung der Hydrophilie niedrig visköser Elastomere unter Berücksichtigung unterschiedlicher Aushärtebedingungen und Tensidkonzentrationen

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Zahnheilkunde

des Fachbereichs Medizin

der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von Haunschild, Sylvia

aus Ludwigshafen am Rhein

Gießen 2010

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

Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik

des Universitätsklinikums Gießen und Marburg GmbH

Standort Gießen

Direktor: Prof. Dr. Bernd Wöstmann

Gutachter: Prof. Dr. Markus Balkenhol

Gutachter: Prof. Dr. Christian Heiß

Tag der Disputation: 28.09.2010

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	ÜBERSICHT ÜBER ABFORMMATERIALIEN UND -TECHNIKEN.....	3
2.1	Geschichtlicher Rückblick über Abformmaterialien	3
2.2	Elastomere Abformmaterialien.....	3
2.2.1	Polyether	4
2.2.2	Silikone	5
2.3	Anforderungen an Elastomere	7
2.4	Eigenschaften von Elastomeren.....	7
2.4.1	Konsistenz.....	8
2.4.2	Detailwiedergabe	8
2.4.3	Hydrophilie	9
3	LITERATURÜBERSICHT	10
3.1	Hydrophilie - Grenzflächenphänomene.....	10
3.2	Tenside.....	12
3.2.1	Klassifizierung von Tensiden nach ihrer hydrophilen Gruppe	13
3.2.2	Klassifizierung von Tensiden nach ihrer hydrophoben Gruppe	14
3.3	Methoden zur Bestimmung der Hydrophilie von elastischen Abformmaterialien..	15
3.3.1	Wiedergabegenauigkeit von Abformung und Modell	15
3.3.2	Kontaktwinkelmessung.....	15
3.4	Einflussfaktoren auf die Kontaktwinkel von Silikonen.....	17
3.4.1	Untersuchungen zum Wirkmechanismus von Tensiden.....	21

3.5	Zusammenfassende Bewertung der Literatur	23
4	ZIEL DER ARBEIT	24
5	MATERIAL UND METHODE	25
5.1	Geprüfte Materialien.....	25
5.2	Kontaktwinkelmessungen.....	26
5.2.1	Beschreibung des Kontaktwinkelmessgeräts.....	26
5.2.2	Prüfkörperherstellung	28
5.2.3	Durchführung der Kontaktwinkelmessung.....	31
5.2.4	Auswertung der Kontaktwinkelmessung.....	34
5.3	Massenspektrometrie	35
5.3.1	Beschreibung des MALDI-TOF-MS	35
5.3.2	Durchführung der Massenspektrometrie.....	36
5.3.3	Auswertung der Massenspektrometrie.....	37
5.3.4	Statistische Analyse	37
6	ERGEBNISSE	38
6.1	Kontaktwinkelmessungen.....	38
6.1.1	Vinylpolysiloxane.....	38
6.1.2	C-Silikon.....	41
6.1.3	Polyether	42
6.2	Massenspektrometrie	43
7	DISKUSSION	46
7.1	Methodenkritik	46

7.2	Diskussion der Ergebnisse	48
7.2.1	Einfluss der Prüfkörperherstellung	48
7.2.2	Mechanismus der Tensidfreisetzung.....	49
7.3	Konklusion.....	51
8	ZUSAMMENFASSUNG	53
9	SUMMARY	54
10	LITERATURVERZEICHNIS.....	55
11	ERKLÄRUNG.....	63
12	DANKSAGUNG.....	64

1 Einleitung

Zur Herstellung von indirektem Zahnersatz im Dentallabor ist die Anfertigung einer Kopie dento-alveolärer Strukturen erforderlich. Hierbei dienen Arbeitsmodelle als wichtige Informationsquelle. In diesem Zusammenhang kommt der Abformung eine entscheidende Bedeutung zu. Sie steht am Anfang der labortechnischen Arbeits- und Werkstoffkette und nimmt daher maßgeblichen Einfluss auf die Qualität des definitiven Zahnersatzes.^{3, 11, 64}

Um eine langfristige Funktionstüchtigkeit laborgefertigter Zahnersatzes zu gewährleisten, ist aus zahnärztlicher und zahntechnischer Sicht die Detailwiedergabe relevanter Strukturen, wie etwa die Präparationsgrenze eines Zahnstumpfes, von besonderer Bedeutung.

Für diese Präzisionsarbeiten werden heute aufgrund der guten Materialeigenschaften hauptsächlich Polyether, C- und A-Silikone verwendet, die zur Gruppe der Elastomere gehören.⁸³ Ein Nachteil der Silikone ist ihre schlechte Affinität gegenüber Feuchtigkeit. Ihre chemische Molekülstruktur ist hydrophob. Hieraus kann sich das Problem ergeben, dass Zahnstümpfe während der Abformung nicht ausreichend mit Abformmaterial benetzt werden und dies zu Ungenauigkeiten im Randschlussbereich führt.⁹⁵⁻⁹⁷ Gleichzeitig kann eine mangelhafte Benetzbarkeit ausgehärteter Abformungen die Qualität von Gipsmodellen durch Blaseneinschlüsse verschlechtern.^{17, 75} Um dieses Problem zu beheben, brachte die Industrie in den letzten Jahren eine Reihe chemisch modifizierter Abformmaterialien auf den Dentalmarkt mit Hauptaugenmerk auf die Hydrophilierung hydrophober A-Silikone. Durch Zugabe oberflächenaktiver Substanzen (Tenside) konnte eine deutliche Verbesserung der Benetzbarkeit sowohl an frisch angemischtem,^{6, 72, 90} als auch an ausgehärteten^{17, 32, 75, 88} A-Silikon erzielt werden.

Eine Möglichkeit die Hydrophilie von Oberflächen abzuschätzen ist die Messung des Kontaktwinkels am liegenden Tropfen. Ein Problem hydrophiler Silikone ist dabei, dass die gemessenen Kontaktwinkel durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden. Jegliche Änderungen der Oberflächenhydrophilie können die Präzision von Abformungen, als auch Gipsmodellen verschlechtern.

Einige Autoren, welche sich dieser Thematik widmeten, untersuchten die Hydrophilie von Silikon hauptsächlich unter klinischen Gesichtspunkten. Sie untersuchten markteingeführte Abformmaterialien aus dem Praxisalltag und bestimmten den Kontaktwinkel.^{13, 16, 39, 48, 60, 80}

Ein Nachteil hierbei war, dass die Ergebnisse zwar qualitativ verglichen werden konnten, aber wegen fehlender Tensidangaben zu den geprüften Materialien, weiterführende Interpretationen zu Interaktionen zwischen Silikon, Tensid und benetzende Flüssigkeit nach wissenschaftlichen Maßstäben nicht möglich waren.

Aus chemisch-physikalischer Sicht werden die genauen Ursachen und Zusammenhänge für die Kontaktwinkelveränderungen in der Literatur nur unzureichend behandelt.^{8, 85} Bei Kontakt des Abformmaterials mit Flüssigkeit haben die im Abformmaterial befindlichen Tenside die Eigenschaft, dessen Kontaktwinkel zu erhöhen. In der Literatur werden drei mögliche Ursachen für dieses Verhalten genannt. Demnach führt entweder der Verbleib von Tensiden an der Materialoberfläche, deren Diffusion in die das Material benetzende Flüssigkeit oder eine Kombination beider Phänomene zur Veränderung der Hydrophilie.^{49, 68, 82 67 85} Diese Mechanismen haben jedoch maßgeblichen Einfluss auf die Interpretation der Messdaten.

2 Übersicht über Abformmaterialien und -techniken

2.1 Geschichtlicher Rückblick über Abformmaterialien

Die ersten in der Geschichte der Zahnmedizin beschriebenen Abformungen wurden 1756 durch den Zahnarzt Philipp Pfaff beschrieben. Hierbei handelte es sich um Abformungen mit Siegelwachs.³⁷ Das Wachs hatte, ebenso wie die nachfolgend entwickelten Abformmassen Guttapercha, Gips oder Stent's-Masse den Nachteil, Bereiche an Zähnen - welche unter sich gehend waren - nicht richtig darstellen zu können.⁹⁴

Erst mit Einführung der Hydrokolloide (1926) war es möglich diese Bereiche zufriedenstellend abzuformen.⁵⁰ Bis Anfang der 50'er Jahre hielten erstmals irreversibel elastische Abformmassen, wie die in den USA entwickelten Polysulfide, neben Alginat ihren Einzug in die Zahnheilkunde.¹¹ 1955 kam es erstmals zur Einführung, der bis heute - überwiegend für Präzisionsabformungen - eingesetzten Elastomere auf Silikonbasis.^{92, 94} 1964 wurden Polyether Abformmassen vorgestellt, welche durch ihre hydrophile Molekularstruktur ein gutes Anfließverhalten zeigten.

Ende der 70'er Jahre wurden die auf dem Markt verbreiteten kondensationsvernetzenden Silikone durch additionsvernetzende Silikone (A-Silikone) ergänzt. Durch eine Veränderung der Zusammensetzung von Inhaltsstoffen in der Basis- und Reaktorpaste entstanden während des Reaktionsmechanismus keine Abspaltprodukte mehr. Dadurch zeichneten sie sich durch eine verbesserte Volumen- und Langzeitstabilität aus.^{28, 56} Die grundsätzliche hydrophobe Materialeigenschaft der A-Silikone trug zur Entwicklung der jüngsten Generation - den hydrophilierten A-Silikonem - bei.^{20, 27, 91}

2.2 Elastomere Abformmaterialien

Additionsvernetzende und kondensationsvernetzende Silikone sowie Polyether sind gummielastische Abformwerkstoffe (Elastomere). Aufgrund guter Materialeigenschaften, wie Dehnbarkeit und Dimensionsstabilität, werden sie bevorzugt für Präzisionsabformungen verwendet.

2.2.1 Polyether

Polyether werden in Form einer Basis- und Reaktorpaste angeboten. Die Basispaste besteht aus Polyetherpolymer, Weichmacher und Füll- und Farbstoffen. Die Reaktorpaste enthält aromatische Sulfonsäureester und ebenfalls Weichmacher, sowie Füll- und Farbstoffe.²⁸

Der Reaktionsmechanismus des Polyethers basiert auf einer kationischen Polyadditionsreaktion. Nach Addition der heterozyklischen Copolymere Ethylenoxid und Tetrahydrofuran bilden sich nach Ringöffnung fließfähige, lineare Makromoleküle (Abbildung 2.1).⁵⁶

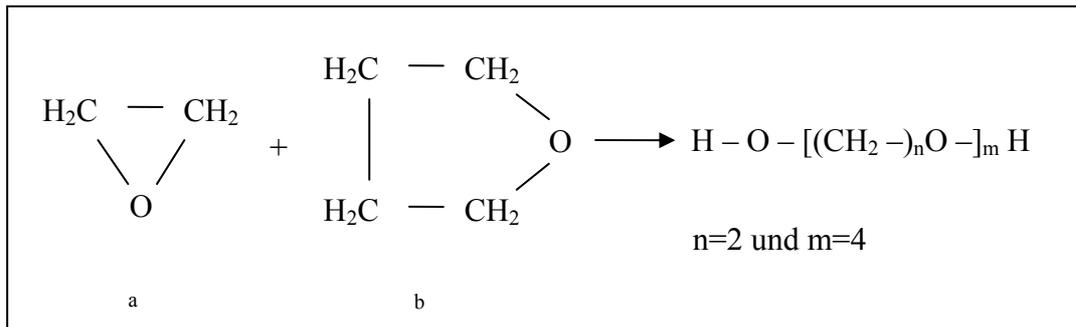


Abbildung 2.1: Addition von Ethylenoxid (a) und Tetrahydrofuran (b)

Nach Veresterung des langkettigen Makromoleküls mit Crotonsäure und anschließender Addition von Ethylenimin entsteht ein sehr reaktionsfähiges Makromolekül mit einer endständigen Aziridinogruppe (Abbildung 2.2).

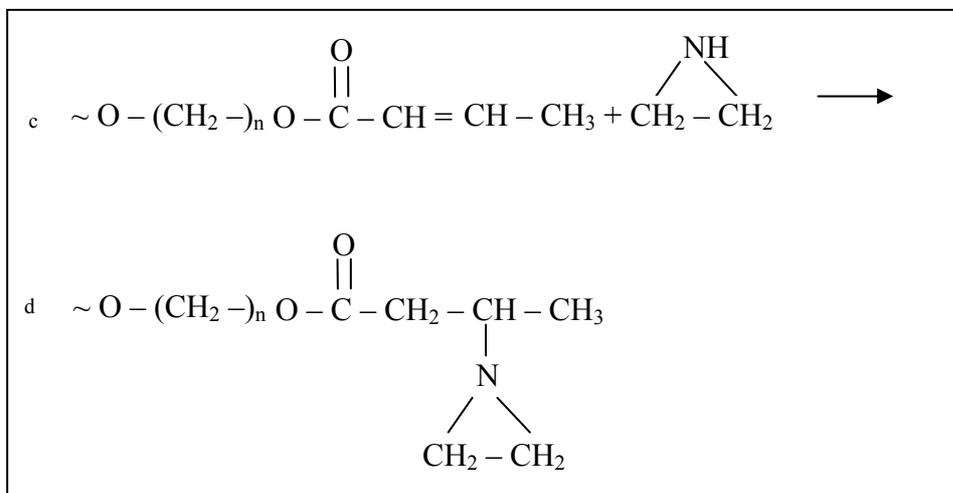


Abbildung 2.2: Veresterung eines linearen Makromoleküls mit Crotonsäure (c) und anschließende Synthese mit endständiger Aziridinogruppe (d)

Die Zugabe des Katalysators (Benzolsulfonsäureester) löst die kationische Polyaddition aus und die Vernetzungsreaktion beginnt (Abbildung 2.3).

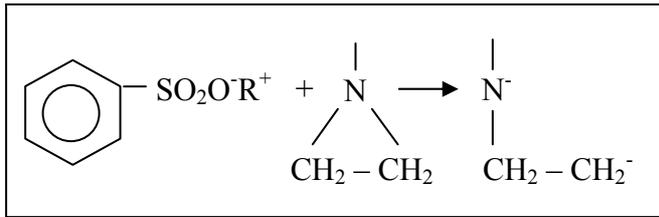


Abbildung 2.3: Kationische Polyaddition nach Zugabe von Benzolsulfonsäureester

Während der Abbindereaktion entstehen keine flüchtigen Nebenprodukte. Deshalb zeichnen sich Polyether durch eine hohe Dimensionsstabilität aus.^{40, 56, 93, 94} Gleichzeitig können sie während Langzeitdesinfektionen quellen.^{10, 56} Im Vergleich zu A- und C- Silikon sind sie etwas hydrophiler.

2.2.2 Silikone

Abformmaterialien auf Silikonbasis sind makromolekulare Substanzen, deren Molekülketten aus Si-O-Gruppen (Siloxane) bestehen. Je nach Abbindemechanismus werden kondensationsvernetzende (C) und additionsvernetzende (A) Silikonabformmaterialien unterschieden.

C-Silikone

C-Silikone setzen sich aus Basis- und Reaktorpaste zusammen. Ihre Einzelkomponenten sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst:

Tabelle 2.1: Zusammensetzung von C-Silikon²⁸

<i>Basispaste</i>	<i>Reaktorpaste</i>
Polysiloxan mit endständigen OH-Gruppen	Katalysator (Zinnoctat)
Füllstoff (Diatomeenerde)	Vernetzer (Alkoxysilan)
Farbstoffe	Lösungsmittel und Farbstoffe
Paraffinöl	Eindickmittel

Hauptbestandteil der Basispaste sind oligomere organische Siliziumverbindungen (Si-O-Si Verbindungen) mit endständigen -OH Gruppen. Die Überführung in einen gummielastischen Zustand erfolgt durch eine Kondensationsreaktion mit tetrafunktionellen Molekülen (Alkoxysilan) in Anwesenheit von Zinnoctat als Katalysator.

Abbildung 2.4 zeigt die Reaktionsgleichung von C-Silikon.

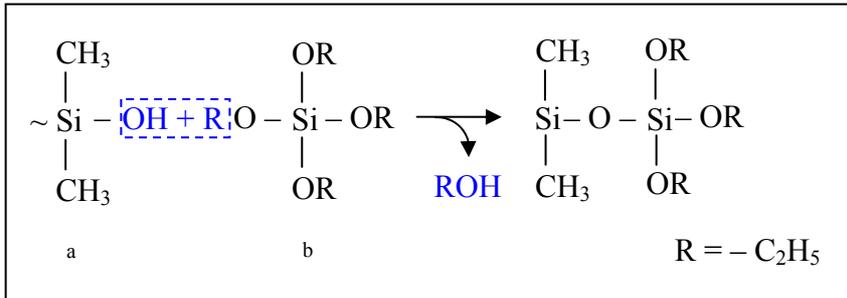


Abbildung 2.4: Polykondensation von C-Silikon
(a = Polysiloxan mit endständiger OH-Gruppe, b = Alkoxysilan)⁵⁶

Durch die Polykondensationsreaktion wird Ethanol freigesetzt, was anschließend verdunstet. Dies ist die Ursache für die Schrumpfung des Materials.^{56, 59, 83, 94} Das Ausmaß der Schrumpfung ist vom jeweiligen Füllstoffgehalt des Abformmaterials abhängig.^{59, 94}

A-Silikone

Additionsvernetzende Silikone setzen sich wie C-Silikone und Polyether aus zwei Pasten zusammen, weisen aber im Unterschied zu C-Silikon eine andere Zusammensetzung der Komponenten auf (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2: Zusammensetzung von A-Silikon²⁸

<i>Basispaste</i>	<i>Reaktorpaste</i>
Polysiloxan mit endständigen Vinylgruppen (Vinylpolysiloxan - VPS)	Organohydrogensiloxan (Silikon mit Silanwasserstoffen) + VPS
Platinkatalysator (Bsp. Hexachlorplatinsäure)	Füll- und Farbstoffe
Füll- und Farbstoffe	

Aufgrund der in der Basispaste enthaltenen Polysiloxane mit endständigen Vinylgruppen, werden A-Silikone auch als Vinylpolysiloxane oder kurz VPS bezeichnet.

Die Vernetzungsreaktion der Komponenten wird durch einen organischen Platinkatalysator unter Bildung von Ethylverbindungen aktiviert.⁵⁹ Abbildung 2.5 zeigt die Polyaddition der Vinylpolysiloxane.

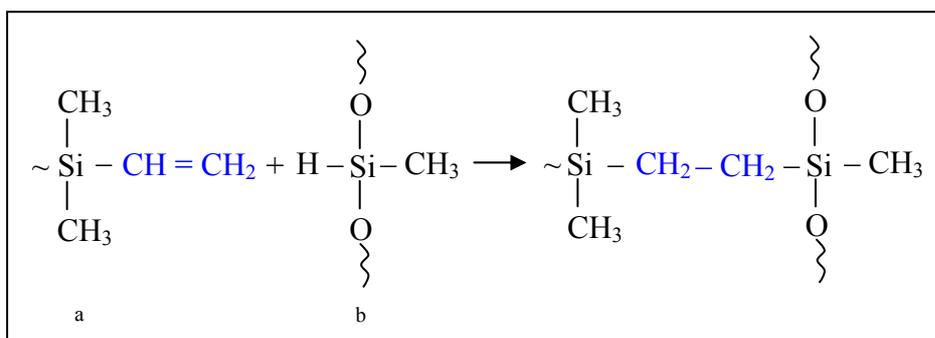


Abbildung 2.5: Polyaddition von A-Silikon (a = Vinylpolysiloxan, b = Organohydrogensiloxan)⁵⁶

Der Abbindemechanismus der A- und der C-Silikone beruht auf einer Kettenverlängerung und Quervernetzung der Moleküle untereinander. Im Unterschied zu den C-Silikonem, können entstehende Nebenprodukte wie H_2 der A-Silikone durch Platinsalze abgefangen werden.⁸³ Allerdings kann der Kontakt des Platinkatalysators mit Schwefelverbindungen (z.B. aus Latexhandschuhen) zu einer Inhibition der Polymerisation führen.^{15, 24, 45, 71}

2.3 Anforderungen an Elastomere

Elastomere müssen eine Reihe von Anforderungen erfüllen, um für dento-alveoläre Hart- und Weichgewebsstrukturen detail- und dimensionstreue „Negativformen“ erstellen zu können. Neben der Verbesserung der Wiedergabegenauigkeit berücksichtigen diese Anforderungen auch gesundheitliche und wirtschaftliche Aspekte.^{28, 83}

Im Zuge einer erfolgreichen Weiterentwicklung werden folgende Anforderungen an Elastomere gestellt:

- Zum Zeitpunkt der Abformung sollte das Abformmaterial **ausreichend plastisch** sein.
- Für eine **gute Detailwiedergabe** muss die Abformmasse präzise an die abzuformenden Areale anfließen und **hydrophile** Materialeigenschaften haben.
- Beim Übergang vom plastischen in den elastischen Zustand wird von dem Abformmaterial eine **hohe Dimensionstreue** und keine bzw. eine möglichst geringe Volumenänderung erwartet.
- Elastomere müssen **nach dem Abbinden ausreichend hart-elastisch** sein, damit sie beim Entfernen aus dem Mund nicht zerreißen, in die Ausgangsdimension „zurückfedern“ und um keine Beschädigung an im Mund befindlichen Zähnen und Zahnersatz zu verursachen.
- Die Verarbeitungs- und Abbindezeit sollte klinik- bzw. praxisgerecht sein.
- Weitere gewünschte Anforderungen an Elastomere sind Biokompatibilität, angenehmer Geruch, Farbe und Geschmack, einfache Verarbeitung, Kompatibilität mit Modellwerkstoffen, Lagerstabilität und Desinfizierbarkeit.

2.4 Eigenschaften von Elastomeren

Prüfverfahren, welche Anforderungen an Abformmaterialien beschreiben, sind in der ISO 4823 definiert.²⁵ Erst wenn elastomere Abformmaterialien die festgelegten Kriterien und Ei-

genschaften erfüllen, dürfen sie als Medizinprodukte in der Zahnheilkunde für diese Indikation eingesetzt werden.

2.4.1 Konsistenz

Elastomere Abformmaterialien werden nach ihrer Konsistenz in vier Gruppen eingeteilt. Diese Einteilung ist notwendig damit Elastomere vielfältig und je nach Abformtechnik eingesetzt werden können. Die Menge des Füllstoffgehalts im Abformmaterial nimmt dabei von Typ 0 bis Typ 3 ab.⁴⁷ Tabelle 2.3 zeigt die Einteilung der Elastomere nach ihrer Konsistenz.

Tabelle 2.3: Konsistenzenteilung der Elastomere nach ISO 4823²⁵

Typ 0	knetbar (putty)
Typ 1	schwerfließend (heavy)
Typ 2	mittelfließend (regular)
Typ 3	leichtfließend (light)

2.4.2 Detailwiedergabe

Gemäß ISO 4823²⁵ wird von jedem Typ eine Wiedergabegenauigkeit von folgenden definierten Rillenbreiten eines Prüfblocks gefordert:

Typ 0 → 75 µm

Typ 1 → 50 µm

Typ 2 und 3 → 20 µm.

Hierfür wird ein Prüfkörperblock aus Messing mit eingefrästen Längsrillen von $75 \pm 8 \mu\text{m}$, $50 \pm 8 \mu\text{m}$ und $20 \pm 4 \mu\text{m}$ Breite, mit einem elastischen Abformmaterial abgeformt und die Rillenbreiten in dem Prüfkörper nach einer definierten Lagerzeit unter einem Mikroskop analysiert. Ist die reproduzierte Rillenbreite in dem Elastomerprobekörper in der geforderten Breite durchgängig erkennbar, werden sie anschließend auf die lineare Maßänderung überprüft. Gemäß ISO 4823²⁵ darf hierbei die Polymerisations- als auch die lagerungsbedingte Schrumpfung von Elastomeren nach 24 h nicht größer als 1,5 lin. % sein. Da Polyether und A-Silikone Schrumpfungen bis 0,3 lin. % aufweisen, liegen sie somit weit unterhalb der Maximalgrenze. C-Silikone können Kontraktionen bis 0,7 lin. % erreichen.⁸³

Weiterhin muss die Wiedergabegenauigkeit definierter Rillen auch nach dem Ausgießen in Gips gewährleistet sein. Demzufolge definiert die ISO 4823 ²⁵ als lineare Maßänderung folgende reproduzierbare Rillenbreiten in Gips:

Typ 0 → 75 µm

Typ 1 – 3 → 50 µm.

2.4.3 Hydrophilie

Für die Herstellung eines exakt passenden Zahnersatzes wird ein Modell benötigt, das feinste Oberflächenstrukturen der notwendigen dento-alveolären Strukturen genau wiedergibt. Diese originalgetreue Oberflächenreproduktion ist maßgeblich von der Hydrophilie des Abformmaterials abhängig. Sie ermöglicht eine bessere Benetzbarkeit der präparierten Zahnhartsubstanz im feuchten Milieu bzw. ein homogenes Einfließen in den feuchten Sulkus und eine bessere Benetzbarkeit des Abformmaterials mit Gips bei der Modellherstellung. ^{48, 49, 77, 89} Definierte Vorgaben bzgl. der Hydrophilie sind aktuell nicht in der ISO 4823 verankert.

Silikone sind, im Gegensatz zu Polyether, aufgrund ihrer chemischen Struktur hydrophob. Um diese unerwünschte Materialeigenschaft zu kompensieren, können Silikone heute durch besondere oberflächenaktive Zusätze hydrophiliert werden. ^{19, 83, 93} Eine ausführliche Betrachtung der Hydrophilie erfolgt in Kapitel 3.1.

3 Literaturübersicht

3.1 Hydrophilie - Grenzflächenphänomene

Wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, ist die Hydrophilie für Elastomere eine wichtige Materialeigenschaft. Der Begriff *hydrophil* stammt aus dem Griechischen, abgeleitet von polarem Wasser bedeutet es „Wasser liebend, dem Wasser zugeneigt sein“. Im Gegensatz dazu bedeutet wasserabweisend *hydrophob*.³³

Wasser ist ein gewinkelt gebautes Dipolmolekül, bei dem die Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls asymmetrisch ist. Das negative Ende des Dipols liegt am O-Atom, das positive Ende zwischen den beiden H-Atomen. Im Bereich des O-Atoms sind die Bindungen polariert. Fehlt eine polare Gruppe, ist das Molekül unpolar, wie zum Beispiel bei Kohlenwasserstoffketten.⁹⁸ Silikone sind, im Gegensatz zu Polyether apolar bzw. hydrophob, da ihre Molekularstruktur aus langkettigen Kohlenwasserstoffen besteht.

Aus physikalischer Sicht bildet Wasser an der Grenze zu einer anderen Phase (Festkörper oder Gas) eine Grenzflächenspannung. Diese entsteht durch ein ungleiches Kräfteverhältnis von Wassermolekülen an Grenzflächen. Während sich Moleküle im Inneren einer Flüssigkeit gleichstark anziehen, wirkt auf Moleküle an Grenzflächen eine Kraft zur Flüssigkeit hin.⁹⁸ Festkörper besitzen ebenfalls eine Grenzflächenspannung, allerdings ist diese nicht direkt messbar. Hier wird der Begriff Grenzflächenenergie zugeordnet.²⁶ Ist die Grenzflächenenergie des Festkörpers niedriger, als die Grenzflächenspannung der Flüssigkeit, ist dieser schlecht benetzbar.

Die Hydrophilie eines Festkörpers kann durch den Kontaktwinkel beschrieben werden, welcher zwischen einer ebenen Festkörperoberfläche und der sie benetzenden Flüssigkeit bestimmt wird.^{48, 60, 64} Zur Ermittlung des Kontaktwinkels (θ) wird der Dreiphasenkontaktpunkt festgelegt. Dieser beschreibt den gemeinsamen Kontaktpunkt zwischen Festkörper (Fk), Flüssigkeit (Fl) und Gas (G). Von diesem Punkt ausgehend, bilden eine Tangente der Tropfenkontur und die Kontaktlinie zwischen Festkörper und Flüssigkeit einen Winkel.

Die Grenzflächenspannung, welche am Dreiphasenkontaktpunkt zwischen Festkörper/ Gas (γ_{FKG}), Festkörper/ Flüssigkeit (γ_{FKFI}) und Flüssigkeit/ Gas (γ_{FLG}) entsteht, bestimmt letztendlich das Maß der Benetzung des Festkörpers.³⁴ Der Kontaktwinkel kann gemäß der folgenden, mathematischen Gleichung nach *Young* berechnet werden.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\text{FKG}} - \gamma_{\text{FKFI}}}{\gamma_{\text{FLG}}}$$

Young Gleichung

Ist der Kontaktwinkel größer als 90° , gilt eine Oberfläche als hydrophob, kleinere Kontaktwinkel beschreiben hydrophilen Charakter (Abbildung 3.1). Erreicht der Kontaktwinkel 0° ist eine Oberfläche absolut benetzbar, bzw. im Gegensatz dazu, unbenetzbar bei 180° .⁸¹

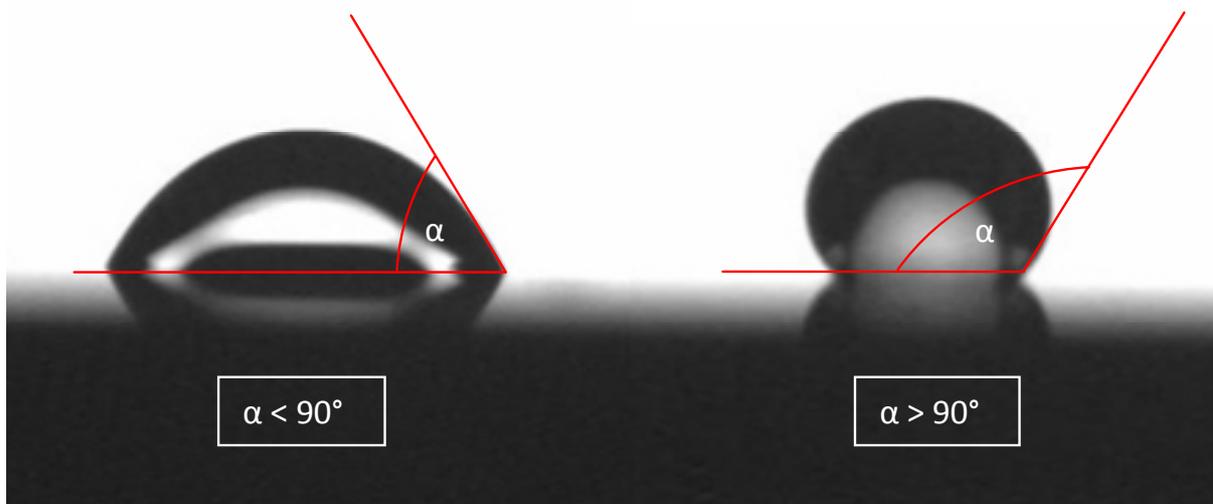


Abbildung 3.1: links: Kontaktwinkel $< 90^\circ$ = gute Benetzbarkeit; rechts: Kontaktwinkel $> 90^\circ$ = schlechte Benetzbarkeit

Die Differenz zwischen kleiner und größer werdenden Kontaktwinkeln einer benetzenden Flüssigkeit, bezeichnet man als Kontaktwinkel- oder Benetzungshysterese.³⁰ Ein Beispiel, welches die Kontaktwinkelhysterese veranschaulicht ist ein Wassertropfen, welcher auf einer schrägen Festkörperoberfläche abperlt (Abbildung 3.2). Bei Stillstand befinden sich alle Grenzflächenspannungen in einem metastabilem Gleichgewicht.²⁶

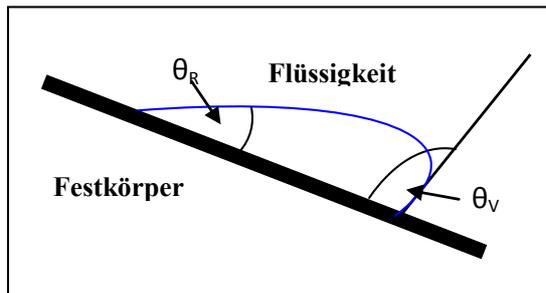


Abbildung 3.2: Tropfen auf einer schrägen Festkörperoberfläche; θ_R = Rückzugswinkel; θ_V = Vorrückwinkel

In Bezug auf Silikongrenzflächen und Wasser sind relativ hohe Kontaktwinkel zu erwarten, da Silikone unpolar sind und eine niedrigere Oberflächenenergie besitzen als Wasser.^{8, 34, 87} Bei der klinischen Anwendung kann dieser Nachteil ein dichtes Anfließen an nicht ganz trocken zu haltende Bereiche von Zahnstrukturen erschweren. Werden dabei relevante Stellen, wie zum Beispiel die Präparationsgrenze nicht korrekt abgeformt, kann dies die Qualität der Abformung und letztendlich des definitiven Zahnersatzes erheblich verschlechtern.⁶⁰

Ebenso kann es labortechnisch bei abgebundenen Abformungen, während der Modellherstellung zu Luftpfeinschlüssen in Gipsmodellen kommen. Dies kann zu weiteren Ungenauigkeiten in der Arbeits- und Werkstoffkette führen.

Im Bestreben diese klinischen als auch labortechnischen Probleme zu vermeiden, wurden in den letzten Jahren Versuche unternommen die hydrophoben A-Silikone für Feuchtigkeit besser benetzbar zu machen. In der Literatur wird diesbezüglich von zwei Verfahren berichtet. Hierbei handelt es sich zum einen um die Behandlung von Silikonoberflächen mit Plasmagas und zum anderen um die Modifizierung der Abformmaterialien mit Tensiden.

3.2 Tenside

Eine verbreitete Methode die Benetzungseigenschaften von Silikonen zu verbessern, ist die Modifizierung der Abformmaterialien mit Tensiden. Viele Hersteller bieten heute hydrophilisierte Vinylpolysiloxane an.

Tenside sind definitionsgemäß grenzflächenaktive Stoffe. Ihre chemische Struktur besteht aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben langkettigen Rest. Infolgedessen werden sie auch als *amphiphil* bezeichnet.²⁶ Aufgrund ihres charakteristischen Aufbaus, lagern sie sich an Grenz- oder Oberflächen von Festkörpern und Flüssigkeiten an. Dadurch unterbrechen sie die Struktur des jeweiligen Molekülnetzwerks und setzen die Oberflächenspannung herab.^{26, 65} Tenside werden nach ihren hydrophilen oder hydrophoben Enden klassifiziert.

3.2.1 Klassifizierung von Tensiden nach ihrer hydrophilen Gruppe

Das grundsätzliche Einteilungsprinzip der Tenside basiert auf der Ladungsstruktur der hydrophilen Kopfgruppe.^{26, 65} Es werden folgende 4 Gruppen unterschieden (Abbildung 3.3):

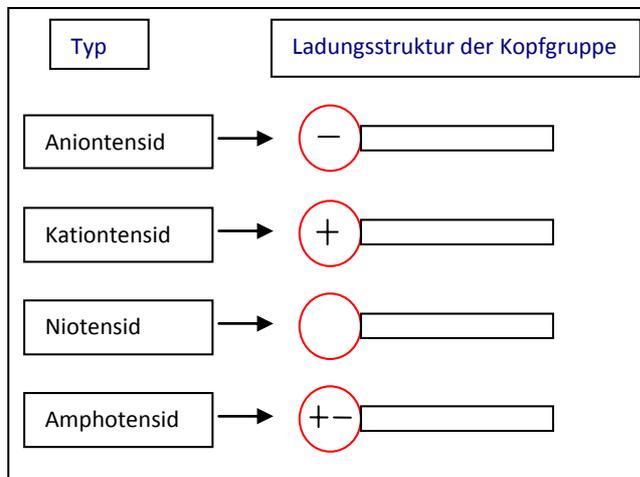


Abbildung 3.3: Klassifizierung der Tenside nach der Ladungsstruktur ihrer Kopfgruppe = hydrophiles Ende; Stab = hydrophobes Ende

Ionische Tenside (Anionentensid/ Kationtensid)

Ionische Tenside tragen an ihrem hydrophoben Rest eine hydrophile Gruppe. Während in einem polaren Lösungsmittel ein Teil der hydrophilen Gruppe am hydrophoben Rest gebunden bleibt (Tensidion), dissoziiert das Gegenion der hydrophilen Gruppe in die Lösung. Je nach Ladung, welche am Tensidion verbleibt unterscheidet man anionische Tenside (negative Ladung) und kationische Tenside (positive Ladung). Das Tensidion ist in Verbindung mit dem hydrophoben Rest der Träger der Tenseigenschaft.³⁸ Vertreter anionischer Tenside sind z.B. Carboxylate, Sulfonate oder Phosphate. Die hydrophile Gruppe kationischer Tenside kann z.B. aus Ammonium- oder Sulfoniumsalzen bestehen.

Nichtionische Tenside (Niotenside)

Die Kopfgruppe dieser Tenside trägt keine Ladung. Folglich dissoziieren keine Ionen. Ihre Wasserlöslichkeit erhält die Kopfgruppe in Verbindung einer oder mehrerer polarer Gruppen. Diese können beispielsweise Hydroxyl-, Amino-, Carboxyl- oder Estergruppen sein.^{26, 38}

Zur Hydrophilierung hydrophober A-Silikone werden meistens nichtionische Tenside herangezogen.^{14, 29, 67, 68} Ihre chemische Struktur ist am besten mit Silikonen kombinierbar.⁶⁸

Zwitterionische Tenside (Amphotenside)

Der hydrophile Teil dieser Tenside trägt negative als auch positive Ladungen, welche durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind und somit nicht dissoziieren können.

Amphotenside sind nach außen hin ungeladen, können aber durch Zugabe bestimmter Anionen oder Kationen ionisch werden. Vertreter dieser Gruppe sind beispielsweise Aminosäure-tenside oder Betaine.^{26, 38}

3.2.2 Klassifizierung von Tensiden nach ihrer hydrophoben Gruppe

Kohlenwasserstofftenside

Der hydrophobe Anteil des Tensids besteht aus einem Kohlenwasserstoffrest, an den eine hydrophile Gruppe gebunden ist. In Abhängigkeit der Beschaffenheit des Kohlenwasserstoffs und dessen Verbindung zur hydrophilen Gruppe, werden Tenside unterschiedlicher Konstitutionen unterschieden. Da kürzere Kohlenwasserstoffketten zu gut und längere zu schlecht wasserlöslich sind, beläuft sich die optimale Länge der Alkylketten auf 6 bis 22 C-Atome.³⁸

Perfluortenside

Der hydrophobe Aufbau ist ähnlich dem der Kohlenwasserstofftenside, mit dem Unterschied, dass alle H-Atome durch F-Atome ersetzt sind. Perfluortenside haben eine gute Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen und aggressiven Medien. Allerdings sind sie biologisch nicht abbaubar.³⁸

Silicontenside

Der hydrophobe Anteil der Silicontenside besteht aus Siloxangruppen, die in Verbindung mit Methyl- oder Methylengruppen an die hydrophile Gruppe gebunden ist. Sie sind sehr beständig gegenüber hohen Temperaturen. Allerdings weisen Silicongruppen – besonders Trisiloxane – eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit auf, die in Kontakt mit Wasser zur Zerstörung der Tenside führen kann.³⁸

Block-Copolymere

Unter Block-Copolymeren versteht man verschiedene aneinandergrenzende Polymerblöcke unterschiedlicher Monomerspezies. Dabei besteht jeder Block aus einer Monomersorte. Zur Herstellung von Block-Copolymeren mit Tensidcharakter müssen hydrophile mit hydrophoben Blöcken kombiniert werden. Trotz der Vielzahl an Möglichkeiten Polymerblöcke zu Copolymeren zu kombinieren, wurden bislang nur zwei Typen mit Tensidcharakter gefunden.³⁸

Die hydrophobe Gruppe verbindet das Tensid mit dem Silikon. Allerdings ist die Wahl des Tensids, welches letztendlich der Basismasse von Silikonem zugeführt wird material- und tensidspezifisch.

3.3 Methoden zur Bestimmung der Hydrophilie von elastischen Abformmaterialien

3.3.1 Wiedergabegenauigkeit von Abformung und Modell

Einige Autoren analysierten die Modellqualität anhand der Anzahl oder des Volumens von Bläschen, um anschließend Rückschlüsse auf die Hydrophilie des Abformmaterials zu ziehen. Es stellte sich heraus, dass unter Verwendung von hydrophilierten Silikonen, sowohl die Abformungen, als auch die damit hergestellten Gipsmodelle, die wenigsten Blaseneinschlüsse erkennen ließen.^{17, 21, 60, 67, 70, 75, 89}

Anhand dieses Verfahrens wurden Zusammenhänge zwischen der Hydrophilie und der Qualität von Abformungen vermutet. Allerdings lässt diese Methode keine Aussage über chemisch-physikalische Interaktionen zwischen Wasser und Silikon zu. Weitere Materialeigenschaften, wie zum Beispiel die Konsistenz, können nicht differenziert werden.

3.3.2 Kontaktwinkelmessung

Zur Bestimmung der Hydrophilie von elastischen Abformmaterialien ist die Kontaktwinkelmessung eine Methode, welche in der Literatur am häufigsten beschrieben ist. Es werden zwei Verfahren unterschieden, mit denen die Kontaktwinkel bestimmt werden können: die Wilhelmy-Methode und die Sessile Drop-Methode.

Vertikalplattenmethode nach WILHELMY („WILHELMY-Methode“)

Das Messprinzip der Vertikalplattenmethode nach Wilhelmy dient der Messung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten, eignet sich aber auch zur Messung von Kontaktwinkeln.

Die Unterkante eines Prüfkörpers definierter Ausmaße wird mit einer Flüssigkeit bekannter Oberflächenspannung in Kontakt gebracht. Das Ende des Prüfkörpers befindet sich dabei auf Höhe des Flüssigkeitsspiegels und wird auch als „Eintauchtiefe Null“ bezeichnet, um Auftriebskorrekturen zu vermeiden. Genau wie in einer Kapillare, bei Berührung mit einer Flüssigkeit eine Flüssigkeitssäule empor steigt, vollzieht sich dieser Vorgang an der Unterkante des Prüfkörpers. Ein dünner Flüssigkeitsfilm zieht an der Prüfkörperoberfläche und führt zu einer Gewichtsänderung des Prüfkörpers, welche mit einer Feinwaage ermittelt werden kann. Dabei wird der Kontaktwinkel (θ) gemessen, welcher sich zwischen der Tangente an der Benetzungslinie und der Prüfkörperoberfläche bildet. Nachstehende Formel zeigt die, für die Wilhelmy Technik notwendigen Variablen, welche für die Berechnung des Kontaktwinkels notwendig sind.²⁶

$$\cos \theta = \frac{F}{L \times \gamma}$$

F = Kraft, mit welcher der Prüfkörper in die Flüssigkeit gezogen wird;

L = Länge bzw. Umfang der benetzten Prüfkörperunterkante;

γ = Oberflächenspannung der benetzenden Flüssigkeit;

θ = Kontaktwinkel zwischen der Tangente an die Benetzungslinie und der Prüfkörperoberfläche ²⁶

Die Vorteile der Wilhelmy-Methode sind eine vom Prüfer unabhängige gute Reproduzierbarkeit und die hohe Sensibilität für Kontaktwinkeländerungen von bis zu 0,5°. ⁷ Allerdings kann eine gesicherte Reproduzierbarkeit nur gewährleistet werden, wenn die zu benetzenden Prüfkörper, in ihrer gesamten Form, die gleiche Benetzbarkeit aufweisen und möglichst starr sind. Da elastische Abformmaterialien – hauptsächlich Typ 3 – diese Prüfkörperanforderungen nicht erfüllen, ist die Kontaktwinkelmessung mit der Wilhelmy-Methode ungeeignet.

Methode des liegenden Tropfens („Sessile Drop-Methode“)

Eine Methode, welche in der Literatur am häufigsten zur Bestimmung von Kontaktwinkeln an elastischen Abformmaterialien genutzt wird ist die Sessile Drop-Methode. Es wird hierbei zwischen der dynamischen und statischen Kontaktwinkelmessung unterschieden. ²⁶

a) Bestimmung des dynamischen Kontaktwinkels

Während ein Tropfen einer definierten Flüssigkeit auf einer Festkörperoberfläche abgesetzt wird, verbleibt die applizierende Kanüle im Tropfen. Das Tropfenvolumen wird durch Zugabe oder Abziehen der Flüssigkeit vergrößert oder verkleinert. Während sich die Tropfenkontur über die Festkörperoberfläche entsprechend nach außen oder innen bewegt, wird der Kontaktwinkel zu verschiedenen Zeiten gemessen. Der dabei ermittelte Vorrückwinkel wird zur Berechnung der freien Oberflächenenergie herangezogen und der Rückzugswinkel gibt Auskunft über die Oberflächenrauigkeit der Festkörperoberfläche.

Wird bei dieser Methode das Tropfenvolumen vergrößert oder verringert, ohne dass sich die Randlinie des Tropfens verschiebt, kann die zuvor geschilderte Kontaktwinkelhysterese bestimmt werden (3.1). Als Nachteil erweisen sich zeitabhängige Veränderungen der Tropfenkontur. Sie können mit der Bestimmung des dynamischen Kontaktwinkels nicht nachvollzogen werden.

b) Bestimmung des statischen Kontaktwinkels

Die Messung des statischen Kontaktwinkels erfolgt, nachdem ein Tropfen mit einem konstanten Volumen auf einer Festkörperoberfläche abgesetzt wurde. Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und Festkörper führen dazu, dass sich der Kontaktwinkel vergrößert oder verkleinert. Folgende Ursachen können für die zeitlichen Veränderungen der Kontaktwinkel verantwortlich gemacht werden:

- Bewegungen gelöster Stoffe im Tropfen in oder gegen Richtung Grenzfläche
- Diffusion oberflächenaktiver Stoffe vom Festkörper in die Flüssigkeit
- Verdampfen der Tropfenflüssigkeit
- interaktive chemische Reaktionen
- Quellung des Festkörpers

Ein Vorteil dieser Methode am liegenden Tropfen (Sessile Drop-Methode) im Hinblick auf die Kontaktwinkelmessung an hydrophilierten A-Silikonon ist, dass Kontaktwinkelveränderungen über die Zeit beobachtet werden können. Dies kommt besonders der zeitabhängigen Wirkung der Tenside zu Gute. Zusätzlich können Kontaktwinkelmessungen gerade an elastischen Abformmaterialien unter statischen Bedingungen besser reproduziert werden, als unter dynamischen Bedingungen.

3.4 Einflussfaktoren auf die Kontaktwinkel von Silikonon

Ein Problem hydrophiler Silikonon ist, dass unterschiedliche Faktoren (z.B. Desinfektionslösungen, Speichel etc.) die Oberflächeneigenschaften verändern und sich in der Folge im ungünstigsten Fall negativ auf das Abformergebnis und das Arbeitsmodell auswirken. In der Literatur sind diesbezüglich einige Untersuchungen zu finden, welche die Hydrophilie von elastischen Abformmaterialien unter derartigen Aspekten untersuchten. Ein Ziel der Autoren war es, Strategien zu entwickeln, welche die Hydrophilie der Silikonon aus klinischer, als auch aus werkstoffkundlicher Sicht verbessern könnten.

Damit Abformmaterialien unter immer gleichen Voraussetzungen hergestellt und nach standardisierten Verfahren auf ihre Materialeigenschaften hin untersucht werden können, ist die Einhaltung konstanter Umgebungsbedingungen besonders wichtig. Schon geringe Temperatur- oder **Luftfeuchtigkeitsänderungen** können dazu führen, dass Ergebnisse sensibler

Messverfahren, wie z.B. der Kontaktwinkelmessung verfälscht dargestellt werden und somit für standardisierte Messverfahren nicht mehr geeignet sind.

Diesen Zusammenhang untersuchten *Rupp et al.*⁷⁷, indem sie Kontaktwinkelmessungen an nicht ausgehärteten handelsüblichen Silikonen und einem Polyether vornahmen und diese Abformmaterialien, während des Abbindeprozesses erhöhten Luftfeuchtigkeitsbedingungen aussetzten. Ihre Ergebnisse zeigten, dass auf die veränderten Umgebungsbedingungen lediglich ein A-Silikon reagierte. Dabei kam es unmittelbar nach Tropfenabsetzung zu einem starken Kontaktwinkelabfall. Alle anderen geprüften Abformmaterialien zeigten gegenüber veränderten Luftfeuchtigkeitsbedingungen keine relevanten Kontaktwinkeländerungen. Zusätzlich beobachteten die Autoren, dass der Zeitpunkt der Tropfenabsetzung nach Mischbeginn einen Einfluss auf die Größe des Kontaktwinkels nahm. Sie folgerten aus ihren Ergebnissen, dass mit Voranschreiten des Polymerisationsgrades die initiale Hydrophilie eines Abformmaterials abnimmt.

Während des **Abbindevorgangs** verändert sich der physikalisch-chemische Zustand der Abformmasse. Deshalb wird in der Literatur zwischen Kontaktwinkelmessungen an ausgehärteten und nicht ausgehärteten Abformmaterialien unterschieden. Die Hydrophilie von Abformmaterialien soll Rückschlüsse über das Anfließverhalten von **frisch angemischtem** Abformmaterial erlauben.

*Mondon et al.*⁶⁴ untersuchten hierzu die Hydrophilie unterschiedlicher, frisch angemischter Elastomere mit der Sessile Drop-Methode. Für ihre Messungen verwendeten sie deionisiertes Wasser. Mit Hilfe einer hoch zeitauflösenden Kamera konnten sie neben Änderungen der Tropfenform auch den initialen Kontaktwinkel zwischen Probekörper und Wassertropfen ermitteln. Ihre Ergebnisse zeigten für Silikone, unmittelbar nach Tropfenabsetzung, größere Kontaktwinkel als für Polyether. Erst nach ein paar Sekunden fiel die Kontaktwinkelkurve des Silikons auf ein ähnliches Niveau wie bei dem Polyether. Sie führten diesen Sachverhalt auf eine mögliche zeitverzögerte Freisetzung der Tenside aus dem Silikon zurück.

Die Autoren *Kim et al.* und *Rupp et al.* beschrieben in ihren Untersuchungen ähnliche Ergebnisse.^{31, 32, 44, 78-80, 89} Zusätzlich analysierten sie die Kontaktwinkel von Elastomeren zu definierten Zeitpunkten nach Mischbeginn. Dadurch erhielten sie Informationen über die initiale Hydrophilie in Abhängigkeit der unterschiedlichen Polymerisationsgrade des Abformmaterials. Sie beobachteten mit zunehmendem Polymerisationsgrad eine Hydrophobierung der Silikone. Weitere Autoren führten diese Phänomene darauf zurück, dass die zunehmende

Verdichtung der Masse die Aktivität der Tenside behindert. Die Folge ist eine verlangsamte Bewegung der Tenside Richtung Materialoberfläche.^{34, 82} Für die Praxis bedeutet dies, dass am Patient auf ein zügiges Abformen nach Mischbeginn geachtet werden sollte.⁶⁴

Weitere Einflussfaktoren, wie **Tropfenvolumen** oder **Schichtdicke** des Prüfkörpers haben laut *Kugel et al.*⁴⁸ keinen maßgeblichen Einfluss auf die Hydrophilie von Vinylpolysiloxanen im plastischen Zustand.

All diese Untersuchungen wurden an frisch angemischten Abformmaterialien vorgenommen. Sie spiegeln die klinische Situation während der Abformung am ehesten wieder. Ein Nachteil dieser Untersuchungen ist, dass die Bestimmung der Hydrophilie, mittels Kontaktwinkelmessung schwierig durchzuführen ist. Wird ein Wassertropfen auf frisch angemischtes, niedrig visköses Abformmaterial aufgetragen, kann es vorkommen, dass dieser in die Abformmasse leicht einsinkt. Dadurch liegt der auszuwertende Kontaktwinkel unterhalb der Betrachtungsebene, so dass die, in dem Verfahren verwendete, Berechnung des Kontaktwinkels zu ungenauen Messergebnissen führt. Aus diesem Grund ist die Standardisierung schwierig.⁵ Auch die Kontaktwinkelberechnung mittels der Wilhelmy-Methode ist für diese Art von Proben ungeeignet.

Kontaktwinkelmessungen an **ausgehärteten** Abformmassen erweisen sich diesbezüglich als unproblematischer. Zu diesem Themenbereich sind in der Literatur Studien beschrieben, welche die Hydrophilie von Abformmaterialien nach Behandlung mit unterschiedlichen **Flüssigkeiten** untersuchten. Der Schwerpunkt lag auf Flüssigkeiten, welche besonders im Praxisalltag vorkommen. Es wird von Speichel, Desinfektionslösungen und Benetzungsmitteln berichtet.

Speichel ist ein organischer Biofilm, der neben dem Hauptanteil Wasser zahlreiche amphiphile Proteinmoleküle enthält. Dadurch wird die Oberflächenspannung des Speichels reduziert und ermöglicht eine gute Haftung an oralen Strukturen. *Vassilakos et al.*⁸⁷ untersuchten die Auswirkungen des Speichelfilms auf die Hydrophilie elastomerer Abformmaterialien. Sie tauchten Prüfkörper in Speichel und bestimmten anschließend die Kontaktwinkel. Neben einer Hydrophilierung aller Elastomere wurden für tensidhaltige Silikone die kleinsten Kontaktwinkel beobachtet.

Auch *Kess et al.*⁴³ untersuchten die Hydrophilie von elastischen Abformmaterialien nach Speichelkontamination. Allerdings erhielten sie nur für eines von drei hydrophilierten Silikonen kleinere Kontaktwinkel.

Nach Entnahme aus dem Mund werden Abformungen desinfiziert. Dies geschieht im Allgemeinen durch Einlegen in ein **Desinfektionsbad** oder Aufsprühen eines Desinfektionssprays. Hierdurch lassen sich die Risiken einer Infektionsübertragung minimieren.⁵³ In wie fern sich diese Nachbehandlungen auf die Hydrophilie von Elastomeren auswirken, wurde in den folgenden Untersuchungen genauer analysiert.

*Pratten et al.*⁷⁴ stellten anhand einer in vitro Studie fest, dass der Einfluss unterschiedlicher Desinfektionslösungen die Hydrophilie tensidhaltiger Silikone verschlechterte, jedoch keine maßgeblichen Auswirkungen auf die Kontaktwinkel nicht-hydrophiler Silikone hatte. Zusätzlich kann der Kontaktwinkel durch die Einwirkdauer der Desinfektionslösung auf das Abformmaterial und die chemische Zusammensetzung des Desinfektionsmittels deutlich erhöht werden.⁴⁴

Über ähnliche Ergebnisse berichteten *Lepe et al.* und *Davis et al.*^{23, 51-53} Zusätzlich berücksichtigten sie in ihren Studien unterschiedliche Benetzungszeiten und Mischtechniken. Ihre Ergebnisse zeigten keine Verschlechterung der Hydrophilie bei einer Verlängerung der Einwirkzeit des Desinfektionsmittels.

Weitere Versuche Desinfektionslösungen oder Sprays zusätzlich mit **Benetzungsmitteln** zu modifizieren erwies sich als eine Methode^{1, 2, 9, 43}, die Hydrophilie tensidhaltiger Silikone trotz Desinfektion zu verbessern.

*Milward et al.*⁶³ konnten diese Ergebnisse in ihren Untersuchungen ähnlicher Durchführung nicht bestätigen. Nur die alleinige Anwendung von Benetzungssprays führte nach ihren Ergebnissen zum Erfolg. Auch klinische Untersuchungen von *Millar et al.*^{61, 62} zeigten eine positive Auswirkung von tensidhaltigen Konditionierungslösungen, welche unmittelbar vor der Abformung auf die Zähne appliziert wurde. Ihre Ergebnisse wurden durch Zählen von Blasen in der Abformung oder in Gipsmodellen ermittelt.

Die Ergebnisse all dieser Untersuchungen zeigen, dass die Hydrophilie tensidhaltiger Silikone von verschiedenen Faktoren beeinflusst werden kann. Sie fallen zum einen sehr materialspezifisch aus und zum anderen hängt das Ausmaß der Kontaktwinkeländerung auch maßgeblich von der sie benetzenden Flüssigkeit ab.

Die bisher erwähnten Untersuchungen erfolgten an markteingeführten Abformmaterialien. So war lediglich von Herstellerangaben bekannt, ob ein Abformmaterial hydrophiliert war oder nicht. Anhand der Ergebnisse ist es zwar möglich Abformmaterialien qualitativ zu vergleichen. Allerdings können, aufgrund fehlender Tensidangaben, wissenschaftliche Interpretationen bezüglich interaktiver Zusammenhänge (Silikon/ Tensid/ Flüssigkeit) nicht hinreichend geklärt werden. In der Literatur sind nur wenige Untersuchungen beschrieben, die sich mit hydrophilierten Silikonen befassen, deren Tensidzusammensetzung und -konzentration bekannt war.

3.4.1 Untersuchungen zum Wirkmechanismus von Tensiden

Die Hydrophilie eines Abformmaterials kann nach Literaturangaben durch den Kontaktwinkel beschrieben werden. Abformmaterialien, wie die Polyether, welche aufgrund ihres chemischen Aufbaus hydrophil sind, zeigen eine hohe Affinität zu feuchten Oberflächen. Diese intrinsische Hydrophilie spiegelt sich in niedrigen Kontaktwinkeln wieder.⁴⁶

Im Gegensatz dazu sind Silikone, aufgrund ihres chemischen Aufbaus hydrophob. Erst die Zugabe von Tensiden ermöglicht eine Erhöhung ihrer Oberflächenhydrophilie. Für diesen Sachverhalt, werden in der Literatur drei Ursachen diskutiert: Wenn hydrophilierte Abformmaterialien mit Feuchtigkeit in Berührung kommen, migrieren ihre Tenside an die Oberfläche des Materials.^{34, 46, 82} Anschließend verbleiben die Tenside in der Materialoberfläche (1), die Tenside diffundieren in die benetzende Flüssigkeit (2) oder es tritt eine Kombination beider Phänomene ein (3).^{34, 46, 49, 67, 68, 82, 85}

Obwohl alle drei Theorien zu einer Erniedrigung des Kontaktwinkels führen, liegt die Ursache in zwei unterschiedlichen, physikalischen Mechanismen. Eine Diffusion der Tenside in die benetzende Flüssigkeit führt zu einer Herabsetzung der Grenzflächenspannung der Flüssigkeit und nicht zu einer Erhöhung der Grenzflächenenergie des Materials. Sollte sich diese Hypothese bestätigen, hätte dies direkte Auswirkungen auf die Aussagekraft von Kontaktwinkelmessungen. Diese interaktiven Zusammenhänge zwischen Tensid, Material und Wassertropfen wurden bisher nur teilweise untersucht.

Die Autoren *Oh et al.*⁶⁸ berücksichtigten dies in ihren Untersuchungen. Ihr Ziel war die Analyse der chemisch-physikalischen Wirkung von Tensiden mit unterschiedlich starker Polarität auf die Hydrophilie von Silikonoberflächen. Dafür stellten sie nichtionische Tenside mit hydrophilen Gruppen unterschiedlicher Molmassen her. Sie bezeichneten sie entsprechend der

Länge der hydrophilen Gruppe mit NP4, NP6 und NP10. Im Allgemeinen sind Tenside umso hydrophober, je kleiner die Molzahl der hydrophilen Gruppe ist (vgl. Kapitel 3.2.1). Anschließend fügten sie die verschiedenen Tenside der Grundrezeptur von A-Silikon zu und bestimmten die Hydrophilie der Abformmaterialien mittels Kontaktwinkelmessung. Entgegen ihren Erwartungen, ergaben sich die kleinsten Kontaktwinkel am Silikon mit dem Tensid, das die kleinste hydrophile Gruppe trug (NP4). Als Ursache für dieses Ergebnis wurde eine bessere, räumliche Feinverteilung des Tensids über das Silikongerüst vermutet.

Mit einem ähnlichen Versuchsaufbau ermittelten *Lee et al.*⁴⁹ vergleichbare Ergebnisse wie *Oh et al.*⁶⁸ Zusätzlich variierten sie in ihren Untersuchungen die Tensidkonzentration und den Füllstoffanteil in der Silikonmasse. Generell führte eine Erhöhung der Tensidkonzentration bei allen Silikon zu kleineren Kontaktwinkeln. Allerdings wurde bei NP4 ab einer Tensidkonzentration von 1,5% kein signifikanter Kontaktwinkelabfall mehr beobachtet. Änderungen des Füllstoffgehalts hatten auf die Kontaktwinkelergebnisse keinen signifikanten Einfluss.

Die Autoren *Seo et al.*⁸² verglichen ebenfalls bekannte Tenside unterschiedlicher Konzentration. Als zusätzliche Variable untersuchten sie die Hydrophilie der Abformmaterialien nach 45 min, 24 h und 18 Tagen Wasserlagerung. Nach Ermittlung der Kontaktwinkel stellten sie fest, dass die Prüfkörper umso hydrophober wurden, je länger sie im Wasser gelagert wurden. Sie führten diese Ergebnisse darauf zurück, dass es sich hierbei um eine Freisetzung der Tenside aus dem Silikon in die Flüssigkeit handeln müsse.

Keine relevanten Kontaktwinkelveränderungen nach Wassereinwirkung beobachteten dagegen die Autoren *Norling et al.*⁶⁷. Allerdings hielten sie die Prüfkörper in ihren Untersuchungen für lediglich 30 s unter fließendes Wasser. So war die Einwirkzeit des Wassers auf das Silikon deutlich kürzer als bei den Untersuchungen von *Seo et al.*⁸². *Norling et al.*⁶⁷ kamen zu dem Schluss, dass der Abfall des Kontaktwinkels in direktem Zusammenhang mit einer Erhöhung der Oberflächenenergie des Silikons steht und sich nicht aus einer Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassertropfens herleitet.

Wenn auch der Versuchsaufbau zu *Seo et al.* und *Norling et al.* nicht identisch war, untermauerten die Autoren *Grundke et al.*³⁴ die Theorie von *Seo et al.*, indem sie in ihren in-vitro Studien die Grenzflächenspannung von Wasser nach Kontakt mit hydrophilierten Vinylpolysiloxan ermittelten. Ihre Ergebnisse zeigten mit gleichzeitigem Abfall des Kontaktwinkels, eine Abnahme der Grenzflächenspannung des Wassers. Ähnliche Ergebnisse ermittelten sie allerdings auch für hydrophobe C-Silikone. Infolgedessen schlossen sie die Hypothese nicht

aus, dass ebenso ein Verbleib der Tenside in der Materialoberfläche möglich ist, was sich wiederum mit den Ergebnissen von *Norling et al.* deckt.

3.5 Zusammenfassende Bewertung der Literatur

Die meisten Autoren stimmen darin überein, dass eine Hydrophilierung von Abformmaterialien aus Silikon zu besseren Abform- und Modellergebnissen führt. Weiterhin wird bei der Rekapitulation der Literatur deutlich, dass die Hydrophilie tensidhaltiger Abformmaterialien durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst werden kann. In der Literatur wird hierbei zwischen materialimmanenten Eigenschaften (Grad der Vernetzung) und Einflussfaktoren, welche von außen auf den Prüfkörper einwirken unterschieden.

Sie können sich entweder positiv oder negativ auf die Hydrophilie von tensidhaltigen Silikonen auswirken. Einige Autoren beschreiben ihre Kontaktwinkelergebnisse als tensid- oder materialspezifisch. Insgesamt wird die Ursache der variablen Kontaktwinkel in dem Wirkmechanismus der Tenside vermutet.

In den aktuellen Literaturdatenbanken sind nur wenige Untersuchungen zu finden, welche die Interaktionen zwischen Tensid, Silikon und Wasser analysieren. Es gibt derzeit keinen abschließenden Nachweis darüber, welche chemisch-physikalischen Mechanismen während der Benetzung tensidhaltiger A-Silikone mit Flüssigkeit ablaufen. Infolgedessen ist bis heute unklar, welche Aussagekraft die Kontaktwinkelmessung für hydrophilierte Vinylpolysiloxane enthält.

Um diese Thematik, insbesondere den Wirkmechanismus der Tenside besser zu verstehen, wurde die vorliegende Studie durchgeführt.

4 Ziel der Arbeit

Ziel dieser Studie war es

- die Auswirkungen unterschiedlicher Versuchsbedingungen auf die gemessenen Kontaktwinkel von Typ 3 Abformmaterialien zu untersuchen und
- den Wirkmechanismus von Tensiden in hydrophilierten A-Silikonem zu analysieren.

5 Material und Methode

Alle Messungen erfolgten unter standardisierten Prüfbedingungen bei $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ und $50 \pm 10\%$ Luftfeuchtigkeit.

Um die unter 4 genannten Thesen zu überprüfen wurden zunächst sechs Typ 3 Abformmaterialien unter drei verschiedenen Versuchsbedingungen ausgehärtet. Anschließend wurde an diesen Prüfkörpern der Kontaktwinkel bestimmt.

Mit dem Ziel den Wirkmechanismus der Tenside genauer verstehen zu können, wurde im Rahmen weiterer Messungen das Hauptaugenmerk auf die Kontaktwinkel der tensidhaltigen Silikone gelegt. Dafür wurden ausschließlich experimentelle Silikone unterschiedlicher Tensidkonzentration eingesetzt und deren Kontaktwinkel bestimmt sowie eine massenspektrometrische Analyse der Silikon-benetzenden Flüssigkeit durchgeführt.

5.1 Geprüfte Materialien

Für die Durchführung der Untersuchung wurden sechs Typ 3 Abformmaterialien verwendet. Hierbei handelte es sich um ein handelsübliches Kondensationsvernetzendes Silikon, einen Polyether und 4 experimentelle Vinylpolysiloxane, welche von der Firma Heraeus Kulzer in Dormagen, zur Verfügung gestellt wurden. Die 4 experimentellen A-Silikone unterschieden sich in der Konzentration der Tenside und in der Zusammensetzung der Basispaste. Nach Angaben der Firma handelte es sich bei dem nichtionischen Tensid um einen Siliko-Polyether (Abbildung 5.1).

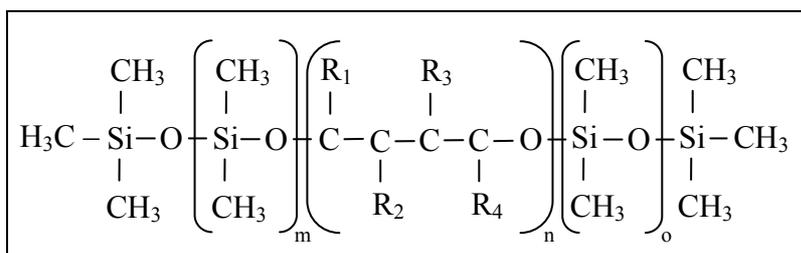


Abbildung 5.1: Siliko-Polyethertensid

Das A-Silikon ohne Tensid unterschied sich zusätzlich von den anderen tensidhaltigen A-Silikonen durch die Katalysatorkomponente. Das Verhältnis von Basis zu Katalysatorkomponente war 1:1. Alle verwendeten Abformmaterialien wurden in Automischkartuschen mit Mischkanülen geliefert. Tabelle 5.1 zeigt die Herstellerangaben zu den geprüften Abformmaterialien.

Tabelle 5.1: Herstellerinformationen und technische Daten der verwendeten Abformmaterialien

<i>Material</i>	<i>Kürzel</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Chargennummer</i>	<i>Chemischer Typ</i>
VPS ohne Tensid *	VPS 0%	Heraeus Kulzer	MHE 1032/ MHE 1037	Vinylpolysiloxan
VPS 1,5% Tensid *	VPS 1,5%	Heraeus Kulzer	MHE 1114/ MHE 1116	Vinylpolysiloxan
VPS 3% Tensid *	VPS 3%	Heraeus Kulzer	MHE 1115/ MHE 1116	Vinylpolysiloxan
VPS 5% Tensid *	VPS 5%	Heraeus Kulzer	MHE 1115-1/ MHE 1116	Vinylpolysiloxan
Xantopren Comfort Light	XCL	Heraeus Kulzer	250214	C-Silikon
Impregum Garant L DuoSoft	IGLD	3M ESPE	B 293554 C 293427	Polyether

* Experimentelle Vinylpolysiloxane (VPS) der Firma Heraeus Kulzer

5.2 Kontaktwinkelmessungen

5.2.1 Beschreibung des Kontaktwinkelmessgeräts

Die Messung der Kontaktwinkel erfolgte mit Hilfe eines Kontaktwinkelmessgerätes DSA10 (Krüss, Hamburg). Die dazugehörige Software „Drop Shape Analysis“ ermöglichte eine computergestützte Tropfenerzeugung, Videoaufnahme und Bildauswertung des Flüssigkeitstropfens.

Die Grundkomponenten des Kontaktwinkelmessgeräts sind eine Dosiereinheit zur präzisen Dosierung von Flüssigkeiten, ein Probenstisch, eine diffuse Lichtquelle und eine CCD-Kamera. Die Ansteuerung der Dosiereinheit sowie der CCD-Kamera erfolgte computergestützt über die Software Drop Shape-Analysis (Vers. 1.9, Krüss, Hamburg). Alle Elemente des DSA10 sind zu einer Einheit miteinander verbunden und über eine serielle Schnittstelle an einem Computer angeschlossen. Abbildung 5.2 zeigt das im Rahmen dieser Untersuchung verwendete Kontaktwinkelmessgerät.

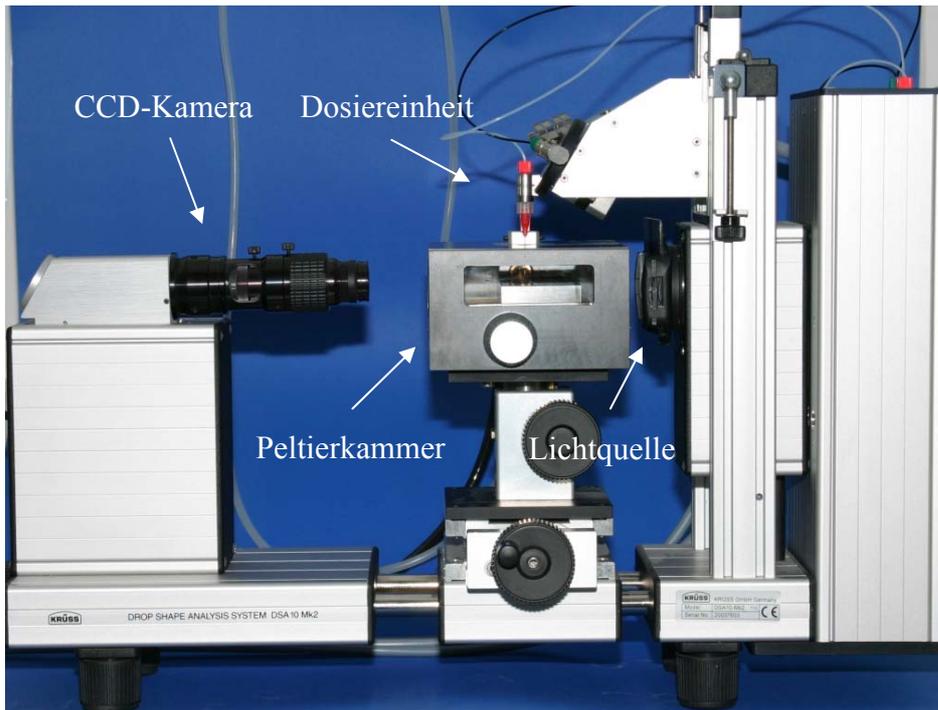


Abbildung 5.2: Kontaktwinkelmessgerät DSA10 (Krüss, Hamburg)

Die **Dosiereinheit** besteht aus einem Spritzensystem, das über einen dünnen Schlauch mit einer Kanüle verbunden ist. Die Kanüle kann PC gesteuert, in vertikaler und horizontaler Richtung bewegt werden. Die Tropfendosierung erfolgt ebenfalls computergesteuert. Beim Absenken bewegt sich die Kanüle in eine Öffnung, der unter ihr liegenden Probenkammer Richtung Probenstisch.

Der **Probenstisch** befindet sich in einer **Peltierkammer**. Er kann zur Platzierung des Prüfkörpers schubladenartig aus der Kammer heraus gezogen werden. Die Peltierkammer wird über ein separates Steuerelement temperiert, über das Soll- und Isttemperatur eingestellt und abgelesen werden können. Die Peltierkammer ist waagrecht ausgerichtet und parallel zur Kameraachse. Sie befindet sich zwischen einer **Lichtquelle** und einer **CCD-Kamera**. An den Seiten und in der Front befinden sich an der Peltierkammer Glasscheiben. Durch diese kann ein Lichtstrahl ausgehend von der Lichtquelle auf der rechten Seite, durch die Peltierkammer in die Kamera auf der linken Seite einfallen. Um zu verhindern, dass Lichtstrahlen, die vom oberen Teil der Lichtquelle ausgehen, an der Tropfenoberseite kleinerer Tropfen reflektiert werden und dadurch zu einer Verzerrung des Tropfenbildes führen, wurde die Beleuchtungsöffnung mittels einer angebrachten Blende im oberen Drittel abgedeckt.

Mit Hilfe der CCD-Kamera, die sich auf der gegenüberliegenden Seite der Lichtquelle befindet, erfolgte die Videoaufzeichnung mit einer Auflösung von 768 x 576 x 8 Bit. 8 Bit Farbtiefe ermöglichen die Darstellung von 256 verschiedenen Graustufen. Ein Frame Grabber dient dazu, die photographischen Aufnahmen zu digitalisieren und als Pixel-Bilder auf dem Bildschirm darzustellen. Die Datei wird als Video im AVI Format gespeichert.

5.2.2 Prüfkörperherstellung

Für die Herstellung der Prüfkörper wurde ein eigens für diese Studie angefertigter Metallblock aus V₂A-Stahl verwendet. Die Prüfkörperform ist 80 mm lang, 50 mm breit und 10 mm hoch. An ihrer Oberseite weist sie eine 1 mm tiefe Ausfräsung auf, die 60 mm lang und 15 mm breit ist. Die Kanten der Ausfräsung an der Längsseite stehen im rechten Winkel zur Oberseite. Die Enden der Ausfräsung sind jeweils angeschrägt und münden in schmale Abflussrinnen. (Abbildung 5.3). Der Edelstahlblock wurde vor jeder Prüfkörperherstellung mit Ethanol und Papiertüchern gereinigt.

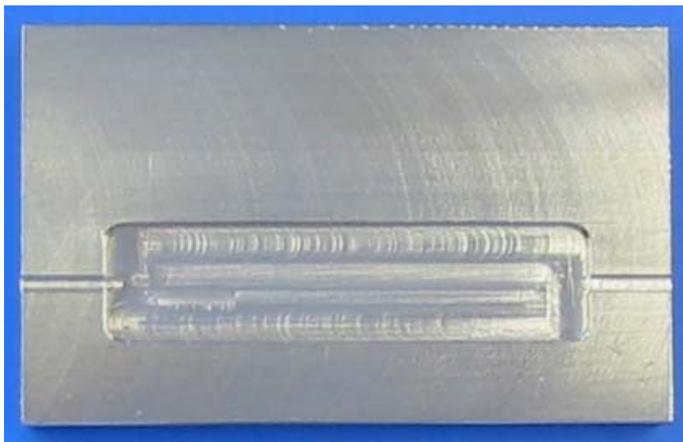


Abbildung 5.3: Prüfkörperform

Zu Beginn wurden die Automischkartuschen der Abformmaterialien in die jeweiligen dazu passenden Dispenser eingelegt. Für ein gleichmäßiges Mischungsverhältnis zwischen Basis- und Katalysatorpaste, wurde die zur Kartusche gehörige Mischkanüle verwendet und darauf geachtet, dass vor dem Aufsetzen der Mischkanüle die Pasten die Austrittsöffnungen der Kartusche ausfüllten. Zusätzlich wurden die ersten 3-4 ml Abformmaterial nach Austritt aus der Mischkanüle verworfen.

Unmittelbar nach Austritt des Abformmaterials aus der Mischkanüle wurde mit einer Stoppuhr die Zeitmessung gestartet.

Es wurden sechs Prüfkörper pro Material hergestellt, deren Aushärtung unter verschiedenen Bedingungen erfolgte. Im Folgenden werden alle drei Verfahren getrennt beschrieben.

Aushärtung des Abformmaterials ohne Abdeckung

Etwa 2 ml Abformmaterial wurden an dem einen Ende der Ausfräsung der Prüfkörperform appliziert. Anschließend wurde eine teflonbeschichtete Spatelschneide hinter der Ausfräsung aufgesetzt und vorsichtig über die Abformmasse entlang der Rinne gezogen. Während des Glattstreichens wurde darauf geachtet, dass keine Blasen einschließen zu Unebenheiten der Prüfkörperoberfläche führten.

Das Abformmaterial härtete an der Umgebungsluft aus. Abbildung 5.4 zeigt einen nach diesem Verfahren ausgehärteten Prüfkörper.

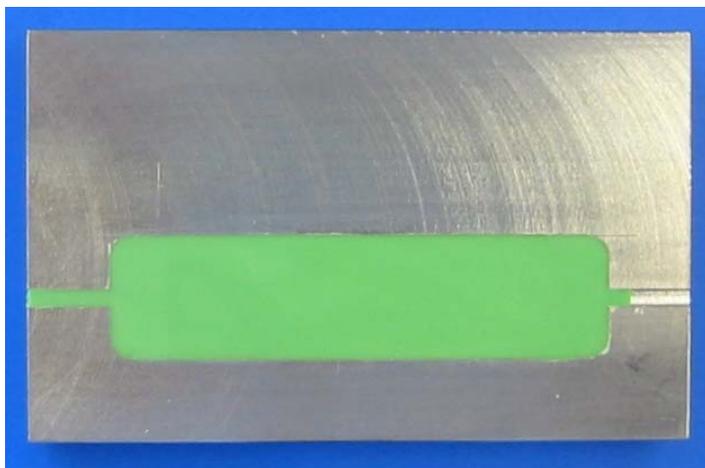


Abbildung 5.4: Prüfkörperform mit Abformmaterial; ohne Abdeckung ausgehärtet

Aushärtung des Abformmaterials unter einer Glasplatte

Im Rahmen dieses Verfahrens, wurde das Abformmaterial, nachdem es in die Ausfräsung appliziert wurde, mit einer Glasplatte abgedeckt.

Glas ist ein amorphes Material, dessen molekulare Zusammensetzung zu einem Hauptbestandteil aus Siliziumoxid (SiO_2) besteht. Im Rahmen von Vorversuchen wurde festgestellt, dass die Oberfläche von Glas – in dieser Untersuchung ein Objektträger (Menzel-Gläser[®], Glasbearbeitungswerk GmbH & Co. KG, Braunschweig) –, nach vorherigem Abdampfen mit einer Flamme Kontaktwinkel unter 10° zeigte.

Es wurde wie folgt vorgegangen: Ein Objektträger aus Glas, von 76 mm Länge, 26 mm Breite und 1 mm Dicke, wurde vor Gebrauch von Oberflächenbelägen gereinigt. Dafür wurde jede Seite des Objektträgers 2-3 mal zügig durch die Flamme eines Bunsenbrenners gezogen, bis auf der Oberfläche keine Beläge mehr sichtbar waren. Nach Abkühlung auf Umgebungstem-

peratur, wurde mit der Herstellung der Prüfkörper begonnen. Hierbei wurde das Abformmaterial mittig, entlang der Längsrichtung in die Ausfräsung der Prüfkörperform appliziert. Anschließend wurde die Abformmasse mit der abgedampften Glasplatte planparallel gepresst. Ein Teil des überschüssigen Materials konnte dabei über die seitlichen Abflussrinnen abfließen (Abbildung 5.5). 15 min vor Messbeginn wurde der Objektträger von dem Abformmaterial entfernt.



Abbildung 5.5: Prüfkörper unter Objektträger ausgehärtet

Aushärtung des Abformmaterials unter einer Kunststoffplatte (Plexiglas®)

Plexiglas® ist der Handelsname für ein glasklares, hartes und thermoplastisches Polymer (Acrylglas). Im Rahmen dieser Untersuchung wurde eine PMMA-Platte (Glaskontor, Gießen) mit 100 mm Länge, 50 mm Breite und 10 mm Dicke verwendet. Sie war vom Hersteller mit einer Schutzfolie bedeckt. In Voruntersuchungen wurde der Kontaktwinkel der Kunststoffplatte ermittelt. Er betrug unmittelbar nach Abziehen der Schutzfolie zwischen 70-80° und lag somit deutlich über den Werten von Glas.

Nach Applikation des Abformmaterials in die Prüfkörperform wurde die Schutzfolie von der PMMA-Platte entfernt und die Abformmasse mit der Platte planparallel gepresst. Auch hierbei konnte ein Teil des überschüssigen Abformmaterials über die seitlichen Abflussrinnen des Prüfkörperblocks entweichen (Abbildung 5.6). 15 min vor Beginn der ersten Kontaktwinkelmessung wurde die Abdeckung entfernt.

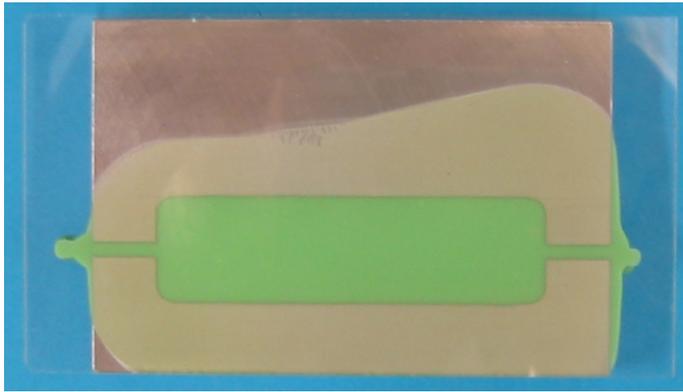


Abbildung 5.6: Prüfkörper unter PMMA-Platte ausgehärtet

5.2.3 Durchführung der Kontaktwinkelmessung

Für eine korrekte Messung und Auswertung ist eine gute Einstellung des Tropfenbildes wichtig. Die drei Einstellungen Bildgröße, Helligkeit und Bildschärfe wurden nacheinander so eingestellt, dass ein optimales Tropfenbild zur Auswertung genutzt werden konnte.

Je größer die **Bildgröße**, desto mehr Pixel stehen für die Auswertung des Tropfenrandbereichs zur Verfügung. Deshalb wurde die Brennweite des Kameraobjektivs so eingestellt, dass der Tropfen eine Größe von mindestens 50% der Bildbreite einnahm.

Bei der **Helligkeitseinstellung** wurde darauf geachtet, dass das Tropfenbild nicht zu hell und nicht zu dunkel dargestellt wurde. Das Tropfenbild teilte sich dabei in einen oberen hellen und unteren dunkleren Bereich. Die optimale Helligkeit wurde so eingestellt, dass sich der dunkle Bereich knapp unterhalb der Basislinie (=Kontaktlinie) befand.

Die **Bildschärfe** (Fokus) ist ein wichtiges Kriterium für die Messgenauigkeit. Sie wurde mit Hilfe eines Fokus-Assistenten eingestellt. Hierbei wurde darauf geachtet, dass Tropfenkontur und Kanülenspitze so kontrastreich dargestellt waren, dass bei der Auswertung alle Graustufenpixel der Tropfenkontur möglichst genau erfasst werden konnten.

Im Rahmen dieser Untersuchung wurde als Medium deionisiertes Wasser (Fluka[®], Steinheim) verwendet. Tropfendosierung und Tropfenabsetzung verliefen computergesteuert. Hierfür wurden zuvor mit Hilfe der DSA 1.9 Software Tropfenvolumen und Bewegungsabläufe der Kanüle festgelegt, die anschließend computergesteuert ausgeführt und angefahren wurden.

Folgende drei Positionen umfasste die **Spritzensteuerung**: die „default position“, „parking position“ und „deposition position“.

Mit der „**default position**“ wurde die Ausgangsposition der Kanüle vor Beginn der Dosierung festgelegt. In dieser Position befand sich die Kanülenspitze oberhalb der Peltierkammer und zeigte lotrecht nach unten. In der „**parking position**“ befand sich die Kanülenspitze senkrecht in der Peltierkammer. Sie war so positioniert, dass sie auf dem Videobild oben mittig und etwa 2 mm sichtbar war. In dieser Position wurde ein Tropfen von 4 μl vordosiert. Die „**deposition position**“ ist die Position, an der ein Tropfen auf dem Prüfkörper abgesetzt wurde. Dabei berührte der vordosierte Tropfen die Probenoberfläche gerade soweit, bis er sich von der Kanülenspitze löste. Abbildung 5.7 zeigt zwei Tropfenpositionen.

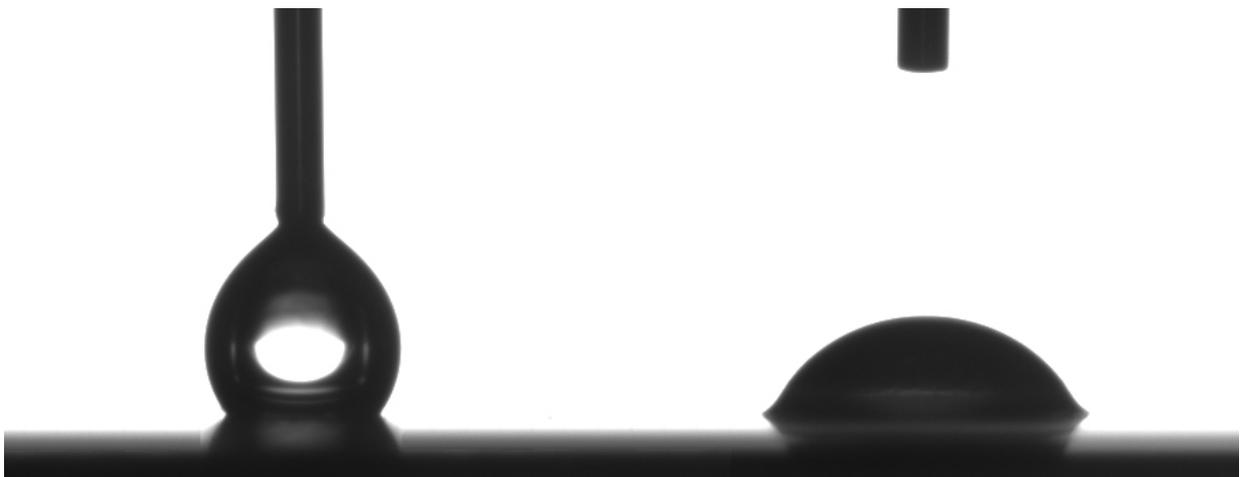


Abbildung 5.7: deposition position links; parking position rechts

Der programmierte Bewegungsablauf einer Prozedur war in die Phasen „Before Dosing“ und „After Dosing“ aufgeteilt. Als erste Position wurde dabei die „parking position“ angefahren. Unmittelbar nach Erreichen dieser Position wurde ein Tropfen erzeugt. Anschließend bewegte sich die Nadel mit dem Tropfen in die „deposition position“. Dieser Bewegungsablauf erfolgte mit langsamster Geschwindigkeit, um Verwacklungen oder ein frühzeitiges Abreißen des Tropfens zu vermeiden. Unmittelbar nach Erreichen der „deposition position“ bewegte sich die Kanüle zügig in die „parking position“ zurück.

Die Videoaufnahme startete sofort nach Erreichen der „deposition position“. Mit einer Geschwindigkeit von 12,5 fps (= frames per second) wurden die Bilder für 30 s aufgenommen und im AVI Format abgespeichert. Je Prüfkörper wurden 3 Messungen durchgeführt.

Umsetzen der Wassertropfen auf die nicht hydrophilierte VPS Probe

Zur Ermittlung der Tensiddiffusion in die Flüssigkeit wurden sechs Prüfkörper je Abformmaterial, analog nach der unter Kapitel 5.2.2 beschriebenen Methode, hergestellt und an der Umgebungsluft ausgehärtet.

4 µl deionisiertes Wasser wurde direkt, aus dem vom Hersteller gelieferten Gefäß, mit einer Mikroliterpipette (Messpipette 4710, Eppendorf, Wesseling-Berzdorf) blasenfrei aufgenommen und auf einem experimentellen Vinylpolysiloxan (ohne Tensid, mit 1,5%, 3% und 5% Tensid), welcher sich bereits in der Peltierkammer befand abgesetzt. Die Kanülenspitze und das Schlauchsystem wurden zuvor entfernt, so dass das Absetzen der Flüssigkeit mittels der Mikroliterpipette lotrecht, durch die obere Öffnung der Kammer erfolgen konnte und sich mittig im Bereich des Videobildes befand. Unmittelbar nach Absetzen des Tropfens auf dem VPS-Prüfkörper wurde die Videoaufnahme gestartet und mit 12,5 fps für 60 s aufgezeichnet.

Anschließend wurde die Flüssigkeit mit der Messpipette wieder aufgenommen und auf das experimentelle Vinylpolysiloxan ohne Tensid (VPS 0%) in der Peltierkammer platziert. Auf diesem Prüfkörper wurde nun der, in der Messpipette befindliche Tropfen abgesetzt und eine Kontaktwinkelmessung für weitere 30 s durchgeführt.

Je Prüfkörper erfolgten 3 Messungen und für jede neue Messung wurde eine neue Pipettenspitze verwendet. Abbildung 5.8 zeigt schematisch den Ablauf dieser Untersuchung.

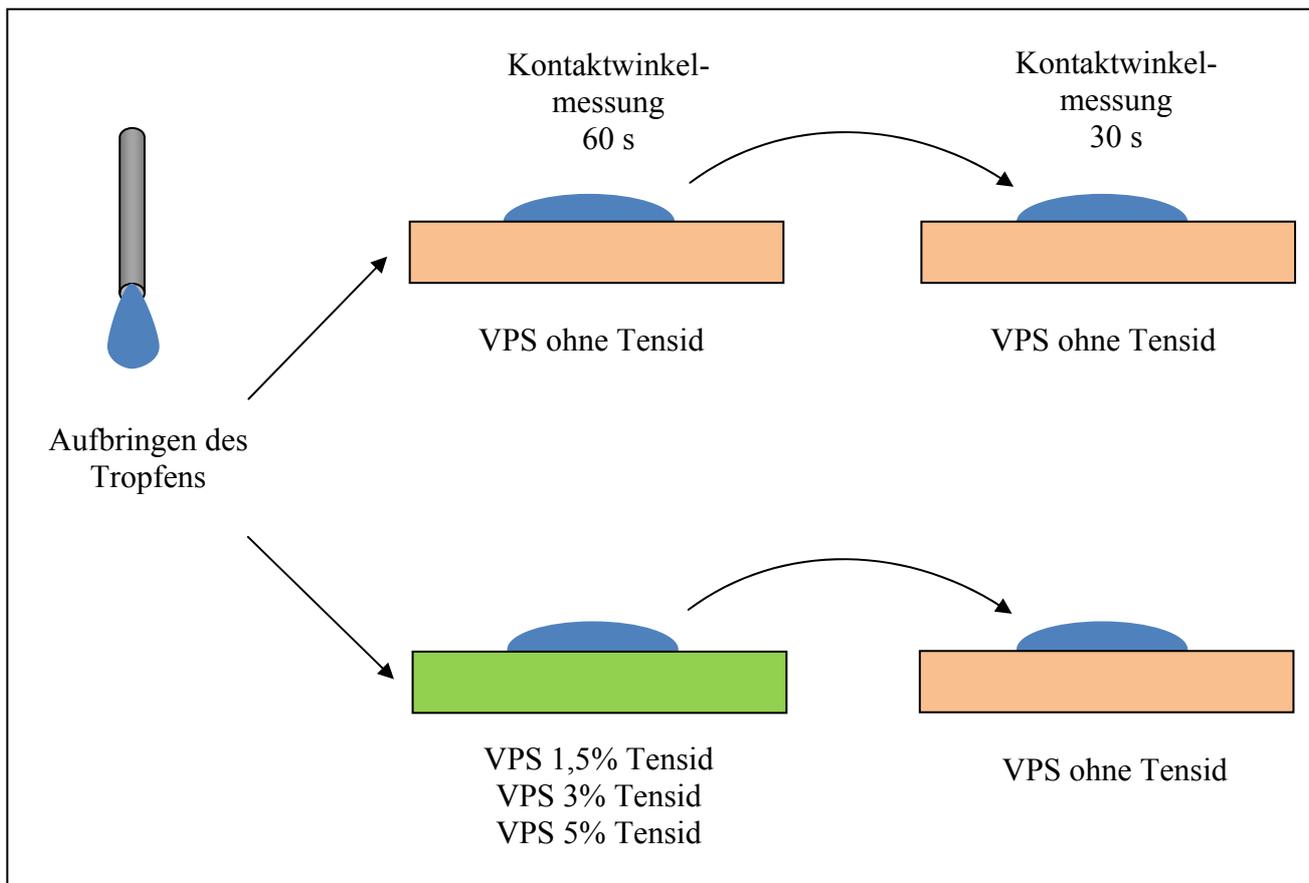


Abbildung 5.8: Schematischer Ablauf der Untersuchung zur Ermittlung der Tensidfreisetzung in das benetzende Medium

5.2.4 Auswertung der Kontaktwinkelmessung

Vor Auswertung des Tropfenvideos wurde die Basislinie manuell festgelegt. Die Basislinie eines Tropfenbildes ist die Grenzlinie zwischen der Festkörperoberfläche und dem Tropfen. Zur Auswertung des Tropfenbildes ermittelte das DSA 1.9 Programm, durch Analyse der Graustufenwerte der Bildpixel, die Tropfenkontur und die Kontaktlinie mit dem Festkörper. Es wurde ein Helligkeitsprofil erstellt, aus welchem die Software die Nullstelle der 2. Ableitung errechnete und dadurch die stärkste Änderung der Helligkeit bestimmte.

In der Studie wurden, abhängig von der Größe des Kontaktwinkels, die zwei folgenden Konturnalyseverfahren der DSA 1.9 Software zur Auswertung herangezogen.

Das **Tangenten Verfahren 1** passt das gesamte Profil eines liegenden Tropfens an eine allgemeine Kegelschnittgleichung an. Die Ableitung dieser Gleichung an der Basislinie ergibt die Steigung im Dreiphasenkontaktpunkt und somit den Kontaktwinkel.

Bei Kontaktwinkeln, die 20° deutlich unterschritten, lieferte das **Kreissegmentverfahren** (Circle Fitting) genauere Messergebnisse und wurde deshalb dem Tangenten Verfahren 1

vorgezogen. Hierbei wird die Tropfenkontur an eine Kreissegmentform angepasst. Dies ermöglichte die Berechnung der gesamten Tropfenkontur.

Anhand dieser Auswerteverfahren wurde für jeden Frame aus dem jeweiligen rechten und linken Dreiphasenpunkt der Kontaktwinkel ermittelt und aus beiden Werten der Mittelwert gebildet. Alle Mittelwerte wurden anschließend in eine Excel Tabelle übertragen. Zur statistischen Auswertung und Analyse wurden die Mittelwerte der Messungen im Abstand von 5 s ab Messbeginn herangezogen.

5.3 Massenspektrometrie

5.3.1 Beschreibung des MALDI-TOF-MS

Die Massenspektrometrie ist ein physikalisches Verfahren, welches Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung trennt. Dabei können Elementbestimmungen und Molekülanalysen mit höchster Genauigkeit durchgeführt werden.^{12, 66} Die Durchführung der Massenspektrometrie erfolgte hier durch die von Karas und Hillenkamp an der Universität Münster entwickelte **matrix-unterstützte Laser-Desorption-Ionisation** (matrix assisted laser desorption ionisation = **MALDI**).^{12, 18, 42, 54} Sie ist ein zuverlässiges Verfahren Proteine, Peptide und makromolekulare Substanzen wie Polymere qualitativ und quantitativ zu charakterisieren. Zusammen mit dem Massentrennsystem - der **Time of Flight-Einheit (TOF)** - sind Massenbereiche von 5 bis > 300000 Da erfassbar.^{12, 42} Untersucht werden Reinsubstanzen, Flüssigkeiten, Suspensionen und Gemische von Festkörpern. Abbildung 5.9 zeigt schematisch den Aufbau eines MALDI-TOF-MS.

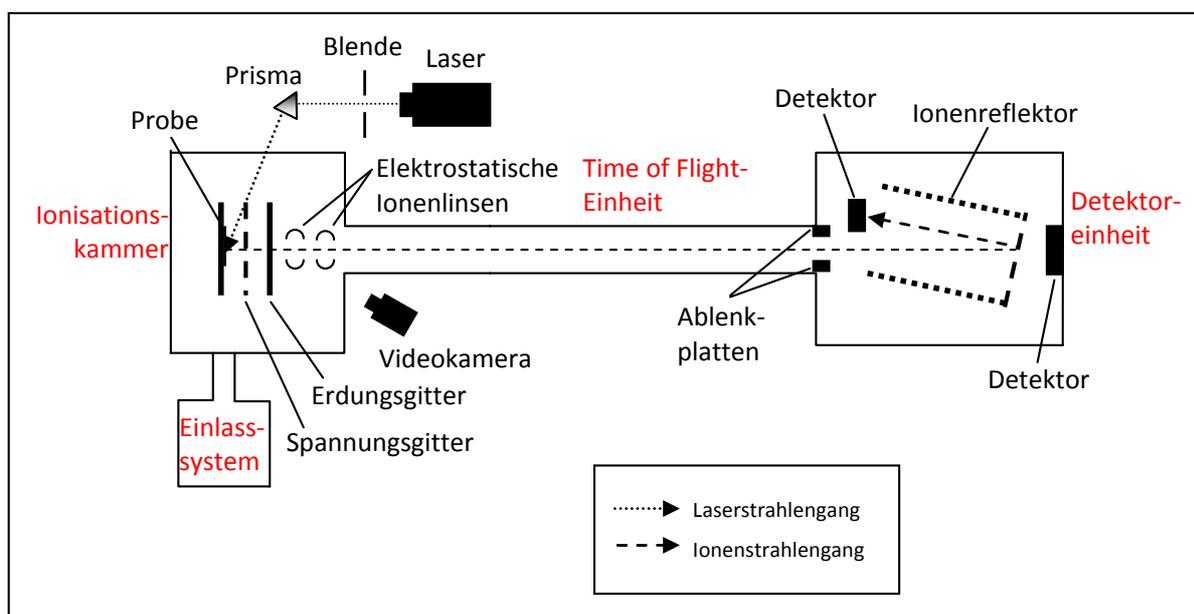


Abbildung 5.9: Schematischer Aufbau eines MALDI-TOF-MS

Die zu analysierende Probe wird zusammen mit einer Matrixlösung auf eine Trägerplatte aus Stahl (MPT AnchorChip 800-384, Bruker Daltonics, Bremen) appliziert. Die Matrixlösung dient dazu, die Polymerketten voneinander zu trennen, die Laserenergie zu absorbieren und den Ionisationsprozess zu verbessern.⁴² Im Rahmen dieser Untersuchung wurde als Matrix jeweils 5 mg/ml 2,5-Dihydroxybenzoesäure und Diphosphorsäure verwendet.

Vor Einschleusung der Trägerplatte in das Massenspektrometer muss die Analytlösung, welche in der Matrix eingebettet ist, vollständig getrocknet sein. Dadurch bildet sich am Rand des Tropfens ein Kranz aus Kristallen, in welchem die Polymermoleküle, die durch die Matrixmoleküle getrennt wurden, im Idealfall vollständig separiert vorliegen.³⁵

Anschließend wird die Trägerplatte von Normaldruck in das Vakuum bzw. Hochvakuum der **Ionisationskammer** eingeschleust. Dabei dient eine Videokamera der Fokussierung zu analysierender Bereiche auf der Trägerplatte.

Durch Beschuss der Analytsubstanz mit gepulster Laserstrahlung treten geladene Teilchen in die gasförmige Phase über. Um diese erzeugten Ionen unterschiedlicher Masse voneinander zu trennen und getrennt zu registrieren, müssen sie aus der Ionisationskammer herausgeführt werden.⁶⁶ Dafür werden sie in einem elektrischen Feld durch einen kurzen Spannungsstoß von 4-35 kV beschleunigt und in die **Time of Flight-Einheit (TOF)** überführt.

Da die Ionen, bei konstanter elektrischer Feldstärke, eine Beschleunigung, umgekehrt proportional zur Größe ihrer eigenen Masse erfahren, kann die TOF-Einheit die Flugzeit der Ionen von der Ionenquelle bis zum Detektor als Messgröße nutzen.¹² Zwischen Ionenquelle und Flugeinheit bzw. Detektor befinden sich elektrostatische **Ionenlinsen** und **Ablenkplatten**. Sie dienen der Ionenbündelung bzw. dem selektiven Ausblenden von Ionen.¹² Ein **Reflektor** erfüllt zusätzlich den Zweck, das Auflösungsvermögen bzw. die Massentrennung zu steigern.^{12, 35}

Am Ende der Separationseinheit befindet sich ein **Detektor**. Dieser wandelt den, nach seinem Verhältnis von Masse zu Ladung, aufgetrennten Ionenstrom in einen elektrisch messbaren Strom und somit in ein auswertbares Signal um.^{12, 69} Wichtige Kenngrößen für Detektoren sind ihre Empfindlichkeit, ihre Ansprechzeit und ihr dynamischer Detektionsbereich.¹²

5.3.2 Durchführung der Massenspektrometrie

Das Anmischen der experimentellen Silikone und die Prüfkörperherstellung (n=1) erfolgten analog der unter Kapitel 5.2.2 beschriebenen Durchführung.

30 min nach Prüfkörperherstellung wurde das tensidfreie Vinylpolysiloxan für 15 min in ein Gefäß mit 1 ml deionisiertem Wasser gelegt. Auf alle tensidhaltigen Vinylpolysiloxane wurde für 60 s 4 µl deionisiertes Wasser appliziert. Anschließend wurde 1 µl jedes applizierten Tropfens und der Flüssigkeit des tensidfreien Vinylpolysiloxan auf die Trägerplatte übertragen und mit je 1 µl Matrix gemischt.

Nachdem die Flüssigkeit getrocknet war, wurde die Trägerplatte in das Massenspektrometer (Ultraflex TOF/ TOF, Bruker Daltonics) eingeschleust. Nach Kalibrierung des Analysators (Bruker Daltonics) unter Peptidstandard, erfolgte die gepulste, laserinduzierte Ionisation und anschließende massenspektrometrische Auswertung (FlexControl, Bruker Daltonics).

5.3.3 Auswertung der Massenspektrometrie

Alle auf den Detektor eintreffenden Ionen lösen einen Entladungsstrom aus. Ionen gleicher Masse werden als Intensität (Häufigkeit) der betreffenden Ionensorte wiedergegeben. Die Masse der fragmentierten Ionen wird in Molekülpeaks (= plötzlicher Anstieg und Abfall von Messsignalen) dargestellt. Umwelteinflüsse oder auch das Analyseverfahren an sich können als Störfaktoren zu artifiziellen Peaks in der Auswertung führen. Infolgedessen wurden die erhaltenen Massenpeaks auf chemisches Hintergrundrauschen kontrolliert und von artifiziellen Peaks befreit. Anhand der Lage der Peaks können Rückschlüsse auf die chemische Verbindung gezogen werden. Da jedes Tensid über ein charakteristisches Molekulargerüst verfügt, kann es anhand seines Massenspektrums mit bereits bekannten Spektren aus der Datenbank verglichen und identifiziert werden.

5.3.4 Statistische Analyse

Die statistische Auswertung erfolgte mit den Programmen Microsoft Office Excel 2003 und SPSS 15.0 (SPSS Inc., Chicago, USA).⁸⁴

Ziel der Auswertung war es, die unterschiedlichen Materialien und Methoden hinsichtlich ihrer ermittelten Kontaktwinkel zu vergleichen. Alle Vergleiche basierten auf den jeweiligen Mittelwerten der Kontaktwinkel. Als zusätzliches Kontrollmerkmal diente die Aufnahmezeit. Die Intervalle zwischen zwei Messzeitpunkten betragen jeweils 5 s.

Zunächst erfolgte die Analyse der Daten auf Varianzhomogenität mit Hilfe des Levene Tests ($p = 0,05$). Anschließend wurde im Rahmen von Mehrfachvergleichen (Games-Howell-Test, $p = 0,05$) untersucht, zwischen welchen Materialien signifikante Unterschiede vorlagen.

6 Ergebnisse

6.1 Kontaktwinkelmessungen

6.1.1 Vinylpolysiloxane

Abbildung 6.1 zeigt die Kontaktwinkel des Vinylpolysiloxan (VPS) ohne Tensid 30 min nach Prüfkörperherstellung. Entsprechend der Einteilung der drei Prüfbedingungen (Glas, PMMA, ohne Abdeckung) sind die Kontaktwinkel als Funktion der Zeit dargestellt.

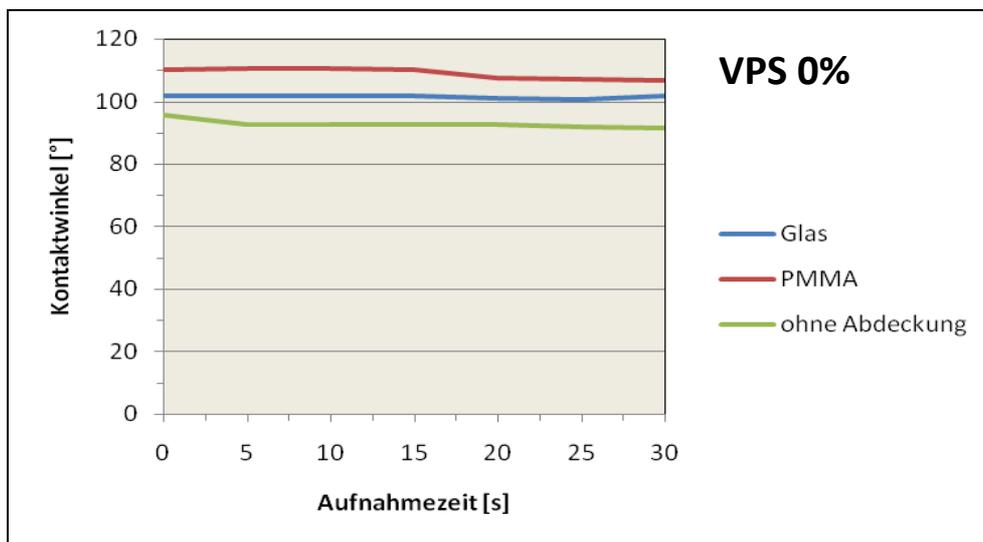


Abbildung 6.1: Kontaktwinkel von Vinylpolysiloxan ohne Tensid 30 min nach Aushärtung der Prüfkörper unter verschiedenen Bedingungen

Alle drei Messkurven lagen über 90° . Abhängig von der jeweiligen Prüfbedingung, stellten sich unterschiedliche Kontaktwinkelniveaus ein. Während die Kontaktwinkel bei Probenherstellung ohne Abdeckung mit etwa 90° am niedrigsten lagen, wurden bei den mit PMMA abgedeckten Proben mit etwa 110° die höchsten Kontaktwinkel gemessen. Weiterhin ist deutlich zu erkennen, dass bei den unterschiedlichen Prüfbedingungen die Zeit keine maßgeblichen Auswirkungen auf den Verlauf der Kontaktwinkel nahm. Zu allen Zeitpunkten nahmen die Prüfbedingungen einen signifikanten Einfluss auf die Kontaktwinkel ($p < 0,05$).

Im Unterschied zu tensidfreiem VPS zeigte der Kurvenverlauf der Kontaktwinkelmessungen der tensidhaltigen Silikone im Messzeitraum deutliche Änderungen (Abbildung 6.2, a-c).

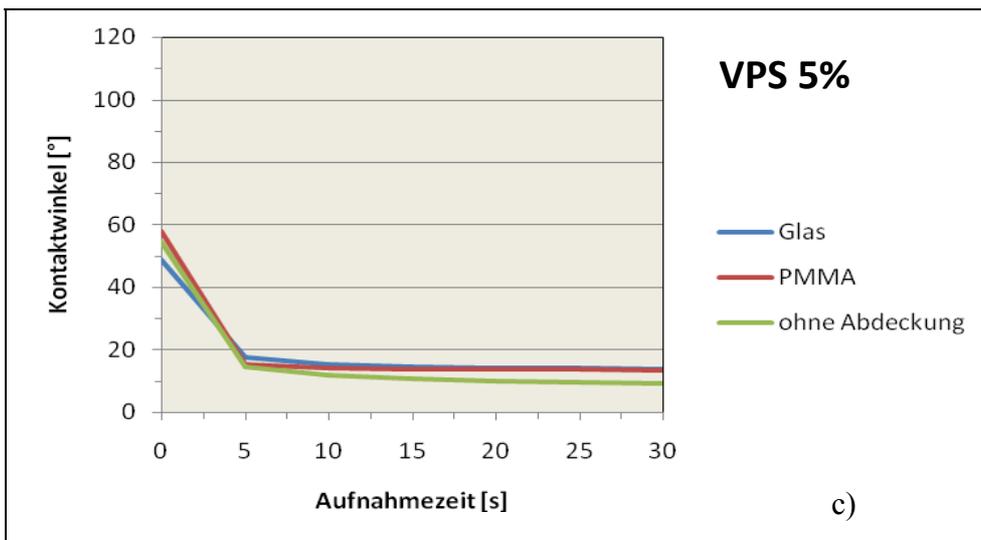
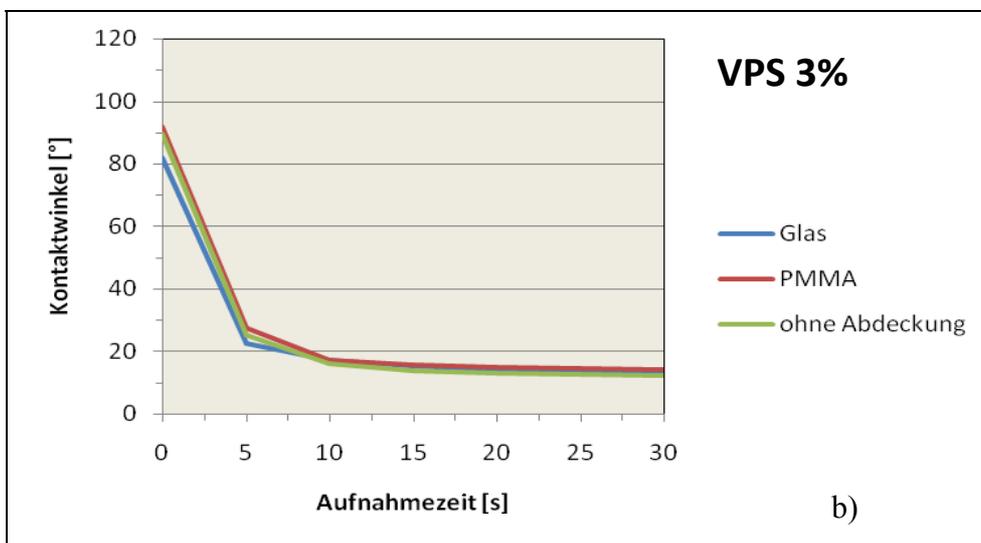
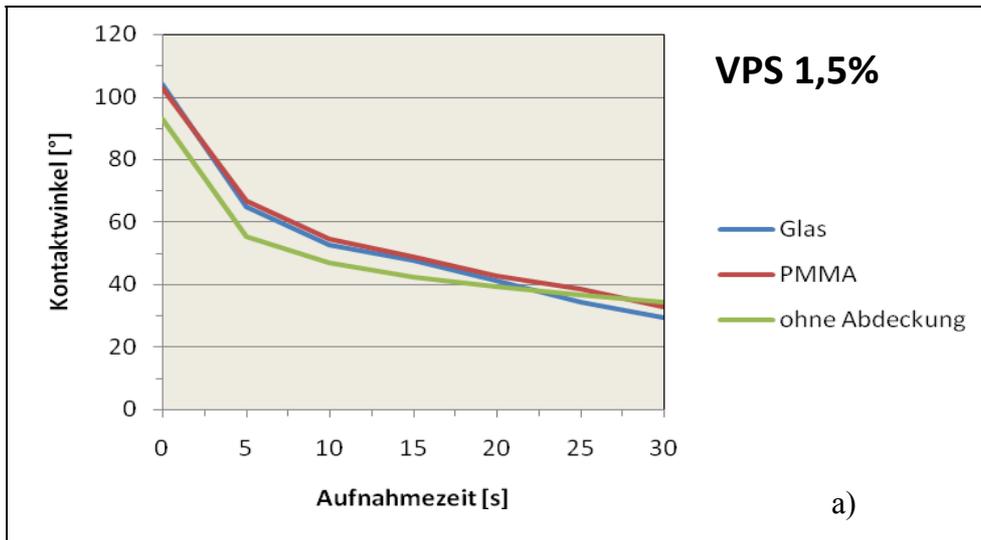


Abbildung 6.2: Kontaktwinkel von Vinylpolysiloxan mit a) 1,5%, b) 3% und c) 5% Tensid; ausgehärtet unter verschiedenen Bedingungen

Ein Vergleich der drei Liniendiagramme zeigte, dass die Tensidkonzentration einen Einfluss auf die Höhe des initialen Kontaktwinkels nahm. Demzufolge führte die zunehmende Tensidkonzentration zu einer Abnahme des initialen Kontaktwinkels.

Weiterhin konnte bei allen drei tensidhaltigen Vinylpolysiloxanen ein Einfluss der Zeit auf die Kontaktwinkel beobachtet werden. Die Kontaktwinkel fielen innerhalb der ersten 5 s deutlich ab. Während sich anschließend für VPS 3% und VPS 5% der Verlauf der Kontaktwinkel nur unwesentlich änderte, wurde bei VPS 1,5% ein kontinuierlicher Kontaktwinkelabfall verzeichnet. Die Kontaktwinkel von VPS 3% und VPS 5% lagen 10 s nach Messbeginn unter 20°.

Des Weiteren konnte ab 20 s nach Messbeginn für VPS 1,5% eine Überschneidung des Kurvenverlaufs bei Probenherstellung ohne Abdeckung mit den anderen beiden Prüfbedingungen verzeichnet werden. Während der Verlauf der beiden Kurven bei unter Glas und PMMA polymerisierten Proben kontinuierlich abfiel, war ab 20 s nach Messbeginn bei der dritten Kurve kein maßgeblicher Abfall mehr zu beobachten. Bis zu 20 s nach Tropfenapplikation unterschieden sich die Kontaktwinkel der an Luft ausgehärteten Proben signifikant von den beiden anderen ($p < 0,05$).

Tropfenumsetzung auf dem VPS

Abbildung 6.3 stellt die Kontaktwinkelergebnisse nach Umsetzung des Tropfens auf das nicht hydrophilierte VPS dar. Die Beschreibung der Kontaktwinkel erfolgte ebenfalls wieder als Funktion der Zeit.

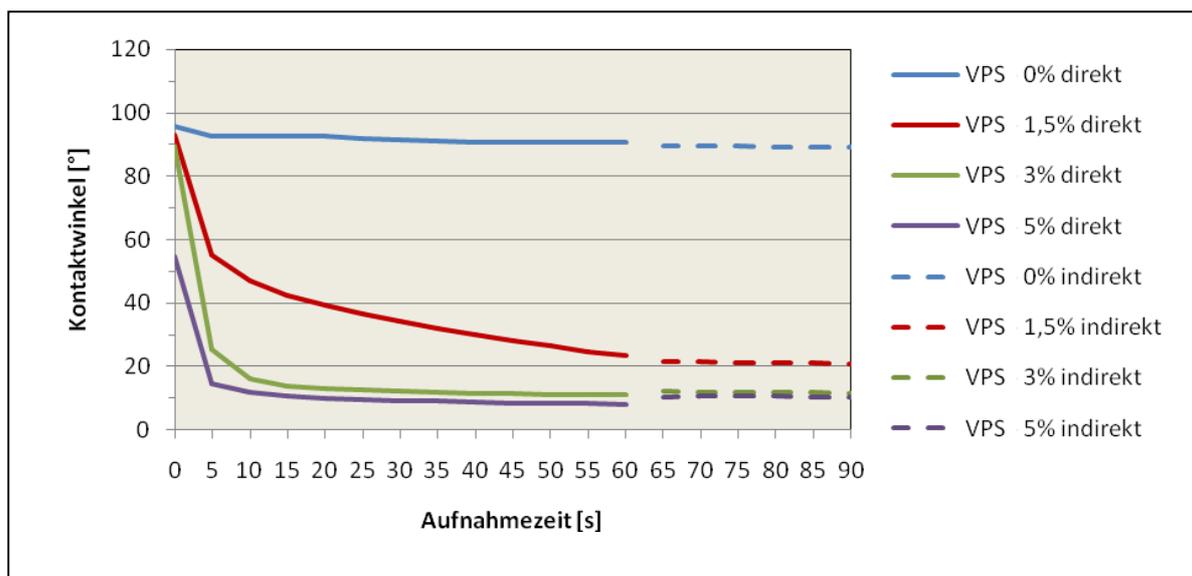


Abbildung 6.3: Liniendiagramm der Kontaktwinkel zur Untersuchung der Tensidfreisetzung; Tropfenapplikation direkt auf experimentelles VPS = durchgehende Linie, Tropfentransfer von tensidhaltigem auf tensidfreies Silikon appliziert = gestrichelte Linie

Abhängig von der jeweiligen Tensidkonzentration zeigten die vier experimentellen Silikone unterschiedliche Kurvenverläufe. Während VPS 0% (Kontrolle) annähernd konstante Kontaktwinkel um 90° über die gesamte Dauer der Videoaufzeichnung aufwies, fielen die Kontaktwinkel aller anderen experimentellen VPS bis auf 25° und weniger ab. Der steilste Kontaktwinkelabfall konnte dabei innerhalb der ersten 10-15 s nach Messbeginn beobachtet werden.

Weiterhin war eine deutliche Annäherung der Kurven für VPS 3% und VPS 5%, 10 s nach Messbeginn zu erkennen. Die niedrigsten Kontaktwinkel wurden für VPS 5% mit etwa 10° ermittelt.

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen zeigten einen sich fortsetzenden Trend der Kontaktwinkelkurven auch nach Tropfentransfer auf das nicht tensidhaltige Silikon (= indirekt). Zusätzlich war bei allen vier experimentellen Silikonen ein Versatz der Kontaktwinkel zwischen 60 s und 65 s erkennbar, welcher allerdings nur für VPS 3% und VPS 5% statistisch signifikant ausfiel ($p < 0,05$).

Das Ergebnis der statistischen Analyse ergab für alle experimentellen Silikone einen signifikanten Einfluss der Tensidkonzentration auf die Kontaktwinkel ($p < 0,05$). Des Weiteren lag, bis auf VPS 3% und VPS 5% zu den Aufnahmezeiten 65–90 s nach Messbeginn ($p > 0,05$), zwischen allen experimentellen Silikonen, zu allen Aufnahmezeitpunkten, ein signifikanter Unterschied vor ($p < 0,05$).

6.1.2 C-Silikon

Die Kontaktwinkelergebnisse für das C-Silikon sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Die initia-

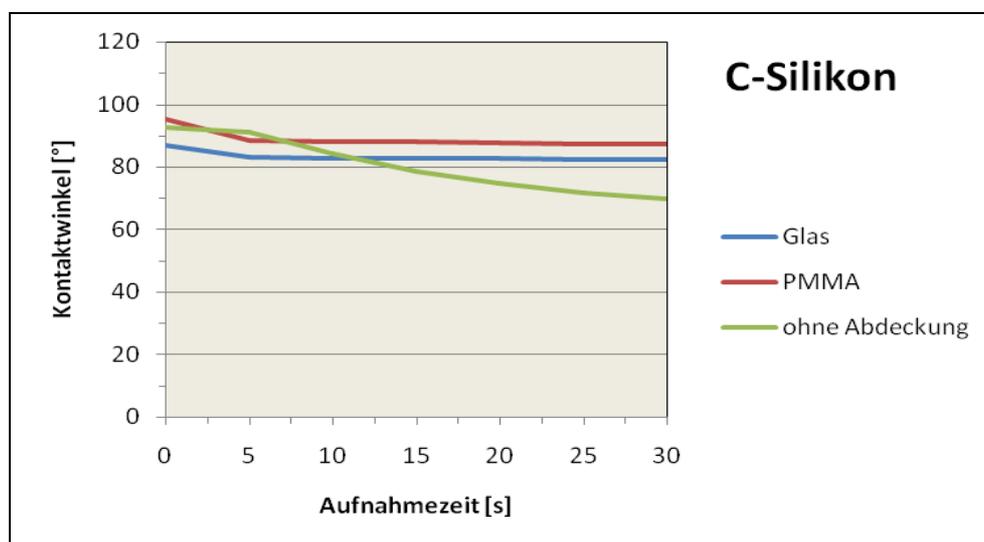


Abbildung 6.4: Kontaktwinkel von C-Silikon (Xantopren Comfort Light) 30 min nach Aushärtung der Prüfkörper unter verschiedenen Bedingungen

len Kontaktwinkel aller drei Aushärtebedingungen lagen bei 90° . Es fiel auf, dass im Vergleich zu den beiden Kurvenverläufen der unter Glas und PMMA ausgehärteten Proben, die Kurve ohne Abdeckung einen entgegengesetzten Trend zeigte. Die Kontaktwinkel der unter Glas und PMMA ausgehärteten Proben fielen zunächst leicht ab, bis sie ab 5 s nach Messbeginn auf einem konstanten Niveau verblieben. Im Gegensatz dazu, fielen die Kontaktwinkel der Probenherstellung ohne Abdeckung 5 s nach Messbeginn kontinuierlich ab. Zu fast allen Zeitpunkten unterschieden sich alle Prüfbedingungen signifikant voneinander ($p < 0,05$).

6.1.3 Polyether

Entsprechend der Einteilung in die bisher beschriebenen drei Prüfbedingungen sind in Abbildung 6.5 die Kontaktwinkel für den Polyether als Funktion der Zeit dargestellt. Die Verläufe aller drei Kontaktwinkelkurven zeigten eine sehr geringe negative Steigung, unterschieden sich allerdings in der Höhe ihrer Kontaktwinkel. Die Kontaktwinkel der Probenherstellung ohne Abdeckung lagen im Vergleich zu den anderen mit 45° und weniger am niedrigsten.

Der Vergleich der drei Kurvenverläufe zeigte: Während die Kontaktwinkel der Probenherstellung unter Glas ausgehärtet auf einem konstanten Niveau von etwa 52° verblieben, fielen die Kontaktwinkel der Probenherstellung unter PMMA und ohne Abdeckung ausgehärtet im Verlauf der sieben Aufnahmezeiten leicht ab und zeigten somit einen Einfluss in Abhängigkeit der Zeit. Es lag für alle drei Prüfbedingungen, zu allen Zeiten ein signifikanter Unterschied vor ($p < 0,05$).

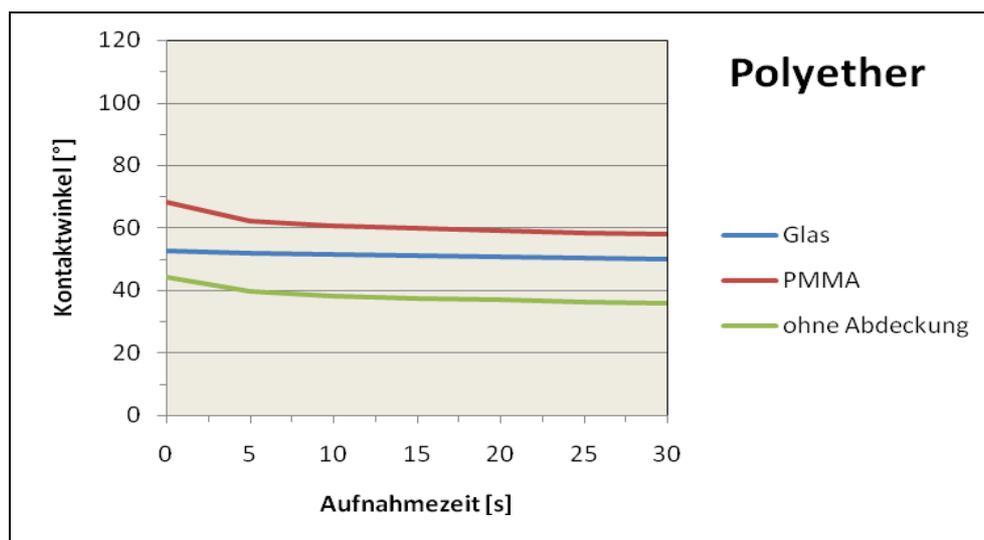


Abbildung 6.5: Kontaktwinkel von Polyether (Impregum Garant L DuoSoft) 30 min nach Aushärtung der Prüfkörper unter verschiedenen Bedingungen

6.2 Massenspektrometrie

Die Abbildung 6.6 bis Abbildung 6.9 zeigen die Ergebnisse der MALDI-TOF MS Analyse. Die massenspektrometrische Auswertung der Probe VPS 0% wies im Gegensatz zu den tensidhaltigen Proben deutlich weniger und unregelmäßigere Matrixsignale auf (Abbildung 6.6). Ermittelte Peaks lagen zwischen 500 Da und 1000 Da.

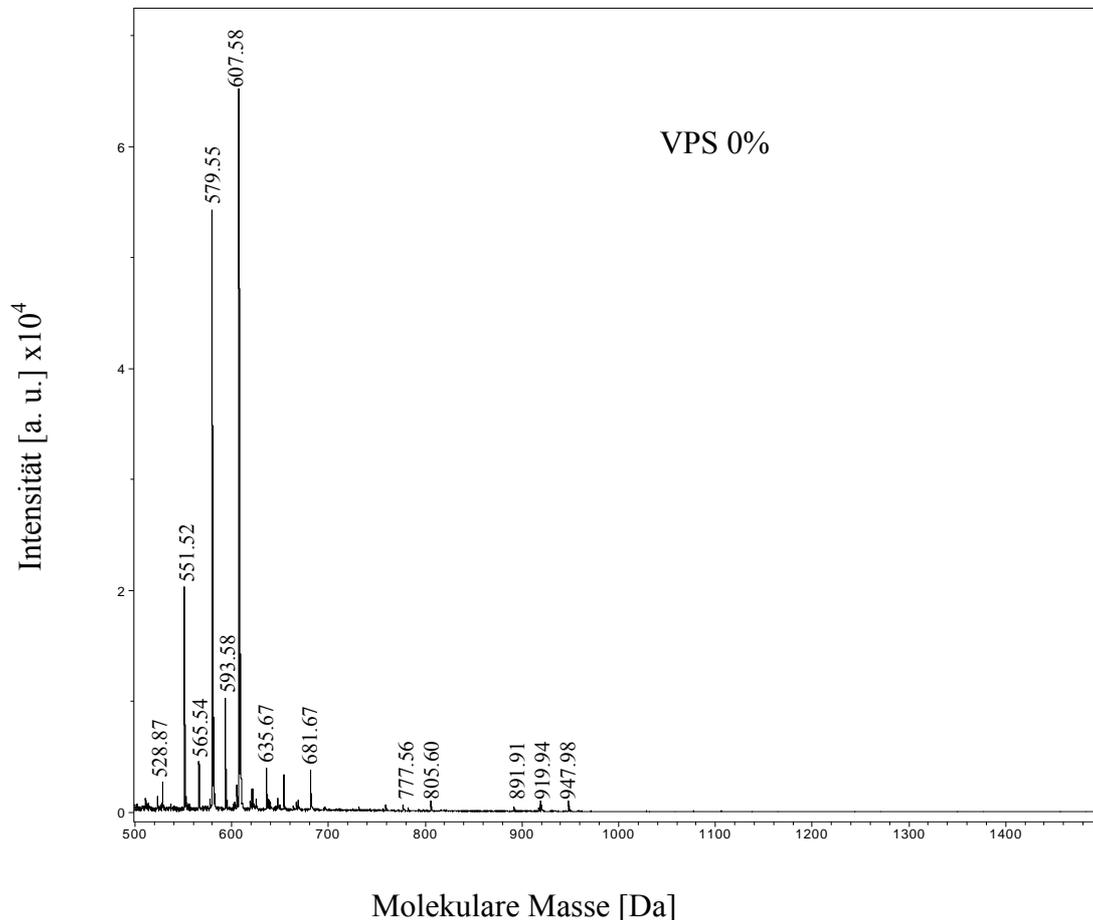


Abbildung 6.6: Massenspektrogramm nach MALDI-TOF Analyse der Probe VPS ohne Tensid

Die Massenspektren der drei tensidhaltigen Proben (Abbildung 6.7 - Abbildung 6.9) zeigten zwei auffällig, dominierende Signalgruppen. Sie lagen bei allen drei Proben konstant im selben Spektrenbereich von 511 Da bis 952 Da bzw. 952 Da bis 1391 Da. Der Abstand der Peaks innerhalb dieser wellenförmigen Signalspektren betrug durchgängig 44 Da.

Weiterhin konnte aus dem Vergleich der Massenspektren der drei tensidhaltigen Proben ein Zusammenhang zwischen der Höhe der Intensität der Signale und der Tensidkonzentration der Proben ermittelt werden.

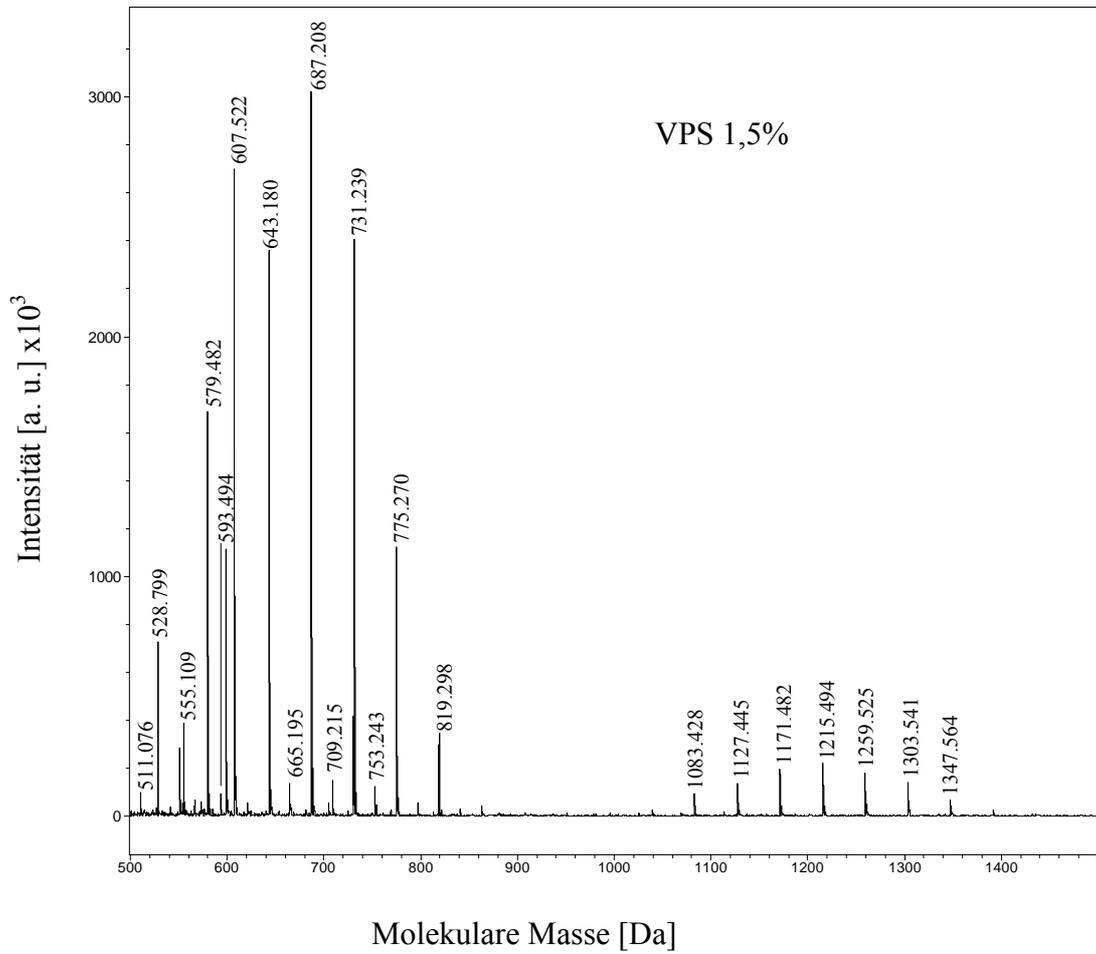


Abbildung 6.7: Massenspektrogramm nach MALDI-TOF Analyse der Probe VPS mit 1,5% Tensid

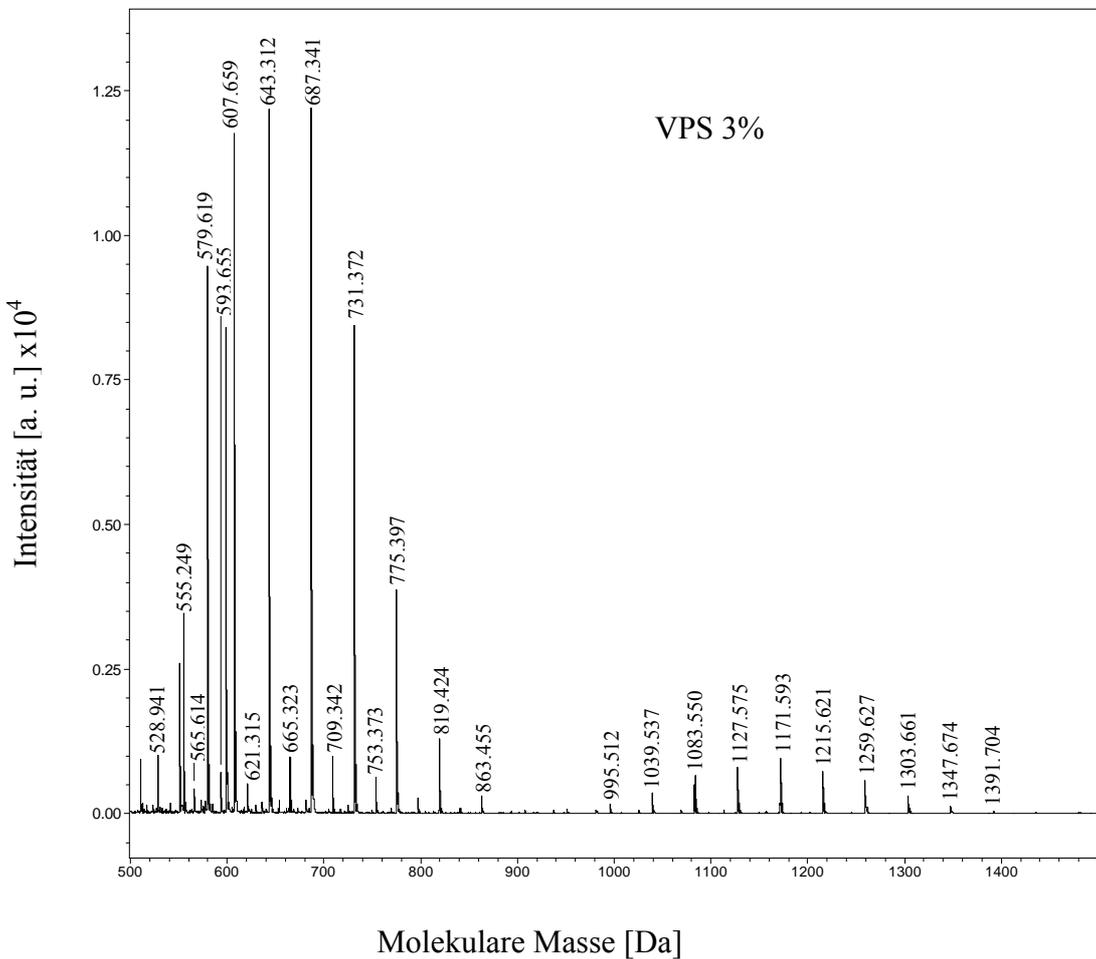


Abbildung 6.8: Massenspektrogramm nach MALDI-TOF Analyse der Probe VPS mit 3% Tensid

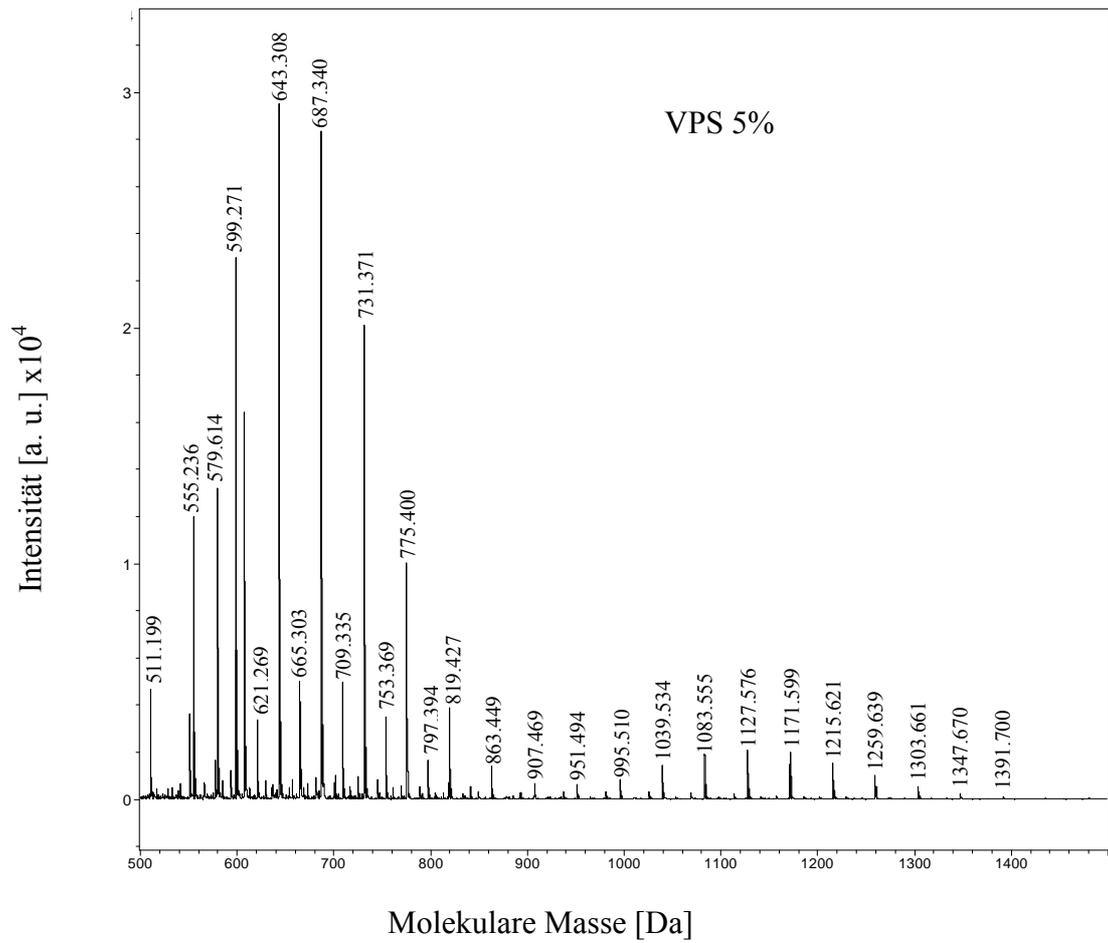


Abbildung 6.9: Massenspektrogramm nach MALDI-TOF Analyse der Probe VPS mit 5% Tensid

7 Diskussion

A-Silikone sind von Natur aus hydrophob.^{28, 34, 55, 83} Damit sie einerseits feuchte Zahnstrukturen gut benetzen^{14, 48, 60, 64, 73} und andererseits für die Modellherstellung mit Gipsbrei gut benetzt werden,^{17, 21, 32, 67, 68, 75, 88} müssen sie hydrophile Materialeigenschaften aufweisen. Um die Hydrophilie zu verbessern, haben Hersteller A-Silikon Tenside zugefügt.

In der Literatur wird zwischen der Hydrophilie an ausgehärteten und nicht ausgehärteten Abformmaterialien unterschieden.^{49, 73, 85} In beiden Fällen trägt die Hydrophilierung von Silikon zur Verbesserung der Abform- und Modellergebnisse und letztendlich des definitiven Zahnersatzes bei.^{57, 76}

Eine geeignete Methode, die Hydrophilie von Abformmaterialien zu bestimmen, ist die Kontaktwinkelmessung.^{48, 64, 73, 77, 78, 82} In der Literatur sind Messungen an Abformmaterialien im abgebundenen⁸⁰ und nicht abgebundenen Zustand⁴⁸ beschrieben. Gemäß den Aussagen der Autoren beschreibt die Kontaktwinkelmessung am liegenden Tropfen die Hydrophilie des benetzten Mediums.³⁴ Welcher Wirkmechanismus allerdings zwischen der Flüssigkeit und dem benetzten Material den Kontaktwinkel bedingt wurde bislang nicht geklärt.⁴¹

Gleichermaßen ist in Bezug auf hydrophilisierte Silikone offen, was die Tenside genau bewirken.⁵⁷ Während einige Autoren der Meinung sind, dass es bei der Benetzung zu einer Diffusion der Tenside aus dem Material in die Flüssigkeit kommt,^{41, 82, 85} gehen andere von einem Verbleib der Tenside in der Materialoberfläche aus.^{49, 67, 68} Eine Folge dieser gegensätzlichen Aussagen ist die unterschiedliche Interpretation der Kontaktwinkelmessdaten.

7.1 Methodenkritik

Die Kontaktwinkelmessungen am liegenden Tropfen wurden mit Hilfe des Kontaktwinkelmessgerätes DSA10 (Krüss, Hamburg) durchgeführt. Gemäß Literaturangaben, ist dies ein bewährtes Verfahren die Hydrophilie von Abformmaterialien zu bestimmen.^{48, 77, 78}

Dies liegt an mehreren Faktoren: Die computergesteuerte Tropfenapplikation ermöglicht eine hohe Reproduzierbarkeit der Messungen. Durch das automatisierte Dosier- und Positionierungssystem kann gewährleistet werden, dass das Tropfenvolumen und der Ablauf der Tropfenapplikation für jede Kontaktwinkelmessung immer gleich ist. Gerade für die Auswertung der Kontaktwinkeldaten ist die Positionierung des Tropfens auf der Probenoberfläche beson-

ders wichtig. Ein vorzeitiges Abreißen des Tropfens von der Kanüle könnte dazu führen, dass durch die Energie des Aufpralls der Tropfen zu früh spreitet und somit die Aussage der Messdaten verändert.

Ein weiterer Vorteil der computergesteuerten Kontaktwinkelmessung ist die zeitlich hochauflösende Aufzeichnung der Messdaten. Dies ermöglicht die kontinuierliche Kontaktwinkelmessung eines spreitenden Flüssigkeitstropfens unmittelbar nach Tropfenapplikation über einen definierten Zeitraum. Im Vergleich dazu, können Messverfahren, deren Kontaktwinkel durch manuelles Ablesen optischer Systeme ermittelt werden, lediglich Angaben über definierte Zeitpunkte machen.^{14, 21, 73, 87-89} Das Verhalten des Tropfens, während des gesamten Spreitvorgangs können diese Messverfahren demnach nicht wiedergeben.

Äußere Einflüsse können die Ergebnisse von Kontaktwinkelmessungen massiv beeinflussen.⁷⁷ Um dies zu vermeiden, ist die Einhaltung konstanter Messbedingungen von besonderer Bedeutung. Die Prüfkörperherstellung und alle Messungen wurden gemäß ISO 4823²⁵ unter klimatisierten Bedingungen bei 23 ± 1 °C und $50 \pm 10\%$ Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die Tropfenapplikation und alle Kontaktwinkelmessungen erfolgten in einer temperierten Kammer der DSA10 (Krüss, Hamburg). Dadurch konnte das Risiko der Verdunstung des Tropfens verringert werden.

Ähnlich wie in anderen Studien²¹ wurde im Rahmen dieser Untersuchung deionisiertes Wasser verwendet. Es ist frei von Salzen und Ionen und besitzt deshalb eine sehr geringe Leitfähigkeit. Der hohe Reinheitsgrad der Flüssigkeit kommt in dieser Untersuchung der Standardisierung zu Gute.

Die Übertragung der Tropfen von dem tensidhaltigen auf die tensidfreien Prüfkörper erfolgte mittels einer Mikroliterpipette. Hierbei ist anzumerken, dass die manuelle Tropfenapplikation nicht die Präzision einer Computersteuerung erreicht. In diesem Abschnitt der Studie ging es allerdings vorrangig darum, einen Nachweis der Tenside im benetzenden Medium zu prüfen. Diese Aussage konnte durch das gewählte Verfahren zweifelsfrei bestätigt werden.

Um die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung, über den positiven Nachweis einer Tensiddiffusion in die benetzende Flüssigkeit zu untermauern, wurde eine massenspektrometrische Analyse mit Hilfe des MALDI-TOF Massenspektrometers durchgeführt. Die MALDI-TOF Massenspektrometrie ist eine zuverlässige Methode molekulare Massen wie Polymere, Biopolymere, Proteine oder auch Polysaccharide präzise zu bestimmen.^{4, 22, 36, 54}

7.2 Diskussion der Ergebnisse

7.2.1 Einfluss der Prüfkörperherstellung

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen zeigen, dass die Prüfkörperherstellung, in Abhängigkeit der chemischen Provenienz des Abformmaterials, einen maßgeblichen Einfluss auf die Kontaktwinkelmessungen hat.

Die Kontaktwinkel des Polyethers wurden von den unterschiedlichen Prüfbedingungen am stärksten beeinflusst. In Abbildung 6.5 ist dies durch die ungleich verlaufenden Kontaktwinkelkurven erkennbar, die sich alle signifikant unterscheiden.

Eine Erklärung hierzu könnte im Reaktionsmechanismus des Polyethers liegen. In der molekularen Grundstruktur des Polyethers sind polare Sauerstoffatome, welche für die hydrophilen Eigenschaften des Materials verantwortlich sind.⁶⁰ Das Abdecken der Oberfläche des Polyethers mit Glas oder Plexiglas könnte eine Störung der polaren Wechselwirkungen während der Abbindephase verursachen. Die Konsequenz wären Veränderungen der hydrophilen Materialeigenschaften des Abformmaterials.

Im Vergleich zum Polyether lassen die Ergebnisse der Vinylpolysiloxane darauf schließen, dass die Kontaktwinkel durch das Abdecken der Silikonoberfläche mit Glas oder PMMA kaum beeinflusst werden. Dies spiegelt sich unter anderem auch in den statistischen Ergebnissen der Silikone wieder. Im Gegensatz zum Polyether fallen die Ergebnisse der A-Silikone nicht zu allen Aufnahmezeitpunkten signifikant aus.

Während der Abbindereaktion bei A-Silikonem findet eine Vernetzung zwischen Vinylgruppen vorpolymerisierter Polysiloxane und Silanwasserstoffen statt. Im Gegensatz zum Polyether sind in der Grundstruktur von A-Silikonem keine aktiven polaren Verbindungen enthalten. Zwar enthält der Backbone auch Sauerstoffatome, diese werden jedoch durch die an den Si-Atomen gebundenen Methylfunktionen nach außen abgeschirmt. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, weshalb der gemessene Kontaktwinkel bei Vinylpolysiloxanen, durch das Abdecken mit Glas oder PMMA, weniger beeinflusst wird, als der des Polyethers. Bei C-Silikonem entsteht dagegen, wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben, während des Abbinde-mechanismuses Methanol. Diese Reaktion könnte durch das Abdecken der Prüfkörperoberfläche mit Glas oder PMMA möglicherweise behindert werden, was die ermittelten Kontaktwinkel-ergebnisse des C-Silikonem in Abbildung 6.4 erklären würden.

Die geringste Beeinflussbarkeit zeigten die Vinylpolysiloxane mit der höchsten Tensidkonzentration. Dies muss aber nicht auf andere Tenside zutreffen. Im Rahmen dieser Untersuchung enthielten die experimentellen Silikone ausschließlich Silikopolyethertenside. Es ist nicht auszuschließen, dass es bei Verwendung anderer nichtionischer Tenside,^{49, 67, 68, 82} zu differenten Ergebnissen kommen kann.

Die Tensidkonzentration in Silikonen nimmt einen maßgeblichen Einfluss auf die Kontaktwinkel. Eine Erhöhung der Tensidkonzentration führte hier zu einer deutlichen Verringerung der Kontaktwinkel, was mit Ergebnissen anderer Untersuchungen übereinstimmt.^{68, 82}

7.2.2 Mechanismus der Tensidfreisetzung

Derzeit liegen keine veröffentlichten Studien vor, welche den Wirkmechanismus von Tensiden definitiv erklären. Verschiedene Erklärungsansätze über die Erhöhung der Hydrophilie werden in der Literatur kontrovers diskutiert.⁸⁸ Die Autoren *Kanehira et al.* und *Seo et al.* gingen davon aus, dass bei Kontakt von Flüssigkeit mit der tensidhaltigen Silikonoberfläche eine Diffusion der Tenside in das benetzende Medium eintrat.^{41, 82} Andere Autoren machten den Verbleib der Tenside in der Materialoberfläche für die Reduktion der Kontaktwinkel verantwortlich.^{49, 67, 68} *Takahashi et al.*⁸⁵ vermuteten, dass beide Ursachen eintreten können. Da der Verbleib der Tenside einen maßgeblichen Einfluss auf die Interpretation der Messdaten nimmt, ist die Aufklärung dieser Mechanismen von entscheidender Bedeutung.

Um dieser Frage nachzugehen, erfolgten im zweiten Teil dieser Arbeit die Kontaktwinkelmessungen und die massenspektrometrische Analyse ausschließlich mit experimentellen Vinylpolysiloxanen definierter Tensidkonzentrationen.

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung (Abbildung 6.3) zeigten für das experimentelle VPS ohne Tensid hohe Kontaktwinkel und einen schwachen Kurvenabfall. Dies spiegelt deutlich die hydrophobe Grundstruktur von Silikonen wieder, was sich mit den Ergebnissen von *Oh et al.*, *Norling et al.* und *Lee et al.* gut deckt.^{49, 67, 68} Die Tensidkonzentration in den VPS zeigte dagegen einen maßgeblichen Einfluss auf die Kontaktwinkel. Im Gegensatz zu dem tensidfreien Silikon zeigten die Graphen aller tensidhaltigen A-Silikone einen deutlichen Rückgang der Kontaktwinkel. Höhere Tensidkonzentrationen führten zu kleineren Kontaktwinkeln, wobei hier zu beobachten war, dass mit steigender Tensidkonzentration die Reduktion der Kontaktwinkel abnahm und sich ein Sättigungsverhalten einstellte. So zeigten die Kurven VPS 3% und VPS 5% etwa 10 s nach Messbeginn bei 10 °, keinen maßgeblichen Abfall

des Kontaktwinkels mehr. Es ist zu erwarten, dass dieser Grenzwert auch bei Verwendung von A-Silikon mit höheren Tensidkonzentrationen nicht unterschritten wird.

Die Tatsache, dass nach Transfer der benetzenden Flüssigkeit auf das tensidfreie Silikon die Kontaktwinkel annähernd gleiches Niveau, wie das jeweils identische tensidhaltige Silikon 60 s nach Tropfenapplikation erreichten, lässt darauf schließen, dass zuvor eine Migration der Tenside in die Flüssigkeit stattgefunden haben muss. Der Versatz der Kurven zwischen den Messzeitpunkten 60 s und 65 s war bis auf VPS 5% nicht signifikant. Trotz des unterschiedlichen Versuchsaufbaus, decken sich diese Ergebnisse mit der Hypothese von *Seo et al.*⁸²

Die Ergebnisse der MALDI-TOF Massenspektrometrie bestätigen die Hypothese der Tensidmigration. Für den direkten Vergleich, wurde die zu prüfende Flüssigkeit, analog zum Versuchsablauf der Kontaktwinkelmessung, für 60 s auf den jeweiligen Prüfkörper der experimentellen Silikone appliziert, bevor sie der massenspektrometrischen Analyse zugeführt wurde. In den Spektren der Proben, welche die tensidhaltigen Silikone benetzte, sah man deutlich zwei hintereinanderliegende Fraktionen im Bereich 511 Da bis 952 Da und 952 Da bis 1391 Da. In jeder Fraktion waren regelmäßige Peakabstände von 44 Da zu erkennen, was auf die Differenz von Polyethylenglykol (PEG) zurückgeführt werden konnte.^{58, 86} Diese Fraktionen wurden nicht in dem Spektrum der Probe des Silikons ohne Tensid beobachtet. Die unterschiedlichen Peaks sind vermutlich auf eine Variation der PEG Kettenlänge in dem eingesetzten Tensid zurückzuführen. Die Migration des Tensids aus dem Silikon in die benetzende Flüssigkeit konnte hiermit verifiziert werden und bestätigt die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen.

Angesichts dieser Erkenntnis muss die Aussagekraft der Kontaktwinkelmessung nach der Sessile Drop-Methode, in Bezug auf die Hydrophilie, insbesondere von hydrophilierten Vinylpolysiloxanen, hinterfragt werden. Die Kontaktwinkelmessung spiegelt somit nicht die Oberflächeneigenschaften des Vinylpolysiloxans wieder, sondern die Fähigkeit der Tensidfreisetzung und beschreibt zugleich die Reduktion der Oberflächenspannung der benetzenden Flüssigkeit. Die Autoren *Kanehira et al.*, *Vassilakos et al.* und *Seo et al.* postulieren zwar im Rahmen ihrer Studien diese Hypothese, konnten sie allerdings nicht definitiv nachweisen.^{41, 82, 88}

Takahashi et al. und *Boening et al.* ermittelten die Wiedergabegenauigkeit von hydrophilierten im Vergleich zu nicht-hydrophilierten Silikon. Im Gegensatz zur vorliegenden Studie erfolgte ihre Untersuchung an Abformmassen im nicht ausgehärteten Zustand. Ihre Ergebnis-

se zeigten, dass es keine wesentlichen Unterschiede der Sulkus-Detailwiedergabe zwischen hydrophilierten und nicht-hydrophilierten Silikonen gab. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Versuchsdurchführung decken sich ihre Ergebnisse mit der im Rahmen dieser Untersuchung beschriebenen Hypothese.^{8, 85}

Die Ergebnisse dieser Untersuchung belegen, dass eine Freisetzung der Tenside in die benetzende Flüssigkeit stattfindet. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass auch ein Teil der Tenside in der Oberfläche des Vinylpolysiloxans verbleiben können. Dies kann im Rahmen dieser Untersuchung nicht beantwortet werden. Es ist allerdings zu erwarten, dass eine Migration auch in andere Flüssigkeiten, wie Gipswasser oder Speichel stattfindet.^{87, 88} *Vassilakos et al.* stellten in ihren Untersuchungen fest, dass unterschiedliche Abformmaterialien, benetzt mit Speichel hydrophiler waren als ohne. Insgesamt schnitten aber hydrophilierte Vinylpolysiloxane besser ab, als andere geprüfte Abformmaterialien.⁸⁷

Die Durchführung der Messungen erfolgte im Rahmen dieser Studie ausschließlich an abgebundenen Abformmaterialien. Somit können keine direkten Aussagen zur Tensidfreisetzung bei Abformmaterialien im fließfähigen Zustand gemacht werden. Dennoch gibt es Studien, welche eine Tensidmigration auch bei Abformmassen im nicht-abgebundenen Zustand vermuten lassen. Vergleiche zwischen Abformmassen im abgebundenen und nicht-abgebundenen Zustand zeigten, dass noch fließfähige Abformmaterialien niedrigere Kontaktwinkel erreichten, als bereits abgebundene.^{34, 77} Dies lässt eine Tensidmigration vermuten, was allerdings definitiv nur durch weiterführende Untersuchungen nachgewiesen werden kann.

7.3 Konklusion

Für die Bestimmung der Hydrophilie von Abformmaterialien ergeben sich aus der durchgeführten Untersuchung folgende Schlussfolgerungen:

Die Rahmenbedingungen bei der Messung von Kontaktwinkeln von Polyethern nehmen maßgeblichen Einfluß auf die Messergebnisse und sollten daher stets mit benannt werden.

Die Kontaktwinkelmessung hydrophiler Vinylpolysiloxane mit Hilfe der Sessile Drop-Methode beschreibt nicht, wie bisher angenommen, die Hydrophilie eines Abformmaterials, sondern die, durch die Migration der Tenside erfolgende, Reduktion der Oberflächenspannung der benetzenden Flüssigkeit.

Diese Erkenntnis erfordert eine grundlegend differente Interpretation der Messdaten. Weiterführende Studien sollten dies in ihren Untersuchungen berücksichtigen.

8 Zusammenfassung

Die Kontaktwinkelmessung ist eine bewährte Methode um die Hydrophilie von Abformmaterialien zu bestimmen. Bis heute ist jedoch nicht geklärt, welche Wirkmechanismen und Ursachen, insbesondere bei tensidhaltigen Vinylpolysiloxanen, zu Veränderungen der Kontaktwinkel führen. Aus diesem Grund gibt es für die Interpretation der Messdaten keine eindeutige Erklärung.

Es war daher das Ziel dieser Studie die Oberflächeneigenschaften unterschiedlicher Abformmaterialien in Abhängigkeit der Rahmenbedingungen zu analysieren und anhand experimenteller, tensidhaltiger Vinylpolysiloxane den Wirkmechanismus der Tenside aufzuklären.

Aus experimentellen Vinylpolysiloxan-Abformmaterialien mit unterschiedlichen Tensidkonzentrationen (0%, 1,5%, 3% und 5%), C-Silikon und Polyether wurden jeweils sechs Prüfkörper hergestellt. 30 min nach Aushärtung der Prüfkörper unter unterschiedlichen Bedingungen (Luft, Glasplatte und Plexiglasplatte), erfolgte die Bestimmung der Kontaktwinkel nach der Sessile Drop-Methode (4 µl deionisiertes Wasser). Desweiteren wurden sechs Prüfkörper ausschließlich aus den experimentellen Vinylpolysiloxanen hergestellt und deren Kontaktwinkel ermittelt. 60 s nach Tropfenapplikation wurden die Tropfen auf ein Vinylpolysiloxan ohne Tensid übertragen. Die Aufzeichnung der Kontaktwinkel erfolgte als Funktion der Zeit. Die MALDI-TOF Massenspektrometrie diente zusätzlich zur Analyse der Tropfen.

Die Art der Aushärtung hatte hauptsächlich bei dem Polyether-Abformmaterial einen signifikanten Einfluss auf die Kontaktwinkel ($p < 0,05$). Die experimentellen Vinylpolysiloxane zeigten bei Zunahme der Tensidkonzentration abfallende Kontaktwinkel. Die Größe der Kontaktwinkel der übertragenen Tropfen war identisch mit denen, der jeweiligen experimentellen Silikone 60 s nach Tropfenapplikation. Die MALDI-TOF Massenspektrometrie bestätigte die Diffusion von Tensiden in die benetzende Flüssigkeit.

Die Kontaktwinkelmessung an hydrophilierten Vinylpolysiloxanen spiegelt folglich primär die Reduktion der Oberflächenspannung des Tropfens und nicht eine Veränderung der Materialeigenschaften des Abformmaterials wieder. Daher ist fraglich, in wieweit Kontaktwinkelmessungen hydrophilieter Vinylpolysiloxane Aussagen über die Benetzbarkeit einer feuchten Zahnoberfläche in-vivo erlauben.

9 Summary

Contact angle measurement is a well-established method to assess the hydrophilicity of an impression material. Accordingly, little information is available regarding the mechanism and cause of contact angle change, especially of hydrophilized vinyl polysiloxanes. Thus, there is no clear explanation in existence for the interpretation of data.

It was the aim of this study to analyze the surface properties of different impression materials depending on various experimental conditions and to identify mechanism of surfactants in hydrophilized vinyl polysiloxanes.

Six specimens per vinyl polysiloxane (containing 0%, 1.5%, 3%, 5% surfactant), c-silicone and polyether and test condition (ambient atmosphere, glass plate and PMMA plate) were evaluated. The contact angles were measured for 30 s using the sessile drop method (4 μ l de-ionized water) per specimen, 30 min after the impression materials had set. Furthermore, six samples per experimental VPS were made and 60 s after contact angle measurement the droplets were transferred onto the surface of a non-hydrophilized specimen. The resulting contact angles were assessed in operation of time. Subsequent MALDI-TOF mass spectrometry was used to analyse the droplets transferred.

Only polyether was influenced by the experimental condition significantly ($p < 0.05$). With increase of surfactant concentration contact angles of the experimental VPS decreased. The contact angles of the transferred droplets were comparable to those measured on the original surfactant containing the specimen. In addition, confirmed by the results of MALDI-TOF mass spectrometry surfactants were identified inside the droplets transferred.

Contact angles assessed on hydrophilized vinyl polysiloxanes represent primarily a reduction of surface tension of wetting agent and not a change in the properties of impression material. Therefore it is debatable, to what extent contact angle measurements permit hydrophilic vinyl polysiloxanes statements of proof regarding the wettability of a moist tooth surface in-vivo.

10 Literaturverzeichnis

1. Abdelaziz KM, Combe EC, Hodges JS. The wetting of surface-treated silicone impression materials by gypsum mixes containing disinfectants and modifiers. *J Prosthodont* 2005;**14** (2):104-109.
2. Abdelaziz KM, Hassan AM, Hodges JS. Reproducibility of sterilized rubber impressions. *Brazilian dental journal* 2004;**15** (3):209-213.
3. Bader F, Setz J. Benetzbarkeit und Wiedergabegenauigkeit von Abformmassen. *Dtsch Zahnarzt Z* 1991;**46** (5):346-348.
4. Bahr U, Deppe A, Karas M, Hillenkamp F, Giessmann U. Mass spectrometry of synthetic polymers by UV-matrix-assisted laser desorption/ ionisation. *Analytical chemistry* 1992;**64** (22):2866-2869.
5. Balkenhol M, Rehmann P, Eichhorn M, Noack T, Ferger P, Wöstmann B. Präzisionsabformung: materialimmanente und verfahrenstechnische Einflussfaktoren. *ZWR* 2005;**114** (4):162-170.
6. Beier US, Grunert I, Kulmer S, Dumfahrt H. Quality of impressions using hydrophilic polyvinyl siloxane in a clinical study of 249 patients. *Int J Prosthodont* 2007;**20** (3):270-274.
7. Berg JC, Dekker M. Wettability. 2. Auflage. New York, Basel, Hong Kong: *Marcel Dekker, Inc.* 1993.
8. Boening KW, Walter MH, Schuette U. Clinical significance of surface activation of silicone impression materials. *J Dent* 1998;**26** (5-6):447-452.
9. Borchers L, Limmroth E, Jung T. Der Einfluß oberflächenaktiver und desinfizierender Substanzen auf Silikon- und Gipsmodelloberfläche. *Dtsch Zahnarzt Z* 1992;**47** (8):541-544.
10. Braden M. A Polyether Impression Rubber. *J Dent Res* 1972;**51**:889-896.
11. Brown D. Materials for impressions - 2003. *Dent Update* 2004;**31** (1):40-45.
12. Cammann K. Molekülspektrometrie. Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendung und Qualitätssicherung. 1. Auflage. Heidelberg; Berlin.: *Spektrum Akademischer Verlag GmbH* 2001.

13. Chai JY, Jameson LM, Moser JB, Hesby RA. Adhesive properties of several impression material systems: Part II. *J Prosthet Dent* 1991;**66** (3):287-292.
14. Chai JY, Yeung TC. Wettability of nonaqueous elastomeric impression materials. *Int J Prosthodont* 1991;**4** (6):555-560.
15. Chee WWL, Donovan TE. Polyvinyl siloxane impression materials: A review of properties and techniques. *J Prosthet Dent* 1992;**68** (5):728-732.
16. Chong YH, Soh G. Wettability of Elastomeric Impression Materials: A Comparative Study of Two Measures. *Clinical Materials* 1990;**6** (3):239-249.
17. Chong YH, Soh G, Setchell DJ, Wickens JL. Relationship between contact angles of die stone on elastomeric impression materials and voids in stone casts. *Dent Mater* 1990;**6** (3):162-166.
18. Cohen L, Gusev A. Small molecule analysis by MALDI mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry* 2002;**373** (7):571-586.
19. Craig RG, Powers JM, Wataha JC. Zahnärztliche Werkstoffe: Eigenschaften und Verarbeitung. 1. Auflage. München: Elsevier, Urban & Fischer Verlag 2006.
20. Craig RG, Sun Z. Trends in elastomeric impression materials. *OperDent* 1994;**19** (4):138-145.
21. Cullen DR, Mikesell JW, Sandrik JL. Wettability of elastomeric impression materials and voids in gypsum casts. *J Prosthet Dent* 1991;**66** (2):261-265.
22. Danis PO, Karr DE, Simonsick Jr WJ, Wu DT. Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation Time-of-Flight Characterization of Poly(butyl methacrylate) Synthesized by Group-Transfer Polymerization. *Macromolecules* 1995;**28** (4):1229-1232.
23. Davis BA, Powers JM. Effect of immersion disinfection on properties of impression materials. *J Prosthodont* 1994;**3** (1):31-34.
24. De Camargo LM, Chee WWL, Donovan TE. Inhibition of polymerization of polyvinyl siloxanes by medicaments used on gingival retraction cords. *J Prosthet Dent* 1993;**70** (2):114-117.
25. DIN Deutsches Institut für Normung e. V. Elastomere Abformmassen, Zahnheilkunde, Deutsche Fassung EN ISO 4823:2000 2001.

26. Dörfler HD. Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. 1. Auflage. Berlin Heidelberg: *Springer Verlag* 2002.
27. Duke ES. A practical look at impression materials and techniques. *Compend Contin Educ Dent* 2005;**26** (10):740-742.
28. Eichner K, Kappert HF. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Band 1 Grundlagen und Verarbeitung. 8. Auflage. Stuttgart: *Georg Thieme Verlag KG* 2005.
29. Erkut S, Can G. Effects of glow-discharge and surfactant treatments on the wettability of vinyl polysiloxane impression materials. *J Prosthet Dent* 2005;**93** (4):356-363.
30. Extrand CW, Kumagai Y. An Experimental Study of Contact Angle Hysteresis. *J Colloid Interface Sci* 1997;**191** (2):378-383.
31. Fernandes CP, Vassilakos N. Accuracy, detail reproduction, and hardness of gypsum casts produced from silicone impressions treated with glow discharge. *J Prosthet Dent* 1993;**70** (5):457-464.
32. Fernandes CP, Vassilakos N, Nilner K. Surface properties and castability of elastomeric impression materials after plasma cleaning. *Dent Mater* 1992;**8** (6):354-358.
33. Grebe P. Der große Duden - Fremdwörterbuch. 5. Auflage. Mannheim: *Bibliographisches Institut AG* 1960.
34. Grundke K, Michel S, Knispel G, Grundler A. Wettability of silicone and polyether impression materials: Characterization by surface tension and contact angle measurements. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects* 2008;**317** (1-3):598-609.
35. Harris DC. Mass Spectrometry. Quantitative Chemical Analysis. 7. Auflage. New York: *W. H. Freeman and Company* 2007.
36. Hillenkamp F, Karas M, Beavis RC, Chait BT. Matrix-assisted laser desorption/ ionisation mass spectrometry of biopolymers. *Analytical chemistry* 1991;**63** (24):1193A-1203A.
37. Hoffmann-Axthelm W. Die Geschichte der Zahnheilkunde. Berlin: *Quintessenz Verlag* 1985.
38. Hoffmann H, Ulbrich W. Physikalische Chemie der Tenside. In: Kosswig K, Stache H (Hrsg.). Die Tenside. 1. Auflage. München, Wien: *Carl Hanser Verlag* 1993.

39. Hosseinpour D, Berg JC. The dynamic interaction of water with four dental impression materials during cure. *J Prosthodont* 2009;**18** (4):292-300.
40. Johnson GH, Lepe X. The effect of surface moisture on the detail reproduction of elastomeric impressions. *J Prosthet Dent* 2003;**90** (4):354-364.
41. Kanehira M, Finger WJ, Komatsu M. Surface detail reproduction with new elastomeric dental impression materials. *Quintessence Int* 2007;**38** (6):479-488.
42. Karas M, Bahr U. Laser desorption ionization mass spectrometry of large biomolecules. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 1990;**9** (10):321-325.
43. Kess RS, Combe EC, Sparks BS. Effect of surface treatments on the wettability of vinyl polysiloxane impression materials. *J Prosthet Dent* 2000;**84** (1):98-102.
44. Kim S-H, Lee D-Y, Kim K-M, Kim K-N. Change of surface property of dental impression materials according to time and disinfection. *Surface and Interface Analysis* 2008;**40** (3-4):188-191.
45. Kimoto K, Tanaka K, Toyoda M, Ochiai KT. Indirect latex glove contamination and its inhibitory effect on vinyl polysiloxane polymerization. *J Prosthet Dent* 2005;**93** (5):433-438.
46. Klettke T, Dauelsberg HJ, Zawta C. Entscheidende Eigenschaften von Präzisionsabformmassen für deren klinischen Erfolg. *Quintessenz Zahntech* 2005;**31** (4):414-430.
47. Körber K, Ludwig K. Zahnärztliche Werkstoffkunde und Technologie. 1. Auflage. Stuttgart; New York: *Georg Thieme Verlag* 1982.
48. Kugel G, Klettke T, Goldberg JA, Benchimol J, Perry R, Sharma S. Investigation of a New Approach to Measuring Contact Angles for Hydrophilic Impression Materials. *J Prosthodont* 2007;**16** (2):84-92.
49. Lee DY, Oh YI, Chung KH, Kim KW, Kim KN. Mechanism Study on Surface Activation of Surfactant-Modified Polyvinyl Siloxane Impression Materials. *J Appl Polym Sci* 2004;**92**:2395-2401.
50. Lehmann KM. Der Hydrocolloidabdruck. *Dtsch Zahnarztl Z* 1975;**30** (8):531-534.
51. Lepe X, Johnson GH, Berg JC. Surface characteristics of polyether and addition silicone impression materials after long-term disinfection. *J Prosthet Dent* 1995;**74** (2):181-186.

52. Lepe X, Johnson GH, Berg JC, Aw TC. Effect of mixing technique on surface characteristics of impression materials. *J Prosthet Dent* 1998;**79** (5):495-502.
53. Lepe X, Johnson GH, Berg JC, Aw TC, Stroh GS. Wettability, imbibition, and mass change of disinfected low-viscosity impression materials. *J Prosthet Dent* 2002;**88** (3):268-276.
54. Liam A. McDonnell RMAH. Imaging mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* 2007;**26** (4):606-643.
55. Marxkors R. Lehrbuch der zahnärztlichen Prothetik. 3. Auflage. Köln, München: *Deutscher Zahnärzte Verlag DÄV-Hanser* 2000.
56. Marxkors R, Meiners H. Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde. 5. Auflage. Köln: *Deutscher Zahnärzte Verlag* 2005.
57. McCormick JT, Antony SJ, Dial ML, Duncanson MG, Jr., Shillingburg HT, Jr. Wettability of elastomeric impression materials: effect of selected surfactants. *Int J Prosthodont* 1989;**2** (5):413-420.
58. Meier MAR, Aerts SNH, Staal BBP, Rasa M, Schubert US. PEO-b-PCL Block Copolymers: Synthesis, Detailed Characterization, and Selected Micellar Drug Encapsulation Behavior. *Macromolecular Rapid Communication* 2005;**26**:1918-1924.
59. Meiners H, Lehmann KM. Klinische Materialkunde für Zahnärzte. 1. Auflage. München, Wien: *Carl Hanser Verlag* 1998.
60. Michalakis KX, Bakopoulou A, Hirayama H, Garefis DP, Garefis PD. Pre- and Post-set Hydrophilicity of Elastomeric Impression Materials. *J Prosthodont* 2007;**16** (4):238-248.
61. Millar BJ, Dunne M, Nesbit M. A comparison of three wetting agents used to facilitate the pouring of dies. *J Prosthet Dent* 1995;**74** (4):341-344.
62. Millar BJ, Dunne SM, Robinson PB. The effect of a surface wetting agent on void formation in impressions. *J Prosthet Dent* 1997;**77** (1):54-56.
63. Milward PJ, Waters MG. The effect of disinfection and a wetting agent on the wettability of addition-polymerized silicone impression materials. *J Prosthet Dent* 2001;**86** (2):165-167.

64. Mondon M, Ziegler C. Changes in water contact angles during the first phase of setting of dental impression materials. *Int J Prosthodont* 2003;**16** (1):49-53.
65. Myers D. Surfactant science and technology. 1. Auflage. New York, Weinheim: *VCH Verlagsgesellschaft mbH* 1988.
66. Naumer H, Heller W. Untersuchungsmethoden in der Chemie. 3. Auflage. Weinheim: *WILEY-VCH Verlag GmbH* 2002.
67. Norling BK, Reisbick MH. The effect of nonionic surfactants on bubble entrapment in elastomeric impression materials. *J Prosthet Dent* 1979;**42** (3):342-347.
68. Oh YI, Lee DY, Hwang SY, Kim KN, Kim KM. Effect of non-ionic surfactants on surface properties of hydrophilic polyvinyl siloxane impression materials. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects* 2003;**229**:9-17.
69. Otto M. Spektroskopie. Analytische Chemie. 1. Auflage. Weinheim: *VCH Verlagsgesellschaft mbH* 1995.
70. Panichuttra R, Jones RM, Goodacre C, Munoz CA, Moore BK. Hydrophilic poly(vinyl siloxane) impression materials: dimensional accuracy, wettability, and effect on gypsum hardness. *Int J Prosthodont* 1991;**4** (3):240-248.
71. Peregrina A, Land MF, Price C. Effect of two types of latex gloves and surfactants on polymerization inhibition of three polyvinylsiloxane impression materials. *J Prosthet Dent* 2003;**90** (3):289-292.
72. Petrie CS, Walker MP, O'Mahony AM, Spencer P. Dimensional accuracy and surface detail reproduction of two hydrophilic vinyl polysiloxane impression materials tested under dry, moist, and wet conditions. *J Prosthet Dent* 2003;**90** (4):365-372.
73. Peutzfeldt A, Asmussen E. Impression materials: effect of hydrophilicity and viscosity on ability to displace water from dentin surfaces. *Scand J Dent Res* 1988;**96** (3):253-259.
74. Pratten DH, Covey DA, Sheats RD. Effect of disinfectant solutions on the wettability of elastomeric impression materials. *J Prosthet Dent* 1990;**63** (2):223-227.
75. Pratten DH, Craig RG. Wettability of a hydrophilic addition silicone impression material. *J Prosthet Dent* 1989;**61** (2):197-202.

76. Ragain JC, Grosko ML, Raj M, Ryan TN, Johnston WM. Detail reproduction, contact angles, and die hardness of elastomeric impression and gypsum die material combinations. *Int J Prosthodont* 2000;**13** (3):214-220.
77. Rupp F, Axmann D, Geis-Gerstorfer J. Effect of relative humidity on the hydrophilicity of unset elastomeric impression materials. *Int J Prosthodont* 2008;**21** (1):69-71.
78. Rupp F, Axmann D, Jacobi A, Groten M, Geis-Gerstorfer J. Hydrophilicity of elastomeric non-aqueous impression materials during setting. *Dent Mater* 2005;**21** (2):94-102.
79. Rupp F, Jacobi A, Groten M, Geis-Gerstorfer J. Hydrophilic Changes Characterizing The Working Time Of Different Elastomeric Impression Materials. *IADR/AADR/CADR 80re General Session 2002*;**1204**.
80. Rupp F, Lee HR, Axmann D, Groten M, Geis-Gerstorfer J. Quantifizierung der Benetzungseigenschaften von hydrophilisierten A-Silikonem und Polyethern während der Applikationsphase. *Dtsch Zahnarztl Z* 2005;**60**:587-592.
81. Schwuger MJ. Lehrbuch der Grenzflächenchemie. 1. Auflage. Stuttgart: *Georg Thieme Verlag* 1996.
82. Seo J, Lee LP. Effects on wettability by surfactant accumulation/ depletion in bulk polydimethylsiloxane (PDMS). *Sensors and Actuators B* 2006;**119** (1):192-198.
83. Shen C. Impression Materials. Phillips' Science of Dental Materials. 11. Auflage. St. Louis, Missouri: *Saunders* 2003.
84. SPSS Inc. SPSS/WIN 15.0. 15.0 ed. Chicago; 2006.
85. Takahashi H, Finger WJ. Dentin surface reproduction with hydrophilic and hydrophobic impression materials. *Dent Mater* 1991;**7** (3):197-201.
86. Thomas JJ, Shen Z, Blackledge R, Siuzdak G. Desorption-ionization on silicon mass spectrometry: an application in forensics. *Analytica Chimica Acta* 2001;**442**:183-190.
87. Vassilakos N, Fernandes CP. Effect of salivary films on the surface properties of elastomeric impression materials. *Eur J Prosthodont Restor Dent* 1993;**2** (1):29-33.
88. Vassilakos N, Fernandes CP. Surface properties of elastomeric impression materials. *J Dent* 1993;**21** (5):297-301.

89. Vassilakos N, Fernandes CP, Nilner K. Effect of plasma treatment on the wettability of elastomeric impression materials. *J Prosthet Dent* 1993;**70** (2):165-171.
90. Walker MP, Petrie CS, Haj-Ali R, Spencer P, Dumas C, Williams K. Moisture effect on polyether and polyvinylsiloxane dimensional accuracy and detail reproduction. *J Prosthodont* 2005;**14** (3):158-163.
91. Welker D. Silikonabformmassen - kondensationsvernetzend, additionsvernetzend, hydrophilisiert. *Swiss Dent* 1995;**16** (4):5-14.
92. Welker D, Mehner M. Additionsvernetzte Silikone-Abformwerkstoffe. *Stomatol DDR* 1979;**29** (5):391-400.
93. Wöstmann B. Werkstoffkundeatlas: Elastomere Abformmassen. *Quintessenz Zahntech* 2000;**26** (10):1067-1075.
94. Wöstmann B. Zum derzeitigen Stand der Abformung in der Zahnheilkunde. Berlin: *Quintessenz VerlagsGmbH* 1998.
95. Wöstmann B, Höing M, Ferger P. Vergleich von hand- und maschinengemischten Abformmassen (Pentamix-System). *Dtsch Zahnarzt Z* 1998;**53** (10):753-756.
96. Wöstmann B, Koniaris A, Ferger P. Accuracy of Impressions in the Wet Environment of a Sulcus Fluid Flow Model. *J Dent Res* 1999;**78** (2732):447.
97. Wöstmann B, Koniaris A, Ferger P. Der Einfluß von Feuchtigkeit auf die Abformgenauigkeit in einem Sulkus-Fluid-Flow-Modell. *Dtsch Zahnarzt Z* 1999;**54** (10):631-633.
98. Zeeck A, Eick S, Krone B, Schröder K. Chemie für Mediziner. 1. Auflage. München, Wien, Baltimore: *Urban & Schwarzenberg* 1990.

11 Erklärung

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

Sylvia Haunschild

12 Danksagung

Zunächst gilt mein besonderer Dank Herrn Professor Dr. B. Wöstmann für die Anregung zum Thema dieser Arbeit und seine freundliche und hilfreiche Unterstützung.

Zudem möchte ich mich herzlichst bei Professor Dr. M. Balkenhol für die wertvolle und intensive Betreuung bei der Durchführung dieser Arbeit bedanken.

Desweiteren bedanke ich mich bei Herrn Dr. J. Riehl für die statistische Auswertung meiner Daten, Herrn Dr. G. Lochnit für die freundliche Bereitstellung und Unterstützung bei der Massenspektrometrie und Herrn A. Chapman für die schnelle und unkomplizierte Korrektur der Englischfassung.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinem Freund Torsten Grünhagen für die immer währende Motivation und Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit und das Korrekturlesen bedanken und bei meinen Eltern für ihre Unterstützung während des Studiums.