

Aus der Klinik für Zahnerhaltung, Parodontologie und Präventive Zahnheilkunde,

Universitätsklinikum des Saarlandes, Homburg/Saar

Direktor: Prof. Dr. M. Hannig

# **Einfluss von kaltem atmosphärischem Plasma auf den Haftverbund von Kompositreparaturen**

*Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Zahnheilkunde*

**der Medizinischen Fakultät**

**der UNIVERSITÄT DES SAARLANDES**

2016

vorgelegt von:

Elena Heib

geb. am: 17.07.1988 in Gießen

Tag der Promotion:

Dekan: Prof. Dr. M.D. Menger

1. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Balkenhol

2. Berichterstatter:

*Philipp*  
*und meinen Eltern gewidmet*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	Deutsche Zusammenfassung .....	1
1.2	Abstract.....	3
<b>2</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>LITERATURÜBERSICHT .....</b>	<b>5</b>
3.1	Füllungswerkstoffe .....	5
3.1.1	Matrix.....	6
3.1.2	Füllstoffe .....	7
3.1.3	Verbundphase .....	9
3.2	Reparatur von defekten Füllungen.....	9
3.2.1	Gründe für eine Reparatur .....	10
3.2.2	Vorteile und Problematiken der Reparatur .....	10
3.2.3	Bindungsmechanismen .....	11
3.2.4	Konditionierung der Reparaturfläche .....	12
3.3	Ziel der Arbeit.....	19
<b>4</b>	<b>MATERIAL UND METHODE .....</b>	<b>20</b>
4.1	Rahmenbedingungen .....	20
4.2	Material.....	20
4.2.1	Plasmajet.....	23
4.2.2	Codierung der Prüfkörper .....	24
4.3	Scherbindungsfestigkeitsversuch.....	24
4.3.1	Prüfkörperherstellung .....	24

4.3.2	Konditionierung der Proben.....	26
4.3.3	Scherbindungsfestigkeitsprüfung.....	28
4.3.4	Auswertung.....	28
4.4	REM-Analyse .....	30
4.5	Statistische Analyse .....	31
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>32</b>
5.1	Charisma.....	32
5.1.1	Ergebnisse des SBS-Versuchs .....	32
5.1.2	REM-Analyse .....	34
5.2	Durafill VS.....	36
5.2.1	Ergebnisse des SBS-Versuchs .....	36
5.2.2	REM-Analyse .....	38
5.3	Filtek Supreme XTE.....	40
5.3.1	Ergebnisse des SBS-Versuchs .....	40
5.3.2	REM-Analyse .....	42
5.4	Vergleich der Materialien untereinander .....	44
5.4.1	Ergebnisse des SBS-Versuchs .....	44
5.4.2	REM-Analyse .....	45
<b>6</b>	<b>DISKUSSION.....</b>	<b>47</b>
6.1	Bewertung der Methodik .....	47
6.1.1	Lagerung .....	47
6.1.2	Material.....	48
6.1.3	Konditionierung .....	48
6.1.4	Prüfverfahren/ Testmethoden.....	48

6.2	Bewertung der Ergebnisse .....	50
6.2.1	Einfluss der Lagerung auf die Reparaturfestigkeit .....	51
6.2.2	Einfluss des Kompositmaterials auf die Reparaturfestigkeit .....	52
6.2.3	Einfluss der Konditionierung auf die Reparaturfestigkeit .....	54
6.3	Schlussfolgerungen/ Konklusionen .....	58
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>59</b>
<b>8</b>	<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>67</b>
<b>9</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>68</b>
9.1	Abkürzungsverzeichnis.....	68

# 1 Zusammenfassung

## 1.1 Deutsche Zusammenfassung

Komposite haben sich zu einem bewährten Füllungsmaterial der modernen Zahnmedizin entwickelt. Bei zunehmendem Gebrauch von Kunststofffüllungen und steigender Nutzungsperiode erhöht sich die Anzahl an Defekten. Daraus ergibt sich ein gesteigerter Bedarf an Reparaturmöglichkeiten. Anhand einer Vielzahl von Einflussgrößen wird entschieden, ob der komplette Austausch der Füllung indiziert oder eine Füllungsreparatur ausreichend ist. Bei der Reparatur stellt jedoch die Anbindung an gealterte Materialien ein Problem dar.

Ziel der Arbeit war es, den Einfluss des verwendeten Füllungswerkstoffes sowie der Konditionierung der Reparaturstelle auf die Reparaturfestigkeit gealterter Kompositproben zu untersuchen.

Die gewählten Materialien Charisma, Durafill VS, Filtek Supreme XTE repräsentieren einen Querschnitt der heutigen Komposite. Die Verarbeitung verwendeter Materialien wurde nach Herstellerangaben durchgeführt. Die drei Komposite wurden zunächst einer Thermowechselbelastung unterzogen. Anschließend wurden die gealterten Proben unterschiedlich konditioniert. Dies waren das mechanische Anrauen der Oberfläche, die physikalische Vorbehandlung mittels eines „kalten“ Plasmajet, die chemische Konditionierung mit einem Haftvermittler sowie Kombinationen der genannten Verfahren. Zum Schluss brachte man auf die vorbehandelten Prüfkörper die Reparaturfüllung auf.

Nach der Reparatur wurde die initiale Verbundfestigkeit (nach 24 h) sowie die Beständigkeit des Verbundes nach einer Thermowechselbelastung mit Hilfe eines Scherbindungsfestigkeitsversuches untersucht. Die daraus resultierenden Gruppen wurden miteinander verglichen. Neben der Scherbindungsfestigkeit wurde der Frakturtyp aufgezeichnet und zusätzlich REM-Analysen der Reparaturquerschnitte ausgewertet.

Die höchsten absoluten Reparaturfestigkeitswerte wurden in der Gruppe Charisma + experimentelles Bonding + 24 h erreicht. Innerhalb der Materialien erreichte die Plasmajet + experimentelles Bonding nach Thermowechselbelastung jeweils die geringsten Medianwerte. Die Lagerung hatte bei Konditionierung mit experimentellem Bonding keinen signifikanten Einfluss auf die Scherbindungsfestigkeit. Bei Gruppen, die mit dem Plasmajet bestrahlt wurden,

kam es hingegen nach Thermowechselbelastung immer zu einer signifikanten Minderung der Scherbindungsfestigkeit. Die Konditionierung mit dem experimentellen Bonding führte vorwiegend zu gemischten und kohäsiven Bruchtypen. Wohingegen bei Prüfgruppen, welche mit Plasmajet bestrahlt wurden, der Frakturtyp ausnahmslos adhäsiv war.

Zusammenfassend weist die Plasmajetbehandlung für die intraorale Anwendung zurzeit keinen Vorteil gegenüber der herkömmlichen Adhäsivtechnik auf. Zur Verbesserung der Anbindung an gealterte Kompositfüllungen sollten die Oberflächen nach Anrauhung mit einem acetonehaltigen Bonding benetzt werden.

## 1.2 Abstract

### **Influence of cold atmospheric plasma on bond strength of dental composite repairs**

Within the last few decades dental resin composites became to be an established restorative material in modern dentistry. With increased application of resin-based composites and longer times of utilisation the amount of defects increases. Therefore better means of repair are needed. The decision whether to repair or to replace dental fillings is influenced by a multitude of factors. When deciding to repair, the link between old and new dental resin composite can prove difficult.

The aim of the present study was to investigate the influence of surface conditioning and the later used filling material on shear bond strength of the repaired filling.

Three different resin-based composites were used for the experiments: Charisma, Durafill VS and Filtek Supreme XTE, representing a profile of today's used dental composites. All materials were handled accordingly to their respective manufacturers instructions.

First, all composites were stored in deionized water to artificially age the used material by means of thermocycling. Afterwards the aged specimens were conditioned in different fashions. There were a grounding of the surface, a physical pretreatment with cold atmospheric plasma, a chemical conditioning with a bonding agent and a combination of described treatments. Finally the repair composite was applied onto the aged and conditioned specimen. After that the repair strength was tested by means of a shear bond strength test after a) 24h and b) thermocycling. Resulting groups were matched. Additionally to shear bond strength tests, fracture types were noted and cross-sections through the shear bond strength specimens were analysed using REM.

Highest absolute shear bond strength values were obtained by bonding agent treated Charisma after 24h of storage. Treatment with plasma jet + bonding agent after thermocycling produced the lowest median shear bond strength value for any material. Storage had no influence on the shear bond strength value when priorly bonding agent treatment was performed. When plasma jet was applied shear bond strength significantly dropped after thermocycling. Respecting fracture types, bonding agent treatment predominantly produced mixed and cohesive fracture types. If treated with plasma jet the fracture type invariably was an adhesive one.

In conclusion, intraoral plasma jet pretreatment had no benefit to traditional bonding techniques. To improve adhesion, grounding of the respective surfaces and then subsequent coating with an acetone-based bonding is recommended.

## 2 Einleitung

Zahnärztliche Behandlungskonzepte erleben in den letzten Dekaden einen Wandel. Die Prävention rückt in den Vordergrund. Bereits im Kindergarten setzen Präventionsprogramme an, in denen über Zahnpflege/-hygiene informiert wird. Gemäß Angaben der vierten deutschen Mundgesundheitsstudie haben 70% der Zwölfjährigen ein naturgesundes Gebiss (Micheelis and Schiffner, 2006). Bei Erwachsenen ist erstmalig ein deutlicher Rückgang der Kariesprävalenz zu verzeichnen: Der Kariesindex ist von 16,1 DMFT im Jahr 1997 auf 14,5 DMFT im Jahr 2005 gefallen. Die hohe Kariesinzidenz der Vergangenheit, z.T. geprägt durch ausge dehnte kariöse Läsionen, erforderte umfangreiche restaurative Maßnahmen. 95,6% der kariösen Zähne in Deutschland sind restaurativ versorgt (Micheelis and Schiffner, 2006). Durch den steigenden Anspruch an Ästhetik ist ein Bedarf an minimalinvasiven und zahnfarbenen Therapieverfahren, mitsamt geeigneten Instrumenten und Werkstoffen, entstanden.

Amalgam war als direkter Füllungswerkstoff lange Zeit der Standard. Jedoch werden bereits seit Jahrzehnten zahnfarbene Werkstoffe verwendet und verdrängen in vielen Ländern zunehmend die metallischen Füllungswerkstoffe für Restaurationen im Seitenzahnbereich (Gordan et al., 2012). Dentale Amalgame benötigen eine definierte Präparationsform. Um einer Amalgamfüllung genügend Retention zu bieten, muss mehr gesunde Zahnhartsubstanz entfernt werden, als erforderlich (Ahlers, 2004). Die Black'sche Präparationsregel (1895) für Amalgame „Extension for prevention“ wird durch die minimalinvasive Adhäsivtechnik umgekehrt in „Prevention instead of extension“. Als zahnfarbene Füllungswerkstoffe werden üblicherweise Komposite eingesetzt. Kompositfüllungen zeigen bei absoluter Trockenlegung eine ebenso hohe Überlebensrate wie Amalgamrestaurationen (Heintze and Rousson, 2012). Adhäsive Kompositrestaurationen sind zum jetzigen Zeitpunkt als langlebige Standardbehandlung mit vielfältigem Einsatzgebiet anzusehen.

Während der Nutzungsperiode können Füllungen durch Traumata oder Überbelastung beschädigt werden. Außerdem kann es zur Ausbildung von Sekundärkaries kommen, was ein zahnärztliches Handeln dringend erforderlich macht. Anhand einer Vielzahl von Einflussgrößen wird entschieden, ob der komplette Austausch der Füllung indiziert ist oder eine Füllungsreparatur ausreichend scheint.

Bei einer Reparatur stellt die Anbindung an gealterte Materialien ein Problem dar. Die Oberfläche weist teilweise Degradationsphänomene auf und ist zudem wassergesättigt (Balkenhol et al., 2008).

### 3 Literaturübersicht

Kompositfüllungen (im Seitenzahnbereich) haben eine 5-Jahres-Überlebensrate von 97-99% (Demarco et al., 2012). Circa die Hälfte der Behandlungszeit investiert der Zahnarzt in den Ersatz defekter Füllungen (Sharif et al., 2010). Daher steht der Zahnarzt immer häufiger vor der Entscheidung, ob eine Neuanfertigung der Restauration oder eine Reparatur bzw. Materialergänzung sinnvoller ist.

Die klinische Relevanz von Strategien zur Reparatur von Füllungswerkstoffen sowie anderen dentalen Polymeren steigt an. Sowohl die Art der Beschädigung einer Restauration als auch die Zusammensetzung des eingesetzten Füllungswerkstoffes ist für den Erfolg einer Reparatur maßgeblich. Daher soll im Folgenden auf beide Parameter näher eingegangen werden.

#### 3.1 Füllungswerkstoffe

Anforderungen, welche an Füllungswerkstoffe gestellt werden, sind mannigfaltig. Auf der einen Seite sind es Anforderungen an die mechanischen Festigkeiten wie Abrasionsstabilität, Druckfestigkeit, Dimensionstreue. Andererseits soll der Füllungswerkstoff biokompatibel gegenüber dem Patienten (Mundhöhle), dem Behandler sowie der Umwelt (Entsorgung) sein. Hinzukommen benötigte Verarbeitungseigenschaften: Dazu zählen eine ausreichende Verarbeitungszeit, eine einfache Applikation sowie eine akzeptable Reparaturfähigkeit. Zuletzt können gute optische Eigenschaften nicht vernachlässigt werden.

Da die vorliegende Arbeit sich mit der Reparatur von Kompositen befasst, wird im Folgenden ausschließlich auf diese Art von Füllungswerkstoffen eingegangen.

Komposite sind *per definitionem* zusammengesetzte Werkstoffe. Lutz *et al.* definierten Kompositfüllungsmaterialien als dreidimensionale Mischungen aus organischem Kunststoff und damit verbundenen anorganischen Füllstoffen (Lutz et al., 1976).

Es gibt mehrere Möglichkeiten Komposite zu klassifizieren. Die klassische Einteilung von Lutz und Philips (1983) bezieht sich auf die Füllkörpergröße. Weitere Kriterien zur Klassifikation sind die chemische Zusammensetzung der Matrix oder praxisnahe Kriterien wie die Aushärtungsreaktion oder Konsistenz.

Je nach Anwendungsgebiet sind unterschiedliche Konsistenzen der Werkstoffe verfügbar. Man unterscheidet fließfähige, normale, weiche, stopfbare und hochfeste Komposite. Auf die verschiedenen Füllstoffgrößen wird in Kapitel 3.1.2 genauer eingegangen.

Hauptbestandteile eines Komposits sind eine organische flüssige Phase (Matrix), feste anorganische Füllstoffe und eine Verbundphase. Komposite sind also mit anorganischen Füllstoffen versetzte Acrylate.

### 3.1.1 Matrix

Basis der klassischen Matrix sind ein- oder multifunktionelle Monomere auf Methacrylatbasis. Diese Monomere besitzen endständig Doppelbindungen, mit denen sie während der Polymerisationsreaktion Verbindungen eingehen und sich zu Polymeren vernetzen. Grundbaustein des Monomermoleküls ist Methacrylat. Durch weitere Bestandteile des Moleküls ergeben sich unterschiedliche Eigenschaften. Die derzeit am häufigsten genutzten Monomere sind Bis-GMA (Bisphenol-A-Diglycidymethacrylat) (Abbildung 3.1), TEGDMA (Triethylenglycoldimethacrylat) und UDMA (Urethandimethacrylat).

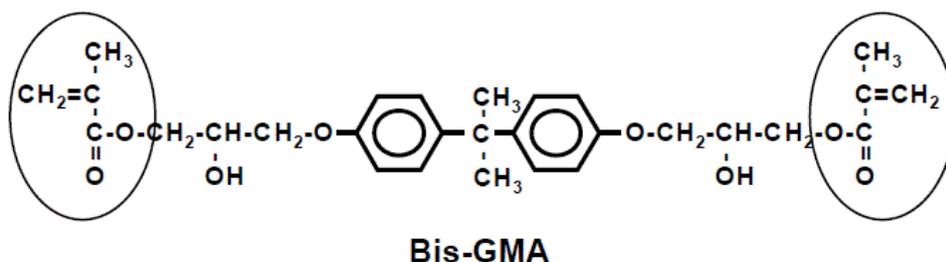


Abbildung 3.1 Chemische Struktur Bis-GMA

Bis-GMA wird auch Bowen-Harz, nach seinem Entwickler R.L. Bowen, genannt. Es ist das meistverwendete Monomer. Bis-GMA hat eine geringe Schrumpfung aber ist sehr viskös. Um die Verarbeitbarkeit zu verbessern wird es mit kurzkettigen Monomeren wie TEGDMA kombiniert. Die Bruchfestigkeit eines Komposites steigt mit dem Anteil an TEGDMA und UDMA (Asmussen and Peutzfeldt, 1998a). Mit dem Anteil an kurzkettigen Monomeren steigt jedoch auch der Grad der Polymerisationsschrumpfung (Hellwig, 2010). Durch Kombination verschiedener Monomere nähert man sich den gewünschten Eigenschaften des Werkstoffes.

Weiterer Bestandteil der Matrix sind Initiatoren. Durch einen Impuls zerfallen Initiatoren in energiereiche Radikale, welche mit den Doppelbindungen der Monomere reagieren. Als Impuls fungiert entweder eine chemische Reaktion zweier Komponenten (z.B. Benzoylperoxid/Amin) oder bei lichthärtenden Kompositen durch energiereiche Strahlung (Zerfall von Kamferchinon). Durch die Vernetzung der Monomere entstehen Makromoleküle (Polymere).

In der Matrix sind weiterhin Stabilisatoren zur verbesserten Lagerfähigkeit und Akzeleratoren zur Beschleunigung der Polymerisationsreaktion zugefügt. Zudem enthalten sind Inhibitoren, welche das vorzeitige Auspolymerisieren verhindern.

In einer auspolymerisierten Kompositfüllung verbleiben Kohlenstoffdoppelbindungen an der Oberfläche (Gregory et al., 1990). Der Anteil an Doppelbindungen bzw. freien Methacrylatgruppen beträgt zunächst 38-55%, nach der Politur sinkt er auf 25-30%. Diese oberflächlichen freien Doppelbindungen ermöglichen die chemische Anbindung eines Reparaturmaterials (Vankerckhoven et al., 1982). Somit steigt die Verbundfestigkeit mit dem Anteil an freien Methacrylatgruppen (Sau et al., 1999). Mit zunehmender Tragezeit reduziert sich die Anzahl der freien Doppelbindungen, demzufolge kommt es zu einer reduzierten Reparaturfestigkeit (Boyer et al., 1984).

### 3.1.2 Füllstoffe

Füllstoffe repräsentieren den anorganischen Anteil eines Komposits. Sie bestehen aus Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), Quarz und/oder Keramik.

Sie verbessern die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Komposits. Mit Zunahme des Füllstoffanteils steigen die Abrasionsstabilität, die Druck- und Zugfestigkeit, die Verschleißfestigkeit und der Elastizitätsmodul (E-Modul). Des Weiteren sinken die Polymerisationsschrumpfung und die Wasseraufnahme. (Kim et al., 2002) (Ferracane, 2011).

Komposite werden häufig nach der Größe der Füllstoffe in Makrofüller-, Mikrofüller-, Feinpartikelhybrid- und Nanofüllerkomposite unterteilt (Abbildung 3.2).

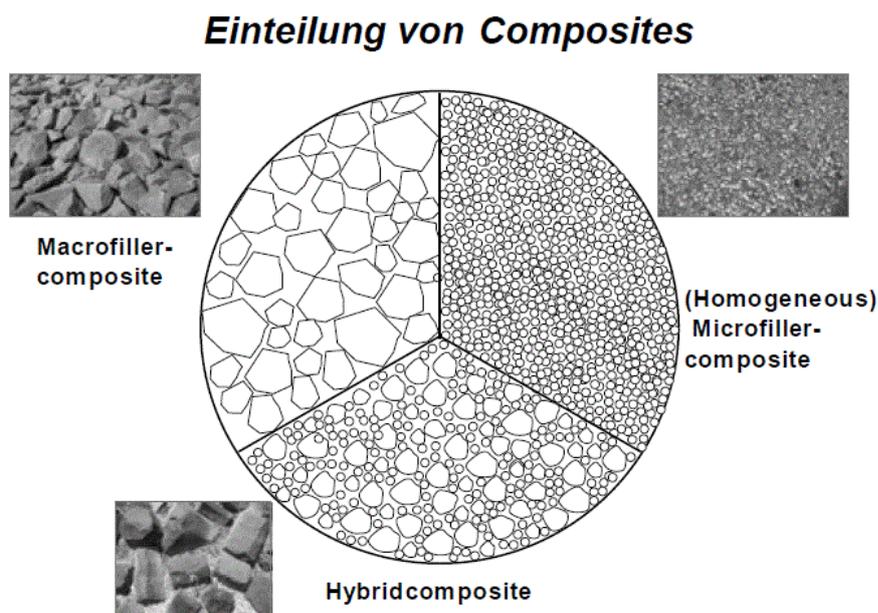


Abbildung 3.2 Einteilung von Kompositen nach Füllstoffen

**Makrofüllerkomposite** waren der Beginn der dentalen Komposite. Die Füllstoffe haben eine durchschnittliche Größe von 5-10 µm und bestehen aus kristallinem, splitterförmigem Quarz (SiO<sub>2</sub>). Die Abrasionsstabilität der Makrofüllerkomposite ist unzureichend. Dies begründet sich einerseits durch den großen Härteunterschied zwischen Füllstoffen und Matrix. Andererseits kommt es zum Herausbrechen oberflächlicher Füllkörper als Folge einer Hydrolyse der Verbundphase.

Die ästhetischen Eigenschaften sind ebenfalls als mangelhaft einzustufen. Ursache ist die Füllkörpergröße der Makrokomposite. Diese liegt oberhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Somit sind sie für das menschliche Auge erkennbar und der Werkstoff erscheint matt.

Um eine Röntgenopazität zu erreichen, können schwermetallhaltige Gläser wie z.B. Barium- und Strontiumglas zugesetzt werden (Hellwig, 2010). Die klassischen Makrofüllerkomposite finden auf Grund ihrer Eigenschaften in der Praxis kaum noch Verwendung.

**Mikrofüllerkomposite** enthalten demgegenüber Füllstoffe deren Partikelgröße unter 1 µm liegt. Die Füllstoffe bestehen aus amorphen, hochdispersen SiO<sub>2</sub>-Partikeln. Der Füllstoffgehalt homogener Mikrofüllerkomposite ist aufgrund der großen Oberfläche der Mikrofüllerpartikel in Relation zum Volumen auf ca. 50% limitiert (Hellwig, 2010).

Um diesen Nachteil zu beheben wurden inhomogene Mikrofüllerkomposite entwickelt. Sie enthalten zusätzlich Füllstoffe in Form von Vorpolymerisaten (1-200 µm groß). Dadurch kann der Füllstoffanteil erhöht werden. Mikrofüllerkomposite zeichnen sich durch gute ästhetische Eigenschaften aus. Die Größe der Füllstoffe liegt unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Dies ermöglicht eine Hochglanzpolitur. In einer Studie mit unterschiedlichen Kompositmaterialien zeigten die Werkstoffe mit vorpolymerisierten Kompositfüllern die niedrigste Biegefestigkeit und Härte (Kim et al., 2002). Aufgrund ihrer geringen Bruchfestigkeit wird empfohlen, diese nicht für den Seitenzahnbereich zu verwenden (Demarco et al., 2012).

In **Hybridkompositen** wurden die guten mechanischen Eigenschaften der Makrofüller mit den ästhetischen Qualitäten der Mikrofüller vereint. Hybridkomposite bestehen aus Makro- und Mikrofüllkörpern im Verhältnis von ca. 8:1. Der Füllkörpergehalt des gesamten Materials lässt sich dadurch auf bis zu 85% steigern (Hellwig, 2010).

Diese Materialien ermöglichten erstmals die Versorgung aller Kavitätenklassen nach Black. Hinsichtlich ihrer ästhetischen Eigenschaften, vor allem der Politurereigenschaften, ergaben sie zu Beginn noch kein zufriedenstellendes Ergebnis. Da die Politurfähigkeit hauptsächlich von der Größe der Füllkörper abhängig ist, kam es zur Weiterentwicklung der Füllkörper der Hybridkomposite. Es entstanden „Feinpartikelhybridkomposite“ mit mittleren Korngrößen von

< 5 µm, über Mini-Hybride (Feinstpartikelhybridkomposite) mit Korngrößen < 3 µm bis hin zu den Mikro-Hybriden (Submikrometerhybridkompositen) mit mittleren Korngrößen < 1 µm. Somit erreicht man mit den Feinstpartikelhybridkompositen Politureigenschaften, die ästhetisch sehr gut sind.

**Nanofüllerkomposite** enthalten Füllstoffe in einer Größenordnung von 2 bis 20 nm. Zum Teil liegen die Partikel in Form von agglomerierten Clustern vor. Die Hohlräume zwischen den Clustern werden durch einzelne, freie ZrO<sub>2</sub>-Partikel ausgefüllt. Die Kombination ermöglicht es, einen Füllstoffgehalt von 78,5% zu erreichen. Dies führt zu guter Poliereigenschaft, hoher Festigkeit und hohem E-Modul (Sakaguchi, 2012).

### 3.1.3 Verbundphase

Um die anorganischen Füllkörper chemisch an die Matrix zu binden, werden Haftvermittler als sogenannte Verbundphase eingesetzt. Diese Silane haben einen amphiphilen Charakter. Im Rahmen des Produktionsprozesses erfolgt eine Oberflächenbehandlung der Füllstoffe somit wird der Verbund hergestellt.

Bei dem Haftvermittler handelt es sich überwiegend um 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan. An einem Ende des Moleküls befindet sich eine Silangruppe, an dem Anderen eine Methacrylatgruppe. Somit kann das Silan eine chemische Verbindung sowohl mit dem Füllstoff als auch mit der Harzmatrix eingehen. Eine Silanisierung verbessert die Materialeigenschaften z.B. die Druckfestigkeit (Ikejima et al., 2003).

## 3.2 Reparatur von defekten Füllungen

Im Bereich der zahnärztlichen Reparaturen haben sich folgende Nomenklaturen durchgesetzt: Man differenziert zwischen homotypen und heterotypen Reparaturen. Handelt es sich bei Primär- und Reparaturfüllung um die gleiche Werkstoffgruppe, spricht man von einer homotypen Reparatur. Bei unterschiedlichen Materialien hingegen spricht man von einer heterotypen Reparatur (Kamann and Gangler, 2000).

Je nach zeitlicher Beziehung zwischen Primärrestauration und Reparaturmaterial wird ferner unterschieden zwischen Frühreparatur und Spätreparatur. Bei der Frühreparatur ist der Abbindevorgang des Materials bei Einbringen des Reparaturmaterials noch nicht vollständig abgeschlossen. Bei der Spätreparatur dagegen ist die Füllungsoberfläche zwischenzeitlich über einen variablen Zeitraum dem oralen Milieu ausgesetzt worden (Kamann and Gangler, 2000).

### 3.2.1 Gründe für eine Reparatur

Die Gründe für eine Reparatur sind vielseitig. Eine Kontamination der Füllung, durch Blut oder Speichel zum Zeitpunkt der Herstellung, kann eine Frühreparatur notwendig machen. Weitere Gründe können die Bildung von Blasen oder Fugen während der Schichtung des Materials sein. Materialdefizite verlangen eine Materialergänzung, um eine physiologische Okklusion zu gewährleisten.

Ein weiterer Grund ist die Optimierung des ästhetischen Erscheinungsbildes oder Morphologie durch Form- und Farbkorrektur (Kullmann, 1986).

Hauptgründe für eine Spätreparatur von Kompositen im Seitenzahnbereich sind eine Fraktur des Zahnes oder der Füllung sowie Sekundärkaries (Demarco et al., 2012; Gregory et al., 1990). Während früher Sekundärkaries der Hauptgrund für Füllungserneuerungen darstellte, sind ferner auch materialtechnische Versagensmechanismen zu diskutieren (Kamann and Gangler, 2000). Weitere Ursache einer Beschädigung kann eine Überbelastung sein, z.B. Bruxismus, Frühkontakte (Özcan et al., 2007). Eine Veränderung der Okklusion bei bestehender Restauration (z.B. als Folge übermäßiger oder physiologischer Abrasion) kann ebenfalls eine Reparatur erforderlich machen (Bouschlicher et al., 1997).

Im Fall einer Beschädigung oder bei Materialdefiziten entscheidet der Zahnarzt im Rahmen einer Kosten-Nutzen-Analyse, ob eine Neuanfertigung der Restauration oder eine Reparatur sinnvoller ist (Mjor, 1993). Wichtige Kriterien sind der klinische Zustand, das verwendete Restaurationsmaterial, der Grund des Misserfolges, die Größe des Materialdefekts und die noch zu erwartende Lebenszeit der Füllung (Mjor, 1993). Daher ist eine Reparatur oft der schnellere, für den Patienten angenehmere und zudem wirtschaftlichere Weg.

### 3.2.2 Vorteile und Problematiken der Reparatur

Die Reparatur hat die Vorteile des minimalen Verlustes an Zahnhartsubstanz, einer kurzen Behandlungsdauer und geringen Kosten (Kamann and Gangler, 2000; Mjor, 1993). Der Verlust an Zahnhartsubstanz ist der größte Nachteil eines kompletten Füllungsaustausches und sogleich Hauptargument für die Reparatur.

Folgen des Zahnhartsubstanzverlustes können Schmerzen, eine statische Schwächung des Zahnes und die Gefährdung der Pulpaintegrität sein (Crumpler et al., 1989; da Costa et al., 2012). Die alte Restauration muss bei einem Austausch der Füllung vollständig entfernt werden. Bei zahnfarbenen Restaurationen gestaltet sich die Differenzierung zwischen Restauration und Schmelz bzw. Dentin sehr schwer. Somit kann es entweder zum Belassen von dünnen

Schichten Restkomposit oder dem Abtragen gesunder Zahnhartsubstanz kommen. Der Verlust an Zahnhartsubstanz ist bei Entfernung einer Kompositfüllung doppelt so hoch wie beim Austausch einer Amalgamfüllung (Krejci et al., 1995).

Ein Risiko der Füllungsreparatur ist das akzidentielle Belassen kariösen Dentins (Söderholm, 1986). Zudem ist der Verlust der Füllung aufgrund einer mangelnden mikro- bzw. makroretentiven Verankerung problematisch. Das Übersehen einer Fraktur oder die Lockerung der Primärrestauration durch die Präparation kann ebenfalls zu Problemen führen (Kamann and Gangler, 2000). Deshalb empfiehlt es sich im Falle einer kompletten Füllungsfraktur oder bei deutlicher Randspaltbildung, eine komplette Neuanfertigung vorzunehmen (Crumpler et al., 1989).

Bereits sehr früh wurde die Reparaturfähigkeit von Kompositen untersucht. Anfänglich wurde die Reparatur als nicht empfehlenswert beurteilt, da bereits nach kurzer Gebrauchsphase die Reparatur nur noch unzureichenden Halt bot (Kullmann, 1986).

Inzwischen zeigen sowohl *in vitro* als auch klinische Studien akzeptable Ergebnisse bei der Reparatur von Restaurationen. Durch eine Reparatur ist die Festigkeit im Vergleich zu unreparierten Füllungen um circa die Hälfte reduziert (Söderholm and Roberts, 1991), weshalb eine engmaschige klinische Kontrolle empfohlen wird (Moncada et al., 2008). Eine Untersuchung bei praktizierenden Zahnärzten zeigt, dass bei der Suche nach einem geeigneten Material zur Reparatur defekter Restaurationen Komposit das Mittel der Wahl ist (Gordan et al., 2012). In einer zweijährigen Longitudinalstudie konnte durch minimalinvasive Reparaturen eine Steigerung der Langlebigkeit von Kompositreparaturen erreicht werden. Mittlerweile werden Reparaturen als ein zuverlässiges, konservatives und effektives Verfahren eingestuft (Moncada et al., 2008).

In einer weiteren klinischen Studie zur Langlebigkeit von Kompositrestaurationen nach Reparatur erreichen die Restaurationen eine 4-Jahres-Überlebensrate von 94,3%. Die zu reparierenden Restaurationen wurden mit Phosphorsäure angeätzt, mit einem Adhäsiv benetzt und schließlich mit einem Hybridkomposit gefüllt. Eine Reparatur kann somit die Überlebenszeit von Kompositrestaurationen erhöhen. Dabei haben Restaurationen, die auf Grund von Karies repariert werden müssen, eine bessere Prognose als frakturierte Restaurationen (Opdam et al., 2012).

### 3.2.3 Bindungsmechanismen

Es werden verschiedene Bindungsmechanismen diskutiert, die bei der Anbindung von neu aufgetragenem Material an die Reparaturstelle (Komposit) eine Rolle spielen können.

- 1) Eine chemische Verbindung zwischen Matrix und Reparaturmonomer.
- 2) Eine chemische Verbindung zwischen den oberflächlich exponierten Füllstoffpartikeln des gealterten Komposits und Reparaturmaterial.
- 3) Eine mikromechanische Verzahnung der aufgerauten Reparaturoberfläche inklusive Mikrorissen und dem Reparaturmonomer.
- 4) Ausbildung eines sich gegenseitig durchdringenden Netzwerks zwischen Polymerketten des Füllungs- und Reparaturkomposits, ohne direkte chemische Verbindungen.

(Bonstein et al., 2005; Brosh et al., 1997; Puckett et al., 1991; Rached and Del-Bel Cury, 2001; Söderholm and Roberts, 1991; Teixeira et al., 2005; Tezvergil et al., 2003).

Um eine gute und langlebige Reparaturfestigkeit zu erreichen wird die Oberfläche einer Vorbehandlung/ Konditionierung unterzogen, worauf in Kapitel 3.2.4 näher eingegangen wird.

### 3.2.4 Konditionierung der Reparaturfläche

Um die Bindung zu verbessern wird die Reparaturoberfläche vorbehandelt bzw. konditioniert. Die zu konditionierende Reparaturoberfläche kann entweder vollständig aus dem Füllungsmaterial der gealterten Restauration bestehen oder sich aus Restaurationswerkstoff und Zahnhartsubstanz zusammensetzen. Die Konditionierung eines Komposits und der Zahnhartsubstanz unterscheiden sich wesentlich (Wiegand, 2005). Es folgt die Konditionierung/Vorbehandlung gealterter Kompositfüllungen auf mechanischem, chemischem oder physikalischem Weg.

Ziele der **mechanischen Konditionierung** sind die Schaffung eines mikroretentiven Reliefs, die Entfernung des mit Speichel kontaminierten Materials sowie die Vorbereitung für die chemische Konditionierung (Frenzel and Viohl, 1994). Die mechanische Konditionierung verändert die Oberflächenrauheit durch Schleifen und/oder Sandstrahlen. Man kann neben den klassischen rotierenden Instrumenten wie Diamanten, Siliziumkarbidsteinchen, Polierscheiben auch Sandstrahlen mit unterschiedlichen abrasiven Mikrogranulaten anwenden (Balkenhol et al., 2008; Bonstein et al., 2005; Brosh et al., 1997; Crumpler et al., 1989; da Costa et al., 2012).

Ein wichtiger Einflussfaktor auf die Verbundfestigkeit ist die Körnung des abrasiven Mediums bzw. die daraus folgende Rauheit der behandelten Oberfläche. Feinkörniges Aufrauen (z.B. SiC 120) führt zu einer Minderung der Reparaturfestigkeit. Grobkörniges Anrauen hingegen zeigt eine gesteigerte Verbundfestigkeit (Kullmann, 1986).

Die Präparation mit Diamant- und Hartmetallbohrern erweist signifikant bessere Festigkeiten als die Bearbeitung mit Polierscheiben oder Sandstrahlgeräten (Bonstein et al., 2005; Crumpler et al., 1989).

Das Sandstrahlen ist eine gängige Methode zur Konditionierung. Als abrasives Medium werden Aluminiumoxidpartikel oder Siliziumdioxidpartikel verwendet. Einige Untersuchungen zeigten, dass das Abstrahlen mit Aluminiumoxidpartikeln die beste Konditionierungsmöglichkeit ist (da Costa et al., 2012; Lucena-Martin et al., 2001; Papacchini et al., 2007; Swift et al., 1992). Neben dem Aufrauen führt das Abstrahlen zu einer Erhöhung der Oberflächenenergie des gealterten Komposits, welche einen besseren Verbund zum Bonding ermöglicht (Bouschlicher et al., 1997).

Die alleinige mechanische Konditionierung vor einer Reparatur ist nur unzureichend (Frenzel and Viohl, 1994), es kommt zu signifikant geringeren Festigkeiten als die kohäsive Eigenfestigkeit der Komposite (Cavalcanti et al., 2007). Letztlich erzielen die Kombination aus mechanischer und chemischer Vorbehandlung die besten Resultate (Cavalcanti et al., 2007; Crumpler et al., 1989; Lucena-Martin et al., 2001).

Der Gebrauch von **chemischer Konditionierung** in Form spezieller Reparaturflüssigkeiten oder Schmelz/Dentinadhäsiven führt zu einer verbesserten Verbundfestigkeit (Hagge et al., 2002). Für den Verbund der Materialien ist eine Adhäsion zwischen Komposit und Adhäsiv und der Grad an Hydratation der Reparaturoberfläche entscheidend (Crumpler et al., 1989; Teixeira et al., 2005).

Die chemische Oberflächenbehandlung eines zu reparierenden Komposits wirkt sich im Wesentlichen durch zwei Mechanismen positiv auf den Haftverbund aus. Einerseits durch einen reinigenden Effekt, indem Speichel und Überreste des Anschleifens entfernt werden. Andererseits ist ein niedrigvisköser Haftvermittler in der Lage die retentive Oberfläche zu benetzen und somit einen innigen Kontakt der beiden Werkstoffe zu ermöglichen (Ahlers, 2004; Frenzel and Viohl, 1994). Die Viskosität des Bondings ist ein Einflussfaktor der Reparaturfestigkeit, wobei eine geringe Viskosität als günstig zu bewerten ist (Vankerckhoven et al., 1982).

Unter den „benetzenden“ Eigenschaften versteht man die Fähigkeit einer Reparaturflüssigkeit (z.B. Adhäsiv) das gealterte Material anzulösen und durch Ausbildung eines sich gegenseitig durchdringenden Polymernetzwerks an der Grenzfläche letztendlich eine verbesserte chemische Bindung zu ermöglichen (Crumpler et al., 1989; Seo et al., 2007).

Organische Lösungsmittel können in Polymerketten eindringen, diese aufquellen und somit die Oberfläche anlösen bzw. erweichen. Dieses sogenannte "liquid etching" führt zu einer Veränderung der oberflächlichen Morphologie und chemischen Eigenschaften (Mijovic, 1977).

Die Art der chemischen Konditionierung stellt ebenfalls eine wichtige Einflussgröße auf die Reparaturfestigkeit dar. Söderholm *et al.* untersuchten bereits 1986 die Reparaturoberfläche rasterelektronenmikroskopisch vor und nach der Behandlung mit unterschiedlichen Lösungen. Nach dem mechanischen Aufrauen beschrieb er eine Schmierschicht (smearlayer) auf der Reparaturoberfläche. Deren Ursprung sah er in den thermischen Effekten während des Anrauens. Die untersuchten Lösungsmittel hatten unterschiedliche Effekte auf die Schmierschicht. Wasser entfernte sie gar nicht und Phosphorsäure nur unvollständig. Die Kombination von Silanlösung mit Toluol bewirkte signifikant höhere Haftwerte. Dies begründete er mit einer deutlichen Oberflächenvergrößerung durch Freilegung der beim Anrauen entstandenen Mikroretentionen (Söderholm, 1986).

Bei Untersuchungen von Azarbal *et al.* zeigen hingegen die Silanprüfkörper die geringsten Festigkeitswerte. Die konträren Ergebnisse erklärt Azarbal durch seinen Verzicht von Toluol, welches die Schmierschicht der Oberfläche entfernt und den Kontakt zwischen freigelegten Silanen und Bonding ermöglicht (Azarbal *et al.*, 1986).

Causton *et al.* untersuchen den Reinigungseffekt von Aceton auf Kompositreparaturen. Dabei wird auf die Verwendung von zusätzlichen Haftvermittlern verzichtet. Verglichen wird die Wirkung einer trockenen und feuchten Lagerung unterschiedlicher Dauer. Dabei werden SBS-Werte oberhalb derer anderer Autoren verzeichnet (Causton, 1975). Der positive Effekt von Aceton beruht auf dem schnellen Verdampfen von Wassermolekülen auf der Reparaturoberfläche (Hamano *et al.*, 2011).

Vallittu *et al.* untersuchen den Einfluss von MMA bei Prothesenreparatur. Die Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmender Einwirkzeit des MMA die Biegefestigkeit steigt und die Fraktur der Prüfkörper von 100% adhäsiv auf 17% sinkt (Vallittu *et al.*, 1994). Balkenhol *et al.* untersuchen MMA zur Reparatur von provisorischen Kronen- und Brückenmaterialien und kommt zu konträren Ergebnissen. Durch Verwendung von MMA im Bonding ist die SBS signifikant geringer als in Prüfgruppen ohne MMA. Daher kann die Verwendung von MMA nicht empfohlen werden (Balkenhol *et al.*, 2009).

Als weitere Substanz im Bonding hat sich Bis-GMA bewährt. Viele Bondingsysteme basieren auf Bis-GMA (Teixeira *et al.*, 2005). Es handelt sich um ein polares Molekül mit Phosphat-

gruppen, welche Verbindungen mit den anorganischen Füllstoffen des Komposit eingehen kann (Puckett et al., 1991; Shahdad and Kennedy, 1998; Yesilyurt et al., 2009). Reines Bis-GMA Bonding oder in Kombination mit Silanen steigert die Scherbindungsfestigkeit nach Reparatur signifikant (Brosh et al., 1997). Es erleichtert das Verhaken/ Vernetzen zwischen alten und neuen Polymerketten und ermöglicht damit einen Reparaturverbund (Crumpler et al., 1989; Rached and Del-Bel Cury, 2001).

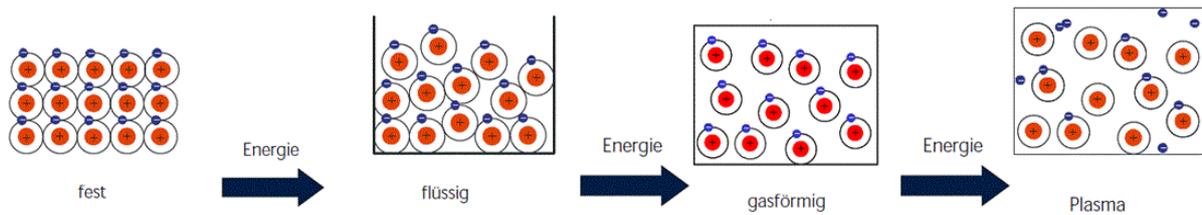
Phosphorsäure und Flußsäure werden ebenfalls im Hinblick einer etwaigen chemischen Konditionierung untersucht. Zwar hatten sie auf Kompositoberflächen den gewünschten reinigenden Effekt, die erreichten Werte sind jedoch nicht zufriedenstellend (Bonstein et al., 2005; Lucena-Martin et al., 2001; Papacchini et al., 2007; Söderholm and Roberts, 1991; Swift et al., 1992). Yesilyurt *et al.* erreichen durch die Flußsäureätzung eine Steigerung der SBS. Jedoch bewertet er die Verwendung in der Mundhöhle auf Grund des Risikos einer Weichgewebsverletzung als kritisch (Yesilyurt et al., 2009).

Die chemische Konditionierung mit einem Bonding ist sehr techniksensibel. Um konstante Ergebnisse zu erzielen sind Anwenderhinweise zu beachten. Das mehrfache Auftragen des Bondings, eine längere Einwirkzeit und das Verdrängen überschüssigen Materials hat einen positiven Einfluss auf die Verbundfestigkeit (Teixeira et al., 2005).

Eine weitere Möglichkeit der Vorbehandlung ist die **physikalische Konditionierung** in Form des Plasmajets. Plasma ist ein leuchtendes, elektrisch leitendes Gasgemisch, das vollständig oder zu einem großen Teil ionisiert ist. Neben freien Ladungsträgern besteht es aus freien Radikalen, Neutralteilchen und Photonen.

Plasma ist neben dem festen, flüssigen und gasförmigen der vierte Aggregatzustand. Erwärmt man einen festen Stoff, so schmilzt und verdampft er schließlich. Treibende Kraft dafür ist Energie, z.B. in Form von Wärme. Die Atome oder Moleküle speichern Wärmeenergie als kinetische Energie in Form von Schwingungen, Rotationen oder geradlinigen Bewegungen. Durch Hinzufügen weiterer Energie werden die äußeren Elektronen der Atome oder Moleküle weiter angeregt und lösen sich. Es entsteht der reaktionsfreudige Plasmazustand. Die Teilchen bewegen sich frei umher und wirken aufeinander ein (Abbildung 3.3).

Dieser Zustand ist nicht stabil, sodass zur Aufrechterhaltung eine kontinuierliche Energiezufuhr benötigt wird. Sie kann in Form von thermischer Energie, elektrischem Strom und elektromagnetischer Strahlung zugeführt werden (Tendero, 2006).



**Abbildung 3.3 Schematische Darstellung der Aggregatzustände** vom Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V., IPN Greifswald. Dieses Teilchenmodell zeigt Atome/Moleküle bestehend aus einem positiv geladenen Kern (rote Kugel) und Elektronen (blaue Kugeln). Die Energie nimmt von links nach rechts zu.

In den letzten Jahren hat die Forschung die Plasmatechnik enorm vorangetrieben. Man findet Plasmatechnologie in Leuchtmitteln (Energiesparlampen), beim Plasmaschweißen, wobei man sich die extrem hohen Temperaturen zunutze macht, und auch bei Plasmabildschirmen. Ein weites Spektrum der Plasmatechnologie ist die Oberflächenmodifizierung und Oberflächenätzung (Conrads, 2000).

Die Erzeugung eines Plasmas kann z.B. mit einem Plasmajet erfolgen. Es handelt sich um die Erzeugung von Plasma in Form lokaler Gasströmungen. Durch Beimischung chemisch aktiver Gase, z.B. Sauerstoff, Stickstoff oder Fluor, werden reaktive Spezies erzeugt. Diese wiederum sind in der Lage, mit dem Oberflächenmaterial chemisch zu interagieren. Plasmajets haben sehr vielseitige Eigenschaften. Abhängig von ihrer Entstehung und der Arbeitsleistung treten am Kontaktpunkt mit der bestrahlten Oberfläche Temperaturen von einigen tausend Grad Celsius auf.

Der Plasmajet erfüllt zwei wesentliche Kriterien für die Nutzung in der Zahnmedizin. Einerseits handelt es sich um ein kompaktes Gerät, das im begrenzten Raum der Mundhöhle gut einsetzbar ist. Andererseits handelt es sich um einen „kalten“ Plasmajet, das bedeutet, während der Benutzung werden Maximaltemperaturen von 40 °C erreicht. Mit einem „kalten“ Plasmajet ist es somit möglich, auch biologisch empfindliche Materialien zu bestrahlen (Abbildung 3.4). Die geringen Temperaturen kommen durch einen gepulsten Mikrowellenantrieb zustande. Der Plasmajet wird jeweils nur für wenige Mikrosekunden gezündet, wodurch die bestrahlte Oberfläche während der Pulspausen immer wieder abkühlen kann.



**Abbildung 3.4: Miniatur-Plasmaquelle mit gezündetem „kaltem“ Plasmajet.** Bei der am IOM Leipzig entwickelten Plasmaquelle wird die Mikrowelle gepulst zugeführt, wobei der Plasmajet jeweils nur für einige Mikrosekunden gezündet wird, während der Pulspausen kühlt der Gasstrom. So ist es möglich, Plasmajets zu erzeugen, die mit hoher Pulsleistung von einigen 100 W biologisch akzeptable Temperaturen von bis unter 40°C aufweisen.

(Foto: IOM)

Einer Studie von Rupf *et al.* zeigt, dass „kaltes Plasma“ z.B. geeignet ist, orale Biofilme auf Titanoberflächen im zulässigen Bereich (unter 45 °C) zu inaktivieren bzw. zu beseitigen (Rupf *et al.*, 2011).

Ein weiteres Forschungsgebiet befasst sich mit dem Einfluss einer Plasmajetbehandlung auf den Verbund von Kompositen mit variablen Werkstoffen (Dentin, Keramik, Komposit).

Ritts *et al.* haben im Jahr 2010 den Einfluss einer Plasmajetbehandlung auf die Zugfestigkeit von Komposit und Dentinoberfläche mittels FTIR untersucht. Bei einer 30 s Behandlung des Dentins mit dem Plasmajet zeigen sich signifikant höhere Festigkeitswerte. Dies wird durch einen Anstieg an chemischen Interaktionen zwischen Komposit und Dentin begründet. Die Plasmabehandlung verändert die Oberfläche entweder durch Ätzen oder Modifikation. Man vermutet, dass diese beiden Mechanismen miteinander konkurrieren. Die Modifikation der Oberfläche führt zur Adsorption funktioneller Gruppen, z.B. funktionelle Monomere. (Ritts *et al.*, 2010).

Cho *et al.* untersuchen den Effekt von Plasma auf den Verbund zwischen Komposit und Feldspatkeramik. Verwendet wird ein nicht thermisches „atmospheric-pressure glow discharge“ (AGD, Gleichspannungs-Glimmentladung) Plasma. Als Trägergas wird Helium verwendet und destilliertes Wasser oder Monomer (z.B. TEGDMA) hinzugefügt. Die angeraute Keramikoberfläche wird mit Plasma bestrahlt und chemisch konditioniert. Anschließend wird ein Abscherzylinder aus Komposit aufgetragen. Dieser Prüfkörper wird einer SBS-Prüfung unterzogen. Zusätzlich angefertigte Proben durchlaufen eine Kontaktwinkelmessung nach der

Plasmabehandlung. Es erhöht sich die SBS nach Plasmabehandlung, jedoch sind die Ergebnisse nicht signifikant. Der Kontaktwinkel reduziert sich nach Plasmabehandlung (mit destilliertem Wasser oder Monomer) von 12,1 ° auf unter 5 °. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die nicht thermische AGD Plasma-Polymer-Beschichtungstechnik zur Verbesserung des Verbunds zwischen Keramik und Dentaladhäsiven eignet (Cho, 2011).

Nishigawa *et al.* untersuchen in einem SBS-Versuch die Reparaturfestigkeit eines wärmehärtenden mit derjenigen eines selbsthärtenden Komposit bei unterschiedlicher Konditionierung. Die alleinige Plasmabehandlung und die Kombination Plasmabehandlung plus Adhäsiv führen zu signifikant höheren SBS-Werten als bei der Gruppe ohne Konditionierung und Konditionierung mit einem Adhäsiv (Nishigawa et al., 2003).

### 3.3 Ziel der Arbeit

Ziel der nachstehend beschriebenen wissenschaftlichen Arbeit war es, den Einfluss des verwendeten Füllungswerkstoffes sowie der Konditionierung der Reparaturstelle auf die Reparaturfestigkeit gealterter Kompositproben zu untersuchen. Dabei wurde die initiale Verbundfestigkeit (24 h) sowie die Beständigkeit des Verbundes nach einer Thermowechselbelastung (4 d und 9 h) untersucht.

Folgende Nullhypothesen wurden geprüft:

Die Scherbindungsfestigkeit des reparierten Komposits ist unabhängig von

- (1) dem Kompositmaterial
- (2) der Konditionierung der Oberfläche
- (3) dem Zeitraum bzw. der Alterung nach Reparatur

## 4 Material und Methode

### 4.1 Rahmenbedingungen

Alle Untersuchungen wurden in Laborräumen bei konstanten Umgebungsbedingungen ( $23 \pm 1$  °C,  $50 \pm 5\%$  rF) durchgeführt. Alle Materialien wurden gemäß Herstellerangaben verarbeitet.

### 4.2 Material

Es wurden drei lichthärtende Komposite getestet, deren Eigenschaften Tabelle 4.1 und Zusammensetzung Tabelle 4.2 zu entnehmen sind. **Charisma** (Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland) ist ein klassisches Feinpartikelhybridkomposit. Es enthält Glasfüllstoffe ( $0,02\text{-}2$   $\mu\text{m}$ ) und Siliciumdioxid ( $0,02\text{-}0,07$   $\mu\text{m}$ ). **Durafill VS** (Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland) gehört zu der Klasse der Mikrofüllerkomposite und beinhaltet hochdisperses Siliciumdioxid ( $0,02\text{-}0,07$   $\mu\text{m}$ ) sowie splitterförmige Vorpolymerisate ( $< 20$   $\mu\text{m}$ ). **Filtek Supreme XTE** (3M ESPE, St. Paul, MN, USA) ist ein Nanofüllerkomposit, bestehend aus einer Kombination von aggregierten Zirkonium-/ Silikatfüllerclustern und nichtagglomerierten/ nichtaggregierten Silikatfüllern (primäre Partikelgröße  $5\text{-}75$  nm).

**Tabelle 4.1: Kompositeigenschaften**

Produktname	Hersteller	Sym- bol	Typ	Farbe	Lot	Biegefestigkeit [MPa]	E-modul [GPa]
Charisma	Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland	Ch	Feinhybrid- komposit	A2	010503	120 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>
Durafill VS	Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland	Du	Mikrofüller- komposit	A2	010218	67.1 <sup>\$</sup>	4.2 <sup>\$</sup>
Filtek Supreme XTE	3M ESPE, St. Paul, MN, USA	Fi	Nanofüller- komposit	A2	4910A2D	148.4 <sup>\$</sup>	12 <sup>\$</sup>

# Informationen gemäß Herstellerangaben, \$ (Takahashi et al., 2011)

**Tabelle 4.2: Zusammensetzung der Komposite**

<b>Produktname</b>	<b>Monomer</b>	<b>Füllstoffe</b>
Charisma	Bis-GMA, TEGDMA <sup>#</sup>	SiO <sub>2</sub> (10-70 nm) BaAlFSi-glass (d <sub>50</sub> 0.7 µm, max. < 2.0 µm) <b>Füllstoffgehalt:</b> 61 vol.% <sup>#</sup>
Durafill VS	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA <sup>#</sup>	SiO <sub>2</sub> (20-70 nm) vorpolymerisiert < 20 µm. SiO <sub>2</sub> in vorpolymerisiert: 32 wt.% <b>Füllstoffgehalt:</b> 60 vol.% <sup>#</sup>
Filtek Supreme XTE	Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA, TEGDMA <sup>#</sup>	aggregierte SiO <sub>2</sub> /SrO <sub>2</sub> Cluster (0.8 – 1.4 µm) und nicht-agglomerierte SiO <sub>2</sub> (20 nm) <b>Füllstoffgehalt:</b> 69.9 vol.% <sup>#</sup>

<sup>#</sup> Informationen gemäß Herstellerangaben, (Takahashi et al., 2011)

Zur Konditionierung der Reparaturfläche wurden verschiedene Verfahren eingesetzt. Diese bestanden aus dem mechanischen Anrauen der Oberfläche, dem physikalischen Vorbehandlung der Oberfläche mittels Plasmajet, dem chemischen Konditionierung mit einem Haftvermittler sowie Kombinationen der genannten Verfahren.

Tabelle 4.3 zeigt die Zusammensetzung des verwendeten experimentellen Bondings (ExpB). Es wurde nach Vorgaben der Autoren von der Firma Heraeus Kulzer GmbH (Wehrheim) zur Verfügung gestellt.

**Tabelle 4.3: Zusammensetzung des experimentellen Bonding (alle Angaben in Gew.%)**

<b>Inhaltstoff</b>	<b>ExpB</b>
Bis-GMA	29,82
TEGDMA	19,88
Aceton	50
Initiator	0,2
Co-Initiator	0,2

Durch die Kombination der vorgenannten Parameter ergaben sich 24 Prüfgruppen (n =10). Zusätzlich wurde für die drei Kompositmaterialien eine Referenzgruppe erstellt. Diese Proben wurden aus einem Stück gefertigt, ausgehärtet und repräsentieren somit die Eigenfestigkeit des Materials (Referenzwert). Insgesamt wurden 270 Prüfkörper hergestellt.

Tabelle 4.4 zeigt eine Übersicht der Prüfgruppen.

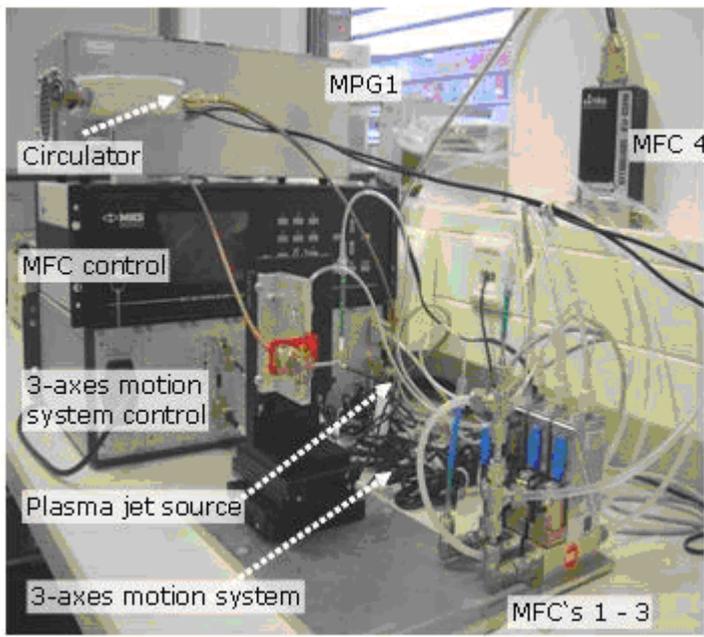
**Tabelle 4.4 Prüfgruppen**

<b>Prüfgruppe</b>	<b>Konditionierung</b>	<b>Material</b>	<b>Lagerungsbedingung</b>
1	aA	Charisma	24 h
2	aA	Charisma	TWB
3	aA	Durafill VS	24 h
4	aA	Durafill VS	TWB
5	aA	Filtek Supreme XTE	24 h
6	aA	Filtek Supreme XTE	TWB
7	ExpB	Charisma	24 h
8	ExpB	Charisma	TWB
9	ExpB	Durafill VS	24 h
10	ExpB	Durafill VS	TWB
11	ExpB	Filtek Supreme XTE	24 h
12	ExpB	Filtek Supreme XTE	TWB
13	PJ	Charisma	24 h
14	PJ	Charisma	TWB
15	PJ	Durafill VS	24 h
16	PJ	Durafill VS	TWB
17	PJ	Filtek Supreme XTE	24 h
18	PJ	Filtek Supreme XTE	TWB
19	PJ + ExpB	Charisma	24 h
20	PJ + ExpB	Charisma	TWB
21	PJ + ExpB	Durafill VS	24 h
22	PJ + ExpB	Durafill VS	TWB
23	PJ + ExpB	Filtek Supreme XTE	24 h
24	PJ + ExpB	Filtek Supreme XTE	TWB

### 4.2.1 Plasmajet

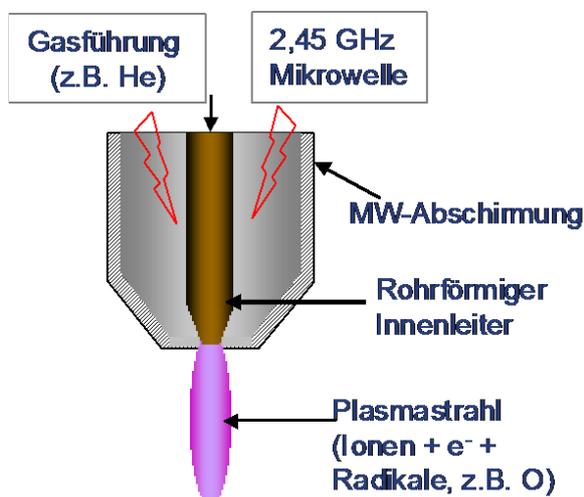
In dieser Studie wurde ein „kalter“ atmosphärischer Plasmajet mit Mikrowellenanregung genutzt. Die physikalische Oberflächenkonditionierung wurde mit einem Prototypen des „kalten“ Plasmajet, entwickelt im Leibniz Institut für Oberflächenmodifizierung, durchgeführt.

Die Plasmajetquelle besteht aus Generator, Plasmadüse und Bewegungssystem (Abbildung 4.1).



**Abbildung 4.1 Plasmajetapparatur** (entwickelt von IOM), die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. MPG1: Mikrowellen-Puls-Generator, MFC: Massen-Fluss-Controller. Ein computergesteuertes x-, y-, z- Bewegungssystem, zur definierten und präzise programmierten Bewegung der Plasmajetquelle über den Proben, erlaubt eine exakte und reproduzierbare Plasmabehandlung der Probenoberflächen.

Im Generator werden antreibende Mikrowellenimpulse erzeugt. In der Plasmadüse entsteht das Plasma. Das Gas strömt durch den Innenleiter und wird mittels gepulster Mikrowelle angeregt (Abbildung 4.2). Das computergesteuerte Bewegungssystem ermöglicht eine definierte und präzise programmierte Bewegung der Plasmajetquelle über den Proben, wodurch eine exakte und reproduzierbare Plasmabehandlung der Kompositoberfläche entsteht.



**Abbildung 4.2 Schematische Darstellung einer Plasmaquelle und des Plasmajets.** Das durch die Plasmaquelle hindurchströmende Gas wird mittels gepulster Mikrowelle (2,45 GHz) angeregt. Der Plasmajet besteht aus Ionen, Elektronen, Neutralteilchen und im Plasma erzeugten Radikalen, weiterhin werden Photonen bis in den UV-Bereich erzeugt.

## 4.2.2 Codierung der Prüfkörper

Um eine Zuordnung der Prüfkörper zur Prüfgruppe zu gewährleisten, wurden die Prüfzylinder wie folgt gekennzeichnet (Tabelle 4.5):

**Tabelle 4.5 Codierung der Prüfkörper**

	<b>Name</b>	<b>Kennzeichnung</b>
Material	Durafill VS	Du
	Charisma	Ch
	Filtek Supreme XTE	Fi
Konditionierung	alleiniges Anrauen	aA
	Plasmajet	PJ
	Exp. Bonding	EB
Lagerbedingung	24h	Ohne Markierung
	TWB	Roter Punkt •

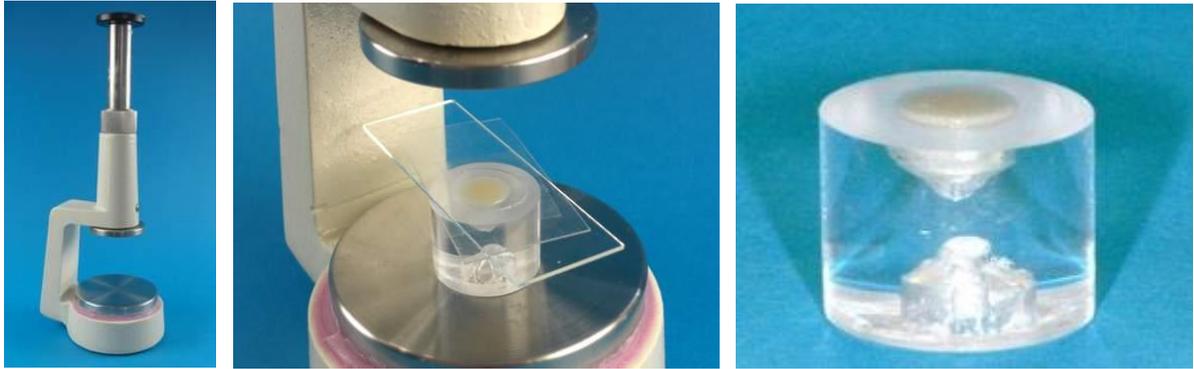
Daraus resultierte eine dreistellige Codierung z.B.: DuEb•

## 4.3 Scherbindungsfestigkeitsversuch

### 4.3.1 Prüfkörperherstellung

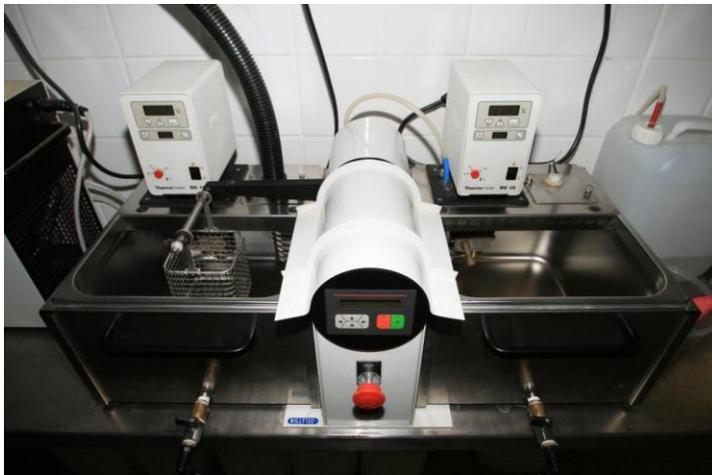
Eine transparente Acrylglasstange (Findeis, Kirchlengern, Deutschland) wurde in mehrere Zylinder mit einer Dimension von Durchmesser = 25 mm und Höhe = 20 mm geschnitten. Jeder Acrylglaszylinder hatte eine runde Bohrung an Grund- und Deckfläche von 4 mm Tiefe und einem Durchmesser von 7 mm. Die Bohrungen fungierten als Probenhalter; somit konnte ein Acrylglaszylinder für zwei Proben genutzt werden.

Das Komposit wurde mit Hilfe eines Pluggers in die Bohrungen eingebracht, schrittweise horizontal geschichtet und mit einem Handlichtgerät (Astralis 10, Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein) für 20 s mit einer Distanz von 5 mm +/- 0,5 mm im Standardmodus angeliert. Das Material wurde im Überschuss aufgetragen. Zur Standardisierung des Überschusses wurde ein Kunststoffring (0,4 mm Höhe) auf den Zylinder gelegt. Dieser Ring diente als Abstandhalter. Auf den Kunststoffring wurden eine Hostaphan Folie (RN 50, Pütz GmbH + Co. Folien KG, Taunusstein, Deutschland) und ein Glasobjektträger (AMEFA, Limburg, Deutschland) gelegt. Mit Hilfe einer Parallelpresse (Leitz, Wetzlar, Deutschland) wurde die Oberfläche plan gepresst und nochmals für 20 s polymerisiert (Abbildung 4.3).



**Abbildung 4.3 a) Parallelpresse (Leitz) b) Prüfkörper in Parallelpresse mit Abstandshalter, Hostaphan Folie und Objektträger c) Prüfkörper mit parallel gepresstem Überschuss von 0,4 mm**

Nach Herstellung einer Reihe von Prüfzylindern wurden diese in einem UniXS Lichtgerät (Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland) von beiden Seiten jeweils 180 s auspolymerisiert. Anschließend wurden die Prüfkörper in einem Thermocycler (Willytec V2.8, München, Deutschland) einer TWB in destilliertem Wasser unterzogen (Abbildung 4.4). Dadurch wurde das Material thermischem Stress ausgesetzt, was eine Alterung simulierte. Die TWB umfasste 5.000 Zyklen bei einer Verweildauer von jeweils 30 s im Warm- (55 °C) und Kaltbad (5 °C). Die Abtropfzeit betrug 5 s und der Transferzyklus 6 s. Dies ergab eine Gesamtlaufzeit der TWB von 4 d, 9 h und 33 min. Die Proben wurden bis zur Weiterverarbeitung in destilliertem Wasser (23 °C) gelagert.



**Abbildung 4.4 Thermocycler Willytec V2.8**

Die Oberfläche der gealterten Kompositfüllungen wurden anschließend aufgeraut und weiter konditioniert (Ausnahme: Kontrollgruppe aA wurde nicht weiter konditioniert). Unmittelbar nach der Entnahme aus dem Wasserbad wurde die Kompositoberfläche unter ständiger Wasserkühlung mit SiC Nassschleifpapier (SiC Grinding paper, Buehler GmbH, Düsseldorf, Deutschland) bis auf P 320 angeraut. Dies geschah bis der Überschuss von 0,4 mm entfernt

und somit die Kompositoberfläche auf Niveau des Acrylglaszylinders heruntergeschliffen war.

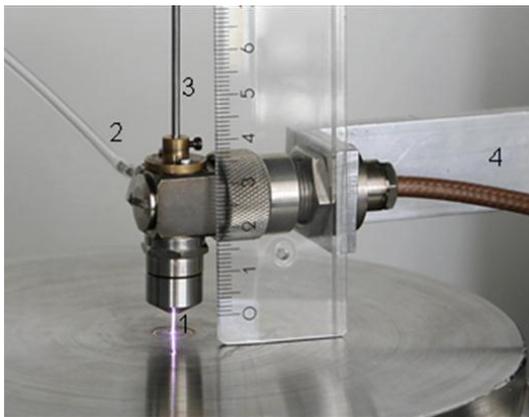
Anschließend wurde die plane Oberfläche gereinigt (5 s Wasser) und getrocknet (5 s Luft).

#### 4.3.2 Konditionierung der Proben

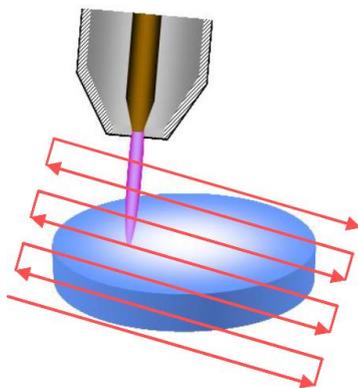
Im folgenden Schritt wurden die Prüfkörper je nach Prüfgruppe konditioniert. Eine Gruppe verblieb ohne Konditionierung und diente als Kontrollgruppe (aA).

##### Plasmajet

Das mikrowellenangeregte Plasma (2,45 GHz) wurde in einem Abstand von 2 mm zur Kompositoberfläche justiert. Als Trägergas wurde Helium (>2.000 SCCM) verwendet (Abbildung 4.5). Die Pulsdauer betrug 5 ms bei einer max. Leistung von 300 W (3 W mittlere Leistung der MW). Aus einer Scangeschwindigkeit von 8 mm/s und einem Vorschub von Linie zu Linie von 0,1 mm ergab sich ein 8 mm<sup>2</sup> großes Feld (Abbildung 4.6). Als Befestigung der Plasmaquelle diente ein computergesteuertes 3-Achs-Bewegungssystem, welches Zeit-, Abstands- und Scanparameter sicherstellte.



**Abbildung 4.5 Plasmaquelle mit gezündetem Plasmajet.** (1) Plasmajet, darüber Plasmaquelle, (2, 3) Gaszuführungen, (4) Mikrowelle. (Fotografie: Dr. Antje Lehmann, IOM Leipzig)

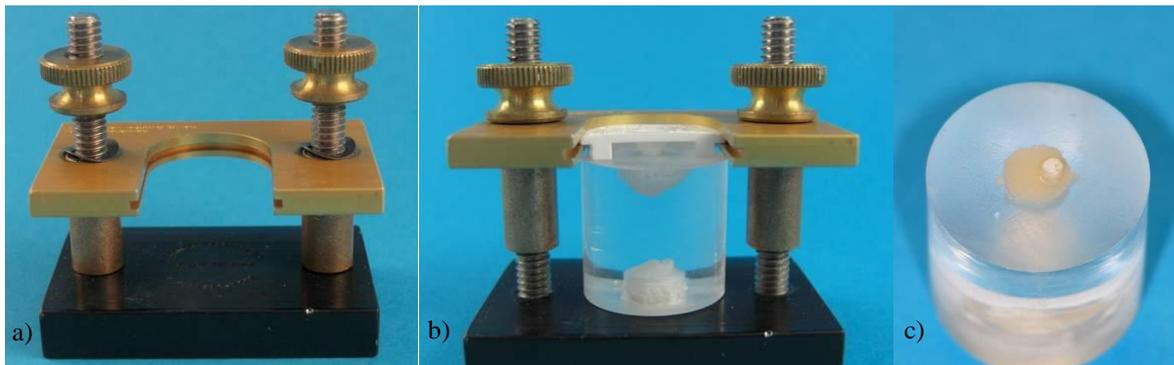


**Abbildung 4.6 Schematische Darstellung des mäanderförmigen Bewegungsablaufs des Plasmajets über der Probe.**

Die Konditionierung mit dem ExpB wurde direkt im Anschluss an das Trocknen vorgenommen. Das Bonding wurde mit Hilfe eines Einwegpinsels aufgenommen und 5 s in die Oberfläche einmassiert. Nach einer Wartezeit von 20 s wurden die Überschüsse des Lösungsmittels mit Druckluft verteilt, sodass eine gleichmäßig dünne Schicht verblieb. Anschließend erfolgte die Polymerisation mit dem Handlichtgerät (Elipar TriLight, 3M-ESPE, Seefeld, Deutschland) bei einer Lichtleistung von 460 mW (Koch et al., 2007) im Standardmodus für 20 s.

Nach der Konditionierung wurde der Abscherzylinder aufpolymerisiert.

Da es sich um eine homologe Reparatur handelte, wurde für den Abscherzylinder das gleiche Komposit nochmals verwendet. Um den Abscherzylinder standardisiert (Durchmesser von 2,38 mm) anzubringen, wurde eine Fixationshilfe (Bonding Clamp, Ultradent, South Jordan, Utah, USA), bestehend aus einer Metallhalterung und einer Kunststoffschablone, verwendet. Mit Schrauben wurde die Kunststoffschablone bündig auf der konditionierten Oberfläche fixiert (Abbildung 4.7).



**Abbildung 4.7 a) Fixationshilfe (Altgraden) b) Fixationshilfe, Kunststoffschablone und eingespannter Prüfkörper c) Prüfkörper mit aufpolymerisiertem Abscherzylinder**

Das Komposit wurde in kleinen Portionen eingebracht und sorgfältig mit einem Kugelstopfer adaptiert. Mit einem Handlichtgerät (Astralis 10, Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein) wurde der Abscherzylinder 40 s anpolymerisiert. Danach wurde die Kunststoffschablone vorsichtig von dem auspolymerisierten Abscherzylinder abgedreht, um physikalischen Stress zu vermeiden.



**Abbildung 4.8 schematische Darstellung eines Prüfkörpers;** grau = Acrylglaszylinder, blau = gealtertes Komposit, rot = neues Komposit/Reparaturkomposit, Programm: Pro Engineer Wildfire 4.0 Schools Edition

Nachdem die Prüfkörper fertiggestellt waren (Abbildung 4.8), wurden sie entweder 24 h in 37 °C warmem, destilliertem Wasser gelagert oder einer zweiten TWB (Willytec, München, Deutschland) unterzogen.

Um einen materialspezifischen Referenzwert zur Eigenfestigkeit zu generieren, wurde von jedem Komposit ein Prüfkörper aus einem Stück angefertigt. Dafür wurde die Kavität des Acrylglaszylinders großzügig gefüllt und dann in der Fixationshilfe die Kunststoffschablone bündig aufgesetzt, sodass sich der Materialüberschuss durch die Bohrung hochdrückte. Die darauf folgende Lichthärtung verlief wie bereits oben beschrieben.

#### 4.3.3 Scherbindungsfestigkeitsprüfung

Die fertigen Prüfkörper wurden einer Scherbindungsfestigkeitsprüfung (SBS-Prüfung) unterzogen. Dazu wurde jeweils ein Prüfkörper in eine spezielle Halterung (Test Base Clamp, Ultradent, South Jordan, Utah, USA) einer Universalprüfmaschine eingespannt (Z020, Zwick/Roell, Ulm, Deutschland). Der abzuscherende Zylinder wurde in der Vertikalen exakt in das Lot der halbrunden Scherzunge justiert. Diese Positionierung sollte frühzeitigen Kontakt vermeiden. Mit einem Vorschub der Transversalen von 1 mm/min wurde der Prüfzylinder bis zum Materialbruch abgeschert. Aufgezeichnet wurde der Versuch mit der Software TestXpert II (Vers. 1.41, Zwick/Roell, Ulm, Deutschland). Nach der SBS-Prüfung wurden die Proben einer visuellen Frakturanalyse (adhäsiv, kohäsiv, gemischt) mittels eines Lichtmikroskopes (SMZ-140, Motic, Wetzlar, Deutschland) mit 40-fachen Vergrößerung unterzogen.

#### 4.3.4 Auswertung

Die Software TestXpert II (Vers. 1.41, Zwick/Roell, Ulm, Deutschland) zeichnete die Spannungs-Dehnungskurve bis zur maximalen Kraft [N], die zur Fraktur führte, auf.

Die Scherbindungsfestigkeit [MPa] ergab sich aus dem Quotienten der Maximalkraft [N] und der Verbundfläche [mm<sup>2</sup>] zwischen Abscherzylinder und gealtertem Komposit.

$$SBS = \frac{F_{max}}{A}$$

$F_{max}$  = Maximalkraft [N] vor Bruch, A= Verbundfläche in [mm<sup>2</sup>]

Die konstante Verbundfläche berechnete sich wie folgt:

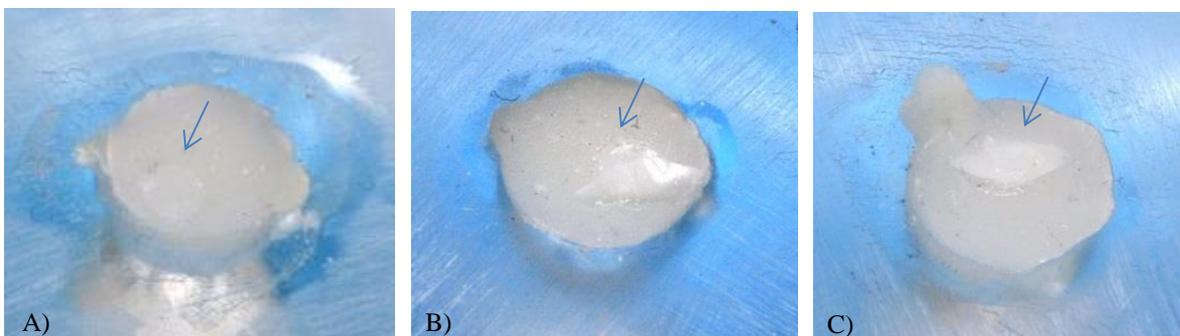
$$A = \pi r^2$$

A= Verbundfläche in [mm<sup>2</sup>], r<sup>2</sup>= Radius des Abscherzylinders

Bei der visuellen Analyse (Tabelle 4.6 Einteilung der Frakturtypen Tabelle 4.6) der Bruchtypen wurden zwischen einem adhäsiven, kohäsiven und gemischtem Frakturtyp unterschieden (Abbildung 4.9). Die Untersuchung der Bruchstelle gibt Anhalt auf den schwächsten Punkt des Verbundes.

**Tabelle 4.6 Einteilung der Frakturtypen**

Frakturtyp	Visuelle Merkmale
A adhäsiv	Der Bruch lag an der Grenzfläche zwischen altem Komposit und Reparaturmaterial
B kohäsiv	Der Bruch lag innerhalb des alten Kompositkörpers
C gemischt	Der Bruch lag sowohl an der Grenzfläche als auch innerhalb des alten Komposits



**Abbildung 4.9 Bruchtypen** A) adhäsiver Bruch B) kohäsiver Bruch C) gemischter Bruch

#### 4.4 REM-Analyse

Durch die Herstellung von zusätzlichen Querschnittsproben konnten die Bindungsflächen der Komposite besser charakterisiert werden. Es wurde die Gruppeneinteilung (Tabelle 4.4) der SBS-Prüfkörper übernommen.

Als Negativ für die talerförmigen REM-Proben ( $d = 8 \text{ mm}$ ,  $h = 4 \text{ mm}$ ) diente eine aus Silikon (Optosil, Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, Deutschland) angefertigte Form, die jeweils 6 REM-Proben aufnehmen konnte. In die Silikonform wurde das Komposit schichtweise eingefüllt, adaptiert und mit einem Handlichtgerät (Elipar TriLight, 3M-ESPE, Seefeld, Deutschland) 20 s im Standardmodus angeliert. Anschließend wurden die Proben in einem UniXS Lichtgerät (UniXS, Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, Deutschland) 180 s auspolymerisiert. Die Vorgehensweise der Konditionierung und Lagerung entspricht der SBS-Prüfkörper.

Die konditionierten Prüfkörper wurden zur weiteren Bearbeitung in ein niedrig visköses, Zweikomponenten Epoxidharz (Stycast 1266, Emerson & Cuming, Westerlo, Belgien) eingebettet. Die Komponenten wurden mittels Präzisionswaage (CS-200, OHAUS, PineBrook, USA) in einem Mischverhältnis von 200/28 (Part A/B) abgewogen. Im Anschluss wurden sie von Hand in einem Glasbecher zu einem homogenen Stoffgemisch angerührt. Die REM-Prüfkörper wurden in eine größere Silikonform gelegt und vollständig mit dem Epoxidharz bedeckt (Abbildung 4.10). Nach einer Aushärtezeit von 24 h konnten die Prüfkörper weiterbearbeitet werden.



**Abbildung 4.10** a) Silikonform (klein) mit 2 Proben b) REM-Prüfkörper nach Konditionierung und Aufpolymerisation des Abscherzylinders c) Silikonform (groß) mit REM-Prüfkörpern vor dem Einbetten in Epoxidharz

Die talerförmigen Prüfkörper wurden auf einer Schleif- und Poliermaschine (Gripo 2V, Metkon Instruments Ltd., Bursa, Türkei) mit SiC Nassschleifpapieren (SiC Grinding paper, Buehler GmbH, Düsseldorf, Deutschland) in Form gebracht. Sie wurden im Winkel von  $90^\circ$  zur Bindungsfläche unter konstanter Wasserkühlung von beiden Seiten plan geschliffen (Gripo 2V, Metkon Instruments Ltd., Bursa, Türkei). Somit lag ein Querschnitt der Bindungsfläche frei und konnte schrittweise bis auf eine Körnung von P 4000 poliert werden. Die Proben wurden von überschüssigem Material entfernt, bis sie eine Dicke von circa 2 mm hatten. Da-

nach wurden sie unter Wasser von Schmutz/ Staubpartikeln befreit und auf einen Probenhalter (Plano, Wetzlar, Deutschland) geklebt.

Mit Hilfe des Sputter Coater (Quorum Technologies Ltd, East Grinstead, England) wurde die Oberfläche der REM-Proben mit Platin beschichtet, um die Leitfähigkeit zu erhöhen.

Die REM-Analyse erfolgte mit einem XL 30 ESEM FEI 200 Rasterelektronenmikroskop (FEI Company, Eindhoven, Niederlande) in einer 50- bis 40.000-fachen Vergrößerung.

## 4.5 Statistische Analyse

Der höchste und niedrigste Wert innerhalb einer Prüfreihe wurde nicht in die Analyse mit einbezogen. Somit gingen  $n = 8$  Werte je Prüfgruppe in die Analyse ein. Für die SBS-Ergebnisse wurden die Mittelwerte und Standardabweichung berechnet. Die Messwerte waren normalverteilt. Die Stichproben waren voneinander unabhängig und die Anzahl  $n > 2$ . Deshalb wurde zur Prüfung des Einflusses der unabhängigen Variablen (Material, Konditionierung, Lagerbedingungen) eine multifaktorielle ANOVA durchgeführt.

Im Anschluss erfolgte zur parametrischen Analyse ein post-hoc-test (Tukey-Test). Der Student-t-test ( $p = 0,05$ ) wurde ausgeführt, um den paarweisen Vergleich des Einflusses der Lagerung auf die anderen Einflussgrößen zu beschreiben. Alle statistischen Analysen wurden mit dem Programm SPSS für Windows (Vers.19.0, IBM Armonk, NY, USA) vorgenommen.

## 5 Ergebnisse

Die Ergebnisse des SBS-Versuchs wurden in Form von Box-Plot-Diagrammen aufbereitet (siehe Abbildung 5.1, Abbildung 5.5 und Abbildung 5.9). Zu jedem Kompositmaterial wurden  $n = 10$  Proben aus einem Stück einem SBS-Versuch unterzogen und der Median ermittelt. Dieser Median gab die Eigenfestigkeit des Materials an und diente als Referenzwert (gestrichelte, lilafarbige Linie).

Die 3-faktorielle ANOVA zeigt einen signifikanten Einfluss der unabhängigen Variablen (Material, Konditionierung, Lagerung) auf die SBS, sowohl einzeln als auch in Wechselwirkung (Tabelle 5.1).

**Tabelle 5.1: Ergebnis der 3-faktoriellen ANOVA**

Unabhängige Variablen	Quadratsumme Typ III	df	Quadratsumme	F	p-Wert
Material	1455,113	2	727,557	49,846	0,000
Konditionierung	1004,795	3	334,932	22,947	0,000
Lagerung	930,156	1	930,156	63,727	0,000
Material * Konditionierung	628,814	6	104,802	7,180	0,000
Material * Lagerung	21,387	2	10,694	,733	0,482
Konditionierung * Lagerung	438,216	3	146,072	10,008	0,000
Material * Konditionierung * Lagerung	128,203	6	21,367	1,464	0,194

Abhängige Variable: SBS

### 5.1 Charisma

#### 5.1.1 Ergebnisse des SBS-Versuchs

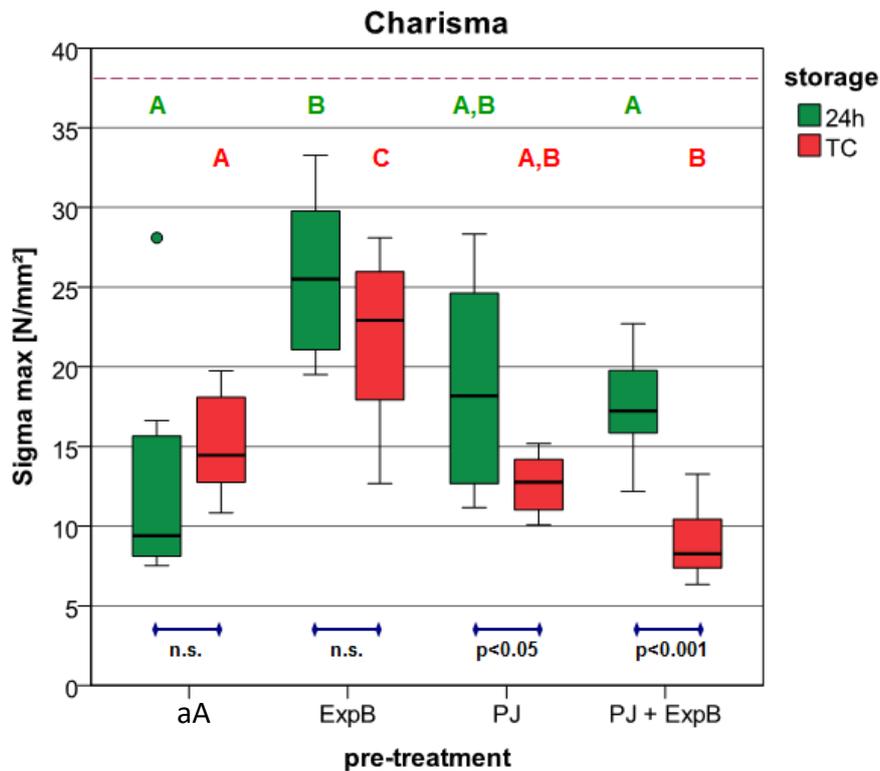
In Abbildung 5.1 sind die Ergebnisse des SBS-Versuchs für Charisma zusammengefasst. Die Eigenfestigkeit des Materials lag bei 38,8 MPa.

Die höchsten Festigkeitswerte wurden bei einer Konditionierung mit ExpB erreicht. Dabei war die SBS-Werte signifikant höher als in der Kontrollgruppe (aA). Die Scherbindungsfestigkeit der Gruppe Ch+ExpB+TWB war signifikant höher als die der anderen Konditionierungsgruppen nach TWB. Die Konditionierung mit PJ + ExpB führte zu den geringsten SBS-Werten.

Die TWB führte lediglich bei mit Plasma bestrahlten Gruppen zu einer signifikanten Minderung ( $p < 0,05$  und  $p < 0,001$ ) der SBS. Bei der Kontrollgruppe und der Behandlung mit ExpB

konnte hingegen kein signifikanter Einfluss der Lagerung auf die Scherbindungsfestigkeit festgestellt werden.

Die Frakturen der ExpB-Gruppe waren überwiegend gemischte und kohäsive Brüche (Tabelle 5.2). Bei Prüfgruppen mit PJ Bestrahlung sank die SBS und das Bruchverhalten änderte sich ausnahmslos hin zum adhäsiven Typ.



**Abbildung 5.1: Charisma Ergebnisse des SBS-Versuchs** bei jeweiliger Konditionierung (n = 8 pro Gruppe)

aA = alleiniges Anrauen, ExpB = Experimentelles Bonding, PJ = Plasmajet, PJ+ExpB = Plasmajet und Experimentelles Bonding)

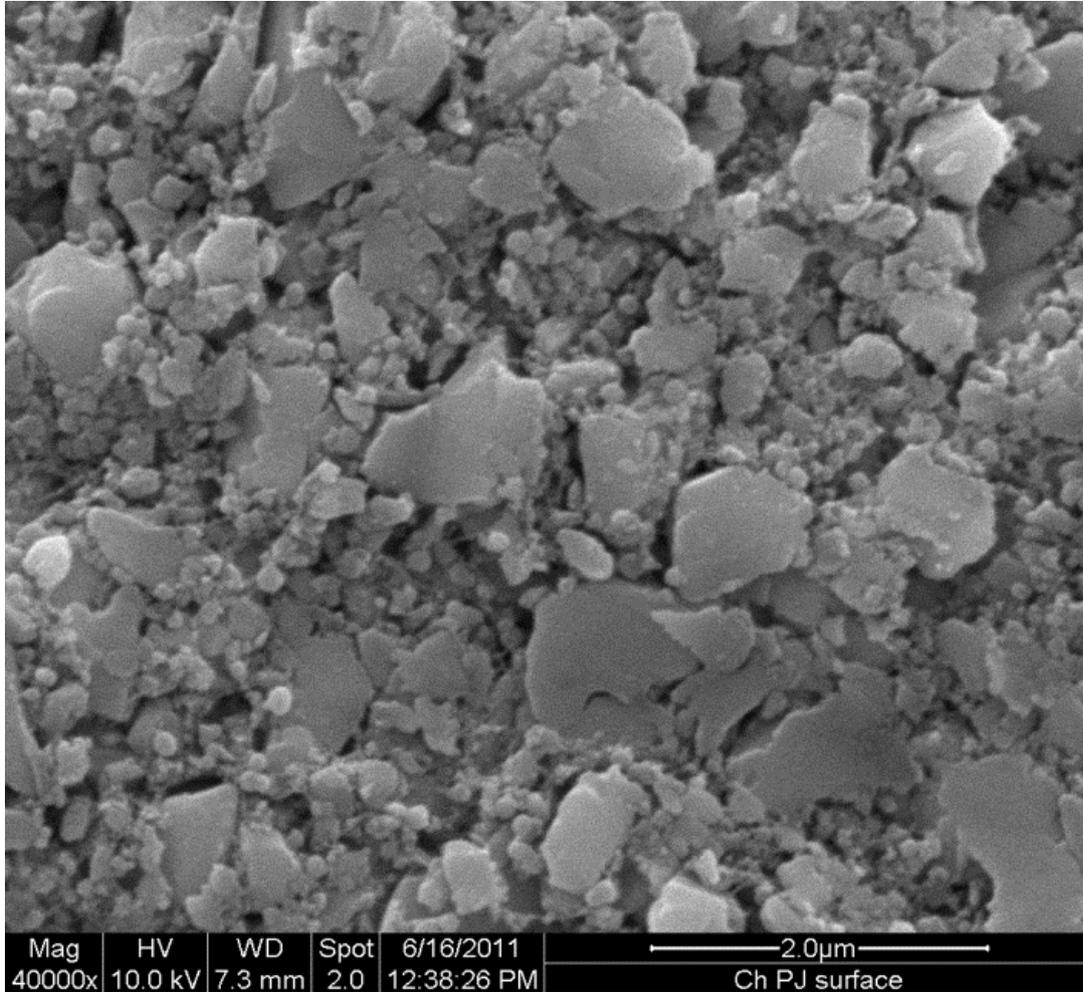
Das Ergebnis des t-test für unabhängige Stichproben findet man unter dem blauen Balken eines jeden Boxenpaares (Einfluss der Lagerung; n.s. = nicht signifikant, p = p-Wert). Identische Großbuchstaben über den Boxen kennzeichnen Prüfgruppen, die sich nicht signifikant unterscheiden (Tukey-Test  $p > 0,05$  Einfluss der Konditionierung, grün = 24 h Lagerung, rot = Thermowechselbelastung).

**Tabelle 5.2: Frakturtypen Charisma in Prozent**

		adhäsiv [%]	gemischt [%]	kohäsiv [%]
aA	24 h	75,0	25,0	0,0
	TWB	100,0	0,0	0,0
ExpB	24 h	0,0	37,5	62,5
	TWB	12,5	50,0	37,5
PJ	24 h	100,0	0,0	0,0
	TWB	100,0	0,0	0,0
ExpB + PJ	24 h	100,0	0,0	0,0
	TWB	100,0	0,0	0,0

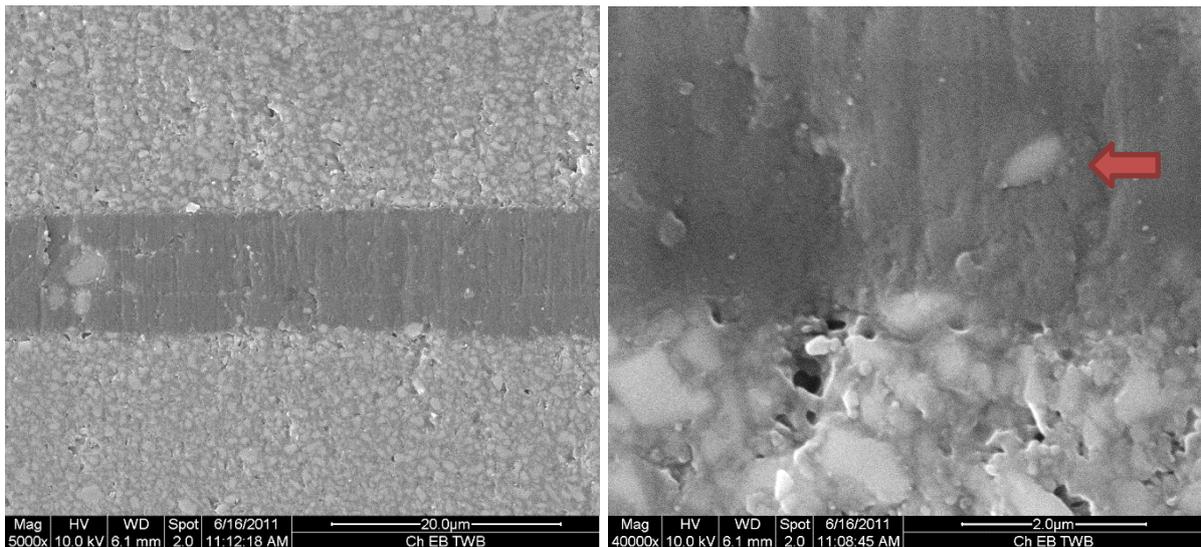
### 5.1.2 REM-Analyse

Die Abbildung 5.2 zeigt das Komposit Charisma in einer 40.000-fachen Vergrößerung. Charisma, ein typisches Feinpartikelhybridkomposit, enthält Füllstoffe in der Größe zwischen 0,01-2  $\mu\text{m}$ .



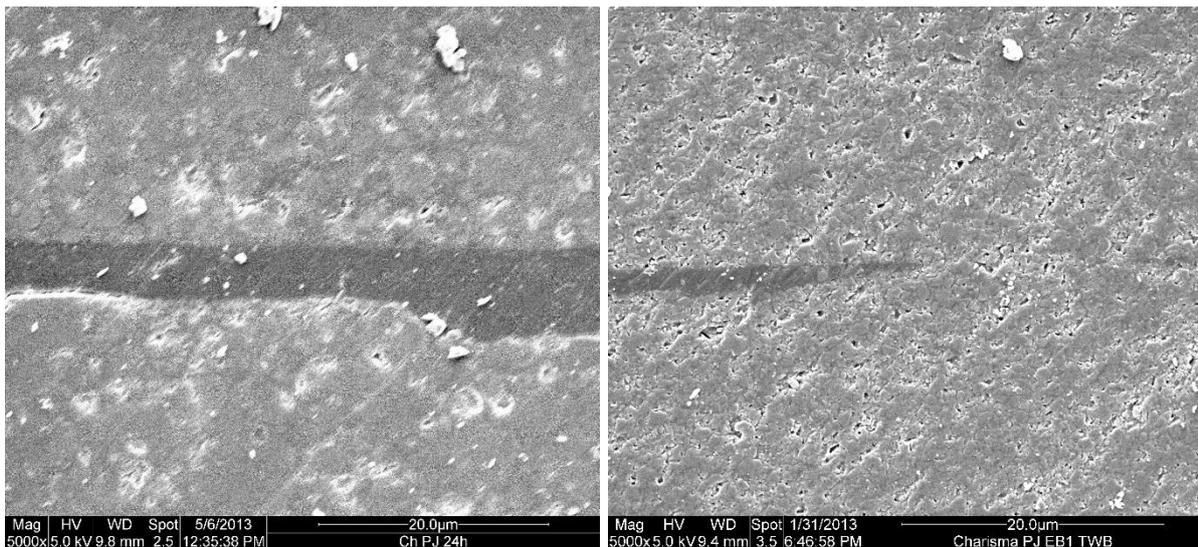
**Abbildung 5.2:** Charisma eine mit PJ bestrahlte Oberfläche bei 40.000-facher Vergrößerung.

Abbildung 5.3 und Abbildung 5.4 zeigen den Querschnitt der Reparaturfläche. Die Bondingschicht der ExpB Gruppe verläuft gleichmäßig und hat eine Dicke von 10,5 µm. Bei einer 40.000-fachen Vergrößerung erkennt man, dass sich einzelne Füllstoffpartikel (roter Pfeil) des Komposits gelöst haben und sich in der Bondingschicht befinden (Abbildung 5.3). Die Reparaturlinie der Plasmajetgruppe ist deutlich erkennbar und variiert in der Dicke zwischen 4,5-8 µm. Bei der ExpB + PJ Gruppe zeigt sich eine stark verjüngende Bondingschicht. Diese ist an der dicksten Stelle 2,5 µm dick. In manchen Bereichen ist keine Demarkierungslinie mehr erkennbar (Abbildung 5.4).



**Abbildung 5.3: Charisma Querschnitt der Reparaturfläche**

Konditionierung: ExpB, links 5.000-fache Vergrößerung, rechts 40.000-fache Vergrößerung



**Abbildung 5.4 Charisma Querschnitt der Reparaturfläche**

5.000-fache Vergrößerung, Konditionierung: links PJ, rechts PJ+ExpB

## 5.2 Durafill VS

### 5.2.1 Ergebnisse des SBS-Versuchs

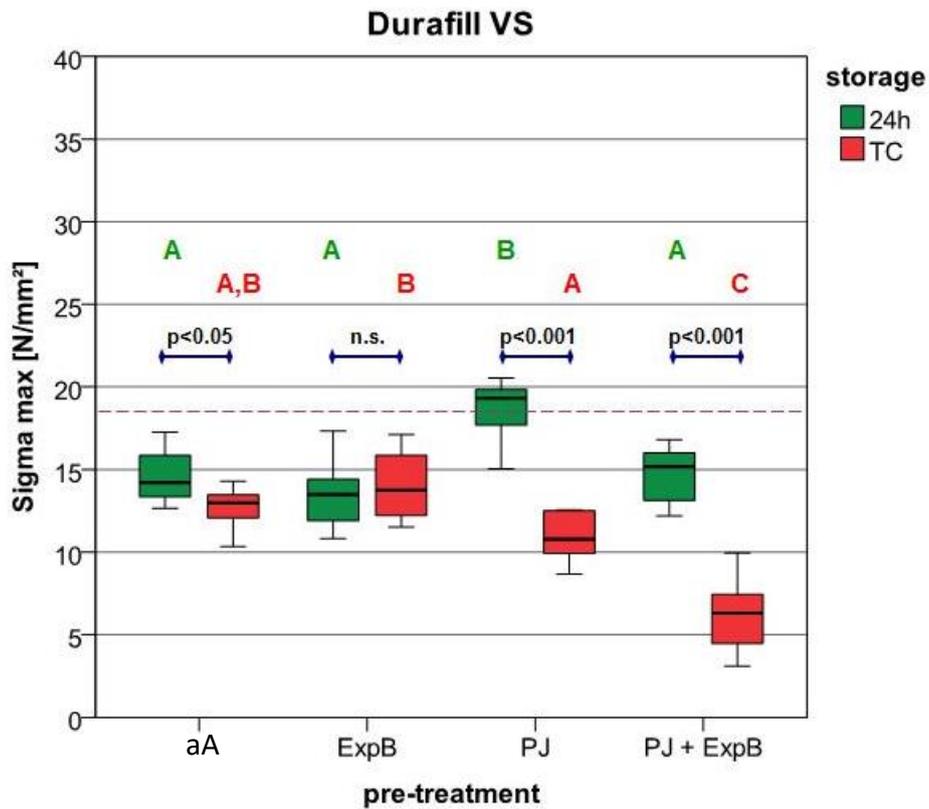
Die Eigenfestigkeit des Materials lag bei 17,9 MPa (Abbildung 5.5). Die höchsten SBS-Werte erreichte die PJ 24 h Gruppe, dabei lag der Median der Reparaturwerte oberhalb der kohäsiven Materialfestigkeit. Dieser Wert war signifikant höher als der 24 h Wert anderer Konditionierungen.

Die Kombination von PJ+ExpB hingegen wies nach 24 h signifikant geringere Festigkeitswerte als alle anderen Konditionierungsgruppen (24 h + TWB) auf. Die SBS-Werte der ExpB-Gruppe unterschieden sich nicht signifikant von der Kontrollgruppe (aA). Jedoch liegen die SBS-Werte der ExpB TWB Gruppe signifikant höher als die der mit Plasma bestrahlten Gruppen.

Die TWB führte in drei von vier Prüfgruppen zu einer signifikanten Minderung der SBS ( $p < 0,05$ ). Eine Ausnahme bildete die ExpB-Gruppe. Hier kam es zu keinem signifikanten Verlust der Scherbindungsfestigkeit.

Die PJ-Gruppe mit SBS-Werten oberhalb der Eigenfestigkeit frakturierte ausschließlich adhesiv (Tabelle 5.3).

Die Kontrollgruppe und ExpB-Gruppe zeigten trotz ihrer nahe liegenden SBS-Werte unterschiedliches Bruchverhalten. Die Kontrollgruppe frakturierte überwiegend gemischt, wohingegen das ExpB zu fast ausschließlich kohäsiven Bruchtypen führte.



**Abbildung 5.5: Durafill VS Ergebnisse des SBS-Versuchs** bei jeweiliger Konditionierung (n = 8 pro Gruppe)

aA = alleiniges Anrauen, ExpB = Experimentelles Bonding, PJ = Plasmajet, PJ+ExpB = Plasmajet und Experimentelles Bonding

Das Ergebnis des t-test für unabhängige Stichproben findet man unter dem blauen Balken eines jeden Boxenpaares (Einfluss der Lagerung; n.s. = nicht signifikant, p = p-Wert). Identische Großbuchstaben über den Boxen kennzeichnen Prüfgruppen, die sich nicht signifikant unterscheiden (Tukey-Test p > 0,05 Einfluss der Konditionierung, grün = 24 h Lagerung, rot = Thermowechselbelastung).

**Tabelle 5.3: Frakturtypen Durafill VS in Prozent**

		adhäsiv [%]	gemischt [%]	kohäsiv [%]
aA	24 h	0	100	0
	TWB	37,5	37,5	25
ExpB	24 h	0	12,5	87,5
	TWB	0	0	100
PJ	24 h	100	0	0
	TWB	100	0	0
ExpB + PJ	24 h	100	0	0
	TWB	100	0	0

### 5.2.2 REM-Analyse

Die Abbildung 5.6 zeigt die Oberfläche des Mikrofüllerkomposit Durafill VS in einer 40.000-fachen Vergrößerung. Eingebettet in Siliciumdioxidpartikel (0,02-0,07  $\mu\text{m}$ ) findet man splitterförmige Vorpolymerisate (roter Pfeil) in einer Größe von  $< 20 \mu\text{m}$ .

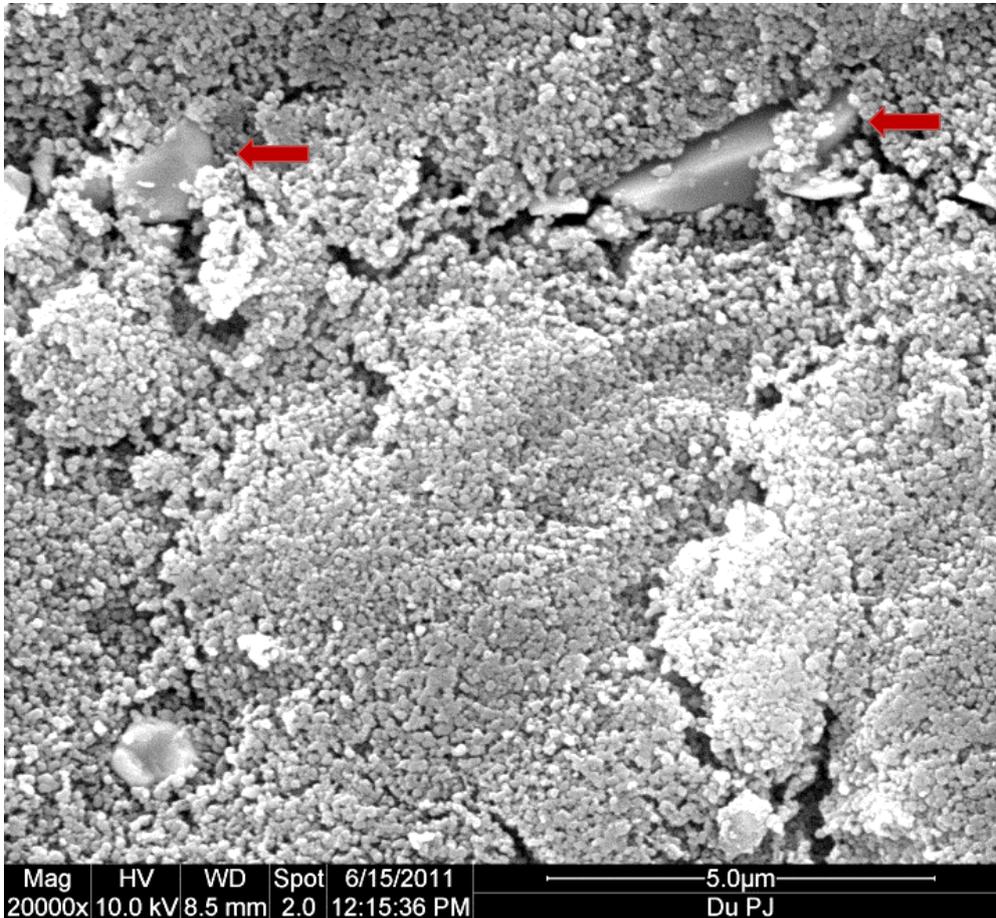
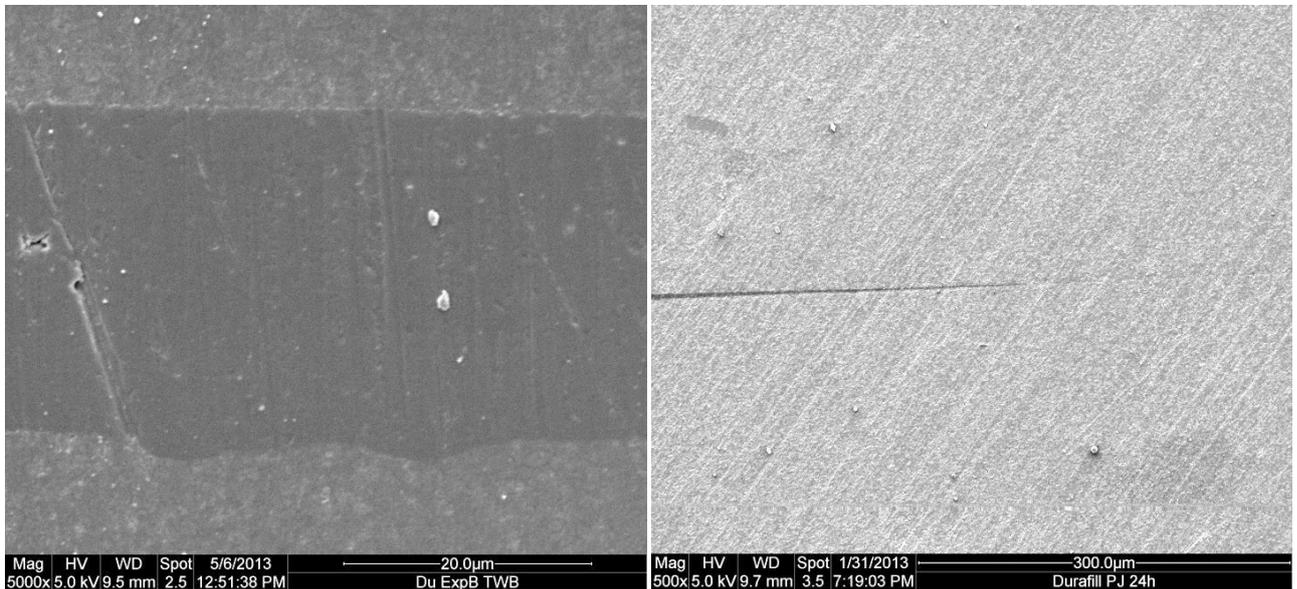


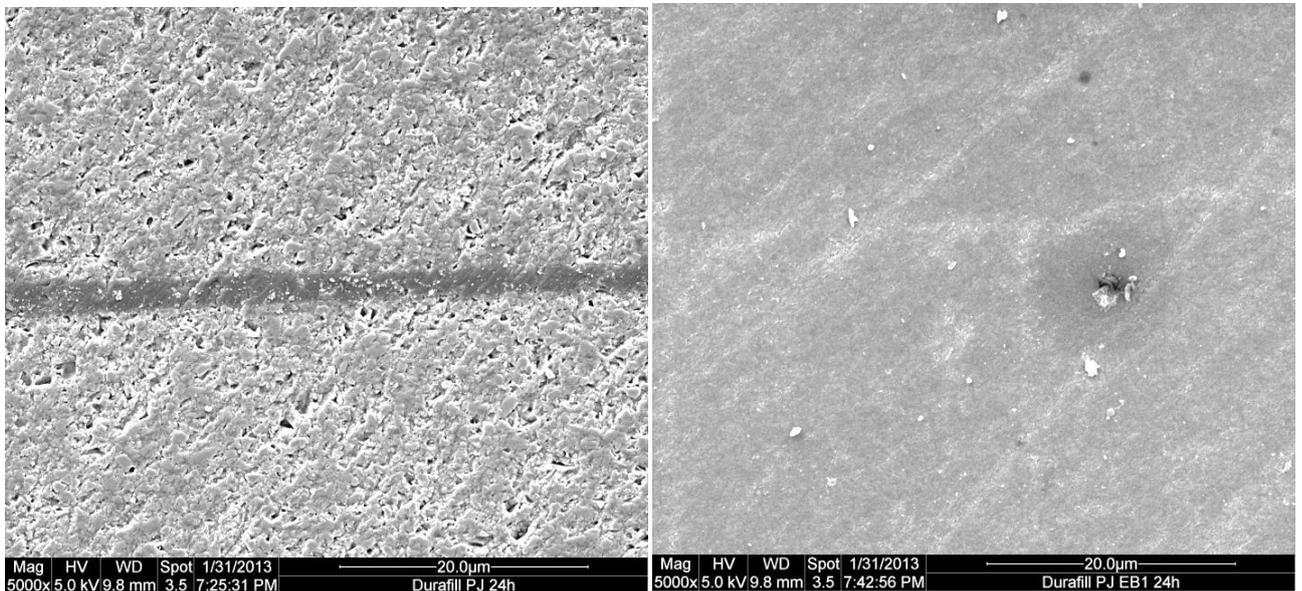
Abbildung 5.6: Durafill VS eine mit PJ bestrahlte Oberfläche bei 40.000-facher Vergrößerung.

Die Abbildung 5.8 und Abbildung 5.7 zeigen den Querschnitt der Reparaturfläche. Bei der Konditionierung mit ExpB liegt eine sehr homogene Bondingschicht vor. Diese hat eine maximale Dicke von 27  $\mu\text{m}$ . Bei der PJ Gruppe beträgt die Reparaturlinie an der dicksten Stelle 2,25  $\mu\text{m}$ , verjüngt sich jedoch stark in ihrem Verlauf. Die Demarkierungslinie ist bei PJ+ExpB nicht mehr zu erkennen.



**Abbildung 5.8 Durafill VS Querschnitt der Reparaturfläche**

links: ExpB bei 5.000-facher Vergrößerung, rechts: PJ bei 500-facher Vergrößerung



**Abbildung 5.7 Durafill VS Querschnitt der Reparaturfläche**

5.000-fache Vergrößerung, Konditionierung: links PJ, rechts PJ+ExpB

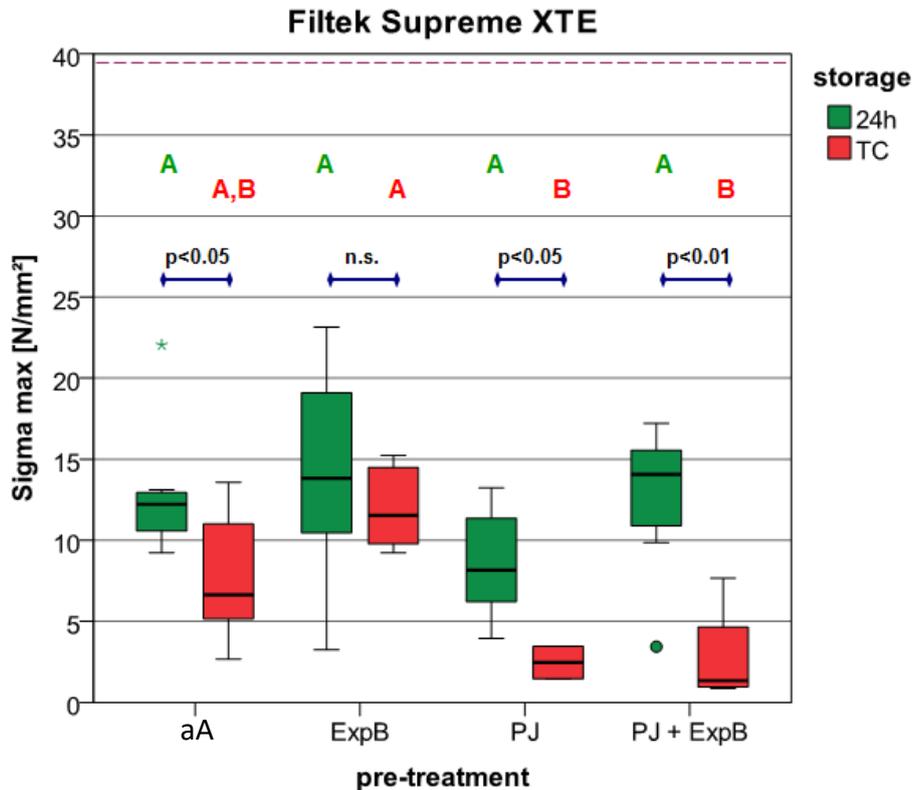
## 5.3 Filtek Supreme XTE

### 5.3.1 Ergebnisse des SBS-Versuchs

Die Eigenfestigkeit des Materials lag bei 39,9 MPa (Abbildung 5.9). Die höchste Scherbin-  
dungsfestigkeit erreichte die Gruppe mit PJ + ExpB Konditionierung nach 24 h. Zwischen den  
24 h Proben liegen keine signifikanten Unterschiede vor. Nach TWB ist ExpB signifikant  
höher als die mit Plasma bestrahlten Gruppen, jedoch nicht signifikant höher als die angeraute  
Kontrollgruppe.

Die SBS-Werte der TWB-Gruppen waren mit einer Ausnahme signifikant geringer als dieje-  
nigen der 24 h Proben. Ausnahme stellte die ExpB-Gruppe dar; hier führte die TWB zu keiner  
signifikanten Minderung der Festigkeit.

Das Bruchverhalten der Filtek Supreme XTE Prüfkörper war mit einer Ausnahme  
(ExpB+24h) adhäsiv (Tabelle 5.4). In der PJ und PJ+Exp Gruppe lösten sich sechs bzw. vier  
Prüfkörper bereits während der TWB ab.



**Abbildung 5.9: Filtek Supreme XTE Ergebnisse des SBS-Versuchs** bei jeweiliger Konditionierung (n = 8 pro Gruppe)

aA = alleiniges Anrauen, ExpB = Experimentelles Bonding, PJ = Plasmajet, PJ+ExpB = Plasmajet und Experimentelles Bonding)

Das Ergebnis des t-test für unabhängige Stichproben findet man unter dem blauen Balken eines jeden Boxenpaares (Einfluss der Lagerung; n.s. = nicht signifikant, p = p-Wert). Identische Großbuchstaben über den Boxen kennzeichnen Prüfgruppen, die sich nicht signifikant unterscheiden (Tukey-Test p > 0,05 Einfluss der Konditionierung, grün = 24 h Lagerung, rot = Thermowechselbelastung).

**Tabelle 5.4: Frakturtypen Filtek Supreme XTE in Prozent**

		adhäsiv [%]	gemischt [%]	kohäsiv [%]
aA	24 h	100,0	-	-
	TWB	100,0	-	-
ExpB	24 h	87,5	12,5	-
	TWB	100,0	-	-
PJ	24 h	100,0	-	-
	TWB	100,0*	-	-
ExpB + PJ	24 h	100,0	-	-
	TWB	100,0*	-	-

\*teilweise sind die Abscherzylinder während des TWB abgebrochen

### 5.3.2 REM-Analyse

Abbildung 5.10 zeigt das Komposit Filtek Supreme XTE in einer hohen Vergrößerung. Das Nanofüllerkomposit besteht aus einzelnen Füllstoffpartikeln (0,005-0,075  $\mu\text{m}$ ) und aggregierten Füllstoffclustern mit einer Größe von 0,8-1,4  $\mu\text{m}$  (Pfeile).

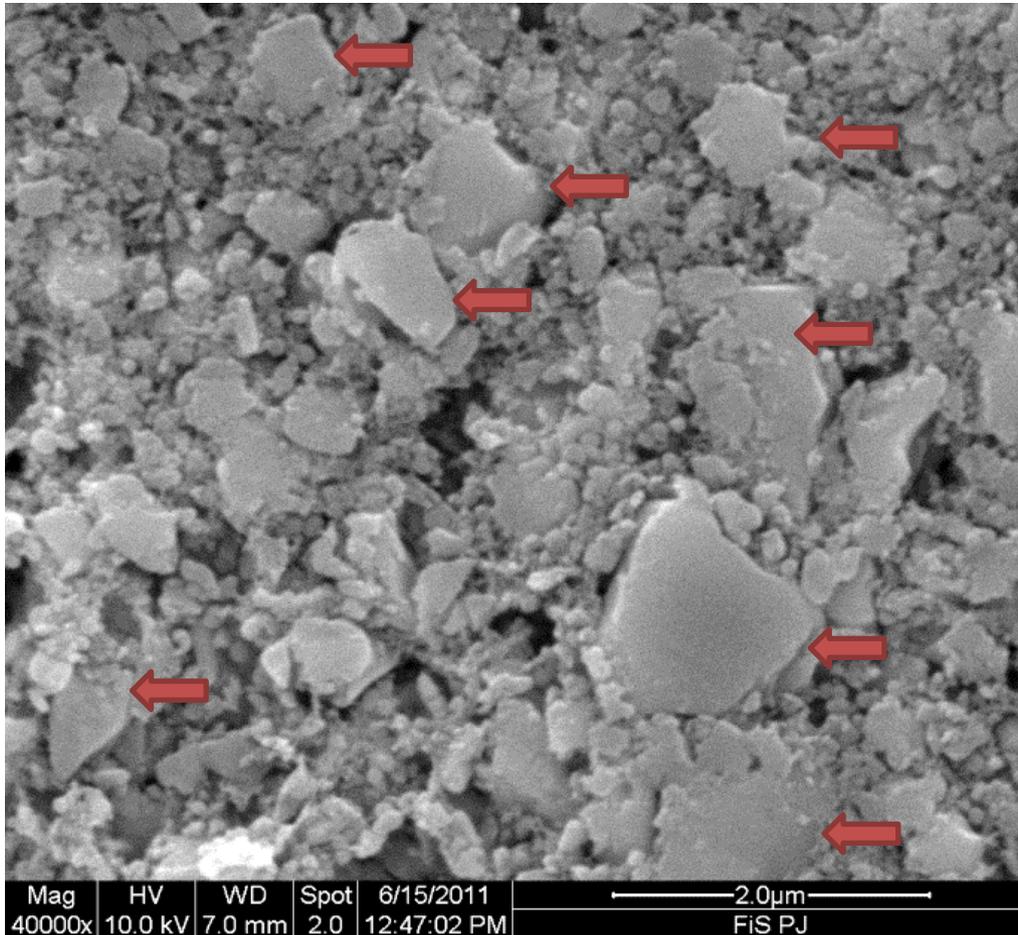
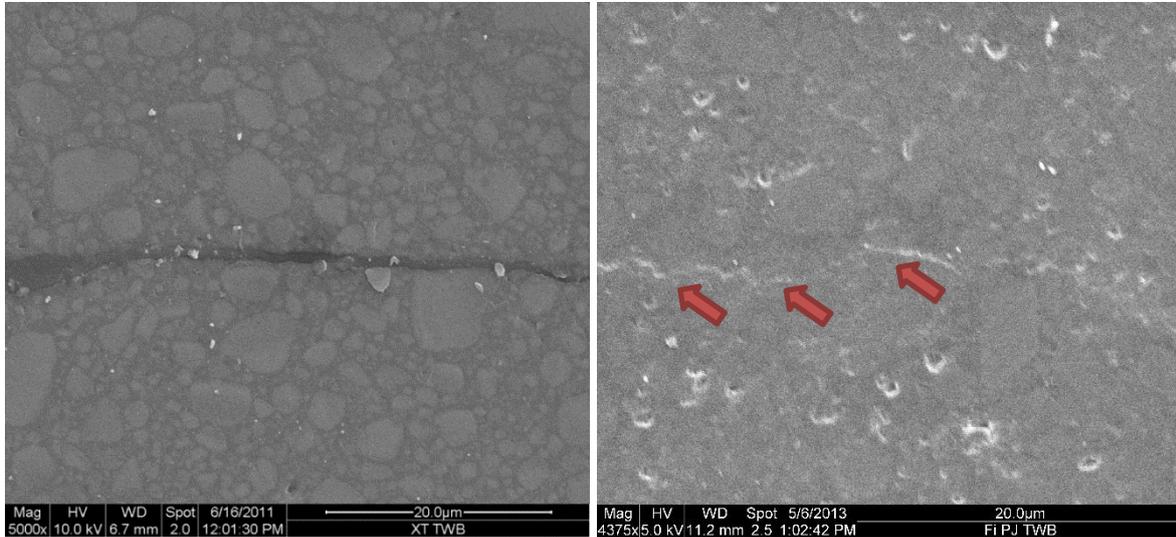


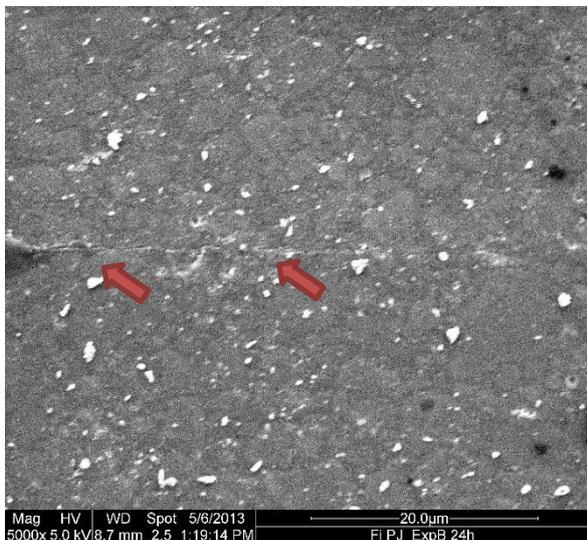
Abbildung 5.10 Filtek Supreme XTE eine mit PJ bestrahlte Oberfläche bei 40.000-facher Vergrößerung.

Bei der Konditionierung mit ExpB hat die Reparaturlinie eine Dicke von 1  $\mu\text{m}$  (Abbildung 5.11). Die Demarkierungslinie ist bei alleiniger Konditionierung mit PJ kaum zu erkennen (Pfeil). Sie verjüngt sich, bis sie nicht mehr erkennbar ist. Bei der ExpB+PJ ist die Bondingschicht ebenfalls nur noch als dünne Linie erkennbar (Abbildung 5.12).



**Abbildung 5.11** Filtek Supreme XTE

5.000-facher Vergrößerung, Konditionierung: links ExpB, rechts PJ



**Abbildung 5.12** Filtek Supreme XTE

5.000-facher Vergrößerung, Konditionierung mit PJ+ExpB

## 5.4 Vergleich der Materialien untereinander

### 5.4.1 Ergebnisse des SBS-Versuchs

Im Vergleich von Charisma, Durafill VS und Filtek Supreme XTE lassen sich deutliche Unterschiede erkennen. Durafill VS besaß mit 17,9 MPa den geringsten kohäsiven Festigkeitswert der untersuchten Materialien und Filtek Supreme XTE mit 39,9 MPa die höchste Eigenfestigkeit.

Insgesamt lagen die höchsten absoluten Reparaturfestigkeitswerte in der Gruppe Charisma ExpB, die 24 h Gruppe erreichte einen Median von über 25 MPa. In Relation zur Eigenfestigkeit betrachtet erreichte Durafill PJ 24 h die höchsten Reparaturwerte. Diese lagen oberhalb der Eigenfestigkeit. Bei allen Materialien erreichte die Gruppe PJ + ExpB nach Thermowechselbelastung die geringsten Medianwerte. Grundsätzlich fällt in der Durafill VS Materialgruppe eine sehr geringe Streuung der Werte auf. Der Interquartilsabstand lag bei den Gruppen von Durafill VS max. bei 4 MPa.

Die größte Differenz zwischen der Eigenfestigkeit und den Reparaturfestigkeiten wurde bei Filtek Supreme XTE beobachtet.

Die Lagerung hatte bei Konditionierung mit ExpB keinen signifikanten Einfluss auf die SBS. Bei Gruppen, die mit PJ bestrahlt wurden, kam es hingegen nach TWB immer zu einer signifikanten Minderung der SBS. Der Verlust an Verbundfestigkeit ist bei der Kombination PJ+ExpB noch deutlicher als bei alleiniger PJ Behandlung. Dabei sinkt die SBS um circa die Hälfte ab. Nach 24 h weisen die ExpB Gruppen signifikant höhere SBS-Werte auf als mit PJ konditionierten Gruppen.

Die Tabelle 5.5 zeigt eine Übersicht der Brüche aller Prüfgruppen. Bei Konditionierung mit dem ExpB lagen vorwiegend gemischte und kohäsive Bruchtypen vor, mit Ausnahme von Filtek Supreme XTE. Nach einer Plasmajetbestrahlung war der Bruchtyp ausnahmslos adhesiv, obwohl z.B. bei Durafill VS-PJ-Proben Bruchwerte oberhalb der Eigenfestigkeit erreicht wurden.

Tabelle 5.5 Verteilung der Bruchtypen

Material	Konditionierung	Lagerung					
		24h		Lagerung		TWB	
		adhäsiv	gemischt	kohäsive	adhäsiv	gemischt	kohäsiv
Charisma	aA	6	2	0	8	0	0
	ExpB	0	3	5	1	4	3
	PJ	8	0	0	8	0	0
	PJ+ExpB	8	0	0	8	0	0
Durafill VS	aA	0	8	0	3	3	2
	ExpB	0	1	7	0	0	8
	PJ	8	0	0	8	0	0
	PJ+ExpB	8	0	0	8	0	0
Filtek	aA	8	0	0	8	0	0
Supreme	ExpB	7	1	0	8	0	0
XTE	PJ	8	0	0	2*	0	0
	PJ+ExpB	8	0	0	4*	0	0

\*restliche Zylinder sind während des TWB abgebrochen

#### 5.4.2 REM-Analyse

Mittels REM-Analyse konnten morphologische Veränderungen der unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen beurteilt werden. Dabei fiel auf, dass mit Abnahme der SBS auch die Reparaturspaltbreite auf der REM-Aufnahme abnahm.

Beispielsweise nimmt die Reparaturschicht der Charismaproben von ExpB über PJ+ExpB und PJ ab. Dies entspricht auch der Reihenfolge der SBS-Werte. Nach einer Plasmajet Bestrahlung liegt eine deutlich dünnere Bondingschicht vor bzw. die Demarkierungslinie ist teilweise nicht mehr erkennbar. Die Oberfläche erscheint sehr strukturiert, die einzelnen Füllkörper sind erkennbar. Insgesamt besitzt die Oberfläche visuell im Vergleich zu den nicht bestrahlten Proben einen höheren Strukturierungsgrad (Abbildung 5.13).

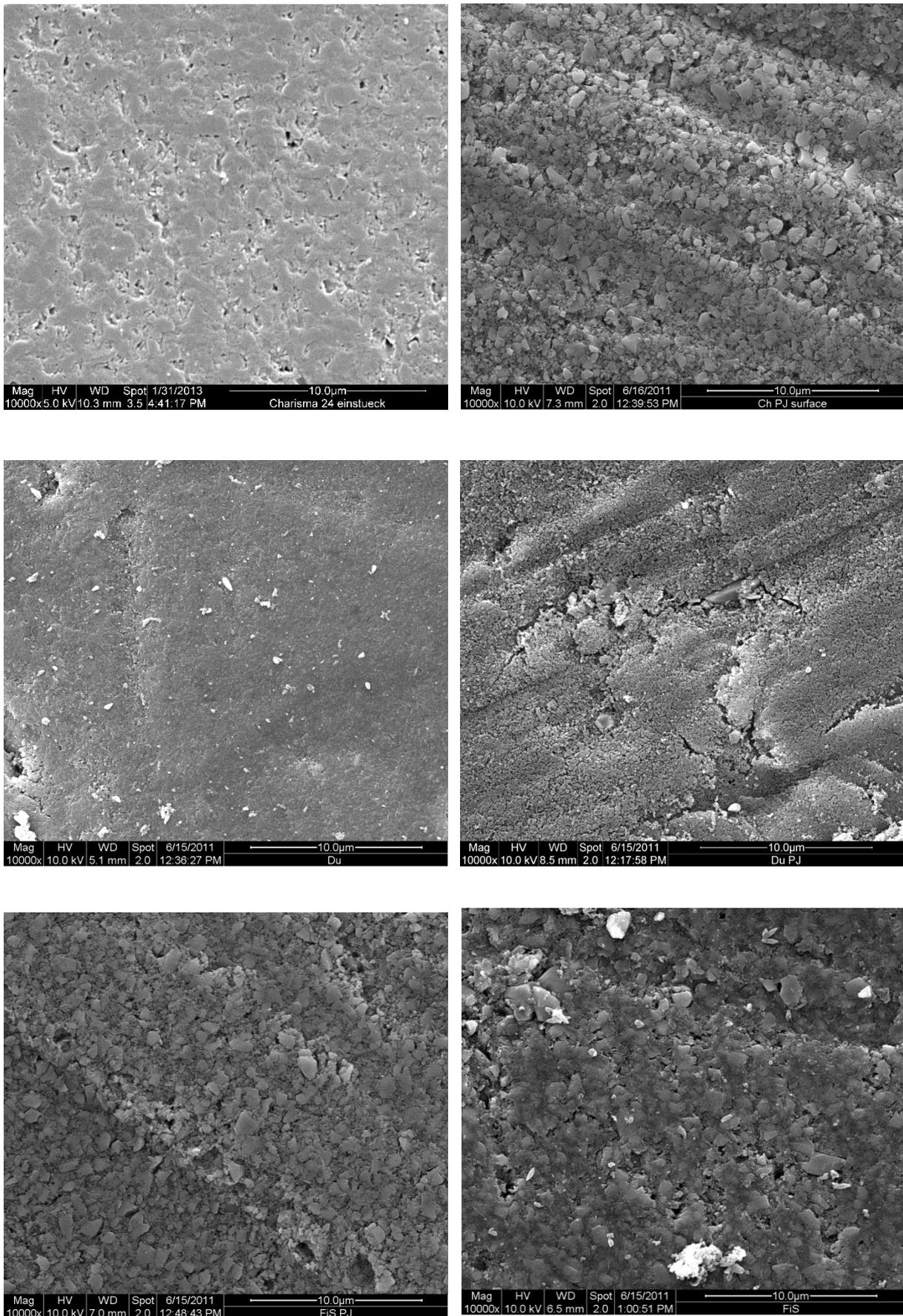


Abbildung 5.13 Komposite links unbehandelte Oberfläche, rechts mit PJ bestrahlte Oberfläche

## 6 Diskussion

In zahlreichen Studien wurde gezeigt, dass die Reparaturfestigkeit abhängig ist von zahlreichen Faktoren, u.a. der Zeitspanne vor Reparatur, der Lagerung, der Konditionierung und den verwendeten Kompositen (Ahlers, 2004; Azarbal et al., 1986; Bonstein et al., 2005; Bouschlicher et al., 1997; Boyer et al., 1984; Boyer et al., 1978; Brosh et al., 1997; Cavalcanti et al., 2007; Chalkley and Chan, 1986; Chan and Boyer, 1983; Chiba et al., 1989; Crumpler et al., 1989; Frenzel and Viohl, 1994; Gregory et al., 1990; Kao et al., 1988; Kullmann, 1986; Lewis et al., 1998; Lloyd et al., 1980). Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war, den Einfluss der Plasmajetbehandlung auf die Festigkeit einer Kompositreparatur im Vergleich zur herkömmlichen Konditionierung zu untersuchen.

### 6.1 Bewertung der Methodik

Anforderungen an die Methodik sind einerseits eine klinisch relevante Reflektion der *in vivo* Situation, andererseits Transparenz und Reproduzierbarkeit.

#### 6.1.1 Lagerung

In der Mundhöhle sind Füllungsmaterialien sowohl Feuchtigkeit als auch thermomechanischem Stress ausgesetzt. Die normale Mundhöhlentemperatur von 37 °C wird durch Flüssigkeits- und Nahrungsaufnahme stark verändert. Die ausgelösten Temperaturschwankungen befinden sich vorwiegend im Bereich zwischen 5 und 55 °C (Gale and Darvell, 1999).

Ziel des Versuchsaufbaus war, der *in vivo* Situation möglichst nahe zu kommen. Die Proben wurden vor der Konditionierung einer Thermowechselbelastung nach ISO TR 11405 (1994) unterzogen, um die Reparatur einer gealterten Füllung simulieren zu können. Die TWB simuliert Alterung der Proben in kurzer Zeit (Ahlers, 2004; Montes and Draughn, 1986) und gilt seit Jahren als Goldstandard (Balkenhol et al., 2008; Balkenhol et al., 2009; Bouschlicher et al., 1997; Frankenberger et al., 2003; Gale and Darvell, 1999; Turner and Meiers, 1993).

Ein wesentlicher Aspekt bei einer Reparatur ist die Beständigkeit des Verbundes. Zur weiteren Beurteilung der Haltbarkeit wurde nach der Reparatur die Hälfte der Prüfgruppen einer erneuten TWB unterzogen. Im Vergleich erfuhren die anderen Prüfkörper eine kurzzeitige Lagerung (d.h. 24h in 37 °C Wasser).

Bereits in frühen Studien lag das Lagerungsmedium Wasser im Fokus der Untersuchungen (Causton, 1975). Im Hinblick auf Causton wurde in dem hier aufgeführten Studiendesign

ausschließlich destilliertes Wasser verwendet, um eine Bakterienbildung zu vermeiden. Das Wasser wurde einer täglichen, visuellen Kontrolle unterzogen und nachgefüllt.

### 6.1.2 Material

Aufgrund des schnellen Fortschrittes und der Forschung der Industrie unterliegen dentale Füllungsmaterialien einem stetigen Wandel. Die gewählten Komposite stellen einen repräsentativen Querschnitt heutiger Materialien dar; sie unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung und somit auch in der Verarbeitung.

### 6.1.3 Konditionierung

Im klinischen Vorgehen wird die Reparaturfläche mit einem Schleifkörper aufgefrischt. Ein Anrauen ist nötig, um u.a. die dem Speichel ausgesetzte Oberfläche abzutragen (Hannig et al., 2006). *In vivo* wurde das Anrauen der Oberfläche mit einem SiC paper (Crumpler et al., 1989; Tezvergil et al., 2003) der Körnung P320 simuliert. Die Rauheit der entstandenen Fläche entspricht der Rauheit durch feine bis mittlerekörnige Diamantschleifkörper (Anusavice, 2003).

### 6.1.4 Prüfverfahren/ Testmethoden

Das Prüfverfahren simulierte die intraoralen Belastungsmuster. Zug-, Druck- und Scherbelastung sind drei einfache Arten von Stress, welche die Basis für alle weiteren komplexeren Stressmuster, z.B. Biegebeanspruchung, bilden (Ikejima et al., 2003). Füllungsmaterialien sind intraoral allen drei Arten von Stresseinwirkung ausgesetzt (Toparli et al., 1999). Auf Grund dessen haben sich in der heutigen Werkstoffkunde drei Methoden zur Messung der Verbundfestigkeit dentaler Komposite durchgesetzt. Dies sind der Biegefestigkeitsversuch, der Zugfestigkeitsversuch und der Scherfestigkeitsversuch.

**Biegefestigkeitsprüfungen** werden in Form von 3-Punkt-Biegebruchprüfung (Boyer et al., 1984; Ikejima et al., 2003; Olvera and de Rijk, 1994; Vallittu et al., 1994) oder 4-Punkt-Biegebruchprüfung durchgeführt (Söderholm, 1986). Seo *et al.* bewerteten die Biegefestigkeitsprüfung als fragliche Methode zur Messung der Reparaturfestigkeit, da die Art der Belastung an der Verbindungsstelle unbekannt sei (Seo et al., 2007). Desweiteren werden die Proben meist durch Separieren eines größeren Probenblockes mittels Trennscheibe gewonnen. Dabei wirkt unkalkuliert Stress auf das Material bzw. die Verbindung. Dies kann zu Brüchen der Matrix führen und somit die Ergebnisse verfälschen (Söderholm, 1986).

Beim **Zugfestigkeitsversuch** (Fawzy et al., 2008; Lloyd et al., 1980; Mitsaki-Matsou et al., 1991) sind die Prüfkörper hantel- bzw. sanduhrförmig. Die Einkerbungen/ Verjüngungen an

der Schnittstelle werden nach der Reparatur eingearbeitet. Auch hier kann der entstehende Stress die Ergebnisse verfälschen.

Die **Scherfestigkeitsprüfung** (Balkenhol et al., 2008; Balkenhol et al., 2009; Hannig et al., 2006; Ivanovas et al., 2011; Rinastiti et al., 2010; Rinastiti et al., 2011; Sarac et al., 2005; Shimizu et al., 2008; Tezvergil et al., 2003; Wiegand, 2005; Yap et al., 1998; Yesilyurt et al., 2009) wurde im Rahmen des Kapitels 4.3 bereits detailliert beschrieben. Bei der SBS-Prüfung wirkt die Kraft gegen-parallel bzw. senkrecht zur Fläche des Prüfkörpers. Nur so erfolgt eine reine Scherung, wobei die Körper zueinander verschoben werden. Die Scherzunge setzt direkt an der Bindungsstelle an. Biegekräfte, Zugkräfte oder Torsionen gilt es zu vermeiden (Hannig et al., 2003; Rasmussen, 1996). Wenn die Scherkraft direkt aufkommt, ermöglicht diese Methode den direkten Vergleich des Einflusses verschiedener Materialien und Techniken auf die Bindungskraft (Seo et al., 2007). Die Nachteile des Scherfestigkeitsversuchs liegen in der potenziell fehlerhaften Krafteinleitung. Sie ist Voraussetzung für aussagekräftige, rekonstruierbare Werte. Intraexperimentelle Abweichungen in der Krafteinleitung können somit zu erheblichen Streuungen der Werte führen (Crumpler et al., 1989; Rasmussen, 1996). Häufig findet man dies bei Versuchen an Echt- oder Prothesenzähnen, bedingt durch eine variierende Prüfkörpermorphologie. Bei Kompositen gibt es nur marginale Variationen an den Prüfkörpern, somit kommt dieser Nachteil bei diesem Studiendesign nicht zum Tragen.

Die Scherfestigkeitsprüfung ist das einzige Verfahren, welches in der ISO (International Organization for Standardization) (Shawkat et al., 2009) über einen längeren Zeitraum vorgesehen war und somit vergleichbare Ergebnisse liefert (Ahlers, 2004). Diese Methode ist ein adäquates Mittel zur Messung der Reparaturfähigkeit von Kompositen (Hagge et al., 2002; Teixeira et al., 2005).

Nach Abwägung der erläuterten Vor- und Nachteile wurde für die vorliegende Studie der Scherbindungsfestigkeitsversuch gewählt, in Kombination mit optischer Charakterisierung der Bruchflächen und einer rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung der Querschnittsflächen. Eine Kombination aus physikalischer Messung und bildgebenden Verfahren lässt eine rundumblickende/ ganzheitliche Betrachtung der Problematik zu.

## 6.2 Bewertung der Ergebnisse

Die Ergebnisse eines SBS-Versuches sollten bei mindestens 14-25 MPa liegen, um eine suffiziente Adhäsion zu gewährleisten (Teixeira et al., 2005; Turner and Meiers, 1993). Basierend auf der Analyse anderer Autoren gibt Hannig *et al.* einen vergleichbaren Wert von 20 MPa an. Diese Zielgröße soll erreicht werden, um einen suffizienten klinischen Verbund nach der Reparatur zu erhalten (Hannig et al., 2006).

Ein weiteres Kriterium zur Beurteilung der Reparaturqualität ist der Bruchtyp. Die Frakturstelle lässt Rückschlüsse auf das schwächste Glied im Haftverbund zu. Ein adhäsiver Bruch weist darauf hin, dass die Schwachstelle an dem Reparatur-Interface liegt. Ist eine Kompositreparatur hingegen kohäsiv frakturiert, ist das ein Zeichen für eine adäquate Festigkeit.

Somit kann diese Reparatur in klinischen Situationen genutzt werden (Bouschlicher et al., 1997; Tezvergil et al., 2003). Die vorliegenden Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen Papacchini *et al.* überein, da tendenziell die Proben mit den höchsten SBS-Werten den größten Anteil an gemischten bzw. kohäsiven Bruchtypen aufweisen (Papacchini et al., 2007). Analog zu Rinastiti *et al.* zeigen die Ergebnisse von Charisma, Filtek Supreme XTE und Durafill VS, dass gleich hohe Scherbindungsfestigkeitswerte nicht immer die gleichen Bruchtypen aufweisen (Rinastiti et al., 2010).

Die Mehrheit der *in vitro* Studien zeigten, dass die Festigkeit nach einer Reparatur geringer ist als die Festigkeit unreparierter Proben/ Materialien (Azarbal et al., 1986; Boyer et al., 1978; Causton, 1975; Chan and Boyer, 1983; Fawzy et al., 2008; Frenzel and Viohl, 1994; Söderholm, 1986; Söderholm and Roberts, 1991).

Erklärungsansätze für die Reduktion der SBS nach Reparatur werden im Folgenden dargestellt. Bei der Bewertung der Ergebnisse wurden die zu Beginn der Versuchsreihe aufgestellten Nullhypothesen geprüft:

Die Scherbindungsfestigkeit des reparierten Komposits war unabhängig von

- (1) dem Zeitraum nach Reparatur
- (2) dem Kompositmaterial
- (3) der Konditionierung der Oberfläche

Die mehrdimensionale Nullhypothese wurde daher verworfen.

### 6.2.1 Einfluss der Lagerung auf die Reparaturfestigkeit

Ein wichtiger Aspekt der Lagerung ist das **Lagerungsmedium**. Bereits kurzer Kontakt des Komposits mit Speichel reduziert den Reparaturverbund signifikant (Causton, 1975; Chalkley and Chan, 1986; Chiba et al., 1989; Lloyd et al., 1980).

In vorliegender Studie wurde Wasser verwendet. Wasser ist durch seine geringe Molekülgröße befähigt, die Kunststoffmatrix zu durchdringen (Söderholm, 1986). Insofern liefert bereits die Wasserlagerung grundlegende Erkenntnisse über die Reparaturfähigkeit von Kompositen (Frenzel and Viohl, 1994). Destilliertes Wasser bietet zudem Vorteile in der Handhabung, Hygiene und Anschaffung.

Causton *et al.* verglichen eine trockene Lagerung mit der feuchten Lagerung. Dabei führte die Lagerung in Wasser zu einer signifikanten Reduzierung der Festigkeit (Causton, 1975). Grund hierfür sind die Wassersättigung der oberflächlichen Materialschicht und auftretende Degradationsphänomene (Balkenhol et al., 2008; Fawzy et al., 2008). Die Wassereinlagerung geht mit einer erhöhten Hydrophilie einher, welche über eine reduzierte Benetzbarkeit in der Minderung der Verbundfestigkeit resultiert (Causton, 1975).

Ein weiterer Aspekt der Lagerung ist die **Lagerungsdauer**. Ist der zeitliche Rahmen zwischen Füllung und Reparatur sehr kurz, kommt es zu keiner Minderung der Verbundfestigkeit (Boyer et al., 1984; Lloyd et al., 1980). Die Lagerungszeit bei konstanter Temperatur variiert in Studien über Kompositreparaturen sehr stark. Dabei liegt die Lagerungszeit vor der Reparatur zwischen 24 h (Papacchini et al., 2007; Staxrud and Dahl, 2011), einer Woche (Ivanovas et al., 2011) und 60 Tagen (Staxrud and Dahl, 2011). Nach der Reparatur werden die Proben nochmals in Wasser gelagert. Dabei beträgt die Lagerungszeit zwischen 24 h (Sarac et al., 2005; Shahdad and Kennedy, 1998; Yesilyurt et al., 2009), einer Woche (Ivanovas et al., 2011), drei Monaten (Frenzel and Viohl, 1994), bis hin zu einer sechs monatigen Lagerung (Fawzy et al., 2008). Trotz einer Vielzahl von Reparaturstudien verglichen lediglich wenige Autoren zwei verschiedene Lagerungszeiten miteinander.

Mitsaki-Matsou *et al.* untersuchten die Reparaturfestigkeit in Abhängigkeit zur Lagerzeit. Dabei sank die Festigkeit nach kurzer Lagerung (24 h und 7 d) auf die Hälfte und nach ein Jahr auf weniger als ein Drittel im Vergleich zur Eigenfestigkeit (Mitsaki-Matsou et al., 1991). Demgegenüber stehen die Ergebnisse aus Frenzel *et al.*, wonach Reparaturen an drei Monate altem Komposit keine signifikant geringere Biegefestigkeit als an 24 h alten Proben zeigen (Frenzel and Viohl, 1994).

Einige Autoren lagerten die Proben bei konstanter Temperatur und andere unter einer Thermowechselbelastung (Wiegand et al., 2012). Temperaturschwankungen sind der natürlichen Situation am ähnlichsten. Temperaturschwankung führen zu sich wiederholender Expansion und Kontraktion des Materials, resultierend in Stress für Material und Verbindung. Zusätzlich verringert sich die Anzahl an unreaktierten Methacrylatgruppen (Fawzy et al., 2008; Maneenut et al., 2011). Es kommt zur Hydratation des Materials (Schneider et al., 2002).

Die Folge ist eine signifikant erhöhte Degradation und Abrasion des Komposits (Montes and Draughn, 1986). Der Oberflächenabbau resultiert in der Ausbildung von Mikrorissen, welche sich entlang der Grenzfläche ausbreiten (Montes and Draughn, 1986).

In der vorliegenden Untersuchung führte die Lagerung mit TWB bei allen Prüfgruppen, mit Ausnahme der ExpB, zu signifikanter Minderung der Reparaturfestigkeit im Vergleich zur 24 h Lagerung. Nach TWB nahm der Anteil an adhäsiven Brüchen im Vergleich zur 24 h Lagerung zu. Dies stimmt mit den Ergebnissen anderer Autoren (Staxrud and Dahl, 2011) überein, dabei zeigten nach TWB 90% der Prüfkörper einen adhäsiven Bruchtyp.

Die TWB hatte keinen mindernden Einfluss auf die SBS der ExpB Gruppen. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass eine TWB nur dann Schaden anrichten kann, wenn die Bondingschicht Undichtigkeiten aufweist und somit Feuchtigkeit eindringen kann. Demzufolge entsteht bei der Konditionierung mit ExpB eine dichte Reparaturfuge.

### 6.2.2 Einfluss des Kompositmaterials auf die Reparaturfestigkeit

Untersuchungen heterologer Reparaturen (Hagge et al., 2002; Puckett et al., 1991) zeigten, dass die Verwendung unterschiedlicher Materialien keinen signifikanten Einfluss auf die SBS hat (Baur and Ilie, 2012; Chan and Boyer, 1983; Kao et al., 1988; Mitsaki-Matsou et al., 1991; Pounder et al., 1987). Die Mehrheit der Autoren führten homologe Reparaturen durch (Li, 1997; Yesilyurt et al., 2009). Die künstliche Alterung der Füllung hat einen größeren Einfluss auf die Scherbindungsfestigkeit als das Reparaturmaterial (Baur and Ilie, 2012; Chan and Boyer, 1983).

Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass die Wahl des Reparaturmaterials lediglich eine untergeordnete Rolle spielt. Diese Erkenntnis ist eine Erleichterung für den Praxisalltag, da es in der Regel nicht mehr nachzuvollziehen ist, um welches Komposit es sich handelte.

Wie genau der Bindungsmechanismus zwischen gealterter Kompositfüllung und Reparaturfüllung aussieht, ist bislang noch nicht geklärt.

Es werden folgende Bindungsmechanismen diskutiert.

- 1) chemische Verbindung zwischen Matrix und Reparaturmonomer
- 2) chemische Verbindung zwischen den oberflächlich exponierten Füllerpartikeln des gealterten Komposits und Reparaturmaterial
- 3) mikromechanische Verzahnung der aufgerauten Reparaturoberfläche inkl. Mikrorissen und Reparaturmonomer
- 4) Ausbildung eines interpenetrierenden Netzwerks zwischen Polymerketten des Füllungs- und Reparaturkomposits ohne direkte chemische Verbindungen

(Bonstein et al., 2005; Brosh et al., 1997; Puckett et al., 1991; Rached and Del-Bel Cury, 2001; Söderholm and Roberts, 1991; Teixeira et al., 2005; Tezvergil et al., 2003).

Ein Befürworter der Existenz von chemischen Verbindungen ist Puckett *et al.* Ausschlaggebend für die Reparaturfestigkeit sei eine chemische Verbindung zwischen Füllstoffpartikeln der gealterten Kompositoberfläche und Reparaturmaterial (Puckett et al., 1991). Folglich nimmt die SBS mit dem Füllstoffanteil zu. Azarbal *et al.* gelangten zu gleichen Ergebnissen, denn das Komposit mit höchstem Füllstoffanteil erreichte die höchsten Festigkeitswerte (Azarbal et al., 1986).

Konträrer Meinung sind Söderholm *et al.* Bei einem hohen Füllstoffanteil werden auf der Oberfläche vermehrt anorganische Füllstoffe exponiert. Eine Bindung zwischen Schmelzbonding (hoch viskös) und anorganischer Phase wird nicht für möglich gehalten. Daraus schließt er, dass die primäre chemische Bindung zwischen Bonding und ungesättigten Molekülen besteht (Söderholm, 1986). Dies steht im Einklang mit der vorliegenden Studie.

Klinisch wichtige Einflussgrößen der Komposite sind die Grundzusammensetzung und das Handling. Dabei zeichnete sich das Feinpartikelkomposit Charisma während der Verarbeitung durch sein gutes Anfließverhalten aus. Beim SBS-Versuch erreichte Charisma unabhängig von der Konditionierung fast ausnahmslos die höchsten Festigkeitswerte.

Durafill VS als Vertreter der Mikrofüllerkomposite frakturierte vorwiegend kohäsiv und erreichte nur geringe SBS-Werte.

Filtek Supreme XTE hat unter den verwendeten Materialien den höchsten Füllstoffanteil und ist somit sehr viskös. Diese Eigenschaft zeigte sich bereits bei der Probenverarbeitung als problematisch. Die Benetzung und Adaptation des Nanofüllerkomposits auf der Reparaturoberfläche erwies sich als schwierig.

Wie auch die vorliegende Untersuchung zeigt, nehmen zahlreiche Faktoren Einfluss auf die Reparaturfestigkeit von Komposit Werkstoffen. Dabei ist es sehr schwer, die zugrunde liegenden Haftmechanismen qualitativ eindeutig zu indentifizieren. In weiterführenden Studien sollte daher dieser Fragestellung nachgegangen werden. Dazu wäre es sinnvoll, die Komposite in seine Bestandteile zu trennen und mit den einzelnen Grundbausteinen ein Reparaturversuch durchzuführen.

### 6.2.3 Einfluss der Konditionierung auf die Reparaturfestigkeit

Wichtiges Einsatzgebiet einer **Plasma**-Konditionierung in der dentalen Forschung ist die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit. Zielsetzung ist, die Verbindung zwischen Materialien zu verbessern. In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluss einer Plasmabestrahlung auf die Reparatur von Kompositen untersucht. Als Trägergas des Plasmajets wurde Helium verwendet. Helium verhält sich sehr träge und besitzt die Fähigkeit, eine Entladung außerhalb einer Vakuumkammer zu stabilisieren (Tendero, 2006). Plasma ist in der Lage, Oberflächeneigenschaften zu verändern, indem es z.B. die Benetzbarkeit von Oberflächen erhöht (Cökeliler, 2008; Ozden et al., 1999).

Die benetzende Eigenschaft ist von der freien Oberflächenenergie zwischen gealterter Füllung und Bonding abhängig (Puckett et al., 1991). An diesem Punkt setzt die Plasmabehandlung an. In der Theorie ist Plasma in der Lage, Oberflächen durch zwei Mechanismen zu verändern: entweder durch Modifikation oder durch Anätzen. Welcher Mechanismus Anwendung findet, ist abhängig von den Arbeitsbedingungen wie der Temperatur und der Anzahl an reaktiven Ionen. Ist die Temperatur hoch, kommt es zur Modifizierung. Hierbei wird die Bildung neuer chemischer Strukturen induziert. Temperatursenkung und Reduzierung der Anzahl an energiereichen Ionen führt zur Ätzung der Oberfläche (Ritts et al., 2010).

Energereiche Spezies verbessern die Effizienz des Anätzens und spielen eine wesentliche Rolle bei der Anregung, Ionisation und den Dissoziationsphänomenen der Oberfläche (Tendero, 2006). Für die Oberflächenbehandlung in der vorliegenden Studie ist die Modifikation der gewünschte Effekt.

Ritts *et al.* bestrahlten Dentin mit Argonplasma und führten anschließend einen Zugfestigkeitsversuch durch. Peripheres Dentin sprach eher auf die Bestrahlung an als inneres Dentin. Bei innenliegendem Dentin sank die Zugfestigkeit ab einer Bestrahlungszeit über 30 s wieder. Außerdem waren die Frakturtypen nach Plasmabestrahlung eher kohäsiv und in der Kontrollgruppe eher adhäsiv. Die Steigerung der Zugfestigkeit nach Plasmabestrahlung begründen sie durch den modifizierenden Effekt. Es kommt zu einer erhöhten Vernetzungsdichte zwischen

Adhäsiv und Kollagenfasern (Ritts et al., 2010). Die Versuchskörper frakturierten in der vorliegenden Studie gegensätzlich. Nach Plasmabehandlung kam es zu überwiegend adhäsiven Frakturtypen.

In einer Versuchsreihe von Duske *et al.* wurden Titanoberflächen bestrahlt. Nach der Plasmabestrahlung ergaben die Kontaktwinkelmessungen signifikant geringere Werte als ohne Plasmabestrahlung. Die Gaszusammensetzung variierte von reinem Argon bis hin zu Argon mit geringem Sauerstoffanteil (0,2%, 1%). Dabei wirkte sich eine längere Bestrahlungszeit (30 s - 120 s) und die Gaszusammensetzung bzw. ein steigender Sauerstoffanteil positiv auf die Benetzbarkeit aus. Bei der Gruppe mit 0,2% Sauerstoff wurde der Kontaktwinkel bereits bei 30 s signifikant reduziert (Duske et al., 2012). Im Gegensatz dazu konnten bei hiesiger Untersuchung keine signifikanten Unterschiede zwischen PJ-Gruppe und der angerauten Kontrollgruppe festgestellt werden. Ausnahme stellte die Gruppe DuPJ24h dar. Dabei bleibt unklar, ob sich diese Unterschiede durch die Verwendung von Helium an Stelle von Argon und/oder die deutlich kürzere Bestrahlungszeit erklären lassen.

Cho *et al.* untersuchten den Einfluss von Plasma auf den Verbund zwischen Komposit und Feldspatkeramik. Dabei verwendeten sie Helium als Trägergas und transportierten/ dampften damit u.a. destilliertes Wasser oder TEGDMA auf die Oberfläche. Dabei waren die SBS-Werte der Gruppen, welche mit TEGDMA bedampft wurden, zwar höher als diejenigen der unbehandelten Kontrollgruppe, jedoch niedriger als bei der Gruppe Flusssäure + Silan Konditionierung. Bei Bestrahlung mit verdampftem TEGDMA sank der Kontaktwinkel von  $12,1^\circ \pm 1,7^\circ$  auf weniger als  $5^\circ$ . Die Hydrophilie der mit polymerbeschichteten Substratoberfläche ermöglicht eine gute Benetzbarkeit des Adhäsives (Cho, 2011).

Dem vorliegenden Versuch am nächsten kommt die Studie von Nishigiwa *et al.* Untersucht wurde der Effekt der Plasmabestrahlung auf den Verbund von Prothesenbasiskunststoff mit selbsthärtendem Reparaturkomposit (PMMA+MMA). Zunächst betrug die Lagerung der untersuchten Proben 24 h (Nishigawa et al., 2003). Dabei erwies sich die Scherbindungsfestigkeit nach Plasmabehandlung (alleinig oder in Kombination mit einem Adhäsiv) signifikant höher als in der angerauten Kontrollgruppe (Nishigawa et al., 2003). Um die Langlebigkeit der Plasmabehandlung zu untersuchen, führten sie eine weitere Testreihe mit 100 Tagen in  $37^\circ\text{C}$  warmem destilliertem Wasser gelagerten Proben durch. Es lagen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Prüfgruppen (angeraut, Plasmabestrahlung, Adhäsiv, Plasma + Adhäsiv) vor. Insgesamt schlussfolgerten Nishigawa *et al.*, dass Plasmabehandlung einen Vorteil gegenüber der alleinigen Verwendung von Adhäsiven hat (Nishigawa et al., 2004).

Vorliegende Ergebnisse stimmen insofern mit Nishigawa *et al.* überein, dass eine längere Lagerung (TWB) bei der Mehrheit der Proben ebenfalls eine signifikante Abnahme der Scherbindungsfestigkeit im Vergleich zur 24 h Lagerung zur Folge hatte.

Zusammenfassend weist die Plasmajetbehandlung für die intraorale Anwendung zurzeit keinen Vorteil gegenüber der herkömmlichen Adhäsivtechnik auf. Über die Ursache des ausbleibenden positiven Effektes lässt sich zum jetzigen Forschungsstand nur spekulieren.

Einerseits könnte das Einbringen von Sauerstoff auf die Reparatoberfläche eine Anpolymerisation durch Inhibierung von Radikalen stören. Diese These wird dadurch gestützt, dass bei Plasmabestrahlung die Anzahl der adhäsiven Bruchtypen anstieg.

Eine weitere Hypothese für den ausbleibenden positiven Effekt basiert auf der mechanischen Verbindung. Plasma besitzt die Eigenschaft, Oberflächen zu verändern. Ein möglicher Bindungsmechanismus ist die mikromechanische Verzahnung zwischen gealtertem Komposit und Reparaturmaterial. Plasmastrahlung könnte das vorherrschende günstige mikroretentive Relief nachteilig beeinflussen.

Durch die Verwendung von **chemischen und mechanischen Konditionierungen** wurde der Einfluss der in Frage kommenden Bindungsmechanismen untersucht. Das mechanische Aufrauen erhöht bekanntermaßen die mikromechanische Retention (Hamano et al., 2011). Durch alleiniges Anrauen steigt die Reparaturfestigkeit signifikant gegenüber der unbehandelten Oberfläche (Shahdad and Kennedy, 1998). Sie führt jedoch nicht zur ausreichenden Festigkeit. In Kombination mit einem geeigneten Bonding werden jedoch ausreichend hohe Festigkeitswerte erreicht (Kamann and Gangler, 2000). Man kann von einem synergistischen Effekt zwischen mechanischer und chemischer Konditionierung sprechen (Lucena-Martin et al., 2001).

Die Benetzbarkeit ist nicht nur, wie bereits erwähnt, von der Differenz der freien Oberflächenenergie des Komposits und des Bondings abhängig sondern auch von der Viskosität des Bondings (Puckett et al., 1991). Die Verwendung eines niedrig-viskösen Bondings ohne Füllstoffe steigert die Reparaturfestigkeit (Azarbal et al., 1986; Boyer et al., 1978; Causton, 1975; Kullmann, 1986; Mitsaki-Matsou et al., 1991; Puckett et al., 1991; Shahdad and Kennedy, 1998). Bei geringer Viskosität ist die Fähigkeit, eine retentive Oberfläche zu benetzen, besser (Lucena-Martin et al., 2001). Einem niedrig-viskösen Bonding ist es möglich, kleinste Risse und herausragende Füllstoffe zu benetzen (Puckett et al., 1991). Hauptfähigkeit des Adhäsives sollte es sein, das gealterte Material anzulösen bzw. aufzuquellen und durch Ausbildung eines

interpenetrierenden Polymernetzwerks an der Grenzfläche letztendlich eine verbesserte chemische Bindung zu ermöglichen (Crumpler et al., 1989; Curtis et al., 1989; Seo et al., 2007).

Im Gegensatz dazu erreichten in Untersuchungen von Yesilyurt *et al.* mit viskösem Bonding behandelte Proben höhere SBS-Werte. Begründet wurde dies unter anderem dadurch, dass eine dickere Bondingschicht als elastische Schicht zwischen altem und neuem Komposit wirkt und somit die Verbindung stärkt (Yesilyurt et al., 2009). Diese Vermutung steht mit vorliegenden Ergebnissen im Einklang. ExpB-Proben wiesen eine dickere Bondingschicht und eine höhere SBS auf als die Proben, die zusätzlich mit Plasma bestrahlt wurden. Die Rolle der Bondingschichtdicke ist in weiterführenden Untersuchungen zu klären. Es ist möglich, dass die Bondingschicht eine Art Pufferfunktion besitzt, welche auftretende Materialspannungen (z.B. durch TWB: Expansion und Kontraktion) ausgleichen kann.

Es gibt bereits eine Vielzahl von Untersuchungen zur Wirkung verschiedener Substanzen im Bonding. So wurde beschrieben, dass durch Verwendung von Bis-GMA die Scherbindungsfestigkeit steigt (Brosh et al., 1997; Puckett et al., 1991). Ein weiterer wichtiger Bestandteil des Bondings ist TEGDMA. TEGDMA fand auch in vorliegender Studie im ExpB als verdünnendes Monomer Verwendung und sorgte somit für eine gute Benetzbarkeit (Asmussen and Peutzfeldt, 1998b). Geringe Mengen Aceton im Bonding reduzieren die Viskosität und steigern die Umsatzrate des Monomers. Daraus resultiert ein besserer Verbund zur aufgerauten Oberfläche (Hamano et al., 2011). Andererseits führt Aceton ebenfalls zur Minderung der Restfeuchtigkeit des Materials. Diese Eigenschaften sind als günstig zu bewerten, denn Restfeuchtigkeit bedeutet mehr Sauerstoff, welcher als Polymerisationsinhibitor zu werten ist (Holmes et al., 2007).

Einige Autoren sehen die chemische Bindung nicht als stärksten Bindungsmechanismus bei einer Reparatur (Staxrud and Dahl, 2011; Teixeira et al., 2005). Grund ist die geringe Anzahl an reaktiven Gruppen bei gealterten Kompositen. Doch Monomere sind Voraussetzung für eine chemische Bindung zwischen Matrix und Bonding. Es ist schwierig zu sagen, welchen Einfluss der Restmonomergehalt auf die Reparaturfestigkeit hat.

Zudem kann durch die Lagerung/ Zeit die Matrix passiv werden, d.h. die Fähigkeit zur chemischen Interaktion verlieren. Deshalb vermuteten Staxrud *et al.* einen mikromechanischen Verbund. Eine raue Oberfläche und exponierte Füllstoffe bieten durch Unterschnitte die Möglichkeit zur mechanischen Verankerung (Staxrud and Dahl, 2011). Ebenfalls Teixeira *et al.* sahen in einer mechanischen Verzahnung zwischen Matrix und dem Bonding einen logischen Mechanismus im Gegensatz zum chemischen Verbund (Teixeira et al., 2005).

### 6.3 Schlussfolgerungen/ Konklusionen

Unter Berücksichtigung der Rahmenbedingungen der vorliegenden *in vitro* Studie können aus den Ergebnissen im Hinblick auf die klinische Anwendung folgende wesentlichen Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Zur Verbesserung der Anbindung an gealterte Kompositfüllungen sollte die Oberfläche nach Anrauhung mit einem acetonhaltigen Bonding benetzt werden.
- Komposite mit gewissen Fließeigenschaften sind zur Reparatur besser geeignet als hoch-visköse Komposite (z.B. stopfbare Komposite).
- Der klinische Einsatz eines Plasmajets mit den in der vorliegenden Studie gewählten Parametern ist nicht zu empfehlen.
- Durch geeignete Vorbehandlung können Verbundfestigkeiten erzielt werden, die klinisch akzeptable Haltbarkeiten erwarten lassen.

## 7 Literaturverzeichnis

1. Ahlers M. Intraorale Reparatur zahnfarbener Restaurationen aus Composite-Füllungswerkstoffen. schlütersche 2004
2. Anusavice KA, SA. Finishing and polishing materials. In: Phillips´science of dental materials. 2003; Kapitel pp. 351-377
3. Asmussen E, Peutzfeldt A (1998a) Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. Dent Mater 14:51-56
4. Asmussen E, Peutzfeldt A (1998b) Surface energy characteristics of adhesive monomers. Dent Mater 14:21-28
5. Azarbal P, Boyer DB, Chan KC (1986) The effect of bonding agents on the interfacial bond strength of repaired composites. Dent Mater 2:153-155
6. Balkenhol M, Meyer M, Michel K, Feger P, Wostmann B (2008) Effect of surface condition and storage time on the reparability of temporary crown and fixed partial denture materials. J Dent 36:861-872
7. Balkenhol M, Michel K, Stelzig J, Wostmann B (2009) Repairability of cross-linked biopolymers. J Dent Res 88:152-157
8. Baur V, Ilie N (2012) Repair of dental resin-based composites. Clin Oral Investig
9. Bonstein T, Garlapo D, Donarummo J, Jr., Bush PJ (2005) Evaluation of varied repair protocols applied to aged composite resin. J Adhes Dent 7:41-49
10. Bouschlicher MR, Reinhardt JW, Vargas MA (1997) Surface treatment techniques for resin composite repair. Am J Dent 10:279-283
11. Boyer DB, Chan KC, Reinhardt JW (1984) Build-up and repair of light-cured composites: bond strength. J Dent Res 63:1241-1244
12. Boyer DB, Chan KC, Torney DL (1978) The strength of multilayer and repaired composite resin. J Prosthet Dent 39:63-67
13. Brosh T, Pilo R, Bichacho N, Blutstein R (1997) Effect of combinations of surface treatments and bonding agents on the bond strength of repaired composites. J Prosthet Dent 77:122-126

14. Causton BE (1975) Repair of abraded composite fillings. An in vitro study. *Br Dent J* 139:286-288
15. Cavalcanti AN, De Lima AF, Peris AR, Mitsui FH, Marchi GM (2007) Effect of surface treatments and bonding agents on the bond strength of repaired composites. *J Esthet Restor Dent* 19:90-98; discussion 99
16. Chalkley Y, Chan DC (1986) Microleakage between light-cured composites and repairs. *J Prosthet Dent* 56:441-444
17. Chan KC, Boyer DB (1983) Repair of conventional and microfilled composite resins. *J Prosthet Dent* 50:345-350
18. Chiba K, Hosoda H, Fusayama T (1989) The addition of an adhesive composite resin to the same material: bond strength and clinical techniques. *J Prosthet Dent* 61:669-675
19. Cho BH, Han, G. J., Chun, B. H. (2011) The effect of plasma polymer coating using atmospheric-pressure glow discharge on the shear bond strength of composite resin to ceramic. *J Mater Sci* 46:2755-2763
20. Cökeli D, Selim, E., Shard, A. G. (2008) A Novel Approach for Improvement of the Interfacial Binding of Ceramics for Dental Materials: Chemical Treatment and Oxygen Plasma Etching. *J Appl Polym Sci* 110:2656-2664
21. Conrads H, Schmidt, M. (2000) Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Sci Technol* 9:13
22. Crumpler DC, Bayne SC, Sockwell S, Brunson D, Roberson TM (1989) Bonding to resurfaced posterior composites. *Dent Mater* 5:417-424
23. Curtis DA, Eggleston TL, Marshall SJ, Watanabe LG (1989) Shear bond strength of visible-light-cured resin relative to heat-cured resin. *Dent Mater* 5:314-318
24. da Costa TR, Serrano AM, Atman AP, Loguercio AD, Reis A (2012) Durability of composite repair using different surface treatments. *J Dent* 40:513-521
25. Demarco FF, Correa MB, Cenci MS, Moraes RR, Opdam NJ (2012) Longevity of posterior composite restorations: not only a matter of materials. *Dent Mater* 28:87-101
26. Duske K, Koban I, Kindel E, Schroder K, Nebe B, Holtfreter B, et al. (2012) Atmospheric plasma enhances wettability and cell spreading on dental implant metals. *J Clin Periodontol* 39:400-407

27. Fawzy AS, El-Askary FS, Amer MA (2008) Effect of surface treatments on the tensile bond strength of repaired water-aged anterior restorative micro-fine hybrid resin composite. *J Dent* 36:969-976
28. Ferracane JL (2011) Resin composite--state of the art. *Dent Mater* 27:29-38
29. Frankenberger R, Roth S, Kramer N, Pelka M, Petschelt A (2003) Effect of preparation mode on Class II resin composite repair. *J Oral Rehabil* 30:559-564
30. Frenzel C, Viohl J (1994) Biegefestigkeit von neun Kompositen in Abhängigkeit von verschiedenen Reperaturverfahren. *Dtsch Zahnärztl Z* 49:729-732
31. Gale MS, Darvell BW (1999) Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *J Dent* 27:89-99
32. Gordan VV, Riley JL, 3rd, Worley DC, Gilbert GH (2012) Restorative material and other tooth-specific variables associated with the decision to repair or replace defective restorations: findings from The Dental PBRN. *J Dent* 40:397-405
33. Gregory WA, Pounder B, Bakus E (1990) Bond strengths of chemically dissimilar repaired composite resins. *J Prosthet Dent* 64:664-668
34. Hagge MS, Lindemuth JS, Jones AG (2002) Shear bond strength of bis-acryl composite provisional material repaired with flowable composite. *J Esthet Restor Dent* 14:47-52
35. Hamano N, Chiang YC, Nyamaa I, Yamaguchi H, Ino S, Hickel R, et al. (2011) Effect of different surface treatments on the repair strength of a nanofilled resin-based composite. *Dent Mater J* 30:537-545
36. Hannig C, Hahn P, Thiele PP, Attin T (2003) Influence of different repair procedures on bond strength of adhesive filling materials to etched enamel in vitro. *Oper Dent* 28:800-807
37. Hannig C, Laubach S, Hahn P, Attin T (2006) Shear bond strength of repaired adhesive filling materials using different repair procedures. *J Adhes Dent* 8:35-40
38. Heintze SD, Rousson V (2012) Clinical effectiveness of direct class II restorations - a meta-analysis. *J Adhes Dent* 14:407-431
39. Hellwig E, Klimek, J., Attin, T. Einführung in die Zahnerhaltung. Deutscher Zahnärzteverlag 2010

40. Holmes RG, Rueggeberg FA, Callan RS, Caughman F, Chan DC, Pashley DH, et al. (2007) Effect of solvent type and content on monomer conversion of a model resin system as a thin film. *Dent Mater* 23:1506-1512
41. Ikejima I, Nomoto R, McCabe JF (2003) Shear punch strength and flexural strength of model composites with varying filler volume fraction, particle size and silanation. *Dent Mater* 19:206-211
42. Ivanovas S, Hickel R, Ilie N (2011) How to repair fillings made by silorane-based composites. *Clin Oral Investig* 15:915-922
43. Kamann WK, Gangler P (2000) [Filling repair and repair fillings]. *Schweiz Monatsschr Zahnmed* 110:1054-1071
44. Kao EC, Pryor HG, Johnston WM (1988) Strength of composites repaired by laminating with dissimilar composites. *J Prosthet Dent* 60:328-333
45. Kim KH, Ong JL, Okuno O (2002) The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J Prosthet Dent* 87:642-649
46. Koch A, Hiller KA, Kröger M (2007) Effektivität von High Power LED- und Halogenpolymerisationsgeräten durch Keramik. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 62:26-39
47. Krejci I, Lieber CM, Lutz F (1995) Time required to remove totally bonded tooth-colored posterior restorations and related tooth substance loss. *Dent Mater* 11:34-40
48. Kullmann W (1986) [Questions on repair possibilities of plastic filling materials]. *Dtsch Zahnärztl Z* 41:200-203
49. Lewis G, Johnson W, Martin W, Canerdy A, Claburn C, Collier M (1998) Shear bond strength of immediately repaired light-cured composite resin restorations. *Oper Dent* 23:121-127
50. Li J (1997) Effects of surface properties on bond strength between layers of newly cured dental composites. *J Oral Rehabil* 24:358-360
51. Lloyd CH, Baigrie DA, Jeffrey IW (1980) The tensile strength of composite repairs. *J Dent* 8:171-177
52. Lucena-Martin C, Gonzalez-Lopez S, Navajas-Rodriguez de Mondelo JM (2001) The effect of various surface treatments and bonding agents on the repaired strength of heat-treated composites. *J Prosthet Dent* 86:481-488

53. Lutz F, Luscher B, Ochsenbein H, Muhlemann HR (1976) [The development of the perfectly adapted MOD composite filling material with tight marginal fitting in vitro findings]. *SSO Schweiz Monatsschr Zahnheilkd* 86:1025-1041
54. Maneenut C, Sakoolnamarka R, Tyas MJ (2011) The repair potential of resin composite materials. *Dent Mater* 27:e20-27
55. Micheelis W, Schiffner U. *Viert Deutsche Mundgesundheitsstudie*. Institut der deutschen Zahnärzte 2006
56. Mijovic J, Koutsky, J. (1977) Etching of Polymeric Surfaces: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 9:139-179
57. Mitsaki-Matsou H, Karanika-Kouma A, Papadoyiannis Y, Theodoridou-Pahine S (1991) An in vitro study of the tensile strength of composite resins repaired with the same or another composite resin. *Quintessence Int* 22:475-481
58. Mjor IA (1993) Repair versus replacement of failed restorations. *Int Dent J* 43:466-472
59. Moncada G, Fernandez E, Martin J, Arancibia C, Mjor IA, Gordan VV (2008) Increasing the longevity of restorations by minimal intervention: a two-year clinical trial. *Oper Dent* 33:258-264
60. Montes GG, Draughn RA (1986) In vitro surface degradation of composites by water and thermal cycling. *Dent Mater* 2:193-197
61. Nishigawa G, Maruo Y, Oka M, Okamoto M, Minagi S, Irie M, et al. (2004) Effect of plasma treatment on adhesion of self-curing repair resin to acrylic denture base. *Dent Mater J* 23:545-549
62. Nishigawa G, Maruo Y, Oka M, Oki K, Minagi S, Okamoto M (2003) Plasma treatment increased shear bond strength between heat cured acrylic resin and self-curing acrylic resin. *J Oral Rehabil* 30:1081-1084
63. Olvera N, de Rijk WG (1994) Effect of surface treatments on the repair strength of a light-activated denture repair resin using censored data. *Dent Mater* 10:122-127
64. Opdam NJ, Bronkhorst EM, Loomans BA, Huysmans MC (2012) Longevity of repaired restorations: a practice based study. *J Dent* 40:829-835

65. Özcan M, Barbosa SH, Melo RM, Galhano GA, Bottino MA (2007) Effect of surface conditioning methods on the microtensile bond strength of resin composite to composite after aging conditions. *Dent Mater* 23:1276-1282
66. Ozden N, Akaltan F, Suzer S, Akovali G (1999) Time-related wettability characteristic of acrylic resin surfaces treated by glow discharge. *J Prosthet Dent* 82:680-684
67. Papacchini F, Dall'Oca S, Chieffi N, Goracci C, Sadek FT, Suh BI, et al. (2007) Composite-to-composite microtensile bond strength in the repair of a microfilled hybrid resin: effect of surface treatment and oxygen inhibition. *J Adhes Dent* 9:25-31
68. Pounder B, Gregory WA, Powers JM (1987) Bond strengths of repaired composite resins. *Oper Dent* 12:127-131
69. Puckett AD, Holder R, O'Hara JW (1991) Strength of posterior composite repairs using different composite/bonding agent combinations. *Oper Dent* 16:136-140
70. Rached RN, Del-Bel Cury AA (2001) Heat-cured acrylic resin repaired with microwave-cured one: bond strength and surface texture. *J Oral Rehabil* 28:370-375
71. Rasmussen ST (1996) Analysis of dental shear bond strength test, shear or tensile? *Int J Adhesion and Adhesiv* 16:147-154
72. Rinastiti M, Ozcan M, Siswomihardjo W, Busscher HJ (2011) Effects of surface conditioning on repair bond strengths of non-aged and aged microhybrid, nanohybrid, and nanofilled composite resins. *Clin Oral Investig* 15:625-633
73. Rinastiti M, Ozcan M, Siswomihardjo W, Busscher HJ (2010) Immediate repair bond strengths of microhybrid, nanohybrid and nanofilled composites after different surface treatments. *J Dent* 38:29-38
74. Ritts AC, Li H, Yu Q, Xu C, Yao X, Hong L, et al. (2010) Dentin surface treatment using a non-thermal argon plasma brush for interfacial bonding improvement in composite restoration. *Eur J Oral Sci* 118:510-516
75. Rupf S, Idlibi AN, Marrawi FA, Hannig M, Schubert A, von Mueller L, et al. (2011) Removing biofilms from microstructured titanium ex vivo: a novel approach using atmospheric plasma technology. *PLoS One* 6:e25893
76. Sakaguchi RLP, J. M. Craig's Restorative Dental Materials, Composites and Polymers. In: Sakaguchi RLP, J. M. (Hrsg.). Elsevier Mosby 2012

77. Sarac YS, Sarac D, Kulunk T, Kulunk S (2005) The effect of chemical surface treatments of different denture base resins on the shear bond strength of denture repair. *J Prosthet Dent* 94:259-266
78. Sau CW, Oh GS, Koh H, Chee CS, Lim CC (1999) Shear bond strength of repaired composite resins using a hybrid composite resin. *Oper Dent* 24:156-161
79. Schneider RL, Curtis ER, Clancy JM (2002) Tensile bond strength of acrylic resin denture teeth to a microwave- or heat-processed denture base. *J Prosthet Dent* 88:145-150
80. Seo RS, Neppelenbroek KH, Filho JN (2007) Factors affecting the strength of denture repairs. *J Prosthodont* 16:302-310
81. Shahdad SA, Kennedy JG (1998) Bond strength of repaired anterior composite resins: an in vitro study. *J Dent* 26:685-694
82. Sharif MO, Catleugh M, Merry A, Tickle M, Dunne SM, Brunton P, et al. (2010) Replacement versus repair of defective restorations in adults: resin composite. *Cochrane Database Syst Rev*:CD005971
83. Shawkat ES, Shortall AC, Addison O, Palin WM (2009) Oxygen inhibition and incremental layer bond strengths of resin composites. *Dent Mater* 25:1338-1346
84. Shimizu H, Kakigi M, Fujii J, Tsue F, Takahashi Y (2008) Effect of surface preparation using ethyl acetate on the shear bond strength of repair resin to denture base resin. *J Prosthodont* 17:451-455
85. Söderholm KJ (1986) Flexure strength of repaired dental composites. *Scand J Dent Res* 94:364-369
86. Söderholm KJ, Roberts MJ (1991) Variables influencing the repair strength of dental composites. *Scand J Dent Res* 99:173-180
87. Staxrud F, Dahl JE (2011) Role of bonding agents in the repair of composite resin restorations. *Eur J Oral Sci* 119:316-322
88. Swift EJ, Jr., LeValley BD, Boyer DB (1992) Evaluation of new methods for composite repair. *Dent Mater* 8:362-365
89. Takahashi H, Finger WJ, Endo T, Kanehira M, Koottathape N, Komatsu M, et al. (2011) Comparative evaluation of mechanical characteristics of nanofiller containing resin composites. *Am J Dent* 24:264-270

90. Teixeira EC, Bayne SC, Thompson JY, Ritter AV, Swift EJ (2005) Shear bond strength of self-etching bonding systems in combination with various composites used for repairing aged composites. *J Adhes Dent* 7:159-164
91. Tendero C, Tixier, C. (2006) Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B*:29
92. Tezvergil A, Lassila LV, Vallittu PK (2003) Composite-composite repair bond strength: effect of different adhesion primers. *J Dent* 31:521-525
93. Toparli M, Gokay N, Aksoy T (1999) Analysis of a restored maxillary second premolar tooth by using three-dimensional finite element method. *J Oral Rehabil* 26:157-164
94. Turner CW, Meiers JC (1993) Repair of an aged, contaminated indirect composite resin with a direct, visible-light-cured composite resin. *Oper Dent* 18:187-194
95. Vallittu PK, Lassila VP, Lappalainen R (1994) Wetting the repair surface with methyl methacrylate affects the transverse strength of repaired heat-polymerized resin. *J Prosthet Dent* 72:639-643
96. Vankerckhoven H, Lambrechts P, van Beylen M, Davidson CL, Vanherle G (1982) Unreacted methacrylate groups on the surfaces of composite resins. *J Dent Res* 61:791-795
97. Wiegand A (2005) Die Reparatur defekter Kompositrestaurationen. *Quintessence* 56:9
98. Wiegand A, Stawarczyk B, Buchalla W, Taubock TT, Ozcan M, Attin T (2012) Repair of silorane composite--using the same substrate or a methacrylate-based composite? *Dent Mater* 28:e19-25
99. Yap AU, Quek CE, Kau CH (1998) Repair of new-generation tooth-colored restoratives: methods of surface conditioning to achieve bonding. *Oper Dent* 23:173-178
100. Yesilyurt C, Kusgoz A, Bayram M, Ulker M (2009) Initial repair bond strength of a nano-filled hybrid resin: effect of surface treatments and bonding agents. *J Esthet Restor Dent* 21:251-260

## 8 Danksagung

Für die Überlassung des Themas und die Betreuung meiner Arbeit bedanke ich mich herzlich bei meinem Doktorvater, Professor Dr. Markus Balkenhol. Er stand mir bei inhaltlichen als auch methodischen Fragestellungen stets beiseite.

Professor Dr. Matthias Hannig als Direktor der Klinik für Zahnerhaltung, Parodontologie und präventive Zahnheilkunde des Universitätsklinikums des Saarlandes danke ich für die Ermöglichung der Doktorarbeit.

Professor Dr. Stefan Rupf danke ich für die Hilfe bei der Zusammenarbeit mit dem Leibniz-Institut in Leipzig und die Organisation der Plasmajetbestrahlung.

Dr. Marcus Hoffmann und Herr Astrif Kastrati der Firma Heraeus Kulzer danke ich für die Bereitstellung des experimentellen Bondings nach Vorgaben von Professor Dr. Markus Balkenhol.

Den Kooperationspartnern des Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung in Leipzig, im besonderen PD Dr. Axel Schindler, Dr. Antje Lehmann und Dipl.-Ing. Andre Rueppell, danke ich für Unterstützung bei der Arbeit mit dem Plasmajet und das Zurverfügungstellen einiger Abbildungen.

Dr. Fuad Al Marrawi danke ich für die Einweisung am Rasterelektronenmikroskop und seine Hilfsbereitschaft bei Fragen rund um das REM.

Herr Norbert Pütz danke ich für die Hilfe beim Sputtern der REM-Proben im interdisziplinären Forschungsgebäude.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie im Besonderen Heidi Wegmann-Zimmer und Ferdi Heib bedanken, die mich in den letzten Jahren stets unterstützt haben.

Birgit Heib danke ich für die aufmunternden Worte und das finale Korrekturlesen der Dissertation.

Herzlichen Dank gilt Philipp Klemm dessen motivierende Worte und geduldige Unterstützung in jeglichen Bereichen wesentlich am positiven Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

## 9 Anhang

### 9.1 Abkürzungsverzeichnis

aA: alleiniges Anrauen

ANOVA: univariate Varianzanalyse (eng: analysis of variance)

Bis-GMA: Bisphenol-A-Diglycidylmethacrylat

DMFT: Index zur Beurteilung des Gebisses (eng: Decayed, Missing, Filled, Tooth)

E-Modul: Elastizitätsmodul

ExpB: experimentelles Bonding

MMA: Methylmethacrylat

PJ: Plasmajet

p-Wert: Signifikanzwert

REM: Rasterelektronenmikroskop

rF: relative Luftfeuchtigkeit

SBS: Scherbindungsfestigkeit

TEGDMA: Triethylenglycoldimethacrylat

TWB: Thermowechselbelastung

UDMA: Urethandimethacrylat