

Aus der Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde „Hans Morat“
der Universitätsmedizin Rostock

Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde

(Direktor: Prof. Dr. med. dent. Peter Ottl)

und dem Lehrstuhl Werkstoffe für die Medizintechnik

(Prof. Dr.-Ing. Detlef Behrend)

Einfluss künstlicher Alterung auf die Oberflächeneigenschaften von Füllungskompositen

Inauguraldissertation
zur
Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Zahnmedizin
der Medizinischen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von

Jörn Erik Krüger, geb. am 18.10.1990 in Perleberg
aus der Hansestadt Rostock

Rostock, 10.05.2017

Gutachter:

1. Gutachter:

Prof. Dr. med. dent. Peter Ottl,

Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde, Universität Rostock

2. Gutachter:

Prof. Dr.- Ing. habil. Dr. rer. nat. Mareike Warekentin

Lehrstuhl Werkstoffe für die Medizintechnik, Universität Rostock

3. Gutachter:

Professor Dr. Jürgen Geis-Gerstorfer

Medizinische Werkstoffkunde und Technologie, Universität Tübingen

Datum der Einreichung:

10. Mai 2017

Datum der Verteidigung:

23. Januar 2018

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Einheitenverzeichnis	iii
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Literaturübersicht.....	3
2.1 Füllungstherapie	3
2.1.1 Zusammensetzung Füllungskomposite	4
2.1.2 Einteilung der Komposite.....	6
2.2 Charakterisierung der Oberfläche	8
2.2.1 Oberflächenrauheit	8
2.2.2 Oberflächenbearbeitung - Finieren und Polieren	11
2.2.3 Kontaktwinkel und freie Oberflächenenergie	13
2.2.4 Mikrohärte.....	17
2.3 Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf die klinische Situation	19
2.3.1 Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf die orale Plaqueformation	19
2.3.2 Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf die Abrasion	24
2.3.3 Einfluss auf Verfärbungen und Glanz	25
2.4 Degradationsmechanismen von Kompositen	26
2.4.1 Chemische Grundlagen	26
2.4.2 Degradationsmodelle	29
3. Material und Methoden.....	31
3.1 Komposite	31
3.2 Degradationsmedien	32
3.3 Versuchsdurchführung	33
3.4 Verfahren zur Ermittlung der Oberflächenrauheit.....	34
3.4.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	34
3.4.2 Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM)	35
3.4.3 Analyse des Ortsfrequenzspektrums	38
3.5 Kontaktwinkelmessung und freie Oberflächenenergie	39
3.6 Mikrohärte	43
3.7 Verfahren zur Untersuchung der Schmierschicht.....	44
3.8 Statistische Datenanalyse	45
4. Ergebnisse	47
4.1 Ausgangszustand der Komposite	47
4.2 Oberflächenrauheit.....	52
4.3 Kontaktwinkel und freie Oberflächenenergie.....	60

4.3.1 Kontaktwinkel (Sessile Drop-Methode).....	60
4.3.2 Freie Oberflächenenergie	64
4.3.3 Kontaktwinkel (Meniskus-Methode).....	73
4.4 Mikrohärte	77
4.5 Lineare Regression der Oberflächenparameter mit den Versuchsvariablen.....	81
5. Diskussion	88
5.1 Methodendiskussion	88
5.1.1 Degradationsmodell.....	88
5.1.2 Ermittlung der Rauheit.....	89
5.1.3 Methoden der Kontaktwinkelmessung	91
5.1.4 Mikrohärtemessung	93
5.2 Ergebnisdiskussion	94
5.2.1 Ausgangszustand der Oberflächenparameter	95
5.2.2 Veränderung der Oberflächenparameter	98
5.2.3 Degradation in Abhängigkeit von Füllstoffgehalt, Degradationsmedium, Degradationszeit und Politur.....	103
5.2.4 Klinische Bedeutung der Degradation	108
6. Zusammenfassung	111
7. Literaturverzeichnis	113
Abbildungsverzeichnis.....	126
Tabellenverzeichnis.....	129
Thesenn zur Dissertation.....	130
Lebenslauf.....	132
Publikationen.....	133
Selbständigkeitserklärung	134

Abkürzungs- und Einheitenverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy)
Bis-GMA	Bisphenol A-Diglycidylmethacrylat
β	standardisierter Regressionskoeffizient
CLSM	Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (eng.: Confocal Laser Scanning Microscopy)
d	Durchmesser
E-Modul	Elastizitätsmodul
F	Kraft
FFT	Fast Fourier Transformation
Gew.-%	Gewichtsprozent
ΔG	Adhäsionsarbeit
h	Höhe
Hz	Hertz
I	Intensität
IQR	Interquartilsabstand (eng.: Interquartile Range)
MHV	Mikrohärte nach Vickers
μm	Mikrometer
mm	Millimeter
nm	Nanometer
n	Stichprobenumfang
N	Newton
NA	Numerische Apertur
OWRK	Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble
p	Irrtumswahrscheinlichkeit
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTFE	Polytetrafluorethylen
R_a	mittlere Rauheit
REM	Rasterelektronenmikroskop
R_q	quadratische Rauheit
r_s	Spearman Rho-Korrelationskoeffizient

R^2	Bestimmtheitsmaß der Regression
RSm	Rillenbreite
s	Sekunde
sRa	flächenbezogene mittlere Rauheit
sRq	flächenbezogene quadratische Rauheit
t	Zeit
TEGDMA	Triethylen-Glycol-Dimethacrylat
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UDMA	Urethandimethacrylat
UV	Ultraviolett
Vol.-%	Volumenprozent
vs.	versus
λ	Wellenlänge
λ_c	Grenzwellenlänge
σ_s	Oberflächenenergie des Festkörpers
σ_l	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
σ_{sl}	Oberflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Aufgrund der in den letzten Jahren gestiegenen Ansprüche an dentale Restaurationsmaterialien verdrängen Füllungskomposite in zunehmendem Maße auch im Seitenzahnbereich langjährig eingesetzte Materialien wie Amalgam (NEDELJKOVIC et al. (2015) [99], OTTENGA und MJÖR (2007) [105], BEN-GAL und WEISS (2011) [9]). Dies ist aus Patientenperspektive den gestiegenen ästhetischen Forderungen geschuldet. Für den Zahnarzt steht die Möglichkeit der defekt-orientierten Präparation und damit eine substanzschonende Präparation im Vordergrund (OPDAM et al. (2014) [103], LEHMANN et al. (2009) [84], OTTENGA und MJÖR (2007) [105]). Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften (Druck- und Biegefestigkeit, Elastizitätsmodul) sowie die Minimierung des Schrumpfungsverhaltens erweitern das Einsatzspektrum moderner Komposite. Ihre Anwendung ist somit nicht mehr ausschließlich auf den Frontzahnbereich beschränkt (LEHMANN et al. (2009) [84]).

Neben den mechanischen Eigenschaften ist die Kompositoberfläche von besonderem klinischem Interesse (CRAIG und HANKS (1993) [31]). An dieser, wie auch an der natürlichen Zahnhartsubstanz, bildet sich indirekt über das Pellikel durch Bakterienadhäsion ein Biofilm, welcher für die Pathogenese der bedeutendsten Zahnerkrankungen wie Karies und Parodontitis essentiell ist (SELWITZ et al. (2007) [135], TEUGHELS et al. (2006) [145], CARPENTER (2013) [21]).

Der Behandlungserfolg hängt von mehreren Faktoren ab: Zum einen von der Qualität der zahnärztlichen Arbeit bezüglich Randschlussqualität und Politur (Ausgangszustand der Restauration), weiterhin von der Compliance des Patienten bezüglich der Mundhygiene (Karies- und Parodontitisrisiko) und schließlich auch von der Langzeitstabilität des Komposits im oralen Milieu (Degradationsverhalten) (SARRETT (2005) [124]).

Bei adäquater Indikationsstellung und Verarbeitung erreichen moderne Kompositrestaurationen mit einer jährlichen Versagensrate von 2% über einen Zeitraum von 10 bis 20 Jahren eine ähnliche Lebensdauer wie Amalgamfüllungen (HELLWIG et al. (2013) [67], OPDAM et al. (2014) [103]). In Anbetracht dieser langen Verweildauer im oralen Milieu ist die Restauration erheblichen Einflüssen

durch Speichel oder anderen, mit der Nahrung aufgenommenen chemischen Substanzen wie z.B. Fruchtsäuren oder Fettsäuren ausgesetzt.

Die für die Langzeitfunktionalität wichtigen Oberflächeneigenschaften werden durch die Parameter Oberflächenrauheit, freien Oberflächenenergie, sowie Mikrohärte charakterisiert. Der Einfluss dieser Parameter auf die Plaqueadhäsion, Abrasionsbeständigkeit und Farbstabilität der Restauration ist klinisch relevant (TEUGHELS et al. (2006) [145], DARVELL (2009) [34]) und wird daher auch als ursächlich für ein frühzeitiges Versagen diskutiert (ANUSAVICE (1988) [2], HELLWIG et al. (2013) [67]). Inwiefern sich Abhängigkeiten unter den untersuchten Einflussgrößen auf den Umfang der Degradation zeigen, wird durch eine Auswahl an etablierten und bereits in der Literatur beschriebenen, sowie Kombination mit neuartigen Messmethoden, an drei Kompositen ermittelt. Die Auswahl der in dieser Studie untersuchten kommerziellen Komposite wurde bei ähnlicher Matrixzusammensetzung in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes vorgenommen.

Ob und in welchem Umfang Veränderungen der Oberflächeneigenschaften durch diverse Degradationsmedien hervorgerufen werden, wurde in dieser In-vitro-Studie mittels praxisnaher Echtzeitdegradation untersucht. Die sieben Degradationsmedien (künstlicher Speichel, Milchsäure pH 3 und pH 5, Zitronensäure pH 3 und pH 5, sowie Ethanol mit 40 Vol.-% und 60 Vol.-%) sind aufgrund ihrer klinischen Relevanz ausgewählt worden. Durch fünf Messzeitpunkte zwischen 0 und 180 Tage können initiale, intermediäre und verzögerte Degradationsprozesse voneinander abgegrenzt werden. Neben dem Einfluss des Füllstoffgehaltes, der Zeit und der Degradationsmedien auf den Umfang der ablaufenden Degradation sollen durch unterschiedliche Politur zwei verschiedene Ausgangszustände untersucht werden.

Daraus resultieren die folgenden Arbeitshypothesen:

1. Komposite mit unterschiedlichen Füllstoffanteilen und mit ähnlicher Matrix weisen ein identisches Degradationsverhalten auf.
2. Die Degradationsresultate sind unabhängig vom Degradationsmedium.
3. Im gesamten Inkubationszeitraum von 180 Tagen ist das Degradationsverhalten für alle Messzeitpunkte gleich.
4. Eine Oberflächenpolitur zeigt keinen Einfluss auf das Degradationsresultat.

2. Literaturübersicht

2.1 Füllungstherapie

Durch die Zunahme der chronischen Infektionserkrankungen Karies und Parodontitis, insbesondere durch Veränderungen der Ernährung in den letzten 100 Jahren entwickelte sich die konservierende Zahnheilkunde und mit ihr die Füllungstherapie (EDELSTEIN (2006) [42], PETERSEN et al. (2005) [111], GÄNGLER und ARNOLD (2010) [56]). Diese Ernährungsveränderungen haben zu einer sehr großen Verbreitung von Karies in der Bevölkerung mit hoher Progressionsrate bei Jugendlichen geführt (EDELSTEIN (2006) [42], HELLWIG et al. (2013) [67]). Durch vermehrte Kontrollen und präventive Maßnahmen ist diese Entwicklung rückläufig, wobei große Unterschiede in der Kariesverteilung (Kariespolarisation) innerhalb der Bevölkerung nachzuweisen sind (MICHEELIS und HOFFMANN (2006) [95], PETERSEN et al. (2005) [111]).

Als Restaurationsmaterialien für die nach der Zahnpräparation entstandene Dentinwunde wurden bereits im 19. Jahrhundert Amalgam und Goldrestorationen eingesetzt. Hierbei kommt der Einführung der heute nur noch selten genutzten Goldhammerfüllung durch Warnekros im Jahr 1888 eine besondere historische Bedeutung in der Entwicklung der konservierenden Zahnheilkunde zu (GÄNGLER und ARNOLD (2010) [56]).

Nach Einführung der Schmelzätztechnik durch Buonocore im Jahr 1955 war der „Grundstein“ für die Befestigung der Komposite gelegt. Seit Ende der 1950er Jahre konnten zunächst zahnfarbene Frontzahnrestorationen durch die Entwicklung des damals neuartigen Bis-GMA (Bisphenol-A-Diglycidylmethacrylat) angefertigt werden (GÄNGLER und ARNOLD (2010) [56]). Im Vergleich zum zuvor genutzten PMMA (Polymethylmethacrylat) boten sich wesentliche klinische Vorteile (ROULET (1987) [119]). Durch die Weiterentwicklung der Füllungswerkstoffe erweiterte sich deren Indikationsspektrum (HELLWIG et al. (2013) [67]) und nicht zuletzt durch die breite Diskussion in den Medien über mögliche Risiken von Amalgam stieg das Interesse der Patienten an der Verwendung von Kompositen (NEDELJKOVIC et al. (2015) [99], HEIDEMANN (2001) [66]).

2.1.1 Zusammensetzung Füllungskomposite

Bei Kompositen handelt es sich um ein aus mindestens zwei verschiedenen Klassen zusammengesetztes Biomaterial (FERRACANE (1995) [47], SCHMIDT (1999) [128]). Dieses besteht aus einer organischen Matrix auf Methacrylatbasis mit Mono-, Di- oder Oligomeren und verschiedenen Zusätzen, sowie den anorganischen Füllstoffen und der Verbundphase (ROULET (1987) [119], HELLWIG et al. (2013) [67]). Als Monomer der Matrix wird vielfach Bis-GMA verwandt. Bedingt durch die hohe Viskosität dieser langkettigen Moleküle und den daraus resultierenden Problemen für die zahnärztlichen Anwendung werden TEGDMA (Triethylen-Glycol-Dimethacrylat) oder UDMA (Urethandimethacrylat) als Verdünnermonomere zugesetzt (Abb. 1) (DARVELL (2009) [34], GÄNGLER und ARNOLD (2010) [56]).

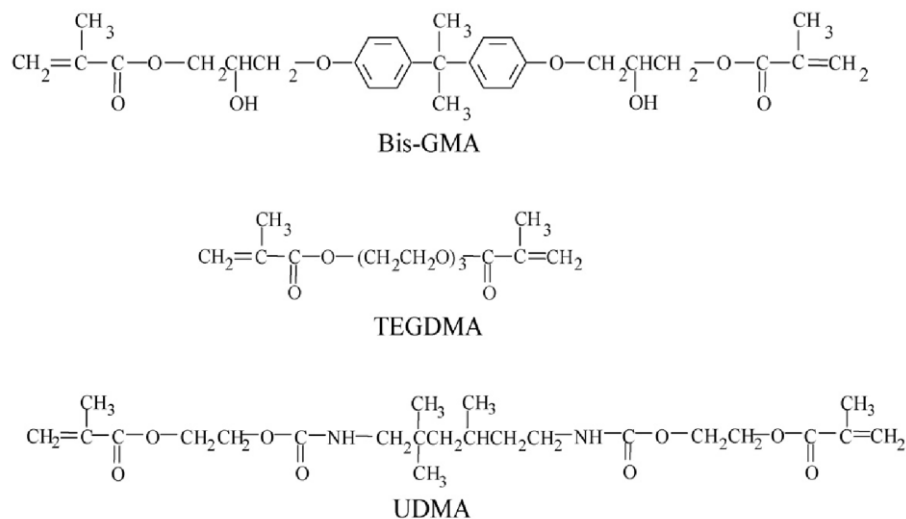


Abb. 1: Strukturformeln gebräuchlicher Monomere (BARSZCZEWSKA-RYBAREK (2009) [7])

Bei der durch UV-Licht (468 nm) ausgelösten radikalischen Polymerisationsreaktion kommt es zur Vernetzung der Monomere an den vorhandenen Doppelbindungen (CRAIG und HANKS (1993) [31]). Diese Reaktion wird durch Aktivierung der Initiatoren z.B. Kampferchinon gestartet, wobei freie Radikale entstehen, von denen die folgende Polymerisation ausgeht (HELLWIG et al. (2013) [67], DARVELL (2009) [34]).

Der Umsetzungsgrad der Monomere ist für die mechanischen Eigenschaften der Komposite entscheidend und variiert abhängig von der Intensität und der Wellenlänge der Lichtquelle (ILIE und HICKEL (2009) [69], CRAIG und HANKS (1993) [31]).

Um einen vorzeitigen Beginn der Polymerisation zu verhindern, werden Stabilisatoren wie Hydrochinonmonomethylether hinzugesetzt, die freie Radikale inaktivieren. Weitere optionale Zusatzstoffe in der organischen Matrix stellen zur Erzeugung und Erhalt unterschiedlicher Farben Pigmente, optische Aufheller oder Lichtschutzmittel dar (HELLWIG et al. (2013) [67], DARVELL (2009) [34]).

Bei der Vernetzung der Monomere kommt es aufgrund der linearen Struktur der Makromoleküle zu einer Polymerisationsschrumpfung von ca. 1,5 bis 5% (NEDELJKOVIC et al. (2015) [99], HELLWIG et al. (2013) [67]). Um diese Schrumpfung zu reduzieren und die mechanischen Eigenschaften wie Druck- und Zugfestigkeit, Verschleißfestigkeit oder das E-Modul zu verbessern, werden anorganische Füllstoffe der Matrix zugesetzt (ERNST (2011) [45]). Es werden Füllstoffe, unter anderem aus Oxiden (Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Boroxid) und Silikaten (Aluminium-, Barium-, und Strontiumborosilikat) in unterschiedlicher Größe verwendet (MARXKORS und MEINERS (2001) [91], CRAIG und HANKS (1993) [31]).

Um einen Verbund zwischen Füllstoffen und Matrix herzustellen, werden Silane wie Vinyltriethoxysilan oder Methacrylpropyltrimethoxysilan eingesetzt (ROULET (1987) [119]). Dabei kommt es mittels Hydrophobisierung zur Bindung am Füllstoff und anschließend bei der Polymerisationsreaktion über den Methacrylsäurerest des Silans zur Bindung an die Monomere der Matrix (Abb. 2).

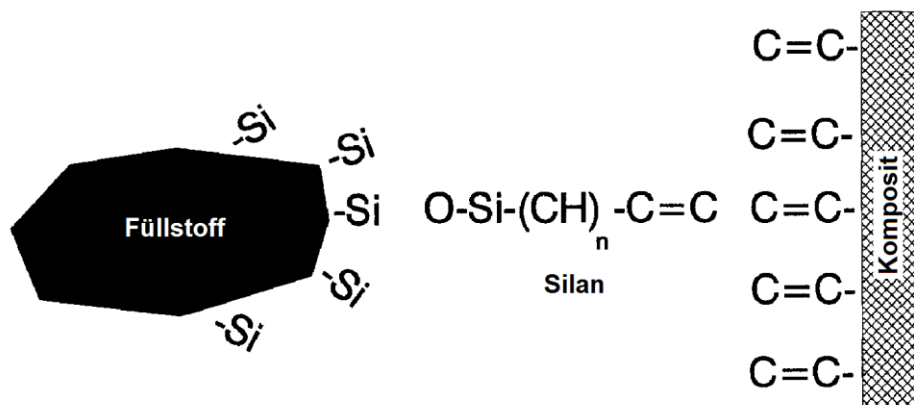


Abb. 2: Schematische Darstellung zum Verbund Matrix - Füllstoffe, modifiziert nach FERRACANE (1995) [47]

Der entstandene Verbund verbessert die mechanischen Eigenschaften (Biegefestigkeit, Druckfestigkeit, Vickershärte), kann jedoch durch saure Hydrolyse gespalten werden (HELLWIG et al. (2013) [67], DARVELL (2009) [34]).

2.1.2 Einteilung der Komposite

Aufgrund der fortschreitenden Entwicklung neuer Dentalprodukte existiert eine Vielzahl verschiedener Kompositarten mit unterschiedlichen Eigenschaften, sodass eine Klassifikation dieser notwendig wird. Es existieren mehrere Einteilungsmöglichkeiten, wobei hinsichtlich der verwendeten Füllstoffe, der Konsistenz sowie der Matrixzusammensetzung unterschieden werden kann (ERNST (2011) [45], ILIE und HICKEL (2011) [70]).

Hinsichtlich der Art der *Füllstoffe* lassen sich makrogefüllte, mikrogefüllte, hybridgefüllte und nanohybridgefüllte Komposite unterscheiden. *Makrogefüllte Komposite* (5 bis 10 µm mittlere Füllstoffgröße) finden heute keine Verwendung mehr, da die raue, schlecht zu polierende und gegenüber Abrasion unbeständige Oberfläche klinisch bedeutende Nachteile hervorruft (ILIE und HICKEL (2011) [70], MARXKORS und MEINERS (2001) [91]).

Wesentlich kleinere Füllstoffe mit einer mittleren Größe von ca. 0,04 µm enthalten die *mikrogefüllten Komposite* (FERRACANE (1995) [47]). Durch das hohe Oberflächen-Volumenverhältnis und der daraus resultierenden Viskositätssteigerung ist der Füllstoffanteil auf circa 35 Gew.-% limitiert, wodurch eine höhere Schrumpfung durch den relativ größeren Matrixanteil sowie geringere Biegefestigkeiten, Mikrohärten und E-Module resultieren (WARKENTIN (2014) [154], FERRACANE (1995) [47], ROULET (1987) [119], ILIE und HICKEL (2009) [69]).

Je nach Anwendung bieten entweder große oder kleine Elastizitätsmodule Vorteile. Für okklusale Restaurationen (Klasse I und II) sollte ein wenig elastisches Material (hoher E-Modul) gewählt werden, um Zahnhartsubstanzfrakturen vorzubeugen (ASMUSSEN und PEUTZFELDT (2008) [3]). Für Klasse V-Kavitäten ist jedoch ein geringer E-Modul erwünscht, um der physiologischen Biegung der Zahnhartsubstanz zu folgen (WARKENTIN (2014) [154], MESQUITA et al. (2006) [94]). Als weiterer Vorteil der mikrogefüllten Komposite ist die relativ gute Politurfähigkeit zu nennen.

Seit Ende der 1980er Jahren wurden Füllstoffe unterschiedlichen Durchmessers miteinander zu den so genannten *Hybridkompositen* kombiniert. Dieser Kompromiss ermöglicht durch zufriedenstellende Politureigenschaften sowie ausreichende mechanische Kennwerte eine Anwendung im Seitenzahnbereich

(FERRACANE (1995) [47]). Innerhalb der Hybridkomposite lassen sich je nach durchschnittlicher Füllstoffgröße weitere Untergruppen definieren (DA ROSA et al. (2011) [33], ERNST (2011) [45]).

Dieser Entwicklung folgen auch die *Nanokomposite*, wobei Nanofüllstoffe mit einer Größe von 2 bis 75 nm verwendet werden. Durch diese Technik kann ein höherer Füllstoffgehalt als bei mikrogefüllten Kompositen realisiert werden. Durch Kombination dieser Nanofüllstoffe mit größeren Füllstoffen folgt analog zur Definition der konventionellen Hybridkomposite die Gruppe der *Nanohybridkomposite*. Ziel sowohl der Nanokomposite als auch der Nanohybridkomposite ist es, durch Erhöhung des Füllstoffanteils unter Beibehaltung der guten Polierfähigkeit die Vorteile von hybrid- und mikrogefüllten Kompositen zu vereinen (ERNST (2011) [45]).

Inwiefern dieses Ziel erreicht werden kann, ist noch nicht abschließend geklärt. Es wurde festgestellt, dass die Gruppe der Nano- und Nanohybridkomposite nicht als homogene Gruppe betrachtet werden kann, sondern dass signifikante Unterschiede zwischen den Produkten einzelner Hersteller hinsichtlich der Oberflächengüte existieren (JUNG et al. (2007) [74], JANUS et al. (2010) [71]). In einem Übersichtsartikel unter Einbeziehung von 28 In-vitro-Studien wurde kein Beweis für eine bessere Oberflächengüte von Nanokompositen gegenüber konventionellen Mikrohybridkompositen gefunden (KAIZER et al. (2014) [76]). Insofern sind weitere Untersuchungen unter Einbeziehung zusätzlicher Parameter und Methoden anzustreben, um potenzielle Verbesserungen einschätzen zu können.

Bezieht sich die Klassifikation hingegen auf die *Konsistenz*, so wird in Abhängigkeit von der Viskosität zwischen dünnfließenden Kompositen, sogenannte Flowables und hochviskösen (stopfbaren) Kompositen unterschieden. Flowables eignen sich als erste Schicht direkt nach dem Adhäsiv, um Ecken und unterminierende Bereiche in der Kavität sicher auszufüllen und dadurch einer Hohlraum- und Randspaltbildung vorzubeugen (HELLWIG et al. (2013) [67]). Die niedrigere Viskosität der dünnfließenden Komposite wird hierbei mit einer Verringerung des Füllstoffanteils erzielt. Es wird deutlich, dass der Füllstoffanteil für die Materialeigenschaften von zentraler Bedeutung ist. Daher erscheint eine Klassifikation ausgehend vom *Füllstoffgewicht* oder *Füllstoffvolumen* sinnvoll und auch für diese Studie geeignet (WARKENTIN (2014) [154]).

Während eine große Anzahl verschiedener Füllstoffgruppen existieren und genutzt werden, enthalten über 90 % aller Komposite aktuell Bis-GMA als Grundgerüst der Matrix (ERNST (2011) [45], FERRACANE (1995) [47]). Es wurden jedoch auch Alternativen entwickelt, um der Problematik der Polymerisationsschrumpfung des linearen Bis-GMA und des relativ großen Restmonomergehalts zu begegnen. Bei den Siloranen werden beispielsweise durch eine kationische Ringöffnungspolymerisation wesentlich geringere Polymerisationsschrumpfungen bei einem gleichzeitig vorliegenden größeren Umsetzungsgrad erzielt (ERNST (2011) [45]). Inwiefern durch Entwicklung alternativer Matrixsysteme grundlegende Verbesserungen zu erwarten sind, bleibt abzuwarten.

2.2 Charakterisierung der Oberfläche

Chemische Einflüsse, wie sie in der Mundhöhle auf Restaurationen einwirken, betreffen zunächst die Oberfläche des eingesetzten Werkstoffs. Daher ist es notwendig, diese genauer zu charakterisieren. Als Oberfläche wird die Phasengrenze oder Grenzfläche zwischen fest/gasförmig und flüssig/gasförmig definiert (BUTT et al. (2013) [19]).

Kennwerte wie die Oberflächentopologie, die freie Oberflächenenergie und die Oberflächenhärte kennzeichnen diese und determinieren die Wechselwirkungen mit der Umwelt (STAMM (2008) [142], DARVELL (2009) [34]).

2.2.1 Oberflächenrauheit

In DIN 4760 (1982) [35] wird die Oberfläche eines Körpers in die Istoberfläche, die durch das messtechnische genäherte Abbild beschrieben wird, und die geometrische Oberfläche (ideale Oberfläche) unterteilt. Dabei werden Abweichungen zwischen der Istoberfläche und der idealen Oberfläche in sechs Ordnungen eingeteilt und definiert (Abb. 3).





Klassifizierung der Gestaltabweichungen	Art der Gestaltabweichung
1. Ordnung: Formabweichung 	Geradheits-, Ebenheits-, Rundheitsabweichungen
2. Ordnung: Welligkeit 	Wellen
3. Ordnung: Rauheit 	Rillen
4. Ordnung: Rauheit 	Riefen, Schuppen, Kuppen
5. Ordnung: Rauheit	Gefügestruktur
6. Ordnung	Gitteraufbau

Abb. 3: Ordnungssystem der Gestaltabweichungen nach DIN 4760 (1982) [35]

Für die Wechselwirkungen von Kompositen mit der Plaque oder den Degradationsmedien soll ausschließlich die Rauheit (Gestaltabweichungen der 3. bis 5. Ordnung) betrachtet werden. Die Formabweichung (1. Ordnung) richtet sich klinisch nach Form und Ausdehnung der Kavität. Daher ist sie nicht variabel und ihr Einfluss soll im Folgenden nicht weiter betrachtet werden.

Eine Trennung von Welligkeit (2. Ordnung) und Rauheit (3. bis 5. Ordnung) kann über die Festlegung einer Grenzwellenlänge λ_c definiert werden. Hierbei wird aus dem primären Höhenprofil (P-Profil) durch einen Gaußfilter ein Rauheitsprofil (R-Profil) berechnet (VOLK (2013) [153]).

Es existiert eine große Anzahl von Kenngrößen, um das gemessene Profil zu beschreiben. Jeder dieser Kennwerte charakterisiert jedoch nur einzelne Oberflächeneigenschaften, sodass die Topologie der Oberfläche nur reduziert dargestellt werden kann. Dies ist auch der Grund für die Vielzahl an genutzten Kenngrößen (VOLK (2013) [153]), wobei die mittlere Rauheit R_a am häufigsten in der Literatur Verwendung findet.

Es handelt sich bei der mittleren Rauheit R_a um das arithmetische Mittel der Beträge der Höhenwerte Z innerhalb der Messstrecke $l(1)$ (Abb. 4).

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx$$

mittlere Rauheit (1)

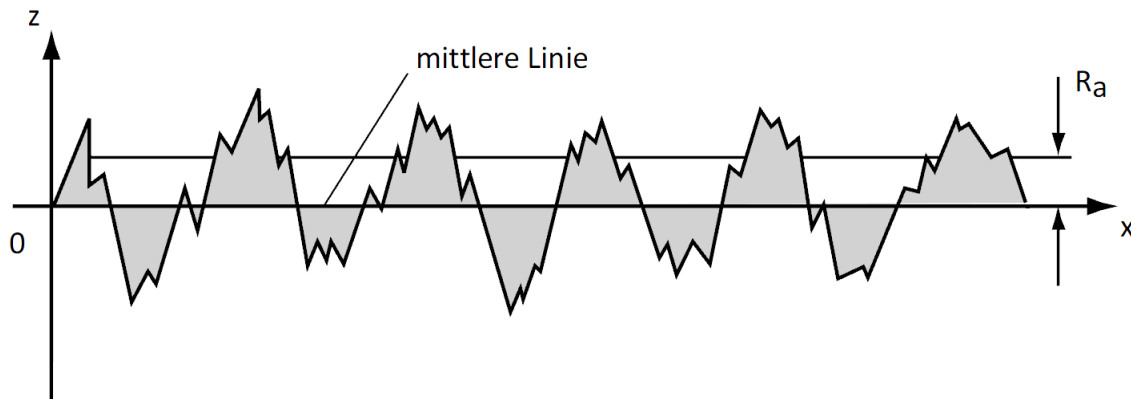


Abb. 4: Bildung der mittleren Rauheit R_a

R_a differenziert jedoch nur ungenügend zwischen verschiedene Profilformen, da Spitzen und Riefen nur einen geringfügigen Einfluss aufweisen.

Die quadratische Rauheit R_q ist die Wurzel des arithmetischen Mittels der quadrierten Höhenwerte Z und kann Spitzen und Riefen durch Quadrieren besser auflösen (2).

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx}$$

quadratische Rauheit (2)

Analog zu R_a und R_q werden bei 3D-Messungen sRa und sRq bestimmt. Diese Kenngrößen beschreiben das *vertikale* Profil der Oberfläche. Es ist auch möglich, *horizontale* Strukturen z.B. mit der Rillenbreite RSm zu beschreiben (DIN EN ISO 4288 (1998) [38]). Es soll jedoch in dieser Arbeit eine Beschränkung auf die Amplitudenparameter vorgenommen werden.

Neben den Gestaltabweichungen lassen sich zusätzlich Oberflächenimperfectionen (Oberflächenunvollkommenheiten) charakterisieren (DIN 8785 (1999) [36]).

Diese Imperfectionen wurden auch in anderen Arbeiten auf verschiedenen Kompositen nachgewiesen (JANUS et al. (2010) [71]) und besitzen neben der mittleren Rauheit R_a aufgrund ihrer klinischen Relevanz besondere Bedeutung (SCHEIE (1994) [126]). Als Ursachen für die Oberflächenimperfectionen werden herstellungsbedingte Gaseinschlüsse, Fehler in der zahnärztlichen Verarbeitung

und durch Eluierung der Restmonomere entstandene Löcher angesehen (DRUMMOND (2008) [41]). Hierbei wiesen Komposite mit größeren Füllstoffen im Mikro-CT einen höheren Anteil an Löchern auf (ELBISHARI et al. (2012) [43]).

2.2.2 Oberflächenbearbeitung - Finieren und Polieren

Durch intraorale Oberflächenbearbeitung von inkorporierten Restaurationen soll eine Oberflächenvergütung erreicht werden, die von großer Bedeutung für den klinischen Erfolg ist (BOLLEN et al. (1997) [12], BARBOSA et al. (2005) [5]). Dabei wird zwischen Finieren und Polieren unterschieden. Durch das Finieren wird die Kontur der Restauration, z.B. durch Abtrag von scharfen Kanten oder Überkonturierungen an die Zahnhartsubstanz angepasst, während durch die Politur eine Reduzierung der Oberflächenrauheit und eine Erhöhung des Glanzes erzielt wird (VENTURINI et al. (2006) [152], CHAN et al. (2010) [25]).

Unter Anwesenheit von Sauerstoff während der Polymerisationsreaktion kommt es zur Bildung einer Inhibitionsschicht durch unvollständige Aushärtung und Vernetzung (MARXKORS und MEINERS (2001) [91]). Diese Sauerstoffinhibitionsschicht gilt es durch das Finieren zu entfernen.

Es existieren eine Vielzahl von Finier- und Poliersystemen, die sich bezüglich Anzahl und Art der Materialien der verwendeten rotierenden Instrumente sowie der damit zu erzielenden Ergebnisse deutlich unterscheiden (GÖNÜLOL und YILMAZ (2012) [58], SARAC et al. (2006) [123], VENTURINI et al. (2006) [152]). Außerdem ist die Form der Finier- und Polierinstrumente für den Anwender und das Ergebnis von Relevanz. Je nach Ausdehnung und Lokalisation der Restauration bieten Polierscheiben, Polierstreifen oder andere Formen eine bessere Zugangsmöglichkeit (CHAN et al. (2010) [25]).

Ausgehend von den Ergebnissen zahlreicher Studien (GÖNÜLOL und YILMAZ (2012) [58], SARAC et al. (2006) [123], VENTURINI et al. (2006) [152], BAŞEREN (2004) [8], BARBOSA et al. (2005) [5]) wurden optimale Methoden für die einzelnen Anwendungsbereiche entwickelt. Hartmetallfinierer werden neben feinen (rote Farbkodierung) oder extra feinen (gelbe Farbkodierung) Diamantschleifkörpern aufgrund ihrer Zahnhartsubstanz schonenden Arbeitsweise bevorzugt als Finierer eingesetzt (JUNG (1997) [75], BAŞEREN (2004) [8]). Polierscheiben erweisen sich

insbesondere im Frontzahnbereich und an Approximalflächen als vorteilhaft, während Gummipolierer ein weites, nahezu universelles Anwendungsgebiet aufweisen (JEFFERIES (1998) [72], HELLWIG et al. (2013) [67]).

Die Polierfähigkeit der Kompositrestaurationen ist abhängig von Art und Größe der verwendeten Füllstoffe. Aufgrund der kleineren Partikelgröße sind mikrogefüllte oder nanogefüllte Komposite vorteilhafter zu polieren und weisen nach Politur eine geringere Oberflächenrauheit als Hybridkomposite auf (DA COSTA et al. (2007) [32], ERNST (2011) [45], FERRACANE (1995) [47]).

Die Partikel des Poliermittels müssen härter als die Füllstoffe des Komposits sein, da es andernfalls trotz Politur zur Erhöhung der Rauheit durch alleinigen Abtrag der weichen Matrix kommt (BARBOSA et al. (2005) [5]). Das Ziel des Poliervorganges ist somit ein gleichmäßiger Abtrag von Matrix und Füllstoffen.

Diese Anforderungen erfüllen flexible Aluminiumoxidscheiben wie z.B. Sof-Lex (3M, St. Paul, USA) oder Super-Snap (SHOFU Dental GmbH, Ratingen, Deutschland). Sie erzielen in zahlreichen Studien im Vergleich zu anderen Poliersystemen sehr niedrige Rauheitswerte (BAŞEREN (2004) [8], VENTURINI et al. (2006) [152], BARBOSA et al. (2005) [5], VAN DIJKEN und RUYTER (1987) [150]).

Es wurde in mehreren Studien gezeigt, dass eine einstufige Oberflächenbearbeitung oder lediglich die Anwendung eines Polyester-Matrizenbandes die besten Ergebnisse in Bezug auf eine geringe Oberflächenrauheit erzielt (DA COSTA et al. (2007) [32], PEREIRA et al. (2011) [110]). Für die klinische Anwendung ist die alleinige Nutzung eines Matrizenbandes jedoch irrelevant, da nach den anatomischen Gegebenheiten mittels Finierer nachkonturiert werden muss (VENTURINI et al. (2006) [152], BAŞEREN (2004) [8]). Anschließend ist eine Politur zwingend erforderlich.

Inwiefern die modernen Nanohybridkomposite Vorteile hinsichtlich der Polierfähigkeit und damit letztendlich auch der finalen Rauheit gegenüber den etablierten Mikrohybridkompositen bieten, ist umstritten. Unter Einbeziehung mehrerer In-vitro-Studien konnte bisher kein wissenschaftlicher Beleg für diese Hypothese gefunden werden (KAIZER et al. (2014) [76]). Der große Einfluss des jeweils genutzten Messverfahrens (Profilometer, AFM, optisch Rauheitsmessung) auf die ermittelten Kennwerte erschwert zudem die Vergleichbarkeit verschiedener Studien (KAIZER et al. (2014) [76]).

2.2.3 Kontaktwinkel und freie Oberflächenenergie

Nach den Gesetzen der Thermodynamik muss bei der Bildung einer neuen Grenzfläche Arbeit geleistet werden. Die Moleküle der Oberflächenphase befinden sich in einem spezifischen Energiezustand, da sie nicht, wie in der Volumenphase, den zwischenmolekularen Kräften von allen Seiten gleichmäßig ausgesetzt sind (Abb. 5).

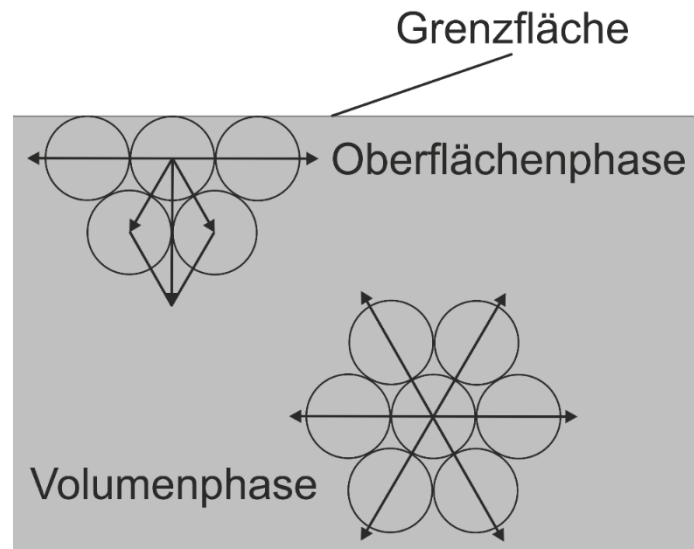


Abb. 5: Definition der Oberflächenspannung, modifiziert nach DÖRFLER (2002) [39]

Es existiert eine vektoriell nach innen gerichtete mechanische Spannung. Diese wird als *Oberflächenspannung* oder allgemein Grenzflächenspannung σ_l bei Flüssigkeiten/Gas und σ_s bei Festkörpern bezeichnet (DÖRFLER (2002) [39]). Sie ist als Arbeit pro Fläche definiert (3).

$$\sigma = \frac{W}{A} \quad \left[\frac{mN}{m} \right] \quad \text{Oberflächenspannung (3)}$$

W = Arbeit

A = Fläche

Bei der Untersuchung des Benetzungsverhaltens eines Festkörpers mit einer Flüssigkeit, wie beispielsweise einer Restauration unter physiologischen Bedingungen in der Mundhöhle, müssen die Grenzflächenspannungen von flüssig/gasförmig, flüssig/fest und fest/gasförmig betrachtet werden. Hierzu existiert eine Vielzahl von Ermittlungsansätzen, wobei die *Kontaktwinkelmessung* als die einfachste Methode gilt (STAMM (2008) [142]).

Aus Abb. 6 und der nachfolgend angegebenen Young-Gleichung (4) ist ersichtlich, dass sich ein *Kontaktwinkel* θ aus dem Kräfteparallelogramm der Vektoren der Grenzflächenspannungen ergibt und damit ein Maß für die Benetzbarkeit darstellt (DÖRFLER (2002) [39]).

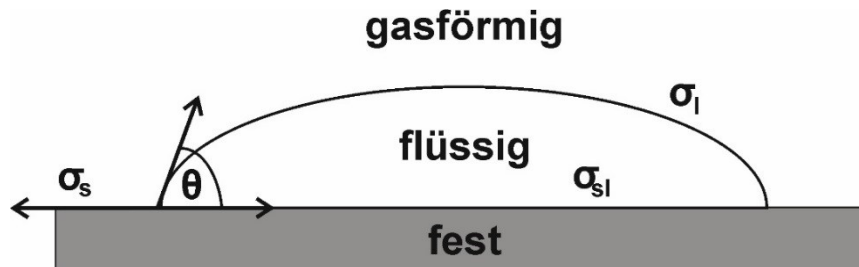


Abb. 6: Dreiphasenkontakt zwischen Festkörperoberfläche und Flüssigkeit

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \cos \theta \cdot \sigma_l \quad \left[\frac{mN}{m} \right] \quad \text{Young-Gleichung (4)}$$

σ_s = Oberflächenenergie des Festkörpers

σ_l = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

σ_{sl} = Oberflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit

θ = Kontaktwinkel

Hierbei können nach DÖRFLER (2002) [39] die drei Zustände

- vollständige Benetzung: $\theta = 0^\circ$,
- partielle Benetzung: $0 > \theta > 90^\circ$ und
- vollständige Unbenetzbarkeit: $\theta = 180^\circ$ unterschieden werden.

Die Oberfläche eines Festkörpers kann nicht reversibel verändert werden, sodass es sich hier nicht um eine Oberflächenspannung, sondern um die *freie Oberflächenenergie* handelt. Um diese ermitteln zu können, muss die Grenzflächenspannung σ_{sl} zwischen Festkörper und Flüssigkeit berechnet werden. An der Grenzfläche zwischen Festkörper und Flüssigkeit kommt es zu Wechselwirkungen, die auf den elektrostatischen Anziehungskräften ungeladener Moleküle beruhen und als Van-der-Waals-Kräfte bezeichnet werden. Neben den Wechselwirkungen elektrisch geladener Moleküle können auch ungeladene Moleküle, bedingt durch ihre chemische Struktur, eine verstärkt positiv oder negativ geladene Seite aufweisen. Sie werden dann als polare Moleküle oder auch als

statische Dipole bezeichnet. Zwei polare Moleküle ziehen sich jeweils mit entgegengesetzt geladenen Polen an. Diese Wechselwirkung wird als Orientierungs- oder Keesom-Energie bezeichnet. Ein statischer Dipol kann ein unpolares Molekül zu einem induzierten Dipol verändern. Diese Anziehung wird als Induktions- oder Debye-Energie bezeichnet. Des Weiteren können auch zwei unpolare Moleküle miteinander interagieren. Durch die Elektronenbewegung innerhalb eines Moleküls entstehen momentane Dipole, die sich wiederum gegenseitig beeinflussen. Nach ihrem Entdecker wird diese Interaktion auch als London- oder Dispersionsenergie bezeichnet. Die Summe der drei Wechselwirkungen entspricht den Van-der-Waals-Kräften, wobei in der weiteren Betrachtung der Oberflächenenergie zwischen polaren (Keesom und Debye) und dispersen (London) Anteilen unterschieden wird (BUTT et al. (2013) [19], SCHWUGER (1996) [132]).

Nach den theoretischen Überlegungen von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) [106]) kommt es ausschließlich zwischen gleichen (dispers - dispers und polar - polar) Anteilen zu Wechselwirkungen. Die gesamte Oberflächenenergie ergibt sich aus der Summe der polaren und dispersen Anteile (5).

$$\sigma_l = \sigma_l^p + \sigma_l^d \quad \text{und} \quad \sigma_s = \sigma_s^p + \sigma_s^d \quad \left[\frac{mN}{m} \right] \quad (5)$$

σ_l^p = polarer Anteil Oberflächenspannung der Flüssigkeit

σ_l^d = disperser Anteil Oberflächenspannung der Flüssigkeit

σ_s^p = polarer Anteil Oberflächenenergie des Festkörpers

σ_s^d = disperser Anteil Oberflächenenergie des Festkörpers

Die Grenzflächenenergie σ_{sl} berechnet sich nach der OWRK-Methode aus den Anteilen der Flüssigkeit und des Festkörpers durch die Bildung des geometrischen Mittels (6) (STAMM (2008) [142]).

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \left(\sqrt{\sigma_s^d \cdot \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \cdot \sigma_l^p} \right) \quad \left[\frac{mN}{m} \right] \quad (6)$$

Durch Einsetzen dieses Terms (6) in die Young-Gleichung (siehe S. 14) entsteht die folgende Gleichung (7) (Geradengleichung).

$$\frac{(1+\cos\theta)\cdot\sigma_l}{2\sqrt{\sigma_l^d}} = \sqrt{\sigma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}} + \sqrt{\sigma_s^d} \quad (7)$$

Diese liegt in der Form der allgemeinen Geradengleichung ($y = m \cdot x + n$) vor.

Mit der Messung von mindestens zwei Testflüssigkeiten lassen sich die gesuchten σ_s^p und σ_s^d aus der Steigung einer Ausgleichsgeraden und dem Schnittpunkt mit der y-Achse ermitteln (Abb. 7).

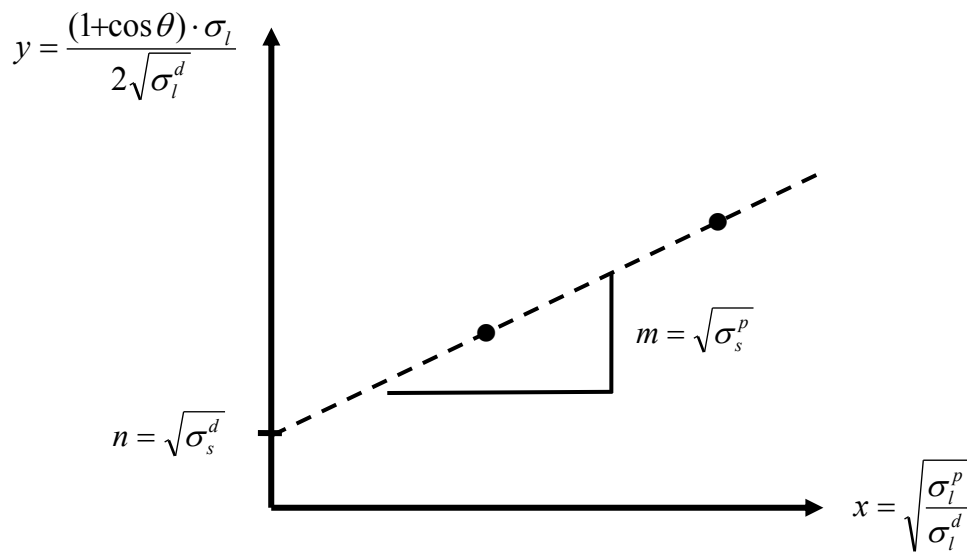


Abb. 7: Schematische Darstellung der Berechnung der freien Oberflächenenergie für zwei Testflüssigkeiten nach der OWRK-Methode

Ausgehend von den polaren σ_s^p und dispersen σ_s^d Anteilen der Oberflächenenergie berechnet sich die Oberflächenenergie σ_s nach Gleichung (5).

Die Gesetze nach Young gelten nur für glatte, homogene, isotrope, unlösliche und nicht reaktive Oberflächen. Diese im Experiment nicht zu realisierenden Annahmen stellen eine Ursache für die üblich auftretenden Schwankungen der Kontaktwinkel über die Zeit der Messung dar. Dieser Effekt wird auch als Kontaktwinkelhysterese beschrieben (BIRDI (1997) [11], STAMM (2008) [142], BUTT et al. (2013) [19]). Als mögliche Gründe für dieses Phänomen werden insbesondere auch bei Kompositen der Einfluss der Oberflächenrauheit und die chemische Heterogenität angesehen. Der Einfluss der Oberflächenrauheit wurde als erstes von WENZEL (1936) [155] mittels Gleichung (8) beschrieben, wobei θ_{app} den scheinbaren Kontaktwinkel

angibt und der Rauheitskoeffizient R_{rough} das Verhältnis der wirklichen zur geometrisch projizierten Oberfläche darstellt (9).

$$\cos \theta_{app} = R_{rough} \cdot \cos \theta \quad (8)$$

θ_{app} = scheinbaren Kontaktwinkel

R_{rough} = Rauheitskoeffizient

$$R_{rough} = \frac{\text{wirkliche Oberfläche}}{\text{geometrisch projizierte Oberfläche}} \quad (9)$$

Für gut benetzbare Oberflächen ($\theta < 90^\circ$) gilt, dass eine Vergrößerung der Rauheit zu einer Verringerung des Kontaktwinkels führt, während bei einer schlecht benetzbaren Oberfläche ($\theta > 90^\circ$) der Kontaktwinkel mit zunehmender Rauheit größer wird (WENZEL (1936) [155], STAMM (2008) [142], BUTT et al. (2013) [19]). BUSSCHER et al. (1984) [17] haben diese Theorien für Polymere überprüft und konnten einen Grenzwert von $Ra < 0,1 \mu\text{m}$ ermitteln, unter dem keine Veränderung des Winkels abhängig von der Rauheit auftritt.

Als zweiter wichtiger Grund für die Kontaktwinkelhysterese gilt die Heterogenität der Oberfläche. Die zusammengesetzten Benetzungseigenschaften inhomogen verteilter Areale erlauben mehrere metastabile Zustände, die sich dynamisch über die Zeit verändern (BIRDI (1997) [11]).

Bei der Untersuchung von dentalen Kompositen ist zu beachten, dass es sich auch hier nicht um ideale Oberflächen nach der Definition von Young handelt und daher unter anderem diverse herstellungsbedingte Faktoren Einfluss auf die Messung des Kontaktwinkels besitzen.

2.2.4 Mikrohärte

Die Härte als eine weitere Kenngröße der Oberfläche kennzeichnet den Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines anderen Körpers entgegensetzt (HERRMANN et al. (2014) [68]). Sie ist dabei von den Bindungskräften zwischen den Atomen und der Gefügestruktur abhängig (HERRMANN et al. (2014) [68], SEIDEL und HAHN

(2012) [134]). Für die praktische Anwendung bei dentalen Füllungen stellt die Härte ein Maß für die Abrasionsbeständigkeit, die Politureigenschaft und den dauerhaften Erhalt einer glatten Oberfläche dar (DARVELL (2009) [34]). Gleichung (10) definiert die Vickershärte HV (SEIDEL und HAHN (2012) [134]).

$$HV = 0,102 \cdot \frac{F}{A} \quad (10)$$

F = Prüfkraft

A = Oberfläche des Eindrucks

Es existieren mehrere Härteprüfverfahren, wobei bei Kompositen die Eindringprüfung mithilfe eines Indentors mit definierter Geometrie und Prüfkraft am häufigsten genutzt wird. Die Härte lässt sich entweder aus der optischen Vermessung des Abdrucks im Prüfkörper berechnen oder bei Nutzung der instrumentierten Eindringprüfung über die direkte Messung von Kraft und Eindringtiefe ermitteln.

Der Vorteil beim zweiten Verfahren besteht darin, dass die plastische Deformation und die elastische Rückfederung sowie Rückstellprozesse berücksichtigt werden. Die durch die viskoelastischen Eigenschaften der Komposite bedingte zeitabhängige Retardation sowie die bei der Eindringprüfung entstehende Randaufwölbung führen bei optischer Vermessung zu Messungenauigkeiten und damit zu scheinbar erhöhten Härtewerten (SEIDEL und HAHN (2012) [134]).

Je nach Anwendungsgebiet werden spezifische Härteprüfverfahren, die sich unter anderem durch die jeweiligen Indentoren unterscheiden, ausgewählt. Für Komposite wird die Vickershärte-Prüfung genutzt, wobei eine Pyramide mit quadratischer Grundfläche und einem Öffnungswinkel von 136° verwendet wird.

Je nach aufgewendeter Kraft kann zwischen verschiedenen Laststufen unterschieden werden. Aufgrund der Lastabhängigkeit der Härtemessung stellt die Prüfkraft einen wichtigen Parameter dar. Die Härtemessung von Kompositen findet üblicherweise im Bereich einer Eindringtiefe ≥ 200 nm und einer Prüfkraft ≤ 2 N statt und wird als *Mikrohärte* bezeichnet (HERRMANN et al. (2014) [68]).

2.3 Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf die klinische Situation

2.3.1 Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf die orale Plaqueformation

Die Mundhöhle als Eingang zum Verdauungssystem enthält eine große Anzahl von physiologischen und pathologischen Mikroorganismen. Nicht nur an den Zähnen, der Gingiva und der Zunge findet eine Adhäsion dieser Bakterien in Form der Plaque statt, sondern auch an vorhandenen Restaurationen. Da eine vermehrte Plaquebildung mit Erkrankungen wie Karies oder Parodontitis assoziiert ist, gilt es, diese Adhäsion und Einflüsse auf letztere sorgfältig zu untersuchen. An den Restaurationsrändern kann es zur Bildung von Sekundärkaries kommen, welche als eine Hauptursache für einen Misserfolg in der Füllungstherapie gilt (SARRETT (2005) [124], OPDAM et al. (2014) [103], KUPER et al. (2015) [81], BERNARDO et al. (2007) [10]).

Grundsätzlich kommt es im feuchten oralen Milieu zuerst zur Benetzung von Oberflächen durch das Pellikel, sodass es sich faktisch um eine Adhäsion an dieses und nicht direkt an die Restauration handelt (CARPENTER (2013) [21]). Das Pellikel besteht aus einer großen Anzahl der im Speichel enthaltenen Proteine wie z.B. Glykoproteine, Statherine, Enzyme und Immunglobuline (TEUGHELS et al. (2006) [145]). Es weist protektive Funktionen auf, da es unter anderem antibakteriell durch Lactoferrine, Cytostatine und das sekretorische Immunglobulin A (sIgA) auf die Bakterien wirkt (CARPENTER (2013) [21]).

Zudem stellt es eine Erosionsbarriere für Säuren dar und ist somit Teil des Puffersystems des Speichels. Andererseits ist das Pellikel maßgeblich an der Bakterienadhäsion durch enthaltene Rezeptorproteine beteiligt (HANNIG UND HANNIG (2009) [63]).

Die Plaquebildung wird in vier Phasen unterteilt: Transport zur Oberfläche, initiale Adhäsion, Attachment und Kolonisation (QUIRYNEN und BOLLEN (1995) [115]). Der Transport zur Oberfläche erfolgt über Diffusion (Brownsche Molekularbewegung) oder gelöst im physiologischen Flüssigkeitsstrom von Speichel oder Sulkusflüssigkeit (MARSH und MARTIN (2003) [90]).

In der Phase der initialen Adhäsion kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Pionierbakterien (*Streptococcus mitis*, *Streptococcus oralis*, *Streptococcus sanguis*, *Actinomyces naeslundii*, *Actinomyces viscosus*) (SCHEIE (1994) [126],

RÜTTERMANN et al. (2012) [120]) und der Oberfläche des Komposits bzw. des Pellikels. Dabei werden die Wechselwirkungen hinsichtlich ihrer Reichweite unterschieden. Van-der-Waals- und Coulombkräfte wirken ab einem Abstand von ca. 50 nm und gelten damit als Langstreckenkräfte. Auf mittlerer Reichweite (10 bis 50 nm) liegen hydrophobe Wechselwirkungen vor und auf kurze Distanz (< 5 nm) sind elektrostatische und Säure-Base-Wechselwirkungen sowie Ionen-, Wasserstoffbrücken- und kovalente Bindungen bedeutsam (HANNIG und HANNIG (2009) [63]).

Hierbei ist zu beachten, dass die Oberfläche der Bakterien nicht als einfache glatte Zellwand betrachtet werden kann. Stattdessen sind an der Interaktion eine große Anzahl verschiedener Oberflächenmoleküle (Integrine) mit jeweils unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften beteiligt. Diese Moleküle beeinflussen Eigenschaften wie Hydrophobizität, elektrische Ladung und freie Oberflächenenergie (BUSSCHER und WEERKAMP (1987) [18]).

In Abhängigkeit von den wirksamen Oberflächenmolekülen werden Bakterienstämme mit niedriger und hoher Oberflächenenergie unterschieden, wobei die Kolonisierung bevorzugt an Festkörpern korrespondierender Oberflächenenergie nachgewiesen wurde (TEUGHELS et al. (2006) [145], SCHEIE (1994) [126]).

Da es insgesamt mehr orale Bakterien (80%) mit hoher Oberflächenenergie gibt, wurde im Rahmen von In-vivo-Studien nachgewiesen, dass bei Restaurationen mit hoher Oberflächenenergie eine vermehrte Plaqueakkumulation auftritt (QUIRYNEN et al. (1989) [117], QUIRYNEN et al. (1990) [118], TEUGHELS et al. (2006) [145]). Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde ein Optimum der freien Oberflächenenergie zwischen 22 bis 24 mN m⁻¹ ermittelt und in-situ an experimentellen Nanokompositen überprüft (HANNIG et al. (2007) [64], NASSAR et al. (1995) [98], HANNIG und HANNIG (2009) [63]) (Abb. 8).

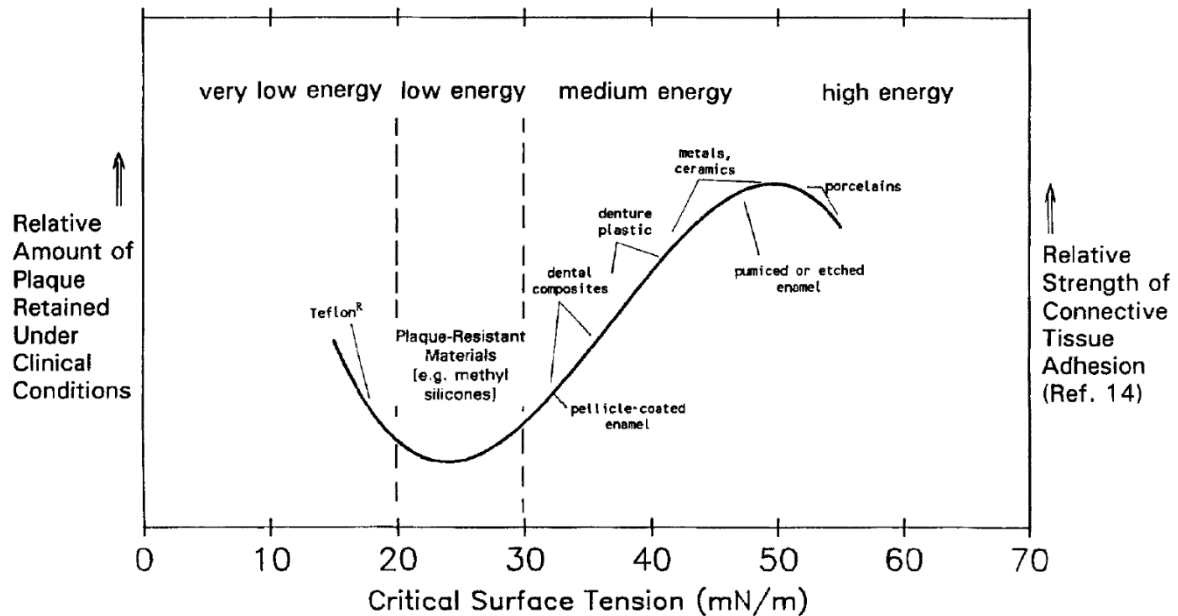


Abb. 8: Plaque und freie Oberflächenenergie verschiedener Restaurationsmaterialien aus NASSAR et al. (1995) [98]

Bei der reversiblen Adhäsion werden zwei Kontaktarten unterschieden: zum einen der direkte Kontakt zwischen Festkörper und Bakterium und zum anderen der indirekte Kontakt über den vorhandenen Flüssigkeitsfilm hinweg. Bei direktem Kontakt zwischen Bakterium und Festkörper muss der trennende Flüssigkeitsfilm überwunden werden. Die Adhäsionsarbeit ΔG_{adh} beschreibt hierbei, inwiefern dieser Vorgang nach den Gesetzen der Thermodynamik abläuft (11).

$$\Delta G_{adh} = \sigma_{sb} - \sigma_{sl} - \sigma_{bl} \quad (11)$$

ΔG_{adh} = Adhäsionsarbeit

σ_{sb} = Oberflächenspannung Festkörper - Flüssigkeit

σ_{sl} = Oberflächenspannung Festkörper - Bakterium

σ_{bl} = Oberflächenspannung Bakterium - Flüssigkeit

Die Grenzfläche zwischen Festkörper - Flüssigkeit und Bakterium - Flüssigkeit wird dabei durch die neue Grenzfläche Festkörper - Bakterium ersetzt. Bei negativen ΔG_{adh} verläuft dieser Vorgang spontan (TEUGHELS et al. (2006) [145]).

Es wird angenommen, dass beide Kontaktarten gleichzeitig auftreten, indem kleine, vermutlich hydrophobe Areale der Oberfläche und der Oberflächenmoleküle des Bakteriums einen direkten Kontakt herstellen (BUSSCHER und WEERKAMP (1987) [18]).

An anderen Stellen bleibt der Flüssigkeitsfilm bestehen. Insgesamt kommt es in der zweiten Phase zu einer reversiblen Bindung, wobei anziehende und abstoßende Kräfte zeitgleich und in Abhängigkeit der Entfernung zur Oberfläche wirksam werden (Abb. 9)

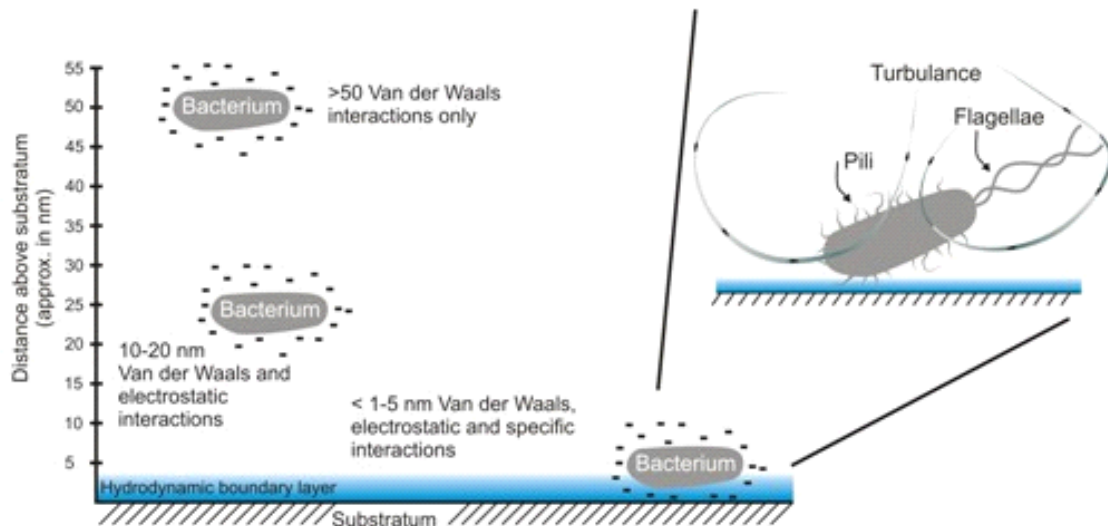


Abb. 9: Schematischer Überblick zur Initialen Bakterienadhäsion aus CENTER FOR BIOFILM ENGINEERING (2010) [23]

In der dritten Phase der Adhäsion (Attachment) kommt es zu einer spezifischen irreversiblen Verankerung der Bakterien an der Oberfläche mittels kovalenter oder ionischer Bindungen. Diese direkten Bindungen werden unter anderem zwischen den Adhäsinen (häufig mit hydrophoben Domänen) ausgebildet (SCHEIE (1994) [126]). Auch Bestandteile des Pellicel können als Rezeptor fungieren (TEUGHELS et al. (2006) [145], MARSH und MARTIN (2003) [90]). Van Dijk konnte in einer In-vivo-Studie feststellen, dass zwar die Oberflächenenergie des Festkörpers durch das Pellicel verändert wird, für die bakterielle Adhäsion aber die ursprüngliche vorhandene Oberflächenenergie determinierend ist (VAN DIJKEN UND RUYTER (1987) [150]).

Der Übergang von der reversiblen zur irreversiblen Bindung stellt einen wichtigen Schritt in der Plaquebildung dar und beginnt in Form kleiner Cluster bevorzugt in Nischen bzw. Inhomogenitäten (LIE (1979) [86], SCHMIDT (1999) [128]). Mehrere Studien zeigen, dass der Kennwert der Oberflächenrauheit dieses Phänomen charakterisiert und einen wesentlichen Einfluss auf die Plaqueakkumulation besitzt (TEUGHELS et al. (2006) [145], QUIRYNEN et al. (1990) [118]).

Die nachgewiesene Abhängigkeit zwischen Rauheit und Plaqueakkumulation gilt jedoch nicht uneingeschränkt. Es wurde ein Grenzwert, unter dem keine Reduktion der Akkumulation festgestellt werden kann, von $Ra = 0,2 \mu m$ ermittelt (QUIRYNEN et al. (1996) [116], BOLLEN et al. (1997) [12]).

Oberhalb dieses Grenzwertes wurde ein stärkerer Einfluss der Oberflächenrauheit im Vergleich zum Einfluss der Oberflächenenergie ermittelt (QUIRYNEN et al. (1990) [118]). Als ursächlich werden verminderte Scherkräfte durch den Flüssigkeits- und Partikelstrom und die insgesamt vergrößerte Oberfläche angesehen (TEUGHELS et al. (2006) [145]). Die durch den Flüssigkeitsstrom des Speichels bedingten Scherkräfte sind während des Schluckens und der Mastikation am größten und damit auch für die Entfernung von Bakterien von Bedeutung (CARPENTER (2013) [21]). Bei einer Xerostomie ist demnach neben der verminderten Gesamtmenge auch der verminderte Flüssigkeitsstrom des Speichels für ein deutlich erhöhtes Kariesrisiko durch schnellere Plaquebildung verantwortlich (BARDOW et al. (2001) [6], PETERSEN und YAMAMOTO (2005) [112], DREIZEN et al. (1977) [40]).

Zusätzlich lassen sich raue Oberflächen schlechter reinigen, was zu einem Verbleiben und einem anschließenden sehr schnellen Neuwachstum von Bakterien führt. Hierbei ist eine erneute initiale Adhäsion (Phase 1 und 2) nicht erforderlich (TEUGHELS et al. (2006) [145]). Somit ist die Plaquebildung auch direkt nach Durchführung von Mundhygienemaßnahmen deutlich beschleunigt und die klinischen Folgen von Sekundärkaries oder Parodontitis begünstigt.

Zum weiteren Wachstum und Reifen (Koaggregation) der Plaque kommt es in der letzten Phase. Dieses erfolgt ausgehend von den kleinen Bakterienclustern in den Inhomogenitäten der Oberfläche (ILIE und HICKEL (2009) [69]). Es werden Verbindungen durch Zell-Zell-Kontakte wie zum Beispiel Lectin-like-adhesins zwischen den Bakterien gleicher und unterschiedlicher Spezies gebildet (QUIRYNEN und BOLLEN (1995) [115], TEUGHELS et al. (2006) [145], MARSH und MARTIN (2003) [90]). Die entstehende Koaggregation führt zu besonderen Eigenschaften wie z.B. der erhöhten Resistenz der oralen Plaque gegenüber Antibiotika im Vergleich zu unabhängig existierenden (planktonischen) Bakterien (MARSH und MARTIN (2003) [90]).

2.3.2 Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf die Abrasion

Während des Kauvorgangs, beim Zähneputzen oder auch bei der professionellen Zahnreinigung kommt es zum Materialverlust am Zahn und den zugehörigen Füllungen. Der Verschleiß wird in *Kontaktverschleiß* und *abrasiven Verschleiß* unterteilt.

Treten zwei Oberflächen miteinander in Kontakt, entsteht lediglich zwischen wenigen kleinen Flächen ein direkter Kontakt. Die wirkliche Kontaktfläche beträgt selten mehr als 1% der scheinbaren Kontaktfläche, sodass die gesamte Kraft auf diese Fläche einwirkt und ein hoher Druck resultiert. Durch diese hohen Druckbelastungen kommt es zum *Kontaktverschleiß* an den korrespondierenden Kontaktflächen (ROULET (1987) [119]).

Der Materialabtrag durch Bewegung von Abrasionspartikeln (z.B. Nahrungsbestandteile zwischen zwei Oberflächen) wird als *abrasiver Verschleiß* definiert (DARVELL (2009) [34]). Die Abrasionspartikel wirken dabei mit der Kraft F auf die Oberfläche ein und entfernen Material, wodurch die Oberfläche beschädigt wird. Die resultierende Deformation ist dabei abhängig von der Geschwindigkeit der Bewegung, der Geometrie und der Härte der Abrasionspartikel, der Oberflächenhärte und der Oberflächenrauheit (DARVELL (2009) [34], KAKABOURA et al. (2003) [77]).

Sowohl der Füllstoffanteil als auch der Vernetzungsgrad der Matrix haben Einfluss auf die Mikrohärtigkeit und damit auf die Abrasionsbeständigkeit eines Komposits (KAKABOURA et al. (2003) [77], DARVELL (2009) [34]). Beim Vergleich zwischen der Härte von Füllungskompositen mit dem Zahnschmelz (270 bis 420 MHV) (WARKENTIN (2014) [154]) eines Antagonisten lässt sich feststellen, dass die Zahnhartsubstanz auch gegenüber hochgefüllten Kompositen um den Faktor 2 bis 3 deutlich härter ist (KORKMAZ et al. (2008) [80], MANDIKOS et al. (2001) [89]). Aufgrund dieses Verhältnisses kommt es, je nach Härte der Restauration, zu Abrasion am Füllungsmaterial. Bedingt durch die Struktur der Composite, die aus harten Füllstoffen und weicher Matrix bestehen, resultiert ein ungleichmäßiger Verschleiß (DARVELL (2009) [34]) (Abb. 10).



Abb. 10: Ablauf des Verschleißes von Kompositen modifiziert nach DARVELL (2009) [34]

2.3.3 Einfluss auf Verfärbungen und Glanz

Insbesondere im Frontzahnbereich ist die Farbstabilität für die Ästhetik und damit für die langfristige Akzeptanz beim Patienten entscheidend. Farbveränderungen können durch diverse Faktoren wie UV-Licht, Kaffee, Rotwein, Tee oder Tabakbestandteilen ausgelöst werden (KOLBECK et al. (2006) [79], LU et al. (2005) [87], ALANDIA-ROMAN et al. (2013) [1]). Diese lassen sich im CIE-Farbraum (Commission Internationale de l'Eclairage) als Verschiebung ins Gelbliche beschreiben (UCHIDA et al. (1998) [149]). Diese auch klinisch beobachteten Verfärbungen stellen eine Ursache für den Austausch von Frontzahnfüllungen dar (OPDAM et al. (2014) [103], ANUSAVICE (1988) [2]).

Ursächlich für diese Veränderungen sind sowohl externe als auch interne Einflüsse. *Intern* können chemische Reaktionen an unverknüpften Doppelbindungen der Matrix sowie des enthaltenen Aktivatorsystems unter UV-Licht ablaufen, die zu Farbveränderung führen (FERRACANE et al. (1985) [50]).

Aber auch ausgelöst durch *externe* Einflüsse wie Rotwein, Kaffee oder Tee, die über die Oberfläche einwirken, zeigen sich Veränderungen in vitro (GROSS und MOSER (1977) [60], GÖNÜLOL und YILMAZ (2012) [58]). Aus diesem Grund ist die Farbstabilität unter anderem auch von der Oberflächenrauheit abhängig.

Diese Abhängigkeit konnte in vitro (GÖNÜLOL und YILMAZ (2012) [58]) nachgewiesen werden, wobei bei einem untersuchten Komposit ein Grenzwert von

$R_a = 0,07 \mu\text{m}$ detektiert wurde, unter dem bei einer Degradationszeit von maximal 14 Tagen kein Einfluss mehr nachweisbar war (LU et al. (2005) [87]).

Die Oberflächenrauheit stellt zudem eine wichtige Einflussgröße für den Glanz dar. Diese weitere optische Eigenschaft von Oberflächen beschreibt die Reflexionseigenschaften (DARVELL (2009) [34], LU et al. (2005) [87]). Für den Glanz sind die Art und die Größe der enthaltenen Füllstoffe von Bedeutung.

Inwiefern eine weitere Verbesserung des Glanzes durch die Verwendung von Nanopartikeln erzielt werden kann, wird kontrovers diskutiert. In einem Übersichtsartikel über In-vitro-Studien mit Nanokompositen und konventionellen Mikrohybridkompositen wurde kein Beweis für die Überlegenheit im Glanzverhalten der modernen Nanokompositen ermittelt (KAIZER et al. (2014) [76]).

Aufgrund des Zusammenhangs von Oberflächenrauheit und ästhetischen Eigenschaften einer Füllung ist eine Oberflächenvergütung durch Finieren und Polieren neben der Bedeutung für die Plaqueadhäsion auch für die Farbstabilität zwingend erforderlich (ALANDIA-ROMAN et al. (2013) [1]).

2.4 Degradationsmechanismen von Kompositen

2.4.1 Chemische Grundlagen

Durch das permanent feuchte und aggressive orale Milieu kann es bei Restaurationen langfristig zu Degradation und Migration kommen. Diese Alterung kann zum Versagen und damit zur Notwendigkeit einer frühzeitigen Erneuerung der Füllung führen. Die beiden Hauptbestandteile Matrix und Füllstoffe zeigen hierbei ein unterschiedliches Verhalten. Die Begriffe *Degradation* und *Migration* bezeichnen zwei Vorgänge, die zum Teil simultan stattfinden und sich gegenseitig beeinflussen. Unter *Degradation* ist die chemische Auflösung eines Polymers durch Kettenspaltung mit Entstehung von Oligo-, Di- oder Monomeren definiert (SABU et al. (2013) [121]). Unter bakteriellen oder anderen biologischen Einflüssen wird diese als Biodegradation bezeichnet.

Die *Migration* wiederum nimmt auf die Freisetzung dieser abgespaltenen Oligo-, Di- oder Monomere Bezug (GÖPFERICH (1996) [59]).

Ursächlich wird zwischen einer thermischen, photoinduzierten, chemischen und mechanischen Degradation unterschieden (MENGES (2002) [93]).

Für die Degradation innerhalb der Mundhöhle ist insbesondere die *chemische Degradation* durch physiologisch vorkommende Reagenzien entscheidend (SCHNABEL (1981) [129]). Dabei kommt es an einzelnen chemischen Gruppen zu Angriffen (z.B. Oxidation oder Solvolysis). Bei der Solvolysis handelt es sich um eine nukleophile Substitutionsreaktion mit Kettenspaltung an einem Heteroatom des Polymers. Die für die Polymere wichtige Solvolysis mit Wasser wird nach dem Solvens als Hydrolyse bezeichnet (SCHNABEL (1981) [129], MENGES (2002) [93]).

Unter dem Einfluss von Säuren, Basen oder auch Enzymen wird diese Hydrolyse katalysiert (FINER und SANTERRE (2007) [51], GÖPFERICH (1996) [59], LARSEN und MUNKSGAARD (1991) [82]), wobei während des Degradationsvorganges der wirksame pH-Wert durch Spaltprodukte verändert und eine Art verstärkender "Feedback-Effekt" bewirkt werden kann (GÖPFERICH (1996) [59]).

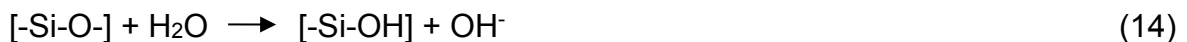
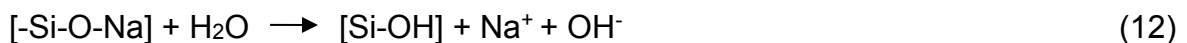
Die *thermische Degradation* führt zur Kettenspaltung, wobei es oberhalb einer Grenztemperatur zur Depolymerisationsreaktion (Rückreaktion der Polymerisationsreaktion) kommt. Die physiologisch maximal wirksamen Temperaturen im oralen Milieu sind jedoch deutlich geringer. Auch unterhalb der Grenztemperatur kann unter Einfluss von Radikalen diese Depolymerisationsreaktion bewirkt werden. Daher ist diese Reaktion zumindest theoretisch auch bei geringeren Temperaturen möglich. Radikale können z.B. unter Sauerstoffeinfluss oder durch Anregung vorhandener Doppelbindungssysteme mittels elektromagnetischer Strahlung (photoinduziert) entstehen (MENGES (2002) [93]).

Die verschiedenen Degradationsmechanismen treten physiologisch in Kombination auf, was bei der Interpretation der Ergebnisse von In-vitro-Versuchen zu beachten ist, welche meist nur einzelne Mechanismen einschließen (SCHNABEL (1981) [129]).

Für den Beginn der Degradation ist zunächst die Diffusion der einwirkenden Reagenzien mit anschließender Quellung der Komposite entscheidend (MENGES (2002) [93]). Ein niedriger Füllstoffanteil führt hierbei nachweislich zu einer vermehrten Diffusion und Flüssigkeitsaufnahme (DARVELL (2009) [34], FERRACANE und BERGE (1995) [48], OYSAED und RUYTER (1986) [107]).

Zum einen werden initial nicht gebundene Bestandteile wie Restmonomere direkt eluiert FERRACANE (1994) [46]. Zum anderen beginnt die hydrolytische Wirkung der Degradationsmedien auf verschiedene Bindungsstellen des Komposits. Es werden Matrixbestandteile untereinander sowie Bindungen in der Verbundphase (Silanschicht) zu den Füllstoffen getrennt. Sowohl die Siliziumoxidbrücken (Si-O-Si) vom Silan zum Füllstoff als auch die Esterbindung der Matrix sind spaltbar (DRUMMOND (2008) [41]).

Neben der Matrix und der Verbundphase wurde auch an einzelnen Füllstoffen ein Abbau im Sinne der Glaskorrosion nachgewiesen. In einer In-vitro-Studie wurde diese Glaskorrosion an experimentellen, mit Natrium versetzten, Kompositen verifiziert (SODERHOLM (1981) [138]). Allein durch die hydrolytische Wirkung von Wasser wurden Natrium-Ionen autokatalytisch aus den Füllstoffen gelöst und durch kleinere Hydroxid-Ionen ersetzt, wodurch stressinduziert Mikrorisse im Füllstoff hervorgerufen werden (12), (13), (14).



In einer Folgestudie (SODERHOLM (1983) [139]) zeigten Komposite mit Barium- und Strontiumborosilikatfüllstoffen ähnliche Degradationsmechanismen. Insofern stellt sich die Frage, ob und in welchem Umfang auch die Art der enthaltenen Füllstoffe durch Glaskorrosion einen Einfluss auf die Degradation hat.

In der Literatur wird die Degradation unter anderem durch Veränderungen der mechanischen Kenngrößen wie Bruchfestigkeit und Härte (FERRACANE et al. (1998) [49]) sowie des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung der polymeren Bestandteile charakterisiert (GÖPFERICH (1996) [59]).

Bei der auf die Degradation folgenden Migration werden die durch Kettenspaltung entstandenen Oligo-, Di- oder Monomere freigesetzt. Durch den fehlenden Verbund zwischen Matrix und Füllstoffen können neben den gelösten Matrixbestandteilen auch Füllstoffe aus dem Material ausbrechen (OYSAED und RUYTER (1986) [107],

SODERHOLM et al. (1984) [141]), wobei es zu einem nachweisbaren Masseverlust kommt (GÖPFERICH (1996) [59]).

2.4.2 Degradationsmodelle

Um in vitro dentale Materialien zu untersuchen, wurde eine Vielzahl von Modellen entwickelt. Hierbei handelt es sich entweder um Echtzeitdegradation oder beschleunigte Modelle wie das Thermocycling. Beschleunigte Modelle, bei denen das Langzeitverhalten innerhalb einer verkürzten Untersuchungszeit evaluiert wird, verwenden eine große Anzahl an Zyklen zwischen einer Minimal- und einer Maximaltemperatur (GALE und DARVELL (1999) [55]). Die Echtzeitdegradation erfolgt hingegen bei konstanten 37°C.

Als Degradationsmedien zur Simulation eines physiologischen oralen Milieus stehen künstlicher Speichel, Ethanol und Säuren zur Verfügung. Künstlicher Speichel weist im Vergleich zu destilliertem Wasser eine stärkere Degradation und Eluierung von Matrixbestandteile auf (SODERHOLM et al. (1996) [140]). Da natürlicher Speichel aufgrund seiner komplexen und instabilen Zusammensetzung, insbesondere bei Langzeituntersuchungen, nicht zu verwenden ist, wird bei In-vitro-Studien häufig künstlicher Speichel genutzt. Aufgrund der fehlenden Enzyme kann jedoch keine katalytische Wirkung simuliert werden (FINER und SANTERRE (2003) [52]). Daher sind In-vivo-Studien als zweite Stufe einer Bewertung angezeigt (LEUNG und DARVELL (1997) [85]).

Auch Nahrungsbestandteile sowie Genussmittel bewirken eine Degradation sowie eine Reduzierung der Härte. Diese wird auch als "Softening" bezeichnet. Insbesondere Ethanol zeigt diese Wirkung auf Komposite, sodass diese Kenntnis in In-vitro-Studien genutzt wird, um den Einfluss diverser Nahrungsmitteln nachzuempfinden (WU und MCKINNEY (1982) [157]). Es wurde ein Schädigungsmaximum bei einer Konzentration von 75 Vol.-% Ethanol ermittelt (MCKINNEY und WU (1985) [92]).

Eine weitere wichtige Einflussgröße auf die Degradationsrate ist der pH-Wert (GÖPFERICH (1996) [59]). Sowohl mit der Nahrung aufgenommene Säuren (z.B. diverse Fruchtsäuren), die klinisch nachweislich auch an den Zahnhartsubstanzen Defekte hervorrufen, als auch die Stoffwechselprodukte der oralen Plaque

katalysieren die Degradation im Sinne einer mikrobiellen Korrosion (SCHMIDT (1999) [128]).

In-vitro-Studien weisen auf eine vom pH-Wert abhängige Degradation hin. Beim Vergleich von Milch- und Zitronensäure gegenüber destilliertem Wasser und künstlichem Speichel wurden jedoch bisher unterschiedliche Ergebnisse in Bezug auf die Mikrohärtigkeit ermittelt. Es zeigten sich sowohl Abnahmen (CHADWICK et al. (1990) [24], MOHAMED-TAHIR et al. (2005) [96]) als auch Zunahmen (YAP et al. (2001) [158]) der Mikrohärtigkeit unter Säureeinfluss. Neben Veränderungen der Mikrohärtigkeit wurden auch Rauheitszunahmen bei einzelnen Kompositen nachgewiesen (TURSSI et al. (2002) [148], CORRER et al. (2012) [30]).

3. Material und Methoden

3.1 Komposite

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Komposite (VOCO GmbH, Cuxhaven, Deutschland) untersucht. Sie wurden aufgrund der Füllstoffanteile ausgewählt und repräsentieren charakteristische Gruppen aktuell kommerziell erhältlicher Komposite (Tab. 1).

Tab. 1: Zusammensetzung der Komposite, modifiziert nach WARKENTIN (2014) [154]

Komposit	Klassifikation	Füllstoffanteil	Füllstoffe	Monomere
Arabesk® Flow	Mikro-Hybrid	64 Gew.-% (51 Vol.-%)	hochdisperses Siliziumdioxid, Barium-/Strontiumborosilikat (Ø 0,7 µm)	BisGMA, TEGDMA, UDMA
Arabesk® Top	Mikro-Hybrid	77 Gew.-% (56 Vol.-%)	Nanofüllstoffe (Ø 0,05 µm) Barium-/Strontiumborosilikat (Ø 0,7 µm)	BisGMA, TEGDMA, UDMA
GrandioSO®	Nano-Hybrid	89 Gew.-% (73 Vol.-%)	Mikrofüllstoffe: Glaskeramik (Ø 1 µm) Nanofüllstoffe: silanisiertes Siliziumdioxid (Ø 20-40 nm)	BisGMA, BisEMA, TEGDMA

Es wurden je Komposit 145 Prüfkörper ($d = 6 \text{ mm}$, $h = 2 \text{ mm}$) in Silikonformen nach Herstellerangaben ($t = 40 \text{ s}$, $I = 750 \text{ mW cm}^{-2}$) mit der Polymerisationslampe (Individuo Light box; Voco, Cuxhaven, Deutschland) ausgehärtet. Anschließend wurden die Prüfkörper beidseitig durch Hartmetallfinierer (H48LQ; Komet, Lemgo, Deutschland) bei $20.000 \text{ U min}^{-1}$ unter permanenter Wasserkühlung nachbearbeitet. Zusätzlich wurde eine Oberflächenseite der Prüfkörper unter permanenter Wasserkühlung mit Gummipolierern (9524 UF; Komet, Lemgo, Deutschland) bei 6.000 U min^{-1} poliert.

Durch diese Oberflächenbearbeitung wurden zwei verschiedene Ausgangszustände erzeugt, wobei bei beiden die Sauerstoffinhibitionsschicht entfernt wurde. Alle Untersuchungen wurden sowohl an der polierten, als auch an der unpolierten Seite vorgenommen.

3.2 Degradationsmedien

Als für Nahrungs- und Genussmittel relevante Degradationsmedien wurden künstlicher Speichel, Milchsäure und Zitronensäure jeweils mit den pH-Werten 3 und 5 sowie Ethanol (40 und 60 Vol.-%) ausgewählt.

Der künstliche Speichel simuliert den kontinuierlich wirksamen Einfluss des oralen Milieus mittels Hydrolyse ohne die katalytische Wirkung von Säuren und wurde nach NRF 7.5 (PHARMAZEUTISCHES LABORATORIUM DES NRF (2007) [114]) hergestellt.

Die Viskosität wurde durch ein Viskosimeter (ViscoClock; Schott Instruments, Mainz, Deutschland) und einer Kapillare Typ 53213/lc (SI Analytics, Mainz, Deutschland) bestimmt und mit dem Normwert der kinetischen Viskosität des künstlichen Speichels von 7,9 bis 8,2 mm² s⁻¹ verglichen.

Milchsäure als ein Stoffwechselprodukt der in der Plaque enthaltenden Bakterien und Zitronensäure als Beispiel für über die Nahrung aufgenommene Fruchtsäuren wurden zur Darstellung der vom pH-Wert abhängigen katalysierten Degradation ausgewählt (LEE et al. (1998) [83]).

Es wurde >95 % L(+)-Milchsäure (Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland) verwandt, und die pH-Werte von 3 und 5 mithilfe eines pH-Meters (FiveEasy™ pH; Metler Toledo, Gießen, Deutschland) durch Verdünnung mit künstlichem Speichel eingestellt.

Analog dazu wurde eine 1 M Zitronensäure (99,5 %) (Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland) hergestellt und anschließend unter Messung des pH-Wertes mittels Verdünnung mit künstlichem Speichel auf pH 3 und pH 5 justiert.

Ethanol wurde zur Simulation des in der Literatur beschriebenen "Softenings" anderer Nahrungsmittelbestandteile eingesetzt (WU und MCKINNEY (1982) [157]). Die beiden Konzentrationen von 40 Vol.-% und 60 Vol.-% wurden aus 99,5 %igem Ethanol (Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland) und destilliertem Wasser hergestellt.

3.3 Versuchsdurchführung

Je 3 ml Degradationsmedium wurde in vorbereitete Probeflaschen (Borsilikatglas) mittels Multipipette (Multipipette® Plus; Eppendorf AG, Hamburg, Deutschland) eingefüllt.

Dem Studiendesign folgend wurden 5 Prüfkörper je Komposit, Medium und Zeitpunkt (14, 30, 90 und 180 Tage) bei 37°C in einem Inkubator (Inkubator 1000; Heidolph, Schwabach, Deutschland) und 130 Umdrehungen pro Minute auf dem Rüttler (Unimax 1010; Heidolph, Schwabach, Deutschland) kontinuierlich bewegt (Abb. 11). Um eine Sättigung der Degradationsmedien zu vermeiden wurden diese mehrfach nach jeweils 14 Tagen vollständig erneuert und aufgefrischt.

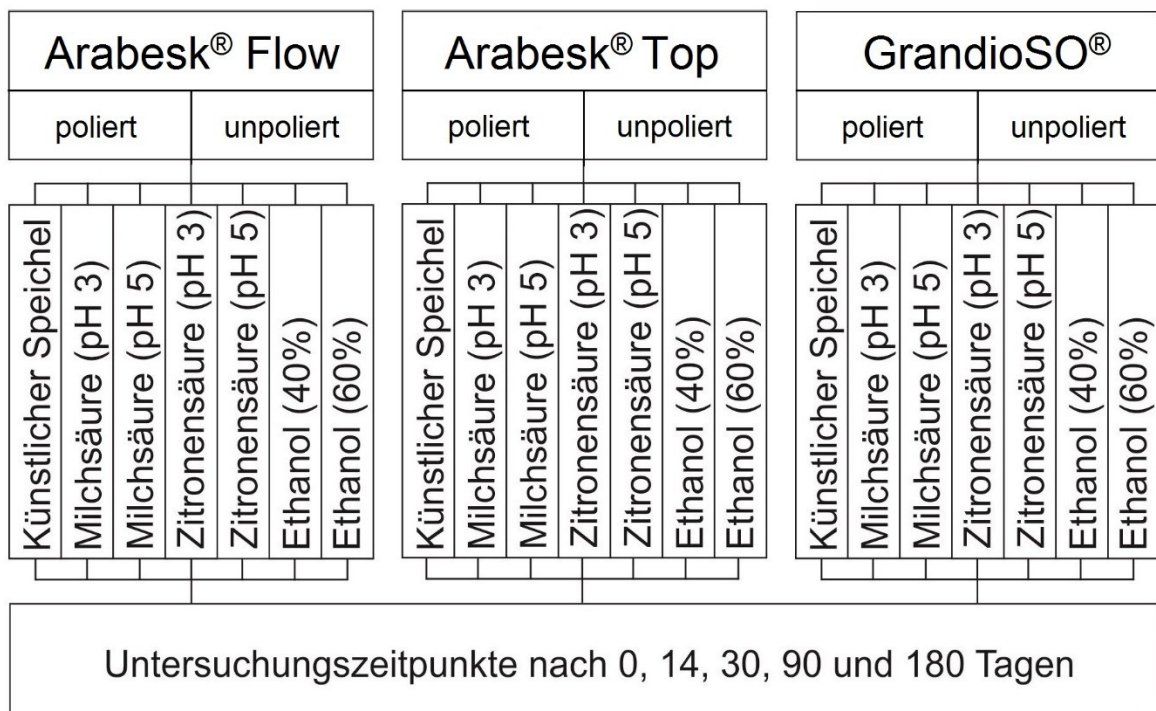


Abb. 11: Schematischer Versuchsaufbau

Zum Entnahmezeitpunkt der jeweiligen Prüfkörper wurden diese in einem mit Silica-Gel Orange (Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland) gefüllten Exsikkator 24 Stunden lang getrocknet und anschließend trocken unter Lichtabschluss bis zum Beginn der Messungen gelagert.

3.4 Verfahren zur Ermittlung der Oberflächenrauheit

3.4.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie wurde 1986 von Binnig, Rohrer und Gerber (HAUGSTAD (2012) [65]) entwickelt und stellt ein taktils Verfahren zur Beschreibung der Oberfläche dar. Hierbei wird eine feine pyramidenförmige Spitze (Abb. 12), die an einer Blattfeder, dem Cantilever (a), befestigt ist, über die Probe (b) in x-/y-Richtung bewegt. Durch atomare Kräfte zwischen der Probe und der Spitze kommt es zur Auslenkung des Cantilevers. Diese Auslenkung wird mittels des, auf die Cantileverspitze fokussierten Lasers (c) und Photodetektoren (Vier-Quadrantendiode) (d) nach dem Lichtzeigerprinzip gemessen. Ein Piezokristall (e) regelt während der Bewegung die x-, y- und z-Auslenkung des Cantilevers und stellt eine konstante Kraft zur Probenoberfläche (Contact Modus, Constant Force) her. Aus der gemessenen Auslenkung des Cantilevers und der Bewegung in x-/y-Richtung wird ein topografisches Abbild der Probeoberfläche berechnet (HAUGSTAD (2012) [58]).

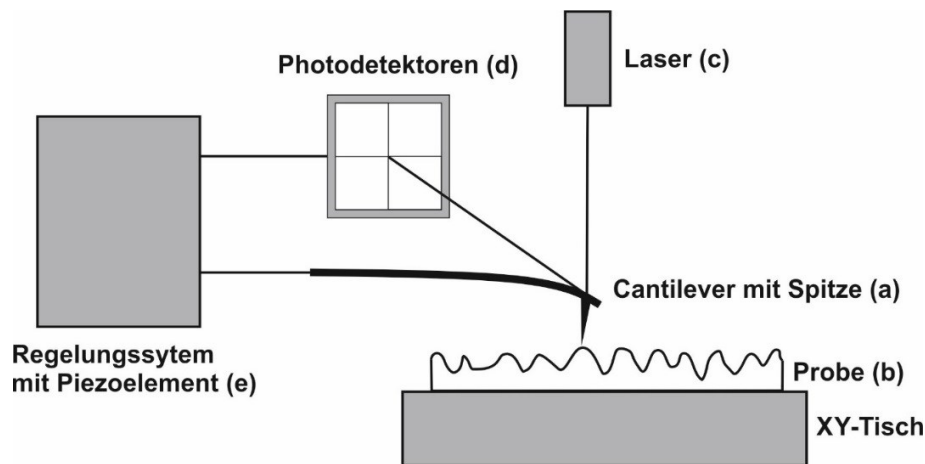


Abb. 12: Schematischer Aufbau Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope) (AFM)

Als taktils Verfahren zur Ermittlung der Oberflächenrauheit sRa der $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ umfassenden Probeareale (maximales Messareal) wurde in der vorliegenden Arbeit ein Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope) (NanoWizard® II AFM; JPK Instruments, Berlin, Deutschland) mit dem Cantilever (CSC37/noAl, Federkonstante $0,1$ bis $0,4\text{ N m}^{-1}$, Radius $< 10\text{ nm}$, Spitzenhöhe 20 bis $25\text{ }\mu\text{m}$, voller Öffnungswinkel $< 30^\circ$) genutzt.

Als Messparameter wurden ein I_{gain} von 150 Hz, ein P_{gain} von 0,006, ein Sollwert von 700 mV und eine Overscan-Time von 0,071 s verwendet.

Dieses wird mit der Software JPK Data Processing (JPK Instruments, Berlin, Deutschland) ausgewertet. Die Rohdaten werden zunächst mittels der Filterfunktion "Subtract a polynomial fit from each scan line independently" bearbeitet. Anschließend wird sRa über der maximalen Bildfläche ($100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$) berechnet, wobei für zehn horizontale und zehn vertikale Oberflächenprofile die Rauheit separat bestimmt und anschließend als Mittelwert angegeben wurde.

3.4.2 Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM)

Als zweites Verfahren zur Ermittlung der Oberflächenrauheit sRa wurde die Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM) (OLS 3000 Lext; Olympus Corporation, Tokyo, Japan) verwendet. Es handelt sich dabei um ein optisches und somit berührungsloses Verfahren.

Bei dieser Art der Mikroskopie (Abb. 13) werden das Konfokalprinzip und das Prinzip des Scannens einer Probe (a') mittels eines zuvor durch die Beleuchtungslochblende (b') fokussierten Laserstrahl (c') kombiniert.

Die Probe wird in x-/y-Richtung Punkt für Punkt gerastert, wobei der reflektierte Lichtstrahl durch ein Objektiv (d') gebündelt und anschließend vor dem Detektor (e') durch die Detektorlochblende (f') gelenkt wird.

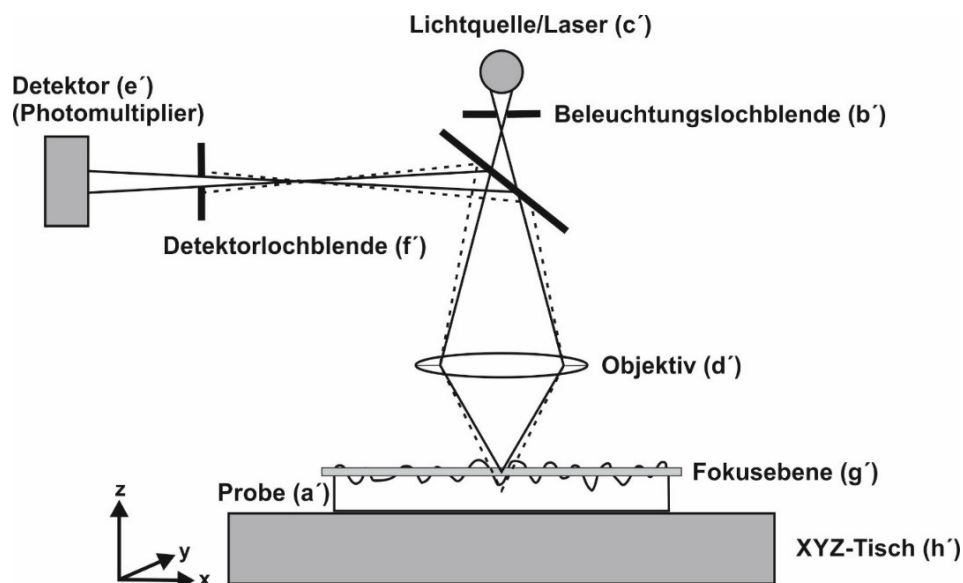


Abb. 13: Schematischer Aufbau Konfokales Laser-Scanning Mikroskop (CLSM)

Durch diese zweite Lochblende (f') gelangt nur Licht der Fokusebene (g') zum Detektor und es entsteht eine optische Ebene, die unter anderem durch den Durchmesser der Lochblende bestimmt ist.

Außerdem kommt es zu einer Kontrasterhöhung durch Streulichtunterdrückung. Ein dreidimensionaler Datensatz und damit ein topografisches Abbild entsteht durch Aufnahme mehrerer optischer Ebenen unter Veränderung der Höhe (z-Position) durch den XYZ-Tisch (h') (CLAXTON et al. (2006) [29]).

Die Gesamtauflösung des gemessenen Höhenprofils, welches für die Ermittlung des Rauheitskennwertes sRa entscheidend ist, setzt sich aus der axialen (vertikalen) und lateralen (horizontalen) Auflösung zusammen. Die axiale Höhenauflösung ist dabei von der optischen Schichtdicke und dem Abstand zwischen zwei Schnitten abhängig.

Die Dicke des optischen Schnitts wiederum ist maßgeblich von der Lochblende abhängig. Je nach Größenverhältnis der Lochblende zur Airy-Einheit (15) gelten unterschiedliche Annahmen.

$$\text{Airy} - \text{Einheit} = 1,22 \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad (15)$$

mit: λ = Wellenlänge des eingesetzten Lasers

NA = Numerische Apertur

Im ersten Fall, bei dem die Lochblende dreimal größer als eine Airy-Einheit ist, kann geometrisch-optische Konfokalität angenommen werden. Ist die Lochblende jedoch kleiner als eine Airy-Einheit, gilt wellenoptische Konfokalität. Beim ersten Fall (geometrisch-optische Konfokalität) wird die optische Schnittdicke mit kleinerer Blende ebenfalls geringer. Bei der wellenoptischen Konfokalität kommt es zu Beugungserscheinungen an der Blende und die optische Schnittdicke ist zusätzlich von einer möglichst groß zu wählenden numerischen Apertur (NA) sowie dem eingesetzten Immersionsmedium abhängig. Die Beugung als optische Eigenschaft begrenzt hierbei die Auflösung (WILHELM et al. [156]). Bei den meisten Geräten wird eine Blende der Größe von einer Airy-Einheit genutzt.

Bei Berechnung (WILHELM et al. [156]) der axialen Auflösung nach Gleichung (16) mit den Gerätespezifikationen $NA = 0,95$ und $\lambda = 408 \text{ nm}$ (OLYMPUS (2004) [102]) besitzt das OLS3000 eine optische Auflösung von 520 nm. Für die laterale Auflösung ergeben sich nach Gleichung (17) 220 nm.

$$\text{axiale Auflösung} = \frac{0,88 \cdot \lambda}{n - \sqrt{n^2 - NA^2}} \approx 520 \text{ nm} \quad (16)$$

$$\text{laterale Auflösung} = \frac{0,51 \cdot \lambda}{NA} \approx 220 \text{ nm} \quad (17)$$

mit: λ = Wellenlänge des eingesetzten Laser
 NA = Numerische Apertur
 n = Brechungsindex des Immersionsmediums

Werden diese näherungsweise berechneten Werte ((16), (17)) und in Vorversuchen bestätigten Grenzen der Auflösung des verwendeten CLSM mit dem Datenblatt des Herstellers verglichen, lässt sich feststellen, dass die Größenordnung übereinstimmt.

Neben der optischen Begrenzung der Auflösung kann es am Detektor zu einer weiteren Begrenzung der Auflösung kommen. Die Anzahl der Abtastpunkte stellt hierbei den limitierenden Faktor dar. Um einen Informationsverlust beim Abtasten zu verhindern oder zumindest zu minimieren, muss nach dem Nyquist-Shannon-Abtasttheorem ein minimaler Pixelabstand d_{pixel} axial (18) und lateral (19) in Abhängigkeit der Halbwertsbreite des Punktbildes (FWHM) eingehalten werden (WILHELM et al. [156]).

$$d_{pixel} = 0,5 \cdot FWHM_{axial} = 0,25 AE_{axial} \quad (18)$$

$$d_{pixel} = 0,5 \cdot FWHM_{lateral} = 0,25 AE_{lateral} \quad (19)$$

mit: $FWHM$ = Halbwertsbreite des Punktbildes
 AE = Airy-Einheit

Um vor und nach der Degradation exakt die gleichen $97,1\ \mu\text{m} \times 97,1\ \mu\text{m}$ großen Probeareale (maximales Messareal) untersuchen zu können, wurden auf je zwei der fünf Prüfkörper ein Koordinatensystem durch Ritzung mit einem Skalpell eingraviert. (Abb. 14).

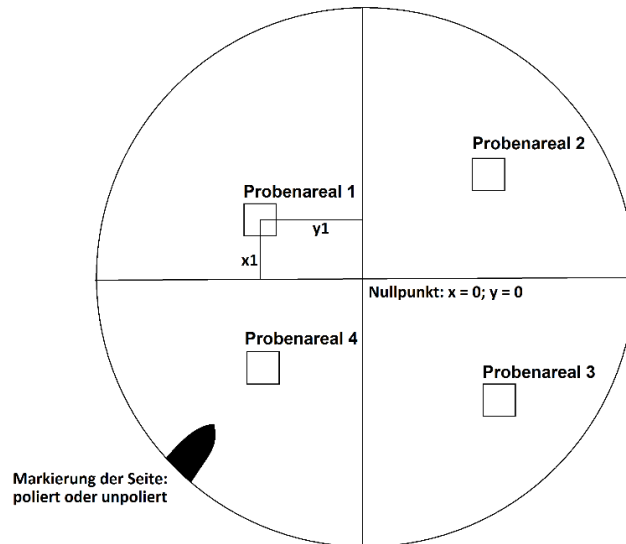


Abb. 14: Schematische Darstellung eines Kompositprüfkörpers mit Koordinatensystem

Unter Nutzung des XY-Tisches des Mikroskops konnten reproduzierbar die gleichen Punkte angefahren werden.

Die Berechnung der Oberflächenrauheit von sRa auf einer Fläche $97,1\ \mu\text{m} \times 97,1\ \mu\text{m}$ erfolgte nach Bearbeitung der Rohdaten mittels Filter bestehend aus Tilt Correction (Auto Modus) und Spike Removal (Noise Level 1).

3.4.3 Analyse des Ortsfrequenzspektrums

Jedes gemessene Oberflächenprofil kann als Überlagerung mehrerer harmonischer Schwingungen unterschiedlicher Wellenlänge und Amplitude betrachtet werden. Mittels Fourier-Analyse wird die Amplitude jeder im Ausgangssignal enthaltenen Schwingung bestimmt und im Ortsfrequenzspektrum dargestellt.

Durch Vermessung der gleichen Prüfareale im CLSM ist es möglich, das Ortsfrequenzspektrum mit zugehörigen Amplituden vor und nach der Degradation zu vergleichen. Mit der Software MatLab® (MathWorks, Natick, USA) wurden, ausgehend von den ungefilterten Profildaten, die Fast-Fourier-Transformation (FFT) durchgeführt und anschließend in Bezug auf potenzielle Veränderungen ausgewertet.

3.5 Kontaktwinkelmessung und freie Oberflächenenergie

Zur Berechnung der freien Oberflächenenergie wurden mit dem Kontaktwinkelmessgerät (OCA20; DataPhysics Instrument, Filderstadt, Deutschland) die Kontaktwinkel der Prüfmedien künstlicher Speichel und Diiodmethan (Diiodomethane; Sigma-Aldrich, St.Louis, USA) am liegenden Tropfen (Sessile Drop-Methode) bestimmt. Die Messung von mindestens zwei Prüfmedien ist notwendig, um nach der OWRK-Methode (siehe Seite 15) die freie Oberflächenenergie zu berechnen. Hierzu wurden die zuvor mit >99,9% Isopropanol (Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland) gereinigten Oberflächen mit einem 3 µl Flüssigkeitstropfen bei einer Durchlaufrate von 10 µl s⁻¹ benetzt und nach 10 s ein Foto des liegenden Tropfens aufgenommen. Die Auswertung der Tropfenkontur erfolgte durch die Software SCA20 (DataPhysics Instruments, Filderstadt, Deutschland) nach der Young-Laplace-Methode.

Für den künstlichen Speichel liegen aus der Flüssigkeitsdatenbank keine gesicherten Werte der Oberflächenspannung vor, sodass diese zu ermitteln waren. Hierfür wurden die Kontaktwinkel auf einem Objektträger sowie einer PTFE-Platte (Polytetrafluorethylen) für die Prüfmedien Diiodmethan, destilliertes Wasser und den zu charakterisierenden künstlichen Speichel gemessen. Aus den Tabellenwerten der Flüssigkeitsdatenbank der Analyse-Software SCA20 von destilliertem Wasser und Diiodmethan wurde nach der OWRK-Methode die Oberflächenenergie der beiden Festkörper (Objektträger und PTFE) bestimmt.

Tabellenwerte der Prüfmedien nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) [106]:

$$\sigma_l = 72,3 \frac{mN}{m}, \quad \sigma_l^p = 53,6 \frac{mN}{m}, \quad \sigma_l^d = 18,7 \frac{mN}{m} \quad (\text{Aqua dest.})$$

$$\sigma_l^p = 50,8 \frac{mN}{m}, \quad \sigma_l^p = 1,3 \frac{mN}{m} \quad \sigma_l^p = 49,5 \frac{mN}{m} \quad (\text{Diiodmethan})$$

Die Oberflächenspannung von künstlichem Speichel wurde nach Herleitung 1 nach Umstellung und Auflösen der beiden Geradengleichungen (23) berechnet.

Herleitung 1:

Zur Charakterisierung der Oberflächenspannung σ_l , σ_l^p und σ_l^d des künstlichen Speichels:

Gleichung nach Young:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{sl}}{\sigma_l} \quad (20)$$

Aufteilung der Grenzflächenenergien in polare und disperse Anteile:

$$\sigma = \sigma^p + \sigma^d \quad (21)$$

Berechnung nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK-Methode)

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \left(\sqrt{\sigma_s^d \cdot \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \cdot \sigma_l^p} \right) \quad (22)$$

Einsetzen von Gleichung (22) nach OWRK in Gleichung nach Young (20)

$$\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \sigma_l}{2 \sqrt{\sigma_l^d}} = \sqrt{\sigma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}} + \sqrt{\sigma_s^d} \quad (23)$$

$$y = m \cdot x + n \text{ (allgemeine Geradengleichung)}$$

Die Berechnung der polaren und dispersen Anteile der freien Oberflächenenergie (σ_s^p und σ_s^d) zweier Festkörper (Objektträger und PTFE) wird mithilfe der OWRK-Methode und der Analysesoftware SCA20 mit den Testflüssigkeiten Diiodmethan und Aqua dest. vorgenommen. Zur Charakterisierung des für die Komposite verwendeten künstlichen Speichels werden an den gleichen Festkörpern die Kontaktwinkel ermittelt und zur Berechnung der Oberflächenspannung genutzt.

Gegebene Größen:

Objektträger: index = 1

$$a_1 = 1 + \cos \theta_{\text{künstlicher Speichel}} = 1 + \cos 27,7^\circ$$

$$b_1 = \sigma_{s1}^p = 30,78 \frac{mN}{m} +$$

$$c_1 = \sigma_{s1}^d = 24,91 \frac{mN}{m}$$

PTFE: $index = 2$

$$a_2 = 1 + \cos \theta_{\text{künstlicher Speicher}} = 1 + \cos 109,86^\circ$$

$$b_2 = \sigma_{s2}^p = 0,94 \frac{mN}{m}$$

$$c_2 = \sigma_{s2}^d = 18,4 \frac{mN}{m}$$

$$\frac{a_{1/2} \cdot \sigma_l}{2\sqrt{\sigma_l^d}} = \sqrt{b_{1/2}} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}} + \sqrt{c_{1/2}} \quad (23)$$

$$\sigma_l^p = \sigma_l - \sigma_l^d \quad (21)$$

Einsetzen von (21) in (23):

$$\frac{a_{1/2} \cdot \sigma_l}{2\sqrt{\sigma_l^d}} = \sqrt{b_{1/2}} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_l - \sigma_l^d}{\sigma_l^d}} + \sqrt{c_{1/2}}$$

Daraus folgt:

$$\frac{\frac{a_1 \cdot \sigma_l}{2\sqrt{\sigma_l^d}} - \sqrt{c_1}}{\sqrt{b_1}} = \frac{\frac{a_2 \cdot \sigma_l}{2\sqrt{\sigma_l^d}} - \sqrt{c_2}}{\sqrt{b_2}}$$

$$\sigma_l = \frac{2 \cdot (\sqrt{c_1} \cdot \sqrt{b_2} - \sqrt{c_2} \cdot \sqrt{b_1})}{a_1 \cdot \sqrt{b_2} - a_2 \cdot \sqrt{b_1}} \cdot \sqrt{\sigma_l^d}$$

$$\sigma_l = k \cdot \sqrt{\sigma_l^d}$$

$$k = \frac{2 \cdot (\sqrt{c_1} \cdot \sqrt{b_2} - \sqrt{c_2} \cdot \sqrt{b_1})}{a_1 \cdot \sqrt{b_2} - a_2 \cdot \sqrt{b_1}} \approx 20,67 \sqrt{\frac{mN}{m}} \quad (24)$$

Nach einsetzen von (24) in (23) folgt:

$$\frac{a_1 \cdot k \cdot \sqrt{\sigma_l^d}}{2\sqrt{\sigma_l^d}} = \sqrt{b_1} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot \sqrt{\sigma_l^d} - \sigma_l^d}{\sigma_l^d}} + \sqrt{c_1}$$

$$\sigma_l^d = \frac{1}{\left[\frac{\left(\frac{a_1 \cdot k}{2} - \sqrt{c_1} \right)^2}{\sqrt{b_1}} + 1 \right]^2} \approx 6,99 \frac{mN}{m} \quad (25)$$

Nach einsetzen von (25) in (24) folgt:

$$\sigma_l = k \cdot \frac{1}{\left[\frac{\left(\frac{a_1 \cdot k}{2} - \sqrt{c_1} \right)^2}{\sqrt{b_1}} + 1 \right]^2} \approx 54,62 \frac{mN}{m}$$

Nach einsetzen in (21) folgt:

$$\sigma_l^p = \sigma_l - \sigma_l^d \approx 47,63 \frac{mN}{m}$$

Nach Herleitung 1 ist der verwendete künstliche Speichel mit folgender Oberflächenspannung zu charakterisieren:

$$\sigma_l = 54,62 \frac{mN}{m}$$

$$\sigma_l^d = 6,99 \frac{mN}{m}$$

$$\sigma_l^p = 47,63 \frac{mN}{m}.$$

Unter Verwendung dieser berechneten Oberflächenspannung wurde die freie Oberflächenenergie der Prüfkörper aus den Mittelwerten der Kontaktwinkel von Diiodmethan und künstlichem Speichel nach der OWRK-Methode durch die Analysesoftware SCA20 bestimmt.

Neben der *Sessile Drop-Methode* zur Ermittlung des Kontaktwinkels wurde zusätzlich eine als *Meniskusmessung (Meniskus-Methode)* bezeichnete alternative Kontaktwinkelmessung durchgeführt. Hierbei wird der Prüfkörper in eine Haltevorrichtung eingespannt und senkrecht in die Untersuchungsflüssigkeit eingetaucht (Abb. 15).

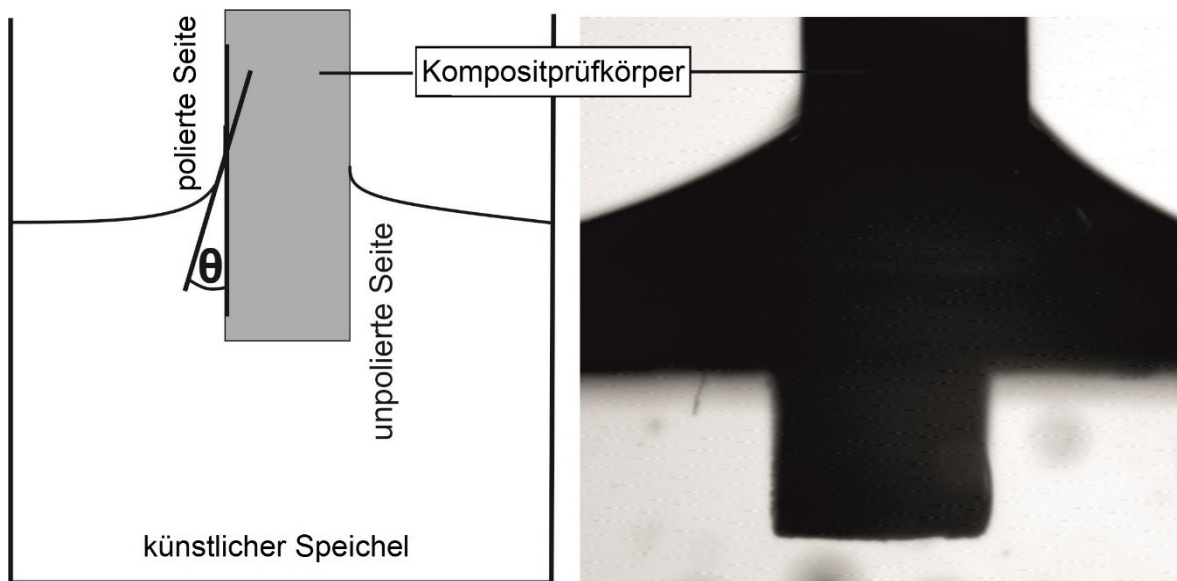


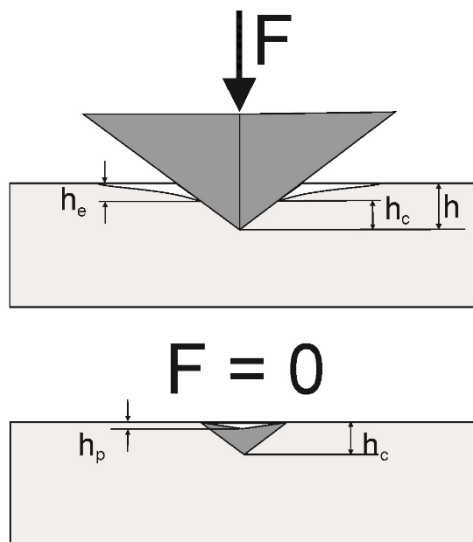
Abb. 15: Meniskus-Methode: links schematische Darstellung, rechts fotografische Aufnahme (Kompositprüfkörper (Arabesk® Flow))

Hierbei wird der Winkel zwischen der Prüfkörperoberfläche und der Flüssigkeit gemessen, welcher typischerweise beim Benetzen von approximalen Füllungen (Klasse II) oder Zahnhalsfüllungen (Klasse V) entsteht.

3.6 Mikrohärte

Nach Bestimmung des Kontaktwinkels wurde die Mikrohärte der Prüfkörper durch das Härteprüfsystem (Fischerscope HM 2000; Fischer, Sindelfingen-Maichingen, Deutschland) ermittelt. Bei diesem Gerät wird eine instrumentierte Eindringprüfung mit einem pyramidenförmigen Indentor (Flächenwinkel 136°) vorgenommen und die Kraft F und die Eindringtiefe h simultan gemessen. Daraus können die für die Berechnung der Vickershärte (HV) notwendigen Eindringtiefen h_e , h_c , h_{max} und h_p , (Abb. 16) bestimmt werden DIN EN ISO 14577 (2015) [37]. Abbildung 16a zeigt den elastisch-plastischen Eindringvorgang und Abbildung 16b veranschaulicht die Kraft-Weg-Abhängigkeit (Eindringkurve) sowie die plastische Verformung während der Haltezeit (Kriechen) (HERRMANN et al. (2014) [68]).

Es wurde eine Kraft von 1000 mN über 10 s bei einer Haltezeit (Kriechen) von 5 s aufgebracht ($0,2 \text{ N s}^{-1}$) und je Prüfkörper fünf Messpunkte im Abstand von mindestens 0,8 mm quer über den Durchmesser verteilt gemessen.



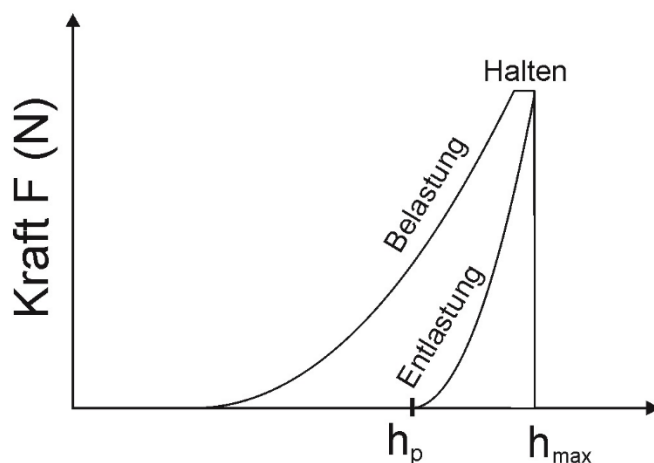
h - Eindringtiefe bei wirkender Prüfkraft

h_e - elastische Deformation

h_c - Eindringtiefe unter Kontakts des
Eindringkörpers mit der Probe

h_p - bleibende Eindringtiefe nach
Rücknahme der Prüfkraft

Abb. 16a: Schematische Darstellung des elastisch-plastischen Eindringvorgangs modifiziert nach HERRMANN et al. (2014) [68]



h_{max} - maximale Eindringtiefe bei F_{max}

h_p - bleibende Eindringtiefe nach
Rücknahme der Prüfkraft

Abb. 16b: Gemessene Kraft-Weg-Abhängigkeit (Eindringkurve) modifiziert nach HERRMANN et al. (2014) [68]

3.7 Verfahren zur Untersuchung der Schmierschicht

Zur fortführenden Untersuchung der detektierten Schmierschicht auf den Proben nach Degradation wurden die Komposite in Epoxidharz (EpoThin; Buehler, Düsseldorf, Deutschland) eingebettet und Querschliffe mit einer Diamantradsäge (Histo-Saw DDM-P216; DDM, Wilmington, USA) unter permanenter Wasserkühlung hergestellt. Diese wurden mittels der Schleifmaschine (TegraPol-15; Struers, Willich, Deutschland) und LOOP Silizium Papier (Struers, Willich, Deutschland)

poliert. Mithilfe des CLSM und des Rasterelektronenmikroskops (REM) (XL 30 ESEM; FEI, Hillsboro, USA) wurden die Querschliffe anschließend analysiert. Bei diesem mikroskopischen Verfahren wird statt mit Licht wie bei der konventionellen Lichtmikroskopie mittels fein gebündelten Elektrodenstrahls ein morphologisches Abbild der Probe erzeugt. Durch die kürzere Wellenlänge des Elektronenstrahls kann hierbei eine größere Auflösung erzielt werden (BUTT et al. (2013) [19], STAMM (2008) [142]).

Bei einer 12.500-fachen Vergrößerung wurde eine Beschleunigungsspannung von 10 kV verwendet, wobei die Größe der Beschleunigungsspannung als Kompromiss zwischen Eindringtiefe des Elektronenstrahls, der zu erzielenden Auflösung und dem Auftreten von Strahlungsschäden gewählt wurde.

3.8 Statistische Datenanalyse

Die statistische Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software SPSS für Windows, Version 20.0 (SPSS Inc., Chicago, USA). Hierbei wurde von keiner Normalverteilung ausgegangen.

Die Einzelwerte der gemessenen Kontaktwinkel der Sessile Drop-Methode und der Meniskus-Methode sowie die Resultate der Mikrohärte wurden mittels des Kruskal Wallis-Tests für unabhängige Stichproben ($p < 0,05$) statistisch analysiert. Mithilfe dieses nichtparametrischen Tests wurden jeweils signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Untersuchungszeitpunkten (Degradationszeit), den Kompositen untereinander, den Degradationsmedien untereinander und den Ausgangszuständen (polierte vs. unpolierte Oberfläche) ermittelt.

Die zuvor über die Software SCA20 (DataPhysics Instruments, Filderstadt, Deutschland) berechnete freie Oberflächenenergie wurde weiterführend mittels bivariater Spearman Rank-Korrelationsanalyse ($p < 0,05$) auf einen linearen Zusammenhang mit der Degradationszeit untersucht. Hierbei beschreibt der Spearman-Rho Korrelationskoeffizient (r_s) die Stärke des linearen Zusammenhangs (BROSIUS (2013) [15]).

mit r_s :

- 0 = keine Korrelation
- über 0 bis 0,2 = sehr schwache Korrelation,
- über 0,2 bis 0,4 schwache Korrelation,
- über 0,4 bis 0,6 mittlere Korrelation,
- über 0,6 bis 0,8 starke Korrelation,
- über 0,8 bis unter 1 sehr starke Korrelation,
- 1 = perfekte Korrelation.

Zur weiterführenden Analyse und Bewertung des Einflusses der einzelnen Variablen „Komposit“, „Degradationszeit“, „Degradationsmedium“ und „Politur“ wurde eine lineare Regression für den Kontaktwinkel der Sessile Drop-Methode und die Mikrohärte durchgeführt. Der Einfluss dieser Variablen auf den Umfang der ablaufenden Degradation wurde durch Regressionsanalyse der prozentualen Veränderung von Kontaktwinkel und Mikrohärte untersucht.

Zunächst wird dem statistischen Verfahren der multiplen, schrittweisen linearen Regression folgend jeweils mittels der Korrelation nach Pearson ermittelt, welche der vier unabhängigen Variablen mit den entsprechenden Parametern signifikant ($p < 0,05$) korrelieren und infolgedessen schrittweise in die getesteten Modelle aufgenommen werden (BROSIUS (2013) [15]). Aufgrund der multiplen Regression mit mehreren unabhängigen Variablen muss die Analyse und Bewertung anhand des korrigierten Bestimmtheitsmaßes R^2 erfolgen, bei der die Anzahl der einbezogenen Variablen berücksichtigt wird. Mit R^2 kann die Stärke des Modells eingeschätzt werden, wobei die Werte stets zwischen 0 und 1 liegen (SCHENDERA (2014) [127]). Mithilfe der standardisierten Regressionskoeffizienten (Beta-Koeffizienten) kann der Erklärungsbeitrag der einzelnen Variablen am Regressionsmodell abgeschätzt und somit der Einfluss auf Kontaktwinkel und Mikrohärte sowie die Veränderungen durch Degradation analysiert werden (BROSIUS (2013) [15]).

4. Ergebnisse

4.1 Ausgangszustand der Komposite

Zuerst wurde der Ausgangszustand der Komposite vor Degradation charakterisiert. Es wurden in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt Unterschiede bezüglich der Parameter Kontaktwinkel, Mikrohärte und Rauheit ermittelt (Abb. 17).

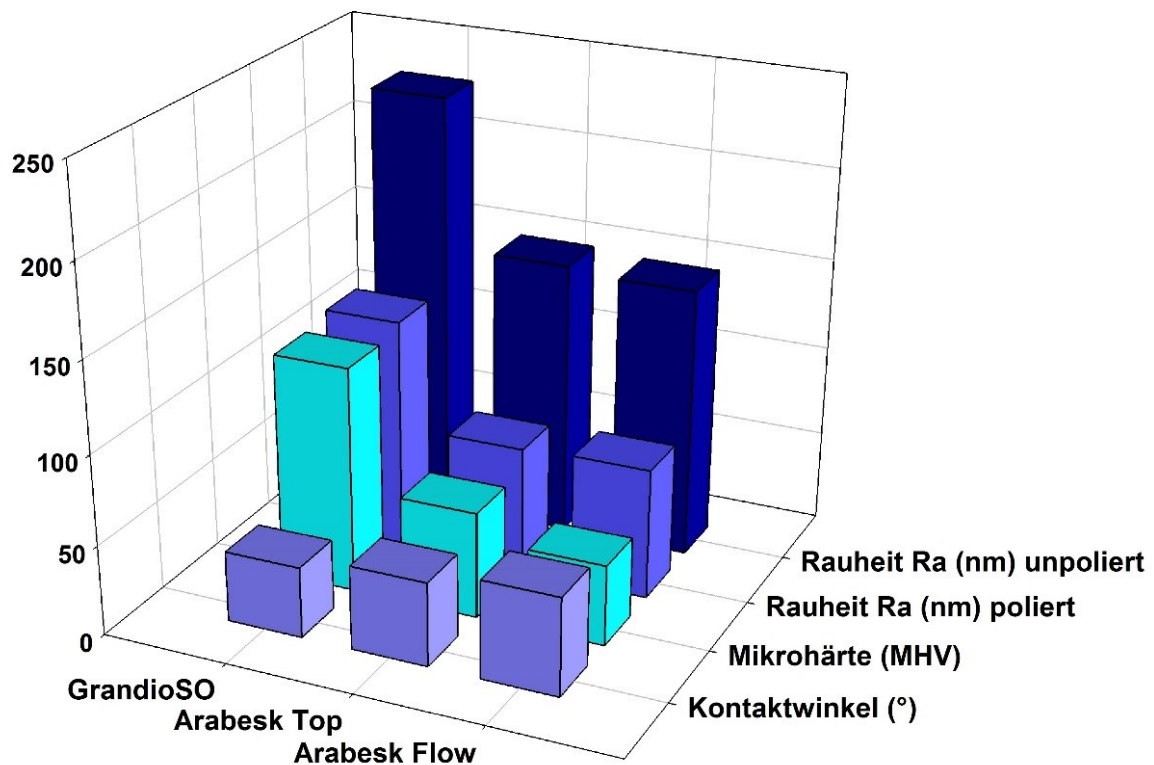


Abb. 17: Ausgangszustand der drei untersuchten Komposite vor Degradation (Messparameter: Kontaktwinkel, Mikrohärte, Rauheit poliert und unpoliert)

Mit zunehmendem Füllstoffgehalt von Arabesk® Flow (niedriggefüllt) bis GrandioSO® (hochgefüllt) zeigt sich eine Verringerung des Median des Kontaktwinkels der Testflüssigkeit künstlicher Speichel von Arabesk® Flow mit 54,4° (IQR 12,8°), Arabesk® Top mit 46,5° (IQR 10,5°) bis zu GrandioSO® mit 39,1° (IQR 6,8°). Da es sich bei künstlichem Speichel um eine vorwiegend polare Untersuchungsflüssigkeit handelt, wird die Oberfläche bei kleinerem Kontaktwinkel hydrophiler. Zwischen Arabesk® Flow und den mittel- und hochgefüllten Kompositen liegt ein signifikanter Unterschied ($p < 0,05$) bezüglich des Kontaktwinkels vor.

GrandioSO® und Arabesk® Top unterscheiden sich hinsichtlich dieses Parameters im Ausgangszustand nicht signifikant ($p = 0,318$) voneinander.

Die Mikrohärte der drei Komposite steigt mit zunehmenden Füllstoffgehalt von Arabesk® Flow mit einem Median von 44,7 MHV (IQR 3,9 MHV), Arabesk® Top mit 58,9 MHV (IQR 8,7 MHV) bis zu GrandioSO® mit 124,9 (IQR 44,8 MHV) an und unterscheidet sich jeweils signifikant ($p < 0,05$) voneinander.

Zur Beschreibung der für die Plaqueadhäsion bedeutenden Oberflächen der Komposite wurden mithilfe von AFM und CLSM Oberflächenprofile ermittelt. Sowohl im AFM als auch im CLSM wurden Oberflächenimperfectionen detektiert. Insbesondere Riefen, Kratzer, Lunker und Dellen nach DIN 8785 sind auf der Oberfläche zu identifizieren und sind in Abb. 18 bis 20 exemplarisch dargestellt.

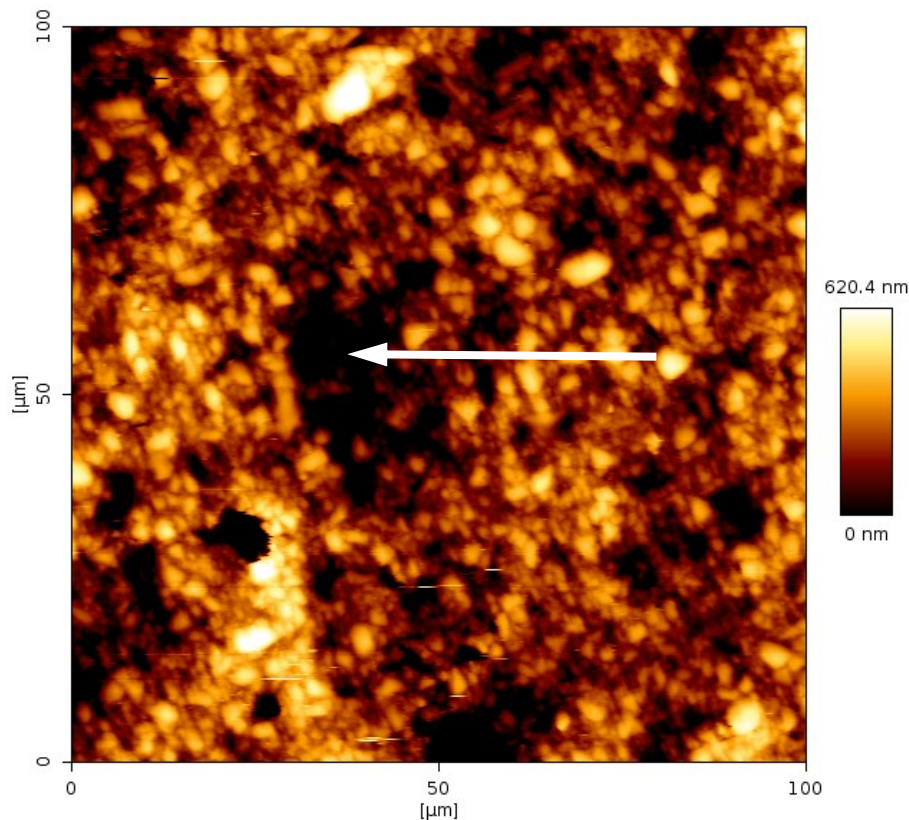


Abb. 18: 2D-Darstellung der Oberflächenimperfectionen (weißer Pfeil) vor der Degradation (AFM-Aufnahme 100 µm x 100 µm, GrandioSO®, poliert)
Höhenwerte des Profils sind farblich kodiert dargestellt.

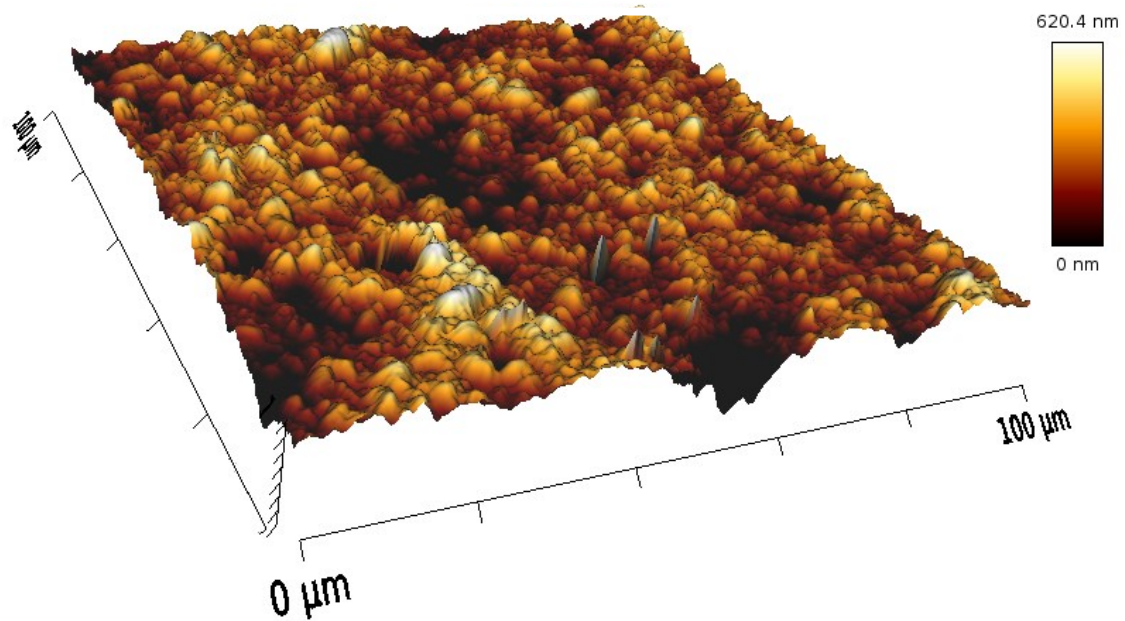


Abb. 19: 3D-Ansicht der Oberflächenimperfektionen (weißer Pfeil) vor der Degradation (AFM-Aufnahme 100 µm x 100 µm, GrandioSO®, poliert) Höhenwerte des Profils sind farblich kodiert dargestellt

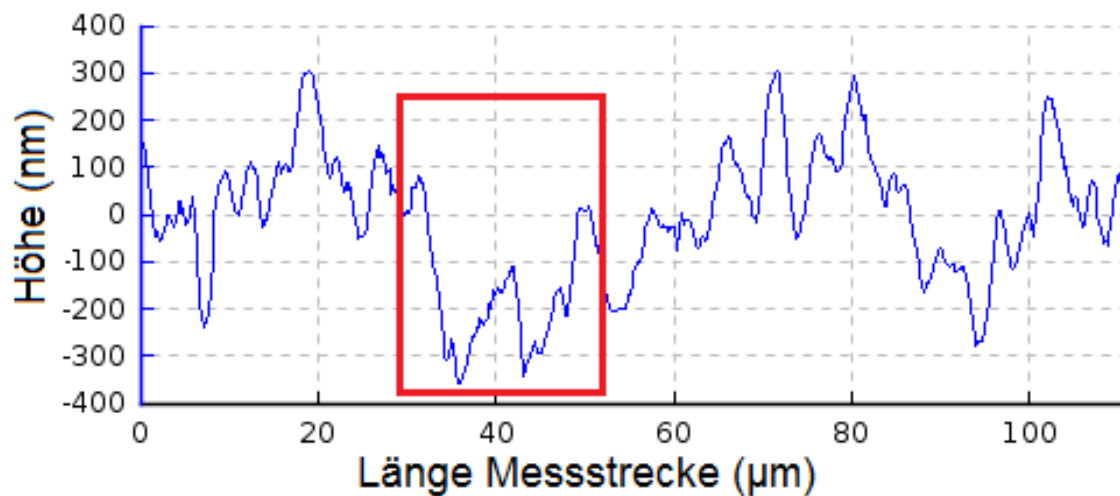


Abb. 20: Profillinie mit Darstellung der Oberflächenimperfektionen (roter Rahmen) vor der Degradation (AFM-Aufnahme, GrandioSO®, poliert)

Diese Oberflächeninhomogenitäten beeinflussen aufgrund ihrer Größe bei einer begrenzten Messfläche von 100 µm x 100 µm den Parameter sRa wesentlich. Da mittels Auflichtmikroskopie nach Degradation kein Auftreten neu entstandener Oberflächenimperfektionen beobachtet wurde und in dieser Arbeit zunächst die Veränderung der Oberflächenrauheit durch Degradation untersucht werden sollte, wurden nachfolgend Oberflächenimperfektionen gezielt aus der Messung ausgeschlossen.

Auf Grundlage dessen wurden Probenareale ohne Oberflächeninhomogenitäten ausgewählt. Tab. 2 stellt die mittels AFM vor der Degradation berechneten Resultate der Oberflächenrauheit sRa dar.

Tab. 2: AFM-Messung der Oberflächenrauheit sRa vor der Degradation

	Arabesk® Flow		Arabesk® Top		GrandioSO®	
	poliert	unpoliert	poliert	unpoliert	poliert	unpoliert
sRa (Median) (nm)	78	95	58	127	90	124
IQR (nm)	63	36	21	77	65	76

Arabesk® Top weist von allen drei Kompositen nach Politur die geringste Oberflächenrauheit sRa mit 58 nm und GrandioSO® den größten Wert mit 90 nm auf. Durch die angewandte Poliermethode wurde eine Reduzierung von sRa bei Arabesk® Flow um 18 %, bei Arabesk® Top um 55 % und bei GrandioSO® um 28 % gegenüber der unpolierten Oberfläche erzielt.

Alle drei Komposite weisen große IQR von bis zu 81 % vom Median auf. Das Detektieren von Veränderungen der Oberflächenrauheit durch Degradation wird somit erschwert. Daher wurden nachfolgend identische Prüfareale (100 µm x 100 µm) vor und nach der Degradation vermessen, um die Streuung bedingt durch die Probenstruktur zu minimieren.

Beide Methoden (AFM, CLSM) zur Oberflächenrauheitsermittlung wurden in einem Vorversuch hinsichtlich ihrer Auflösung und Ergebnisse verglichen. Abb. 21 und Abb. 22 zeigen exemplarisch Aufnahmen identischer Prüfareale dieser Verfahren.

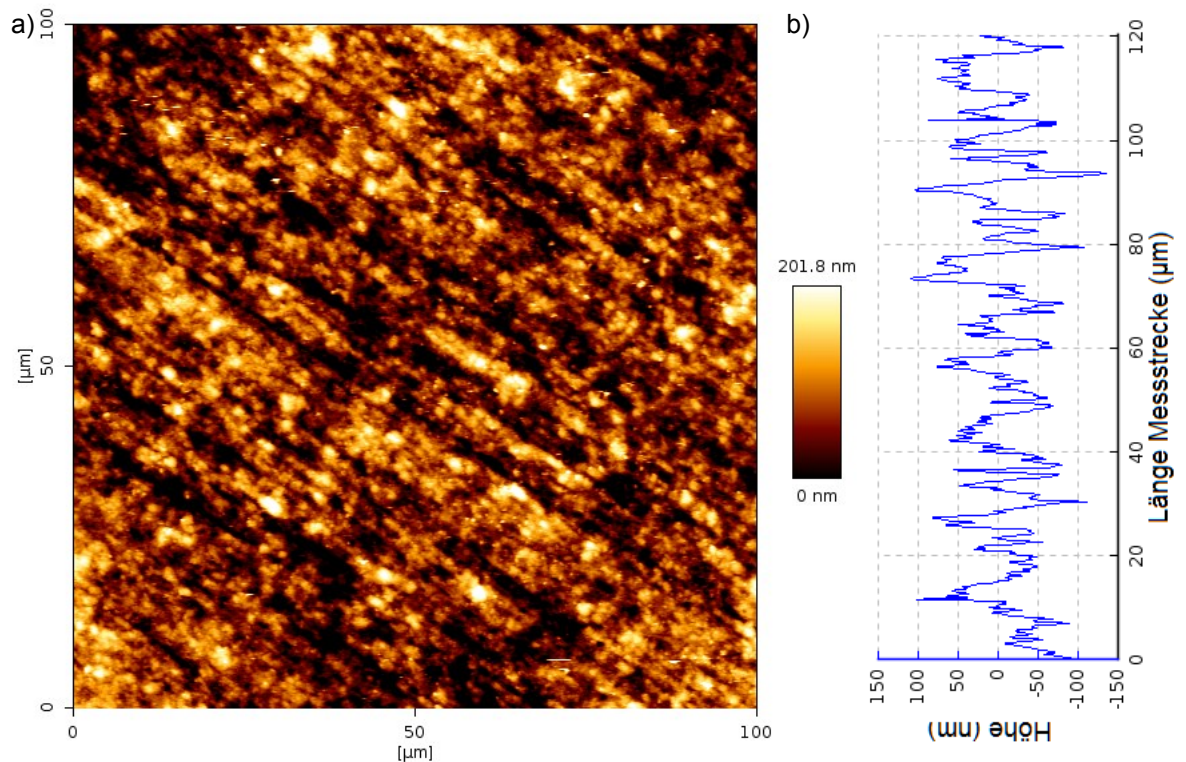


Abb. 21: AFM-Aufnahme vor der Degradation (Arabesk® Flow, poliert)
a) 2D-Darstellung (Höhenwerte farblich kodiert)
b) Detaildarstellung Höhenprofil

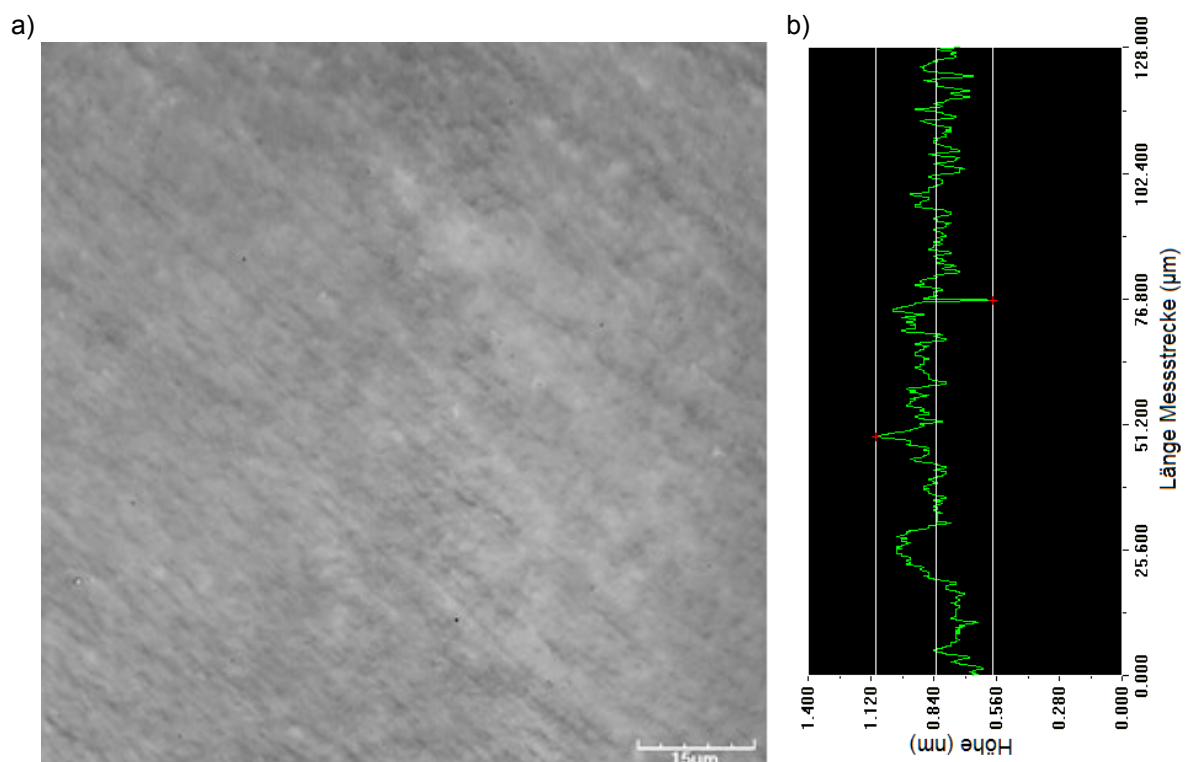


Abb. 22: CLSM-Aufnahme vor der Degradation (Arabesk® Flow, poliert)
a) 2D-Darstellung (Höhenwerte farblich kodiert)
b) Detaildarstellung Höhenprofil

Bei Vergleich der mittleren Rauheit sRa nach Untersuchung durch die beiden Methoden zeigt sich, dass das CLSM regelmäßig größere sRa als das AFM ermittelt (Tab. 3). Aufgrund der Notwendigkeit zur Messung identischer Prüfareale vor und nach der Degradation wurden alle vergleichenden Messungen der Degradation mit dem CLSM durchgeführt und ausgewertet.

Tab. 3: Vergleichsmessung der mittleren Rauheit sRa mittels AFM und CLSM im Vorversuch

	Arabesk® Flow		Arabesk® Top		GrandioSO®	
	AFM	CLSM	AFM	CLSM	AFM	CLSM
sRa (Median) (nm)	42	52	49	64	108	150
IQR (nm)	13	11	11	14	22	19

4.2 Oberflächenrauheit

Bei der Untersuchung der Oberflächenrauheit nach Degradation wurde bereits nach 14 Tagen bei allen Kompositen und allen Degradationsmedien eine oberflächliche Schmierschicht detektiert. Diese bedeckte inhomogen die Probenoberfläche, wobei zu erkennen war, dass die darunter befindliche Oberfläche nach Entfernung der Schmierschicht mit Isopropanol mikroskopisch unverändert blieb (Abb. 23 bis 25). Es zeigt sich, dass die Schmierschicht die mittlere Oberflächenrauheit sRa beeinflusst, jedoch nach Entfernung dieser Schicht keine quantifizierbaren Unterschiede von sRa hinsichtlich des Ausgangszustandes vorliegen (Tab. 4).

Tab. 4: Mittlere Rauheit sRa mittels CLSM mit und ohne Schmierschicht (Arabesk® Top, poliert)

	vor Degradation	nach Degradation	
		vor Reinigung	nach Reinigung mit Isopropanol
sRa (Median) (nm)	84	114	89
IQR (nm)	19	35	21

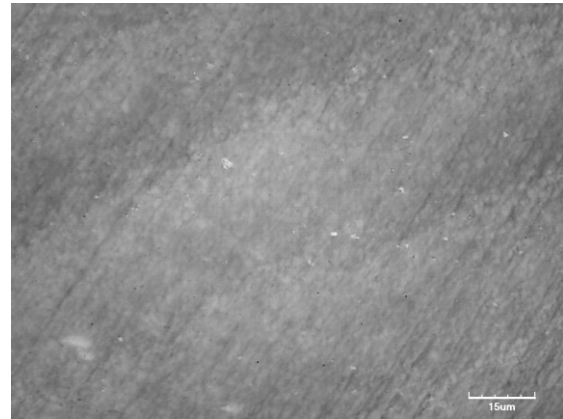
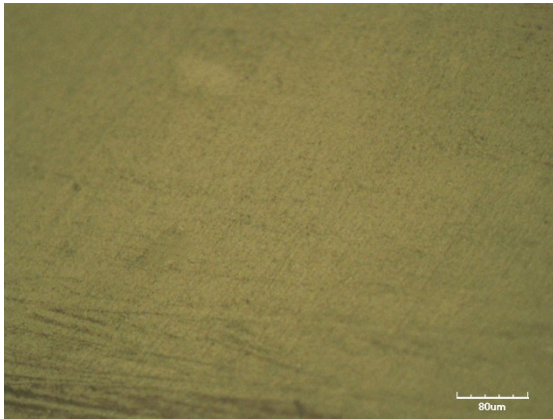


Abb. 23: Prüfareal vor Degradation (Arabesk® Top, poliert)
(links: Auflichtmikroskopie, rechts: CLSM)

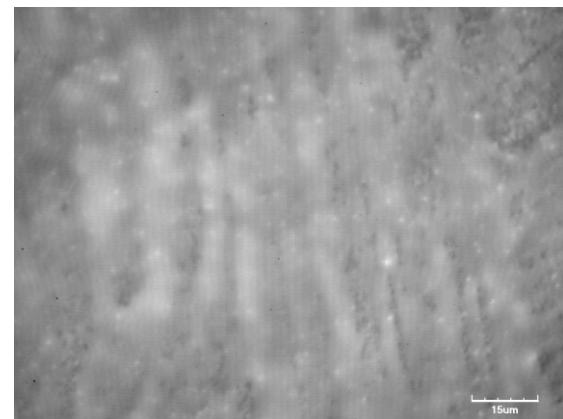
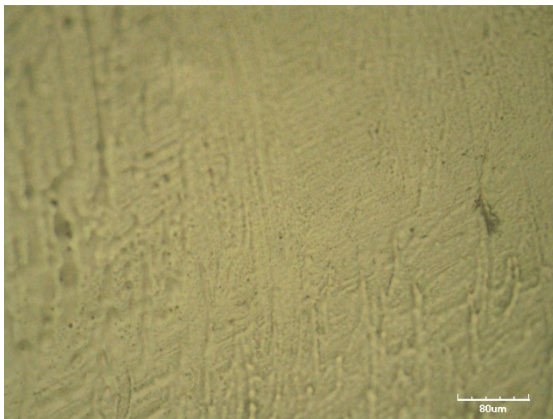


Abb. 24: Prüfareal nach Degradation und sichtbarer Schmierschicht (Arabesk® Top, poliert)
(links: Auflichtmikroskopie, rechts: CLSM)

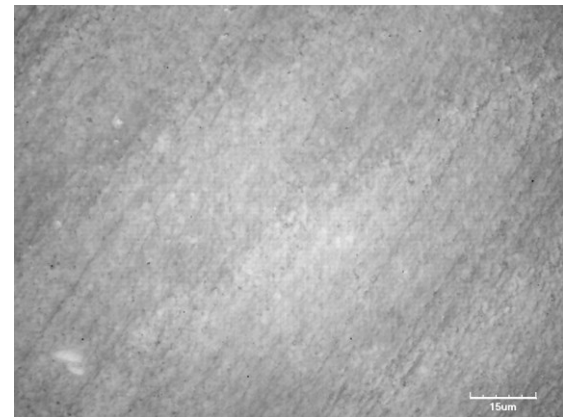
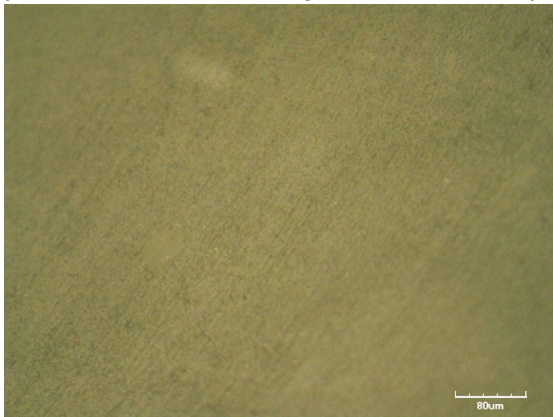


Abb. 25: Prüfareal nach Degradation und Reinigung mit Isopropanol (Arabesk® Top, poliert)
(links: Auflichtmikroskopie, rechts: CLSM)

Die detektierte Schmierschicht wurde fortführend durch Herstellung von Querschliffen (siehe Kapitel 3.7) untersucht. In den CLSM-Aufnahmen (Abb. 26) und REM-Aufnahmen (Abb. 27) wurde die Grenzfläche zwischen Komposit und Einbettmedium ohne Entfernung der Schmierschicht mittels Isopropanol analysiert.

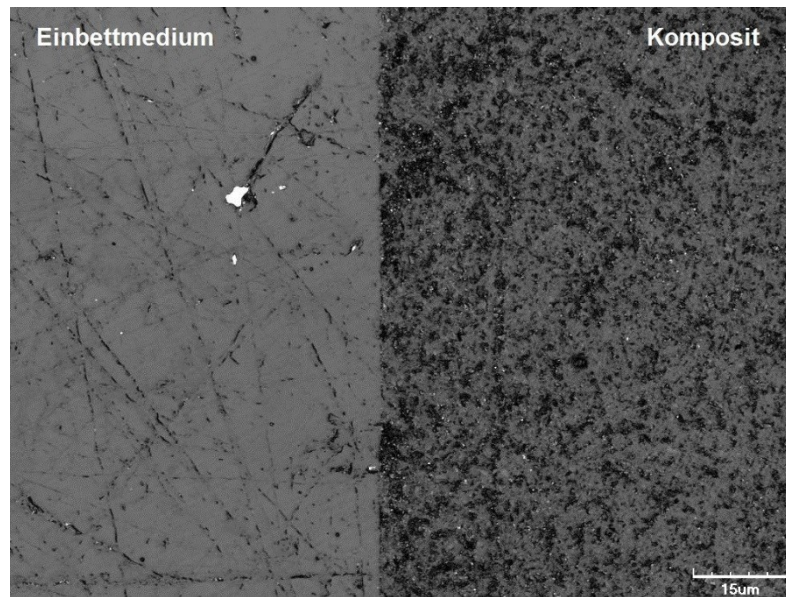


Abb. 26: CLSM-Aufnahme der Grenzfläche des Komposits zum Einbettmedium: Querschliffe von Arabesk® Flow, unpoliert nach Degradation ohne Entfernung der Schmierschicht

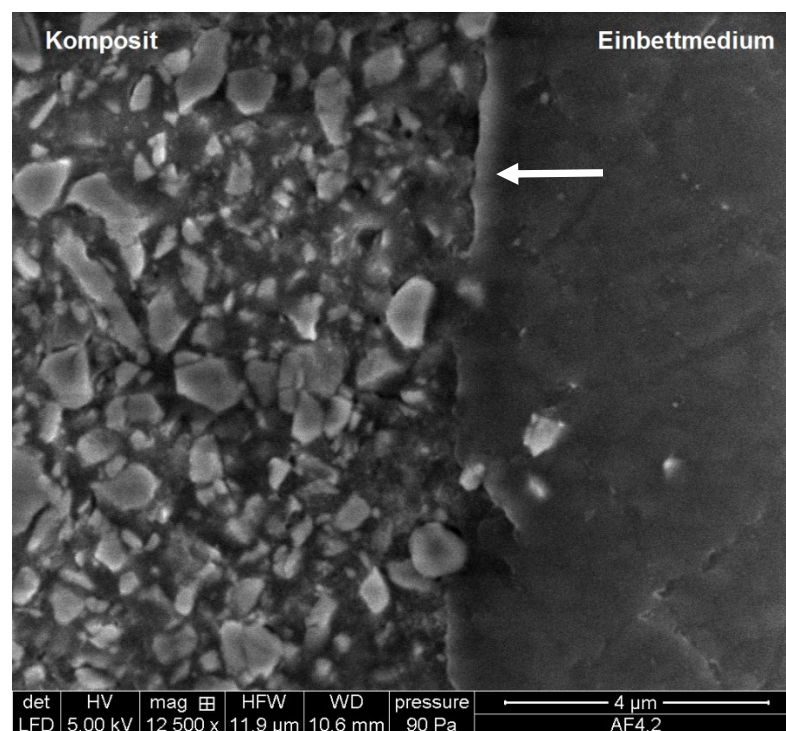


Abb. 27: REM-Aufnahme der Grenzfläche des Komposits zum Einbettmedium: Querschliffe von Arabesk® Flow, poliert nach Degradation ohne Entfernung der Schmierschicht (weißer Pfeil: Spalt zwischen Komposit und Einbettmasse)

Die Schmierschicht ist durch die beiden angewendeten Methoden nicht näher darstellbar und nachzuweisen. Lediglich ein Spalt zum Einbettmedium (weißer Pfeil) kann detektiert werden.

Aufgrund der nicht näher zu charakterisierenden Schmierschicht und der unveränderten Oberfläche nach Entfernung dieser wurden alle Proben vor der Rauheitsmessung mit Isopropanol gereinigt.

Nach Messung identischer Prüfareale vor und nach der Degradation wurden die Rauheitsdifferenzen ΔsRa von allen Prüfarealen separat berechnet und für die *polierten* Proben als Box-Plot-Diagramme dargestellt (Abb. 28 bis 30).

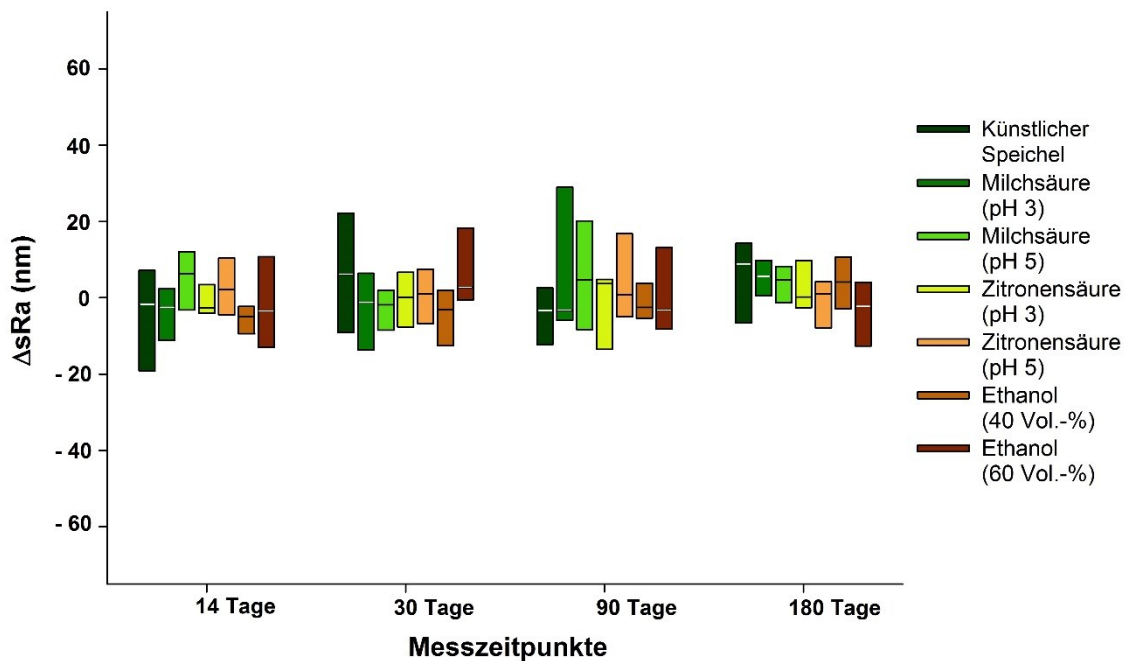


Abb. 28: Rauheitsdifferenz ΔsRa über den Degradationszeitraum in Abhängigkeit des Degradationsmediums von Arabesk® Flow, poliert (n = 8)

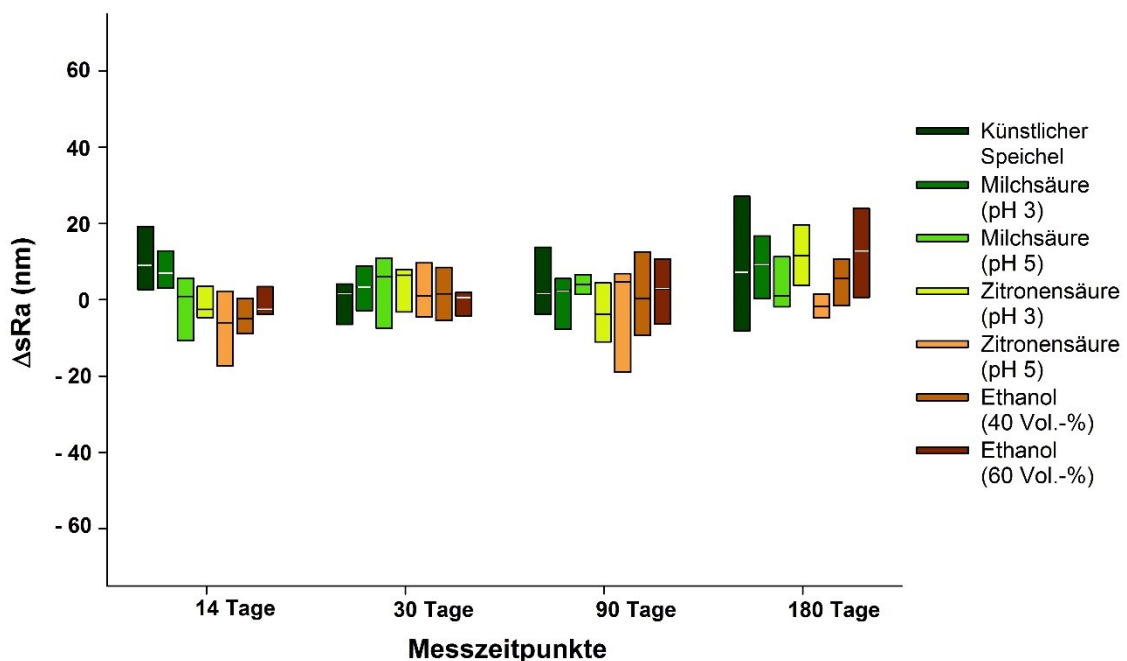


Abb. 29: Rauheitsdifferenz ΔsRa über den Degradationszeitraum in Abhängigkeit des Degradationsmediums von Arabesk® Top, poliert (n = 8)

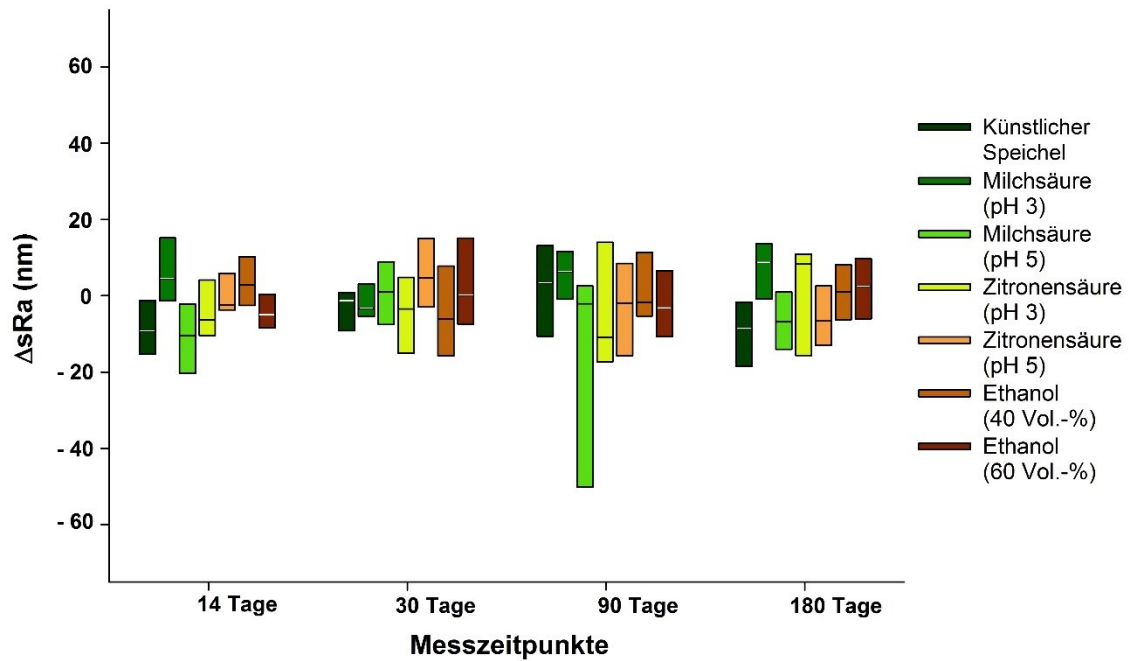


Abb. 30: Rauheitsdifferenz ΔsRa über den Degradationszeitraum in Abhängigkeit des Degradationsmediums von GrandioSO®, poliert (n = 8)

Die Mediane von ΔsRa aller *polierten* Proben betragen maximal 12 nm (IQR maximal 29 nm). Die gemessenen Rauheitsdifferenzen der *unpolierten* Proben (Abb. 31 bis 33) von maximal 35 nm (IQR maximal 49 nm) sind etwas größer, liegen jedoch auch deutlich unter der axialen Auflösungsgrenze des CLSM (520 nm).

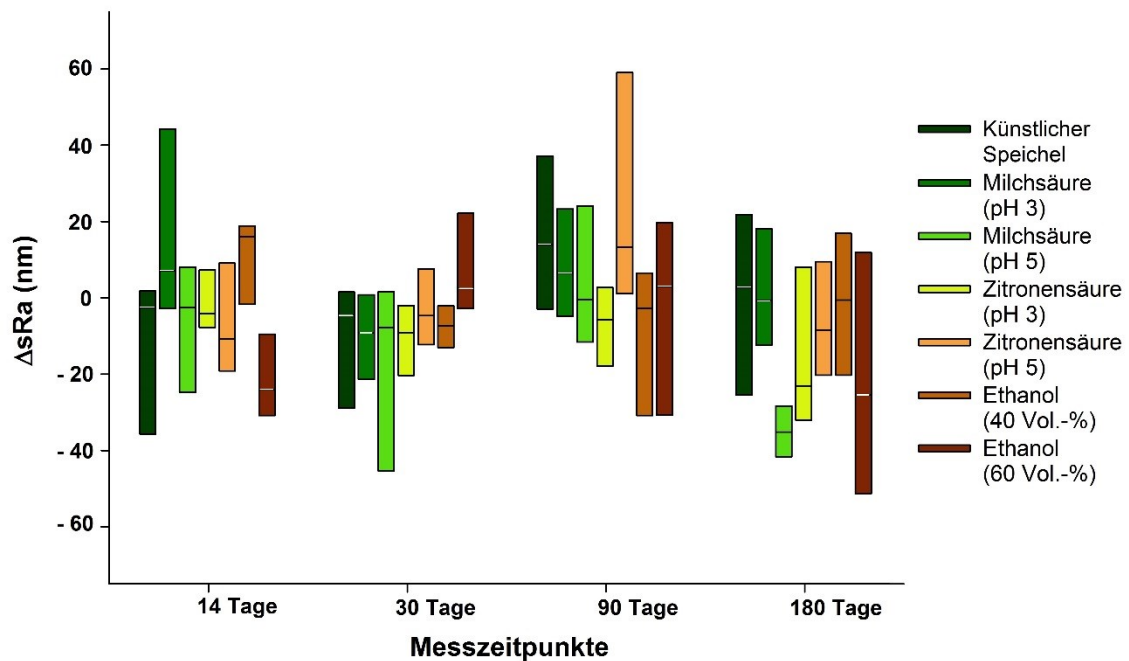


Abb. 31: Rauheitsdifferenz ΔsRa über den Degradationszeitraum in Abhängigkeit des Degradationsmediums von Arabesk® Flow, unpoliert (n = 8)

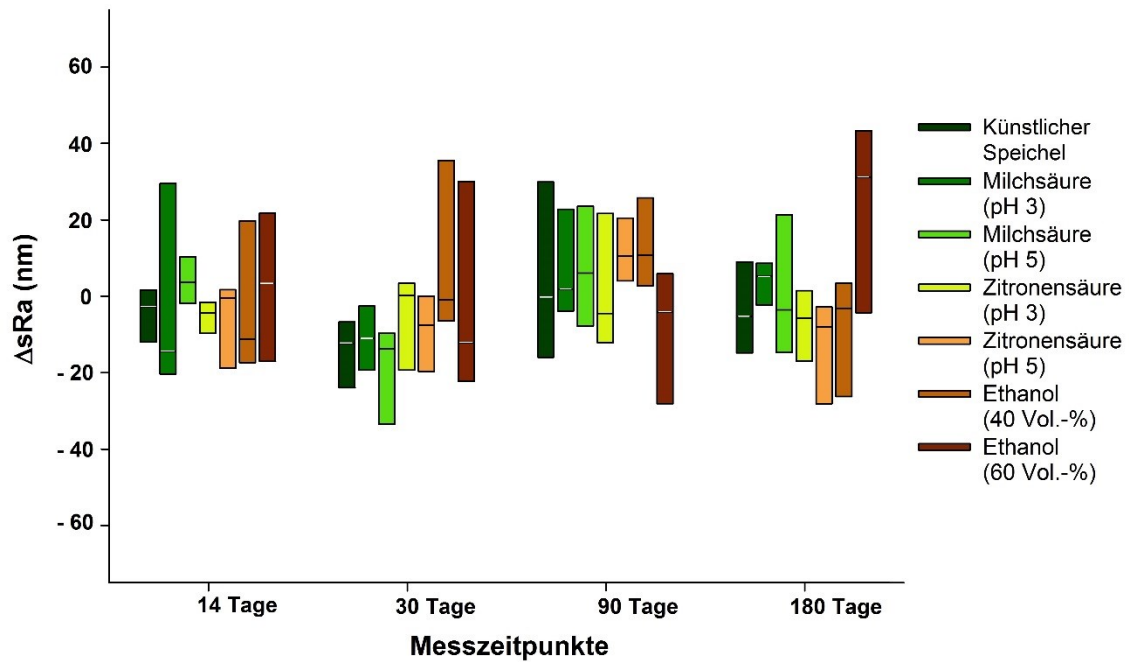


Abb. 32: Rauheitsdifferenz ΔsRa über den Degradationszeitraum in Abhängigkeit des Degradationsmediums von Arabesk® Top, unpoliert (n = 8)

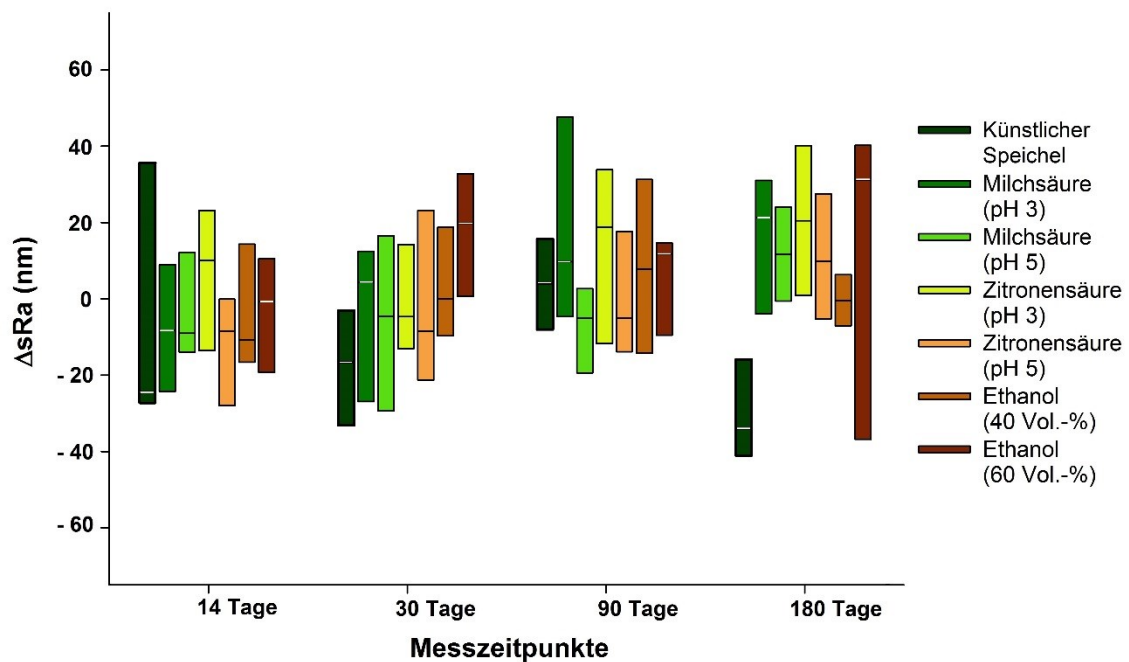


Abb. 33: Rauheitsdifferenz ΔsRa über den Degradationszeitraum in Abhängigkeit des Degradationsmediums von GrandioSO®, unpoliert (n = 8)

Aufgrund der Streubreite und der insgesamt berechneten sehr kleinen Rauheitsveränderungen im Vergleich zur Auflösung des Messverfahrens war es nicht sinnvoll, die Rauheitsdifferenzen statistisch hinsichtlich der verschiedenen Komposite, Degradationsmedien oder der vorgenommenen Politur auszuwerten.

Neben der Ermittlung von sRa wurde aus den ungefilterten Rohdaten mittels Fast-Fourier-Transformation (FFT) das kontinuierliche Ortsfrequenzspektrum bestimmt und mit dem Ausgangszeitpunkt verglichen.

Die Ergebnisse für den Degradationszeitpunkt 180 Tage sind exemplarisch für alle drei Komposite nach Einlagerung in Ethanol (60%) dargestellt (Abb. 34 bis 36).

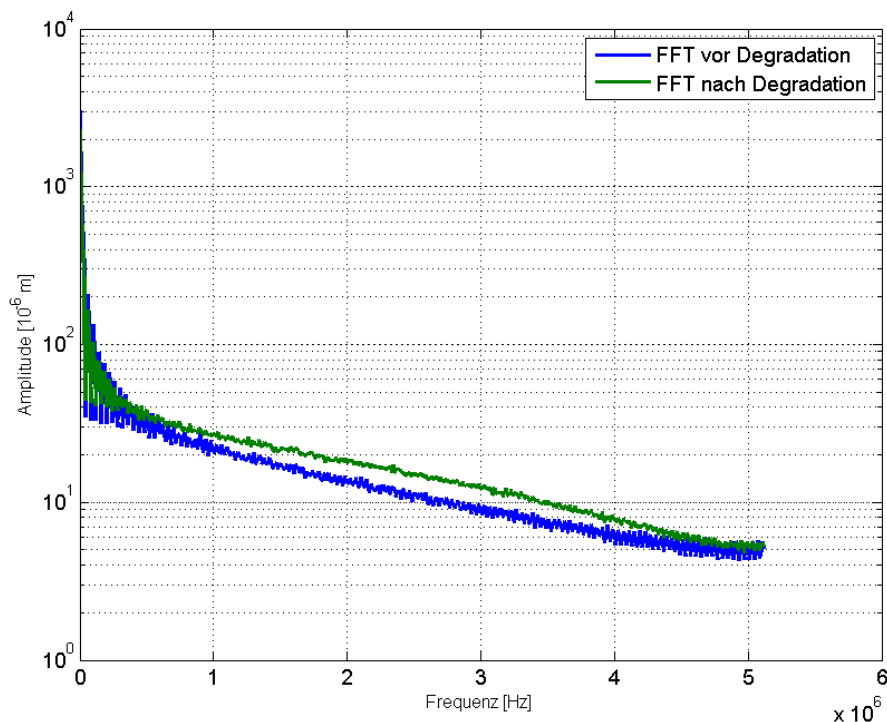


Abb. 34: Fast-Fourier-Transformation (FFT) vor und nach Degradation (Ethanol (60%), 180 Tage) von Arabesk® Flow, poliert

Es zeigt sich insbesondere durch die logarithmische Darstellung, dass die niedrigen Frequenzen ($\leq 1 \cdot 10^6$ Hz) den größten Anteil der Gesamtamplitude des Ortsfrequenzspektrums besitzen. Dieser Frequenzbereich ist damit auch entscheidend für die Berechnung von sRa . In der Darstellung sind keine weiteren periodischen Strukturen mit hoher Amplitude und spezifischer Frequenz auf der Oberfläche (keine weiteren Spitzen) zu detektieren.

Einzelne Proben von Arabesk® Flow weisen eine geringfügige Zunahme der Amplitude im mittleren Frequenzbereich von 1 bis $4 \cdot 10^6$ Hz (Abb. 34) auf. Keine Veränderungen im Ortsfrequenzspektrum sind hingegen bei Arabesk® Top (Abb. 35) und GrandioSO® (Abb. 36) nachweisbar.

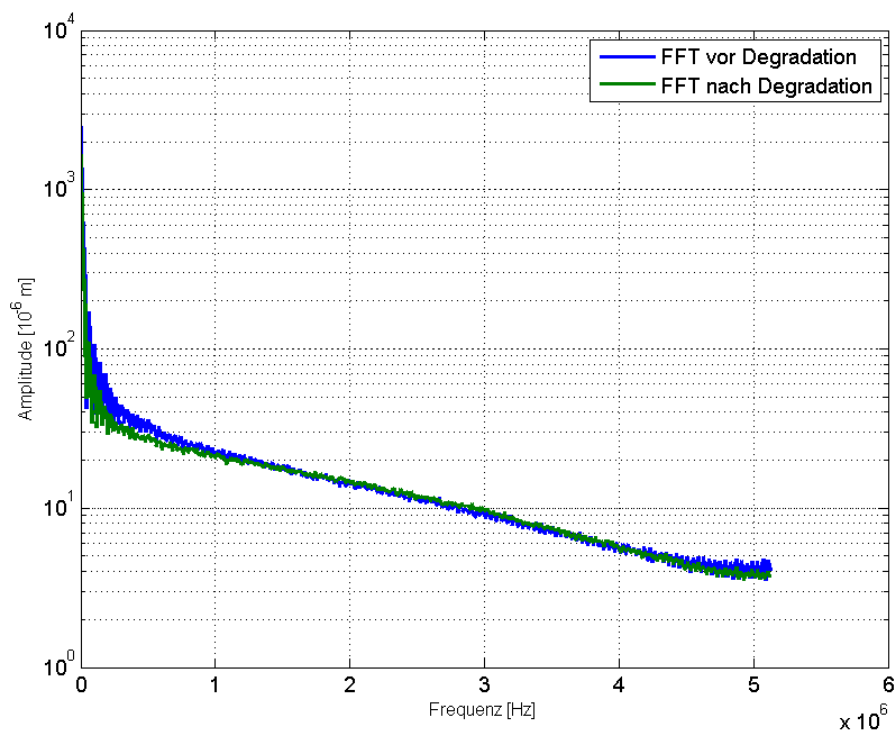


Abb. 35: Fast-Fourier-Transformation (FFT) vor und nach Degradation (Ethanol (60%), 180 Tage) von Arabesk® Top, poliert

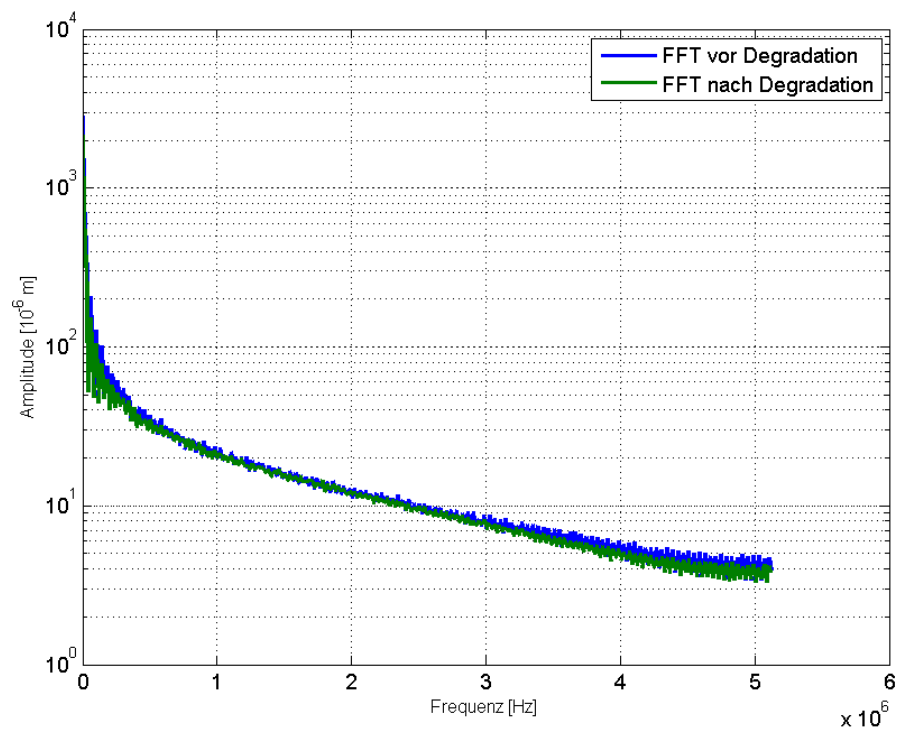


Abb. 36: Fast-Fourier-Transformation (FFT) vor und nach Degradation (Ethanol (60%), 180 Tage) von GrandioSO®, poliert

4.3 Kontaktwinkel und freie Oberflächenenergie

4.3.1 Kontaktwinkel (Sessile Drop-Methode)

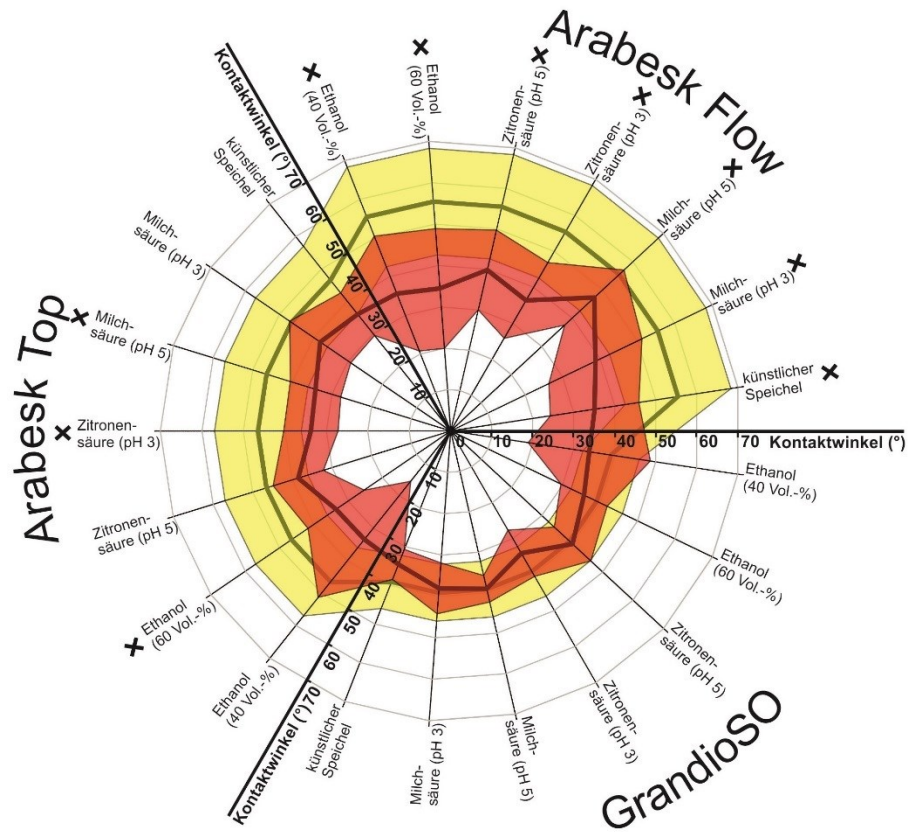
Die Mediane sowie die IQR der Kontaktwinkel von künstlichem Speichel als Prüfmedium sind für den Anfangszeitpunkt (0 Tage) und Endzeitpunkt (180 Tage) der Degradation für die polierten und unpolierten Proben dargestellt (Abb. 37 a und b). In dieser Darstellungsform sind die Mediane des Ausgangszustands (gelbe Linie) mit zugehörigen IQR (gelbes Band) sowie die Mediane nach 180 Tagen (rote Linie) mit zugehörigen IQR (rotes Band) der einzelnen Proben strahlenförmig angeordnet.

Der Median der Kontaktwinkel aller Proben verkleinert sich innerhalb des maximalen Degradationszeitraums von 180 Tagen. Dabei ist die Quantität der Kontaktwinkelverringerng nicht bei allen Proben gleich groß, sondern vom Komposit, der Politur und dem Degradationsmedium abhängig.

Für alle *polierten* Proben von Arabesk® Flow wurden für alle Degradationsmedien eine signifikante Verringerung ($p < 0,05$) des Kontaktwinkels über 180 Tage ermittelt. Ein signifikanter Unterschied ($p < 0,05$) lässt sich auch bei der höchsten Konzentration von Ethanol (60 Vol.-%) und Zitronensäure (pH 3) sowie Milchsäure (pH 5) bei Arabesk® Top nachweisen. Die Kontaktwinkelverringerng von GrandioSO® ist bei keinem Degradationsmedium im polierten Zustand signifikant ($p < 0,05$).

Im Gegensatz dazu wurde bei allen *unpolierten* Proben (alle Komposite, alle Degradationsmedien) eine signifikante Verringerung ($p < 0,05$) des Kontaktwinkels ermittelt. Exemplarisch sind zusätzlich für zwei Proben die Kontaktwinkel für alle fünf Zeitpunkte als Boxplot dargestellt (Abb. 38 a und b). Bei den polierten Arabesk® Top-Proben in Kontakt mit Zitronensäure (pH 3) steigt der Median der Kontaktwinkel von $46,5^\circ$ (IQR = $10,5^\circ$) nach einer Degradation von 14 Tagen zunächst auf $52,5^\circ$ (IQR = $7,2^\circ$) an. Anschließend fällt der Median der Kontaktwinkel dann signifikant bis zum Endzeitpunkt von 180 Tagen auf $33,7^\circ$ (IQR = $6,6^\circ$) ab. Ethanol (60 Vol.-%) hingegen führt bei unpolierten Arabesk® Flow-Proben, ausgehend von $57,2^\circ$ (IQR = $13,0^\circ$) bereits nach 14 Tagen zu einem signifikant kleineren Kontaktwinkel von $45,4^\circ$ (IQR = $10,5^\circ$).

a)



- Median und IQR nach 0 Tagen
- Median und IQR nach 180 Tagen

x über die Zeit signifikant kleiner ($p < 0,05$)

b)

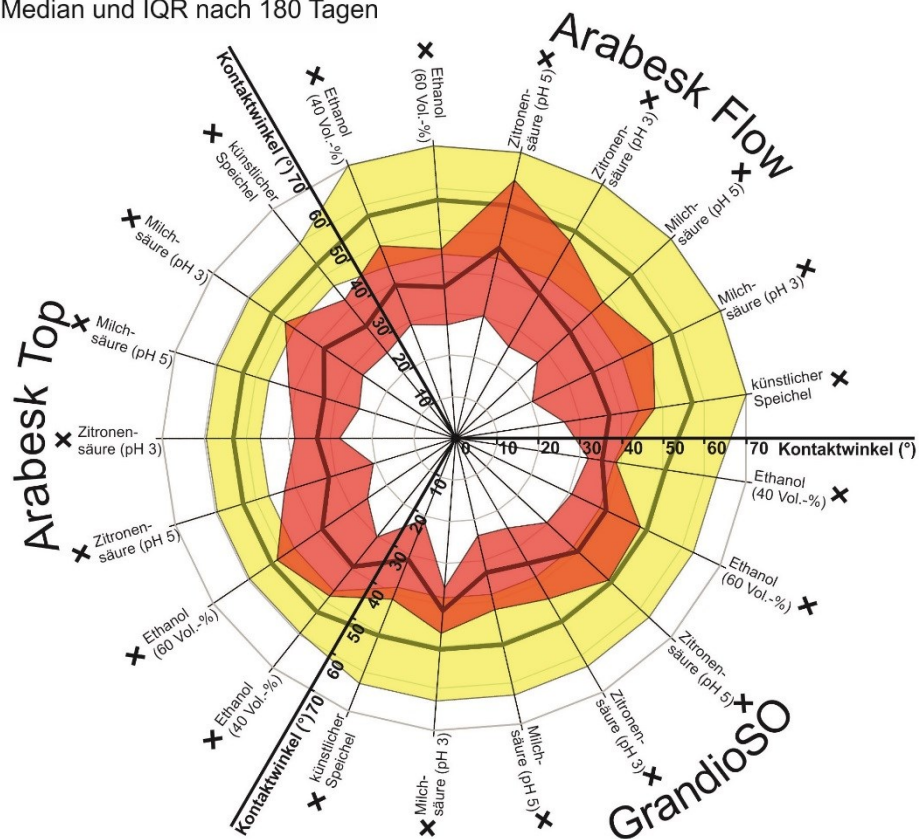


Abb. 37: Zeitlicher Verlauf des Kontaktwinkels (Sessile Drop-Methode)

a) polierte Proben (0 und 180 Tage)

b) unpolierte Proben (0 und 180 Tage)

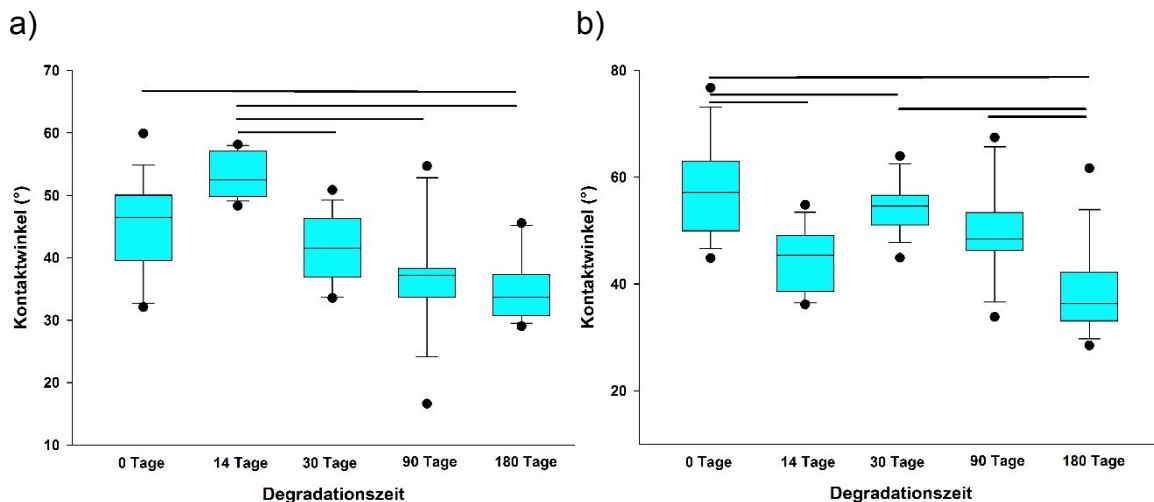


Abb. 38: Detaildarstellung des zeitlichen Verlaufs des Kontaktwinkels (Sessile Drop-Methode)
a) Arabesk® Top, poliert, Zitronensäure (pH 3)
b) Arabesk® Flow, unpoliert, Ethanol (60 Vol.-%)

Beim Vergleich der Komposite über alle fünf Degradationszeitpunkte hinweg werden mittels des Kruskal Wallis-Tests sowohl für die polierten, als auch für die unpolierten Proben signifikante Unterschiede ($p < 0,05$) zwischen Arabesk® Flow (niedriggefüllt) und Arabesk® Top (mittelgefüllt) sowie zwischen Arabesk® Flow (niedriggefüllt) und GrandioSO® (hochgefüllt) nachgewiesen. GrandioSO® (hochgefüllt) und Arabesk® Top (mittelgefüllt) zeigt keine signifikanten Unterschiede ($p = 1$).

Hinsichtlich der verwendeten Degradationsmedien ergeben sich in Abhängigkeit von den drei Kompositen und der Politur unterschiedliche Ergebnisse bei der statistischen Datenanalyse (Kruskal Wallis-Test) über alle Degradationszeitpunkte hinweg. Arabesk® Flow zeigt im polierten Zustand zwischen künstlichem Speichel und Milchsäure (pH 3) sowie Zitronensäure (pH 5) signifikant ($p < 0,05$) kleinere Kontaktwinkel.

Bei den polierten Arabesk® Top Proben sind Unterschiede zwischen den Degradationsmedien zu messen. Neben signifikant ($p < 0,05$) größeren Kontaktwinkeln bei Einlagerung in Milchsäure (pH 3) im Vergleich zur Alterung in künstlichem Speichel, Milchsäure (pH 5) und Ethanol (60 Vol.-%) finden sich auch signifikant ($p < 0,05$) größere Kontaktwinkel zwischen Zitronensäure (pH 5) und Milchsäure (pH 5).

GrandioSO® als hochgefülltes Komposit weist im polierten Zustand die meisten Unterschiede zwischen den Degradationsmedien auf. Der Median des Kontaktwinkels bei Alterung in Milchsäure (pH 3) ist signifikant ($p < 0,05$) größer als

die Mediane bei Verwendung von künstlichem Speichel, Milchsäure (pH 5), Zitronensäure (pH 3), Ethanol (40 Vol.-%) und Ethanol (60 Vol.-%). Im Gegensatz zu den anderen beiden Kompositen ist bei GrandioSO® der Kontaktwinkel bei Einlagerung in Ethanol (60 Vol.-%) signifikant ($p < 0,05$) kleiner als bei künstlichem Speichel, Milchsäure (pH 3), Milchsäure (pH 5), Zitronensäure (pH 5) und Ethanol (40 Vol.-%).

Beim Vergleich von polierten und unpolierten Proben über den Gesamtzeitraum der einzelnen Degradationsmedien ist festzustellen, dass die unpolierten Oberflächen mehrheitlich größere Kontaktwinkel aufweisen (Abb. 39 bis 41).

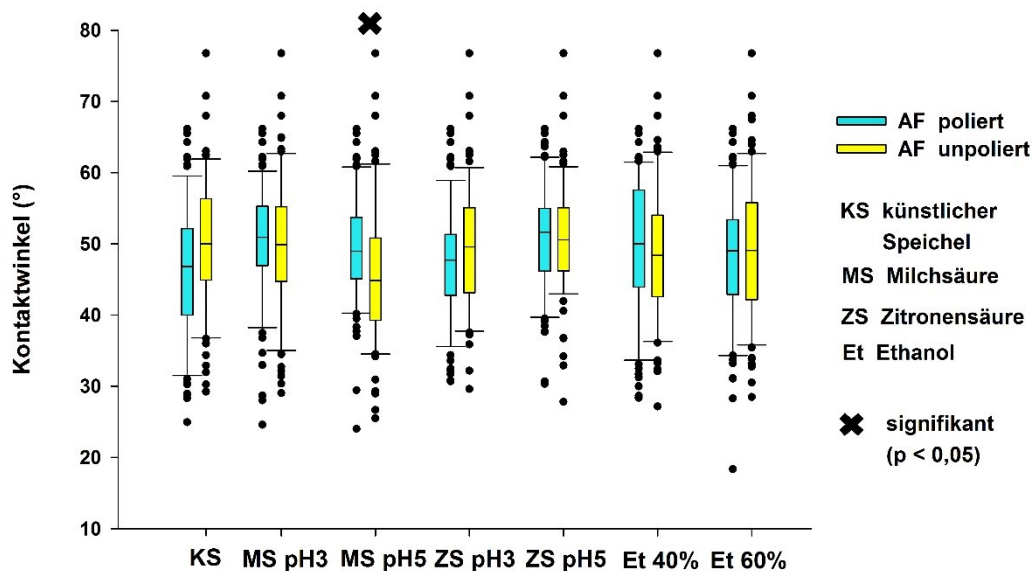


Abb. 39: Vergleich des Kontaktwinkels (Sessile Drop-Methode) von Arabesk® Flow (AF), (poliert vs. unpoliert)

Signifikant ($p < 0,05$) größere Kontaktwinkel zeigen bei statistischer Auswertung mittels des Kruskal Wallis-Tests die unpolierten Proben bei GrandioSO® unter den jeweils größten Säurekonzentrationen (pH 3) und Ethanol (60 Vol.-%). Bei den beiden anderen Kompositen ist nur unter Degradation mittels Milchsäure (pH 5) bei Arabesk® Flow eine signifikante Verkleinerung im unpolierten Zustand nachweisbar.

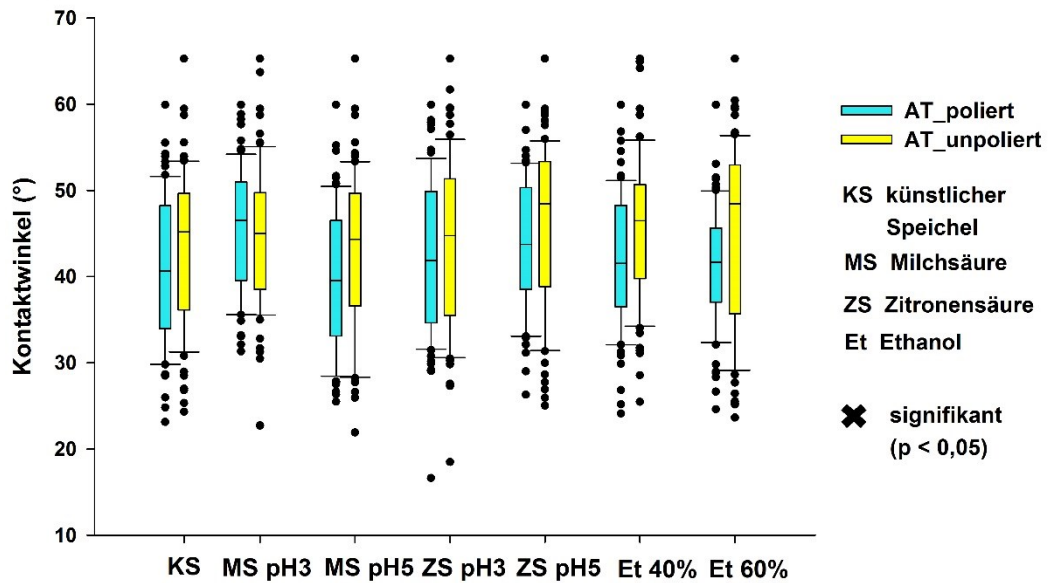


Abb. 40: Vergleich des Kontaktwinkels (Sessile Drop-Methode) von Arabesk® Top (AT), (poliert vs. unpoliert)

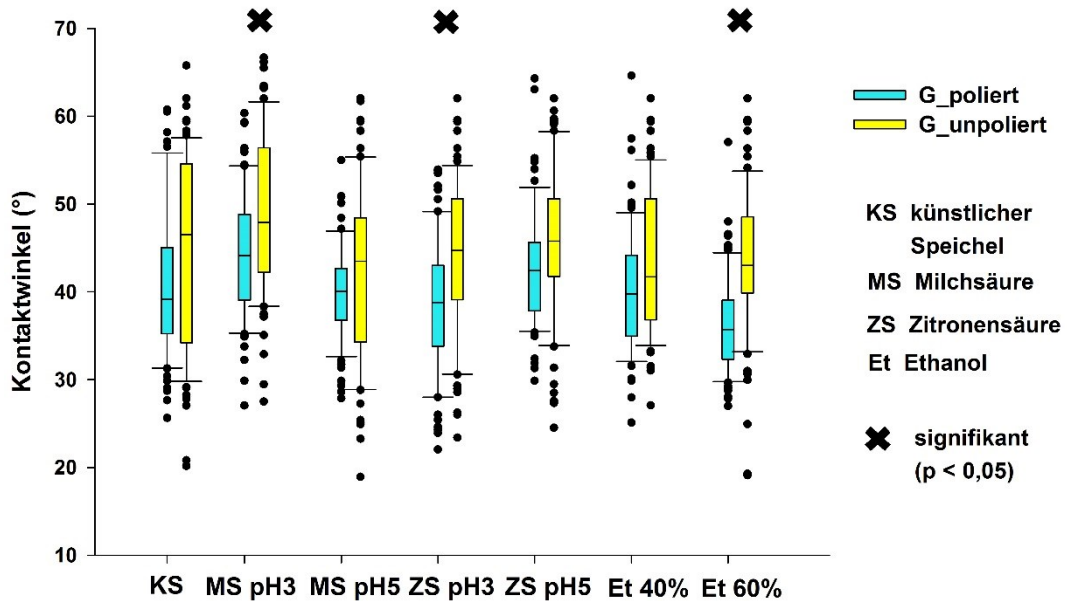


Abb. 41: Vergleich des Kontaktwinkels (Sessile Drop-Methode) von GrandioSO® (G), (poliert vs. unpoliert)

4.3.2 Freie Oberflächenenergie

Aus den gemessenen Kontaktwinkeln der bei der Sessile Drop-Methode eingesetzten Prüfmedien (künstlicher Speichel und Diiodmethan) wurden die dispersen und polaren Anteile der freien Oberflächenenergie berechnet und für die *polierten* Proben dargestellt (Abb. 42 bis 44).

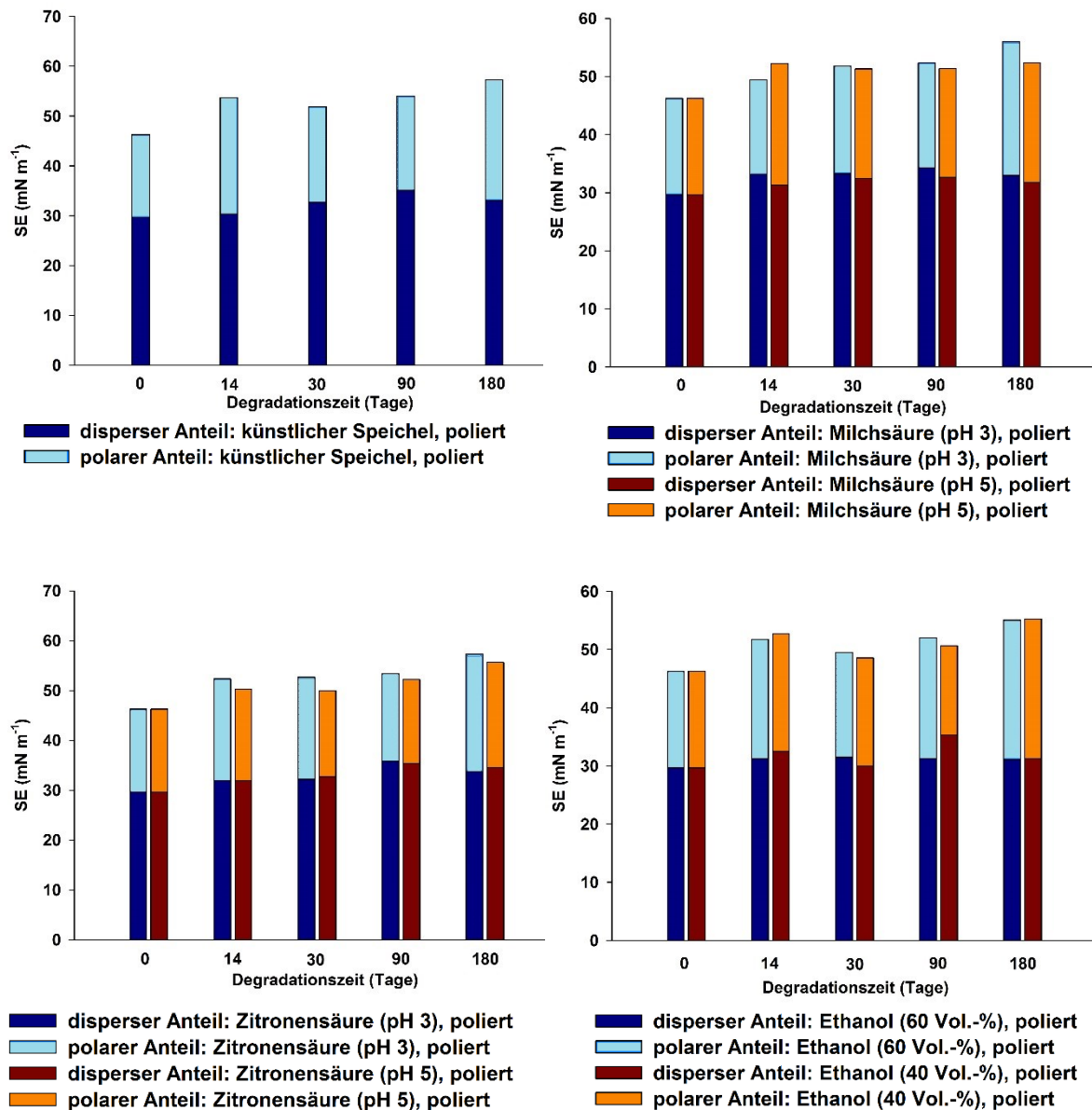


Abb. 42: Zeitlicher Verlauf der freien Oberflächenenergie (SE) bei Arabesk® Flow, poliert

Die gesamte freie Oberflächenenergie ergibt sich aus der Summe der dispersen und polaren Anteile und vergrößert sich über die maximale Degradationszeit von 180 Tagen bei Arabesk® Flow im Vergleich zu den anderen beiden Kompositen am stärksten. Der Anstieg variiert zwischen den einzelnen Degradationsmedien und weist Werte zwischen minimal 13,2% (Milchsäure (pH 5)) und maximal 23,9% (Zitronensäure (pH 3)) auf (Abb. 42).

Bei Arabesk® Top ist dieser Anstieg kleiner und zeigt Werte zwischen minimal 6,6% bei künstlichem Speichel und maximal 9,9% bei Zitronensäure (pH 3) (Abb. 43).

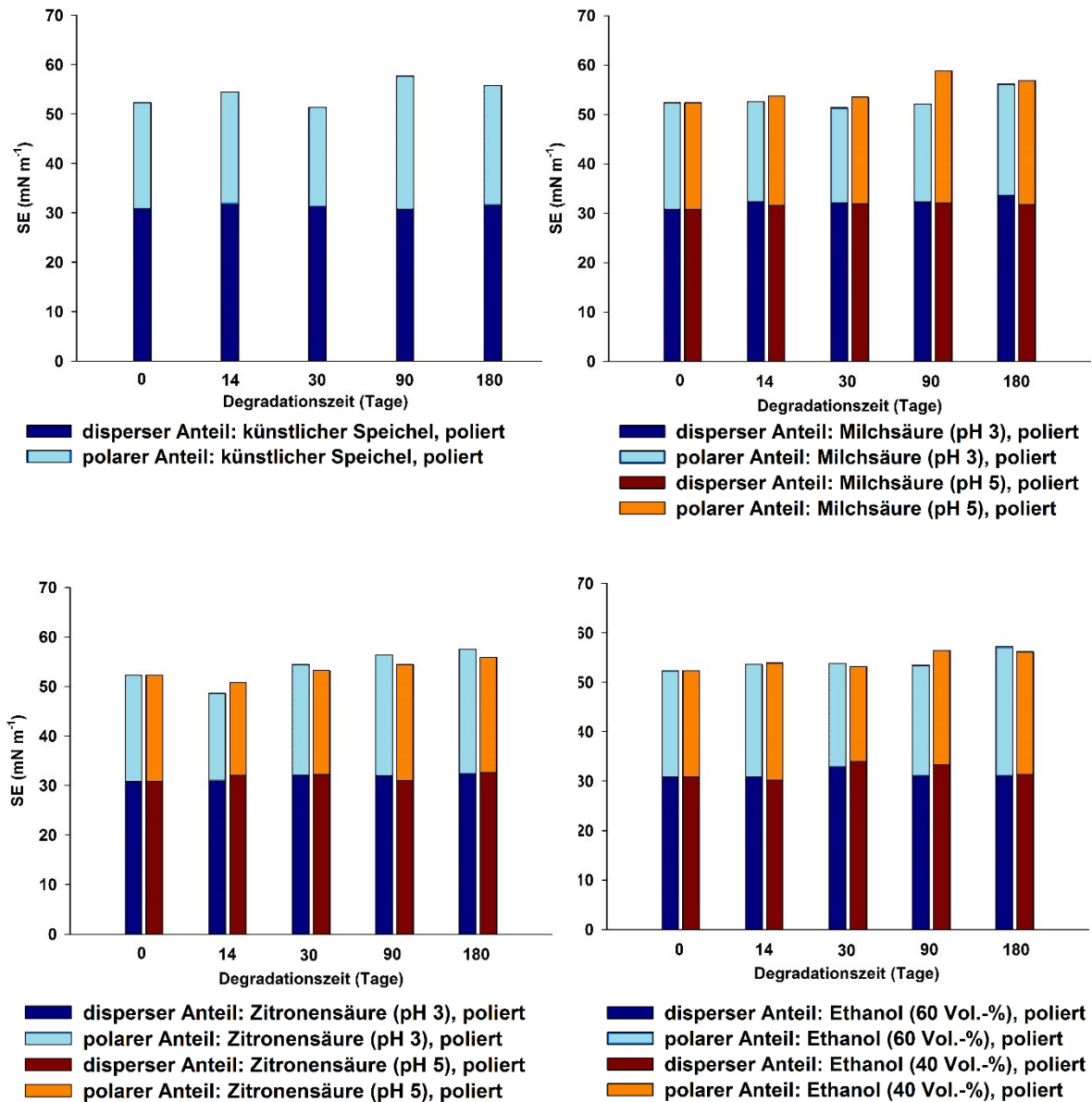


Abb. 43: Zeitlicher Verlauf der freien Oberflächenenergie (SE) bei Arabesk® Top, poliert

Beim hochgefüllten GrandioSO® ist der Anstieg der freien Oberflächenenergie über die Degradationszeit für die polierten Proben im Vergleich zu dem niedrig- (Arabesk® Flow) und mittelgefüllten (Arabesk® Top) Kompositen geringer ausgeprägt (Abb. 44).

Die kleinsten Veränderungen der Oberflächenenergie mit einem Anstieg von 2,2% weisen die Proben unter dem Degradationsmedium Zitronensäure (pH 5) auf. Den größten Anstieg zeigt, wie auch bei den anderen beiden Kompositen, Zitronensäure (pH 3) mit 8,4%.

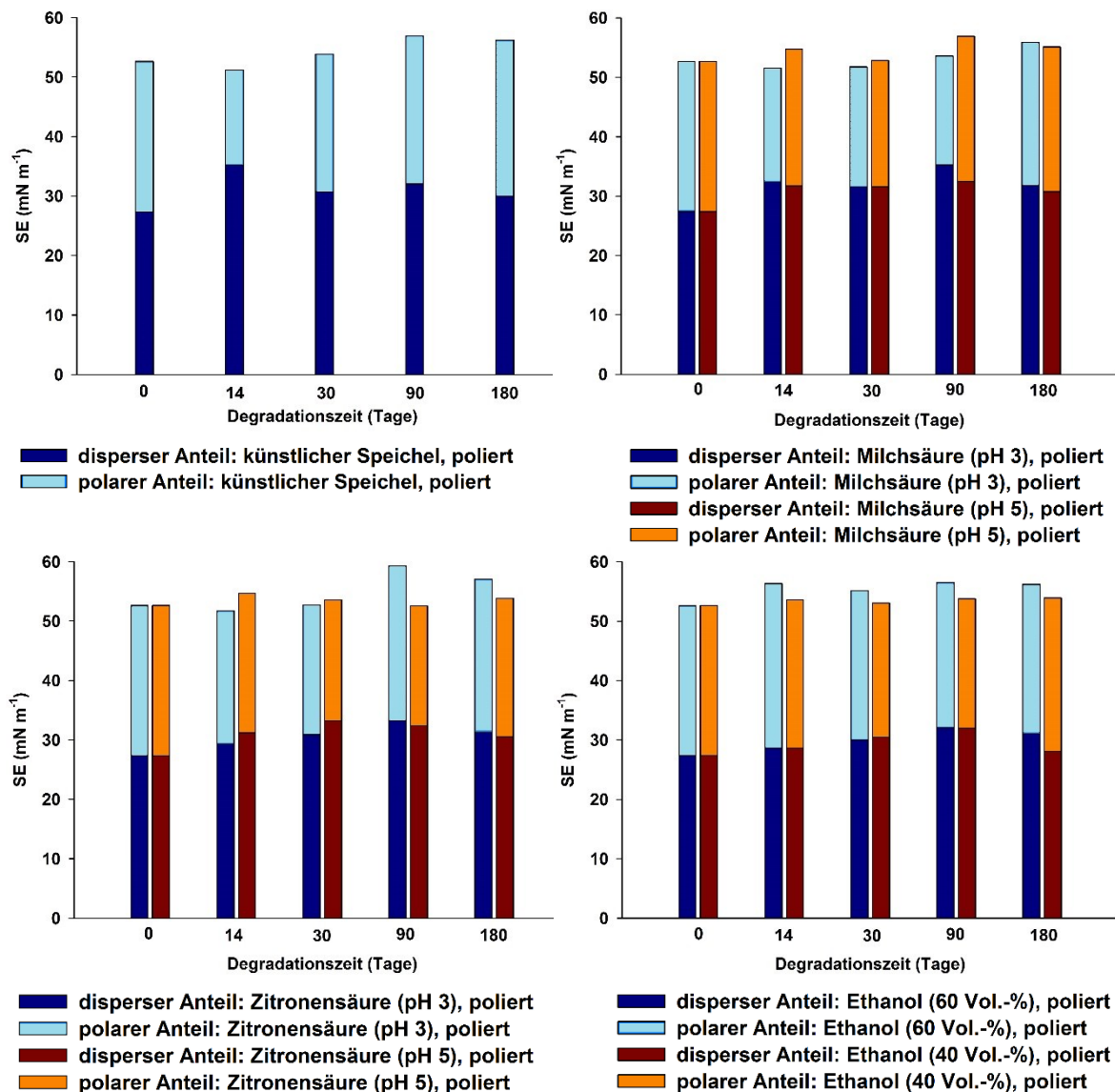


Abb. 44: Zeitlicher Verlauf der freien Oberflächenenergie (SE) bei GrandioSO[®], poliert

Die Veränderungen der zuvor berechneten freien Oberflächenenergie (SE) über die Degradationszeit wurde mittels bivariater Spearman Rank-Korrelationsanalyse ($p < 0,05$) vorgenommen. Für die polierten Proben der drei Composite sind die Ergebnisse mit dem Spearman Rho-Korrelationskoeffizient (r_s) sowie die Veränderung der Verhältnisse von polaren und dispersen Anteilen in Tabelle 5 dargestellt. Mit Ausnahme der Degradationsmedien Milchsäure (pH 5) ($p = 0,188$) und Ethanol (40 Vol.-%) ($p = 0,188$) stellt sich eine sehr starke Korrelation ($r_s > 0,8$, $p < 0,05$) zwischen der Oberflächenenergie und der Degradationszeit für Arabesk[®] Flow dar. Die mittel- und hochgefüllten Composite Arabesk[®] Top und GrandioSO[®] weisen nur noch bei einzelnen Degradationsmedien (Arabesk[®] Top: Milchsäure (pH 5), Zitronensäure (pH 3), Ethanol (60 Vol.-%); GrandioSO[®]: Zitronensäure (pH 5), Ethanol (60 Vol.-%)) signifikante ($p < 0,05$) Korrelationen auf.

Tab. 5: Korrelation zwischen der freien Oberflächenenergie und der Degradationszeit mit Darstellung der Veränderungen der polaren und dispersen Anteile bei den polierten Kompositen

SE = freie Oberflächenenergie, r_s = Spearman Rho-Korrelationskoeffizient, p = Irrtumswahrscheinlichkeit, n = Stichprobenumfang,

KS = künstlicher Speichel, MS = Milchsäure, ZS = Zitronensäure, Et = Ethanol

SE Total		Arabesk® Flow poliert						
		KS	MS (pH3)	MS (pH5)	ZS (pH3)	ZS (pH5)	Et 40	Et 60
r_s		0,900	1,000	0,700	1,000	0,900	0,700	0,900
p		0,037	0,001	0,188	0,001	0,037	0,188	0,037
n		5	5	5	5	5	5	5
Verhältnis	Tag 0	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
polar/	Tag 14	0,77	0,49	0,67	0,64	0,57	0,62	0,66
dispers	Tag 30	0,59	0,56	0,58	0,64	0,53	0,62	0,57
	Tag 90	0,54	0,53	0,57	0,49	0,47	0,43	0,66
	Tag 180	0,73	0,70	0,65	0,70	0,61	0,77	0,77
SE Total		Arabesk® Top poliert						
		KS	MS (pH3)	MS (pH5)	ZS (pH3)	ZS (pH5)	Et 40	Et 60
r_s		0,600	0,200	0,800	0,900	0,900	0,800	0,700
p		0,747	0,104	0,037	0,037	0,104	0,188	0,037
n		5	5	5	5	5	5	5
Verhältnis	Tag 0	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
polar/	Tag 14	0,72	0,63	0,70	0,57	0,58	0,78	0,73
dispers	Tag 30	0,65	0,60	0,68	0,70	0,65	0,56	0,64
	Tag 90	0,87	0,61	0,84	0,76	0,75	0,69	0,72
	Tag 180	0,77	0,67	0,79	0,78	0,71	0,79	0,84
SE Total		GrandioSO® poliert						
		KS	MS (pH3)	MS (pH5)	ZS (pH3)	ZS (pH5)	Et 40	Et 60
r_s		0,800	0,700	0,800	0,800	0,100	0,900	0,500
p		0,188	0,104	0,104	1,000	0,037	0,391	0,037
n		5	5	5	5	5	5	5
Verhältnis	Tag 0	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
polar/	Tag 14	2,20	1,68	1,38	1,30	1,33	1,15	1,03
dispers	Tag 30	1,33	1,56	1,48	1,41	1,63	1,35	1,19
	Tag 90	1,29	1,92	1,32	1,28	1,61	1,47	1,31
	Tag 180	1,14	1,32	1,26	1,22	1,31	1,09	1,23

Zusätzlich zur Korrelation wurden in Tabelle 5 die Verhältnisse der polaren zu den dispersen Anteilen über die Degradationszeit dargestellt. Bei Vergleich der drei Komposite zeigt sich, dass im Ausgangszustand mit zunehmendem Füllstoffgehalt der polare Anteil an der gesamten Oberflächenenergie zunimmt. Das Verhältnis wird von Arabesk® Flow mit 0,56 über Arabesk® Top mit 0,7 zu GrandioSO® mit 1,08 größer.

Über die Degradationszeit verändert sich dieses Verhältnis in Abhängigkeit vom Degradationsmedium, wobei der polare Anteil größer wird. Das Verhältnis steigt bei Arabesk® Flow auf maximal 0,77 (Ethanol 60 Vol.-%), bei Arabesk® Top auf maximal 0,84 (Ethanol 60 Vol.-%) und bei GrandioSO® auf maximal 1,32 (Milchsäure (pH 3)) an.

Auch bei den *unpolierten* Proben zeigt sich eine Zunahme der freien Oberflächenenergie über die Degradationszeit (Abb. 45 bis 47).

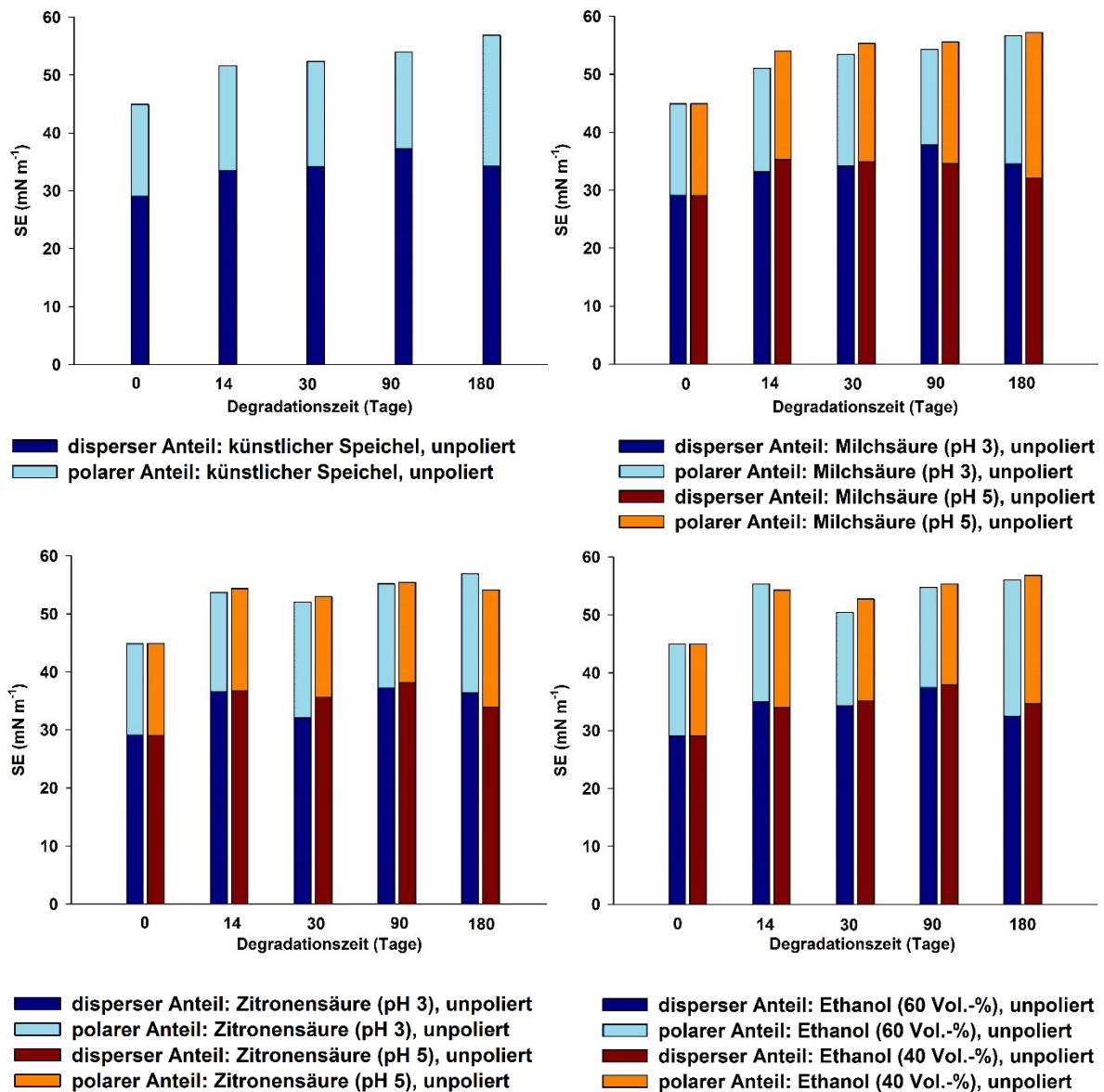


Abb. 45: Zeitlicher Verlauf der freien Oberflächenenergie (SE) bei Arabesk® Flow, unpoliert

Im Vergleich zu den polierten Proben war die Zunahme bei den unpolierten Prüfkörpern sowohl bei Arabesk® Flow (Abb. 45), als auch bei Arabesk® Top (Abb. 46) deutlich bei allen Degradationsmedien zu beobachten. Arabesk® Flow weist dabei einen Anstieg von minimal 20,3% (Zitronensäure (pH 5)) und maximal 27,2% (Milchsäure pH 5) über die maximale Degradationszeit von 180 Tage auf. Im Vergleich dazu weist Arabesk® Top Werte des Anstiegs zwischen minimal 13% (Ethanol 60 Vol.-%) und maximal 22,1% (Zitronensäure (pH 3)) auf.

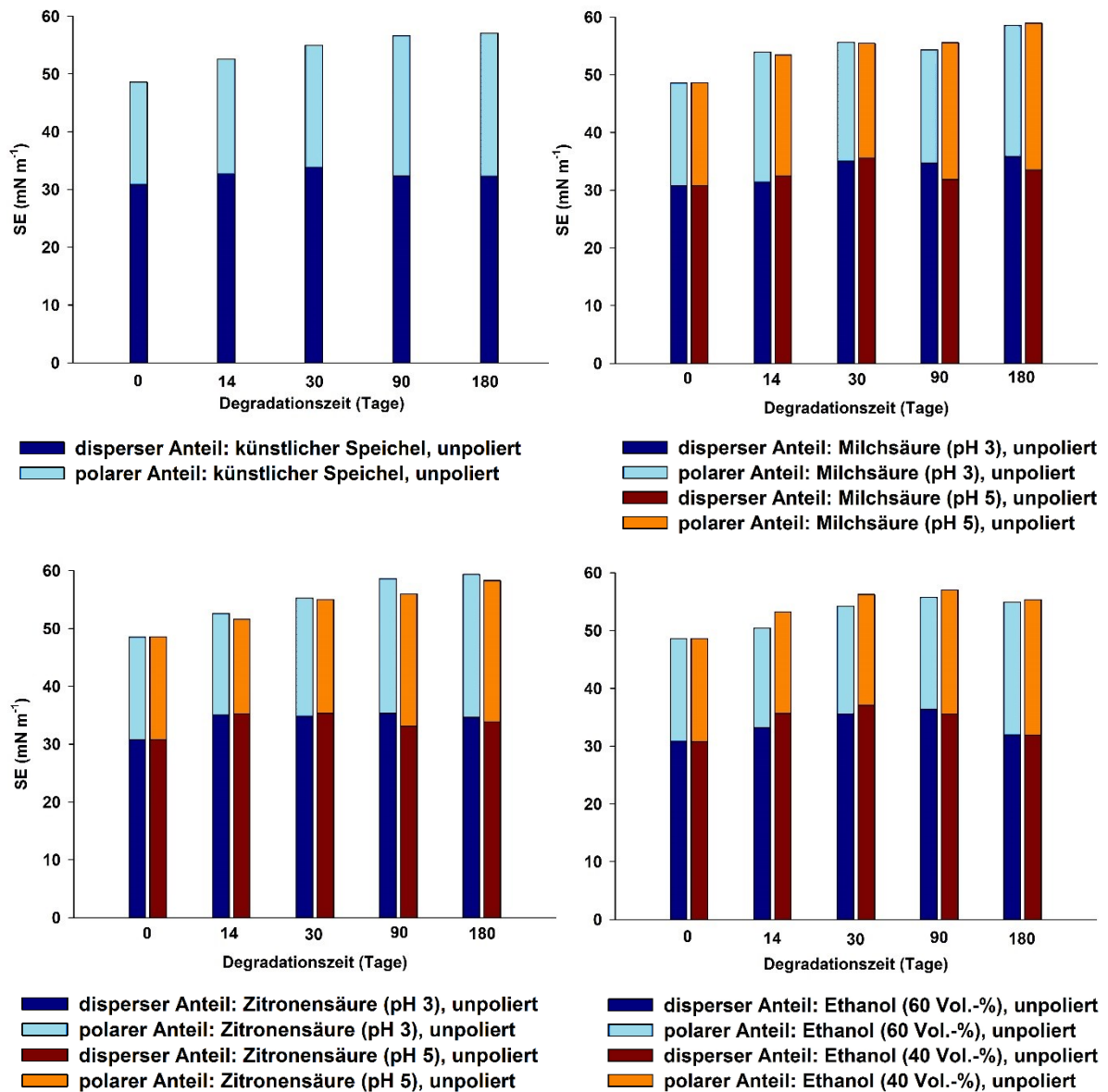


Abb. 46: Zeitlicher Verlauf der freien Oberflächenenergie (SE) bei Arabesk® Top, unpoliert

Auch die unpolierten Proben von GrandioSO® wiesen im Gegensatz zu den polierten Proben eine größere zeitliche Zunahme der freien Oberflächenenergie auf (Abb. 47). Der Anstieg über die maximale Degradationszeit ist für das höher gefüllte GrandioSO® größer als bei Arabesk® Top und liegt bei minimal 18,2% (Milchsäure (pH 3)) und maximal 26,9% (Milchsäure (pH 5)).

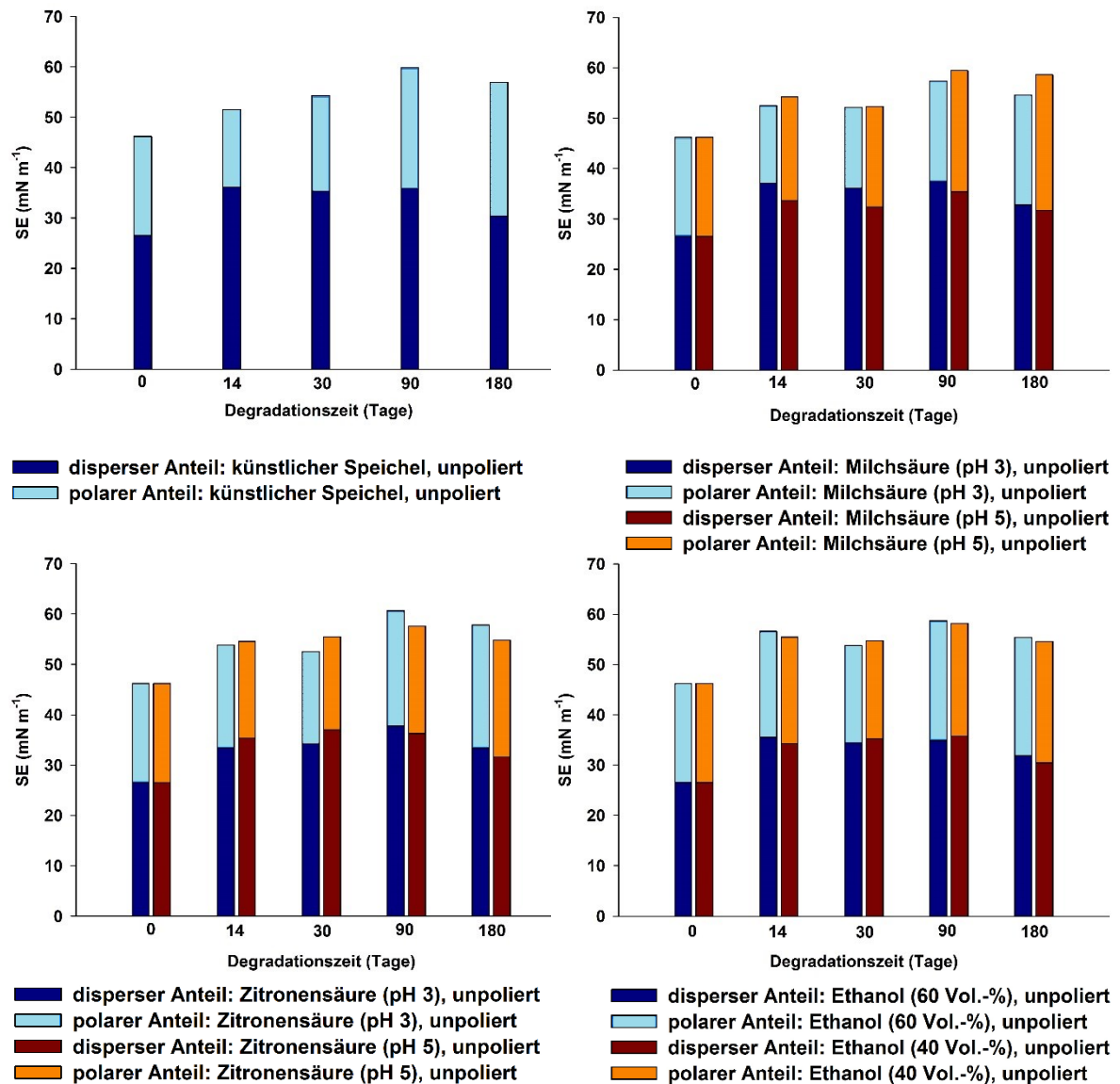


Abb. 47: Zeitlicher Verlauf der freien Oberflächenenergie (SE) bei GrandioSO®, unpoliert

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung mittels der Spearman Rank-Korrelation sowie die Veränderungen des Verhältnisses der polaren zu den dispersen Anteilen der freien Oberflächenenergie sind in Tabelle 6 dargestellt.

Für Arabesk® Flow zeigen sich perfekte Korrelationen ($r_s = 1$, $p < 0,05$) bei den Degradationsmedien künstlicher Speichel und Milchsäure (pH 3 und pH 5), sowie eine starke Korrelation ($0,6 < r_s \leq 0,8$, $p < 0,05$) bei Ethanol 60 Vol.-% und eine mittlere Korrelation ($0,4 < r_s \leq 0,6$, $p < 0,05$) bei Zitronensäure (pH 5)). Auch Arabesk® Top weist bei zahlreichen Degradationsmedien (künstlicher Speichel, Milchsäure (pH 5), Zitronensäure (pH 3)) perfekte Korrelationen ($r_s = 1$, $p < 0,05$) auf. Sehr starke Korrelationen ($0,8 < r_s < 1$, $p < 0,05$) ergeben sich für Milchsäure (pH 3) und Ethanol 60 Vol.-%. Für GrandioSO® zeigt sich eine signifikante mittlere Korrelation ($0,4 < r_s \leq 0,6$, $p < 0,05$) bei Ethanol 60 Vol.-%.

Tab. 6: Korrelation zwischen der freien Oberflächenenergie und der Degradationszeit mit Darstellung der Veränderungen der polaren und dispersen Anteile bei den unpolierten Kompositen

SE = freie Oberflächenenergie, r_s = Spearman Rho-Korrelationskoeffizient, p = Irrtumswahrscheinlichkeit, n = Stichprobenumfang,

SE Total		Arabesk® Flow unpoliert						
		KS	MS pH3	MS pH5	ZS pH3	ZS pH5	Et 40	Et 60
r _s		1,000	1,000	1,000	0,900	0,500	0,900	0,700
p		0,001	0,001	0,037	0,391	0,037	0,188	0,037
n		5	5	5	5	5	5	5
Verhältnis	Tag 0	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
polar/	Tag 14	0,54	0,54	0,53	0,47	0,48	0,60	0,58
dispers	Tag 30	0,53	0,56	0,58	0,62	0,49	0,50	0,47
	Tag 90	0,45	0,44	0,61	0,48	0,45	0,46	0,47
	Tag 180	0,66	0,64	0,78	0,56	0,59	0,64	0,72
SE Total		Arabesk® Top unpoliert						
		KS	MS pH3	MS pH5	ZS pH3	ZS pH5	Et 40	Et 60
r _s		1,000	0,900	1,000	1,000	1,000	0,700	0,900
p		0,037	0,001	0,001	0,001	0,188	0,037	0,037
n		5	5	5	5	5	5	5
Verhältnis	Tag 0	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
polar/	Tag 14	0,61	0,72	0,64	0,50	0,46	0,49	0,52
dispers	Tag 30	0,62	0,59	0,56	0,59	0,56	0,52	0,52
	Tag 90	0,75	0,57	0,74	0,66	0,69	0,60	0,53
	Tag 180	0,77	0,63	0,76	0,71	0,72	0,73	0,72
SE Total		GrandioSO® unpoliert						
		KS	MS pH3	MS pH5	ZS pH3	ZS pH5	Et 40	Et 60
r _s		0,900	0,800	0,800	0,800	0,700	0,300	0,500
p		0,104	0,104	0,104	0,188	0,624	0,391	0,037
n		5	5	5	5	5	5	5
Verhältnis	Tag 0	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
polar/	Tag 14	2,36	2,40	1,64	1,63	1,84	1,61	1,68
dispers	Tag 30	1,87	2,25	1,63	1,86	2,01	1,80	1,77
	Tag 90	1,49	1,87	1,47	1,65	1,70	1,60	1,44
	Tag 180	1,14	1,50	1,18	1,36	1,36	1,26	1,36

Wie auch bei den polierten Proben ist der Anstieg des polaren Anteils der freien Oberflächenenergie im Vergleich zum dispersen Anteil bei den meisten Degradationsmedien größer. Infolgedessen verändert sich das Verhältnis polar zu dispers und wird über die Degradationszeit größer (Tab. 6). Bei Arabesk® Flow nimmt es von 0,55 auf maximal 0,78 bei Milchsäure (pH 5) zu. Arabesk® Top zeigt bei einem ähnlichen Ausgangswert von 0,58 eine maximale Vergrößerung mit 0,77 bei künstlichem Speichel.

Im Gegensatz zu den beiden anderen Kompositen verringert sich bei einigen Degradationsmedien (künstlicher Speichel, Milchsäure (pH 3) und Ethanol (40 Vol.-%)) bei GrandioSO® das Verhältnis von 1,35 auf minimal 1,18. In diesen Fällen vergrößert sich der disperse Anteil stärker.

4.3.3 Kontaktwinkel (Meniskus-Methode)

Als zweite Methode der Kontaktwinkelmessung wurde neben der in der Literatur anerkannten und beschriebenen Sessile Drop-Methode der Kontaktwinkel am senkrecht in die Flüssigkeit getauchten Prüfkörper gemessen. Dieses neuartige Verfahren wird als Meniskus-Methode bezeichnet.

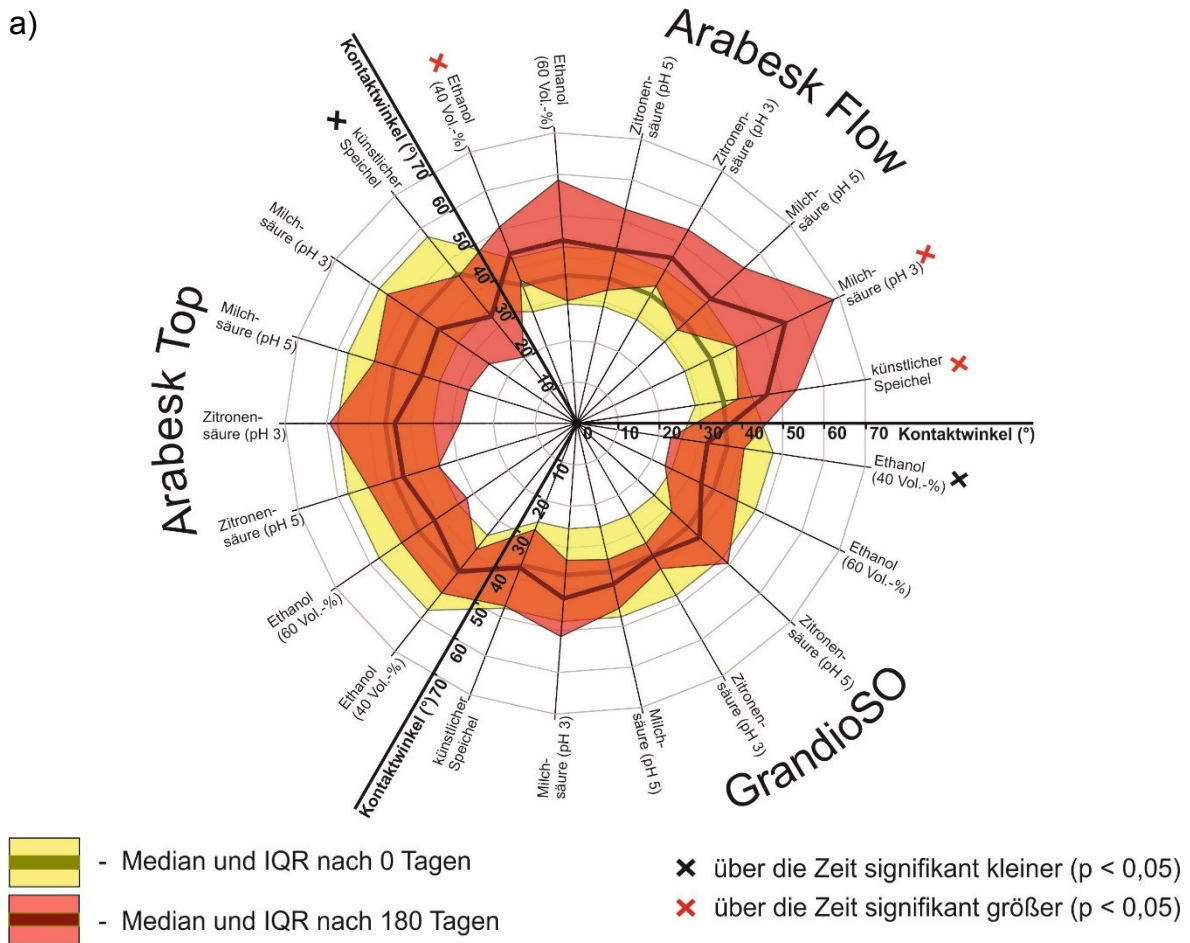
In Abb. 48a und b sind die Mediane sowie die IQR der mit diesem Verfahren ermittelten Kontaktwinkel für die Degradationszeiten 0 und 180 Tage für die polierten und unpolierten Proben aller Komposite und Degradationsmedien dargestellt.

Bei allen *polierten* Proben von Arabesk® Flow (niedriggefüllt) sind die Mediane des Kontaktwinkels nach 180 Tagen Degradation größer im Vergleich zum Ausgangszustand. Statistisch signifikant ($p < 0,05$) sind die Vergrößerungen der Mediane bei den drei Degradationsmedien künstlicher Speichel, Milchsäure (pH 3) und Ethanol (40 Vol.-%). Im Gegensatz dazu bleibt der Kontaktwinkel bei Arabesk® Top (mittelgefüllt) und GrandioSO® (hochgefüllt) konstant oder verkleinert sich. Für Arabesk® Top in Kontakt mit künstlichem Speichel und GrandioSO® in Kontakt mit Ethanol 40 Vol.-% liegt jeweils eine signifikante ($p < 0,05$) Abnahme des Medians vor.

Keine signifikanten Veränderungen zwischen Ausgangszustand und Endzeitpunkt zeigen sich bei den *unpolierten* Proben (Abb. 48 b). Die Mediane der Kontaktwinkel nach 180 Tagen Degradation sind nur geringfügig größer oder kleiner im Vergleich zum Ausgangszustand.

Zur Veranschaulichung der Schwankungen über alle fünf Degradationszeiten sowie der großen IQR wurden für Arabesk® Flow (poliert) in Kontakt mit Zitronensäure (pH 5) (Abb. 49 b) die Kontaktwinkel als Boxplot dargestellt. Es zeigt sich eine signifikante Zunahme ($p < 0,05$) von $35,7^\circ$ (IQR = $6,9^\circ$) zum Ausgangszeitpunkt (0 Tage) bis zum Degradationszeitpunkt 90 Tage auf $50,0^\circ$ (IQR = $16,7^\circ$). Bis zum Endzeitpunkt 180 Tage sinkt der Median auf $42,8^\circ$ (IQR = $10,0^\circ$). Auffällig sind großen IQR, die exemplarisch beim Degradationszeitpunkt 90 Tage 33,4 % vom absoluten Wert betragen.

a)



b)

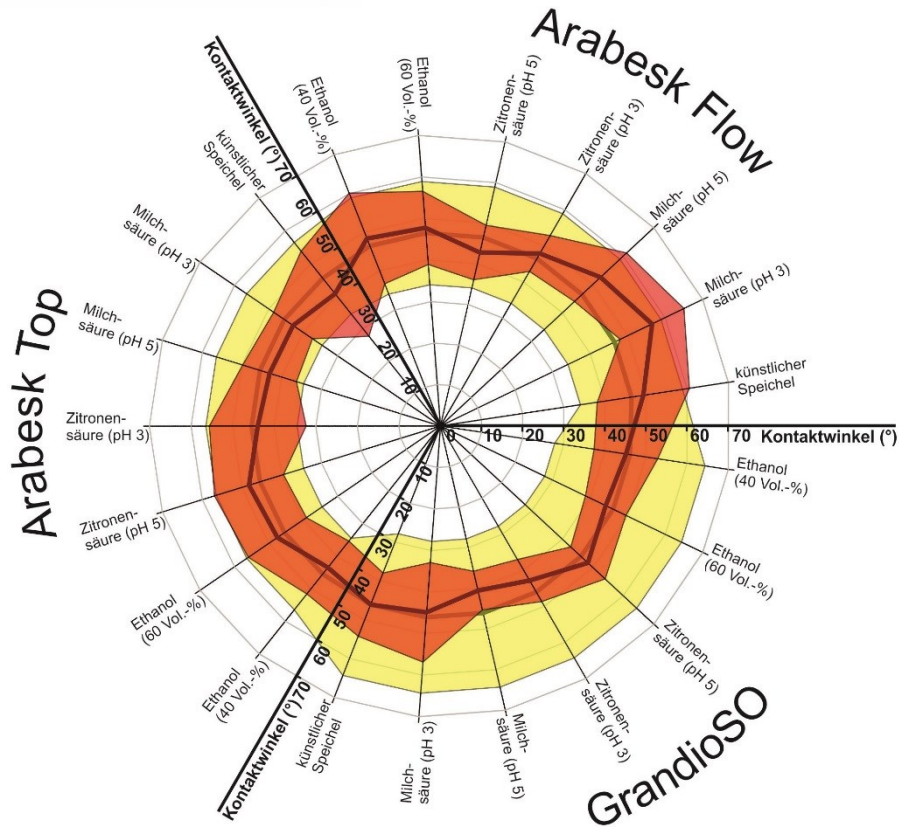


Abb. 48: Zeitlicher Verlauf des Kontaktwinkels (Meniskus-Methode)

a) polierte Proben (0 und 180 Tage)

b) unpolierte Proben (0 und 180 Tage)

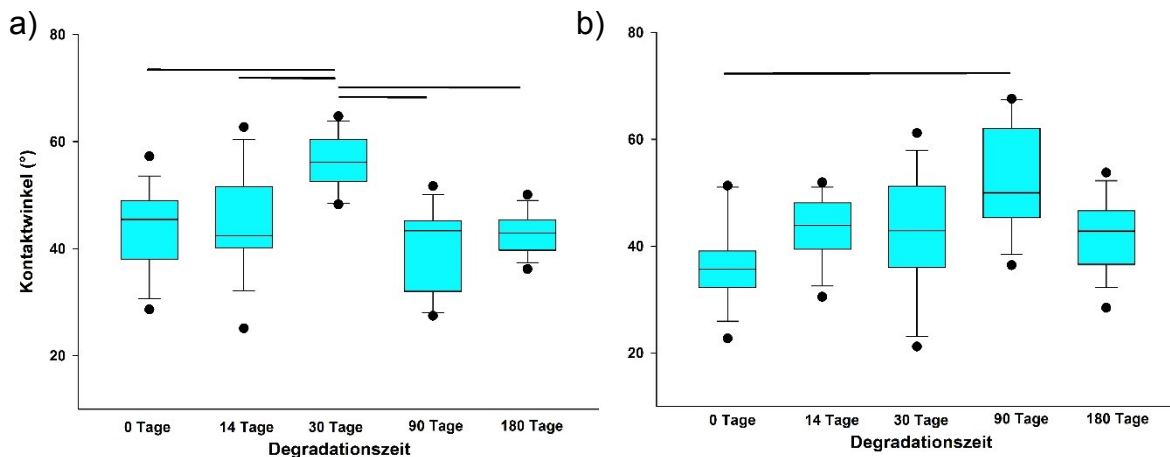


Abb. 49: Detaildarstellung des zeitlichen Verlaufs des Kontaktwinkels (Meniskus-Methode)
a) Arabesk® Top, unpoliert, Milchsäure (pH 3)
b) Arabesk® Flow, poliert, Zitronensäure (pH 5)

Für den un stetigen zeitlichen Verlauf der Kontaktwinkel wurde für die unpolierten Proben exemplarisch Arabesk® Top in Kontakt mit Milchsäure (pH 3) ausgewählt und als Boxplot dargestellt (Abb. 49 a). Der Median schwankt hierbei um den Ausgangswert von 45,5° (IQR = 11,0°) mit einem Maximum nach 30 Tagen mit 56,1° (IQR = 7,9°) und einem Minimum nach 180 Tagen mit 42,9° (IQR = 5,6°).

Der Vergleich (Kruskal Wallis-Test) der Komposite über alle Degradationszeiten und Degradationsmedien hinweg weist für die polierten und unpolierten Proben ein divergierendes Ergebnis auf. Bei den polierten Proben lassen sich signifikante ($p < 0,05$) Unterschiede zwischen Arabesk® Flow und Arabesk® Top sowie zwischen Arabesk® Flow und GrandioSO® nachweisen. Im Gegensatz dazu sind die Kontaktwinkel der unpolierten Proben von GrandioSO® signifikant ($p < 0,05$) kleiner als die Kontaktwinkel von Arabesk® Flow und Arabesk® Top.

Bei Betrachtung (Kruskal Wallis-Test) der Degradationsmedien über alle Zeitpunkte hinweg sind im Vergleich zueinander in Abhängigkeit vom Komposit und der Politur vereinzelt Unterschiede festzustellen. So weist Arabesk® Flow zwischen den Degradationsmedien im polierten Zustand keine signifikanten ($p < 0,05$) Unterschiede auf. Bei Arabesk® Top (poliert) existiert lediglich zwischen der Alterung in künstlichem Speichel und Ethanol (60 Vol.-%) ein signifikanter ($p < 0,05$) Unterschied. Nur GrandioSO® zeigt im polierten Zustand mehrere signifikante ($p < 0,05$) Unterschiede zwischen dem Einsatz von künstlichem Speichel und der vier Degradationsmedien Milchsäure (pH 3), Zitronensäure (pH 5) sowie Ethanol (40 Vol.-% und 60 Vol.-%).

Die statistische Datenanalyse (Kruskal Wallis-Test) von polierten und unpolierten Proben über den Gesamtzeitraum zeigt für alle Degradationsmedien und Komposite größere Mediane der Kontaktwinkel im unpolierten Zustand, wobei bei einigen Proben signifikante ($p < 0,05$) Unterschiede existieren (Abb. 50 bis 52).

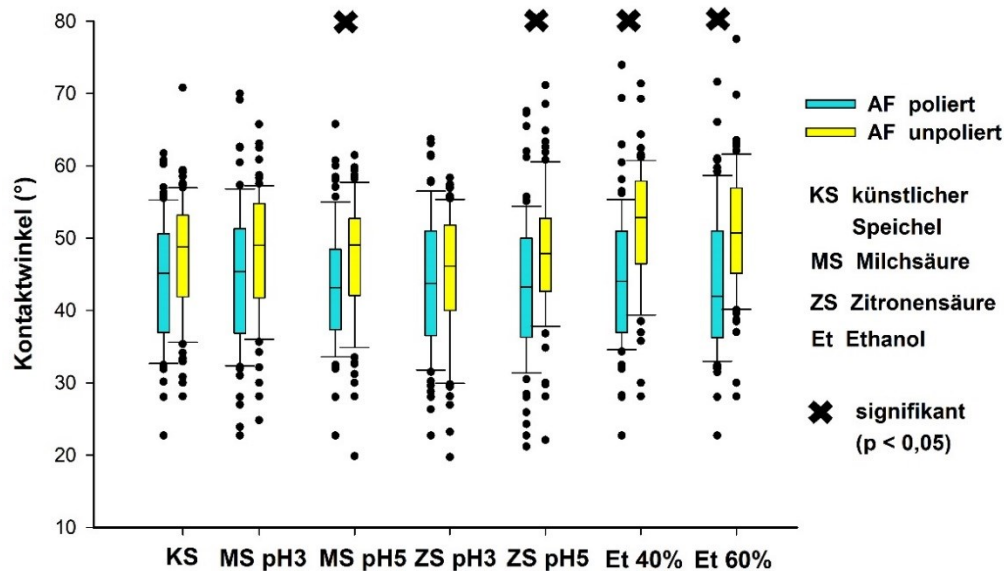


Abb. 50: Vergleich des Kontaktwinkels (Meniskus-Methode) von Arabesk® Flow (AF), (poliert vs. unpoliert)

In Kontakt mit Milchsäure (pH 5), Zitronensäure (pH 5) sowie Ethanol (40 Vol.-% und 60 Vol.-%) weisen die unpolierten Kompositprüfkörper von Arabesk® Flow signifikant ($p < 0,05$) größere Mediane der Kontaktwinkel auf (Abb. 50).

Für Arabesk® Top sind keine signifikanten ($p < 0,05$) Unterschiede hinsichtlich des Politurzustandes festzustellen (Abb. 51).

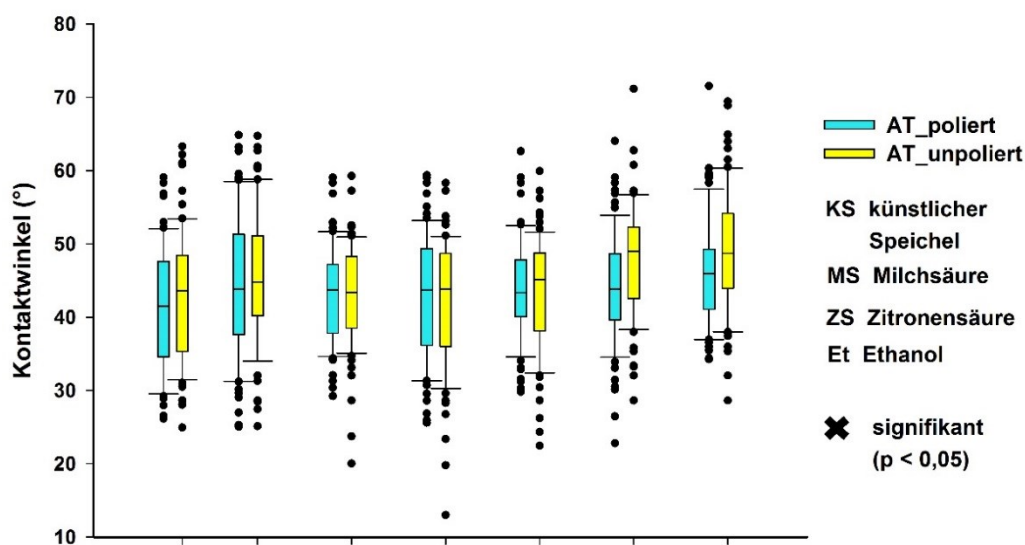


Abb. 51: Vergleich des Kontaktwinkels (Meniskus-Methode) von Arabesk® Top (AT), (poliert vs. unpoliert)

Die Proben aller Degradationsmedien von GrandioSO® zeigen im unpolierten Zustand signifikant ($p < 0,05$) größere Mediane der Kontaktwinkel (Abb. 52).

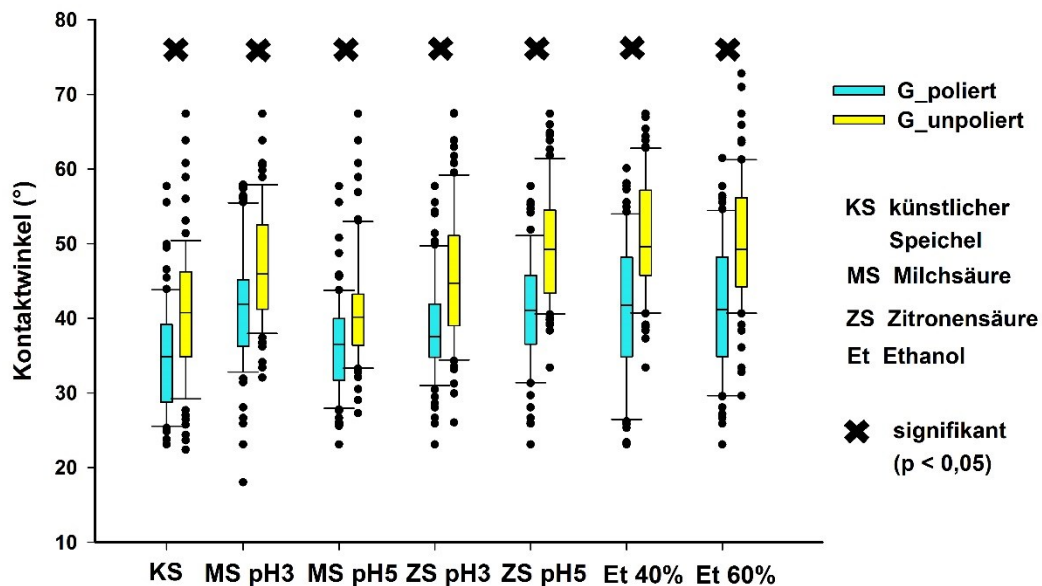


Abb. 52: Vergleich des Kontaktwinkels (Meniskus-Methode) von GrandioSO® (G), (poliert vs. unpoliert)

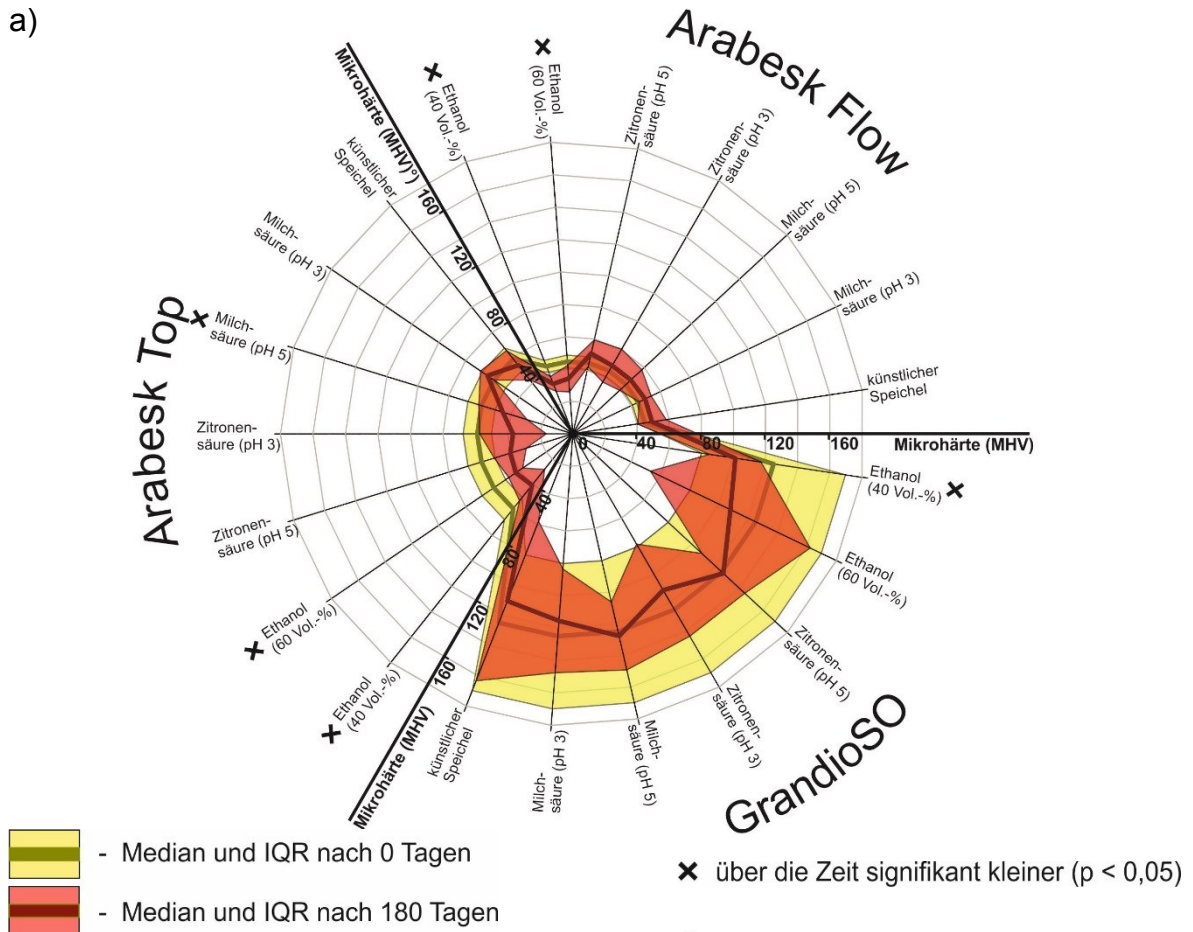
4.4 Mikrohärte

Zur Charakterisierung der Abrasionsbeständigkeit als weitere klinisch bedeutende Eigenschaft der Oberfläche wurde die Mikrohärte ermittelt. Für alle polierten und unpolierten Proben sind die Mediane und die zugehörige IQR für den Ausgangszeitpunkt (0 Tage) und den Endzeitpunkt (180 Tage) in Abb. 53 a und b dargestellt.

Über die maximale Degradationszeit von 180 Tagen verringert sich der Median signifikant ($p < 0,05$) in Kontakt mit Ethanol (40 Vol.-% und 60 Vol.-%) um 23 % bis 26 % für die *polierten* Proben von Arabesk® Flow sowie um 27 % bis 31 % bei Arabesk® Top. Bei GrandioSO® tritt eine Verringerung des Medians der Mikrohärte ($p < 0,05$) um 19 % im polierten Zustand ausschließlich bei der niedrigeren Ethanolkonzentration (40 Vol.-%) auf.

Auch die *unpolierten* Proben zeigen allein in Kontakt mit Ethanol signifikante Veränderungen ($p < 0,05$). Der Median der Mikrohärte nimmt sowohl bei Arabesk® Flow unter Einfluss von Ethanol (60 Vol.-%) als auch bei Arabesk® Top in Kontakt mit Ethanol (40 Vol.-% und 60 Vol.-%) signifikant ($p < 0,05$) ab. Für alle anderen Proben verändert sich der Median nicht signifikant ($p < 0,05$).

a)



b)

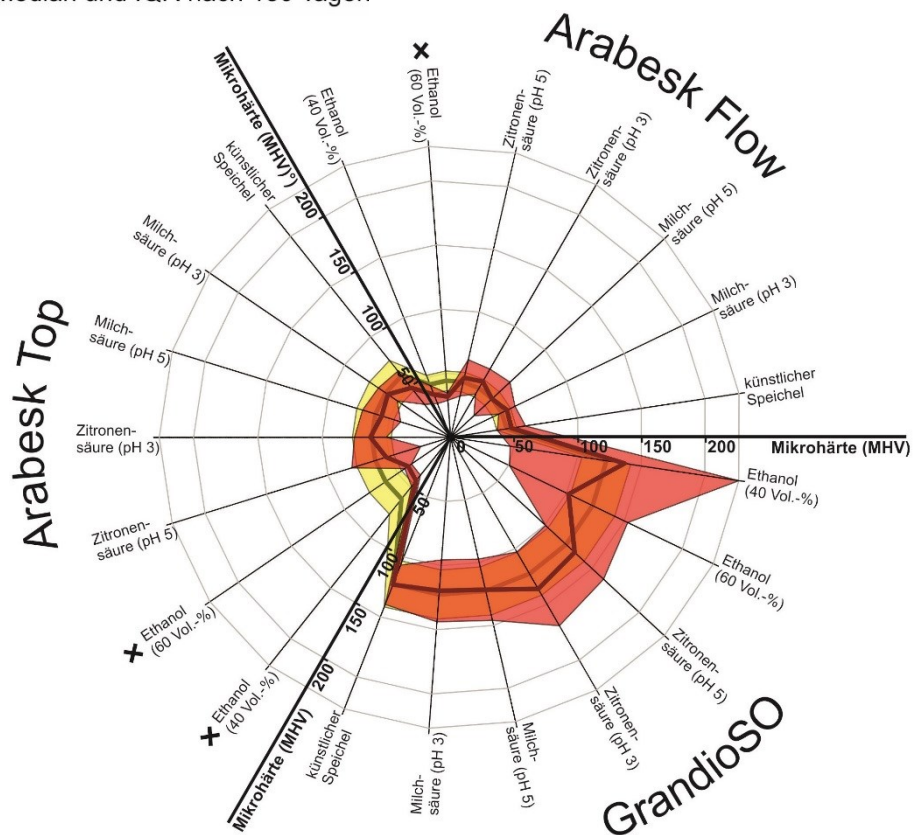


Abb. 53: Zeitlicher Verlauf der Mikrohärte

a) polierte Proben (0 und 180 Tage)

b) unpolierte Proben (0 und 180 Tage)

Bei Betrachtung des gesamten zeitlichen Mikrohärteverlaufs der einzelnen Proben wurden zum Teil diskontinuierliche Verläufe beobachtet. Exemplarisch ist dies für Arabesk® Flow in Kontakt mit Zitronensäure (pH 3) im polierten (Abb. 54 a) und im unpolierten (Abb. 54 b) Ausgangszustand dargestellt.

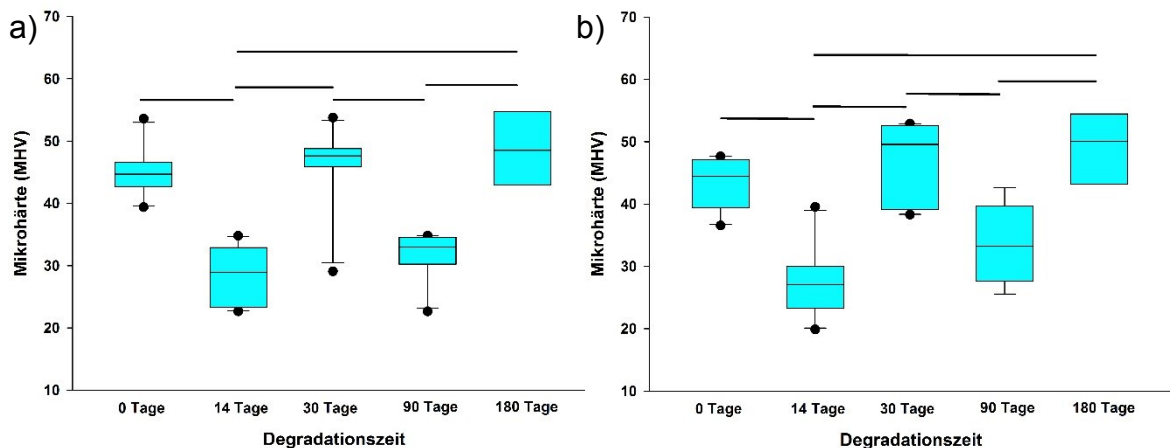


Abb. 54: Detaildarstellung des zeitlichen Verlaufs der Mikrohärte

a) Arabesk® Flow, poliert, Zitronensäure (pH 3)

b) Arabesk® Flow, unpoliert, Zitronensäure (pH 3)

Hierbei folgt ausgehend vom Median der Mikrohärte von 44,7 MHV (IQR = 3,9 MHV) eine initiale Verringerung ($p < 0,05$) der Mikrohärte (innerhalb von 14 Tagen) auf 28,9 MHV (IQR = 9,6 MHV). Nach 30 Tagen zeigt sich eine Vergrößerung des Medians der Mikrohärte ($p < 0,05$) über den Wert des Ausgangszustandes hinaus auf 47,6 MHV (IQR = 2,9) mit einer anschließend auftretenden erneuten Verringerung ($p < 0,05$) zum Zeitpunkt 90 Tage auf 33,0 MHV (IQR = 4,3). Zum maximalen Degradationszeitpunkt (180 Tage) wird im Vergleich zum Ausgangszustand ein leicht vergrößerter Median von 48,5 MHV (IQR = 11,8) berechnet.

Wie bereits im Ausgangszustand unterscheidet sich auch nach Degradation GrandioSO® bezüglich des Medians der Mikrohärte sowohl im polierten als auch im unpolierten Zustand signifikant ($p < 0,05$) von den beiden niedriger gefüllten Kompositen Arabesk® Flow und Arabesk® Top. Kein signifikanter Unterschied wurde diesbezüglich zwischen Arabesk® Flow und Arabesk® Top ermittelt.

Bei der statistischen Datenanalyse (Kruskal Wallis-Test) hinsichtlich der einzelnen Degradationsmedien zeigt sich ein differenziertes Bild in Abhängigkeit vom Komposit. So ist bei Arabesk® Flow der Median der Mikrohärte bei Kontakt mit Ethanol (40 und 60 Vol.-%) sowie Zitronensäure (pH 3) gegenüber künstlichem Speichel, Milchsäure (pH 3) und (pH 5) und Zitronensäure (pH 5) signifikant ($p <$

0,05) kleiner. Bei Arabesk® Top zeigen sich signifikante ($p < 0,05$) Unterschiede im Hinblick auf die Mediane der Mikrohärte zwischen den beiden Ethanolkonzentrationen (40 und 60 Vol.-%) und Zitronensäure (pH 3 und pH 5). Zusätzlich besteht auch zwischen Ethanol (60 Vol.-%) und Milchsäure (pH 3) ein signifikanter Unterschied diesbezüglich. Weder für Arabesk® Flow noch für Arabesk® Top besteht ein signifikanter ($p = 1$) Unterschied hinsichtlich des Mediane der Mikrohärte zwischen den Degradationsmedien Ethanol (40 Vol.-%) und Ethanol (60 Vol.-%). Für GrandioSO® sind zwischen den sieben Degradationsmedien keine Unterschiede der Mediane der Mikrohärte nachzuweisen.

Zwischen den unterschiedlichen Ausgangszuständen (poliert und unpoliert) zeigen sich bei statistischer Auswertung (Kruskal Wallis-Test) über alle Degradationszeiträume hinweg keine signifikanten ($p < 0,05$) Unterschiede der Mediane der Mikrohärte bei Arabesk® Flow (Abb. 55).

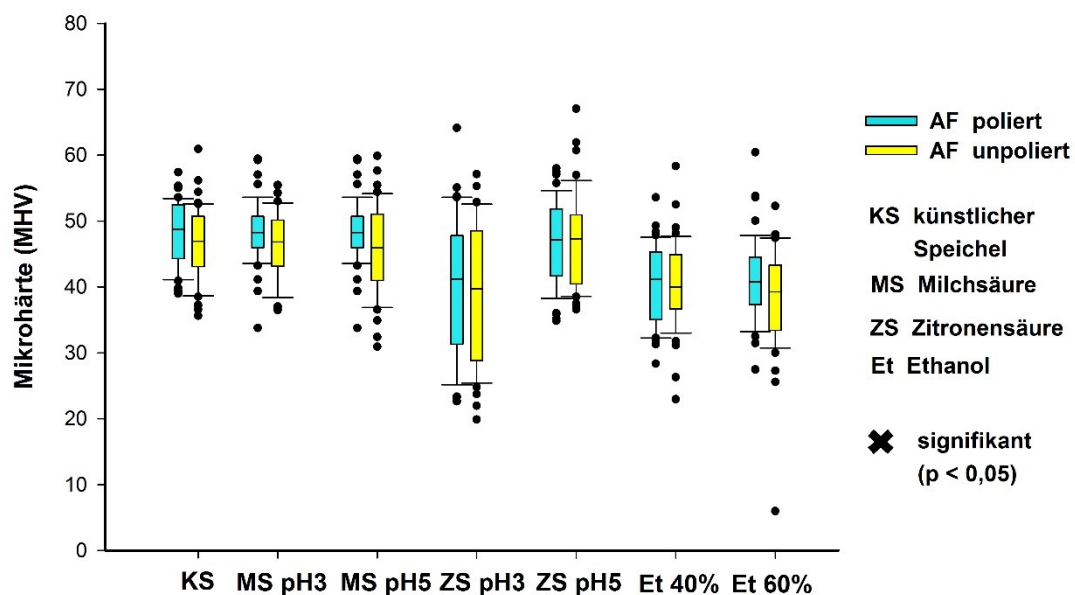


Abb. 55: Vergleich der Mikrohärte von Arabesk® Flow (AF), (poliert vs. unpoliert)

Auch bei Arabesk® Top und GrandioSO® sind keine signifikanten ($p < 0,05$) Unterschiede der Mediane der Mikrohärte zwischen dem polierten und dem unpolierten Zustand nachzuweisen (Abb. 56, Abb. 57)

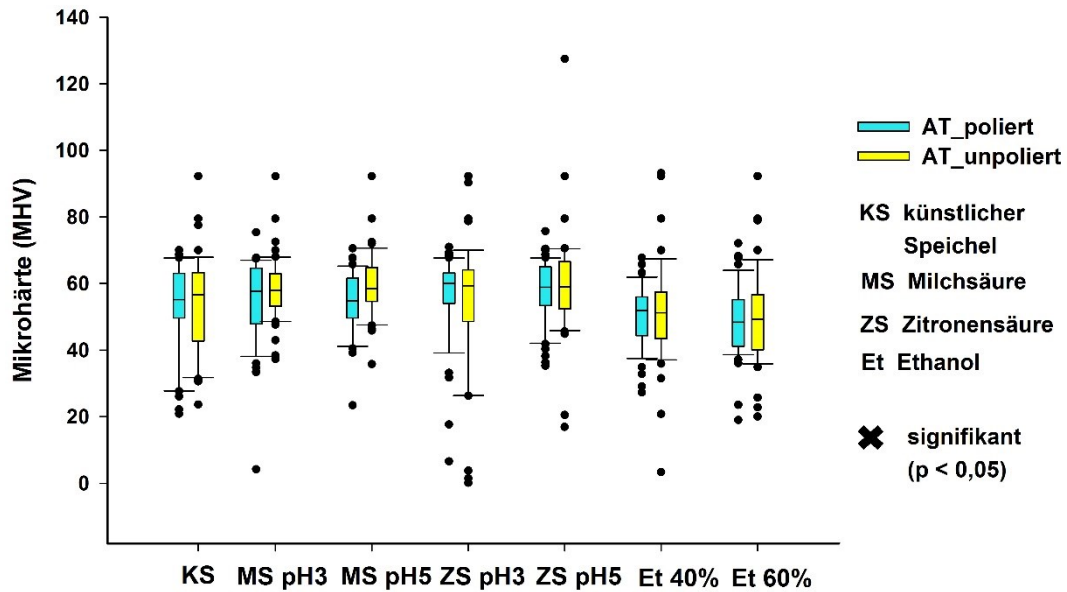


Abb. 56: Vergleich der Mikrohärtigkeit von Arabesk® Top (AT), (poliert vs. unpoliert)

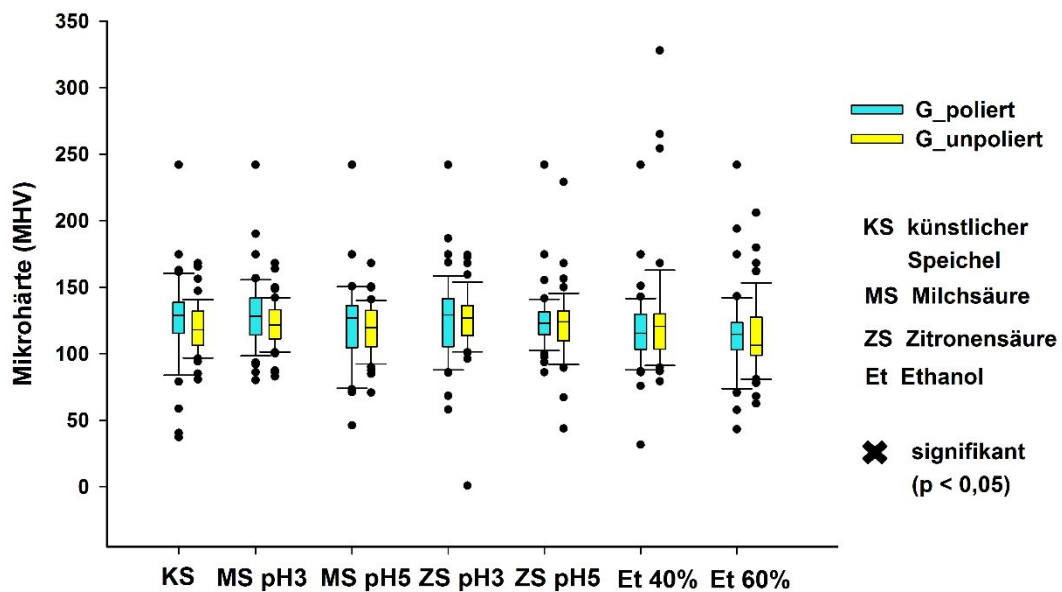


Abb. 57: Vergleich der Mikrohärtigkeit von GrandioSO® (G), (poliert vs. unpoliert)

4.5 Lineare Regression der Oberflächenparameter mit den Versuchsvariablen

Zur Bewertung des Einflusses der *unabhängigen* Variablen „Komposit“ (mit steigendem Füllstoffgehalt), „Degradationsmedium“, „Degradationszeit“ und „Politur“ wurde eine schrittweise lineare Regressionsanalyse für die beiden *abhängigen* Variablen Kontaktwinkel (Sessile Drop-Methode) und Mikrohärtigkeit

durchgeführt. Der Einfluss dieser Variablen auf den Umfang der ablaufenden Degradation wurde analog durch eine schrittweise lineare Regressionsanalyse der prozentualen Veränderung von Kontaktwinkel und Mikrohärte untersucht.

Zunächst wurde jeweils mittels der Korrelation nach Pearson ermittelt, welche der vier unabhängigen Variablen mit den jeweiligen Parametern (Kontaktwinkel oder Mikrohärte) signifikant ($p < 0,05$) korrelieren und infolgedessen in die getesteten Modelle aufgenommen werden.

Mit dem Kontaktwinkel (Sessile Drop-Methode) korrelieren die drei Variablen „Komposit“, „Degradationszeit“ und „Politur“ signifikant ($p < 0,05$) und wurden in das Modell schrittweise hinzugefügt. Unter Einbeziehung dieser drei Variablen wird ein korrigiertes Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,219 berechnet (Tab. 7).

Tab. 7: Lineare Regressionsanalyse der Absolutwerte des Kontaktwinkels [°]

Modellzusammenfassung Kontaktwinkel					
Modell	R	R ²	korrigiertes R ²	Standardfehler des Schätzers	
1	0,390 ^a	0,152	0,152	8,157	
2	0,462 ^b	0,214	0,213	7,857	
3	0,469 ^c	0,220	0,219	7,830	
a Einflussvariablen: (Konstante), Degradationszeit					
b Einflussvariablen: (Konstante), Degradationszeit, Komposit					
c Einflussvariablen: (Konstante), Degradationszeit, Komposit, Politur					
Koeffizienten					
Modell 3	nicht standardisierte Koeffizienten		standardisierte Koeffizienten	T-Wert (Regressionskoeffizient/ Standardfehler)	p-Wert
	Regressionskoeffizient	Standardfehler	Beta		
(Konstante)	57,213	0,755		75,824	0,000
Degradationszeit	-2,906	0,129	-0,390	-22,557	0,000
Komposit	-2,691	0,188	-0,248	-14,333	0,000
Politur	1,345	0,307	-0,076	4,387	0,000

Mit R^2 kann die Stärke des Modells eingeschätzt werden. Es zeigt sich, dass lediglich 22% der ermittelten Varianz mit dem linearen Modell erklärt werden können. Anhand der standardisierten Regressionskoeffizienten (Beta-Koeffizienten) kann der Erklärungsbeitrag der einzelnen Variablen am Regressionsmodell abgeschätzt werden. Es zeigt sich bei Modell 3, dass die Degradationszeit mit $\beta = -0,390$, gefolgt vom Füllstoffgehalt (Komposit) mit $\beta = -0,248$ den größten Erklärungsbeitrag aufweist. Anhand der negativen Vorzeichen ist außerdem zu erkennen, dass mit fortschreitender Degradationszeit

und zunehmendem Füllstoffgehalt der Kontaktwinkel kleiner wird (negativer Anstieg). Die Politur liefert mit $\beta = -0,076$ im Vergleich zu den anderen beiden Variablen einen kleineren Erklärungsbeitrag.

Die Regressionskoeffizienten der Regressionsanalyse der *prozentualen Veränderung des Kontaktwinkels* mit einem R^2 von 0,278 (Tab. 8) weisen im Vergleich zur Analyse der Absolutwerte des Kontaktwinkels eine geringfügig größere Stärke des Modells auf.

Tab. 8: Lineare Regressionsanalyse der prozentualen Veränderung des Kontaktwinkels [%]

Modellzusammenfassung Δ Kontaktwinkel					
Modell	R	R ²	korrigiertes R ²	Standardfehler des Schätzers	
1	0,345 ^a	0,119	0,119	17,888	
2	0,467 ^b	0,219	0,218	16,853	
3	0,528 ^c	0,279	0,278	16,193	
a Einflussvariablen: (Konstante), Degradationszeit					
b Einflussvariablen: (Konstante), Degradationszeit, Politur					
c Einflussvariablen: (Konstante), Degradationszeit, Politur, Komposit					
Koeffizienten					
Modell 3	nicht standardisierte Koeffizienten		standardisierte Koeffizienten	T-Wert (Regressionskoeffizient/ Standardfehler)	p-Wert
	Regressionskoeffizient	Standardfehler	Beta		
(Konstante)	-21,202	1,638		-12,940	0,000
Degradationszeit	-5,884	0,289	-0,345	-20,394	0,000
Komposit	5,728	0,395	0,245	14,499	0,000
Politur	12,010	0,645	0,315	18,616	0,000

Im Gegensatz zur Analyse der Absolutwerte des Kontaktwinkels zeigen sich divergierende Regressionskoeffizienten. Mit zunehmender Degradationszeit ($\beta = -0,345$) wird die Kontaktwinkelveränderung größer. Ein steigender Füllstoffgehalt ($\beta = 0,245$) und die Politur ($\beta = 0,315$) führen jedoch zu kleineren prozentualen Veränderungen.

Diese unterschiedlichen Abhängigkeiten stellen sich in Abb. 58 als Punktelinien mit dazugehöriger Regressionsgeraden für die drei korrelierenden Variablen dar. Für den direkten Vergleich der konträren Ergebnisse wurden die Absolutwerte und die prozentualen Veränderungen des Kontaktwinkels gegenübergestellt.

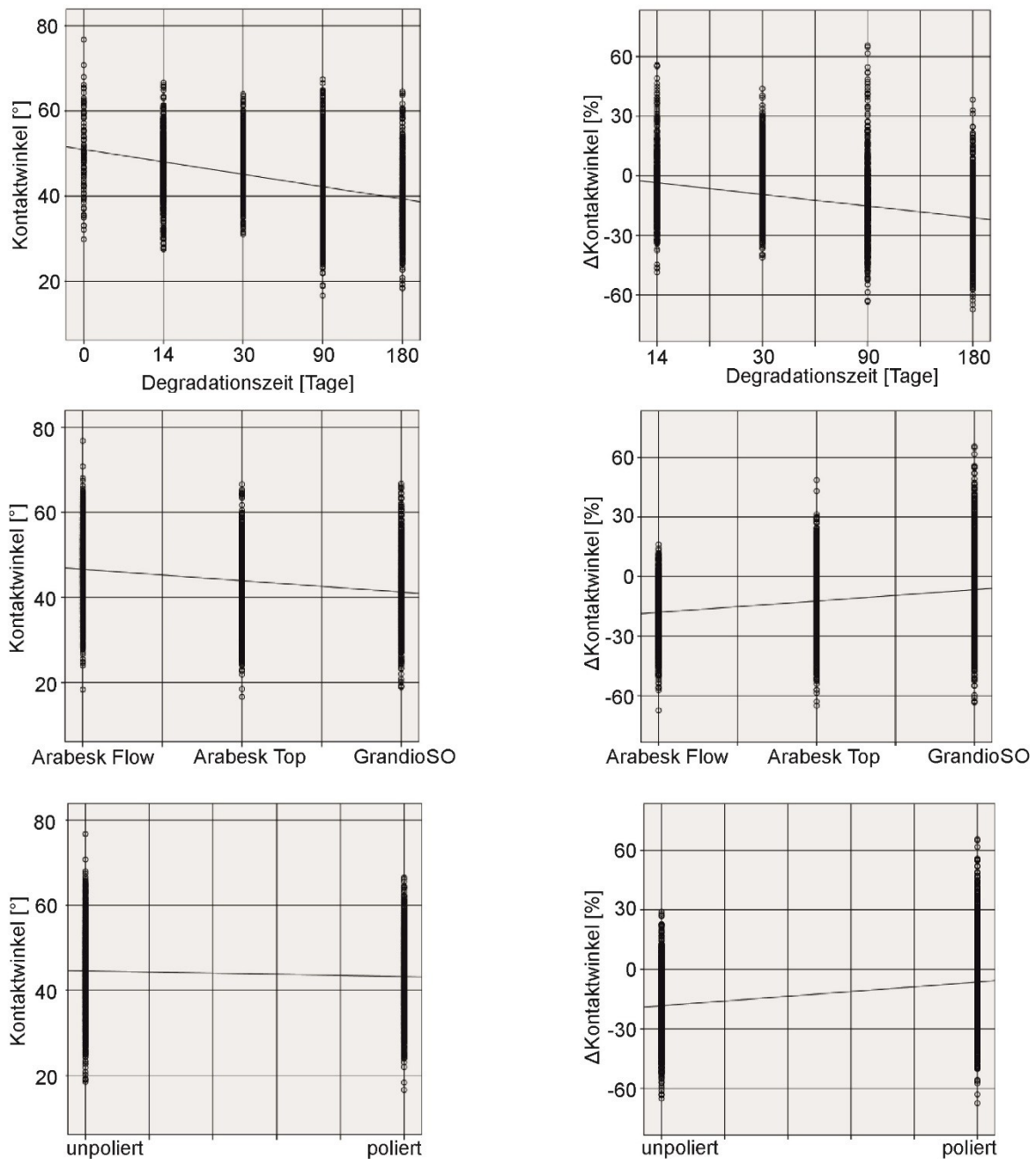


Abb. 58: Gegenüberstellung von Absolutwerten und der prozentualen Veränderung des Kontaktwinkels in Abhängigkeit von den korrelierenden Variablen (Degradationszeit, Komposit, Politur)

Auch die *Mikrohärte* wurde aufgrund der detektierten Veränderung nach Degradation in Abhängigkeit von den vier Variablen fortführend mittels schrittweiser linearer Regressionsanalyse untersucht.

Die signifikante ($p < 0,05$) Korrelation nach Pearson führte bei den *Absolutwerten der Mikrohärte* zur Aufnahme der Variablen „Komposit“ und „Degradationsmedium“, während bei der Regressionsanalyse der *prozentualen Veränderung der Mikrohärte* die Variablen „Komposit“, „Degradationsmedium“ und „Politur“ in die Modelle

eingeschlossen wurden. Im Vergleich zur Analyse des Kontaktwinkels zeigt sich ein größeres Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,668 (Tab. 9).

Tab. 9: Lineare Regressionsanalyse der Absolutwerte der Mikrohärtigkeit [MHV]

Modellzusammenfassung Mikrohärté					
Modell	R	R ²	korrigiertes R ²	Standardfehler des Schätzers	
1	0,814 ^a	0,663	0,663	22,23144	
2	0,818 ^b	0,668	0,668	22,06983	
a Einflussvariablen: (Konstante), Komposit					
b Einflussvariablen: (Konstante), Komposit, Degradationsmedium					
Koeffizienten					
Modell 2	nicht standardisierte Koeffizienten		standardisierte Koeffizienten	T-Wert (Regressionskoeffizient/ Standardfehler)	p-Wert
	Regressionskoeffizient	Standardfehler	Beta		
(Konstante)	1,495	1,790		0,835	0,404
Komposit	38,179	0,670	0,814	57,006	0,000
Degradationsmedium	-1,337	0,268	-0,071	-4,994	0,000

Mit diesem Modell lassen sich demnach ca. 67% der Varianz erklären. Die Variable Komposit mit $\beta = 0,814$ weist für dieses Modell den größten Erklärungsbeitrag auf, während die Degradationsmedien mit $\beta = -0,071$ einen geringen Erklärungsbeitrag liefern. Die Absolutwerte der Mikrohärtigkeit sind demnach in hohem Maße vom Füllstoffgehalt abhängig.

Das Modell der Regressionanalyse der *prozentualen Veränderung der Mikrohärtigkeit* weist ein sehr kleines R^2 von 0,08 auf. Insofern besteht nur ein sehr schwacher linearer Zusammenhang, wobei nur 8% der Varianz mithilfe des Modells erklärbar sind (Tab. 10). Alle drei Variablen weisen hierbei ein negatives β auf (Komposit: $\beta = -0,228$, Degradationsmedium: $\beta = -0,131$, Politur: $\beta = -0,117$).

Tab. 10: Lineare Regressionsanalyse der prozentualen Veränderung der Mikrohärtigkeit [%]

Modellzusammenfassung Δ Mikrohärte					
Modell	R	R ²	korrigiertes R ²	Standardfehler des Schätzers	
1	0,225 ^a	0,051	0,050	39,16232	
2	0,261 ^b	0,068	0,067	38,82105	
3	0,286 ^c	0,082	0,080	38,54552	
a Einflussvariablen: (Konstante), Komposit					
b Einflussvariablen: (Konstante), Komposit, Degradationsmedium					
c Einflussvariablen: (Konstante), Komposit, Degradationsmedium, Politur					
Koeffizienten					
Modell 3	nicht standardisierte Koeffizienten		standardisierte Koeffizienten	T-Wert (Regressionskoeffizient/Standardfehler)	p-Wert
	Regressionskoeffizient	Standardfehler	Beta		
(Konstante)	33,139	4,384		7,560	0,000
Komposit	-11,245	1,193	-0,228	-9,430	0,000
Degradationsmedium	-2,629	0,487	-0,131	-5,403	0,000
Politur	-9,429	1,946	-0,117	-4,846	0,000

Die Abhängigkeiten sind als Punktelinien mit Regressionsgeraden in Abb. 59 für die korrelierenden Variablen dargestellt. Auch bei dieser Art der Darstellung zeigen sich die zuvor beschriebenen großen IQR bei GrandioSO®.

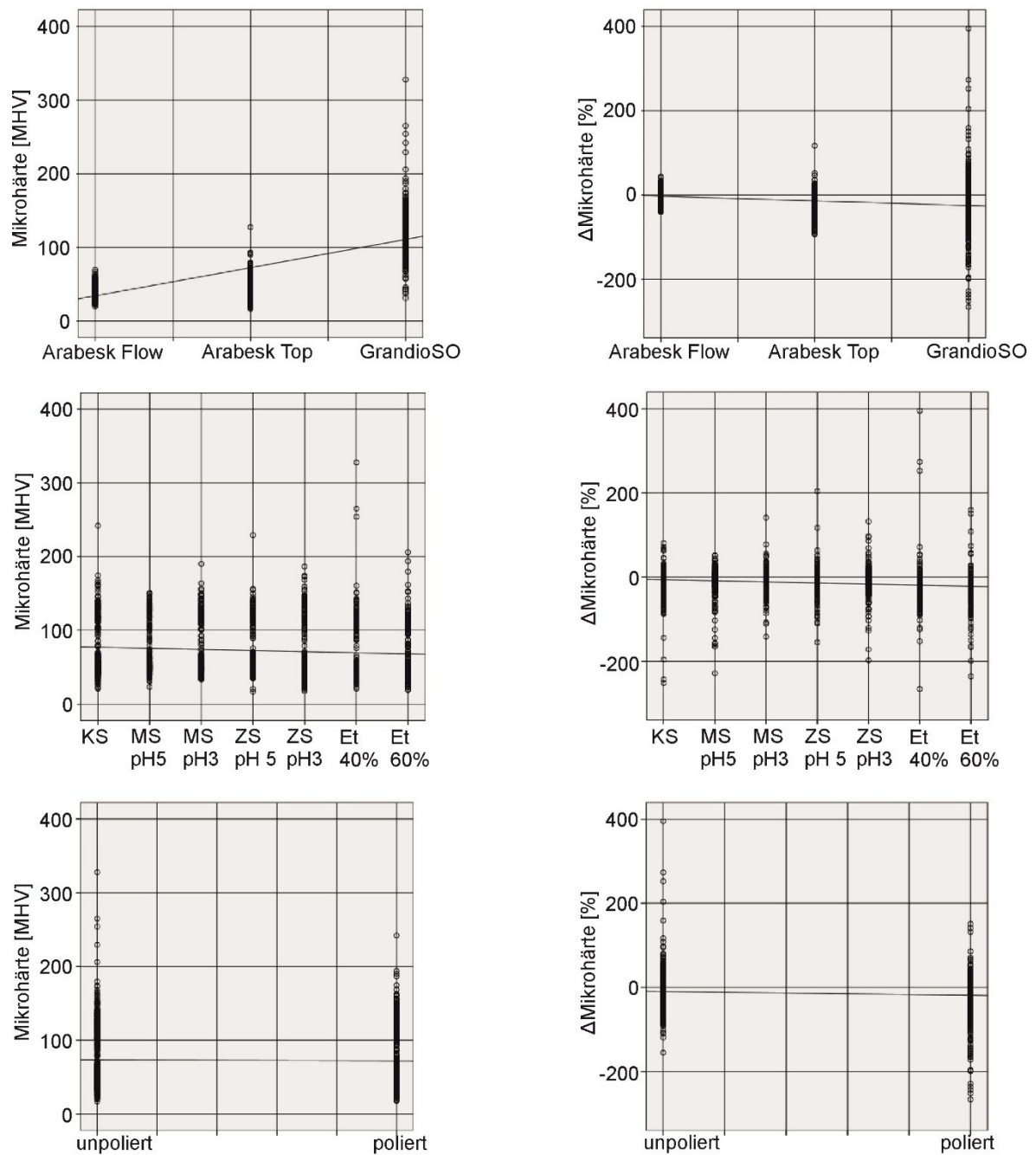


Abb. 59: Gegenüberstellung von Absolutwerten und prozentualen Veränderung der Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von den korrelierenden Variablen (Komposit, Degradationsmedium, Politur)

5. Diskussion

5.1 Methodendiskussion

Vor der Diskussion der in der eigenen Studie ermittelten Ergebnisse sollen die verwendeten Messmethoden und das gewählte Degradationsmodell kritisch betrachtet werden.

5.1.1 Degradationsmodell

Aufgrund der komplexen chemischen und mechanischen Belastungen im oralen Milieu lassen sich In-vitro-Studien nur bedingt mit der In-vivo-Situation vergleichen. Ausschlaggebend dafür sind mehrere, nicht zu simulierende Faktoren (OILO (1992) [101]).

Das alle Oberflächen benetzende Pellikel in der Mundhöhle beeinflusst beispielsweise die Diffusion und Wirkung aller potenziell wirksamen Flüssigkeiten (OILO (1992) [101]). Außerdem sind im natürlichen Speichel zahlreiche Enzyme enthalten, die eine katalytische Wirkung aufweisen, welche nur mit erheblichen experimentellen Aufwand mittels künstlichen Speichel nachempfunden werden können (SANTERRE et al. (1999) [122], LARSEN und MUNKSGAARD (1991) [82], LEUNG und DARVELL (1997) [85], FREUND und MUNKSGAARD (1990) [53]). Insbesondere Cholesterolesterase und Pseudocholesterolesterase führen in vitro zu Freisetzung von BisGMA und TEGDMA aus der Matrix von Kompositen, wobei der Grad der Degradation direkt von der Konzentration der wirksamen Enzyme abhängig ist (FINER und SANTERRE (2003) [52]). Neben der nicht vorgenommenen Einbeziehung von Enzymen werden in dem in dieser Studie angewandten Modell ausschließlich chemische Belastungen untersucht. Es werden beispielsweise keine mechanischen Belastungen berücksichtigt, welche in situ im Zusammenhang mit der chemischen Degradation wirksam werden. Durch die Verwendung konzentrierter Säuren oder Lösungsmittel wie Ethanol lässt sich also lediglich ein Teil der Beanspruchung in der Mundhöhle, verursacht durch bakterielle Plaque und Nahrungsbestandteile, simulieren.

Es ist davon auszugehen, dass das orale Milieu, insbesondere durch die Kombination von Enzymwirkung, dynamischen Bedingungen mit wechselnden pH-Werten sowie mechanischen Belastungen stärkere Veränderungen an Restaurationen wie z.B. Kompositen hervorrufen wird. Ein Ansatz diesem Umstand mit einzukalkulieren in der Literatur wird als in-situ Degradation mittels Wiederentfernbarer Apparaturen, welche temporär in die Mundhöhle eingesetzt werden und mit verschiedenen Prüfkörpern bestückt sind, beschrieben (PADOVANI et al. (2014) [108], HANNIG et al. (2007) [64]).

5.1.2 Ermittlung der Rauheit

Die Oberflächenrauheit als einer der wichtigsten klinischen Parameter wurde exemplarisch mit dem AFM und vergleichend mit dem CLSM bestimmt. Da die ermittelte Rauheit maßgeblich von der Messmethode sowie den verwendeten Filtern (siehe S. 35ff) abhängt, ist ein Vergleich mit anderen Studien nur bedingt möglich (THOMAS (1999) [146]). So wurden in einer Studie, in die mehrere Laboratorien und Messmethoden einbezogen und verglichen wurden, eine Streuung von 300 bis 1000 % der ermittelten Rauheitskennwerte aufgezeigt (MACDONALD et al. (2004) [88]).

Im Gegensatz zu den in anderen Untersuchungen genutzten Profilometern erfolgt sowohl beim AFM, als auch beim CLSM eine 3D-Darstellung der Oberfläche. Die mittlere Rauheit R_a wird demnach nicht aus einer Profillinie ermittelt, sondern aus einem ca. 100 x 100 μm großen Messfeld berechnet (KAIZER et al. (2014) [76]). Daher werden kleine Imperfektionen, die z.B. durch herausgebrochene Füllstoffe bedingt sind, mit in die Berechnung einbezogen.

Um bereits initiale Veränderungen zu detektieren, gilt es, mit einer möglichst großen Auflösung zu messen, da die kleinsten Nanofüllstoffe eine Größe von ca. 20 nm aufweisen. Bei allen taktilen Messverfahren wie dem Profilometer oder dem AFM stellt die Dimensionierung der Messspitze (Cantilever) einen limitierenden Faktor dar, da er dem Oberflächenprofil nur entsprechend seiner Größe folgen kann (THOMAS (1999) [146]).

Profilometerspitzen weisen üblicherweise eine Größe von ca. 2 μm auf (VOLK (2013) [153]). Das in dieser Studie verwendete AFM mit einer Cantilevergröße von

< 10 nm und einer lateralen Auflösung von ca. 25 nm bei 4096 x 4096 Bildpunkten verfügt, verglichen mit den Angaben von VOLK (2013) [153], über ein wesentlich größeres Auflösungsvermögen.

Insbesondere bei einer sehr schnellen Scan-Geschwindigkeit ist jedoch bei allen taktilen Verfahren eine Beschädigung der möglicherweise durch die Degradation erweichten Oberfläche nicht auszuschließen. Dies kann unbemerkt zu veränderten Messergebnissen führen (THOMAS (1999) [146]).

Die für das in dieser Studie eingesetzte CLSM berechnete axiale Auflösung von 520 nm und laterale Auflösung von 220 nm konnten mit einer Referenzprobe experimentell bestätigt werden. Bei optischen Verfahren wie dem CLSM treten jedoch Reflexionsspitzen auf, die ohne Filteranwendung zu einer inkorrekt berechneten, größeren Rauheit führen (MACDONALD et al. (2004) [88], THOMAS (1999) [146]).

Um diese Reflexionsspitzen oder andere unhaltbaren Messpeaks bei taktilen Verfahren aus dem gemessenen Profil zu entfernen, werden üblicherweise Filter angewendet. Je nach Wahl der Filterparameter können sich jedoch unterschiedliche Ergebnisse für die Rauheitskennwerte ergeben. Diese Tatsache muss sowohl beim Vergleich unterschiedlicher Messverfahren, als auch beim Vergleich mit anderen Untersuchungen beachtet werden (MACDONALD et al. (2004) [88], VOLK (2013) [153]).

Bei Vergleich des häufig als Standardverfahren verwendeten Profilometers mit den in dieser Studie genutzten Verfahren (AFM und CLSM) lässt sich feststellen, dass das CLSM im Gegensatz zum Profilometer eine größere Auflösung besitzt, den Vorteil einer berührungslosen Messung aufweist und eine 3D-Darstellung ermöglicht. Das AFM kann jedoch, bedingt durch eine noch größere axiale und laterale Auflösung, deutlich kleinere Veränderungen im Vergleich zum CLSM detektieren.

Die beobachteten Oberflächenimperfectionen auf Nanohybridkompositen wurden auch in der Literatur beschrieben (OPDAM et al. (2003) [104], JANUS et al. (2010) [71]). Diese beeinflussen maßgeblich den berechneten Kennwert sRa und bedingen bei zufällig gewählten Prüfarealen eine große Streuung der Messwerte. Der entscheidende Vorteil des CLSM besteht darin, dass gleiche Prüfareale vor und nach der Degradation ausgewählt und direkt verglichen werden können.

Dieses modifizierte Verfahren ermöglicht durch Ausschluss der Varianz durch die inhomogene Oberfläche aufgrund der identischen Prüfstelle primär die Veränderungen durch die Degradation zu untersuchen. Auch der Einfluss des Filters auf die Messergebnisse wird bei dieser Methode durch einheitliche Anwendung an identischen Prüfarealen ähnlich ausfallen.

Die FFT-Analyse wurde durchgeführt, um mögliche initiale Veränderungen zu detektieren, welche nicht durch vertikale Kennwerte wie sRa abzubilden sind. Der Anstieg der Amplitude im mittleren Frequenzbereich bei einigen Kompositprüfkörpern kann als Hinweis auf eine initiale Erosion der Matrixbestandteile interpretiert werden. Durch Abtrag der Matrix liegen mehr Nanofüllstoffe frei. Diese wie auch die größeren Mikrofüllstoffe besitzen aufgrund ihrer Größe bei homogener Verteilung eine spezifische Ortsfrequenz bzw. Ortsfrequenzbereich. Verschiebungen im Ortsfrequenzspektrum können daher Veränderungen der Oberfläche darstellen.

Inwiefern die durch das CLSM ermittelten Daten valide interpretierbar sind, muss weiterführend durch höher auflösende Methoden, wie z.B. das AFM, verifiziert werden. Insbesondere der hohe Frequenzbereich wird nur noch ungenügend aufgelöst. Insofern können gemessene Unterschiede auch lediglich auf das Messverfahren zurückzuführen sein. Daher ist bei den vorliegenden Ergebnissen zu beachten, dass die Messungen in der Nähe zur Auflösungsgrenze erfolgten.

Durch die FFT-Analyse wird jedoch deutlich, dass die niedrigen Frequenzbereiche den größten Einfluss auf die Berechnung von sRa aufweisen. Dieser Kennwert ist daher wenig geeignet, um degenerative Prozesse und eine beginnende Erosion mit Freilegung von Füllstoffen zu detektieren. Stattdessen stellt die FFT-Analyse bei größerer Auflösung im Bereich der Nanofüllstoffe eine vielversprechende alternative Analysemöglichkeit dar.

5.1.3 Methoden der Kontaktwinkelmessung

In der Literatur wird häufig die Methode des „liegenden Tropfens“ (Sessile Drop) zur Charakterisierung der Oberfläche und Ermittlung der freien Oberflächenenergie genutzt. Bei der Vielzahl an verwendeten Prüfmedien mit unterschiedlichen polaren und dispersen Anteilen der Oberflächenspannung ist eine direkte Vergleichbarkeit

der Kontaktwinkel nicht immer gegeben. Aus diesem Grund wurde die freie Oberflächenenergie nach der OWRK-Methode berechnet.

Die modifizierte senkrechte Kontaktwinkelmessung (Meniskus-Methode) stellt im Gegensatz zum Sessile Drop-Verfahren kein Standardverfahren zur Ermittlung des Kontaktwinkels dar. Es handelt sich um eine neuartige Methodik, praxisorientiert das Adhäsionsverhalten an approximalen Restaurationsflächen (Klasse II) oder Zahnhalsfüllungen (Klasse V) zu beschreiben. Die auf diese Weise ermittelten Kontaktwinkel können aufgrund des grundsätzlich verschiedenen Versuchsaufbaus mit zum Teil anderen Kraftvektoren nicht mit den Ergebnissen des Standardverfahrens (Sessile Drop) verglichen werden.

Auffällig sind die im Vergleich zur Sessile Drop-Methode kontroversen Ergebnisse aufgrund der Degradation. Die Veränderungen über die Degradationszeit weisen einen diskontinuierlichen Verlauf auf und zeigen widersprüchliche Veränderungen in Abhängigkeit von den Parametern „Komposit“, „Degradationsmedium“ und „Politur“.

Wie bei jeder Kontaktwinkelmessung stellt die dynamische Veränderung des Kontaktwinkels während der Messung ein grundlegendes Problem dar. Durch die senkrechte Messung bei der Meniskus-Methode wird dieser dynamische Effekt verstärkt. Zudem könnte die Absorption der Testflüssigkeit (künstlicher Speichel) in den Prüfkörper während einer Messreihe eine Erklärung für die bei Wiederholungsmessungen kleiner werdenden Kontaktwinkel sein. Dieser Effekt könnte auch die große Streubreite der Messwerte beim Meniskus-Verfahren bedingen. Letztendlich lassen sich auch aufgrund dieses Sachverhalts aus den ermittelten Messwerten keine abgesicherten Zusammenhänge hinsichtlich Füllstoffgehalt, Zeit, Degradationsmedium oder Politur ableiten.

Es war zudem mittels der Meniskus-Methode nicht möglich, eine mit anderen Studien vergleichbare Größe wie die freie Oberflächenenergie zu berechnen, da die theoretischen Grundlagen zu deren Berechnung auf einem liegenden Tropfen im Sinne der Young-Gleichung beruhen. Daher wird in der folgenden Ergebnisdiskussion auf die Erörterung der Resultate des Meniskus-Verfahrens verzichtet und stattdessen auf das Standardverfahren (Sessile Drop) fokussiert.

5.1.4 Mikrohärtemessung

Die instrumentierte Eindringprüfung zur Ermittlung der Härte ist ein universelles Verfahren und weltweit etabliert. Dennoch ergeben sich auch bei regelmäßiger Überprüfung und Kalibrierung der Prüfmaschine Messunsicherheiten unter anderem durch die thermische Ausdehnung der Elemente des Wegmessungssystems oder auch den Verschleiß der Eindringkörper (HERRMANN et al. (2014) [68]).

Auch der Aufbau der Komposite aus harten Füllstoffen und einer weicheren Matrix beeinflusst das Ergebnis und die Resultate der statistischen Auswertung. Die großen IQR der Mikrohärte, insbesondere bei GrandioSO® wurde extern am Elektronenmikroskopischen Zentrum (EMZ) der Universitätsmedizin Rostock mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (Libra; Zeiss, Oberkochen, Deutschland) weiterführend untersucht. Abb. 60 zeigt exemplarisch an GrandioSO® die inhomogene Verteilung der Füllstoffe, welche ursächlich für die große Streuung der Einzelwerte bei instrumentierter Eindringprüfung ist.

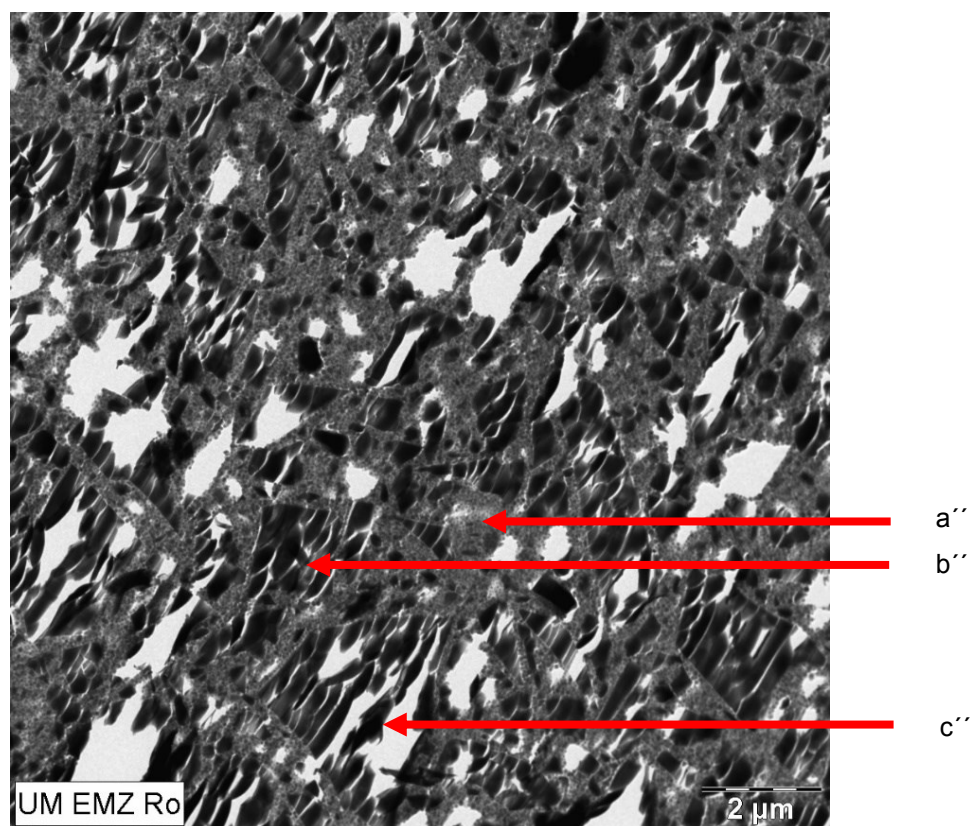


Abb. 60: TEM-Aufnahme, Übersichtsaufnahme (GrandioSO®)

- a'' Areal mit Nanofüllstoffen
- b'' Areal mit Mikrofüllstoffen
- c'' Gaseinschlüsse

In Abb.60 sind Areale (a'') ohne die größeren, länglichen Mikrofüllstoffe (Größe von 0,5 bis 1 µm) ersichtlich, in denen ausschließlich Nanofüllstoffe (Größe 20 bis 40 nm) vorliegen, sowie Areale (b'') mit Mikrofüllstoffen. Außerdem sind Gaseinschlüsse (c'') und bei größerer Auflösung Bruchspalte (a''') an den einzelnen Mikrofüllstoffen sichtbar, diese entstanden jedoch bei der Herstellung der Proben für die Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung (Abb. 61). Es wird ersichtlich, dass je nach Position des pyramidenförmigen Indentors beim Eindringen unterschiedliche Bereiche vermessen werden, was sich in der großen Streuung widerspiegelt.

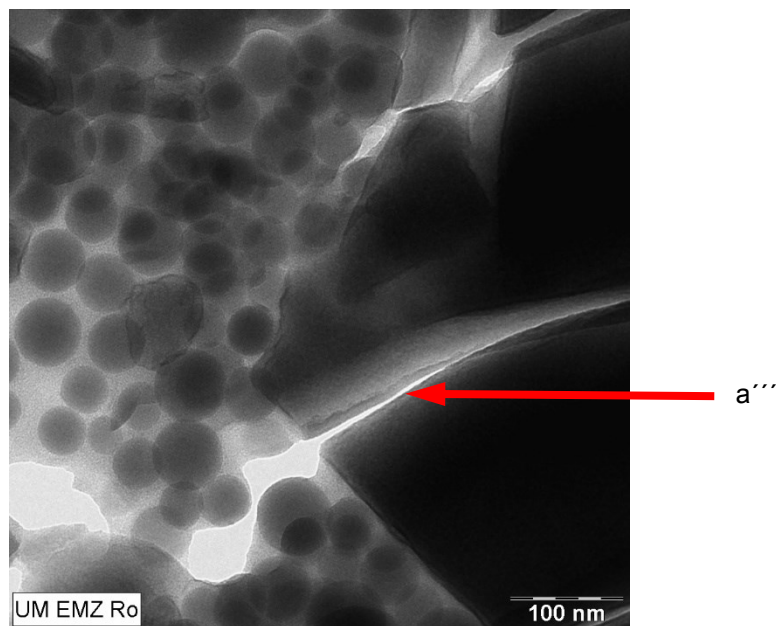


Abb. 61: TEM-Detailaufnahme (GrandioSO®)

a''' Mikrofüllstoff mit Bruchspalt

5.2 Ergebnisdiskussion

Die im Rahmen dieser Studie untersuchten Komposite unterscheiden sich in ihrer Füllstoffzusammensetzung und Füllstoffgröße bei gleichzeitig ähnlicher Matrixzusammensetzung. Arabesk® Flow weist mit 64 Gew.-% den geringsten und GrandioSO® mit 89 Gew.-% den größten Füllstoffanteil auf.

Zunächst gilt es, den Ausgangszustand vor Degradation in Abhängigkeit von den Variablen „Füllstoffgehalt“ und „Politur“ genauer zu betrachten und mit anderen Studien zu vergleichen. Anschließend werden die Veränderungen durch die Degradation diskutiert.

5.2.1 Ausgangszustand der Oberflächenparameter

Die Kennwerte der Oberflächenrauheit überschritten bei keinem der drei Komposite den für die Plaqueakkumulation ermittelten, klinisch relevanten Grenzwert von $sRa = 0,2 \mu m$ (QUIRYNEN et al. (1996) [116],) BOLLEN et al. (1997) [12]). GrandioSO® wies hierbei im Vergleich zu den anderen beiden Kompositen eine geringfügig größere mittlere Rauheit sRa auf. Ausgehend von der theoretischen Überlegung, dass durch die geringere Durchschnittsgröße der Nanofüllstoffe eine geringe Rauheit resultieren müsste, erscheint dieses Ergebnis zunächst nicht schlüssig. Die enthaltenen größeren Mikrofüllstoffe sowie der insgesamt größere Füllstoffanteil und der damit verringerte Matrixanteil sind jedoch als Ursache für die vergrößerte Rauheit anzusehen. Auch in einem Übersichtsartikel von KAIZER et al. (2014) [76] wurde kein signifikanter Beweis für geringere Rauheitswerte von nanogefüllten Kompositen gegenüber Mikrohybrid-Kompositen gefunden. Letztendlich sind auf Grundlage der in der Literatur beschriebenen Grenzwerte keine relevanten Unterschiede durch die Rauheitsdifferenzen zwischen den Kompositen in der klinischen Anwendung zu erwarten (QUIRYNEN et al. (1996) [116]).

Die detektierten Oberflächenimperfektionen sollten weiterführend untersucht werden, da sie nachweislich von klinischer Bedeutung sind (OPDAM et al. (2003) [104], JANUS et al. (2010) [71]). Beispielsweise könnte durch Einbeziehung größerer Oberflächenareale eine quantitative Erfassung und Vermessung der Imperfektionen erfolgen und das Verhältnis zur Gesamtoberfläche bestimmt werden. Wie in der Literatur beschrieben, beginnt bei der Plaquebildung der wichtige Übergang von der initialen Adhäsion zum Attachment bevorzugt in den von Scherkräften geschützten Bereichen (CARPENTER (2013) [21], TEUGHELS et al. (2006) [145], JANUS et al. (2010) [71], LIE (1979) [86]). Die beschriebenen Oberflächenimperfektionen können als eben diese geschützten Bereiche interpretiert werden und sind daher von großer Bedeutung für den klinischen Langzeiterfolg eines Füllungskomposits.

Ähnliche Imperfektionen wie bei den in dieser Studie untersuchten Kompositen wurden auch von anderen Autoren beschrieben (JANUS et al. (2010) [71], JUNG et al. (2007) [74], OPDAM et al. (2003) [104]). Aufgrund ihres großen Einflusses auf die *Oberflächenrauheit* sRa wurden diese in der eigenen Studie durch gezielte Selektion der Prüfareale aus der Berechnung ausgeschlossen. Vorrangiges Ziel

dieser Arbeit war die Untersuchung von Veränderungen durch chemische Degradation. Erst die genannte Fokussierung ermöglicht es, potenzielle Veränderungen auf einer "glatten" Oberfläche zu detektieren. Abweichende Resultate im Vergleich zu anderen Studien sind daher nicht nur aufgrund anderer Messverfahren begründet, sondern auch durch die Selektion der Prüfareale bedingt. Veränderungen aufgrund von Degradation an den Imperfektionen selbst konnten somit jedoch nicht weiter charakterisiert werden.

Bezüglich der *Mikrohärte* wurden in anderen Studien signifikante Unterschiede in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt nachgewiesen (BRAEM et al. (1989) [14], KORKMAZ et al. (2008) [80], VENTURINI et al. (2006) [152], KAKABOURA et al. (2003) [77], CHUNG (1990) [27], SUNBUL et al. (2016) [143]).

Dieser Zusammenhang konnte für den Ausgangszeitpunkt bestätigt werden. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt steigt die Mikrohärte an (Arabesk® Flow < Arabesk® Top < GrandioSO®). Neben dem Füllstoffgehalt besteht zwischen GrandioSO® und den beiden anderen Kompositen ein wichtiger Unterschied aufgrund der silanisierten Nanofüllstoffe. Die Silanisierung ist, wie in anderen Studien gezeigt, neben dem Füllstoffgehalt ursächlich für die signifikant größere Mikrohärte (MUSANJE und FERRACANE (2004) [97], FERRACANE (1995) [47]).

Beim Vergleich der Mikrohärten der Komposite mit denen von Zahnschmelz (270 bis 420 HV) oder Dentin (10 bis 90 HV) (WARKENTIN (2014) [154]) zeigte sich, dass lediglich GrandioSO® die Härte von Dentin übertraf. Der Zahnschmelz ist wesentlich härter als alle drei untersuchten Komposite. Daher ist eine Abrasion nicht am schmelzbedeckten Antagonisten, sondern vornehmlich an dem für die Restaurationen verwendeten Komposit zu erwarten (ROULET (1987) [119], DARVELL (2009) [34]).

Für ein physiologisches Funktionieren des Kausystems ist ein gleichmäßiges Abrasionsverhalten aller beteiligten Substanzen (natürliche Zahnhartsubstanz, Füllungsmaterialien, prothetische Werkstoffe) anzustreben. Ziel bei der Entwicklung neuer Kompositmaterialien ist es daher, die Mikrohärte des Restaurationswerkstoffes als Einflussgröße auf das Abrasionsverhaltens an die Mikrohärte des natürlichen Zahnes anzupassen. Ein ähnliches Konzept einer gezielten Anpassung von mechanischen Eigenschaften eines Werkstoffs an die

jeweilige Zahnhartsubstanz (Schmelz, Dentin, Wurzelzement) wird als "functional graded materials" bezeichnet (ZISIS et al. (2010) [160], WARKENTIN (2014) [154]). Auch der *Kontaktwinkel* und die daraus berechnete *freie Oberflächenenergie* sind vom Füllstoffgehalt abhängig. Die freie Oberflächenenergie und das Verhältnis von polaren zu dispersen Anteilen von Arabesk® Flow sind kleiner als die der beiden höher gefüllten Komposite. Dies ist mit dem größeren Anteil der an der Oberfläche befindlichen Matrix mit einer niedrigeren freien Oberflächenenergie und größeren dispersen Anteilen zu erklären.

In einer In-vitro-Studie (BÜRGERS et al. (2009) [16]) mit niedrigviskösen Fissurenversieglungskompositen wurden, wie auch im Rahmen dieser Arbeit, nach der OWRK-Methode die freie Oberflächenenergie bestimmt. Beim Vergleich der Ergebnisse hinsichtlich des Füllstoffanteils zeigen sich ähnliche Abhängigkeiten. Für Grandio Seal® mit einem Füllstoffanteil von 70 Gew.-% wurde eine freie Oberflächenenergie ermittelt, die zwischen der von Arabesk® Flow (64 Gew.-%) und Arabesk® Top (77 Gew.-%) liegt und die hier ermittelten Ergebnisse bestätigt.

Bei allen drei Kompositen ist jedoch die hohe freie Oberflächenenergie von ca. 46 mN m^{-1} bei Arabesk® Flow und $52,5 \text{ mN m}^{-1}$ bei Arabesk® Top und GrandioSO® auffällig, die schon im Ausgangszustand vor dem Einfluss einer Degradation eine hohe Plaqueakkumulation bedingt (NASSAR et al. (1995) [98]). In-vitro-Versuche (RÜTTERMAN et al. (2012) [120]) mit Zusätzen wie Polydimethylsiloxan oder Silikon-Polyetheracrylat, die die freie Oberflächenenergie herabsetzen, zeigten sich signifikante Reduzierungen der frühen Plaqueakkumulation von Streptokokken und Actinomyceten.

Neben dem Füllstoffgehalt führte auch die *Politur* zu signifikant unterschiedlichen Ausgangszuständen, die sich insbesondere in ihrer Oberflächenrauheit zeigten. Die Politur resultiert in einer verkleinerten Oberfläche und damit zu einer geringeren Wirkungsfläche für die Degradationsmedien. Bedingt durch die große Anzahl an vorhandenen Poliermethoden und Poliermitteln, der Anzahl der verfügbaren Komposite und der Messmethoden variieren die ermittelten Ergebnisse in der Literatur erheblich (DA COSTA et al. (2007) [32], BAŞEREN (2004) [8], JEFFERIES (1998) [72], KAIZER et al. (2014) [76], VENTURINI et al. (2006) [152], GÖNÜLOL und YILMAZ (2012) [58], SARAC et al. (2006) [123]).

Bei Gegenüberstellung zu den in der Literatur vorliegenden Resultaten wurde eine vergleichbare Reduzierung der Rauheit sowohl im AFM als auch im CLSM durch die Politur mit dem für die eigene Studie ausgewählten Gummipolierer ermittelt. Inwiefern mit einem anderen Poliersystem für die hier verwendeten Komposite eine geringere Oberflächenrauheit erzielt werden kann, sollte Gegenstand einer weiterführenden Versuchsreihe mit verschiedenen Arten und Formen von Poliersystemen sein.

Aus den Ergebnissen der eigenen Studie leitet sich neben dem Einfluss auf die Rauheit außerdem ab, dass es durch die Politur mittels Reduzierung der Gesamtoberfläche der Füllstoffe zu einer Reduktion der freien Oberflächenenergie kommt. Die Füllstoffe weisen, verglichen mit der Matrix, eine größere Oberflächenenergie mit größeren polaren Anteilen auf. Durch Abnahme der Füllstoffoberfläche nimmt die Oberfläche der Matrix mit stärker dispersen Anteilen im Verhältnis zu und die Gesamtoberflächenenergie ab. Diese Abhängigkeit zwischen Politur und Oberflächenenergie wurde in einer anderen Studie ebenfalls nachgewiesen (CARLÉN et al. (2001) [20]).

Die *Mikrohärte* zeigte in der eigenen Untersuchung keine signifikanten Differenzen zwischen polierten und unpolierten Proben. Andere Autoren (KORKMAZ et al. (2008) [80], CHUNG und YAP (2005) [28], VENTURINI et al. (2006) [152]) ermittelten zum Teil abweichende Resultate. Ein wesentlicher Unterschied hinsichtlich der Probenbearbeitung könnte diese Unterschiede erklären, da in der vorliegenden Arbeit die nicht vollständig polymerisierte Sauerstoffinhibitionsschicht sowohl bei den polierten als auch den unpolierten Oberflächen systematisch entfernt wurde.

5.2.2 Veränderung der Oberflächenparameter

Weder der direkte Vergleich der berechneten *Rauheitsdifferenz* ΔsRa von identischen Prüfarealen, noch die FFT-Analyse zeigten Veränderungen an der Oberfläche hervorgerufen durch Degradation. Wie in der Methodendiskussion dargestellt, kann dieses Ergebnis auch durch die Grenzen des Auflösungsvermögens des CLSM verursacht sein. Ob unerkannte Veränderungen der Oberfläche durch Degradation und Migration aufgrund der ggf. zu geringen

Auflösung des Messverfahrens nicht detektiert wurden, konnte daher nicht sicher geklärt werden.

Des Weiteren zeigt sich, dass der Kennwert der *mittleren Rauheit* sRa kleine Veränderungen der Oberfläche nicht erfassen kann und damit ungeeignet zur Darstellung der Degradation ist. Daher gilt es, fortführend zu untersuchen, ob andere Mess- oder Analyseverfahren, z.B. unter Verwendung anderer Kennwerte, Vorteile in der Darstellung der ablaufenden Degradationsprozesse bieten können. Insbesondere die auf allen Proben beobachtete *Schmierschicht* kann als Hinweis auf eine beginnende Degradation interpretiert werden. Es bietet sich an, die Zusammensetzung dieser Schicht chemisch, z.B. mittels Massenspektroskopie oder Infrarotspektroskopie, zu analysieren.

Problematisch bei der Analyse der Schmierschicht ist die Variabilität der freigesetzten Substanzen. In einer Übersichtsstudie über die Freisetzung und biologische Wirkung von Restmonomeren und Degradationsprodukten wurden über 30 verschiedene Stoffe identifiziert (BAKOPOULOU et al. (2009) [4], VAN LANDUYT et al. (2011) [151]). Die Variabilität der freigesetzten Substanzen ist vom eingesetzten Lösungsmittel abhängig, sodass Unterschiede zwischen den Degradationsmedien zu erwarten sind. Eine Differenzierung zwischen den während der Polymerisation verbliebenen Restmonomeren und den durch Degradation entstandenen Spaltprodukten ist für die Interpretation der abgelaufenen Reaktionen entscheidend.

In einer anderen Studie (ZHOU et al. (2005) [159]) wurde eine ähnliche, als oberflächliche Kristallisationsschicht bezeichnete Auflagerung nach Degradation in künstlichem Speichel beschrieben.

In der Literatur sind voneinander differierende Ergebnisse zu finden. In einer Studie (HAHNEL et al. (2010) [61]) wurden signifikante Zunahmen der Rauheit nach Alterung in Wasser und Ethanol nachgewiesen, während andere Autoren (CILLI et al. (2012) [26], CATELAN et al. (2010) [22], TUNCER et al. (2013) [147]) keine Veränderungen der Rauheit feststellen konnten. Direkte Vergleiche sind jedoch durch die zuvor beschriebenen Unterschiede der jeweils angewandten Methoden oder Filterparameter kritisch zu betrachten.

Aufgrund der Probleme hinsichtlich der Vergleichbarkeit und der im Nanometerbereich aufzulösenden Bestandteile von dentalen Kompositen gilt es, Standardverfahren zur Charakterisierung der Oberfläche und der ablaufenden

Degradation zu etablieren, welche speziell auf diese Fragestellung abgestimmt sind. Um die in dieser Studie ermittelten Ergebnisse zu überprüfen, kann beispielsweise durch Kombination von AFM und CLSM ein Wiederauffinden von Prüfarealen ermöglicht und direkte Vergleichsmessungen durchgeführt werden. Durch die bessere axiale (vertikale) und horizontale Auflösung des AFM wäre es zusätzlich realisierbar, eine interpretierbare FFT-Analyse durchzuführen.

Zur Beschreibung der ablaufenden chemischen Prozesse ist die Beobachtung von initialen Erosionen der Füllstoffe in größerer Auflösung für die Werkstoffkunde interessant und notwendig. Letztendlich kann jedoch bereits mit dem in dieser Studie eingesetzten CLSM bewiesen werden, dass keine klinisch relevanten Veränderungen der Oberflächenrauheit über die Degradationszeit (max. 180 Tage) auftreten. Keines der Komposite überschreitet nach dem maximalen Degradationszeitraum die Grenzwerte für die Plaqueanlagerung von $Ra = 0,2 \mu m$ (QUIRYNEN et al. (1996) [116], JONES et al. (2004) [73]). Daher ist auch keine zeitliche Veränderung der Plaqueadhäsion oder anderer, durch die Rauheit bedingten Eigenschaften zu erwarten.

Im Gegensatz dazu wurde in zahlreichen Studien nachgewiesen, dass künstliche Alterung zur Reduzierung der mechanischen Kennwerte wie der *Mikrohärte* führt (DRUMMOND (2008) [41], FERRACANE et al. (1998) [49], CATELAN et al. (2010) [22]). Die Degradation führt hierbei zum verminderten Verbund der einzelnen Kompositbestandteile. Hydrolytische Spaltungen treten vorrangig an den Bindungen der Matrixbestandteile und der Verbundphase (Silanschicht) auf. Insbesondere Komposite mit silanisierten Füllstoffen zeigen daher eine ausgeprägte Reduzierung der Mikrohärte (DRUMMOND (2008) [41]).

Bei den drei untersuchten Kompositen wurden über die Zeit signifikant ($p < 0,05$) kleinere durchschnittliche Mikrohärten in Kontakt mit Ethanol ermittelt. Der Einfluss von Ethanol als Degradationsmedium wurde in anderen Studien beschrieben und konnte bestätigt werden (MCKINNEY und WU (1985) [92], WU und MCKINNEY (1982) [157], YAP et al. (2001) [158], LEE et al. (1998) [83], SUNBUL et al. (2016) [143], VAN LANDUYT et al. (2011) [151]).

Bis auf eine Ausnahme (Kontakt mit Milchsäure (pH 5)) wurde kein signifikanter ($p < 0,05$) Einfluss von Säuren oder von künstlichem Speichel auf die Mikrohärte im Untersuchungszeitraum festgestellt. Diese, von einigen anderen Studien

beschriebene, pH-Wert abhängige Degradation wurde in den eigenen Untersuchungen weder für Zitronensäure, noch für Milchsäure nachgewiesen (CHADWICK et al. (1990) [24], CATELAN et al. (2010) [22], ERDEMIR et al. (2012) [44], PAULA et al. (2014) [109]). Zum Teil wurden in den zitierten Studien andere Degradationsverfahren eingesetzt, sodass sich eine pH-Wert abhängige Degradation erst bei längerer Einwirkungszeit oder Einbeziehung zyklischer Belastungen als Mikrohärteveränderungen darstellt.

Beim Vergleich der Ergebnisse bezüglich der Mikrohärte anderer Untersuchungen mit den eigenen Messwerten sind jedoch die verwendeten Parameter, unter anderem aufgrund der Lastabhängigkeit als problematisch einzustufen. Prüfkraft, Haltezeit und Eindringgeschwindigkeit beeinflussen das Ergebnis (HERRMANN et al. (2014) [68]) und sind bei Studien verschiedener Arbeitsgruppen selten identisch gewählt. Auch die verwendete Methode (optische Vermessung oder instrumentierende Eindringprüfung), das Härtetestverfahren (Knoophärte oder Vickershärte) und der Wassergehalt der Prüfkörper besitzen einen erheblichen Einfluss auf die ermittelten Mikrohärtewerte. In dieser Arbeit wurden daher alle Proben konsequent vor Messbeginn im Exsikkator mit Silica Gel Orange 24 Stunden getrocknet. Ob dieser Einfluss bei anderen Studien Berücksichtigung fand, ist aus den in der Literatur vorliegenden Angaben nicht zu entnehmen und erschwert damit die Vergleichbarkeit der Resultate.

Insbesondere bei GrandioSO® zeigt sich eine weitere Eigenschaft der Komposite bezüglich der Mikrohärte. Bedingt durch die inhomogene Füllstoffverteilung (siehe S. 93ff) und Füllstoffgröße kommt es zu einer großen Streuung der Messwerte der Mikrohärte. Je nach selektiertem Prüfareal wird entweder die Mikrohärte eines Füllstoffagglomerats, einzelner Nanofüllstoffe oder der Matrix ermittelt. Aufgrund der unterschiedlichen Härte der einzelnen Komponenten resultiert eine inhomogene Verteilung der Mikrohärte, welche eine klinische Relevanz besitzt, da entsprechend auch eine inhomogene Abrasion zu erwarten ist. Durch den schneller ablaufenden Abbau der weicheren Matrix liegen vermehrt Füllstoffe frei. Die dadurch rauere Oberfläche unterliegt nachfolgend einer beschleunigten Abrasion (DARVELL (2009) [34]). Daher sind Abrasionsversuche wie z.B. in Kausimulatoren von hoher Bedeutung, und die Mikrohärte kann bei Kompositen nur als Indikator für die Abrasionsbeständigkeit dienen.

Ein weiterer interessanter Aspekt für weiterführende Untersuchungen stellt der in einzelnen Studien beschriebene Effekt der oberflächennahen Härtereduzierung dar (CHADWICK et al. (1990) [24]). Um diesen Effekt zu charakterisieren, bietet sich die Ermittlung eines Härtequerschnittsgradienten in Abhängigkeit von der Dicke an Prüfkörpern mit einer quaderförmigen Geometrie an.

Der *Kontaktwinkel* von künstlichem Speichel wird in anderen Studien selten als Standard für das Benetzungsverhalten/Hydrophobizität angewendet. Er stellt, im Gegensatz zu Wasser, jedoch eine praxisorientierte Alternative dar. Zusammen mit dem Kontaktwinkel von Diiodmethan lässt sich wie mit jeder anderen Testflüssigkeit die freie Oberflächenenergie berechnen, welche direkt zu vergleichen ist.

Bisher existieren nur wenige Degradationsstudien mit Bezug auf Veränderungen des Kontaktwinkels bzw. der freien Oberflächenenergie. Eine In-vitro-Studie (HAHNEL et al. (2010) [62]) zeigte signifikant ($p < 0,05$) größere Kontaktwinkel nach Degradation in Wasser, künstlichem Speichel und Ethanol sowie signifikant ($p < 0,05$) kleinere Kontaktwinkel nach Thermocycling. Andere Studien derselben Arbeitsgruppe bestätigten diese Ergebnisse unter zusätzlicher Berechnung der freien Oberflächenenergie (BÜRGERS et al. (2009) [16]).

Ein bedeutender Unterschied in der Methodik beim Vergleich zur vorliegenden Arbeit besteht neben der verwendeten Testflüssigkeit auch in der vorgenommenen Trocknung der Proben bei den eigenen Untersuchungen.

Im Gegensatz zu den beiden Studien (HAHNEL et al. (2010) [62], BÜRGERS et al. (2009) [16]) zeigen die in dieser Arbeit gemessenen Kontaktwinkel eine durchschnittliche Verringerung über den Zeitraum vom 180 Tagen. Diese ist für alle unpolierten und einige polierte Proben signifikant ($p < 0,05$). Durch die größere Rauheit der unpolierten Ausgangsoberfläche wird die Fläche zur Einwirkung der Degradationsmedien im Vergleich zu den polierten Proben vergrößert. Durch die vergrößerte Fläche resultiert ein größerer Umfang der Degradation, welcher bei allen unpolierten Proben zur beschriebenen signifikanten ($p < 0,05$) Reduzierung der Kontaktwinkel führt.

Durch die Degradation und Migration von Matrixbestandteilen kommt es über die Degradationszeit zu einem größeren Anteil an freiliegenden Füllstoffen mit größerer freier Oberflächenenergie mit hohem polaren Anteil.

Dieser über die Degradationszeit zunehmende Anteil an freiliegenden Füllstoffen zeigte sich in einer Reduktion des Kontaktwinkels bei Messungen mit einer vornehmlich polaren Testflüssigkeit wie künstlichem Speichel. Auch die zeitliche Verschiebung des berechneten Verhältnisses polar zu dispers mit einer Zunahme des polaren Anteils unterstützt diese These.

Aufgrund der nachweisbaren signifikanten Veränderungen von Mikrohärtigkeit und Kontaktwinkel bzw. der freien Oberflächenenergie kann von einer abgelaufenen Degradation ausgegangen werden. Hierbei bleibt die Oberflächenstruktur, welche vorrangig von den Füllstoffen determiniert ist, unverändert.

Primär werden Mono-, Di- und Oligomere der Matrix gelöst, wobei die Auflösungsgrenze des CLSM die Darstellung dieses Vorgangs nicht ermöglicht. Die Füllstoffe und ihre Anordnung werden nicht oder nur in geringem Umfang verändert.

5.2.3 Degradation in Abhängigkeit von Füllstoffgehalt, Degradationsmedium, Degradationszeit und Politur

Durch die Durchführung einer Regressionsanalyse können die Einflüsse des Füllstoffgehalts, des Degradationsmediums, der Degradationszeit und der Politur, welche auch für die Unterschiede der ermittelten Veränderungen verantwortlich sind, gegeneinander abgeschätzt werden. Es gilt jedoch, zwischen dem Einfluss auf den absoluten Wert und den Degradationsumfang zu unterscheiden. Da bei keiner Probe eine Veränderung der Oberflächenrauheit *sRa* detektiert wurde, ist eine weitere Analyse in Abhängigkeit der einzelnen Einflussgrößen nur für die Mikrohärtigkeit und den Kontaktwinkel durchgeführt worden.

Insbesondere der *Füllstoffgehalt* zeigt sich hierbei als wesentliche Einflussgröße. GrandioSO® besitzt mit 89 Gew.-% einen deutlich größeren Füllstoffanteil an silanisierten Füllstoffen der Größe von 0,02 bis 0,04 µm und Mikrofüllstoffe der Größe 1 µm als die beiden anderen Komposite. Diese Zusammensetzung bedingt, wie bereits erläutert, zum einen eine deutlich größere Ausgangshärte bei gleichzeitig reduziertem Kontaktwinkel (größere Hydrophilie). Zum anderen führt es zusätzlich, zumindest bezogen auf den Kontaktwinkel, zu einem verminderten Umfang der Degradation, welcher sich in der Regressionsanalyse der prozentualen Veränderung des Kontaktwinkels darstellt. Die standardisierten Regressionskoeffizienten (Beta-Koeffizienten) zeigen, dass der Füllstoffgehalt als

wichtigste Einflussgröße für die Mikrohärtigkeit und in geringerem Umfang auch für den Kontaktwinkel betrachtet werden kann. Für das Ausmaß der Degradation (prozentuale Veränderung) ist der Füllstoffgehalt jedoch, zusammen mit der Politur, nur für den Kontaktwinkel entscheidend.

Die *erste Arbeitshypothese* (siehe S. 2) kann daher zurückgewiesen werden. Komposite unterschiedlicher Füllstoffanteile mit ähnlicher Matrix weisen kein identisches Degradationsverhalten auf.

Die Unterschiede im Degradationsumfang sind unter anderem mit der Diffusion zu erklären. Ein größerer Füllstoffgehalt reduziert die Diffusion der Degradationsmedien in den Werkstoff, wodurch auch das Gesamtvolumen der wirksamen Degradationsmedien im Komposit reduziert wird (OYSAED und RUYTER (1986) [107]). Des Weiteren wurde festgestellt, dass größere Füllstoffpartikel auch einen größeren Verlust der Mikrohärtigkeit über die Zeit sowie eine größere Abrasion zur Folge haben (SCHWARTZ und SÖDERHOLM (2004) [130]). Dies wird auf den vergrößerten Raum zwischen den Füllstoffen zurückgeführt, in welchem die Diffusion der Degradationsmedien abläuft. Dieser Effekt wird bei GrandioSO® durch die Verwendung von großen Mikrofüllstoffen, eingebettet in kleinere Nanofüllstoffe, vermieden.

Neben dem Füllstoffgehalt ist auch die *Art der enthaltenen Füllstoffe* entscheidend. Die Degradation aufgrund von Glaskorrosion (SÖDERHOLM (1983) [139], ZHOU et al. (2005) [159]) durch die in Arabesk® Top und Arabesk® Flow vorliegenden Barium- und Strontiumborosilikatfüllstoffe kann ebenfalls als ursächlich für Unterschiede zwischen den Kompositen betrachtet werden. Dieser Einfluss lässt sich aufgrund der stark differierenden Füllstoffgehalte in dem hier angewandten Studiendesign nicht voneinander abgrenzen. Eine Möglichkeit zur Identifizierung einer abgelaufenen Glaskorrosion wäre jedoch durch Nachweis von gelösten Strontium- oder Silizium-Ionen, wie in anderen Untersuchungen (ZHOU et al. (2005) [159]) durch "Wavelength Dispersive Spectrometry" und "Secondary Ion Mass Spectrometry" erfolgt, zu erbringen.

Weitere Studien (BAKOPOULOU et al. (2009) [4], FINER und SANTERRE (2007) [51], SHAJII und PAUL SANTERRE (1999) [136]) zur Untersuchung des Enzymeinflusses in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt bestätigen die Ergebnisse einer geringeren, verzögerten Freisetzung von Degradationsprodukten bei höher gefüllten experimentellen Kompositen.

Obwohl der Umfang der Degradation durch einen höheren Füllstoffgehalt reduziert ist, zeigt sich durch die Regressionsanalyse, dass dieser Vorteil durch den kleineren Ausgangskontaktwinkel dominiert wird. Weitere Studien zeigen, dass neben dem Füllstoffgehalt und der Art der Füllstoffe auch die in der Matrix enthaltenden Monomere und die Silanisierung der Füllstoffe einen materialabhängigen Beitrag hinsichtlich der Wasseraufnahme und damit auch hinsichtlich der nachfolgenden hydrolytischen Degradation aufweisen (CILLI et al. (2012) [26], HAHNEL et al. (2010) [61]). Insgesamt erschwert die Variabilität der verfügbaren Komposite einen Vergleich hinsichtlich eines der oben genannten Parameter (SUNBUL et al. (2016) [143]).

Neben dem Füllstoffgehalt wurden sieben verschiedene *Degradationsmedien* untersucht, wobei signifikante ($p < 0,05$) Unterschiede für die Mikrohärte und den Kontaktwinkel nachgewiesen wurden.

Der Kontaktwinkel bei Verwendung von Milchsäure (pH 3) weist im Vergleich zum Referenzmedium (künstlicher Speichel) bei allen Kompositen eine kleinere Abnahme des Kontaktwinkels auf. Dies deutet auf eine schwächere degradative Wirkung der Milchsäure hin.

Für die durchschnittliche Mikrohärte zeigen sich sowohl bei der Zitronensäure als auch den beiden Konzentrationen von Ethanol signifikante ($p < 0,05$) Unterschiede gegenüber Milchsäure und dem Referenzmedium (künstlicher Speichel). Die zeitlichen Verläufe der Mikrohärte unter Zitronen- und Milchsäureeinfluss zeigen hierbei jedoch ein unstetigen Verhalten.

Andere Autoren beschreiben eine konzentrationsabhängige Reduzierung der Mikrohärte ausgelöst durch Ethanol (YAP et al. (2001) [158], HAHNEL et al. (2010) [61], SUNBUL et al. (2016) [143]), wobei ein maximaler Verlust der Mikrohärte bei einer Konzentration von Ethanol (75 %) ermittelt wurde (MCKINNEY und WU (1985) [92]). Aus diesem Grund wird diese Ethanolkonzentration von der amerikanischen Food and Drug Administration (FDA) als "food/oral simulating liquid" für Degradationsmodelle empfohlen (BAKOPOULOU et al. (2009) [4]). Die Unterschiede bezüglich der Reduzierung der Mikrohärte zwischen den in den eigenen Untersuchungen eingesetzten Konzentrationen von Ethanol (40 und 60 Vol.-%) differieren nur geringfügig und sind nicht signifikant.

Inwiefern Säuren Veränderungen der Mikrohärtigkeit bei Kompositen hervorrufen, wird in der Literatur kontrovers diskutiert. In einer In-vitro-Studie (CHADWICK et al. (1990) [24]) wurde mit Milchsäure (pH 4) eine Verringerung der Mikrohärtigkeit von Kompositen nachgewiesen, während sich in Kontakt mit Zitronensäure (pH 6) keine Veränderung zeigte.

Im Gegensatz zu dieser Untersuchung wurde eine Zunahme der Mikrohärtigkeit unter Degradation mit Zitronensäure festgestellt (YAP et al. (2001) [158]). Ethanol und Milchsäure führten hingegen auch hier zur Abnahme der Härte (YAP et al. (2001) [158]). In einer Folgestudie wurde bei einem niedriggefüllten Komposit (Esthet-X; (Dentsply; 60 Vol.-% Füllstoffgehalt) in Kontakt mit hochkonzentrierter Zitronensäure (pH 3 und pH 2,5) nach einer Woche eine signifikante Reduzierung der Mikrohärtigkeit ermittelt (MOHAMED-TAHIR et al. (2005) [96]). Diese konträren Resultate zeigten sich auch in dieser Arbeit im unsteten zeitlichen Verlauf bei Degradation mit Zitronensäure und sollten gezielt weiter untersucht werden.

Die pH-Wert abhängige Degradation mit einer Verringerung der Mikrohärtigkeit, die in anderen Studien praxisorientiert für verschiedene säurehaltige Lebensmittel nachgewiesen wurde (PAULA et al. (2014) [109], ERDEMIR et al. (2012) [44], CATELAN et al. (2010) [22]), wird nur für Arabesk® Flow bei Verwendung von Zitronensäure in dieser Arbeit bestätigt.

Rauheitsveränderungen unter Säureeinfluss von Coca-Cola und Zitronensäure wurden an einzelnen Kompositen wie Esthet-X (Dentsply; 60 Vol.-% Füllstoffgehalt) mittels Profilometermessung nachgewiesen (CORRER et al. (2012) [30]). Unter wechselnden Degradationsbedingungen in Säuren und künstlichem Speichel (dynamisches pH-Wert-Modell) wurden bereits nach zehn Tagen bei Verwendung anderer Komposite Rauheitsveränderungen, ebenfalls mit Profilometern, ermittelt (TURSSI et al. (2002) [148]).

Durch die Vielzahl verfügbarer Komposite und Degradationsmedien mit variablen Konzentrationen und nicht standardisierter Zusammensetzung sowie den daraus resultierenden unterschiedlichen Diffusionseigenschaften ist es erschwert, die Ergebnisse verschiedener Studien zu vergleichen.

Die vorgenommene Regressionsanalyse zeigt, dass die Wahl des Degradationsmediums im Vergleich zu den anderen Variablen „Füllstoffgehalt“, „Degradationszeit“ und „Politur“ eine untergeordnete Bedeutung hat, da für den

Kontaktwinkel keine Korrelation existiert und bei der Mikrohärte der ermittelte standardisierte Regressionskoeffizient mit -0,071 auffallend klein ist.

Die *zweite Arbeitshypothese* (siehe S. 2) kann daher, nur mit Einschränkungen für die Mikrohärte, zurückgewiesen werden. Für den Kontaktwinkel zeigt sich dagegen ein identisches Verhalten der Degradationsmedien.

In der vorliegenden Arbeit wurde bewusst eine lange maximale *Degradationszeit* von 180 Tagen im Gegensatz zu anderen In-vitro-Studien gewählt. Dennoch ist die klinische Verweildauer von Restaurationen bedeutend länger. Durch die Regressionsanalyse zeigt sich, dass mit zunehmender Degradationszeit der Degradationsumfang für den Kontaktwinkel zunimmt und kein identisches Degradationsverhalten über die gesamte Degradationszeit vorliegt. Die meisten anderen Studien wählen kürzere Degradationszeiten, wobei eine Studie auch nach einem Jahr Degradation etwa die gleiche freigesetzte Menge an BisGMA nachweisen konnte (POLYDOROU et al. (2009) [113].

Insofern muss die *dritte Arbeitshypothese* (siehe S. 2) zurückgewiesen werden. Da die Veränderungen kontinuierlich über die Degradationszeit bis zum Endzeitpunkt von 180 Tagen ansteigen, sollte eine Verlängerung der maximalen Degradationszeit bei Folgeuntersuchungen in Betracht gezogen werden.

Die *Politur* als weitere Einflussgröße ist insbesondere beim Kontaktwinkel für den Degradationsumfang entscheidend. Dies wird durch die Regressionsanalyse der prozentualen Veränderung des Kontaktwinkels bestätigt.

Daher muss auch die *vierte Arbeitshypothese* (siehe S. 2) zurückgewiesen werden. Die verschiedenen Ausgangszustände nach Politur führen nicht zu identischen Resultaten nach Degradation.

Durch die vorgenommene Oberflächenbearbeitung wurde sowohl an der polierten, als auch an der unpolierten Seite die Sauerstoffinhibitionsschicht entfernt, welche in der Literatur mit einem Umsetzungsgrad von ca. 25 bis 35 % (BAKOPOULOU et al. (2009) [4]) beschrieben wird. Dem verminderten Umsetzungsgrad folgen aufgrund des größeren Anteils an nicht vernetzten Bestandteilen eine geringere Mikrohärte innerhalb der Sauerstoffinhibitionsschicht sowie eine verstärkte Eluierung der ungebundenen Restmonomere. Inwiefern die im Schrifttum vorliegenden Studien diese, auch in der klinischen Anwendung zu entfernende

Schicht berücksichtigen, ist in der Regel nicht beschrieben und erschwert einen validen Vergleich der Resultate. Dies ist insbesondere für die Mikrohärte bedeutend. Durch die Politur wird zudem die für die Degradationsmedien wirksame Oberfläche reduziert.

Aus diesem Grund zeigen sich insbesondere die Veränderungen des Kontaktwinkels bei den unpolierten Proben deutlicher. Sämtliche Degradationsmedien weisen bei den drei Kompositen nach 180 Tagen einen signifikant ($p < 0,05$) kleineren Kontaktwinkel und damit eine hydrophilere Oberfläche auf. Auch die Korrelationen der freien Oberflächenenergien sind bei den unpolierten Proben stärker ausgeprägt.

Daraus ist abzuleiten, dass eine Politur nicht nur für den Ausgangszustand nach Legen der Füllung von Bedeutung ist, sondern auch Auswirkungen auf die Langzeitfunktionalität existieren. Je vollständiger die Oberfläche poliert und damit die mittlere Rauheit reduziert wird, desto geringer ist der Einfluss der Degradationsmedien einzustufen.

Da bisher in der Literatur nur wenige Studien bezüglich des Einflusses der Ausgangsrauheit auf die Degradation vorliegen, ist es von besonderem Interesse, diesbezüglich weitere Untersuchungen z.B. unter Verwendung verschiedener Körnungen von Diamantschleifkörpern an unterschiedlichen Kompositen durchzuführen.

5.2.4 Klinische Bedeutung der Degradation

Ausgehend von den nachgewiesenen Veränderungen der Oberflächenparameter wird nachfolgend diskutiert, inwiefern klinisch die Langzeitfunktionalität beeinflusst wird.

Die Mikrohärte wird mit Einschränkungen zur Charakterisierung des Abrasionsverhalten genutzt (ROULET (1987) [119], DARVELL (2009) [34]). Eine Studie konnte mittels 3-Körper Verschleißtestverfahren in vitro unter Einfluss von alkoholischen Getränken im Vergleich zu künstlichen Speichel eine erhöhte Abrasion nachweisen (SARRETT et al. (2000) [125]). Insbesondere durch die inhomogene Härteverteilung bei GrandioSO® ist das Abrasionsverhalten nur schwer abzuschätzen und lässt weitere Studien unter Verwendung einer direkten Abrasionsmessung sinnvoll erscheinen. Aus den in dieser Arbeit ermittelten

Ergebnissen kann dennoch abgeleitet werden, dass durch Nahrungs- und Genussmittel eine Abnahme der Abrasionsresistenz zu erwarten ist.

Die Veränderungen der freien Oberflächenenergie sind hingegen aus klinischer Sicht als problematisch zu bewerten. Zum einen befinden sich bereits die Ausgangswerte vor Einfluss der Degradation in dem in der Literatur (NASSAR et al. (1995) [98]) beschriebenen Maximum der Plaqueadhäsion von 45 bis 55 mN m⁻¹. Daher zeigen alle drei Komposite sowohl vor als auch nach Degradation eine hohe Plaqueadhäsion für die oralen Bakterienspezies.

Zum anderen ist bekannt, dass die Oberflächenrauheit einen größeren Einfluss auf die Plaqueadhäsion als die freie Oberflächenenergie besitzt (BOLLEN et al. (1997) [12], TEUGHELS et al. (2006) [145], TAYLOR et al. (1998) [144]). Veränderungen der Rauheit sind klinisch demnach von größerer Bedeutung, konnten jedoch in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden. Die Veränderungen der Oberflächenenergie lassen eine nur geringfügige Alteration der Plaqueadhäsion erwarten.

Aus der Regressionsanalyse leiten sich weitere Schlussfolgerungen für die klinische Anwendung ab. Die Bedeutung der Politur für den Erfolg der Füllungstherapie muss höher eingestuft werden. Nicht nur die Ausgangseigenschaften der Komposite werden nachweislich positiv beeinflusst, sondern auch das Ausmaß der Degradation wird reduziert. Eine umfassende Politur, auch in schwer zugänglichen Bereichen, ist aus diesen Gründen anzustreben.

In Bezug auf die Degradationsresistenz kann auch die Wahl des Komposits, insbesondere im Hinblick auf den Füllstoffgehalt, entscheidend sein. Das Versagen von niedriggefüllten Kompositen, die zur Fissurenversiegelung bei Kindern und Jugendlichen verwendet werden, kann zum Teil durch den größeren Umfang der Degradation erklärt werden. Der stark gestiegene Konsum an säurehaltigen Lebensmitteln wie Fruchtsäften und Softdrinks (FULGONI und QUANN (2012) [54], NG et al. (2012) [100]) in dieser Altersgruppe muss hierbei besonders berücksichtigt werden. Auch der in Deutschland weit verbreitete Einsatz von niedriggefüllten Kompositen als erste Schicht in der Kavität (Liner) (SEEMANN et al. (2011) [133]) kann zwar den unmittelbar zu erzielenden Verbund zwischen Zahnhartsubstanz und Komposit verbessern, muss jedoch andererseits aufgrund der verstärkten Degradation als Schwachstelle betrachtet werden (GÄGLER und ARNOLD (2010) [56]).

In klinischen Studien (OPDAM et al. (2014) [103], DA COSTA et al. (2007) [32]) wurde gezeigt, dass Unterschiede der Überlebensrate in Abhängigkeit vom Komposit unter Berücksichtigung des Füllstoffgehalts meist erst nach längerer Beobachtungsdauer (> 10 Jahre) nachzuweisen sind. Viele klinische Studien erfüllen die letztgenannte Voraussetzung nicht und weisen vorrangig Unterschiede bezüglich der Überlebensrate aufgrund des Kariesrisikos, der Füllungsgröße und Lokalisation der Füllung auf (OPDAM et al. (2014) [103]). Diese Beobachtungen unterstützen die Annahme, dass die Veränderungen der Materialeigenschaften durch Degradation, welche erst nach einer längeren Nutzungsperiode in erheblichem Umfang klinischen Einfluss aufweisen, zum Teil ursächlich für das Versagen der Kompositrestaurationen sein könnten (NEDELJKOVIC et al. (2015) [99]).

Neben der Reduzierung der klinischen Leistungsfähigkeit der Komposite und dem daraus möglicherweise resultierenden Versagen wurden durch entstandene Degradationsprodukte ein vermehrtes Bakterienwachstum nachgewiesen (KHALICHI et al. (2004) [78]).

Auf den menschlichen Organismus wirken zudem sowohl die kurzfristig freigesetzten Restmonomere als auch die langfristig entstehenden Degradationsprodukte (BAKOPOULOU et al. (2009) [4], FERRACANE (1994) [46]). Hierbei wurden drei mögliche Wege der Aufnahme identifiziert: erstens über den Gastrointestinal Trakt, zweitens über die Lunge und drittens durch Diffusion in den Dentinkanälchen in die Pulpa (VAN LANDUYT et al. (2011) [151]). In mehreren Studien wurden zytotoxische und gentoxische Effekte, unter anderem in Form von allergischen Reaktionen, Pulpairritationen und lokalen sowie systemischen Reaktionen nachgewiesen (SCHWEIKL et al. (2006) [131], BOUILLAGUET (2004) [13], GEURTSEN (1998) [57]). Entscheidend für die freigesetzte Menge der erwähnten Substanzen ist initial insbesondere der Umsetzungsgrad (SIDERIDOU und ACHILIAS (2005) [137]). Dieser schwankt hierbei materialabhängig zwischen 50 und 70% (VAN LANDUYT et al. (2011) [151]). Langfristig relevant ist darüber hinaus die Geschwindigkeit der ablaufenden Degradation, die unter anderem abhängig vom Füllstoffgehalt und der Politur ist (BAKOPOULOU et al. (2009) [4]). Aus diesen Ergebnissen und den Resultaten der eigenen Arbeit empfiehlt sich die Verwendung von hochgefüllten und optimal polierten Kompositen zur Minimierung der Degradation.

6. Zusammenfassung

Das aggressive Potential des oralen Milieus mit seinen mechanischen, dynamischen und chemischen Belastungen durch Speichel, Nahrungs- und Genussmittel sind in der Literatur beschrieben und in vitro bereits an Restaurationsmaterialien wie Kompositen untersucht. Hierbei werden etablierte Methoden der Charakterisierung von Kompositen mit Bestimmung von Kennwerten wie Biegefestigkeit, Elastizitätsmodul, Mikrohärte, Rauheit vor und nach Echtzeitdegradation angewandt. Der Umfang der Degradation über eine längere Zeit (> 30 Tage) sowie die Abhängigkeit von Einflussgrößen wie Degradationsmedium, Füllstoffgehalt und Politur sind hingegen noch eingehend zu untersuchen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Veränderungen von Oberflächenparametern bei dentalen Kompositen durch künstliche Alterung zu fünf Zeitpunkten (0, 14, 30, 90, 180 Tage) und durch sieben verschiedene Degradationsmedien (künstlicher Speichel, Milchsäure (pH 3 und 5), Zitronensäure (pH 3 und 5), Ethanol (40 und 60 Vol.-%)) zu charakterisieren. Es wurden drei Komposite (Arabesk® Flow, Arabesk® Top, GrandioSO®) mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt (niedrig-, mittel-, hochgefüllt) und zwei Ausgangszustände der Oberfläche (poliert und unpoliert) untersucht.

An insgesamt 435 Prüfkörpern wurden die Rauheit mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM), die freie Oberflächenenergie durch Messung des Kontaktwinkels sowie die Mikrohärte bestimmt.

Zur statistischen Analyse wurden für die einzelnen Gruppen (Degradationszeitpunkte, Komposite, Degradationsmedien und Politur) separat nichtparametrische Kruskal Wallis-Tests durchgeführt. Für die Bewertung des Einflusses der einzelnen Variablen „Komposit“, „Degradationszeit“, „Degradationsmedium“ und „Politur“ auf den Umfang der Degradation wurden lineare Regressionen der Absolutwerte sowie der prozentualen Veränderungen für den Kontaktwinkel der Sessile Drop-Methode und die Mikrohärte vorgenommen. Bei keinem der drei Komposite und durch keines der sieben Degradationsmedien wurden Veränderungen der Rauheit detektiert, die oberhalb der Auflösung der

modifizierten Messmethode des CLSM lagen. Bei der angewandten innovativen Methode wurde der direkte Vergleich der identischen 100 x 100 µm großen Prüfareale vor und nach Degradation ermöglicht. Auch der in der Literatur ermittelte Grenzwert der Plaqueadhäsion von $sRa = 0,2 \mu m$ wurde bei keinem der polierten Komposite überschritten. Durch die vorgenommene Ortsfrequenzanalyse mittels Fast Fourier Transformation (FFT) konnte gezeigt werden, dass der Rauheitswert sRa zur Beschreibung der initialen Degradation mit Veränderung der Oberflächentopologie nur bedingt geeignet ist und daher neue Kennwerte und Messverfahren notwendig werden.

Der Kontaktwinkel reduzierte sich bei allen Degradationsmedien, insbesondere beim niedrig gefüllten Arabesk® Flow. Im unpolierten Zustand kam es auch bei den höher gefüllten Kompositen zu einer Kontaktwinkelverringerung unter Zunahme der über die OWRK-Methode berechneten freien Oberflächenenergie und des polaren Anteils. Diese Veränderung wird aufgrund der in der Mundhöhle vorherrschenden Bakterienstämme mit einer Affinität zu hoher Oberflächenenergie zu einer vergrößerten Plaqueadhäsion führen.

Im Gegensatz zum Kontaktwinkel ließ sich eine signifikante ($p < 0,05$) Abnahme der Mikrohärtigkeit ausschließlich bei Degradation durch Ethanol nachweisen.

Durch lineare Regressionsanalysen wurden multiple Abhängigkeiten der Degradation hinsichtlich der untersuchten Variablen ermittelt. Neben dem als zentrale Einflussgröße identifizierten Füllstoffgehalt zeigten auch die verwendeten Degradationsmedien und die Oberflächenbearbeitung mittels Politur Einfluss auf den Umfang der Degradation.

Künstliche Alterung mit den in dieser Studie untersuchten Degradationsmedien führte vorrangig beim niedrig gefüllten Komposit (Arabesk® Flow) zur Reduzierung der klinisch bedeutenden Kennwerte des Kontaktwinkels und der Mikrohärtigkeit. Insbesondere in Kombination mit zusätzlichen Risiken wie übermäßige Säureexposition, stark abrasiven Nahrungsbestandteilen oder Bruxismus können diese Veränderungen der Materialeigenschaften durch Degradation über die lange Liegedauer zum Versagen der Komposite führen.

7. Literaturverzeichnis

- [1] Alandia-Roman C, Cruvinel D, Sousa A, Pires-de-Souza F, Panzeri H: Effect of cigarette smoke on color stability and surface roughness of dental composites. *J Dent* 41 Suppl 3, 2013: e73-9
- [2] Anusavice K: Conference Report: Criteria for Placement and Replacement of Dental Restorations. *J Dent Res* 67, 1988; Nr. 4: 795–796
- [3] Asmussen E, Peutzfeldt A: Class I and Class II restorations of resin composite: an FE analysis of the influence of modulus of elasticity on stresses generated by occlusal loading. *Dent Mater* 24, 2008; Nr. 5: 600–605
- [4] Bakopoulou A, Papadopoulos T, Garefis P: Molecular toxicology of substances released from resin-based dental restorative materials. *IJMS* 10, 2009; Nr. 9: 3861–3899
- [5] Barbosa S, Zanata R, Navarro, Maria Fidela de Lima, Nunes O: Effect of different finishing and polishing techniques on the surface roughness of microfilled, hybrid and packable composite resins. *Braz Dent J* 16, 2005; Nr. 1: 39–44
- [6] Bardow A, Nyvad B, Nauntofte B: Relationships between medication intake, complaints of dry mouth, salivary flow rate and composition, and the rate of tooth demineralization in situ. *Arch Oral Biol* 46, 2001; Nr. 5: 413–423
- [7] Barszczewska-Rybarek I: Structure-property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA. *Dent Mater* 25, 2009; Nr. 9: 1082–1089
- [8] Başeren M: Surface roughness of nanofill and nanohybrid composite resin and ormocer-based tooth-colored restorative materials after several finishing and polishing procedures. *J Biomater Appl* 19, 2004; Nr. 2: 121–134
- [9] Ben-Gal G, Weiss E: Trends in Material Choice for Posterior Restorations in an Israeli Dental School Composite Resin Versus Amalgam. *J Dent Educ* 75, 2011; Nr. 12: 1590–1596
- [10] Bernardo M, Luis H, Martin M, Leroux B, Rue T, Leitao J, DeRouen T: Clinical Practice - Restoration Failure Survival and Reasons for Failure of Amalgam Versus Composite Posterior Restorations Placed in a Randomized Clinical Trial. *J Am Dent Assoc* 138, 2007; Nr. 6: 775–784

- [11] Birdi K: Handbook of surface and colloid chemistry. Boca Raton: Fla, CRC Press, 1997
- [12] Bollen C, Lambrachts P, Quirynen M: Comparison of surface roughness of oral hard materials to the threshold surface roughness for bacterial plaque retention A review of the literature. Dent Mater 13, 1997; Nr. 4: 258–269
- [13] Bouillaguet S: Biological risks of resin-based materials to the dentin-pulp complex. Crit Rev Oral Biol Med 15, 2004; Nr. 1: 47–60
- [14] Braem M, Finger W, van Doren V, Lambrechts P, Vanherle G: Mechanical properties and filler fraction of dental composites. Dent Mater 5, 1989; Nr. 5: 346–349
- [15] Brosius F: SPSS 21.: Heidelberg, Rehm, 2013
- [16] Bürgers R, Cariaga T, Müller R, Rosentritt M, Reischl U, Handel G, Hahnel S: Effects of aging on surface properties and adhesion of Streptococcus mutans on various fissure sealants. Clin Oral Investig 13, 2009; Nr. 4: 419–426
- [17] Busscher H, van Pelt A, Boer P de, Jong H de, Arends J: The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids. Colloids Surf 9, 1984; Nr. 4: 319–331
- [18] Busscher H, Weerkamp A: Specific and non-specific interactions in bacterial adhesion to solid substrata. FEMS Microbiology Letters 46, 1987; Nr. 2: 165–173
- [19] Butt H-J, Graf K, Kappl M: Physics and chemistry of interfaces. 3., revised and enl. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2013
- [20] Carlén A, Nikdel K, Wennerberg A, Holmberg K, Olsson J: Surface characteristics and in vitro biofilm formation on glass ionomer and composite resin. Biomaterials 22, 2001; Nr. 5: 481–487
- [21] Carpenter G: The secretion, components, and properties of saliva. Annu Rev Food Sci Technol 4, 2013: 267–276
- [22] Catelan A, Briso, André L F, Sundfeld R, Dos Santos, Paulo H: Effect of artificial aging on the roughness and microhardness of sealed composites. J Esthet Restor Dent 22, 2010; Nr. 5: 324–330

- [23] CENTER FOR BIOFILM ENGINEERING, MONTANA STATE UNIVERSITY, BOZEMAN: Hypertextbook, Biofilm Growth and Development. URL <http://www.hypertextbookshop.com/biofilmbook/v004/r003/contents/chapters/chapter002/section002/blue/page001.html>
- [24] Chadwick R, McCabe J, Walls A, Storer R: The effect of storage media upon the surface microhardness and abrasion resistance of three composites. *Dent Mater* 6, 1990; Nr. 2: 123–128
- [25] Chan K, Mai Y, Kim H, Tong K, Ng D, Hsiao J: Review: Resin Composite Filling. *Materials* 3, 2010; Nr. 2: 1228–1243
- [26] Cilli R, Pereira J, Prakki A: Properties of dental resins submitted to pH catalysed hydrolysis. *J Dent* 40, 2012; Nr. 12: 1144–1150
- [27] Chung K: The Relationship between Composition and Properties of Posterior Resin Composites. *J Dent Res* 69, 1990; Nr. 3: 852–856
- [28] Chung S, Yap A: Effects of surface finish on indentation modulus and hardness of dental composite restoratives. *Dent Mater* 21, 2005; Nr. 11: 1008–1016
- [29] Claxton N, Fellers T, Davidson M: Microscopy, Confocal. In: Webster J G. (Hrsg): *Encyclopedia of Medical Devices and Instrumentation*. Hoboken, NJ, USA, 2006
- [30] Correr G, Bruschi Alonso, Roberta Caroline, Baratto-Filho F, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti, Mario Alexandre Coelho, Puppim-Rontani R: In vitro long-term degradation of aesthetic restorative materials in food-simulating media. *Acta Odontol Scand* 70, 2012; Nr. 2: 101–108
- [31] Craig R, Hanks C: *Restorative dental materials*. 9th ed.: St. Louis, Mosby, 1993
- [32] Da Costa J, Ferracane J, Paravina R, Mazur R, Roeder L: The effect of different polishing systems on surface roughness and gloss of various resin composites. *J Esthet Restor Dent* 19, 2007; Nr. 4: 214-24; discussion 225-6
- [33] Da Rosa R, Paulo A, Donassollo T: 22-Year clinical evaluation of the performance of two posterior composites with different filler characteristics. *Dent Mater* 27, 2011; Nr. 10: 955–963
- [34] Darvell B: *Materials science for dentistry*. 9th ed. Boca Raton, Oxford: CRC Press; Woodhead Pub., 2009

- [35] DIN 4760: Gestaltabweichungen. Juni 1982. Berlin: Beuth, 1982 (Deutsche Norm 4760)
- [36] DIN 8785: Oberflächenunvollkommenheiten. Oktober 1999. Berlin: Beuth, 1999 (Deutsche Normen EN ISO 8785)
- [37] DIN EN ISO 14577: Metallische Werkstoffe - Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter. Berlin: Beuth, 2015 (Deutsche Norm 14577)
- [38] DIN EN ISO 4288: Geometrische Produktspezifikationen (GPS). April 1998. Berlin: Beuth, 1998 (Deutsche Normen EN ISO 4288)
- [39] Dörfler H-D: Grenzflächen und kolloid-disperse systeme. Berlin: Springer, 2002
- [40] Dreizen S, Brown L, Daly T, Drane J: Prevention of Xerostomia-Related Dental Caries in Irradiated Cancer Patients. J Dent Res 56, 1977; Nr. 2: 99–104
- [41] Drummond J: Degradation, Fatigue, and Failure of Resin Dental Composite Materials. J Dent Res 87, 2008; Nr. 8: 710–719
- [42] Edelstein B: The dental caries pandemic and disparities problem. BMC oral health 6 Suppl 1, 2006: S2
- [43] Elbishari H, Silikas N, Satterthwaite J: Filler size of resin-composites, percentage of voids and fracture toughness: is there a correlation? Dent Mater J 31, 2012; Nr. 4: 523–527
- [44] Erdemir U, Yildiz E, Eren M, Ozel S: Surface hardness of different restorative materials after long-term immersion in sports and energy drinks. Dent Mater J 31, 2012; Nr. 5: 729–736
- [45] Ernst C-P: ZMK Update Komposite: Einführung – Teil 1-3 | ZMK-aktuell.de | Zahnheilkunde. ZMK-aktuell, 2011
- [46] Ferracane J: Elution of leachable components from composites. J Oral Rehabil 21, 1994; Nr. 4: 441–452
- [47] Ferracane J: Current Trends in Dental Composites. Crit Rev Oral Biol Med 6, 1995; Nr. 4: 302–318
- [48] Ferracane J, Berge H: Fracture Toughness of Experimental Dental Composites Aged in Ethanol. J Dent Res 74, 1995; Nr. 7: 1418–1423

- [49] Ferracane J, Berge H, Condon J: In vitro aging of dental composites in water—Effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res* 42, 1998; Nr. 3: 465–472
- [50] Ferracane J, Moser J, Greener E: Ultraviolet light-induced yellowing of dental restorative resins. *J Prosthet Dent* 54, 1985; Nr. 4: 483–487
- [51] Finer Y, Santerre J: Influence of silanated filler content on the biodegradation of bisGMA/TEGDMA dental composite resins. *J Biomed Mater Res A* 81, 2007; Nr. 1: 75–84
- [52] Finer Y, Santerre J: Biodegradation of a dental composite by esterases: dependence on enzyme concentration and specificity. *J Biomater Sci Polym Ed* 14, 2003; Nr. 8: 837–849
- [53] Freund M, Munksgaard E: Enzymatic degradation of BISGMA/TEGDMA-polymers causing decreased microhardness and greater wear in vitro. *Scand J Dent Res* 98, 1990; Nr. 4: 351–355
- [54] Fulgoni V, Quann E: National trends in beverage consumption in children from birth to 5 years: analysis of NHANES across three decades. *Nutr J* 11, 2012: 92
- [55] Gale M, Darvell B: Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *J Dent* 27, 1999; Nr. 2: 89–99
- [56] Gängler P, Arnold W: Konservierende Zahnheilkunde und Parodontologie. 3., unveränd. Aufl.: Stuttgart, Thieme, 2010 (Zahn-Mund-Kiefer-Heilkunde Lehrbuch zur Aus- und Weiterbildung / Schwenzer, Norbert ; Bd. 4)
- [57] Geurtsen W: Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. *Eur J Oral Sci* 106, 1998; Nr. 2: 687–695
- [58] Gönülol N, Yilmaz F: The effects of finishing and polishing techniques on surface roughness and color stability of nanocomposites. *J Dent* 40 Suppl 2, 2012: e64-70
- [59] Göpferich A: Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials* 17, 1996; Nr. 2: 103–114
- [60] Gross M, Moser J: A colorimetric study of coffee and tea staining of four composite resins. *J Oral Rehabil* 4, 1977; Nr. 4: 311–322
- [61] Hahnel S, Henrich A, Bürgers R, Handel G, Rosentritt M: Investigation of mechanical properties of modern dental composites after artificial aging for one year. *Oper Dent* 35, 2010; Nr. 4: 412–419

- [62] Hahnel S, Henrich A, Rosentritt M, Handel G, Bürgers R: Influence of artificial ageing on surface properties and *Streptococcus mutans* adhesion to dental composite materials. *J Mater Sci Mater Med* 21, 2010; Nr. 2: 823–833
- [63] Hannig C, Hannig M: The oral cavity--a key system to understand substratum-dependent bioadhesion on solid surfaces in man. *Clin Oral Investig* 13, 2009; Nr. 2: 123–139
- [64] Hannig M, Kriener L, Hoth-Hannig W, Becker-Willinger C, Schmidt H: Influence of Nanocomposite Surface Coating on Biofilm Formation In Situ. *J Nanosci Nanotechnol* 7, 2007; Nr. 12: 4642–4648
- [65] Haugstad G: Atomic force microscopy. 1. ed.: Hoboken, NJ, Wiley, 2012
- [66] Heidemann D: Amalgamfreie Füllungstherapie. 1. Aufl.: München, Jena, Urban und Fischer, 2001
- [67] Hellwig E, Klimek J, Attin T: Einführung in die Zahnerhaltung. 6., überarb. Aufl.: Köln, Dt. Ärzte-Verl., 2013
- [68] Herrmann K, Polzin T, Kompatscher M, Mennicke R, Ullner C: Wehrstedt A: Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen. 2., überarb. und erw. Aufl.: Renningen, expert-Verl, 2014
- [69] Ilie N, Hickel R: Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clin Oral Investig* 13, 2009; Nr. 4: 427–438
- [70] Ilie N, Hickel R: Resin composite restorative materials. *Aust Dent J* 56, 2011: 59–66
- [71] Janus J, Fauxpoint G, Arntz Y, Pelletier H, Etienne O: Surface roughness and morphology of three nanocomposites after two different polishing treatments by a multitechnique approach. *Dent Mater* 26, 2010; Nr. 5: 416–425
- [72] Jefferies S: The Art and Science of Abrasive Finishing and Polishing in Restorative Dentistry. *Dent Clin North Am* 42, 1998; Nr. 4: 613–628
- [73] Jones C, Billington R, Pearson G: The in vivo perception of roughness of restorations. *Br Dent J* 196, 2004; Nr. 1: 42-5; discussion 31
- [74] Jung M, Eichelberger K, Klimek J: Surface geometry of four nanofiller and one hybrid composite after one-step and multiple-step polishing. *Oper Dent* 32, 2007; Nr. 4: 347–355
- [75] Jung M: Surface roughness and cutting efficiency of composite finishing instruments. *Oper Dent* 22, 1997; Nr. 3: 98–104

- [76] Kaizer M, Oliveira-Ogliari A de, Cenci M, OPDAM, Moraes R: Do nanofill or submicron composites show improved smoothness and gloss? A systematic review of in vitro studies. *Dent Mater* 30, 2014; Nr. 4: e41-78
- [77] Kakaboura A, Rahiotis C, Zinelis S, Al-Dhamadi Y, Silikas N, Watts D: In vitro characterization of two laboratory-processed resin composites. *Dent Mater* 19, 2003; Nr. 5: 393–398
- [78] Khalichi P, Cvitkovitch D, Santerre J: Effect of composite resin biodegradation products on oral streptococcal growth. *Biomaterials* 25, 2004; Nr. 24: 5467–5472
- [79] Kolbeck C, Rosentritt M, Lang R, Handel G: Discoloration of facing and restorative composites by UV-irradiation and staining food. *Dent Mater* 22, 2006; Nr. 1: 63–68
- [80] Korkmaz Y, Ozel E, Attar N, Aksoy G: The influence of one-step polishing systems on the surface roughness and microhardness of nanocomposites. *Oper Dent* 33, 2008; Nr. 1: 44–50
- [81] Kuper N, van de Sande F, Opdam N, Bronkhorst E, de Soet J, Cenci M, Huysmans M: Restoration materials and secondary caries using an in vitro biofilm model. *J Dent Res* 94, 2015; Nr. 1: 62–68
- [82] Larsen I, Munksgaard E: Effect of human saliva on surface degradation of composite resins. *Eur J Oral Sci* 99, 1991; Nr. 3: 254–261
- [83] Lee S, Huang H, Lin C, Shih Y: Leached components from dental composites in oral simulating fluids and the resultant composite strengths. *J Oral Rehabil* 25, 1998; Nr. 8: 575–588
- [84] Lehmann K, Hellwig E, Wenz H-J: *Zahnärztliche Propädeutik*. 11., überarb. und erw. Aufl.: Köln, Dt. Zahnärzte-Verl., 2009
- [85] Leung V-H, Darvell B: Artificial salivas for in vitro studies of dental materials. *J Dent* 25, 1997; Nr. 6: 475–484
- [86] Lie T: Morphologic studies on dental plaque formation: Summary. *Acta Odontol Scand* 37, 1979; Nr. 2: 73–85
- [87] Lu H, Roeder L, Lei L, Powers J: Effect of Surface Roughness on Stain Resistance of Dental Resin Composites. *J Esthet Restor Dent* 17, 2005; Nr. 2: 102–108
- [88] Macdonald W, Campbell P, Fisher J, Wennerberg A: Variation in surface texture measurements. *J Biomed Mater Res B* 70, 2004; Nr. 2: 262–269

- [89] Mandikos M, McGivney G, Davis E, Bush P, Carter J: A comparison of the wear resistance and hardness of indirect composite resins. J Prosthet Dent 85, 2001; Nr. 4: 386–395
- [90] Marsh P, Martin M: Orale Mikrobiologie. 1. Auflage.: Stuttgart, New York, Thieme, 2003
- [91] Marxkors R, Meiners H: Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde. 5., neu bearb. Aufl.: Köln, Dt. Zahnärzte-Verl., 2001
- [92] McKinney J, Wu W: Chemical Softening and Wear of Dental Composites. J Dent Res 64, 1985; Nr. 11: 1326–1331
- [93] Menges G: Werkstoffkunde Kunststoffe. 5. völlig überarb. Aufl.: München, Wien, Hanser, 2002 (Studentexte Kunststofftechnik)
- [94] Mesquita R, Axmann D, Geis-Gerstorfer J: Dynamic visco-elastic properties of dental composite resins. Dent Mater 22, 2006; Nr. 3: 258–267
- [95] Micheelis W, Hoffmann T: Vierte Deutsche Mundgesundheitsstudie - DMS IV. Köln, Dt. Zahnärzte-Verl., 2006 (Materialienreihe / Institut der Deutschen Zahnärzte 31)
- [96] Mohamed-Tahir M, Tan H, Woo A, Yap A: Laboratory Research - Effects of pH on the Microhardness of Resin-based Restorative Materials. Oper Dent 30, 2005; Nr. 5: 661–666
- [97] Musanje L, Ferracane J: Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite. Biomaterials 25, 2004; Nr. 18: 4065–4071
- [98] Nassar U, Meyer A, Ogle R, Baier R: The effect of restorative and prosthetic materials on dental plaque. Periodontol 2000 8, 1995; Nr. 1: 114–124
- [99] Nedeljkovic I, Teughels W, Munck J, van Meerbeek B, van Landuyt K: Is secondary caries with composites a material-based problem? Dent Mater 31, 2015; Nr. 11: e247-e277
- [100] Ng S, Ni Mhurchu C, Jebb S, Popkin B: Patterns and trends of beverage consumption among children and adults in Great Britain, 1986-2009. The British journal of nutrition 108, 2012; Nr. 3: 536–551
- [101] Oilo G: Biodegradation of dental composites/glass-ionomer cements. Adv Dent Res 6, 1992: 50–54

- [102] OLYMPUS: OLYMPUS | News Release: Confocal Laser Scanning Microscope "OLS 3000" World's Highest Resolution of 0.12µm. URL <http://www.olympus-global.com/en/news/2004a/nr040326ols3e.jsp>
- [103] Opdam N, van de Sande F, Bronkhorst E: Longevity of posterior composite restorations: a systematic review and meta-analysis. *J Dent Res* 93, 2014; Nr. 10: 943–949
- [104] Opdam N, Roeters J, Boer T, Pesschier D, Bronkhorst E: Voids and porosities in class I micropreparations filled with various resin composites. *Oper Dent* 28, 2003; Nr. 1: 9–14
- [105] Ottenga M, Mjör I: Amalgam and composite posterior restorations: curriculum versus practice in operative dentistry at a US dental school. *Oper Dent* 32, 2007; Nr. 5: 524–528
- [106] Owens D, Wendt R: Estimation of the surface free energy of polymers. *J Appl Polym Sci* 13, 1969; Nr. 8: 1741–1747
- [107] Oysaed H, Ruyter I: Water Sorption and Filler Characteristics of Composites for Use in Posterior Teeth. *J Dent Res* 65, 1986; Nr. 11: 1315–1318
- [108] Padovani G, Fúcio S, Ambrosano G, Sinhoreti M, Puppini-Rontani R: In situ surface biodegradation of restorative materials. *Oper Dent* 39, 2014; Nr. 4: 349–360
- [109] Paula A de, Fúcio S de, Alonso R, Ambrosano G, Puppini-Rontani R: Influence of chemical degradation on the surface properties of nano restorative materials. *Oper Dent* 39, 2014; Nr. 3: E109-17
- [110] Pereira C, Eskelson E, Cavalli V, Liporoni P, Jorge A, do Rego M: Streptococcus mutans biofilm adhesion on composite resin surfaces after different finishing and polishing techniques. *Oper Dent* 36, 2011; Nr. 3: 311–317
- [111] Petersen P, Bourgeois D, Ogawa H, Estupinan-Day S, Ndiaye C: The global burden of oral diseases and risks to oral health. *Bull World Health Org* 83, 2005; Nr. 9: 661–669
- [112] Petersen P, Yamamoto T: Improving the oral health of older people: the approach of the WHO Global Oral Health Programme. *Community Dent Oral Epidemiol* 33, 2005; Nr. 2: 81–92

- [113] Polydorou O, König A, Hellwig E, Kummerer K: Long-term release of monomers from modern dental-composite materials. *Eur J Oral Sci* 117, 2009; Nr. 1: 68–75
- [114] Pharmazeutisches Laboratorium des NRF: Standardisierte Rezepturen (NRF/SR). 4. überarb. Aufl. Eschborn: Govi, 2007
- [115] Quirynen M, Bollen C: The influence of surface roughness and surface-free energy on supra- and subgingival plaque formation in man. A review of the literature. *J Clin Periodontol* 22, 1995; Nr. 1: 1–14
- [116] Quirynen M, Bollen M, Papaioannou W, van Eldere J, van Steenberghe D: The Influence of Titanium Abutment Surface Roughness on Plaque Accumulation and Gingivitis Short-Term Observations. *Int J Oral Maxillofac Implants* 11, 1996; Nr. 2: 169–178
- [117] Quirynen M, Marechal M, Busscher H, Weerkamp A, Arends J, Darius P, van Steenberghe D: The Influence of Surface Free-energy on Planimetric Plaque Growth in Man. *J Dent Res* 68, 1989; Nr. 5: 796–799
- [118] Quirynen M, Marechal M, Busscher H, Weerkamp A, Darius P, Steenberghe D: The influence of surface free energy and surface roughness on early plaque formation. An in vivo study in man. *J Clin Periodontol* 17, 1990; Nr. 3: 138–144
- [119] Roulet J-F: Degradation of dental polymers. Basel, New York: Karger, 1987
- [120] Rüttermann S, Bergmann N, Beikler T, Raab W, Janda R: Bacterial viability on surface-modified resin-based dental restorative materials. *Arch Oral Biol* 57, 2012; Nr. 11: 1512–1521
- [121] Sabu T, Kuruvilla J, Malhotra K, Sreekala M: Polymer Composites, 3 Vols: Wiley-VCH, 2013
- [122] Santerre J, Shajii L, Tsang H: Biodegradation of Commercial Dental Composites by Cholesterol Esterase. *J Dent Res* 78, 1999; Nr. 8: 1459–1468
- [123] Sarac D, Sarac Y, Kulunk S, Ural C, Kulunk T: The effect of polishing techniques on the surface roughness and color change of composite resins. *J Prosthet Dent* 96, 2006; Nr. 1: 33–40
- [124] Sarrett D: Clinical challenges and the relevance of materials testing for posterior composite restorations. *Dent Mater* 21, 2005; Nr. 1: 9–20
- [125] Sarrett D, Coletti D, Peluso A: The effects of alcoholic beverages on composite wear. *Dent Mater* 16, 2000; Nr. 1: 62–67

- [126] Scheie A: Mechanisms of Dental Plaque Formation. *Adv Dent Res* 8, 1994; Nr. 2: 246–253
- [127] Schendera C: Regressionsanalyse mit SPSS. 2., korr. und aktualisierte Aufl.: München, De Gruyter Oldenbourg, 2014
- [128] Schmidt R: Werkstoffverhalten in biologischen Systemen. 2. Aufl. Berlin : Springer, 1999
- [129] Schnabel W: Polymer degradation. 1981
- [130] Schwartz J, Söderholm K: Effects of filler size, water, and alcohol on hardness and laboratory wear of dental composites. *Acta Odontol Scand* 62, 2004; Nr. 2: 102–106
- [131] Schweikl H, Spagnuolo G, Schmalz G: Genetic and Cellular Toxicology of Dental Resin Monomers. *J Dent Res* 85, 2006; Nr. 10: 870–877
- [132] Schwuger M: Lehrbuch der Grenzflächenchemie.: Stuttgart, Thieme, 1996
- [133] Seemann R, Pfefferkorn F, Hickel R: Behaviour of general dental practitioners in Germany regarding posterior restorations with flowable composites. *Int Dent J* 61, 2011; Nr. 5: 252–256
- [134] Seidel W, Hahn F: Werkstofftechnik. 9., überarb. Aufl.: München, Hanser, 2012 (Lernbücher der Technik)
- [135] Selwitz R, Ismail A, Pitts N: Dental caries. *Lancet* 369, 2007; Nr. 9555: 51–59
- [136] Shajii L, Paul Santerre J: Effect of filler content on the profile of released biodegradation products in micro-filled bis-GMA/TEGDMA dental composite resins. *Biomaterials* 20, 1999; Nr. 20: 1897–1908
- [137] Sideridou I, Achilias D: Elution study of unreacted Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, and Bis-EMA from light-cured dental resins and resin composites using HPLC. *J Biomed Mater Res Part B* 74, 2005; Nr. 1: 617–626
- [138] Soderholm K-J: Degradation of Glass Filler in Experimental Composites. *J Dent Res* 60, 1981; Nr. 11: 1867–1875
- [139] Soderholm K-J: Leaking of Fillers in Dental Composites. *J Dent Res* 62, 1983; Nr. 2: 126–130
- [140] Soderholm K-J, Mukherjee R, Longmate J: Filler Leachability of Composites Stored in Distilled Water or Artificial Saliva. *J Dent Res* 75, 1996; Nr. 9: 1692–1699

- [141] Soderholm K-J, Zigan M, Ragan M, Fischlschweiger W, Bergman M: Hydrolytic Degradation of Dental Composites. J Dent Res 63, 1984; Nr. 10: 1248–1254
- [142] Stamm M: Polymer surfaces and interfaces. 1. ed.: Berlin, Springer, 2008 (Springer ebook collection / Chemistry and Materials Science 2005-2008)
- [143] Sunbul H, Silikas N, Watts D: Surface and bulk properties of dental resin-composites after solvent storage. Dent Mater 32, 2016; Nr. 8: 987–997
- [144] Taylor R, Verran J, Lees G, Ward A: The influence of substratum topography on bacterial adhesion to polymethyl methacrylate. J Mater Sci Mater Med 9, 1998; Nr. 1: 17–22
- [145] Teughels W, van Assche N, Sliepen I, Quirynen M: Effect of material characteristics and/or surface topography on biofilm development. Clin Oral Implants Res 17 Suppl 2, 2006: 68–81
- [146] Thomas T: Rough surfeces. 2. ed.: London, Imperial College press, 1999
- [147] Tuncer S, Demirci M, Tiryaki M, Unlü N, Uysal Ö: The effect of a modeling resin and thermocycling on the surface hardness, roughness, and color of different resin composites. J Esthet Restor Dent 25, 2013; Nr. 6: 404–419
- [148] Turssi C, Hara A, Serra M, Rodrigues A: Effect of storage media upon the surface micromorphology of resin-based restorative materials. J Oral Rehabil 29, 2002; Nr. 9: 864–871
- [149] Uchida H, Vaidyanathan J, Viswanadhan T, Vaidyanathan T: Color stability of dental composites as a function of shade. J Prosthet Dent 79, 1998; Nr. 4: 372–377
- [150] Van Dijken J, Ruyter I: Surface characteristics of posterior composites after polishing and toothbrushing. Acta Odontol Scand 45, 1987; Nr. 5: 337–346
- [151] Van Landuyt K, Nawrot T, Geebelen B: How much do resin-based dental materials release? A meta-analytical approach. Dent Mater 27, 2011; Nr. 8: 723–747
- [152] Venturini D, Cenci M, Demarco F, Camacho G, Powers J: Effect of polishing techniques and time on surface roughness, hardness and microleakage of resin composite restorations. Oper Dent 31, 2006; Nr. 1: 11–17
- [153] Volk R: Rauheitsmessung. 2., überarb. Aufl.: Berlin, Wien, Zürich, Beuth, 2013 (Praxis: Messwesen)

- [154] Warkentin M: Werkstoffkundliche und strukturmorphologische Charakterisierung von Zahnhartsubstanzen und dentalen Füllungskompositen.: Rostock, Habilitationsschrift, 2014
- [155] Wenzel R: Resistance of solid surfaces to wetting by water. Ind Eng Chem 28, 1936; Nr. 8: 988–994
- [156] Wilhelm S, Gröbler B, Gluch M: Heinz H: 337 Zeiss Grundlagen D. F
- [157] Wu W, McKinney J: Influence of Chemicals on Wear of Dental Composites. J Dent Res 61, 1982; Nr. 10: 1180–1183
- [158] Yap A, Tan S, Wee S, Lee C, Lim E, Zeng K: Chemical degradation of composite restoratives. J Oral Rehabil 28, 2001; Nr. 11: 1015–1021
- [159] Zhou M, Drummond J, Hanley L: Barium and strontium leaching from aged glass particle/resin matrix dental composites. Dent Mater 21, 2005; Nr. 2: 145–155
- [160] Zisis T, Kordolemis A, Giannakopoulos A: Development of Strong Surfaces Using Functionally Graded Composites Inspired by Natural Teeth - Finite Element and Experimental Verification. J Eng Mater Technol 132, 2010; Nr. 1: 011010

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Strukturformeln gebräuchlicher Monomere	4
Abb. 2: Schematische Darstellung zum Verbund Matrix - Füllstoffe	5
Abb. 3: Ordnungssystem der Gestaltabweichungen	9
Abb. 4: Bildung der mittleren Rauheit R_a	10
Abb. 5: Definition der Oberflächenspannung	13
Abb. 6: Dreiphasenkontakt zwischen Festkörperoberfläche und Flüssigkeit	14
Abb. 7: Schematische Darstellung der Berechnung der freien Oberflächenenergie für zwei Testflüssigkeiten nach der OWRK-Methode	16
Abb. 8: Plaque und freie Oberflächenenergie verschiedener Restaurationsmaterialien	21
Abb. 9: Schematischer Überblick zur Initialen Bakterienadhäsion	22
Abb. 10: Ablauf des Verschleißes von Kompositen	25
Abb. 11: Schematischer Versuchsaufbau	33
Abb. 12: Schematischer Aufbau Rasterkraftmikroskop	34
Abb. 13: Schematischer Aufbau Konfokales Laser-Scanning Mikroskop (CLSM)	35
Abb. 14: Schematische Darstellung eines Kompositprüfkörpers mit Koordinatensystem	38
Abb. 15: Meniskus-Methode: links schematische Darstellung, rechts fotografische Aufnahme (Kompositprüfkörper (Arabesk® Flow))	43
Abb. 16a: Schematische Darstellung des elastisch-plastischen Eindringvorgangs 16b: Gemessenen Kraft-Weg-Abhängigkeit (Eindringkurve)	44
Abb. 17: Ausgangszustand der drei untersuchten Komposite vor Degradation	47
Abb. 18: 2D-Darstellung der Oberflächenimperfectionen vor der Degradation	48
Abb. 19: 3D-Ansicht der Oberflächenimperfectionen vor der Degradation	49
Abb. 20: Profillinie mit Darstellung der Oberflächenimperfectionen vor der Degradation	49
Abb. 21: AFM-Aufnahme vor der Degradation	51
Abb. 22: CLSM-Aufnahme vor der Degradation	51
Abb. 23: Prüfareal vor Degradation	53
Abb. 24: Prüfareal nach Degradation und sichtbarer Schmierschicht	53
Abb. 25: Prüfareal nach Degradation und Reinigung mit Isopropanol	53

Abb. 26: CLSM-Aufnahme der Grenzfläche des Komposits zum Einbettmedium	54
Abb. 27: REM-Aufnahme der Grenzfläche des Komposits zum Einbettmedium ..	54
Abb. 28: Rauheitsdifferenz ΔsRa über den Degradationszeitraum in Abhängigkeit des Degradationsmediums von Arabesk® Flow, poliert	55
Abb. 29: Rauheitsdifferenz ΔsRa über den Degradationszeitraum in Abhängigkeit des Degradationsmediums von Arabesk® Top, poliert	55
Abb. 30: Rauheitsdifferenz ΔsRa über den Degradationszeitraum in Abhängigkeit des Degradationsmediums von GrandioSO®, poliert	56
Abb. 31: Rauheitsdifferenz ΔsRa über den Degradationszeitraum in Abhängigkeit des Degradationsmediums von Arabesk® Flow, unpoliert	56
Abb. 32: Rauheitsdifferenz ΔsRa über den Degradationszeitraum in Abhängigkeit des Degradationsmediums von Arabesk® Top, unpoliert	57
Abb. 33: Rauheitsdifferenz ΔsRa über den Degradationszeitraum in Abhängigkeit des Degradationsmediums von GrandioSO®, unpoliert	57
Abb. 34: Fast-Fourier-Transformation (FFT) vor und nach Degradation (Ethanol (60%), 180 Tage) von Arabesk® Flow, poliert	58
Abb. 35: Fast-Fourier-Transformation (FFT) vor und nach Degradation (Ethanol (60%), 180 Tage) von Arabesk® Top, poliert	59
Abb. 36: Fast-Fourier-Transformation (FFT) vor und nach Degradation (Ethanol (60%), 180 Tage) von GrandioSO®, poliert	59
Abb. 37: Zeitlicher Verlauf des Kontaktwinkels (Sessile Drop-Methode)	61
Abb. 38: Detaildarstellung des zeitlichen Verlaufs des Kontaktwinkels (Sessile Drop-Methode)	62
Abb. 39: Vergleich des Kontaktwinkels (Sessile Drop-Methode) von Arabesk® Flow (AF), (poliert vs. unpoliert).....	63
Abb. 40: Vergleich des Kontaktwinkels (Sessile Drop-Methode) von Arabesk® Top (AT), (poliert vs. unpoliert)	64
Abb. 41: Vergleich des Kontaktwinkels (Sessile Drop-Methode) von GrandioSO® (G), (poliert vs. unpoliert)	64
Abb. 42: Zeitlicher Verlauf der freien Oberflächenenergie (SE) Arabesk® Flow, poliert	65
Abb. 43: Zeitlicher Verlauf der freien Oberflächenenergie (SE) Arabesk® Top, poliert	66

Abb. 44: Zeitlicher Verlauf der freien Oberflächenenergie (SE) GrandioSO [®] , poliert	67
Abb. 45: Zeitlicher Verlauf der freien Oberflächenenergie (SE) Arabesk [®] Flow, unpoliert	69
Abb. 46: Zeitlicher Verlauf der freien Oberflächenenergie (SE) Arabesk [®] Top, unpoliert	70
Abb. 47: Zeitlicher Verlauf der freien Oberflächenenergie (SE) GrandioSO [®] , unpoliert	71
Abb. 48: Zeitlicher Verlauf des Kontaktwinkels (Meniskus-Methode)	74
Abb. 49: Detaildarstellung des zeitlichen Verlaufs des Kontaktwinkels (Meniskus-Methode)	75
Abb. 50: Vergleich des Kontaktwinkels (Meniskus-Methode) von Arabesk [®] Flow (AF), (poliert vs. unpoliert)	76
Abb. 51: Vergleich des Kontaktwinkels (Meniskus-Methode) von Arabesk [®] Top (AT), (poliert vs. unpoliert)	76
Abb. 52: Vergleich des Kontaktwinkels (Meniskus-Methode) von GrandioSO [®] (G), (poliert vs. unpoliert)	77
Abb. 53: Zeitlicher Verlauf der Mikrohärte	78
Abb. 54: Detaildarstellung des zeitlichen Verlaufs der Mikrohärte	79
Abb. 55: Vergleich der Mikrohärte von Arabesk [®] Flow (AF), (poliert vs. unpoliert)	80
Abb. 56: Vergleich der Mikrohärte von Arabesk [®] Top (AT), (poliert vs. unpoliert)	81
Abb. 57: Vergleich der Mikrohärte von GrandioSO [®] (G), (poliert vs. unpoliert) ...	81
Abb. 58: Gegenüberstellung von Absolutwerten und der prozentualen Veränderung des Kontaktwinkels in Abhängigkeit von den korrelierenden Variablen (Degradationszeit, Komposit, Politur)	84
Abb. 59: Gegenüberstellung von Absolutwerten und der prozentualen Veränderung der Mikrohärte in Abhängigkeit von den korrelierenden Variablen (Komposit, Degradationsmedium, Politur)	87
Abb. 60: TEM-Aufnahme, Übersichtsaufnahme (GrandioSO [®])	93
Abb. 61: TEM-Aufnahme, Detailaufnahme (GrandioSO [®])	94

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Zusammensetzung der Komposite	31
Tab. 2: AFM Messung der Oberflächenrauheit sRa vor der Degradation.....	50
Tab. 3: Vergleichsmessung der mittleren Rauheit sRa mittels AFM und CLSM im Vorversuch	52
Tab. 4: Mittlere Rauheit sRa mittels CLSM mit und ohne Schmierschicht.....	52
Tab. 5: Korrelation zwischen der freien Oberflächenenergie und der Degradationszeit mit Darstellung der Veränderungen der polaren und dispersen Anteile bei den polierten Kompositen	68
Tab. 6: Korrelation zwischen der freien Oberflächenenergie und der Degradationszeit mit Darstellung der Veränderungen der polaren und dispersen Anteile bei den unpolierten Kompositen	72
Tab. 7: Lineare Regressionsanalyse der Absolutwerte des Kontaktwinkels.....	82
Tab. 8: Lineare Regressionsanalyse der prozentualen Veränderung des Kontaktwinkels.....	83
Tab. 9: Lineare Regressionsanalyse der Absolutwerte der Mikrohärtة	85
Tab. 10: Lineare Regressionsanalyse der prozentualen Veränderung der Mikrohärtة.....	86

Thesen zur Dissertation

„Einfluss künstlicher Alterung auf die Oberflächeneigenschaften von Füllungskompositen“

Zum Abschluss der vorliegenden Arbeit sind folgende Thesen zu formulieren:

1. Füllungskomposite unterliegen in der Mundhöhle unter anderem durch die Kaubewegungen, zahlreichen Nahrung- und Speichelbestandteilen einer kombiniert mechanisch sowie chemischen Alterung.
2. Veränderungen von mechanischen Eigenschaften sowie Veränderungen der Oberfläche sind von klinischer Relevanz, da Sekundärkaries oder Füllungsfrakturen die Hauptursachen für Misserfolge in der Füllungstherapie darstellen.
3. Zur Charakterisierung der Alterung stehen eine Vielzahl an möglichen Modellen und Degradationsmedien in Form von Nahrungsmittelsimulantien zur Verfügung.
4. Die Degradation wurde untersucht, indem unterschiedlich hoch gefüllte Komposite mit 2 Ausgangszuständen (poliert/unpoliert) in einer repräsentativen Auswahl an Degradationsmedien über einen Zeitraum von 180 Tagen gealtert wurden. Somit war es möglich den Einfluss dieser vier Variablen auf den Umfang der Degradation untereinander abzuschätzen.
5. Die Messgrößen Kontaktwinkel und Mikrohärte zeigten in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt, dem Degradationsmedium und dem Politurzustand signifikante Veränderungen über die Zeit.
6. Komposite mit ähnlicher Matrix, aber mit unterschiedlichen Füllstoffanteilen weisen sowohl hinsichtlich des Kontaktwinkel als auch der Mikrohärte kein identisches Degradationsverhalten auf.

7. Das Degradationsverhalten ist insbesondere für die Mikrohärtigkeit abhängig vom eingesetzten Degradationsmedium und zeigt unter Degradation mit Ethanol die größte Verringerung.
8. Die zusätzliche Oberflächenpolitur führt neben dem Einfluss auf die unmittelbar zu erzielenden Oberflächengüte auch zu einem reduzierten Degradationsumfang. Demnach sollte in der Klinik grundsätzlich eine additive Politur auch aus diesem Grund erfolgen.
9. Über den gesamten Inkubationszeitraum ist der Degradationsumfang nicht für alle Messzeitpunkte gleichmäßig, sondern manifestiert sich als signifikante Veränderung erst nach der maximalen Degradationszeit von 180 Tagen.
10. Klassische Kenngrößen der Rauheit wie R_a sind zur Beschreibung von initialen Veränderungen der Oberfläche nur bedingt geeignet und sollten um Verfahren wie der Analyse des Ortsfrequenzspektrums ergänzt werden. Hierbei wird das Oberflächenprofil mittels Fourier Transformation in einzelne Ortsfrequenzen zerlegt und die Amplitudenverteilungen zwischen den Messzeitpunkten verglichen.
11. Als Konsequenz der nachgewiesenen reduzierten Mikrohärtigkeit und erhöhten Hydrophilie nach künstlicher Alterung können klinisch beschleunigte Abrasion und vermehrte Plaqueanlagerung abgeleitet werden.
12. Die Beeinflussung dieser Parameter sind möglicherweise klinisch ursächlich für ein Versagen der Füllung.
13. Basierend auf der statistischen Auswertung mittels Regressionsanalyse zeigt sich, dass der Füllstoffgehalt eine zentrale Bedeutung nicht nur in Bezug auf die Ausgangsparameter, sondern auch auf den Umfang der Degradation besitzt.
14. Aufgrund der Grenzen des angewandten Modells muss in vivo aufgrund von zusätzlichen enzymatischen und mechanisch-dynamischen Einflüssen mit einer verstärkten Alterung gerechnet werden.
15. Als klinische Empfehlung sollte daher auf den Einsatz von hochgefüllten, optimal polierten Kompositen zur Minimierung der Degradation geachtet werden.

Lebenslauf

Vor- und Zuname:	Jörn Erik Krüger
Geburtstag:	18.10.1990
Geburtsort:	Perleberg
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schulbildung

1998 - 2001	Grundschule III Wittenberge
2001 - 2009	Marie-Curie-Gymnasium Wittenberge
2009	Abitur

Studium

seit WS 2009/2010	Studium der Zahnmedizin an der Universität Rostock
März 2011	Zahnärztliche Vorprüfung (Physikum)
seit August 2011	Promotion (Betreuung: Prof. Dr.- Ing. Behrend und Prof. Dr. med. dent. Ottl)
August - Dezember 2013	Auslandsstudium der Zahnmedizin an der Universität Oslo (Erasmusprogramm)
seit Januar 2014	Fortsetzung des Studiums der Zahnmedizin an der Universität Rostock
November 2015	Approbation als Zahnarzt
Januar – Juni 2016	Tätigkeit als Ausbildungsassistent in der Praxis PD. Dr. med. dent. Machinek in Rostock
Seit September 2016	Tätigkeit als Ausbildungsassistent in der Praxis Dr. med. dent. von Schwanewede in Rostock

Publikationen

Warkentin M, Krüger JE, Glinsky M, Ottl P, Specht O. (2015) In vitro aging behavior of dental composites – mechanical and physicochemical aspects. 23rd European Dental Materials Conference, 27.-28.08.2015 Nürnberg. European Journal of Prosthodontics & Restorative Dentistry P40

Krüger J, Specht O, Ottl P, Warkentin M. In vitro ageing behavior of dental composite material (2015) International Association of Dental Research, 11.-14.03.2015 Boston, USA JDR 94 A Abstract 1986

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich,
diese eingereichte Dissertation mit dem Titel:

„Einfluss künstlicher Alterung auf die Oberflächeneigenschaften von
Füllungskompositen“

selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen
Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, die herangezogenen Quellen wörtlich oder
sinngemäß entnommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe.

Rostock, den 09.05.2017

Jörn Erik Krüger