

**Neuartige ORMOCER®-basierte Materialsysteme  
und deren Formgebung mittels Digital Light Processing  
für hochwertige dentale Versorgung**

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von

**Carina Kolb**

aus Ansbach

Würzburg 2021







Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

\_\_\_\_\_

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: \_\_\_\_\_

2. Gutachter: \_\_\_\_\_

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: \_\_\_\_\_

2. Prüfer: \_\_\_\_\_

3. Prüfer: \_\_\_\_\_

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

\_\_\_\_\_

Doktorurkunde ausgehändigt am

\_\_\_\_\_



## Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

Teile dieser Arbeit wurden bereits während der Promotionszeit in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht und in Form einer Patentanmeldung geschützt:

1. Carina Kolb, Nils Lindemann, Herbert Wolter, Gerhard Sextl  
**3D-printing of highly translucent ORMOCER®-based resin using light absorber for high dimensional accuracy**  
*J. Appl. Polym. Sci.*, 2021, **138**, e49691.
2. Carina Kolb, Katrin Gumpert, Herbert Wolter, Gerhard Sextl  
**Highly translucent dental resin composites through refractive index adaption using zirconium dioxide nanoparticles and organic functionalization**  
*Dent. Mater.*, 2020, **36**, 1332-1342.
3. Carina Kolb, Katrin Gumpert, Herbert Wolter, Gerhard Sextl  
**Digital light processing of highly translucent dental resin composites and detailed characterization of their mechanical and abrasion properties**  
in Vorbereitung.
4. Herbert Wolter, Carina Kolb, Jeannette Hoffmann  
**Herstellung von Formkörpern aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer mit hoher Auflösung mittels 3D-Druck, Formkörper mit hohen Biegefestigkeiten und E-Moduln und deren Anwendung für dentale Zwecke.**  
Deutsches Patent, DE 102018177617 A1,  
Internationales Patent, WO 2020/016282 A1, 2020.

Die Erlaubnis auf Wiederverwendung und Übersetzung wurde für jede Veröffentlichung beim jeweiligen Verlag eingeholt. Für die Publikation 1 ist dies Wiley und für die Publikation 2 Elsevier. Die verwendeten Textpassagen und Abbildungen sind im Text mit entsprechenden Fußnoten gekennzeichnet.

Publikation 1 wurde von Carina Kolb konzipiert und unter Betreuung von Dr. Herbert Wolter und Prof. Dr. Gerhard SEXTL erstellt. Die praktischen Arbeiten wurden von Nils Lindemann und Carina Kolb durchgeführt und ausgewertet, die Ergebnisse der Experimente von Carina Kolb interpretiert und das Manuskript von Carina Kolb geschrieben. Teile der Publikation wurden bereits in der Masterarbeit von Nils Lindemann, die unter der Anleitung von Carina Kolb durchgeführt wurde, verwendet.

Die Publikationen 2 und 3 wurden von Carina Kolb konzipiert und unter Betreuung von Dr. Herbert Wolter und Prof. Dr. Gerhard SEXTL erstellt. Die Experimente wurden von Katrin Gumpert und Carina Kolb durchgeführt. Auswertung und Interpretation der Ergebnisse sowie die Erstellung des Manuskripts erfolgten durch Carina Kolb. Teile der Publikation wurden bereits in der Bachelorarbeit von Katrin Gumpert, die unter der Anleitung von Carina Kolb durchgeführt wurde, verwendet.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden mehrere studentische Arbeiten (Master-, Bachelor- und Diplomarbeiten) betreut, deren Ergebnisse zum Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben und in die Kapitel 4.1, 4.2 und 4.4 einfließen. Dies sind die Masterarbeit von Nils Lindemann (Technische Universität Braunschweig, 2018), die Bachelorarbeiten von Martin Hausruckinger (Technische Hochschule Nürnberg Georg Simon Ohm, 2016) und Katrin Gumpert (Hochschule Osnabrück, 2019) und die Diplomarbeit von Nicolas Schumacher (Hochschule für angewandte Wissenschaften Würzburg-Schweinfurt, 2016). Von Seiten des Fraunhofer ISC wurden die Arbeiten unter der Anleitung von Carina Kolb durchgeführt. Die Datenanalyse und wissenschaftliche Interpretation der Ergebnisse fanden in enger Diskussion mit den Studierenden statt. Sie haben der Weiterverwendung der von ihnen erhaltenen Daten zugestimmt.

## **Danksagung**

An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen herzlich, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle bedanke ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Gerhard SEXTL für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung durchzuführen zu können.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Herrn Dr. Herbert Wolter für das spannende und anwendungsnahe Thema, die zahlreichen fachlichen Diskussionen und die konstruktiven Ratschläge während meiner Promotionszeit sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Vielen Dank für die gewinnbringende Zusammenarbeit, die hervorragende Betreuung hat entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ein besonderer Dank geht auch an Herrn Dr. Somchith Nique für die vielen fachlichen Diskussionen und insbesondere für die Hilfe bei der Interpretation der NMR-Spektren sowie für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit.

Meinen Studenten Katrin, Nils, Martin und Nicolas möchte ich für die schöne Zeit und die Unterstützung im Labor sehr danken. Ebenfalls danke ich Helma Bäumlein für die stetige Belieferung meiner Studenten mit Harzsystemen. Danke auch an Werner Stracke für seine Tipps bei den REM-Messungen und die Hilfe bei der Probenpräparation.

Weiterhin danke ich Dr. Sylvia Wagner und Sascha Wien vom Fraunhofer-Institut für Biomedizinische Technik (IBMT) für die Durchführung der Zytotoxizitätstests. Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Bogna Stawarczyk der Ludwig-Maximilians-Universität München für die Bereitstellung der kommerziellen Komposite Signum® composite und in:joy.

Bei den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Dental und Mikromedizin (Helma, Herbert, Johannes, Luisa, Martin und Somchith) sowie bei den „Ehemaligen“ (Florian, Jeannette, Mona und Simone) möchte ich mich für die stets gute Zusammenarbeit und die schöne gemeinsame Zeit bedanken. Danke für die vielen fachlichen und nicht-fachlichen Gespräche und für die vielen leckeren Kuchen, die wir zusammen verspeist haben. Auch möchte ich mich bei Sonja Herold für alle Sekretariatsarbeiten bedanken. Es hat mir immer sehr viel Spaß gemacht, mit euch allen zusammen zu arbeiten.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, meinem Bruder und ganz besonders Michael. Danke, dass ihr mich immer unterstützt und motiviert habt und immer für mich da wart.

## Abkürzungsverzeichnis

2PP	Zwei-Photonen-Polymerisation
3DP	<i>3D-Printing</i>
$\alpha$ -Silan	(Methacryloxymethyl)methyldimethoxysilan
A	Elektronenakzeptor
ANOVA	Einfaktorielle Varianzanalyse ( <i>Analysis of Variance</i> )
Äquiv.	Äquivalente
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BHT	Butylhydroxytoluol
Bis-EMA	Bisphenol-A-Ethoxydimethacrylat
Bis-GMA	Bisphenol-A-Glycidylmethacrylat
BrdU	Basenanalogen 5-Bromo-2'-desoxyuridin
BSE	Rückstreuelektronen ( <i>backscattered electrons</i> )
CAD	<i>computer-aided design</i> (computerunterstützte Konstruktion)
CLIP	<i>Continuous Liquid Interface Production</i>
d	Dublett im NMR
D	Elektronendonator
D <sup>0</sup>	Unkondensierte Si-Spezies
D <sup>1</sup>	Einfach kondensierte Si-Spezies
D <sup>2</sup>	Zweifach kondensierte Si-Spezies
d <sub>50</sub>	Mittlere Partikelgröße
DB	Doppelbindung
DBPO	Dibenzoylperoxid
DBTL	Dibutylzinndilaurat
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DGP	Dentalglaspartikel
DHDMBP	2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon
Disulfid	Di-p-tolyldisulfid
DLP	<i>Digital Light Processing</i>
DMD	<i>Digital Mirror Device</i>
E-Modul	Elastizitätsmodul
EBM	<i>Electron Beam Melting</i>

ESIPT	Intramolekularer Protonentransfer im angeregten Zustand ( <i>Excited state intramolecular proton transfer</i> )
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i>
FFF	<i>Fused Filament Fabrication</i>
FT-IR-Spektroskopie	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GMA	Glycerin-1,3-methacrylacrylat
HV	Härte nach Vickers
IC	<i>Internal Conversion</i>
ISC	<i>Intersystem Crossing</i>
J	Kopplungskonstante im NMR
kp	Kilopond
LCM	<i>Lithography-based Ceramic Manufacturing</i>
LTPO	2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid
m	Multipllett im NMR oder mittel im FT-IR
M <sub>ber.</sub>	Berechneter Mittelwert der Molmasse
M <sub>ber.,Ø</sub>	Nach Anteil der Reste gewichteter Mittelwert der Molmasse
MEMO	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
MSLA	<i>Liquid Crystal Mask Stereolithography</i>
NCO-Methacrylat	2-Isocyanatoethylmethacrylat
NCO-Silan	3-Isocyanatopropylmethyldiethoxysilan
NMR-Spektroskopie	Magnetische Kernspinresonanzspektroskopie ( <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> )
NP	Nanopartikel
ORMOCER®	<i>Organically Modified Ceramics</i>
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	Teile pro Million ( <i>parts per million</i> )
R	Rest
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	Umdrehungen pro Minute ( <i>revolutions per minute</i> )
s	Singulett im NMR oder stark im FT-IR
S <sub>0</sub>	Singulett-Grundzustand
S <sub>1</sub>	Angeregter Singulett-Zustand

SLA	Stereolithographie
SLM	<i>Selective Laser Melting</i>
SLS	<i>Selective Laser Sintering</i>
T <sub>1</sub>	Angeregter Triplett-Zustand
TBT	2,2'-(2,5-Thiophendiyl)bis(5-tert-butylbenzoxazol)
TEA	Triethylamin
TEGDMA	Triethylenglycoldimethacrylat
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TPP	Triphenylphosphin
UDMA	Urethandimethacrylat
Vol.-%	Volumenprozent
WST-1	Wasserlösliches Tetrazolium ( <i>water soluble tetrazolium</i> )

## Variablenverzeichnis

$\alpha$	Signifikanzniveau
$\alpha_g$	Grenzwinkel
$a$	Konstante bei der Regressionsanalyse
$A$	Querschnittsfläche
$b$	Konstante bei der Regressionsanalyse
$B$	Probenbreite
$C_d$	Durchhärtungstiefe
$\delta$	Chemische Verschiebung
$d$	Probendicke
$D$	Durchmesser
$d_{Ist}$	Ist-Dicke
$d_{Mod}$	Modelldicke
$D_p$	Eindringtiefe des Lichts
$d_{Soll}$	Soll-Dicke
$E_0$	Eingetragene Lichtenergie
$E_{BL}$	Bandlückenenergie
$E_c$	Kritische Energie
$F$	Kraft
$F_{b,max}$	Maximale Biegekraft



$F_{d,max}$	Maximale Druckkraft
H	Probenhöhe
$h_{Ist}$	Ist-Höhe
$h_{Mod}$	Modellhöhe
$I(d)$	Intensität des transmittierten Lichts
$I_0$	Intensität des einfallenden Lichts
L	Stützweite
$\mu$	Extinktionskoeffizient
m	Steigung
$M_{ber}$	Berechnete Molmasse
n	Anzahl an Einzelmessungen
$n_D$	Brechzahl
O	Opazität
$R^2$	Korrelationskoeffizient
$R_a$	Mittenrauwert
$\sigma$	Spannung
$\sigma_{b0,2}$	Biegegrenze
$\sigma_{b,max}$	Biegefestigkeit
$\sigma_{d0,2}$	Stauchgrenze
$\sigma_{d,max}$	Druckfestigkeit
S	Polymerisationsschrumpfung
$s_x$	Standardabweichung
$s_x^2$	Varianz
T	Transluzenz
$T(d)$	Transluzenz bei der Probendicke $d$
$T_0$	Theoretische Transluzenz bei der Probendicke $d = 0$
ÜP	Überpolymerisation
v	Streckschwingung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\chi$	Stoffmengenanteil an 4-Methylthiophenol
x	Dicke des Prüfkörpers
$\bar{x}$	Mittelwert
$x_i$	Einzelmesswert
y	Transluzenz

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung .....	1
2. Stand der Technik.....	5
2.1. Klassische dentale Komposite .....	5
2.2. ORMOCER®-basierte Materialsysteme.....	9
2.3. Überblick über die additiven Fertigungsverfahren .....	11
2.4. Druckbare, photohärtbare Harzsysteme und Komposite für dentale .....	
Anwendungen.....	14
2.5. Lichtabsorber .....	16
3. Theoretische Grundlagen.....	19
3.1. Grundlagen zu photohärtbaren dentalen Harzsystemen.....	19
3.1.1. Die radikalische Polymerisation .....	19
3.1.2. Initiatorsysteme.....	21
3.1.3. Dentale ORMOCER®-basierte Harzsysteme .....	22
3.2. Die additive Fertigung mittels Digital Light Processing .....	24
3.3. Grundlagen zur Transluzenz .....	26
3.4. Lambert Beer'sches Gesetz .....	28
3.5. Funktionsweise der Lichtabsorber.....	31
3.6. Statistische Auswertung .....	34
4. Ergebnisse und Diskussion .....	36
4.1. Grundlagenuntersuchungen zum DLP-Druck von Harzsystemen und .....	
Kompositen.....	39
4.1.1. DLP-Druck von Harzsystemen .....	39
4.1.2. DLP-Druck von Kompositen.....	48
4.1.3. Untersuchungen zur Vermeidung der Bauteilklebschicht .....	62

4.2.	Optimierung der Maßhaltigkeit beim DLP-Druck .....	67
4.2.1.	Verwendung von Weißpigmenten .....	71
4.2.2.	Verwendung von organischen Lichtabsorbern .....	73
4.2.3.	Verwendung von anorganischen Lichtabsorbern .....	88
4.3.	Modifizierung des Matrixsystems zur Brechzahlanpassung .....	92
4.3.1.	Modifikation von Harzsystem 1.....	93
4.3.2.	Synthese und Modifikation von Harzsystem 2.....	100
4.3.3.	Ausführliche Diskussion der Kenndaten aller synthetisierten Harzsysteme .....	110
4.3.4.	Zytotoxizitätstests der vielversprechendsten Harzsysteme.....	114
4.4.	Untersuchungen zur Formulierung von hochwertigen, DLP-druckbaren Kompositen mit hoher Transluzenz.....	116
4.4.1.	Brechzahlanpassung von Harzsystem und Füllstoff zur Transluzenzsteigerung.....	118
4.4.2.	DLP-Druck und Charakterisierung der optimierten..... Komposite A, B und C .....	131
5.	Zusammenfassung und Ausblick .....	153
6.	Summary and Outlook .....	159
7.	Experimentalteil .....	164
7.1.	Verwendete Materialien und Chemikalien .....	164
7.2.	Synthesen der Harzsysteme .....	166
7.2.1.	Synthese und Modifikation von Harzsystem 1.....	167
7.2.2.	Synthese und Modifikation von Harzsystem 2.....	172
7.3.	Herstellung der Materialsysteme .....	176
7.3.1.	Einarbeitung der Initiatoren ins Harzsystem 1 und Herstellung der..... Komposite aus Kapitel 4.1 .....	176

7.3.2.	Herstellung der Systeme mit Weißpigmenten und Harz-Absorber- .....	
	Systeme aus Kapitel 4.2.....	179
7.3.3.	Einarbeitung der Initiatoren in die Harzsysteme aus Kapitel 4.3.....	180
7.3.4.	Herstellung der Komposite aus Kapitel 4.4 .....	180
7.4.	Herstellung von Bauteilen mittels Digital Light Processing.....	183
7.5.	Analysemethoden und Durchführung der Messungen .....	185
8.	Literatur.....	199
9.	Anhang .....	211

### 1. Einleitung und Zielsetzung

Zähne haben hauptsächlich die Funktion, Nahrung zu zerkleinern und zu zermahlen. Sie sind aber auch beim Sprechen für die Lautbildung und aus ästhetischen Gründen wichtig.<sup>[1,2]</sup> Da sich humanes Zahnmaterial nicht auf natürlichem Wege nachbildet, muss es bei Zahnschäden mit künstlichem Zahnersatzmaterial repariert oder, im Fall eines kompletten oder teilweisen Zahnverlusts, durch dieses ersetzt werden.<sup>[2]</sup> Dabei nehmen Zahnprobleme mit zunehmendem Alter naturgemäß zu.<sup>[2]</sup> Nicht nur weil die Anzahl an Menschen im höheren Alter derzeit in Deutschland demografiebedingt stetig ansteigt,<sup>[3]</sup> ist der Bedarf an hochwertigem Zahnersatz groß und es wird auf diesem Gebiet sehr viel Forschung betrieben. Je nach Größe und Ort des Zahnschadens kommen für die Versorgung direkte Restaurationen (Füllungen) oder indirekte Restaurationen, wie In- und Onlays, Veneers sowie Kronen und Brücken, in Frage.<sup>[2,4]</sup>

Als Materialien eingesetzt werden Metalle in Form von Legierungen, Keramiken und Harz-basierte Komposite.<sup>[2]</sup> Wegen der zunehmenden Nachfrage nach ästhetischem Zahnersatz ist es für die Restaurationen immer wichtiger, ein dem natürlichen Zahn entsprechendes Erscheinungsbild zu besitzen, um sich unauffällig in die umliegenden Zähne einzufügen.<sup>[5-10]</sup> Legierungen, z. B. aus Gold, haben jedoch eine mangelnde Ästhetik, da sie nicht zahnfarben sind.<sup>[2]</sup> Nachteilig an einer Amalgam-Legierung ist zudem dessen kontinuierliche Quecksilberfreisetzung.<sup>[2,9]</sup> Zahnfarbene Restaurationen lassen sich hingegen aus Keramiken<sup>[2,7,8,11]</sup> und Harz-basierten Kompositen<sup>[2,12,13]</sup> erzeugen. Keramiken sind biologisch sehr gut verträglich,<sup>[2,8,11]</sup> jedoch sehr spröde<sup>[2]</sup> und damit nur aufwendig herstellbar<sup>[14]</sup> und fraktur anfällig. Außerdem sind sie reparatur-intolerant<sup>[14]</sup> und verursachen aufgrund ihrer hohen Härte einen großen Verschleiß an den Gegenzähnen.<sup>[2]</sup>

Die Einführung der Harz-basierten Komposite als ästhetisches Restaurationsmaterial war einer der wichtigsten Beiträge zur Zahnheilkunde im letzten Jahrhundert.<sup>[15]</sup> Wesentliche Bestandteile von Kompositen sind eine organische Harzmatrix, wofür hauptsächlich verschiedene Dimethacrylate eingesetzt werden, sowie anorganische Füllstoffpartikel.<sup>[4,10,15-18]</sup> Anfänglich mangelte es ihnen sehr an den mechanischen Eigenschaften, an der Verschleißresistenz sowie an der Biokompatibilität wegen der

möglichen Freisetzung von Restmonomeren und sie zeigten eine hohe Polymerisations-schrumpfung.<sup>[12,13,15]</sup> Diese Mängel konnten in den letzten Jahren deutlich reduziert werden,<sup>[12,13,19]</sup> sodass zahnfarbene Restaurationen auf Kompositbasis heutzutage bereits weit verbreitet sind und sich zunehmender Beliebtheit erfreuen.<sup>[2,9,10,12,13,15]</sup> Dennoch sind die genannten Aspekte immer noch verbesserungswürdig,<sup>[2,9,19]</sup> weshalb an der Optimierung von Kompositmaterialien intensiv gearbeitet wird.

Die Materialklasse der anorganisch-organischen Hybridpolymere (ORMOCER®e) ist als Matrixmaterial eine aussichtsreiche Alternative zu den Monomer-basierten Harzsystemen. Sie sind durch ein anorganisches  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ -Netzwerk gekennzeichnet, welches kovalent mit der organisch polymerisierbaren Einheit verknüpft ist. Dadurch sind auch restliche nicht-polymerisierte organische Anteile fest ins System eingebunden, was deren Freisetzung verhindert und zu einer guten biologischen Verträglichkeit führt. Durch die anorganische Komponente ist zudem die Verschleißbeständigkeit des Materials im Vergleich zu rein organischen Harzsystemen höher, die Polymerisations-schrumpfung geringer und die mechanischen Kennwerte zum Teil besser.<sup>[4,13,15,20,21]</sup>

Wie in vielen anderen Industrien hat auch in der Zahnmedizin die Digitalisierung in den letzten Jahrzehnten revolutionäre Veränderungen mit sich gebracht.<sup>[11,22,23]</sup> Die digitale Prozesskette beruht dabei im Gegensatz zur analogen und konventionellen Herstellung von Restaurationen auf computergestützten Arbeitsschritten.<sup>[22]</sup> Dieser sogenannte *Digital Dental Workflow* setzt sich aus vier Schritten zusammen.<sup>[22]</sup> Zunächst wird in einem Digitalisierungsverfahren die Situation im Patientenmund, z. B. mit Hilfe eines Intraoralscanners, in ein virtuelles 3D-Modell umgewandelt.<sup>[22,24,25]</sup> Anschließend wird daraus der Datensatz des herzustellenden Produkts mittels einer CAD-Software designed und darauffolgend mittels einer CAM-Software ein von der jeweiligen Fertigungsmaschine lesbarer, spezifischer Datensatz erzeugt.<sup>[22,25]</sup> Im letzten Schritt erfolgt schließlich der Prozess zur Formgebung der Restauration mit der computergestützten Maschine.<sup>[22,25]</sup> Hierbei können subtraktive und additive Fertigungsverfahren unterschieden werden. Bei ersteren handelt es sich um Schleif- und Fräsmaschinen, die im Dentalbereich weit verbreitet sind.<sup>[22]</sup> Aufgrund der kleinen Stückzahl (in der Regel patientenspezifische Einzelstücke), der meist komplexen Geometrien und des geringen Bauteilvolumens der im zahnmedizinischen Bereich herzustellenden Versorgungen sind

auch additive Technologien besonders gut geeignet. Daher werden sie immer häufiger im Dentalbereich eingesetzt.<sup>[25-27]</sup> Vorteilhaft gegenüber der subtraktiven Fertigung ist dabei vor allem der geringere Materialverbrauch, dass keine bauteilabhängigen Werkzeuge nötig sind und dass komplexere Geometrien deutlich leichter und insbesondere auch mit Überhängen hergestellt werden können.<sup>[26-31]</sup>

Von der Vielzahl an zur Verfügung stehenden additiven Fertigungsmethoden werden in der Zahnmedizin derzeit die *Vat Photopolymerization*, das *Material Jetting* und das *Powder Bed Fusion* erfolgreich verwendet.<sup>[22,25,26]</sup> Hauptsächlich werden damit Bauteile, die nur für kurze Zeit im Mund verbleiben, oder Hilfsmittel bzw. Anschauungsobjekte, die nicht für den Einsatz im Mund gedacht sind, hergestellt. Als Beispiele sind hier zahn-technische Modelle als Ersatz für Gipsmodelle, Bohrschablonen für die Implantologie, Negativmodelle zur Herstellung von Schienen für die Kieferorthopädie und Wachsbau-teile als Urmodelle zur Herstellung von Presskeramiken oder Gusslegierungen zu nennen.<sup>[25,26,32,33]</sup> Abgesehen davon werden über das *Powder Bed Fusion* mittels *Selective Laser Melting* bereits Restaurationen mit dauerhaftem Verbleib im Mund, wie z. B. Inlays, Kronen und Brücken, aus Metall direkt hergestellt.<sup>[26]</sup> Die Methode des *Vat Photopolymerization*, zum Beispiel in Form von *Digital Light Processing* (DLP), birgt jedoch auch ein sehr großes Potenzial für die direkte Herstellung von Restaurationen. Dies liegt zum einen an der hohen Auflösung und Präzision des Verfahrens<sup>[26,34]</sup> und zum anderen an der möglichen Verwendung von ästhetischen Kompositmaterialien. Die Herausforderung hierbei liegt darin, mit dem verwendeten Material die mechanischen, abrasiven sowie biologischen Anforderungen an die Versorgung zu erfüllen, vor allem da ein einfaches Übertragen der existierenden, konventionell verarbeitbaren Komposite auf die additive Fertigung nicht möglich ist. Für temporäre Restaurationen gibt es bereits erste kommerzielle Harz-basierte Materialien, die mittels *Vat Photopolymerization* prozessiert werden können.<sup>[25,26,34]</sup> Geeignete Materialien für dauerhafte Restaurationen, die das erforderliche hochwertige Eigenschaftsprofil mitbringen und sich über die *Vat Photopolymerization* verarbeiten lassen, stehen im Blickpunkt aktueller Forschung, wobei ein einziges Material („VarseoSmile Crown<sup>plus</sup>“; Bego) seit 2020 auf dem Markt ist.<sup>[35]</sup>

An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit an. Hierin sollen Komposite auf Basis von dentalen ORMOCER®-en entwickelt werden, die mittels DLP-Druck verarbeitbar und mit ihrem Eigenschaftsprofil grundsätzlich für den Einsatz als dauerhafte dentale Restauration geeignet sind. Dadurch soll das Potenzial der additiven Fertigungstechnologie mit den Vorteilen von ORMOCER®-basierten Kompositen kombiniert werden. Ein hochwertiges Gesamteigenschaftsprofil setzt sich dabei im Wesentlichen aus einer guten Ästhetik, d. h. einer hohen Transluzenz der Materialsysteme, guten mechanischen Kennwerten sowie einer hohen Abrasionsresistenz und Biokompatibilität zusammen.

Breit angelegte orientierende Untersuchungen, bei denen die Parameter-Eigenschafts-Beziehungen beim DLP-Druck eines bekannten, ungefüllten Harzsystems und darauf basierten Kompositen zu ermitteln sind, dienen als Basis für die Festlegung der drei wesentlichen Arbeitsschwerpunkte. Daraus folgend soll im Detail die klebrige Sauerstoff-inhibierungsschicht auf der Bauteiloberfläche eliminiert, die Maßhaltigkeit von DLP-gedruckten Bauteilen verbessert und druckbare Komposite mit hoher Transluzenz für eine gute Ästhetik und hochwertigem mechanischen Eigenschaftsprofil entwickelt werden. Im Hinblick auf die geforderte hohe Maßhaltigkeit insbesondere auch von Bauteilen mit überhängenden Strukturen soll dabei die Auflösung in z-Richtung durch die Verwendung von anorganischen Weißpigmenten zur Lichtstreuung oder organischen bzw. anorganischen Lichtabsorbern untersucht und optimiert werden. Zur Realisierung einer hohen Transluzenz bei Kompositen sind Untersuchungen zur Brechzahlerhöhung der zugrundeliegenden ORMOCER®-basierten Harzmatrix vorgesehen, um diese an die der verwendeten Füllstoffe anzupassen. Einerseits ist die Erhöhung der Brechzahl durch die synthetische Modifikation der Harzbasis mit der aromatischen, Thiol-modifizierten und daher hochbrechenden Verbindung 4-Methylthiophenol und andererseits durch die Verwendung von hochbrechenden  $ZrO_2$ -Nanopartikeln geplant. Begleitet werden die vorgenannten Entwicklungsarbeiten durch umfassende rheologische und biologische Untersuchungen sowie mechanische Charakterisierungen an DLP-gedruckten und konventionell hergestellten Prüfkörpern. Der abschließende DLP-Druck eines anwendungsnahen Zahnmodells soll die praktische Anwendbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse bestätigen.



## 2. Stand der Technik

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der additiven Fertigung von dentalen ORMOCER®-basierten Harzsystemen und Kompositen mittels *Digital Light Processing* (DLP) und baut dabei auf den aktuellen Entwicklungsstand auf. Das nachfolgende Kapitel gibt einen Überblick über den Stand der Technik bezogen auf klassische dentale Komposite, ORMOCER®-basierte Materialsysteme, additive Fertigungsverfahren und die dafür eingesetzten Harzsysteme und Komposite im dentalen Bereich sowie Lichtabsorber.

### 2.1. Klassische dentale Komposite

Der Begriff des Komposits beschreibt im Allgemeinen Verbundwerkstoffe bestehend aus mindestens zwei verschiedenen Materialien.<sup>[15,36]</sup> Die Kombination der unterschiedlichen Materialien hat dabei das Ziel, verbesserte Eigenschaften gegenüber den einzelnen Grundmaterialien zu erhalten. In der Zahnmedizin werden Komposite aus Kunststoff und Glas oder aus Keramiken eingesetzt.<sup>[4]</sup> Die folgende Zusammenstellung beschränkt sich auf die Entwicklung und den Stand der Technik der Kunststoff-basierten Komposite im Dentalbereich.

Die ersten Kunststoffe, die im Dentalbereich für die Versorgung von Kavitäten Einsatz fanden, basierten auf Polymethylmethacrylat (PMMA) und wurden 1945 entwickelt.<sup>[4]</sup> Sie waren der erste Schritt hin zu ästhetischen Zahnersatzmaterialien. Nachteilig erwies sich jedoch die hohe Polymerisationschumpfung und die niedrige Abrasionsresistenz von PMMA.<sup>[4,37]</sup> Entscheidend prägte Bowen Anfang der 1960er Jahre durch die Entwicklung der ersten dentalen Harz-basierten Komposite den weiteren Weg.<sup>[4,17]</sup> Diese bestanden aus Bisphenol-A-Glycidylmethacrylat (Bis-GMA) und beigemengten anorganischen Partikeln,<sup>[17,37,38]</sup> was zu deutlichen Verbesserungen gegenüber dem ungefüllten PMMA führte.<sup>[4]</sup> Ausgehend davon wurden in den letzten 60 Jahren die dentalen Harz-basierten Komposite stets optimiert und für dentale Restaurationen zunehmend bekannter und beliebter.<sup>[18]</sup> Wegen ihrer Vorteile, wie z. B. ihren ästhetischen und mechanischen Eigenschaften, Biokompatibilität und Nutzerfreundlichkeit, haben sie die konventionellen dentalen Amalgame weitgehend ersetzt.<sup>[13,18,39,40]</sup>

In der klinischen Anwendung werden die Materialien nach deren Einsatz in direkte und indirekte Restaurationen eingeteilt. Die entsprechenden direkten Komposite werden per Definition direkt im Mund verarbeitet und ausgehärtet, wohingegen indirekte Komposite zunächst außerhalb des Mundes in Form gebracht und anschließend eingesetzt werden.<sup>[4]</sup> Zu den direkten Kompositen gehören im Wesentlichen Füllungskomposite und zu den indirekten Kompositen Verblendkomposite (zur Herstellung von Inlays, Onlays und Veneers sowie für die Verblendung von z. B. Kronen und Brücken) und vorpolymerisierte CAD/CAM-Komposite in Form von Blöcken oder Ronden, aus welchen Inlays, Onlays, Veneers und Kronen gefräst werden können.<sup>[4]</sup>

Unabhängig von der Einteilung der Komposite bezogen auf deren klinischer Anwendung ähneln sie sich in ihrer Zusammensetzung sehr stark. Sie bestehen grundsätzlich aus einer organischen, polymeren Matrix als kontinuierliche Phase und anorganischen Füllstoffen als disperse Phase.<sup>[4,17,37,39,40]</sup> In modernen Kompositen sind organische Matrixmonomere, wie Bis-GMA, TEGDMA (Triethylenglycoldimethacrylat), Bis-EMA (Bisphenol-A-Ethoxydimethacrylat) und UDMA (Urethandimethacrylat) weit verbreitet.<sup>[4,15-18,37]</sup> Eine weitere eingesetzte Matrixklasse sind anorganisch-organische Hybridpolymere (ORMOCER®e), die in den 1990er Jahren für dentale Anwendungen entwickelt wurden und in dieser Arbeit verwendet werden.<sup>[41,42]</sup>

Die anorganischen Füllstoffe verstärken die Matrix, indem sie die mechanischen Kennwerte und die Abrasionsresistenz erhöhen, die ästhetischen Eigenschaften und die Röntgenopazität verbessern sowie die Polymerisationsschrumpfung und den Wärmeausdehnungskoeffizienten reduzieren.<sup>[4,15,17,18,37,40]</sup> Das im dentalen Bereich am häufigsten verwendete Füllstoffmaterial ist Siliciumdioxid, was sowohl in seinem kristallinen Zustand als Quarz als auch in seinem amorphen Zustand als Silicapartikel Einsatz findet. Quarz wird in Form von splitterförmigen Partikeln im Mikrometermaßstab eingesetzt, welche in einem Top-down-Verfahren durch Mahlen hergestellt werden und auch als „Dentalglaspartikel“ bekannt sind. Dabei können neben Siliciumdioxid als Hauptbestandteil auch weitere Oxide z. B. von Barium, Strontium, Zirkonium, Aluminium, Bor und Zink oder Fluoride von Ytterbium und Yttrium enthalten sein.<sup>[4,15,17,43,44]</sup> Im Gegensatz dazu werden Silicapartikel in einem Bottom-up-Verfahren flammenpyrolytisch oder nasschemisch im Stöber-Prozess gewonnen. Die erzeugten

Primärpartikel sind sphärisch und deren Größe liegt üblicherweise im Nanometermaßstab. Außerdem kommen auch weitere Metalloxide, wie Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Zinkoxid und Aluminiumoxid in Form von Nanopartikeln zum Einsatz.<sup>[4,15]</sup>

Neben den beiden Hauptkomponenten sind Silan-basierte Haftvermittler auf den Füllstoffoberflächen für die kovalente Anbindung zwischen den Füllern und der Matrix und daher für das Gesamteigenschaftsprofil eines Komposits sehr wichtig.<sup>[4,18,37,39]</sup> Als organofunktionelles Standardsilan wird derzeit üblicherweise 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) eingesetzt.<sup>[4,15,16,43]</sup> Zusätzlich enthält ein Komposit in der Regel Inhibitoren bzw. Stabilisatoren als Radikalfänger zur Vermeidung einer unerwünschten Polymerisation während der Lagerung bzw. während der Applikation beim Zahnarzt durch die OP-Leuchte (z. B. Methylphenole und Hydrochinonmethylester), Pigmente zur Einstellung des Farbtons des natürlichen Zahns (z. B. Eisenoxide, Aluminiumoxid und Titandioxid), Initiatoren zum Starten der Polymerisationsreaktion (z. B. Campherchinon (in Verbindung mit einem tertiären Amin als Coinitiator) und Acrylphosphinoxide als Fotoinitiatoren sowie Dibenzoylperoxid als thermischer Initiator<sup>[45]</sup>) und UV-Stabilisatoren, welche das Komposit nach der Polymerisation vor Alterung und Verfärbung aufgrund von UV-Strahlung schützen sollen (z. B. Benzophenone).<sup>[4,15,37,38]</sup>

Aus materialwissenschaftlicher Sicht beruht die wichtigste Einteilung der Komposite auf den enthaltenen Füllstoffen und deren Größe. Dabei sind die Grenzen der Partikelgrößenbereiche nicht strikt festgelegt und auch in der Literatur nicht einheitlich angegeben. Im Folgenden wird die in dieser Arbeit verwendete Einteilung vorgestellt.

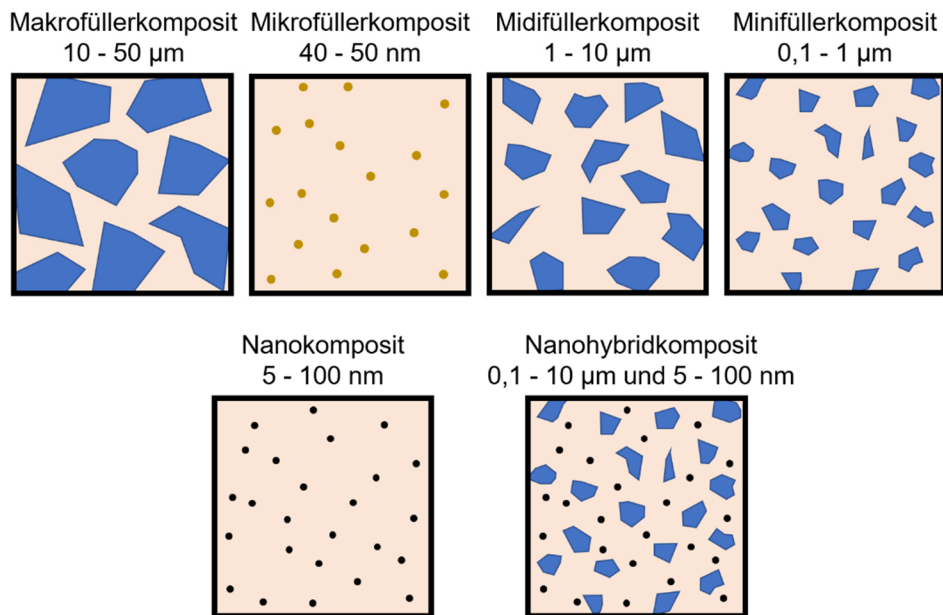
Innerhalb der letzten 30 Jahre hat sich die Füllstoffgröße von anfänglich etwa 100 µm auf wenige Mikrometer und Größen im Nanometerbereich deutlich reduziert. Unterschieden werden Makrofüllerkomposite, Mikrofüllerkomposite und Hybridkomposite (siehe Abbildung 1). Makrofüllerkomposite sind die Komposite der ersten Generation, auch als traditionelle oder konventionelle Komposite bezeichnet. Sie wurden in den 1970er Jahren entwickelt und beinhalten große Füllstoffpartikel mit einer Größe von 10 - 50 µm, zu Beginn sogar über 100 µm. Da sie wegen der großen Partikelgröße eine unzureichende Abrasionsbeständigkeit und Polierbarkeit besitzen, werden sie heutzutage nicht mehr verwendet. Die anschließend entwickelten

Mikrofüllerkomposite (Komposite der zweiten Generation) enthalten sphärische Silicapartikel mit einer Größe von 40 - 50 nm. Diese sind aufgrund der kleinen Partikelgröße gut polierbar. Nachteilig ist jedoch der eingeschränkte Füllstoffgehalt, welcher aus dem großen Oberflächen-Volumen-Verhältnis der Silicapartikel und der damit einhergehenden hohen Viskosität resultiert. Daraus ergibt sich wiederum eine hohe Polymerisationsschrumpfung und ebenso eine geringe Abrasionsstabilität. In dieser Hinsicht verbessert wurden die homogenen Mikrofüllerkomposite mit der Entwicklung der sogenannten inhomogenen Mikrofüllerkomposite. Dabei wird durch das Vorpolymerisieren des homogenen Mikrofüllerkomposits, dem anschließenden Zermahlen in große Bruchstücke und wieder Beimengen in neues Mikrofüllerkomposit die Viskosität verringert und somit der mögliche Füllstoffgehalt erhöht. Wegen des schlechten Verbundes der Vorpolymerisate zur Matrix ergeben sich hier aber nur mangelhafte mechanische Eigenschaften.<sup>[4,15,16]</sup>

Aus materialwissenschaftlicher Sicht ist die Bezeichnung Mikrofüllerkomposit jedoch nicht sinnvoll, da die beim Mikrofüllerkomposit verwendeten Silicapartikel mit einer Größe von 40 - 50 nm Nanopartikel sind. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit auf die Bezeichnung Mikrofüllerkomposit verzichtet und alle Komposite, in denen Nanopartikel (5 - 100 nm) jeglicher Zusammensetzung enthalten sind, als Nanokomposite bezeichnet.

Derzeit werden in der Zahnmedizin sogenannte Nanohybridkomposite eingesetzt, die eine Mischung aus Dentalglaspartikeln (DGP) mit einer Größe von etwa 0,1 - 10  $\mu\text{m}$  und Silicapartikeln bzw. Nanopartikeln anderer Zusammensetzung mit einer Größe von 5 - 100 nm beinhalten.<sup>[4,16,44]</sup> Werden ausschließlich Dentalglaspartikel mit einer Größe von 1 - 10  $\mu\text{m}$  eingesetzt, wird von Midifüllerkompositen, bei einer Größe von 0,1 - 1  $\mu\text{m}$  von Minifüllerkompositen gesprochen (siehe Abbildung 1).<sup>[44]</sup>

Nanohybridkomposite haben sowohl gute mechanische als auch gute ästhetische Eigenschaften. Häufig kommen derzeit Dentalglaspartikel mit einer mittleren Primärpartikelgröße von 0,4 - 1  $\mu\text{m}$  in Kombination mit sphärischen Silicapartikeln mit einem Gesamtfüllstoffgehalt von 75 - 80 Gew.-% zum Einsatz.<sup>[4]</sup> Typische Werte für die mechanischen Eigenschaften von Nanohybridkompositen sind Biegefestigkeiten im Bereich von 100 - 145 MPa und E-Moduln im Bereich von 4 - 11 GPa.<sup>[4,15,37]</sup>



**Abbildung 1:** Klassifizierung dentaler Komposite anhand der Füllstoffe und deren Größen. (in Anlehnung an <sup>[4,44]</sup>)

Allen in diesem Kapitel vorgestellten dentalen Kompositen ist gemein, dass sie ausschließlich mit traditionellen zahntechnischen Methoden inklusive der CAD/CAM-Technologie verarbeitet werden. Vor allem aufgrund ihrer hohen Viskositäten – es handelt sich eher um pastöse als um fließfähige Materialien – sind sie nicht für den Einsatz in der additiven Fertigung geeignet.<sup>[34]</sup>

### 2.2. ORMOCER®-basierte Materialsysteme

ORMOCER®e zählen zur Materialklasse der organisch-anorganischen Hybridmaterialien und werden seit den 1980er Jahren am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC entwickelt und ausgiebig erforscht.<sup>[46]</sup> Dabei können in einem einzigen Material verschiedenste Eigenschaften (z. B. Transluzenz, Haftung, Barrierewirkung, Korrosionsschutz, Brechungsindex, mechanische Kennwerte) variiert und kombiniert werden, sodass eine Vielzahl von Anwendungen angesprochen werden. So gibt es ORMOCER®-basierte Materialien als Schutz-, Kratzfest- oder Dekorationsbeschichtungen in der Maler-, Papier- oder Automobilindustrie, als Barriersysteme in Lebensmittelverpackungen oder bei der Verkapselung von Solarzellen, für die Mikroelektronik und -optik, als auch für Batterien sowie für medizinische und im Speziellen dentale Anwendungen.<sup>[21,46]</sup> Letztere sollen im Folgenden genauer betrachtet werden.

ORMOCER®e lassen sich, wie bereits erwähnt, ebenso wie klassische Monomere als Matrix für dentale Komposite einsetzen. In den für den Dentalbereich entwickelten ORMOCER®en werden z. B. Urethaneinheiten für die Verbindung der anorganischen und organischen Strukturbausteine eingesetzt,<sup>[13,15,42,47]</sup> wobei die dadurch aufgebauten Wasserstoffbrückenbindungen in Kombination mit der entsprechenden anorganischen Struktur zu einer hohen Viskosität des resultierenden Matrixmaterials und der daraus hergestellten Komposite führen. Deshalb muss bei diesen Materialsystemen ein geringer Anteil an niedrigviskoser Monomereinheiten (z. B. Dimethacrylate) zugesetzt werden, was die Vorteile der prinzipiellen Monomerfreiheit und der geringen Polymerisationsschrumpfung der ORMOCER®e teilweise wieder aufhebt.<sup>[4,15,38,47,48]</sup> Im Hinblick auf eine niedrigere Viskosität werden auch Alkoxysilyleinheiten mit nur zwei statt drei Alkoxygruppen verwendet. Außerdem wurde der Einsatz von Amin- und Amidbindungen untersucht<sup>[15]</sup> und auch Ether-, Thioether- bzw. Estergruppen werden verwendet.<sup>[41]</sup> Die organische Vernetzung wird mit Methacrylatgruppen, aber auch Acrylatgruppen realisiert.<sup>[13,15,41]</sup> Weiterhin können für eine sehr geringe Polymerisationsschrumpfung z. B. cyclische Systeme, die eine radikalische Ringöffnungspolymerisation eingehen, oder die Polyaddition von multifunktionellen Thiolen mit Norbornengruppen (Thiol-En-Polyaddition) eingesetzt werden.<sup>[15,42,49]</sup> Bei dieser Aufzählung handelt es sich jedoch nur um eine Auswahl an möglichen enthaltenen funktionellen Gruppen, die nicht als abschließend zu betrachten ist.

Als erstes ORMOCER®-basiertes Füllungskomposit wurde 1998 Definite® auf den Markt gebracht.<sup>[13,38]</sup> Es besitzt einen Füllstoffgehalt von 77 Gew.-% (61 Vol.-%), eine Biegefestigkeit von 103 MPa und einen E-Modul von 6,3 GPa.<sup>[13]</sup> Im Jahre 1999 folgte die Kommerzialisierung der Admira®-Serie. Diese beinhaltet neben einem Adhäsiv, einem Schutzlack für Zahnhälse und einem Fissurenversiegeler auch ein Füllungskomposit.<sup>[46,48]</sup> Weiterhin ist das Füllungskomposit Ceram® X erhältlich (Füllstoffgehalt: 77 Gew.-% bzw. 55 Vol.-%, Biegefestigkeit: 110 MPa, E-Modul: 9 GPa, Polymerisationsschrumpfung: 2,3 Vol.-%). Diesen drei Materialien ist gemein, dass deren Viskosität, wie bereits beschrieben, durch den Zusatz von niedrigviskosen Dimethacrylaten eingestellt wurde.<sup>[4,38,48]</sup> Das im Jahr 2015 eingeführte Admira Fusion® ist das erste Komposit mit einer reinen ORMOCER®-basierten Matrix, d. h. ohne Zusatz von niedrigviskosen

Monomer-basierten Harzen. Es zeigt mit einem Füllstoffgehalt von 84 Gew.-% eine sehr geringe Polymerisationsschrumpfung (1,25 Vol.-%) und eine Biegefestigkeit von 132 MPa bzw. einen E-Modul von 9,8 GPa.<sup>[4,38]</sup>

### 2.3. Überblick über die additiven Fertigungsverfahren

Durch die rasche Entwicklung vieler verschiedener additiver Fertigungsverfahren gibt es eine Vielzahl an Nomenklaturen, oft auch in Bezug auf bestimmte Hersteller. Diese sind teils mehrdeutig und verwirrend. Beispielsweise werden die beiden Begriffe additive Fertigung und 3D-Druck oft synonym verwendet, tatsächlich ist aber 3D-Druck ein Unterverfahren der additiven Fertigung. Zudem gibt es viele verschiedene Namen von Technologien, die im Grunde sehr ähnlich funktionieren, was es erschwert, den Überblick über die vielen unterschiedlichen Begrifflichkeiten zu behalten. Auch werden die verschiedenen Verfahren in der Literatur nicht einheitlich, sondern nach verschiedenen Kriterien unterteilt. 2009 veröffentlichte die ASTM International (*American Society for Testing and Materials*) eine eindeutige Klassifizierung, welche in einem internationalen Standard die Begrifflichkeiten zum Thema der additiven Fertigung festlegt und nach dem alle additiven Fertigungsverfahren in sieben Prozesskategorien unterteilt werden können.<sup>[50,51]</sup> Allen Verfahren ist gemein, dass das dreidimensionale Bauteil schichtweise aufgebaut wird.<sup>[52]</sup>

Beim *Material Jetting* werden Bauteile auf dieselbe Art und Weise, wie bei einem zweidimensionalen Inkjet-Drucker hergestellt. Dabei wird das Material, in der Regel ein Photopolymer oder Thermoplast, entweder in einem kontinuierlichen Strahl oder tropfenweise aus einer dünnen Düse auf einer Bauplattform platziert.<sup>[50,51,53–56]</sup> Das *Binder Jetting* nutzt zwei Materialien – ein Pulver und einen Binder. Das flüssige Bindemittel wird mit einem Druckkopf selektiv auf ein Pulverbett appliziert, um die Pulverpartikel miteinander zu verbinden. Dabei werden abwechselnd Schichten des Baumaterials und des Binders aufgetragen. Das *3D-Printing* (3DP) gehört als weit verbreitetes Prinzip zu dieser Kategorie.<sup>[50,51,53,54,57,58]</sup> Bei der *Material Extrusion* wird das Material, in der Regel ein thermoplastisches Filament, durch eine Düse geschoben, in der der Strang aufgeschmolzen und anschließend auf der Bauplattform abgelegt wird. Das *Fused Deposition Modeling* (FDM) und *Fused Filament Fabrication* (FFF) sind

bekannte Vertreter davon.<sup>[50,53–55,57,58]</sup> Beim *Powder Bed Fusion* wird ein Pulverbett mit thermischer Energie, z. B. unter Anwendung eines Lasers oder Elektronenstrahls, selektiv verschmolzen. Beispiele sind u. a. die Prozesse des *Selective Laser Sintering* (SLS), *Selective Laser Melting* (SLM) und *Electron Beam Melting* (EBM). Dabei werden Metalle und Polymere eingesetzt.<sup>[50,51,53,54,58,59]</sup> Bei der *Sheet Lamination* werden Materialplatten oder -bänder aus Metall bzw. Papier durch Schweißen bzw. mit Klebstoff Schicht für Schicht miteinander verbunden.<sup>[50,52–55,57]</sup> Das *Directed Energy Deposition* wird typischerweise für Metalle in Form von Pulver oder Draht verwendet. Das Material wird dabei über eine Düse auf der Bauplattform abgelegt und währenddessen mit thermischer Energie, unter Anwendung eines Laser- oder Elektronenstrahls, verschmolzen.<sup>[50,53,54,59]</sup> Bei der *Vat Photopolymerization* befindet sich ein flüssiges Photopolymer in einer Wanne und wird über einen lichtaktivierten Prozess selektiv gehärtet.<sup>[50,51,53,54,56]</sup>

Allen Verfahren gemeinsam sind die Vorteile der additiven Fertigung, hochkomplexe Strukturen in jeglicher Orientierung herstellen zu können,<sup>[60,61]</sup> sowie der sehr effiziente Einsatz von Ressourcen.<sup>[60]</sup> Zudem handelt es sich um werkzeuglose Verfahren<sup>[62,63]</sup> und aus den erstellten 3D-CAD-Daten im weltweiten Datenstandard des .stl-Formats kann das Bauteil prinzipiell überall gedruckt werden. Die unterschiedlichen Verfahren sind je nach Anwendung und Anforderungsprofil des Bauteils unterschiedlich gut geeignet. Auf dem Gebiet der Dentalmedizin<sup>[64–66]</sup> und der Mikrofluidik<sup>[67,68]</sup> sowie für bio-implantierbare Elemente<sup>[69–72]</sup> besitzt die Technologie der *Vat Photopolymerization* wegen der hohen Auflösung und Oberflächenqualität<sup>[51,54,73–75]</sup> ein großes Potenzial.

Das Verfahren der *Vat Photopolymerization* kann wiederum in viele Unterkategorien aufgeteilt werden. Ursprünglich wurde es in Form von Stereolithographie (SLA) in den 1980er Jahren entwickelt.<sup>[53,67,76,77]</sup> Dabei befindet sich die Bauplattform im Materialbad knapp unterhalb der Oberfläche und das flüssige Harz wird mit einem Laserstrahl, der die Oberfläche des photosensitiven Materials nach und nach abscaant, polymerisiert. Die benötigte Zeit hängt daher von der Fläche der zu belichtenden Schicht ab.<sup>[52,53]</sup> Nach dem Absenken der Bauplattform um eine Schichtstärke wird die Oberfläche wieder gleichmäßig mit flüssigem Harz benetzt, wobei je nach Viskosität des Harzes eine Rakel zu Hilfe genommen wird, und eine neue Schicht ausgehärtet.<sup>[30,53,61]</sup> Eine Erweiterung dieses Verfahrens ist die Mikrostereolithographie, welche eine hohe laterale Auflösung



von nur einigen wenigen Micrometern bietet, aber wegen der langsamen Geschwindigkeit nur für kleine Bauteile zweckmäßig ist.<sup>[53,61]</sup> Ebenso für sehr kleine Bauteile eignet sich die Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP). Dabei findet die Vernetzung des Harzes durch die simultane Absorption von zwei Photonen statt. Im Gegensatz zur traditionellen Stereolithographie handelt es sich nicht um einen schichtweisen Aufbau, da der Brennpunkt des Lasers in jede Richtung auch innerhalb des Harzes bewegt werden kann.<sup>[53,69,78]</sup> Weiterhin hat sich die Technik des *Digital Light Processing* (DLP) entwickelt. Im Gegensatz zur Stereolithographie wird hier nicht Punkt für Punkt abgerastert, sondern jede Schicht auf einmal belichtet. Dafür wird eine LED-Lichtquelle verwendet und die Maske über einen DMD-Chip (*Digital Mirror Device*) erzeugt (Details hierzu siehe Kapitel 3.2). Durch die Flächenbelichtung ist die Belichtungszeit wesentlich geringer als bei der Stereolithographie sowie unabhängig von dem zu belichtenden Querschnitt und somit von der Anzahl der Bauteile.<sup>[53,54,79–81]</sup> Ein weiterer Unterschied ist, dass die Belichtung von unten erfolgt und die Bauplattform kopfüber in das Materialbad taucht.<sup>[78]</sup> Dies hat den Vorteil, dass wenig Material vorgehalten werden muss,<sup>[26,80]</sup> die auszuhärtende Oberfläche auch ohne Rakel glatt ist und die Sauerstoffinhibierung weniger stark auftritt, da sich das zu polymerisierende Harz nicht in direktem Kontakt mit der Luft befindet.<sup>[53,76]</sup>

Ausgehend von den klassischen DLP- und SLA-Verfahren haben sich eine Vielzahl von Techniken mit besonderen Funktionen entwickelt. Die im Folgenden vorgestellten Methoden stellen eine Auswahl der Verfahren dar, welche nicht als vollumfassend zu betrachten ist.

Beim *Lithography-based Ceramic Manufacturing* (LCM) werden keramische Schlicker mit einem photopolymerisierbaren Harz als Binder verarbeitet. Zur guten Verteilung des viskosen Materials ist der Drucker mit einer speziellen Rakelvorrichtung ausgestattet. Ein anschließendes Sintern ermöglicht es, keramische Bauteile herzustellen.<sup>[60,73,74,82]</sup> Mit der Admaflex-Technologie können ebenso hochviskose Materialien, wie z. B. keramische Schlicker, verarbeitet werden, indem diese über ein Folientransportsystem mit Schlauchdosierung Schicht für Schicht zugeführt und ausgehärtet werden.<sup>[63,83,84]</sup> Die *Hot Lithography*-Technologie ermöglicht es, über einen besonderen Beheizungs- und Beschichtungsmechanismus, bei dem das Material in dünnen Schichten auf eine

transparente Platte geführt wird, hochviskose Harze und Pasten bei Temperaturen von bis zu 120 °C zu drucken.<sup>[76,85]</sup> Die *TwoCure*-Technologie besitzt die Besonderheit, dass neben der photoinduzierten Aushärtung des Bauteils die umliegenden Bereiche des ungehärteten Harzes durch Abkühlung unter den Glasübergangspunkt wachsartig verfestigt werden. Dies ermöglicht es, ohne Stützstrukturen zu drucken.<sup>[86]</sup> Die *Liquid Crystal Mask Stereolithography* (MSLA) gehört ebenso zu den Verfahren mit Flächenbelichtung. Hier wird jedoch im Gegensatz zum DLP-Verfahren ein Flüssigkristalldisplay (LCD) zur Erzeugung der Maske verwendet.<sup>[79,87,88]</sup> Die *Continuous Liquid Interface Production* (CLIP) unterscheidet sich vom klassischen DLP-Verfahren dadurch, dass der Wannenboden aus einem Sauerstoff-durchlässigen Film besteht. Durch Inhibierung der Polymerisation auf dem Boden bleibt das Harz nicht haften und der Schritt zur Ablösung der gehärteten Schicht kann eingespart werden. Dadurch kann die Bauplattform kontinuierlich nach oben bewegt werden und ein sehr schneller Prozess resultiert.<sup>[53,89,90]</sup>

Neben der Auswahl des geeigneten Prozesses ist die Materialentwicklung entscheidend, um die anspruchsvollen Anforderungen an eine bestimmte Anwendung z. B. hinsichtlich Biokompatibilität, optischer und mechanischer Eigenschaften zu erfüllen.<sup>[72]</sup>

### **2.4. Druckbare, photohärtbare Harzsysteme und Komposite für dentale Anwendungen**

Im zahnmedizinischen Bereich hat die additive Fertigung seit längerem Einzug gefunden.<sup>[23,26,64,66]</sup> Vor allem bei Anwendungen mit nicht direktem oder nicht dauerhaftem Einsatz im Mund gibt es bereits zahlreiche marktreife Produkte. Dabei kommen in der Zahnmedizin verschiedene additive Fertigungstechnologien und Materialien zum Einsatz. Besonders bedeutend sind neben dem bereits erwähnten *Vat Photopolymerization* auch das *Material Jetting* und das *Powder Bed Fusion*. Dabei werden metallische, keramische und polymere Werkstoffe verwendet.<sup>[23,25,28]</sup> Folgende Zusammenstellung konzentriert sich ausschließlich auf die mittels *Vat Photopolymerization* verarbeitbaren Photopolymere und darauf basierende Komposite.

Aus Polymer-basierten Materialien werden aktuell vor allem zahntechnische Modelle als Ersatz für Gipsmodelle,<sup>[26]</sup> Bohrschablonen für die Implantologie,<sup>[23,25,26,28,32,56,75]</sup> Negativmodelle zur Herstellung von Korrekturschienen mittels Tiefzieh-Technik für die Kieferorthopädie<sup>[23,26,30]</sup> und sogenannte verlorene Wachsformen als Urmodelle zur Herstellung von Restaurationen aus Presskeramiken oder Gusslegierungen hergestellt.<sup>[25,26,28,56]</sup> Dafür werden aufgrund der geringen geforderten mechanischen Stabilität in erster Linie ungefüllte Harzsysteme verwendet.

Die dabei eingesetzten kommerziellen, druckbaren Materialien bestehen prinzipiell aus ähnlichen Komponenten wie bereits etablierte photohärtbare Dentalprodukte auf Polymerbasis (siehe Kapitel 2.1).<sup>[45]</sup> Sie setzen sich aus Monomeren, Fotoinitiatoren, UV-Stabilisatoren bzw. -Absorbern und ggf. einer Pigmentierung zusammen. Als Monomere werden u. a. die in klassischen dentalen Kompositen enthaltenen Moleküle, wie TEGDMA, Bis-EMA, UDMA und PMMA verwendet.<sup>[91–95]</sup> Aber auch viele weitere Monomere auf (Meth)Acrylatbasis finden Einsatz.<sup>[92,94,96,97]</sup> Eine wichtige Voraussetzung bei der Auswahl der Harze ist, dass deren Viskosität ausreichend niedrig für den Druckprozess ist. Deshalb werden oft Reaktivverdünner zur Senkung der Viskosität beigemischt.<sup>[45]</sup> ORMOCER®-basierte Materialsysteme sind aktuell noch nicht für den DLP-Druck von dentalen Anwendungen kommerziell verfügbar. Forschung auf dem Gebiet wird jedoch bereits betrieben.<sup>[98]</sup>

Neben der Herstellung der oben erwähnten Modelle und Hilfsmittel für den zahnmedizinischen Bereich wurden in den letzten Jahren auch Entwicklungen zur direkten Herstellung von Restaurationen, wie Inlays, Onlays, Overlays, Kronen und Brücken, mittels *Vat Photopolymerization* stark vorangetrieben.<sup>[23,25,56]</sup> Für die dazu nötigen dentalen Komposite ist die konventionelle Verarbeitung durch Lichthärtung zwar bereits etabliert, eine Übertragung dieser bestehenden Systeme zur Verwendung in der additiven Fertigung mittels *Vat Photopolymerization* ist aber vor allem wegen deren hoher Viskosität nicht trivial. Insbesondere sehr hoch gefüllte, pastöse Komposite sind nicht zur Verwendung in z. B. der Stereolithographie oder dem *Digital Light Processing* geeignet. Durch Verringerung des Füllstoffgehalts der Komposite kann der Zustand zwar fließfähiger gestaltet werden, aber gerade ein hoher Füllstoffgehalt ist notwendig, um

die mechanischen sowie abrasiven Voraussetzungen für ein klinisch einsetzbares Material zu bieten. Hier werden insbesondere für den permanenten Einsatz im Mund materialtechnisch noch umfangreiche Entwicklungsarbeiten betrieben.<sup>[26,27,99,100]</sup>

Es sind zwar bereits Materialien für die Herstellung von indirekten Restaurationen, wie Kronen und Brücken, mittels *Vat Photopolymerization* erhältlich, diese sind jedoch ausschließlich für den temporären Einsatz indiziert, da hier die Anforderungen vor allem an die mechanischen und abrasiven Eigenschaften geringer sind. Vertrieben werden solche Materialien z. B. unter den Markennamen „Temporis“ (DWS),<sup>[101]</sup> „FreePrint® temp“ (Detax),<sup>[102]</sup> „C&B Micro Filled Hybrid“ (NextDent)<sup>[103]</sup> und „3Delta Etemp“ (DeltaMed)<sup>[104]</sup>. Das im Jahr 2020 auf den Markt gebrachte „VarseoSmile Crown plus“ (Bego) ist das erste marktreife 3D-Druck Hybrid-Material, mit dem mittels DLP-Verfahren permanente Versorgung hergestellt werden können. Es zeigt eine Biegefestigkeit von 116 MPa und einen E-Modul von 4,1 GPa.<sup>[35]</sup>

### 2.5. Lichtabsorber

Um Materialien oder, in Form von Sonnencremes, die menschliche Haut vor UV-Strahlung zu schützen, werden sogenannte Lichtabsorber als Lichtschutzmittel eingesetzt. Bei der Anwendung in technischen Produkten aus Kunststoffen oder Lacken können dabei verschiedene Arten von Lichtabsorbern, sogenannte UV-Stabilisatoren, unterschieden werden. Drei wichtige Kategorien sind die organischen und anorganischen UV-Absorber sowie optische Aufheller.

Die gebräuchlichsten organischen UV-Absorber sind Benzophenone, Benzotriazole und Triazine. Diese Moleküle absorbieren sehr effizient einfallende UV-Strahlung im Bereich zwischen typischerweise 300 und 400 nm. In der Regel besitzen alle Varianten dieser Moleküle *ortho*-Hydroxy-Substituenten. Benzophenone enthalten häufig *meta*-ständig weitere Hydroxy- oder Alkoxygruppen. Bekannte Vertreter sind 2-Hydroxy-4-octyloxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon und 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon (DHDMBP). Ebenso ist es möglich, dass reaktive C=C-Bindungen, z. B. in Form von Arcylatgruppen, enthalten sind, wie in 2-(4-Benzoyl-3-hydroxyphenoxy)ethylacrylat (Cyasorb® UV 416). Diese ermöglichen die Anbindung an eine polymere Matrix. UV-Absorber, die zur Klasse der Benzotriazole

gehören, besitzen häufig tert-Butyl-, 1,1,2,2-Tetramethylpropyl- oder 1-Methyl-1-phenylethylgruppen. Dadurch erhöht sich die Photostabilität, indem die Gruppen die Moleküle in ihrer planaren Konfiguration halten und zudem die Abgabe von Schwingungsenergie ermöglichen. Zu den gängigen Benzotriazolen zählen u. a. 2-Benzotriazol-2-yl-4,6-di-tert-butylphenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraethylbutyl)phenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol und 2,4-Di-tert-butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)phenol (Tinuvin® 327). Auch hier können reaktive C=C-Gruppen, wie z. B. in Form von Methacrylatgruppen bei 2-(2'-Hydroxy-5'-methacryloxyethylphenyl)-2H-benzotriazol (Chiguard 323) enthalten sein. Die Vertreter der Triazene sind stets symmetrisch mit funktionalisierten Phenylgruppen dreifach substituiert. Diese Substituenten haben eine ähnliche Wirkung wie die Funktionalisierungen bei den Benzotriazolen. Als Beispiele sind hier 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-hexyloxy-phenol und 2,4,6-Trianiolino(p-carbo-2-ethylhexyl-1-oxy)-1,3,5-triazin zu nennen. Als weitere organische UV-Absorber gibt es z. B. Cyanoacrylate, Oxalanilide, Malonate, Formamidine und Phenylbenzimidazole.<sup>[105–108]</sup>

Die erwähnten Absorber werden dabei von vielen verschiedenen Herstellern unter unterschiedlichen Markennamen vertrieben. Beispielsweise wird das Molekül 2-Hydroxy-4-octyloxybenzophenon vertrieben als „Eversorb 12“ (Everlight Chemical), „Cyasorb UV-531“ (Cytec), „Uvinul 3008“ (BASF), „Chiguard BP-12“ (Chitec) und „BLS 531“ (Mayzo).<sup>[107,108]</sup>

Optische Aufheller werden verwendet, um den Weißgrad von Materialien zu erhöhen und finden vor allem in der Textil-, Papier- und Kunststoffindustrie Einsatz. Nach Absorption von UV-Licht emittieren sie Licht im blau-violetten Bereich des sichtbaren Spektrums. Durch diese fluoreszierende Eigenschaft wird der Gelbstich von Materialien kompensiert und diese erscheinen entsprechend weißer. Da die Absorption im ultravioletten Bereich liegt, können optische Aufheller auch als UV-Absorber eingesetzt werden. Weit verbreitete optischen Aufheller sind Benzoxazole und Triazinyllderivate der Diaminostilbendisulfonsäure mit verschiedenen Substituenten. Für erstere sind als Beispiele 2,2'-(2,5-Thiophendiyl)bis(5-tert-butylbenzoxazol) (TBT) und 2,2'-(1,2-Ethylen-diyl)di-4,1-phenylen)bisbenzoxazol zu nennen.<sup>[107–112]</sup>

Der Einsatz von Nanopartikeln als anorganische UV-Absorber ist ebenso weit verbreitet. In Form von partikulärem Titandioxid oder Zinkoxid werden diese häufig in Sonnencremes, kosmetischen Produkten oder auch zum Schutz von Polymeren verwendet.<sup>[107,108,113]</sup> Auch Zirkoniumdioxid-Nanopartikel finden ihren Einsatz als UV-Absorber z. B. in Beschichtungen.<sup>[114–116]</sup> Da die Materialien ausschließlich im UV-Bereich und nicht im sichtbaren Bereich absorbieren, sind sie grundsätzlich farblos.<sup>[117]</sup> Bei genügend kleiner Partikelgröße sind die sich in einem Medium befindlichen Nanopartikel im sichtbaren Licht nahezu transparent und verursachen so keine Transluzenzminderung des Materials. Für Titandioxid-Nanopartikel beispielsweise liegt die Grenze der Partikelgröße bei 10 - 15 nm. Größere Partikel führen zur Streuung von sichtbarem Licht und erscheinen daher weiß.<sup>[107]</sup> Je nach Einsatz und gewünschter Transluzenz bzw. Opazität der Materialien eignen sich daher die unterschiedlichen Partikelgrößen. Weiterhin als UV-Absorber eingesetzte partikuläre Materialien sind Cer-Verbindungen, Hydrotalkit oder Rußpulver.<sup>[107,108]</sup>

Auch in der additiven Fertigung im Bereich der *Vat Photopolymerization* wird sich der Einsatz von Lichtabsorbern zu Nutze gemacht. Die Auflösung in z-Richtung von Bauteilen mit überhängenden Strukturen ist dabei über die Durchhärtungstiefe des Materials festgelegt.<sup>[68,69,100,118–120]</sup> Transmittiert das Licht durch die zu polymerisierende Schichtdicke und bewirkt eine Polymerisation des darüberliegenden Materials, dann ist von Überpolymerisation die Rede.<sup>[95]</sup> Um eine Überpolymerisation zu vermeiden und eine ausreichende Auflösung in z-Richtung zu erhalten, reicht die Einstellung der Durchhärtungstiefe ausschließlich durch die Anpassung der Belichtungsbedingungen beim Drucken oft nicht aus.<sup>[68,69,100,118–120]</sup> Daher werden Farbstoffe, Pigmente oder Lichtabsorber eingesetzt, um die Eindringtiefe des einfallenden Lichts einzuschränken und damit die Durchhärtungstiefe des Harzes zu regeln sowie die Auflösung zu erhöhen.<sup>[53,95,100]</sup>

In der aktuellen Forschung zur additiven Fertigung mittels *Vat Photopolymerization* werden als Lichtabsorber beispielsweise Farbstoffe, wie Sudan 1, Disperse Orange3, und ADM3 verwendet.<sup>[62,69,82]</sup> Für transparente Bauteile werden die oben beschriebenen UV-Absorber eingesetzt, wie beispielsweise DHDMBP,<sup>[62,70,120]</sup> Tinuvin® 327,<sup>[121]</sup> TBT,<sup>[68]</sup> UV-1995<sup>[76]</sup> und CGL 097<sup>[71]</sup>.

## 3. Theoretische Grundlagen

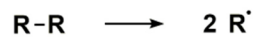
Im folgenden Kapitel werden die wichtigsten Grundlagen zum Verständnis dieser Arbeit aufgeführt und erläutert. Dabei geht es um die Grundlagen zu photohärtbaren dentalen Harzsystemen, das additive Fertigungsverfahren des *Digital Light Processing*, die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie, im Speziellen die Transluzenz, das Lambert Beer'sche Gesetz und die Funktionsweise von Lichtabsorbern, sowie die statistische Auswertung von experimentellen Ergebnissen.

### 3.1. Grundlagen zu photohärtbaren dentalen Harzsystemen

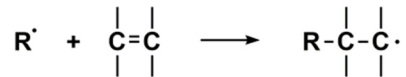
#### 3.1.1. Die radikalische Polymerisation

Bei der Herstellung von zahnmedizinischen Kunststoffprodukten kommen die bekannten Polyreaktionstypen Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition zum Einsatz. Die für diese Arbeit interessanten Kunststoffe für Restaurationen werden hauptsächlich über die sogenannte Polymerisation hergestellt. In der Regel werden dabei Monomere eingesetzt, die durch Reaktion von ungesättigten reaktiven Bindungen unter Bildung von Einfachbindungen zu Makromolekülen (Polymere) umgesetzt werden. Je nach Art der Initiierung kann eine Polymerisation radikalisch, ionisch oder koordinativ stattfinden. Für zahntechnische Kunststoffe ist die radikalische Polymerisation die verbreitetste Form der Polymerisation. Sie kann in vier Schritte untergliedert werden. Zunächst wird die Reaktion initiiert, indem Startermoleküle, auch Initiatoren genannt, durch Energie aktiviert werden und Radikale bilden (Abbildung 2a). Diese greifen in der Kettenstartreaktion die ungesättigten Bindungen der Monomere an und bilden neue Radikalmoleküle bestehend aus dem Initiatorradikal und der Monomereinheit (Abbildung 2b). Im sich anschließenden Kettenwachstum setzt sich die Reaktion mit weiteren Monomeren fort und der radikale Charakter wird fortlaufend übertragen. So resultieren Makroradikale und die Polymerkette nimmt stets an Länge zu (Abbildung 2c). Ein Abbruch der Kettenreaktion findet statt, indem zwei radikalische Spezies miteinander rekombinieren (Abbildung 2d). Weiterhin kann ein Kettenabbruch auch durch eine Disproportionierung hervorgerufen werden, wobei aus zwei radikalischen Spezies durch Protonentransfer eine gesättigte und eine ungesättigte Verbindung entsteht.<sup>[38,45,122,123]</sup>

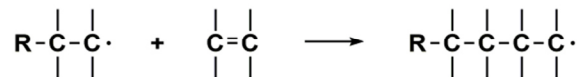
(a) Radikalbildung



(b) Kettenstart

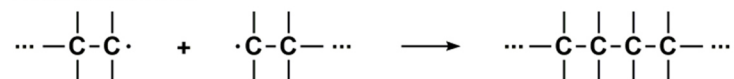


(c) Kettenwachstum

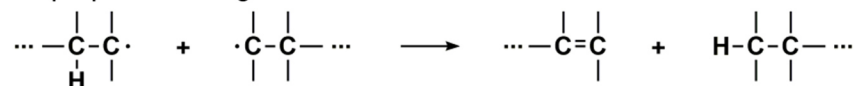


(d) Kettenabbruch

Rekombination



Disproportionierung



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung einer radikalischen Polymerisation mit (a) der Initiierung durch Radikalbildung, (b) der Kettenstartreaktion, (c) dem Kettenwachstum und (d) dem Kettenabbruch durch Rekombination bzw. Disproportionierung. (in Anlehnung an <sup>[45,123]</sup>)

Um die Lagerfähigkeit von ungehärteten zahntechnischen Materialien zu gewährleisten, werden Inhibitoren (auch als Stabilisatoren bezeichnet), wie z. B. Butylhydroxytoluol,<sup>[45]</sup> verwendet. Durch deren Einsatz können Initiator- und Makroradikale abgefangen werden, indem sogenannte stabile Radikale gebildet werden, die sehr reaktionsträge sind. Aber auch Sauerstoff wirkt als Inhibitor. Er besitzt als Biradikal zwei ungepaarte Elektronen, welche mit radikalischen Spezies reagieren können. Dabei entstehen mesomeriestabilisierte, reaktionsträge Produkte, die bis 40 °C stabil sind und sich nicht mehr weiter umsetzen lassen. Als Resultat bleiben zahntechnische Kunststoffe, welche Kontakt zum Luftsauerstoff haben, bei Lichthärtung auf der Oberflächenschicht aufgrund von nicht vollständig umgesetzten Monomeren stets etwas klebrig. Die Dicke dieser klebrigen Sauerstoffinhibierungsschicht kann 4 bis etwa 100 µm betragen.<sup>[38,45,123]</sup>

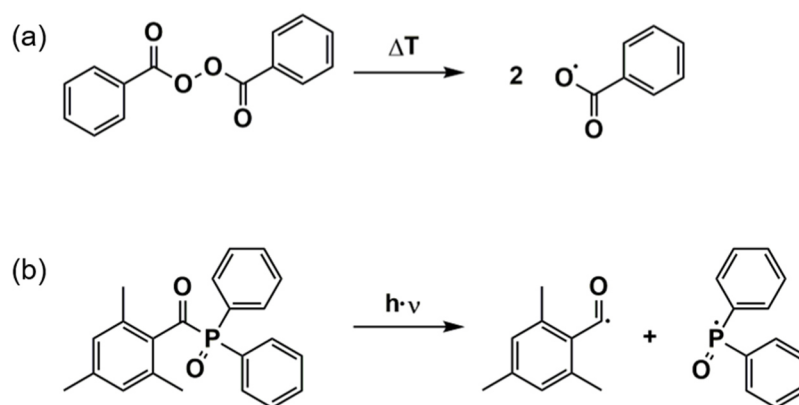
Die Polymerisation schreitet im Allgemeinen so lange fort, bis die Konzentration der Monomere so stark nachlässt, dass bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen die zur weiteren Reaktion benötigte Energie nicht mehr vorhanden ist. Dies ist zum Beispiel



dann der Fall, wenn die Polymermoleküle und Makroradikale so groß sind, dass deren Beweglichkeit für einen Kontakt der reaktiven Radikalgruppen mit freien Monomeren nicht mehr ausreicht. Daher bleiben im Kunststoff stets wenige sogenannte Restmonomere enthalten. Diese können an die Oberfläche des gehärteten Polymers diffundieren, aus diesem austreten und bei Unverträglichkeiten allergische Reaktionen hervorrufen.<sup>[38,123]</sup>

#### **3.1.2. Initiatorsysteme**

Wie bereits in Kapitel 3.1.1 erwähnt, werden für den Start einer Polymerisation zur Radikalbildung Initiatoren eingesetzt. In der zahntechnischen Anwendung werden drei Härtungsarten unterschieden: die Heißhärtung (auch thermische Härtung genannt), die Lichthärtung (auch Photohärtung genannt) und die Selbsthärtung (auch Kalthärtung genannt). In dieser Arbeit kommen ausschließlich Heiß- und Lichthärtung zum Einsatz. Im Falle der Heißhärtung wird üblicherweise der thermische Initiator Dibenzoylperoxid (DBPO, siehe Abbildung 3a) verwendet. Dieser zerfällt unter thermischer Einwirkung ab etwa 70 °C homolytisch und bildet zwei Benzoyloxylradikale. Die für die Lichthärtung eingesetzten Photoinitiatoren werden durch Bestrahlung mit Licht spezifischer Wellenlänge angeregt. Ein typischer für zahntechnische Kunststoffe verwendeter Photoinitiator ist 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (LTPO, siehe Abbildung 3b). Er absorbiert Licht im nahen UV-Bereich bis an die Grenze zum sichtbaren Spektrum und zerfällt durch homolytische Spaltung der C-P-Bindung in zwei Radikale. Das Absorptionsmaximum liegt bei etwa 385 nm. Im Vergleich zum in dentalen Anwendungen ebenso häufig verwendeten Photoinitiator Champherchinon (Absorptionsmaximum bei etwa 470 nm) ist der Absorptionsbereich von LTPO deutlich zu niedrigeren Wellenlängen verschoben. Dies hat den Vorteil, dass LTPO im Gegensatz zum stark gelb-gefärbten Champherchinon nur eine leichte Gelbfärbung besitzt, welche während der Photohärtung vollständig ausbleicht. Gleichzeitig ist das Absorptionsspektrum für kommerziell erhältliche dentale Polymerisationslampen sowie DLP-Drucker geeignet.<sup>[16,38,45,123–129]</sup>



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung der Radikalbildung (a) des thermischen Initiators Dibenzoylperoxid (DBPO) (in Anlehnung an <sup>[45]</sup>) und (b) des Photoinitiators 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (LTPO) (in Anlehnung an <sup>[130]</sup>).

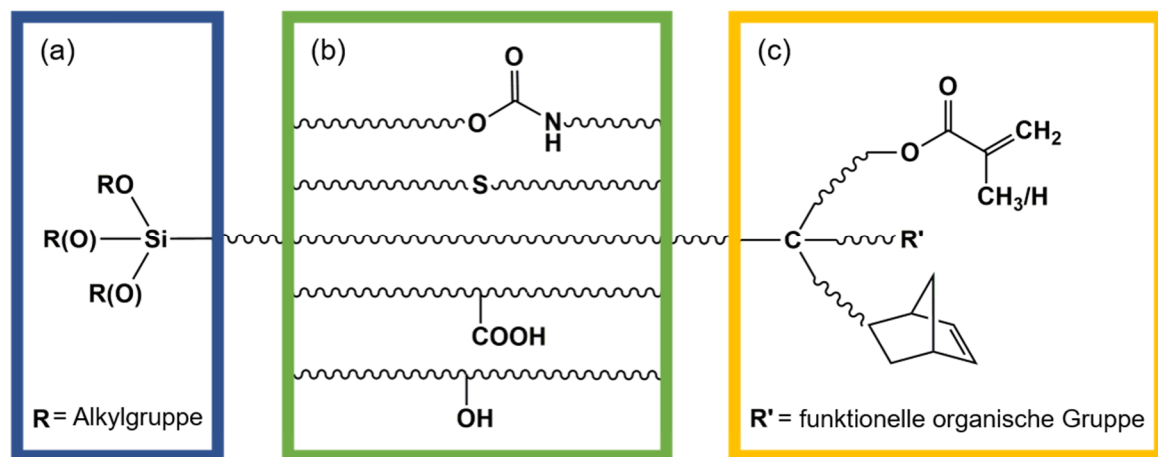
### 3.1.3. Dentale ORMOCER<sup>®</sup>-basierte Harzsysteme

ORMOCER<sup>®</sup>e sind anorganisch-organische Hybridpolymere. Der Name leitet sich ursprünglich von *Organically Modified Ceramics* ab,<sup>[4,13,15,38,43]</sup> wobei es sich im eigentlichen Sinne nicht um eine Keramik handelt<sup>[38]</sup> und die ausgeschriebene Langform daher keine Verwendung mehr findet. ORMOCER<sup>®</sup>e beschreiben vielmehr eine eigene Materialklasse. Ein ORMOCER<sup>®</sup> ist ein duomerer, nicht-kristalliner Werkstoff, der auf molekularer Ebene anorganische und organische Struktureinheiten vereint.<sup>[21]</sup> Aufgrund ihrer großen Ähnlichkeit zu organischen Polymeren (in Bezug auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften) sind ORMOCER<sup>®</sup>e eher als anorganisch modifizierte organische Polymere zu sehen.<sup>[21]</sup>

Als Präkursoren für die Synthese von ORMOCER<sup>®</sup>en dienen multifunktionelle Alkoxysilane oder auch Metallalkoxide, z. B. auf Basis von Titan, Aluminium oder Zirkonium.<sup>[13,20,21,131]</sup> In Abbildung 4 ist der schematische Aufbau am Beispiel von Alkoxysilanen dargestellt, welche entsprechend der gewünschten Materialeigenschaften modifiziert werden können. Diese sind aus drei Grundbausteinen aufgebaut: die hydrolysier- und kondensierbare Alkoxysilyleinheit als anorganischer Bestandteil (Abbildung 4a), die organisch polymerisierbare Funktionseinheit (Abbildung 4c) und das organische Spacersegment, das beide Einheiten kovalent miteinander verbindet (Abbildung 4b). Die anorganische Einheit kann dabei ein bis drei Alkoxygruppen enthalten, wobei dies in der Regel Ethoxy- oder Methoxygruppen sind. Als polymerisierbare organische Einheit dienen häufig Methacrylat- oder Acrylatgruppen, es

können aber auch Norbornen- oder weitere reaktive Gruppen eingesetzt werden. Der organische Spacer kann in seiner Struktur und Länge variiert werden und es können hier zusätzliche funktionelle Gruppen eingebracht werden.<sup>[20,131]</sup>

Durch die große Variabilität in der Zusammensetzung der drei Bausteine resultieren unterschiedlichste Eigenschaften.<sup>[13,20,21,43]</sup> So können z. B. die Polarität,<sup>[21,131]</sup> die Viskosität, das Vernetzungsverhalten, die optischen Eigenschaften,<sup>[20]</sup> wie die Brechzahl<sup>[131]</sup> oder die Transluzenz, und die mechanischen Eigenschaften<sup>[13,20]</sup> der Materialsysteme verändert werden. Gezielt eingebrachte funktionelle Gruppen an die einzelnen Segmente führen zur Variation der Materialeigenschaften und damit zur Anpassung der Hybridpolymere an verschiedenste Anwendungsgebiete.<sup>[20]</sup>



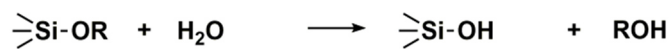
**Abbildung 4:** Schematischer Aufbau eines multifunktionellen Silans mit (a) der anorganischen hydrolysier- und kondensierbaren Einheit, (b) dem Spacersegment und (c) der organischen polymerisierbaren Einheit. (in Anlehnung an <sup>[21]</sup>)

Ausgehend vom multifunktionellen Alkoxysilan werden die ORMOCER®-basierten Harzsysteme über einen Sol-Gel-Prozess hergestellt. Dabei werden die Alkoxygruppen der anorganischen Einheit zu Silanolgruppen hydrolysiert (Abbildung 5a). Anschließend findet eine Polykondensation der Silanolgruppen untereinander bzw. mit Alkoxygruppen statt (Abbildung 5b), wodurch ein anorganisches Netzwerk aufgebaut wird.<sup>[4,13,20,21,43,131]</sup>

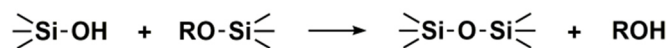
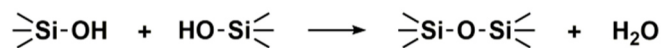
Die Aushärtung des ORMOCER®-basierten Harzsystems erfolgt, wie bei klassischen Monomeren (siehe Kapitel 3.1.1), über die Bildung eines organischen Netzwerkes durch radikalische Polymerisation der organisch polymerisierbaren Einheit. Verglichen mit rein organischen monomeren Systemen ist die Wahrscheinlichkeit, nach der Polymerisation unangebundene Restmonomere vorzufinden, um ein Vielfaches reduziert. Dies liegt

daran, dass der geringe Anteil an nicht umgesetzten organisch polymerisierbaren Einheiten über das anorganische Netzwerk kovalent in die Polymerstruktur eingebunden ist. Dadurch wird deren Freisetzung unterbunden, was potenziell zu einer sehr guten biologischen Verträglichkeit der ORMOCER®e führt.<sup>[4,37,38,43,131,132]</sup> Daneben zeigen ORMOCER®e aufgrund des vorhandenen anorganischen Anteils weitere Vorteile gegenüber klassischen rein organischen Matrixmaterialien, wie eine reduzierte Polymerisationsschrumpfung<sup>[4,38,131–133]</sup>, ein geringerer Wärmeausdehnungskoeffizient,<sup>[38]</sup> und eine verbesserte Abrasionsresistenz<sup>[4,13,131,132,134]</sup> sowie zum Teil überlegene mechanische Eigenschaften.<sup>[21,38]</sup>

(a) Hydrolyse



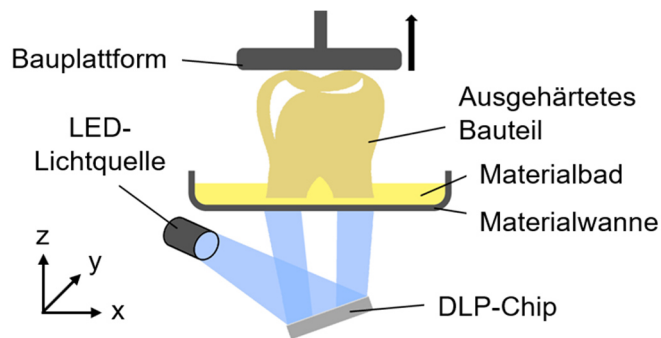
(b) Polykondensation



**Abbildung 5:** Hydrolyse- und Kondensationsreaktion zur Bildung des anorganischen Netzwerks. (in Anlehnung an<sup>[21]</sup>)

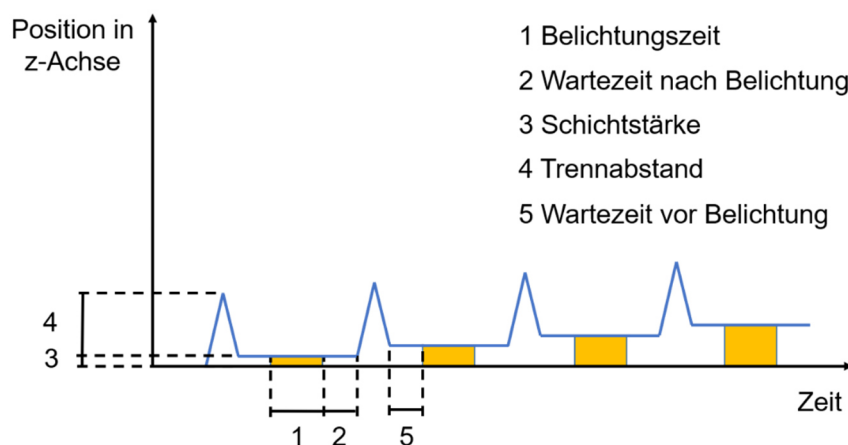
### 3.2. Die additive Fertigung mittels Digital Light Processing

Beim DLP-Verfahren wird ein spezieller Projektor als LED-Lichtquelle verwendet, welcher das Harz durch ein transparentes Fenster in der Materialwanne von unten belichtet (Abbildung 6). Als geläufigste Wellenlängen werden 385 und 405 nm eingesetzt. Dabei wird jede Schicht auf einmal ausgehärtet und die Abgrenzung in xy-Richtung geschieht durch die Projektion einer zweidimensionalen Maske,<sup>[26,53,61,118]</sup> die mit einem *Digital Mirror Device* (DMD) erzeugt wird.<sup>[52,60,78,82,135]</sup> Ein DMD besteht aus tausenden beweglichen mikroskopisch kleinen Spiegeln. Durch Kippen eines jeden dieser Mikrospiegel wird das Licht entweder zur Materialwanne hin oder von ihr weg auf einen Absorber reflektiert. Dabei entstehen helle und dunkle Pixel und es ergibt sich die zweidimensionale Maske.<sup>[26,28,52,80,83,136]</sup> Die gehärtete Schicht bleibt an der auf dem Kopf stehenden Bauplattform hängen, welche sich anschließend um eine Schichtstärke nach oben bewegt. Dementsprechend wird das Bauteil Schicht für Schicht aufgebaut.<sup>[22,26,30,78]</sup>



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung des Verfahrensprinzips eines *Digital Light Processing*-Druckers. Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[137]</sup> (Supporting Information) veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2021, 138, e49691.

Der Bewegungsablauf eines Zyklus wird anhand von Abbildung 7 nochmal genauer beschrieben. Durch die Belichtung (1) vernetzt das Material und bleibt an der Bauplattform bzw. der vorher gedruckten Schicht haften. Die Wartezeit nach der Belichtung (2) soll dabei sicherstellen, dass sogenannte Dunkelreaktionen, also Reaktionen die nach Ende der Belichtungszeit noch stattfinden, abgeschlossen sind. Im Anschluss fährt die Bauplattform zusätzlich zur Schichtstärke (3) um den sogenannten Trennabstand (4) nach oben. Dieser bewirkt, dass das Material vollständig in den Spalt nachfließen kann. Nach dem Zurückfahren auf die richtige Position dient eine Wartezeit vor der Belichtung (5) dazu, dass sich die bereits gedruckten, ggf. filigranen Bauteilstrukturen nach der Bewegung in ihre Ruheposition ausrichten können. Hieran schließt dann die nächste Belichtungsphase an.



**Abbildung 7:** Verfahrensweg der Bauplattform eines DLP-Druckers in z-Richtung während des schichtweisen Aufbaus eines dreidimensionalen Bauteils, aufgetragen über die Zeit. Gelbe Stellen markieren die Belichtungsphasen.

Mit üblichen DLP-Maschinen können Schichtstärken zwischen 100 und 25  $\mu\text{m}$ , zum Teil bis 10  $\mu\text{m}$ , realisiert werden.<sup>[31,138]</sup> Die Auflösung in xy-Richtung wird prinzipiell durch die Pixelgröße bestimmt und liegt in der Regel im Bereich zwischen 30 - 60  $\mu\text{m}$ .<sup>[26,118]</sup> Damit die Aushärtung auf lateraler Ebene selektiv im belichteten Bereich erfolgt, helfen Luftsauerstoff oder andere Stabilisatoren, die im Material gelöst sind, Kettenabbruchreaktionen zu erzeugen. Damit können präzise Konturen und scharfe Kanten des gehärteten Materials entsprechend der Belichtungsmaske generiert und so eine hohe Auflösung in xy-Richtung erreicht werden.<sup>[82]</sup>

Nach dem Druckprozesses werden die DLP-gedruckten Bauteile einem Waschschrift unterzogen und es erfolgt eine Nachhärtung. Durch die Nachhärtung wird der Polymerisationsumsatz erhöht und damit die mechanische Stabilität des Bauteils verbessert sowie die biologische Verträglichkeit gewährleistet. Die Nachhärtung wird üblicherweise lichtinduziert durchgeführt, wobei auch eine thermische Nachhärtung möglich ist. Wurden Stützstrukturen mitgedruckt, werden diese abschließend mechanisch entfernt.<sup>[22,61,70,75,120]</sup>

#### **3.3. Grundlagen zur Transluzenz**

Trifft Licht auf Materie, so kann Absorption, Reflexion, Streuung sowie Transmission oder eine Kombination aus mehreren dieser Phänomene stattfinden.<sup>[43,139–141]</sup> Der Beitrag jedes dieser Attribute legt die wahrgenommene Farbe und die Menge des Lichts, welches das Material durchdringt, fest.<sup>[140]</sup> Bei vollständiger Transmission des einfallenden Lichts erscheint das Material transparent. Wird das Licht reflektiert oder gebrochen, so wirkt das Material je nach Maß der Lichtdurchlässigkeit durchscheinend (transluzent) bis undurchsichtig (opak).<sup>[140]</sup> Dabei ist es weiß, wenn dieser Prozess wellenlängenunabhängig stattfindet. Bei vollständiger Absorption des einfallenden Lichts erscheint das Material schwarz.<sup>[139,140]</sup>

Die Transluzenz kann demnach als ein Zwischenzustand von Transparenz und Opazität beschrieben werden. Ein transluzentes Material lässt Licht durch sein Inneres passieren, aber im Gegensatz zu transparentem Material streut es das Licht, was eine klare Durchsicht durch das Objekt verhindert.<sup>[140,142]</sup> Definitionsgemäß beschreibt die

Transluzenz  $T$  das Verhältnis der Lichtintensität  $I$  nach dem Austritt aus dem Material zur eingestrahlten Lichtintensität  $I_0$  (siehe Gleichung (1)).<sup>[43,139]</sup> Der reziproke Wert dazu ist die Opazität  $O$ .<sup>[43,139]</sup>

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{1}{O} \quad (1)$$

Die Lichtstreuung in einem Material beruht auf unterschiedlichen Ursachen. Allgemein führt eine Brechzahländerung zu einer Richtungsänderung des Lichts.<sup>[83]</sup> Daher kommt es an Oberflächen und z. B. an Lufteinschlüssen im Material zur diffusen Streuung von Licht.<sup>[43]</sup> Weiterhin findet bei Verbundwerkstoffen, welche aus zwei oder mehr Komponenten bestehen, an den Phasengrenzen zwischen der Matrix und der fein verteilten dispersen Phase Streuung statt.<sup>[43,143]</sup> Der Grad der Streuung steigt dabei mit dem Brechzahlunterschied der Phasen und der Größe der Grenzflächen an.<sup>[4]</sup>

Das heißt einerseits, dass der Wert der Transluzenz bzw. Opazität eines Materials davon abhängt, wie gut die Brechzahlen der Komponenten jeweils übereinstimmen.<sup>[4,140,142]</sup> Im Fall von dentalen Kompositen müssen die gehärtete Harzmatrix und die anorganischen Füllstoffe aneinander angepasste Brechzahlen haben, um sehr transluzent zu sein.<sup>[4,140]</sup> Mit der Modifikation der chemischen Zusammensetzung der Matrix kann eine Brechzahlanpassung an die Füllstoffe realisiert werden.<sup>[4]</sup>

Andererseits nimmt bei gleichem Füllstoffgehalt die Transluzenz mit kleinerer Füllstoffgröße ab, da dann die absolute Grenzfläche zur Matrix ansteigt.<sup>[4,144]</sup> Einen Spezialfall stellen sehr kleine Füllstoffgrößen dar, denn bei materialspezifischen Größen unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts, meist im Nanometerbereich, wird das Licht unabhängig von der Brechzahl nicht mehr gebrochen und kann ungehindert passieren. Kompositmaterialien mit derartigen Nanofüllstoffen erscheinen demnach transparent.<sup>[4,15,39,142,145–147]</sup> Auch solche nanoskaligen Materialien, wie z. B. in Form von Nanopartikeln, können bei Dispergierung in der Matrix für die Änderung deren Brechzahl und damit Anpassung an die Brechzahl von weiteren Füllstoffen eingesetzt werden.<sup>[148–150]</sup> So können für die Anwendung als zahnmedizinische Restauration entsprechend transluzente Materialien erhalten werden. Dabei ist bei der Anpassung der Brechzahlen von Matrix und Füllstoff zu beachten, dass die Brechzahl bei der

Aushärtung eines Harzsystems in der Regel zunimmt.<sup>[151–154]</sup> Daher ist es wichtig, dass sich die Brechzahlانpassung auf den gehärteten Zustand der Matrix bezieht. Klassisch eingesetzte dentale Monomere besitzen eine Brechzahl von etwa 1,5.<sup>[4]</sup>

Abgesehen vom ästhetischen Aspekt in der Anwendung spielt die Transluzenz bzw. Lichtdurchlässigkeit eines Materials während der Formgebung mittels *Vat Photopolymerization* eine wichtige Rolle. Eine niedrigere Transluzenz bewirkt eine Verringerung der Durchhärtungstiefe des Materials.<sup>[4]</sup> Je größer der Streueffekt ist, z. B. aufgrund von Brechzahlunterschied, umso schlechter können tiefere Schichten erreicht werden.<sup>[4]</sup> Neben dem Einsatz von organischen und anorganischen Lichtabsorbern kann auch auf diese Weise beim DLP-Druck die Überpolymerisation vermieden und dadurch die Auflösung in z-Richtung verbessert werden. In der praktischen Umsetzung wird z. B. auf Titandioxid zurückgegriffen, welches in Form von Nanopartikelaggregaten zum Einsatz kommt und aufgrund der großen Brechzahldifferenz zur Matrix zu einem weiß-opaken Aussehen des Komposits führt.<sup>[117]</sup>

#### 3.4. Lambert Beer'sches Gesetz

Wird Materie von Licht durchdrungen, kommt es zu Wechselwirkungen der elektromagnetischen Strahlung mit Atomen bzw. Molekülen des Materials. Dabei kann, je nach Art des Materials, Absorption oder auch Streuung stattfinden. Um die Abschwächung der Lichtintensität beim Durchgang durch absorbierendes bzw. streuendes Material mathematisch zu beschreiben, kann das sogenannte Lambert-Beer'sche Gesetz herangezogen werden. Es gilt sowohl für flüssige als auch für feste Stoffe und ist in Gleichung (2) gezeigt.<sup>[155,156]</sup>

$$\ln\left(\frac{I_0}{I(d)}\right) = \mu \cdot d \quad (2)$$

Dabei ist  $I_0$  die eingestrahelte und  $I(d)$  die nach dem Durchgang durch die Probe detektierte Lichtintensität,  $d$  die Dicke der durchstrahlten Probe und  $\mu$  der Extinktionskoeffizient, welcher ein Maß für die Lichtschwächungsfähigkeit des Materials darstellt. Die Gleichung lässt sich auch in exponentieller Form darstellen, wie in folgender Gleichung (3) zu sehen ist:<sup>[155,156]</sup>

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot d} \quad (3)$$



In der vorliegenden Arbeit wird an zwei Stellen für die mathematische Beschreibung der ermittelten Ergebnisse auf die Zusammenhänge des Lambert Beer'schen Gesetzes zurückgegriffen. Im Folgenden werden diese näher erläutert.

#### *Transluzenzmessung in Abhängigkeit von der Probendicke*

Die Transluzenz eines Materials, die über das Intensitätsverhältnis von transmittiertem und einfallendem Licht bestimmt wird, nimmt mit zunehmender Dicke in der Regel ab.<sup>[43]</sup> Dies ist auf die Zunahme von Streu- und Absorptionsprozessen aufgrund der längeren zurückgelegten Strecke des Lichts im Material zurückzuführen.<sup>[5,6,140,142]</sup> Forschungsarbeiten zur schichtdickenabhängigen Transluzenz zeigen einen exponentiellen Zusammenhang zwischen der Dicke  $x$  eines Prüfkörpers und der dazugehörigen Transluzenz  $y$ . Dieser Zusammenhang kann über die folgende Gleichung (4) ausgedrückt werden:<sup>[5,141,157,158]</sup>

$$y = a \cdot e^{-b \cdot x} \quad (4)$$

wobei  $a$  und  $b$  Konstanten sind. Eine große Ähnlichkeit zum Lambert Beer'schen Gesetz (Gleichung (3)) ist offensichtlich. Hierbei entspricht  $x$  der Probendicke  $d$ ,  $y$  der Transluzenz  $T(d)$  bei der Probendicke  $d$ ,  $a$  der theoretischen Transluzenz  $T_0$  bei der Probendicke  $d = 0$  und  $b$  dem Extinktionskoeffizienten  $\mu$ .<sup>[159–162]</sup>

#### *Durchhärtungstiefe in Abhängigkeit von der eingetragenen Energie beim DLP-Druck*

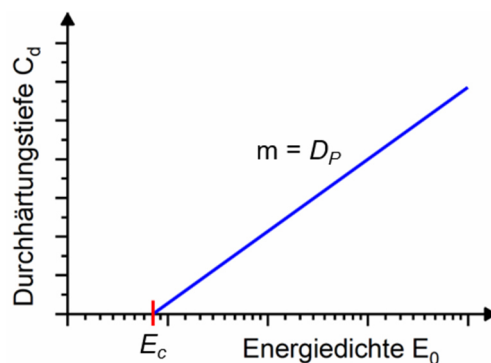
Der DLP-Druckprozess basiert auf der Absorption elektromagnetischer Strahlung durch das auszuhärtende Material und die dadurch ausgelöste Polymerisation. Die Durchhärtungstiefe  $C_d$  ist diejenige Tiefe, bis zu der das Material bei gegebener eingetragener Lichtenergie polymerisiert. Zur Beschreibung der dabei geltenden physikalischen Zusammenhänge kann wiederum auf das Lambert Beer'sche Gesetz zurückgegriffen werden. In der Literatur wird die folgende Gleichung (5) zur Beschreibung der Abhängigkeiten verwendet.<sup>[75,76,119,121,163]</sup>

$$C_d = D_p \cdot \ln\left(\frac{E_0}{E_c}\right) = D_p \cdot \ln E_0 - D_p \cdot \ln E_c \quad (5)$$

Dabei ist  $E_0$  die bei der Belichtung eingetragene Lichtenergie.  $E_c$  ist die kritische Energie, also die Mindestenergie, die zum Aushärten benötigt wird, das heißt, um das Harz vom ungehärteten in den gehärteten Zustand umzuwandeln. Wenn demzufolge  $E_c$  als Wert

für die Lichtenergie  $E_0$  eingesetzt wird, ist die Durchhärtungstiefe null.  $D_p$  ist die Tiefe, bei der die Lichtintensität auf  $1/e$  der Intensität an der Oberfläche abgesunken ist und wird definitionsgemäß als die Eindringtiefe des Lichts ins Harz bezeichnet. Dies entspricht dem Kehrwert von  $\mu$  in Gleichung (2).  $E_c$  und  $D_p$  sind beide charakteristische Konstanten eines Harzes.<sup>[119,121,163]</sup>

Durch semi-logarithmische Auftragung von  $C_d$  gegen  $E_0$  (Abbildung 8) ergibt sich eine Gerade mit  $D_p$  als Steigung  $m$  der Kurve.<sup>[121]</sup> Die kritische Energie  $E_c$  kann aus dem y-Achsenabschnitt über Gleichung (5) berechnet werden und entspricht dem Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse. Diese Kurve wird auch als „Arbeitskurve“ bezeichnet,<sup>[75,119,121]</sup> da sie dazu verwendet werden kann, die nötige Lichtenergie für eine gewünschte Schichtstärke zu ermitteln. Beim Einsatz im DLP-Druck muss die Durchhärtungstiefe der eingestellten Schichtstärke entsprechen, sodass jede ausgehärtete Schicht an der vorherigen haften bleibt.<sup>[121]</sup> Da die Lichtintensität beim DLP-Druck üblicherweise konstant ist, ist die Belichtungszeit derjenige Parameter, mit der die Lichtenergie eingestellt werden kann.



**Abbildung 8:** Arbeitskurve: Semi-logarithmische Auftragung der Durchhärtungstiefe über die Energiedichte. Die materialcharakteristische Konstante  $E_c$  kann als Schnittpunkt mit der Abszisse und  $D_p$  als Steigung  $m$  der Kurve betrachtet werden.

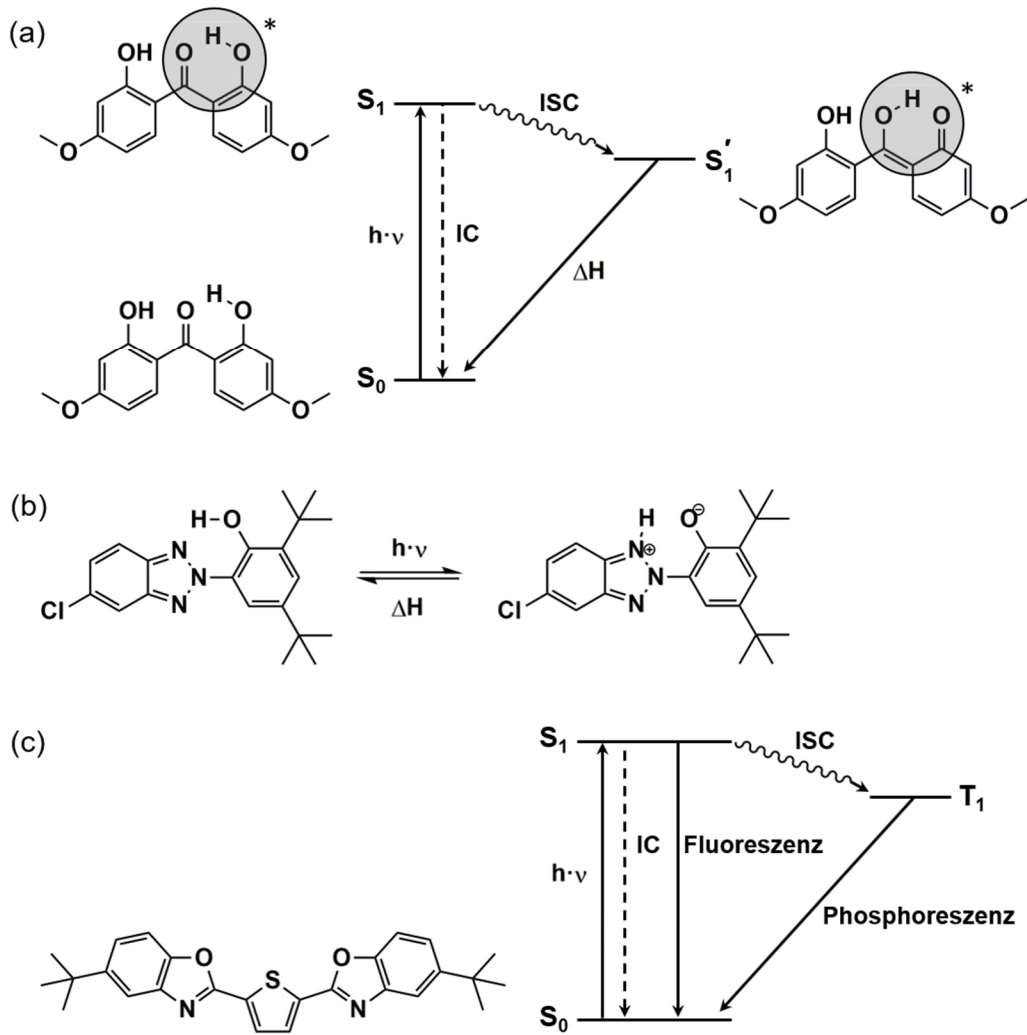
Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[137]</sup> (Supporting Information) veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, J. Appl. Polym. Sci., 2021, 138, e49691.

#### 3.5. Funktionsweise der Lichtabsorber

Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, werden als Lichtabsorber sowohl organische Moleküle als auch anorganische Nanopartikel verwendet. Im Folgenden wird deren Funktionsweise erklärt.

In der Regel findet bei klassischen, zur UV-Stabilisierung eingesetzten, organischen Lichtabsorbern die Energiedissipation der aufgenommenen Photoenergie durch einen intramolekularen Protonentransfer im angeregten Zustand (ESIPT; *Excited state intramolecular proton transfer*) statt. Details dieses Mechanismus sind in Abbildung 9a beispielhaft anhand eines Benzophenonstabilisators (DHDMBP; 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon) gezeigt. Im Grundzustand nehmen typische ESIPT-Moleküle bevorzugt die durch die intramolekulare Wasserstoffbindung besser stabilisierte Enolform an. Durch Absorption von Strahlung spezifischer Energie gelangt das Absorbermolekül vom Grundzustand  $S_0$  in den angeregten Zustand  $S_1$ . Anschließend kann die Energiedissipation entweder über eine direkte strahlungslose Deaktivierung (IC; *Internal Conversion*) oder eine Deaktivierung durch *Intersystem Crossing* (ISC) über eine Tautomerisierung erfolgen. Bei der Tautomerisierung findet eine Protonentransferreaktion statt und die Ketoform  $S_1'$  entsteht. Nach dem Zerfall in den Grundzustand kehrt die Ketoform durch umgekehrten Protonentransfer zur ursprünglichen Enolform zurück. Bei beiden Prozessen der Energiedissipation wird die Energie in Form von Wärme freigesetzt. Die Energiedissipation von Benzotriazolstabilisatoren funktionieren nach einem ähnlichen Mechanismus (siehe Abbildung 9b am Beispiel von Tinuvin® 327 (2,4-Di-tert-butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)phenol)).<sup>[105,106,164–166]</sup>

Daneben können, wie in Kapitel 2.5 beschrieben, auch optische Aufheller, wie das Benzoxazol TBT (2,2'-(2,5-Thiophendiyl)bis(5-tert-butylbenzoxazol)), als Lichtabsorbersysteme fungieren. Im Fall von TBT findet nach der Photoanregung des Moleküls die Energiedissipation hauptsächlich über eine Deaktivierung durch Fluoreszenz statt. Außerdem tritt strahlungslose IC oder ISC gefolgt von einer Deaktivierung durch Phosphoreszenz vom angeregten Triplettzustand  $T_1$  auf (Abbildung 9c).<sup>[107,110]</sup>

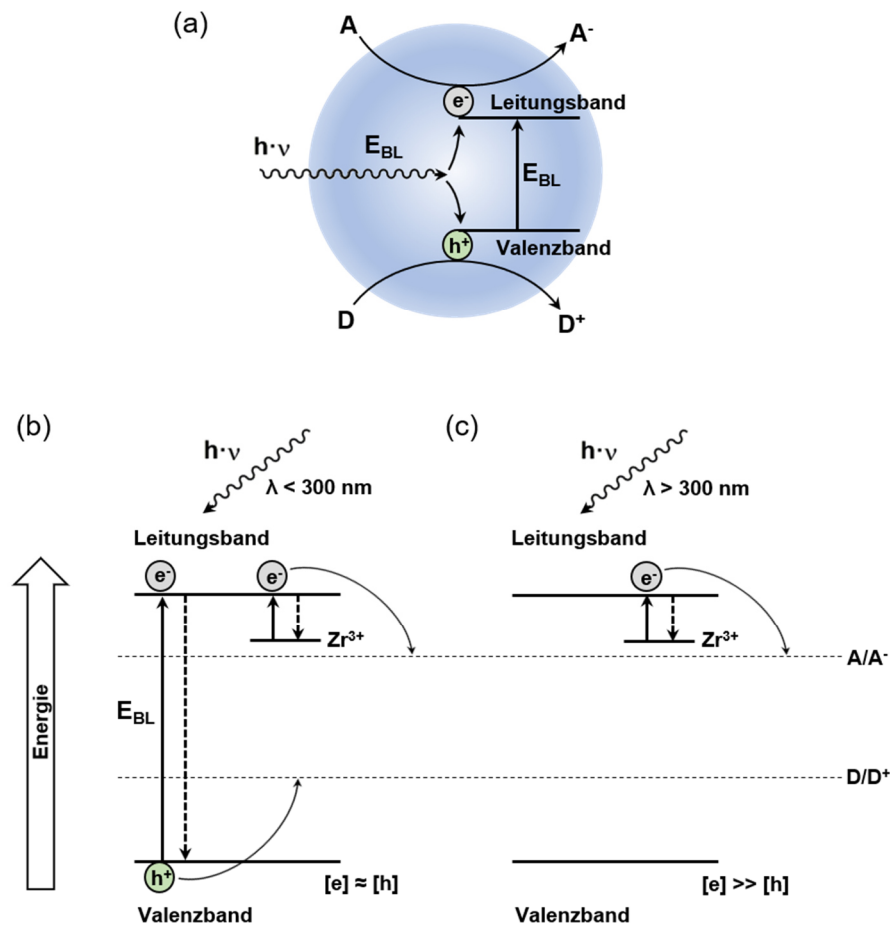


**Abbildung 9:** Mechanismen der Energiedissipation (a) von Benzophenonen am Beispiel von DHDMBP (in Anlehnung an <sup>[164]</sup>), (b) von Benzotriazolen am Beispiel von Tinuvin® 327 (in Anlehnung an <sup>[165]</sup>) und (c) vom Benzoxazol TBT (in Anlehnung an <sup>[110]</sup>).

Der Mechanismus der Energieumwandlung bei Verwendung anorganischer Nanopartikel zur Lichtabsorption ist in Abbildung 10a am Beispiel von Titandioxidpartikeln gezeigt. Wenn Titandioxid UV-Strahlung ausgesetzt wird, nimmt es Energie auf und es wird ein Elektron vom Valenzband zum Leitungsband angehoben. Dabei wird gleichzeitig ein Loch im Valenzband gebildet. Die zur Erzeugung dieses Elektronen-Loch-Paares benötigte Energie entspricht der Bandlückenenergie  $E_{BL}$ . Für Titandioxid entspricht  $E_{BL}$  einer Wellenlänge von 387 nm für die Anatas- und 405 nm für die Rutilkonfiguration. Anschließend kann eine Elektronen-Loch-Rekombination oder nach Migration des Elektrons und Lochs zur Partikeloberfläche eine Oxidation eines Elektronendonors (D) durch das Loch sowie Reduktion eines Elektronenakzeptors (A) durch das Elektron stattfinden.<sup>[117,164,167,168]</sup>

### 3. Theoretische Grundlagen

Auch Zirkoniumdioxidnanopartikel zählen zu den UV-Absorbern.<sup>[114,115]</sup> In diesem Fall spielen zwei verschiedene Mechanismen der Photoanregung eine wichtige Rolle. Ist die Anregungsenergie mindestens so groß wie die Bandlückenenergie des Zirkoniumdioxids ( $\lambda < 300$  nm), kommt es, wie beim Titandioxid, zur intrinsischen Lichtabsorption mit der Bildung von freien Elektronen-Loch-Paaren (siehe Abbildung 10b). Bei kleinerer Lichtenergie ( $\lambda > 300$  nm) findet die extrinsische Lichtabsorption statt (Abbildung 10c). Dabei werden Elektronen ausschließlich aus Defektzuständen (üblicherweise unvollständig koordinierte  $Zr^{3+}$ -Spezies) ins Leitungsband angehoben. Bei Zirkoniumdioxid treten solche Defekte bereits bei Raumtemperatur auf. Insbesondere bei Nanopartikeln ist durch deren großes Oberfläche-zu-Volumenverhältnis eine hohe Dichte an Defekten vorhanden, was die extrinsische Lichtabsorption begünstigt.<sup>[116]</sup>



**Abbildung 10:** Schematische Darstellung der Photoanregung von (a) Titandioxid (in Anlehnung an <sup>[164]</sup>) und von Zirkoniumdioxid bei der Absorption von Licht mit (b)  $\lambda < 300$  nm und (c)  $\lambda > 300$  nm anhand des Bändermodells (in Anlehnung an <sup>[116]</sup>).

### 3.6. Statistische Auswertung

Die theoretischen Grundlagen der statistischen Auswertung von Messergebnissen sind ein sehr weit umfassendes Feld. Im folgenden Kapitel werden lediglich die Aspekte betrachtet, die für das Verständnis der im Verlauf dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse nötig sind. Für einen umfassenderen Einblick in die Thematik sei auf die aufgeführten Quellen verwiesen.

Wird eine Messgröße als Mittelwert einer festgelegten Anzahl an Einzelmessungen ermittelt, so kann zu der zugrundeliegenden Messung eine statistische Auswertung erfolgen. Hierzu wird in der Regel zunächst die Standardabweichung  $s_x$  berechnet, welche die Quadratwurzel der Varianz  $s_x^2$  ist (Gleichung (6)):

$$s_x = \sqrt{s_x^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (6)$$

Dabei ist  $n$  die Anzahl an Einzelmessungen,  $x_i$  ein Einzelmesswert und  $\bar{x}$  der Mittelwert. Die Standardabweichung ist dabei ein Maß dafür, wie weit typischerweise ein einzelner Messwert vom ermittelten Mittelwert abweicht.<sup>[169–171]</sup>

Soll überprüft werden, ob sich die Mittelwerte verschiedener Messreihen signifikant voneinander unterscheiden, kann eine sogenannte Varianzanalyse (*Analysis of Variance*, ANOVA) durchgeführt werden. Dabei wird gegen die Nullhypothese, die besagt, dass die untersuchten Mittelwerte keinen signifikanten Unterschied aufweisen, getestet. Kann die Nullhypothese verworfen werden, so unterscheidet sich zumindest ein Mittelwert signifikant von den anderen untersuchten Mittelwerten. Die wichtigsten Voraussetzungen für den Einsatz einer ANOVA sind, dass es sich um mehr als zwei voneinander unabhängige Messreihen handelt, die Messwerte eine Normalverteilung aufweisen und dass sich die Varianzen der Einzelmessreihen nur geringfügig voneinander unterscheiden. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die einfaktorielle Varianzanalyse mit einem Signifikanzniveau  $\alpha$  von 5 % verwendet. Das bedeutet, die Nullhypothese wird verworfen, wenn die Irrtumswahrscheinlichkeit unter 5 % liegt.<sup>[169–172]</sup>

Da durch eine ANOVA nicht ermittelt werden kann, welcher der untersuchten Mittelwerte abweicht, wurde für einen direkten Vergleich zweier Mittelwerte der sogenannte Zweistichproben-t-Test verwendet. Dieser prüft im Allgemeinen anhand

einer Stichprobe, ob die Mittelwerte zweier Grundgesamtheiten gleich oder verschieden sind. Voraussetzung ist auch hier eine Normalverteilung der Grundgesamtheit. Der klassische t-Test wird eingesetzt, wenn die Varianzen der beiden Grundgesamtheiten gleich sind, bei ungleichen Varianzen kommt der sogenannte t-Test nach Satterthwaite zum Einsatz, der diese Ungleichheit berücksichtigt. Zusammen mit einer ANOVA kann hier also ermittelt werden, welcher Mittelwert sich signifikant von den anderen unterscheidet.<sup>[169–172]</sup>

## 4. Ergebnisse und Diskussion

ORMOCER®-basierte Harzsysteme, wie in Kapitel 3.1.3 vorgestellt, sowie die Möglichkeit, in Kombination mit geeigneten Füllstoffen Komposite für dentale Anwendungen herstellen zu können, bilden die Grundlage dieser Arbeit. Ausgehend davon beschäftigt sich die Arbeit mit den im Folgenden aufgezählten Aspekten zur Herstellung von mittels *Digital Light Processing* druckbaren Materialien:

- Grundlagenuntersuchungen zum DLP-Druck von Harzsystemen und Kompositen
- Optimierung der Maßhaltigkeit beim DLP-Druck
- Modifizierung des Matrixsystems zur Brechzahlانpassung
- Untersuchungen zur Formulierung von hochwertigen, DLP-druckbaren Kompositen mit hoher Transluzenz

Das finale Ziel der Arbeit ist es, DLP-druckbare Komposite mit einem hochwertigen Gesamteigenschaftsprofil zu entwickeln, welche für den Einsatz als dentale indirekte Restauration dienen. Im Folgenden ist eine Kurzübersicht über die Inhalte der vier Kapitel aufgeführt.

### *Grundlagenuntersuchungen zum DLP-Druck von Harzsystemen und Kompositen (Kapitel 4.1)*

Für einen Überblick wurden die Herausforderungen beim DLP-Druck der vorliegenden Harz-basierten Materialsysteme erfasst und zusammengetragen (Kapitel 4.1.1 und 4.1.2), um die Wichtigsten in den nachfolgenden Kapiteln ausführlich zu behandeln. Dabei wurde zunächst der DLP-Druck einfacher Bauteilgeometrien von ungefüllten Harzsystemen optimiert sowie grundlegende Parameter-Eigenschafts-Beziehungen ermittelt (Kapitel 4.1.1). Weiterhin wurden Erfahrungen beim DLP-Druck von mit Partikeln gefüllten Kompositen gesammelt (Kapitel 4.1.2). Abschließend wurde eine Optimierung der Bauteilnachbehandlung hinsichtlich einer klebfreien Oberfläche durchgeführt (Kapitel 4.1.3).

### *Optimierung der Maßhaltigkeit beim DLP-Druck (Kapitel 4.2)*

Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen wurde die Maßhaltigkeit beim DLP-Druck von komplexen Bauteilen mit überhängenden Strukturen untersucht und mit dem



Einsatz von anorganischen Weißpigmenten (Kapitel 4.2.1), organischen Lichtabsorbern (Kapitel 4.2.2) bzw. anorganischen Lichtabsorbern (Kapitel 4.2.3) verbessert. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die organischen Lichtabsorber gelegt und die entsprechenden Harz-Absorber-Systeme ausführlich hinsichtlich ihrer Lichtabsorption und der damit verbundenen Fähigkeit, die Maßhaltigkeit von Bauteilen zu verbessern, charakterisiert. Ebenso wurden ihre optischen und mechanischen Eigenschaften, sowie Polymerisationsumsatz und Zytotoxizität analysiert und schließlich ein komplexes Bauteil mit überhängenden Strukturen und guter Qualität DLP-gedruckt (Kapitel 4.2.2).

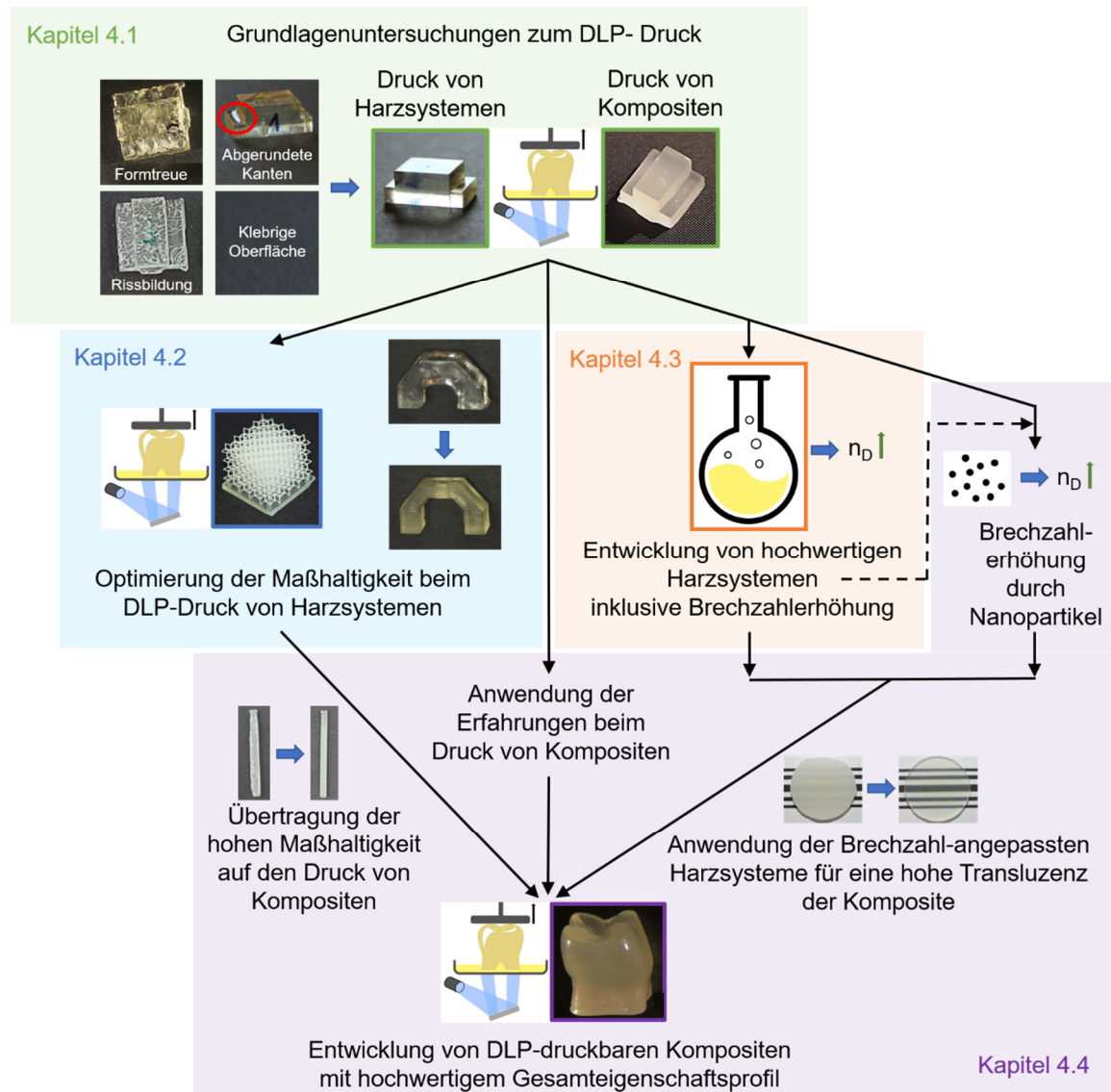
### Modifizierung des Matrixsystems zur Brechzahlanpassung (Kapitel 4.3)

Um eine hohe Transluzenz bei Kompositen zu erzielen, wurde die Brechzahl des Harzsystems verändert. Dies wurde synthetisch realisiert, indem 4-Methylthiophenol als Molekül mit hoher Brechzahl an reaktive C=C-Bindungen des Harzsystems addiert wurde. Diese Modifikation wurde zunächst ausgehend von einem bereits bekannten Harzsystem (Kapitel 4.3.1) durchgeführt. Anschließend wurde ein neues Harzsystem entwickelt und ebenso mit 4-Methylthiophenol modifiziert (Kapitel 4.3.2). Dabei war sowohl ein ausreichend hoher Gehalt an reaktiven Doppelbindungen für gute mechanische Eigenschaften als auch eine ausreichend niedrige Viskosität für eine gute Druckbarkeit wichtig. Alle relevanten Harzsysteme wurden abschließend umfassend charakterisiert (Kapitel 4.3.3) und im gehärteten Zustand auf ihre Zytotoxizität hin getestet (Kapitel 4.3.4).

### Untersuchungen zur Formulierung von hochwertigen, DLP-druckbaren Kompositen mit hoher Transluzenz (Kapitel 4.4)

Ergänzend zur synthetischen Brechzahlanpassung in Kapitel 4.3 wurde die Brechzahl der Harzsysteme verändert, indem hochbrechende  $ZrO_2$ -Nanopartikel eingearbeitet wurden. Mit beiden Varianten der Brechzahlanpassung wurden Komposite mit deutlich erhöhter Transluzenz entwickelt (Kapitel 4.4.1). Es folgten rheologische Untersuchungen hinsichtlich der Druckbarkeit, die Optimierung des DLP-Drucks und eine ausführliche Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften in Biege- und Druckversuchen, Härtemessungen sowie Abrasionstests. Abschließend wurde ein anwendungsnahes Modell eines Zahns erfolgreich DLP-gedruckt (Kapitel 4.4.2).

Folgendes Schema (Abbildung 11) zeigt eine Übersicht über den Aufbau der Inhalte der Arbeit, aufgliedert in die vier Kapitel.



**Abbildung 11:** Schematischer Überblick über die durchgeführten Arbeiten.

## **4.1. Grundlagenuntersuchungen zum DLP-Druck von Harzsystemen und Kompositen**

Zu Beginn dieser Arbeit lagen in Verbindung mit den hierin verwendeten dentalen ORMOCER®-basierten Materialsystemen noch keine Vorarbeiten im Bereich der additiven Fertigung mittels *Digital Light Processing* vor. In diesem Kapitel wurden daher erste Versuchsreihen mit einfachen Bauteilgeometrien durchgeführt, mit dem Ziel, erste Parameter-Eigenschafts-Beziehungen und insbesondere bevorstehende Herausforderungen zu ermitteln. Dabei wurde sowohl der DLP-Druck an sich als auch die Nachbehandlung der gedruckten Bauteile betrachtet.

Dieses Kapitel, in dem eine Reihe von Voruntersuchungen vorgestellt werden, gliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil (Kapitel 4.1.1) wird ein ungefülltes ORMOCER®-basiertes Harzsystem betrachtet. Dabei geht es zum einen um die Nachbehandlung DLP-gedruckter Bauteile, also den Einfluss des Wasch- und Nachhärtungsvorgangs auf die Oberflächenqualität. Zum anderen wird ermittelt, inwiefern die Art der Härtung (DLP-Druck oder konventionell thermisch und/oder lichtinduziert) sowie bei den DLP-gedruckten Bauteilen die Belichtungszeit pro Schicht, die Schichtstärke und die Ausrichtung der Prüfkörper im Bauraum eine Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften hat. Im zweiten Teil (Kapitel 4.1.2) werden anhand von rheologischen und mechanischen Untersuchungen sowie Transluzenzmessungen die Besonderheiten beim DLP-Druck von Kompositen herausgearbeitet. Dabei spielt die wechselseitige Anpassung der Prozessparameter beim Drucken und der Materialeigenschaften eine wichtige Rolle. Im letzten Teil (Kapitel 4.1.3) wird, aufbauend auf die Voruntersuchungen aus Kapitel 4.1.1, eine optimierte Nachbehandlungsprozedur gedruckter Bauteile entwickelt, die es ermöglicht, durch alleinige lichtinduzierte Nachhärtung klebfreie Bauteile zu erhalten.

### **4.1.1. DLP-Druck von Harzsystemen**

#### *4.1.1.1. Betrachtung und Optimierung der Bauteiloberflächenqualität*

Die Nachbehandlung spielt beim DLP-Druck insbesondere bei der Herstellung von funktionalen Bauteilen eine essenzielle Rolle. Sie ist für die Erzeugung des

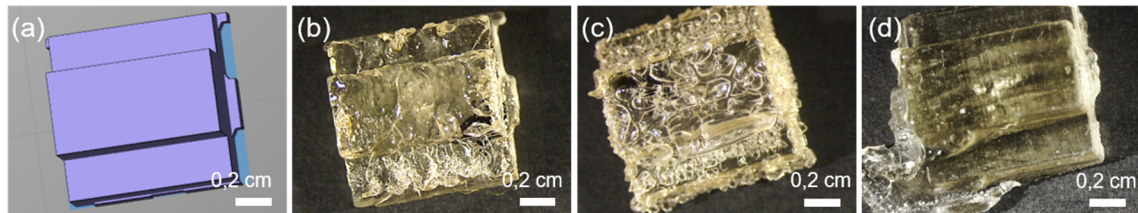
Endeigenschaftsprofils ebenso wichtig wie der Druckprozess selbst. Daher wurde zuerst die Nachbehandlung betrachtet und optimiert.

Die Basis für die nachfolgend gezeigten materialspezifischen Entwicklungen bildet die Nachbehandlung des kommerziellen Materials „RS-GP-101+“ der Drucker-Firma Rapidshape. Bei diesem Material handelt es sich im Wesentlichen um eine Kombination aus verschiedenen Acrylat-basierten Monomeren, welche zur Aushärtung mit Photoinitiatoren versetzt und für deren Verwendung, z. B. als Modelle in der Schmuckbranche, orange eingefärbt sind. Diese Nachbehandlung besteht aus einem 3-minütigen Waschen im Ultraschallbad in Isopropanol, gefolgt vom Abblasen mit Druckluft und einer anschließenden lichtinduzierten 5-minütigen Nachhärtung. Zur Nachhärtung wird eine in der additiven Fertigung weit verbreitete Blitzlichtapparatur verwendet. Diese sendet Blitze hoher Lichtintensität (Spektrum: 300 nm - 700 nm mit einem Maximum zwischen 400 nm und 500 nm) mit einer Frequenz von 10 Hz auf die sich in einer verspiegelten Kammer befindlichen Bauteile aus.

Im gesamten Kapitel 4.1 wurde ein bekanntes ORMOCER®-basiertes Harzsystem (Harzsystem 1, siehe Kapitel 7.2.1.1)<sup>[173]</sup> in Verbindung mit dem Photoinitiator LTPO (2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid) eingesetzt. Dieser ist zum einen im Dentalbereich geläufig und zugelassen, findet in konventionellen Produkten vielfach Einsatz und wird auch bei ORMOCER®en verwendet.<sup>[124,125,129,174]</sup> Zum anderen absorbiert er stark im Bereich des Emissionsspektrums der LED-Lichtquelle des DLP-Druckers, der ein Maximum bei 405 nm (Absorptionsspektrum siehe Abbildung 35) besitzt. Für die folgenden Versuche wurde ein bei konventioneller Verarbeitung von ORMOCER®en bewährter Gehalt von 1 Gew.-% bezogen auf das Harzsystem eingesetzt.

Als erste Bauteile wurden einfache Modelle (siehe Abbildung 12a) mit waagrechten und senkrechten Flächen ausgewählt und als Schichtstärke beim Drucken 100 µm festgelegt. Empirisch wurden verschiedene Belichtungszeiten pro Schicht getestet, um die passenden Einstellungen zur Realisierung von Bauteilen mit guter Formqualität, d. h. mit scharfen Kanten und ebenen Flächen zu ermitteln. Zu geringe Belichtungszeiten führten zum Abblättern der Schichten oder zu rauen und sehr unebenen Oberflächen (siehe Abbildung 12b). Bei zu langer Belichtungszeit polymerisierte das Material an den

Seitenflächen über die Kontur hinaus (siehe Abbildung 12c, d). Mit einer Belichtungszeit von 26 s pro Schicht konnten Bauteile mit einer guten Formqualität hergestellt werden. Die konventionelle Nachbehandlung, wie oben beschrieben, führte aber insbesondere zur Ausbildung einer klebrigen Oberflächenschicht (Sauerstoffinhibierungsschicht) und zur Bildung von Rissen in der Oberfläche. Eine erste Anpassung der Nachbehandlung zur Vermeidung von Klebschicht und Rissbildung ist im Folgenden aufgeführt.



**Abbildung 12:** (a) Modell eines Bauteils mit einfacher Geometrie, (b) gedrucktes Bauteil mit rauer, unebener Oberfläche aufgrund von zu geringer Belichtungszeit und (c), (d) gedruckte Bauteile mit Überpolymerisation aufgrund von zu hohen Belichtungszeiten.

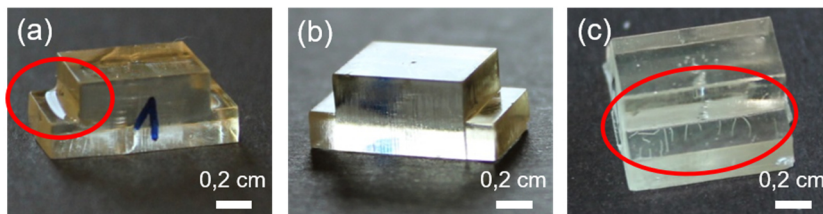
### *Vermeidung der Klebschicht durch Anpassung der Nachhärtung*

Zur Vermeidung dieser klebrigen Sauerstoffinhibierungsschicht wurde im Harzsystem zusätzlich der thermische Initiator DBPO (Dibenzoylperoxid; 2 Gew.-%) gelöst und anstelle der lichtinduzierten Nachhärtung im Blitzlichtgerät eine thermisch induzierte Nachhärtung für 2 h im Trockenschrank bei 100 °C durchgeführt. Bei dieser hohen Temperatur sind die bei Raumtemperatur reaktionsträgen Sauerstoff-Oligomer-Radikale, welche zur Sauerstoffinhibierungsschicht führen, nicht mehr stabil.<sup>[45,175]</sup> So konnte die Klebschicht im Oberflächenbereich mit dieser Methode vermieden werden. Alle in Kapitel 4.1.1 und 4.1.2 gedruckten Bauteile wurden deshalb mit DBPO versetzt und thermisch nachgehärtet. Die thermische Nachhärtung stellt jedoch im Vergleich zur lichtinduzierten Nachhärtung einerseits einen zeitintensiven Prozess dar, andererseits ist eine zusätzliche Materialkomponente (thermischer Initiator) nötig, weshalb eine rein lichtinduzierte Nachhärtung zu bevorzugen wäre. Die Vermeidung der Oberflächenklebschicht bei lichtinduzierter Nachhärtung der Bauteile wird aufgrund der umfangreicheren Untersuchungen separat in Kapitel 4.1.3 ausführlich behandelt.

### *Vermeidung der Rissbildung durch Variation der Waschzeit*

Die Risse entstanden während des Waschvorgangs der Bauteile in Isopropanol im Ultraschallbad bzw. erst bei der nachfolgenden Trocknung und Nachhärtung im

Trockenschrank und sind wahrscheinlich auf in die Bauteiloberfläche eingedrungenes Lösungsmittel zurückzuführen. Dieses quillt das gehärtete Harzsystem im Oberflächenbereich auf und sorgt für Spannungen, welche zu Rissen führen können. Ebenso können beim Trocknen, d. h. Verdampfen des Lösungsmittels im Trockenschrank, durch die Spannungen beim Zusammenziehen Risse entstehen. Zur Vorbeugung bzgl. der Rissbildung wurde die Waschzeit im Ultraschallbad variiert. Diese muss einerseits lang genug sein, um anhaftendes, ungehärtetes Harz zu entfernen (siehe Abbildung 13a, abgerundete Kanten durch unzureichendes Waschen), andererseits so kurz wie möglich sein, um eine Schädigung der Bauteiloberfläche (siehe Abbildung 13c) zu vermeiden. Durch Variation der Waschzeit konnte bei etwa 40 - 60 s ein Optimum gefunden werden, bei dem die Bauteile sowohl gereinigte Oberflächen besitzen als auch keine Rissbildung aufweisen (siehe Abbildung 13b).



**Abbildung 13:** Gedrucktes Bauteil bei (a) zu geringer Waschzeit und dadurch runden Innenkanten wegen unvollständigem Waschen, (b) optimaler Waschzeit von 40 - 60 s und (c) zu langer Waschzeit und dadurch Rissbildung im Oberflächenbereich.

Als Ergebnis der Untersuchungen ergibt sich damit eine Nachbehandlungsmethode bestehend aus 40 - 60 s Waschen in Isopropanol im Ultraschallbad, Abblasen mit Druckluft, Trocknen für 5 Min bei 23 °C und Nachhärten für 2 h bei 100 °C im Trockenschrank. Diese Methode wie auch das eingesetzte Harzsystem 1 mit 1 Gew.-% LTPO und 2 Gew.-% DBPO wurde für die gedruckten Prüfkörper der Drei-Punkt-Biegeversuche in Kapitel 4.1.1.2 verwendet. Generell ist die Ermittlung der optimalen Belichtungs- und Waschzeit für jedes neue Material und jede Bauteilgeometrie unbedingt notwendig.

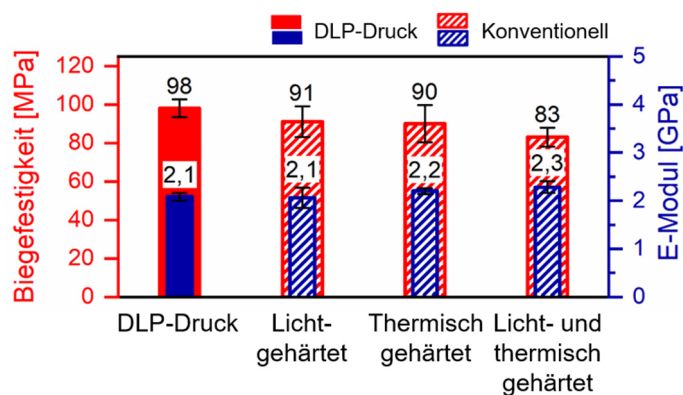
### 4.1.1.2. Einfluss verschiedener Parameter des DLP-Drucks auf die mechanischen Eigenschaften der Bauteile

In diesem Kapitel werden die mechanischen Eigenschaften (Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul (E-Modul)) von konventionell hergestellten mit erstmals DLP-gedruckten Prüfkörpern verglichen. Der Einfluss verschiedener Prozessparameter beim

DLP-Druck auf die mechanischen Eigenschaften wird im Anschluss betrachtet. Die statistische Auswertung der Signifikanz im gesamten Kapitel 4.1 erfolgte nach einer einfaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA) mit  $\alpha = 0,05$ . Bei einem Vergleich von zwei Werten miteinander wurde ein Zweistichproben-t-Test durchgeführt (siehe Kapitel 3.6).

*Vergleich des DLP-Drucks mit konventioneller Herstellung*

Abbildung 14 zeigt einen Vergleich der mechanischen Eigenschaften der mittels DLP-Druck und konventionell hergestellten Prüfkörper. Die DLP-gedruckten Prüfkörper wurden mit einer Belichtungszeit von 24 s pro Schicht und einer Schichtstärke von 100  $\mu\text{m}$  gedruckt und senkrecht im Bauraum platziert. Die Nachbehandlung erfolgte wie in Kapitel 4.1.1.1 festgelegt, wodurch rissfreie und klebfreie Prüfkörper mit scharfen Ecken und Kanten und planen Flächen entstanden. Die konventionellen Prüfkörper wurden einmal licht- und einmal thermisch gehärtet. Zudem erfolgte eine Kombination aus zunächst konventioneller Lichthärtung, gefolgt von einer thermischen Nachhärtung, um die Fertigung mittels DLP-Druck mit anschließender thermischer Nachhärtung nachzustellen.



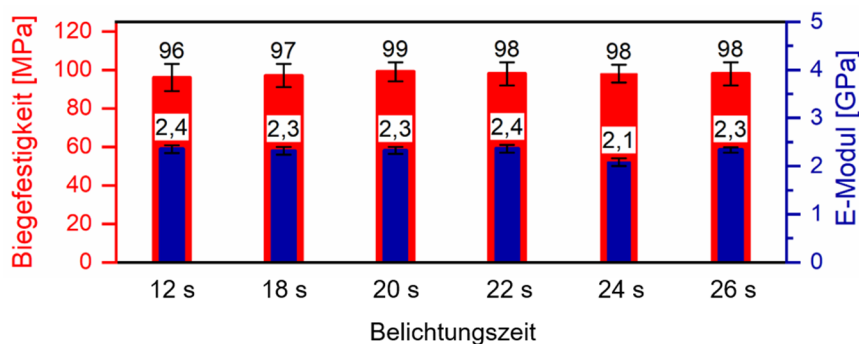
**Abbildung 14:** Vergleich der Biegefestigkeiten und E-Moduln von DLP-gedruckten Prüfkörpern des Harzsystems 1 mit konventioneller Herstellung bei verschiedenen Härtungsarten.

Das Harzsystem 1 zeigt unabhängig von der Art der konventionellen Härtung eine hohe Biegefestigkeit um 90 MPa. Die DLP-gedruckten Prüfkörper besitzen verglichen mit den konventionell licht- oder thermisch gehärteten Prüfkörpern eine signifikant höhere Biegefestigkeit (98 MPa). Die anfängliche Vermutung, dass die Biegefestigkeit der licht- bzw. thermisch gehärteten Prüfkörper deshalb niedriger ist, da der jeweils andere Initiator seine Wirkung nicht entfalten konnte, wird durch die Prüfkörpercharge, die

sowohl konventionell lichtgehärtet als auch thermisch nachgehärtet wurde, widerlegt. Diese zeigt mit nur 83 MPa eine noch signifikant niedrigere Biegefestigkeit. Ein plausibler Grund hierfür konnte im Rahmen der Arbeit nicht gefunden werden. Weiterhin zeigt sich, dass die E-Moduln nicht wesentlich von der Herstellungsmethode beeinflusst werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit dem Harzsystem 1 erfolgreich Prüfkörper für Drei-Punkt-Biegeversuche gedruckt werden konnten und sich sogar eine leicht höhere Biegefestigkeit wie bei konventioneller Herstellung realisieren lässt.

##### *Variation der Belichtungszeit beim Druckprozess*

Ein wichtiger Parameter beim DLP-Druckprozess ist die Belichtungszeit der einzelnen Schichten. Durch kurze Belichtungszeiten kann die Prozesszeit wesentlich verkürzt werden. Um zu ermitteln, inwieweit sich unterschiedliche Belichtungszeiten auf die mechanischen Eigenschaften auswirken, wurden Prüfkörper mit Belichtungszeiten von 12 s bis 26 s pro Schicht hergestellt. 12 s stellt dabei die untere Grenze dar, bei der noch Stäbchen mit scharfen Kanten und glatten Flächen realisierbar sind. Je kürzer die gewählte Belichtungszeit, umso geringer ist der Vernetzungsgrad des Materials. Dies zeigt sich daran, dass die Stäbchen mit abnehmender Belichtungszeit (direkt nach dem Druck, vor der Nachhärtung) elastischer und weicher sind. Durch die standardmäßige thermische Nachhärtung wird die Vernetzung nachträglich noch erhöht. In Abbildung 15 sind die mechanischen Eigenschaften der Prüfkörperchargen in Abhängigkeit von der Belichtungszeit pro Schicht dargestellt.



**Abbildung 15:** Einfluss der Belichtungszeit im DLP-Druckprozess auf die Biegefestigkeit und den E-Modul bei standardmäßiger thermischer Nachhärtung.

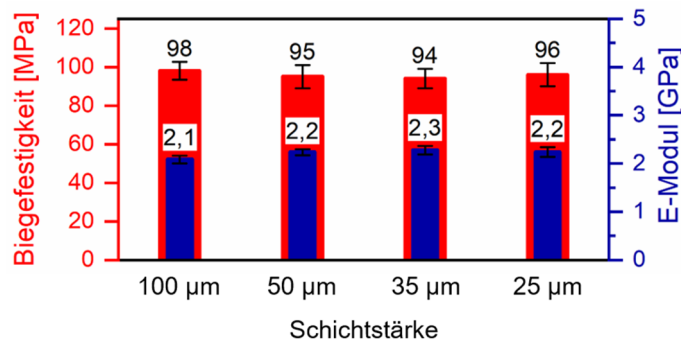


Die Werte der Biegefestigkeiten liegen in einem Bereich von 96 bis 99 MPa und zeigen keinen signifikanten Unterschied zueinander. Auch die E-Moduln der Prüfkörper weichen nicht wesentlich voneinander ab. Hieraus kann geschlossen werden, dass die thermische Nachhärtung die Prüfkörper in ihrem Vernetzungsgrad und damit in ihrer Biegefestigkeit und ihrem E-Modul im Rahmen der Messgenauigkeit angleicht. Dies bedeutet, dass beim DLP-Druck die Belichtungszeit nicht exakt angepasst werden muss, um möglichst gute mechanische Eigenschaften zu erzielen. Sie kann sich vielmehr in einem gewissen Rahmen bewegen, in dem scharfe Bauteilkonturen entstehen. So kann die Belichtungszeit ohne Einbußen bei den mechanischen Eigenschaften auf die Erzeugung exakter Geometrie angepasst werden. Dies ist eine wichtige Erkenntnis, da sich hierdurch die Parameterentwicklung beim DLP-Druck in allen folgenden Kapiteln dieser Arbeit vereinfacht.

### *Variation der Schichtstärke*

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Schichtstärke, mit der ein Bauteil gedruckt wird. Je größer die Schichtstärke, umso kürzer dauert ein Bauprozess. Dies gilt auch, wenn Belichtungszeiten und Schichtstärken im gleichen Verhältnis stehen (z. B. 10 s bei 100  $\mu\text{m}$  und 5 s bei 50  $\mu\text{m}$ ), denn bei kleinerer Schichtstärke ist die Anzahl an Schichten größer, wodurch mehr Zwischenschritte gefahren werden müssen. Für eine schnelle Herstellung ist somit eine große Schichtstärke interessant, wohingegen bei einer kleineren Schichtstärke detailgetreuere Bauteile resultieren.

Um den Einfluss der Schichtstärken auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden Prüfkörper mit unterschiedlichen Schichtstärken aus dem Harzsystem 1 hergestellt. Die Belichtungszeit pro Schicht war hierbei proportional zur Schichtstärke. Das heißt, die Prüfkörper mit 100  $\mu\text{m}$ -Schichten wurden mit einer Belichtungszeit von 24 s pro Schicht gedruckt, die Prüfkörper mit 50  $\mu\text{m}$ -Schichten mit 12 s, die Prüfkörper mit 35  $\mu\text{m}$ -Schichten mit 8,4 s und die Prüfkörper mit 25  $\mu\text{m}$ -Schichten mit 6 s. In Abbildung 16 sind die Biegefestigkeit und der E-Modul in Abhängigkeit von der Schichtstärke dargestellt.

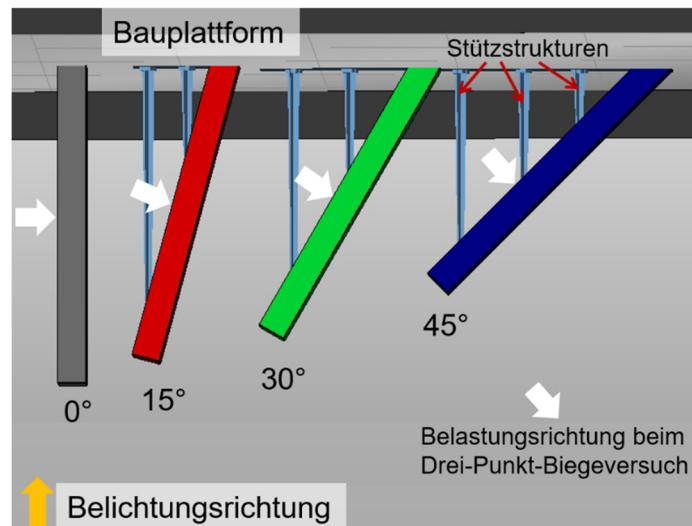


**Abbildung 16:** Biegefestigkeiten und E-Moduln der DLP-gedruckten Prüfkörper bei unterschiedlichen Schichtstärken.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Schichtstärken keinen signifikanten Einfluss auf die Biegefestigkeiten haben. Dies zeigt, dass eine mögliche Gradientenbildung der Aushärtung innerhalb einer Schicht durch die Nachhärtung ausgeglichen wurde. Zudem ist die Anzahl an Grenzflächen im Bauteil bzgl. der mechanischen Eigenschaften offensichtlich nicht ausschlaggebend. Auch hier unterscheiden sich die E-Moduln für sämtliche Schichtstärken nur unwesentlich. Zusammenfassend zeigt sich, dass die Schichtstärke keinen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat. Dies ist eine wichtige Erkenntnis für den weiteren Verlauf der Arbeit, denn so können dementsprechend mit verschiedenen Schichtstärken gedruckte Prüfkörper unterschiedlicher Materialien hinsichtlich ihrer Biegefestigkeit und E-Modul miteinander verglichen werden.

### *Variation der Ausrichtung im Bauraum*

Die bisher untersuchten Prüfkörper wurden senkrecht zur Bauplattform, d. h. bei einem Winkel von  $0^\circ$  gedruckt, wie in Abbildung 17 (links) zu sehen ist. Im folgenden Versuch sollten die Stäbchen mit Winkeln von  $15^\circ$ ,  $30^\circ$  und  $45^\circ$  zur Bauplattform (siehe Abbildung 17) ausgerichtet und der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ermittelt werden. Um den Prüfkörpern während des Druckens mehr Stabilität zu verleihen, wurden sie an ihrer überhängenden Seite mit Stützstrukturen versehen.

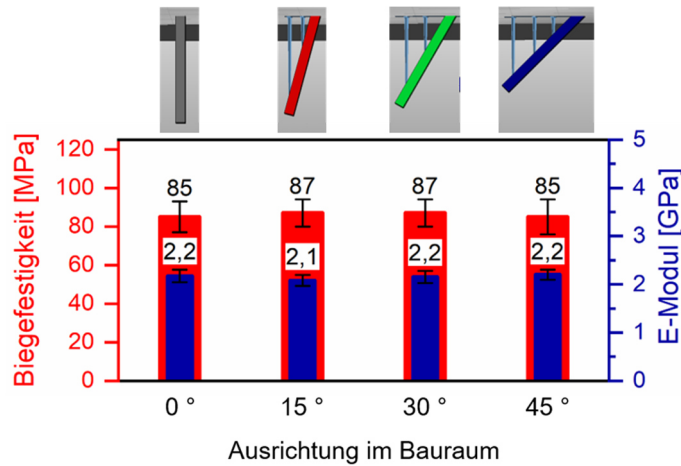


**Abbildung 17:** Verschiedene Ausrichtungen der Stäbchen im Bauraum. Die 0°-Lage entspricht der senkrechten Ausrichtung.

Bei der Herstellung der schräg gedruckten Prüfkörper traten Schwierigkeiten bei der Verwendung des Harzsystems 1 auf. Aufgrund der hohen Transluzenz des Harzsystems kann es zu besonderen Herausforderungen beim DLP-Druck kommen, da die bereits gehärteten Schichten beim Belichten der folgenden Schichten nochmal belichtet werden. Bei sehr transluzenten Stäbchen mit schräger Ausrichtung kommt es zu einer unerwünschten Aushärtung auf der Stäbchenunterseite (Überpolymerisation). Die Prüfkörper können somit nicht mit den gewünschten Maßen sowie glatten Flächen und scharfen Kanten gedruckt werden. Die genaue Beschreibung und Klärung der Ursache dieses Phänomens, sowie verschiedene Lösungsmöglichkeiten für das Problem werden ausführlich in einem separaten Kapitel (Kapitel 4.2) behandelt. An dieser Stelle soll nur soweit vorgegriffen werden, dass durch die Einarbeitung von kleinen Mengen an  $\text{TiO}_2$ -Partikeln als Weißpigmente in das Harzsystem auch bei schräger Ausrichtung formtreue Stäbchen hergestellt werden konnten.

Für die Durchführung des Drei-Punkt-Biegeversuchs wurden die Stützstrukturen nach dem Nachhärten mechanisch entfernt. Um den Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften durch mögliche Fehlstellen, die durch die Stützstrukturen entstanden sein könnten, gering zu halten, wurden die Stäbchen bei den Drei-Punkt-Biegeversuchen mit der Seite, an der vorher die Stützstrukturen waren, nach oben aufgelegt (siehe Abbildung 17, Belastungsrichtung beim Drei-Punkt-Biegeversuch), sodass die

gegenüberliegende Seite auf Zug belastet wurde. Die Winkel-abhängigen Ergebnisse der mechanischen Eigenschaften dieser gehärteten Harzsystem-Formulierung mit 0,5 Gew.-% TiO<sub>2</sub> sind in Abbildung 18 gezeigt.



**Abbildung 18:** Biegefestigkeiten und E-Moduln der DLP-gedruckten Stäbchen des Harzsystems 1 mit TiO<sub>2</sub> bei unterschiedlicher Ausrichtung im Bauraum.

Durch die fehlende Oberflächenmodifizierung der TiO<sub>2</sub>-Partikel und die dadurch bedingte, schlechtere Anbindung an die Matrix besitzt das gehärtete Harzsystem 1 mit TiO<sub>2</sub> bei senkrechter Ausrichtung mit 85 MPa erwartungsgemäß eine signifikant niedrigere Biegefestigkeit im Vergleich zum reinen gehärteten Harzsystem 1 (98 MPa, siehe Abbildung 14). Jedoch sollten die Versuche nicht zur Bestimmung von absoluten Werten, sondern, wie bereits beschrieben, zur Ermittlung der Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Ausrichtung der Stäbchen im Bauraum dienen. Wie anhand der Abbildung zu sehen ist, zeigen die Biegefestigkeiten und E-Moduln der mit unterschiedlichen Winkeln gedruckten Prüfkörper keinen signifikanten Unterschied. Das bestätigt wiederum, dass sich durch die Nachhärtung ein im gesamten Bauteil gleichmäßiger Umsatz ergibt und Grenzflächeneffekte an den Schichten minimiert werden, sodass der Prüfkörper letztendlich als gleichmäßiges Bauteil angesehen werden kann.

### 4.1.2. DLP-Druck von Kompositen

Für dieses Kapitel wurde erstmals der DLP-Druck von dentalen ORMOCER®-basierten Kompositen betrachtet und die Eigenschaften der Komposite anhand von verschiedenen Parametern untersucht. Verglichen mit den ungefüllten Harzsystemen nehmen hier Eigenschaften wie Viskosität und Transluzenz eine wichtigere Rolle ein. In den

durchgeführten Untersuchungen wurden die Abhängigkeiten der Viskosität, Transluzenz, Biegefestigkeit und E-Modul von Füllstoffgehalt, Füllstofftyp und -größe ermittelt. Ziel dieser Arbeiten war es insbesondere, Herausforderungen beim Drucken von Kompositen zu definieren, um diese im weiteren Verlauf der Arbeit näher zu untersuchen.

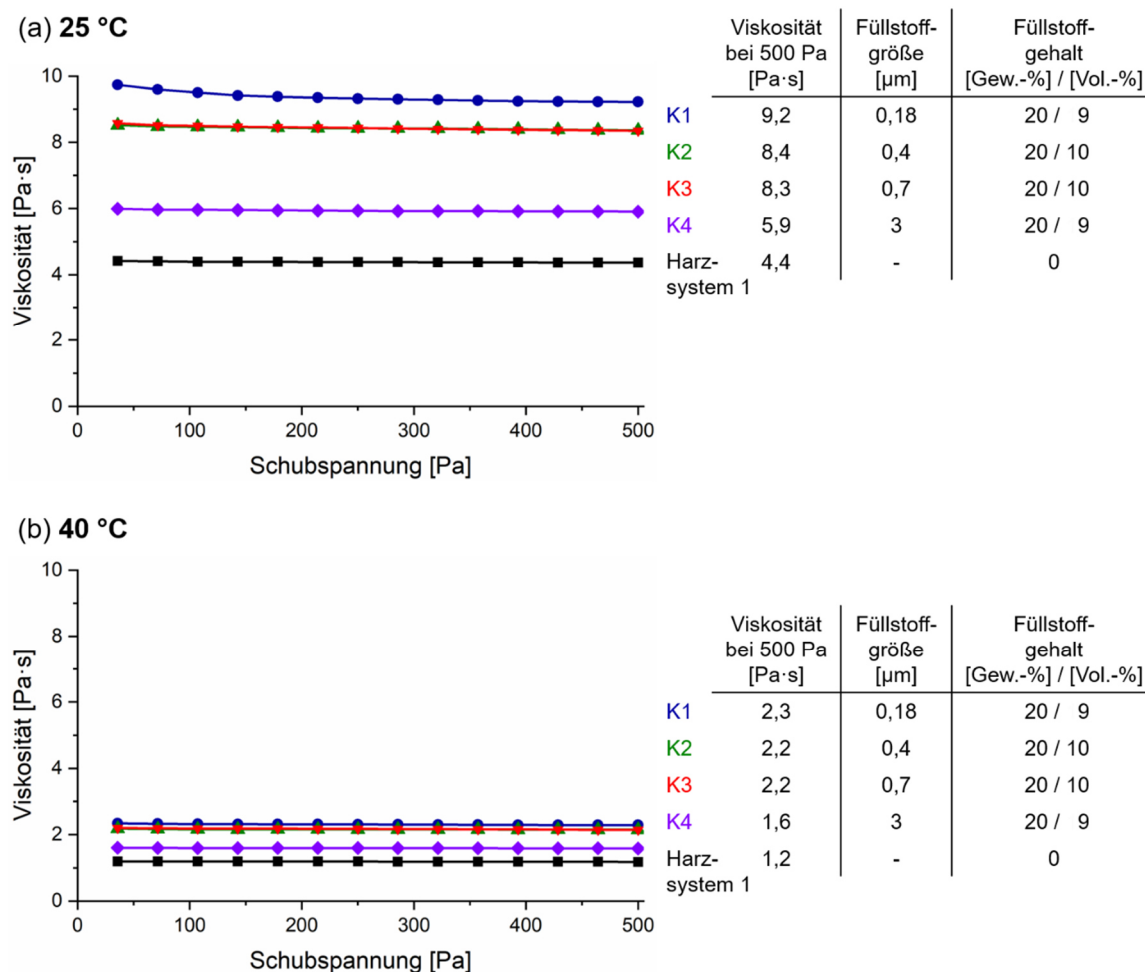
Als Matrix wurde, wie bereits in Kapitel 4.1.1, Harzsystem 1 mit 1 Gew.-% LTPO und 2 Gew.-% DBPO eingesetzt. Als Füllstoffe wurden splitterförmige Dentalglaspartikel (DGP) verschiedener Primärpartikelgrößen ( $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$  und  $0,7 \mu\text{m}$  bzw.  $180 \text{ nm}$  und  $3 \mu\text{m}$ ) und Glastypeen (Typ G018-307 bzw. Typ GM27884) verwendet. Durch die unterschiedlichen Materialzusammensetzungen resultieren entsprechend unterschiedliche Brechzahlen (Typ G018-307 mit  $n_D = 1,500 \pm 0,003$  und GM27884 mit  $n_D = 1,528 \pm 0,003$ )<sup>[176]</sup>. Zudem wurden sphärische Silica-Nanopartikel (NP) ( $n_D = 1,45$ )<sup>[177-179]</sup> mit einer Partikelgröße von 40 - 50 nm eingesetzt.

Alle in Kapitel 4.1.2 eingesetzten Komposite sind in Tabelle 9 (Experimentalteil; Kapitel 7.3.1) aufgeführt. Zunächst wurden Komposite mit Dentalglaspartikeln mit nur jeweils *einer* Partikelgröße und einem geringen Füllstoffgehalt von 20 Gew.-% hergestellt und der Einfluss der unterschiedlichen Partikelgrößen und -typen auf die oben genannten Materialeigenschaften ermittelt. Im Anschluss wurde mit der ausgewählten Partikelgröße ( $0,7 \mu\text{m}$ ) der Füllstoffgehalt der Komposite schrittweise auf 40 Gew.-% gesteigert. Bei der weiteren Steigerung des Füllstoffgehalts wurden neben den Dentalglaspartikeln zusätzlich die Silica-Nanopartikel eingearbeitet. Die dadurch entstandenen Nanohybridkomposite wurden mit schrittweise steigendem Gesamtfüllstoffgehalt bis 60 Gew.-% hergestellt. Das Gewichtsverhältnis von Dentalglaspartikeln zu Silica-Nanopartikeln war hierbei 2:1 für 46 und 53 Gew.-% und aus Stabilitätsgründen 2,5:1 für 60 Gew.-%.

### 4.1.2.1. Rheologische Eigenschaften der Komposite

Die Viskositäten des Harzsystems 1 und der jeweiligen Komposite mit DGPs unterschiedlicher Partikelgröße wurden bei variabler Schubspannung bei 25 und 40 °C gemessen (Abbildung 19). Die im Folgenden diskutierten Viskositäten beziehen sich immer auf die Werte bei maximaler Schubspannung (500 Pa).

## 4. Ergebnisse und Diskussion



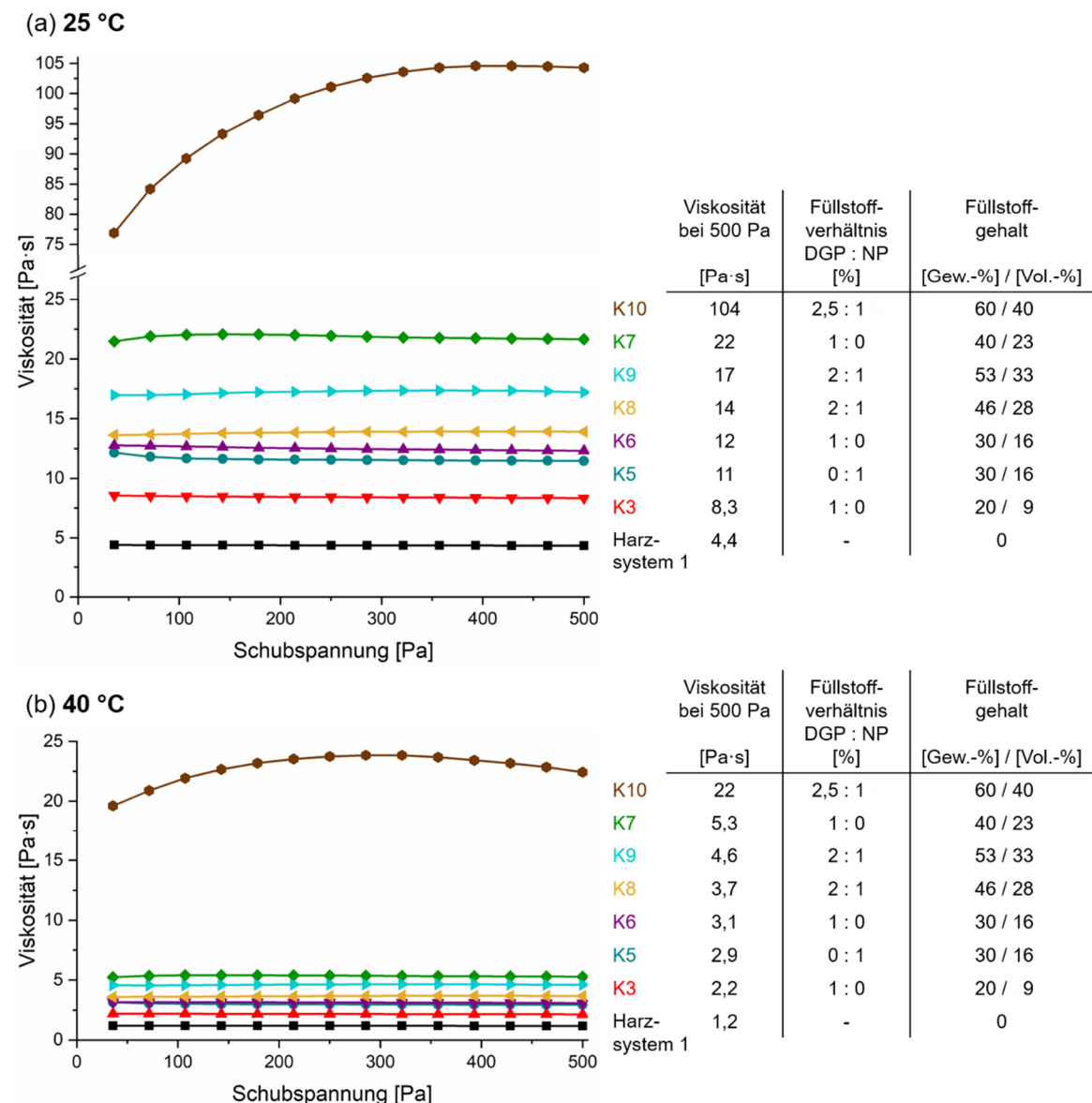
**Abbildung 19:** Viskositätsverläufe der Komposite K1 - K4 mit DGPs verschiedener Partikelgröße im Vergleich zum Harzsystem 1 bei Variation der Schubspannung, gemessen bei (a) 25 °C und (b) 40 °C.

Die Viskosität des Harzsystems 1 liegt bei 25 °C bei 4,4 Pa·s (Abbildung 19a). Aus den Untersuchungen mit diesem Harzsystem in Kapitel 4.1.1 geht hervor, dass das DLP-Drucken bei dieser Viskosität sehr gut möglich ist. Wie zu erwarten, steigen die Viskositäten der entsprechenden Komposite durch die Verwendung der Dentalglaspartikel an. Dabei zeigen sich bei gleichem Füllstoffgehalt von 20 Gew.-% je nach eingesetzter Partikelgröße zum Teil deutliche Viskositätsunterschiede. Bei einer Größe von 3 µm (K4) erhöht sich die Viskosität (5,9 Pa·s) nur sehr geringfügig, bei 180 nm (K1) auf über das Doppelte (9,2 Pa·s) im Vergleich zum ungefüllten Harzsystem 1. Grund für die Zunahme der Viskosität mit abnehmender Partikelgröße ist, dass bei gleichem Füllstoffgehalt die Anzahl an Partikeln und damit die spezifische Partikeloberfläche zunimmt. Somit nimmt die Möglichkeit zum Aufbau von Wechselwirkungen und Bindungen zwischen Partikeln und Harzsystem zu und die Viskosität steigt.<sup>[180]</sup> Bereits

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

eine leichte Temperaturerhöhung auf 40 °C (Abbildung 19b) reicht aus, dass die Viskositäten aller Materialien sehr stark (auf etwa ein Viertel der Ausgangswerte) sinken. Die Systeme weisen außerdem ein newtonsches Verhalten auf. Lediglich beim Komposit K1 ist bei 25 °C und geringer Schubspannung eine leichte Strukturviskosität zu verzeichnen.

Weiterhin wurde das Viskositätsverhalten der Komposite mit höherem Füllstoffgehalt untersucht (Abbildung 20). Hierfür wurden die Dentalglaspartikel mit einer Partikelgröße von 0,7 µm verwendet. Zudem kamen die Silica-Nanopartikel zum Einsatz.



**Abbildung 20:** Viskositätsverläufe der Komposite K3 und K5 - K10 mit verschiedenen Füllstoffgehalten im Vergleich zum Harzsystem 1 bei Variation der Schubspannung, gemessen bei (a) 25 °C und (b) 40 °C.

Bei Betrachtung der Minifüllerkomposite (Komposite nur mit Dentalglaspartikeln; K3, K6, K7) zeigt sich ein deutlich überproportionaler Anstieg der Viskosität mit steigendem Füllstoffgehalt. Dieser Anstieg bestätigt den Aufbau von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln.<sup>[180]</sup> Ein Vergleich des Nanokomposits mit Silica-Nanopartikeln (K5; Füllstoffgehalt: 30 Gew.-% / 16 Vol.-%) mit dem Minifüllerkomposit mit gleichem Füllstoffgehalt (K6) zeigt Viskositäten in einem ähnlichen Bereich (11 bzw. 12 Pa·s). Trotz Erhöhung des Gesamtfüllstoffgehalts von 40 Gew.-% (23 Vol.-%) bei K7 (Minifüllerkomposit) auf 46 Gew.-% (28 Vol.-%) bei K8 (Nanohybridkomposit) ergibt sich eine deutliche Reduktion der Viskosität von 22 auf nur 14 Pa·s. Dies liegt zum einen an der verringerten Menge an Dentalglaspartikeln und zum anderen an der Kombination der verschiedenen Partikelgrößen. Durch den Nanopartikelanteil ist ein leichteres aneinander Vorbeifließen der Füllstoffpartikel bei Scherbelastung möglich. Bei Erhöhung des Gesamtfüllstoffgehalts des Nanohybridkomposits auf 53 Gew.-% (33 Vol.-%) bei K9 nimmt die Viskosität auf 17 Pa·s leicht zu. Eine weitere Erhöhung auf 60 Gew.-% (40 Vol.-%) bei K10 führt zu einem drastischen Viskositätsanstieg auf 104 Pa·s. Offenbar treten hier vermehrte Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auf. Alle Komposite (außer K10) zeigen ein newtonsches, K10 ein stark dilatantes Verhalten. Die Dilatanz entsteht dadurch, dass sich die Partikel bei hochgefüllten Kompositen beim Scherprozess mit zunehmender Schubspannung immer öfter berühren oder sich sogar ineinander verkanten können, wodurch der Fließwiderstand zunimmt.<sup>[181]</sup> Die splitterförmige Form der Dentalglaspartikel wirkt sich dabei, im Gegensatz zu sphärischen Partikeln, negativ aus, da die Partikel aufgrund des Schergradienten rotieren und demnach ein größeres Volumen als in Ruhe einnehmen. Dementsprechend ist weniger freies Volumen zwischen den Partikeln und dem Harzsystem vorhanden.<sup>[181]</sup> Bei erhöhter Temperatur von 40 °C (Abbildung 20b) zeigt sich auch hier eine starke Abnahme der Viskositäten auf etwa ein Viertel der Ausgangswerte bei 25 °C. Die Viskosität des Komposits K10 reduziert sich sogar fast auf ein Fünftel.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich der Einsatz von Nanopartikeln hinsichtlich der Viskosität positiv auf die Nanohybridkomposite auswirkt. Außerdem gibt es eine überproportionale Zunahme der Viskosität mit steigendem Gesamtfüllstoffgehalt.



### 4.1.2.2. Transluzenz der Komposite

Die Transluzenzen des Harzsystems 1 und der Komposite wurden an gehärteten Plättchen mit einer Dicke von 2 mm gemessen (Abbildung 21). Von den Materialien in Abbildung 21a wurden die Transluzenzen auch im ungehärteten Zustand (bei gleicher Dicke) gemessen. Für eine visuelle Begutachtung sind die Plättchen mit abgebildet.

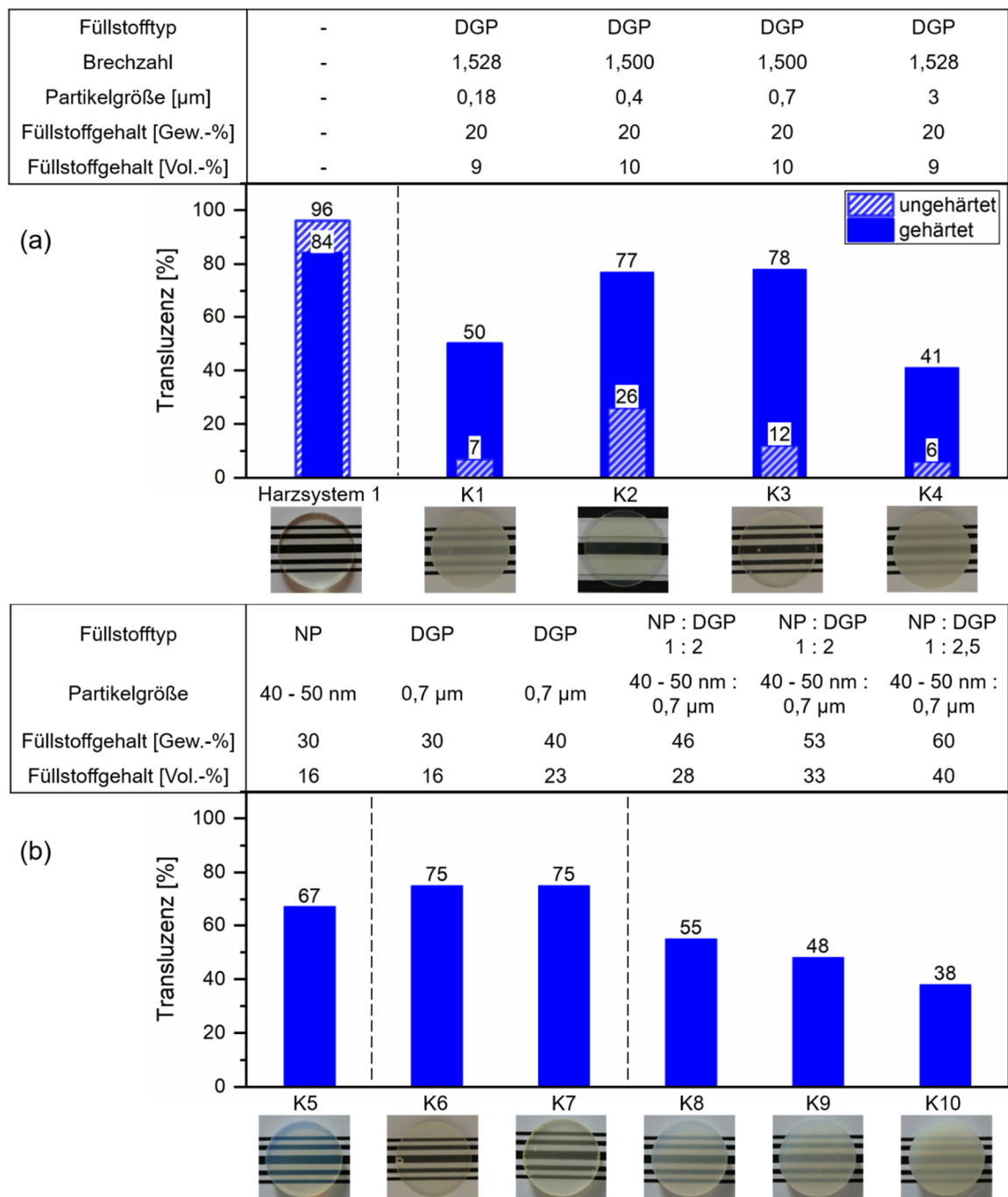
Bei Betrachtung des Harzsystems 1 im ungehärteten Zustand zeigt sich eine sehr hohe Transluzenz von 96 %. Nach Aushärtung des Harzsystems sinkt die Transluzenz auf 84 %, was immer noch einen sehr hohen Wert darstellt. Ein Grund für die Abnahme des Messwerts kann Lichtstreuung an einer leicht rauen Oberfläche oder Oberflächenunebenheiten des Prüfplättchens sein. Diese Oberflächeneffekte spielen bei der Flüssigmessung keine Rolle, da hier das Harzsystem von zwei Quarzglasplatten (mit hoher Oberflächenglätte) abgegrenzt ist.

Die gehärteten Komposite zeigen deutliche Unterschiede in den Transluzenzen. Diese liegen bei den Kompositen K2 und K3 mit knapp 80 % nur leicht unterhalb der des ungefüllten gehärteten Harzsystems 1. Dies liegt an der guten Übereinstimmung der Brechzahl des hier verwendeten Dentalglastyps G018-307 ( $n_D = 1,500 \pm 0,003$ )<sup>[176]</sup> mit der des gehärteten Harzsystems 1 ( $n_D = 1,50$ ). Bei Verwendung des Dentalglastyps GM27884 ( $n_D = 1,528 \pm 0,003$ )<sup>[176]</sup> resultieren aufgrund der hohen Brechzahlabweichung von der Harzmatrix deutlich geringere Transluzenzen (K1 und K4). Beachtlich ist die starke Auswirkung auf die Transluzenz, obwohl der Füllstoffgehalt nur 20 Gew.-% beträgt. Bei höherem Füllstoffgehalt würde die Transluzenz dementsprechend noch erheblich stärker sinken. Für eine hohe Transluzenz der Bauteile ist es also gerade bei höhergefüllten Kompositen umso wichtiger, die Brechzahl der Matrix auf die der verwendeten Partikelsysteme abzustimmen. Die Brechzahlanpassung der Matrix spielt in der vorliegenden Arbeit eine große Rolle und wird in den Kapiteln 4.3 und 4.4 ausführlich behandelt.

Bei allen ungehärteten Kompositen fällt auf, dass die Transluzenzen sehr niedrig sind. Dies liegt daran, dass das Harzsystem im ungehärteten Zustand eine niedrigere Brechzahl ( $n_D = 1,480$ ) besitzt und damit die Brechzahldifferenz zu den Partikeln größer ist. Der Effekt, dass das ungehärtete Materialsystem eine niedrige und nach dem

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Aushärten eine hohe Transluzenz besitzt, kann bei der Herstellung von transluzenten Bauteilen mittels DLP-Druck von Vorteil sein. Durch die zunächst niedrige Transluzenz könnte eine Überpolymerisation, wie sie bereits beim Drucken von transluzenten Materialien aufgetreten ist (siehe Kapitel 4.1.1.2), vermindert werden. Eine detaillierte Betrachtung zum Thema Überpolymerisation ist in Kapitel 4.2 zu finden.



**Abbildung 21:** Transluzenzwerte der Composite K1 - K10 mit verschiedenen Partikelgrößen, Füllstofftypen und Füllstoffgehalten im Vergleich zum Harzsystem 1 im ungehärteten und gehärteten Zustand. Die Brechzahlen der Dentalglaspartikel sind in (a) jeweils angegeben, in (b) beträgt die Brechzahl der Dentalglaspartikel stets 1,500. Die Photographien der Plättchen ( $\varnothing = 18$  mm) sind jeweils mit abgebildet.

Bei Erhöhung des Füllstoffgehalts von 20 bis auf 40 Gew.-% (K3, K6, K7) zeigt sich kaum eine Verringerung der Transluzenz, was die gute Übereinstimmung der Brechzahlen von Matrix und Partikel bestätigt. Das Nanokomposit K5 mit 30 Gew.-% Silica-Nanopartikeln besitzt trotz der im Vergleich zum Harzsystem deutlich niedrigeren Brechzahl der Nanopartikel ( $n_D = 1,45$ )<sup>[177-179]</sup> eine sehr hohe Transluzenz von 67 %. Dies liegt daran, dass allgemein Lichtstreuung an Partikeln nicht stattfindet, wenn sie deutlich kleiner sind als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts.<sup>[39,142,147]</sup> Die Größe der eingesetzten Nanopartikel liegt bei 40 - 50 nm und somit unterhalb dieser Grenze. Die etwas niedrigere Transluzenz im Vergleich zum ungefüllten gehärteten Harzsystem kann damit begründet werden, dass die Nanopartikel vermutlich zu einem kleinen Teil agglomeriert vorliegen und dadurch Brechungs- und Streueffekte verursachen. Aufgrund des großen Brechzahlunterschieds von Silica-Nanopartikeln und gehärteter Harzmatrix muss der Anteil an Agglomeraten jedoch sehr gering sein, da sonst eine höhere Opazität zu erwarten wäre. Gerade durch diesen Effekt, dass Nanopartikel nur geringfügig oder im Idealfall gar nicht zur Streuung des Lichts führen und daher trotz unterschiedlicher Brechzahl die Transluzenz nicht stark beeinflussen, können sie durch Beimischen zum Harzsystem zur Veränderung der Brechzahl des Matrixsystems verwendet werden (siehe Kapitel 4.4.1.1). Die Brechzahl des Matrixsystems wird im Fall der Silica-Nanopartikel abgesenkt. Das Ergebnis lässt sich an den Nanohybridkompositen K8, K9 und K10 deutlich erkennen. Durch die verringerte Brechzahl des Matrixsystems steigt die Differenz zur Brechzahl der Dentalglaspartikel an und die Transluzenz sinkt. Der Effekt ist umso stärker, je größer der Nanopartikelgehalt bezogen auf die Harzmenge und je größer der Gehalt an Dentalglaspartikeln ist. Dies führt zu abnehmender Transluzenz von 55 % bei K8 (22 Gew.-% Nanopartikel bezogen auf das Harzsystem; 31 Gew.-% DGP) über 48 % bei K9 (27 Gew.-% Nanopartikel bezogen auf das Harzsystem; 35 Gew.-% DGP) bis 38 % bei K10 (30 Gew.-% Nanopartikel bezogen auf das Harzsystem; 43 Gew.-% DGP).

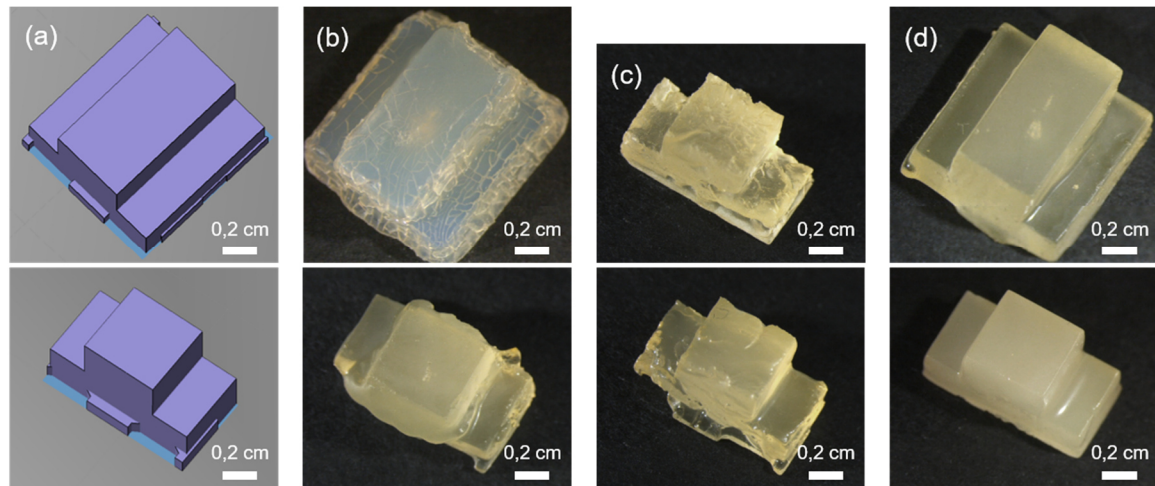
Zusammenfassend zeigt sich, dass bereits eine kleine Brechzahlabweichung zwischen Harzsystem und Dentalglaspartikeln zu einer starken Transluzenzreduktion des Komposits aufgrund von Lichtstreuung an den Phasengrenzen führt. Durch sehr genau angepasste Brechzahlen können hohe Transluzenzen erzielt werden. Eine

Brechzahlveränderung des Matrixsystems kann dabei beispielsweise durch Zugabe von Nanopartikeln erfolgen. Dabei kann die Brechzahl des Matrixsystems, je nach Brechzahl der Nanopartikel, abgesenkt (wie im Fall der Silica-Nanopartikel) oder angehoben (im Fall von  $ZrO_2$ -Nanopartikeln, siehe Kapitel 4.4.1.1) werden. Die Brechzahlanpassung von Matrix und Füllstoff mit dem Ziel, hochtransluzente Komposite zu erzeugen, wird in Kapitel 4.4 ausführlich behandelt.

### 4.1.2.3. *Mechanische Eigenschaften der Komposite*

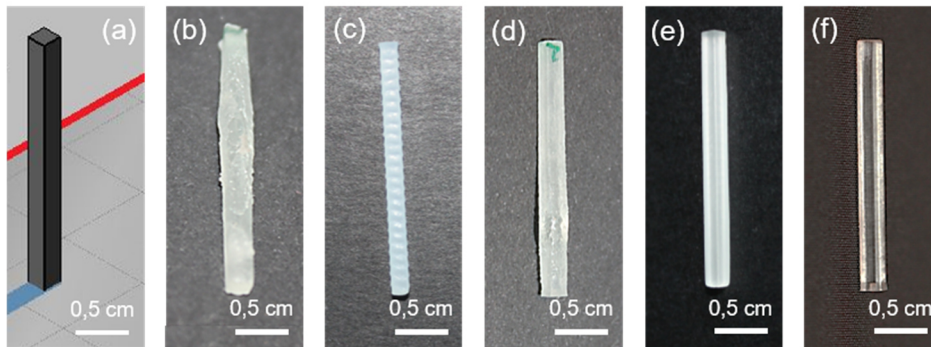
Mit den Kompositen K1 - K10 wurden anschließend erste Druck-Versuche durchgeführt mit dem Ziel, einfache Bauteile drucken zu können und anschließend DLP-gedruckte Prüfkörper mit konventionell hergestellten Prüfkörpern hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften zu vergleichen (analog zum ungefüllten Harzsystem in Kapitel 4.1.1). Die beim Drucken aufgetretenen Fehlbildungen sind beispielhaft in Abbildung 22b und c zu sehen. Abbildung 22b zeigt eine starke Überpolymerisation in lateraler Richtung, welche aufgrund von zu hoher Belichtungsenergie auftritt. Das an den enthaltenen Partikeln gestreute Licht kann eine Polymerisation an einem Ort erzeugen, der nicht belichtet wird, sodass sich im Fall der Komposite die Überpolymerisation in xy-Richtung deutlich stärker zeigt als beim ungefüllten Harzsystem. Dies führt zu einer Minderung der Dimensionsgenauigkeit. Je größer der Unterschied der Brechzahlen ist, umso stärker wirkt sich dieser Effekt aus.<sup>[83]</sup> Zudem tritt auch hier Rissbildung auf (Abbildung 22b, oben). In Abbildung 22c sind Bauteile zu sehen, die aufgrund unzureichender Belichtungsenergie unebene Oberflächen besitzen. Das Bauteil in Abbildung 22c, unten, ist zudem unvollständig gedruckt und im Bauteil oben blättern die Schichten wegen mangelndem Zusammenhalt voneinander ab. Durch die Erkenntnisse aus Kapitel 4.1.1.1 in Verbindung mit zusätzlicher gezielter Parametervariation (angepasste Belichtungszeit, Trennabstand beim Verfahren der Bauplatzform, sowie Wartezeiten vor dem Belichten) und Anpassung der Nachbehandlung konnten deutliche Verbesserungen erzielt werden. Dies ist an den Bauteilen in Abbildung 22d (nur geringe Überpolymerisation und glatte Flächen) zu sehen. Im Vergleich zu den Bauteilen mit ungefülltem Harzsystem

(Abbildung 13b) sind jedoch die Ecken und Kanten nicht so scharf abgebildet, sondern leicht abgerundet. Dies stellt eine weitere Herausforderung dar, die in Kapitel 4.4.2.2 behandelt wird.



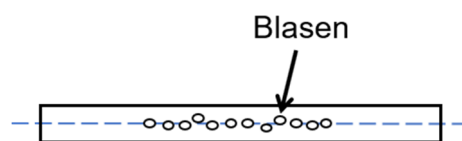
**Abbildung 22:** (a) Modelle von Bauteilen mit einfacher Geometrie; gedruckte Bauteile aus verschiedenen Kompositen mit (b) Überpolymerisation in xy-Richtung wegen zu langer Belichtungszeit und Rissbildung, (c) rauher, unebener Oberfläche wegen zu geringer Belichtungszeit und (d) relativ guter Oberflächenqualität bei optimierten Druck- und Nachbehandlungsbedingungen.

Die für die Drei-Punkt-Biegeversuche benötigten Stäbchen (Modell siehe Abbildung 23a) wurden senkrecht mit einer Schichtstärke von 100  $\mu\text{m}$  gedruckt. Durch die im Vergleich zu den in Abbildung 22 gezeigten Bauteilen geänderte Geometrie war eine erneute Parameteranpassung nötig. Bei zu großer Belichtungszeit entstanden „Wölbungen“ am Stäbchen und die Maßhaltigkeit war nicht gegeben (siehe Abbildung 23b), bei zu geringer Belichtungszeit war die Oberfläche rufflig (siehe Abbildung 23c). Die Bauteilqualität der Stäbchen konnte zwar deutlich verbessert (siehe Abbildung 23d), leichte „Wölbungen“ und abgerundete Oberflächen im Rahmen dieser Versuche jedoch nicht vermieden werden. Auch hatten die Bauteile aus den Kompositen im Vergleich zum ungefüllten Harzsystem (Abbildung 23f) keine vollständig planen Flächen und scharfe Kanten. Um die Drei-Punkt-Biegeversuche in den hier beschriebenen Vorversuchen dennoch durchführen zu können, wurden die Stäbchen nach der Herstellung an den vier Seitenflächen so abgeschliffen, dass plane Flächen und scharfe Kanten entstanden (siehe Abbildung 23e).



**Abbildung 23:** Stäbchenmodell (a); gedruckte Stäbchen aus Komposit mit deutlicher Überpolymerisation an den Flächen wegen zu langer Belichtungszeit (b), rifflicher Oberfläche wegen zu kurzer Belichtungszeit (c), bestmöglichem Ergebnis bei optimierten Parametern (d) und abgeschliffener Oberfläche (e). Im Vergleich dazu ist in (f) ein gedrucktes Stäbchen aus einem ungefüllten Harzsystem mit planen Flächen und scharfen Kanten abgebildet.

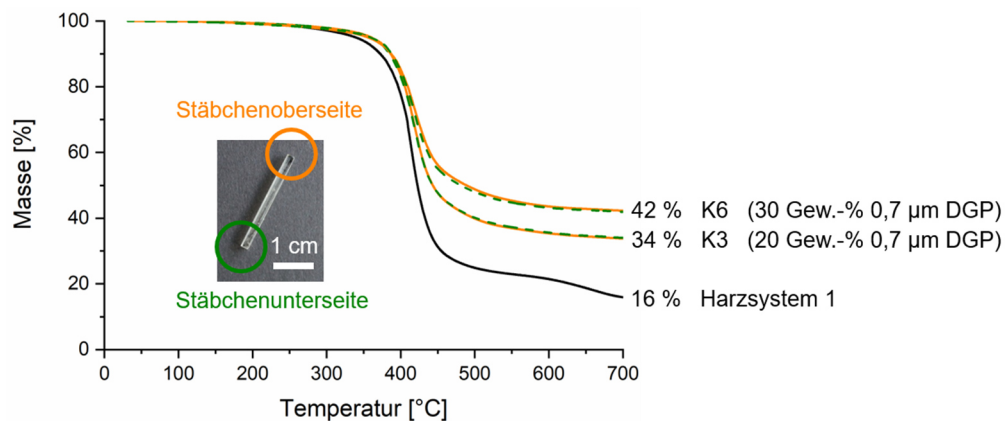
Durch die hohe Viskosität von Komposit K10 (siehe Abbildung 20) entstanden beim DLP-Druck zudem große Blasen entlang der Mittelachse der Stäbchen, siehe Abbildung 24. Diese bilden sich, wenn die Zeit oder Kraft, die durch den entstehenden Unterdruck beim Hochfahren der Bauplattform auf das Komposit wirkt, nicht ausreicht, damit das Komposit vollständig in den Spalt nachfließt und die gesamte Fläche der zu druckenden Schicht ausfüllt. Durch einen größeren Trennabstand, den die Plattform zunächst hochfährt, ehe sie wieder auf die 100 µm-Schichtdicke zurückfährt, und eine Erhöhung der Wartezeit vor dem Belichten konnte die Anzahl und Größe der Blasen inmitten der gehärteten Stäbchen deutlich verringert werden. Trotz der wenigen verbliebenen Blasen wurden die optimierten Stäbchen für die Drei-Punkt-Biegeversuche verwendet.



**Abbildung 24:** Schematische Darstellung der Blasen entlang der Mittelachse eines DLP-gedruckten Stäbchens aus Komposit K10.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist das Absetzverhalten der Dentalglaspartikel während des, je nach Bauteilhöhe durchaus mehrere Stunden andauernden, Druckvorgangs. Durch ein Absetzen der Partikel käme es zu inhomogenen Partikelverteilungen im Komposit und somit zu ortsabhängig unterschiedlichen Eigenschaften. Insbesondere bei niedriggefüllten Kompositen ist das Absetzen der Partikel wahrscheinlicher. Daher wurden Thermogravimetrie-Messungen (TG) an DLP-gedruckten Stäbchen der Komposite K3 und K6 mit einem Füllstoffgehalt von 20 bzw. 30 Gew.-% durchgeführt.

Hierbei wurde die Masse des anorganischen Anteils zum einen an der Stäbchenoberseite, also den zuerst gedruckten Schichten, und zum anderen an der Stäbchenunterseite, also den zuletzt gedruckten Schichten, ermittelt. Das Ergebnis der TG-Messung im Vergleich zum ungefüllten Harzsystem 1 ist in Abbildung 25 zu sehen. Die beiden Stellen sind am Stäbchen analog zu den Messkurven orange bzw. grün markiert.



**Abbildung 25:** Thermogravimetrische Messung von DLP-gedruckten Stäbchen des Harzsystems 1 und der Komposite K3 und K6. Die orangene Linie entspricht der zuerst gedruckten Stäbchenoberseite und die grüne Linie der zuletzt gedruckten Stäbchenunterseite.

Ab etwa 350 °C tritt ein großer Massenverlust bei allen Proben auf. Die verbleibende Masse bei 700 °C ist dem anorganischen Anteil im jeweiligen Materialsystem zuzuschreiben. Die Überlagerung der orangenen mit der grünen Linie zeigt, dass die beiden Stäbchenseiten der Komposite K3 und K6 jeweils den gleichen anorganischen Massenanteil besitzen. Bei einem Absetzen der Partikel wäre ein höherer anorganischer Anteil der zuletzt gedruckten Stäbchenunterseite zu erwarten gewesen. Dies bestätigt, dass sich die Partikel während des Druckvorgangs nicht absetzen. Zudem kann anhand der TG-Messungen der Füllstoffgehalt der Komposite überprüft werden. Dieser ergibt sich aus dem anorganischen Anteil der Komposite abzüglich des anorganischen Anteils des Harzsystems. Unter Beachtung eines Silanisierungsanteils der Partikel von etwa 6 Gew.-% ergibt sich ein Füllstoffgehalt von 22 Gew.-% für K3 und 33 Gew.-% für K6, was im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut mit den tatsächlichen Füllstoffgehalten (20 Gew.-% und 30 Gew.-%) übereinstimmt.

Im Vergleich zum ungefüllten Harzsystem 1 (mindestens benötigte Belichtungszeit: 12 s; siehe Kapitel 4.1.1.2) lag die Belichtungszeit bei allen Kompositen mit Dentalglaspartikeln niedriger. Sie betrug je nach Komposit 5 - 12 s. Dies liegt daran, dass einerseits

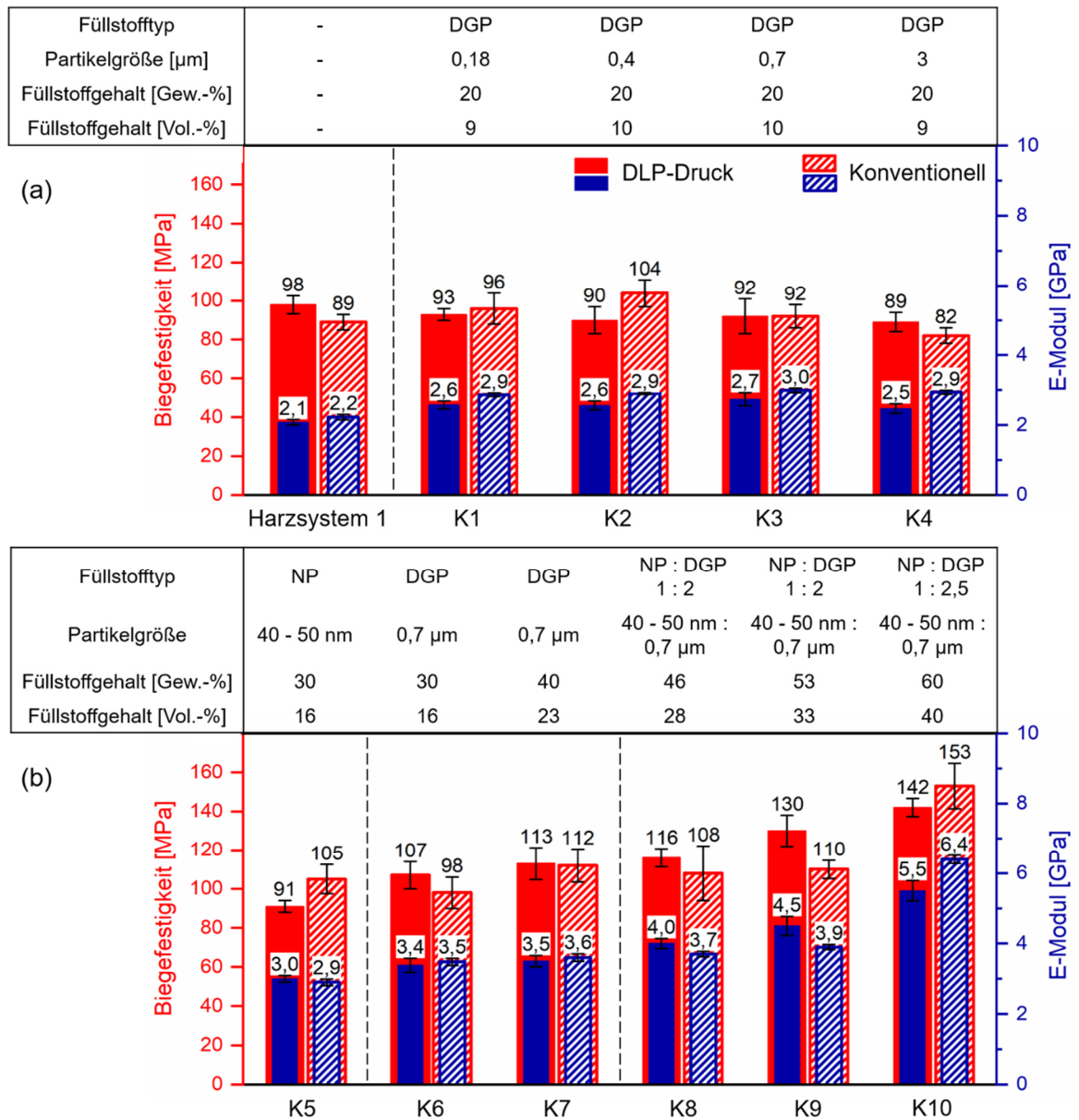
weniger Harz gehärtet werden muss und andererseits, wie bereits erwähnt, die Dentalglaspartikel das Licht streuen. Durch die Streuung legt das Licht einen längeren Weg im Material zurück, wodurch eine längere Verweilzeit in der auszuhärtenden Schicht resultiert und mehr Energie in diese eingetragen wird.<sup>[83]</sup> Beim Nanokomposit mit Silica-Nanopartikeln (K5) war hingegen eine im Vergleich zum ungefüllten Harzsystem höhere Belichtungszeit von 18 s nötig. Dies liegt daran, dass, wie bereits erwähnt, an den Nanopartikeln im Vergleich zu den Dentalglaspartikeln kaum Streuung stattfindet.<sup>[39,142,147]</sup> Allgemein gilt: Partikel, welche Licht streuen, verkürzen die Belichtungszeit.

Insgesamt zeigt sich, dass Füllstoffgehalt, -typ und -größe sowie die Brechzahl von Füllstoffen die Belichtungszeit stark beeinflussen können. Weiterhin müssen die Prozessparameter beim DLP-Druck von Kompositen nicht nur auf die Art des Komposits, sondern vor allem auch auf die Geometrie des Bauteils abgestimmt werden. Dentalglaspartikel mit vom Harzsystem verschiedener Brechzahl führen zur Lichtstreuung, wodurch das Komposit opaker wird. Es resultiert eine niedrigere Belichtungszeit, da das Licht in z-Richtung nicht direkt passiert, sondern zur Seite gestreut wird und damit länger in der auszuhärtenden Schicht verweilt. Dies hat wiederum zwei Effekte: Es tritt weniger Überpolymerisation an Überhängen in z-Richtung auf (vergleiche Kapitel 4.1.1.2), dafür aber mehr Überpolymerisation in xy-Richtung. Zudem ist es hier im Vergleich zum ungefüllten Harzsystem von größerer Bedeutung, die passende Belichtungszeit einzustellen.

In Abbildung 26 sind die Biegefestigkeiten und E-Moduln der DLP-gedruckten und konventionell hergestellten Stäbchen dargestellt. Ein Vergleich der DLP-gedruckten Stäbchen K1 - K4 (Abbildung 26a) zeigt, dass die Füllstoffgröße bei einem Füllstoffgehalt von 20 Gew.-% keinen relevanten Einfluss auf die Biegefestigkeiten der Komposite hat. Verglichen mit dem ungefüllten gehärteten Harzsystem 1 kann bei den Kompositen unabhängig von der Art der Herstellung kein eindeutiger Trend ermittelt werden. Offensichtlich wirken die Partikel bei so geringem Gehalt (20 Gew.-% entsprechen nur etwa 10 Vol.-%) noch nicht verstärkend. Erst bei einem höheren Füllstoffgehalt von 30 Gew.-% (K6) steigt die Biegefestigkeit über den Ausgangswert des ungefüllten gehärteten Harzsystems 1 (Abbildung 26b).



#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 26:** Biegefestigkeiten und E-Modul (a) der Komposite K1 - K4 mit DGPs verschiedener Partikelgröße im Vergleich zum Harzsystem 1 und (b) der Komposite K5 - K10 mit verschiedenen Füllstofftypen und Füllstoffgehalten jeweils bei DLP-gedruckter und konventioneller Herstellung.

Bei weiterer Erhöhung des Gesamtfüllstoffgehalts nimmt die Biegefestigkeit immer weiter zu und erreicht schließlich bei DLP-gedruckter Herstellung mit dem maximalen Füllstoffgehalt von 60 Gew.-% (K10) 142 MPa. Dies stellt bereits einen sehr hohen Wert für DLP-gedruckte Harz-basierte Materialien dar (siehe hierzu Kapitel 2.4).<sup>[35]</sup> Wie bereits erläutert, weisen die Stäbchen aus dem Komposit K10 vereinzelt Blasen im Bauteilinneren auf. Durch lichtmikroskopische Untersuchungen nach der Biegebruchprüfung konnte festgestellt werden, dass diese Blasen in der Regel auch die bruchauslösenden Stellen waren. Eine Erhöhung der Temperatur des Materialbads und

die damit einhergehende starke Viskositätssenkung (siehe Kapitel 4.1.2.1) während des Druckprozesses könnte für eine vollständige Unterbindung der Blasenbildung und eine noch deutlich höhere Biegefestigkeit sorgen (siehe Wert für K10 bei konventioneller Herstellung). Die Biegefestigkeiten der DLP-gedruckten Minifüller- und Nanohybridkomposite mit einem Füllstoffgehalt  $\geq 30$  Gew.-% sind mit Ausnahme von K10 mindestens genauso hoch wie bei konventioneller Herstellung.

Die E-Moduln nehmen, wie zu erwarten, ebenso mit steigendem Füllstoffgehalt stets zu. Im Gegensatz zu den Biegefestigkeiten treten jedoch bereits bei einem Füllstoffgehalt von 20 Gew.-% Steigerungen im Vergleich zum ungefüllten gehärteten Harzsystem auf. Die Werte bei konventioneller Herstellung liegen teils über, teils unter denen bei gedruckter Herstellung. Der auffällig niedrigere E-Modul bei den DLP-gedruckten Stäbchen des Komposits K10 im Vergleich zur konventionellen Herstellung liegt, wie auch bei der Biegefestigkeit, an den in den Stäbchen befindlichen Blasen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Komposite mit einem Füllstoffgehalt von bis zu 60 Gew.-% und einer Viskosität von bis zu 104 Pa·s DLP-gedruckt werden konnten. Dabei ließen sich einfache Bauteilgeometrien, wie Stäbchen für Drei-Punkt-Biegeversuche, realisieren. Mit den gedruckten Prüfkörpern konnten trotz vorhandener Blasen bei K10 Biegefestigkeiten von bis zu 142 MPa und E-Moduln von bis zu 5,5 GPa erreicht werden. Da die Brechzahlen der Matrixsysteme bisher nicht auf die der Füllstoffe angepasst sind, sind die Transluzenzen noch nicht optimiert. Der DLP-Druck der Komposite zeigt jedoch noch deutliches Verbesserungspotenzial bzgl. der Überpolymerisation auf lateraler Ebene und den damit verbundenen leicht abgerundeten Kanten und Ecken und leicht gewölbten Oberflächen. Die Optimierung des Drucks von Kompositen sowie die Optimierung ihrer Eigenschaften wird in Kapitel 4.4 umfassend behandelt, wobei insbesondere die Realisierung einer hohen Transluzenz durch Brechzahlenanpassung von Matrix und Füllstoff untersucht wird.

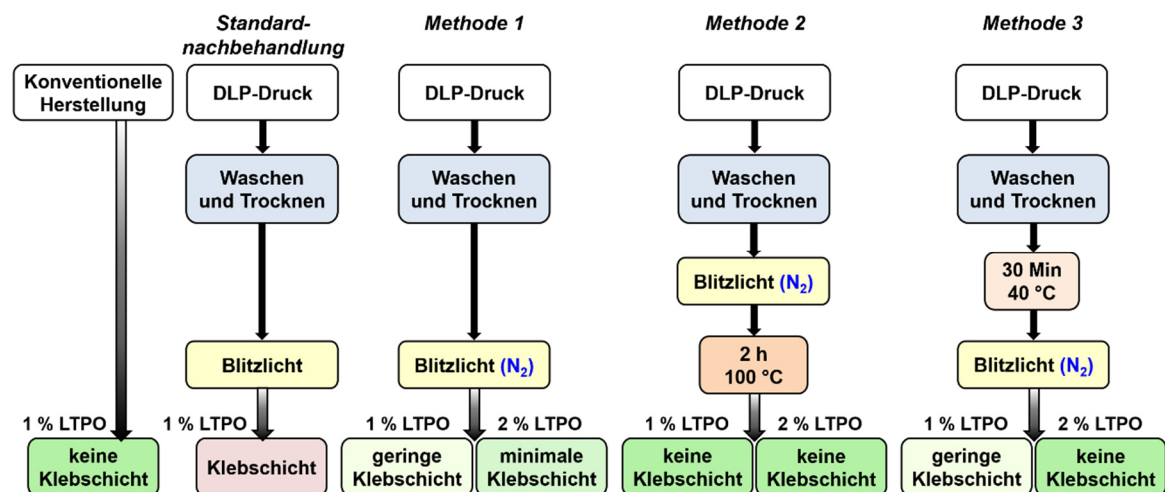
### **4.1.3. Untersuchungen zur Vermeidung der Bauteilklebschicht**

Wie bereits in Kapitel 4.1.1.1 erläutert, besaßen die gedruckten Bauteile eine oberflächliche Klebschicht, die zunächst mit der zusätzlichen Verwendung des Initiators DBPO über eine thermische Nachhärtung vermieden werden konnte. Die Klebschicht

entsteht dadurch, dass die zur Polymerisation benötigten Radikale durch Kontakt mit Sauerstoff oxidiert werden (Sauerstoffinhibition) und daher eine ungehärtete Harzschicht im Oberflächenbereich zurückbleibt.<sup>[175]</sup> Die für dieses Kapitel durchgeführten Arbeiten zielen darauf ab, klebfreie Bauteile zu erhalten und dabei auf den zusätzlichen thermischen Initiator und den langen thermischen Nachhärteschritt zu verzichten.

Die rein lichtinduzierte Standardnachbehandlung des hier verwendeten Harzsystems 1 mit 1 Gew.-% LTPO und ohne DBPO bestand aus dem Waschen im Ultraschallbad für 40 - 60 s in Isopropanol und der anschließenden Trocknung durch Druckluft, gefolgt von der Trocknung bei 23 °C für 5 Min. Zuletzt wurden die Prüfstäbchen im Blitzlichtgerät für 5 Min nachgehärtet. Diese Standardnachbehandlung, bei der eine Klebschicht verbleibt, ist in Abbildung 27 schematisch dargestellt und dient als Ausgangspunkt für die hier gezeigte Optimierung.

Um diejenigen Bedingungen zu identifizieren, die zu einer klebfreien Bauteiloberfläche führen, wurden Stäbchen DLP-gedruckt und auf unterschiedliche Weise nachgehärtet. Anhand dieser Stäbchen wurde die Oberflächenklebrigkeit haptisch begutachtet. Abbildung 27 zeigt schematisch die unterschiedlichen Nachbehandlungsmethoden sowie die resultierende Oberflächenbeschaffenheit beim DLP-Druck im Vergleich zur konventionellen Herstellung.



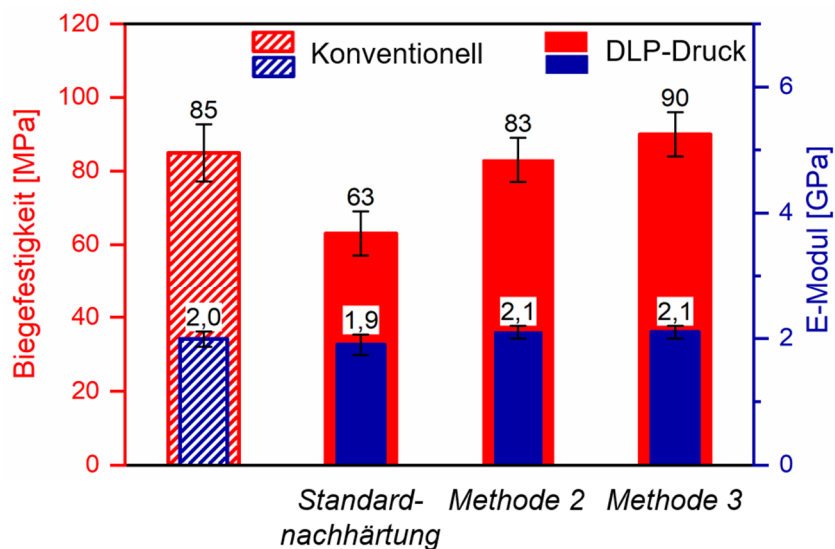
**Abbildung 27:** Schema der verschiedenen Nachbehandlungsmethoden von DLP-gedruckten Stäbchen und deren Auswirkung auf die klebrige Oberflächenschicht. Im Vergleich dazu ist die konventionelle Herstellung ebenso mit abgebildet. Die Mengen an verwendetem Initiator (1 bzw. 2 Gew.-% LTPO) sind jeweils mit angegeben.

Bei der konventionellen Herstellung der Stäbchen befindet sich das Harz während der Aushärtung mit dem Dentalstrahler in einer Stahlform und ist von oben mit einer PET-Folie abgedeckt. Da kein Kontakt zum Sauerstoff besteht, besitzen die auf diese Weise hergestellten Stäbchen keine klebrige Sauerstoffinhibierungsschicht. Daher liegt es nahe, die Nachhärtung ebenso unter Sauerstoffausschluss durchzuführen, um eine Sauerstoffinhibierung zu vermeiden. Dafür wurde in Methode 1 eine dem bisherigen Blitzlichtgerät identische Apparatur, welche unter Schutzgas ( $N_2$ -Atmosphäre) betrieben werden kann, eingesetzt. Die Kammer, in der sich die Stäbchen befanden, wurde während der 5-minütigen Nachhärtung dauerhaft mit Stickstoff gespült. Das Ergebnis ist eine deutlich verringerte, jedoch nicht vollständig beseitigte Klebschicht. Wird im Gegenzug die mit Harz gefüllte konventionelle Stahlform ohne Abdeckung der Oberfläche im Blitzlichtgerät unter  $N_2$ -Atmosphäre gehärtet, resultieren klebfreie Stäbchen. Der Unterschied zwischen der konventionellen Aushärtung im Blitzlichtgerät unter  $N_2$ -Atmosphäre und Methode 1 besteht darin, dass die Stäbchen bei Methode 1 durch den DLP-Drucker bereits vorgehärtet waren. Das heißt, der Initiator wurde beim Drucken bereits teilweise verbraucht. Bei der Nachhärtung steht dann womöglich nicht mehr ausreichend LTPO zur Verfügung. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde der LTPO-Gehalt auf 2 Gew.-% erhöht und Methode 1 erneut durchgeführt. Tatsächlich konnte so die Klebschicht im Vergleich zu Methode 1 mit nur 1 Gew.-% LTPO nochmals deutlich verringert werden, sodass nur noch eine sehr leichte klebrige Haftung an der Bauteiloberfläche resultierte.

Zwei weitere Methoden wurden jeweils mit dem Harzsystem 1 in Verbindung mit 1 Gew.-% bzw. 2 Gew.-% LTPO getestet. Methode 2 bestand aus einem an die Nachhärtung im Blitzlichtgerät (unter  $N_2$ -Atmosphäre) anschließenden, zusätzlichen Nachhärtungsschritt im Trockenschrank bei 100 °C für 2 h, analog zur bereits in Kapitel 4.1.1.1 etablierten Nachbehandlungsprozedur, jedoch ohne den Einsatz von DBPO. Dies sollte zum einen die Radikalbildung zusätzlich anregen, da auch LTPO in geringem Maße durch thermische Aktivierung zerfällt. Zum anderen ist die Aktivierung von oxidierten Radikalen bei hohen Temperaturen wohlbekannt<sup>[175]</sup> und legt nahe, dass eine thermische Nachhärtung die Oberflächeninhibierung eliminieren kann.<sup>[175]</sup> Tatsächlich waren die Stäbchen unabhängig vom verwendeten LTPO-Gehalt vollständig

klebfrei. Bei Methode 3 wurden die gedruckten Stäbchen nach dem Waschvorgang für 30 Min im Trockenschrank bei 40 °C aufbewahrt, um jegliche Lösungsmittelrückstände des Waschvorgangs vollständig zu verdampfen, bevor die übliche Nachhärtung im Blitzlichtgerät unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre erfolgte. Während bei der Verwendung von 1 Gew.-% LTPO eine geringe Klebschicht verblieb, waren die Stäbchen mit 2 Gew.-% LTPO vollständig klebfrei. Aufgrund des wesentlich höheren Aufwands bei Methode 2 wäre Methode 3 vorzuziehen.

Um die Auswirkungen der Klebschicht und der verschiedenen Nachhärtethoden auf die mechanischen Eigenschaften zu ermitteln, wurden Drei-Punkt-Biegeversuche an den DLP-gedruckten Stäbchen mit bisheriger Standardnachbehandlung sowie mit den optimierten Nachbehandlungen ohne Klebschicht durchgeführt und die Ergebnisse mit denen bei konventioneller Herstellung der Stäbchen verglichen (Abbildung 28). Da die Stäbchen nach Methode 2 mit 1 Gew.-% LTPO viele Risse im Oberflächenbereich aufwiesen, wurde diese Nachbehandlung verworfen.



**Abbildung 28:** Biegefestigkeit und E-Modul von DLP-gedruckten Stäbchen bei Verwendung der bisherigen Standardnachbehandlung, sowie der Methoden 2 und 3 mit jeweils 2 Gew.-% LTPO im Vergleich zur konventionellen Herstellung.

Die Standardnachhärtung DLP-gedruckter Stäbchen mit der sehr klebrigen Oberfläche führt zu einer deutlich schlechteren Biegefestigkeit von nur 63 MPa im Vergleich zur konventionellen Herstellung. Sowohl Methode 2 als auch Methode 3 bewirken eine im Vergleich zur Standardnachhärtung starke Erhöhung der Biegefestigkeit, sodass mit

Methode 2 (83 MPa) ein Wert im gleichen Bereich wie bei konventioneller Herstellung und mit Methode 3 (90 MPa) sogar eine leichte Verbesserung erreicht wurde. Bei den E-Moduln ist unabhängig von der Herstellung bzw. Nachhärtungsmethode keine wesentliche Veränderung festzustellen. Methode 3 mit 2 Gew.-% LTPO stellt wegen der signifikant höheren Biegefestigkeit und dem geringeren zeitlichen und apparativen Aufwand der Nachbehandlung die am besten geeignete Nachhärtungsmethode dar.

Zusammenfassend konnte die Klebschicht von DLP-gedruckten Bauteilen bei Verwendung von Harzsystem 1, welches ausschließlich LTPO als Initiator enthält, eliminiert und zudem die mechanischen Kennwerte gesteigert werden. Methode 3 mit 2 Gew.-% LTPO wurde auch im weiteren Verlauf der Arbeit für die Erzeugung von klebfreien Bauteilen angewandt.

Im Kapitel 4.1 wurden die Grundlagen für das DLP-Drucken von ORMOCER®-basierten Materialien gelegt, sodass einfache Bauteilgeometrien mit Harzsystemen und Kompositen hergestellt werden können. Dafür wurde der Druckprozess sowie die Nachbehandlung optimiert, um eine gute Oberflächenqualität, d. h. keine Risse und keine klebrige Schicht, zu erhalten. Es zeigte sich, dass hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften weder die Schichtstärke, noch die Belichtungszeit und die Ausrichtung im Bauraum einen signifikanten Einfluss haben. Damit ist eine Vergleichbarkeit unabhängig von den genannten Parametern gegeben. Besondere Herausforderungen ergaben sich beim Drucken von Bauteilen mit überhängenden Strukturen, vor allem bei sehr transluzentem Material. Dieser Aspekt wird in Kapitel 4.2 genauer behandelt. Bei den Kompositen ist hinsichtlich des Druckens insbesondere auf die Viskosität zu achten, welche mit zunehmendem Gehalt überproportional stark ansteigt und den Druckprozess zunehmend erschwert. Zudem zeigte sich, dass die Transluzenz der Komposite stark von den Brechzahlen der Komponenten abhängt, wobei die Auswirkung des Brechzahlunterschieds mit steigendem Füllstoffgehalt zunimmt. Daher wird die Entwicklung von Harzsystemen mit bestimmter Brechzahl in Kapitel 4.3 gezeigt und die Anwendung dieser Harze als Matrix für transluzente Komposite im DLP-Druck in Kapitel 4.4 untersucht. Neben der synthetischen Brechzahlveränderung wird in Kapitel 4.4 eine weitere Möglichkeit zur Veränderung der Brechzahl der Matrix ausführlich angegangen. Die bis dato noch nicht optimalen Druck-Ergebnisse von Kompositen hinsichtlich der

Maßhaltigkeit auf lateraler Ebene wird ebenso in Kapitel 4.4 näher betrachtet, sodass letztendlich ein optimiertes Gesamtpaket aus DLP-druckbarem Komposit mit hochwertigem Gesamteigenschaftsprofil (insbesondere optische und mechanische Eigenschaften) resultieren soll.

### 4.2. Optimierung der Maßhaltigkeit beim DLP-Druck<sup>1</sup>

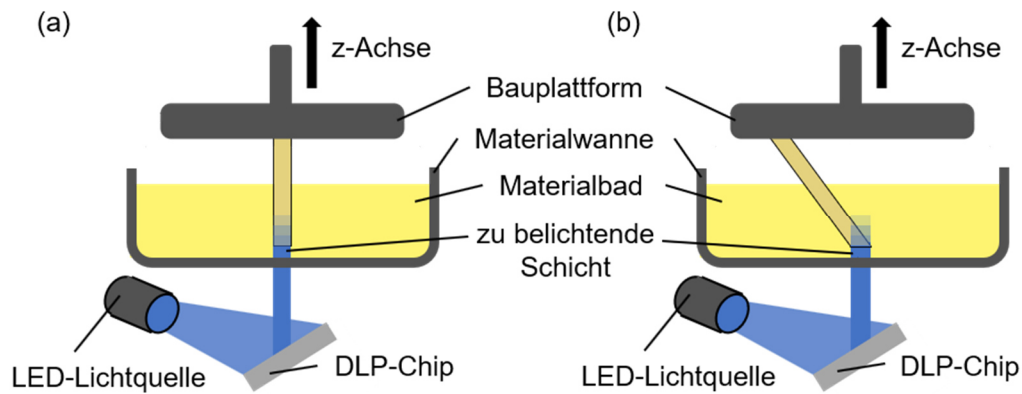
Die Qualität eines Bauteils kann anhand von physikalischen und chemischen Eigenschaften beurteilt werden. Je nach Einsatzgebiet muss es dabei den unterschiedlichsten Anforderungen genügen. Abgesehen davon ist die Maßhaltigkeit ein wichtiges Qualitätskriterium, welches unabhängig vom Einsatz der funktionalen Bauteile immer eine äußerst wichtige Rolle spielt. Um seinen Zweck zu erfüllen, muss ein Bauteil in allen drei Raumrichtungen passgenau sein. Die einführenden Untersuchungen in Kapitel 4.1.1.2 haben bereits gezeigt, dass sich hinsichtlich der Maßhaltigkeit bei bestimmten Bauteilgeometrien bisher ungelöste Schwierigkeiten ergaben. So konnten mit dem hochtransluzenten Harzsystem 1 die stäbchenförmigen Prüfkörper mit schräger Ausrichtung im Bauraum wegen Überpolymerisation nicht in den gewünschten Maßen gedruckt werden. Die Ursache hierfür wird im Folgenden näher erläutert.

Im Allgemeinen ist die auszuhärtende Schichtdicke beim DLP-Druck durch den Abstand von Wannensboden und Bauplattform bzw. zuletzt gehärteter Schicht festgelegt.<sup>[121]</sup> Überschüssige Lichtenergie tritt in bereits gehärtete Schichten ein und führt zu einer weiteren Umsatzerhöhung.<sup>[121]</sup> Dies ist anhand eines senkrecht gedruckten Stäbchens in Abbildung 29a zu sehen. Insbesondere bei Materialien mit einer hohen Transluzenz wird das Licht von der zu belichtenden Schicht nicht ausreichend absorbiert und dringt um ein Vielfaches der eigentlichen Schichtstärke in darüberliegende Bereiche ein. Für senkrecht gedruckte Stäbchen ist dies kein Problem, da das Licht nur in bereits gehärtete Schichten gelangt. Werden jedoch Stäbchen schräg gedruckt (Abbildung 29b), oder ganz allgemein komplexe Geometrien mit Überhängen oder Poren, fehlt die Begrenzung nach oben hin. Die überschüssige Lichtenergie dringt dann in ungehärtetes Harz ein, was zur Polymerisation und damit zu einem unerwünschten Anwachsen der Schichtdicke

---

<sup>1</sup> Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht und werden hier mit Erlaubnis von Wiley wiedergegeben. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2021, 138, e49691.

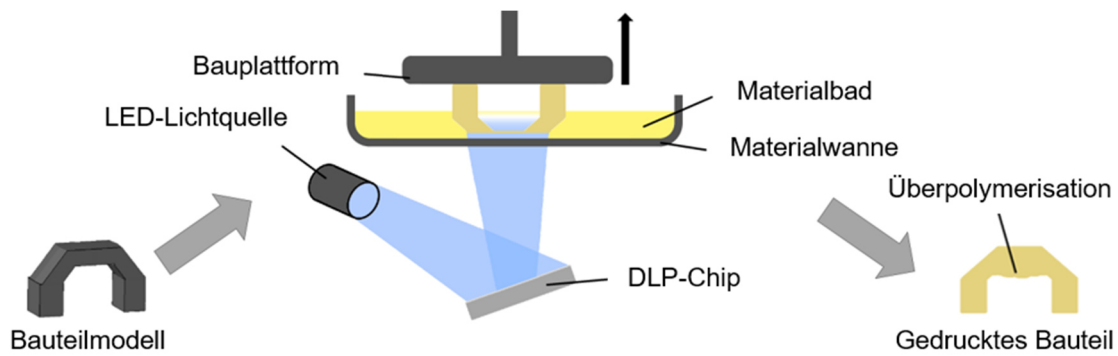
führt.<sup>[68]</sup> Dieser als Überpolymerisation bezeichnete Effekt reduziert die Bauteilauflösung in z-Richtung maßgeblich.<sup>[121]</sup> Generell können so keine Bauteile mit hoher Maßhaltigkeit hergestellt werden, deren Querschnitt sich von Schicht zu Schicht vergrößert.



**Abbildung 29:** Schematische Darstellung des DLP-Drucks eines (a) senkrecht und (b) schräg ausgerichteten Stäbchens. Dargestellt ist das über die zu belichtende Schicht hinaus eindringende Licht (angedeutet durch schwächer werdenden blauen Farbton).

Für die Quantifizierung dieser Überpolymerisation entlang der z-Richtung wurde für diese Arbeit ein spezielles Brückenbauteil mit einem extremen und gut messbaren Überhang entworfen, wie in Abbildung 30 (links) als Modell zu sehen. Wenn beim Druck dieser Brücke das Licht die gehärteten Schichten des Querbalkens durchdringt und das ungehärtete Material erreicht, polymerisiert dieses unerwünscht (Überpolymerisation), wie in Abbildung 30 (Mitte) zu sehen. Dadurch erhöht sich die Dicke des Bauteils am Überhang (siehe Abbildung 30 (rechts)), was die Auflösung in z-Richtung erheblich verschlechtert. An diesem Überhang wurde die Überpolymerisation der Brücke ermittelt, indem die Dicke des Querbalkens der gedruckten Brücke ausgemessen und ins Verhältnis zur Soll-Dicke gesetzt wurde. Wichtig hierbei ist, dass die Polymerisations-schrumpfung des Materials mitberücksichtigt wird. Diese Art der Bestimmung und Berechnung der Überpolymerisation wurde im Zuge dieser Arbeit entwickelt und ist im Folgenden im Detail erläutert. Anzumerken ist, dass die Überpolymerisation bauteilspezifisch ist und in den folgenden Berechnungen auf das definierte Brückenmodell angewandt wird. Damit beziehen sich die Werte der Überpolymerisation in dieser Arbeit immer auf das vorliegende Brückenmodell in seiner Form und Größe.





**Abbildung 30:** Schematische Darstellung des DLP-Drucks einer Brücke mit der entstehenden Überpolymerisation am Überhang.

Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[137]</sup> (Supporting Information) veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, J. Appl. Polym. Sci., 2021, 138, e49691.

Die Überpolymerisation (ÜP) kann über das Verhältnis der Ist-Dicke  $d_{Ist}$  des Überhangs des gedruckten Bauteils (siehe Abbildung 31) zur gewünschten Soll-Dicke  $d_{Soll}$  (entspricht der Dicke, die entstehen würde, wenn es nicht zur Überpolymerisation während des Druckvorgangs kommt) wie folgt berechnet werden:

$$\ddot{U}P = \left( \frac{d_{Ist}}{d_{Soll}} - 1 \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (7)$$

Der erhaltene Wert der Überpolymerisation gibt an, um wie viel Prozent der Überhang zu dick ist. Ein Wert von 0 % entspricht demnach einem Bauteil mit perfekter Dimensionsgenauigkeit. Bei der Berechnung muss auch die Polymerisationsschrumpfung  $S$  bei der Härtung berücksichtigt werden. Da die gesamte Bauteilhöhe durch den Boden der Materialwanne und die Bauplattform begrenzt ist, wird die Höhe nicht durch die Überpolymerisation beeinflusst. Daher kann  $S$  über den Quotienten der Ist-Höhe  $h_{Ist}$  des gedruckten Bauteils zur Modellhöhe  $h_{Mod}$  erhalten werden (siehe Abbildung 31):

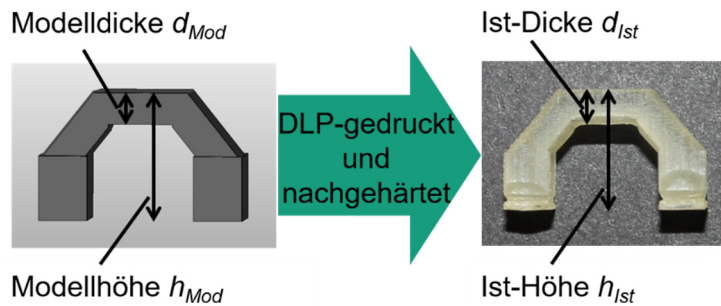
$$S = 1 - \frac{h_{Ist}}{h_{Mod}} \quad (8)$$

Die Soll-Dicke  $d_{Soll}$  des Überhangs kann dann über die Modelldicke  $d_{Mod}$  nach Gleichung (9) berechnet werden:

$$d_{Soll} = d_{Mod} \cdot (1 - S) \quad [mm] \quad (9)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (8) und (9) in Gleichung (7) wird die finale Gleichung (10) zur Berechnung der Überpolymerisation erhalten:

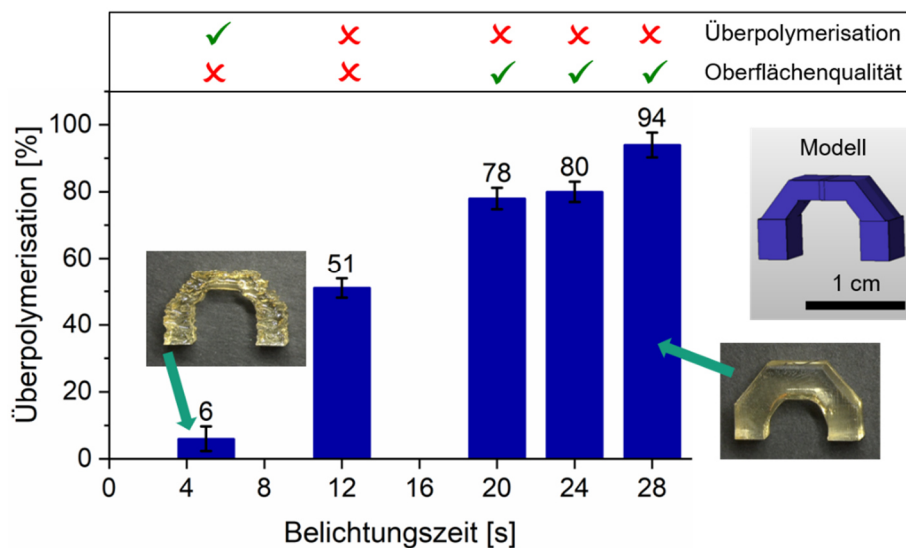
$$\ddot{U}P = \left( \frac{d_{Ist} \cdot h_{Mod}}{d_{Mod} \cdot h_{Ist}} - 1 \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (10)$$



**Abbildung 31:** Modell (links) und Fotografie (rechts) der Brücke mit der Modelldicke und -höhe, sowie der Ist-Dicke und -höhe für die Quantifizierung der Überpolymerisation.

Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[137]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, J. Appl. Polym. Sci., 2021, 138, e49691.

Da die Überpolymerisation stark von der Lichtenergie und damit (bei gleichbleibender Lichtleistung) von der Belichtungszeit der zu härtenden Schicht abhängig ist, wurden zunächst Brücken mit unterschiedlicher Belichtungszeit gedruckt und die Überpolymerisationen ermittelt (Abbildung 32). Dafür sowie für den weiteren Verlauf des gesamten Kapitels 4.2 wurde, wie im Kapitel 4.1, Harzsystem 1 verwendet.



**Abbildung 32:** Überpolymerisation und Oberflächenqualität in Abhängigkeit von der Belichtungszeit der gedruckten Brücke. Bauteile mit einer guten Oberflächenqualität bzw. einer geringen Überpolymerisation sind mit einem grünen Haken (✓), Bauteile mit ungenügender Oberflächenqualität bzw. großer Überpolymerisation mit einem roten X (✗) versehen.

Bei hoher Belichtungszeit zeigt sich eine starke Überpolymerisation von knapp 100 %, was bedeutet, dass der Querbalken fast doppelt so dick ist wie gewünscht (siehe Fotografie der Brücke mit einer Belichtungszeit von 28 s). Das Bauteil besitzt eine visuell gute, d. h. glatte Oberfläche. Bei Verringerung der Belichtungszeit nimmt, wie

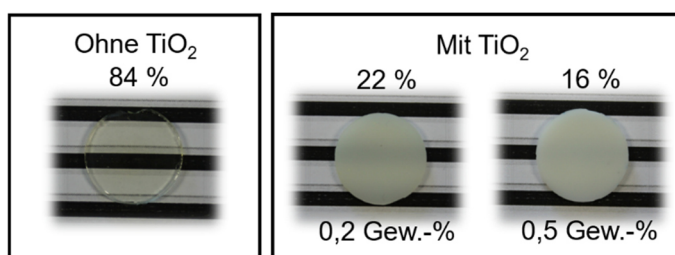
gewünscht, auch die Überpolymerisation ab – sie weist bei einer Belichtungszeit von 5 s einen niedrigen Wert von nur 6 % auf. Jedoch ist die Oberflächenqualität der Brücke ungenügend, wie an der Fotografie zu erkennen. Das heißt die Oberfläche ist rau und zerklüftet, da die eingetragene Energie nicht ausreicht, das Material vollständig bis zur Bauteilkontur zu härten. Die Oberflächenqualität und die Überpolymerisation sind demnach gegenläufige Effekte: je kleiner die Belichtungszeit, umso geringer die Überpolymerisation und umso schlechter die Oberflächenqualität und umgekehrt. Wie anhand der Legende in Abbildung 32 zu sehen ist, gibt es für das eingesetzte Harzsystem 1 keinen überlappenden Bereich, d. h. keine optimale Belichtungszeit, bei der sowohl eine gute Oberflächenqualität als auch geringe Überpolymerisation gegeben sind. Die Erkenntnis, dass allein mit der Variation der Belichtungszeit bzw. Lichtenergie das Problem der Überpolymerisation nicht gelöst werden kann, deckt sich mit der Literatur.<sup>[68,69,118,120,121]</sup> Um das Problem zu lösen, muss das Material in seiner Zusammensetzung angepasst werden. Das Ziel hierbei ist es, die Eindringtiefe des Lichts zu reduzieren, um damit die Durchhärtungstiefe des Harzes und somit die Überpolymerisation zu verringern.

Im Folgenden sind drei verschiedene Lösungsmöglichkeiten gezeigt. Im ersten Teil (Kapitel 4.2.1) werden Weißpigmente verwendet, um die Opazität des Materials zu erhöhen und damit die Lichteindringtiefe zu senken. Der zweite Teil (Kapitel 4.2.2) beschäftigt sich ausführlich mit dem Einsatz von organischen Lichtabsorbieren zur Reduktion der Durchhärtungstiefe und im letzten Teil (Kapitel 4.2.3) wird die Verwendung von anorganischen Lichtabsorbieren beschrieben. Die Werte der Überpolymerisation beziehen sich dabei immer auf die minimal notwendige Belichtungszeit, bei der die Oberflächenqualität der Bauteile noch nicht beeinträchtigt wird. Dementsprechend handelt es sich im Folgenden bei der Überpolymerisation immer um den geringstmöglichen Wert.

### **4.2.1. Verwendung von Weißpigmenten**

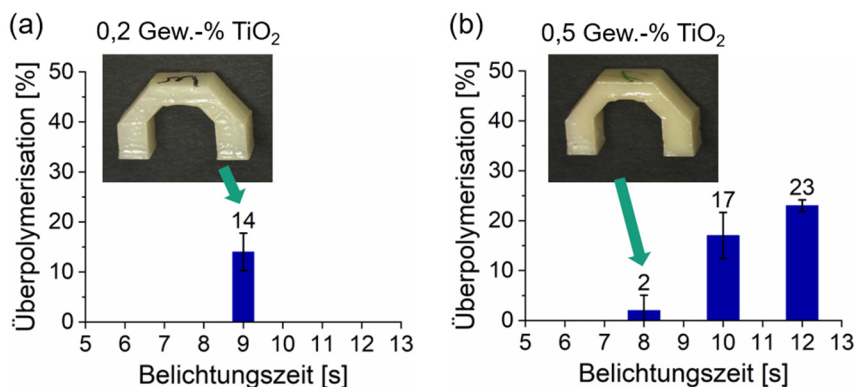
Bereits in Kapitel 4.1.1.2 wurde beschrieben, dass die Herstellung formtreuer Stäbchen bei schräger Ausrichtung durch die Verwendung von TiO<sub>2</sub>-Partikeln möglich ist. Dabei handelte es sich um Weißpigmente in Form von Nanopartikelaggregaten mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von 10 - 30 nm. An diesen anorganischen

Pigmenten findet aufgrund der großen Brechzahl­differenz zur Harzmatrix eine starke nichtselektive Lichtstreuung und -brechung statt, sodass die resultierenden Materialsysteme eine hohe Opazität besitzen und weiß erscheinen. Dadurch wird die Eindringtiefe des einfallenden Lichts der Drucker-LED ( $\lambda = 405 \text{ nm}$ ) in z-Richtung deutlich verringert. Bedingt durch den großen Brechzahl­unterschied der Harzmatrix ( $n_D = 1,50$  im gehärteten Zustand) und der Partikel ( $n_D = 2,7$ )<sup>[149,182,183]</sup> reichen bereits sehr kleine Partikelmengen aus, um eine hohe Deckkraft zu erhalten. Abbildung 33 zeigt, dass sich die Transluzenz der gehärteten Plättchen mit nur 0,2 bzw. 0,5 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  von 84 % auf nur 22 bzw. 16 % reduziert.



**Abbildung 33:** Transluzenzwerte der Harz-basierten Materialien mit unterschiedlichen Mengen an  $\text{TiO}_2$  im Vergleich zum reinen Harzsystem 1 im gehärteten Zustand. Die jeweiligen Prüfplättchen ( $\varnothing = 18 \text{ mm}$ ) sind ebenso abgebildet.

In Abbildung 34 ist die Überpolymerisation der Materialsysteme mit  $\text{TiO}_2$  dargestellt. Mit 0,2 Gew.-% kann bei guter Oberflächenqualität eine Überpolymerisation von nur 14 % erzielt werden. Bei Erhöhung des  $\text{TiO}_2$ -Gehalts auf 0,5 Gew.-% sinkt der Wert sogar auf 2 %. Demzufolge können durch eine Verringerung der Transluzenz mittels Verwendung von anorganischen Partikeln Bauteile mit guter Oberflächenqualität und kaum merklicher Überpolymerisation hergestellt werden.



**Abbildung 34:** Überpolymerisation der Harz-basierten Materialien mit (a) 0,2 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  und (b) 0,5 Gew.-%  $\text{TiO}_2$ .

Werden für die Anwendung jedoch transparente bzw. hochtransluzente Bauteile benötigt, wie z. B. in der Zahnmedizin, oder auch in der Mikrofluidik und Optik, kann mit Weißpigmenten nicht gearbeitet werden. Hierfür muss die Reduktion der Eindringtiefe des Lichts für eine geringe Überpolymerisation auf andere Weise realisiert werden. Abgesehen von der Lichtstreuung kann dieses Ziel ebenso mit der Absorption von Licht erreicht werden. Dafür eignet sich der Einsatz von Lichtabsorbern, wie im folgenden Kapitel näher beschrieben wird.

### 4.2.2. Verwendung von organischen Lichtabsorbern<sup>2</sup>

Die Wirkungsweise von organischen Lichtabsorbern besteht darin, Strahlungsenergie aufzunehmen und diese in umgewandelter Form, wie Wärmeenergie oder längerwelliger Strahlung, wieder abzugeben. Diese Energiedissipation führt dazu, dass die Lichtenergie und damit die Durchhärtungstiefe beim DLP-Druck reduziert wird. Zu den wohlbekanntesten Absorbergruppen zählen Benzophenone und Benzotriazole (siehe Kapitel 2.5). Als Benzophenone wurden in dieser Arbeit DHDMBP (2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon) und Cyasorb® UV 416 (2-(4-Benzoyl-3-hydroxyphenoxy)ethylacrylat) verwendet, als Vertreter der Benzotriazole wurden Tinuvin® 327 (2,4-Di-tert-butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)phenol) und Chiguard® 323 (2-(2'-Hydroxy-5'-methacryloxyethylphenyl)-2H-benzotriazol) ausgewählt. Zudem wurde das üblicherweise als optischer Aufheller eingesetzte Benzoxazol TBT (2,2'-(2,5-Thiophendiyl)bis(5-tert-butylbenzoxazol)) als Lichtabsorber getestet. Die Auswahl der Absorber richtete sich danach, dass eine gewisse Löslichkeit der organischen Moleküle in den Harzsystemen zu erwarten war. Entscheidend war ebenso der Absorptionsbereich der Moleküle, welcher einerseits für seine Funktion im Emissionsbereich des DLP-Druckers liegen muss und andererseits möglichst im Randbereich des sichtbaren Spektrums, um eine starke Materialverfärbung zu vermeiden. Vorteilhaft an den Absorbern Chiguard® 323 bzw. Cyasorb® UV 416 sind zudem deren Methacrylat- bzw. Acrylatgruppen, welche für eine kovalente Anbindung an die Harzmatrix dienen können.

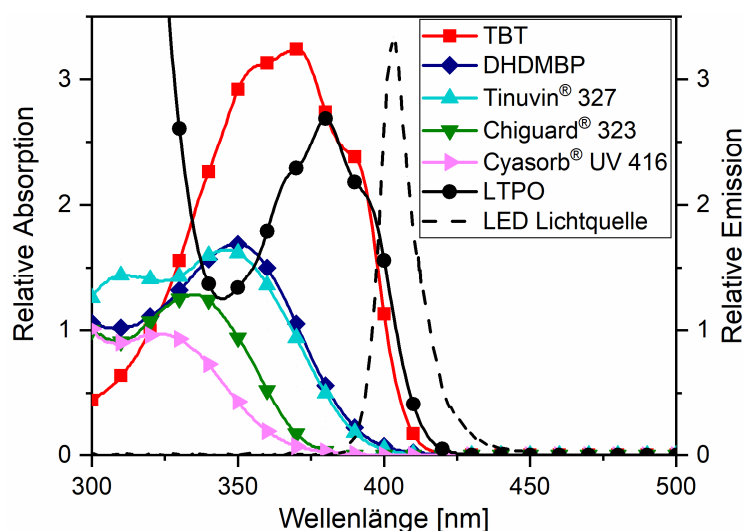
---

<sup>2</sup> Der größte Teil dieses Kapitels wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiedergegeben. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2021, 138, e49691.

Da die Literaturspektren der oben beschriebenen Moleküle nur in verschiedenen Lösungsmitteln und Konzentrationen zur Verfügung standen, wurden zunächst vergleichbare Absorptionsspektren der Lichtabsorber aufgenommen. Anschließend wurde die Durchhärtungstiefe sowie die Transluzenz der Harz-Absorber-Systeme gemessen, um von den am besten geeigneten Systemen die Überpolymerisation zu bestimmen. Vor dem Hintergrund, dass es sich hier um die Entwicklung von neuen Materialien handelt, wurden zur Vervollständigung im Anschluss der Polymerisationsumsatz und die mechanischen Eigenschaften bestimmt sowie Zytotoxizitätstests durchgeführt.

#### 4.2.2.1. Absorptionsspektren der Lichtabsorber

Die fünf Lichtabsorber TBT, DHDMBP, Tinuvin® 327, Chiguard® 323 und Cyasorb® UV 416 (0,1 mmol/l Acetonitril) und der Photoinitiator LTPO (5 mmol/l Acetonitril) wurden mittels UV-VIS Spektroskopie untersucht. Für einen erfolgreichen Einsatz im DLP-Druck sollten deren Absorptionsspektren einen überlappenden Bereich mit dem Emissionsspektrum der Drucker-LED (Maximum bei 405 nm) besitzen. Abbildung 35 gibt einen Überblick über die Absorptionsbereiche und die Positionen der Maxima der jeweiligen Additive. Das Emissionsspektrum der LED-basierten Lichtquelle ist in schwarz-gestrichelter Linie dargestellt.



**Abbildung 35:** Gemessene Absorptionsspektren der Lichtabsorber TBT, DHDMBP, Tinuvin® 327, Chiguard® 323 und Cyasorb® UV 416, sowie des Photoinitiators LTPO jeweils in Acetonitril. Das Emissionsspektrum der LED des DLP-Druckers ist in schwarz-gestrichelter Linie aufgetragen.

Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[137]</sup> veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2021, 138, e49691.

Das Spektrum des Photoinitiators weist eine große Überlappung mit dem Spektrum der DLP-Drucker-Lichtquelle auf, was die gute Eignung des Initiators bestätigt. Die Spektren der Lichtabsorber zeigen deutliche Unterschiede in der Position der Absorptionsmaxima und -intensität. Die Spektren von Chiguard® 323 und Cyasorb® UV 416 liegen weit im UV-Bereich mit Maxima um etwa 330 nm und besitzen keine relevante Überlappung mit dem Spektrum der DLP-Drucker-Lichtquelle. Die Absorptionsspektren von DHDMBP und Tinuvin® 327 weisen eine geringe Überlappung mit dem Spektrum der Lichtquelle auf. Deren Absorptionsmaxima werden auch erst im UV-Bereich bei etwa 350 nm erreicht. Die maximale Absorption von TBT reicht von etwa 350 nm bis 380 nm und damit zeigt das Spektrum eine große Überlappung mit dem Emissionsspektrum der Lichtquelle, vergleichbar mit der des Photoinitiators. Dieses Absorptionsverhalten mit der im Vergleich zu den weiteren Absorbieren größten Überlappung macht TBT zum vielversprechendsten Kandidaten für die im folgenden Kapitel durchgeführten Schichtstufentests.

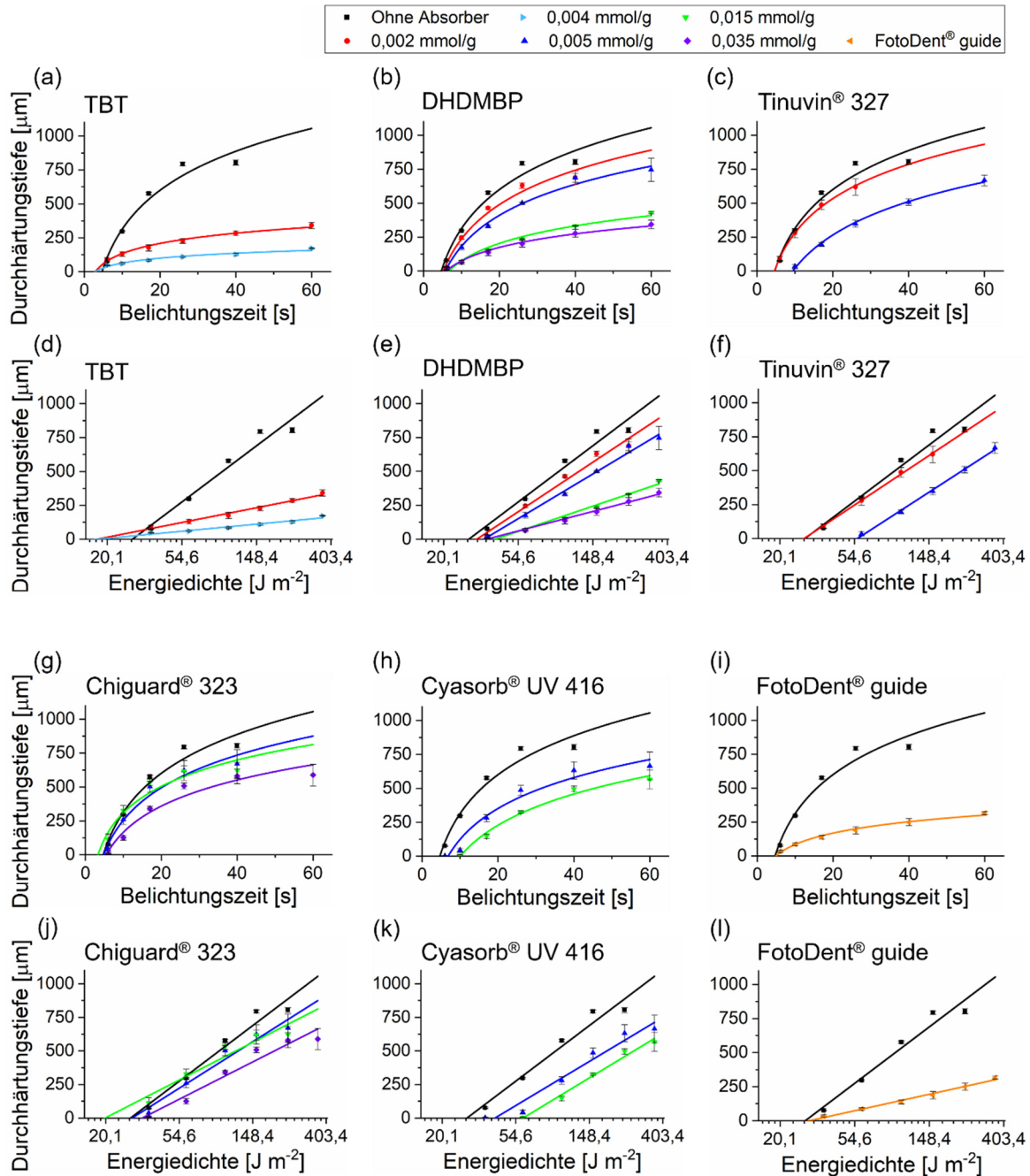
### *4.2.2.2. Schichtstufentests der Harz-Absorber-Systeme*

Zur Ermittlung der Durchhärtungstiefe der verschiedenen Harz-Absorber-Systeme bei variabler Belichtungszeit, wurden die folgenden Schichtstufentests (Abbildung 36) durchgeführt (genaue Versuchsbeschreibung siehe Experimentalteil Kapitel 7.5). Die schrittweise Erhöhung der Belichtungszeit ermöglicht es, den Einfluss der Absorber auf die Durchhärtungstiefe zu bestimmen. Zum Vergleich wurden auch das Harzsystem 1 ohne Absorber und FotoDent® guide als kommerzielles Vergleichsmaterial untersucht. Bei FotoDent® guide handelt es sich um ein im DLP-Druck eingesetztes Material zur Herstellung von dentalen Bohrschablonen.

Für alle Materialsysteme gilt: Eine längere Belichtungszeit führt zu einer größeren Durchhärtungstiefe, wobei die Absorberkonzentration einen signifikanten Einfluss darauf hat. Die Verwendung von TBT (Abbildung 36a) führt zur größten Verringerung der Durchhärtungstiefe mit dem im Vergleich zu den anderen Absorbieren kleinsten Absorbergehalt. Daher stellt TBT das effektivste Additiv für das Harzsystem 1 dar. Die Durchhärtungstiefe kann demnach bei einer TBT-Konzentration von nur 0,004 mmol/g

## 4. Ergebnisse und Diskussion

bei der höchsten Belichtungszeit von 60 s um 84 % reduziert werden. Wegen der großen Überlappung des Absorptionsspektrums von TBT mit dem Emissionsspektrum der Drucker-LED wird nur eine sehr geringe Konzentration des Absorbers benötigt.



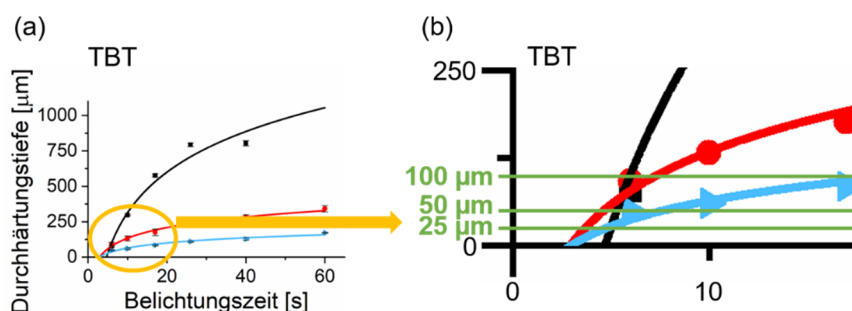
**Abbildung 36:** Durchhärtungstiefe aufgetragen über der Belichtungszeit bzw. Energiedichte der Harz-Absorber-Systeme mit (a) bzw. (d) TBT, (b) bzw. (e) DHDMBP, (c) bzw. (f) Tinuvin® 327, (g) bzw. (j) Chiguard® 323, (h) bzw. (k) Cyasorb® UV 416 und (i) bzw. (l) des kommerziellen Materials FotoDent® guide. Die Auftragungen über die Energiedichte sind semi-logarithmisch dargestellt. Die schwarzen Kurven stellen das Material ohne Absorber dar, die orangenen Kurven FotoDent® guide. Alle weiteren Farben stehen für die unterschiedlichen Konzentrationen an Absorber.

Teile der Abbildung wurden in Kolb *et al.*<sup>[137]</sup> veröffentlicht und werden hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2021, 138, e49691.



Ähnliche Ergebnisse wurden für das Harz-Absorber-System mit DHDMBP erhalten. Abbildung 36b zeigt, dass die Durchhärtungstiefe signifikant reduziert werden kann. Für einen großen Effekt wird jedoch mit DHDMBP eine im Vergleich zu TBT höhere Konzentration benötigt. Bei der maximalen Absorberkonzentration von 0,035 mmol/g und der längsten Belichtungszeit kann die Durchhärtungstiefe um 67 % verringert werden. Die weiteren drei Harz-Absorber-Systeme mit Tinuvin® 327, Chiguard® 323 und Cyasorb® UV 416 zeigen zwar auch einen Effekt bei der Reduzierung der Durchhärtungstiefe, dieser ist jedoch deutlich geringer im Vergleich zu den Absorbieren TBT und DHDMBP. Dieses Verhalten ist bei Chiguard® 323 und Cyasorb® UV 416 auf deren sehr geringe Überlappung mit dem Spektrum der Drucker-LED zurückzuführen. Zudem wurde für Cyasorb® UV 416 bei 0,015 mmol/g und für Tinuvin® 327 bei 0,005 mmol/g die Löslichkeitsgrenze im Harz erreicht, weshalb diese nicht mit höherer Konzentration eingesetzt werden konnten.

Im Vergleich zum Harzsystem 1 ohne Absorber verlaufen die Kurven der Durchhärtungstiefe der Harz-Absorber-Systeme bei kleiner Belichtungszeit weniger steil und flachen bei zunehmender Belichtungszeit deutlich stärker ab. Da beim DLP-Druck mit Schichtstärken von 25, 50 und 100 µm gearbeitet wird, sind die Kurvenverläufe in diesem Bereich am Beispiel von TBT in Abbildung 37 nochmals separat dargestellt. Die Vergrößerung des relevanten Bereichs (Abbildung 37b) zeigt, dass die schwarze Kurve des Harzsystems 1 ohne Absorber bei einer Durchhärtungstiefe zwischen 25 und 100 µm sehr steil verläuft. Somit erfährt das Harzsystem 1 ohne Absorber bei einer kleinen Erhöhung der Belichtungszeit einen großen Anstieg der Durchhärtungstiefe und umgekehrt. Dies ist von Nachteil, da nur kleine Abweichungen von den idealen Druckparametern zu großen Fehlern bei der resultierenden Schichtstärke führen. Daher ist es in diesem Fall schwieriger, eine bestimmte Schichtstärke einzustellen. Auch gerätebedingte kleine Abweichungen in der Belichtungsenergie haben hier einen großen Einfluss auf die Durchhärtungstiefe, was zu großen Schwankungen führt. Im Vergleich dazu schneidet die hellblaue Kurve des Harz-Absorber-Systems mit 0,004 mmol/g TBT die eingezeichneten Linien der Durchhärtungstiefen in sehr flachem Winkel. Hier verändert sich also die Durchhärtungstiefe bei Abweichungen in der Belichtungszeit nur sehr wenig, was eine hohe Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Druckversuche bedeutet.



**Abbildung 37:** (a) Durchhärtungstiefe aufgetragen über der Belichtungszeit des Harz-Absorber-Systems TBT und (b) vergrößerte Aufnahme des relevanten Bereichs der DLP-Druck-Schichtstärken (25 - 100 µm).

Die Abbildung 36d, e, f, j und k zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der Durchhärtungstiefe und dem Logarithmus der Energiedichte der Belichtung. Dieses Verhalten kann gut mit der Arbeitskurve der Gleichung (5) (siehe Kapitel 3.4) angenähert werden. Somit folgen die Materialien dem Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetz. Die Eindringtiefe  $D_p$ , also die Tiefe, bei der die Lichtintensität auf  $1/e$  abgesunken ist, stellt eine charakteristische Konstante für jedes Material dar und kann über die Steigung der linearen Kurven bestimmt werden (siehe Tabelle 1). Mit steigender Absorberkonzentration nimmt die Steigung und damit  $D_p$ , wie zu erwarten, ab.

**Tabelle 1:** Eindringtiefe  $D_p$  der Harz-Absorber-Systeme mit unterschiedlichen Konzentrationen der Lichtabsorber DHDMBP, Tinuvin® 327, TBT, Chiguard® 323 und Cyasorb® UV 416.  $D_p$  entspricht der Steigung der linearen Kurven aus Abbildung 36 (d) - (f), (j) und (k).

Absorberkonzentration [mmol/g]	$D_p$ [µm]				
	TBT	DHDMBP	Tinuvin® 327	Chiguard® 323	Cyasorb® UV 416
0	414	414	414	414	414
0,002	108	364	364	-	-
0,004	52	-	-	-	-
0,005	-	329	355	346	328
0,015	-	186	-	280	332
0,035	-	143	-	278	-

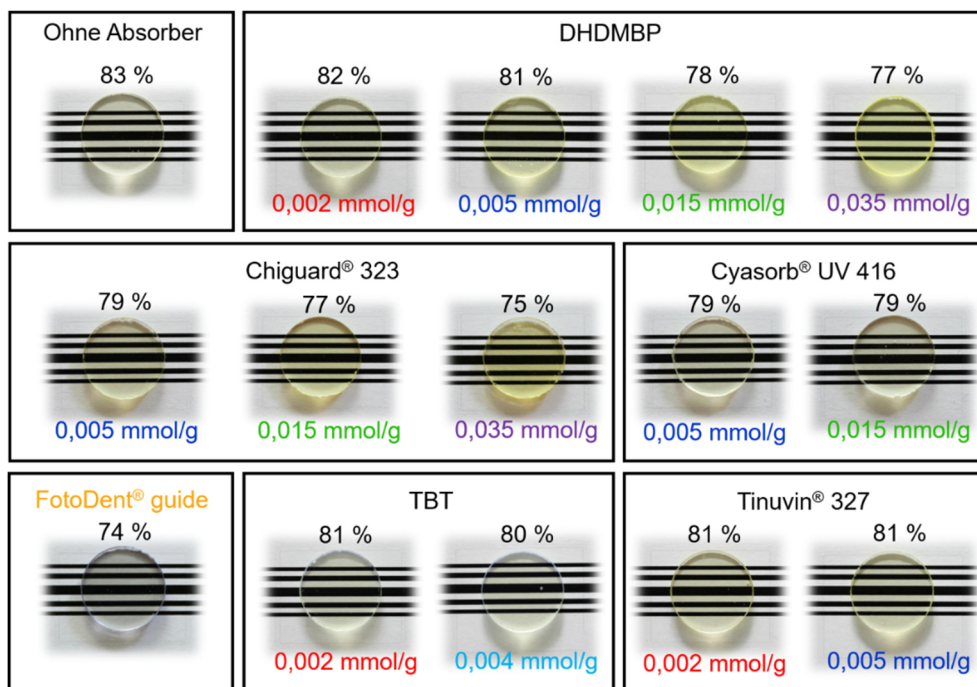
Ein Vergleich der bisher diskutierten Ergebnisse mit Abbildung 36i und l zeigt, dass bei den Harz-Absorber-Systemen mit den entsprechenden Konzentrationen an TBT bzw. DHDMBP die Durchhärtungstiefe ähnlich stark reduziert wird wie beim kommerziellen FotoDent® guide. Die größte Verringerung der Durchhärtungstiefe wurde mit TBT mit

einer Konzentration von 0,004 mmol/g erzielt. Damit liegt die Durchhärtungstiefe in einem für den DLP-Druck optimalen Bereich.

Insgesamt konnten Harz-Absorber-Systeme entwickelt werden, mit denen geringe Eindringtiefen sichergestellt werden können. Dies ist für die Herstellung von DLP-gedruckten filigranen und komplexen Bauteilen mit überhängenden Strukturen bzgl. einer hohen Auflösung in z-Richtung besonders wichtig.

#### 4.2.2.3. Transluzenz der gehärteten Harz-Absorber-Systeme

Da es das Ziel ist, hochtransluzente Materialien mit hoher Dimensionsgenauigkeit zu drucken, wurde der Einfluss der verwendeten Lichtabsorber auf die optische Wirkung der Materialien untersucht. Die Ergebnisse der Transluzenzmessungen sind in Abbildung 38 gezeigt.



**Abbildung 38:** Transluzenzwerte der gehärteten Harz-Absorber-Systeme (mit DHDMBP, Tinuvin® 327, TBT, Chiguard® 323 und Cyasorb® UV 416) mit unterschiedlichen Lichtabsorber-Konzentrationen im Vergleich zum gehärteten Harzsystem 1 ohne Absorber und zum kommerziellen FotoDent® guide. Die jeweiligen Prüfplättchen ( $d = 2 \text{ mm}$ ;  $\varnothing = 18 \text{ mm}$ ) sind ebenso abgebildet.

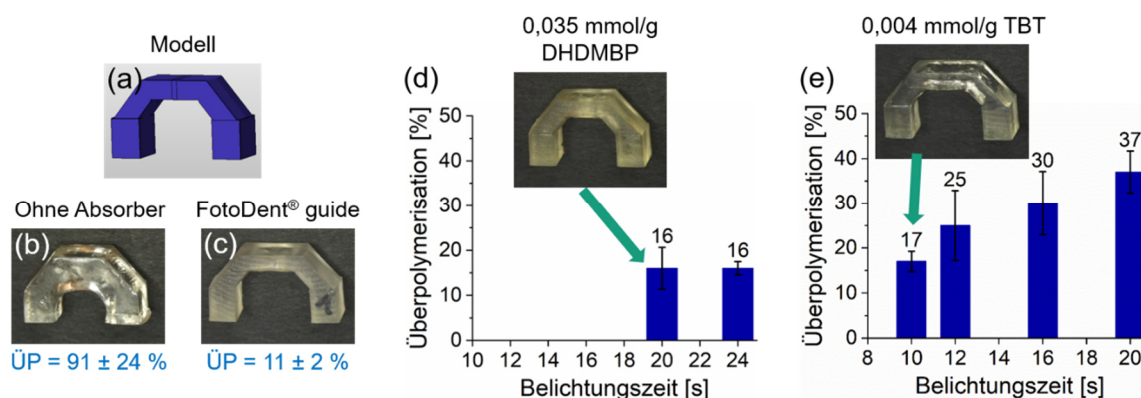
Teile der Abbildung wurden in Kolb *et al.*<sup>[137]</sup> veröffentlicht und werden hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, J. Appl. Polym. Sci., 2021, 138, e49691.

Das gehärtete Harzsystem 1 ohne Absorber besitzt einen hohen Ausgangswert mit einer Transluzenz von 83 %. Durch den Einsatz der Absorber reduziert sich die Transluzenz nur sehr geringfügig. Da die Verringerung der Transluzenz hauptsächlich auf die Absorption

von kurzweiligem blauem Licht durch die Lichtabsorber zurückzuführen ist, entsteht eine leichte Gelbfärbung der Harz-Absorber-Systeme, welche mit steigendem Absorbergehalt zunimmt. Ein Vergleich der Materialien, die am effektivsten in den Schichtstufentests waren, ergibt für das gehärtete Harz-Absorber-System mit 0,004 mmol/g TBT eine höhere Transluzenz (80 %) und deutlich geringere Gelbfärbung als für das gehärtete Harz-Absorber-System mit 0,035 mmol/g DHDMBP (77 %). Alle gehärteten Harz-Absorber-Systeme sind transluzenter als das kommerzielle FotoDent® guide mit einer Transluzenz von 74 %. Zusammenfassend ist aus optischer Sicht TBT der vielversprechendste Absorber, da die entsprechenden gehärteten Harz-Absorber-Systeme hohe Transluzenzen und eine sehr geringe Gelbfärbung haben.

#### 4.2.2.4. Überpolymerisation der Harz-Absorber-Systeme

Mit den zwei vielversprechendsten Harz-Absorber-Systemen mit TBT (0,004 mmol/g) und DHDMBP (0,035 mmol/g) wurden weiterführende Untersuchungen hinsichtlich der Überpolymerisation in z-Richtung durchgeführt. Dazu wurden Brückenbauteile (Modellbauteil siehe Abbildung 39a) DLP-gedruckt und für jedes Material unterschiedliche Belichtungszeiten getestet, um die minimale Belichtungszeit zu finden, bei der noch eine gute Oberflächenqualität des Bauteils vorhanden ist. Die Ergebnisse der Überpolymerisationstests und die Photographien der dazugehörigen Brücken sind in Abbildung 39 gezeigt. Zusätzliche Photographien der Brücken aus unterschiedlichen Richtungen sind in Abbildung A 1 (Anhang) zu finden.



**Abbildung 39:** Modell der Brücke (a), Überpolymerisation des Harzsystems 1 ohne Absorber (b), der Harz-Absorber-Systeme mit DHDMBP (0,035 mmol/g) (d) und TBT (0,004 mmol/g) (e) und des kommerziellen FotoDent guide (c).

Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[137]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, J. Appl. Polym. Sci., 2021, 138, e49691.

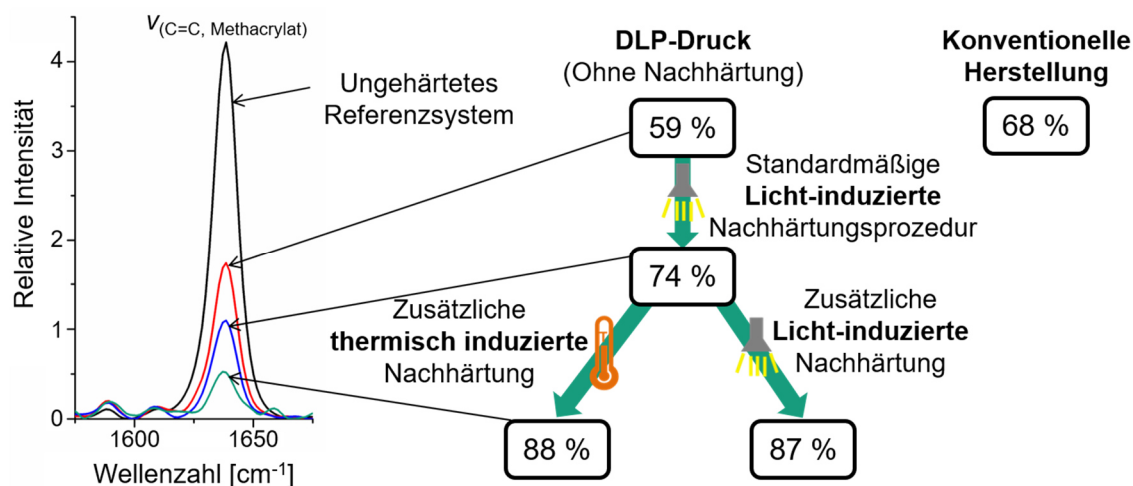
Die Brücke des Harzsystems 1 ohne Absorber zeigt erwartungsgemäß eine sehr hohe Überpolymerisation (Abbildung 39b). In allen Raumrichtungen konnten keine scharfen Kanten und planen Oberflächen gedruckt werden. Insbesondere am Überhang der Brücke ist die Überpolymerisation deutlich sichtbar. Dass alleine die Reduzierung der Belichtungszeit dieses Problem nicht behebt, da bei zu geringer Belichtungszeit die Oberflächenqualität des Bauteils unzureichend ist, wurde bereits am Anfang des Kapitels 4.2 in Abbildung 32 gezeigt. Durch die Verwendung des Absorbers DHDMBP konnte die Überpolymerisation auf nur 16 % und bei Verwendung von TBT auf nur 17 % gesenkt werden (Abbildung 39d und e). Im Fall von TBT ist eine deutliche Abhängigkeit der Überpolymerisation von der Belichtungszeit ersichtlich. Die jeweiligen Fotografien der Bauteile zeigen deren ausgezeichnete Oberflächenqualität. Somit kann mit beiden Lichtabsorbern die z-Auflösung deutlich verbessert werden. Tests mit dem kommerziellen FotoDent® guide (Abbildung 39c) zeigen eine Überpolymerisation von 11 %. Da die Werte der Harz-Absorber-Systeme im gleichen Bereich wie die des kommerziellen Materials liegen, kann die Überpolymerisation als ausreichend klein betrachtet werden.

### 4.2.2.5. Polymerisationsumsatz

Weiterhin wurde der Polymerisationsumsatz untersucht (Abbildung 40), da dieser einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und die Biokompatibilität hat. Dafür wurden konventionell hergestellte und DLP-gedruckte Prüfkörper mit verschiedenen Nachhärtungsvarianten miteinander verglichen.

Zunächst wurde der Doppelbindungsumsatz direkt nach dem DLP-Druck ohne weitere Nachhärtung bestimmt. Das Harzsystem 1 ohne Absorber zeigt dabei einen Umsatz von 59 %, was erwartungsgemäß geringer ist als der Umsatz der konventionell lichtgehärteten Prüfkörper (68 %). Durch die standardmäßige lichtinduzierte Nachhärtungsprozedur (siehe Kapitel 4.1.3, Methode 3) kann der Umsatz auf 74 % erhöht werden, was bereits über dem Wert bei konventioneller Herstellung liegt. Durch einen zusätzlichen Lichthärtungs- oder thermischen Härtungsschritt können sehr hohe Umsatzraten von fast 90 % erreicht werden. Obwohl LTPO ein Photoinitiator ist, hat die thermische

Nachhärtung einen signifikanten Effekt in den Experimenten. Es ist für Photoinitiatoren bekannt, dass eine thermische Nachhärtung nach einer vorhergehenden lichtinduzierten Härtung den Umsatz steigern kann.<sup>[184,185]</sup>

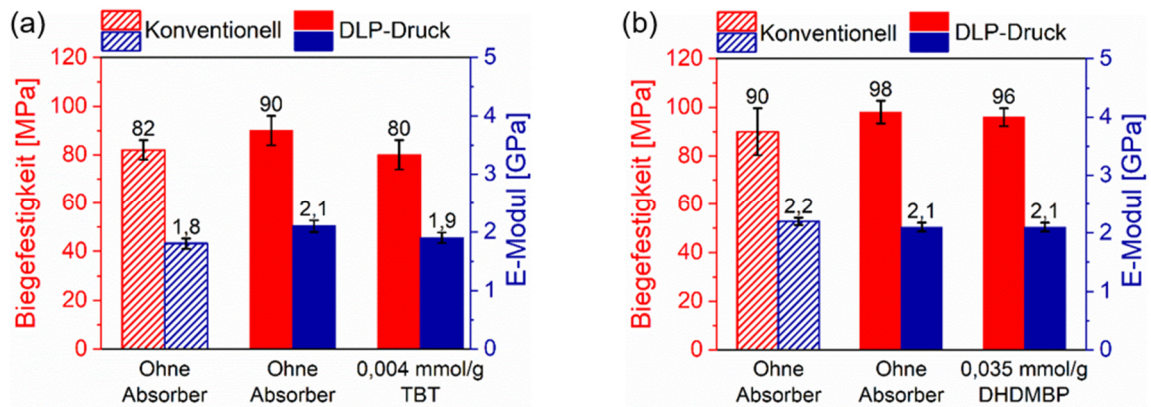


**Abbildung 40:** Doppelbindungsumsatz von DLP-gedruckten Prüfkörpern des Harzsystems 1 ohne Absorber mit verschiedenen Nachhärtungsverfahren im Vergleich zur konventionellen Herstellung der Prüfkörper. Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[137]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2021, 138, e49691.

Auch beim Harz-Absorber-System mit TBT (0,004 mmol/g) konnten hohe Umsätze erzielt werden. Bei diesem Material führt die Kombination einer Licht- und thermischen Nachhärtung zu einem Umsatz von 85 %. Die zweifache Anwendung einer lichtinduzierten Nachhärtung ergibt einen geringeren Umsatz von 73 %. Somit kann bei der Verwendung von TBT als Lichtabsorber durch die Kombination von Licht- und thermischer Nachhärtung ein fast genauso hoher Doppelbindungsumsatz wie ohne Absorber erhalten werden.

#### 4.2.2.6. Mechanische Eigenschaften der gehärteten Harz-Absorber-Systeme

Der Einfluss der Absorber DHDMBP und TBT auf die mechanischen Eigenschaften (Biegefestigkeit und E-Modul) wurde ebenso untersucht. Die Ergebnisse in Abbildung 41 zeigen zudem den Vergleich zwischen den zwei verschiedenen Herstellungsmethoden (DLP-Druck und konventioneller Formguss).



**Abbildung 41:** Einfluss der Absorber TBT (0,004 mmol/g) (a) und DHDMBP (0,035 mmol/g) (b) sowie der Herstellungsmethode (DLP-gedruckt versus konventionelle Herstellung) auf die Biegefestigkeit und den E-Modul der gehärteten Harz-Absorber-Systeme im Vergleich zum gehärteten Harzsystem 1 ohne Absorber.

Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[137]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2021, 138, e49691.

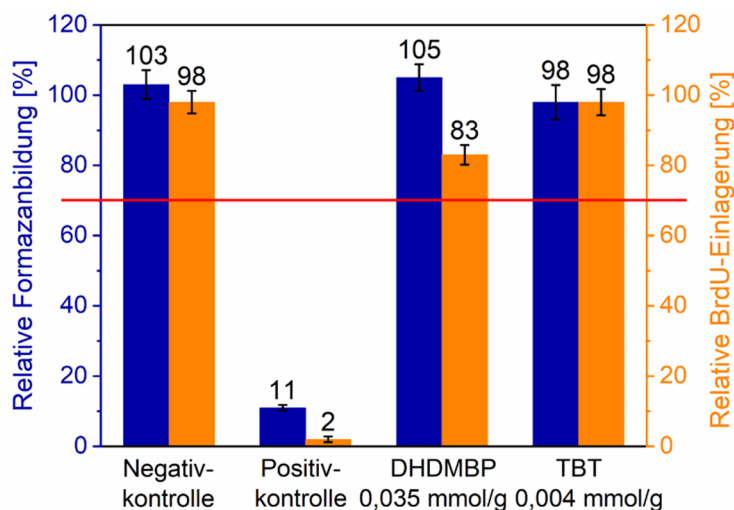
Die Biegefestigkeit der gedruckten Prüfkörper des Harzsystems 1 ohne Absorber ist in beiden Fällen signifikant höher als die der konventionell hergestellten (Abbildung 41a und b). Der Absorber DHDMBP hat keinen signifikanten Einfluss auf die Biegefestigkeit, wohingegen die Biegefestigkeit bei Verwendung von TBT leicht reduziert wird. Da sich die verwendeten Initiatoren und Nachhärtungsverfahren für die Harz-Absorber-Systeme mit DHDMBP und TBT, und entsprechend auch für die jeweiligen Harzsysteme ohne Absorber, unterscheiden (siehe Experimentalteil Kapitel 7.3.2 und 7.4), kann kein direkter Vergleich zwischen den zwei Absorbieren gezogen werden. Ein Vergleich des Gesamtpakets aus Material und jeweiligem Nachhärtungsverfahren zeigt jedoch, dass das gehärtete Harz-Absorber-System mit DHDMBP eine signifikant höhere Biegefestigkeit als das gehärtete Harz-Absorber-System mit TBT aufweist.

#### 4.2.2.7. Zytotoxizitätstests der gehärteten Harz-Absorber-Systeme

Um die Zellebensfähigkeit, also die Proliferation und Stoffwechselaktivität der Zellen zu beurteilen, wurden Extrakttests durchgeführt. Die Stoffwechselaktivität wurde mit dem Tetrazoliumsalz WST-1 bestimmt, welches in den Mitochondrien gesunder Zellen zu Formazan metabolisiert wird.<sup>[186,187]</sup> Die Zellproliferation wurde über den BrdU-Immunoassay, basierend auf der kolorimetrischen Messung des BrdU-Einbaus (Basenanalogon 5-Bromo-2'-desoxyuridin) während der DNA-Synthese, bestimmt. Im Allgemeinen wird



eine Zelllebensfähigkeit von mindestens 70 % (mit einer durchgezogenen Linie in Abbildung 42 markiert) als nicht zytotoxische Wirkung angesehen. Die Ergebnisse der gehärteten Harz-Absorber-Systeme mit DHDMBP und TBT sind in Abbildung 42 gezeigt.



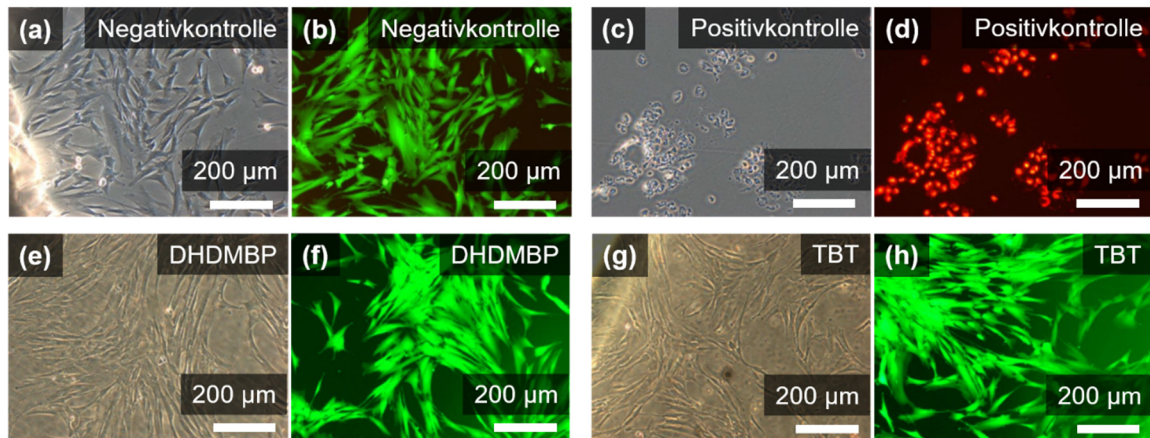
**Abbildung 42:** Über Extrakttests bestimmte Stoffwechselaktivität und Proliferation der humanen Fibroblastzellen für die gehärteten Harz-Absorber-Systeme mit DHDMBP (0,035 mmol/g) und TBT (0,004 mmol/g). Die Stoffwechselaktivität wurde über die Formazanbildung und die Zellproliferation über die BrdU-Einlagerung gemessen. Als Negativkontrolle wurde ein *High Density Polyethylene Film* („Polyethylen hoher Dichte“, RM-C) und als Positivkontrolle ein mit Zink-Diethyldithiocarbamat stabilisiertes Polyurethan (RM-A) verwendet.

Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[137]</sup> veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2021, 138, e49691.

Die Prüfkörper mit 0,035 mmol/g DHDMBP bzw. 0,004 mmol/g TBT zeigen mit 105 % bzw. 98 % Formazanbildung (relative Mengenangabe) keine Inhibierung der Stoffwechselaktivität. Die Prüfkörper mit TBT zeigen zudem einen sehr hohen Wert von 98 % relativer BrdU-Einlagerung, während die Prüfkörper mit DHDMBP eine leichte Inhibierung der Zellproliferation auslösen (BrdU-Einlagerung von 83 %). Da jedoch auch dieser Wert weit über 70 % liegt, zeigen beide gehärteten Harz-Absorber-Systeme somit keine zytotoxische Wirkung nach ISO 10993.

Zusätzlich wurden Direktkontakttests unter Verwendung einer Fluoreszenzlösung (Propidiumiodid/Fluoresceindiacetat) durchgeführt (siehe Abbildung 43). Vitale Zellen setzen Fluoresceindiacetat enzymatisch zu Fluorescein um und leuchten unter UV-Anregung grün. Membrangeschädigte Zellen interkalieren Propidiumiodid in die DNA und leuchten unter UV-Anregung rot/orange. Als Maß für die Zytotoxizität wird der Grad bzw. die Reaktivität von 0 bis 4 angegeben. Die Einteilung in einen Grad von höher als 2 wird als zytotoxische Wirkung angesehen.





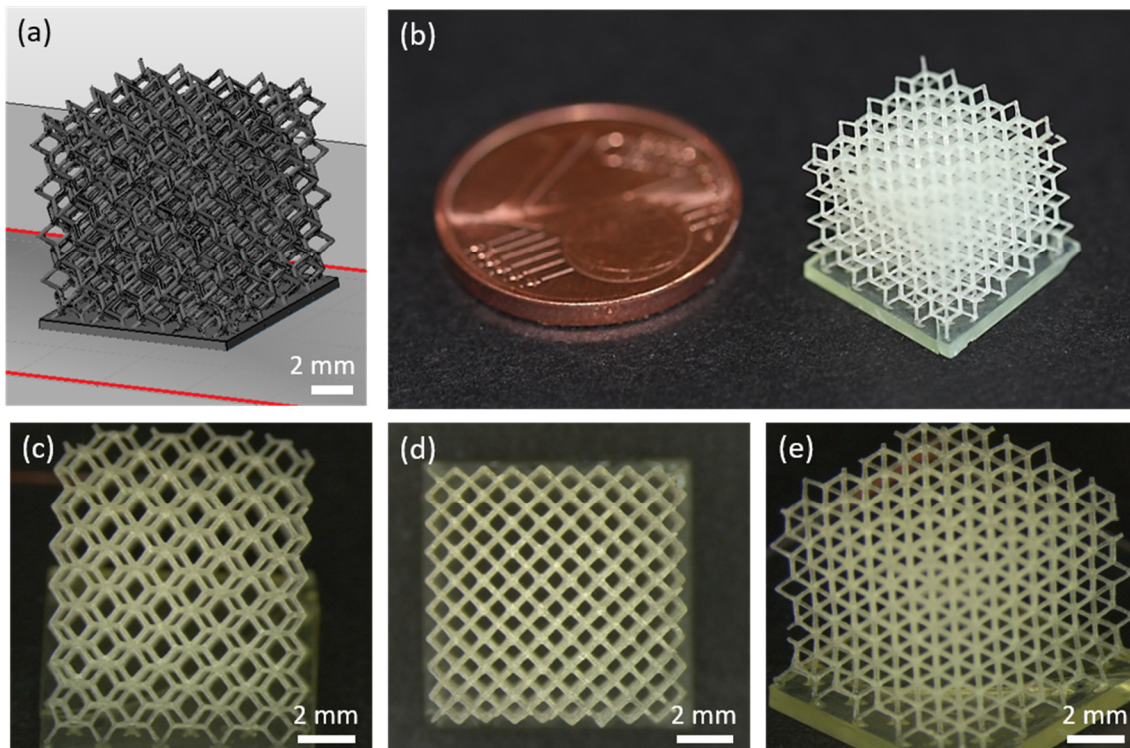
**Abbildung 43:** Direktkontakttests mit humanen Fibroblastzellen auf den gehärteten Harz-Absorber-Systemen mit DHDMBP (0,035 mmol/g) und TBT (0,004 mmol/g). Als Negativkontrolle wurde ein *High Density Polyethylene Film* („Polyethylen hoher Dichte“, RM-C) und als Positivkontrolle ein mit Zink-Diethyldithiocarbamat stabilisiertes Polyurethan (RM-A) verwendet. (a), (c), (e), (g): Mikroskopische Aufnahmen mit Phasenkontrast. (b), (d), (f), (h): Mikroskopische Aufnahmen mit Fluoreszenzdetektion. Vitale Zellen leuchten grün und membrangeschädigte Zellen rot/orange. Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[137]</sup> veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2021, 138, e49691.

Wie in Abbildung 43e - h zu sehen, zeigen die Zellen auf beiden gehärteten Harz-Absorber-Systemen eine für vitale, adhärente und proliferierende Zellen typische Morphologie (grün gefärbt). Es gibt keine nachweisbaren Zonen auf den Probekörpern, die einen zytotoxischen Effekt aufweisen. Dies entspricht einem Reaktivitätsgrad von 0. Zusammenfassend haben beide gehärteten Harz-Absorber-Systeme mit 0,035 mmol/g DHDMBP und 0,004 mmol/g TBT die Zytotoxizitätstests erfolgreich bestanden.

#### 4.2.2.8. DLP-Druck eines komplexen filigranen Bauteils

Mit dem Harz-Absorber-System mit 0,004 mmol/g TBT wurden Untersuchungen zum Druck eines komplexen Testbauteils durchgeführt. Abbildung 44a zeigt das Bauteilmodell mit den filigranen Strukturen und Abbildung 44b - e das erfolgreich gedruckte Bauteil. Das Modell der Gerüststruktur (Abbildung 44a) mit einer Kantenlänge von 1 cm besteht aus feinen Streben mit einer Dicke von 250 µm und einem hohen Porenvolumen von 92 %. Wie an den Aufnahmen zu sehen ist, konnte mit dem Harz-Absorber-System mit TBT diese Gitterkonstruktion mit den vielen filigranen Überhängen erfolgreich gedruckt werden. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 44c - e) zeigen das Bauteil aus drei unterschiedlichen Richtungen. Die Durchsicht durch die Poren des gesamten Bauteils aus allen Perspektiven bestätigt, dass das Testbauteil sehr präzise mit

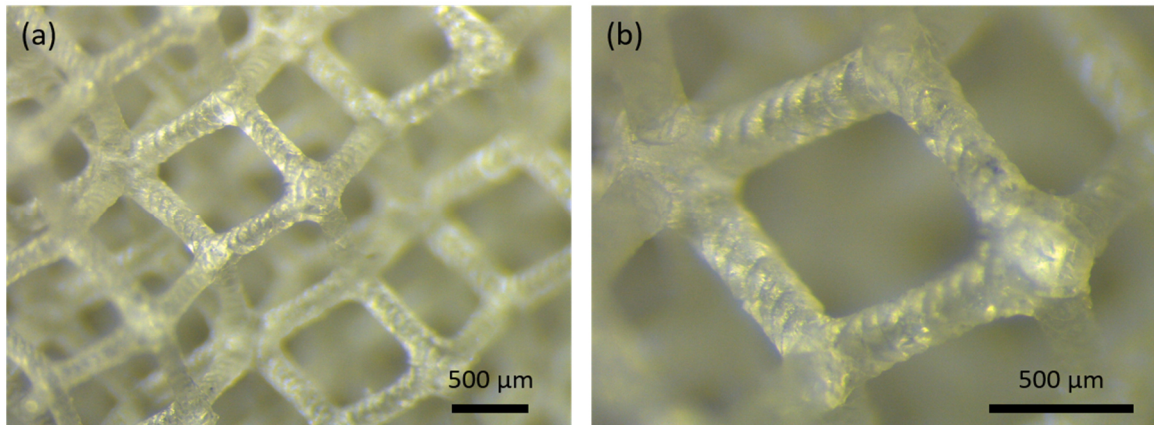
einer hohen Auflösung und Winkelgenauigkeit gedruckt werden konnte. Die in Abbildung 45 gezeigten lichtmikroskopischen Nahaufnahmen des gedruckten Würfels verdeutlichen die hohe Genauigkeit des Drucks. Der schichtweise Aufbau des Bauteils mit einer Schichtstärke von 50  $\mu\text{m}$  ist gut zu erkennen. Die Bestimmung der Strebendicke ergab einen Wert von  $231 \pm 11 \mu\text{m}$ . Unter Beachtung der lateralen Auflösung des Druckers mit  $\pm 19 \mu\text{m}$  (ein Pixel misst  $38 \times 38 \mu\text{m}$ ), stimmt der ausgemessene Wert gut mit der Strebendicke des Modells von 250  $\mu\text{m}$  überein.



**Abbildung 44:** (a) CAD-Modell, (b) Fotografie und (c) - (e) lichtmikroskopische Aufnahmen des DLP-gedruckten Testbauteils mit dem Harz-Absorber-System mit 0,004 mmol/g TBT aus unterschiedlichen Richtungen. Eine sehr hohe Auflösung und Qualität der filigranen Strukturen ist erkennbar. Der starke Gelbstich in (c) - (e) ist der Aufnahme mit dem Lichtmikroskop geschuldet.

Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[137]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, J. Appl. Polym. Sci., 2021, 138, e49691.

Die Verwendung eines komplexen und filigranen Bauteils, um damit zu zeigen, dass eine entwickelte Technik für realistischere komplexe Strukturen geeignet ist, wie z. B. für dentale Anwendungen oder als Scaffold, findet sich häufig in der Literatur.<sup>[69,70,82]</sup> Da die gedruckte filigrane Struktur alle wichtigen Geometrien, wie Poren, feine Streben und Überhänge besitzt, sollte es möglich sein, auch andere komplexe Strukturen mit der gezeigten Technik und dem Einsatz ORMOCER®-basierter Materialien herzustellen.



**Abbildung 45:** Lichtmikroskopische Nahaufnahmen der filigranen Gitterstruktur.

Zusammenfassend wurden in diesem Kapitel ORMOCER®-basierte Formulierungen auf Basis des dentalen Harzsystems 1 entwickelt, um die Dimensionsgenauigkeit von DLP-gedruckten Bauteilen in z-Richtung zu verbessern. Durch die Verwendung kleiner Mengen der Lichtabsorber DHDBMP und TBT wurde die Durchhärtungstiefe des Harzsystems verringert. Es wurde ein Prozess etabliert, um die Überpolymerisation zu quantifizieren. Die Ergebnisse zeigen, dass die Überpolymerisation in z-Richtung durch die Verwendung der mit Absorber versetzten Materialien signifikant reduziert werden kann. Zudem besitzen die DLP-gedruckten Prüfkörper ohne Absorber eine höhere Biegefestigkeit als die konventionell über Formguss hergestellten. DHDBMP hat dabei keinen Einfluss auf die Biegefestigkeit der DLP-gedruckten Prüfkörper, während TBT zu einer leicht reduzierten Biegefestigkeit führt. Die entwickelten Harz-Absorber-Systeme sind im gehärteten Zustand hochtranslucent (bis zu 80 % bei TBT) und das System mit TBT zeigt eine minimale und damit deutlich geringere Gelbfärbung als das System mit DHDBMP. Weiterhin sind beide gehärteten Harz-Absorber-Systeme biologisch verträglich, wie durch Zytotoxizitätstests bestätigt werden konnte. Schließlich konnte mit dem aus optischer Sicht aussichtsreichsten Material (Harz-Absorber-System mit TBT) eine dreidimensionale filigrane Gerüststruktur mit sehr hoher Auflösung gedruckt werden. Diese Arbeiten bahnen den Weg für zukünftige anwendungsbezogene Ansätze, insbesondere überall dort, wo transluzente Materialien benötigt werden, wie z. B. im Bereich der Mikrofluidik, sowie in dentalen, medizinischen und optischen Anwendungen.

### 4.2.3. Verwendung von anorganischen Lichtabsorbern

Neben der Verwendung von organischen Molekülen als Lichtabsorber (siehe Kapitel 4.2.2) sollen in diesem Kapitel anorganische Materialien in Form von Nanopartikeln als Lichtabsorber für transparente Materialien untersucht werden. Im Gegensatz zu Kapitel 4.2.1 geht es hier nicht um die Streuung von Licht an Partikelaggregaten, sondern um die Absorption von Licht durch fein verteilte Primärpartikel. Isolierte Nanopartikel besitzen die Eigenschaft, aufgrund ihrer Größe „nicht mehr gesehen“ zu werden, d. h. sie sind im sichtbaren Bereich transparent, unabhängig von der Brechzahldifferenz der Partikel und des sie umgebenden Mediums. Somit ist die Voraussetzung für transparente Materialien gegeben. Bei Nanopartikeln bestimmter Materialien (z. B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) wird UV-Strahlung jedoch effektiv absorbiert.<sup>[107,114,115,117]</sup> Somit können Nanopartikel als anorganische Lichtabsorber angesehen werden.

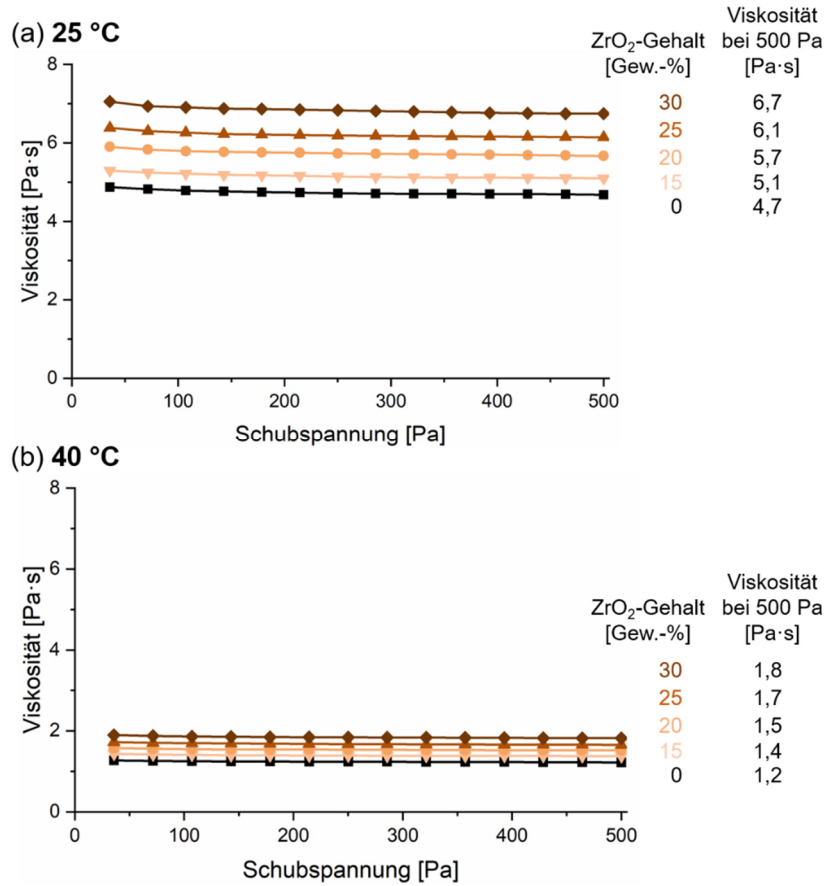
In diesem Kapitel wurden silanisierte  $\text{ZrO}_2$ -Nanopartikel mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 7 - 10 nm als anorganische Lichtabsorber eingesetzt, mit dem Ziel, die Maßhaltigkeit zu verbessern. Um den Einfluss der nanopartikulären Füllstoffe auf die rheologischen Eigenschaften des Harzsystems zu untersuchen, wurden Nanokomposite mit  $\text{ZrO}_2$ -Gehalten von 15, 20, 25 und 30 Gew.-% hergestellt und hinsichtlich ihrer Viskosität charakterisiert. Anschließend wurde die Transluzenz des Nanokomposits mit dem höchsten Füllstoffgehalt gemessen, sowie die Überpolymerisation und die mechanischen Eigenschaften an DLP-gedruckten Bauteilen bestimmt.

#### 4.2.3.1. Rheologische Eigenschaften der Nanokomposite

Die rheologischen Untersuchungen an den Nanokompositen wurden bei 25 und 40 °C durchgeführt (Abbildung 46). Die Viskositäten verringern sich mit steigender Schubspannung kaum, sodass im Wesentlichen von einem newtonschen Verhalten zu sprechen ist. Bei einer Temperatur von 25 °C nimmt die Viskosität mit Zugabe der  $\text{ZrO}_2$ -Nanopartikel im Vergleich zum Harzsystem 1 (4,7 Pa·s) nur geringfügig bis auf 6,7 Pa·s bei 30 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$  zu, daher ist hinsichtlich der Viskosität eine gute Druckbarkeit der Komposite zu erwarten. Bei Erhöhung der Temperatur auf 40 °C sinken die Viskositäten auf etwa ein Viertel der Ausgangswerte. Im Vergleich zum Silica-Nanokomposit K5 aus



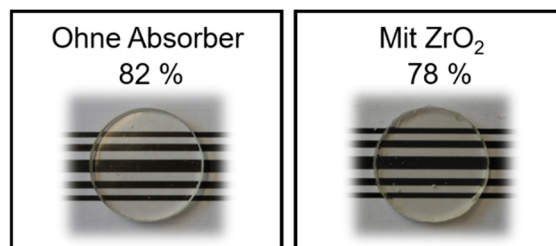
Kapitel 4.1.2.1, welches ebenfalls zu 30 Gew.-% (16 Vol.-%) gefüllt ist (11 Pa·s bei 25 °C), ist die Viskosität des ZrO<sub>2</sub>-Nanokomposits wegen des wesentlich kleineren volumetrischen Anteils (7,9 Vol.-%) erwartungsgemäß deutlich geringer.



**Abbildung 46:** Viskositätsverläufe der Nanokomposite im Vergleich zum zugrundeliegenden Harzsystem 1 bei steigender Schubspannung.

#### 4.2.3.2. Transluzenz des Nanokomposits

Um die Veränderungen der optischen Eigenschaften des gehärteten Harzsystems 1 durch Zugabe der ZrO<sub>2</sub>-Partikel zu untersuchen, wurde die Transluzenz des Nanokomposits mit 30 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> im gehärteten Zustand gemessen (Abbildung 47).

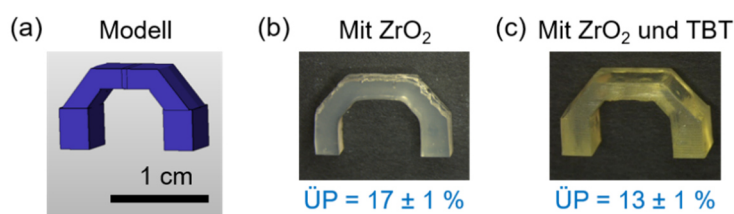


**Abbildung 47:** Transluzenzwert des Nanokomposits mit 30 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> im Vergleich zum ungefüllten gehärteten Harzsystem 1 und Fotos der zugehörigen Prüfplättchen ( $d = 2 \text{ mm}$ ;  $\varnothing = 18 \text{ mm}$ ).

Die Transluzenz des gehärteten Harzsystems 1 ohne Absorber liegt bei 82 % und nimmt bei einem Anteil von 30 Gew.-%  $ZrO_2$  lediglich auf 78 % ab. Das optische Erscheinungsbild des Materialsystems wird dementsprechend durch die Verwendung der  $ZrO_2$ -Nanopartikel nicht nennenswert beeinflusst. Dies bestätigt, dass die Nanopartikel gut dispergiert im Komposit vorliegen und aufgrund ihrer geringen Größe trotz der vom Harzsystem 1 stark abweichenden Brechzahl ( $ZrO_2$ :  $n_D = 1,85^{[188]}$ ; gehärtetes Harzsystem 1:  $n_D = 1,50$ ) nicht zu einer relevanten Lichtstreuung und -brechung führen.

### 4.2.3.3. Überpolymerisation der Nanokomposite

Im Anschluss wurde die Überpolymerisation des Nanokomposits mit 30 Gew.-%  $ZrO_2$  und eines weiteren Nanokomposits, welches bei ansonsten gleicher Zusammensetzung zusätzlich den organischen Lichtabsorber TBT mit einer Konzentration von 0,004 mmol/g enthält, bestimmt. Hierfür wurden, wie in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2.4, Brücken mit unterschiedlichen Belichtungszeiten hergestellt und zur Bestimmung der bestmöglichen Überpolymerisation die Brücken mit der geringstmöglichen Belichtungszeit bei gleichzeitig noch sehr guter Qualität verwendet. Die resultierenden Überpolymerisationswerte sind in Abbildung 48 dargestellt.



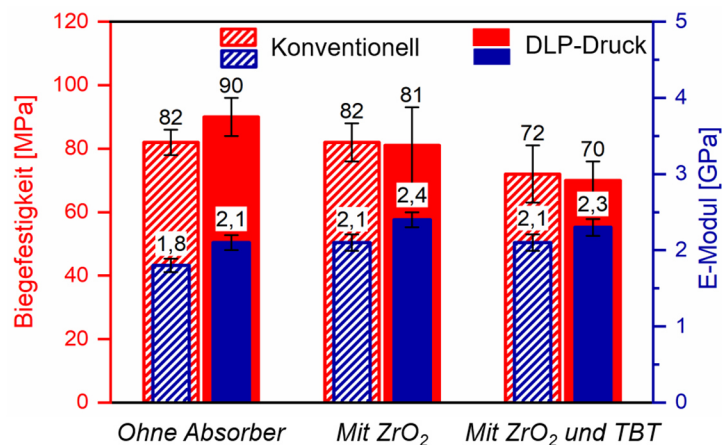
**Abbildung 48:** Modell der Brücke (a), Überpolymerisation des Nanokomposits mit 30 Gew.-%  $ZrO_2$  (b) ohne bzw. (c) mit dem organischen Absorber TBT.

Beim Nanokomposit mit 30 Gew.-%  $ZrO_2$  wurde bei einer Belichtungszeit von 8 s eine sehr geringe Überpolymerisation von 17 % erreicht. Dies ist derselbe Wert, der bisher bestenfalls mit dem organischen Lichtabsorber TBT erzielt wurde (siehe Kapitel 4.2.2.4). Daraus lässt sich schließen, dass die  $ZrO_2$ -Nanopartikel einen signifikanten Einfluss auf die Absorptionsfähigkeit des Komposits bei 405 nm haben. Dass dieser Effekt in solch starker Ausprägung auftritt und dass  $ZrO_2$  dadurch als exzellenter anorganischer Absorber fungieren kann, stellt eine wichtige Erkenntnis bei der Reduktion der Überpolymerisation dar. Im Vergleich dazu beträgt die Überpolymerisation des

Nanokomposits, bei dem die  $ZrO_2$ -Nanopartikel mit dem organischen Absorber TBT kombiniert wurden, bei einer minimalen Belichtungszeit von 16 s lediglich 13 %, was eine weitere signifikante Verbesserung bedeutet und den bisher geringsten Wert darstellt. Der Wert der Überpolymerisation ist mit dem des kommerziellen FotoDent® guide (11 %, siehe Kapitel 4.2.2.4) vergleichbar. Durch die Kombination des organischen Absorbers TBT und den  $ZrO_2$ -Nanopartikeln als anorganischer Absorber können also deutlich bessere Überpolymerisationswerte bei gleichzeitig hoher Transluzenz erreicht werden.

#### 4.2.3.4. Mechanische Eigenschaften der Nanokomposite

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der Nanokomposite ohne und mit TBT wurden die Prüfstäbchen sowohl gedruckt als auch konventionell hergestellt (Abbildung 49). Zum Vergleich ist das gehärtete Harzsystem 1 ohne  $ZrO_2$  ebenfalls aufgetragen.



**Abbildung 49:** Biegefestigkeit und E-Modul konventionell hergestellter und gedruckter Prüfstäbchen auf Basis der Nanokomposite mit 30 Gew.-%  $ZrO_2$  mit und ohne TBT im Vergleich zum Harzsystem 1 ohne Absorber.

Die Art der Herstellung hat bei den Nanokompositen keinen signifikanten Einfluss auf die Biegefestigkeit. Mit dem Nanokomposit ohne TBT wurden Biegefestigkeiten von 82 bzw. 81 MPa erreicht. Ein Vergleich dieses Nanokomposits mit dem ungefüllten konventionell gehärteten Harzsystem 1 zeigt, dass sich die Biegefestigkeiten nicht signifikant unterscheiden. Wegen des geringen  $ZrO_2$ -Gehalts von 30 Gew.-%, was nur 7,9 Vol.-% entspricht, war kein positiver Effekt auf die Biegefestigkeit zu erwarten. Der E-Modul ist verglichen mit dem ungefüllten gehärteten Harzsystem 1 signifikant erhöht, was

aufgrund des Füllstoffs zu erwarten war. Beim Nanokomposit mit TBT sanken die Werte auf 72 bzw. 70 MPa. Diese Verringerung der Biegefestigkeit ist auf den Absorber TBT zurückzuführen und wurde bereits in Kapitel 4.2.2.6 bei der Verwendung von TBT beobachtet.

Zusammenfassend eignen sich die  $ZrO_2$ -Nanopartikel sehr gut als anorganischer Lichtabsorber, um damit die Überpolymerisation von Harzsystemen beim DLP-Druck zu senken. Das  $ZrO_2$ -Nanokomposit konnte mit dem DLP-Drucker erfolgreich verarbeitet werden und besitzt zudem eine hohe Transluzenz. Durch die Verwendung von  $ZrO_2$  als Absorber könnte der organische Absorbergehalt reduziert und somit beispielsweise der durch TBT hervorgerufenen Verringerung der Biegefestigkeit entgegengewirkt werden.

In diesem Kapitel konnte die Maßhaltigkeit von komplexen Bauteilen auf drei verschiedene Weisen signifikant verbessert werden. Spielt die Transluzenz bei der Anwendung keine Rolle, so können für Bauteile mit überhängenden Strukturen Weißpigmente in Form von  $TiO_2$  eingesetzt werden. Bei transluzenten Bauteilen können entweder organische Lichtabsorber, wie z. B. TBT oder DHDMBP, oder  $ZrO_2$ -Nanopartikel als anorganische Lichtabsorber verwendet werden, um die Durchhärtungstiefe zu verringern und damit die Maßhaltigkeit in z-Richtung zu verbessern.

### **4.3. Modifizierung des Matrixsystems zur Brechzahlanpassung**

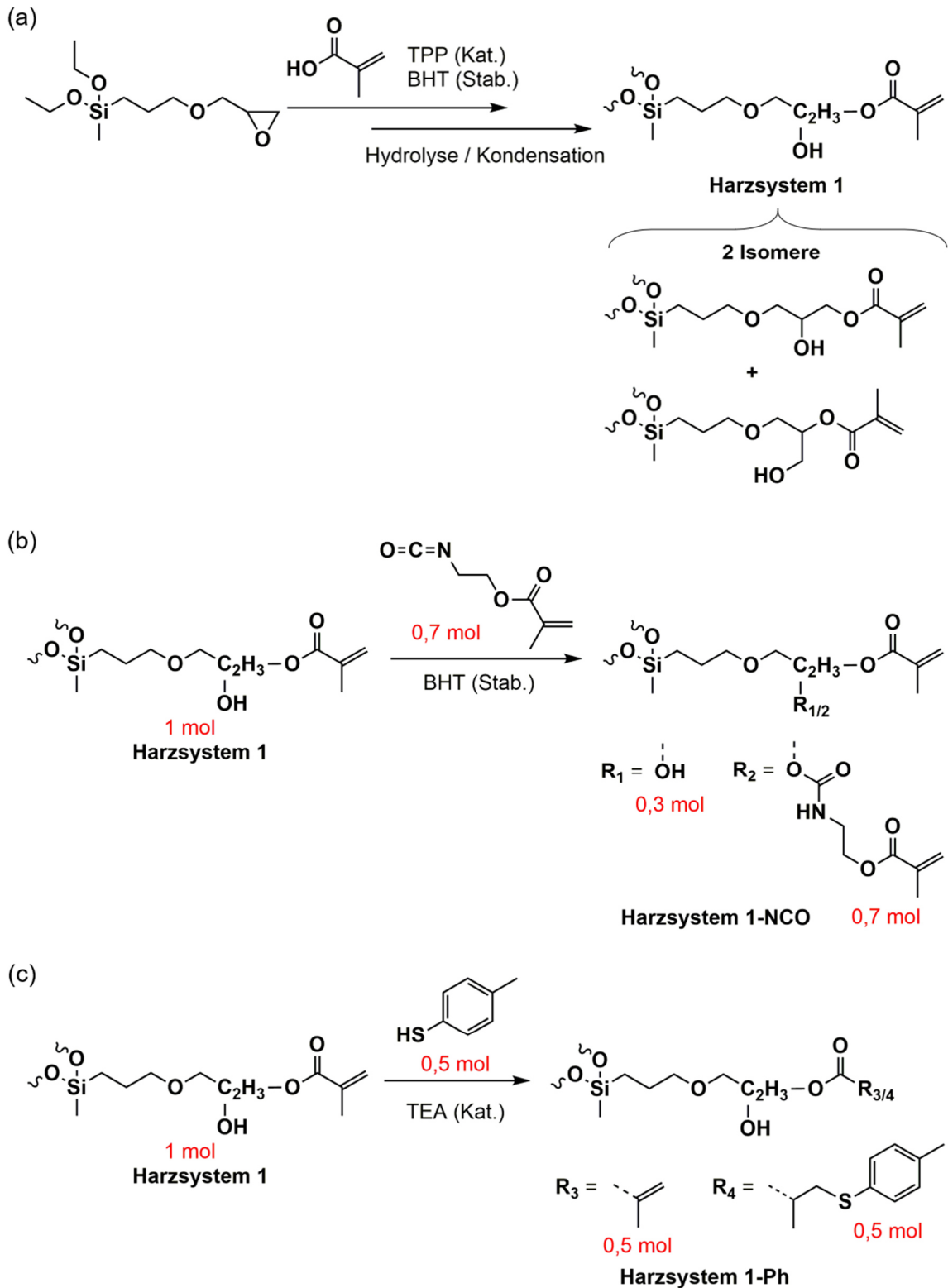
Wie sich bereits in Kapitel 4.1.2.2 gezeigt hat, ist für eine hohe Transluzenz von Kompositen mit Dentalglaspartikeln als Minifüller eine angepasste Brechzahl von Matrix und Füllstoff unerlässlich. Der Grad der Transluzenz hängt dabei von der Brechzahldifferenz zwischen Harzmatrix und Füllstoff ab. So gibt es prinzipiell zwei Ansatzpunkte, wie die Brechzahl der Harzmatrix an die der Füllstoffe angepasst werden kann: Einerseits kann die Brechzahl des Harzsystems durch chemische Inkorporation von hochbrechenden Heteroatomen, wie z. B. Schwefel, und Aromaten und andererseits durch die Verwendung von Nanopartikeln (siehe Kapitel 4.4.1) variiert werden. Kapitel 4.3 befasst sich mit der chemischen Modifikation zur Erhöhung der Brechzahl von zwei verschiedenen Harzsystemen. Dabei sollen diese mit dem hochbrechenden, schwefelhaltigen Aromaten 4-Methylthiophenol modifiziert werden. Die dabei verwendeten



ORMOCER®-basierten Harzsysteme bieten aufgrund ihrer Monomerfreiheit die Voraussetzung für eine gute biologische Verträglichkeit, was essenziell für den Einsatz im Dentalbereich ist.

### 4.3.1. Modifikation von Harzsystem 1

Das vorliegende Kapitel baut auf Vorarbeiten der Synthese von dentalen ORMOCER®-basierten Harzsystemen auf. Dabei bildet Harzsystem 1, welches bereits in den Kapiteln 4.1 und 4.2 verwendet wurde, die Basis der Untersuchungen in diesem Kapitel. Dessen Synthese besteht aus der Addition von Methacrylsäure an (3-Glycidyloxypropyl)methyldiethoxysilan, gefolgt von einem Hydrolyse- und Kondensationsschritt (Abbildung 50a) und ist detailliert im Experimentalteil (Kapitel 7.2.1.1) beschrieben. Wie in Abbildung 50a zu sehen, entstehen dabei zwei Isomere. Zur besseren Übersicht wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Darstellung verwendet, die beide Isomere abbildet. Dieses Harzsystem bietet aufgrund der vorhandenen reaktiven Methacrylat- und Hydroxygruppen eine Vielzahl von chemischen Modifikationsmöglichkeiten an. Eine Auswahl an Additionen an das Harzsystem 1 ist bereits bekannt. Zum Beispiel können die Hydroxygruppen für die Umsetzung mit 2-Isocyanatoethylmethacrylat (NCO-Methacrylat) genutzt werden, um den Gehalt an reaktiven Doppelbindungen bzw. die organische Netzwerkdichte nach der Polymerisation zu erhöhen und damit die mechanischen Eigenschaften zu steigern (Harzsystem 1-NCO, Abbildung 50b). Auch die Modifikation des Harzsystems 1 mit 4-Methylthiophenol zur Brechzahlsteigerung wurde bereits beschrieben (Harzsystem 1-Ph, Abbildung 50c) (Detailvorschriften zu beiden Modifikationen siehe Experimentalteil (Kapitel 7.2.1.2 und 7.2.1.3)). Der jeweilige Aufbau der anorganischen Struktur ist anhand von detaillierten NMR-Auswertungen ebenso dem Experimentalteil zu entnehmen. Die Harzsysteme 1, 1-NCO und 1-Ph bilden den Ausgangspunkt für die in Kapitel 4.3.1 vorgestellten Arbeiten, wobei hier erstmals eine Kombination der beiden Additionen Anwendung findet.



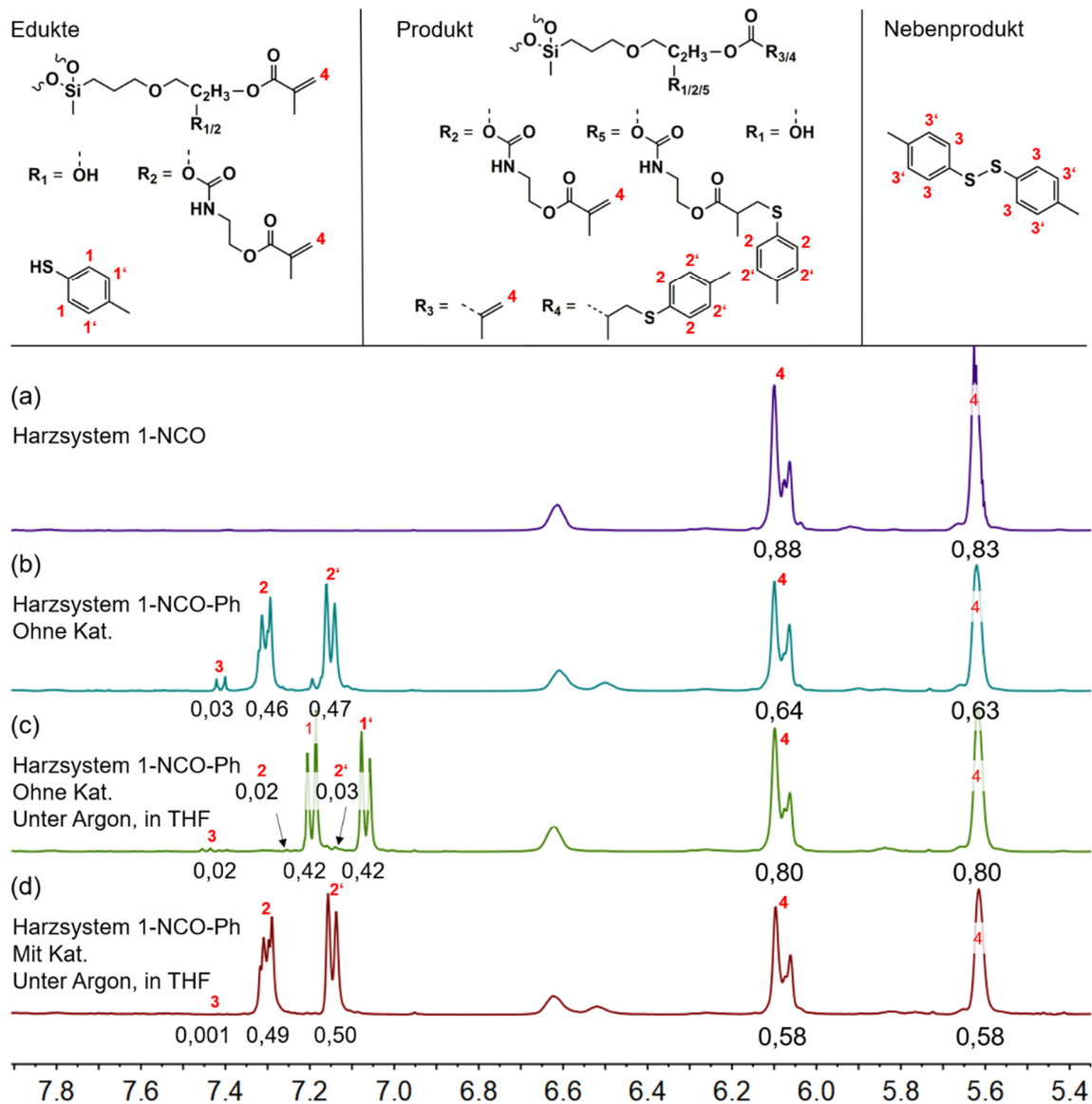
**Abbildung 50:** Reaktionsschema zur Darstellung von (a) Harzsystem 1, (b) Harzsystem 1-NCO und (c) Harzsystem 1-Ph. Als Katalysatoren bzw. Stabilisatoren wurden Triphenylphosphin (TPP), Triethylamin (TEA) bzw. Butylhydroxytoluol (BHT) verwendet. Durch die geschlängelten Linien ist der Aufbau des anorganischen Netzwerks nach Hydrolyse und Kondensation angedeutet.



$^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben allerdings, dass die Reaktion unter diesen Bedingungen sehr langsam abläuft und erst nach circa 2 Tagen eine vollständige Umsetzung erreicht wurde. Abbildung 52b zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach 2 Tagen. Es ist klar zu erkennen, dass keine Signale der aromatischen Protonen des Ausgangsprodukts 4-Methylthiophenol (CH-Gruppen 1+1') bei 7,01 - 7,07 ppm und 7,15 - 7,21 ppm mehr vorhanden sind und die Intensität der Methacrylatsignale (CH<sub>2</sub>-Gruppen 4) bei 5,54 - 5,69 ppm und 5,99 - 6,18 ppm entsprechend abnimmt. Bedingt durch die lange Reaktionszeit unter Luftatmosphäre ist ein geringer Anteil des Nebenprodukts Di-p-tolyldisulfid (Disulfid) von etwa 1,5 % bezogen auf das Harzsystem durch Oxidation entstanden. Dessen NMR-Signal (CH-Gruppen 3) ist bei 7,38 - 7,44 ppm zu beobachten. (Das Integral der CH-Gruppen 3' ist in Abbildung 52 aufgrund von Überlagerung nicht zu erkennen.) Zudem kam es aufgrund der langen Reaktionszeit im geschlossenen Reaktionssystem und der damit verbundenen fehlenden Sauerstoffinhibierung wiederholt zur Vergelung durch unerwünschte Polymerisation.

Zur Vermeidung der Bildung des Nebenproduktes und der Vergelung wurden Untersuchungen zur Optimierung der Synthesebedingungen durchgeführt. Einerseits könnte das Nebenprodukt durch den Ausschluss von Sauerstoff während der Reaktion, also dem Arbeiten unter Schutzgas, vermieden werden. Andererseits fördert aber eine lange fehlende Sauerstoffinhibierung die Vergelung. Daher wurde die nächste Synthese unter Argonatmosphäre (Vermeidung der Disulfidbildung) durchgeführt. Um aber dennoch einer Gelierung vorzubeugen, sollte die Reaktionsdauer durch Umsetzung in Tetrahydrofuran verkürzt werden. Das Lösungsmittel trägt dazu bei, dass sich 4-Methylthiophenol, was als Feststoff vorliegt, schneller löst als in reinem Harz. Trotzdem ließ die durchgeführte Reaktionskontrolle mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nach einer Reaktionszeit von circa 2 h nur eine minimale Umsetzung erkennen, was in Abbildung 52c anhand der Integrale der CH-Gruppen 1+1' von 4-Methylthiophenol bei 7,03 - 7,10 ppm und 7,17 - 7,22 ppm zu sehen ist. Auch bei einer Erhöhung der Temperatur auf 65 °C nimmt der Umsatz kaum zu.

## 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 52:** Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit Angabe der relevanten Integralwerte für die Modifikation von Harzsystem 1-NCO mit 4-Methylthiophenol zur Darstellung von Harzsystem 1-NCO-Ph. (a) Edukt, (b) Reaktion ohne Katalysator, (c) Reaktion ohne Katalysator, unter Argonatmosphäre und in THF, (d) Reaktion mit Katalysator, unter Argonatmosphäre und in THF. Der Wert des Integrals der  $\text{SiCH}_2$ -Gruppe ist auf 1 normiert.

In weiteren Untersuchungen wurde daher bei  $30\text{ }^\circ\text{C}$  und unter Argonatmosphäre 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) als basischer Katalysator eingesetzt. Dieser sorgt für die Aktivierung des 4-Methylthiophenols durch Deprotonierung der Thiolgruppe. In dessen Gegenwart wurde die Reaktionszeit deutlich verkürzt, und damit die Disulfidbildung auf ein Minimum reduziert (Abbildung 52d) und ein Gelieren vermieden. Das Fehlen der Signale der CH-Gruppen 1+1' bei  $7,00 - 7,12\text{ ppm}$  und  $7,17 - 7,23\text{ ppm}$  bestätigt die vollständige Umsetzung des 4-Methylthiophenols. Das Integral des Aromatensignals der CH-Gruppen 3 bei  $7,39 - 7,43\text{ ppm}$  zeigt, dass bezogen auf das

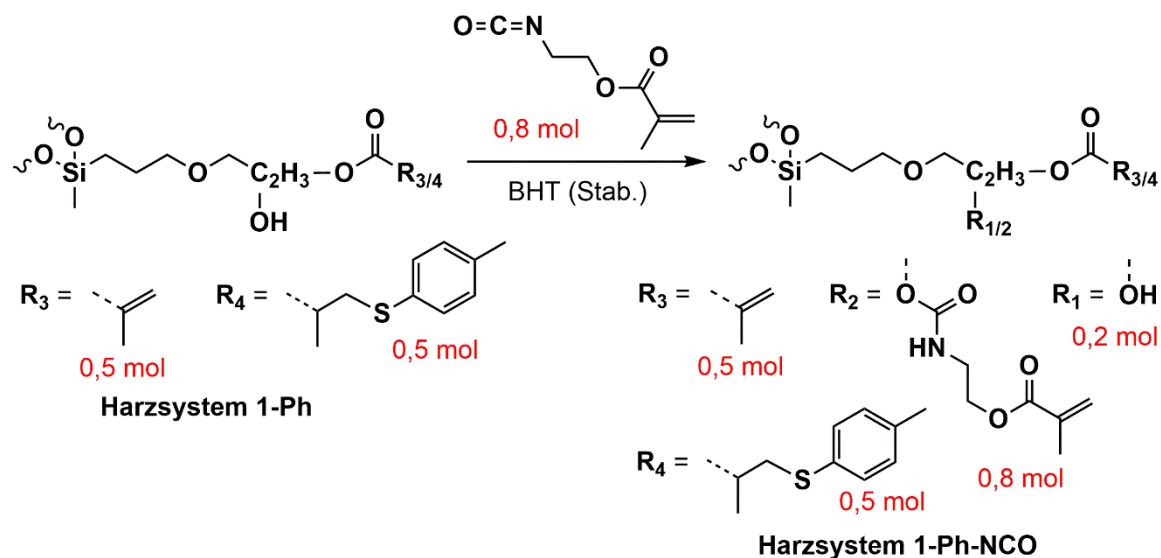
Harzsystem nur etwa 0,05 % Disulfid gebildet wurden, was eine vernachlässigbar kleine Menge ist. Die nach ausführlicher Charakterisierung erhaltenen Daten (Gehalt an reaktiven Doppelbindungen, Viskosität, Brechzahl und mechanische Eigenschaften) bzgl. Harzsystem 1-NCO-Ph sind in Tabelle 2 (Kapitel 4.3.3) und eine detaillierte, vergleichende Diskussion in Kapitel 4.3.3 aufgeführt. Die  $^1\text{H}$ - sowie  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischen Analysen sind dem Experimententeil (Kapitel 7.2.1.4) zu entnehmen.

Obwohl die Modifikation des Harzsystems 1-NCO mit 4-Methylthiophenol erfolgreich abgeschlossen wurde, ist diese Vorgehensweise insofern unbefriedigend, als dass mittels NMR-Spektroskopie nicht analysierbar ist, an welcher der beiden Methacrylatgruppen das 4-Methylthiophenol addiert wird (siehe Abbildung 51). Aufgrund der vergleichbaren Aktivität der beiden Methacrylatgruppen ist keine selektive Anbindung der phenolischen Thioethergruppe an die Harzmatrixstruktur zu erwarten. Bei dieser Additionsreihenfolge (zunächst das NCO-Methacrylat, dann 4-Methylthiophenol) ist somit nicht klar, ob eine definierte Zusammensetzung erhalten wird. Es können auch Produktgemische mit unterschiedlichen Gehalten an reaktiven Doppelbindungen und 4-Methylthiophenolanteilen in den verschiedenen Strukturelementen entstehen (siehe Abbildung 51). So wäre es auch möglich, dass sich Siloxaneinheiten bilden, die entweder gar keine oder zwei phenolische Thioethergruppen tragen. Letzteres kann dazu führen, dass Anteile ohne reaktive Doppelbindung in der Struktur enthalten sind, die somit nicht organisch vernetzt werden können, was sich eventuell negativ auf die späteren Materialeigenschaften des gehärteten Harzsystems auswirken kann. Um ein Harzsystem mit exakt definierbarer chemischer Struktur herstellen zu können, wurde in einer neuen Synthesestrategie die Additionsreihenfolge umgekehrt und diese im folgenden Kapitel 4.3.1.2 umgesetzt.

### *4.3.1.2. Modifikation von Harzsystem 1-Ph mit 2-Isocyanatoethylmethacrylat zur Darstellung von Harzsystem 1-Ph-NCO*

Zur Darstellung von Harzsystem 1-Ph-NCO mit definierter chemischer Struktur bzw. Position der phenolischen Thioethergruppe wurde an das Harzsystem 1-Ph (Abbildung 50c) NCO-Methacrylat addiert (Abbildung 53). Die Vollständigkeit der Umsetzung zur Bildung der Urethanbindung wurde mittels NMR- und FT-IR-Spektroskopie

überprüft. Die nach ausführlicher Charakterisierung erhaltenen Daten bzgl. Harzsystem 1-Ph-NCO sind Tabelle 2 (Kapitel 4.3.3) und eine detaillierte, vergleichende Diskussion Kapitel 4.3.3 zu entnehmen. Die  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ - und FT-IR-spektroskopische Auswertung ist im Experimentalteil (Kapitel 7.2.1.5) aufgeführt.



**Abbildung 53:** Reaktionsschema zur Darstellung von Harzsystem 1-Ph-NCO. Als Stabilisator wurde Butylhydroxytoluol (BHT) verwendet.

Vorteilhaft an dieser Additionsreihenfolge ist, dass pro Siliciumeinheit nur *eine* Methacrylatgruppe für die Addition des 4-Methylthiophenols zur Verfügung steht und dadurch eine definierte Zusammensetzung und kein Produktgemisch entsteht. Zudem ist kein Lösungsmittel bei beiden Additionsschritten nötig, da die Viskosität nach der Addition von 4-Methylthiophenol noch ausreichend niedrig ist. Auch die Disulfidbildung ist bei der Darstellung von Harzsystem 1-Ph vernachlässigbar gering (nur 0,1 % bezogen auf das Harzsystem). Wie bereits erwähnt, hat diese Synthesevariante jedoch den Nachteil, dass bei jedem Brechzahleinstellungsschritt eine zweistufige Reaktion durchgeführt werden muss und damit die Harzmodifikation nur mit einem erheblichen Aufwand durchgeführt werden kann.

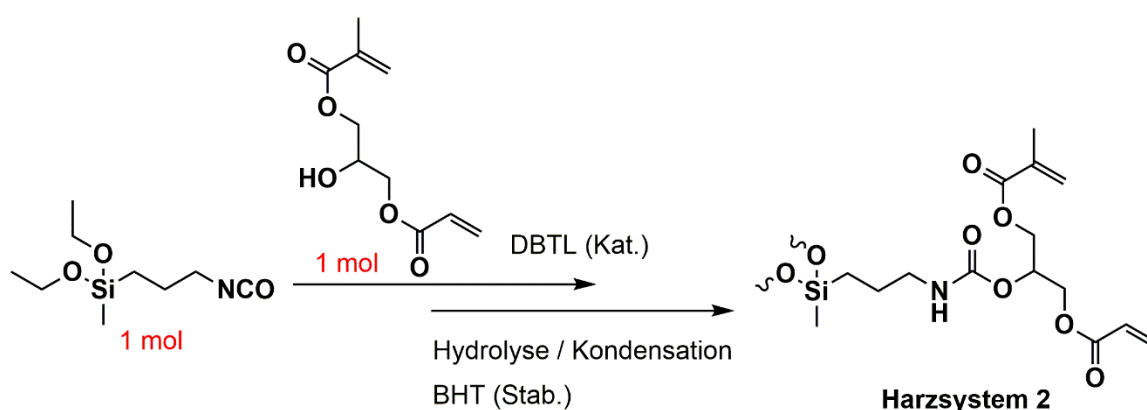
Als Alternative zum gezeigten modifizierten Harzsystem 1 soll im Kapitel 4.3.2 ein neues Harzsystem (Harzsystem 2) als Ausgangsbasis entwickelt werden, welches bereits einen höheren Gehalt an reaktiven Doppelbindungen besitzt sowie die Brechzahlanpassung über eine einstufige Reaktion erlaubt und dennoch eine selektive Anbindung des 4-Methylthiophenols ermöglicht.

### 4.3.2. Synthese und Modifikation von Harzsystem 2

Im Vergleich zu Harzsystem 1 soll Harzsystem 2 (Abbildung 54) bereits zwei reaktive Doppelbindungen pro Siliciumeinheit besitzen. Damit sind bessere mechanische Eigenschaften zu erwarten und es entfällt ein zusätzlicher notwendiger Schritt zur Wiedereinführung der bei der Modifikation mit 4-Methylthiophenol verbrauchten Doppelbindungen. Durch die unterschiedliche Reaktivität der Doppelbindungen, in Form von Methacrylat- als auch Acrylatgruppen, soll die bevorzugte Addition des 4-Methylthiophenols an der Acrylatgruppe aufgrund der höheren Reaktivität erreicht und damit die selektive Anbindung an die Harzmatrixstruktur realisiert werden.

#### 4.3.2.1. Synthese von Harzsystem 2

Für die Synthese von Harzsystem 2 wurde die Isocyanatverbindung 3-Isocyanatopropylmethyldiethoxysilan (NCO-Silan) mit dem Alkohol Glycerin-1,3-methacrylatacrylat (GMA) umgesetzt (Abbildung 54). Dibutylzinn-dilaurat (DBTL) wurde dabei als Katalysator eingesetzt.

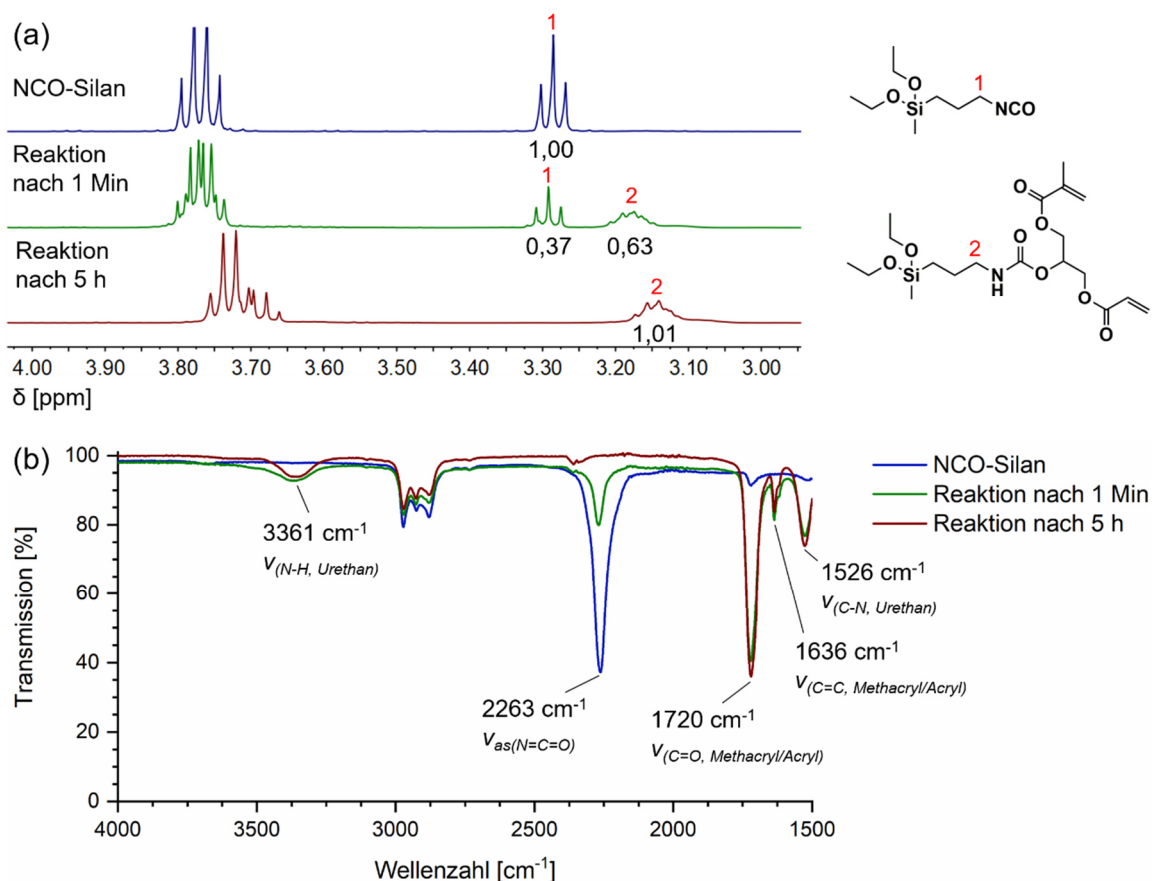


**Abbildung 54:** Reaktionsschema zur Darstellung von Harzsystem 2. Als Katalysator wurde Dibutylzinn-dilaurat (DBTL) und als Stabilisator Butylhydroxytoluol (BHT) verwendet.

Die Vollständigkeit der Additionsreaktion der Isocyanatgruppe an den Alkohol zur Bildung der Urethanbindung wurde mittels NMR- und FT-IR-Spektroskopie überprüft. Abbildung 55a zeigt Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des NCO-Silans, von der Reaktionsmischung nach 1 Min und vom Additionsprodukt nach vollständiger Reaktion nach 5 h im Vergleich. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des NCO-Silans und der Reaktionsmischung ist ein Triplett für die zur Isocyanatgruppe benachbarten Methylenprotonen ( $\text{CH}_2$ -Gruppe 1) bei 3,25 - 3,33 ppm zu erkennen, welches stetig mit der Reaktionszeit



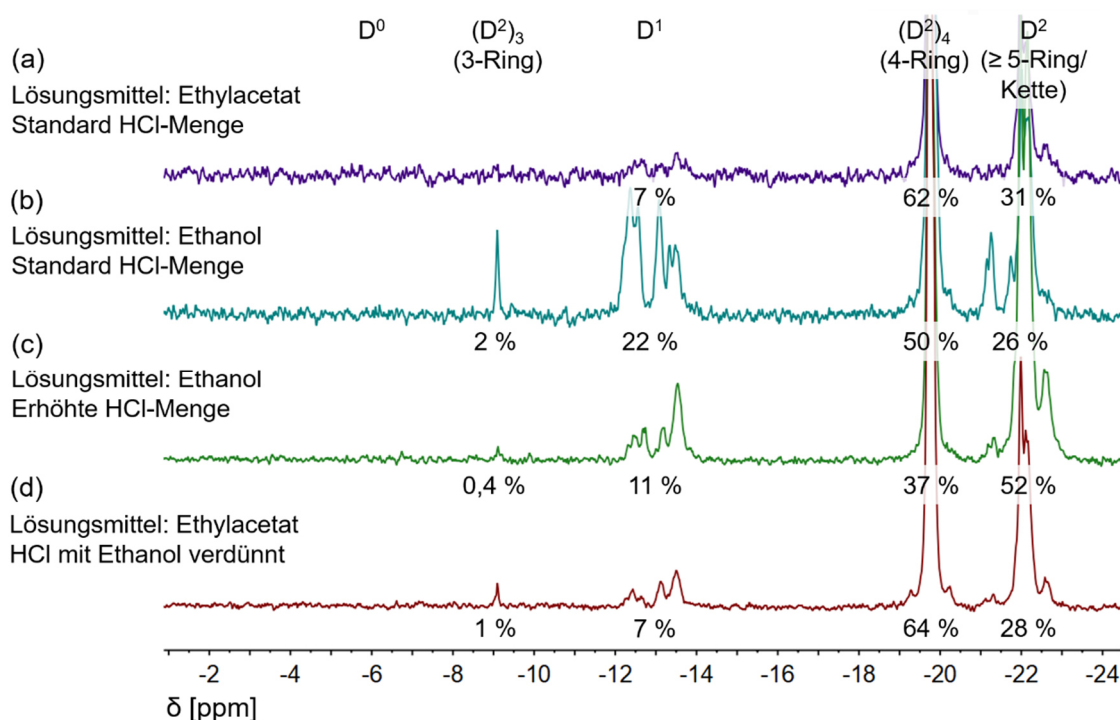
abnimmt. Die Addition ist bereits nach 1 Min weit fortgeschritten, sodass nur noch 37 % des NCO-Silans vorhanden waren. Nach einer Reaktionszeit von 5 h ist es nicht mehr nachweisbar und die Umsetzung damit vollständig. Zudem bestätigen das im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neu entstandene Signal der  $\text{CH}_2$ -Gruppe 2 mit leichter Hochfeldverschiebung bei 3,05 - 3,25 ppm sowie das im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum neu entstandene Signal der  $\text{NHCOO}$ -Gruppe bei 156 ppm (detaillierte Auswertung siehe Experimententeil, Kapitel 7.2.2.1) die Bildung der Urethangruppe. In Abbildung 55b sind ebenso die FT-IR-Spektren des NCO-Silans, vom Reaktionsgemisch nach 1 Min und nach 5 h gezeigt. Charakteristisch für die Urethangruppe ist die Schwingungsbande für die N-H-Streckschwingung  $\nu_{(\text{N-H})}$  bei etwa  $3361\text{ cm}^{-1}$ . Das Fehlen der antisymmetrischen  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung  $\nu_{\text{as}(\text{N}=\text{C}=\text{O})}$  bei  $2263\text{ cm}^{-1}$  im FT-IR-Spektrum nach 5 h Reaktionszeit belegt ebenfalls, dass die Isocyanatgruppe vollständig umgesetzt wurde.



**Abbildung 55:** (a) Ausschnitte der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit Angabe der relevanten Integralwerte und (b) FT-IR-Spektren mit Angabe der charakteristischen Banden für die Addition von Glycerin-1,3-methacrylat an 3-Isocyanatopropylmethyldiethoxysilan zur Darstellung von Harzsystem 2. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist der Wert des Integrals der  $\text{SiCH}_2$ -Gruppe auf 1 normiert.

Anschließend wurde das entstandene Additionsprodukt hydrolysiert und kondensiert, um schließlich Harzsystem 2 zu erhalten. In Anlehnung an die Vorgehensweise bei der etablierten Synthese von Harzsystem 1 wurde für die Hydrolyse und Kondensation Ethylacetat als Lösungsmittel und Salzsäure als Katalysator verwendet. Im Detail wurden pro mol NCO-Silan 300 ml Ethylacetat und pro Ethoxygruppe 2 mol Wasser in Form von verdünnter Salzsäure (0,3 n) eingesetzt. Zu Beginn der Hydrolyse-/Kondensationsreaktion während der Zugabe der verdünnten Salzsäure konnte die Bildung einer geringen Menge an Nebenprodukt als weißer Niederschlag beobachtet werden. Aufgrund der Unlöslichkeit des Niederschlags war die NMR-Charakterisierung in Lösung zur Aufklärung der chemischen Struktur und damit Identifikation des Nebenprodukts nicht möglich. Laut qualitativer Röntgenfluoreszenzanalyse liegt ein Silicium-haltiger Bestandteil vor. Vermutlich handelt es sich hierbei um Polymere entstanden durch vorzeitige Polymerisation des Harzsystems. Für die nachfolgende Analyse des Harzsystems wurde der Niederschlag abfiltriert und das Harzsystem aufgearbeitet.

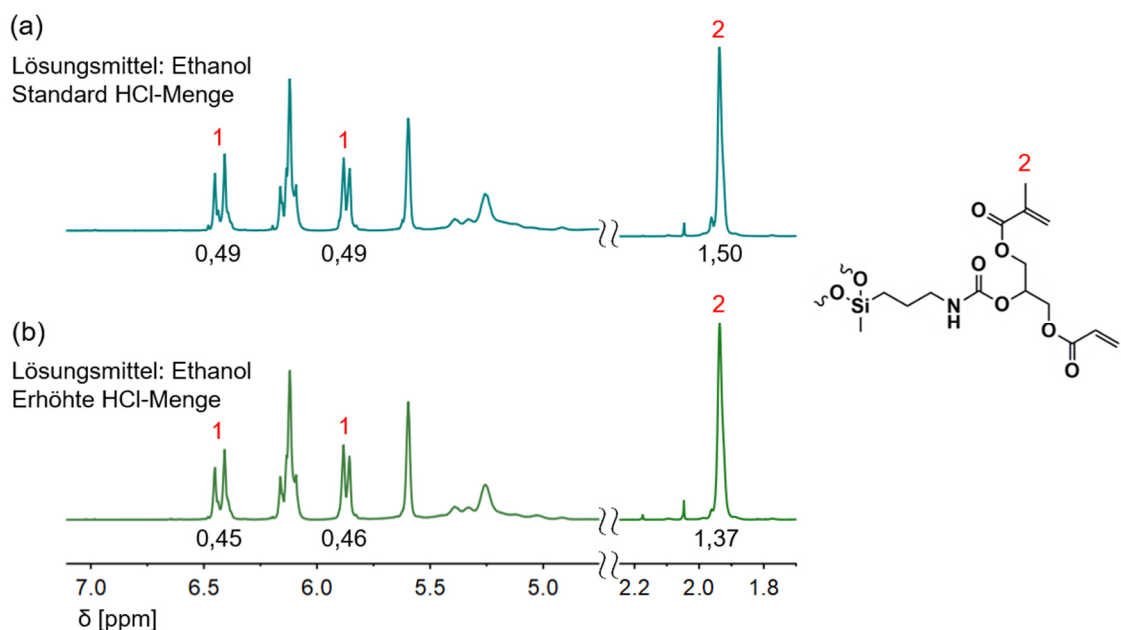
Mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie wurde die anorganische Kondensation des Harzsystems untersucht und die Kondensationsspezies ermittelt. Wie in Abbildung 56a deutlich zu erkennen ist, liegen hauptsächlich die erwünschten vollständig kondensierten  $\text{D}^2$ -Spezies (-22,98 bis -19,14 ppm) vor, welche insgesamt einen Anteil von 93 % ausmachen. Dabei steht  $(\text{D}^2)_4$  (4-Ring) für ein cyclisches Siloxan bestehend aus vier Silicium- und vier Sauerstoffatomen. Entsprechendes gilt für  $(\text{D}^2)_3$  (3-Ring) und größere Ringe. Daneben ist ein kleiner Anteil von etwa 7 %  $\text{D}^1$ -Spezies (Silanolendgruppen; -13,95 bis -12,21 ppm) im Harzsystem vorhanden, diese sind über *eine* Si-O-Si-Brücke in das anorganische Netzwerk eingebunden und liegen somit teilkondensiert vor.  $\text{D}^0$ -Spezies ( $\approx$  -5 bis -7 ppm), welche nicht kondensiert und somit nicht mit dem anorganischen Netzwerk verknüpft sind, konnten nicht nachgewiesen werden. Abgesehen von der Bildung des Niederschlags laufen die Hydrolyse und Kondensation also sehr gut ab.



**Abbildung 56:** Ausschnitte der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von Harzsystem 2 mit unterschiedlich durchgeführter Hydrolyse und Kondensation und prozentualer Angabe der Kondensationsspezies. (a) Reaktion in Ethylacetat, (b) Reaktion in Ethanol, (c) Reaktion in Ethanol mit erhöhter Salzsäure-Menge, (d) Reaktion in Ethylacetat und Verwendung eines Salzsäure-Ethanol-Gemischs.

Zur Vermeidung des Niederschlags wurde in der nächsten Synthese das Lösungsmittel Ethylacetat bei der Hydrolyse und Kondensation durch Ethanol ersetzt, da Ethanol im Gegensatz zu Ethylacetat mit Wasser in jedem Verhältnis gut mischbar ist und somit keine Inhomogenität der Reaktionsmischung in der Anfangsphase während der Zugabe der verdünnten Salzsäure (0,3 n) zu erwarten ist. Bei der Verwendung von 300 ml Ethanol pro mol NCO-Silan konnte nach Salzsäurezugabe eine klare Lösung ohne Niederschlag erhalten werden. Die Analyse mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ergab eine vollständige Hydrolyse-reaktion. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopische Analyse (Abbildung 56b) ergab jedoch einen erhöhten, unerwünschten Anteil an Silanolendgruppen ( $\text{D}^1$ -Spezies; -14,10 bis -11,83 ppm) in der anorganischen Struktur von 22 %, was aufgrund der sonst gleichen Reaktionsbedingungen offenbar an der Verwendung von Ethanol liegt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass bei der Verwendung von Ethylacetat Essigsäure durch Esterspaltung freigesetzt wurde und damit insgesamt eine höhere Säurekonzentration resultierte. Dies könnte vermutlich bei Verwendung von Ethylacetat zu einem höheren Anteil an  $\text{D}^2$ -Spezies im Vergleich zur Verwendung von Ethanol geführt haben.

Um dies zu überprüfen und die Bildung von vollständig kondensierten Spezies bei Verwendung von Ethanol zu begünstigen, wurde in einer weiteren Synthese neben der üblichen Menge an 0,3 n Salzsäure zusätzlich die 16-fache molare Menge an Salzsäure in Form einer 4 n Lösung bei der Hydrolyse und Kondensation zugegeben. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopische Analyse (Abbildung 56c) zeigt ein deutlich besseres Kondensationsverhalten, was sich an einem geringeren Anteil an Silanolendgruppen ( $\text{D}^1$ -Spezies; -14,13 bis -12,17 ppm) von nur noch 11 % widerspiegelt. Jedoch änderte sich auch das Verhältnis der ( $\text{D}^2$ ) $_4$ -Spezies (-20,52 bis -19,05 ppm) und  $\text{D}^2$ -Spezies (-23,17 bis -20,92 ppm) hin zu mehr  $\text{D}^2$ -Spezies, was vermutlich an der höheren Wassermenge (wegen der erhöhten Menge an Salzsäure) liegt. Zudem wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ein reduzierter Anteil an Acrylatgruppen und Methacrylatgruppen (jeweils 91 %) im Harzsystem nachgewiesen, was in Abbildung 57b anhand der Abnahme der Integralwerte der Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen 1 (6,30 - 6,54 ppm bzw. 5,77 - 5,98 ppm) und der  $\text{CH}_3$ -Gruppe 2 (1,86 - 2,00 ppm) zu sehen ist.



**Abbildung 57:** Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Harzsystem 2 mit unterschiedlich durchgeführter Hydrolyse und Kondensation und Angabe der relevanten Integralwerte der enthaltenen Acrylat- und Methacrylatgruppen. (a) Reaktion in Ethanol, (b) Reaktion in Ethanol mit erhöhter Salzsäure-Menge. Der Wert des Integrals der  $\text{SiCH}_2$ -Gruppe ist auf 1 normiert.

Bei den vorherigen Synthesen wurde stets ein Anteil an Acrylatgruppen bzw. Methacrylatgruppen von  $\approx 98$  % bzw.  $\approx 100$  % erhalten (Abbildung 57a, beispielhaft), was dem theoretisch erreichbaren Anteil entspricht. Der reduzierte Anteil ist vermutlich

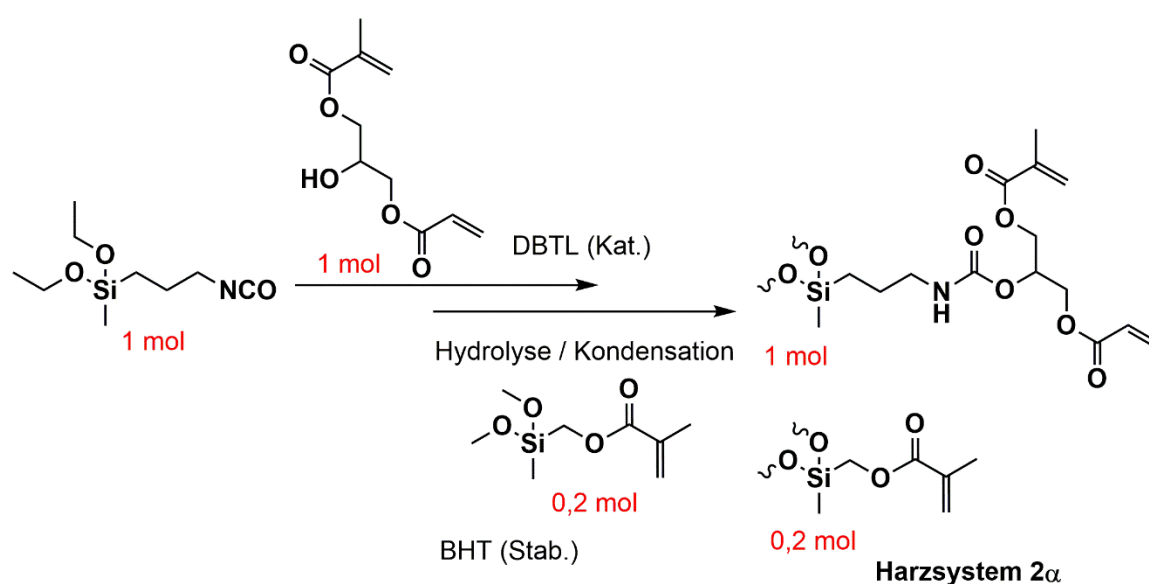
darauf zurückzuführen, dass die Acrylat- und Methacrylatgruppen wegen der höheren Salzsäurekonzentration teilweise einer Esterspaltung unterlagen und bei der Aufarbeitung in Form von Acrylsäure bzw. Methacrylsäure ausgewaschen wurden. Folglich konnte mit der Verwendung von Ethanol als alleiniges Lösungsmittel kein zufriedenstellendes Ergebnis erreicht werden.

Daher wurde in einer weiteren Synthese eine Kombinationslösung getestet, indem Ethylacetat als Lösungsmittel beibehalten, dafür aber die benötigte verdünnte Salzsäure (0,3 n) mit Ethanol im Volumenverhältnis von 1:1 verdünnt wurde, was ein schnelleres Mischen der Komponenten begünstigen sollte. Damit konnte der Niederschlag zwar nicht vollständig vermieden, aber auf einen vernachlässigbar kleinen Anteil reduziert werden. Wie in Abbildung 56d zu sehen, kann keine negative bzw. signifikante Beeinflussung der Anteile der Kondensationsspezies im Vergleich zur ursprünglichen Hydrolyse und Kondensation ohne Ethanol (Abbildung 56a) festgestellt werden. Der Niederschlag konnte bei der Aufarbeitung nach dem Waschgang abfiltriert werden, sodass eine klare Lösung entstand (vgl. Experimentalteil 7.2.2.1). Da der Anteil des Niederschlags gegenüber der Produktausbeute vernachlässigbar klein ist und dieser einfach durch Filtration abgetrennt werden konnte, wurden im Rahmen dieser Arbeit u. a. aus zeitlichen Gründen keine Untersuchungen zur weiteren Optimierung der Synthese durchgeführt.

Die nach ausführlicher Charakterisierung erhaltenen Daten bzgl. Harzsystem 2 sind in Tabelle 2 (Kapitel 4.3.3) und eine detaillierte, vergleichende Diskussion in Kapitel 4.3.3 aufgeführt. Eine ausführliche NMR-spektroskopische Analyse ist dem Experimentalteil (Kapitel 7.2.2.1) zu entnehmen. Im Vergleich zum Harzsystem 1 (4,5 Pa·s bei 25 °C) ist die Viskosität von Harzsystem 2 (289 Pa·s bei 25 °C) sehr hoch. Dies ist auf das Vorhandensein der Urethangruppe im Harzsystem 2 und der sich dadurch ausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen. Vor allem im Hinblick auf die DLP-Druckbarkeit des Harzsystems und den benötigten Spielraum, um für die spätere Anwendung Füllstoffe einarbeiten zu können, wurde daher die Reduzierung der Viskosität von Harzsystem 2 im Kapitel 4.3.2.2 betrachtet.

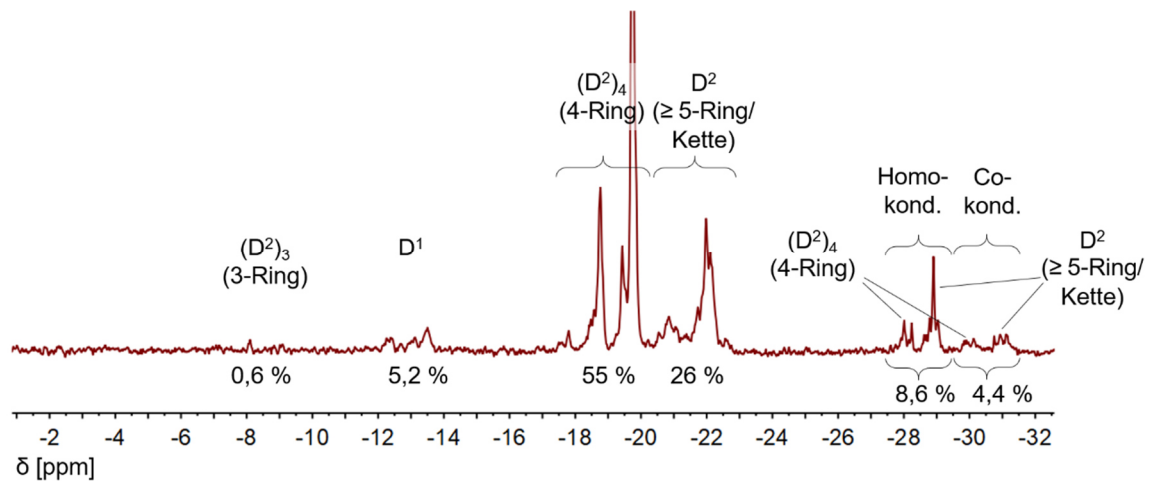
4.3.2.2. Synthese von Harzsystem 2 $\alpha$ 

Mit der Cokondensation der Silanbasis von Harzsystem 2 mit (Methacryloxymethyl)-methyldimethoxysilan ( $\alpha$ -Silan) sollte die Viskosität des Harzsystems 2 gesenkt werden. Sowohl das Fehlen einer Urethangruppe im  $\alpha$ -Silan als auch dessen kleiner organischer Anteil wirken sich potenziell viskositätsverringend aus. Das  $\alpha$ -Silan wurde mit einem Anteil von 0,2 mol pro mol Harzsystem 2 eingesetzt. Dafür wurde dieses bei der Synthese von Harzsystem 2 (Kapitel 4.3.2.1) während des Hydrolyse- und Kondensationsschritts zugegeben, um die Zielstruktur (Harzsystem 2 $\alpha$ , Abbildung 58) zu realisieren (Details zur Durchführung siehe Experimentalteil, Kapitel 7.2.2.2).



**Abbildung 58:** Reaktionsschema zur Darstellung von Harzsystem 2 $\alpha$ . Als Katalysator wurde Dibutylzinn-dilaurat (DBTL) und als Stabilisator Butylhydroxytoluol (BHT) verwendet.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse ergab eine vollständige Hydrolysereaktion. Zur Überprüfung der Kondensation und Bestimmung der Anteile der einzelnen Kondensationspezies von Harzsystem 2 $\alpha$  wurden wiederum  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Untersuchungen durchgeführt (Abbildung 59). Die Anteile an vollkondensierten D $^2$ -Spezies (95 %) und teilkondensierten D $^1$ -Spezies (5,2 %) sind mit denen von Harzsystem 2 (Abbildung 56d) vergleichbar. Zudem wurde bezogen auf das eingesetzte  $\alpha$ -Silan ein Cokondensationsanteil von 34 % ermittelt. Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen (Abbildung 61a) ergab sich ein Methacrylatanteil von 95 % (1,14 mol von theoretisch erreichbaren 1,20 mol) sowie ein Acrylatanteil von 98 % (0,98 mol von theoretisch erreichbaren 1,00 mol).



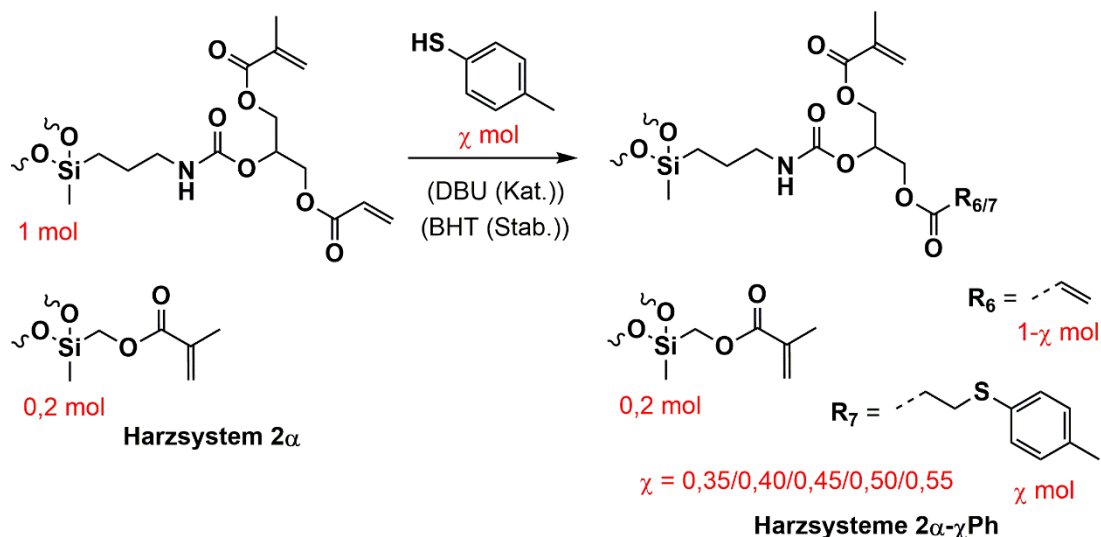
**Abbildung 59:** Ausschnitt des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrums von Harzsystem 2 $\alpha$  mit prozentualer Angabe der Kondensationsspezies.

Die nach ausführlicher Charakterisierung erhaltenen Daten bzgl. Harzsystem 2 $\alpha$  sind in Tabelle 2 (Kapitel 4.3.3) und eine detaillierte, vergleichende Diskussion in Kapitel 4.3.3 aufgeführt. Die ausführliche NMR-spektroskopische Auswertung findet sich im Experimentalteil (Kapitel 7.2.2.2). Im Vergleich zum Harzsystem 2 (289 Pa·s bei 25 °C) ist die Viskosität von Harzsystem 2 $\alpha$  mit 87 Pa·s (25 °C) erwartungsgemäß deutlich niedriger. Somit konnte das Ziel einer signifikanten Viskositätssenkung erreicht werden. Die mechanischen Kenndaten nahmen dabei zwar leicht ab, liegen aber trotzdem deutlich über denen des gehärteten Harzsystems 1 und dessen Modifikationen. Eine mögliche Begründung für die leichte Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften ist, dass das zugesetzte  $\alpha$ -Silan zu 66 % homokondensiert vorliegt, was einem Anteil von homokondensiertem  $\alpha$ -Silan von 9 % bezogen auf das Harzsystem 2 $\alpha$  entspricht. Durch den kurzen Spacer zwischen der reaktiven Doppelbindung und der Siliciumeinheit ist das  $\alpha$ -Silan im Vergleich zum Harzsystem 2 weniger beweglich, was zu einer Reduktion der Verformbarkeit führt. Nach erfolgreicher Untersuchung zur Senkung der Viskosität wurde im Anschluss die Erhöhung der Brechzahl des Harzsystems betrachtet.

#### 4.3.2.3. Modifikation von Harzsystem 2 $\alpha$ mit 4-Methylthiophenol zur Darstellung der Harzsysteme 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph

Um die Brechzahl gezielt zu steigern, wurden Untersuchungen zur Addition von 4-Methylthiophenol an Harzsystem 2 $\alpha$  durchgeführt, mit dem Ziel der selektiven Addition an die Acrylatgruppen zur Darstellung der Harzsysteme 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph. Abbildung 60 zeigt

schematisch die entsprechende Umsetzung in Verbindung mit  $\chi$  mol 4-Methylthiophenol. Der molare Anteil an 4-Methylthiophenol wurde dabei zwischen  $\chi = 0,35 - 0,55$  in 0,05er Schritten variiert.



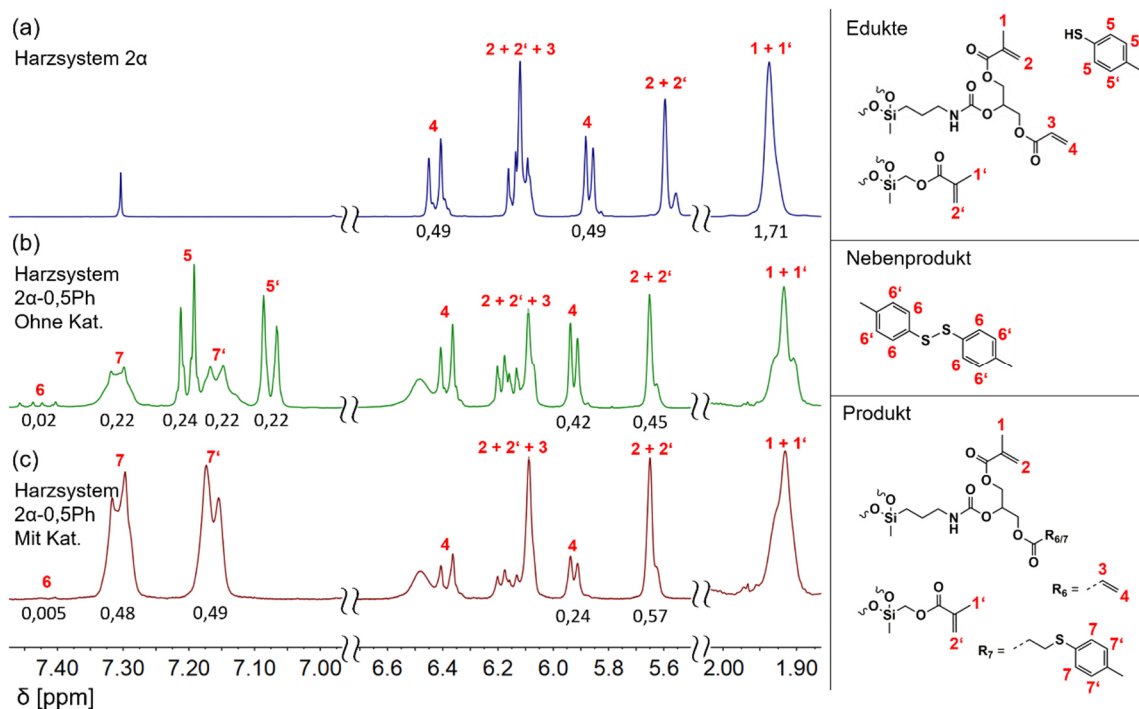
**Abbildung 60:** Reaktionsschema zur Darstellung der Harzsysteme 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph durch die Umsetzung von Harzsystem 2 $\alpha$  mit 4-Methylthiophenol in verschiedenen Anteilen ( $0,35 \leq \chi \leq 0,55$ ). Der Katalysator 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und der Stabilisator Butylhydroxytoluol (BHT) wurden entsprechend der Angabe im Text verwendet.

Die Erarbeitung einer funktionierenden Syntheseroute zur Darstellung der Harzsysteme 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph wurde mit einem Anteil von 0,5 mol 4-Methylthiophenol durchgeführt. Die optimierte Synthese wurde im Anschluss auf die Darstellung der Harzsysteme mit den weiteren Anteilen an 4-Methylthiophenol übertragen. Die Addition wurde bei 30 °C in Lösung unter Argonatmosphäre und zunächst aufgrund der prinzipiell hohen Reaktivität der Acrylatgruppe ohne Einsatz eines Katalysators durchgeführt. Die Umsetzung wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie überprüft. Die Abbildung 61a und b zeigt Ausschnitte aus den Edukt- und Produktspektren im Vergleich. Die Analyse der Reaktion ohne Katalysator ergab, dass auch nach einer Reaktionszeit von 24 h ein großer Teil des Edukts nicht umgesetzt wurde (Abbildung 61b). Die aus dem Integral des Signals der CH-Gruppen 7 bei 7,25 - 7,37 ppm berechnete prozentuale Umsetzung beträgt lediglich 44 %. Außerdem zeigt die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung eine Abnahme des Methacrylatanteils. Dieser beträgt 1,14 mol im Edukt (Integral für die CH<sub>3</sub>-Gruppe 1+1' bei 1,86 - 2,01 ppm, Abbildung 61a) und nimmt im Produkt auf 0,90 mol ab (Integral für die CH<sub>2</sub>-Gruppe 2+2' bei 5,57 - 5,74 ppm, Abbildung 61b). Der Acrylatanteil (Integral für die CH<sub>2</sub>-Gruppe 4 bei 5,77 - 5,97 ppm



#### 4. Ergebnisse und Diskussion

(Abbildung 61a) bzw. 5,86 - 6,00 ppm (Abbildung 61b)) beträgt 0,98 mol im Edukt und nimmt auf 0,84 mol im Produkt ab. Das bedeutet, dass unter diesen Bedingungen die Addition nicht nur an den Acrylatgruppen, sondern auch an den Methacrylatgruppen stattfindet. Eine selektive Addition an die Acrylatgruppen ist somit bei den vorliegenden Synthesebedingungen nicht möglich. Anhand des Integrals der CH-Gruppen 6 im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 7,40 - 7,48 ppm (Abbildung 61b) zeigt sich zudem, dass durch Oxidation von 4-Methylthiophenol etwa 1% des Nebenprodukts Di-p-tolyldisulfid bezogen auf das Harzsystem entstanden sind. (Das Integral der CH-Gruppen 6' ist in Abbildung 61 aufgrund von Überlagerung nicht zu erkennen.) Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 65 °C führte zu keiner Verbesserung, sodass unter den gewählten Bedingungen folglich kein befriedigendes Ergebnis erzielt werden konnte.



**Abbildung 61:** Ausschnitte der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit Angabe der relevanten Integralwerte für die Modifikation von Harzsystem 2 $\alpha$  mit 4-Methylthiophenol zur Darstellung von Harzsystem 2 $\alpha$ -0,5Ph. (a) Edukt, (b) Reaktion ohne Katalysator, (c) Reaktion mit Katalysator. Der Wert des Integrals der SiCH<sub>2</sub>-Gruppe ist auf 1 normiert.

In der folgenden Untersuchung wurde daher die Umsetzung in Gegenwart des Katalysators DBU (Funktionsweise siehe Kapitel 4.3.1.1) bei 30 °C wiederholt. Mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte eine vollständige Umsetzung der Thiolgruppe zum Thioether innerhalb von wenigen Minuten nachgewiesen werden. Dies wird in

Abbildung 61c zum einen durch das Fehlen der Integrale der CH-Gruppen 5 und 5' bei 7,18 - 7,24 ppm bzw. 7,05 - 7,11 ppm und zum anderen durch die Werte der Integrale der CH-Gruppen 7 und 7' bei 7,23 - 7,39 ppm bzw. 7,09 - 7,23 ppm belegt. Zudem fand die Addition, wie gewünscht, selektiv an den Acrylatgruppen statt, da keine Intensitätsabnahme des Methacrylatsignals (siehe Integral für die CH<sub>3</sub>-Gruppen 1+1' bei 1,86 - 2,01 ppm (Abbildung 61a) bzw. Integral für die CH<sub>2</sub>-Gruppen 2+2' bei 5,55 - 5,75 ppm (Abbildung 61c)), sondern nur des Acrylatsignals bei 5,82 - 5,98 ppm (Acrylatgruppen 4; vergleiche Abbildung 61a und c), entsprechend der eingesetzten Menge an 4-Methylthiophenol, festgestellt wurde. Auch die Disulfidbildung konnte auf einen vernachlässigbaren Wert von 0,25 % bezogen auf das Harzsystem (Abbildung 61c, Signal der CH-Gruppen 6 bei 7,40 - 7,44 ppm) deutlich reduziert werden. Da dieses Nebenprodukt in der vorliegenden Menge bei der nachfolgenden Verwendung nicht von Nachteil ist, wurden keine weiteren Versuche zur Abtrennung vom Harzsystem durchgeführt.

Die nach ausführlicher Charakterisierung erhaltenen Daten bzgl. der Harzsysteme 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph sind in Tabelle 2 (Kapitel 4.3.3) und eine detaillierte, vergleichende Diskussion in Kapitel 4.3.3 aufgeführt. Die detaillierten NMR-spektroskopischen Auswertungen sind dem Experimentalteil (Kapitel 7.2.2.3) zu entnehmen. Durch die Modifikation mit 4-Methylthiophenol konnte gemäß der Zielsetzung die Brechzahl mit zunehmendem Anteil kontinuierlich von anfänglich 1,485 auf bis zu 1,511 erhöht werden. Trotz der damit verbundenen Abnahme des Gehalts an reaktiven Doppelbindungen ist keine bzw. keine wesentliche Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der gehärteten Harzsysteme zu verzeichnen.

### 4.3.3. Ausführliche Diskussion der Kenndaten aller synthetisierten Harzsysteme

In folgender Tabelle 2 sind die Gehalte an reaktiven Doppelbindungen aller Harzsysteme aufgelistet. Diese sind jeweils in Anzahl an Doppelbindungen pro Siliciumeinheit und in mmol Doppelbindungen pro Gramm Harz angegeben. Weiterhin sind die Viskositäten und Brechzahlen der Harzsysteme sowie die Biegefestigkeiten und E-Moduln der entsprechenden gehärteten Harzsysteme zusammengestellt.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 2:** Chemische und physikalische Eigenschaften der Harzsysteme 1 und 2 sowie deren Modifikationen (DB = reaktive Doppelbindung; n. b. = nicht bestimmt). Für die Ermittlung der mechanischen Kennwerte wurden alle Harzsysteme nach Zusatz von jeweils 1 Gew.-% LTPO gehärtet.

Harzsystem	DB-Gehalt		Viskosität [Pa·s] 25/40/50 °C	Brech- zahl	Biegefestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]
	[Anzahl DB pro Siliciumeinheit]	[mmol DB pro g Harz]				
Harzsystem 1	1,00/3,8		4,5/1,2/n. b.	1,480	90 ± 5	1,9 ± 0,1
Harzsystem 1-NCO	1,70/4,6		31/6,0/2,5	1,484	112 ± 7	2,5 ± 0,2
Harzsystem 1-Ph	0,50/1,6		10/2,3/n. b.	1,511	nicht messbar	nicht messbar
Harzsystem 1-NCO-Ph	1,20/2,8		39/6,8/2,7	1,507	n. b.	n. b.
Harzsystem 1-Ph-NCO	1,30/2,9		65/10/n. b.	1,507	108 ± 5	2,4 ± 0,1
Harzsystem 2	2,00/5,6		289/33/10	1,488	128 ± 12	3,3 ± 0,1
Harzsystem 2 $\alpha$	1,83/5,7		87/12/4,2	1,485	116 ± 7	3,1 ± 0,1
Harzsystem 2 $\alpha$ -0,35Ph	1,54/4,3		105/15/5,2	1,503	108 ± 8	2,7 ± 0,2
Harzsystem 2 $\alpha$ -0,4Ph	1,50/4,1		119/15/5,2	1,505	109 ± 10	2,9 ± 0,1
Harzsystem 2 $\alpha$ -0,45Ph	1,46/3,9		104/14/4,8	1,507	106 ± 11	3,1 ± 0,1
Harzsystem 2 $\alpha$ -0,5Ph	1,42/3,8		110/14/4,9	1,509	115 ± 7	2,8 ± 0,2
Harzsystem 2 $\alpha$ -0,55Ph	1,38/3,6		97/13/4,4	1,511	120 ± 5	2,9 ± 0,1

Die Kennwerte von Harzsystem 1 mit *einer* reaktiven Doppelbindung pro Siliciumeinheit stellen den Ausgangszustand dar. Bei Erhöhung des reaktiven Doppelbindungsgehalts durch Modifikation mit NCO-Methacrylat (Harzsystem 1-NCO und Harzsystem 1-Ph-NCO) ergeben sich erwartungsgemäß erhöhte mechanische Kennwerte. Durch die damit verbundene Einführung einer Urethangruppe erhöht sich wegen der dadurch möglichen Wasserstoffbrückenbindungen auch die Viskosität. Wird

4-Methylthiophenol addiert (Harzsystem 1-Ph und Harzsystem 1-NCO-Ph), kann die Brechzahl der Harzsysteme von 1,48 auf etwa 1,51 gesteigert werden. Jedoch reduziert sich auch der reaktive Doppelbindungsgehalt entsprechend. Dies wirkt sich bei Harzsystem 1-Ph so stark aus, dass die Prüfkörper so flexibel sind, dass keine Drei-Punkt-Biegeversuche zur Bestimmung der mechanischen Kenndaten durchgeführt werden konnten.

Harzsystem 2 zeigt beim Vergleich mit Harzsystem 1 und dessen Modifikationen deutlich höhere Werte beim Gehalt der reaktiven Doppelbindungen. Dies wirkt sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften aus: Das gehärtete Harzsystem 2 besitzt eine deutlich höhere Biegefestigkeit (128 MPa) und einen deutlich größeren E-Modul (3,3 GPa) als das gehärtete Harzsystem 1 und die entsprechenden Modifikationen. Jedoch hat das Harzsystem 2, insbesondere wegen seinem hohen Anteil an Urethangruppen, eine verglichen mit Harzsystem 1 um ein Vielfaches höhere Viskosität (289 Pa·s). Diese konnte durch die Verwendung des  $\alpha$ -Silans in Harzsystem 2 $\alpha$  auf weniger als ein Drittel des Wertes (87 Pa·s) gesenkt werden. Der reaktive Doppelbindungsgehalt pro Siliciumeinheit reduziert sich dadurch zwar leicht, liegt jedoch immer noch deutlich oberhalb von denen von Harzsystem 1 und dessen Modifikationen. Der reaktive Doppelbindungsgehalt in mmol Doppelbindung pro Gramm Harz nimmt sogar leicht zu, was an der geringen Molmasse des  $\alpha$ -Silans liegt. Die mechanischen Kennwerte vom gehärteten Harzsystem 2 $\alpha$  nehmen im Vergleich zum gehärteten Harzsystem 2 nur in geringem Maße ab. Durch Addition von 4-Methylthiophenol nehmen die Brechzahlen entsprechend der addierten Anteile auf bis zu 1,51 zu. Dementsprechend reduzieren sich auch hier die Gehalte der reaktiven Doppelbindungen, sie liegen aber immer noch im Bereich derer der Modifikationen von Harzsystem 1. Die mechanischen Kennwerte sind nicht bzw. nicht wesentlich geringer als vor der Addition von 4-Methylthiophenol und die Viskositäten steigen leicht an.

Zusammenfassend konnte durch die synthetische Modifikation mit 4-Methylthiophenol die Brechzahl von Harzsystem 1 zwar gesteigert werden, jedoch war bei der präferierten Additionsreihenfolge (zuerst das NCO-Methacrylat und im zweiten Schritt 4-Methylthiophenol) keine selektive Anbindung des 4-Methylthiophenols an die Harzmatrixstruktur möglich (Kapitel 4.3.1.1). Daher kann es sein, dass Siliciumstruktureinheiten

ohne Anteile an reaktiven Doppelbindungen entstehen (Harzsystem 1-NCO-Ph). Das konnte vermieden werden, indem die Synthese in umgekehrter Reihenfolge, also zunächst die Modifikation mit 4-Methylthiophenol und im Anschluss die Addition des NCO-Methacrylats, durchgeführt wurde (Kapitel 4.3.1.2). Als Ergebnis wurde Harzsystem 1-Ph-NCO mit definierter chemischer Struktur erhalten. Nachteilig an dieser Additionsreihenfolge ist jedoch der potenzielle Mehraufwand, da zur Realisierung verschiedener Brechzahlen durch entsprechende 4-Methylthiophenolanteile das NCO-Methacrylat jedes Mal separat addiert werden muss. Ein optimaler Syntheseweg zur einfachen und kontinuierlichen, synthetischen Brechzahlsteigerung von Harzsystem 1 mit 4-Methylthiophenol wurde demnach nicht gefunden.

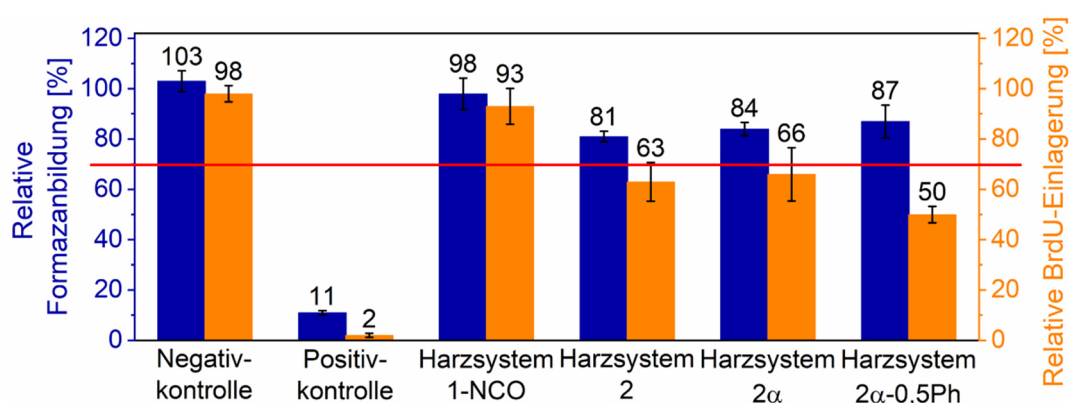
Daher wurde weiterhin Harzsystem 2 $\alpha$  entwickelt (Kapitel 4.3.2.2), welches im Vergleich zum Harzsystem 1 bereits einen wesentlich höheren Gehalt an reaktiven Doppelbindungen besitzt. Damit müssen keine zusätzlichen reaktiven Doppelbindungen nach der Modifikation mit 4-Methylthiophenol eingeführt werden, sodass ausgehend vom grundlegenden Harzsystem 2 $\alpha$  nur *ein* Additionsschritt nötig ist. Außerdem besitzt dieses Harzsystem neben Methacrylatgruppen auch Acrylatgruppen, was aufgrund deren unterschiedlichen Reaktivitäten eine selektive Addition von Funktionalitäten ermöglicht. So konnte 4-Methylthiophenol zur Brechzahlsteigerung erfolgreich, d. h. selektiv an die Acrylatgruppen addiert werden (Harzsysteme 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph, siehe Kapitel 4.3.2.3).

Für die weiterführenden Untersuchungen in Kapitel 4.4 wurden daher als synthetisch Brechzahl-angepasste Systeme die Harzsysteme 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph ausgewählt und zur Kompositherstellung sowie für DLP-Druck-Untersuchungen verwendet. Modifizierungen des Harzsystems 1 mit 4-Methylthiophenol wurden wegen der oben genannten Gründe nicht weiter verfolgt. Für die Brechzahlanpassung durch den Einsatz von Nanopartikeln wurden Harzsystem 1-NCO und Harzsystem 2 $\alpha$  mit im Vergleich zu Harzsystem 1 deutlich verbesserten mechanischen Eigenschaften als Ausgangssysteme verwendet und damit ebenso Komposite hergestellt sowie DLP-Druck-Untersuchungen durchgeführt (Kapitel 4.4). All diese Harzsysteme werden im Folgenden auf ihre Zytotoxizität hin getestet.

#### 4.3.4. Zytotoxizitätstests der vielversprechendsten Harzsysteme

Voraussetzung für den Einsatz im Dentalbereich ist die Biokompatibilität der verwendeten Materialien. Grundsätzlich sind die in Kapitel 4.3.1 und 4.3.2 entwickelten ORMOCER®-basierten Harzsysteme monomerfrei und erfüllen damit ein wichtiges Kriterium bzgl. der Verträglichkeit insbesondere bei Patienten, die allergisch gegenüber Restmonomeren reagieren. Untersuchungen hinsichtlich der Zytotoxizität anhand von Extrakt- und Direktkontakttests sollen Aufschluss über die biologische Verträglichkeit der neu entwickelten Materialien geben.

Die Ergebnisse der Extrakttests der gehärteten Systeme Harzsystem 1-NCO, Harzsystem 2, Harzsystem 2 $\alpha$  und Harzsystem 2 $\alpha$ -0,5Ph zur Ermittlung der Zytotoxizität sind in Abbildung 62 und die der Direktkontakttests in Abbildung 63 dargestellt. Im Allgemeinen wird bei den Extrakttests eine Zelllebensfähigkeit von mindestens 70 % (mit einer durchgezogenen Linie in Abbildung 62 markiert) als nicht zytotoxisch angesehen.

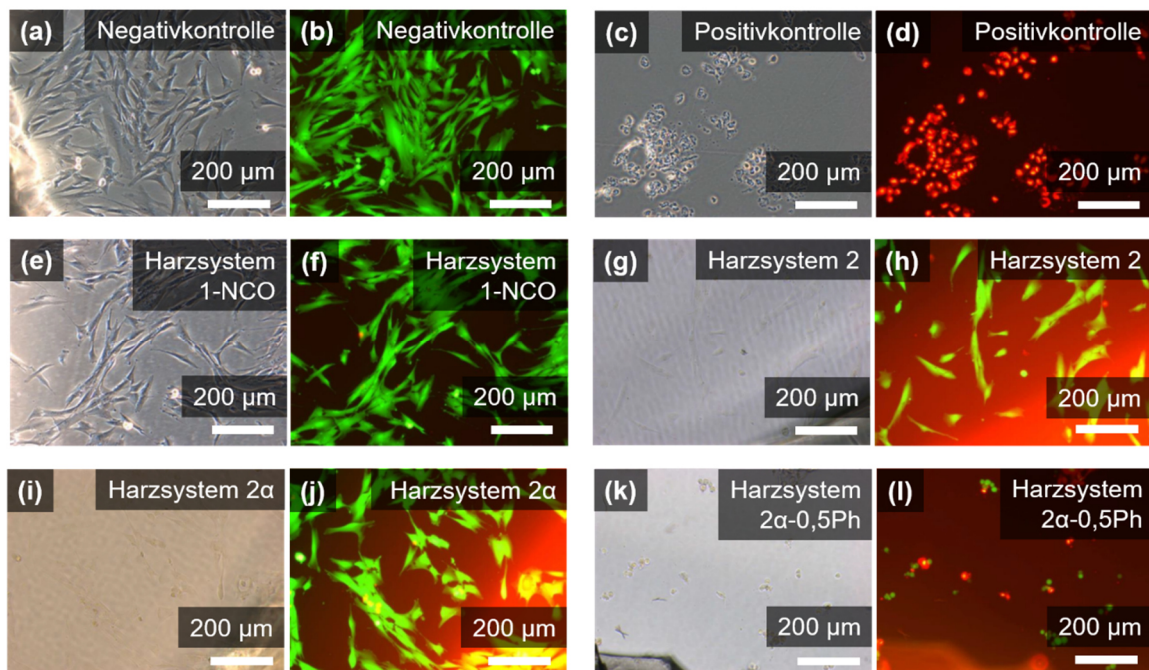


**Abbildung 62:** Über Extrakttests bestimmte Stoffwechselaktivität und Proliferation der humanen Fibroblastzellen für die gehärteten Harzsysteme 1-NCO, 2, 2 $\alpha$  und 2 $\alpha$ -0,5Ph. Die Stoffwechselaktivität wurde über die Formazanbildung und die Zellproliferation über die BrdU-Einlagerung gemessen. Als Negativkontrolle wurde ein *High Density Polyethylene Film* („Polyethylen hoher Dichte“, RM-C) und als Positivkontrolle ein mit Zink-Diethyldithiocarbamat stabilisiertes Polyurethan (RM-A) verwendet.

Die Extrakte des gehärteten Harzsystems 1-NCO weisen weder im WST-1-Test noch im BrdU-Test eine wesentliche Inhibierung der über die Formazanbildung ermittelten Stoffwechselaktivität bzw. über die BrdU-Einlagerung bestimmte Zellproliferation auf. Daher kann das gehärtete Harzsystem 1-NCO in dieser Hinsicht als nicht-toxisch angesehen werden. Im WST-1-Test zeigen die Extrakte der gehärteten Harzsysteme 2, 2 $\alpha$  und 2 $\alpha$ -0,5Ph eine Inhibierung der Stoffwechselaktivität zwischen 13 und 19 % und

somit ebenso keine zytotoxische Wirkung. Der BrdU-Test ergibt jedoch eine Inhibierung der Zellproliferation zwischen 34 und 50 %, was für alle drei gehärteten Harzsysteme für eine leicht zytotoxische Wirkung nach ISO 10993 spricht.

Der Direktkontakttest vom gehärteten Harzsystem 1-NCO bestätigt mit einem Reaktivitätsgrad von 0, dass sich auf der Probe vitale, adhärente und proliferierende Zellen befinden und das gehärtete Harzsystem daher als nicht-toxisch bewertet werden kann. Auf den gehärteten Harzsystemen 2 und 2 $\alpha$  sind wenige fehlgebildete bzw. degenerierte Zellen mit Zellmembranschädigungen (rot/orange gefärbt) erkennbar, zudem gibt es weniger vitale adhärente Zellen im Vergleich zur Negativkontrolle. Dies entspricht einer leichten Reaktivität mit einem Grad von 2, was aber noch dem nicht-toxischen Bereich zuzuordnen ist. Dahingegen deuten die fehlgebildeten bzw. degenerierten Zellen mit Zellmembranschädigungen auf dem gehärteten Harzsystem 2 $\alpha$ -0,5Ph auf eine mäßige Reaktivität mit einem Grad von 3 hin, was die Grenze zur Toxizität bereits überschreitet. Das gehärtete Harzsystem 2 $\alpha$ -0,5Ph ist demnach nach ISO 10993 als leicht zytotoxisch einzuordnen.



**Abbildung 63:** Direktkontakttests mit humanen Fibroblastenzellen auf den gehärteten Harzsystemen 1-NCO, 2, 2 $\alpha$  und 2 $\alpha$ -0,5Ph. Als Negativkontrolle wurde ein *High Density Polyethylene Film* („Polyethylen hoher Dichte“, RM-C) und als Positivkontrolle ein mit Zink-Diethyldithiocarbamat stabilisiertes Polyurethan (RM-A) verwendet. (a), (c), (e), (g), (i), (k): Mikroskopische Aufnahmen mit Phasenkontrast. (b), (d), (f), (h), (j), (l): Mikroskopische Aufnahmen mit Fluoreszenzdetektion. Vitale Zellen leuchten grün und membran-geschädigte Zellen rot/orange. Der Rotstich in (h), (j) und (l) ist auf eine Eigenfluoreszenz der Materialien zurückzuführen.

Ursache der im Vergleich zu Harzsystem 1-NCO schlechteren Ergebnisse der Harzsysteme 2, 2 $\alpha$  und 2 $\alpha$ -0,5Ph ist wahrscheinlich der bei der Synthese von Harzsystem 2 und 2 $\alpha$  verwendete Katalysator DBTL und bei Harzsystem 2 $\alpha$ -0,5Ph der zusätzlich verwendete Katalysator DBU, welche beide eine toxische Wirkung haben. Diese konnten trotz intensivem Waschen vermutlich nicht vollständig aus den Harzsystemen entfernt werden und sind daher für die eingeschränkte Zellproliferation und die Zellmembranschädigungen verantwortlich. Ein Vorhandensein von Resten der Katalysatoren konnte dabei im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Produkte nicht nachgewiesen werden, da sich hier die Integrale der relevanten Gruppen mit anderen überlagern.

In der Zielanwendung dieser Arbeit liegen die Harzsysteme jedoch nicht pur, sondern als ein Bestandteil in einem Komposit vor. Wie die späteren Untersuchungen der Komposite zeigen (siehe Kapitel 4.4.1.4), kann die geringe zytotoxische Wirkung der gehärteten Harzsysteme bei Kombination mit nicht-zytotoxischen Partikeln kompensiert werden. Daher war für den Einsatz der Harzsysteme in dieser Arbeit die vollständige Eliminierung der Katalysatoren noch nicht notwendig und die Priorität wurde an dieser Stelle nicht weiter auf die Optimierung der Harzsysteme in dieser Hinsicht gelegt, sondern es wurde mit den vorliegenden Harzsystemen weitergearbeitet.

Um die gehärteten Harzsysteme pur einsetzen zu können, sollten die Katalysatoren jedoch noch durch nicht-toxische Katalysatoren ersetzt oder im Fall der Isocyanataddition bei Harzsystem 2 bzw. 2 $\alpha$  auf den Katalysator verzichtet werden. Dabei sind – analog zur Isocyanataddition bei Harzsystem 1-NCO und 1-Ph-NCO – eine längere Reaktionszeit, aber entsprechend gute Ergebnisse bei den Zytotoxizitätstests zu erwarten.

#### **4.4. Untersuchungen zur Formulierung von hochwertigen, DLP-druckbaren Kompositen mit hoher Transluzenz<sup>3</sup>**

In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse der vorherigen Kapitel (Synthetische Brechzahlanpassung des Harzsystems in Kapitel 4.3 und Optimierung der Maßhaltigkeit beim DLP-Druck in Kapitel 4.2) vereinigt und mit der Brechzahlanpassung durch Verwendung

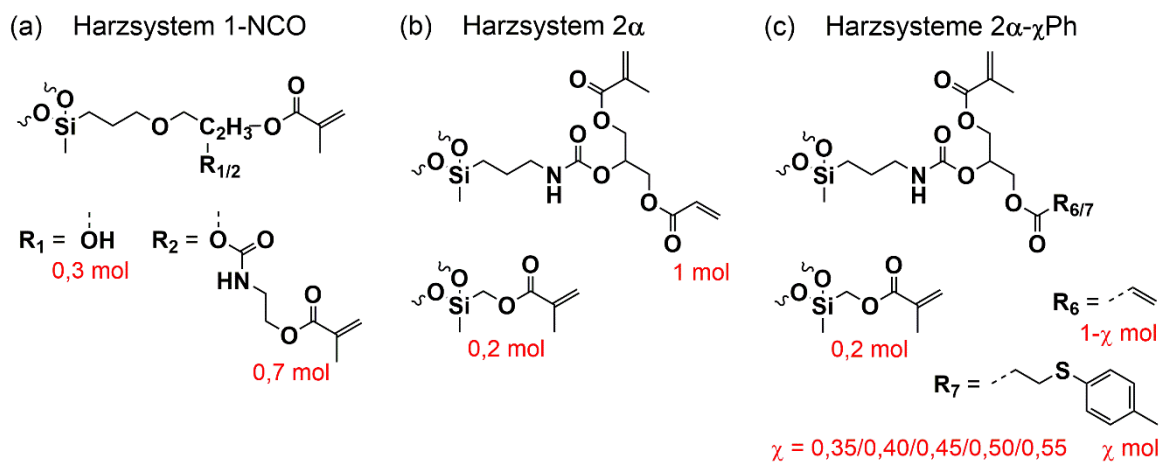
---

<sup>3</sup> Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht und werden hier mit Erlaubnis von Elsevier wiedergegeben. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, Dent. Mater., 2020, 36, 1332-1342.



von Nanopartikeln ergänzt. Ziel ist es, hochtransluzente Komposite zu erhalten, die gleichzeitig ein hochwertiges Gesamteigenschaftsprofil (mechanische Eigenschaften, Abrasionsstabilität, Biokompatibilität) für dentale Anwendungen aufweisen und mit guter Maßhaltigkeit in allen drei Raumrichtungen DLP-druckbar sind.

Als Matrixmaterialien wurden die in Kapitel 4.3 betrachteten Harzsysteme 1-NCO und 2 $\alpha$  als Basis verwendet. Dabei wurde die Brechzahlanpassung von Harzsystem 2 $\alpha$ , wie bereits in Kapitel 4.3.2.3 beschrieben, über die Addition von 4-Methylthiophenol in verschiedenen Anteilen (0,35 bis 0,55 mol pro mol Acrylatgruppen im Harzsystem 2 $\alpha$ ) realisiert, was zu den Harzsystemen 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph führte. Weiterhin sollten die Brechzahlen der beiden Harzsysteme 1-NCO und 2 $\alpha$  durch die Zugabe von hochbrechenden ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikeln gezielt verändert werden. Um die beste Methode für die Anpassung der Brechzahl zu evaluieren, wurden beide Wege (Brechzahlanpassung synthetisch und durch Nanopartikelzugabe) parallel zueinander untersucht. In Abbildung 64 sind für einen besseren Überblick alle für dieses Kapitel verwendeten Harzsysteme noch einmal zusammengestellt.



**Abbildung 64:** Strukturformeln der als Matrix verwendeten Harzsysteme (a) 1-NCO, (b) 2 $\alpha$  und (c) 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph. Die Harzsysteme 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph basieren auf Harzsystem 2 $\alpha$ , welches mit verschiedenen Anteilen an 4-Methylthiophenol (0,35 bis 0,55 mol pro mol Acrylatgruppen im Harzsystem 2 $\alpha$ ) funktionalisiert wurde. Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[189]</sup> veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, Dent. Mater., 2020, 36, 1332-1342.

Durch eine perfekte Brechzahlanpassung der Harzmatrix an die Brechzahl der anorganischen Füllstoffe soll eine möglichst hohe Transluzenz der Komposite erzeugt werden. Zudem werden die Transluzenzen der entstandenen Komposite in Abhängigkeit von der Probendicke analysiert. Die entwickelten Komposite werden ebenfalls auf ihre

Zytotoxizität und rheologischen Eigenschaften hin untersucht. Anschließend soll der Druckprozess aufbauend auf die in Kapitel 4.1.2 gewonnenen Erkenntnisse zum DLP-Druck der Komposite auf die im Folgenden neu entwickelten Komposite übertragen und angepasst werden. Dabei werden u. a. die Materialentwicklungen zur Überpolymerisation aus Kapitel 4.2.2 auf die Komposite übertragen. Die mechanischen Eigenschaften sollen anhand von Biege- und Druckversuchen sowie Härtemessungen ausführlich charakterisiert und zudem soll die Abrasionsstabilität untersucht werden. Da es das langfristige Ziel dieser Arbeit ist, die Materialien mittels DLP-Druck zu indirekten Restaurationen zu verarbeiten, wird abschließend der DLP-Druck erster anwendungsnäherer Geometrien in Form von Zahnmodellen gezeigt.

Die statistische Auswertung der Signifikanz im gesamten Kapitel 4.4 erfolgte nach einer einfaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA) mit  $\alpha = 0,05$ . Bei einem Vergleich von zwei Werten miteinander wurde ein Zweistichproben-t-Test durchgeführt (siehe Kapitel 3.6).

### **4.4.1. Brechzahlanpassung von Harzsystem und Füllstoff zur Transluzenzsteigerung**

#### *4.4.1.1. Brechzahlerhöhung der Matrixsysteme<sup>4</sup>*

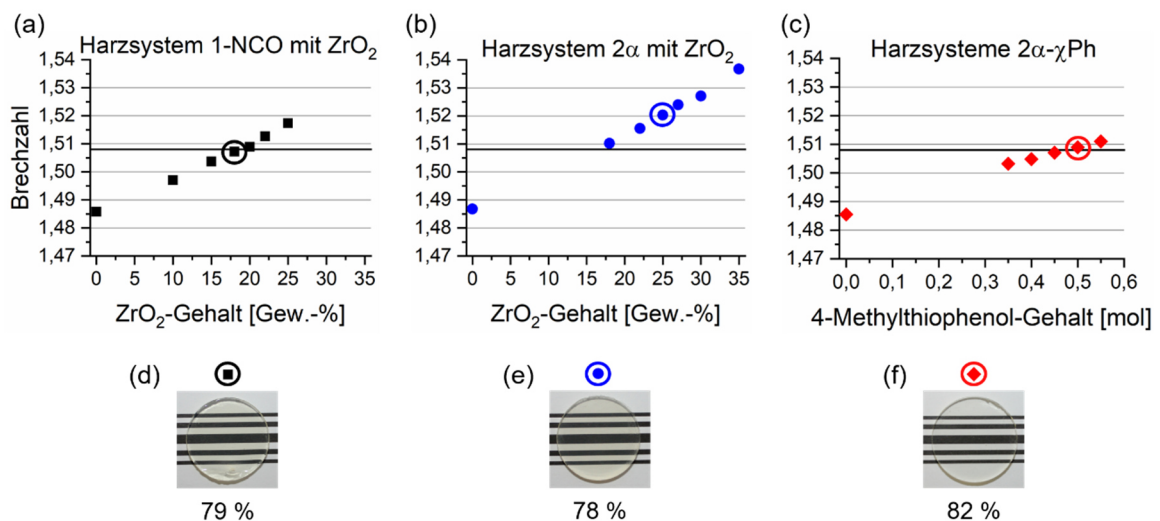
Wie bereits erwähnt, spielt die Brechzahlanpassung der Harzmatrix und der Dentalglaspartikel als Füllstoff eine essenzielle Rolle, um eine hohe Transluzenz zu erzielen. Daher wurde die Änderung der Brechzahl der Matrix, mit dem Ziel der Anpassung an die Brechzahl der Füllstoffe, grundlegend untersucht. Um die Brechzahl zu verändern, wurden die Harzsysteme auf zwei verschiedene Weisen modifiziert. Einerseits wurde Harzsystem 2 $\alpha$ , wie in Kapitel 4.3.2.3 beschrieben, synthetisch mit 4-Methylthiophenol modifiziert (Harzsysteme 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph). Wegen seinem aromatischen Charakter und der Thioethergruppe kann 4-Methylthiophenol dazu verwendet werden, die Brechzahl eines Harzes anzuheben.<sup>[150,190,191]</sup> Andererseits wurden silanisierte ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikel mit einer hohen Brechzahl von 1,85<sup>[188]</sup> in die Harzsysteme 1-NCO und 2 $\alpha$  eingearbeitet. Im Allgemeinen wird Licht beim Durchgang durch ein Komposit an Füllstoffen gestreut, wenn die Matrix und die Füllstoffe unterschiedliche Brechzahlen besitzen. Diese Streuung hängt stark von der Partikelgröße ab, wobei eine Partikelgröße in der gleichen

---

<sup>4</sup> Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiedergegeben. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, Dent. Mater., 2020, 36, 1332-1342.

Größenordnung oder größer wie die Wellenlänge von sichtbarem Licht eine starke Streuung verursacht.<sup>[83,141]</sup> Aufgrund der sehr kleinen Partikelgröße der ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikel (7 - 10 nm), die weit unterhalb der Wellenlänge von sichtbarem Licht liegt, wird das Licht an den Partikeln nicht gestreut.<sup>[39,142,145–147]</sup> Daher können sie dazu verwendet werden, die Brechzahlen der Harzsysteme zu erhöhen.<sup>[148–150]</sup>

In Abbildung 65 sind die Veränderungen der Brechzahlen nach Einarbeitung verschiedener Anteile an ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in die Harzsysteme 1-NCO (Abbildung 65a) und 2α (Abbildung 65b), sowie durch Funktionalisierung des Harzsystems 2α mit verschiedenen Anteilen an 4-Methylthiophenol (Harzsysteme 2α-χPh, Abbildung 65c) zu sehen. Alle Messungen wurden an den Materialien im ungehärteten Zustand durchgeführt, da mit dem eingesetzten Messgerät eine Messung der Harzsysteme im gehärteten Zustand nur sehr ungenau war und die für die Brechzahlanpassung relevante dritte Nachkommastelle nicht erfasst werden konnte. Die Werte der gehärteten Materialien liegen jeweils um etwa 0,02 über den Werten der ungehärteten Materialien.



**Abbildung 65:** Brechzahlen der ungehärteten Harzsysteme 1-NCO (a) und 2α (b) mit verschiedenen Gehalten an ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikeln, und der ungehärteten Harzsysteme 2α-χPh mit verschiedenen Anteilen an 4-Methylthiophenol (c). Transluzenzwerte der Nanokomposite aus Harzsystem 1-NCO mit 18 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> (d), Harzsystem 2α mit 25 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> (e) und Harzsystem 2α-0,5Ph (f) im gehärteten Zustand. Für eine visuelle Begutachtung sind die Photographien der Prüfkörper ( $d = 2$  mm;  $\varnothing = 18$  mm) mit abgebildet. Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[189]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, Dent. Mater., 2020, 36, 1332-1342.

Die Harzsysteme 1-NCO bzw. 2α ohne Modifikation, d. h. ohne Nanopartikel bzw. 4-Methylthiophenol, besitzen Brechzahlen von 1,486 bzw. 1,487. In allen drei Fällen nehmen die Brechzahlen mit der Modifizierung linear zu. Die Ergebnisse der

einfaktoriellen ANOVA zeigen, dass die Brechzahl sowohl durch die Modifikation mit  $ZrO_2$ -Nanopartikeln als auch mit 4-Methylthiophenol signifikant erhöht wurde. Mit der Einarbeitung von 25 Gew.-%  $ZrO_2$ -Nanopartikel in Harzsystem 1-NCO erreicht das ungehärtete Nanokomposit eine Brechzahl von 1,517. Bei Harzsystem 2 $\alpha$  führt die Einarbeitung von 35 Gew.-%  $ZrO_2$ -Nanopartikel zu einer Brechzahl von 1,537. Harzsystem 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph mit einem Gehalt von 0,55 mol 4-Methylthiophenol besitzt eine Brechzahl von 1,511. Die ermittelte Korrelation zwischen Brechzahländerung und  $ZrO_2$ - bzw. 4-Methylthiophenol-Anteil ermöglicht es, je nach Brechzahl des eingesetzten Füllstoffs, die Brechzahlen der Harzmatrixsysteme durch das Hinzufügen einer bestimmten Menge an  $ZrO_2$ -Nanopartikeln oder 4-Methylthiophenol anzupassen. Für die vorliegenden Untersuchungen wurden Dentalglaspartikel (Typ GM27884) mit einer Partikelgröße von 0,7  $\mu$ m und einer Brechzahl von  $1,528 \pm 0,003$ <sup>[176]</sup> verwendet. Hierbei muss beachtet werden, dass sich beim Aushärten eines Harzes seine Brechzahl grundsätzlich erhöht.<sup>[151–154]</sup> Erfahrungsgemäß liegt der Unterschied der Brechzahlen zwischen ungehärteten und gehärteten ORMOCER®-Harzen, wie bereits erwähnt, bei  $\Delta n_D \approx 0,02$ . Daher markieren die durchgezogenen Linien in Abbildung 65a, b und c bei einer Brechzahl von 1,508 jeweils den Bereich, bei dem die beste Übereinstimmung der Brechzahl der Matrixsysteme und Dentalglaspartikel, und daher die höchste Transluzenz der Komposite erwartet werden kann.

### 4.4.1.2. Viskositätsuntersuchung zur Festlegung des Dentalglaspartikelgehalts

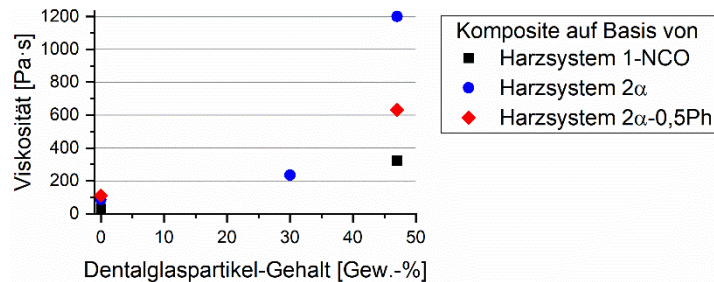
Nachdem die Brechzahländerung der Harzsysteme, synthetisch und durch Modifikation mit Nanopartikeln, betrachtet wurde (siehe Kapitel 4.4.1.1), muss für die weiteren Untersuchungen die Menge an zu verwendenden Dentalglaspartikeln in den Minifüller- und Nanohybridkompositen festgelegt werden. Im Hinblick auf die spätere Druckbarkeit mittels DLP-Verfahren wurden deshalb Viskositätsmessungen (bei 25 °C) durchgeführt. Dafür wurden die Materialsysteme ausgewählt, bei denen nach Kapitel 4.4.1.1 die höchste Transluzenz zu erwarten ist (siehe durchgezogene Linie in Abbildung 65). Dies sind dementsprechend die Nanokomposite auf Basis von Harzsystem 1-NCO und Harzsystem 2 $\alpha$  mit jeweils 18 Gew.-%  $ZrO_2$  und das Harzsystem 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph mit

## 4. Ergebnisse und Diskussion

0,5 mol 4-Methylthiophenol. Aus den drei Materialsystemen wurden zunächst Komposite mit jeweils 47 Gew.-% DGP hergestellt. Die Füllstoffgehalte der drei Komposite sind detailliert in Tabelle 3 und die Ergebnisse der Viskositäten in Abhängigkeit vom Dentalglaspartikelgehalt in Abbildung 66 dargestellt.

**Tabelle 3:** Massen- und Volumenanteile der ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikel und Dentalglaspartikel (Typ GM27884) in den Kompositen auf Basis der Harzsysteme 1-NCO, 2α und 2α-0,5Ph.

Komposit auf Basis von	ZrO <sub>2</sub> -Gehalt		DGP-Gehalt		Gesamtfüllstoffgehalt	
	[Gew.-%]	[Vol.-%]	[Gew.-%]	[Vol.-%]	[Gew.-%]	[Vol.-%]
Harzsystem 1-NCO	9,5	3,0	47,0	29,9	56,5	32,9
Harzsystem 2α	9,5	3,0	47,0	30,3	56,5	33,3
Harzsystem 2α-0,5Ph	-	-	47,0	27,3	47,0	27,3



**Abbildung 66:** Viskositäten der Komposite auf Basis der Harzsysteme 1-NCO, 2α und 2α-0,5Ph in Abhängigkeit vom Dentalglaspartikelgehalt und der entsprechenden ungefüllten Harzsysteme bei 25 °C. Als Nanopartikel- bzw. 4-Methylthiophenol-Gehalt wurde jeweils derjenige gewählt, bei dem die höchste Transluzenz der Komposite erwartet wird.

Im ungefüllten Zustand besitzt Harzsystem 1-NCO mit 31 Pa·s die geringste Viskosität, gefolgt von Harzsystem 2α mit einer deutlich höheren Viskosität von 87 Pa·s und schließlich Harzsystem 2α-0,5Ph mit 110 Pa·s. Bei den Kompositen mit jeweils 47 Gew.-% DGP liegt das auf Basis von Harzsystem 1-NCO mit einer Viskosität von 322 Pa·s am niedrigsten. Dies ist auf die im Vergleich niedrige Viskosität des zugrundeliegenden Harzsystems zurückzuführen. Das Komposit auf Basis von Harzsystem 2α-0,5Ph zeigt eine etwa doppelt so hohe Viskosität von 631 Pa·s, obwohl der Gesamtfüllstoffgehalt im Vergleich zum Komposit auf Basis von Harzsystem 1-NCO geringer ist. Dies ist auf die im Vergleich hohe Viskosität des zugrundeliegenden Harzsystems zurückzuführen. Die Viskosität des Komposits auf Basis von Harzsystem 2α übersteigt die der anderen beiden Komposite deutlich (1200 Pa·s). Im Vergleich zum

Komposit auf Basis von Harzsystem 2 $\alpha$ -0,5Ph liegt dies daran, dass der Gesamtfüllstoffgehalt höher ist und im Vergleich zum Komposit auf Basis von Harzsystem 1-NCO liegt es daran, dass die Viskosität des zugrundeliegenden Harzsystems deutlich höher ist.

Die Komposite auf Basis von Harzsystem 1-NCO und 2 $\alpha$ -0,5Ph besitzen noch eine gewisse Fließfähigkeit und können daher mit einem DGP-Gehalt von 47 Gew.-% für DLP-Druck-Versuche getestet werden. Da das Komposit auf Basis von Harzsystem 2 $\alpha$  bereits einen pastösen Zustand aufweist, war nicht davon auszugehen, dass es mittels DLP-Druck bei Raumtemperatur verarbeitbar ist. Daher wurde für die weiteren Untersuchungen ein geringerer DGP-Gehalt von 30 Gew.-% verwendet (siehe Abbildung 66; Viskosität 235 Pa·s).

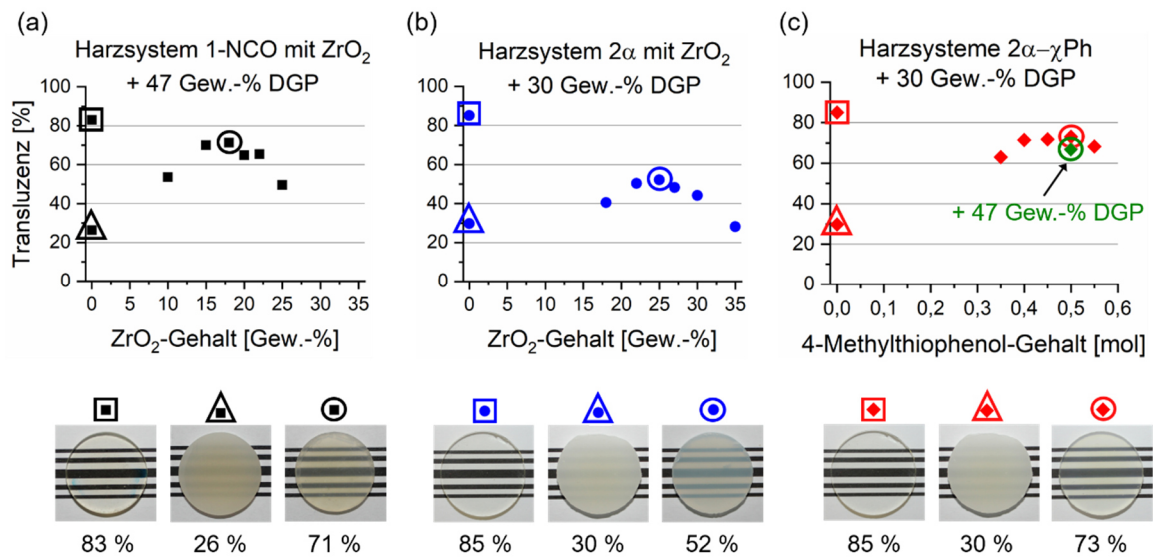
### 4.4.1.3. Transluzenz der Komposite<sup>5</sup>

Um die Nanohybrid- bzw. Minifüllerkomposite zu erhalten, wurden die Dentalglaspartikel in alle Nanokomposite auf Basis von Harzsystem 1-NCO (Abbildung 65a) und Harzsystem 2 $\alpha$  (Abbildung 65b) bzw. in alle Harzsysteme 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph (Abbildung 65c) eingearbeitet. Die resultierenden Transluzenzwerte der Komposite und ihrer jeweiligen Harzsysteme im gehärteten Zustand sind in Abbildung 67 zu sehen. Bei den jeweiligen DGP-Gehalten wurden die Ergebnisse der Viskositätsmessungen aus Kapitel 4.4.1.2 berücksichtigt. Den Nanokompositen auf Basis von Harzsystem 1-NCO wurden dementsprechend 47 Gew.-% DGP und den Nanokompositen auf Basis von Harzsystem 2 $\alpha$  nur 30 Gew.-% DGP hinzugefügt. Den Harzsystemen 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph wurden für einen Vergleich mit den Kompositen auf Basis von Harzsystem 2 $\alpha$  ebenfalls 30 Gew.-% DGP hinzugegeben. Für einen Vergleich mit den Kompositen auf Basis von Harzsystem 1-NCO wurde außerdem ein Komposit auf Basis von Harzsystem 2 $\alpha$ -0,5Ph mit 47 Gew.-% DGP hergestellt (Abbildung 67c, mit einem Pfeil markiert).

---

<sup>5</sup> Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiedergegeben. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, Dent. Mater., 2020, 36, 1332-1342.

## 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 67:** Transluzenzwerte der Nanohybridkomposite auf Basis von Harzsystem 1-NCO (a) und 2α (b) und der Minifüllerkomposite auf Basis der Harzsysteme 2α-χPh (c). Für eine visuelle Begutachtung sind die Photographien der Prüfkörper ( $d = 2$  mm;  $\varnothing = 18$  mm) mit abgebildet. Die Harzsysteme 1-NCO und 2α ohne Partikel sind mit einem Quadrat markiert, die Harzsysteme 1-NCO und 2α mit DGP, aber ohne ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikel und ohne Funktionalisierung mit 4-Methylthiophenol sind mit einem Dreieck markiert und die Brechzahl-angepassten Komposite, die die höchsten Transluzenzen zeigen, sind mit einem Kreis markiert. Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[189]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, Dent. Mater., 2020, 36, 1332-1342.

Die reinen gehärteten Harzsysteme 1-NCO und 2α, d. h. ohne Partikel, zeigen mit 83 bzw. 85 % (mit einem Quadrat markiert) jeweils hohe Ausgangswerte für die Transluzenz und sind daher als Matrix für transluzente Anwendungen sehr gut geeignet. Die Materialsysteme, die mit ZrO<sub>2</sub> bzw. 4-Methylthiophenol modifiziert wurden, zeigen nur leicht niedrigere Transluzenzwerte mit 79 % (Abbildung 65d) und 78 % (Abbildung 65e) bzw. 82 % (Abbildung 65f). Dies bestätigt eine gute Nanopartikelverteilung in den Harzsystemen und beweist, dass das sichtbare Licht an den nanoskaligen ZrO<sub>2</sub>-Partikeln praktisch nicht gestreut wird. Bei Einsatz der DGPs ohne Verwendung von ZrO<sub>2</sub> oder 4-Methylthiophenol sind die Transluzenzwerte der resultierenden Minifüllerkomposite mit 26 % (Komposit auf Basis von Harzsystem 1-NCO) und 30 % (Komposit auf Basis von Harzsystem 2α) (in Abbildung 67 mit einem Dreieck markiert) erwartungsgemäß sehr gering. Mit zunehmendem Gehalt an ZrO<sub>2</sub> bzw. 4-Methylthiophenol nehmen die Transluzenzwerte bis zu einem Maximalwert (mit einem Kreis markiert) von 71 % (siehe Abbildung 67a), 52 % (siehe Abbildung 67b) bzw. 73 % (siehe Abbildung 67c) zu. Eine weitere Zugabe von ZrO<sub>2</sub> oder

4-Methylthiophenol führt wieder zur Abnahme der Werte. Die Ergebnisse der einfaktoriellen ANOVA zeigen, dass die Brechzahlanpassung zu signifikanten Änderungen der Transluzenzwerte führt.

Die niedrigen Transluzenzwerte bei Einsatz der DGPs ohne Brechzahlanpassung waren zu erwarten. Da die durchschnittliche Partikelgröße der DGPs ( $0,7\ \mu\text{m}$ ) innerhalb der Wellenlänge des sichtbaren Spektrums liegt, tritt ein hohes Maß an Lichtstreuung auf,<sup>[141]</sup> was zu einer großen Abnahme der Transluzenz führt. Der Umfang der Streuung, welcher zugleich den Umfang an Transluzenzminderung bestimmt, hängt vom Brechzahlunterschied von Partikel und Matrix ab. Eine Erhöhung des Unterschieds führt zu einer erhöhten Streuung.<sup>[141,147]</sup> Mit der Zunahme der Brechzahl der Matrix aufgrund des zunehmenden Gehalts an  $\text{ZrO}_2$  oder 4-Methylthiophenol nähert sich die Brechzahl an die des Füllstoffs an. Daher nimmt die Transluzenz zu. Der maximale Transluzenzwert wird bei der besten Übereinstimmung der Brechzahlen von Matrix und DGPs erreicht. Wenn die Brechzahl der Matrix aufgrund von weiterer Zugabe an  $\text{ZrO}_2$  oder 4-Methylthiophenol höher als die des Füllstoffs wird, nimmt der Transluzenzwert wieder ab.

Ein Vergleich der höchsten Transluzenzwerte aller Komposite zeigt folgende Ergebnisse: Die Transluzenz des Nanohybridkomposits auf Basis von Harzsystem 1-NCO (Abbildung 67a) ist höher (71 %) als die des Nanohybridkomposits auf Basis von Harzsystem  $2\alpha$  (Abbildung 67b) (52 %). Die Transluzenz des Minifüllerkomposits auf Basis von Harzsystem  $2\alpha$ -0,5Ph mit 30 Gew.-% DGP (Abbildung 67c) ist höher (73 %) als die des Nanohybridkomposits auf Basis von Harzsystem  $2\alpha$  (Abbildung 67b) (52 %). Die Transluzenz des Nanohybridkomposits auf Basis von Harzsystem 1-NCO (Abbildung 67a) ist leicht höher (71 %) als die des Minifüllerkomposits auf Basis von Harzsystem  $2\alpha$ -0,5Ph mit 47 Gew.-% DGP (Abbildung 67c) (67 %) (mit einem Pfeil markiert).

Auffällig hierbei ist, dass die Transluzenz des Nanohybridkomposits auf Basis von Harzsystem 1-NCO höher ist als die des Nanohybridkomposits auf Basis von Harzsystem  $2\alpha$ , obwohl der DGP-Gehalt für ersteres sogar höher ist. Zudem führte der vorausgesagte  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt der Nanokomposite auf Basis von Harzsystem 1-NCO (vergleiche durchgezogene Linie in Abbildung 65a) auch zum höchsten Transluzenzwert für das entsprechende Nanohybridkomposit (Abbildung 67a). Beim Nanohybridkomposit auf



Basis von Harzsystem 2 $\alpha$  wurde jedoch ein deutlich höherer Nanopartikelgehalt als vorausgesagt benötigt (vergleiche durchgezogene Linie in Abbildung 65b mit Abbildung 67b). Diese Ergebnisse führen zur Vermutung, dass die Stabilisierung der Nanopartikel durch die Zugabe der DGPs zum Nanokomposit auf Basis von Harzsystem 2 $\alpha$  teilweise gestört wurde und ein Teil der Nanopartikel agglomeriert ist. Somit tragen die agglomerierten Nanopartikel nicht mehr zur Brechzahländerung der Matrix bei. Dies würde erklären, weshalb mehr Nanopartikel benötigt werden. Außerdem führen die agglomerierten Nanopartikel zur Streuung des Lichts, weshalb der Maximalwert der Transluzenz im Vergleich zu den Nanohybridkompositen auf Basis von Harzsystem 1-NCO kleiner ist. Aufgrund der kleinen Primärpartikelgröße von 7 - 10 nm (Herstellerangabe, gemessen durch dynamische Lichtstreuung) bzw. 4 - 6 nm (Herstellerangabe, ermittelt über Transmissionselektronenmikroskopie) und dem sehr geringen volumetrischen Gehalt im Komposit (5,3 Vol.-%) konnte eine mögliche Agglomeration der ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikel mit den zur Verfügung stehenden bildgebenden Methoden (Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie) nicht eindeutig nachgewiesen werden. Im Fall von Harzsystem 2 $\alpha$  führte die Funktionalisierung mit 4-Methylthiophenol (Harzsysteme 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph) im Hinblick auf hohe Transluzenzwerte eindeutig zu besseren Ergebnissen als die Einarbeitung von ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikeln (vergleiche Abbildung 67b und c).

Für eine bessere Einordnung der gezeigten Ergebnisse wurden Transluzenzmessungen von kommerziellen Harz-basierten dentalen Kompositen für indirekte Restaurationen durchgeführt. Dafür wurden sowohl Materialien für das Dentin (Signum® composite dentine, Transluzenz: 14 %; in:joy Dentin, Transluzenz: 15 %) und den Schmelz (Signum® composite enamel, Transluzenz: 30 %; in:joy Schneide, Transluzenz: 23 %), als auch ein Harz-basiertes Material für den DLP-Druck von temporären Kronen und Brücken (Freeprint® temp, Transluzenz: 21 %) untersucht. Verglichen mit diesen Ergebnissen zeigen die entwickelten Komposite mit den jeweils höchsten Transluzenzen (in Abbildung 67 mit einem Kreis markiert) signifikant höhere Werte. Generell wird durch die Pigmentierung (Anpassung der Farbe an den natürlichen Zahn), die bei den kommerziellen Beispielen vorliegt, die Transluzenz von Materialien signifikant reduziert. Die viel höheren Transluzenzwerte der entwickelten Komposite im Vergleich zu den

kommerziellen Harz-basierten Kompositen zeigen, dass es also noch genug Spielraum für eine Pigmentierung gibt. Daher können mit den Kompositen dieser Arbeit potenziell nicht nur Dentin-, sondern vor allem auch transluzente Schmelzmaterialien entwickelt werden, die einen großen Transluzenz- und Farbbereich abdecken.

Zur Vereinfachung und zum besseren Verständnis der weiteren Untersuchungen werden die verwendeten Harzsysteme und Komposite mit der jeweils höchsten Transluzenz für den Rest des Kapitels 4.4 umbenannt. Die Verknüpfung von bisheriger und neuer Bezeichnung ist in Tabelle 4 dargestellt.

**Tabelle 4:** Umbenennung der weiterhin in Kapitel 4.4 verwendeten Harzsysteme und Komposite.

Bisherige Bezeichnung	Neue Bezeichnung
Harzsystem 1-NCO	Harzsystem A
Harzsystem 2 $\alpha$	Harzsystem B
Harzsystem 2 $\alpha$ -0,5Ph	Harzsystem C
Nanohybridkomposit auf Basis von Harzsystem 1-NCO mit 47 Gew.-% DGP	Komposit A
Nanohybridkomposit auf Basis von Harzsystem 2 $\alpha$ mit 30 Gew.-% DGP	Komposit B
Minifüllerkomposit auf Basis von Harzsystem 2 $\alpha$ -0,5Ph mit 47 Gew.-% DGP	Komposit C

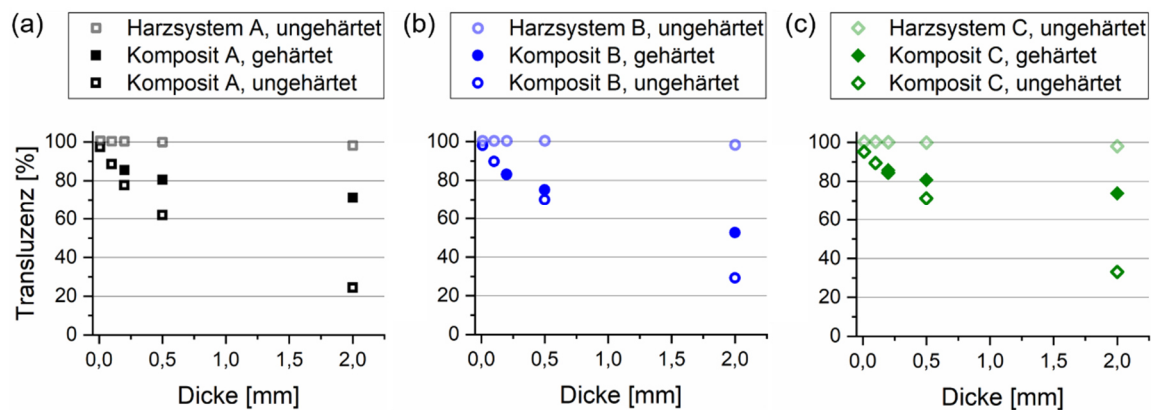
In folgender Tabelle 5 sind die Füllstoffanteile der Komposite A, B und C anschaulich zusammengefasst. Der ZrO<sub>2</sub>-Gehalt bezieht sich dabei, im Gegensatz zur bisherigen Darstellung, nicht auf das jeweilige zugrundeliegende Nanokomposit, sondern auf das jeweilige Nanohybridkomposit (Komposit A und B) bzw. Minifüllerkomposit (Komposit C).

**Tabelle 5:** Massen- und Volumenanteile der ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikel und Dentalglaspartikel in den Kompositen A, B und C.

Bezeichnung	ZrO <sub>2</sub> -Gehalt		DGP-Gehalt		Gesamtfüllstoffgehalt	
	[Gew.-%]	[Vol.-%]	[Gew.-%]	[Vol.-%]	[Gew.-%]	[Vol.-%]
Komposit A	9,5	3,0	47,0	29,9	56,5	32,9
Komposit B	17,5	5,3	30,0	18,4	47,5	23,7
Komposit C	-	-	47,0	27,3	47,0	27,3

*Abhängigkeit der Transluzenz von der Probendicke*

Neben der Zusammensetzung eines Materials spielt in Bezug auf die Transluzenz auch die Dicke der Probe eine große Rolle. Alle Ergebnisse aus Abbildung 67 wurden bei der gleichen Probendicke von 2 mm ermittelt. Das Ziel der folgenden Untersuchungen war es, die Transluzenzwerte der Harzsysteme und Komposite A, B und C in Abhängigkeit von der Dicke zu bestimmen. Abbildung 68 zeigt die Transluzenzwerte bei verschiedenen Dicken von 10  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 0,2 mm, 0,5 mm und 2 mm. Zudem wurden die Messungen der Materialsysteme im ungehärteten und gehärteten Zustand durchgeführt.



**Abbildung 68:** Transluzenzwerte des Harzsystems A und Komposits A (a), Harzsystems B und Komposits B (b) und Harzsystems C und Komposits C (c) in Abhängigkeit von der Dicke. Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[189]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, Dent. Mater., 2020, 36, 1332-1342.

Wie in Abbildung 68 zu sehen, nähern sich die Transluzenzwerte aller ungehärteten Harzsysteme 100 % an und die Probendicke hat nahezu keinen Effekt. Daher können sie als transparent angesehen werden. Bei den ungehärteten Kompositen nimmt die Transluzenz mit der Probendicke sehr stark ab (bei Komposit A von 97 % bei einer Dicke von 10  $\mu\text{m}$  auf 24 % bei einer Dicke von 2 mm, bei Komposit B von 98 % auf 29 % und bei Komposit C von 95 % auf 33 %). Bei den gehärteten Kompositen tritt der gleiche Effekt auf, jedoch mit zum Teil wesentlich geringerem Rückgang der Transluzenz mit der Probendicke. Die Ergebnisse der einfaktoriellen ANOVA zeigen, dass die Abnahme der Transluzenz der Komposite sowohl im ungehärteten als auch im gehärteten Zustand signifikant ist. Der Zusammenhang zwischen den Transluzenzwerten und der Dicke wurde für jedes ungehärtete und gehärtete Komposit mit einer Regressionsanalyse untersucht und über die Exponentialfunktion aus Gleichung (4) (Kapitel 3.4)

ausgedrückt. Die ermittelten Regressionsgleichungen und Korrelationskoeffizienten ( $R^2$ ) sind für alle Komposite in Tabelle 6 dargestellt. Die dazugehörigen Regressionskurven sind in Abbildung A 2 (Anhang) zu finden.

**Tabelle 6:** Regressionsgleichungen und Korrelationskoeffizienten ( $R^2$ ) der ungehärteten und gehärteten Komposite A, B und C. Theorie zur Regressionsgleichung siehe Kapitel 3.4.

Material	Regressionsgleichung ( $y = a \cdot e^{-bx}$ )	$R^2$
Komposit A, ungehärtet	$y = 92,4 \cdot e^{-0,68x}$	0,992
Komposit A, gehärtet	$y = 85,9 \cdot e^{-0,09x}$	0,972
Komposit B, ungehärtet	$y = 95,6 \cdot e^{-0,60x}$	0,998
Komposit B, gehärtet	$y = 86,3 \cdot e^{-0,25x}$	0,997
Komposit C, ungehärtet	$y = 94,3 \cdot e^{-0,53x}$	0,999
Komposit C, gehärtet	$y = 85,6 \cdot e^{-0,07x}$	0,939

Die Regressionsgleichungen konnten für alle Komposite mit einem hohen Korrelationskoeffizienten ( $R^2 = 0,939$  bis  $0,999$ ) ermittelt werden. Dies bestätigt, dass die Transluzenzen der Komposite mit der Dicke in einem exponentiellen Verhältnis stehen (Tabelle 6) und entspricht damit vorhergehenden Forschungsarbeiten.<sup>[141,157,158,192]</sup> Je länger der Weg ist, den das Licht durch eine Probe zurücklegt, umso mehr Phasengrenzen zwischen Partikeln und Matrix muss es überwinden. Folglich findet mehr Streuung an den Phasengrenzen statt und es kommt daher weniger Licht durch die Probe.

Weiterhin zeigen sich große Unterschiede zwischen den Transluzenzen der ungehärteten und gehärteten Komposite. Diese können durch die Brechzahländerung der Harzmatrix durch das Aushärten begründet werden. Wegen dem Brechzahlanstieg der Matrix von etwa 0,02 während des Härtens reduziert sich der Unterschied der Brechzahl zu den DGPs, wodurch die Transluzenz zunimmt. Da die Brechzahlanpassung der Komposite A und C, wie anhand von Abbildung 65 und Abbildung 67 beschrieben, besser funktionierte als bei Komposit B, finden hier größere Transluzenzveränderungen beim Aushärten statt. Zudem nehmen die Transluzenzunterschiede zwischen den ungehärteten und gehärteten Kompositen mit zunehmender Probendicke zu (Abbildung 68). Das kann anhand der berechneten Regressionsgleichungen erklärt

werden, bei der sich  $b$  analog zum Extinktionskoeffizienten  $\mu$  des Lambert-Beer'schen Gesetzes verhält. Die Werte für  $b$  (Tabelle 6) der ungehärteten Komposite ( $b = 0,68/0,60/0,53$ ) sind wesentlich höher als die der gehärteten Komposite ( $b = 0,09/0,25/0,07$ ). Das bedeutet, dass das Vermögen Licht abzuschwächen bei den ungehärteten Kompositen deutlich höher ist als bei den gehärteten Kompositen. Die Erhöhung der Probendicke verstärkt diesen Effekt.

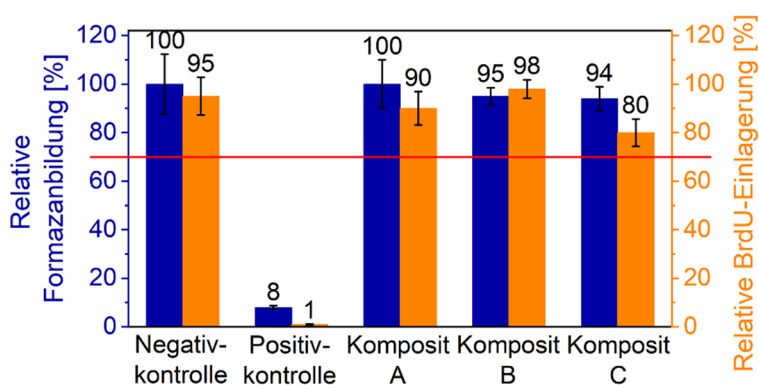
Für das Drucken mittels *Digital Light Processing* ist die Abhängigkeit der Transluzenz von der Materialdicke von essenzieller Bedeutung, da hier typischerweise Schichtstärken von 10  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  gehärtet werden. Einerseits muss das Material aufgrund der relativ niedrigen Intensität der LED-Lichtquelle transluzent genug sein, damit die ganze Schicht durchdrungen und gehärtet werden kann. Andererseits ist eine gewisse Reduzierung der Lichtintensität mit zunehmender Materialdicke erwünscht, um eine Überpolymerisation in z-Richtung zu vermeiden<sup>[67]</sup> (siehe dazu auch Kapitel 4.2). Daher sind Materialien, die eine niedrige Transluzenz im ungehärteten Zustand und eine hohe Transluzenz im gehärteten Zustand besitzen, wie es hier der Fall für die entwickelten Komposite A, B und C ist, sehr von Vorteil beim DLP-Drucken.

#### 4.4.1.4. Zytotoxizitätstests der Komposite<sup>6</sup>

Abbildung 69 zeigt die Ergebnisse der durchgeführten Extrakttests, mit welchen die Zelllebensfähigkeit anhand von Zellproliferation und Stoffwechselaktivität bestimmt wurde. Die Formazanbildung ist für alle Komposite mit relativen Mengen von 100 %, 95 % und 94 % jeweils sehr hoch. Die Tests mit den Kompositen A und B ergaben zudem mit 90 % und 98 % hohe Werte für die relative BrdU-Einlagerung, wohingegen der Test mit Komposit C eine leicht geringere relative BrdU-Einlagerung (80 %) ergab. Da die Werte aller Proben deutlich über der 70 %-Grenze (mit einer durchgezogenen Linie markiert) liegen, wird kein zytotoxischer Effekt hervorgerufen.

---

<sup>6</sup> Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiedergegeben. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, *Dent. Mater.*, 2020, 36, 1332-1342.

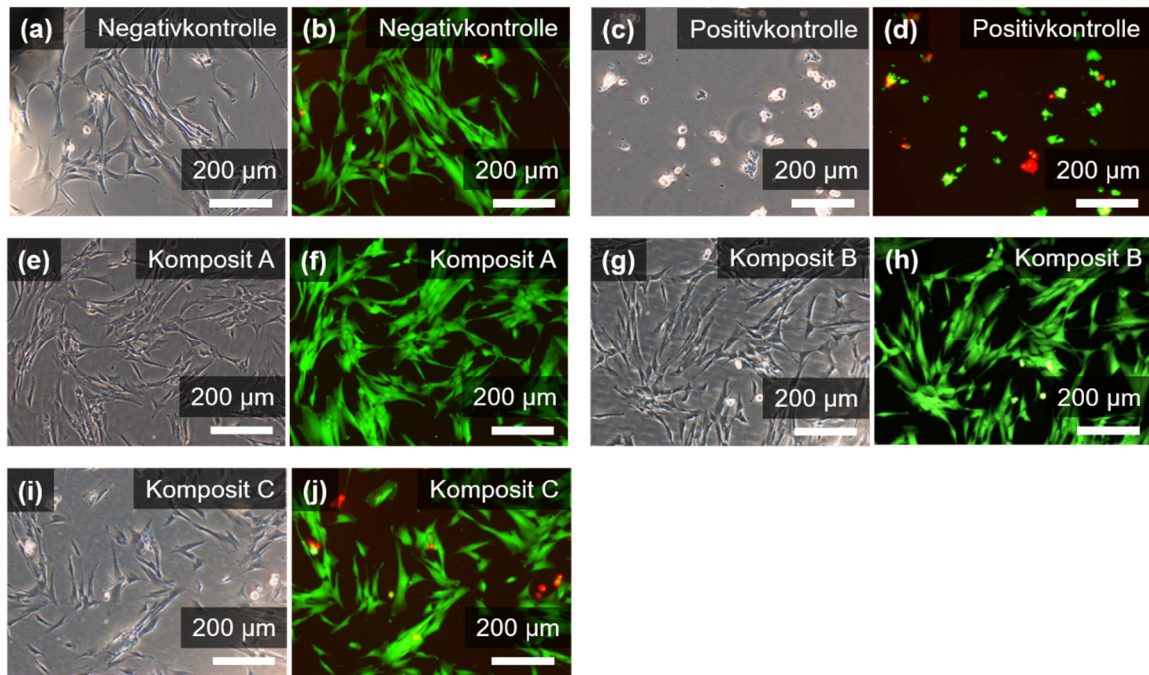


**Abbildung 69:** Über Extrakttests bestimmte Stoffwechselaktivität und Proliferation der humanen Fibroblastzellen für die gehärteten Komposite A, B und C. Die Stoffwechselaktivität wurde über die Formazanbildung und die Zellproliferation über die BrdU-Einlagerung gemessen. Als Negativkontrolle wurde ein *High Density Polyethylene Film* („Polyethylen hoher Dichte“, RM-C) und als Positivkontrolle ein mit Zink-Diethyldithiocarbamat stabilisiertes Polyurethan (RM-A) verwendet.

Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[189]</sup> veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, *Dent. Mater.*, 2020, 36, 1332-1342.

Zusätzlich sind die Ergebnisse der Direktkontakttests in Abbildung 70 dargestellt. Wie in Abbildung 70e - j zu sehen, zeigen die Zellen auf den Kompositen eine Morphologie, die vitalen, adhären und proliferierenden Zellen entspricht (grün gefärbt). Auf den Proben der Komposite A und B wurde keine zytotoxische Zone detektiert. Dieses Ergebnis spiegelt einen Reaktivitätsgrad von 0 wider. Bei Komposit C wurden nur einige degenerierte Zellen (rot/orange gefärbt) auf der Probe gefunden. Das entspricht einem geringen Reaktivitätsgrad von 1, aber noch keinem zytotoxischen Effekt.

Die positiven Ergebnisse aller drei Komposite in beiden Tests (Extrakt- und Direktkontakttest) belegen, dass sie nicht zytotoxisch wirken. Die leicht geringere relative BrdU-Einlagerung beim Extrakttest und der leicht erhöhte Reaktivitätsgrad beim Direktkontakttest von Komposit C kann der Matrix (Harzsystem C) zugeschrieben werden. Wie in Kapitel 4.3.4 bereits beschrieben, zeigt diese einen leichten zytotoxischen Effekt. Kleine Mengen der bei der Synthese des Harzsystems verwendeten Katalysatoren, welche im Harz verblieben sind, erzeugen vermutlich diesen Effekt. Nichtsdestotrotz wirkt sich der Effekt auf Komposit C so wenig aus, dass kein zytotoxischer Effekt indiziert ist. Insgesamt haben alle drei Komposite die Zytotoxizitätstests nach ISO 10993 erfolgreich bestanden und sind daher aus biologischer Sicht verträglich.



**Abbildung 70:** Direktkontakttests mit humanen Fibroblastzellen auf den gehärteten Kompositen A, B und C. Als Negativkontrolle wurde ein *High Density Polyethylene Film* („Polyethylen hoher Dichte“, RM-C) und als Positivkontrolle ein mit Zink-Diethyldithiocarbamat stabilisiertes Polyurethan (RM-A) verwendet. (a), (c), (e), (g), (i): Mikroskopische Aufnahmen mit Phasenkontrast. (b), (d), (f), (h), (j): Mikroskopische Aufnahmen mit Fluoreszenzdetektion. Vitale Zellen leuchten grün und membrangeschädigte Zellen rot/orange.

Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[189]</sup> veröffentlicht und wird hier in abgeänderter Form mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, Dent. Mater., 2020, 36, 1332-1342.

#### 4.4.2. DLP-Druck und Charakterisierung der optimierten Komposite A, B und C

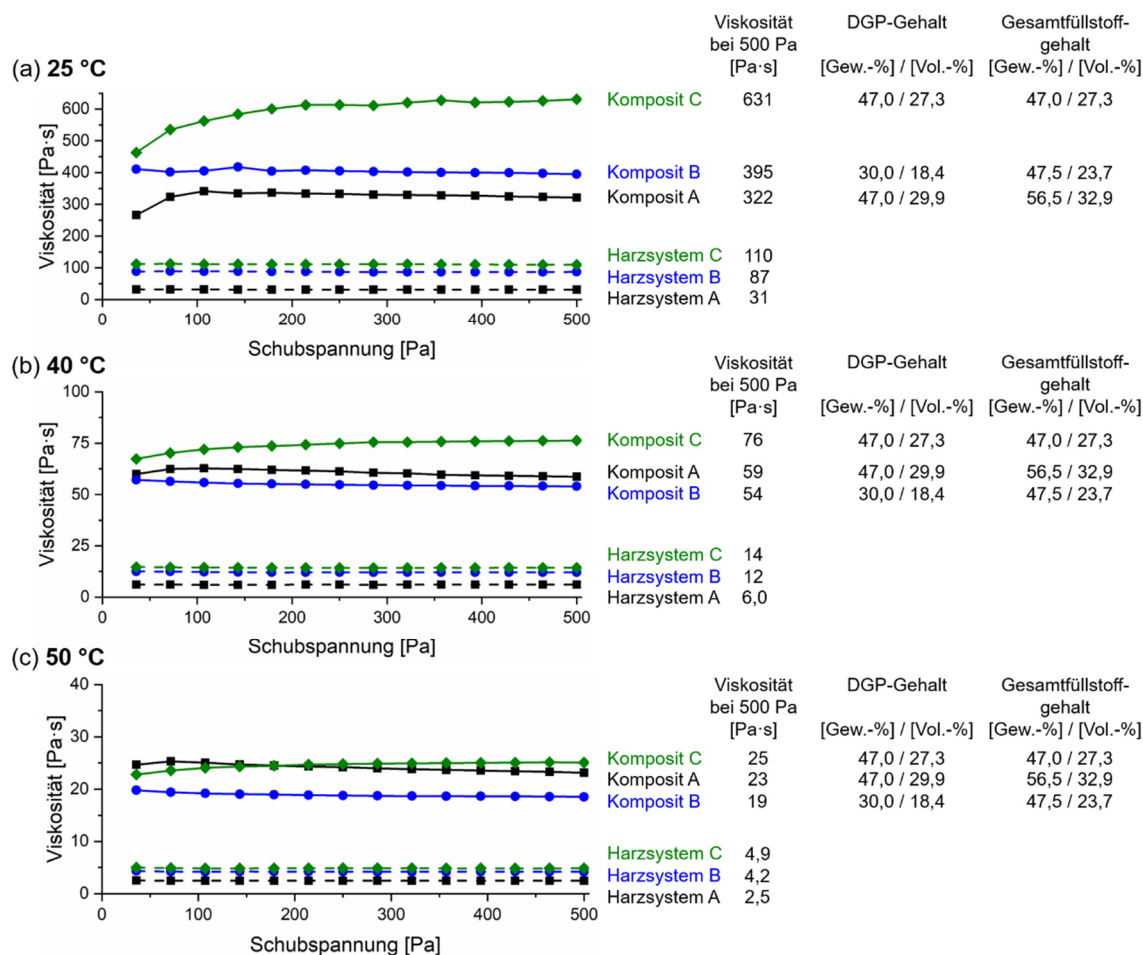
Nach der erfolgreichen Transluzenzoptimierung der Komposite in Kapitel 4.4.1 sollen diese im folgenden Kapitel mittels DLP-Druck verarbeitet werden. In diesem Zusammenhang werden zunächst die rheologischen Eigenschaften der Harzsysteme und Komposite betrachtet und der DLP-Druckprozess auf die hochviskosen Komposite angepasst, um im Anschluss Prüfkörper für eine ausführliche mechanische Charakterisierung drucken zu können. Die Eigenschaften der gedruckten Prüfkörper werden zudem mit denen bei konventioneller Herstellung verglichen. Außerdem werden Abrasionstests durchgeführt und abschließend anwendungsnahe Zahnmodelle gedruckt.

##### 4.4.2.1. Rheologische Eigenschaften der Komposite A, B und C

Die Untersuchung der rheologischen Eigenschaften ist besonders für die additive Fertigung mittels DLP-Methode wichtig. Da hier das Material in kurzer Zeit in dünne Spalten fließen muss, muss eine entsprechende Fließfähigkeit vorhanden sein.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 71 zeigt die Viskositätsverläufe der Komposite A, B und C im Vergleich zu den Harzsystemen A, B und C bei steigender Schubspannung und verschiedenen Temperaturen.



**Abbildung 71:** Viskositätsverläufe der Komposite A, B und C im Vergleich zu den jeweiligen Harzsystemen A, B und C bei (a) 25 °C, (b) 40 °C und (c) 50 °C bei steigender Schubspannung.

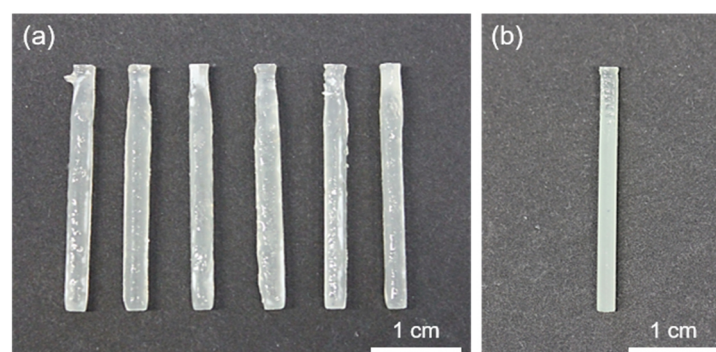
Die Viskositäten der Harzsysteme nehmen, wie bereits in Kapitel 4.4.1.2 beschrieben, von Harzsystem A bis C zu. Das Komposit B besitzt bei 25 °C mit 395 Pa·s eine deutlich höhere Viskosität als das Komposit A mit 322 Pa·s, obwohl Komposit B nur 30,0 Gew.-% (18,4 Vol.-%) DGP und Komposit A 47,0 Gew.-% (29,9 Vol.-%) DGP enthält. Das Komposit B hat zwar einen höheren Nanopartikelgehalt als Komposit A, trotzdem bleibt der Gesamtfüllstoffgehalt von Komposit B (47,5 Gew.-% / 23,7 Vol.-%) deutlich unter dem von Komposit A (56,5 Gew.-% / 32,9 Vol.-%). Das Ergebnis zeigt, dass die hohe Viskosität des Harzsystems selbst eine große Rolle spielt. Aus diesem Grund liegt auch die Viskosität von Komposit C mit 631 Pa·s deutlich oberhalb der von Komposit A, obwohl beide Komposite den gleichen Dentalglaspartikelgehalt besitzen und der



Gesamtfüllstoffgehalt von Komposit C (47,0 Gew.-% / 27,3 Vol.-%) deutlich unter dem von Komposit A (56,5 Gew.-% / 32,9 Vol.-%) liegt. Während alle Harzsysteme und die Komposite A und B im Wesentlichen ein newtonsches Verhalten aufzeigen, verhält sich das Komposit C dilatant. Die Viskositäten aller Systeme nehmen mit höherer Temperatur deutlich ab, wobei die Abnahme bei den Kompositen B und C stärker ist als beim Komposit A. Ab 40 °C liegt die Viskosität von Komposit B sogar unterhalb der von Komposit A. Dies liegt daran, dass die Viskosität stärker abnimmt, je höher der Anteil an Harz im Komposit ist, da das Harz diejenige Komponente ist, deren Fließfähigkeit durch die Temperatur beeinflussbar ist. Diese starke Abnahme der Viskositäten bei Erhöhung der Temperatur könnte durch den Einsatz eines DLP-Druckers mit temperierbarem Materialbad ausgenutzt werden. Im Anschluss an die rheologischen Untersuchungen wurde der DLP-Druck (bei Raumtemperatur) untersucht.

### 4.4.2.2. Untersuchungen zur Optimierung des DLP-Drucks der Komposite A, B und C

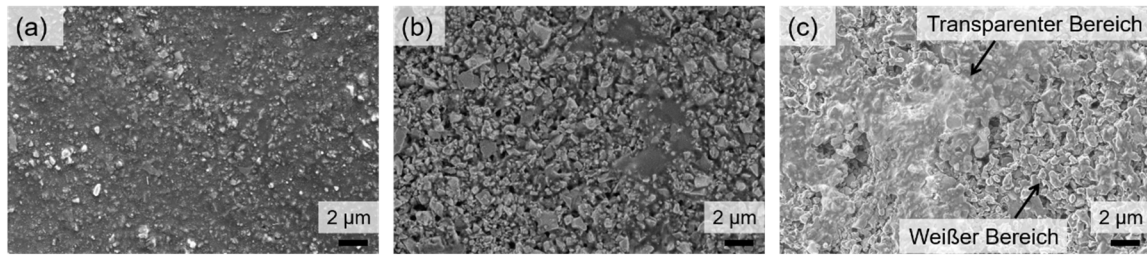
Unter Nutzung der Erkenntnisse des DLP-Drucks von Kompositen (siehe Kapitel 4.1.2) wurden zunächst orientierende DLP-Druck-Versuche exemplarisch mit dem Komposit A durchgeführt. Dafür wurde eine Stäbchen-Geometrie gewählt, wie sie für die Drei-Punkt-Biegeversuche verwendet wird. Da die relativ hohen Viskositäten der Komposite den Druck erschweren, sind die Optimierung der Druckparameter und der Nachbehandlung von besonderer Bedeutung. Beispielsweise musste der Trennabstand erhöht werden, um das Nachfließen des Materials in den Spalt zu erleichtern. Die Ergebnisse dieser Druckversuche sind in Abbildung 72a zu sehen.



**Abbildung 72:** DLP-gedruckte Stäbchen des Komposit A (a) mit abgerundeten Kanten und Flächen und opaken, weißen Stellen und (b) nach der Optimierung mit deutlich verbesserter Dimensionstreue und ohne opake Stellen.

Wie anhand der Fotografie zu sehen ist, ist die Dimensionstreuung zunächst nur bedingt gegeben. Die Stäbchen sind rundlich und bauchig mit unebenen Oberflächen und unscharfen Kanten. Die gewünschten Querschnittsmaße von 2 mm x 2 mm konnten nicht eingehalten werden. Die realen Maße schwanken zwischen 2,1 mm und 2,5 mm (je nach Stäbchen und Stelle der Messung). Dies ist dadurch bedingt, dass das Licht beim Druckprozess an den enthaltenen DGPs gestreut wird und auf lateraler Ebene weiter in das Badmaterial eindringt als vorgesehen.<sup>[83]</sup> Somit kommt es zu einer Polymerisation, die über den gewünschten Bereich hinaus geht.<sup>[83]</sup> Das gleiche Verhalten beim DLP-Druck von Kompositen wurde bereits in Kapitel 4.1.2 festgestellt. Wie in Kapitel 4.2.2 erläutert, ist eine Möglichkeit, die Überpolymerisation zu beheben, die Verwendung von organischen Lichtabsorbern, welche die Lichtausbreitung über den gewünschten Bereich hinaus hemmen. Durch den Einsatz des Lichtabsorbers TBT konnten auch hier schärfere und präzisere Kanten und insgesamt eine gute Dimensionstreuung auf lateraler Ebene erzielt werden (siehe Abbildung 72b). Dabei wurde darauf geachtet, die Konzentration so gering wie möglich zu halten (0,001 mmol/g Harz), um die mechanischen Eigenschaften durch die Verwendung von TBT möglichst nicht zu beeinträchtigen (siehe Kapitel 4.2.2.6).

Abgesehen von der ungenügenden Dimensionstreuung sind in einigen Bereichen der sonst sehr transluzenten Stäbchen opake, weiße Stellen am Material zu erkennen (Abbildung 72a). Diese treten erst nach dem Waschen in Isopropanol im Ultraschallbad auf und lassen sich durch Schleifen entfernen. Es handelt sich also um einen oberflächlichen Defekt. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass die opaken, weißen Stellen aus freiliegenden Partikelansammlungen bestehen, welche dadurch entstehen, dass die nach dem Druck nur vorgehärtete Harzmatrix im oberflächlichen Bereich durch das Isopropanol während der Ultraschallbehandlung herausgelöst wird. Zur Aufklärung wurden die Oberflächen der Stäbchen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) genauer untersucht (Abbildung 73).



**Abbildung 73:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer transparenten (a) und opak, weißen Stelle (b) auf der Oberfläche eines DLP-gedruckten Stäbchens des Komposits A, sowie einer Stelle, bei dem der weiße und transparente Bereich nebeneinander abgebildet ist (c).

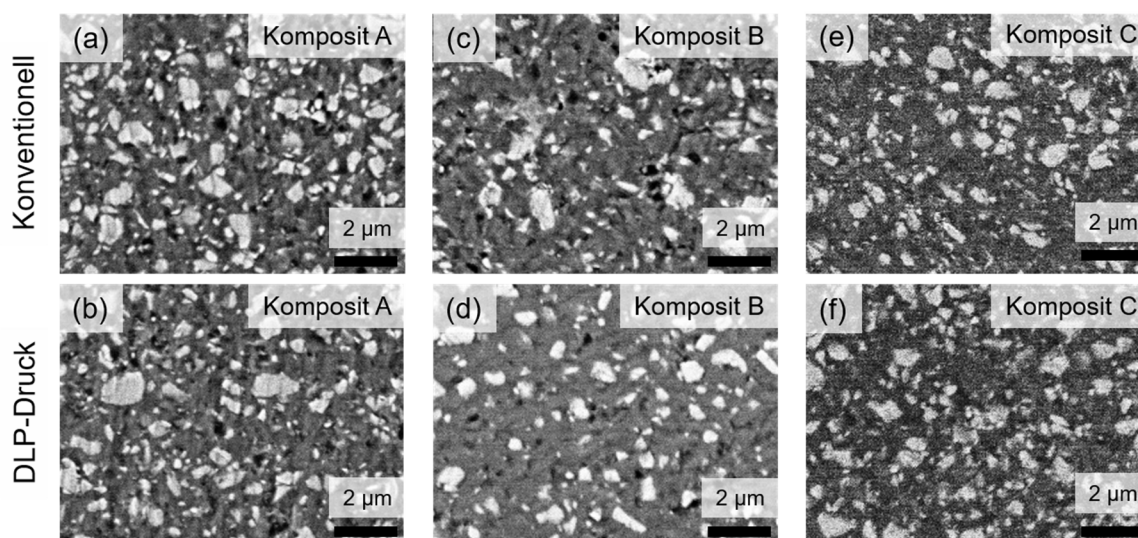
In Abbildung 73a (transparente Stelle) sind die Partikel zwar zu erkennen, sie sind aber in die Harzmatrix eingebettet. Im Vergleich dazu sind in Abbildung 73b (weiße Stelle) freiliegende Partikel bzw. Vertiefungen zu erkennen, die darauf hindeuten, dass die Harzmatrix in diesen Bereichen tatsächlich herausgelöst wurde. Abbildung 73c zeigt den Unterschied zwischen einer transparenten und opaken Stelle im direkten Vergleich. Die Transparenz wird an Stellen mit eingebetteten Partikeln dadurch erzielt, dass die Matrix in ihrem Brechungsindex an die Dentalglaspartikel angepasst ist. Die Stellen mit freiliegenden Partikeln hingegen erscheinen deshalb opak weiß, da das Licht an den von Luft umgebenen Partikeln gebrochen wird. Die Oberfläche des Stäbchens wird demnach offensichtlich bei der Reinigung durch Ultraschall vom Isopropanol stark angegriffen. Der Defekt konnte somit durch Vermeidung der Ultraschallbehandlung bei der Reinigung behoben werden. Stattdessen konnten gute Ergebnisse erzielt werden, indem die Stäbchen nach dem Druck mit einem Ethanol-getränkten Papiertuch gereinigt wurden. Nach Trocknung und Nachhärtung treten bei dieser Reinigungsmethode keine weißen Stellen an den Stäbchen auf (siehe Abbildung 72b). Die Praktikabilität dieser Methode ist jedoch bei sehr komplexen Geometrien eingeschränkt, es besteht also hier noch Optimierungsbedarf. Beispielsweise könnten Lösungsmittel mit geringerer Polarität getestet werden oder die Reinigung durch Schwenken im Lösungsmittel (ohne Einsatz eines Ultraschallbads) erfolgen.

Insgesamt konnte der Druck eines Komposits mit einem für den DLP-Druck hohen Füllstoffgehalt von 56,5 Gew.-% (32,9 Vol.-%) und relativ hoher Viskosität sehr erfolgreich durchgeführt werden. Die hier gewonnenen Erfahrungen wurden anschließend bei der Etablierung des DLP-Drucks der Komposite B und C berücksichtigt

und bei der Herstellung aller DLP-gedruckten Prüfstäbchen für die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften sowie bei der Herstellung komplexer Geometrien angewandt (Kapitel 4.4.2.4 und 4.4.2.6).

### 4.4.2.3. Verteilung der Dentalglaspartikel in den Kompositen A, B und C

Um die Partikelverteilung im Inneren der Komposite zu untersuchen, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der DLP-gedruckten und konventionell hergestellten Komposite A, B und C aufgenommen (Abbildung 74).



**Abbildung 74:** Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen des Komposit A ((a) und (b)), Komposit B ((c) und (d)) und Komposit C ((e) und (f)). Die Komposite in der oberen Reihe wurden konventionell gehärtet, die in der unteren Reihe DLP-gedruckt. Die Aufnahmen zeigen die Verteilung der Dentalglaspartikel im Inneren der Probekörper.

In den Aufnahmen sind sowohl die Dentalglaspartikel mit einem primären Partikeldurchmesser von  $0,7 \mu\text{m}$  ( $d_{50}$ ) (helle Bereiche) als auch die Harzmatrizes (dunkle Bereiche) sehr gut zu erkennen. Aufgrund der geringen Partikelgröße der  $\text{ZrO}_2$ -Nanopartikel (7 - 10 nm), sind diese nicht sichtbar. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Dentalglaspartikel, unabhängig von der Herstellungsmethode des Prüfkörpers (DLP-Druck und konventionelle Herstellung), in allen drei Matrizes gut verteilt vorliegen. Die Silanisierung der Partikel begünstigt die Wechselwirkung und die kovalente Bindung mit den Matrixsystemen, was zu einer guten Dispergierung in der Matrix führt. Der wesentlich niedrigere Füllstoffgehalt von Komposit B (29,9 Vol.-% DGP in Komposit A,

18,4 Vol.-% DGP in Komposit B und 27,3 Vol.-% DGP in Komposit C) ist deutlich ersichtlich. Zusammenfassend bestätigen die Aufnahmen, dass die DLP-Druck-Methode keinen Einfluss auf die Verteilung der DGPs hat.

### *4.4.2.4. Mechanische Eigenschaften der Komposite A, B und C*

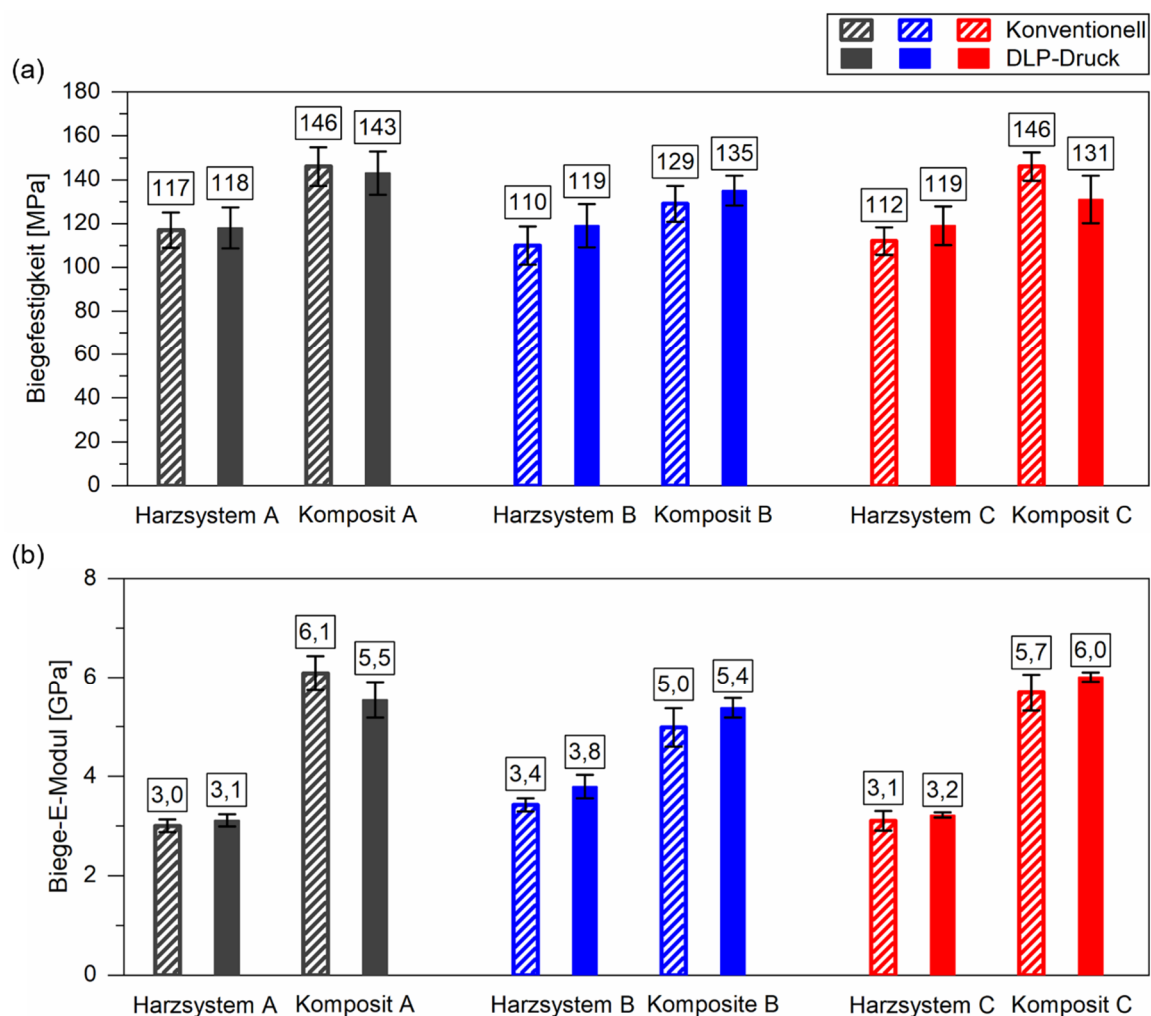
Die mechanischen Eigenschaften der drei Komposite und ihrer jeweiligen gehärteten Harzsysteme wurden ausführlich über Drei-Punkt-Biegeversuche, Druckversuche und Vickers-Härtetests untersucht. Das Ziel war es, den Einfluss der Mini- und Nanofüller auf die mechanischen Eigenschaften der entsprechenden Minifüller- und Nanohybridkomposite zu ermitteln und die Herstellung mittels DLP-Druck mit der konventionellen Herstellung zu vergleichen.

#### *Biegefestigkeit und Biege-E-Modul*

Abbildung 75a zeigt die Biegefestigkeiten und Abbildung 75b die Biege-E-Moduln der Komposite A, B und C und ihrer jeweiligen zugrundeliegenden Harzsysteme A, B und C. Die Harzsysteme wurden mit jeweils 2 Gew.-% LTPO gehärtet. Die Prüfkörper wurden mittels DLP-Druck und zum Vergleich konventionell hergestellt.

Die Biegefestigkeiten der gehärteten Harzsysteme liegen im Bereich von 110 MPa bis zu 119 MPa und damit generell höher als beim zu Beginn der Arbeit eingesetzten Harzsystem 1 (Kapitel 4.1.1.2). Dabei besitzen die über DLP-Druck hergestellten Prüfkörper mindestens genauso hohe Werte wie die nach konventioneller Herstellung. Auffallend ist, dass das gehärtete Harzsystem C keine niedrigere Biegefestigkeit zeigt als das gehärtete Harzsystem B, obwohl der Gehalt an reaktiven Doppelbindungen (DB) (3,8 mmol DB/g Harz) im Vergleich zum Harzsystem B (5,7 mmol DB/g Harz) wegen der Addition von 4-Methylthiophenol deutlich reduziert ist. Dies erklärt sich dadurch, dass der prozentuale Umsatz der reaktiven Doppelbindungen (C=C-Umsatz) beim Harzsystem C deutlich höher liegt als beim Harzsystem B (siehe Tabelle 7). Der Gehalt an umgesetzten reaktiven Doppelbindungen im gehärteten Harzsystem C, welcher sich aus dem Produkt aus reaktivem Doppelbindungsgehalt und C=C-Umsatz ergibt, nähert sich demnach dem vom gehärteten Harzsystem B an.

## 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 75:** Biegefestigkeiten (a) und Biege-E-Moduln (b) der Komposite A, B und C und der jeweiligen zugrundeliegenden gehärteten Harzsysteme A, B und C. Die Ergebnisse des DLP-Drucks sind im Vergleich zur konventionellen Herstellung dargestellt.

Zudem zeigt sich in Tabelle 7, dass der C=C-Umsatz umso kleiner ausfällt, je größer der Gehalt an reaktiven Doppelbindungen ist. Eine Erklärung hierfür ist, dass bei einem hohen Gehalt an reaktiven Doppelbindungen das sich bildende Netzwerk schon bei kleinerem prozentualen Umsatz fest und damit unbeweglicher wird. Die verbleibenden reaktiven Doppelbindungen finden daher aufgrund dieser Unbeweglichkeit keinen Reaktionspartner mehr für die weitere Polymerisation.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

---

**Tabelle 7:** Umgesetzte reaktive Doppelbindungen bei der Härtung der Harzsysteme A, B und C berechnet aus dem Produkt aus reaktivem Doppelbindungsgehalt und C=C-Umsatz. Der Umsatz wurde mittels Raman-Spektroskopie ermittelt.

	Harzsystem A	Harzsystem B	Harzsystem C
Gehalt an reaktiven Doppelbindungen [mmol DB/g Harz]	4,6	5,7	3,8
C=C-Umsatz [%]	58	52	70
Umgesetzte reaktive Doppelbindungen [mmol DB/g Harz]	2,7	3,0	2,7

---

Mit der Einarbeitung der ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikel und der Dentalglaspartikel (Komposite A, B und C) nimmt die Biegefestigkeit in allen Fällen erwartungsgemäß signifikant zu.<sup>[13,193,194]</sup> Die hohen Werte bestätigen, dass ein guter Verbund zwischen Partikeln und Matrix besteht.<sup>[194]</sup> Die höchsten Werte können mit 146 MPa für die konventionell hergestellten Komposite A und C und mit 143 MPa für das DLP-gedruckte Komposit A erreicht werden. Dies liegt an den höheren DGP-Gehalten dieser Komposite (47 Gew.-%) im Vergleich zum Komposit B (30 Gew.-%) (vergleiche Tabelle 5).

Weiterhin ergaben die Messungen, dass die Biege-E-Moduln des gehärteten Harzsystems B (3,4 GPa / 3,8 GPa) sowohl bei konventioneller als auch bei gedruckter Herstellung signifikant über den Werten der gehärteten Harzsysteme A und C (3,0 GPa - 3,2 GPa) liegen. Das kann durch den leicht höheren Gehalt an umgesetzten reaktiven Doppelbindungen bei Harzsystem B (siehe Tabelle 7) erklärt werden<sup>[16]</sup> und zeigt, dass das gehärtete Harzsystem B damit spröder ist als die beiden anderen gehärteten Harzsysteme.

Analog zu den Biegefestigkeiten nehmen die Biege-E-Moduln mit Zugabe der Füllstoffe signifikant zu. Auch hier trägt hauptsächlich der DGP-Gehalt zu einer Erhöhung der Werte bei.<sup>[13]</sup> Daher besitzen die Komposite A und C (47 Gew.-% DGP) höhere Biege-E-Moduln (zwischen 5,5 und 6,1 GPa) als das Komposit B (30 Gew.-% DGP) (vergleiche Tabelle 5).

Zur besseren Einordnung der Ergebnisse wurden die Biegeversuche ebenso am kommerziellen FreePrint® temp (Material zum DLP-Druck von temporären Ver-  
sorgungen) durchgeführt. Dieses besitzt DLP-gedruckt eine Biegefestigkeit von

138 ± 5 MPa und bei konventioneller Herstellung 133 ± 3 MPa und liegt damit im Bereich der entwickelten Komposite. Der Biege-E-Modul von FreePrint® temp ist mit 2,9 ± 0,1 GPa für die gedruckte und konventionelle Herstellung gleich. Im Vergleich zu den entwickelten Kompositen ist er aber deutlich niedriger. Er liegt vielmehr im Bereich der gehärteten Harzsysteme A - C.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Biegefestigkeiten und Biege-E-Moduln der jeweiligen gehärteten Harzsysteme mit Füllstoffzugabe signifikant gesteigert werden konnten. Dabei spielt der Dentalglaspartikelgehalt die hauptsächliche Rolle. Die erzielten Biegefestigkeiten von bis zu 143 MPa bzw. Biege-E-Moduln von bis zu 6,0 GPa stellen bereits sehr hohe Wert für DLP-gedruckte Harz-basierte Materialien dar (siehe hierzu Kapitel 2.4).<sup>[35]</sup>

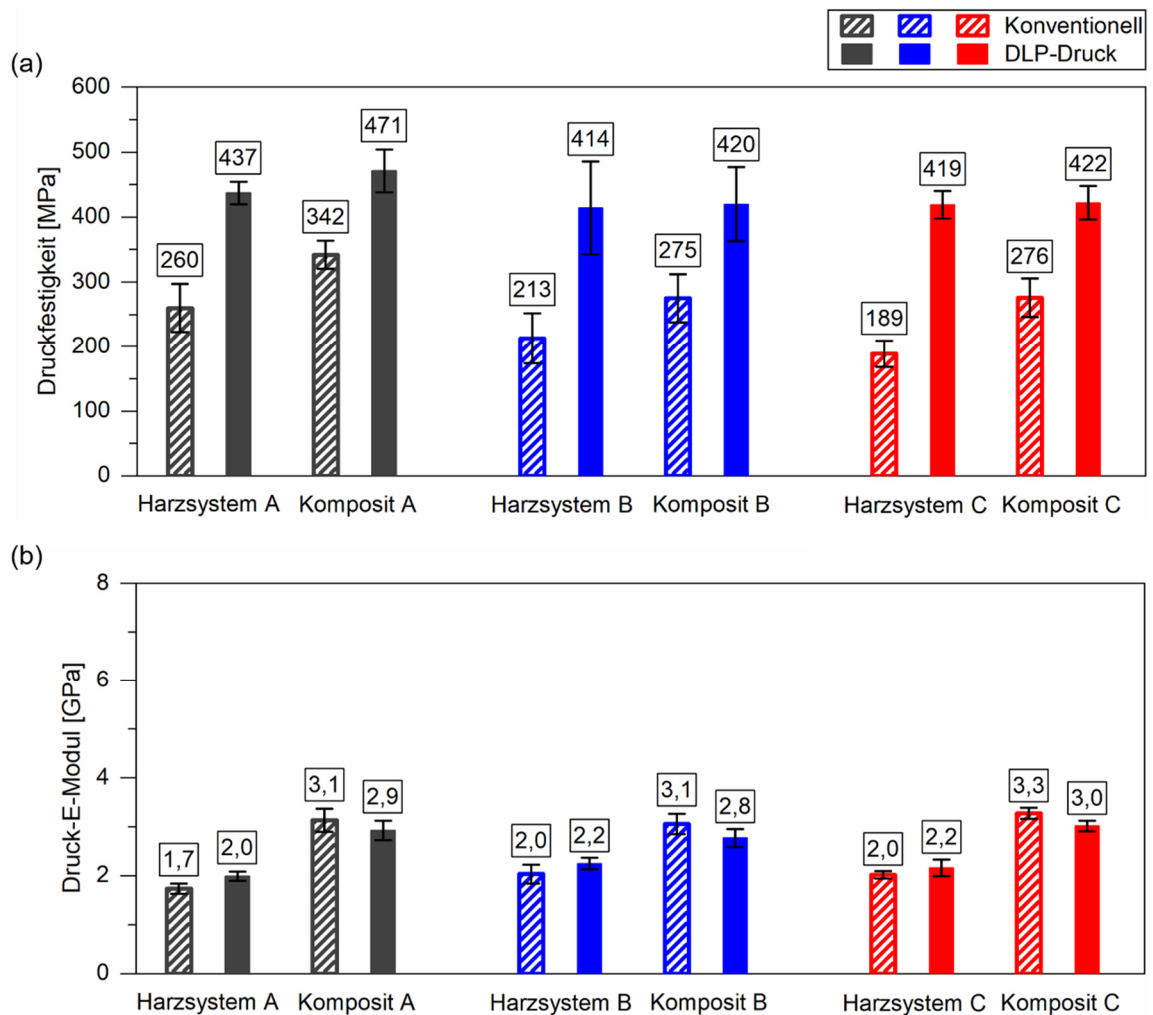
##### *Druckfestigkeit und Druck-E-Modul*

Die Druckfestigkeit ist eine wichtige Größe bzgl. der oralen Belastungssituation im Mund<sup>[195]</sup> und eignet sich zudem sehr gut, um die Bauteilqualität zu überprüfen und zu beurteilen,<sup>[196]</sup> da diese im Vergleich zur Biegefestigkeit viel empfindlicher gegenüber Ungenauigkeiten im Prüfkörper, wie z. B. Lufteinschlüssen oder Oberflächenfehlern, ist. Daher wurden die Druckfestigkeit (Abbildung 76a) und der Druck-E-Modul (Abbildung 76b) untersucht und dabei ebenso die konventionelle Herstellung der Prüfkörper mit dem DLP-Druck verglichen.

Die Druckfestigkeit der DLP-gedruckten Prüfkörper erreicht für alle gehärteten Harzsysteme und Komposite signifikant höhere Werte als die der konventionellen Herstellung. Dies bestätigt die gute Qualität und Genauigkeit der gedruckten Prüfkörper ohne das Vorhandensein von Kavitäten und Hohlräumen. Bei der konventionellen Herstellung konnten trotz sorgfältiger Präparation kleine Lufteinschlüsse in den Prüfkörpern, welche aufgrund der Schrumpfung während des Polymerisationsprozesses entstanden, nicht vermieden werden. Bereits kleine Lufteinschlüsse haben große Auswirkungen auf die Druckfestigkeiten, was sich in den Ergebnissen deutlich widerspiegelt. Daher haben die Druckfestigkeiten der konventionell hergestellten Prüfkörper nur eine bedingte Aussagekraft und werden hier nicht weiter betrachtet.



#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 76:** Druckfestigkeit (a) und Druck-E-Modul (b) der Komposite A, B und C und der jeweiligen zugrundeliegenden gehärteten Harzsysteme A, B und C. Die Ergebnisse des DLP-Drucks sind im Vergleich zur konventionellen Herstellung dargestellt.

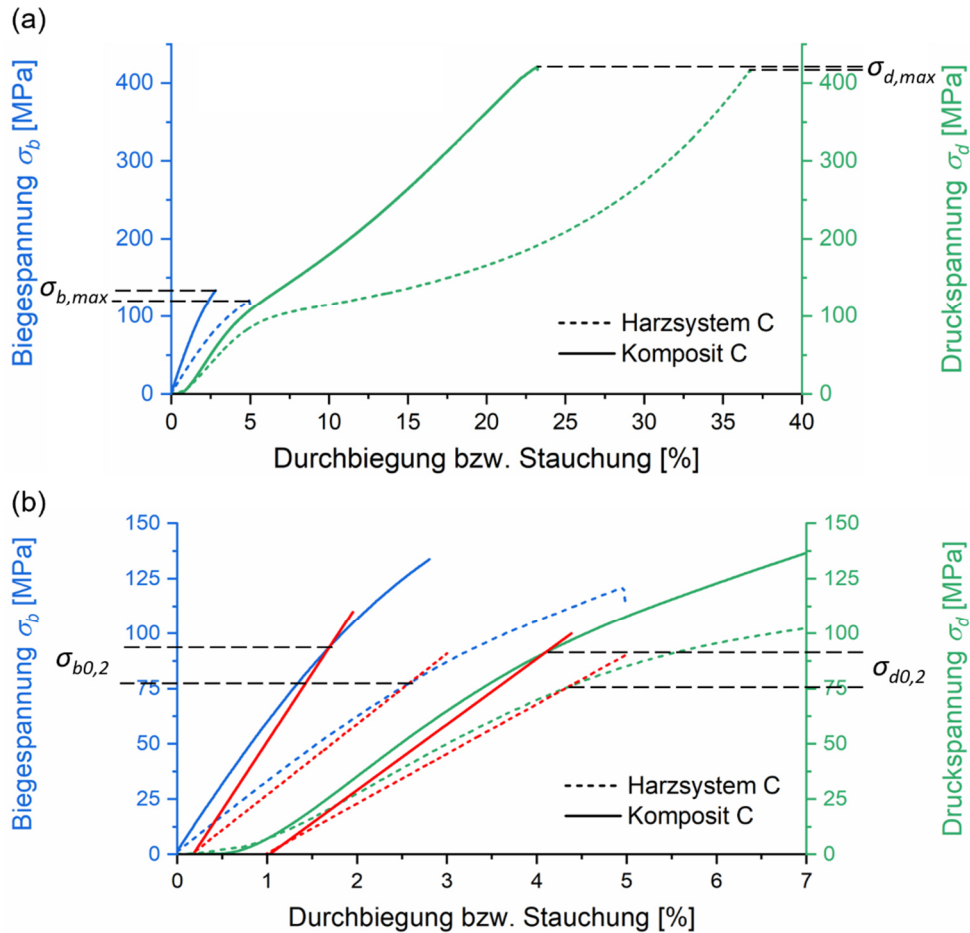
Die Druckfestigkeiten der DLP-gedruckten Harzsysteme zeigen keine signifikanten Unterschiede zueinander. Durch Zugabe der  $ZrO_2$ -Nanopartikel und Dentalglaspartikel bei den Kompositen B und C kann kein verstärkender Effekt im Vergleich zu den entsprechenden gehärteten Harzsystemen B und C festgestellt werden. Lediglich beim Komposit A, mit dem im Vergleich höchsten Gesamtfüllstoffgehalt, wird durch die Füllstoffzugabe die Druckfestigkeit leicht gesteigert und weist damit mit 471 MPa die höchste Druckfestigkeit auf. Dies zeigt somit einerseits, dass bei der Druckfestigkeit der Effekt der Füllstoffe im vorliegenden Gehaltsbereich nicht so groß ist wie bei der Biegefestigkeit. Andererseits ist für die Druckfestigkeit – im Gegensatz zur Biegefestigkeit – der Gesamtfüllstoffgehalt und nicht nur der DGP-Gehalt entscheidend (vergleiche Tabelle 5).<sup>[194]</sup>

Die Druck-E-Moduln der konventionell und mittels DLP-Druck hergestellten Prüfkörper liegen jeweils im gleichen Bereich. Offenbar haben hier die Lufteinschlüsse keinen signifikanten Einfluss auf diese Materialeigenschaft, die im Bereich mit verhältnismäßig kleiner Last bestimmt wird. Bei den ungefüllten Harzsystemen besitzen die Systeme B und C, sowohl bei konventioneller Härtung als auch beim DLP-Druck signifikant höhere Druck-E-Moduln als das System A. Bei den Kompositen ist die Zunahme des Druck-E-Moduls im Vergleich zum jeweiligen gehärteten Harzsystem vom DGP-Gehalt abhängig – daher erhöhen sich die Druck-E-Moduln der Komposite A und C stärker als beim Komposit B (vergleiche Tabelle 5).

Das kommerzielle Vergleichsmaterial FreePrint® temp reiht sich bei konventioneller Herstellung mit einer Druckfestigkeit von  $237 \pm 48$  MPa in die Reihe der fehlerbehafteten Werte aufgrund von Lufteinschlüssen ein. Die DLP-gedruckten Prüfkörper besitzen eine Druckfestigkeit von  $474 \pm 38$  MPa, was vergleichbar mit dem Wert von Komposit A ist. Der Druck-E-Modul liegt bei FreePrint® temp bei  $2,1 \pm 0,1$  GPa bei konventioneller Herstellung bzw. bei  $2,4 \pm 0,1$  GPa beim DLP-Druck und damit leicht oberhalb von denen der entwickelten Harzsysteme.

Wie bei Polymer-basierten Materialien bekannt, übertreffen die Werte der Druckfestigkeit aller Materialsysteme die jeweiligen Werte der Biegefestigkeit.<sup>[45,197]</sup> Im Gegensatz dazu liegen die Werte des Druck-E-Moduls aller Materialsysteme unterhalb der jeweiligen Werte des Biege-E-Moduls. Zur genaueren Beurteilung der Materialkennwerte wurden die Kurvenverläufe als Biegespannungs-Durchbiegungs- bzw. Druckspannungs-Stauchungs-Diagramm in Abbildung 77a am Beispiel eines Prüfkörpers des gehärteten Harzsystems C und von Komposit C aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist die wesentlich höhere prozentuale Verformung der Materialien bei Druckbeanspruchung im Vergleich zur Biegebeanspruchung. Während die Kurvenverläufe der Materialsysteme, und insbesondere der des Komposits, bei Biegebeanspruchung ein sprödes Verhalten zeigen, spricht der Spannungs-Stauchungs-Verlauf bei Druckbeanspruchung aufgrund der äußerst hohen Verformbarkeit vor dem Bruch und wegen des Abknickens der Kurve für ein duktileres Materialverhalten ohne Druckfließspannung. Dieses ist beim ungefüllten gehärteten Harzsystem noch deutlich stärker ausgeprägt als beim Komposit. Außerdem weisen die Materialsysteme bei Druckbeanspruchung durch die hohe Stauchung in

Kombination mit der hohen Druckfestigkeit  $\sigma_{d,max}$  eine große Fläche unterhalb der Spannungskurve auf, welche ein Maß für die aufgenommene Bruchenergie ist.<sup>[195]</sup> Die niedrigeren E-Moduln bei Druckbeanspruchung, welche im linearen Bereich kleiner Last ermittelt wurden (siehe Experimenterteil, Kapitel 7.5), bestätigen das im Gegensatz zur Biegebeanspruchung duktile Verhalten.



**Abbildung 77:** (a) Spannungs-Verformungs-Diagramme der Drei-Punkt-Biege- und Druckversuche eines exemplarischen Prüfkörpers vom gehärteten Harzsystem C und von Komposit C mit den eingezeichneten Biegefestigkeiten  $\sigma_{b,max}$  bzw. Druckfestigkeiten  $\sigma_{d,max}$ . (b) Ausschnitte der Spannungs-Verformungs-Diagramme mit den eingezeichneten Parallelen zur Hookeschen Geraden (in rot) zur Bestimmung der 0,2 %-Biegegrenze  $\sigma_{b0,2}$  bzw. der 0,2 %-Stauchgrenze  $\sigma_{d0,2}$ .

Da die Graphen der Druckversuche einen stetigen Übergang zwischen elastischem und plastischem Bereich aufweisen, kann keine Druckfließgrenze ermittelt werden. Als analoge Grenzspannung wird die Druckspannung ausgewiesen, bei der eine Stauchung von 0,2 % nach Entlastung des Prüfkörpers zurückbleibt. Zur Ermittlung dieser Stauchgrenze  $\sigma_{d0,2}$  ist in Abbildung 77b der Bereich der Spannungs-Verformungs-Kurven bei kleiner Last vergrößert dargestellt. Der Schnittpunkt der in rot eingezeichneten

Parallelen zur Hookeschen Geraden, welche eine plastische Verformung von 0,2 % anzeigt, mit dem Graphen markiert die 0,2 %-Stauchgrenze. Analog zur 0,2 %-Stauchgrenze im Druckversuch lässt sich im Biegeversuch eine 0,2 %-Biegegrenze definieren. Die Stauch- und Biegegrenzen sowie die jeweils zugehörige Stauchung bzw. Durchbiegung der gehärteten Harzsysteme A, B und C und der Komposite A, B und C sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

**Tabelle 8:** Stauch- und Biegegrenzen der gehärteten Harzsysteme A, B und C und der Komposite A, B und C sowie die jeweils zugehörige Stauchung bzw. Durchbiegung.

	Harz- system A	Komposit A	Harz- system B	Komposit B	Harz- system C	Komposit C
0,2 %-Stauch- grenze [MPa]	69	99	95	97	76	91
Stauchung [%]	5,0	4,2	5,8	4,0	4,3	4,1
0,2 %-Biege- grenze [MPa]	79	99	99	106	78	94
Durchbiegung [%]	2,7	2,0	2,8	2,1	2,6	1,7

Anhand der Ergebnisse zeigt sich, dass beim Druckversuch eine Stauchung oberhalb von etwa 4 - 5 % den plastischen Verformungsbereich markiert. Die große plastische Stauchung bestätigt das duktile Verhalten der Materialsysteme. Die Stauchgrenzen der Komposite liegen zwischen 91 und 99 MPa. Bis zu diesen Werten sind die Komposite belastbar, ohne dass eine merkliche plastische Verformung verbleibt. Die Druckbelastung im Mund beträgt zwischen 10 und 150 N<sup>[2,11,19]</sup> und für die okklusale Kontaktfläche können 3 - 194 mm<sup>2</sup> angenommen werden.<sup>[198]</sup> Ausgehend von der maximalen Kraft und der minimalen Berührungsfläche der Zähne ergibt sich eine maximale Druckspannung von 50 MPa. Da dieser Wert unterhalb der für die Komposite ermittelten 0,2 %-Stauchgrenze liegt, würde bei deren Einsatz keine plastische Vorformung auftreten. Durch einen fortschreitenden Zahnverschleiß vergrößert sich zudem die Kontaktfläche der Zähne, was im Laufe der Zeit zu einer größeren Verteilung der auftretenden Kräfte und damit zu einer noch niedrigeren Druckspannung führt. Beim Biegeversuch der Komposite zeigen sich 0,2 %-Biegegrenzen zwischen 94 und 106 MPa

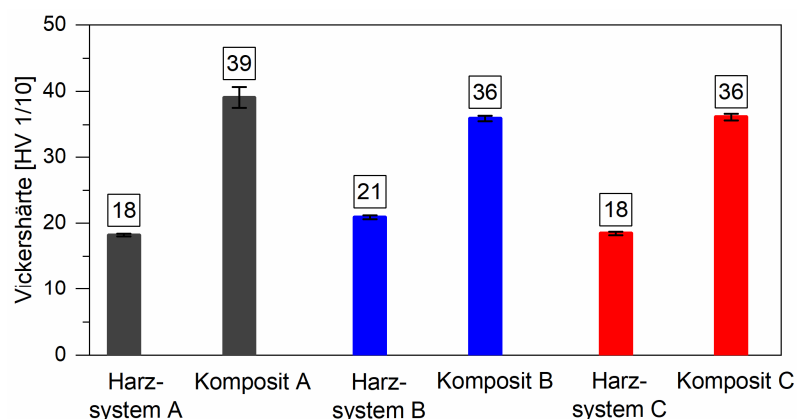
mit im Vergleich zur Stauchung deutlich geringeren Durchbiegungen von nur etwa 2 %. Die Biegegrenzen liegen zwar deutlich näher am Versagenseintritt als die Stauchgrenzen, jedoch zeigt sich dennoch ein kleiner plastischer Verformungsanteil bei Biegebelastung, welcher für den Einsatz im Mund wichtig ist.

Das Vergleichsmaterial FreePrint® temp zeigt mit einer 0,2 %-Stauchgrenze von 97 MPa und der dazugehörigen Stauchung von 4,7 % mit den Kompositen A - C vergleichbare Werte. Die 0,2 %-Biegegrenze liegt mit 87 MPa zwischen den Werten der gehärteten Harzsysteme und Komposite, wobei eine etwas höhere Durchbiegung von 3,2 % vorliegt.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Druckfestigkeit beim vorliegenden Füllstoffgehalt der Komposite kaum bzw. nicht erhöht werden kann, während der Druck-E-Modul mit dem DGP-Gehalt zunimmt. Die Materialien zeigen im Biegeversuch ein eher sprödes und im Druckversuch ein duktileres Verhalten.

#### *Vickershärte*

Oberflächeneigenschaften sind ein bestimmender Faktor, wenn das Material in einer oralen Umgebung verwendet wird. Daher sind Härteprüfungen in der Zahnmedizin von großer Bedeutung.<sup>[195]</sup> Die Vickershärte aller gehärteten Harzsysteme und Komposite nach konventioneller Herstellung ist in Abbildung 78 dargestellt.



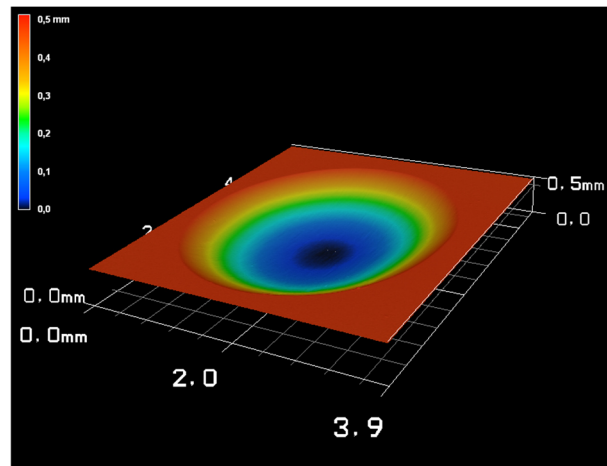
**Abbildung 78:** Vickershärte der Komposite A, B und C und der jeweiligen zugrundeliegenden gehärteten Harzsysteme A, B und C (konventionell hergestellt).

Bei einem Vergleich der drei gehärteten Harzsysteme zeigt sich, dass das System B eine signifikant höhere Vickershärte von 21 HV 1/10 besitzt. Dies kann mit dem leicht höheren Gehalt an umgesetzten reaktiven Doppelbindungen (siehe Tabelle 7) im Vergleich zu den beiden anderen Harzsystemen erklärt werden.<sup>[194,199]</sup> Durch die

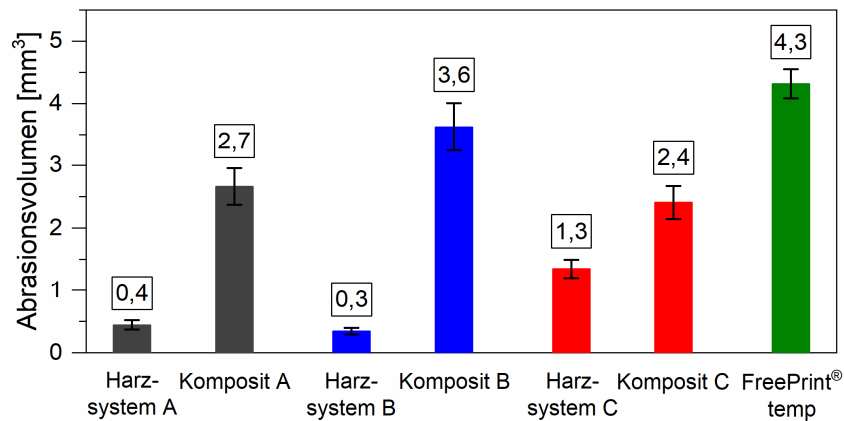
Füllstoffzugabe werden erwartungsgemäß wesentlich höhere Härtewerte erzielt. Die Komposite B und C besitzen eine Härte von 36 HV 1/10 und das Komposit A eine noch signifikant höhere Härte von 39 HV 1/10. Die unterschiedlich starke Erhöhung der Härte im Vergleich zum jeweiligen gehärteten Harzsystem kann mit dem Gesamtfüllstoffgehalt der Materialien (Komposit A: 32,9 Vol.-%; Komposit B: 23,7 Vol.-%; Komposit C: 27,3 Vol.-%) begründet werden – je höher der volumetrische Gesamtfüllstoffgehalt, desto größer die Steigerung der Vickershärte (vergleiche Tabelle 5).<sup>[194,197]</sup> Das kommerzielle Material FreePrint® temp besitzt eine Härte von  $20 \pm 0,1$  HV 1/10, was vergleichbar mit den gehärteten Harzsystemen A - C ist, aber deutlich unter den Werten der Komposite liegt.

### 4.4.2.5. Abrasionsmessungen der Komposite A, B und C

Zahnverschleiß ist unvermeidbar und findet ständig, z. B. während des Kauens von Nahrungsmitteln, statt. Eine optimale Verschleißresistenz spielt bei der Neuentwicklung von Restaurationsmaterialien demzufolge eine wichtige Rolle.<sup>[1,9,19,200]</sup> Daher wurden Verschleißmessungen an den gehärteten Harzsystemen und Kompositen durchgeführt. Dafür wurden die polierten, planen Flächen der Prüfkörper in einem Kausimulator zyklisch mit einem Antagonisten belastet (genaue Versuchsbeschreibung siehe Experimentalteil, Kapitel 7.5). Dieser kugelförmige Gegenkörper wird dabei mit einer Auflagekraft von 59 N in lateraler, unidirektionaler Bewegung über die Probe geführt, um Verschleiß zu erzeugen. Die Kraft von 59 N wurde als ein mittlerer Wert gewählt, da die Belastung im Mund zwischen 10 und 150 N beträgt.<sup>[2,11,19]</sup> Die Zyklenzahl betrug 300.000, was einem Verbleib im Mund von etwa 15 Monaten entspricht.<sup>[19]</sup> Gleichzeitig waren die Prüfkörper einer Temperaturwechselbelastung zwischen 4 und 56 °C ausgesetzt. Das Ergebnis der Kausimulation ist in Abbildung 79 beispielhaft anhand von einer laserscanningmikroskopischen 3D-Aufnahme einer beanspruchten Stelle des Komposits A zu sehen. Aus der Längsbewegung des Antagonisten resultiert eine Vertiefung mit gleichmäßiger, ovaler Querschnittsfläche. Das abgetragene Volumen, die Höhe und die Querschnittsfläche der Vertiefungen wurden ermittelt und sind in Abbildung 80 (Abrasionsvolumen) bzw. in Abbildung A 3 (Abrasionsfläche und Abrasionstiefe) (Anhang) aufgetragen.



**Abbildung 79:** Laserscanningmikroskopische 3D-Aufnahme einer durch Kausimulation entstandenen Vertiefung am Beispiel von Komposit A.



**Abbildung 80:** Abrasionsvolumen der Komposite A, B und C und der jeweiligen zugrundeliegenden gehärteten Harzsysteme A, B und C im Vergleich zum kommerziellen Material FreePrint® temp. Die Abrasionstests wurden in einem Kausimulator (300.000 Zyklen mit einer aufgebracht Kraft von 59 N) mit Thermocycling (4 - 56 °C) durchgeführt.

Alle drei gehärteten Harzsysteme weisen sehr wenig abgetragenes Volumen auf. Dies bestätigt, dass die Harzsysteme an sich gut vernetzt sind.<sup>[12,16]</sup> Ein Vergleich untereinander zeigt einen signifikant höheren Verschleiß beim gehärteten Harzsystem C. Ein Grund hierfür konnte im Rahmen der Arbeit nicht ermittelt werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

Verglichen mit den gehärteten Harzsystemen sind die Abrasionsvolumina der drei Komposite deutlich, teilweise sogar um ein Vielfaches höher. Dies scheint zunächst verwunderlich, da üblicherweise eine höhere Materialhärte zu einer geringeren Abrasion führt und demnach die härteren, gefüllten Komposite (vergleiche Abbildung 78) eine geringere Abrasion als die ungefüllten gehärteten Harzsysteme zeigen müssten.<sup>[194]</sup> Jedoch stellt Verschleiß ein hochkomplexes Zusammenspiel vieler

Mechanismen dar. Die Literatur widerspricht sich, wenn es darum geht, die Abrasion dentaler Komposite von der Härte sowie anderen mechanischen Eigenschaften abzuleiten.<sup>[10,201]</sup> Während einerseits davon berichtet wird, dass die höhere Härte von Kompositen zu einer geringeren Abrasion führt,<sup>[194]</sup> besagen andererseits weitere wissenschaftliche Arbeiten, dass es keinen Zusammenhang zwischen der Härte und der Abrasion gibt.<sup>[19,201]</sup> Weitere Studien zeigen, dass die Abrasionsresistenz von vielen verschiedenen Kriterien, wie der Partikelgröße, -verteilung, und dem Gehalt der anorganischen Füllstoffe<sup>[2,13,193,194,202]</sup> sowie der Zusammensetzung, Flexibilität und Härte der Matrix abhängt.<sup>[2,193,201,203]</sup>

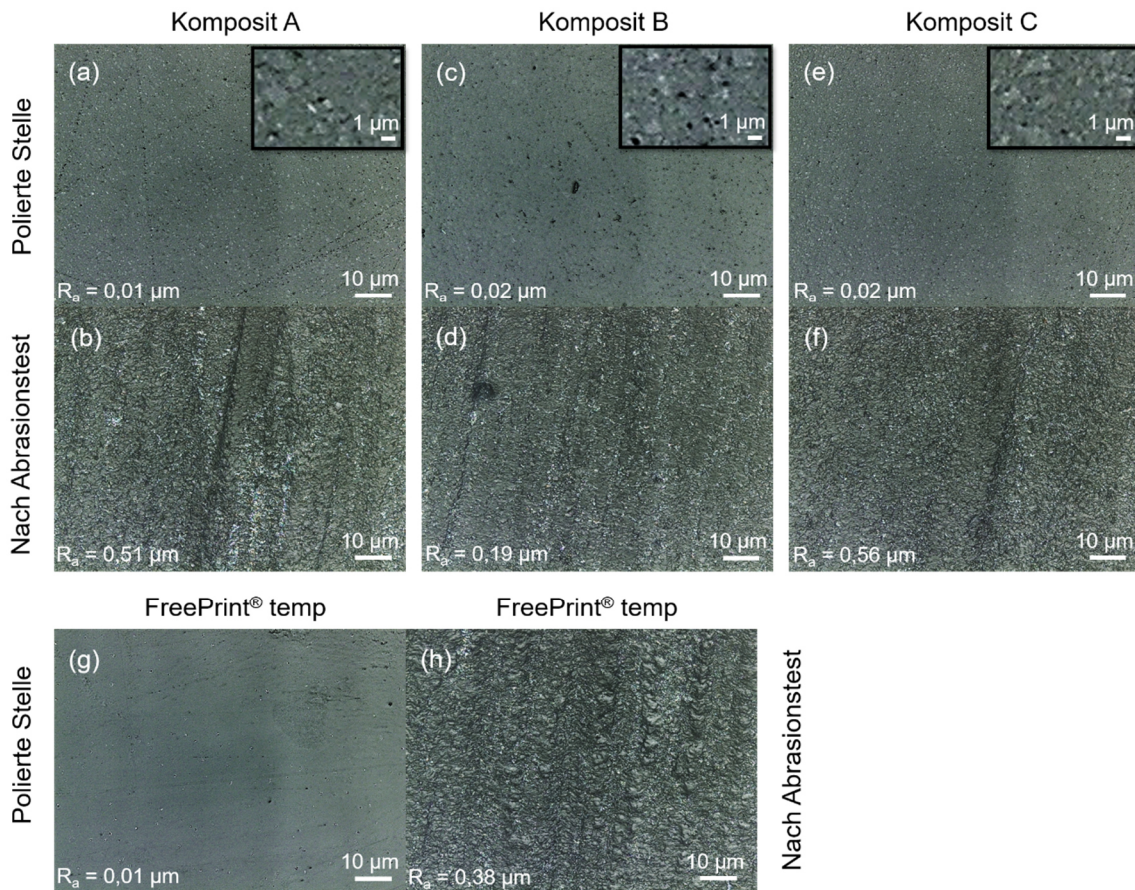
In der Regel führt zwar die Einarbeitung von anorganischen Füllstoffen mit größerer Härte in eine Matrix mit geringerer Härte zu besseren abrasiven Eigenschaften,<sup>[12,193,194]</sup> wobei dieser Effekt mit steigendem Füllstoffgehalt ebenfalls zunimmt.<sup>[13,204]</sup> Jedoch müssen die Partikel im Komposit nahe genug beieinander liegen, um die Matrix vor Abrasion zu schützen. Der kritische Abstand zwischen den Partikeln beträgt dabei 0,1 - 0,2  $\mu\text{m}$ .<sup>[10,193]</sup> Zur Ermittlung des Abstands zwischen den Dentalglaspartikeln wurden laserscanningmikroskopische Aufnahmen von den polierten, planen Stellen der Komposite angefertigt, siehe Abbildung 81a, c und e. Hier und insbesondere auch in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen derselben Komposite in Abbildung 74 ist deutlich zu erkennen, dass der Abstand zwischen den DGPs größer ist als 0,2  $\mu\text{m}$ . Dies erklärt, warum die Partikel nicht zu einer Verbesserung der Abrasion beitragen. Ganz im Gegenteil – das Abrasionsverhalten ist, wie bereits erwähnt, deutlich schlechter als das der ungefüllten Matrices, denn durch die Abrasion der Matrix werden die Dentalglaspartikel teilweise freigelegt und durch die Hebelwirkung schnell aus dem Verbund herausgerissen. Ist ein Partikel einmal lose, wirkt er selbst als raues bzw. hartes Abrasionsmedium und trägt zu einer noch schnelleren Abrasion des Komposits bei.<sup>[12,193]</sup> Insbesondere die splitterförmigen großen Dentalglaspartikel spielen hier eine große Rolle, während die  $\text{ZrO}_2$ -Nanopartikel aufgrund ihrer geringen Größe (7 - 10 nm) und zudem sphärischen Form vernachlässigbar sind.<sup>[16,193]</sup> Weiterhin wirkt sich auch das Thermocycling in der Regel negativ auf den Verschleiß der Komposite aus, denn durch das Wasser quillt die Matrix leicht auf. Diese Expansion der Matrix erzeugt Spannung an



der Grenzfläche zu den silanisierten Füllstoffen, was die Anbindung der Füllstoffe aufbricht, die Adhäsion im Füllstoff-Matrix-Interface zerstört und damit zum Herausreißen der Füllstoffe beiträgt.<sup>[10]</sup>

Ein Vergleich innerhalb der drei Komposite zeigt einen signifikant geringeren Verschleiß bei den Kompositen A bzw. C im Gegensatz zu Komposit B. Dies liegt daran, dass die beiden Komposite einen höheren volumetrischen Dentalglaspartikelgehalt (29,9 bzw. 27,3 Vol.-%) besitzen als das Komposit B (18,4 Vol.-%) und damit der Abstand zwischen den Partikeln kleiner und die Matrix besser geschützt ist, was wiederum dazu führt, dass die Partikel schwerer herausgerissen werden.<sup>[193]</sup> Zudem hat sich bei genauer Betrachtung der Komposite nach dem Abrasionsversuch gezeigt, dass einige Prüfkörper des Komposits B makroskopische Risse aufweisen, welche durch die Überlastung entstanden sind. Dieses von den beiden anderen Kompositen offensichtlich verschiedene Versagensverhalten kann ebenso zu einer Erhöhung des Verschleißes geführt haben und zeigt, dass Komposit B einer dynamischen Beanspruchung weniger gut standhält. Für eine genauere Untersuchung des Verschleißverhaltens der Komposite wurde die Morphologie der beanspruchten Oberfläche anhand von laserscanning-mikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 81b, d und f) betrachtet. Wie auch aus der Literatur bekannt, zeigt sich, dass sich bei allen Materialien die Oberflächenrauigkeit während des Abrasionstests deutlich erhöht.<sup>[19]</sup> Während die polierten Stellen vor der Kausimulation Mittenrauwerte von nur  $R_a = 0,01 - 0,02 \mu\text{m}$  aufweisen, zeigen die Stellen nach dem Abrasionstest Werte zwischen  $R_a = 0,19 \mu\text{m}$  und  $0,56 \mu\text{m}$ . Alle drei Komposite zeigen tiefe Verschleißspuren und Furchen in Längsrichtung. Die Morphologie der beanspruchten Stellen aller drei Komposite hat ähnliches Aussehen. Weshalb beim Komposit B makroskopische Risse entstanden sind, ist unklar und bedarf weiterer umfassender Aufklärung.

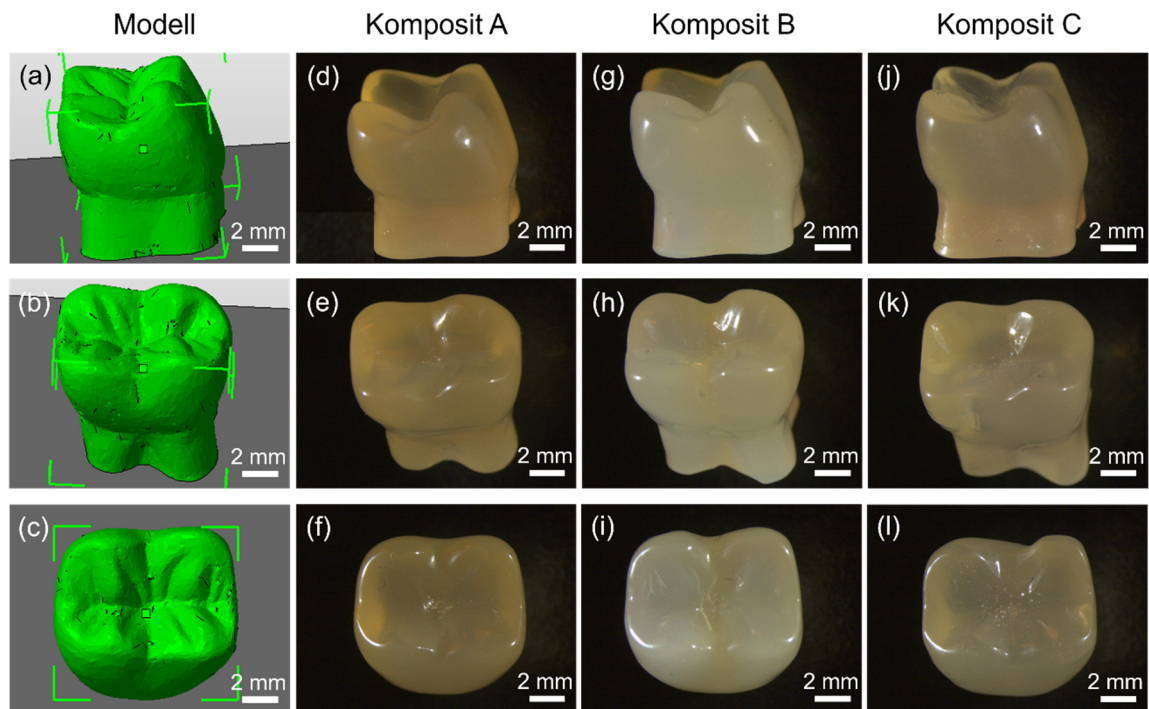
Im Vergleich zu den entwickelten Kompositen zeigt das kommerzielle FreePrint® temp einen noch signifikant höheren Verschleiß. Dieser ist im Wesentlichen mit der zu Grunde liegenden rein organischen, Methacrylat-basierten Matrix zu erklären, welche sich in ihrer Art grundlegend von der hybriden Matrix der entwickelten Komposite unterscheidet. Offensichtlich ist deren Abrasionsresistenz den anorganisch-organischen Matrices deutlich unterlegen.



**Abbildung 81:** Laserscanningmikroskopische Aufnahmen von (a), (c), (e) und (g) polierten Stellen und (b), (d), (f) und (h) beanspruchten Stellen nach dem Abrasionstest der Komposite A, B und C sowie des kommerziellen FreePrint® temp.

#### 4.4.2.6. DLP-Druck eines Modellzahns

Abschließend wurden mit den Kompositen A, B und C Untersuchungen durchgeführt, um eine dentale Geometrie in Form eines Modells eines Unterkieferseitenzahns mit einer Schichtstärke von 50 µm mittels DLP zu drucken. Damit ist es möglich, die Druckqualität hinsichtlich der Zahnform, insbesondere der Kaufläche, hinsichtlich Detail- und Dimensionsgenauigkeit zu beurteilen. Die Ergebnisse der gedruckten Modellzähne sowie das dazugehörige CAD-Modell sind in Abbildung 82 dargestellt.



**Abbildung 82:** Dreidimensionales CAD-Modell (a) - (c); DLP-gedrucktes Modell eines Unterkieferseitenzahns aus (d) - (f) Komposit A, (g) - (i) Komposit B und (j) - (l) Komposit C. Die Abbildungen der polierten Modellzähne wurden mittels Lichtmikroskop erstellt. Die obere und mittlere Zeile zeigen die Zähne in der Seitenansicht, die untere Zeile in der Draufsicht. Der starke Gelbstich der Abbildungen ist der Aufnahme mit dem Lichtmikroskop geschuldet.

Mit den drei Nanohybrid- und Minifüllerkompositen mit Gesamtfüllstoffgehalten von 56,5 Gew.-% (Komposit A), 47,5 Gew.-% (Komposit B) and 47,0 Gew.-% (Komposit C) konnte die komplexe Geometrie erfolgreich gedruckt werden. Weiterhin zeigen die Materialien eine gute Polierbarkeit. In den lichtmikroskopischen Aufnahmen sind die polierten Modellzähne von der Seitenansicht und Draufsicht zu sehen. Aus allen Richtungen konnte eine hohe Dimensionsgenauigkeit und Oberflächenqualität erreicht werden. Selbst die Fissuren sind detailreich abgebildet. Alle Modellzähne besitzen eine sehr hohe Transluzenz. Die Zähne, welche aus den Kompositen A und C gedruckt wurden, sind transluzenter als der Zahn aus Komposit B. Dies bestätigt die Transluzenzergebnisse aus Kapitel 4.4.1.3. Nichtsdestotrotz erscheint auch der Zahn aus Komposit B transluzent genug für eine dentale Anwendung. Der Modellzahn aus Komposit B besitzt ein paar kleine Risse im Inneren der Kaufläche. Es ist möglich, dass diese während der Nachhärtung im Blitzlicht-Polymerisationsgerät aufgrund von Spannungen, welche bei der Schrumpfung des massiven Bauteils entstehen, entstanden sind. Das Verhalten zur schnellen Rissneigung deckt sich mit den Prüfkörpern desselben Komposit bei der

Kausimulation (siehe Kapitel 4.4.2.5). Zusammenfassend konnte mit den entwickelten Materialien, die für den DLP-Druck sehr hohe Füllstoffgehalte aufweisen, sehr erfolgreich und dimensionsgenau gedruckt werden.

Die Ergebnisse des Kapitels 4.4 zeigen, dass hochtransluzente dentale Harz-basierte Komposite mit Hybridpolymeren (ORMOCER®e) als Matrix und Dentalglaspartikeln als Füllstoffen erfolgreich entwickelt wurden. Die hohe Transluzenz der Komposite wurde durch die Brechzahlpassung mit ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikel oder über die Funktionalisierung mit 4-Methylthiophenol erhalten. Weiterhin wurde ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Materialdicke und der Transluzenz festgestellt. Die Komposite weisen anhand von Extrakt- und Direktkontakttests keinerlei zytotoxischen Effekt auf, was im Hinblick auf die notwendige Biokompatibilität sehr wichtig ist. Die Ergebnisse der umfangreichen mechanischen Charakterisierung sowie die Herstellung erster anwendungsnaher Bauteile mittels DLP-Druck in Form von Modellzähnen zeigen, dass die entwickelten Minifüller- und Nanohybridkomposite ein großes Potenzial für den DLP-Druck von indirekten Restaurationen besitzen.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die additive Fertigung hat in der Zahnmedizin z. B. für die Herstellung von zahntechnischen Modellen oder temporären Restaurationen seit einigen Jahren Einzug gefunden. Der direkte Druck von dauerhaften Restaurationen aus Harz-basierten Kompositen, welche im Dentalbereich immer größere Bedeutung gewinnen, steht jedoch erst am Beginn der Entwicklungen. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation sollten daher ORMOCER®-basierte Materialsysteme für dentale Versorgungen entwickelt werden, die additiv mittels *Digital Light Processing* (DLP) verarbeitbar sind und ein hochwertiges, auf die vorgesehene Zielanwendung abgestimmtes Eigenschaftsprofil besitzen.

Grundlage und Ausgangspunkt der Arbeit war dabei ein bereits existierendes, dentales ORMOCER®-basiertes Harzsystem 1 und die Kenntnis darüber, in Kombination mit geeigneten, dentalen Füllstoffen Komposite herzustellen. Zunächst wurden grundlegende Untersuchungen zum DLP-Druck des Harzsystems und einfachen Kompositen durchgeführt, um auftretende Herausforderungen zu identifizieren und die weitere Vorgehensweise festzulegen. Ausgehend davon konzentrierte sich die Arbeit neben der Vermeidung der klebrigen Sauerstoffinhibierungsschicht auf der Bauteiloberfläche einerseits darauf, die Maßhaltigkeit bei DLP-gedruckten Bauteilen mit überhängenden Strukturen zu steigern. Insbesondere wurde das Augenmerk hier auf die Verwendung von organischen Lichtabsorbern zur Realisierung von hochtransluzenten Harz-basierten Bauteilen gelegt. Andererseits lag ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit auf der Entwicklung von DLP-druckbaren Kompositen mit hoher Transluzenz. Die dafür nötige Brechzahlanpassung von Harzsystem und Füllstoff wurde zum einen durch die Synthese neuer, höherbrechender Harzsysteme und zum anderen durch die Verwendung hochbrechender ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikel realisiert. Die resultierenden hochtransluzenten Komposite wurden umfassend mechanisch charakterisiert sowie erfolgreich DLP-gedruckt.

Für die orientierenden Voruntersuchungen zum DLP-Druck wurde Harzsystem 1 in Kombination mit dem dentalen Photoinitiator 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (LTPO) verwendet. Dabei wurden verschiedene Druckparameter, wie die Belichtungszeit pro Schicht, die Schichtstärke und die Ausrichtung der Prüfkörper im

Bauraum, variiert und deren Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften der DLP-gedruckten Bauteile untersucht. Dabei zeigte sich, dass keiner dieser Parameter einen signifikanten Einfluss auf die Biegefestigkeit und den E-Modul hat. Dadurch wurde die Parameterentwicklung im weiteren Verlauf der Arbeit deutlich vereinfacht, da die Belichtungszeit (ohne Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften) auf die Erzeugung exakter Bauteilgeometrien angepasst, und mit verschiedenen Schichtstärken gedruckte Prüfkörper unterschiedlicher Materialzusammensetzung miteinander verglichen werden konnten. Anschließend wurden Minifüllerkomposite mit Dentalglaspartikeln unterschiedlicher Partikelgröße und Brechzahl, Nanokomposite mit SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln und Nanohybridkomposite mit einer Kombination beider Partikelsorten und steigenden Füllstoffgehalten anhand von rheologischen und mechanischen Untersuchungen sowie Transluzenzmessungen auf die Besonderheiten hinsichtlich des DLP-Druckens analysiert. Es konnten einfache Bauteilgeometrien, wie stäbchenförmige Prüfkörper, mit Kompositen mit einem Füllstoffgehalt von bis zu 60 Gew.-% (40 Vol.-%) und einer Viskosität von bis zu 104 Pa·s DLP-gedruckt und dabei sehr gute Biegefestigkeiten bis zu 142 MPa und E-Moduln bis zu 5,5 GPa erzielt werden. Wichtige Ansatzpunkte für die weitere Arbeit ergaben sich bei den ungefüllten Harzsystemen hinsichtlich der klebrigen Sauerstoffinhibierungsschicht auf der Bauteiloberfläche und der Maßhaltigkeit beim Druck von schräg ausgerichteten Bauteilen sowie bei den Kompositen hinsichtlich der Reduzierung der Überpolymerisation auf lateraler Ebene und der Erhöhung der Transluzenz.

Aufbauend auf obige Voruntersuchungen wurden zur Vermeidung der klebrigen Sauerstoffinhibierungsschicht auf der Bauteiloberfläche zwei Lösungsmöglichkeiten erarbeitet. Im ersten Ansatz konnte diese durch eine thermische Nachhärtung mit dem zusätzlich verwendeten thermischen Initiator Dibenzoylperoxid (DBPO) vermieden werden. Im zweiten, verbesserten Ansatz wurde das Ziel durch die Erhöhung der Menge des Photoinitiators LTPO und den nach dem Waschvorgang zusätzlich eingeführten Trocknungsschritt von 30 Min bei 40 °C gefolgt von einer Nachhärtung im Blitzlichtgerät unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre umgesetzt.

Anschließend wurde unter Verwendung von Harzsystem 1 die Maßhaltigkeit beim DLP-Druck von komplexen Bauteilen mit überhängenden Strukturen untersucht. Diese konnte sowohl mit dem Einsatz von anorganischen Weißpigmenten (TiO<sub>2</sub>-Partikel) zur

Lichtstreuung als auch von anorganischen ( $ZrO_2$ -Nanopartikel) bzw. organischen Lichtabsorbern signifikant verbessert werden. Der Fokus lag dabei auf den organischen Lichtabsorbern, wobei zunächst ein umfassendes Screening verschiedener Absorber in unterschiedlichen Konzentrationen mit Hilfe von Schichtstufentests durchgeführt wurde. Durch die Verwendung kleiner Mengen der vielversprechendsten Lichtabsorber 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon (DHDBMP; 0,035 mmol/g) und 2,2'-(2,5-Thiophendiyl)bis(5-tert-butylbenzoxazol) (TBT; 0,004 mmol/g) wurde die Durchhärtungstiefe der entsprechenden Harz-Absorber-Systeme deutlich reduziert. Für die anschließende Quantifizierung der Überpolymerisation in z-Richtung wurde ein Verfahren unter Zuhilfenahme eines Brückenbauteils mit großem Überhang entwickelt. Durch die Verwendung der mit Absorber versetzten Harzsysteme konnte die Überpolymerisation signifikant von knapp 100 % ohne Absorber auf sehr gute Werte von 17 % mit TBT bzw. 16 % mit DHDBMP verringert werden. DHDBMP hatte keinen Einfluss auf die Biegefestigkeit der DLP-gedruckten Prüfkörper, während sich mit TBT eine leicht reduzierte Biegefestigkeit ergab. Die optischen Untersuchungen zeigten hohe Transluzenzwerte der gehärteten Harz-Absorber-Systeme (bis zu 80 % mit TBT) und Zytotoxizitätstests bestätigten anhand von Extrakt- und Direktkontakttests die gute biologische Verträglichkeit der beiden gehärteten Systeme. Mit dem aus optischer Sicht aussichtsreichsten Material (Harz-Absorber-System mit TBT) wurde abschließend eine dreidimensionale filigrane Gerüststruktur mit einem Porenvolumen von 92 % erfolgreich und mit sehr hoher Auflösung gedruckt.

In einem weiteren Schwerpunkt der Arbeit wurde die Brechzahl der Harzbasis synthetisch erhöht, um sie hinsichtlich einer hohen Transluzenz der resultierenden Komposite an die der Füllstoffe anzupassen. Die durchgeführten Synthesen wurden dabei durch umfangreiche NMR-Untersuchungen zur Aufklärung der chemischen Struktur begleitet. Für die Modifikation wurde die jeweilige Harzbasis mit dem hochbrechenden 4-Methylthiophenol funktionalisiert. Bei Einsatz von Harzsystem 1 war allerdings ein zusätzlicher Additionsschritt nötig, um die bei der Funktionalisierung verloren gegangenen, aber für eine hohe organische Vernetzung benötigten, reaktiven Doppelbindungen (Methacrylatgruppen) wieder einzuführen. Die Brechzahl ließ sich mit Harzsystem 1-NCO-Ph wie gewünscht steigern, jedoch war bei der präferierten



Additionsreihenfolge der zweistufigen Synthese (zuerst die Einführung weiterer reaktiver Doppelbindungen und anschließend die Addition von 4-Methylthiophenol) keine selektive Anbindung des 4-Methylthiophenols an die Harzmatrixstruktur möglich. Durch Umkehren der Additionsreihenfolge konnte zwar ein Harzsystem mit definierter chemischer Struktur erhalten werden (Harzsystem 1-Ph-NCO), wegen des synthetischen Mehraufwands bei der Realisierung verschiedener Brechzahlen wurde diese jedoch wieder verworfen. Um eine zweistufige Funktionalisierung zu vermeiden, wurde anschließend ein neues Harzsystem (Harzsystem 2) entwickelt, welches mit 2,00 reaktiven Doppelbindungen (Methacrylat- und Acrylatgruppen) pro Siliciumeinheit einen doppelt so hohen Anteil im Vergleich zum Harzsystem 1 besitzt. Die relativ hohe Viskosität von Harzsystem 2 (289 Pa·s bei 25 °C) konnte durch eine gezielte anorganische Cokondensation mit (Methacryloxymethyl)methyldimethoxysilan signifikant auf 87 Pa·s (Harzsystem 2 $\alpha$ ) gesenkt werden. Die Biegefestigkeit (128 MPa) und der E-Modul (3,3 GPa) des resultierenden, gehärteten Harzsystems 2 $\alpha$  sind erwartungsgemäß deutlich höher als beim gehärteten Harzsystem 1 und dessen Modifikationen. Zudem ermöglichten die im Harzsystem 2 $\alpha$  neben den Methacrylatgruppen enthaltenen reaktiveren Acrylatgruppen eine selektive Addition des Brechzahl-steigernden 4-Methylthiophenols. Die Brechzahl ließ sich von anfänglich 1,485 bei Harzsystem 2 $\alpha$  je nach eingesetzter Menge des 4-Methylthiophenols schrittweise auf 1,511 (Harzsystem 2 $\alpha$ -0,55Ph) steigern. Während sich Modifikationen von Harzsystem 1 in den Zytotoxizitätstests im gehärteten Zustand biologisch verträglich zeigten, war bei Harzsystem 2 und dessen Modifikationen aufgrund der verwendeten Katalysatoren teilweise ein leichter zytotoxischer Effekt indiziert.

Zusätzlich zur synthetischen Brechzahlanpassung wurde die Möglichkeit zur Brechzahl-erhöhung der Harzsysteme durch Einarbeitung hochbrechender ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikel untersucht. Hierbei konnte die Brechzahl von Harzsystem 1-NCO bzw. Harzsystem 2 $\alpha$  durch Verwendung unterschiedlicher Mengen an Nanopartikeln ebenfalls schrittweise auf bis zu 1,517 bzw. 1,537 erhöht werden. Durch beide Methoden der Brechzahl-anpassung konnte die Brechzahl des jeweiligen Harzsystems auf die der verwendeten Dentalglaspartikel abgestimmt werden. Die Transluzenz der resultierenden Komposite konnte so bei einem Dentalglaspartikelgehalt von 47 Gew.-% durch den Einsatz der



Nanopartikel von 26 % auf 71 % und durch die Modifikation mit 4-Methylthiophenol auf 67 % auf sehr hohe Werte gesteigert werden. Zudem wurde ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Materialdicke und der Transluzenz der Komposite ermittelt und deren sehr gute biologische Verträglichkeit anhand von Zytotoxizitätstests bestätigt. Anschließend wurde der DLP-Druck der relativ hochviskosen Komposite mit Füllstoffgehalten von bis zu 56,5 Gew.-% (32,9 Vol.-%) u. a. hinsichtlich der Maßhaltigkeit erfolgreich optimiert. Die ausführliche mechanische Charakterisierung der über DLP-Druck verarbeiteten Komposite zeigte Biegefestigkeiten bis zu 143 MPa, Biege-E-Moduln bis zu 6,0 GPa, Druckfestigkeiten bis zu 471 MPa und Druck-E-Moduln bis zu 3,0 GPa, was sehr hohe Werte für DLP-gedruckte Harz-basierte Materialien sind. Zudem erwiesen sich die entwickelten Komposite bei der Vickershärte (bis zu 39 HV 1/10) und auch den Abrasionsmessungen gegenüber dem kommerziellen Harz-basierten, druckbaren Vergleichsmaterial FreePrint® temp als überlegen. Abschließend konnten anwendungsnahe Bauteile in Form von Modellzähnen sehr erfolgreich, d. h. mit hoher Dimensionsgenauigkeit und Oberflächenqualität sowie guter Polierbarkeit DLP-gedruckt werden.

Zusammenfassend wurden hochtransluzente dentale Harz-basierte Komposite mit funktionalisierten Hybridpolymeren (ORMOCER®e) als Matrix und Dentalglaspartikeln als Füllstoffen erfolgreich entwickelt. Diese besitzen ein hochwertiges Gesamteigenschaftsprofil (mechanische Eigenschaften, Abrasionsresistenz, Biokompatibilität, Ästhetik) für dentale Anwendungen und sind mit guter Maßhaltigkeit in allen drei Raumrichtungen DLP-druckbar. Die entwickelten Minifüller- und Nanohybridkomposite bilden damit eine vielversprechende Basis für den Einsatz als additiv gefertigte, indirekte Restaurationen.

Für weiterführende Arbeiten steht die Evaluierung der entwickelten Materialien unter Simulation der oralen Bedingungen an. Dazu sollten im Konkreten die mechanischen Eigenschaften der Prüfkörper nach Nasslagerung getestet, die Abrasionstests unter Verwendung einer Mischung aus Nahrung bzw. Zahnpasta mit künstlichem Speichel als Abrasionsmedium realisiert sowie weiterführende Biokompatibilitätstests durchgeführt und Bauteilgeometrien von Inlays, Onlays, Kronen oder Brücken gedruckt werden. Auch eine entsprechende zahnfarbene Pigmentierung der Komposite ist essenziell.

Weiterhin stand im Rahmen der Arbeit ein hochwertiger, aber nur bei Raumtemperatur arbeitender DLP-Drucker zur Verfügung. Für eine weitere Optimierung der Druckqualität der relativ hochgefüllten und damit hochviskosen Komposite wäre ein DLP-Drucker mit auf die Komposite angepassten Funktionen, wie insbesondere ein temperierbares Materialbad, nötig. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten rheologischen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Viskosität der Komposite mit leicht erhöhter Temperatur stark abgesenkt werden kann. Eine Temperaturerhöhung könnte somit ein leichteres Nachfließen des Materials gewährleisten und damit ggf. auch die derzeit viskositätsbedingte Grenze des möglichen Füllstoffgehalts signifikant erhöhen, mit entsprechenden positiven Auswirkungen auf die mechanischen Kennwerte und die Abrasionseigenschaften.

Die entwickelten Materialsysteme sind neben dem DLP-Druck dentaler Versorgungspotentiell auch für weitere Anwendungen geeignet. Zum Beispiel ist der Einsatz der Komposite als direktes dentales Füllungsmaterial möglich, wobei die Transluzenz mit Hilfe der in dieser Arbeit erarbeiteten Strategien zur Brechzahlpassung variabel auf den Ort der Kavität angepasst werden könnte. Auch ist ein Einsatz der entwickelten hochtransluzenten Harz-Absorber-Systeme mit sehr geringer Überpolymerisation in den Themengebieten der Optik oder Mikrofluidik denkbar. Bei letzterem spielt beim DLP-Druck von Lab-on-a-Chip-Systemen eine hohe Dimensionsgenauigkeit bei gleichzeitig hoher Transluzenz und Biokompatibilität der Materialien eine sehr wichtige Rolle.

## 6. Summary and Outlook

Additive manufacturing has been used in dentistry for several years, e.g. for the production of dental models or temporary restorations. However, the direct printing of permanent restorations from resin-based composites, which are becoming increasingly important in the dental field, is only at the beginning of developments. Therefore, in the context of this dissertation, ORMOCER®-based material systems for dental restorations should be developed which can be additively processed by digital light processing (DLP) and have a high-quality property profile tailored to the intended target application.

The basis and starting point of the work was an existing dental ORMOCER®-based resin system 1 and the knowledge of how to produce composites in combination with suitable dental fillers. Initially, basic investigations were carried out on the DLP printing of the resin system and simple composites in order to identify any challenges that arose and to determine the further course of action. Based on this, in addition to avoiding the sticky oxygen inhibition layer on the part surface, the work focused on the one hand on increasing the dimensional accuracy of DLP-printed parts with overhanging structures. In particular, attention was paid here to the use of organic light absorbers to realize highly translucent resin-based parts. On the other hand, another focus of the work was on the development of DLP printable composites with high translucency. The necessary refractive index adaption of resin system and filler was realized on the one hand by synthesizing new, higher refractive index resin systems and on the other hand by using highly refractive ZrO<sub>2</sub> nanoparticles. The resulting highly translucent composites were extensively characterized mechanically and successfully DLP-printed.

For the preliminary orientational tests on DLP printing, resin system 1 was used in combination with the dental photoinitiator 2,4,6-trimethylbenzoyl diphenylphosphine oxide (LTPO). Various printing parameters, such as the exposure time per layer, the layer thickness and the orientation of the test specimens in the building area, were varied and their effect on the mechanical properties of the DLP-printed parts was investigated. It was found that none of these parameters had a significant effect on the flexural strength and modulus of elasticity. This greatly simplified parameter development in the further course of the work, as the exposure time (with no effect on mechanical properties)

could be adjusted to produce accurate part geometries, and test specimens of different material compositions printed with different layer thicknesses can be compared with each other. Subsequently, minifilled composites with dental glass particles of different particle size and refractive index, nanocomposites with SiO<sub>2</sub> nanoparticles and nano-hybrid composites with a combination of both types of particles and increasing filler contents were analyzed by means of rheological and mechanical investigations as well as translucency measurements to determine the peculiarities with respect to DLP printing. Simple part geometries could be DLP-printed with composites with a filler content of up to 60 wt.% (40 vol.%) and a viscosity of up to 104 Pa·s, and very good flexural strengths up to 142 MPa and moduli of elasticity up to 5.5 GPa could be achieved. Important starting points for further work emerged for the unfilled resin systems with regard to the sticky oxygen inhibition layer on the part surface and dimensional accuracy when printing obliquely oriented parts, and for the composites with regard to reducing overpolymerization on the lateral plane and increasing translucency.

Based on the above preliminary investigations, two possible solutions were developed to avoid the sticky oxygen inhibition layer on the part surface. In the first approach, it could be avoided by thermal post-curing with the additionally used thermal initiator dibenzoyl peroxide (DBPO). In the second, improved approach, the objective was realized by increasing the amount of the photoinitiator LTPO and the additionally introduced drying step of 30 min at 40 °C after the washing process followed by post-curing in the flashlight polymerization device under N<sub>2</sub> atmosphere.

Subsequently, the dimensional accuracy of DLP-printed complex parts with overhanging structures was investigated using resin system 1. It could be significantly improved with the use of both inorganic white pigments (TiO<sub>2</sub> particles) for light scattering and inorganic (ZrO<sub>2</sub> nanoparticles) or organic light absorbers. The focus was put on the organic light absorbers and first, a comprehensive screening of different absorbers in different concentrations was carried out using curing depth measurements. By using small amounts of the most promising light absorbers 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone (DHDMBP; 0.035 mmol/g) and 2,2'-(2,5-thiophenediyl)bis(5-tert-butylbenzoxazole) (TBT; 0.004 mmol/g), the curing depth of the corresponding resin-absorber systems was significantly reduced. For the subsequent quantification of

overpolymerization in the z-direction, a method was developed with the aid of a bridge part with a large overhang. By using the absorber-added resin systems, the overpolymerization was significantly reduced from almost 100% without absorber to very good values of 17% with TBT and 16% with DHDBMP, respectively. DHDBMP had no effect on the flexural strength of the DLP-printed test specimens, while a slightly reduced flexural strength was found with TBT. Optical tests showed high translucency values of the resin-absorber systems (up to 80% for TBT), and cytotoxicity tests based on extract and direct contact tests confirmed the good biocompatibility of the two cured systems. Finally, with the most promising material from an optical point of view (resin-absorber system with TBT), a three-dimensional filigree grid structure with a pore volume of 92% was successfully printed with very high resolution.

In a further focus of the work, the refractive index of the resin system was synthetically increased to match that of the fillers with respect to a high translucency of the resulting composites. The syntheses carried out were accompanied by extensive NMR investigations to elucidate the chemical structure. For the modification, the respective resin system was functionalized with the highly refractive 4-methylthiophenol. When resin system 1 was used, however, an additional synthesis step was necessary to reintroduce the reactive double bonds (methacrylate groups) that were spent during functionalization but were required for high organic crosslinking. The refractive index could be increased with resin system 1-NCO-Ph as desired, but with the preferred addition order of the two-step synthesis (first the introduction of further reactive double bonds and then the addition of 4-methylthiophenol), selective bonding of 4-methylthiophenol to the resin matrix structure was not possible. By reversing the addition order, a resin system with a defined chemical structure could be obtained (resin system 1-Ph-NCO), but it was discarded because of the additional synthetic effort required to realize different refractive indices. Subsequently, to avoid a two-step functionalization, a new resin system (resin system 2) was developed, which has 2.00 reactive double bonds (methacrylate and acrylate groups) per silicon unit, twice as much as that of resin system 1. The relatively high viscosity of resin system 2 (289 Pa·s at 25 °C) could be significantly reduced to 87 Pa·s (resin system 2 $\alpha$ ) by targeted inorganic co-condensation with (methacryloxymethyl)methyldimethoxysilane. As expected, the

flexural strength (128 MPa) and modulus of elasticity (3.3 GPa) of the resulting cured resin system 2 $\alpha$  are significantly higher than those of resin system 1 and its modifications. Moreover, the more reactive acrylate groups contained in the resin system 2 $\alpha$  in addition to the methacrylate groups enabled selective addition of the refractive index-increasing 4-methylthiophenol. The refractive index could be gradually increased from initially 1.485 in resin system 2 $\alpha$  up to 1.511 (resin system 2 $\alpha$ -0.55Ph), depending on the amount of 4-methylthiophenol used. While modifications of resin system 1 were biologically compatible in the cytotoxicity tests, a slight cytotoxic effect was partially indicated for resin system 2 and its modifications due to the catalysts used.

In addition to the synthetic refractive index adaption, the possibility of increasing the refractive index of the resin systems by incorporating highly refractive ZrO<sub>2</sub> nanoparticles was investigated. Here, the refractive index of resin system 1-NCO and resin system 2 $\alpha$  could also be increased stepwise up to 1.517 and 1.537, respectively, by using different amounts of nanoparticles. By both methods of refractive index adaption, the refractive index of the respective resin system could be matched to that of the dental glass particles used. Thus, the translucency of the resulting composites could be increased from 26% to 71% by using the nanoparticles and to 67% by modifying with 4-methylthiophenol at a dental glass particle content of 47 wt%. Furthermore, an exponential relationship between the material thickness and the translucency of the composites was demonstrated and their very good biological compatibility was confirmed by cytotoxicity tests. Subsequently, the DLP printing of the relatively high-viscosity composites with filler contents of up to 56.5 wt.% (32.9 vol.%) was successfully optimized, among other things, with regard to dimensional accuracy. Detailed mechanical characterization of the composites processed via DLP printing showed flexural strengths up to 143 MPa, flexural moduli up to 6.0 GPa, compressive strengths up to 471 MPa and compressive moduli up to 3.0 GPa, which are very high values for DLP-printed resin-based materials. In addition, the developed composites proved to be superior in Vickers hardness (up to 39 HV 1/10) and also in abrasion measurements compared to the commercial resin-based printable reference material FreePrint® temp. Finally, near-application parts in the form of model teeth could be DLP-printed very successfully, i.e. with high dimensional accuracy, surface quality and polishability.

In summary, highly translucent dental resin-based composites with functionalized hybrid polymers (ORMOCER®s) as matrix and dental glass particles as fillers have been developed successfully. These have a high-quality overall property profile (mechanical properties, abrasion resistance, biocompatibility, aesthetics) for dental applications and are DLP printable with good dimensional accuracy in all three spatial directions. The developed minifilled and nanohybrid composites thus form a promising basis for use as additively manufactured indirect restorations.

The next step is to evaluate the developed materials under simulation of oral conditions. Specifically, the mechanical properties of the test specimens should be tested after wet storage, the abrasion tests should be realized using a mixture of food or toothpaste with artificial saliva as abrasion medium, and further biocompatibility tests should be carried out. Moreover, part geometries of inlays, onlays, crowns or bridges should be printed. Appropriate tooth-colored pigmentation of the composites is also essential.

Furthermore, a high-quality DLP printer, but one that only operates at room temperature, was available within the scope of the work. For further optimization of the print quality of the relatively highly filled composites, a DLP printer with functions adapted to the composites, in particular a temperature-controlled material bath, would be necessary. The rheological investigations carried out in the present work have shown that the viscosity of the composites can be greatly reduced with slightly increased temperature. An increase in temperature could thus ensure easier flow of the material. This could also significantly increase the current viscosity-related limit of the possible filler content, with positive effects on the mechanical and abrasion properties.

The developed material systems are potentially suitable for other applications besides DLP printing of dental restorations. For example, the use of the composites as direct dental filling materials is possible, where the translucency could be variably adjusted to the cavity location using the refractive index adaption strategies developed in this work. It is also possible that the developed highly translucent resin-absorber systems with very low overpolymerization could be used in the fields of optics or microfluidics. In the latter, high dimensional accuracy combined with high translucency and biocompatibility of the materials plays a very important role in DLP printing of lab-on-a-chip systems.

## 7. Experimentalteil

### 7.1. Verwendete Materialien und Chemikalien

Alle eingesetzten Chemikalien und Materialien sind mit entsprechender Herstellerangabe aufgelistet und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Bei der Verwendung von Wasser handelt es sich ausschließlich um vollentsalztes Wasser.

#### *Chemikalien für die Synthesen der Harzsysteme*

Butylhydroxytoluol, BHT (Sigma Aldrich)

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, DBU, ≥99,0 % (Fluka)

Dibutylzinndilaurat, DBTL, 95 % (Sigma Aldrich)

Glycerin-1,3-methacrylatacrylat, GMA (Sigma Aldrich)

(3-Glycidyloxypropyl)methyldiethoxysilan (Shin-Etsu Chemical)

HCl, 1 n (Honeywell Fluka)

2-Isocyanatoethylmethacrylat, NCO-Methacrylat (Re-found Chemical)

3-Isocyanatopropylmethyldiethoxysilan, NCO-Silan (Dalian FTZ Lucky Wealth Industry & Trade)

(Methacryloxymethyl)methyldimethoxysilan, GENIOSIL® XL 32, α-Silan (Wacker Chemie)

Methacrylsäure, 99 % (Sigma Aldrich)

4-Methylthiophenol, 98 % (Sigma Aldrich)

Natriumhydroxid, NaOH, ≥99 % (Lösungen hergestellt aus NaOH-Plätzchen) (Carl Roth)

Triethylamin, TEA (Sigma Aldrich)

Triphenylphosphin, TPP (Sigma Aldrich)

#### *Verwendete Lösungsmittel*

Acetonitril (Sigma Aldrich)

Ethanol, >99,8 % (CSC Jäcklechemie)

Ethylacetat, ≥99,5 % (VWR Chemicals)

Isopropanol, ≥99,5 % (Carl Roth)

Petrolether, Siedebereich 40 - 60 °C (Sigma Aldrich)

Tetrahydrofuran, THF, wasserfrei, 99,8 % (abcr)



### *NMR-Lösungsmittel*

Aceton-d<sub>6</sub>, 99,8 % (DEUTERO)

Chloroform-d<sub>1</sub>, 99,8 % (DEUTERO)

Tetramethylsilan, 99,9 % (abcr)

### *Initiatoren*

Dibenzoylperoxid, DBPO (Fluka)

2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, LTPO (BASF)

### *Lichtabsorber*

2-(4-Benzoyl-3-hydroxyphenoxy)ethylacrylat, Cyasorb® UV 416 (Sigma Aldrich)

2,4-Di-tert-butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)phenol, Tinuvin® 327 (abcr)

2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, DHDMBP (abcr)

2-(2'-Hydroxy-5'-methacryloxyethylphenyl)-2H-benzotriazol, Chiguard® 323 (Chitec Technology)

2,5-Thiophendiylbis(5-tert-butyl-1,3-benzoxazol), TBT (Sigma Aldrich)

### *Füllstoffe*

Dentalglaspartikel G018-307, UF 0,4 µm (sil. 9,4 %) (Schott)

Dentalglaspartikel G018-307, UF 0,7 µm (sil. 6 %) (Schott)

Dentalglaspartikel GM27884, K6, 3 µm (sil. 0,6 %) (Schott)

Dentalglaspartikel GM27884, NF 180 nm (sil. 13 %) (Schott)

Dentalglaspartikel GM27884, UF 0,7 µm (sil. 4,2 %) (Schott)

Silica-Nanopartikel MEK-AC-4130Y (sil.) (Nissan Chemical Industries)

Titandioxid-Nanopartikel NO-0046-HP-0100 HNO046007, Rutil (IoLiTec)

Zirkoniumdioxid-Nanopartikel PixClear® PCPB-2-50-ETA, 7 - 10 nm (sil.) (Pixelligent)

### *Harz-basierte Materialsysteme*

FotoDent® guide (Dreve Dentamid)

FreePrint® temp (A3) (Detax)

RS-GP-101+ (Rapidshape)

Signum® composite dentine (DA3) (Heraeus Kulzer)

Signum® composite enamel (EL) (Heraeus Kulzer)

in:joy Dentin (A3) (Dentsply)

in:joy Schneide (medium) (Dentsply)

### *Abrasionmessungen*

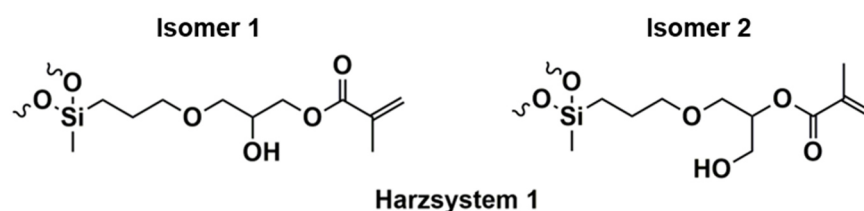
HS-Prothesenkunststoff kalt, Polymethylmethacrylat (Henry Schein)

Antagonistenkugeln AL23 Mahlkörper D5 (Degussit) (Friatec)

## **7.2. Synthesen der Harzsysteme**

In diesem Kapitel sind die detaillierten Synthesevorschriften der verwendeten ORMOCER®-Harzsysteme gezeigt. Bei Harzsystem 1, Harzsystem 1-NCO und Harzsystem 1-Ph handelt es sich um bestehende Systeme, die als Ausgangsbasis für die vorliegende Arbeit genutzt wurden. Bei der Betrachtung aller Synthesevorschriften und Analyseergebnisse ist zu beachten, dass es sich bei den angegebenen Molmassen  $M_{\text{ber}}$  nicht um reale, sondern um berechnete Werte handelt. Sie beziehen sich jeweils auf eine Grundeinheit des Harzsystems und berücksichtigen nicht die Bildung von Ketten und Ringen im anorganischen Netzwerk. Zudem wurde bei der Berechnung stets eine vollständige Kondensation angenommen. Bei Systemen mit anteiliger Funktionalisierung sind die Molmassen der einzelnen möglichen Kombinationen der entsprechenden Reste (R) sowie zusätzlich ein nach Anteil der Reste gewichteter Mittelwert  $M_{\text{ber},\emptyset}$  für die weitere Berechnung angegeben. Die Berechnung der Ausbeute bezieht es sich ebenso auf eine vollständige Kondensation. Bei der Synthese von Harzsystem 1 und seinen Modifikationen ist die Bildung von zwei Isomeren möglich. Dies ist in Kapitel 7.2.1.1 detailliert am Beispiel des Harzsystems 1 gezeigt und bei dessen NMR-Auswertung berücksichtigt. Der Übersichtlichkeit halber wurde bei allen Modifikationen von Harzsystem 1 lediglich die Form des Isomers 1 betrachtet.

## 7.2.1. Synthese und Modifikation von Harzsystem 1

7.2.1.1. Synthese von Harzsystem 1<sup>[173]</sup>

Zu einer Lösung aus 745,17 g (3,0 mol; 1,0 Äquiv.) (3-Glycidyloxypropyl)methyldiethoxysilan, 4,72 g (18,0 mmol; 0,006 Äquiv.) Triphenylphosphin als Katalysator und 414 mg (0,04 Gew.-%) Butylhydroxytoluol als Stabilisator wurden 284,10 g (3,3 mol; 1,1 Äquiv.) Methacrylsäure unter Rühren zugetropft und die Reaktionsmischung für 27 h bei 85 °C unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Produkt wurde im Anschluss in 900 ml Ethylacetat (300 ml/mol Silan) gelöst und bei 30 °C unter Rühren und Zugabe von 216 g Wasser (2 mol Wasser pro Ethoxygruppe) in Form einer 0,3-molaren Salzsäurelösung für 2 Tage hydrolysiert. Anschließend wurden 500 ml Petrolether zugegeben und die Reaktionsmischung mit 1,87 l 1-molarer Natronlauge neutralisiert. Danach wurde die organische Phase durch dreimaliges Waschen mit je 300 ml Wasser (100 ml/mol Silan) gereinigt und zweimal durch einen hydrophoben Filter filtriert. Flüchtige Bestandteile wurden mit dem Rotationsverdampfer (40 °C) und im Ölpumpenvakuum (40 °C; ca. 10<sup>-2</sup> mbar) entfernt.

Ausbeute: 751 g (2,9 mol; 96 %); Viskosität (25/40 °C): 4,5/1,2 Pa·s

M<sub>ber.</sub> = 260 g/mol

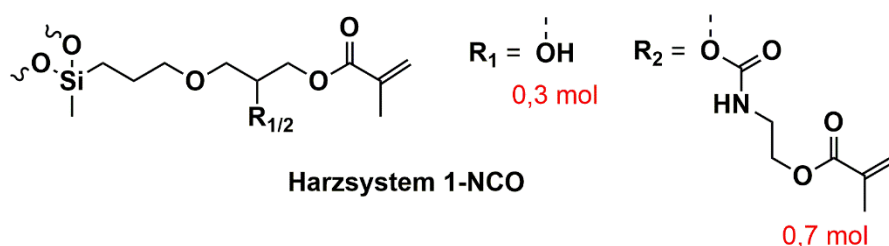
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):

δ [ppm] = 0,13 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>), 0,37 - 0,83 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 1,54 - 1,74 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,92 (s, 3 H, C=CCH<sub>3</sub>), 3,34 - 3,57 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 3,34 - 3,57 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, Isomer 1) 3,60 - 3,66 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>OH, Isomer 2), 3,69 - 3,78 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, Isomer 2), 3,95 - 4,07 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O, Isomer 1), 4,09 - 4,26 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O, Isomer 1), 4,97 - 5,12 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>OH, Isomer 2), 5,63 (s, 1 H, C=CH<sub>2</sub>, cis), 6,10 - 6,17 (s, 1 H, C=CH<sub>2</sub>, trans).

$^{29}\text{Si-NMR}$  (76 MHz, Chloroform- $d_1$ ):

$\delta$  [ppm] = -8,91 ( $(D^2)_3$ ,  $\approx 2\%$ ), -13,34 ( $D^1$ ,  $\approx 4\%$ ), -19,60 ( $(D^2)_4$ ,  $\approx 63\%$ ), -21,91 ( $D^2$ ,  $\approx 31\%$ ).

7.2.1.2. Umsetzung von Harzsystem 1 mit 2-Isocyanatoethylmethacrylat zur Darstellung von Harzsystem 1-NCO<sup>[205]</sup>



Zu 130,18 g (500 mmol; 1,0 Äquiv.) Harzsystem 1 wurden unter trockener Sauerstoffatmosphäre 54,30 g (350 mmol; 0,7 Äquiv.) 2-Isocyanatoethylmethacrylat zugetropft und für 4 h bei 30 °C gerührt. Anschließend wurden 92,2 mg (0,05 Gew.-%) Butylhydroxytoluol als Stabilisator zugegeben. Das Harzsystem wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Ausbeute: 184 g (499 mmol; 100 %); Viskosität (25/40/50 °C): 31/6,0/2,5 Pa·s

$M_{\text{ber.}}(R_1) = 260 \text{ g/mol}$ ;  $M_{\text{ber.}}(R_2) = 416 \text{ g/mol}$ ;  $M_{\text{ber.,}\varnothing} = 369 \text{ g/mol}$

FT-IR:

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3371 (m,  $\nu_{\text{(N-H, Urethan)}}$ ), 2690 - 3130 (m,  $\nu_{\text{(C-H)}}$ ), 1721 (s,  $\nu_{\text{(C=O, Methacryl/Acryl)}}$ ), 1638 (m,  $\nu_{\text{(C=C, Methacryl/Acryl)}}$ ), 1533 (m,  $\nu_{\text{(C-N, Urethan)}}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Aceton- $d_6$ ):

$\delta$  [ppm] = 0,13 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0,40 - 0,81 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 1,53 - 1,78 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ), 1,91 u. 1,92 (s, 6 H,  $2 \times \text{C}=\text{CCH}_3$ ), 3,36 - 3,70 (m, 4 H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 3,36 - 3,70 (m, 2 H,  $\text{NHCH}_2$ ), 3,95 - 4,06 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ , mit  $R_1$ ), 4,06 - 4,50 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ ), 4,06 - 4,50 (m, 2 H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,89 - 5,35 (m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ , mit  $R_2$ ), 5,63 (s, 2 H,  $2 \times \text{C}=\text{CH}_2$ , cis), 5,85 - 6,36 (s, 2 H,  $2 \times \text{C}=\text{CH}_2$ , trans).

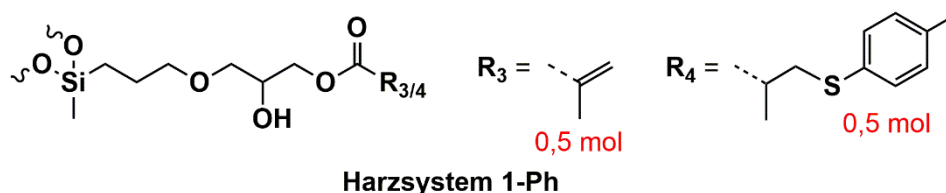
$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz, Chloroform- $d_1$ ):

$\delta$  [ppm] = -0,71 ( $\text{SiCH}_3$ ), 12,99 ( $\text{SiCH}_2$ ), 18,22 ( $\text{C}=\text{CCH}_3$ ), 23,02 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ), 40,03 ( $\text{NHCH}_2$ ), 68,56 ( $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ , mit  $R_1$ ), 70,82 ( $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ , mit  $R_2$ ), 125,91 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 135,95 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 155,89 ( $\text{NHCOO}$ ), 167,12 ( $\text{OOC}=\text{CH}_2$ ).

$^{29}\text{Si-NMR}$  (76 MHz, Chloroform- $\text{d}_1$ ):

$\delta$  [ppm] = -9,02 ( $(\text{D}^2)_3$ ,  $\approx 1\%$ ), -12,78 ( $\text{D}^1$ ,  $\approx 1\%$ ), -19,61 ( $(\text{D}^2)_4$ ,  $\approx 66\%$ ), -21,93 ( $\text{D}^2$ ,  $\approx 32\%$ ).

### 7.2.1.3. Umsetzung von Harzsystem 1 mit 4-Methylthiophenol zur Darstellung von Harzsystem 1-Ph



Zu 16,14 g (62,0 mmol; 1,0 Äquiv.) Harzsystem 1 wurden 3,85 g (31,0 mmol; 0,5 Äquiv.) 4-Methylthiophenol und 37,6 mg (372  $\mu\text{mol}$ ; 0,006 Äquiv.) Triethylamin als Katalysator gegeben und 1 Tag bei 25 °C gerührt. Danach wurde das Reaktionsprodukt durch Waschen mit 50 ml 0,1-molarer Salzsäure gereinigt, mit 80 ml Ethylacetat verdünnt, durch fünfmaliges Waschen mit je 40 ml Wasser gereinigt und zweimal durch einen hydrophoben Filter filtriert. Flüchtige Bestandteile wurden mit dem Rotationsverdampfer (40 °C) und im Ölpumpenvakuum (40 °C; ca.  $10^{-2}$  mbar) entfernt.

Ausbeute: 15,8 g (49,1 mmol; 79 %); Viskosität (25/40 °C): 10/2,3 Pa·s

$M_{\text{ber.}}(\text{R}_3) = 260 \text{ g/mol}$ ;  $M_{\text{ber.}}(\text{R}_4) = 385 \text{ g/mol}$ ;  $M_{\text{ber.,}\emptyset} = 322 \text{ g/mol}$

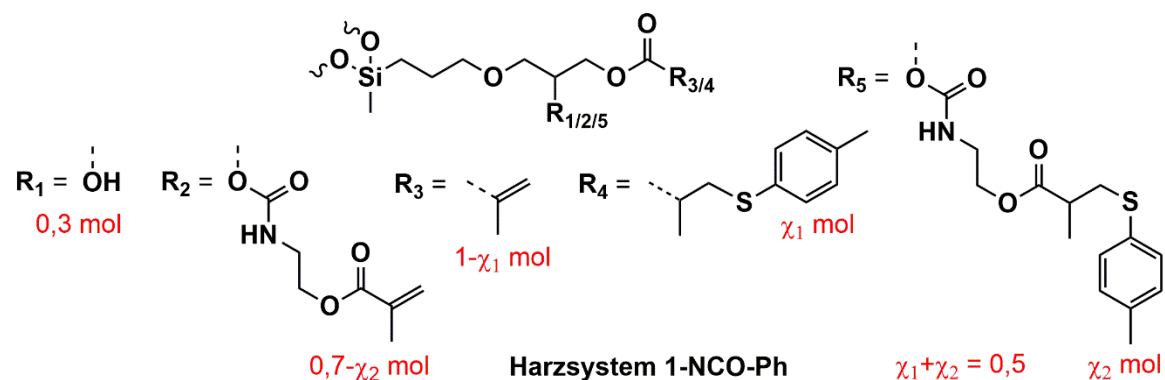
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ ):

$\delta$  [ppm] = 0,09 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0,32 - 0,80 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 1,26 (d, 3 H,  $^3J = 7,0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CHCH}_3$ ), 1,51 - 1,74 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ), 1,95 (s, 3 H,  $\text{C}=\text{CCH}_3$ ), 2,31 (s, 3 H,  $\text{Ar-CH}_3$ ), 2,65 - 2,77 (m, 1 H,  $\text{CHCH}_3$ ), 2,77 - 3,24 (m, 2 H,  $\text{SCH}_2$ ), 3,31 - 3,56 (m, 4 H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 3,91 - 4,29 (m, 3 H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ ), 5,59 (s, 1 H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ , cis), 6,14 (s, 1 H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ , trans), 7,10 (d, 2 H,  $^3J = 7,9 \text{ Hz}$ ,  $\text{Ar-H}$ ), 7,28 (d, 2 H,  $^3J = 7,9 \text{ Hz}$ ,  $\text{Ar-H}$ ).

$^{29}\text{Si-NMR}$  (76 MHz, Chloroform- $\text{d}_1$ ):

$\delta$  [ppm] = 19,83 ( $(\text{D}^2)_4$ ,  $\approx 74\%$ ), -22,11 ( $\text{D}^2$ ,  $\approx 26\%$ ).

7.2.1.4. Umsetzung von Harzsystem 1-NCO mit 4-Methylthiophenol zur Darstellung von Harzsystem 1-NCO-Ph



Zu einer Lösung aus 5,05 g (13,7 mmol; 1,7 Äquiv. Methacrylatgruppen) Harzsystem 1-NCO und 10,4 mg (68,5  $\mu\text{mol}$ ; 0,005 Äquiv.) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en als Katalysator in 20 ml Tetrahydrofuran wurden unter Argonatmosphäre 857 mg (6,9 mmol; 0,5 Äquiv.) 4-Methylthiophenol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1,5 h bei 30 °C gerührt und die Reaktion mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kontrolliert. Danach wurde das Tetrahydrofuran mit dem Rotationsverdampfer (40 °C) entfernt, die Reaktionsmischung durch zweimaliges Waschen mit je 5 ml Wasser gereinigt, mit 20 ml Ethylacetat verdünnt und zweimal durch einen hydrophoben Filter filtriert. Flüchtige Bestandteile wurden mit dem Rotationsverdampfer (40 °C) und im Ölpumpenvakuum (40 °C; ca.  $10^{-2}$  mbar) entfernt. Die geringe Ausbeute resultiert aus der kleinen Ansatzgröße in Kombination mit Verlusten durch die Probenahme zur Analyse und die Aufarbeitung.

Ausbeute: 3,5 g (8,1 mmol; 59 %); Viskosität (25/40/50 °C): 39/6,8/2,7 Pa·s

$M_{\text{ber.}}(R_1R_3) = 260$  g/mol;  $M_{\text{ber.}}(R_1R_4) = 385$  g/mol;  $M_{\text{ber.}}(R_2R_3) = 416$  g/mol;

$M_{\text{ber.}}(R_2R_4) = 540$  g/mol;  $M_{\text{ber.}}(R_3R_5) = 540$  g/mol;  $M_{\text{ber.}}(R_4R_5) = 664$  g/mol;

$M_{\text{ber.,}\emptyset} = 431$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Aceton- $d_6$ ):

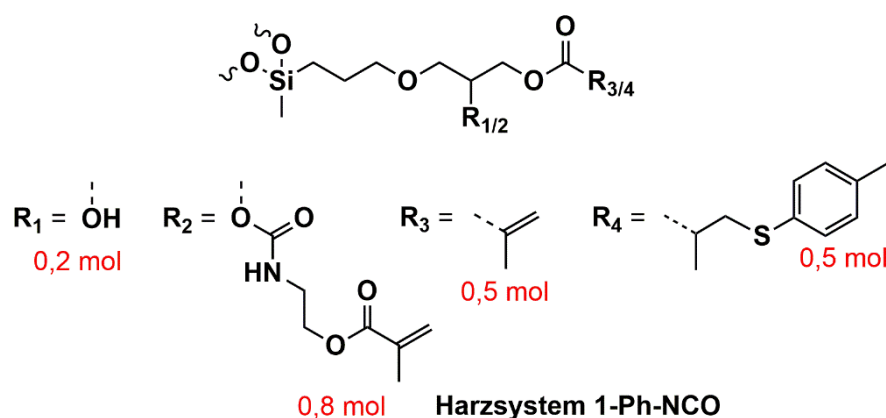
$\delta$  [ppm] = 0,12 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0,38 - 0,79 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 1,15 - 1,30 (m, 3 H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1,49 - 1,72 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ), 1,90 u. 1,92 (s, 6 H, 2x  $\text{C}=\text{CCH}_3$ ), 2,30 (s, 3 H,  $\text{Ar-CH}_3$ ), 2,64 (m, 1 H,  $\text{CHCH}_3$ ), 2,88 - 3,28 (m, 2 H,  $\text{SCH}_2$ ), 3,29 - 3,80 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 3,29 - 3,80 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ , mit  $R_2$  oder  $R_5$ ), 3,29 - 3,80 (m, 2 H,  $\text{NHCH}_2$ ),

3,80 - 4,55 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O), 3,80 - 4,55 (m, 3 H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O, mit R<sub>1</sub>),  
 3,80 - 4,55 (m, 2 H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4,89 - 5,34 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O, mit R<sub>2</sub> oder R<sub>5</sub>),  
 5,61 (s, 2 H, 2x C=CH<sub>2</sub>, cis), 5,84 - 6,32 (s, 2 H, 2x C=CH<sub>2</sub>, trans), 7,15 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 7,7 Hz,  
 Ar-H), 7,30 (m, 2 H, Ar-H).

<sup>29</sup>Si-NMR (76 MHz, Chloroform-d<sub>1</sub>):

δ [ppm] = -12,69 (D<sup>1</sup>, ≈ 2 %), -19,49 ((D<sup>2</sup>)<sub>4</sub>, ≈ 65 %), -22,75 bis -21,18 (D<sup>2</sup>, ≈ 33 %).

#### 7.2.1.5. Umsetzung von Harzsystem 1-Ph mit 2-Isocyanatoethylmethacrylat zur Darstellung von Harzsystem 1-Ph-NCO



Zu 12,74 g (39,5 mmol; 1,0 Äquiv.) Harzsystem 1-Ph wurden unter trockener Sauerstoffatmosphäre 4,90 g (31,6 mmol; 0,8 Äquiv.) 2-Isocyanatoethylmethacrylat zugetropft und 4 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR- und FT-IR-Spektroskopie kontrolliert und 8,8 mg (0,05 Gew.-%) Butylhydroxytoluol als Stabilisator zugegeben. Das Harzsystem wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Ausbeute: 16,4 g (36,7 mmol; 93 %); Viskosität (25/40 °C): 65/10 Pa·s

M<sub>ber.</sub>(R<sub>1</sub>R<sub>3</sub>) = 260 g/mol; M<sub>ber.</sub>(R<sub>1</sub>R<sub>4</sub>) = 385 g/mol; M<sub>ber.</sub>(R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) = 416 g/mol;

M<sub>ber.</sub>(R<sub>2</sub>R<sub>4</sub>) = 540 g/mol; M<sub>ber.,∅</sub> = 447 g/mol

FT-IR:

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3371 (m, ν(N-H, Urethan)), 2696 - 3126 (m, ν(C-H)), 1721 (s, ν(C=O, Methacryl/Acryl)),  
 1637 (m, ν(C=C, Methacryl/Acryl)), 1530 (m, ν(C-N, Urethan)).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):

δ [ppm] = 0,13 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>), 0,37 - 0,82 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 1,17 - 1,30 (m, 3 H, CHCH<sub>3</sub>),

1,52 - 1,77 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,90 u. 1,92 (s, 6 H, 2x C=CCH<sub>3</sub>), 2,30 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2,65 (m, 1 H, CHCH<sub>3</sub>), 2,89 - 3,30 (m, 2 H, SCH<sub>2</sub>), 3,33 - 3,76 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 3,33 - 3,76 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, mit R<sub>2</sub>), 3,33 - 3,76 (m, 2 H, NHCH<sub>2</sub>), 3,80 - 4,54 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O), 3,80 - 4,54 (m, 3 H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O, mit R<sub>1</sub>), 3,80 - 4,54 (m, 2 H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4,89 - 5,37 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O, mit R<sub>2</sub>), 5,61 (s, 2 H, 2x C=CH<sub>2</sub>, cis), 5,97 - 6,17 (s, 2 H, 2x C=CH<sub>2</sub>, trans), 7,15 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz, Ar-H), 7,31 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 5,2 Hz, Ar-H).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, Chloroform-d<sub>1</sub>):

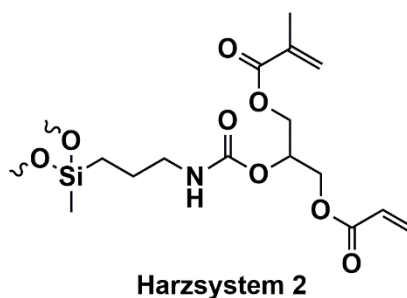
δ [ppm] = -0,71 (SiCH<sub>3</sub>), 12,94 (SiCH<sub>2</sub>), 16,54 (CHCH<sub>3</sub>), 18,17 (C=CCH<sub>3</sub>), 20,90 (Ar-CH<sub>3</sub>), 23,01 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 37,73 (SCH<sub>2</sub>), 39,65 (CHCH<sub>3</sub>), 39,98 (NHCH<sub>2</sub>), 68,46 (CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O, mit R<sub>1</sub>), 70,77 (CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O, mit R<sub>2</sub>), 125,87 (C=CH<sub>2</sub>), 129,73 u. 130,68 (4x C<sub>Ar</sub>), 131,79 (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>3</sub>), 135,93 (C=CH<sub>2</sub>), 136,45 (C<sub>Ar</sub>-S), 155,89 (NHCOO), 167,02 (OOC=CH<sub>2</sub>), 174,41 (OOCCH).

<sup>29</sup>Si-NMR (76 MHz, Chloroform-d<sub>1</sub>):

δ [ppm] = -8,99 ((D<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, ≈ 1 %), -12,72 (D<sup>1</sup>, ≈ 1 %), -19,50 ((D<sup>2</sup>)<sub>4</sub>, ≈ 66 %), -21,81 (D<sup>2</sup>, ≈ 32 %).

## 7.2.2. Synthese und Modifikation von Harzsystem 2

### 7.2.2.1. Synthese von Harzsystem 2



Zu einer Lösung aus 152,73 g (713 mmol; 1,0 Äquiv.) Glycerin-1,3-methacrylatacrylat und 450 mg (713 μmol; 0,001 Äquiv.) Dibutylzinndilaurat als Katalysator wurden unter Sauerstoffatmosphäre und Wasserkühlung 154,96 g (713 mmol; 1,0 Äquiv.) 3-Iso-cyanatopropylmethyldiethoxysilan (NCO-Silan) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 23 h bei 30 °C gerührt und die Reaktion mittels <sup>1</sup>H-NMR- und FT-IR-Spektroskopie kontrolliert. Das erhaltene Produkt wurde im Anschluss in 214 ml Ethylacetat (300 ml/mol NCO-Silan) gelöst und bei 30 °C unter Rühren und Zugabe einer Mischung



aus 51 g Wasser (2 mol Wasser pro Ethoxygruppe) in Form einer 0,3-molaren Salzsäurelösung und 52 ml Ethanol hydrolysiert, wobei sich eine geringe Menge an weißem Niederschlag bildete. Diese Reaktionsmischung wurde 47 h bei 30 °C gerührt und die Hydrolyse mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kontrolliert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit 295 ml 1-molarer Natronlauge neutralisiert. Danach wurde die organische Phase mit 400 ml Ethylacetat verdünnt, durch dreimaliges Waschen mit je 75 ml Wasser gereinigt und zweimal durch einen hydrophoben Filter filtriert. Nach Zugabe von 123 mg (0,04 Gew.-%) Butylhydroxytoluol als Stabilisator wurden flüchtige Bestandteile mit dem Rotationsverdampfer (40 °C) und im Ölpumpenvakuum (35 °C; ca.  $10^{-2}$  mbar) entfernt.

Ausbeute: 219 g (613 mmol; 86 %); Viskosität (25/40/50 °C): 289/33/10 Pa·s

$M_{\text{ber.}} = 357 \text{ g/mol}$

*FT-IR:*

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3361$  (m,  $\nu_{(\text{N-H, Urethan})}$ ), 2819 - 3028 (m,  $\nu_{(\text{C-H})}$ ), 1720 (s,  $\nu_{(\text{C=O, Methacryl/Acryl})}$ ), 1636 (m,  $\nu_{(\text{C=C, Methacryl/Acryl})}$ ), 1526 (m,  $\nu_{(\text{C-N, Urethan})}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Chloroform- $d_1$ ):

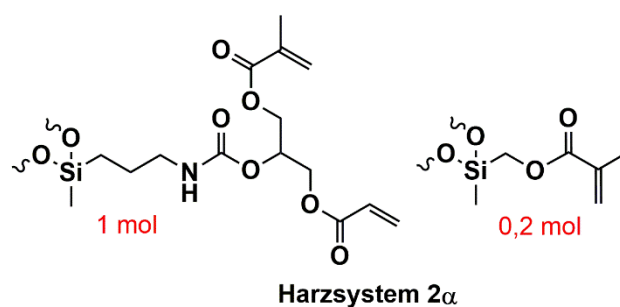
$\delta$  [ppm] = 0,08 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0,32 - 0,71 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 1,33 - 1,73 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ), 1,94 (s, 3 H,  $\text{C=CCH}_3$ ), 2,93 - 3,36 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4,02 - 4,62 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ ), 4,87 - 5,52 (m, 1 H,  $\text{OCH}$ ), 5,59 (s, 1 H,  $\text{C=CH}_2$ , cis), 5,87 (d, 1 H,  $^3J = 10,5 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH=CH}_2$ , cis), 6,01 - 6,28 (m, 1 H,  $\text{CH=CH}_2$ ), 6,12 (s, 1 H,  $\text{C=CH}_2$ , trans), 6,43 (d, 1 H,  $^3J = 17,3 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH=CH}_2$ , trans).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz, Chloroform- $d_1$ ):

$\delta$  [ppm] = -0,73 ( $\text{SiCH}_3$ ), 14,05 ( $\text{SiCH}_2$ ), 18,18 ( $\text{C=CCH}_3$ ), 23,46 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ), 43,77 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 62,79 (2x  $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ ), 69,28 ( $\text{OCH}$ ), 126,19 ( $\text{C=CH}_2$ ), 127,83 ( $\text{CH=CH}_2$ ), 131,54 ( $\text{C=CH}_2$ ), 135,76 ( $\text{CH=CH}_2$ ), 155,52 ( $\text{NHCOO}$ ), 165,49 ( $\text{OOCCH=CH}_2$ ), 166,66 ( $\text{OOCCH=CH}_2$ ).

$^{29}\text{Si-NMR}$  (76 MHz, Chloroform- $d_1$ ):

$\delta$  [ppm] = -9,10 ( $(\text{D}^2)_3$ ,  $\approx 1 \%$ ), -12,03 bis -13,71 ( $\text{D}^1$ ,  $\approx 7 \%$ ), -19,75 ( $(\text{D}^2)_4$ ,  $\approx 64 \%$ ), -20,82 bis -22,94 ( $\text{D}^2$ ,  $\approx 28 \%$ ).

7.2.2.2. Synthese von Harzsystem 2 $\alpha$ 

Zu einer Lösung aus 159,38 g (744 mmol; 1,0 Äquiv.) Glycerin-1,3-methacrylatacrylat und 470 mg (744  $\mu$ mol; 0,001 Äquiv.) Dibutylzinndilaurat als Katalysator wurden unter Sauerstoffatmosphäre und Wasserkühlung 161,70 g (744 mmol; 1,0 Äquiv.) 3-Iso-cyanatopropylmethyldiethoxysilan (NCO-Silan) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 22 h bei 30 °C gerührt und die Reaktion mittels  $^1\text{H-NMR}$ - und FT-IR-Spektroskopie kontrolliert. Das erhaltene Produkt wurde im Anschluss in 223 ml Ethylacetat (300 ml/mol NCO-Silan) gelöst und bei 30 °C unter Rühren und Zugabe einer Mischung aus 64 g Wasser (2 mol Wasser pro Ethoxy- und Methoxygruppe) in Form einer 0,3-molaren Salzsäurelösung und 65 ml Ethanol hydrolysiert, wobei sich eine geringe Menge an weißem Niederschlag bildete. Nach einer Hydrolysezeit von 30 min wurden 30,44 g (149 mmol; 0,2 Äquiv.) (Methacryloxymethyl)methyldimethoxysilan zugegeben und 46 h bei 30 °C gerührt. Die Hydrolyse wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kontrolliert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit 334 ml 1-molarer Natronlauge neutralisiert. Danach wurde die organische Phase mit 556 ml Ethylacetat verdünnt, durch dreimaliges Waschen mit je 75 ml Wasser gereinigt, zweimal durch einen hydrophoben Filter filtriert und 141 mg (0,04 Gew.-%) Butylhydroxytoluol als Stabilisator zugegeben. Flüchtige Bestandteile wurden mit dem Rotationsverdampfer (40 °C) und im Ölpumpenvakuum (35 °C; ca.  $10^{-2}$  mbar) entfernt.

Ausbeute: 276 g (709 mmol; 95 %); Viskosität (25/40/50 °C): 87/12/4,2 Pa·s

$M_{\text{ber.}} = 389$  g/mol

FT-IR:

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3360 (m,  $\nu_{\text{(N-H, Urethan)}}$ ), 2823 - 3029 (m,  $\nu_{\text{(C-H)}}$ ), 1720 (s,  $\nu_{\text{(C=O, Methacryl/Acryl)}}$ ), 1636 (m,  $\nu_{\text{(C=C, Methacryl/Acryl)}}$ ), 1525 (m,  $\nu_{\text{(C-N, Urethan)}}$ ).

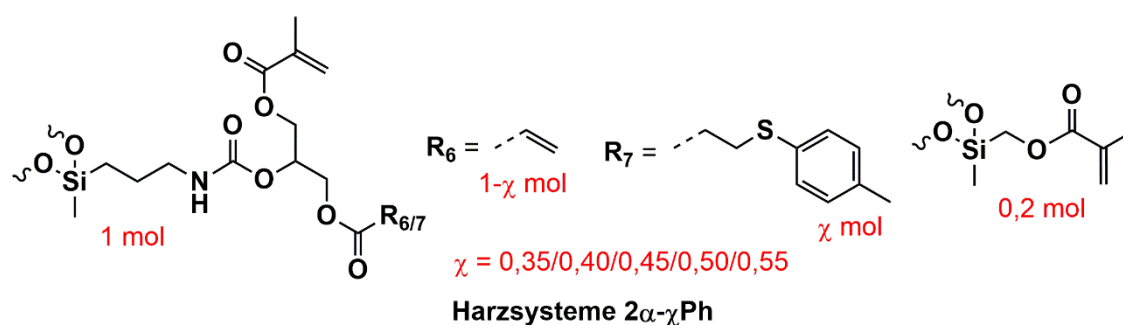
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Chloroform- $\text{d}_1$ ):

$\delta$  [ppm] = 0,09 u. 0,21 (s, 6 H,  $2 \times \text{SiCH}_3$ ), 0,32 - 0,72 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ), 1,34 - 1,73 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ), 1,94 (s, 6 H,  $2 \times \text{C}=\text{CH}_3$ ), 2,92 - 3,36 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3,68 - 3,86 (m, 2 H,  $\text{SiCH}_2\text{O}$ ), 4,16 - 4,65 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ ), 4,89 - 5,49 (m, 1 H,  $\text{OCH}$ ), 5,59 (s, 2 H,  $2 \times \text{C}=\text{CH}_2$ , cis), 5,87 (d, 1 H,  $^3\text{J} = 10,5$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , cis), 6,01 - 6,23 (m, 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6,12 (s, 2 H,  $2 \times \text{C}=\text{CH}_2$ , trans), 6,43 (d, 1 H,  $^3\text{J} = 17,3$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , trans).

$^{29}\text{Si-NMR}$  (76 MHz, Chloroform- $\text{d}_1$ ):

$\delta$  [ppm] = -7,98 bis -9,25 ( $(\text{D}^2)_3$ ,  $\approx 1\%$ ), -11,48 bis -13,75 ( $\text{D}^1$ ,  $\approx 5\%$ ), -17,43 bis -20,32 u. -27,56 bis -28,38 u. -29,46 bis -30,53 ( $(\text{D}^2)_4$ ,  $\approx 59\%$ ), -20,34 bis -22,83 u. -28,38 bis -29,46 u. -30,53 bis -31,44 ( $\text{D}^2$ ,  $\approx 35\%$ ).

### 7.2.2.3. Umsetzung von Harzsystem $2\alpha$ mit 4-Methylthiophenol zur Darstellung der Harzsysteme $2\alpha\text{-}\chi\text{Ph}$



#### Synthese von Harzsystem $2\alpha\text{-}0,5\text{Ph}$

Zu einer Lösung aus 61,86 g (159 mmol; 1,0 Äquiv. Acrylatgruppen) Harzsystem  $2\alpha$ , 121 mg (795  $\mu\text{mol}$ ; 0,005 Äquiv.) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en als Katalysator und 28,7 mg (0,04 Gew.-%) Butylhydroxytoluol als Stabilisator in 160 ml Ethylacetat wurden unter Argonatmosphäre 9,87 g (79,5 mmol; 0,5 Äquiv.) 4-Methylthiophenol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 7 Min bei 30 °C gerührt und die Reaktion mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kontrolliert. Danach wurde die Reaktionsmischung mit 100 ml Ethylacetat und 120 ml Petrolether verdünnt, mit 8,00 g (8,0 mmol) 1-molarer Salzsäure angesäuert und durch dreimaliges Waschen mit je 40 ml Wasser sowie zweimaliges Filtrieren durch einen hydrophoben Filter gereinigt. Flüchtige Bestandteile wurden mit dem Rotationsverdampfer (40 °C) und im Ölpumpenvakuum (40 °C; ca.  $10^{-2}$  mbar) entfernt.

Ausbeute: 61,3 g (136 mmol; 85 %); Viskosität (25/40/50 °C): 110/14/4,9 Pa·s

$M_{\text{ber.}}(\text{R}_6) = 389 \text{ g/mol}$ ;  $M_{\text{ber.}}(\text{R}_7) = 513 \text{ g/mol}$ ;  $M_{\text{ber.,}\emptyset} = 451 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ ):

$\delta$  [ppm] = 0,12 u. 0,23 (s, 6 H, 2x SiCH $\underline{\text{H}}_3$ ), 0,36 - 0,79 (m, 2 H, SiCH $\underline{\text{H}}_2$ CH $\underline{\text{H}}_2$ ), 1,47 - 1,70 (m, 2 H, SiCH $\underline{\text{H}}_2$ CH $\underline{\text{H}}_2$ ), 1,91 (s, 6 H, 2x C=CCH $\underline{\text{H}}_3$ ), 2,30 (s, 3 H, Ar-CH $\underline{\text{H}}_3$ ), 2,53 - 2,67 (m, 2 H, CH $\underline{\text{H}}_2$ CH $\underline{\text{H}}_2$ S), 2,93 - 3,34 (m, 2 H, SiCH $\underline{\text{H}}_2$ CH $\underline{\text{H}}_2$ CH $\underline{\text{H}}_2$ ), 2,93 - 3,34 (m, 2 H, CH $\underline{\text{H}}_2$ CH $\underline{\text{H}}_2$ S), 3,73 - 3,90 (m, 2 H, SiCH $\underline{\text{H}}_2$ O), 4,09 - 4,60 (m, 4 H, OCH $\underline{\text{H}}_2$ CHCH $\underline{\text{H}}_2$ O), 4,93 - 5,49 (m, 1 H, OCH $\underline{\text{H}}$ ), 5,65 (s, 2 H, 2x C=CCH $\underline{\text{H}}_2$ , cis), 5,92 (d, 1 H,  $^3\text{J} = 10,4 \text{ Hz}$ , CH=CCH $\underline{\text{H}}_2$ , cis), 5,98 - 6,25 (m, 1 H, CH=CCH $\underline{\text{H}}_2$ ), 6,09 (s, 2 H, 2x C=CCH $\underline{\text{H}}_2$ , trans), 6,38 (d, 1 H,  $^3\text{J} = 17,3 \text{ Hz}$ , CH=CCH $\underline{\text{H}}_2$ , trans), 7,16 (d, 2 H,  $^3\text{J} = 17,5 \text{ Hz}$ , Ar-H), 7,30 (d, 2 H,  $^3\text{J} = 7,9 \text{ Hz}$ , Ar-H).

$^{29}\text{Si-NMR}$  (76 MHz, Chloroform- $\text{d}_1$ ):

$\delta$  [ppm] = -8,01 bis -9,19 (( $\text{D}^2$ ) $_3$ ,  $\approx 1 \%$ ), -12,00 bis -13,86 ( $\text{D}^1$ ,  $\approx 3 \%$ ), -17,52 bis -20,39 u. -27,57 bis -28,39 u. -29,46 bis -30,44 (( $\text{D}^2$ ) $_4$ ,  $\approx 60 \%$ ), -20,39 bis -22,85 u. -28,39 bis -29,46 u. -30,44 bis -31,23 ( $\text{D}^2$ ,  $\approx 36 \%$ ).

*Synthesen der Harzsysteme 2 $\alpha$ -0,35Ph, 2 $\alpha$ -0,4Ph, 2 $\alpha$ -0,45Ph und 2 $\alpha$ -0,55Ph*

Die Synthesen der Harzsysteme 2 $\alpha$ -0,35Ph, 2 $\alpha$ -0,4Ph, 2 $\alpha$ -0,45Ph und 2 $\alpha$ -0,55Ph erfolgten analog zur Synthese von Harzsystem 2 $\alpha$ -0,5Ph mit den entsprechend angepassten Anteilen an 4-Methylthiophenol (0,35 Äquiv. bei Harzsystem 2 $\alpha$ -0,35Ph, 0,4 Äquiv. bei Harzsystem 2 $\alpha$ -0,4Ph, 0,45 Äquiv. bei Harzsystem 2 $\alpha$ -0,45Ph und 0,55 Äquiv. bei Harzsystem 2 $\alpha$ -0,55Ph). Die jeweiligen  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Auswertungen sind analog zu denen von Harzsystem 2 $\alpha$ -0,5Ph.

### **7.3. Herstellung der Materialsysteme**

#### **7.3.1. Einarbeitung der Initiatoren ins Harzsystem 1 und Herstellung der Komposite aus Kapitel 4.1**

Im Kapitel 4.1 wurde als Matrix das Harzsystem 1 (siehe Kapitel 7.2.1.1) verwendet.

*Einarbeitung der Initiatoren ins Harzsystem 1*

Bei der alleinigen Verwendung des Photoinitiators LTPO (1 Gew.-%) wurde dieser unter Rühren bei 40 °C im Harzsystem gelöst. Wurden hingegen sowohl LTPO als auch der thermische Initiator DBPO eingesetzt, wurde zunächst DBPO (2 Gew.-%) unter Rühren

bei 40 °C und anschließend LTPO (1 Gew.-%) unter Rühren bei 34 °C gelöst. Im Kapitel 4.1.3 wurde als Initiator 1 bzw. 2 Gew.-% LTPO verwendet.

#### *Herstellung der Komposite*

Als Füllstoffe dienten splitterförmige, silanisierte Dentalglaspartikel (DGP) des Typs GM27884 mit einer Brechzahl von  $n_D = 1,528 \pm 0,003$  und den mittleren Primärpartikeldurchmessern 180 nm bzw. 3  $\mu\text{m}$  und des Typs G018-307 mit einer Brechzahl von  $n_D = 1,500 \pm 0,003$  und den mittleren Primärpartikeldurchmessern 0,4  $\mu\text{m}$  bzw. 0,7  $\mu\text{m}$  sowie sphärische SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel (SiO<sub>2</sub>-NP) mit einer Partikelgröße von 40 - 50 nm. In Tabelle 9 sind die genauen Zusammensetzungen der Komposite aufgelistet. Nach der Klassifizierung der Komposite anhand der Partikelgrößen (siehe Kapitel 2.1) werden die folgenden Komposite mit Dentalglaspartikeln der Größe 3  $\mu\text{m}$  als Midifüllerkomposite, solche mit den Größen 0,18, 0,4 und 0,7  $\mu\text{m}$  als Minifüllerkomposite, solche mit SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln als Nanokomposite und solche mit Dentalglaspartikeln und SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln als Nanohybridkomposite bezeichnet.

**Tabelle 9:** Massen- und Volumenanteile der Dentalglaspartikel (DGP) verschiedener Typen und unterschiedlicher Größen, sowie SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel (SiO<sub>2</sub>-NP) in den Minifüller-, Midifüller-, Nano- und Nanohybridkompositen.

Komposit	DGP		SiO <sub>2</sub> -NP	Füllstoffgehalt	
	Typ	Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]	Partikelgröße [nm]	[Gew.-%]	[Vol.-%]
K1	GM27884	0,18	-	20	9
K2	G018-307	0,4	-	20	10
K3	G018-307	0,7	-	20	10
K4	GM27884	3	-	20	9
K5	-	-	40 - 50	30	16
K6	G018-307	0,7	-	30	16
K7	G018-307	0,7	-	40	23
K8	G018-307	0,7	40 - 50	46 (NP : DGP = 1 : 2)	28
K9	G018-307	0,7	40 - 50	53 (NP : DGP = 1 : 2)	33
K10	G018-307	0,7	40 - 50	60 (NP : DGP = 1 : 2,5)	40

Für die Herstellung der Minifüller- und Midifüllerkomposite wurden die Dentalglaspartikel zunächst händisch mit einem Kunststoffspatel grob ins Harzsystem eingearbeitet. Nach vollständiger Benetzung der Partikel mit der Harzmatrix wurden die Komposite in einem Dreiwalzwerk (EXAKT 80E, Exakt Advanced Technologies, Deutschland) bei einer Drehgeschwindigkeit von 130 rpm verarbeitet, um partikuläre Agglomerate aufzuspalten und eine homogene Verteilung der Partikel im Harzsystem zu erzeugen. Die Deagglomeration und Homogenisierung entstehen dabei durch die hohen Scherkräfte, die durch die Walzen auf die Partikel wirken. Insgesamt wurden bei jedem Komposit drei bis fünf Durchläufe ausgeführt. Die ersten Durchläufe erfolgten dabei im Spaltmodus, wobei sukzessive die Größe der Walzenspalte verringert wurde. Die jeweiligen Spaltbreiten liegen im ein- bis zweistelligen  $\mu\text{m}$ -Bereich und sind – wie auch die Anzahl an Durchläufen – abhängig von der Größe der Partikel und deren Agglomerate, sowie vom Füllstoffgehalt des Komposits. Bei den letzten Durchläufen wurde die Spaltgröße im vorderen Spalt auf  $0\ \mu\text{m}$  eingestellt und die Walze im Kraftmodus ausgeführt.

Für die Herstellung der Nanokomposite wurden zunächst 2 Gew.-% DBPO, 1 Gew.-% LTPO und das Harzsystem 1 in Ethanol gelöst. Die  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeldispersion (30,8 Gew.-% in Methylethylketon) wurde hinzugegeben und die Mischung bei  $22\ ^\circ\text{C}$  für 1 h gerührt, bis das Harz, DBPO und LTPO gelöst und die Partikel vollständig dispergiert waren. Das Lösungsmittel wurde zunächst am Rotationsverdampfer ( $40\ ^\circ\text{C}$ ) und anschließend unter Ölpumpenvakuum ( $30\ ^\circ\text{C}$ ; ca.  $10^{-1}$  mbar) entfernt. Bei der Herstellung der Nanohybridkomposite erfolgte zunächst die Herstellung des jeweiligen Nanokomposits und anschließend die Einarbeitung der Dentalglaspartikel. Vor der Verwendung wurden alle Materialsysteme unter Vakuum entgast, um Luftblasen zu entfernen.

### **7.3.2. Herstellung der Systeme mit Weißpigmenten und Harz-Absorber-Systeme aus Kapitel 4.2**

Im Kapitel 4.2 wurde als Matrix das Harzsystem 1 (siehe Kapitel 7.2.1.1) verwendet. In der Einleitung des Kapitels 4.2 wurde für die Herstellung der Brücken im Harzsystem 1 zunächst 2 Gew.-% DBPO unter Rühren bei 40 °C und anschließend 1 Gew.-% LTPO unter Rühren bei 34 °C gelöst.

#### *Systeme mit Weißpigmenten*

Im Harzsystem 1 wurden zunächst 2 Gew.-% DBPO unter Rühren bei 40 °C und anschließend 1 Gew.-% LTPO unter Rühren bei 34 °C gelöst. Nach Zugabe der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikelaggregate (0,2 bzw. 0,5 Gew.-%; Primärpartikelgröße: 10 - 30 nm) und händischem Einarbeiten wurde das System zunächst im Speedmixer (DAC 150 FVZ, Hauschild Engineering, Deutschland), welcher auf dem Prinzip der doppelten Rotation des Materialgefäßes beruht, für 1 Min bei 2000 rpm vorgemischt. Danach folgte eine Verarbeitung im Dreiwalzwerk (analog zur Vorgehensweise in Kapitel 7.3.1) und schließlich wurde der Mischvorgang im Speedmixer nochmals wiederholt. Um zu verhindern, dass sich die Partikel absetzen, wurden die Materialsysteme bis zum Gebrauch rollend gelagert.

#### *Harz-Absorber-Systeme mit organischen Lichtabsorbern*

Im Harzsystem 1 wurde 1 Gew.-% LTPO unter Rühren bei 40 °C gelöst. Lediglich bei den Systemen, welche für die Raman-Messungen, den DLP-Druck der Gitterstruktur und die Drei-Punkt-Biegeversuche aus Abbildung 41a verwendet wurden, wurden 2 Gew.-% LTPO eingesetzt und bei den Systemen, welche für die Drei-Punkt-Biegeversuche aus Abbildung 41b verwendet wurden, wurden 1 Gew.-% LTPO und 2 Gew.-% DBPO eingesetzt. Für die Herstellung der Harz-Absorber-Systeme wurde anschließend DHDMBP in den Konzentrationen 0,002, 0,005, 0,015 und 0,035 mmol/g, Tinuvin® 327 in den Konzentrationen 0,002 und 0,005 mmol/g, TBT in den Konzentrationen 0,002 und 0,004 mmol/g, Chiguard® 323 in den Konzentrationen 0,005, 0,015 und 0,035 mmol/g und Cyasorb® UV 416 in den Konzentrationen 0,005 und 0,015 mmol/g unter Rühren bei 40 °C gelöst.

### *Harz-Absorber-Systeme mit anorganischen Lichtabsorbern*

Zunächst wurde LTPO und ggf. der organische Lichtabsorber TBT (0,004 mmol/g) zum Harzsystem gegeben. Für die Transluzenzmessungen betrug der LTPO-Gehalt 1 Gew.-%, für die Bestimmung der Überpolymerisation und der mechanischen Eigenschaften 2 Gew.-% und für die Viskositätsmessungen wurde kein LTPO verwendet. Die ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikeldispersion (50 Gew.-% in Ethylacetat) wurde hinzugegeben und die Mischung bei 22 °C für 1 h gerührt, bis das Harz, das LTPO und ggf. TBT gelöst und die Partikel vollständig dispergiert waren. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter Ölpumpenvakuum (40 °C; ca. 10<sup>-2</sup> mbar) entfernt.

Vor der Verwendung wurden alle Materialsysteme unter Vakuum entgast, um Luftblasen zu entfernen.

#### **7.3.3. Einarbeitung der Initiatoren in die Harzsysteme aus Kapitel 4.3**

Für die Harzsysteme, welche für die Drei-Punkt-Biegeversuche und die Zytotoxizitätstests verwendet wurden, wurde 1 Gew.-% LTPO unter Rühren bei 35 °C im jeweiligen Harzsystem gelöst.

#### **7.3.4. Herstellung der Komposite aus Kapitel 4.4**

Im Kapitel 4.4 wurden als Matrix die Harzsysteme 1-NCO, 2 $\alpha$  und 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph (siehe Kapitel 7.2.1.2, 7.2.2.2 und 7.2.2.3) verwendet.

Zunächst wurde 1 Gew.-% LTPO im jeweiligen Harzsystem gelöst. Lediglich bei den ungefüllten Harzsystemen, welche für die Ramanmessungen, Drei-Punkt-Biege- und Druckversuche verwendet wurden, wurden 2 Gew.-% LTPO eingesetzt. Für die Herstellung der Nanokomposite wurden die jeweiligen Harzsysteme 1-NCO und 2 $\alpha$  in einen Rundkolben gegeben. Die ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikeldispersion (50 Gew.-% in Ethylacetat) wurde hinzugegeben und die Mischung bei 22 °C für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter Ölpumpenvakuum (35 °C; ca. 10<sup>-2</sup> mbar) entfernt. Die Massen- und Volumenanteile des nanoskaligen ZrO<sub>2</sub> in den Nanokompositen auf Basis der Harzsysteme 1-NCO und 2 $\alpha$  sind in Tabelle 10 aufgelistet.



## 7. Experimentalteil

---

**Tabelle 10:** Massen- und Volumenanteile der ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikel in den Nanokompositen auf Basis der Harzsysteme 1-NCO und 2 $\alpha$ .

Harzsystem	ZrO <sub>2</sub> -Gehalt	
	[Gew.-%]	[Vol.-%]
Harzsystem 1-NCO	10	2,2
	15	3,5
	18	4,3
	20	4,8
	22	5,4
	25	6,3
Harzsystem 2 $\alpha$	18	4,4
	22	5,5
	25	6,5
	27	7,1
	30	8,2
	35	10,1

---

Zur Herstellung der Minifüller- und Nanohybridkomposite wurden die silanisierten Dentalglaspartikel des Typs GM27884 mit einer Brechzahl von  $n_D = 1,528 \pm 0,003$  und einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von  $0,7 \mu\text{m}$  den Harzsystemen 1-NCO, 2 $\alpha$  und 2 $\alpha$ - $\chi\text{Ph}$ , sowie den Nanokompositen auf Basis der Harzsysteme 1-NCO und 2 $\alpha$  zugegeben. Die Dentalglaspartikel wurden zunächst händisch mit einem Kunststoffspatel in die Harzsysteme und Nanokomposite grob eingearbeitet. Nach vollständiger Benetzung der Partikel mit der Harzmatrix wurden die Komposite im Dreiwalzwerk bei  $60^\circ\text{C}$  (analog zur Vorgehensweise in Kapitel 7.3.1) verarbeitet. Die Massen- und Volumenanteile der anorganischen Füllstoffe der hergestellten Minifüller- und Nanohybridkomposite sind in Tabelle 11 dargestellt. Vor der Verwendung wurden alle Materialsysteme unter Vakuum entgast, um Luftblasen zu entfernen.

Bei den Kompositen, welche für die nachfolgend aufgezählten Messungen verwendet wurden, wurde zusätzlich der Absorber TBT in der Konzentration  $0,001 \text{ mmol/g}$  eingesetzt. Dabei handelt es sich um die Transluzenzmessungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke, die Zytotoxizitätstests, die Drei-Punkt-Biegeversuche und Druckversuche,

## 7. Experimentaltteil

die Vickershärtemessungen, die Abrasionsmessungen, die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zur Partikelverteilung der Dentalglaspartikel und die DLP-Drucke der Modellzähne.

**Tabelle 11:** Massen- und Volumenanteile der ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikel und Dentalglaspartikel (DGP) in den Minifüller- und Nanohybridkompositen auf Basis der Harzsysteme 1-NCO, 2 $\alpha$  und 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph. Der 4-Methylthiophenolgehalt  $\chi$  der Harzsysteme 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph ist ebenso angegeben.

Harzsystem	4-Methylthiophenolgehalt $\chi$ [mol/mol]	ZrO <sub>2</sub> -Gehalt		DGP-Gehalt		Gesamtfüllstoffgehalt	
		[Gew.-%]	[Vol.-%]	[Gew.-%]	[Vol.-%]	[Gew.-%]	[Vol.-%]
Harzsystem 1-NCO	-	0,0	0,0	47,0	26,7	47,0	26,7
	-	5,3	1,6	47,0	28,4	52,3	30,0
	-	8,0	2,5	47,0	29,3	55,0	31,8
Komposit A	-	9,5	3,0	47,0	29,9	56,5	32,9
	-	10,3	3,3	47,0	30,2	57,3	33,4
	-	11,7	3,8	47,0	30,7	58,7	34,5
	-	13,0	4,3	47,0	31,2	60,0	35,5
Harzsystem 2 $\alpha$	-	0,0	0,0	30,0	15,3	30,0	15,3
	-	12,6	3,6	30,0	17,4	42,6	21,0
	-	9,5	3,0	47,0	30,3	56,5	33,3
	-	15,4	4,5	30,0	17,9	45,4	22,5
Komposit B	-	17,5	5,3	30,0	18,4	47,5	23,7
	-	18,9	5,8	30,0	18,7	48,9	24,5
	-	21,0	6,6	30,0	19,1	51,0	25,7
	-	24,5	8,0	30,0	20,0	54,5	28,0
Harzsysteme 2 $\alpha$ - $\chi$ Ph	0	-	-	30,0	15,3	30,0	15,3
	0,35	-	-	30,0	15,4	30,0	15,4
	0,40	-	-	30,0	15,4	30,0	15,4
	0,45	-	-	30,0	15,4	30,0	15,4
	0,50	-	-	30,0	15,4	30,0	15,4
	Komposit C	0,50	-	-	47,0	27,3	47,0
	0,55	-	-	30,0	15,4	30,0	15,4

Harzsystem 1-NCO wird für eine bessere Verständlichkeit im zweiten Teil des Kapitels 4.4 als Harzsystem A, Harzsystem 2 $\alpha$  als Harzsystem B und Harzsystem 2 $\alpha$ -0,5Ph als Harzsystem C bezeichnet. Harzsystem A mit 9,5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> und 47,0 Gew.-% DGP wird als Komposit A, Harzsystem B mit 17,5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> und 30,0 Gew.-% DGP als Komposit B und Harzsystem C mit 47,0 Gew.-% DGP als Komposit C bezeichnet. Die entsprechenden Komposite sind in Tabelle 11 grau markiert.

### 7.4. Herstellung von Bauteilen mittels Digital Light Processing

Die CAD-Dateien der zu druckenden Bauteile wurden, wenn nicht anders angegeben, mit der Software Netfabb® (Autodesk®, USA) erstellt. Die Prozess- und Objektparameter, wie die Schichtstärke, die Belichtungszeit, der Einbrennfaktor und -gradient, die Drück- und Trennkraft, der Trennabstand, die Wartezeit vor der Belichtung und die z-Geschwindigkeit wurden je nach Material und Bauteilgeometrie eingestellt und die Druckdaten nach dem Slicing an den DLP-Drucker gesendet. Als Drucker diente eine S60 LED-Maschine (Rapidshape, Deutschland), welche nach dem *Digital Light Processing*-Verfahren mit einer Lichtintensität von  $\approx 6 \text{ W/m}^2$  und einer Wellenlänge von 405 nm arbeitet. Nach dem Druck wurden die Bauteile mit einem Spachtel von der Bauplatzform abgetrennt und nachbehandelt. Die Nachbehandlung bestand generell aus einem auf das Material und die Bauteilgeometrie abgestimmten Wasch- und Nachhärteschritt und wurde im Laufe der Arbeit auf verschiedene Arten modifiziert, wie in den einzelnen Abschnitten in Kapitel 4 im Detail beschrieben ist. Im Folgenden sind die im Wesentlichen verwendeten Nachbehandlungsmethoden zusammengefasst und den jeweiligen hergestellten Bauteilen der unterschiedlichen Kapitel zugeordnet. Falls nicht anders angegeben, wurden die Nachbehandlungsmethoden wie folgt durchgeführt.

#### *Nachbehandlung der Bauteile aus kommerziellem Material*

Waschen (3 Min) im Ultraschallbad Sonorex TK52 (Bandelin, Deutschland) bei einer Frequenz von 40 kHz in Isopropanol, gefolgt vom Abblasen mit Druckluft, und einer lichtinduzierten Nachhärtung in einem Blitzlicht-Polymerisationsgerät (Otoflash G 171, NK-Optik, Deutschland; Spektrale Verteilung: 300 - 700 nm; Abgeblitzte Leistung:  $\approx 200 \text{ W}$ ; Blitzfrequenz: 10 Hz) für 5 Min.

*Nachbehandlung der Stäbchen aus den Kapiteln 4.1.1, 4.1.2.3 und 4.2.2.6 (Abbildung 41b) und der Brücken aus den Kapiteln 4.2 (Einleitung) und 4.2.1*

Waschen (40 - 60 s) im Ultraschallbad in Isopropanol, gefolgt vom Abblasen mit Druckluft, einem Trocknen bei 23 °C für 5 Min und einer thermischen Nachhärtung bei 100 °C für 2 h.

*Nachbehandlung der Brücken aus den Kapiteln 4.2.2.4 und 4.2.3.3*

Waschen (40 - 60 s) im Ultraschallbad in Isopropanol, gefolgt vom Abblasen mit Druckluft, einem Trocknen bei 23 °C für 5 Min und einer lichtinduzierten Nachhärtung im Blitzlicht-Polymerisationsgerät (Otoflash G 171, NK-Optik, Deutschland) für 5 Min.

*Nachbehandlung der Stäbchen aus den Kapiteln 4.2.2.6 (Abbildung 41a) und 4.2.3.4, des filigranen Bauteils aus Kapitel 4.2.2.8 und der Stäbchen, Zylinder und Modellzähne aus Kapitel 4.4*

Die Bauteile auf Basis der ungefüllten Harzsysteme und Nanokomposite wurden für 40 s (120 s für Kapitel 4.4) im Ultraschallbad in Isopropanol gewaschen. Alle weiteren Komposite wurden händisch mit einem Ethanol-getränkten Tuch abgeputzt. Anschließend erfolgte das Abblasen mit Druckluft, ein Trocknen bei 23 °C für 5 Min und anschließend bei 40 °C für 30 Min, und eine lichtinduzierte Nachhärtung im Blitzlicht-Polymerisationsgerät (Otoflash G 171, NK-Optik, Deutschland) für 5 Min unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

In der vorliegenden Arbeit wurden neben den Stäbchen für Drei-Punkt-Biegeversuche, den Zylindern für Druckversuche, den Brücken zur Bestimmung der Überpolymerisation und den Zylindern zur Umsatzbestimmung, welche in den jeweiligen Abschnitten in Kapitel 7.5 näher erläutert werden, zusätzlich folgende Bauteile gedruckt:

*Bauteile mit einfacher Geometrie aus Kapitel 4.1*

Insbesondere für erste DLP-Druck-Versuche eines jeden Materials wurden als einfache Geometrien zwei Bauteile mit Grundflächen von 1 x 1 cm<sup>2</sup> bzw. 0,5 x 1 cm<sup>2</sup> (CAD-Datei von <sup>[206]</sup>) verwendet. Die jeweiligen Parameter sowie die Nachbehandlung werden in den entsprechenden Kapiteln im Ergebnisteil beschrieben.

### *Komplexes filigranes Bauteil aus Kapitel 4.2.2.8*

Der  $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ -Würfel in Form einer filigranen Gitterstruktur (CAD-Datei von [207]) wurde aus dem Harz-Absorber-System mit TBT (0,004 mmol/g) mit einer Schichtstärke von  $50 \mu\text{m}$  gedruckt. Die Nachbehandlung wurde wie in Kapitel 7.4, weiter oben beschrieben, durchgeführt.

### *Modellzahn aus Kapitel 4.4.2.6*

Es wurden Modelle eines Seitenzahns gedruckt (maximale Abmessungen:  $9,99 \times 10,65 \times 10,45 \text{ mm}^3$ ; CAD-Datei von [208]). Dabei handelt es sich um einen Unterkieferzahn, bei welchem die Zahnform mit Material ausgefüllt ist. Die Modellzähne wurden aus den Kompositen A, B und C mit einer Schichtstärke von  $50 \mu\text{m}$  gedruckt. Die Nachbehandlung wurde wie in Kapitel 7.4, weiter oben beschrieben, durchgeführt. Anstelle von 5 Min im Blitzlicht-Polymerisationsgerät (Otoflash G 171, NK-Optik, Deutschland) wurde nur 1 Min nachgehärtet. Die Unterkiefermodellzähne wurden nach dem Druck mit einem zahntechnischen Handschleifgerät (Schick, Deutschland) und verschiedenen Schleif- bzw. Polierkörpern behandelt. Dabei wurde die Oberfläche geglättet und poliert.

## **7.5. Analysemethoden und Durchführung der Messungen**

### *Rheologische Untersuchung*

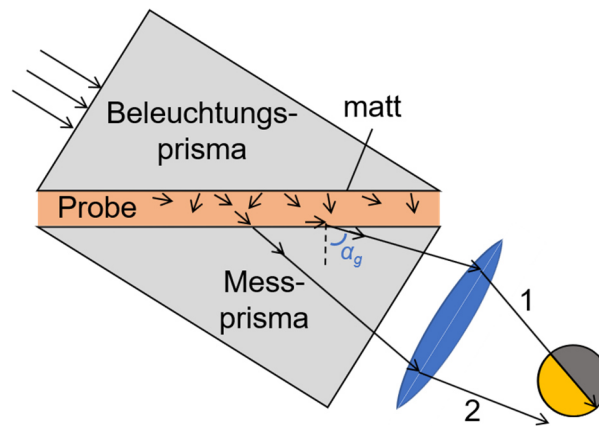
Als wichtigste Kenngröße bei rheologischen Untersuchungen stellt die Viskosität den Fließwiderstand eines Fluids gegen innere Reibung dar und beschreibt somit die Zähflüssigkeit eines Materials. Sie ist definiert als der Quotient aus Schubspannung und Scherrate. Die theoretische Grundlage der Viskositätsbestimmung bildet das Zwei-Platten-Modell, wobei ein Fluid zwischen einer unbewegten unteren Platte und einer mit einer bestimmten Kraft bewegten oberen Platte zu fließen beginnt. Die Schubspannung ergibt sich aus dem Quotienten der auf die obere Platte eingebrachten Kraft und der benetzten Fläche. Die Scherrate berechnet sich aus dem Quotienten der Geschwindigkeit der bewegten Platte und dem Abstand der beiden Platten zueinander. Bei diesem Modell handelt es sich um eine Vereinfachung der Fluidynamik. Ist der Plattenabstand hinreichend klein und tritt ausschließlich laminare Strömung auf, kann

die Viskosität sehr exakt ermittelt werden. Bei einem Kegel-Platte-Aufbau rotiert ein Kegel mit kleinem Neigungswinkel über einer unbewegten Platte, wobei die Theorie des Zwei-Platten-Modells auf den Kegel-Platte-Aufbau übertragen werden kann. Die Schubspannung ist hier abhängig vom Drehmoment und dem Radius des Kegels, die Scherrate von der Drehzahl und dem Neigungswinkel des Kegels.<sup>[209]</sup>

Für die Untersuchung der rheologischen Eigenschaften wurde ein Rheometer mit Kegel-Platte-Aufbau (Bohlin CVO, Bohlin Instruments) verwendet. Der Kegeldurchmesser betrug je nach Viskosität des Materialsystems 20 mm (bei den hochviskosen Kompositen A, B und C aus Kapitel 4.4) oder 40 mm (bei allen weiteren Materialsystemen), der Neigungswinkel  $4^\circ$  und der Abstand des Kegelmittelpunkts zur Platte  $150 \mu\text{m}$ . Die Messungen wurden schubspannungsgesteuert ausgeführt, wobei die Schubspannung von 0 bis 500 Pa kontinuierlich gesteigert und dabei an 15 Messpunkten die Viskosität bestimmt wurde. Die Messungen wurden jeweils bei  $25^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$ , sowie bei den Systemen aus Kapitel 4.3 und 4.4 auch bei  $50^\circ\text{C}$  durchgeführt.

### *Brechzahlmessung*

Bei der Brechzahlmessung mittels Abbe-Refraktometer befindet sich die Probe zwischen dem Beleuchtungs- und dem Messprisma (Abbildung 83). Im Messverfahren mit durchfallendem Licht treten die Lichtstrahlen in das Beleuchtungsprisma ein, werden an der matten Grundfläche gestreut und durchdringen dadurch die Probe in allen Richtungen. Die Lichtstrahlen treffen dabei insbesondere auch streifend auf das Messprisma. Da dieses eine größere Brechzahl als die der zu vermessenden Probe besitzt, führt das streifend einfallende Licht im Messprisma zum Grenzwinkel  $\alpha_g$  der Totalreflexion (Strahlengang 1). Größere Winkel können demnach nicht auftreten. Im Sichtfenster des Refraktometers entsteht dadurch eine scharfe Grenze zwischen hellem und dunklem Bereich. Da der Grenzwinkel abhängig von den Brechzahlen beider Medien (Probe und Messprisma) ist, kann über diese auftretende Grenzlinie (Strahlengang 1) auf die Brechzahl der Probe rückgeschlossen werden.<sup>[156]</sup>



**Abbildung 83:** Schematische Darstellung des Strahlengangs des Lichts in einem Abbe-Refraktometer mit einem Messverfahren mit durchfallendem Licht. (in Anlehnung an <sup>[210]</sup>)

Die Brechzahlen der Proben wurden im ungehärteten Zustand an einem Abbe-Refraktometer (DR-M4, Atago, Japan) bei einer Wellenlänge von 589 nm (Natrium-D-Linie) und einer Temperatur von 20 °C bestimmt.

#### *Transluzenzmessung*

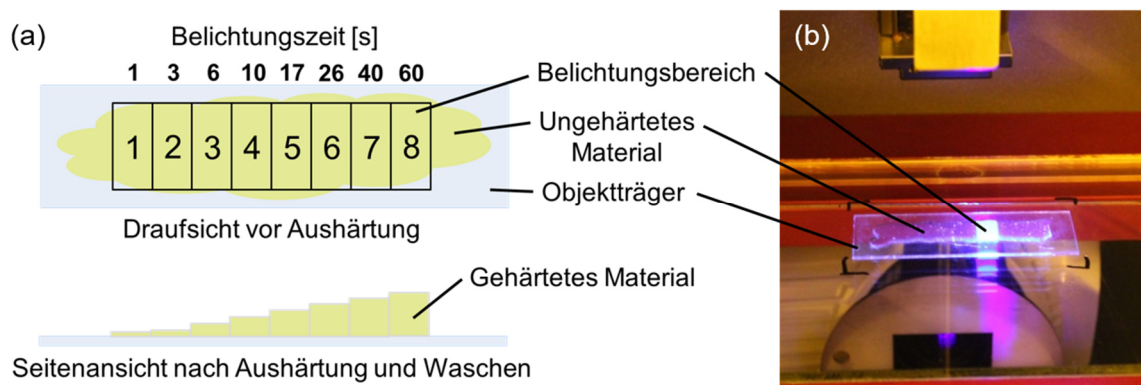
Für die Ermittlung der Transluzenz durch eine Transmissionsmessung am Spektralphotometer wird polychromatisches weißes Licht, z. B. das einer Xenonlampe, in eine Ulbricht-Kugel eingestrahlt. An der matten, weißen Innenbeschichtung der Hohlkugel wird das Licht diffus gestreut und trifft indirekt aus allen Richtungen gleichmäßig auf die Probe, welche sich hinter der Austrittsöffnung befindet. Je nach Art der Probe findet Transmission, Absorption, Streuung, Brechung oder Reflexion statt. Ein Detektor erfasst schließlich die transmittierte Strahlung und wandelt diese in eine spektrale Verteilungskurve um.<sup>[211]</sup>

Die Transluzenzwerte wurden an einem Spektralphotometer (Color i7, X-Rite, USA) ermittelt. Die Beleuchtung mit der Lichtquelle entsprach dem durchschnittlichen Tageslicht (D65) und die Blendengröße betrug  $\varnothing = 6$  mm. Die Prüfplättchen ( $\varnothing = 18$  mm,  $d = 0,2$  mm, 0,5 mm und 2 mm) wurden konventionell in einer Gussform gehärtet. Die Prüfplättchen aus den Kapiteln 4.1.2 und 4.2.1 wurden mittels thermischer Härtung für 4 h bei 100 °C hergestellt. Alle weiteren Prüfplättchen der Arbeit wurden mittels Lichthärtung (Ober- und Unterseite jeweils 120 s) mit einer dentalen Polymerisationslampe (Polofil®Lux, Voco, Deutschland) bei einer Intensität von etwa 1000 mW/cm<sup>2</sup> und einem Abstand von 5 mm hergestellt. Die Werte der spektralen Transmission wurden in

10 nm-Schritten zwischen 380 - 750 nm gemessen. Als Referenz wurde die Transmission ohne Prüfkörper erfasst. Zur Berechnung der spektralen Transmission in % wurde der Quotient der beiden Werte gebildet und mit 100 multipliziert. Um die Transluzenz zu erhalten, wurden schließlich die Mittelwerte der Transmissionen (Summe der Transmissionen bei allen Wellenlängen geteilt durch die Anzahl an Datenpunkten) gebildet. Die ungehärteten Proben wurden in Quarzglasküvettenringen mit variablen Dicken ( $d = 10 \mu\text{m}$ ,  $100 \mu\text{m}$ ,  $0,2 \text{ mm}$ ,  $0,5 \text{ mm}$  und  $2 \text{ mm}$ ) gemessen. Hier wurden bei der Referenzmessung die leeren Küvetten gemessen.

### Schichtstufentest

Zur Ermittlung der Durchhärtungstiefen wurden die Harz- und Harz-Absorber-Systeme gleichmäßig auf einem Glasobjektträger mit einer Schichtdicke von etwa 1 mm verteilt, wie in Abbildung 84b zu sehen, auf der Kalibrierplatte des DLP-Druckers platziert und acht rechteckige Felder nacheinander mit steigender Belichtungsenergie bestrahlt. Dabei wurde die Lichtintensität bei allen Experimenten konstant bei  $\approx 6 \text{ W/m}^2$  gehalten und die Belichtungszeit von 1 s bis 60 s variiert (siehe Abbildung 84a, oben). Danach wurde ungehärtetes Material mit Isopropanol grob entfernt, gefolgt von einem gründlichen Abwaschen im Ultraschallbad in Isopropanol für 40 s. Die Höhen der gehärteten Stufen (siehe Abbildung 84a, unten) wurden mit einem Messschieber ermittelt, um die Durchhärtungstiefen der Materialien zu erhalten. Die Schichtstufentests wurden fünfmal pro Material durchgeführt und für jede Belichtungszeit der Mittelwert der Durchhärtungstiefen gebildet.



**Abbildung 84:** (a) Schema und (b) Fotografie des experimentellen Aufbaus des Schichtstufentests. Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[137]</sup> (Supporting Information) veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, J. Appl. Polym. Sci., 2021, 138, e49691.



### *Bestimmung der Überpolymerisation*

Zur Quantifizierung der Überpolymerisation der gedruckten Bauteile in z-Richtung wurde ein spezielles Bauteilmodell (Brücke) mit einem extremen Überhang (siehe Abbildung 31) entworfen. Die Modellhöhe der Brücke beträgt 7,93 mm und die Modelldicke 1,95 mm. Je Material wurden fünf Brücken DLP-gedruckt und die Nachbehandlung wie in Kapitel 7.4 beschrieben durchgeführt. Die Ist-Höhen und Ist-Dicken wurden mit einem Messschieber ermittelt, die Überpolymerisation mittels Gleichung (10) (siehe Kapitel 4.2) berechnet und die Mittelwerte gebildet. Die Harzsysteme ohne Absorber, die Materialsysteme mit TiO<sub>2</sub>, das Harz-Absorber-System mit DHDMBP und das ZrO<sub>2</sub>-Nanokomposit wurden mit einer Schichtstärke von 100 µm gedruckt, das kommerzielle FotoDent® guide, das Harz-Absorber-System mit TBT und das ZrO<sub>2</sub>-Nanokomposit mit TBT mit 50 µm. Da die Überpolymerisation mit der Belichtungszeit zunimmt, war es das Ziel dieser Tests, die minimal notwendige Belichtungszeit zu finden, bei der die Oberflächenqualität der Bauteile noch nicht beeinträchtigt wird. Daher wurde die Belichtungszeit nach jedem erfolgreichen Druck schrittweise reduziert, bis die Oberfläche oder Struktur der Brücken visuell einen Qualitätsverlust erfuhr. Die geringste Zeit, die benötigt wird, um eine hohe Oberflächenqualität zu erzielen, stellt somit die ideale Belichtungszeit dar. Dementsprechend sind die Druckzeit und die Überpolymerisation so gering wie möglich.

### *Drei-Punkt-Biegeversuch*

Beim Drei-Punkt-Biegeversuch wird auf den auf zwei Auflagerrollen befindlichen Prüfkörper mit einem Prüfstempel eine statische, kontinuierlich zunehmende Kraft  $F$  senkrecht von oben aufgebracht. Der Prüfkörper wird dadurch an der Unterseite auf Zug und an der Oberseite auf Druck belastet. Die Biegefestigkeit  $\sigma_{b,max}$  errechnet sich dabei aus der Stützweite  $L$  der Auflagerrollen, der Probenbreite  $B$  und Probenhöhe  $H$  des Stäbchens und der maximalen Kraft  $F_{b,max}$  über folgende Gleichung.<sup>[13,43,212]</sup>

$$\sigma_{b,max} = \frac{3 \cdot F_{b,max} \cdot L}{2 \cdot B \cdot H^2} \quad (11)$$

Aus der aufgezeichneten Spannung  $\sigma$  und der Durchbiegung kann das Biegespannungs-Durchbiegungs-Diagramm aufgetragen sowie das Verformungsverhalten eines Werkstoffs und dessen charakteristische Kennwerte ermittelt werden. Über die Steigung des

linearen Bereichs, der sogenannten Hooke'schen Geraden, ergibt sich der Elastizitätsmodul (E-Modul) des Werkstoffs. Diejenige Spannung, bei der 0,2 % Biegung nach Entlastung der Probe zurückbleibt, wird als Biegegrenze  $\sigma_{b0,2}$  bezeichnet und beschreibt den Übergang vom elastischen zum plastischen Bereich. Der Biegeversuch ist aufgrund der einfachen und leicht herzustellenden Prüfkörpergeometrie (Stäbchenform) und dem Prüfaufbau ohne feste Einspannung des Prüfkörpers gut geeignet für die Festigkeitsprüfung von spröden Werkstoffen, welche besonders sensibel auf Oberflächendefekte reagieren und zudem eine ausgeprägte Empfindlichkeit bei schräger Einspannung in der Prüfvorrichtung zeigen.<sup>[213,214]</sup>

Die Drei-Punkt-Biegeversuche zur Bestimmung von Biegefestigkeit und Biege-E-Modul wurden in Anlehnung an die Prüfnorm DIN EN ISO 4049: 2009<sup>[215]</sup> an einer Universaltestmaschine Z100 von Zwick/Roell (Deutschland) mit einer 100 N-Kraftmessdose bei einer Belastungsgeschwindigkeit von 3 mm/Min durchgeführt. Der Abstand zwischen den Auflagerrollen betrug 20 mm. Der E-Modul wurde im linearen Bereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve zwischen 10 und 20 MPa bestimmt. Je Material wurden jeweils zehn stäbchenförmige Prüfkörper konventionell ( $2 \times 2 \times 25 \text{ mm}^3$ ) und DLP-gedruckt ( $2 \times 2 \times 27 \text{ mm}^3$ , xyz-Richtung) hergestellt. Die konventionell mittels Formguss hergestellten Prüfkörper wurden bei den Systemen mit DBPO für 4 h bei 100 °C thermisch gehärtet und bei allen Systemen nur mit LTPO, sowie bei den kommerziellen Materialien mit einer dentalen Polymerisationslampe (Polofil®Lux, Voco, Deutschland) bei einer Intensität von etwa 1000 mW/cm<sup>2</sup> und einem Abstand von 5 mm zweimal für 100 s (Vorder- und Rückseite) lichtgehärtet. Bei den DLP-gedruckten Prüfkörpern aus Kapitel 4.1 betrug die Schichtstärke 100 µm, wenn nicht anders angegeben. Bei den Prüfkörpern aus Kapitel 4.2 betrug die Schichtstärke 100 µm für alle Harzsysteme ohne Absorber und die Harz-Absorber-Systeme mit DHDMBP und 25 µm für alle Harz-Absorber-Systeme mit TBT und für die ZrO<sub>2</sub>-Nanokomposite. Bei den Prüfkörpern aus Kapitel 4.4 betrug die Schichtstärke 50 µm. Die Nachbehandlung der Stäbchen wurde wie in Kapitel 7.4 beschrieben durchgeführt. Die Prüfkörper wurden mit einem Schleifpapier der Körnung 1200 geschliffen und bis zur Prüfung für 24 h bei 40 °C trocken gelagert.

### *Druckversuch*

Bei der Verwendung im dentalen Bereich müssen Werkstoffe insbesondere auch Druckbeanspruchungen standhalten.<sup>[195]</sup> Für solche Einsatzgebiete stellt der Druckversuch eine geeignete Methode zur Ermittlung der Werkstoffkenngrößen dar. Dabei wird der sich zwischen zwei flachen Platten befindliche Prüfkörper mit zunehmender Kraft  $F$  gestaucht. Das Verhältnis von Höhe zu Dicke des Prüfkörpers, welcher zumeist zylinderförmig ist, darf nicht größer als zwei sein, um ein Abknicken zu verhindern. Aus dem Druckspannungs-Stauchungs-Diagramm kann, analog zum Biegeversuch, der Druck-E-Modul ermittelt werden. Die Druckfestigkeit  $\sigma_{d,max}$  ergibt sich über die maximale Kraft  $F_{d,max}$  und die Querschnittsfläche  $A$  bzw. den Durchmesser  $D$  des Zylinders wie folgt.<sup>[212]</sup>

$$\sigma_{d,max} = \frac{F_{d,max}}{A} = \frac{4 \cdot F_{d,max}}{D^2 \cdot \pi} \quad (12)$$

Diejenige Spannung, bei der 0,2 % Stauchung nach Entlastung der Probe zurückbleibt, wird als Stauchgrenze  $\sigma_{d0,2}$  bezeichnet und beschreibt den Übergang vom elastischen zum plastischen Bereich. Der Druckversuch eignet sich ebenso wie der Biegeversuch sehr gut für die Charakterisierung spröder Materialien.<sup>[193,195]</sup> Zudem kann die Prüfkörperqualität sehr gut mit dem Druckversuch überprüft werden,<sup>[196]</sup> da die Druckfestigkeit im Vergleich zur Biegefestigkeit viel empfindlicher gegenüber Defekten, wie Blasen, im Prüfkörper reagiert.

Die Druckversuche zur Bestimmung von Druckfestigkeit und Druck-E-Modul wurden an einer Universaltestmaschine Z100 von Zwick/Roell (Deutschland) mit einer 20 kN-Kraftmessdose bei einer Belastungsgeschwindigkeit von 1 mm/Min durchgeführt. Der E-Modul wurde im linearen Bereich der Spannungs-Stauchungs-Kurve zwischen 20 und 30 MPa bestimmt. Je Material wurden jeweils zehn zylinderförmige Prüfkörper ( $\varnothing = 4$  mm,  $h = 7$  mm) konventionell und DLP-gedruckt hergestellt. Die konventionell mittels Formguss hergestellten Prüfkörper wurden in einem Lichthärtegerät (Spectramat, Ivoclar Vivadent, Liechtenstein) zweimal (Ober- und Unterseite) für 100 s (Harzsystem A und Komposit A) bzw. 150 s (Harzsysteme B und C, Komposite B und C) gehärtet. Anschließend wurden die Prüfkörper mit einer dentalen Polymerisationslampe (Polofil®Lux, Voco, Deutschland) bei einer Intensität von etwa 1000 mW/cm<sup>2</sup> und einem Abstand von 10 mm auf einem Drehteller für 60 s lichtgehärtet. Bei den

DLP-gedruckten Prüfkörpern betrug die Schichtstärke 50 µm. Die Nachbehandlung der Zylinder wurde wie in Kapitel 7.4 beschrieben durchgeführt. Die Prüfkörper wurden bis zur Prüfung für 24 h bei 40 °C trocken gelagert.

### *Vickershärtemessung*

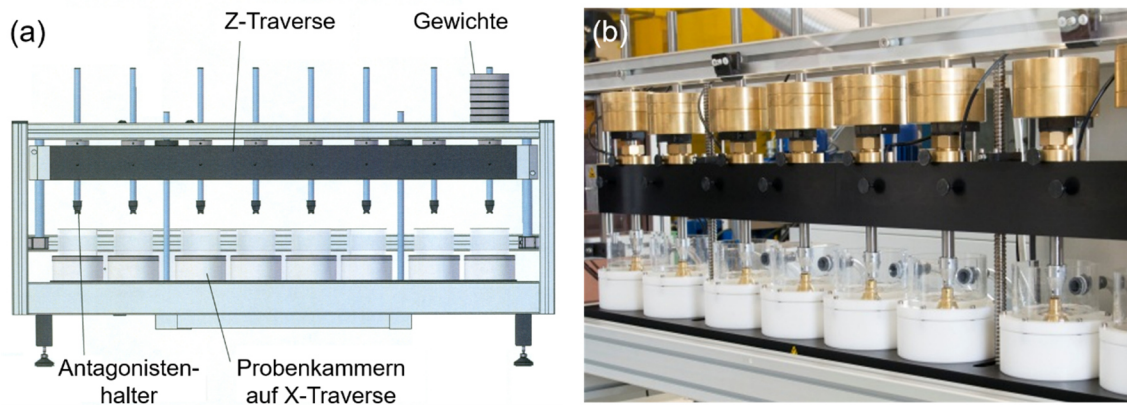
Die Bestimmung der Härte nach Vickers zählt zu den Härteprüfverfahren mit statischer Krafteinwirkung. Dabei wird als Eindringkörper eine regelmäßige vierseitige Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von 136° verwendet. Diese wird mit einer definierten Kraft und Zeit auf die flache Probenoberfläche gedrückt. Aus der Größe des Eindrucks und der Prüfkraft errechnet sich der Härtewert. Der elastische Teil des Eindrucks wird dabei nicht berücksichtigt. Bei der Angabe des Härtewerts werden die Prüfkraft in der Einheit Kilopond (1 N = 0,102 kp) sowie die Belastungsdauer mit angegeben. Bei einer Messung mit beispielsweise einer Prüfkraft von 5 kp und einer Belastungsdauer von 25 s lautet die korrekte Angabe eines Ergebnisses: 20 HV 5/25. Standardbelastungsdauern von 10 - 15 s müssen bei der Angabe des Ergebnisses nicht aufgeführt werden.<sup>[216,217]</sup>

Die Vickershärteprüfung wurde mit den für die Transluzenzmessung hergestellten Prüfkörpern durchgeführt und erfolgte mit dem Härteprüfgerät V-100-C1 (Leco, USA) bei einer Prüfkraft von 1 kp und einer Belastungsdauer von 10 s. Für eine bessere visuelle Sichtbarkeit der Eindrücke wurden die Plättchen vorher mit einem Farbstift eingefärbt. Es wurden jeweils zehn Stellen vermessen und der Mittelwert aus den Härtewerten gebildet, wobei der jeweils höchste und niedrigste Wert nicht berücksichtigt wurde.

### *Abrasionsmessung am Kausimulator*

Verschleiß ist ein Prozess, der durch den mechanischen Kontakt sich berührender Oberflächen, die sich relativ zueinander bewegen, erfolgt.<sup>[9,200]</sup> Bei Zähnen, egal ob natürlich oder künstlich, findet ständig Abrasion statt, wie z. B. beim Kauen von Nahrungsmitteln oder beim Zähneputzen.<sup>[1,9]</sup> Da der Zahnverschleiß irreversibel ist, handelt es sich um einen lebenslänglichen kumulativen Prozess.<sup>[1]</sup> Eine weit verbreitete in-vitro-Testmethode, mit der der Verlust an Zahnhartsubstanz durch Verschleiß untersucht werden kann, stellt die Kausimulation dar. Im Kausimulator sollen die physiologischen Bedingungen im Mund möglichst gut nachgebildet werden. Dieser ist

aus mehreren Prüfkammern aufgebaut (Abbildung 85), in denen die Prüfkörper platziert sind. Über Antagonisten, welche den Gegenzahn darstellen, wird durch zyklische Bewegungen Verschleiß an den Prüfkörpern verübt. Dabei wirkt eine definierte Last in Form von aufgelegten Gewichtsscheiben auf die Prüfkörper. Mit einem zusätzlichen Thermocyclingsystem können die realen Temperaturwechselbedingungen im Mund simuliert werden.<sup>[11,19]</sup>



**Abbildung 85:** (a) Schematischer Aufbau und (b) Fotografie eines Kausimulators.

Die Verschleißversuche wurden am Kausimulator (CS-4.8, SD Mechatronik, Deutschland) durchgeführt. Acht Prüfkörper wurden je Material hergestellt. Dafür wurde das Material in sandgestrahlte Probentöpfe ( $\varnothing = 10$  mm) eingebettet und mit einer dentalen Polymerisationslampe (Polofil®Lux, Voco, Deutschland) bei einer Intensität von etwa  $1000 \text{ mW/cm}^2$  und einem Abstand von 5 mm für 100 s lichtgehärtet. Anschließend wurden die Prüfkörper in einem Blitzlicht-Polymerisationsgerät (Otoflash G 171, NK-Optik, Deutschland) für 5 Min unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre lichtinduziert nachgehärtet, die Oberfläche der Prüfkörper an einem Rotationsschleifer mit SiC-Papier immer feiner werdender Körnung (500, 1000, 2400 und 4000) geschliffen und auf einer Polierscheibe mit Diamant-Polierpaste ( $1 \mu\text{m}$ ) poliert. Die Prüfkörper wurden bis zur Prüfung für 24 h bei  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  trocken gelagert. Als Antagonisten wurden Kugeln aus einer hochverdichteten Aluminiumoxidkeramik (Degussit) mit einem Durchmesser von  $\varnothing = 5$  mm mit Polymethylmethacrylat in die Probentöpfe eingebettet.

Beim Verschleißversuch wurden die Prüfkörper im zweiachsigen Kausimulator mit 59 N dynamisch beansprucht. Die Antagonisten wurden dabei zyklisch auf die Prüfkörper abgesenkt und wieder angehoben. Die Prüfkörper wurden 300.000 Zyklen

(1 mm Horizontalbewegung mit 40 mm/s Horizontalgeschwindigkeit, 2 mm Auf- und Abwärtshub mit 60 mm/s Auf- und Abwärtsgeschwindigkeit) bei einer Simulationsfrequenz von 1,6 Hz ausgesetzt (entspricht etwa 51 h). Gleichzeitig wurden die Prüfkörper einem Thermocycling unterzogen und dabei abwechselnd mit Wasser bei 4 und 56 °C gespült. Die Spüldauern betragen jeweils 30 s. Der Substanzverlust auf der Oberfläche wurde anschließend mit einem Laserscanningmikroskop untersucht.

### *Laserscanningmikroskopische Untersuchung*

Die Laserscanningmikroskopie ist eine rasternde Bildgebungsmethode, welche 3D-Bilder erzeugen kann. Durch ein Objektiv wird der Laser auf die Probe fokussiert. Fluoreszenzlicht und reflektiertes Licht werden mit Hilfe eines Photomultipliers detektiert und das Bild durch Abscannen des kompletten Messbereichs der Probe erzeugt.<sup>[218]</sup> Die Verschleißmessung der Abrasionsversuche wurde an einem Laserscanningmikroskop VK-X200 (Keyence, Japan) durchgeführt. Bei der Auswertung mit der Analyse-Software VK-X100/VK-X20 (Keyence, Japan) wurde über eine Erhebungsmessung das Volumen und die Querschnittsfläche, und über eine Profilmessung die Tiefe der durch das abgetragene Material entstandenen Vertiefungen in den Proben ermittelt. Es wurde jeweils der höchste und niedrigste Wert der acht Proben nicht berücksichtigt und der Mittelwert der restlichen Werte gebildet. Zudem wurden die Mittenrauwerte  $R_a$  der Prüfkörper vor und nach den Abrasionsversuchen gemessen.

### *Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung*

Mit der Rasterelektronenmikroskopie werden Oberflächen untersucht, indem ein feingebündelter Primärelektronenstrahl über die Probe geführt wird. Dabei finden Wechselwirkungen mit der Objektoberfläche statt, wobei unterschiedliche Elektronen bzw. Röntgenstrahlung emittiert werden. Sogenannte Sekundärelektronen sind niederenergetisch und gehen aus oberflächennahen Bereichen der Probe hervor. Durch deren Detektion kann insbesondere die Topographie einer Probe gut abgebildet werden. Rückstreuielektronen besitzen eine höhere Energie, wobei die Rückstreuung mit der Ordnungszahl eines Elements zunimmt und dementsprechend die Bereiche schwerer Elemente heller wirken. Mit ihrer Detektion kann der Materialkontrast dargestellt und damit Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung analysiert werden. Für die

jeweiligen Signale stehen verschiedene Detektoren zur Verfügung (z. B. SE2- und InLens-Detektor für Sekundärelektronen und BSE-Detektor für Rückstreuelektronen).<sup>[219]</sup>

Für die Oberflächenbetrachtung der gedruckten Prüfstäbchen des Komposits A (Kapitel 4.4.2.2) wurde die entsprechende Stelle des Prüfstäbchens herausgetrennt. Für die Analyse der Partikelverteilung der Komposite A, B und C (Kapitel 4.4.2.3) wurde der Querschnitt von DLP-gedruckten und konventionell hergestellten Prüfstäbchen betrachtet. Die Stäbchen wurden in der Mitte durchtrennt, an einem Rotationsschleifer mit SiC-Papier immer feiner werdender Körnung (500, 1200, 2500 und 4000) geschliffen und auf einer Polierscheibe mit Diamant-Polierpaste (1  $\mu\text{m}$ ) poliert. Alle Proben wurden mit Kohlenstoffleitpaste versehen und mit Kohlenstoff bedampft. Bei der Untersuchung am Rasterelektronenmikroskop (Supra 25, Carl Zeiss, Deutschland) wurde in Kapitel 4.4.2.3 der BSE-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV und einem Arbeitsabstand von 5 - 7 mm und in Kapitel 4.4.2.2 der InLens- oder SE2-Detektor bei 1,5 - 3 kV und 2 - 5 mm verwendet.

### *Magnetische Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)*

Die Messungen zur magnetischen Kernspinresonanzspektroskopie wurden an einem Bruker-Spectrospin 400 UltraShield-Spektrometer (Bruker, USA) bei 22 °C und Messfrequenzen von 400 MHz für die  $^1\text{H}$ -, 101 MHz für die  $^{13}\text{C}$ - und 76 MHz für die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren durchgeführt. Alle  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Spektren wurden  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelt aufgenommen. Die Zuordnung der Signale wurde zum Teil durch DEPT-Experimente unterstützt. Als deuterierte Lösungsmittel wurden Aceton- $\text{d}_6$  und Chloroform- $\text{d}_1$  verwendet. Dabei diente Tetramethylsilan als interner Standard ( $\delta = 0,00$  ppm), worauf die angegebenen chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) referenziert wurden. Zur Angabe der Signalmultiplizitäten wurden die Abkürzungen „s“ (Singulett), „d“ (Dublett) und „m“ (Multipllett) verwendet.

### *UV-Vis-Spektroskopie*

Die Absorptionsspektren der Lichtabsorber und des Photoinitiators wurden an einem UV-Vis NIR-Spektrophotometer 3100 von Shimadzu (Japan) mit einer 1 cm Quarzglas-küvette gemessen. Die Substanzen wurden dafür in Acetonitril in einer Konzentration von 0,1 mmol/l für die Absorber und 5 mmol/l für den Photoinitiator gelöst.

### *Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)*

Die Proben wurden in flüssiger Form an einem FT-IR-Spektrometer Nicolet iS5 (Thermo Scientific, USA) vermessen. Die Spektren wurden in einem Wellenzahlbereich von  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  und mit 16 Wiederholungen aufgenommen. Zur Angabe der Bandenintensitäten wurden die Abkürzungen „s“ (stark) und „m“ (mittel) verwendet.

### *Raman-Spektroskopie*

Der Polymerisationsumsatz wurde anhand des C=C-Bindungsgehalts der Methacrylat- und Acrylatgruppen mit einem Raman-Spektrometer RFS 100 von Bruker (USA) bestimmt. Hierfür wurde die Bande der C=C-Streckschwingung ( $\nu_{\text{C=C}}$ ) der gehärteten Prüfkörper bei etwa  $1630 \text{ cm}^{-1}$  genutzt. Als Referenz wurden die ungehärteten Harzsysteme gemessen. Beide Spektren wurden an der Si-O-Si-Vibrationsbande bei etwa  $430 - 550 \text{ cm}^{-1}$  normiert. Der Polymerisationsumsatz wurde über das Verhältnis der Flächen der C=C-Banden der gehärteten Prüfkörper und der ungehärteten Harzsysteme berechnet. Für Kapitel 4.2.2.5 wurden je Material zwei zylinderförmige Prüfkörper ( $\varnothing = 12 \text{ mm}$ ,  $h = 12 \text{ mm}$ ) mittels DLP-Druck hergestellt. Das Harzsystem 1 ohne Absorber wurde mit einer Schichtstärke von  $100 \mu\text{m}$  gedruckt, das Harz-Absorber-System mit TBT mit  $25 \mu\text{m}$ . Nach dem Druck wurden die Prüfkörper im Ultraschallbad in Isopropanol gewaschen, für 30 Min bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt und anschließend in einem Blitzlicht-Polymerisationsgerät (Otoflash G 171, NK-Optik, Deutschland) für 5 Min unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre nachgehärtet. Anschließend wurden die Prüfkörper einem zusätzlichen lichtinduzierten (5 Min mit einem Punktstrahler bluepoint LED eco (Hoenle AG, Deutschland)) oder thermisch induzierten (2 h bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) Nachhärtungsschritt unterzogen. Nach jedem Schritt (Waschen, Nachhärtung, zusätzliche Nachhärtung) wurde der Polymerisationsumsatz gemessen. Zum Vergleich wurden Prüfkörper des Harzsystems 1 ohne Absorber konventionell mittels Formguss und Lichthärtung für 120 s mit einer dentalen Polymerisationslampe (Polofil®Lux, Voco, Deutschland) bei einer Intensität von etwa  $1000 \text{ mW/cm}^2$  und einem Abstand von 3 cm hergestellt. Die Prüfkörper der Harzsysteme A, B und C aus Kapitel 4.4.2.4 wurden ebenso konventionell hergestellt und danach im Blitzlicht-Polymerisationsgerät für 5 Min unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre nachgehärtet.



### *Zytotoxizitätstest*<sup>7</sup>

Je Material wurden sechs Prüfplättchen ( $\varnothing = 20 \text{ mm}$ ,  $h = 2 \text{ mm}$ ) in einer Form mittels Lichthärtung mit einer dentalen Polymerisationslampe (Polofil®Lux, Voco, Deutschland) bei einer Intensität von etwa  $1000 \text{ mW/cm}^2$  und einem Abstand von  $1 \text{ cm}$  für zweimal  $120 \text{ s}$  (Ober- und Unterseite) hergestellt. Anschließend wurden die Prüfplättchen in einem Blitzlicht-Polymerisationsgerät (Otoflash G 171, NK-Optik, Deutschland) für  $5 \text{ Min}$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre lichtinduziert nachgehärtet, gefolgt von einem thermisch induzierten Nachhärtungsschritt für  $2 \text{ h}$  bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer abschließenden Gamma-Sterilisation. Als Material zur Negativkontrolle wurde ein *High Density Polyethylene Film* („Polyethylen hoher Dichte“, RM-C), das bei der Prüfung nach ISO 10993 keine zytotoxische Reaktion hervorruft, verwendet. Als Material zur Positivkontrolle diente ein mit Zink-Diethyldithiocarbamat stabilisiertes Polyurethan (RM-A). Dieses ruft bei der Prüfung nach ISO 10993 eine reproduzierbare zytotoxische Reaktion hervor. Als Zelltyp wurden MRC-5-Zellen (Organismus: human; Gewebe: Lunge; Morphologie: Fibroblasten, adhärenzte Zellen) eingesetzt. Extrakttests wurden anhand von WST-1-Assays (*water soluble tetrazolium*) und BrdU-Assays nach ISO 10993<sup>[220]</sup> durchgeführt. Beim WST-1-Assay wird das Tetrazoliumsalz (4-[3-(4-Iodophenyl)-2-(4-nitrophenyl)-2H-5-tetrazolio]-1,3-Benzol-Disulfonat) von viablen Zellen enzymatisch in Formazan umgesetzt.<sup>[186,187]</sup> Das Basenanalogen 5-Bromo-2'-desoxyuridin beim BrdU-Assay dient zum Nachweis der DNA-Replikation bei der Proliferation von Zellen. Die Stoffwechselaktivität und Zellproliferation wurden im Plattenreader bestimmt. In den WST-1- und BrdU-Tests werden toxische Effekte durch die Abnahme der gemessenen Extinktionen der Reaktionsprodukte bestimmt. Ebenso wurden Direktkontakttests unter Verwendung der Fluoreszenzlösung (Propidiumiodid/Fluoresceindiaceetat) nach ISO 10993<sup>[220]</sup> durchgeführt und mittels eines Inversdurchlichtmikroskops (IX70, Olympus, Japan) mit Phasenkontrast und Fluoreszenzeinrichtung analysiert. Die Aufnahmen wurden bei einer  $100\text{x}$ -Vergrößerung erfasst.

---

<sup>7</sup> Die Zytotoxizitätstests wurden von Sylvia Wagner und Sascha Wien (Fraunhofer-Institut für Biomedizinische Technik IBMT) durchgeführt und ausgewertet.

### *Thermogravimetrische Messung (TG)*

Bei der Thermogravimetrie handelt es sich um eine analytische Methode, bei der die Probe erhitzt und dabei die Massenänderung mit der Temperatur detektiert wird. Dabei können Rückschlüsse auf den Anteil an zersetzbaren Bestandteilen gezogen werden.<sup>[221,222]</sup> Für die thermogravimetrischen Messungen wurden 20 - 30 mg aus dem jeweiligen DLP-gedruckten Stäbchen herausgetrennt. Die Messung wurde an einer thermischen Analyse-Apparatur (STA 449C, Netzsch, Deutschland) bei einer Temperatur von 32 °C bis 700 °C und einer Aufheizrate von 10 K/Min durchgeführt.

## 8. Literatur

- [1] Z. R. Zhou, J. Zheng, *Proc. Inst. Mech. Eng., Part J*, **2006**, *220*, 739-754.
- [2] Z. R. Zhou, J. Zheng, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2008**, *41*, 113001.
- [3] Statistisches Bundesamt, *Demografischer Wandel*, abrufbar unter: [https://www.destatis.de/DE/Themen/Querschnitt/Demografischer-Wandel/\\_inhalt.html](https://www.destatis.de/DE/Themen/Querschnitt/Demografischer-Wandel/_inhalt.html) (zuletzt geprüft am 4. Januar 2021).
- [4] N. Ilie, B. Stawarczyk, *Direkte und indirekte Komposite*, in: M. Rosentritt, N. Ilie, U. Lohbauer (Hrsg.), *Werkstoffkunde in der Zahnmedizin: Moderne Materialien und Technologien*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2018**, 183-237.
- [5] S. J. Kim, H. H. Son, B. H. Cho, I. B. Lee, C. M. Um, *J. Dent.*, **2009**, *37*, 102-107.
- [6] J.-S. An, H.-H. Son, S. Qadeer, S.-W. Ju, J.-S. Ahn, *Acta Odontol. Scand.*, **2013**, *71*, 120-129.
- [7] S. Nayar, U. Aruna, W. M. Bhat, *J. Pharm. Bioallied. Sci.*, **2015**, *7*, 282-284.
- [8] V. A. R. Barão, H. Gennari-Filho, M. C. Goiato, D. M. dos Santos, A. A. Pesqueira, *J. Craniofac. Surg.*, **2010**, *21*, 2007-2012.
- [9] C. P. Turssi, B. de Moraes Purquerio, M. C. Serra, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, **2003**, *65*, 280-285.
- [10] A. Z. Yildirim Bicer, D. Karakis, A. Dogan, F. Mert, *J. Compos. Mater.*, **2015**, *49*, 2599-2607.
- [11] I. Sarikaya, Y. Hayran, *BMC Oral Health*, **2018**, *18*, 146.
- [12] P. Lambrechts, K. Goovaerts, D. Bharadwaj, J. de Munck, L. Bergmans, M. Peumans, B. van Meerbeek, *Wear*, **2006**, *261*, 980-986.
- [13] J. Manhart, K.-H. Kunzelmann, H. Y. Chen, R. Hickel, *Dent. Mater.*, **2000**, *16*, 33-40.
- [14] E. J. Burke, A. J. Qualtrough, *Br. Dent. J.*, **1994**, *176*, 53-60.
- [15] S. Klapdohr, N. Moszner, *Monatshefte für Chemie*, **2005**, *136*, 21-45.
- [16] B. Pratap, R. K. Gupta, B. Bhardwaj, M. Nag, *Jpn. Dent. Sci. Rev.*, **2019**, *55*, 126-138.
- [17] M.-H. Chen, *J. Dent. Res.*, **2010**, *89*, 549-560.
- [18] E. Habib, R. Wang, Y. Wang, M. Zhu, X. X. Zhu, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **2016**, *2*, 1-11.
- [19] E. C. Yilmaz, R. Sadeler, *Sci. Eng. Compos. Mater.*, **2018**, *25*, 781-787.
- [20] G. Schottner, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3422-3435.
- [21] K.-H. Haas, *Adv. Eng. Mater.*, **2000**, *2*, 571-582.

- [22] M. Zimmermann, A. Mehl, *CAD/CAM-Technologie*, in: M. Rosentritt, N. Ilie, U. Lohbauer (Hrsg.), *Werkstoffkunde in der Zahnmedizin: Moderne Materialien und Technologien*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2018**, 425-446.
- [23] L. Sa, L. Kaiwu, C. Shenggui, Y. Junzhong, J. Yongguang, W. Lin, R. Li, *J. Mater. Sci.*, **2019**, *54*, 3309-3318.
- [24] S. Reich, B. Wöstmann, *Digitale Abformmethoden*, in: M. Rosentritt, N. Ilie, U. Lohbauer (Hrsg.), *Werkstoffkunde in der Zahnmedizin: Moderne Materialien und Technologien*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2018**, 409-446.
- [25] L. Lin, Y. Fang, Y. Liao, G. Chen, C. Gao, P. Zhu, *Adv. Eng. Mater.*, **2019**, *21*, 1801013.
- [26] J. Stampfl, R. Gmeiner, *Additive Fertigung in der digitalen Zahnmedizin*, in: M. Rosentritt, N. Ilie, U. Lohbauer (Hrsg.), *Werkstoffkunde in der Zahnmedizin: Moderne Materialien und Technologien*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2018**, 448-454.
- [27] E. Anadioti, B. Kane, E. Soulas, *Curr. Oral Health Rep.*, **2018**, *5*, 133-139.
- [28] U. Berger, A. Hartmann, D. Schmid, *3D-Druck - Additive Fertigungsverfahren: Rapid Prototyping, Rapid Tooling, Rapid Manufacturing*, Verlag Europa-Lehrmittel - Nourney Vollmer GmbH & Co. KG, Haan-Gruiten, 2. Aufl., **2017**.
- [29] A. Gebhardt (Hrsg.), *3D-Drucken in Deutschland: Entwicklungsstand, Potenziale, Herausforderungen, Auswirkungen und Perspektiven*, Shaker Verlag, Aachen, **2015**.
- [30] A. Gebhardt, J. Kessler, L. Thurn, *3D-Drucken: Grundlagen und Anwendungen des Additive Manufacturing (AM)*, Carl Hanser Verlag, München, 2. Aufl., **2016**.
- [31] H. Li, L. Song, J. Sun, J. Ma, Z. Shen, *Adv. Appl. Ceram.*, **2019**, *118*, 30-36.
- [32] J. D'haese, T. van de Velde, A. Komiyama, M. Hultin, H. de Bruyn, *Clin. Implant Dent. Relat. Res.*, **2012**, *14*, 321-335.
- [33] M. Reymus, A. Kessler, B. Stawarczyk, *Kunststoffe im 3-D-Druck: ein Muss oder Trend?*, abrufbar unter: <https://www.quintessence-publishing.com/deu/de/news/zahntechnik/materialien/kunststoffe-im-3-d-druck-ein-muss-oder-trend> (zuletzt geprüft am 21. Januar 2021).
- [34] X. Li, B. Xie, J. Jin, Y. Chai, Y. Chen, *Proc. Manufact.*, **2018**, *26*, 1023-1033.
- [35] Bego GmbH & Co. KG, *Produktbeschreibung VarseoSmile Crown plus*, abrufbar unter: [https://www.bego.com/fileadmin/user\\_downloads/Mediathek/3D-Druck/Materialien/DE\\_Gebrauchsanweisungen/VarseoSmileCrown-plus/de\\_81855\\_0001\\_br\\_de.pdf](https://www.bego.com/fileadmin/user_downloads/Mediathek/3D-Druck/Materialien/DE_Gebrauchsanweisungen/VarseoSmileCrown-plus/de_81855_0001_br_de.pdf) (zuletzt geprüft am 9. November 2020).
- [36] H. Czichos, B. Skrotzki, F.-G. Simon, *Das Ingenieurwissen: Werkstoffe*, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, **2014**.

- [37] E. Hellwig, E. Schäfer, J. Klimek, T. Attin, *Einführung in die Zahnerhaltung: Prüfungswissen Kariologie, Endodontologie und Parodontologie*, Deutscher Zahnärzte Verlag, Köln, 7. Aufl., **2018**.
- [38] M. Gente, M. Willamowski, *Zahnärztliche Werkstoffkunde: Praxisorientiertes und praxiswirksames Expertenwissen für Studierende der Zahnmedizin, Zahntechniker und Zahnärzte*, Spitta Verlag, Balingen, **2018**, 46-120.
- [39] M. M. Karabela, I. D. Sideridou, *Dent. Mater.*, **2011**, *27*, 825-835.
- [40] X. Miao, M. Zhu, Y. Li, Q. Zhang, H. Wang, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **2012**, *22*, 94-99.
- [41] H. Wolter, W. Storch, H. Ott, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1994**, *346*, 143.
- [42] K.-H. Haas, H. Wolter, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1999**, *4*, 571-580.
- [43] R. Marxkors, H. Meiners, J. Geis-Gerstorfer, *Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde: Vom Defekt zur Restauration*, Deutscher Zahnärzte Verlag, Köln, 6. Aufl., **2008**.
- [44] J. Burgess, R. Walker, J. M. Davidson, *Pediatr. Dent.*, **2002**, *25*, 465-479.
- [45] M. Rosentritt, *Kunststoffe*, in: M. Rosentritt, N. Ilie, U. Lohbauer (Hrsg.), *Werkstoffkunde in der Zahnmedizin: Moderne Materialien und Technologien*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2018**, 130-181.
- [46] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 3559-3592.
- [47] N. Moszner, T. Hirt, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2012**, *50*, 4369-4402.
- [48] G. Müller, *Forschung mit Biss - Dentale Restauration mit ORMOCER®en*, in: H.-J. Warnecke, H.-J. Bullinger (Hrsg.), *Kunststück Innovation: Praxisbeispiele aus der Fraunhofer-Gesellschaft*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2003**, 107-112.
- [49] H. Wolter, W. Storch, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1994**, *2*, 93-96.
- [50] M. Yakout, M. A. Elbestawi, S. C. Veldhuis, *Solid State Phenom.*, **2018**, *278*, 1-14.
- [51] J. Edgar, S. Tint, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, **2015**, *59*, 193-198.
- [52] J. Breuninger, R. Becker, A. Wolf, S. Rommel, A. Verl, *Generative Fertigung mit Kunststoffen: Konzeption und Konstruktion für Selektives Lasersintern*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2013**, 23-112.
- [53] S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 10212-10290.
- [54] P. Stavropoulos, P. Foteinopoulos, *Manufacturing Rev.*, **2018**, *5*, 2.
- [55] H. Bikas, P. Stavropoulos, G. Chryssolouris, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **2016**, *83*, 389-405.
- [56] R. van Noort, *Dent. Mater.*, **2012**, *28*, 3-12.

- [57] K. V. Wong, A. Hernandez, *ISRN Mech. Eng.*, **2012**, 2012, 1-10.
- [58] P. Shakor, S. Nejadi, G. Paul, S. Malek, *Front. Built Environ.*, **2019**, 4, 85.
- [59] M. M. Francois, A. Sun, W. E. King, N. J. Henson, D. Turret, C. A. Bronkhorst, N. N. Carlson, C. K. Newman, T. Haut, J. Bakosi, J. W. Gibbs, V. Livescu, S. A. Vander Wiel, A. J. Clarke, M. W. Schraad, T. Blacker, H. Lim, T. Rodgers, S. Owen, F. Abdeljawad, J. Madison, A. T. Anderson, J.-L. Fattebert, R. M. Ferencz, N. E. Hodge, S. A. Khairallah, O. Walton, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2017**, 21, 198-206.
- [60] G. Mitteramskogler, R. Gmeiner, R. Felzmann, S. Gruber, C. Hofstetter, J. Stampfl, J. Ebert, W. Wachter, J. Laubersheimer, *Addit. Manuf.*, **2014**, 1-4, 110-118.
- [61] I. Bahnini, M. Rivette, A. Rechia, A. Siadat, A. Elmesbahi, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **2018**, 97, 147-161.
- [62] J. Stampfl, S. Baudis, C. Heller, R. Liska, A. Neumeister, R. Kling, A. Ostendorf, M. Spitzbart, *J. Micromech. Microeng.*, **2008**, 18, 125014.
- [63] J. Schiltz, A. Rosenberger, T. Render, B. A. Gatrell, H. Qu, C. Steiner, P. McGinn, S. Schmid, *Proc. Manufact.*, **2019**, 34, 780-788.
- [64] N. Alharbi, R. B. Osman, D. Wismeijer, *Int. J. Prosthodont.*, **2016**, 29, 503-510.
- [65] A. Barazanchi, K. C. Li, B. Al-Amleh, K. Lyons, J. N. Waddell, *J. Prosthodontics*, **2017**, 26, 156-163.
- [66] S. Gali, S. Sirsi, *JDOR*, **2015**, 11, 37-40.
- [67] A. Urrios, C. Parra-Cabrera, N. Bhattacharjee, A. M. Gonzalez-Suarez, L. G. Rigat-Brugarolas, U. Nallapatti, J. Samitier, C. A. DeForest, F. Posas, J. L. Garcia-Cordero, A. Folch, *Lab Chip*, **2016**, 16, 2287-2294.
- [68] H. Gong, M. Beauchamp, S. Perry, A. T. Woolley, G. P. Nordin, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 106621-106632.
- [69] X. Zheng, J. Deotte, M. P. Alonso, G. R. Farquar, T. H. Weisgraber, S. Gemberling, H. Lee, N. Fang, C. M. Spadaccini, *Rev. Sci. Instrum.*, **2012**, 83, 125001.
- [70] C. Heller, M. Schwentenwein, G. Russmueller, F. Varga, J. Stampfl, R. Liska, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 6941-6954.
- [71] G. Russmueller, R. Liska, J. Stampfl, C. Heller, A. Mautner, K. Macfelda, B. Kapeller, R. Lieber, A. Haider, K. Mika, C. Schopper, C. Perisanidis, R. Seemann, D. Moser, *Materials*, **2015**, 8, 3685-3700.
- [72] A. Hoffmann, H. Leonards, N. Tobies, L. Pongratz, K. Kreuels, F. Kreimendahl, C. Apel, M. Wehner, N. Nottrodt, *J. Tissue Eng.*, **2017**, 8, 1-9.
- [73] A. A. Altun, T. Prochaska, T. Konegger, M. Schwentenwein, *Appl. Sci.*, **2020**, 10, 996.
- [74] M. Hartmann, M. Pfaffinger, J. Stampfl, *Mater. Sci. Forum*, **2018**, 939, 95-103.

- [75] I. Gibson, D. W. Rosen, B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing*, Springer, New York, **2016**.
- [76] B. Steyrer, B. Buseti, G. Harakály, R. Liska, J. Stampfl, *Addit. Manuf.*, **2018**, *21*, 209-214.
- [77] B. Steyrer, P. Neubauer, R. Liska, J. Stampfl, *Materials*, **2017**, *10*, 1445.
- [78] R. Liska, M. Schuster, R. Inführ, C. Turecek, C. Fritscher, B. Seidl, V. Schmidt, L. Kuna, A. Haase, F. Varga, H. Lichtenegger, J. Stampfl, *J. Coat. Technol. Res.*, **2007**, *4*, 505-510.
- [79] X. Wu, C. Xu, Z. Zhang, *J. Mater. Process. Technol.*, **2021**, *288*, 116916.
- [80] H. Kadry, S. Wadnap, C. Xu, F. Ahsan, *Eur. J. Pharm. Sci.*, **2019**, *135*, 60-67.
- [81] A. Luongo, V. Falster, M. B. Doest, M. M. Ribo, E. R. Eiriksson, D. B. Pedersen, J. R. Frisvad, *Comput. Graph. Forum*, **2020**, *39*, 347-359.
- [82] R. Gmeiner, G. Mitteramskogler, J. Stampfl, A. R. Boccaccini, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2015**, *12*, 38-45.
- [83] P. Gonzalez, E. Schwarzer, U. Scheithauer, N. Kooijmans, T. Moritz, *J. Visualized Exp.*, **2019**, *143*, e57943.
- [84] R. B. Osman, A. J. van der Veen, D. Huiberts, D. Wismeijer, N. Alharbi, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **2017**, *75*, 521-528.
- [85] C. Dall'Argine, A. Hochwallner, N. Klikovits, R. Liska, J. Stampf, M. Sangermano, *Macromol. Mater. Eng.*, **2020**, *305*, 2000325.
- [86] H. Leonards, O. Nottrodt, C. Ellebracht, Fraunhofer-Institut für Lasertechnik ILT, Pressemitteilung: "TwoCure": Die neue Dimension im harzbasierten 3D-Druck, 10. Oktober 2018.
- [87] Y.-M. Huang, C.-P. Jiang, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **2003**, *21*, 649-655.
- [88] LMT Communications Inc., *SLA, DLP, CLIP: What's the Difference?*, abrufbar unter: <https://lmtmag.com/articles/95122> (zuletzt geprüft am 9. April 2020).
- [89] J. R. Tumbleston, D. Shirvanyants, N. Ermoshkin, R. Januszewicz, A. R. Johnson, D. Kelly, K. Chen, R. Pinschmidt, J. P. Rolland, A. Ermoshkin, E. T. Samulski, J. M. DeSimone, *Science*, **2015**, *347*, 1349-1352.
- [90] P. Fastermann, *3D-Drucken: Wie die generative Fertigungstechnik funktioniert*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2. Aufl., **2016**.
- [91] Dreve ProDiMed GmbH, *Produktbeschreibung FotoDent cast*, abrufbar unter: [https://innovation-meditech.de/fileadmin/medienablage/Innovation\\_Meditech/Downloads/FotoDent-Downloads/Gebrauchsinformationen/INST\\_FotoDent\\_cast\\_DE\\_GB\\_FR\\_ES\\_IT.pdf](https://innovation-meditech.de/fileadmin/medienablage/Innovation_Meditech/Downloads/FotoDent-Downloads/Gebrauchsinformationen/INST_FotoDent_cast_DE_GB_FR_ES_IT.pdf) (zuletzt geprüft am 18. November 2020).

- [92] Dreve ProDiMed GmbH, *Produktbeschreibung FotoDent guide*, abrufbar unter: [https://innovation-meditech.de/fileadmin/medienablage/Innovation\\_Meditech/Downloads/FotoDent-Downloads/Gebrauchsinformationen/INST\\_Fotodent\\_guide\\_DE\\_GB\\_FR\\_ES\\_IT.pdf](https://innovation-meditech.de/fileadmin/medienablage/Innovation_Meditech/Downloads/FotoDent-Downloads/Gebrauchsinformationen/INST_Fotodent_guide_DE_GB_FR_ES_IT.pdf) (zuletzt geprüft am 18. November 2020).
- [93] Voco GmbH, *Sicherheitsdatenblatt, V-Print SG*, abrufbar unter: [https://www.dentalbauer.de/shop/media/pdf/3b/d2/cf/v\\_print\\_sg\\_20180228\\_de.pdf](https://www.dentalbauer.de/shop/media/pdf/3b/d2/cf/v_print_sg_20180228_de.pdf) (zuletzt geprüft am 18. November 2020).
- [94] SHERA Werkstoff-Technologie GmbH & Co. KG, *Sicherheitsdatenblatt, SHERAprint-ortho plus*, abrufbar unter: [https://shop.shera.de/media/pdf/SD40004/sdb\\_sheraprint\\_ortho\\_plus\\_deutsch.pdf](https://shop.shera.de/media/pdf/SD40004/sdb_sheraprint_ortho_plus_deutsch.pdf) (zuletzt geprüft am 18. November 2020).
- [95] A. Hohnholz, K. Obata, C. Unger, J. Koch, O. Suttmann, L. Overmeyer, *Die Hybride Mikro-Stereolithographie als Weiterentwicklung in der Polymerbasierten Additiven Fertigung*, in: R. Lachmayer, R. B. Lippert (Hrsg.), *Additive Manufacturing Quantifiziert: Visionäre Anwendungen und Stand der Technik*, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, **2017**, 85-99.
- [96] Bego GmbH & Co. KG, *Gebrauchsanweisung VarseoWax surgical guide*, abrufbar unter: [https://www.bego.com/fileadmin/user\\_downloads/Mediathek/3D-Druck/Materialien/DE\\_Gebrauchsanweisungen/VarseoWaxSurgicalGuide/de\\_19580\\_0003\\_ga\\_de.pdf](https://www.bego.com/fileadmin/user_downloads/Mediathek/3D-Druck/Materialien/DE_Gebrauchsanweisungen/VarseoWaxSurgicalGuide/de_19580_0003_ga_de.pdf) (zuletzt geprüft am 18. November 2020).
- [97] Bego GmbH & Co. KG, *Gebrauchsanweisung VarseoWax CAD/Cast*, abrufbar unter: [https://www.bego.com/fileadmin/user\\_downloads/Mediathek/3D-Druck/Materialien/DE\\_Gebrauchsanweisungen/VarseoWaxCADCast/de\\_20668\\_0000\\_ga\\_de\\_scr.pdf](https://www.bego.com/fileadmin/user_downloads/Mediathek/3D-Druck/Materialien/DE_Gebrauchsanweisungen/VarseoWaxCADCast/de_20668_0000_ga_de_scr.pdf) (zuletzt geprüft am 18. November 2020).
- [98] N. Fontein, G. Lübbe, D. Oldenburger, M. T. Plaumann, *Verwendung radikalisch härtbarer Zusammensetzungen in generativen Fertigungsverfahren*, Deutsches Patent, DE 102014116402 A1, **2016**.
- [99] M. Javaid, A. Haleem, *J. Oral. Biol. Craniofac. Res.*, **2019**, 9, 179-185.
- [100] J. W. Stansbury, M. J. Idacavage, *Dent. Mater.*, **2016**, 32, 54-64.
- [101] DWS s.r.l., *Produktbroschüre Temporis*, abrufbar unter: [https://www.dwssystem.com/FILES/files/DWS-Dental%202020\\_en\\_low.pdf](https://www.dwssystem.com/FILES/files/DWS-Dental%202020_en_low.pdf) (zuletzt geprüft am 9. November 2020).
- [102] Detax GmbH & Co. KG, *Produktbeschreibung Freeprint temp*, abrufbar unter: <https://www.detax.de/de/shop/produkte/Freeprint-temp.php> (zuletzt geprüft am 9. November 2020).
- [103] NextDent B.V., *Produktbeschreibung NextDent C&B MFH*, abrufbar unter: <https://nextdent.com/products/cb-mfh-micro-filled-hybrid/> (zuletzt geprüft am 9. November 2020).



- [104] Deltamed GmbH, *Produktbeschreibung 3Delta Etemp*, abrufbar unter: <https://www.deltamed.de/eigenprodukte#uid47> (zuletzt geprüft am 9. November 2020).
- [105] C. Kocher, C. Weder, P. Smith, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 9-15.
- [106] Y. Liang, B. Xiang, C. Liu, X. Zhou, D. Wang, S. Song, G. Bai, Q. An, Q. Huang, S. Chen, X. Wei, *Tetrahedron*, **2014**, *70*, 6585-6593.
- [107] G. Wypych, *Handbook of UV degradation and stabilization*, ChemTec Publishing, Toronto, 2. Aufl., **2015**, 67-140.
- [108] A. Wypych, G. Wypych, *Databook of UV Stabilizers*, ChemTec Publishing, Toronto, **2015**.
- [109] M. Kert, V. Krkoč, M. Gorjanc, *Polymers (Basel, Switz.)*, **2019**, *11*, 1919.
- [110] M. A. Fourati, T. Maris, W. G. Skene, C. G. Bazuin, R. E. Prud'homme, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 12362-12369.
- [111] A. Nejadbrahim, H. D. Amrei, S. Rastegar, R. Ranjbar, *Prog. Color Colorants Coat.*, **2020**, *13*, 251-260.
- [112] I. Castro, E. Ekinci, X. Huang, H. A. Cheaito, Y.-H. Ahn, J. Olivero-Verbel, Q. P. Dou, *J. Cell. Biochem.*, **2019**, *120*, 14065-14075.
- [113] A. Becheri, M. Dürr, P. Lo Nostro, P. Baglioni, *J. Nanopart. Res.*, **2008**, *10*, 679-689.
- [114] S. Kostromine, T. Kuhlmann, R. Oser, *Spezielle UV-Absorber für härtbare UV-Schutz Beschichtungen*, Europäisches Patent, EP 2447236 A1, **2010**.
- [115] S. Schmidt, C. Lai, A. Mahfoud-Familia, L. Massault, *Scheibenanordnung mit Infrarotdämpfender Beschichtung*, Europäisches Patent, EP 2958870 B1, **2013**.
- [116] A. V. Rudakova, A. V. Emeline, K. M. Bulanin, L. V. Chistyakova, M. V. Maevskaya, D. W. Bahnemann, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2018**, *367*, 397-405.
- [117] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2005**, *44*, 8269-8285.
- [118] G. W. Bishop, J. E. Satterwhite-Warden, K. Kadimisetty, J. F. Rusling, *Nanotechnology*, **2016**, *27*, 284002.
- [119] C. Sun, N. Fang, D. M. Wu, X. Zhang, *Sens. Actuators, A*, **2005**, *121*, 113-120.
- [120] S. Baudis, C. Heller, R. Liska, J. Stampfl, H. Bergmeister, G. Weigel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, *47*, 2664-2676.
- [121] M. M. Zabti, M. E. Abid, M. A. Nwir, *IJEIT*, **2015**, *2*, 12-17.
- [122] H. Briehl, *Chemie der Werkstoffe*, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2. Aufl., **2008**.
- [123] R. Janda, *Chemie und Physik zahnärztlicher Kunststoffe*, in: K. Eichner, H. F. Kappert (Hrsg.), *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 8. Aufl., **2005**, 173-210.
- [124] S. Singh, B. Rajkumar, V. Gupta, A. Bhatt, *IJADS*, **2017**, *3*, 17-20.

- [125] A. Santini, I. T. Gallegos, C. M. Felix, *Prim. Dent. J.*, **2013**, 2, 30-33.
- [126] Ivoclar Vivadent GmbH, *Wissenschaftliche Dokumentation bluephase*, **2009**.
- [127] A. A. Pawar, G. Saada, I. Cooperstein, L. Larush, J. A. Jackman, S. R. Tabaei, N.-J. Cho, S. Magdassi, *Sci. Adv.*, **2016**, 2, e1501381.
- [128] M. G. Neumann, C. C. Schmitt, G. C. Ferreira, I. C. Corrêa, *Dent. Mater.*, **2006**, 22, 576-584.
- [129] M. G. Neumann, W. G. Miranda, C. C. Schmitt, F. A. Rueggeberg, I. C. Correa, *J. Dent.*, **2005**, 33, 525-532.
- [130] G. W. Sluggett, C. Turro, M. W. George, I. V. Koptug, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5148-5153.
- [131] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 696-753.
- [132] J. Hoffmann, H. Wolter, S. Nique, *Functionalized ORMOCER® resins as basis for highly aesthetic, load-stable and biocompatible dental materials.*, in: 17th European Conference on Composite Materials, München, **2016**.
- [133] B. Pick, M. Pelka, R. Belli, R. R. Braga, U. Lohbauer, *Dent. Mater.*, **2011**, 27, 664-669.
- [134] O.-H. Park, Y.-J. Eo, Y.-K. Choi, B.-S. Bae, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1999**, 16, 235-241.
- [135] C. Groth, N. D. Kravitz, P. E. Jones, J. W. Graham, W. R. Redmond, *J. Clin. Orthod.*, **2014**, 48, 475-485.
- [136] F. P. W. Melchels, J. Feijen, D. W. Grijpma, *Biomaterials*, **2010**, 31, 6121-6130.
- [137] C. Kolb, N. Lindemann, H. Wolter, G. Sextl, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138, e49691.
- [138] Y. Li, Q. Mao, X. Li, J. Yin, Y. Wang, J. Fu, Y. Huang, *Addit. Manuf.*, **2019**, 30, 100889.
- [139] R. Strietzel, *Werkstoffkunde der zahntechnischen Materialien*, Verlag Neuer Merkur GmbH, Planegg, 1. Aufl., **2016**.
- [140] M. Villarroel, N. Fahl, A. M. de Sousa, O. B. de Oliveira, *J. Esthet. Restor. Dent.*, **2011**, 23, 73-87.
- [141] T. Shiraishi, I. Watanabe, *Dent. Mater.*, **2016**, 32, 660-667.
- [142] D. Awad, B. Stawarczyk, A. Liebermann, N. Ilie, *J. Prosthet. Dent.*, **2015**, 113, 534-540.
- [143] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, M. Scheffler, *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik: Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl., **2013**.
- [144] W. Brostow, H. E. Hagg Lobland, *Materials: Introduction and applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2017**.
- [145] M. Nogi, K. Handa, A. N. Nakagaito, H. Yano, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 243110.

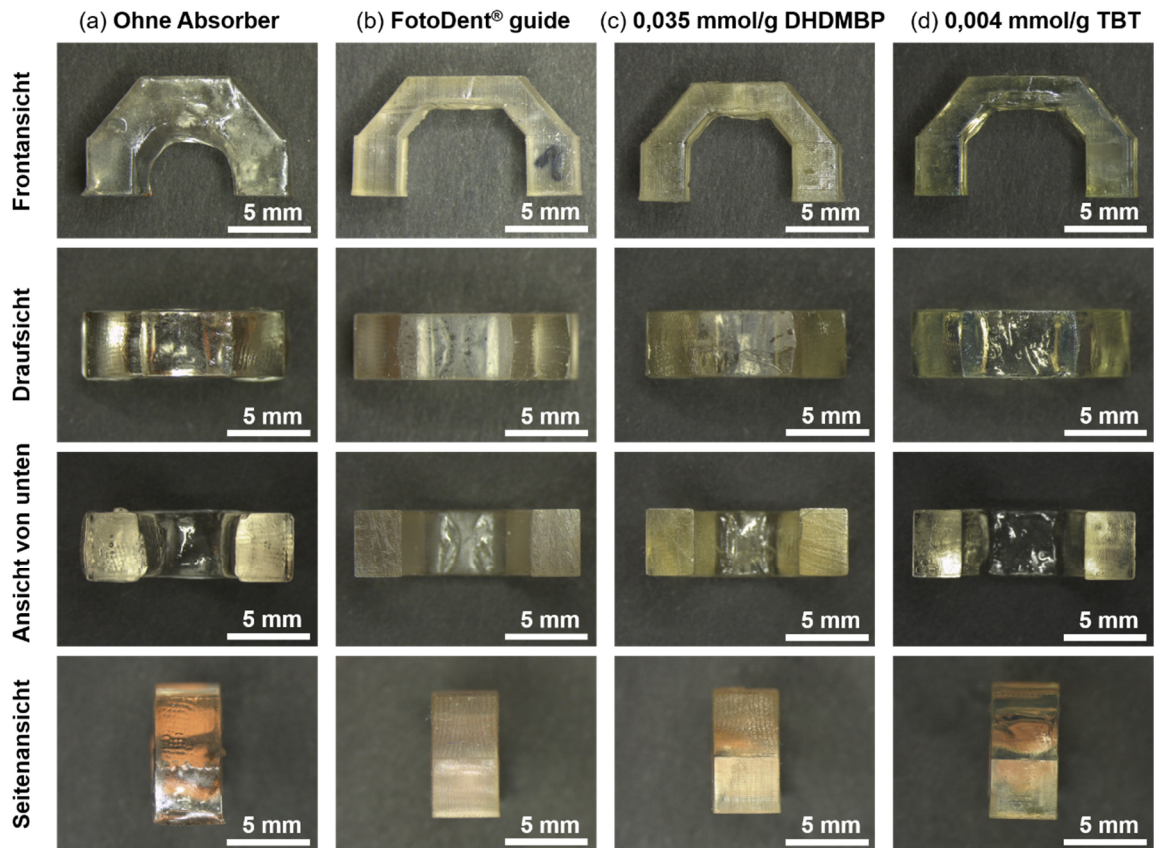
- [146] H. Yano, J. Sugiyama, A. N. Nakagaito, M. Nogi, T. Matsuura, M. Hikita, K. Handa, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 153-155.
- [147] B. M. Novak, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 422-433.
- [148] P. Tao, Y. Li, R. W. Siegel, L. S. Schadler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, *130*, 3785-3793.
- [149] P. Tao, Y. Li, A. Rungta, A. Viswanath, J. Gao, B. C. Benicewicz, R. W. Siegel, L. S. Schadler, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 18623-18629.
- [150] J.-g. Liu, M. Ueda, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 8907-8919.
- [151] N. A. Vaz, G. P. Montgomery, *J. Appl. Phys.*, **1987**, *62*, 3161-3172.
- [152] A. Cusano, A. Cutolo, M. Giordano, L. Nicolais, *IEEE Sens. J.*, **2003**, *3*, 781-787.
- [153] C. Lekakou, S. Cook, Y. Deng, T. W. Ang, G. T. Reed, *Composites, Part A*, **2006**, *37*, 934-938.
- [154] A. C. Shortall, W. M. Palin, P. Burtscher, *J. Dent. Res.*, **2008**, *87*, 84-88.
- [155] G. Schwedt, T. C. Schmidt, O. J. Schmitz, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, Wiley-VCH, Weinheim, 3. Aufl., **2016**, 277-287.
- [156] T. Wensch, *Physik Chemie, Biologie: Kurzlehrbuch zum Gegenstandskatalog*, Elsevier Urban & Fischer, München, 2. Aufl., **2009**.
- [157] L. V. J. Lassila, E. Nagas, P. K. Vallitto, S. Garoushi, *Chin. J. Dent. Res.*, **2012**, *15*, 31-35.
- [158] F. Wang, H. Takahashi, N. Iwasaki, *J. Prosthet. Dent.*, **2013**, *110*, 14-20.
- [159] Y.-K. Lee, *Materials*, **2015**, *8*, 7241-7249.
- [160] M. J. Feraric, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2019**.
- [161] S. Lazare, V. Granier, *Laser Chem.*, **1989**, *10*, 25-40.
- [162] A. J. Graham, R. Harris, *Prog. Phys. Geogr.*, **2003**, *27*, 217-229.
- [163] X. Zhang, X.N. Jiang, C. Sun, *Sens. Actuators, A*, **1999**, *77*, 149-156.
- [164] G. Wypych, *Handbook of UV degradation and stabilization*, ChemTec Publishing, Toronto, 2. Aufl., **2015**, 37-66.
- [165] G. Wypych, *Handbook of UV degradation and stabilization*, ChemTec Publishing, Toronto, 2. Aufl., **2015**, 9-36.
- [166] M. Bonnet, *Kunststofftechnik: Grundlagen, Verarbeitung, Werkstoffauswahl und Fallbeispiele*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2. Aufl., **2014**.
- [167] R. Cai, Y. Kubota, T. Shuin, H. Sakai, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Cancer Res.*, **1992**, *52*, 2346-2348.
- [168] J. Z. Bloh, S. Wagner, D. W. Bahnemann, T. Scheper, C. Kasper, *Chem. Ing. Tech.*, **2010**, *82*, 335-341.

- [169] R. Mohr, *Statistik für Ingenieure und Naturwissenschaftler: Grundlagen und Anwendung statistischer Verfahren*, expert-Verl., Renningen, 2. Aufl., **2008**.
- [170] W. A. Stahel, *Statistische Datenanalyse: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, Vieweg, Wiesbaden, **1995**.
- [171] W. Timischl, *Angewandte Statistik: Eine Einführung für Biologen und Mediziner*, Springer, Wien, 3. Aufl., **2013**.
- [172] F. Huber, F. Meyer, M. Lenzen, *Grundlagen der Varianzanalyse: Konzeption - Durchführung - Auswertung*, Springer Gabler, Wiesbaden, **2014**.
- [173] H. Wolter, F. Häusler, J. Hoffmann, *Dental Prosthesis with a Multipart Design, and Method and Device for Producing Same*, US Patent, US 2018/0132986 A1, **2018**.
- [174] N. Moszner, A. Gianasmidis, S. Klapdohr, U. K. Fischer, V. Rheinberger, *Dent. Mater.*, **2008**, 24, 851-856.
- [175] M. A. Gauthier, I. Stangel, T. H. Ellis, X. X. Zhu, *J. Dent. Res.*, **2005**, 84, 725-729.
- [176] Schott AG, *Schriftliche Mitteilung des Herstellers, Brechzahlen der Dentalglaspartikel*, **2015**.
- [177] Nissan Chemical Industries Ltd., *Schriftliche Mitteilung des Herstellers, Brechzahl der SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel*, **2020**.
- [178] D. Lee, D. Omolade, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 1427-1433.
- [179] Z. Wu, D. Lee, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *Small*, **2007**, 3, 1445-1451.
- [180] G. Menges, *Verbesserung der Fließfähigkeit hochgefüllter Formmassen beim Spritzgießen, Extrudieren und Beschichten mittels Rakel*, Springer-Verlag, **2013**.
- [181] T. G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch*, Vincentz Network, Hannover, 5. Aufl., **2016**.
- [182] N. Nakayama, T. Hayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 105, 3662-3672.
- [183] O. V. Sakhno, L. M. Goldenberg, J. Stumpe, T. N. Smirnova, *Nanotechnology*, **2007**, 18, 105704.
- [184] F. A. Rueggeberg, J. W. Ergle, P. E. Lockwood, *Dent. Mater.*, **1997**, 13, 360-364.
- [185] S. K. Weit, C. Kutal, R. D. Allen, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 453-457.
- [186] D. Alotto, S. Ariotti, S. Graziano, R. Verrua, M. Stella, G. Magliacani, C. Castagnoli, *Cell Tissue Bank.*, **2002**, 3, 3-10.
- [187] A. Huhtala, M. Mannerström, P. Alajuuma, S. Nurmi, T. Toimela, H. Tähti, L. Salminen, H. Uusitalo, *J. Ocul. Pharmacol. Ther.*, **2002**, 18, 163-175.
- [188] Pixelligent Technologies, *Schriftliche Mitteilung des Herstellers, Brechzahl der ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikel*, **2016**.
- [189] C. Kolb, K. Gumpert, H. Wolter, G. Sextl, *Dent. Mater.*, **2020**, 36, 1332-1342.

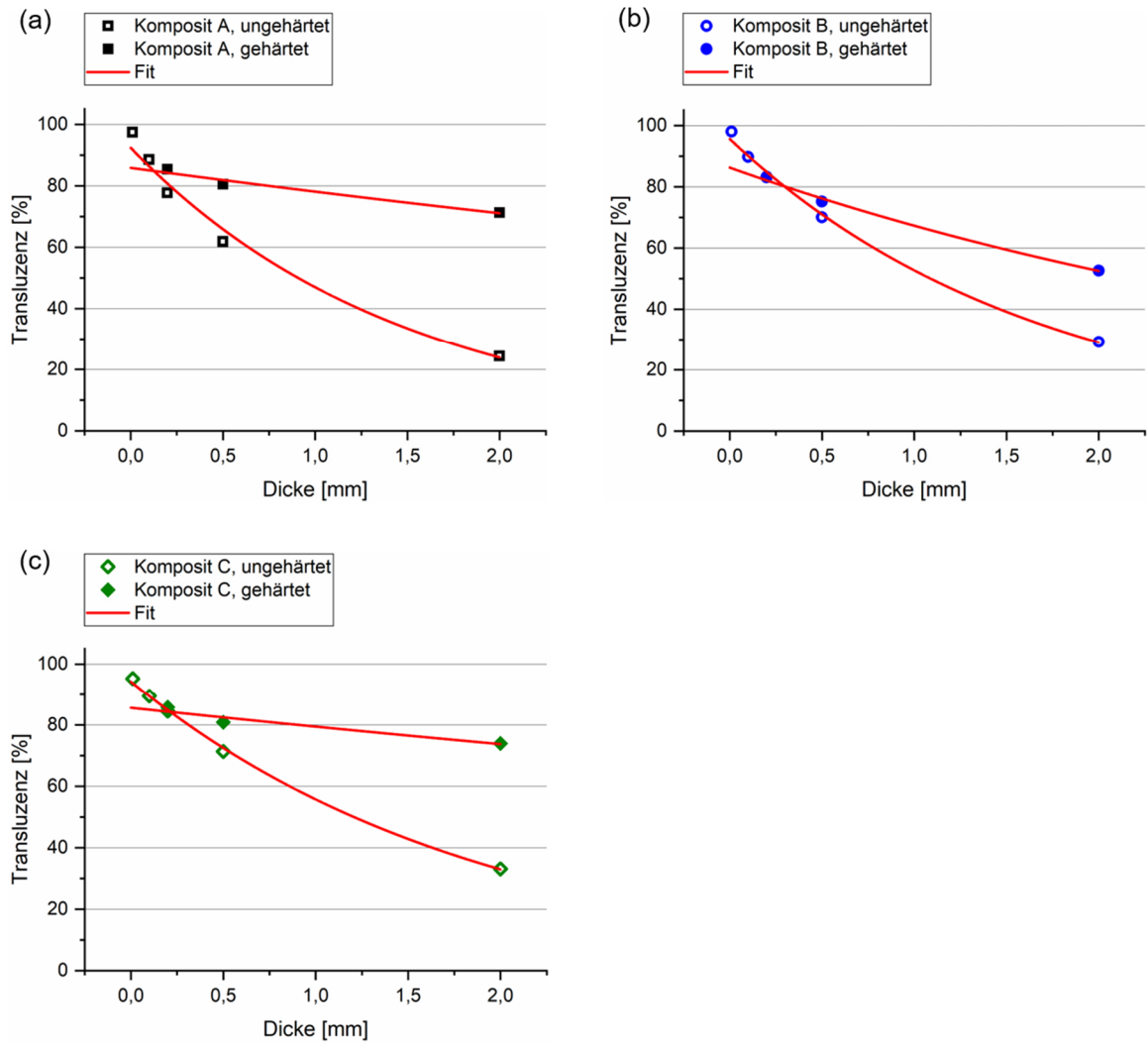
- [190] J.-g. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *Polym. J.*, **2007**, *39*, 543-550.
- [191] X.-X. Ma, W.-F. Shi, J. Jiang, S.-Y. Hsueh, C.-K. Chon, *Sulfur-containing Oligomer and Dendrimer of Acrylate and Preparation Methods Thereof*, US-Patent, US 9068046 B2, **2015**.
- [192] N. Kamishima, T. Ikeda, H. Sano, *Dent. Mater. J.*, **2005**, *24*, 428-432.
- [193] J. C.M. Souza, A. C. Bentes, K. Reis, S. Gavinha, M. Buciumeanu, B. Henriques, F. S. Silva, J. R. Gomes, *Tribol. Int.*, **2016**, *102*, 154-160.
- [194] S. R. Kumar, A. Patnaik, I. K. Bhat, *Sci. Eng. Compos. Mater.*, **2018**, *25*, 541-553.
- [195] L. Wang, P. H. P. D'Alpino, L. G. Lopes, J. C. Pereira, *J. Appl. Oral. Sci.*, **2003**, *11*, 162-167.
- [196] H.-J. Bargel, G. Schulze, *Werkstoffkunde*, Springer Vieweg, Berlin, 12. Aufl., **2018**, 124-125.
- [197] R. G. Craig, J. M. Powers, J. C. Wataha, *Zahnärztliche Werkstoffe: Eigenschaften und Verarbeitung*, Elsevier Urban & Fischer, München, 1. Aufl., **2006**.
- [198] M. E. Poynter, P. S. Wright, *J. Restor. Dent.*, **1990**, *6*, 8-11.
- [199] J. L. Ferracane, E. H. Greener, *J. Biomed. Mater. Res.*, **1986**, *20*, 121-131.
- [200] L. H. Mair, *J. Dent.*, **1992**, *20*, 140-144.
- [201] M. N. Mandikos, G. P. McGivney, E. Davis, P. J. Bush, J. M. Carter, *J. Prosthet. Dent.*, **2001**, *85*, 386-395.
- [202] M. A. Osiewicz, A. Werner, J. Pytko-Polonczyk, F. J. M. Roeters, C. J. Kleverlaan, *Dent. Mater.*, **2015**, *31*, 134-140.
- [203] J. L. Ferracane, J. C. Mitchem, J. R. Condon, R. Todd, *J. Dent. Res.*, **1997**, *76*, 1508-1516.
- [204] G. Willems, P. Lambrechts, M. Braem, J. P. Celis, G. Vanherle, *Dent. Mater.*, **1992**, *8*, 310-319.
- [205] H. Wolter, C. Kolb, J. Hoffmann, *Herstellung von Formkörpern aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer mit hoher Auflösung mittels 3D-Druck, Formkörper mit hohen Biegefestigkeiten und E-Moduln und deren Anwendung für dentale Zwecke*, Internationales Patent, WO 2020/016282 A1, **2020**.
- [206] Rapid Shape GmbH, *Teil des Softwarepakets zum DLP-Drucker S60 LED*, **2014**.
- [207] A. Uhlemann, *Lattice structures - Mikrostrukturen*, abrufbar unter: <https://www.thingiverse.com/thing:2788117/files> (zuletzt geprüft am 18. November 2020).

- [208] C. Stokes, *Adult Teeth Models for learning tooth morphology*, abrufbar unter: <https://www.thingiverse.com/thing:2443703/files> (zuletzt geprüft am 18. November 2020).
- [209] T. Mezger, *Das Rheologie-Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, Vincentz Network, Hannover, 3. Aufl., **2010**.
- [210] A. Dominik, D. Steinhilber, M. Wurglics, *Instrumentelle Analytik kompakt*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 3. Aufl., **2013**.
- [211] E. Hering, R. Martin, *Optik für Ingenieure und Naturwissenschaftler: Grundlagen und Anwendungen*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, **2017**.
- [212] H. Blumenauer, *Werkstoffmechanische Prüfung - Festigkeits- und Zähigkeitsprüfung*, in: H. Blumenauer (Hrsg.), *Werkstoffprüfung*, Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 6. Aufl., **1994**, 102-156.
- [213] J. Ruge, H. Wohlfahrt, *Technologie der Werkstoffe: Herstellung, Verarbeitung, Einsatz*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 9. Aufl., **2013**, 28-30.
- [214] M. Riehle, E. Simmchen, *Grundlagen der Werkstofftechnik*, Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 2. Aufl., **2000**, 141-143.
- [215] Europäischer Standard, DIN EN ISO 4049:2009, *Füllungs-, restaurative und Befestigungskunststoffe*.
- [216] H.-J. Bargel, G. Schulze, *Werkstoffkunde*, Springer Vieweg, Berlin, 12. Aufl., **2018**, 144-147.
- [217] W. Weißbach, M. Dahms, C. Jaroschek, *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 19. Aufl., **2015**, 535-537.
- [218] G. Göke, *Moderne Methoden der Lichtmikroskopie: Vom Durchlicht-Hellfeld- bis zum Lasermikroskop*, Franckh, Stuttgart, **1988**.
- [219] C. R. Brundle, C. A. Evans, S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, interfaces, thin films*, Butterworth-Heinemann, Massachusetts, **1992**, 70-84.
- [220] Internationaler Standard, DIN EN ISO 10993, *Biological evaluation of medical devices*.
- [221] M. Otto, *Analytische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 5. Aufl., **2019**, 122-123.
- [222] G. Schwedt, T. C. Schmidt, O. J. Schmitz, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, Wiley-VCH, Weinheim, 3. Aufl., **2016**, 204-208.

## 9. Anhang

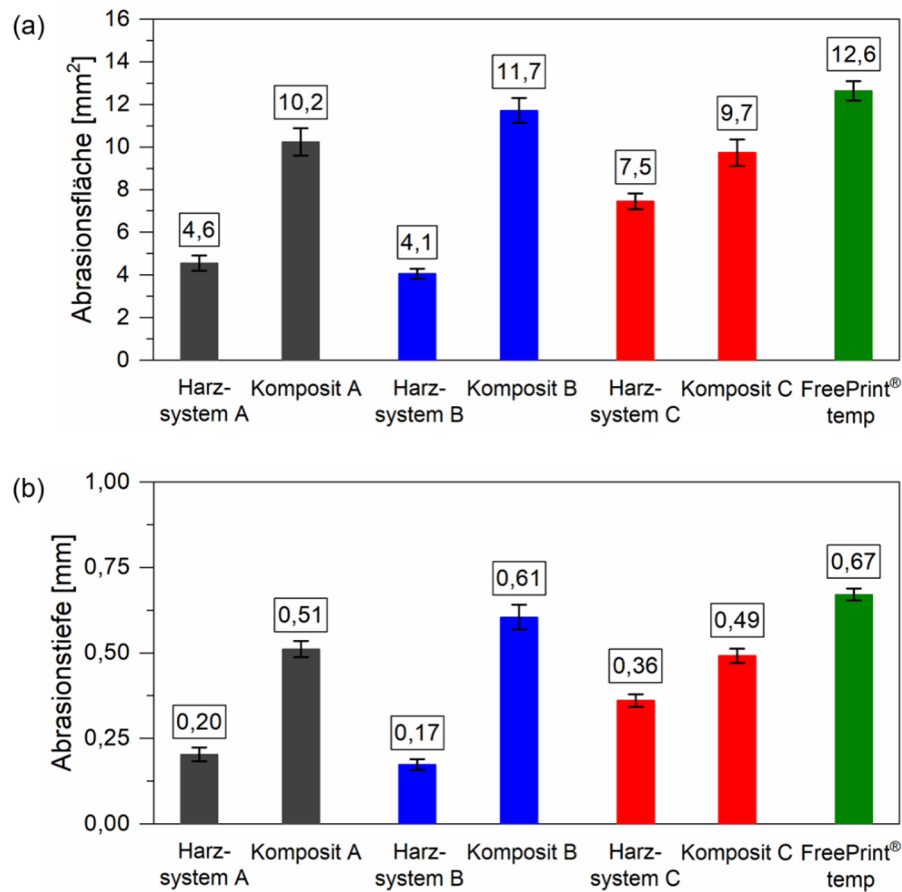


**Abbildung A 1:** Zusätzliche lichtmikroskopische Aufnahmen der Brücken aus Abbildung 39 von der Frontansicht, Draufsicht, Ansicht von unten und Seitenansicht. (a) Harzsystem 1 ohne Absorber, (b) kommerzielles FotoDent® guide, (c) Harz-Absorber-System mit DHDMBP (0,035 mmol/g) und (d) Harz-Absorber-System mit TBT (0,004 mmol/g). Die orangene Färbung in den Aufnahmen der Seitenansicht stammen von der verwendeten Fixierung (Knetmasse) der Brücken. Die minimalen Strukturierungen auf den Bauteilen sind durch die auftretenden Spiegelungen verstärkt zu sehen. Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[137]</sup> (Supporting Information) veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Wiley wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2021, 138, e49691.



**Abbildung A 2:** Regressionskurven der Komposite A, B und C im ungehärteten und gehärteten Zustand. Die Abbildung wurde in Kolb *et al.*<sup>[189]</sup> (Supporting Information) veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: C. Kolb *et al.*, Dent. Mater., 2020, 36, 1332-1342.





**Abbildung A 3:** (a) Abrasionsfläche (Querschnittsfläche) und (b) Abrasionstiefe der Komposite A, B und C und der jeweiligen zugrundeliegenden gehärteten Harzsysteme A, B und C im Vergleich zum kommerziellen Material FreePrint® temp. Die Abrasionstests wurden in einem Kausimulator (300.000 Zyklen mit einer aufgebracht Kraft von 59 N) mit Thermocycling (4 - 56 °C) durchgeführt.