

Aus der Klinik und Polikliniken für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
der Universität Würzburg
Abteilung für Funktionswerkstoffe der Medizin und der Zahnheilkunde
Kommissarischer Leiter: Prof. Dr. B. Klaiber

**Herstellung und Charakterisierung photopolymerisierbarer Opaquer mit
verbesserter Adhäsion zur Metalloberfläche**

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der

Medizinischen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Lars Heidenreich
aus Sebnitz

Würzburg, September 2008

Referent: Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Uwe Gbureck

Koreferent: Univ.-Prof. Dr. med. dent. Alfred Renk

Dekan: Prof. Dr. Matthias Frosch

Tag der mündlichen Prüfung : 16.01.2009

Der Promovend ist Zahnarzt

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. KENNTNISSTAND	4
2.1 Sandstrahlen von Metalloberflächen zur Aufräuhung.....	4
2.2 Tribochemische Beschichtungstechnik.....	7
2.3 Metall-Kunststoff-Verbundsysteme.....	7
2.4 Haftsilane.....	10
2.5 Opaquer.....	11
3. MATERIAL UND METHODE	13
3.1 Versuchsplanung und Versuchsanordnung	13
3.2 Materialien und Geräte	13
3.3 Auswahl des Haftvermittlers	15
3.4 Auswahl der Metalllegierung.....	15
3.5 Opaquerherstellung	16
3.6 Tribochemische Oberflächenmodifikation.....	17
3.6.1 Strahlsandherstellung	17
3.6.2 Tribochemische Oberflächenbeschichtung mit TiO ₂ -Strahlmittel	18
3.6.3 Tribochemische SiO ₂ -Beschichtung mit Rocatec-System	19
3.7 Oberflächenmodifikation mit Haftvermittler/Opaquer	19
3.7.1 Modifikation mit Silanhaftvermittler.....	19
3.7.2 Opaquerbeschichtung	19
3.7.3 Aufbringen des Verblendkunststoffs.....	20
3.8 Alterung der Klebeverbindungen	21
3.9 Abscherfestigkeit nach ISO 10477.....	22
3.10 Bestimmung der Vickershärte.....	23
3.11 Polymerisationsgrad der Verbindungen.....	25
3.12 3-Punkt Biegefestigkeit.....	26
3.13 Statistische Analysemethoden:.....	28
4. ERGEBNISSE	29
4.1 Opaquer-Synthese.....	29
4.1.1 Biegefestigkeit der Opaquer	29
4.1.2 Polymerisationsgrad der Opaquer	31
4.1.3 Vickershärte der Opaquer.....	33
4.2 Abscherfestigkeit nach ISO 10477.....	34

4.2.1 Vergleich experimenteller Opaquer initial und nach Wasserlagerung	34
4.2.2 Vergleich experimentelle Opaquer nach Temperaturwechselbelastung...	35
5. DISKUSSION	40
5.1 Opaquersynthese	40
5.2 Haftfestigkeit ohne Silanhaftvermittler	41
5.3 Haftfestigkeit mit Silanhaftvermittler.....	42
5.4 Limitationen der Arbeit.....	45
6. ZUSAMMENFASSUNG	47
7. LITERATURVERZEICHNIS	48
8. ANHANG.....	53
8.1 Abbildungsverzeichnis	53
8.2 Tabellenverzeichnis	55
8.3 Rohdaten aller Versuche	56

Abkürzungen

Bis-GMA	Bisphenolglycidylmethacrylat
CoCr	Kobalt-Chrom
F	Kraft
Fa.	Firma
Gew.%	Gewichtsprozent
°C	Grad Celsius
h	Stunde
ISO	Internationale Organisation für Normung
K	Kelvin
kg	Kilogramm
µm	Mikrometer
MPa	Megapascal
N	Newton
NEM	Nichtedelmetall
nm	Nanometer
Nr.	Nummer
PMMA	Polymethylmethacrylat
RT	Raumtemperatur
Sil.	Silan
TEGDMA	Triethylenglycoldimethacrylat
4-META	4-Methacryloxyethyltrimellitanhydrid

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Werkstoff-Verbunde aus Metall und Kunststoff kommen in der restaurativen Zahnheilkunde etwa als zahnfarbene Verblendung von Metallgerüsten oder in der Klebebrückentechnik zum Einsatz. Aufgrund mangelnder primärer Retentionen sind Restaurationen wie etwa Inlays und Keramikfacetten auf die adhäsive Klebetechnik angewiesen, um die geforderten Haftwerte sowohl im Keramik-Kunststoff-Verbund, als auch im Metall-Kunststoffverbund zu erreichen (Edelhoff und Marx, 1995). Die dauerhaft hydrolysestabile Verbindung der beiden Werkstoffe stellt hohe Ansprüche an die Oberflächenvorbehandlung der Metalloberfläche. Ursache für den primär schlechten Verbund zwischen Metall und Kunststoff ist der grundsätzlich unterschiedliche Aufbau dieser beiden Werkstoffe. Sehr unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten sowie der hydrolytische Einfluss des Wassers auf den Kunststoff bewirken Randspaltbildungen bis hin zum Ablösen des Kunststoffes vom Metall, wenn keine oder unzureichende mechanische Verankerungen vorhanden sind. (Kappert, 1989) Trotz der Verwendung von Opaquermaterialien, die neben ihrer kosmetischen Funktion auch das unterschiedliche thermische Verhalten von Metall und Kunststoff ausgleichen sollen, kommt es bei den verschiedenen Verarbeitungsverfahren in der Kunststoffverblendetechnik immer noch zu Spaltbildungen. Durch Einlagerungen von organischen Substanzen (wie Kaffee, Nikotin, Tee und Wein) kommt es zu Verfärbungen. Das Einwandern von Mikroorganismen, deren Vermehrung und Stoffwechselprodukte führen durch ihre Ausdehnung zum Absprengen des Kunststoffes vom Metall. Durch die damit verschlechterte Hygiene wird insbesondere das marginale Parodont gefährdet. Das Problem einer mundmilieubeständigen Verbindung zwischen den beiden Werkstoffen zieht sich durch die gesamte Kronen- und Brückenprothetik der letzten Jahrzehnte. Bis vor wenigen Jahren waren noch mechanische Retentionshilfen und starke Unterschnitte Lösungsangebote. Schwickerath schlug zur Verbesserung des Kunststoff-Metall-Verbundes die Nutzung von Haftvermittlern vor, da es erhebliche Probleme in diesem gab (Schwickerath, 1975). Neuser silaniserte im selben Jahr erstmals Metalloberflächen mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Neuser, 1975). Später wurden auch Lacke als Haftvermittler eingesetzt bei denen es jedoch nach Wassereinlagerung in Langzeitversuchen zu Haftfestigkeitseinbußen kam.

Eine starke Verbesserung der Hydrolysestabilität des Metall-Kunststoffverbunds wurde durch die Einführung silikatischer oder organischer Zwischenzonenschichten seit Mitte der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts erreicht. (Musil und Tiller, 1984). Zuvor gab es lediglich eine mechanische Haftung zwischen den beiden Werkstoffen (Marxkors und Meiners, 1988). Seit nun mehr als zwei Jahrzehnten ist es technisch möglich auf chemischem Weg eine spaltfreie Verbindung zwischen Kunststoff und Metall herzustellen. (Akin-Nergiz et al., 1995) Beispiele hierfür sind etwa das Silicoater-, Silicoater MD-, Rocatec- oder Siloc-Verfahren. Allen gemeinsam ist der zweiteilige Aufbau aus einer SiO_x Primärbeschichtung der Metalloberfläche und einem hiernach applizierten Haftsilan. Während erste dazu dient, die Verfahren legierungsunabhängig auch auf hochgoldhaltigen Legierungen anwendbar zu machen, soll zweitens den chemischen Verbund zum Kunststoff sicherstellen. Bei ordnungsgemäßer Anwendung der Verfahren resultiert eine direkte kovalente Verbindung von Metall und Kunststoff, die über Jahre hinweg hydrolysestabil ist und ihre Funktion erfüllt.

Um die Festigkeit eines Werkstoffes experimentell zu überprüfen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Unter Berücksichtigung kaufunktioneller Belastungsformen, bei denen überwiegend Scherkräfte in die Verbundzone eingeleitet werden, erscheint der Abscherversuch als ein besonders praxisrelevantes Testverfahren (Kappert et al., 1989). Die Verblendschicht wird hierbei durch die parallel zur Verbundfläche wirkenden Druckkräfte bis zum Bruch belastet. Bei unedlen Legierungen wie Cobalt-Chrom (CoCr) sind die Scherfestigkeiten erwartungsgemäß höher als bei hochgoldhaltigen Legierungen. (Geis-Gerstorfer, 1990) Für die Beurteilung des Metall-Kunststoffverbundes ist jedoch nicht nur die initiale Verbundfestigkeit von Interesse, sondern vor allem das Langzeitverhalten im Mund. Sämtliche im Mund auftretende Belastungsformen können aber auf Grund ihrer Komplexität experimentell kaum vollständig nachgestellt werden. Temperaturwechselbelastung im Thermocycler stellt hier die Methode der Wahl dar. Mit Kunststoff verblendeter Zahnersatz findet nach wie vor klinische Anwendung und hat trotz Entwicklung der Keramiken in der zahnärztlichen Prothetik große Bedeutung. Die Zuverlässigkeit des Metall-Kunststoffverbundes ist in der täglichen Anwendung von großer Bedeutung, da ein Versagen des Verbundes einerseits für den Patienten Unannehmlichkeiten nach sich zieht und andererseits auch den

behandelnden Zahnarzt nicht nur vor eine ästhetische Herausforderung stellt. In den vergangenen Jahren wurden viele Untersuchungen zum Metall-Kunststoffverbund veröffentlicht, die sich eingehend mit den unterschiedlichsten Oberflächenbehandlungen auseinandersetzen, um einen hydrolysestabilen Verbund dauerhaft zu garantieren. Obwohl der Metall-Kunststoffverbund bereits ausführlich untersucht wurde, gibt es noch ungenügend Daten für einen Vergleich mit dem Metall-Keramik-Verbund. Shimoe bestätigt nach 100.000 Zyklen im Thermocycler die hohen Haftwerte des Gold-Keramikverbundes gegenüber dem Metall-Kunststoffverbund (Shimoe et al., 2004).

Problematisch bei nahezu allen aktuell verwendeten Metall-Kunststoff-Verbundsystemen ist die Tatsache, dass die Konditionierung der Metalloberfläche mit dem Haftsilan in der Regel im zahntechnischen Labor stattfindet und diese Schichten nur eine sehr begrenzte Lagerdauer von <24h haben. Ziel dieser Arbeit war deshalb die Zusammenfassung von Haftvermittler und Opaquer in einen Werkstoff, also die Entwicklung von Opaquern mit „integriertem“ Silanhaftvermittler, um eine anwendungssichere Verbindung von Metall und Kunststoff unter physiologischen Bedingungen zu erreichen und die Hydrolyseanfälligkeit des Metall-Kunststoffverbundes herabzusetzen. Die Reduzierung der Anzahl von klinischen Schritten führt zu einer einfacheren und sichereren praktischen Anwendung (Radovic et al., 2007), da die Konditionierung der Metalloberfläche mit dem Haftvermittler wegfällt. Opaquerchargen mit Silan als Haftvermittler wurden experimentell hergestellt und anwendungsnah untersucht. Dabei wurden verschiedene Legierungen verwendet und unterschiedliche Vorbehandlungen, wie zum Beispiel eine einfache Sandstrahlung mit Korund oder die tribochemische Beschichtung mit TiO_2 angewendet. Die angestrebte Erhöhung der Festigkeit des Klebeverbundes wird in dieser Arbeit daher über Abscherversuche nach ISO 10477 untersucht. Als Metalle werden eine dentale CoCr-Legierung (Biosil) und eine hochgoldhaltige Legierung (Degunorm) verwendet. Die Klebeverbindungen werden nach 24h bzw. nach Alterung mit 15.000 Temperaturwechselbelastungen (5°C , 55°C) abgeschert und statistisch ausgewertet.

2. KENNTNISSTAND

Zahnärztliche Materialien und ihre Kontaktoberflächen sind den Bedingungen der Mundhöhle mit dem dauerhaften Einwirken von Feuchtigkeit, starken pH-Wert Schwankungen sowie Temperaturwechseln ausgesetzt. Das Problem einer klinisch dauerhaften Verbindung zwischen Metall und Kunststoff, welche auch im Mundmilieu bestand hat, war in den letzten beiden Jahrzehnten in der Kronen- und Brückenprothetik ständig thematisiert. Der klinische Erfolg moderner Klebeverbindungen hängt von der Verbindung der verschiedenen Materialschichten ab (Özcan, Pfeiffer und Nergiz 1998). Um die Verbindung der Materialschichten zu verbessern wurden verschiedene Oberflächenkonditionierungen entwickelt (Matinlinna und Vallittu, 2007). Im Allgemeinen ist das Konditionieren als Oberflächenbehandlung definiert, um die Oberflächenenergie zu erhöhen. Es gibt zwei typische Vorgehensweisen: zum einen die physikalisch-chemische und zum anderen die rein chemische Behandlung. Die Anwendung einer bestimmten Oberflächenbehandlungstechnik kann auch mikromechanische Eigenschaften wie beim Ätzen von Zahnschmelz hervorrufen. (Barghi, Review 2000)

2.1 Sandstrahlen von Metalloberflächen zur Aufräuhung

Das Sandstrahlverfahren hat sich als ideale mechanische Oberflächenbearbeitung bewährt. Neben der mechanischen Säuberung der Oberfläche wird zusätzlich eine Oberflächenrauheit (Vergrößerung der Oberfläche) erzeugt, wobei durch die hohe kinetische Energie der auftreffenden Strahlpartikel die Metalloberfläche bezüglich ihres energetischen Potentials verändert wird. Die mikroskopischen Veränderungen an der Einschlagstelle eines Strahlkorns auf der Metalloberfläche sind in Abbildung 1 dargestellt. An der Metalloberfläche kommt es durch die großen Energieumsätze an der Aufschlagstelle lokal zu Schmelzprozessen und Gefügeänderungen. Beim einseitigen Strahlen dünner Substrate führt das Sandstrahlen zu Druckspannungen an der Oberfläche und führt zu einer konvexen Verformung des Werkstücks. Ein Teil der Aufschlagenergie des Kornes wird im Metallgefüge umgesetzt. Dabei tritt auf einen eng lokalisierten Bereich eine mikroskopische Schmelzzone auf, die von einem größeren Bereich mit Gefügestörungen umgeben ist. Die Radien dieser Zonen sind abhängig von den Materialeigenschaften der gestrahlten Legierung und der Energie des Strahlkorns. Unter Annahme eines unelastischen Stoßprozesses lässt sich die

der umgesetzten Energie äquivalente Temperatur im Aufschlagbereich des Korund-Strahlkorns ($v=200$ m/s, $d=250$ μm) auf die Metalloberfläche näherungsweise berechnen. Aus der pro Korund-Korn abgetragenen Masse lässt sich die Tiefe des Aufschlagkegels von 1-2 μm berechnen. Vergleicht man die integrale Abtragsrate mit temperaturabhängigen Verdampfungsraten verschiedener Metalle, so ergeben sich im Aufschlagbereich Temperaturen von ca. 2000 K. Dies hat Kornverformungen bis zur Zerstörung zur Folge, wobei ein Teil des Aluminiumoxids in die Oberfläche eingelagert wird und somit zur Al_2O_3 -Kontamination der mit Korund sandgestrahlten Oberflächen führt. (Gbureck und Thull, 2001)

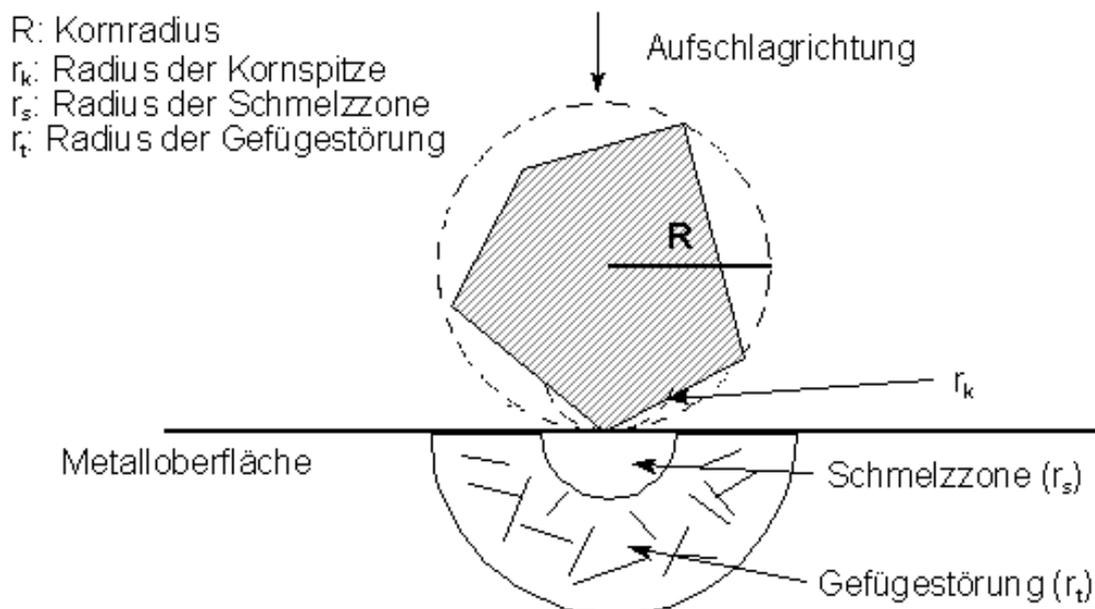


Abbildung 1: Schematische Darstellung zur Veränderung einer Metalloberfläche im Aufschlagbereich eines Strahlkorns nach Tiller (Tiller et al., 1985).

Mit Anhebung der potenziellen Energie ist auch eine Erhöhung der Oberflächenspannung verbunden. Die damit einhergehende erhöhte Benetzbarkeit merkt man sofort beim Auftragen von Flüssigkeiten auf die vorbehandelten Flächen. Zur Ausnutzung des vollen Energiegewinns sollte der Kunststoff direkt nach dem Sandstrahlen ohne weitere Behandlung aufgebracht werden. Die polaren Carbonsäuregruppen richten sich gegenüber der oxidierten Metalloberfläche aus und es bilden sich sowohl Wasserstoffbrücken als auch Dipol-Wechselwirkungen aus. Carbonsäurehaltige Moleküle des Haftvermittlers enthalten eine Methacrylatgruppe als polymerisierbare Doppelbindung, welche sich mit dem Opaquer verbindet. Unter

Ausnutzung aller Wirkungskräfte entsteht somit ein hochbelastbarer Metall-Kunststoffverbund. (Ludwig, 1996)

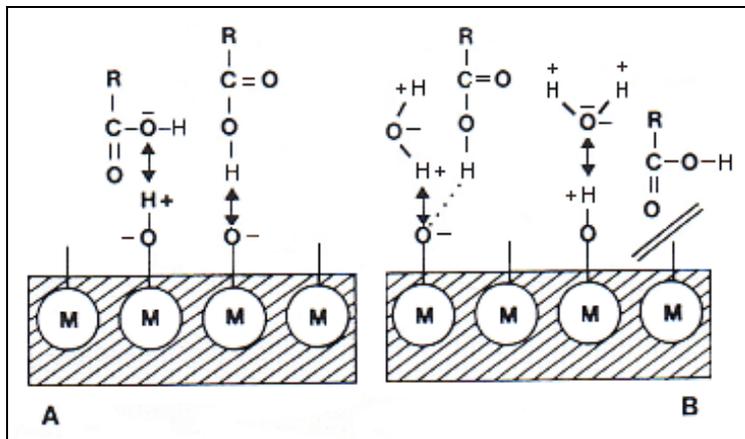


Abbildung 2: A: Schematische Darstellung zur Adhäsionshaftung von Carbonsäuren an Metalloberflächen und B: Wirkungsmechanismus der Hydrolyse durch Anlagerung von Wassermolekülen unter Auflösung der Adhäsion nach Ludwig (Ludwig, 1996).

Die erwünschten Veränderungen auf der Metalloberfläche wirken durch Luftfeuchtigkeit und Luftverunreinigungen maximal 30 Minuten (Locke, 1986), da es bei Raumtemperatur nach dem Sandstrahlen spontan zur Oberflächenoxidation unedler Legierungsbestandteile kommt. Um höhere Haftwerte zu erreichen soll nach dem Sandstrahlen Silan aufgetragen werden. Die Metalloberflächen können nach Auftrag und Aushärtung von ungefüllten Bis-GMA- und Polymethylmethacrylat-Opaquern ohne Haftwertverlust gelagert werden. (Pfeiffer, 1989)

In einer Studie von Mathey (Mathey, Dubied und Geering, 1990) wurde gezeigt, dass die Korngröße des Strahlsandes ausschlaggebend für die Haftwerte ist. Niedrige Korngrößen sind bei der Reinigung der Strahlflächen vorteilhaft, da sie zu einem geringen Verlust an Aktivierungsenergie führen. Eine Körnung von 250µm hingegen deformiert die Oberfläche durch das Einbringen zu starker Druckspannungen. Dies erweist sich vor allem bei dünnen Flächen wie bei Teleskoparbeiten als problematisch, da es zu Perforationen kommen kann. Korngrößen von 50-150µm sind daher ausreichend (Ludwig, 1996). Außerdem führt eine zu stark zerklüftete Oberfläche zu Spannungsspitzen in der Grenzfläche, welche einen vorzeitigen Bruch einleiten können (Zorll, 1974). Während des Sandstrahlvorgangs kommt es zu einem oberflächlichen Substanzverlust von ca. 8 bis 15 µm (Locke, 1986).

2.2 Tribochemische Beschichtungstechnik

Die tribochemische Beschichtung mit anschließender Aufbringung eines Silan-Haftvermittlers ist klinisch erprobt und stellt eine relevante Methode dar, um die Adhäsion zu erhöhen und die Verbindung zwischen Kunststoff und Metalllegierungen zu verbessern (Matinlinna und Vallittu, Review 2007).

Wird anstatt eines einkomponentigen Strahlmittels eine Composite-Keramik aus einem massiven Kern (Trägermaterial) und einer porösen Hülle (Schichtwerkstoff) verwendet, führt dies zur tribochemischen Beschichtung der Metalloberfläche während des Sandstrahlens. Vorteil dieser Methode ist, dass durch einen einfachen Sandstrahlprozess in einem Schritt gleichzeitig eine Aufrauung, Aktivierung und Beschichtung der Metalloberfläche erreicht wird. Durch den tribochemischen Effekt wird etwa eine silikatische Zwischenzonenschicht aufgebracht (Guggenberger, 1989). Das heißt, es kommt zur physikalisch-chemischen Veränderung an der Metalloberfläche unter Einwirkung mechanischer Energie in Form von Reibungs-Stoß-Energie. Die kinetische Energie des Strahlsandes erzeugt auf der Metalloberfläche hohe Temperaturen, mit deren Hilfe die Strahlkornbeschichtung abschmilzt und auf dem Metall eine keramische Schicht bildet. (Ludwig, 1996) Eine visuelle Kontrolle ist durch die dunkle Färbung der Oberfläche möglich. Die tribochemische Beschichtung findet auch auf Keramikstiften auf Zirkonbasis Anwendung und beeinflusst die Haftfestigkeit mit Kunststoffen durch signifikant höhere Werte (Xible et al., 2006). Tribochemische Beschichtungstechniken sind etwa im Rocatec-Verfahren (SiO_2) etabliert und wurden auch zum Aufbringen von TiO_2 auf Dentallegierungen (Gbureck und Thull, 2001) oder Calciumphosphaten auf Titan (Gbureck et al., 2003) herangezogen. Durch die Entwicklung des Airsonic Mini Sandblaster[®] kann die tribochemische Beschichtung mit anschließender Silanisierung vom zahntechnischen Labor in die zahnärztliche Praxis verlegt werden. Dieses Verfahren zeigt sich in Untersuchungen in der Haftfestigkeit dem Rocatec-Verfahren ebenbürtig. (Gbureck et al., 2004)

2.3 Metall-Kunststoff-Verbundsysteme

Für einen dauerhaften und hydrolysestabilen Metall-Kunststoff-Klebeverbund in der Zahnheilkunde haben sich in den vergangenen Jahren mehrere Verfahren zur Oberflächenbeschichtung bewährt. Pyrochemische Silikabeschichtungstechnologien

(Silicoater[®] und Siloc[®]) basieren auf der Anwendung erhöhter Temperaturen. Diese Systeme werden seit 1984 in Dentallaboratorien für die Verblendung von Metallgerüsten verwendet. Als Legierung werden sowohl Edelmetalle wie Gold, Silber, Palladium oder Nichtedelmetalle wie Cobalt-Chrom-Legierungen verwendet. Kontrovers diskutiert wird in der Literatur die Abhängigkeit des Verbundes von der Art der Metalllegierung. Ludwig (Ludwig, 1989) und Wirz (Wirz, Müller und Schmidli, 1992) stellten keine eindeutige Abhängigkeit fest, während Fiedler und Saurer (Fiedler und Saurer, 1988) in ihrer Studie deutliche Unterschiede fanden. Als allgemein eingeführt sieht Tiller (Tiller et al., 1990) den Einsatz von Strahlmitteln zur Oberflächenkonditionierung von Dentallegierungen. Kunststoff-Metall-Verbundsysteme werden auch in der Kieferorthopädie eingesetzt (Akin-Nergiz et al., 1995). Ein weiteres Einsatzgebiet stellt die Befestigung von Klebebrücken dar, indem die Metallflächen adhäsiv konditioniert werden. Im Gegensatz zur rein mechanischen Retentionshaftung zeigen Untersuchungen von Janda eine Verbesserung der Lebensdauer des Klebeverbundes (Janda, 1992).

Rocatec-Verfahren

Beim Rocatec System, einem tribochemischen Verfahren der Firma Espe-Seefeld, wird die mit Korund gereinigte Metalloberfläche mit SiO₂-haltigem Strahlmittel bestrahlt und so, durch die hohe Partikelgeschwindigkeit und die damit einhergehende lokale Temperaturerhöhung am Aufschlagort, SiO₂ auf dem Metall verankert. Es kommt zu einer adhäsiven Verbindung des Strahlguts mit der Metalloberfläche und zur Ausbildung einer Silikatschicht. Die chemische Verbindung zwischen silikatisierter Oberfläche und Opaquer wird durch Rocatec-Sil ermöglicht. (Guggenberger, 1989). Kern und Thompson (Kern und Thompson, 1995) beobachteten bei *In-Ceram* Keramiken nach Rocatec Vorbehandlung einen Anstieg der Haftwerte, was auch später in anderen Studien bestätigt wurde (Derand, 2000, Özcan, Alkumru und Gemalmaz, 2001, Kern, 2000). Rocatec wird heute außerdem zur tribochemischen Beschichtung von Glasfaserstiften benutzt, um höhere Haftwerte beim Einkleben in Wurzelkanäle zu erzielen (Radovic et al., 2007). Auch in der Studie von Bitter (Bitter et al., 2006) wurden durch die Rocatec-Vorbehandlung mehr Mikroretentionen geschaffen, aus denen höhere Haftwerte beim Einsetzen von Glasfaserstiften resultierten. Durch Vorbehandlung mit Hilfe des Rocatec-Systems werden auch in der Verbindung von hochgoldhaltigen Legierungen und Titan mit

Keramik höchste Haftwerte erzielt (Tholey, Waddell und Swain, 2007). Die Gruppe um Janda (Janda et al., 2007) bestätigte in ihren Untersuchungen, dass durch das Rocatec-System ein klinisch bewährter Metall-Kunststoffverbund gewährleistet ist und die minimalen Haftwerte von 5 MPa erfüllt. Die in der Literatur geforderten 10 MPa hingegen konnten nicht erreicht werden. Das Risiko eines klinischen Versagens wird durch das Rocatec-Verfahren reduziert (Schmitter et al., 2006). Auch Robin (Robin et al., 2002) bestätigte in seiner Studie die Wirksamkeit des Rocatec-Systems sowohl für einen besseren Metall-Kunststoffverbund als auch für einen besseren Metall-Keramikverbund. Die Gruppe um Ernst (Ernst et al., 2005) verglich drei Verklebetechniken und beobachtete dabei, dass die Rocatec-Vorbehandlung der Keramikoberflächen die Haftkraft diverser Kleber hingegen nicht verbesserte. Auch Wichmann (Wichmann, 1990) kann nach einer Untersuchung das Rocatec-System nicht für den Metall-Prothesenkunststoffverbund empfehlen, da es zu Spaltbildung kommt.

Silicoater-Verfahren

Beim Silicoater-Verfahren der Firma Heraeus-Kultzer erfolgt nach der Sandstrahlung der Oberfläche mit Korund zur Reinigung der Metalloberfläche und der Erhöhung der Oberflächenenergie als zentraler Schritt die flammenpyrolytische Beschichtung. Hierbei bildet sich auf der Metalloberfläche ein chemisch gebundener silikatischer Niederschlag mit einer Schichtdicke von 0,1-1µm (Herø et al., 1987). Die Applikation des eigentlichen Haftvermittlers erfolgt nun auf diese Schicht, die durch Hydrolyse Brückenbindungen bildet. Das Silicoater-Verfahren war das erste in den Markt eingeführte Metall-Kunststoff-Verbundsystem mit silikatischen Zwischenschichten (1984). Das Verfahren wurde - obwohl klinisch erfolgreich - in den 90iger Jahren durch nachfolgende Technologien (Silicoater MD, Kevloc, Siloc) vom Inverkehrbringer ersetzt, wahrscheinlich aufgrund des hohen apparativen Aufwands, der flammenpyrolytischen Beschichtungstechnik.

Siloc-Verfahren

Dieses Verfahren basiert auf der Weiterentwicklung des Silicoater Verfahrens. Mit Siloc-Pre und Siloc-Bond als Haftvermittler wird nach schichtweisem Auftragen die Verbundschicht durch Wärme (190°C) aktiviert. Die Verbindung zum Opaquer oder Kunststoff erfolgt durch Polymerisation von Dimethylacrylaten der Grenzschicht

(Göbel et al., 1992). Der Verbund zum Metall entsteht durch die Reaktion von nukleophilen Nitrilgruppen der Primer Schicht mit positiven Metallionen der Dentallegierung.

2.4 Haftsilane

Silanhaftvermittler haben die charakteristische Eigenschaft, anorganische und organische Materialien miteinander zu verbinden (Matinlinna et al., 2004). Methoden der Oberflächenvorbehandlung in Verbindung mit der Silanisierung von Füllstoffen, Glasfasern und Keramikoberflächen vor dem Verkleben oder Reparieren frakturierter Keramikoberflächen wurden intensiv evaluiert (Özcan und Nedermeier, 2002). Dies unterstreicht die Wichtigkeit der Rolle von Silanhaftvermittlern um die Haftfestigkeit zu verbessern (Barghi, Berry und Chung, 2000).

Heutzutage ist 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan das wichtigste Silan im zahnärztlichen Bereich (Matinlinna, Lassila und Vallittu, 2007). Der Silan-Haftvermittler verbindet die silikatisierte Metalloberfläche chemisch mit dem Komposit. Die organischen Reste sind direkt oder über ein Sauerstoffatom mit dem Siliziumatom verbunden (siehe Abbildung 4). Aufgrund ihrer chemischen Struktur ähneln die Silane den Silikaten in ihrem Aufbau und sind dadurch für eine chemische Bindung zwischen silikatischen Gläsern und Kunststoffen besonders geeignet. Das Ende wird von einer organischen Verbindung, in der Regel Kohlenwasserstoffreste gebildet (siehe Abbildung 3). Diese Organogruppen polymerisieren beim Aushärten mit dem eigentlichen Adäsiiv. Für die Bindung zum Kunststoff wird hierfür eine C=C-Doppelbindung benötigt. Durch die silikatisierte Metalloberfläche und die Verwendung eines Haftsilans wird ein hydrolysestabiler Metall-Kunststoff-Klebeverbund erreicht.

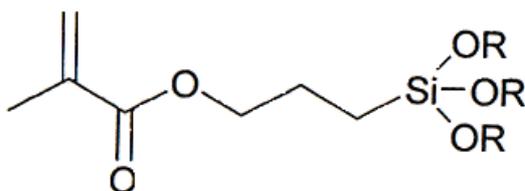


Abbildung 3: Strukturformel des Silan-Haftvermittlers

Amaral verglich Studien über Auswirkungen nach Oberflächenbehandlung durch die angenommen werden kann, dass Silikatisieren und Silanisieren auch eine höhere Haftfestigkeit auf Zirkon-Keramik zur Folge hat (Amaral et al., 2006). Auch Vallittu bestätigt höhere Haftwerte durch Silanisierung auf einer hochgoldhaltigen Legierung. Auf Titan waren die Haftwerte nach Vorbehandlung mit Silan und 12.000 Zyklen im Thermocycler höher als auf der Goldoberfläche. (Vallittu und Kurunmäki, 2003)

Die Koppelung der Kunststoffmatrix erfolgt, indem die Monomermoleküle im Kunststoff mit den Acrylatgruppen des Silans reagieren. Diese sehr feste chemische Bindung führt zu hohen Scherfestigkeiten zwischen Metall und Verblendung. Die Bindung der SiO_x - Schichten an die Metalloberfläche ist sowohl chemisch als auch adhäsiv:

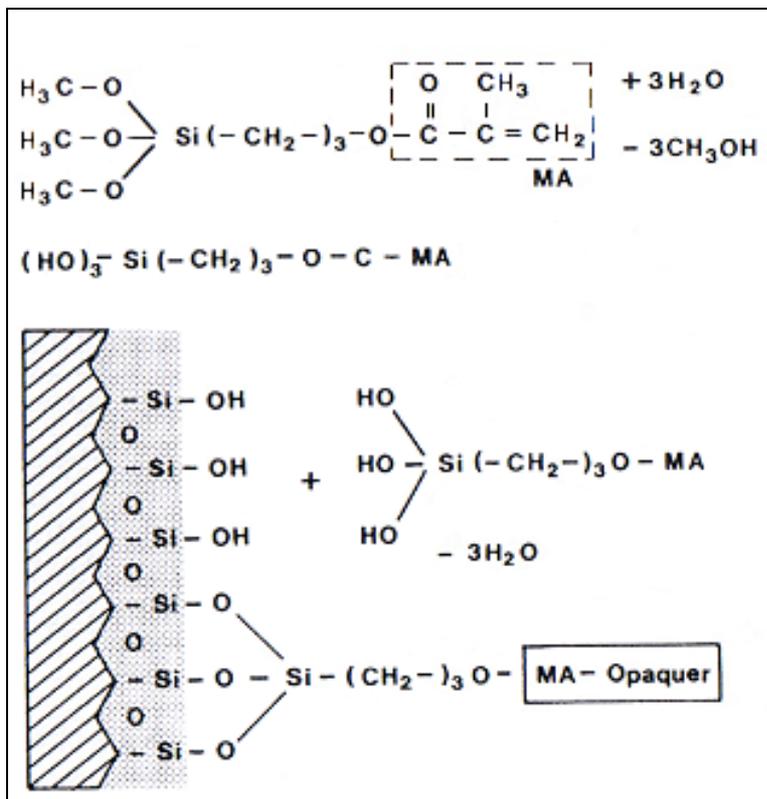


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Silanisierungsprozesses. Hydrolyse des Silans in saurem Milieu. Kondensation der Silanolgruppe auf der silikatisierten (SiO_2) Metalloberfläche nach Ludwig. (Ludwig, 1996)

2.5 Opaquer

Auch nach über 50 Jahren Metallkeramik wird immer noch bei herausnehmbarem Zahnersatz mit Kunststoff verblendet. Mit Techniken wie Silicoater oder Rocatec konnten zwar Probleme wie Dauerbelastung des Kunststoffs in der Mundhöhle und

Verschleiß nicht behoben werden, aber für provisorische Versorgungen und Reparaturen ist die Kunststoffverblendung immer noch eine primär preisgünstigere aber kurzfristige Alternative zur Keramik. (Kerschbaum, 2006). Ein Opaquer ist ein in der Metall-Verblendtechnik (Keramik, Kunststoff) eingesetzter Abdecklack, um ein Durchschimmern des Metalls durch die zahnfarbige Abdeckung abzuschwächen oder ganz zu vermeiden. Zur Tiefenbeeinflussung der zahnfarbenen Verblendung werden noch Farbstoffe zugesetzt. Die chemische Verbindung von Opaquern mit der Metalloberfläche reduziert dabei die Entstehung von Spaltbildung, begründet durch die Polymerisationsschrumpfung des Kunststoffes und die großen Differenzen der thermischen Ausdehnung der zwei Materialien (Kourtis, 1997).

Im Gegensatz zu Malfarben, die bei Komposit- Restaurationen am Patienten verwendet werden um große Klasse-III oder Klasse-IV Restaurationen durchzuführen (Larson, 1986), sollen Opaquer ausschließlich im Labor Anwendung finden, allerdings sind Opaquer auch häufig bei Restaurierung im Frontzahnbereich nötig um Fehlfarben oder dunkle Hintergründe zu maskieren (Felippe et al., 2003). Opaquer sind außerdem in Verbindung mit dem Rocatec-System am besten zur Abdeckung von Metallklammern geeignet (Wichmann, 1990). Die Klebung von Konstruktionselementen wie zum Beispiel Geschiebeteilen, wie es Küpper beschrieben hat, hat sich hingegen nicht durchgesetzt (Küpper, 1989). Im zahntechnischen Bereich kann durch hydrolyseresistente Opaquer eine Spaltbildung bei der Verblendung von Modellgussgerüsten verhindert oder verringert werden (Wichmann, 1990). Möglich ist auch eine direkte chemische Verbindung zwischen Prothesengerüsten und Basiskunststoffen durch den Opaquer. In klinischen Studien wird das in dieser Arbeit für Referenzwerte verwendete Sinfony als Opaquer auch für Reparaturen angewandt (Özcan und Nedermeier, 2002). Opaquer werden bis heute zur Abdeckung von Metallgerüsten bei Teleskopaußenkronen benötigt, da diese immer noch mit Kunststoff verblendet werden. Grund hierfür ist der Kaltfluss des Metalls, welcher durch Bewegung des Metalls im festen Aggregatzustand durch dessen Verformung zum Ablösen des Kunststoffes vom Metall und somit zur Spaltbildung führt. Keramiken geben auf Grund ihres Elastizitätsmoduls in diesem Grenzbereich nicht nach, sondern reagieren durch Abplatzen auf die Mikrobewegungen empfindlicher als Kunststoff (Hacker, 2008).

3. MATERIAL UND METHODE

3.1 Versuchsplanung und Versuchsanordnung

Nach dem Stand der Technik wurde der Silanhaftvermittler 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan ($C_{10}H_{20}O_5Si$) als Quervernetzer zur Steigerung der Verbundfestigkeit zwischen Kunststoff und Metall verwendet. Es erfolgte die Synthese von experimentellen Opaquern aus Bis-GMA, TEGDMA, Campherchinon, Amin und dem Füllstoff Cristobalit in verschiedenen Gewichtsanteilen. Die Herstellung der Opaquer mit verschiedenen Volumenanteilen an Haftvermittler Methacryloxypropyltrimethoxysilan (5%, 10%, 15%, 20%). Die Opaquer wurden auf zwei verschiedenen, dentalen Legierungen (Biosil: CoCr-Basis; Degunorm: hochgoldhaltig) bezüglich der Abscherfestigkeit nach ISO 10477 getestet. Mit Hilfe eines Sandstrahlgerätes wurde die Metalloberfläche mechanisch gesäubert und energetisch verändert, um die Verbundfestigkeit zwischen Metall und Kunststoff zu erhöhen. Zur Konditionierung der Metalloberflächen wurde ein mit 2% TiO_2 modifizierter Strahlsand aus eigener Herstellung eingesetzt. Als Vergleich wurde der Strahlsand Rocatec Pre und Rocatec Plus zur Herstellung einer tribochemischen SiO_2 -Schicht der Firma Espe verwendet. Alterung der Proben durch Wasserlagerung und Temperaturwechselbelastung im Thermocycler. Neben der Klebefestigkeit wurden die Vickershärte, die 3-Punkt-Biegefestigkeit und der Polymerisationsgrad der experimentellen Opaquer bestimmt.

3.2 Materialien und Geräte

Die in der Arbeit verwendeten Materialien und Gerätschaften sind in Tabelle 1 und 2 dargestellt. Alle selbst synthetisierten Substanzen wurden mit Komponenten gleicher Chargennummer hergestellt, um Veränderungen der Ausgangssubstanzen über den Untersuchungszeitraum vorzubeugen. Alle Prüfkörper wurden vor Versuchsbeginn makroskopisch auf Schäden untersucht und eventuell verworfen. Um Verwechslungen vorzubeugen, wurden nur mit Hilfe eines Diamanten identifizierte Prüfkörper eingesetzt.

3. Material und Methode

Tabelle 1: Verwendete Materialien

Material	Hersteller
Al ₂ O ₃ , 110µm	Fa. Bego, Bremen
Biosil	Fa. Degussa, Hanau
Bis-GMA	Fa. Röhm, Darmstadt
Campherchinon	Fa. Aldrich, Seelze
N,N-Dimethyl-p-toluidin CH ₃ C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	Fa. Aldrich, Seelze
Cristobalitmehl Silbond 6000 MST	Fa. Bassermann minerals, Mannheim
Degunorm	Fa. Degussa, Hanau
Dentinkunststoff Compo Plus, Farbe A3, 2 g	Fa. Ducera
Edelkorund, TiO ₂ , 110µm	Fa. Bego, Bremen
Methacryloxypropyltrimethoxysilan	Fa. Merck, Darmstadt
Rocatec Pre, Rocatec Plus	Fa. Espe, Seefeld Oberbayern
Silan GF31, 0,5kg	Fa. Wacker-Chemiewerk, Burghausen
Technovit 4071, 1kg	Fa. Kulzer
TEGDMA	Fa. Aldrich, Seelze
Titanoxid, 21nm	Fa. Degussa, Hanau

Tabelle 2: Verwendete Geräte

Gerät	Modell	Hersteller
Einzeisiebe	Maschenweite, 200µm/160µm	FMZ, Uni Würzburg
Härteprüfgerät	Typ Nr. 3212	Fa. Zwick GmbH, Ulm
Klebe und Abschervorrichtung	nach ISO 10477	FMZ, Uni Würzburg
Lichtpolymerisationsofen	UNI XS	Fa. Haereus Kulzer, Wehrheim
Muffelofen	Program Controller C19	Fa. Nabertherm, Bremen
Polymerisationslampe	Degulux	Fa. Degussa, Hanau
Ramanspektrometer	Renishaw Raman Imaging Microscope	Gloucestershire, UK
Rasterelektronenmikroskop	DSM 940	Fa. Zeiss, Jena
Sandstrahlgerät	Topstar 3	Fa. Bego, Bremen
Sandstrahlgerät	Rocatector	Fa. Espe, Seefeld
Siebmaschine	Analysette 3	Fa. Fritsch, Idar-Oberstein
Universalwerkstoffprüfmaschine	Zwick 1440	Fa. Zwick, Ulm
Wärmeschrank	Modell 500	Fa. Memmert, Schwabach

3.3 Auswahl des Haftvermittlers

Bei Edelmetalllegierungen kann die Haftung durch Aufbringen von Haftoxiden erheblich verbessert werden (Tanaka et al., 1988). Es werden Haftvermittler mit einem Zusatz unter 5% verwendet (Ludwig, 1996). Folgende Produkte standen zur Auswahl: 1,3-Diaza-2,4-cyclopentadien (Imidazol), 10-Methacryloyloxydecyl dihydrogen Phosphat (MDP), und Silan (Methacryloxypropyltrimethoxysilan). In der zahnärztlichen Prothetik ist Methacryloxypropyltrimethoxysilan als Haftvermittler etabliert. Dieses System eignet sich als 2%ige Lösung in Isopropanol für Untersuchungen der Abscherfestigkeit nach ISO 10477 (Gbureck, 2000). Der ausgewählte Silan-Haftvermittler zeigt keine Irritationen der Gingiva (Tanaka et al., 1981). Als Referenz wurde der Haftvermittler Espe-Sil gewählt. Die Haftvermittler wurden neu gekauft oder vor der Verarbeitung neu hergestellt, um eine Erhöhung der Wasserkonzentration auszuschließen.

3.4 Auswahl der Metalllegierung

Um Legierungen zu verwenden, wie sie in der zahnärztlichen Kronen- und Brückenprothetik Anwendung finden, wurden eine hochgoldhaltige Legierung sowie eine Nichtedelmetallverbindung ausgewählt. Co-Basislegierungen werden für den Kunststoff-Metallverbund besonders bevorzugt, da neben ihrer hohen Biokompatibilität auch der Haftverbund gegenüber den Edelmetallen ausgezeichnet ist (Wirz et al., 1987). Die Maße der hergestellten Edelmetallprüfkörper betragen 20x10x1,5 mm, die Zusammensetzung ist in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Legierungen.

Legierung	Zusammensetzung [Gewichts-%]					
Biosil	Co	Cr	Mo	Si	Mn	C
	64,8	28,5	5,3	0,5	0,5	0,4
Degunorm	Au	Pt	Ag	Cu	Zn	In
	73,8	9,0	9,2	4,4	2,0	1,5

3.5 Opaquerherstellung

Der zu verwendende Kunststoff muss aufgrund seiner Zusammensetzung zur spaltfreien Anbindung sowohl an die sandgestrahlte Metalloberfläche als auch an die Zwischenschicht des Opaquers bindungsfähig sein. Des Weiteren ist eine Photopolymerisierbarkeit für eine definierte Aushärtung (Zeit, Wellenlänge 420 nm bis 480 nm) unverzichtbar. Dies schließt einen hohen Polymerisationsgrad und eine geringe Polymerisationsschrumpfung ein. Bei der Anwendung sind die Herstellerangaben zu beachten, um zum Beispiel eine alterungsbedingte Polymerisation auszuschließen. Neben kommerziellen Opaquern (Sinfony, Artglass) wurden experimentelle Werkstoffe aus Bis-GMA, TEGDMA, anorganischem Füllstoff sowie einem photopolymerisierbaren System aus Campherchinon und tertiärem Amin (N,N-Dimethyl-p-toluidin) hergestellt. Matinlinna verwendete in seiner Studie zum Beispiel Opaquer mit einem Gewichtsanteil von 74,4 bis 78,4 Gew.% Bis-GMA (Matinlinna et al., 2005). Die Chargen wurden sowohl ohne als auch mit Zusatz des Silanhaftvermittlers synthetisiert, die Zusammensetzung der einzelnen Chargen ist Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Zusammensetzung Opaquer 1 bis 4

Charge	Bis-GMA	TEGDMA	Campherchinon (97%ig)	Amin	Füllstoff
Opaquer 1	50% 10g	50% 10g	0,2g	0,1g 130µl	20% 5g
Opaquer 2	20% 4g	80% 16g	0,2g	0,1g 130µl	20% 5g
Opaquer 3	80% 16g	20% 4g	0,2g	0,1g 130µl	20% 5g
Opaquer 4	90% 18g	10% 2g	0,2g	0,1g 130µl	20% 5g

Die Herstellung der Opaquer umfasste folgende Arbeitsschritte:

- Auswiegen der Komponenten auf der Analysenwaage
- Campherchinon wird in TEGDMA mittels Magnetrührgerät gelöst
- Gekühltes Bis-GMA im Wasserbad zur leichteren Verarbeitung auf RT bringen und mit einem Kunststofflöffel mit der übrigen Suspension vermengen
- Zugabe des Füllstoffes
- Zugabe des Amins (1g entspricht 1,3ml) am Ende, da es als Katalysator wirkt
- Durchmischung des Opaquers in einem lichtundurchlässigen Gefäß (Glas mit Alufolie verkleidet)
- Lagerung unter Luft- und Lichtschutz bei 4°C für die Dauer der Versuchsreihe

Um Opaquer mit integriertem Haftvermittler zu erhalten, wurde dem Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 vor Gebrauch 5%, 10%, 15% oder 20% Silan beigemischt.

3.6 Tribochemische Oberflächenmodifikation

Moulin belegte in einer Studie den Einfluss der tribochemischen Beschichtung unter besonderer Hervorhebung des Rocatec-Systems auf die dadurch verbesserte Hydrolysestabilität von Metall-Kunststoff-Verbindungen. Er konzentrierte sich in dieser Studie auf die Metall-Kunststoff-Zwischenschicht, da es sich hierbei um das schwächste Glied im Verbund handelt. Er zeigte außerdem, dass CoCr-Legierungen sowohl initial, als auch nach 20 Tagen Wassereinlagerung hydrolyseanfälliger als die Gold-Kunststoff-Verbindungen waren. Diese Ergebnisse wurden bei verschiedenen Oberflächenbehandlungen wie Sandstrahlen mit 250µm, Silanisieren und durch tribochemische Beschichtung mit Rocatec belegt. Die Hydrolyseanfälligkeit wurde eindrucksvoll vor allem am ersten Tag dokumentiert. Bis zum 20. Tag in seinem Versuch stabilisierte sich der Metall-Kunststoffverbund auf niedrigem Niveau. (Moulin, Picard und Degrange, 1999)

Die tribochemische Beschichtung führt zu einem Ansteigen der Haftfestigkeit zwischen Keramiken und dem Kunststoffkleber. Hierfür macht Valandro (Valandro et al., 2005) drei Mechanismen verantwortlich: Das Schaffen einer Oberfläche, die es dem Kunststoff erlaubt sich zu binden, weiters die chemische Bindung zwischen der modifizierten Keramikoberfläche und dem Silan bzw. dem Kunststoff, und schlussendlich die chemische Verbindung von Phosphatmonomeren und dem Aluminiumoxid. Die Partikel dringen dabei bis zu 15µm in die Keramik- und Metalloberfläche ein (Sun et al., 2000).

3.6.1 Strahlsandherstellung

20g flammenpyrolytisches TiO₂ (21nm) wird in 300ml Aqua dest. 30 Minuten suspendiert. Danach wird der Lösung 1.000g Edelkorund (110µm) zugeben und manuell durchmischt. Die resultierende Schlickersuspension wird für 4h bei 150°C in einem elektrisch geregelten Wärmeschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wird der Sand über zwei Einzelsieben (Maschenweite 200µm/160µm)

mit Hilfe einer Siebmaschine gesiebt. Das gewonnene Strahlmittel wird in Korundtiegel überführt und im Muffelofen bei 400°C 1h lang calciniert.

3.6.2 Tribochemische Oberflächenbeschichtung mit TiO₂-Strahlmittel

Durch das Sandstrahlen entstehen mechanische Retentionen und auch chemisch-physikalische Verbindungen zwischen Metall und Kunststoff. Der Sandstrahlvorgang ist entscheidend für die Verbundgüte. Daher erfolgt der Strahlprozess in zwei Arbeitsschritten:

1. Die vorbereitende Metalloberflächenbestrahlung mit Korund (110µm) dient zur mechanischen Reinigung der Legierungsoberfläche. Benutztes Strahlgut muss von einer wiederholten Verwendung ausgeschlossen werden. Die gesamte Probenkörperoberfläche wird hierfür so lange bestrahlt, bis eine durchgehend matte Metalloberfläche mit makroskopisch erkennbarer gleichmäßiger Aufrauhung resultiert.
2. Je nach Versuchsaufbau wird die Metalloberfläche mit dem entsprechenden Strahlgut zur Bildung der Haftschrift verwendet. Die Oberflächenmodifikation der Legierung erfolgt durch das Strahlgut. Zur Erzielung einer homogenen Beschichtung wird ein zentral gelegenes Areal der Ausdehnung 10x10mm über Kreuz bestrahlt. Durch entscheidend erhöhte Oberflächenenergie kommt es zu einer verbesserten Benetzbarkeit der Metalloberfläche mit haftvermittelnden Substanzen, die im nächsten Arbeitsschritt beschrieben werden.

Die Bestrahlung der Metallsubstrate erfolgt mittels Sandstrahlgerät bei 3bar für 10 Sekunden bis eine saubere Oberfläche entstanden ist. Dabei ist darauf zu achten, dass die Austrittsöffnung der Strahldüse möglichst nahe (Distanz <2mm) und senkrecht über der Metalloberfläche positioniert ist. Das Resultat der Bestrahlung ist durch die Entstehung einer gräulich matten Legierungsoberfläche visuell kontrollierbar. Um eine Durchmischung der unterschiedlichen Strahlmittel zu verhindern, erfolgte der Strahlvorgang mit verschiedenen Strahldüsen und die Lagerung in getrennten Vorratsbehältern.

3.6.3 Tribochemische SiO₂-Beschichtung mit Rocatec-System

Das Espe- Rocatec-System ist eine visuell überprüfbare Methode, eine silikatische Metalloberfläche zu schaffen. Das System besteht aus zwei Strahlvorgängen zur Erzeugung einer tribochemischen SiO₂-Beschichtung der Metalloberfläche gefolgt vom Auftragen des Silanhaftvermittlers.

Arbeitsschritte

- Zu Beginn wird die Metalloberfläche mit Rocatec Pre (Al₂O₃ 110µm) bei 2,5 bar im Feinstrahlgerät Rocatecor sandgestrahlt.
- Anschließend wird die vorgestrahlte Fläche mit Rocatec Plus (Al₂O₃ 110µm oberflächlich beschichtet) bei 2,5 bar im Rocatecor zeitgesteuert sandgestrahlt.

3.7 Oberflächenmodifikation mit Haftvermittler/Opaquer

3.7.1 Modifikation mit Silanhaftvermittler

- Auf der Verblendfläche verbliebenes Strahlkorn leicht abklopfen und mit feinem Pinsel von Resten befreien.
- Mit der in der Haftvermittler-Lösung getränkten Pinselspitze die zu verblendende Metallfläche einmal benetzen. Es kommt zur Ausbildung einer monomolekularen Silanschicht von etwa 5 bis 20nm.
- Die leicht flüchtige Lösung bei Raumtemperatur 5 Minuten trocknen lassen, da ein Auftragen des Opaquers auf eine feuchte Vermittlerschicht zu Verbunddefekten führt. Die Oberfläche des Werkstücks ist vollkommen hydrophob.

3.7.2 Opaquerbeschichtung

Selbst synthetisierte Opaquer

Die getrocknete Verblendmetallfläche wird nicht deckend mit dem Opaquer beschichtet. Anschließend wird die Schicht für 20 Sekunden mit *Degulux* polymerisiert und eine zweite Opaquerschicht zur kompletten Abdeckung der Metalloberfläche auf das um 90° gedrehte Objekt aufgebracht. Anschließend wieder für 20 Sekunden mit *Degulux* polymerisieren, gefolgt von der Nachpolymerisation für 180 Sekunden mit dem *Uni XS* Gerät. Nach dem Auftragen und Polymerisieren des Opaquers direkt anschließend mit der Kunststoffbeschichtung beginnen, da eine

längere Lagerung der unbedeckten Opaqueroberfläche zu einer verminderten Verbindung durch Verschmutzung und Abtrocknung von reaktionsfähigen Bestandteilen führt.

Sinfony Opaquer

Besteht aus reiner Flüssigkeit und Pulver, welches nach Herstellerangaben vor der Beschichtung angemischt werden muss. Hierbei ist auf eine zügige Arbeitsweise zu achten, da dieser Opaquer sehr schnell aushärtet. Die weitere Verarbeitung erfolgt analog der selbst synthetisierten Opaquer.

Artglass Opaquer

Der Opaquer Artglass der Firma Kulzer ist ein Fertigprodukt, welches eine sehr gute direkte Verarbeitung ermöglicht. Weitere Verarbeitung siehe selbst synthetisierte Opaquer

3.7.3 Aufbringen des Verblendkunststoffs

- Positionierung des Prüfkörpers in der Klebevorrichtung
- Applikation des Dentinkunststoffes
- Querschnittfläche des Kunststoffkegels: $19,6 \text{ mm}^2$
- Polymerisation der Schicht für 20 Sekunden mit *Degulux*
- Entfernen der Trägerplatte mittels Sechskantschlüssel
- Nachpolymerisation für 90 Sekunden mit *Uni XS*

Die exakte Einhaltung der Aushärtungsdauer wurde durch ein automatisches Abschalten der Geräte nach definiertem Zeitintervall erreicht.

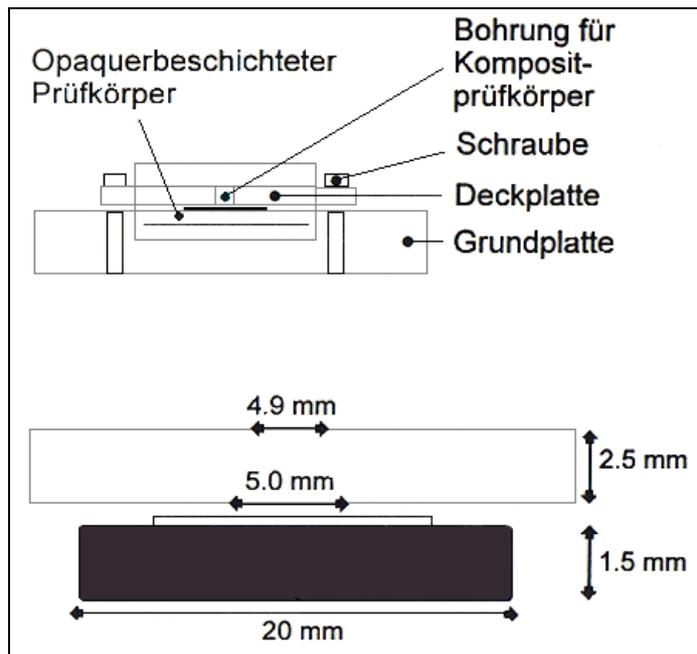


Abbildung 5: Vorrichtung zur Aufbringung des Verblendkunststoffs auf die opaquerbeschichtete Metalloberfläche

3.8 Alterung der Klebeverbindungen

Die Klebeverbindungen wurden für 24h bei Raumtemperatur gelagert. Das anschließende Abscheren ergibt die initiale Festigkeit.

Die Alterung der Klebeverbindung erfolgte entweder durch Kochen in destilliertem Wasser bei 100°C für 24 Stunden unter Rückfluss, oder durch Temperaturwechselbelastung (Thermocycling). Der Kochversuch belastet den Verbund stärker als die Temperaturwechselbelastung. Dieser Schnelltest, der bei verschiedenen Autoren einer 30-tägigen Wassereinlagerung gleichgesetzt wird, führt zu einer größeren Spaltbildung zwischen Metall und Kunststoff. Der hierfür verwendete Thermocycler besteht aus zwei getrennten Wasserkammern, die durch zwei externe Thermostate auf 55°C beheizt bzw. 5°C gekühlt werden. Ein pneumatisches Hebeseystem steuert den zeitlichen Verbleib und den Wechsel der Klebeverbindung im Wasserbad. Der Temperatureausgleich der Klebeverbindung erfolgt innerhalb von 15 Sekunden. Bei 30 Sekunden Verweildauer in jedem Bad wird in jedem Fall die vorgeschriebene Temperatur erreicht.

Konditionen

- Wechselbad zwischen 5°C und 55°C
- 30 ± 5 Sekunden pro Wasserbad
- 60 Sekunden pro Zyklus (max. 1.440 Zyklen pro Tag)
- 15.000 Zyklen, entsprechen ca. 10 Tagen

3.9 Abscherfestigkeit nach ISO 10477

Die Materialprüfung und Abscherung der Komposit-Prüfkörper erfolgte mit einer statischen Material-Prüfmaschine 1445, Firma Zwick (siehe Abbildung 6). Als Softwareprogramm wurde das Zwick- PC- Tool V5.18. verwendet. Die Abschervorrichtung besteht aus einer Edelstahlplatte mit integrierter Spannvorrichtung für die Aufnahme des mit Komposit bestückten Prüfkörpers. Wie aus der Skizze ersichtlich, ist an der Vorderseite der Basisplatte die Halterung und die Führung des Abscherstempels befestigt. Mittels Spannvorrichtung wird der Probenkörper fixiert, um zu erreichen, dass die Belastungsrichtung parallel zur Verbundfläche verläuft und für sämtliche Prüflinge somit reproduzierbar ist. Der Abscherstempel selbst (Maße: 10 x 10 x 150mm) ist am Kopf abgeschrägt und schert an dieser Stelle den Komposit- Prüfkörper mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.5 mm/min ab. Der Abstand zum Probenkörper beträgt hierbei 0.1 mm. Die Ermittlung der Scherfestigkeiten erfolgte nach:

$$\sigma_v = \frac{F_a}{A_g} \quad [\text{N/mm}^2]$$

σ_v ... Scherfestigkeit
 F_a ... Bruchkraft in N
 A_g ... Klebefläche in mm²

Jede Versuchsreihe bestand aus 5 Probenkörpern. Die erhaltenen Einzelwerte wurden durch Mittelwertbestimmung und Standardabweichung dargestellt.

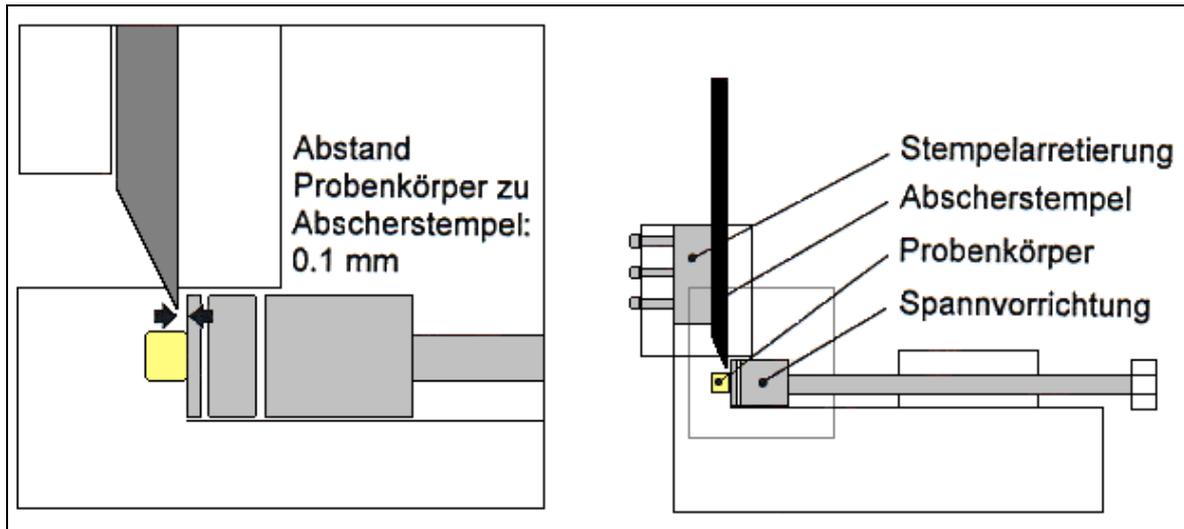


Abbildung 6: Verwendete Abschervorrichtung der statischen Material-Prüfmaschine 1445 zur Bestimmung der Klebefestigkeit nach ISO 10477

3.10 Bestimmung der Vickershärte

Die Vickershärte wird aus dem Quotienten von Prüfkraft und Oberfläche eines bleibenden Eindrucks ermittelt, der mit einer Diamantpyramide quadratischer Grundfläche und einem Flächenwinkel von 136° bei einer vorgewählten Prüfkraft und festgelegter Einwirkdauer am Prüfstück erzeugt worden ist. Die Härteprüfung nach Vickers ist unter anderem geeignet für Härtemessungen an dünnen Schichten oder Teilen und Kunststoffen wie sie im Dentalbereich eingesetzt werden.

Härteprüfgerät Zwick 3212

Das Härteprüfgerät Zwick 3212 dient zur Ermittlung der Vickershärte nach DIN 50 133. Im Gerät ist eine optische Messeinrichtung eingebaut, deren Auflösungsvermögen auch für metallographische Oberflächenuntersuchungen geeignet ist. Die optische Messeinrichtung arbeitet mit Hellfeldbeleuchtung und eingebautem Grünfeld. Nachdem die Prüfkraft mit einer Auftreffgeschwindigkeit von 0,3mm/sec aufgebracht ist, wird sie eine gewisse Zeitspanne erhalten. Diese Einwirkdauer hängt vom Kriechverhalten des Werkstoffes ab. Im Allgemeinen beträgt die Einwirkdauer bei Hartmetallen 10-15 Sekunden. Die optische Auswertung erfolgt mit manueller Messeinrichtung. Sowohl das Monokular als auch das Binokular des Messmikroskops vergrößert 10-fach. Das Blickfeld ist aufgeteilt in eine feststehende Kammer, senkrechte Mittellinie und in zwei horizontale Messliniengruppen. Die eingeblendete

Skala ist horizontal verschiebbar. Im Schnittpunkt mit der senkrechten Mittellinie zeigt sie den Abstand der Liniengruppen zueinander an. Der Linienabstand sowie der Teilstrichabstand sind vergrößerungsabhängig. (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 5)

Tabelle 5: Bedingungen der Vickershärte-Bestimmung

Vergrößerung	20er Objektiv	Gesamt 200-fach
Anzahl der Messlinienabstände	x	
Skalenwert a	0,05	
Zahlenwert der Skala	y	
Skalenkonstante	0,001	
Messwert	$x \cdot 0,05 + y \cdot 0,001$	= Tabellenwert für HV 30
F	294,1 N	

Arbeitsanleitung

- Die erste Prüfung erfolgt mit einer nach DIN 51 303 kalibrierten Härtevergleichsplatte.
- Mikroskopbeleuchtung einschalten
- Helligkeit einstellen
- Die mit der gewählten Prüflast versehene Belastungseinrichtung in Arbeitsstellung schwenken.
- Den Belastungshebel nach vorne anstoßen und damit den Prüfvorgang auslösen.
- Die Einwirkdauer beginnt mit dem Auftreffen der Prüfkraft auf das Prüfstück und ist durch ein Verlangsamten der selbsttätigen Schwenkbewegung des Belastungshebels ersichtlich.
- Danach wird die Belastung durch den Belastungshebel wieder aufgehoben
- Das Mikroskop in Arbeitsstellung schwenken
- Die senkrechte Mittellinie im Blickfeld muss parallel zur Eindruckdiagonale stehen.
- Durch Verstellen der Mikroskopbeleuchtung wird der Eindruck so ausgeleuchtet, dass alle Kanten scharf sind und sich kein Lichthof zeigt.
- Mit dem unteren Einstellknopf wird die kurze Messlinie so eingestellt, dass ihre untere Begrenzung die obere Spitze des Eindruckes berührt. Dabei muss die untere Spitze des Eindruckes nach unten hin über die unterste kurze Mittellinie hinausragen.

- Mit dem seitlichen Einstellknopf führt man die nächste lange Messlinie von unten her an die untere Spitze des Eindrucks heran.
- Nun wird die Anzahl der ganzen Messlinienabstände zwischen den beiden auszumessenden Eindruckspitzen gezählt und mit dem vergrößerungsabhängigen Skalenwert a (siehe Tabelle 5) multipliziert.

3.11 Polymerisationsgrad der Verbindungen

Eine spektroskopische Methode zur quantitativen Bestimmung ungesättigter Funktionalitäten stellt die Raman-Spektroskopie dar. Die relevanten C=C-Valenzschwingungen weisen aufgrund der hohen Polarisierbarkeitsänderung während der Schwingung eine hohe Intensität auf. Diese Intensität der Schwingung kann im Raman-Effekt näherungsweise als proportional zur Konzentration der entsprechenden Bindung betrachtet werden. Da eine Kalibrierung der Methode nicht an Hand definierter polymerer Verbindungen erfolgen kann, wird die Bande einer weiteren molekularen Schwingung als interner Standard herangezogen, die durch die durchgeführte Polymerisationsreaktion keine Änderung in ihrer Intensität erfährt. Hier eignet sich beispielweise die aromatische C=C-Valenzschwingung bei 1609cm^{-1} . Entsprechende Untersuchungen zum Polymerisationsgrad dentaler Werkstoffe sind aus der Literatur bekannt.

Um den Polymerisationsgrad der Materialien zu bestimmen, werden Raman-Spektren der ausgehärteten Opaquer aufgenommen. Als Vergleich dienen Spektren der nicht polymerisierten Substanzen. Zur quantitativen Auswertung werden die Flächen der Peaks der vinylischen C=C-Bindung bei 1635cm^{-1} herangezogen, als Referenz die Fläche der aromatischen C=C- bei 1609cm^{-1} . Der Polymerisationsgrad der Doppelbindungen errechnet sich wie folgt:

$$\text{Polymerisationsgrad} = \left(1 - \frac{\text{C=C}_{\text{Polymer}}}{\text{C=C}_{\text{Edukte}}}\right) \cdot 100 [\%]$$

$\text{C=C}_{\text{Edukte}}$: Anzahl der Doppelbindungen im Edukt

$\text{C=C}_{\text{Polymer}}$: Anzahl der Doppelbindungen im Polymer

3.12 3-Punkt Biegefestigkeit

Speziell bei Opaquern, die in dünnen Schichten aufgetragen werden, treten hohe Verwindungskräfte auf. Die Biegefestigkeit des zu untersuchenden Materials gibt an, wie viel Kraft notwendig ist, um die Prüfkörper zu zerbrechen.

Herstellung der Prüfkörper

Um die Biegefestigkeit zu ermitteln, wurden mit Hilfe einer Matrix Stäbchen mit den Kantenlängen 2mm x 2mm x 25mm hergestellt (siehe Abbildung 7).

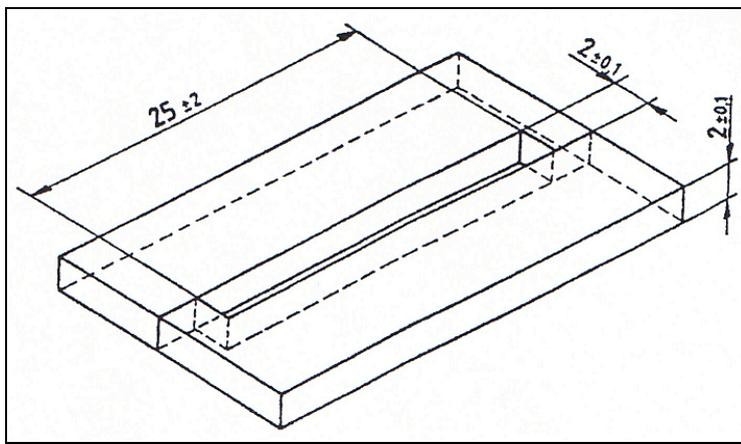


Abbildung 7: Form für Prüfkörperherstellung (ADA-Specification No. 27, 1993)

Die Matrix aus Edelstahl wird mit dem zu untersuchenden Kunststoff gefüllt. Die Form wird zwischen zwei Glasplatten mittels Klemmen fixiert und mit *Degulux* polymerisiert. Anschließend wird das Stäbchen aus der Form gelöst und überschüssiges Material mit Hilfe eines Skalpells entfernt.

Dreipunktbiegung

Die Dreipunktbiegung wurde nach DIN VDE 0335 an 5 Prüfkörpern je Charge durchgeführt (Bedingungen siehe Tabelle 6) und die jeweiligen Mittelwerte der mechanischen Festigkeit σ_{3P} bestimmt. An der Universalwerkstoffprüfmaschine wurde der jeweilige Prüfkörper an beiden Enden auf einen Träger aufgelegt. In der Mitte des Stäbchens wirkte die Prüfkraft bis zum Bruch auf den Prüfkörper ein (siehe Abbildung 8).

Die mechanische Festigkeit σ_{3P} wird wie folgt berechnet:

$$\sigma_{3P} = \frac{1,5 * F * l}{b * s^2}$$

σ_{3P} ... 3-Punkt Biegefestigkeit

F Prüfkraft

b Weite [mm]

Tabelle 6: Bedingungen für Biegeversuche

Vorkraft Fv	2	N
Zeit Fv	5	s
Kraft 1	200	N
Geschwindigkeit bis Kraft 1	5	mm/min
Max. Längenänderung	2	mm
Bruchabschaltswelle dF	20	% Fmax
Geschwindigkeit bis Fv	2	mm/min
Kantenlänge b	2	mm
Kantenbreite s	2	mm
Querschnitt b*s	4	mm ²
Prüfkörperlänge l	12	mm

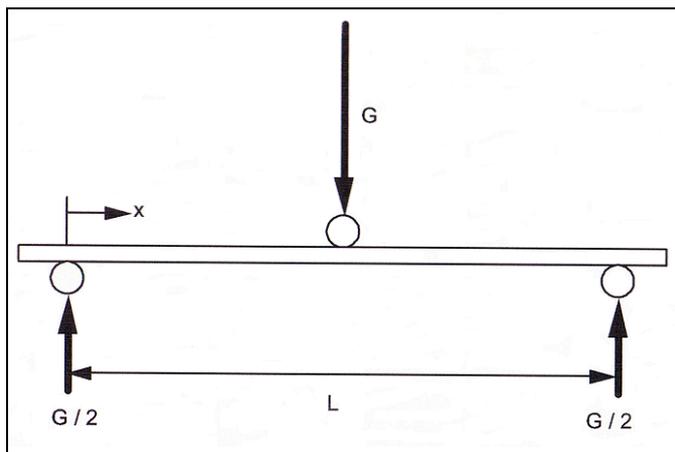


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Dreipunktbiegung nach Simon (Simon, 2007)
G=Prüfkraft F, L=Abstand der Auflagepunkte

3.13 Statistische Analysemethoden:

Alle Versuche wurden in Mehrfachbestimmungen durchgeführt. Die Mittelwertsunterschiede wurden mittels univariater Varianzanalyse (ANOVA) auf statistische Signifikanz geprüft. Mehrfachvergleiche wurden mittels der Bonferroni Adjustierung korrigiert. Als Signifikanzniveau wurde 0,05 festgelegt. Der Einfluss von zwei oder drei Größen auf eine Variable wurde mittels zwei- bzw. dreifaktorieller Varianzanalyse ermittelt.

4. ERGEBNISSE

4.1 Opaquer-Synthese

Zu Beginn der Studie wurden vier Opaquer-Chargen mit unterschiedlichen Gewichtsprozenten an Bis-GMA und TEGDMA hergestellt. Bedingt durch die stark unterschiedliche Viskosität der Monomere (Bis-GMA hochviskos; TEGDMA: flüssig) ergaben sich stark unterschiedliche Verarbeitungsqualitäten der Werkstoffe (siehe Tabelle 7). Als praktisch zu verarbeiten erwies sich ausschließlich die Opaquer-Zusammensetzung mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, die in ihren Viskositäts- bzw. Polymerisations-Eigenschaften mit denen kommerzieller Produkte vergleichbar war. Alle anderen Opaquer-Zusammensetzungen hatten aufgrund des höheren TEGDMA-Gehalts eine zu geringe Viskosität, verbunden mit einer zu schnellen Polymerisationsreaktion während der Aushärtung. Aus diesem Grund wurde der in Tabelle 7 gezeigte Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 für weitere Versuche ausgewählt und durch Zusatz von 5-20 Gew.% Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan als Haftvermittler konditioniert.

Tabelle 7: Zusammensetzung und Verarbeitungseigenschaften der experimentellen Opaquer

Opaquer	Bis-GMA/TEGDMA	Eigenschaften
1	50:50	härtet sehr gut aus, ist aber aufgrund der hohen Viskosität zur weiteren Verarbeitung ungeeignet.
2	20:80	wird verworfen, da er zur weiteren Verarbeitung zu flüssig ist.
3	80:20	enthält trotz sorgfältiger Herstellung am Magnetrührgerät kleine Luftblasen und wird daher verworfen. Außerdem ist die Polymerisationsgeschwindigkeit zu hoch.
4	90:10	zeigt sich homogen bei der Durchmischung, hat eine mittlere Viskosität zur Verarbeitung und härtet nach 20 Sekunden Polymerisation durch Degulux vollständig aus; Modifikation mit 5-20% Haftvermittler für weitere Versuche

4.1.1 Biegefestigkeit der Opaquer

Die 3-Punkt Biegefestigkeiten der einzelnen Opaquerchargen aus 90% Bis-GMA und 10% TEGDMA sind in Abhängigkeit der Modifikation mit Haftvermittler in Abbildung 9 dargestellt. Vergleichswerte mit Artglass und/oder Sinfony waren leider nicht möglich. Beide Standards ließen sich durch ihre Verarbeitungseigenschaften nicht in die geeignete Form für diesen Test (Stäbchenform) bringen. Ausweg war der Vergleich mit dem käuflichen Standard Technovit 4071.

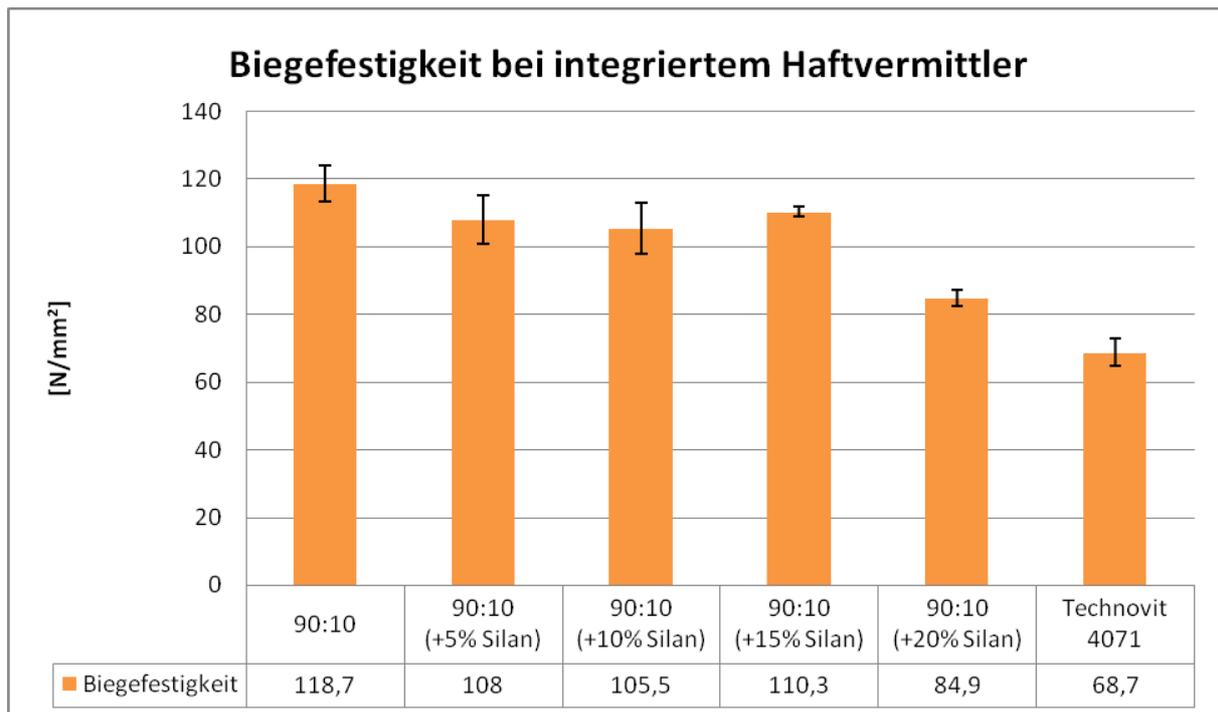


Abbildung 9: Biegefestigkeit der Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 und einem Haftvermittler-Gehalt von 0-20% im Vergleich zum käuflichen Standard Technovit.

Der Opaquer ohne Zusatz des Silanhaftvermittlers zeigt mit 118,7 MPa die höchste Biegefestigkeit, die nach Modifikation mit Silan sukzessive auf Werte von 84,9 MPa (20% Haftvermittler) absinkt. Alle experimentellen Opaquer zeigten in diesem Versuch eine höhere Biegefestigkeit als die Referenz Technovit 4071.

Tabelle 8: Opaquer und deren Unterschiede bezüglich der Biegefestigkeit

Opaquer		Opaquer	p-Wert
90:10	vs.	90:10 (+20% Silan)	0,01
90:10	vs.	Technovit 4071	<0,001
90:10 (+5% Silan)	vs.	Technovit 4071	0,017
90:10 (+10% Silan)	vs.	Technovit 4071	0,003
90:10 (+15% Silan)	vs.	Technovit 4071	0,005

Tabelle 8 zeigt einen signifikanten Abfall der Biegefestigkeit zwischen Opaquer 90:10 ohne Haftvermittler und der Integration von 20% Haftvermittler. Der käufliche Standard Technovit zeigt eine signifikant schlechtere Biegefestigkeit als Opaquer 90:10 ohne, mit 5%, 10% und 15% integriertem Haftvermittler.

4.1.2 Polymerisationsgrad der Opaquer

Abbildung 10 zeigt beispielhaft die Ramanspektren des Opaquers aus Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 vor bzw. nach Aushärtung. Zu erkennen sind die charakteristischen Banden der vinylischen (1637cm^{-1}) sowie aromatischen (1608cm^{-1}) C=C-Bindungen. Letztere änderten während der Aushärtung ihre Intensität nicht und dienten deshalb als interner Standard zur Normierung der Spektren für die Berechnung des Polymerisationsgrades. Die Matrix ergab nach 180 sec. Aushärtung einen aus den Ramanspektren berechneten Polymerisationsgrad von ca. 60%. Der Zusatz von Silan als Haftvermittler bewirkte eine sukzessive Erhöhung des Polymerisationsgrads mit einem Maximum von 83,5% bei Zusatz von 20% Silan. Der Polymerisationsgrad zeigte sich hierbei weitgehend unabhängig von der Belichtungsdauer im Bereich von 90 sec. (82,6%) bis 360 sec. (80,4%). Der Polymerisationsgrad des Standards Sinfony war nicht berechenbar, da der zweite Peak der Messung nicht enthalten war. Artglass zeigte als Referenz einen geringeren Polymerisationsgrad von 75%.

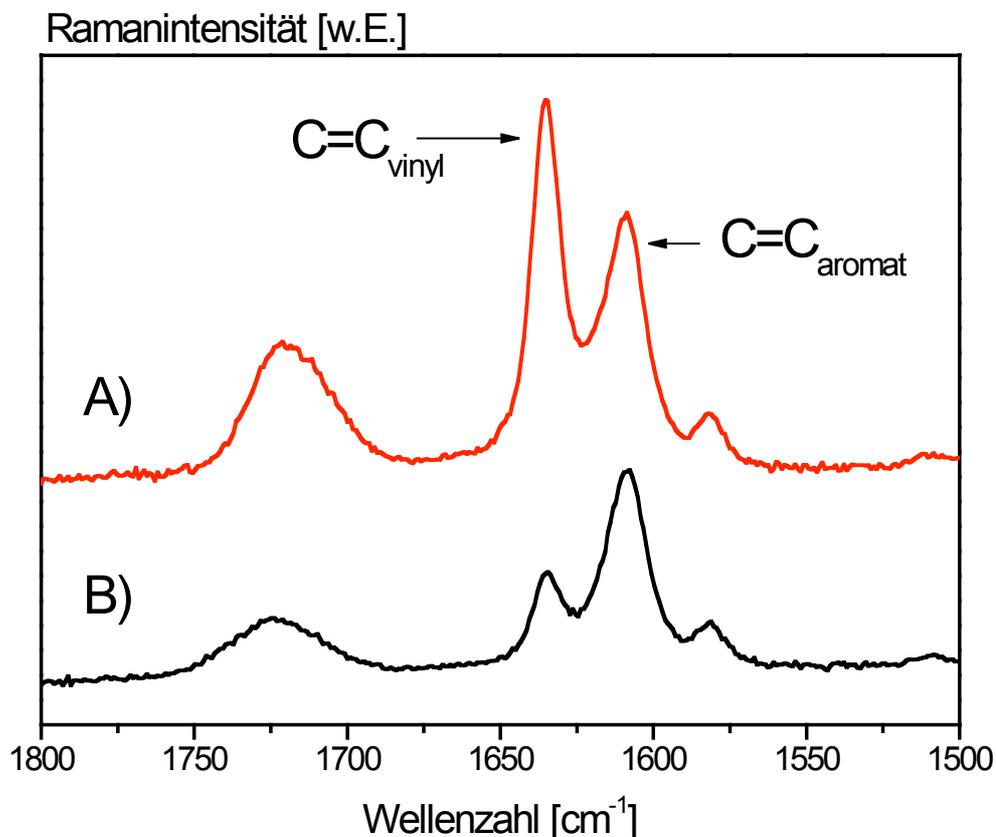


Abbildung 10: Ramanspektren des Opaquers aus Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 vor (A) bzw. nach Aushärtung (B).

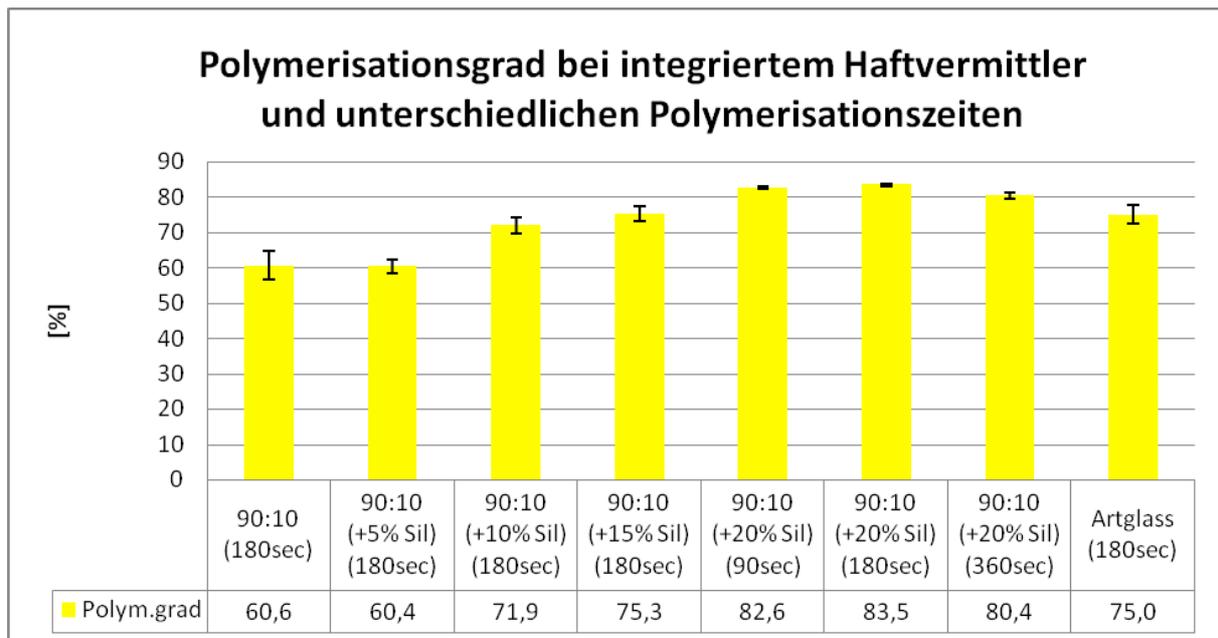


Abbildung 11: Polymerisationsgrad der Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, einem Haftvermittlergehalt von 0-20% und einer Polymerisationszeit von 180 Sekunden im Vergleich zu Artglass. Und der Vergleich des Polymerisationsgrades bei einem Haftvermittlergehalt von 20% bei unterschiedlichen Polymerisationszeiten (90, 180 und 360 Sekunden).

Tabelle 9: Opaquer und deren Unterschiede bezüglich des Polymerisationsgrades

Opaquer		Opaquer	p-Wert
90:10 (180sec)	vs.	Alle anderen Produkte	<0,001
90:10 (+5% Silan) (180sec)	vs.	Alle anderen Produkte	<0,001
90:10 (+20% Silan) (90sec)	vs.	90:10 (+15% Silan) (180sec)	0,004
90:10 (+20% Silan) (90sec)	vs.	90:10 (+10% Silan) (180sec)	<0,001
90:10 (+20% Silan) (180sec)	vs.	90:10 (+10% Silan) (180sec)	<0,001
90:10 (+20% Silan) (180sec)	vs.	90:10 (+15% Silan) (180sec)	0,001

Tabelle 9 zeigt signifikant schlechtere Polymerisationsgrade im Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 ohne und mit 5% integriertem Haftvermittler. Der Polymerisationsgrad des Opaquers mit 20% integriertem Haftvermittler zeigt sowohl bei Polymerisationszeit von 90 Sekunden als auch bei 180 Sekunden signifikant höhere Werte als bei Opaquern mit 10% oder 15% integriertem Haftvermittler.

4.1.3 Vickershärte der Opaquer

Der Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 zeigte nach 180 sec. Polymerisation eine Vickershärte von 216 HV. Der Zusatz von Silanhaftvermittler ergab eine sukzessive Abnahme der Vickershärte mit steigendem Haftvermittlergehalt auf 140 HV bei Zusatz von 20% Silan. Der Standard Sinfony zeigt in diesem Versuch die höchste Vickershärte von 247 HV. (Siehe Abbildung 12)

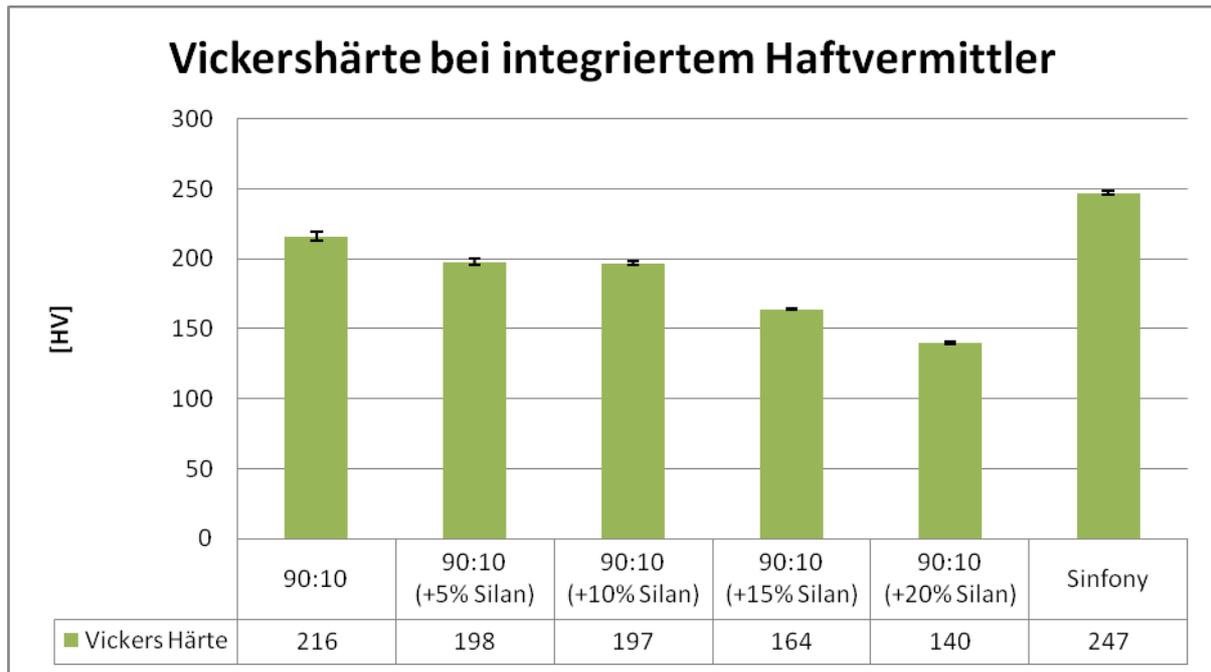


Abbildung 12: Vickershärte der Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 und einem Haftvermittler-Gehalt von 0-20% im Vergleich zum Standard Sinfony, Polymerisation 180 sec.

Tabelle 10: Opaquer und deren Unterschiede bezüglich der Vickershärte

Opaquer		Standard	p-Wert
90:10	vs.	Sinfony	<0,001
90:10 (+5% Silan)	vs.	Sinfony	<0,001
90:10 (+10% Silan)	vs.	Sinfony	<0,001
90:10 (+15% Silan)	vs.	Sinfony	<0,001
90:10 (+20% Silan)	vs.	Sinfony	<0,001

Tabelle 10 zeigt höchst signifikante paarweise Unterschiede zwischen allen Opaquern und dem Standard Sinfony.

4.2 Abscherfestigkeit nach ISO 10477

4.2.1 Vergleich experimenteller Opaquer initial und nach Wasserlagerung

Opaquer 90:10 im Härtetest

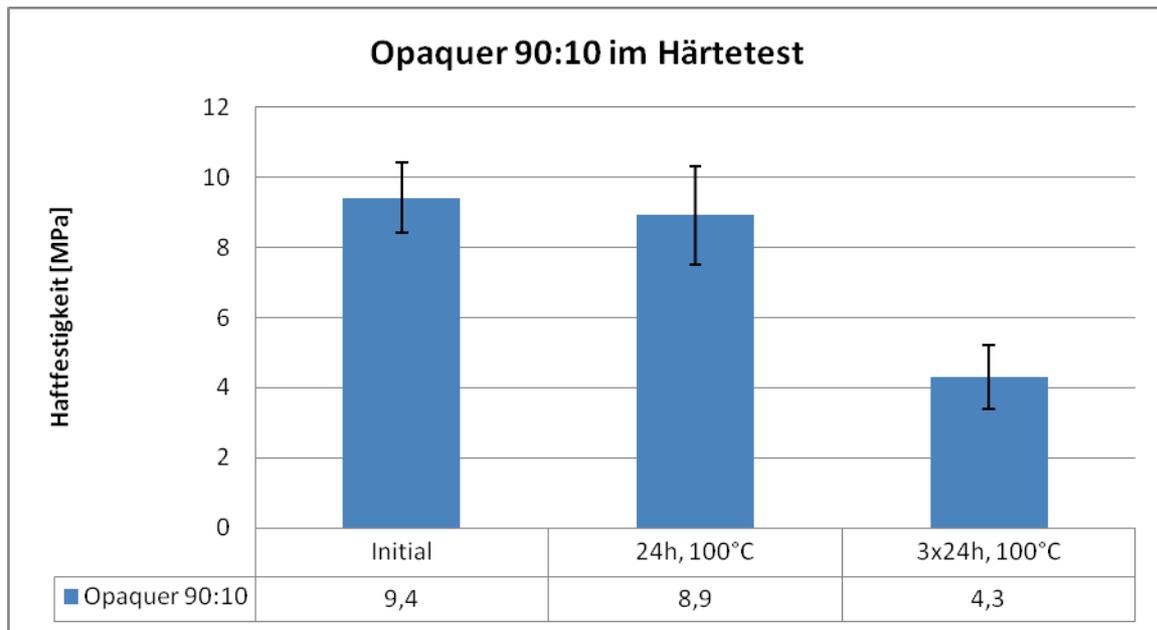


Abbildung 13: Der Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 ohne Integration von Haftvermittler und Vorbehandlung mit Korund 110µm im Härtetest initial, nach 24h bei 100°C und nach 3x24h bei 100°C. Versuche auf Biosil.

Durch Kochen der Prüfkörper für 24h vermindert sich die Hafffestigkeit um 5,3%. Nach 3x24h Kochzeit vermindert sich die Hafffestigkeit gegenüber dem Initialwert um 59,6%. Dies zeigt die Hydrolyseanfälligkeit des Verbundes ohne Haftvermittler.

4.2.2 Vergleich experimentelle Opaquer nach Temperaturwechselbelastung

Einfluss des Rocatec-Verfahrens, tribochemischer TiO₂-Beschichtung und Korund auf die Haftfestigkeit von Opaquern mit direkt aufgetragenem Haftvermittler

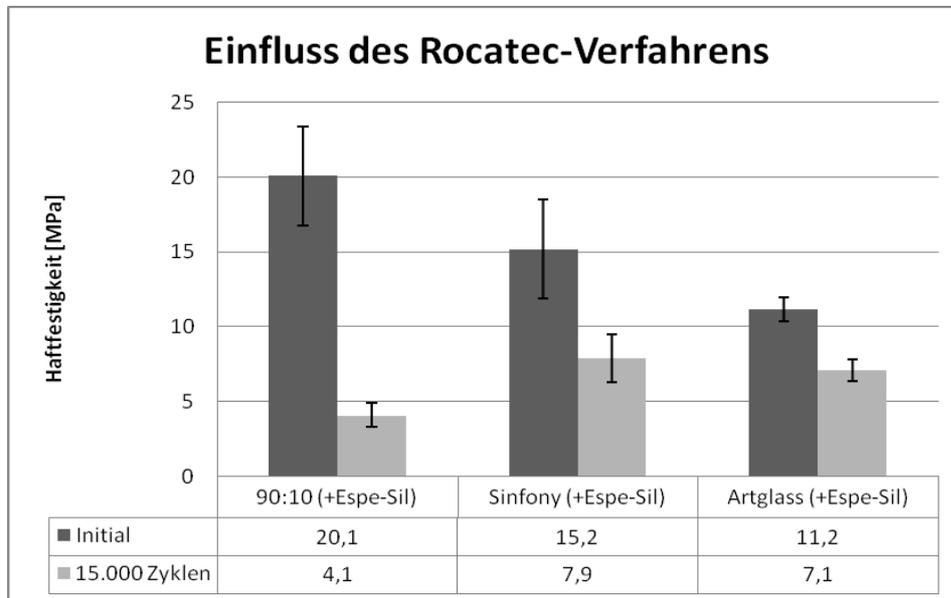


Abbildung 14: Haftfestigkeit des Opaquers mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, Sinfony und Artglass mit Vorbehandlung durch das Rocatec-Verfahren vor und nach Alterung durch Temperaturwechselbelastung. Der Haftvermittler Espe-Sil wurde direkt auf die konditionierte Metalloberfläche und anschließend die Vergleichsstandards Sinfony und Artglass aufgetragen. Versuche auf Biosil.

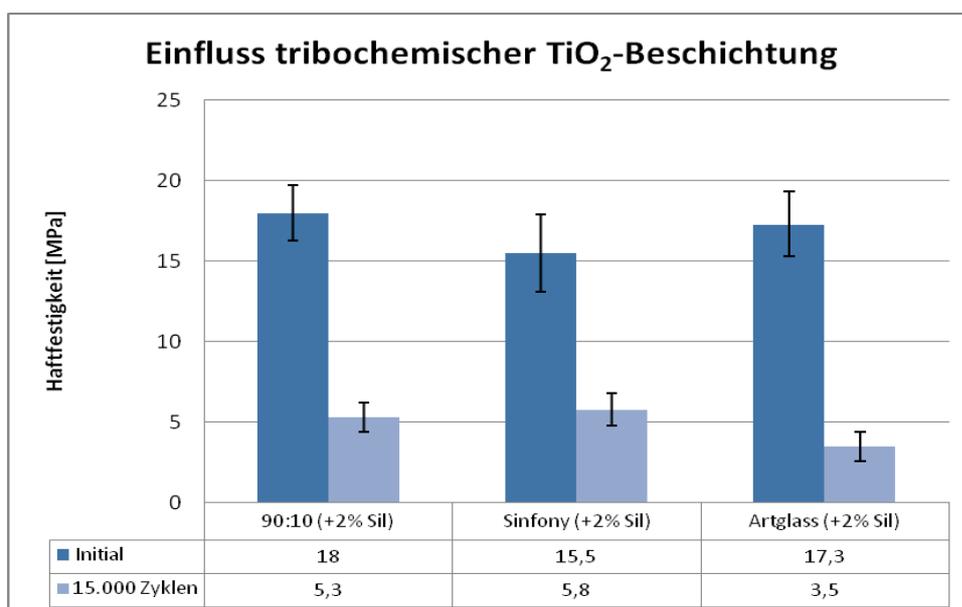


Abbildung 15: Haftfestigkeit des Opaquers mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, Sinfony und Artglass mit Vorbehandlung durch tribochemische TiO₂-Beschichtung vor und nach Alterung durch Temperaturwechselbelastung. Der Haftvermittler Silan (2%) wurde direkt auf die konditionierte Metalloberfläche und anschließend die Vergleichsstandards Sinfony und Artglass aufgetragen. Versuche auf Biosil.

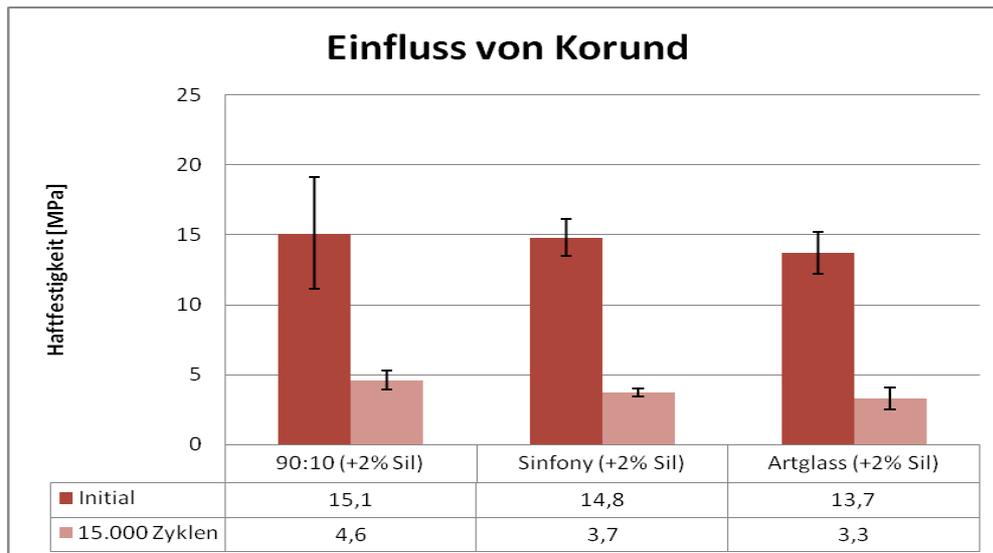


Abbildung 16: Haftfestigkeit des Opaquers mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, Sinfony und Artglass mit Vorbehandlung durch Korund (110µm) vor und nach Alterung durch Temperaturwechselbelastung. Der Haftvermittler Silan (2%) wurde direkt auf die konditionierte Metalloberfläche und anschließend die Vergleichsstandards Sinfony und Artglass aufgetragen. Versuche auf Biosil.

Opaquer 90:10 zeigt (initial) nach Vorbehandlung im Rocatec-Verfahren bessere Haftwerte als durch tribochemische TiO₂-Beschichtung und Korund. Der Standard Sinfony zeigt (initial) keine unterschiedlichen Haftwerte bei allen drei Vorbehandlungsvarianten. Der Standard Artglass zeigt (initial) die niedrigsten Haftwerte nach Vorbehandlung im Rocatec-Verfahren, die höchsten Haftwerte durch tribochemische TiO₂-Beschichtung. In diesem Versuch fallen alle Haftwerte nach Alterung durch Temperaturwechselbelastung von 15.000 Zyklen auf unter 8 MPa. Die dreifaktorielle Varianzanalyse zeigt sowohl einen höchst signifikanten Einfluss der Vorbehandlungsmethode (Rocatec, tribochemische TiO₂-Beschichtung, Korund) von $p < 0,001$ als auch der Temperaturwechselbelastung von $p < 0,001$ in allen drei Versuchen.

Tabelle 11: Opaquer mit direkt aufgetragenem Haftvermittler und deren Haftfestigkeitsunterschiede

Opaquer/Standard		Standard	p-Wert
90:10 (+2% Silan)	vs.	Artglass (+2% Silan)	0,002
Sinfony (+2% Silan)	vs.	Artglass (+2% Silan)	0,006

Tabelle 11 zeigt hoch signifikante Haftwertunterschiede zwischen dem Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 und dem Standard Artglass und zwischen den Standards Sinfony und Artglass. Bei allen Produkten wurde der Haftvermittler (2%) direkt aufgetragen.

Einfluss von tribochemischer TiO₂-Beschichtung und Korund auf die Haftfestigkeit von Opaquern mit integriertem Haftvermittler

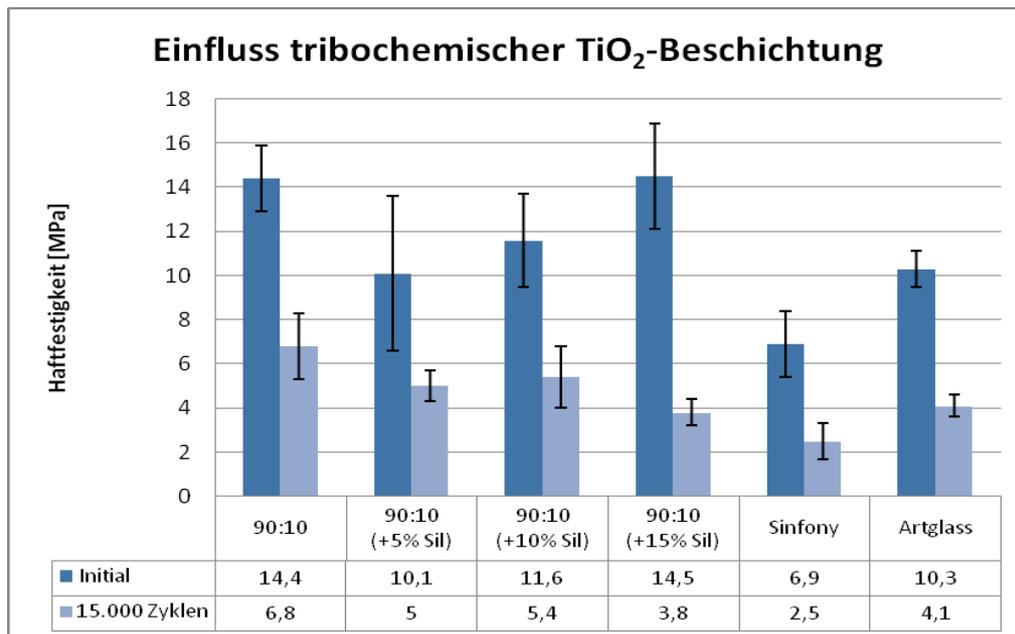


Abbildung 17: Haftfestigkeit des Opaquers mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, Sinfony und Artglass mit Vorbehandlung durch tribochemische TiO₂-Beschichtung vor und nach Alterung durch Temperaturwechselbelastung. Der Haftvermittler Silan (5%, 10%, 15%) wurde bei der Herstellung in den Opaquer integriert. Versuche auf Biosil.

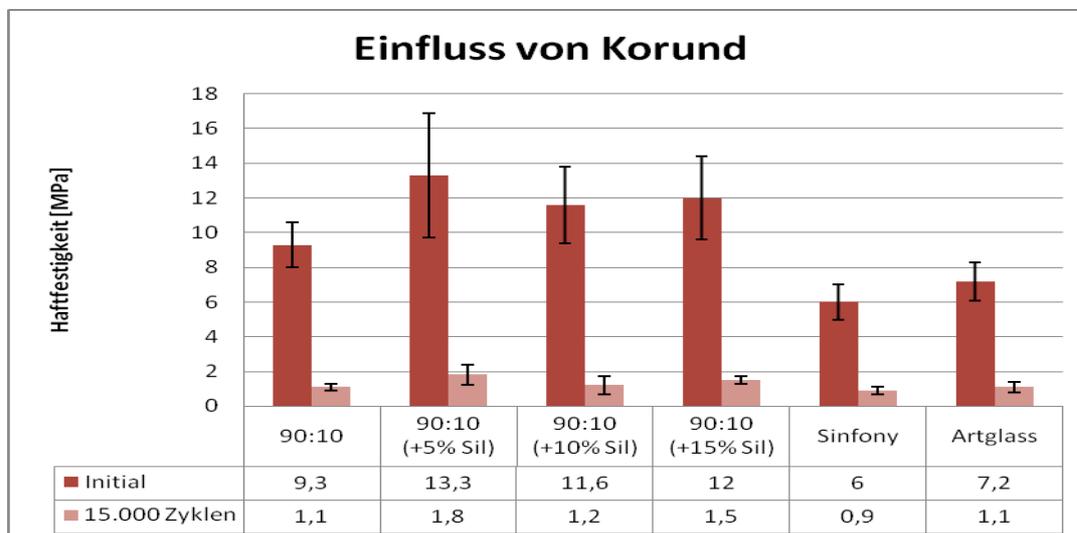


Abbildung 18: Haftfestigkeit des Opaquers mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, Sinfony und Artglass mit Vorbehandlung durch Korund (110µm) vor und nach Alterung durch Temperaturwechselbelastung. Der Haftvermittler Silan (5%, 10%, 15%) wurde bei der Herstellung in den Opaquer integriert. Versuche auf Biosil.

Nach Oberflächenbehandlung mit tribochemischer TiO₂-Beschichtung zeigen die Probenkörper eine geringfügig höhere Haftfestigkeit gegenüber der Strahlung mit Korund. Alle selbst synthetisierten Opaquer zeigen eine bessere Haftfestigkeit als die käuflichen Opaquer Sinfony und Artglass. Auch wenn der Haftvermittler Silan nicht

integriert, sondern direkt aufgetragen wurde, zeigen die Prüfkörper nach Oberflächenbehandlung mit tribochemischer TiO_2 -Beschichtung eine bessere Haftfestigkeit als nach Behandlung mit Korund. Das Aufbringen von Silan verbessert die Haftwerte um durchschnittlich 60,8%. Der selbst synthetisierte Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 zeigt sowohl nach Vorbehandlung mit tribochemischer TiO_2 -Beschichtung als auch nach Korund bessere Haftwerte als die Vergleichsprodukte Sinfony und Artglass. Um den Einfluss der Vorbehandlung (tribochemische TiO_2 -Beschichtung/Korund) zu überprüfen wurde eine zweifaktorielle Varianzanalyse gerechnet. Diese zeigt keinen statistisch signifikanten Unterschied ($p=0,149$) der beiden Vorbehandlungsmethoden.

Einfluss der Metallegierung auf die Haftfestigkeit von Opaquern mit integriertem bzw. direkt aufgetragenem Haftvermittler

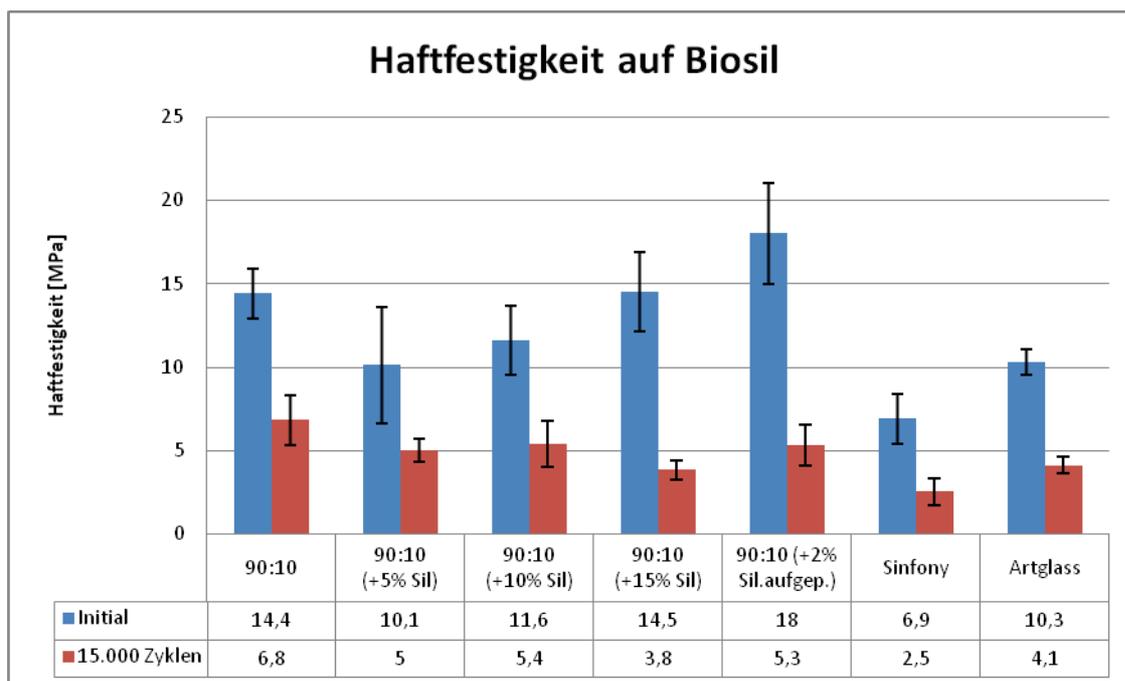


Abbildung 19: Haftwerte des Opaquers mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 auf Biosil vor und nach Alterung durch Temperaturwechselbelastung. Alle Probenkörper wurden durch tribochemische TiO_2 -Beschichtung vorbehandelt.

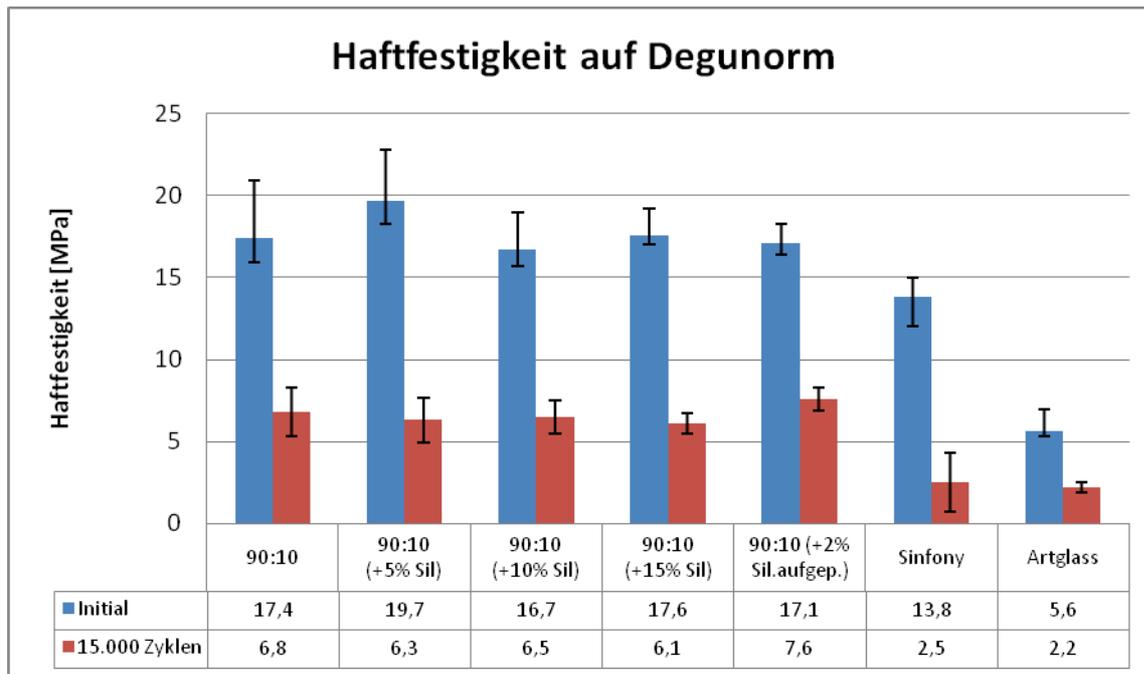


Abbildung 20: Haftwerte des Opaquers mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 auf Degunorm vor und nach Alterung durch Temperaturwechselbelastung. Alle Probenkörper wurden durch tribochemische TiO₂-Beschichtung vorbehandelt.

Um den Einfluss der Temperaturwechselbelastung zu berücksichtigen, wurde eine zweifaktorielle Varianzanalyse für die Scherfestigkeit gerechnet. Alle Opaquer zeigen in den Versuchen auf Degunorm hoch signifikant bessere Haftwerte als der Standard Artglass ($p < 0,001$). Die zweifaktorielle Varianzanalyse um den Einfluss der Legierung (Biosil /Degunorm) zu berücksichtigen zeigt einen hoch signifikanten Unterschied von $p < 0,001$. Die Haftwerte der Prüfkörper auf Degunorm liegen durchschnittlich um 24,3% höher als die auf Biosil. Die Haftfestigkeit auf Biosil verringert sich durch Temperaturwechselbelastung um durchschnittlich 63,5% und die Haftfestigkeit auf Degunorm verringert sich durch Temperaturwechselbelastung um durchschnittlich 65,3%. Werden 2% Haftvermittler direkt aufgetragen, verbessert sich der Haftwert auf Biosil gegenüber dem Opaquer ohne Haftvermittler um 25%. Im Gegensatz dazu bleibt der Haftwert auf Degunorm initial und bei Auftragen von 2% Haftvermittler gleich (17,4 / 17,1 MPa). Der Referenzopaquer Sinfony hat auf Degunorm mit 13,8 MPa doppelt so hohe Haftwerte wie auf Biosil mit 6,9 MPa. Der Referenzopaquer Artglass hingegen hat auf Degunorm mit 5,6 MPa halb so hohe Haftwerte wie auf Biosil mit 10,3 MPa. Sinfony und Artglass zeigen sowohl auf Biosil als auch auf Degunorm deutlich geringere Haftwerte als alle selbst synthetisierten Opaquer (Sinfony 10-50% geringer, Artglass 30-60% geringer).

5. DISKUSSION

Ziel der Arbeit war die Entwicklung von Opaquern mit Integration eines Silanhaftvermittlers, also die Synthese eines Haftvermittlers mit einem Abdecklack für einen hydrolysestabilen Metall-Kunststoff-Klebeverbund in der zahnärztlichen Prothetik.

5.1 Opaquersynthese

Die selbst synthetisierten Opaquer zeigten auf Grund ihrer Zusammensetzung unterschiedliche Eigenschaften. Die gleichen Verhältnisanteile von Bis-GMA und TEGDMA (50:50) ließen sich bei Raumtemperatur schlecht verarbeiten. Eine Herabstufung des Bis-GMA-Anteils auf 20% erwies sich als ebenso unvorteilhaft, da die resultierende niedrigere Viskosität dazu führte, dass der Werkstoff zur Verarbeitung zu flüssig war. Erst eine Umkehr des Verhältnisses von Bis-GMA/TEGDMA auf 80:20 führte zu einem verarbeitbaren Produkt, welches allerdings Luftblasen enthielt. Die daraus resultierende Instabilität lässt unter Versuchsbedingungen eine verfrühte Bruchgefahr vermuten. Somit wurde auch dieser Opaquer als ungeeignet eingestuft. Bei Raumtemperatur zeigte lediglich der Opaquer mit einem Volumenverhältnis von 90% Bis-GMA zu 10% TEGDMA ideale Verarbeitungseigenschaften. Diese äußern sich in einer leichten Handhabung für den Zahntechniker durch einfaches Auftragen, gute Benetzbarkeit und eine angemessene Polymerisationszeit, welche ein stressfreies Auftragen des Opaquers ohne die Gefahr einer verfrühten Aushärtung erlaubt. Kommerzielle Opaquer bestehen bis zu 48 Gew.% aus Dimethylacrylaten und bis zu 50 Gew.% aus Copolymeren und Siliziumdioxid. Stabilisatoren, Katalysatoren sowie Pigmente machen höchstens 3 Gew.% aus.

Der selbst synthetisierte Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 weist in der Vergleichsuntersuchung mit guten 60,6% den geringsten Polymerisationsgrad auf. Die Modifikation der Opaquer mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan als Haftvermittler geht mit einer Steigerung des Polymerisationsgrades auf über 80% bei Zusatz von 20% Silan einher. Dies ist durch den chemischen Aufbau der einzelnen Monomere in der Matrix erklärbar. TEGDMA und Bis-GMA als bifunktionelle Methacrylate führen zu einer dreidimensionalen Vernetzung der Polymermatrix und zu einem schnellen Anstieg der Viskosität

während der Polymerisationsreaktion. Hierdurch wird die Beweglichkeit der verbleibenden C=C-Bindungen stark eingeschränkt und die Annäherung der Bindungen an das reaktive, radikalische Ende der sich bildenden Polymere sterisch blockiert, so dass ein hoher Anteil an nicht abreagierten Methacrylatfunktionalitäten in der ausgehärteten Matrix verbleibt. Demgegenüber ist das Silan ein vergleichsweise kleines Molekül mit nur einer Funktionalität, das sowohl die Viskosität der Matrix herabsetzt, als auch durch die höhere Beweglichkeit während der Polymerisation weniger stark sterisch gehindert ist. Dies bedeutet einen stabileren Verbund und eine damit einhergehende verminderte Freisetzung von Monomeren, was somit eine geringere Gesundheitsbelastung darstellt. Die Erhöhung des Polymerisationsgrades um 1,2% bei Halbierung der Polymerisationszeit ist nicht signifikant und daher im Rahmen der Messgenauigkeit zu vernachlässigen. Die Vickershärte fällt bei Integration von Haftvermittler Silan kontinuierlich ab. Je größer der Volumenanteil des Haftvermittlers ist, desto weicher wird das Material. Hier führt der Einbau des kleineren Silanmoleküls offenbar zu einer besseren Beweglichkeit in der Polymerkette aufgrund einer geringeren dreidimensionalen Vernetzung, was sich in den beobachteten geringeren Härten manifestiert.

Der Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 zeigt im Biegeversuch die höchste Biegefestigkeit von 118,7 MPa und liegt somit innerhalb der in der Literatur beschriebenen Idealwerte von 110 bis 135 MPa zur Verhinderung einer Spaltbildung im Metall-Kunststoffverbund (Geurtsen, 1989). Bei Zusatz des Silan-Haftvermittlers fallen diese sehr guten Werte zwar kontinuierlich ab, liegen jedoch durchschnittlich um 59% höher als der Referenzwert von Technovit 4071 als reinem PMMA Polymer. In dieser Testreihe belegen die geringen Streubreiten der Messwerte (maximale Standardabweichung von 16%) außerdem die Qualität der durchgeführten Versuche.

5.2 Haftfestigkeit ohne Silanhaftvermittler

Da der Opaquer mit 20% Bis-GMA zu 80% TEGDMA auf Grund seiner niedrigen Viskosität nicht zu verarbeiten war, wurden im Härtetest nur Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 50:50, 80:20 und 90:10 untersucht. Hier zeigte sich bei allen 3 Testreihen eine initiale Haftfestigkeit, die geringfügig über 8 MPa (8,2 MPa, 8,1 MPa, 9,4 MPa) liegt. Nach der Alterung durch 24h bei 100°C verringerte

sich die Haftfestigkeit von 9,4 MPa auf 8,9 MPa um 5,3%. Die Haftwerte liegen somit über 8 MPa wie bei Jakob und Marx für die Beanspruchung im Mund als ausreichend angesehen wird (Jakob und Marx, 1988). Die Werte fielen bei Opaquer 50:50 um 1,3 MPa, bei Opaquer 80:20 um 1,4 MPa und bei Opaquer 90:10 lediglich um 0,5 MPa. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 neben den besten Verarbeitungseigenschaften die besten Haftwerte vor und nach Alterung aufweist. Somit wurde er in seiner Zusammensetzung für alle folgenden Versuche neu synthetisiert und eingesetzt.

Der Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 wurde anschließend einem erweiterten Härtetest unterzogen, indem die Kochzeit auf 3 Tage verlängert wurde. Zeigte sich nach 24h-Alterung ein Haftwertverlust von lediglich 5,3%, so verminderte sich die Haftfestigkeit nach 72h-Alterung um 59,6% gegenüber dem Initialwert.

5.3 Haftfestigkeit mit Silanhaftvermittler

Die Integration des Haftvermittlers Silan in den Opaquer 90:10, welcher in früheren Studien separat auf die Metalloberflächen aufgetragen wurde, beeinflusst durch unterschiedliche Volumenanteile (5%, 10%, 15% und 20%) die Haftfestigkeit direkt. Um den Haftvermittleranteil bezüglich der Haftfestigkeit zu bewerten, müssen zusätzlich die verwendete Legierung und die Vorbehandlung der Metalloberfläche betrachtet werden. Opaquer 90:10 zeigt auf Degunorm nach Vorbehandlung mit tribochemischer TiO₂ Beschichtung die besten Haftwerte (17,4 MPa). Integriert man zusätzlich 5% Silan, wird die Haftfestigkeit um 13,2% (auf 19,7 MPa) gesteigert und führt somit zu einem besseren Ergebnis wie Nergiz und Platzer bereits beschrieben (Nergiz und Platzer, 1991). Die Integration von mehr als 5% Haftvermittler in die Grundsubstanz von Opaquer 90:10 führt zu keiner weiteren Erhöhung der Haftfestigkeit. Es ist anzunehmen, dass bereits bei 5% Haftvermittler alle Monomermoleküle im Opaquer mit den Acrylatgruppen des Silans reagiert haben und eine maximale Adhäsion des Materials an der Metalloberfläche im trockenen Zustand resultiert.

Die Integration von Haftvermittler bei der Verarbeitung auf Biosil in Kombination mit tribochemischer TiO₂-Beschichtung führte zu einem Abfall der Haftfestigkeit durch

Integration von 5% bzw. 10% Silan. Erst bei Integration von 15% Haftvermittler erreichten die Haftwerte dieselbe Höhe (14,5 MPa) wie ohne Zusatz von Haftvermittler (14,4 MPa). Betrachtet man die Haftwerte auf Biosil unter Verwendung des Strahlsandes Korund, erreicht man mit Integration von 5% Silan eine Steigerung der Haftfestigkeit um 43% (von 9,3 MPa auf 13,3 MPa). Eine zusätzliche Steigerung der Haftwerte bei erhöhter Beimengung von Silan konnte wie bereits auf Degunorm nicht festgestellt werden. Die Vorteile des Haftvermittlers sind wie bei Pfeiffer somit nicht in der Steigerung der primären Haftung, sondern in der Stabilisierung der Klebung gegen Feuchtigkeitseinwirkung zu interpretieren (Pfeiffer, 1989).

Stellt man die Haftwerte von Opaquern mit integriertem Haftvermittler nach Vorbehandlung mit tribochemischer TiO_2 -Beschichtung und Korund einander gegenüber (siehe Abbildung 17 und 18), beobachtet man nach Oberflächenbehandlung mit tribochemischer TiO_2 -Beschichtung durchwegs höhere Haftfestigkeitswerte. Im Vergleich zu den käuflichen Standards Sinfony und Artglass zeigen die selbst synthetisierten Opaquer nach Behandlung mit tribochemischer TiO_2 -Beschichtung viel höhere Haftwerte. Begründung hierfür liefert die durch tribochemische TiO_2 -Beschichtung verbesserte Haftung des Opaquers an der Metalloberfläche.

Stellt man die Haftwerte von Opaquern mit direkt aufgetragenem Haftvermittler nach Vorbehandlung mit tribochemischer TiO_2 -Beschichtung und Korund einander gegenüber (siehe Abbildung 15 und 16), zeigt sich ebenso eine günstigere Oberflächenbeschaffenheit nach Behandlung mit tribochemischer TiO_2 -Beschichtung gegenüber der Vorbehandlung mit Korund. Die Referenzopaquer Sinfony und Artglass zeigen auch bei direktem Auftragen von Haftvermittler gegenüber Opaquer 90:10 geringere Haftwerte. Wendet man als weitere Möglichkeit zur Vorbehandlung von Metalloberflächen das Rocatec-Verfahren an, stellt man die besten Haftfestigkeitswerte fest (siehe Abbildung 14). Opaquer 90:10 (20,1 MPa) zeigt um 24% bessere Werte als der Standard Sinfony. Artglass unterliegt Opaquer 90:10 bezüglich der Haftfestigkeit im Rocatec-Verfahren um 44%. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Gbureck (Gbureck, 1999) überein.

Die Auswahl der Legierung zeigt sich in dieser Studie als besonders wichtig. Der Vergleich der Strahlsand-Produkte zeigt keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Haftwerte. Die signifikant höheren Haftfestigkeiten auf Degunorm gegenüber NEM Biosil ($p < 0,001$) stehen laut Geis-Gerstorfer (Geis-Gerstorfer, 1990) im Widerspruch zur Literatur, hingegen in Übereinstimmung zu Anthony (Anthony et al. 1970)

Die Alterung der Klebeverbindungen erfolgte anschließend durch Temperaturwechselbelastung mit 15.000 Zyklen zwischen 5°C und 55°C. Diese Alterungsmethode stellt einen Standard in der Prüfung dentaler Werkstoffe dar und simuliert, neben der Einwirkung von Feuchtigkeit auf die Proben, auch die in der Mundhöhle zu beobachteten Temperaturschwankungen, die speziell bei Werkstoffverbänden durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten zu thermisch induzierten Spannungen an der Grenzfläche führen. Hierbei offenbarte sich in allen Versuchsreihen als genereller Abfall der Haftfestigkeitswerte auf unter 8 MPa. In den Studien von Akisli und Özcan (Akisli, Ozcan, und Nergiz, 2003, Ozcan et al., 2004) wurden lediglich 5.000 Zyklen zur künstlichen Alterung von lichthärtenden Opaquern durchgeführt. Auch diese beiden Gruppen beschreiben einen Abfall der Haftfestigkeitswerte unter 8 MPa. Auf Titan wurden nach Vorbehandlung mit Rocatec und mit Espe-Sil als kommerziellem Haftvermittler nach Thermocycling (6000 Zyklen) Haftwerte knapp über 5 MPa gemessen (Matinlinna et al., 2005). Abschließend betrachtet eignet sich nach der eingangs definierten Haftwertgrenze (Verwendungsempfehlung) keines der Strahlsandprodukte, um eine langfristige Ablösung des Kunststoffes von der Metalloberfläche auszuschließen.

Abschließend lässt sich sagen, dass der selbst synthetisierte Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 in allen initialen Haftfestigkeitsversuchen sehr gute Werte aufweist. Nach Alterung der Klebeverbindungen liegen aber alle Abscherfestigkeitswerte unter der festgelegten Grenze von 8 MPa. In den physikalisch-chemischen Prüfverfahren zeigen die Opaquer mit integriertem Haftvermittler im Vergleich zu den am Markt erhältlichen Referenzprodukten bessere Eigenschaften. Eine langfristige Gewährleistung für die Haltbarkeit des Klebeverbundes mit den selbst synthetisierten Opaquern kann nach dieser Studie

nicht gegeben werden, da die Ergebnisse keine Hydrolyseresistenz bei Alterung nach 15.000 Zyklen Temperaturwechselbelastung beweisen.

5.4 Limitationen der Arbeit

Wissenschaftliche Arbeiten sind durch zufällige (unbeeinflussbare) und systematische Fehler beeinflusst. Systematische Fehler können das Ergebnis in eine bestimmte Richtung verfälschen, darum ist ein gut durchdachtes Studiendesign unbedingt notwendig. Auch diese Dissertation ist durch einige Faktoren in ihrer Aussagekraft eingeschränkt. Ein großer Limitationsfaktor der Aussagekraft dieser Arbeit liegt in der Anzahl der Prüfkörper pro Serie. Aus versuchsökonomischen Gründen wurden pro Serie je 5 (in 2 Versuchen auch je 6) Prüfkörper eingesetzt. Würde die Anzahl der Prüfkörper pro Serie höher liegen, wäre eine geringere Streuung der Werte zu erwarten.

Alle selbst synthetisierten Substanzen wurden mit Komponenten gleicher Chargennummer hergestellt. Alle Prüfkörper wurden vor Versuchsbeginn makroskopisch auf Schäden beurteilt. Strahlsand-Produkte, deren Produktion länger als 6 Monate zurück lag, wurden nicht mehr verwendet. Die manuelle Applikation des Opaquers stellt einen Unsicherheitsfaktor bei der Herstellung des Klebeverbundes dar, da die Schichtdicke nicht definiert aufgetragen und somit kontrolliert werden kann. Idealerweise wird eine Schichtdicke von 0,1 mm angenommen.

Beim Auftragen von Silan auf mehrere Proben kommt es zu unterschiedlicher Eintrocknungsdauer. In einer Studie von Ozcan wird kein signifikanter Unterschied bei Eintrocknungszeiten zwischen 1-7 Minuten festgestellt (Ozcan et al., 2004). Da die Alterung der Klebeverbindungen im Thermocycler nicht wie im Härtetest ein geschlossenes System darstellte, kam es durch den Temperaturunterschied in den Kammern zu Wasservolumenverschiebungen. Durch regelmäßige vierstündige Kontrolle und Korrektur des Wasservolumens wurde einer Verfälschung der Ergebnisse durch veränderte Versuchsbedingungen entgegengewirkt. Für die Prüfung der Verbundfestigkeit mittels Scherversuch wurde von Tiller auf die Problematik der definierten Kraftübertragung auf die Grenzfläche Metall/Kunststoff während des Belastungs- und Bruchvorganges hingewiesen (Tiller et al., 1990). Eine alternative experimentelle Anordnung wäre eine präzisere Stempelführung durch

einen an den Stirnseiten geschliffenen Quarzring, der den ausgehärteten Kunststoff maßgenau von allen Seiten umschließt. Tendenzielle Aussagen sind jedoch an beiden Varianten möglich. In zahlreichen in vivo und in vitro Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass die Qualität der Haftung maßgeblich von der Legierung des Metalls abhängig ist (Akin-Nergiz et al., 1995). Darum wurden in dieser Studie sowohl eine hochgoldhaltige (Degunorm) als auch eine NEM-Legierung (Biosil) verwendet.

Ein Weiterführen der Arbeit könnte die Zusammensetzung des Opaquers mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 so adjustieren, dass die Eigenschaften bezüglich der Hydrolyseresistenz (Temperaturwechselbelastung von 15.000 Zyklen) verbessert werden. Die Zusammenarbeit mit einer Dentalfirma wäre empfehlenswert, um Synergie-Effekte zu nützen. Außerdem sollten neue Vergleichsprodukte als Referenzen dienen. Artglass wird heute zum Beispiel von Zahntechnikern im Befragungsumfeld nicht mehr verarbeitet. Stattdessen haben sich in den letzten Jahren zunehmend Systeme wie Signum (Fa. Heraeus, Kulzer) und Solidex (Fa. Shofu Dental) etabliert (Hacker, 2008). Im Solidex-System zum Beispiel wird der Opaquer vergleichbar dem selbstentwickelten Opaquer in zwei Schichten aufgetragen. Die empfohlene Aushärungszeit beträgt im Gegensatz zum eigenen Opaquer mit 180 Sekunden, bis zu 5 Minuten.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Die Herstellung und Charakterisierung photopolymerisierbarer Opaquer mit verbesserter Adhäsion zur Metalloberfläche als Ziel dieser Arbeit wurde durch Integration von Methacryloxypropyltrimethoxysilan als Haftvermittlers in den Opaquer angestrebt. Der synthetisierte Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 zeigte auf Grund seiner Zusammensetzung die besten Verarbeitungseigenschaften und weist nach Kochen der Klebungen für 24h die besten Haftwerte mit einer verbleibenden Haftfestigkeit von 94,7% auf. Nach Oberflächenbehandlung mit tribochemischer TiO₂-Beschichtung zeigen die Probenkörper in allen Versuchen eine bessere Haftfestigkeit gegenüber der Vorbehandlung mit Korund. Im Rocatec-Verfahren, welches für Vergleichszwecke untersucht wurde, erreichte der Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 mit direkt aufgetragenem Haftvermittler Initialwerte von 20,1 MPa, fiel aber nach Temperaturwechselbelastung von 15.000 Zyklen unter die definierte Grenze von 8 MPa ab. Die Integration von 5% Silan als Haftvermittler in den ausgewählten Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 zeigt die höchsten Haftwerte (19,7 MPa) auf Degunorm nach Vorbehandlung mit tribochemischer TiO₂-Beschichtung. Eine Erhöhung des Silan-Anteils im Opaquer liefert keine besseren Haftfestigkeitswerte. Das direkte Auftragen von Silan als Haftvermittler verbessert die Haftwerte um durchschnittlich 60,8% nach Oberflächenbehandlung mit tribochemischer TiO₂-Beschichtung. Entgegen bisherigen Veröffentlichungen liegen in dieser Studie die Haftwerte der Prüfkörper auf Degunorm durchschnittlich um 24,3% höher als die auf NEM Biosil. Bei der Charakterisierung des Opaquers mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 zeigt die Vickershärte 216 HV, der Zusatz von Haftvermittler Silan ergibt keine Verbesserung der Vickershärte. Beim Polymerisationsgrad hingegen bewirkt der Zusatz von 20% Silan als Haftvermittler eine Steigerung von 60,6% (Opaquer 90:10) auf 83,5%. Der Zusatz von Haftvermittler liefert in den Biegeversuchen keine Verbesserung gegenüber dem initialen Wert von 118,7 MPa. Abschließend lässt sich sagen, dass eine langfristige Gewährleistung für die Haltbarkeit des Klebeverbundes mit den selbst synthetisierten Opaquern mit den Ergebnissen aus dieser Studie nicht gegeben werden kann.

7. LITERATURVERZEICHNIS

Akin-Nergiz N, Nergiz I, Platzer U, Behlfelt K. Scherfestigkeit von Titanbrackets in Abhängigkeit vom Beschichtungsverfahren. Fortschr Kieferorthop. 1995 Jan;56(1):49-55.

Akiñli I, Ozcan M, Nergiz I. Effect of surface conditioning techniques on the resistance of resin composite core materials on titanium posts. Quintessence Int. 2003 Nov-Dec;34(10):766-71.

Amaral R, Ozcan M, Bottino MA, Valandro LF. Microtensile bond strength of a resin cement to glass infiltrated zirconia-reinforced ceramic: the effect of surface conditioning. Dent Mater. 2006 Mar;22(3):283-90.

Anthony DH, Burnett AP, Smith DL, Brooks MS. Shear test for measuring bonding in cast gold alloy-porcelain composites. J Dent Res. 1970 Jan-Feb;49(1):27-33.

Barghi N, Berry T, Chung K. Effects of timing and heat treatment of silanated porcelain on the bond strength. J Oral Rehabil. 2000 May;27(5):407-12.

Barghi N. To silanate or not to silanate: making a clinical decision. Compend Contin Educ Dent. 2000 Aug;21(8):659-62, 664; quiz 666. Review.

Betriebsanleitung Zwick 3212. (1988).

Bitter K, Priehn K, Martus P, Kielbassa AM. In vitro evaluation of push-out bond strengths of various luting agents to tooth-colored posts. J Prosthet Dent. 2006 Apr;95(4):302-10.

Dérand P, Dérand T. Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics. Int J Prosthodont. 2000 Mar-Apr;13(2):131-5. Comment in: Int J Prosthodont. 2000 Jul-Aug;13(4):350.

Edelhoff D, Marx R. Adhäsion zwischen Vollkeramik und Befestigungskomposit nach unterschiedlicher Oberflächenbehandlung. Dtsch Zahnärztl Z. 1995; 50:112-117.

Ernst CP, Cohnen U, Stender E, Willershausen B. In vitro retentive strength of zirconium oxide ceramic crowns using different luting agents. J Prosthet Dent. 2005 Jun;93(6):551-8

Felippe LA, Monteiro S Jr, Baratieri LN, Caldeira de Andrada MA, Ritter AV. Using opaquers under direct composite resin veneers: an illustrated review of the technique. J Esthet Restor Dent. 2003;15(6):327-36; discussion 337.

Fiedler A, Sauer G. Experimentelle und klinische Untersuchungen zum Silicoater-Verfahren. Dtsch Zahnärztl Z. 1988 Oct;43(10):1045-7.

Gbureck U. Synthese und Charakterisierung von organisch funktionalisierten Titandioxidschichten auf Metallsubstraten. Dissertation Universität Würzburg. 1999.

Gbureck U. Entwicklung eines Metall-Kunststoff-Verbundsystems auf „Titanoxid-Basis“. Abschlussbericht Universität Würzburg. 2000.

Gbureck U, Thull R: Tribochemische TiO₂-Beschichtungen auf Dentallegierungen, BIOMaterialien 2001; 2 (2/3): 93-98.

Gbureck U, Probst J, Masten A, Thull R. Tribochemical Structuring and Coating of Implant Metal Surfaces with Titaniumoxide- and Hydroxyapatite-Layers, Materials Science & Engineering C 23; 2003: 461-465.

Gbureck U, Lansnicker L, Holste T, Thull R. Vergleichende Untersuchungen zur Eignung eines neuen Oberflächenkonditionierungsverfahrens (Airsonic Mini Sandblaster®) in der Klebebrückentechnik. Biomed Tech (Berl). 2004 Jan-Feb;49(1-2):11-7.

Geis-Gerstorfer J. Untersuchung des Verbundes silanisierter Kunststoff-Verblendungen. Silicoater-Symposium. Heidelberg: Hüthig. 1990.

Geurtsen W. Klinik der Kompositfüllung. München: Hanser. 1989.

Göbel R, Musil R, Welker D, Liebetrau F. Experimentelle Untersuchungen an Galvano-Kunststoff-Verbunden. Dtsch Zahn Mund Kieferheilkd Zentralbl. 1992;80(7-8):404-7.

Guggenberger R. Das Rocatec-System - Haftung durch tribochemische Beschichtung. Dtsch Zahnarztl Z. 1989 Nov;44(11):874-6.

Hacker H. Kunststoffverblendtechniken. Garmisch Partenkirchen. 2008.

Herø H, Ruyter IE, Waarli ML, Hultquist G. Adhesion of resins to Ag-Pd alloys by means of the silicoating technique. J Dent Res. 1987 Aug;66(8):1380-5.

Jakob E, Marx R. Silanisierung der Klebebrückenflügel. Zahnarztl Prax. 1988 Apr;39(4):126-9.

Janda R. Kleben und Klebetechniken. Teil 2: Adhäsiv-Systeme für Zahntechnik und -medizin. Dent Labor (Munch). 1992 Apr;40(4):615-27.

Janda R, Roulet JF, Latta M, Damerau G. Spark erosion as a metal-resin bonding system. Dent Mater. 2007 Feb;23(2):193-7. Epub 2006 Feb 21.

Kappert H. Der Einfluß zweier Haftvermittler-Systeme auf den Kunststoff-Metall-Verbund. ZWR. 1989 Feb;98(2):129-30.

Kappert HF, Schreck U, Prünke H, Barucha A, Erpelding E, Banholzer M. Prüfung von Metall-Kunststoff-Verbundsystemen durch Scher-, Biege- und axialen Zugversuch. Dtsch Zahnarztl Z. 1989 Nov;44(11):879-81.

Kern M. Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics. Int J Prosthodont. 2000 Jul-Aug;13(4):350. Comment on: Int J Prosthodont. 2000 Mar-Apr;13(2):131-5.

Kern M, Thompson VP. Bonding to glass infiltrated alumina ceramic: adhesive methods and their durability. *J Prosthet Dent.* 1995 Mar;73(3):240-9. Comment in: *J Esthet Restor Dent.* 2004;16(5):324-8.

Kerschbaum T. Metallkeramik - ein halbes Jahrhundert im Dienste der Patienten. *ZM.* 2006 Oct;20:44.

Kourtis SG. Bond strengths of resin-to-metal bonding systems. *J Prosthet Dent.* 1997 Aug;78(2):136-45.

Küpper H. Verankerung von Teilprothesen mit Silicoater-Adhäsivattachments aus Titan und Wiron 88. *Dtsch Zahnärztl Z.* 1989 Sep;44(9):726-8.

Larson TD. Techniques for achieving realistic color distribution in large composite resin restorations. *J Am Dent Assoc.* 1986 May;112(5):669-72.

Locke H. Bindung Kunststoff/Metall. In S. Peters, & H. Locke, *Adhäsiv-Prothetik. Falldokumentationen aus Praxis und Labor.* Quintessenz (Berlin). 1986.

Ludwig K. Das Ivoklar-SR-Isosit-Spectra- Verbundsystem – Eine vergleichende Studie. *Dent Labor (Munch).* 1989 May;37(5):757-61.

Ludwig K. Metall-Kunststoff-Verbundsysteme. In K. Eichner, & H. Kappert, *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung (Bd. 1).* Heidelberg: Hüthig. 1996.

Marxkors R, Meiners H. *Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde.* München: Hanser. 1988.

Mathey Y, Dubied P, Geering A. Vergleich der Haftfestigkeiten von ungealterten und gealterten Metall-Kunststoff-Verblendsystemen. Eine In-vitro Studie. *Schweiz Monatsschr Zahnmed.* 1990 Apr;100(4):401-7.

Matinlinna JP, Lassila LV, Kangasniemi I, Yli-Urpo A, Vallittu PK. Shear bond strength of Bis-GMA resin and methacrylated dendrimer resins on silanized titanium substrate. *Dent Mater.* 2005 Mar;21(3):287-96.

Matinlinna JP, Lassila LV, Ozcan M, Yli-Urpo A, Vallittu PK. An introduction to silanes and their clinical applications in dentistry. *Int J Prosthodont.* 2004 Mar-Apr;17(2):155-64. Review.

Matinlinna JP, Vallittu PK. Silane based concepts on bonding resin composite to metals. *J Contemp Dent Pract.* 2007 Feb;1;8(2):1-8.

Matinlinna JP, Vallittu PK. Bonding of resin composites to etchable ceramic surfaces - an insight review of the chemical aspects on surface conditioning. *J Oral Rehabil.* 2007 Aug;34(8):622-30. Review.

Matinlinna JP, Lassila LV, Vallittu PK. The effect of five silane coupling agents on the bond strength of a luting cement to a silica-coated titanium. *Dent Mater.* 2007 Sep;23(9):1173-80. Epub 2006 Nov 28.

Moulin P, Picard B, Degrange M. Water resistance of resin-bonded joints with time related to alloy surface treatment. *J Dent.* 1999 Jan;27(1):79-87

Musil R, Tiller HJ. Die molekulare Kopplung der Kunststoff-Verblendung an die Legierungsoberfläche. Dent Labor (Munch). 1984 Oct;32(10):1155-61.

Nergiz I, Platzer U. Retentive effects between acrylic buildups and titanium root posts with and without silane coating. Dtsch Zahnarztl Z. 1991 Jun;46(6):410-2.

Neuser M. Steigerung der Haftintensität von Kunststoffen aus Methacrylsäuremethylester an Metallen durch Silane. Med Diss Köln.1975.

Ozcan M, Akumru HN, Gemalmaz D. The effect of surface treatment on the shear bond strength of luting cement to a glass-infiltrated alumina ceramic. Int J Prosthodont. 2001 Jul-Aug;14(4):335-9.

Ozcan M, Matinlinna JP, Vallittu PK, Huysmans MC. Effect of drying time of 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane on the shear bond strength of a composite resin to silica-coated base/noble alloys. Dent Mater. 2004 Jul;20(6):586-90.

Ozcan M, Niedermeier W. Clinical study on the reasons for and location of failures of metal-ceramic restorations and survival of repairs. Int J Prosthodont. 2002 May-Jun;15(3):299-302.

Ozcan M, Pfeiffer P, Nergiz I. A brief history and current status of metal-and ceramic surface-conditioning concepts for resin bonding in dentistry. Quintessence Int. 1998 Nov;29(11):713-24.

Pfeiffer P. Konservierung silikatisierter Legierungsoberflächen mit Primern für die Verwendung in der Adhäsivprothetik. ZWR. 1989 Aug;98(8):665-6, 668-9.

Radovic I, Monticelli F, Goracci C, Cury AH, Coniglio I, Vulicevic ZR, Garcia-Godoy F, Ferrari M. The effect of sandblasting on adhesion of a dual-cured resin composite to methacrylic fiber posts: microtensile bond strength and SEM evaluation. J Dent. 2007 Jun;35(6):496-502. Epub 2007 Mar 19.

Radovic I, Monticelli F, Papacchini F, Magni E, Cury AH, Vulicevic ZR, Ferrari M. Accelerated aging of adhesive-mediated fiber post-resin composite bonds: A modeling approach. J Dent. 2007 Aug;35(8):683-9. Epub 2007 Jul 5.

Robin C, Scherrer SS, Wiskott HW, de Rijk WG, Belser UC. Weibull parameters of composite resin bond strengths to porcelain and noble alloy using the Rocatec system. Dent Mater. 2002 Jul;18(5):389-95.

Schmitter M, Huy C, Ohlmann B, Gabbert O, Gilde H, Rammelsberg P. Fracture resistance of upper and lower incisors restored with glass fiber reinforced posts. J Endod. 2006 Apr;32(4):328-30. Epub 2006 Feb 7.

Schwickerath H. Deckstoffe und Haftvermittler. Quintess Zahntechnik 4. 1975;53-57

Shimoe S, Tanoue N, Yanagida H, Atsuta M, Koizumi H, Matsumura H. Comparative strength of metal-ceramic and metal-composite bonds after extended thermocycling. J Oral Rehabil. 2004 Jul;31(7):689-94.

Simon, G. (2007). E-Modul, Fachhochschule Nürnberg.

Sun R, Suansuwan N, Kilpatrick N, Swain M. Characterisation of tribochemically assisted bonding of composite resin to porcelain and metal. *J Dent*. 2000 Aug;28(6):441-5.

Tanaka T, Hirano M, Kawahara M, Matsumura H, Atsuta M. A new ion-coating surface treatment of alloys for dental adhesive resins. *J Dent Res*. 1988 Nov;67(11):1376-80.

Tanaka T, Nagata K, Takeyama M, Atsuta M, Nakabayashi N, Masuhara E. 4-META opaque resin--a new resin strongly adhesive to nickel-chromium alloy. *J Dent Res*. 1981 Sep;60(9):1697-706.

Tholey MJ, Waddell JN, Swain MV. Influence of the bonder on the adhesion of porcelain to machined titanium as determined by the strain energy release rate. *Dent Mater*. 2007 Jul;23(7):822-8. Epub 2006 Aug 14.

Tiller HJ, Magnus B, Göbel R, Musil R, Garschke A. Sandblasting process and its use in surface conditioning of dental alloys (I). *Quintessenz* 1985; 36(10):1927.

Tiller HJ, Gobel R, Magnus B, Musil R, Bimberg R. Werkstoffkundliche Grundlagen zum Silicoater-MD-Verfahren. *Dent Labor (Munch)*. 1990 Jan;38(1):78-82.

Valandro LF, Della Bona A, Antonio Bottino M, Neisser MP. The effect of ceramic surface treatment on bonding to densely sintered alumina ceramic. *J Prosthet Dent*. 2005 Mar;93(3):253-9.

Vallittu PK, Kurunmäki H. Bond strength of fibre-reinforced composite to the metal surface. *J Oral Rehabil*. 2003 Sep;30(9):887-92.

Wichmann M. Veneered cast clasps. A comparative study. *Dtsch Zahnarztl Z*. 1990 Dec;45(12):770-2.

Wirz J, Müller W, Schmidli F. Neue Verfahren für den Kunststoff-Metall-Verbund – Eine vergleichende In-Vitro- Studie. *Schweiz Monatsschr Zahnmed*. 1992; 102:13-19.

Wirz J, Schmidli F, Steinemann S, Wall R. Aufbrennlegierungen im Spaltkorrosionstest. *Schweiz Monatsschr Zahnmed*. 1987;97(5):571-90.

Xible AA, de Jesus Tavares RR, de Araujo Cdos R, Bonachela WC. Effect of silica coating and silanization on flexural and composite-resin bond strengths of zirconia posts: An in vitro study. *J Prosthet Dent*. 2006 Mar;95(3):224-9.

Zorll U. Adhäsion. Berlin: Akademie-Verlag. 1974.

8. ANHANG

8.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung zur Veränderung einer Metalloberfläche im Aufschlagbereich eines Strahlkorns nach Tiller (Tiller et al., 1985).

Abbildung 2: A: Schematische Darstellung zur Adhäsionshaftung von Carbonsäuren an Metalloberflächen und B: Wirkungsmechanismus der Hydrolyse durch Anlagerung von Wassermolekülen unter Auflösung der Adhäsion nach Ludwig (Ludwig, 1996).

Abbildung 3: Strukturformel des Silan-Haftvermittlers

Abbildung 4: Schematische Darstellung des Silanisierungsprozesses. Hydrolyse des Silans in saurem Milieu. Kondensation der Silanolgruppe auf der silikatisierten (SiO_2) Metalloberfläche nach Ludwig. (Ludwig, 1996)

Abbildung 5: Vorrichtung zur Aufbringung des Verblendkunststoffs auf die opaquerbeschichtete Metalloberfläche

Abbildung 6: Verwendete Abschervorrichtung der statischen Material-Prüfmaschine 1445 zur Bestimmung der Klebefestigkeit nach ISO 10477

Abbildung 7: Form für Prüfkörperherstellung (ADA-Specification No. 27, 1993)

Abbildung 8: Schematische Darstellung der Dreipunktbiegung nach Simon (Simon, 2007)
 G =Prüfkraft F , L =Abstand der Auflagepunkte

Abbildung 9: Biegefestigkeit der Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 und einem Haftvermittler-Gehalt von 0-20% im Vergleich zum käuflichen Standard Technovit.

Abbildung 10: Ramanspektren des Opaquers aus Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 vor (A) bzw. nach Aushärtung (B)

Abbildung 11: Polymerisationsgrad der Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, einem Haftvermittlergehalt von 0-20% und einer Polymerisationszeit von 180 Sekunden im Vergleich zu Artglass. Und der Vergleich des Polymerisationsgrades bei einem Haftvermittlergehalt von 20% bei unterschiedlichen Polymerisationszeiten (90, 180 und 360 Sekunden).

Abbildung 12: Vickershärte der Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 und einem Haftvermittler-Gehalt von 0-20% im Vergleich zum Standard Sinfony.

Abbildung 13: Der Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 ohne Integration von Haftvermittler und Vorbehandlung mit Korund 110µm im Härtetest initial, nach 24h bei 100°C und nach 3x24h bei 100°C. Versuche auf Biosil.

Abbildung 14: Haftfestigkeit des Opaquers mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, Sinfony und Artglass mit Vorbehandlung durch das Rocatec-Verfahren vor und nach Alterung durch Temperaturwechselbelastung. Der Haftvermittler Espe-Sil wurde direkt auf die konditionierte Metalloberfläche und anschließend die Vergleichsstandards Sinfony und Artglass aufgetragen. Versuche auf Biosil.

Abbildung 15: Haftfestigkeit des Opaquers mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, Sinfony und Artglass mit Vorbehandlung durch tribochemische TiO₂-Beschichtung vor und nach Alterung durch Temperaturwechselbelastung. Der Haftvermittler Silan (2%) wurde direkt auf die konditionierte Metalloberfläche und anschließend die Vergleichsstandards Sinfony und Artglass aufgetragen. Versuche auf Biosil.

Abbildung 16: Haftfestigkeit des Opaquers mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, Sinfony und Artglass mit Vorbehandlung durch Korund (110µm) vor und nach Alterung durch Temperaturwechselbelastung. Der Haftvermittler Silan (2%) wurde direkt auf die konditionierte Metalloberfläche und anschließend die Vergleichsstandards Sinfony und Artglass aufgetragen. Versuche auf Biosil.

Abbildung 17: Haftfestigkeit des Opaquers mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, Sinfony und Artglass mit Vorbehandlung durch tribochemische TiO₂-Beschichtung vor und nach Alterung durch Temperaturwechselbelastung. Der Haftvermittler Silan (5%, 10%, 15%) wurde bei der Herstellung in den Opaquer integriert. Versuche auf Biosil.

Abbildung 18: Haftfestigkeit des Opaquers mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, Sinfony und Artglass mit Vorbehandlung durch Korund (110µm) vor und nach Alterung durch Temperaturwechselbelastung. Der Haftvermittler Silan (5%, 10%, 15%) wurde bei der Herstellung in den Opaquer integriert. Versuche auf Biosil.

Abbildung 19: Haftwerte des Opaquers mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 auf Biosil vor und nach Alterung durch Temperaturwechselbelastung. Alle Probenkörper wurden durch tribochemische TiO₂-Beschichtung vorbehandelt.

Abbildung 20: Haftwerte des Opaquers mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10 auf Degunorm vor und nach Alterung durch Temperaturwechselbelastung. Alle Probenkörper wurden durch tribochemische TiO₂-Beschichtung vorbehandelt.

8.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3: Verwendete Materialien

Tabelle 4: Verwendete Geräte

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Legierungen.

Tabelle 4: Zusammensetzung Opaquer 1 bis 4

Tabelle 5: Bedingungen der Vickershärte-Bestimmung

Tabelle 6: Bedingungen für Biegeversuche

Tabelle 7: Zusammensetzung und Verarbeitungseigenschaften der experimentellen Opaquer

Tabelle 8: Opaquer und deren Unterschiede bezüglich der Biegefestigkeit

Tabelle 9: Opaquer und deren Unterschiede bezüglich des Polymerisationsgrades

Tabelle 10: Opaquer und deren Unterschiede bezüglich der Vickershärte

Tabelle 11: Opaquer mit direkt aufgetragenem Haftvermittler und deren Haftfestigkeitsunterschiede

8.3 Rohdaten aller Versuche

Rohdaten der Biegeversuche

Biegefestigkeit nach 3-Pkt-Biegung	Bruch bei		Mittelwert	Stabw	Biegefestigkeit $1,5 \cdot F \cdot l / b \cdot s^2$ [N/mm ²]
	X	Y			
90:10	0,44	55,08 47,40 49,40 59,10	52,75	5,34	118,68
90:10 (+5% Silan)	0,52 0,44	44,68 39,72 52,30 55,30	48,00	7,10	108,00
90:10 (+10% Silan)	0,60	47,68 54,10 38,90	46,89	7,63	105,51
90:10 (+15% Silan)	0,58 0,46 0,98	49,96 48,68 50,44 47,00	49,02	1,54	110,30
90:10 (+20% Silan)	0,82 1,19 0,58 0,59	40,00 35,08 36,64 39,28	37,75	2,29	84,94
Technovit 4071	0,44 0,26 0,32	34,88 26,80 29,92	30,53	4,07	68,70

90:10 = Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, Auswertung in: OriginPro 7

b... Breite [mm]
 F... Krafteinwirkung [N]
 l ... Länge [mm]
 b... Breite [mm]
 s... Dicke [mm]

Rohdaten der Polymerisationsgradmessung, Teil1

	1. Messung	2. Messung	3. Messung	4. Messung	Polymgr %	Stabw.
Probe	90:10	90:10	90:10	90:10		
90:10 roh, 1609, Aromat	484434	437475	435762			
90:10 polym, 1635, Vinyl	119320	155451	149243			
90:10 roh, 1635, Vinyl	471140	416290	416335			
90:10 polym, 1609, Aromat	340124	372777	407971			
90:10 _{Polym Vinyl} *90:10 _{Roh Aromat}	57802664880	68005926225	65034428166			
90:10 _{Polym Aromat} *90:10 _{Roh Vinyl}	1,60246E+11	1,55183E+11	1,69853E+11			
	0,64	0,56	0,62			
	63,93	56,18	61,71		60,61	3,99
Probe	90:10 (+5% Silan)	90:10 (+5% Silan)	90:10 (+5% Silan)	90:10 (+5% Silan)		
90:10 roh, 1609, Aromat	240412	184414	194857	228068		
90:10 polym, 1635, Vinyl	151151	140859	150517	125991		
90:10 roh, 1635, Vinyl	235184	186799	202068	234180		
90:10 polym, 1609, Aromat	365241	353872	370705	326407		
90:10 _{Polym Vinyl} *90:10 _{Roh Aromat}	36338514212	25976371626	29329291069	28734515388		
90:10 _{Polym Aromat} *90:10 _{Roh Vinyl}	85898839344	66102935728	74907617940	76437991260		
	0,58	0,61	0,61	0,62408071		
	57,70	60,70	60,85	62,40807102	60,41	1,97
Probe	90:10 (+10% Silan)	90:10 (+10% Silan)	90:10 (+10% Silan)	90:10 (+10% Silan)		
90:10 roh, 1609, Aromat	364690	369883	340285			
90:10 polym, 1635, Vinyl	57808	49102	59036			
90:10 roh, 1635, Vinyl	388991	395362	365557			
90:10 polym, 1609, Aromat	178801	179903	193755			
90:10 _{Polym Vinyl} *90:10 _{Roh Aromat}	21081999520	18161995066	20089065260			
90:10 _{Polym Aromat} *90:10 _{Roh Vinyl}	69551979791	71126809886	70828496535			
	0,70	0,74	0,72			
	69,69	74,47	71,64		71,93	2,40
Probe	90:10 (+15% Silan)	90:10 (+15% Silan)	90:10 (+15% Silan)	90:10 (+15% Silan)		
90:10 roh, 1609, Aromat	111924	127380	128905	116985		
90:10 polym, 1635, Vinyl	147563	147612	164112	155752		
90:10 roh, 1635, Vinyl	216250	241173	239606	229457		
90:10 polym, 1609, Aromat	319750	326350	316120	344873		
90:10 _{Polym Vinyl} *90:10 _{Roh Aromat}	16515841212	18802816560	21154857360	18220647720		
90:10 _{Polym Aromat} *90:10 _{Roh Vinyl}	69145937500	78706808550	75744248720	79133523961		
	0,76	0,76	0,72	0,769748056		
	76,11	76,11	72,07	76,97480561	75,32	2,20
Probe	90:10 (+20% Silan)	90:10 (+20% Silan)	90:10 (+20% Silan)	90:10 (+20% Silan)		
90:10 roh, 1609, Aromat	116620	115651	124602			
90:10 polym, 1635, Vinyl	55647	53076	61003			
90:10 roh, 1635, Vinyl	222434	221266	236390			
90:10 polym, 1609, Aromat	178191	171459	190339			
90:10 _{Polym Vinyl} *90:10 _{Roh Aromat}	6489553140	6138292476	7601095806			
90:10 _{Polym Aromat} *90:10 _{Roh Vinyl}	39635736894	37938047094	44994236210			
	0,84	0,84	0,83			
	83,63	83,82	83,11		83,52	0,37

90:10 = Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, Polymerisation 180 Sekunden

Rohdaten der Polymerisationsgradmessung, Teil2

	1. Messung	2. Messung	3. Messung	4. Messung	Polymgr %	Stabw.
Probe	90:10 (+20% Sil) (360sec)	90:10 (+20% Sil) (360sec)	90:10 (+20% Sil) (360sec)	90:10 (+20% Sil) (360sec)		
90:10 roh, 1609, Aromat	116620	115651				
90:10 polym, 1635, Vinyl	107714	119185				
90:10 roh, 1635, Vinyl	222434	221266				
90:10 polym, 1609, Aromat	279078	329358				
90:10 _{Polym Vinyl} *90:10 _{Roh Aromat}	12561606680	13783864435				
90:10 _{Polym Aromat} *90:10 _{Roh Vinyl}	62076435852	72875727228				
	0,80	0,81				
	79,76	81,09			80,43	0,93
Probe	90:10 (+20% Sil) (90sec)	90:10 (+20% Sil) (90sec)	90:10 (+20% Sil) (90sec)	90:10 (+20% Sil) (90sec)		
90:10 roh, 1609, Aromat	115651	117329	124602			
90:10 polym, 1635, Vinyl	103876	100225	94915			
90:10 roh, 1635, Vinyl	221266	219148	236390			
90:10 polym, 1609, Aromat	313787	314609	281432			
90:10 _{Polym Vinyl} *90:10 _{Roh Aromat}	12013363276	11759299025	11826598830			
90:10 _{Polym Aromat} *90:10 _{Roh Vinyl}	69430394342	68945933132	66527710480			
	0,83	0,83	0,82			
	82,70	82,94	82,22		82,62	0,37
Probe	Artglass	Artglass	Artglass	Artglass		
90:10 roh, 1609, Aromat	76632	63193				
90:10 polym, 1635, Vinyl	118440	107008				
90:10 roh, 1635, Vinyl	149891	124925				
90:10 polym, 1609, Aromat	262057	201833				
90:10 _{Polym Vinyl} *90:10 _{Roh Aromat}	9076294080	6762156544				
90:10 _{Polym Aromat} *90:10 _{Roh Vinyl}	39279985787	25213987525				
	0,77	0,73				
	76,89	73,18			75,04	2,63

90:10 = Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10

Rohdaten der Vickershärte-Messung

Opaquer	X1	Y1	X2	Y2	X1*0,05	Y1*0,001	F+G	X2*0,05	Y2*0,001	I+J	MW K+H	MW	Vickers HV	Stabw
90:10	10	20	10	22	0,5	0,02	0,52	0,5	0,022	0,522	0,521	0,507	216	0,008
	10	5	10	7	0,5	0,005	0,505	0,5	0,007	0,507	0,506			
	10	6	10	5	0,5	0,006	0,506	0,5	0,005	0,505	0,5055			
	10	1	10	4	0,5	0,001	0,501	0,5	0,004	0,504	0,5025			
	10	0	10	1	0,5	0	0,5	0,5	0,001	0,501	0,5005			
90:10 (+5% Silan)	10	25	10	26	0,5	0,025	0,525	0,5	0,026	0,526	0,5255	0,530	198	0,006
	10	30	10	28	0,5	0,03	0,53	0,5	0,028	0,528	0,529			
	10	40	10	38	0,5	0,04	0,54	0,5	0,038	0,538	0,539			
	10	25	10	26	0,5	0,025	0,525	0,5	0,026	0,526	0,5255			
	10	32	10	25	0,5	0,032	0,532	0,5	0,025	0,525	0,5285			
90:10 (+10% Silan)	10	35	10	40	0,5	0,035	0,535	0,5	0,04	0,54	0,5375	0,532	197	0,003
	10	30	10	28	0,5	0,03	0,53	0,5	0,028	0,528	0,529			
	10	32	10	33	0,5	0,032	0,532	0,5	0,033	0,533	0,5325			
	10	30	10	32	0,5	0,03	0,53	0,5	0,032	0,532	0,531			
	10	28	10	32	0,5	0,028	0,528	0,5	0,032	0,532	0,53			
90:10 (+15% Silan)	11	33	11	33	0,55	0,033	0,583	0,55	0,033	0,583	0,583	0,582	164	0,001
	11	34	11	33	0,55	0,034	0,584	0,55	0,033	0,583	0,5835			
	11	30	11	30	0,55	0,03	0,58	0,55	0,03	0,58	0,58			
	11	30	11	32	0,55	0,03	0,58	0,55	0,032	0,582	0,581			
	11	31	11	32	0,55	0,031	0,581	0,55	0,032	0,582	0,5815			
90:10 (+20% Silan)	12	25	12	26	0,6	0,025	0,625	0,6	0,026	0,626	0,6255	0,630	140	0,003
	12	30	12	28	0,6	0,03	0,63	0,6	0,028	0,628	0,629			
	12	31	12	32	0,6	0,031	0,631	0,6	0,032	0,632	0,6315			
	12	32	12	32	0,6	0,032	0,632	0,6	0,032	0,632	0,632			
	12	30	12	30	0,6	0,03	0,63	0,6	0,03	0,63	0,63			
Sinfony	9	26	9	26	0,45	0,026	0,476	0,45	0,026	0,476	0,476	0,475	247	0,003
	9	25	9	26	0,45	0,025	0,475	0,45	0,026	0,476	0,4755			
	9	30	9	28	0,45	0,03	0,48	0,45	0,028	0,478	0,479			
	9	26	9	25	0,45	0,026	0,476	0,45	0,025	0,475	0,4755			
	9	18	9	23	0,45	0,018	0,468	0,45	0,023	0,473	0,4705			

90:10 = Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10

Rohdaten der Abscherfestigkeit, Teil 1

Opaquer	Metall	Alterung	Vorbehandlung	Pr. Nr.	Fmax [N]	MW [N]	Stabw	Fmax [MPa]	Stabw/mm ²
90:10	Degunorm	24h	Korund	1	428,8	340,4	69,2	17,4	3,5
				2	353,3				
				3	262,4				
				4	279,7				
				5	377,9				
	Degunorm	15.000	Korund	6	117,8	133,5	28,6	6,8	1,5
				7	150,1				
				8	91,2				
				9	161,2				
				10	147,3				
90:10 (+5% Silan)	Degunorm	24h	Korund	1	462,7	385,5	60,8	19,7	3,1
				2	302,4				
				3	361,6				
				4	378,9				
				5	421,8				
	Degunorm	15.000	Korund	6	149,8	124,4	26,5	6,3	1,4
				7	123,2				
				8	80,4				
				9	137,8				
				10	130,8				
90:10 (+10% Silan)	Degunorm	24h	Korund	1	abgefallen	327,5	45,3	16,7	2,3
				2	379,8				
				3	301,1				
				4	abgefallen				
				5	301,6				
	Degunorm	15.000	Korund	6	103,9	126,8	19,0	6,5	1,0
				7	150,4				
				8	127,2				
				9	125,8				
				10	*59,5				
90:10 (+15% Silan)	Degunorm	24h	Korund	1	306,1	345,2	30,8	17,6	1,6
				2	381,4				
				3	347,4				
				4	345,9				
				5	*230,6				
	Degunorm	15.000	Korund	6	*48,8	120,1	10,8	6,1	0,6
				7	109,8				
				8	113,8				
				9	134,1				
				10	122,8				
90:10 (+20% Silan)	Degunorm	24h	Korund	1	*196,0	373,8	17,3	19,1	0,9
				2	385,6				
				3	353,9				
				4	*209,8				
				5	381,8				
	Degunorm	15.000	Korund	6	103,1	119,1	11,0	6,1	0,6
				7	*66,4				
				8	124,8				
				9	120,8				
				10	127,6				

90:10 = Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, (* = nicht gewerteter Ausreißer)

Rohdaten der Abscherfestigkeit, Teil 2

Opaquer	Metall	Alterung	Vorbehandlung	Pr. Nr.	Fmax [N]	MW [N]	Stabw	Fmax [(MPa)]	Stabw/mm ²
90:10 (+2% Silan)	Degunorm	24h	Korund	1	*131,8	335,4	24,4	17,1	1,2
				2	298,9				
				3	345,9				
				4	349,4				
				5	347,5				
	Degunorm	15.000	Korund	6	145,8	148,2	13,2	7,6	0,7
				7	*90,0				
				8	130,6				
				9	156,4				
				10	159,9				
90:10 (+Espe-Sil)	Degunorm	24h	Korund	1	275,2	299,9	42,9	15,3	2,2
				2	293,8				
				3	268,3				
				4	362,2				
				5	*135,0				
	Degunorm	15.000	Korund	6	146,5	152,2	13,1	7,8	0,7
				7	141,5				
				8	171,2				
				9	149,5				
				10	abgefallen				
Sinfony	Degunorm	24h	Korund	1	267,0	269,6	24,2	13,8	1,2
				2	298,9				
				3	240,0				
				4	*154,0				
				5	272,6				
	Degunorm	15.000	Korund	6	73,4	49,1	34,4	2,5	1,8
				7	24,8				
				8	abgefallen				
				9	abgefallen				
				10	abgefallen				
Artglass	Degunorm	24h	Korund	1	77,0	109,7	28,3	5,6	1,4
				2	*52,9				
				3	125,9				
				4	*52,0				
				5	126,1				
	Degunorm	15.000	Korund	6	38,2	43,5	5,4	2,2	0,3
				7	43,3				
				8	49,0				
				9	abgefallen				
				10	abgefallen				

90:10 = Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, (* = nicht gewerteter Ausreißer)

Rohdaten der Abscherfestigkeit, Teil 3

Opaquer	Metall	Alterung	Vorbehandlung	Pr. Nr.	Fmax [N]	MW [N]	Stabw	Fmax [MPa]	Stabw/mm ²
50:50	Biosil	24h	Korund	1	146,3	161,1	9,55	8,2	0,5
				2	171,2				
				3	170,8				
				4	155,0				
				5	163,0				
				6	160,4				
80:20	Biosil	24h	Korund	1	156,4	158,6	16,15	8,1	0,8
				2	156,7				
				3	189,8				
				4	154,8				
				5	142,6				
				6	151,4				
90:10	Biosil	24h	Korund	1	181,6	184,9	19,64	9,4	1,0
				2	209,1				
				3	151,2				
				4	190,2				
				5	180,4				
				6	197,1				
50:50	Biosil	24h, 100°C	Korund	1	165,7	135,8	20,98	6,9	1,1
				2	104,6				
				3	140,6				
				4	129,8				
				5	148,6				
				6	125,3				
80:20	Biosil	24h, 100°C	Korund	1	155,0	130,9	17,40	6,7	0,9
				2	135,4				
				3	108,7				
				4	120,7				
				5	134,5				
				6	*88,0				
90:10	Biosil	24h, 100°C	Korund	1	158,2	175,2	28,06	8,9	1,4
				2	177,3				
				3	163,7				
				4	171,4				
				5	229,3				
				6	151,3				
90:10	Biosil	3x24h	Korund	1	181,4	190,7	32,36	9,7	1,7
				2	197,4				
				3	170,4				
				4	160,9				
				5	243,2				
				6	abgefallen				
90:10	Biosil	3x24h, 100°C	Korund	1	80,1	84,7	18,28	4,3	0,9
				2	85,5				
				3	59,7				
				4	83,0				
				5	116,6				
				6	83,0				

50:50, 80:20, 90:10 = Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 50:50, 80:20, 90:10

(* = nicht gewerteter Ausreißer)

Rohdaten der Abscherfestigkeit, Teil 4

Opaquer	Metall	Alterung	Vorbehandlung	Pr. Nr.	Fmax [N]	MW [N]	Stabw	Fmax [MPa]	Stabw/mm ²
90:10	Biosil	24h	Tribochem. TiO2	1	242	283,0	30,13	14,4	1,5
				2	290				
				3	282				
				4	319				
				5	310				
				6	255				
	Biosil	15.000	Tribochem. TiO2	7	114	133,6	28,66	6,8	1,5
				8	153				
				9	161				
				10	98				
				11	112				
				12	162				
90:10 (+2% Silan)	Biosil	24h	Tribochem. TiO2	1	363,8	353,4	33,45	18,0	1,7
				2	317,3				
				3	327,4				
				4	402,2				
				5	356,2				
				6	abgefallen				
	Biosil	15.000	Tribochem. TiO2	7	72,8	103,1	18,42	5,3	0,9
				8	111,3				
				9	97,0				
				10	95,9				
				11	119,4				
				12	122,0				
90:10 (+5% Silan)	Biosil	24h	Tribochem. TiO2	1	128	197,3	69,25	10,1	3,5
				2	211				
				3	105				
				4	290				
				5	212				
				6	238				
	Biosil	15.000	Tribochem. TiO2	7	119,4	97,3	13,44	5,0	0,7
				8	89,5				
				9	91,2				
				10	94,4				
				11	106,6				
				12	82,4				
90:10 (+10% Silan)	Biosil	24h	Tribochem. TiO2	1	216	227,3	41,81	11,6	2,1
				2	223				
				3	231				
				4	266				
				5	156				
				6	272				
	Biosil	15.000	Tribochem. TiO2	7	abgefallen	106,2	27,77	5,4	1,4
				8	84,4				
				9	143,6				
				10	85,8				
				11	111,0				
				12	*25,2				

90:10 = Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, (* = nicht gewerteter Ausreißer)

Rohdaten der Abscherfestigkeit, Teil 5

Opaquer	Metall	Alterung	Vorbehandlung	Pr. Nr.	Fmax [N]	MW [N]	Stabw	Fmax [MPa]	Stabw/mm ²
90:10 (+15% Silan)	Biosil	24h	Tribochem. TiO2	1	312	284,3	47,53	14,5	2,4
				2	209				
				3	332				
				4	275				
				5	254				
				6	324				
	Biosil	15.000	Tribochem. TiO2	7	91,2	74,3	11,72	3,8	0,6
				8	69,8				
				9	67,0				
				10	60,2				
				11	85,4				
				12	71,9				
Sinfony	Biosil	24h	Tribochem. TiO2	1	150	136,0	29,76	6,9	1,5
				2	85				
				3	127				
				4	153				
				5	171				
				6	130				
	Biosil	15.000	Tribochem. TiO2	7	31,6	48,5	16,49	2,5	0,8
				8	47,5				
				9	62,6				
				10	67,6				
				11	33,1				
				12	abgefallen				
Sinfony (+2% Silan)	Biosil	24h	Tribochem. TiO2	1	277,3	303,1	47,86	15,5	2,4
				2	314,2				
				3	377,9				
				4	251,0				
				5	295,2				
				6	abgefallen				
	Biosil	15.000	Tribochem. TiO2	7	130,4	112,7	19,65	5,8	1,0
				8	128,6				
				9	100,9				
				10	119,3				
				11	84,5				
				12	abgefallen				
Artglass	Biosil	24h	Tribochem. TiO2	1	179	201,2	14,97	10,3	0,8
				2	200				
				3	212				
				4	212				
				5	216				
				6	188				
	Biosil	15.000	Tribochem. TiO2	7	72,2	81,1	10,37	4,1	0,5
				8	81,8				
				9	73,7				
				10	77,2				
				11	100,8				
				12	80,8				

90:10 = Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, (* = nicht gewerteter Ausreißer)

Rohdaten der Abscherfestigkeit, Teil 6

Opaquer	Metall	Alterung	Vorbehandlung	Pr. Nr.	Fmax [N]	MW [N]	Stabw	Fmax [MPa]	Stabw/mm ²
Artglass (+2% Silan)	Biosil	24h	Tribochem. TiO2	1	345,6	339,0	39,31	17,3	2,0
				2	344,6				
				3	331,5				
				4	281,8				
				5	391,7				
				6	abgefallen				
	Biosil	15.000	Tribochem. TiO2	7	71,3	69,4	17,75	3,5	0,9
				8	85,8				
				9	75,4				
				10	88,0				
				11	48,8				
				12	47,1				
90:10	Biosil	24h	Korund	1	189,1	183,1	25,20	9,3	1,3
				2	171,4				
				3	173,4				
				4	223,7				
				5	158,1				
				6	abgefallen				
	Biosil	15.000	Korund	7	65,2	83,9	15,25	4,3	0,8
				8	77,4				
				9	102,8				
				10	78,2				
				11	96,1				
				12	abgefallen				
90:10 (+2% Silan)	Biosil	24h	Korund	1	347,2	296,7	78,94	15,1	4,0
				2	245,0				
				3	249,1				
				4	230,9				
				5	411,2				
				6	abgefallen				
	Biosil	15.000	Korund	7	100,6	89,9	14,12	4,6	0,7
				8	94,2				
				9	89,0				
				10	68,1				
				11	80,5				
				12	107,2				
90:10 (+5% Silan)	Biosil	24h	Korund	1	280	261,0	70,28	13,3	3,6
				2	196				
				3	213				
				4	243				
				5	373				
				6	abgefallen				
	Biosil	15.000	Korund	7	35,7	35,2	12,29	1,8	0,6
				8	56,4				
				9	24,1				
				10	41,1				
				11	24,3				
				12	29,8				

90:10 = Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10, (* = nicht gewerteter Ausreißer)

Rohdaten der Abscherfestigkeit, Teil 7

Opaquer	Metal	Alterung	Vorbehandlung	Pr. Nr.	Fmax [N]	MW [N]	Stabw	Fmax [MPa]	Stabw/mm ²
90:10 (+10% Silan)	Biosil	24h	Korund	1	192	226,8	43,57	11,6	2,2
				2	296				
				3	193				
				4	199				
				5	265				
				6	216				
	Biosil	15.000	Korund	7	28,4	24,3	9,68	1,2	0,5
				8	12,0				
				9	36,4				
				10	27,4				
				11	17,2				
				12	abgefallen				
90:10 (+15% Silan)	Biosil	24h	Korund	1	290	234,3	46,19	12,0	2,4
				2	176				
				3	236				
				4	223				
				5	196				
				6	285				
	Biosil	15.000	Korund	7	23,9	29,0	3,67	1,5	0,2
				8	34,2				
				9	28,6				
				10	31,5				
				11	29,3				
				12	26,2				
Sinfony (+2% Silan)	Biosil	24h	Korund	1	323,8	289,9	24,55	14,8	1,3
				2	263,2				
				3	270,9				
				4	288,2				
				5	303,5				
				6	abgefallen				
	Biosil	15.000	Korund	7	76,8	72,5	5,84	3,7	0,3
				8	68,3				
				9	66,7				
				10	abgefallen				
				11	78,2				
				12	abgefallen				
Artglass (+2% Silan)	Biosil	24h	Korund	1	267,4	268,5	28,80	13,7	1,5
				2	305,9				
				3	276,2				
				4	267,4				
				5	225,4				
				6	abgefallen				
	Biosil	15.000	Korund	7	41,3	64,7	14,71	3,3	0,8
				8	75,6				
				9	74,4				
				10	59,0				
				11	73,2				
				12	abgefallen				

90:10 = Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10

Rohdaten der Abscherfestigkeit, Teil 8

Opaquer	Metall	Alterung	Vorbehandlung	Pr. Nr.	Fmax [N]	MW [N]	Stabw	Fmax [MPa]	Stabw/mm ²
90:10 (+Espe-Sil)	Biosil	24h	Rocatec	1	385,6	394,2	64,21	20,1	3,3
				2	300,8				
				3	477,4				
				4	386,2				
				5	420,8				
	Biosil	15.000	Rocatec	6	61,8	80,3	16,63	4,1	0,8
				7	70,2				
				8	100,8				
				9	74,2				
				10	94,6				
Sinfony (+Espe-Sil)	Biosil	24h	Rocatec	1	383,7	298,1	64,76	15,2	3,3
				2	253,3				
				3	239,0				
				4	350,7				
				5	263,7				
	Biosil	15.000	Rocatec	6	173,7	154,0	31,88	7,9	1,6
				7	133,0				
				8	168,6				
				9	109,0				
				10	185,6				
Artglass (+Espe-Sil)	Biosil	24h	Rocatec	1	209,0	218,7	16,06	11,2	0,8
				2	201,4				
				3	230,7				
				4	240,0				
				5	212,3				
	Biosil	15.000	Rocatec	6	126,2	138,5	13,18	7,1	0,7
				7	154,8				
				8	124,8				
				9	148,0				
				10	138,7				

90:10 = Opaquer mit einem Bis-GMA/TEGDMA-Verhältnis von 90:10

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: **Lars Matthias Heidenreich**
Geboren: 15. September 1975, Sebnitz

Ausbildung:

Oktober 2007 Sponson zum Magister der Gesundheitswissenschaften

März 2006 – Okt. 2007 Verfassung der Magisterarbeit zum Thema: „Kann Zahnschmerzerfassung mittels Fragebogen die Therapieauswahl beeinflussen?“

Seit Oktober 2005 Studium der Gesundheitswissenschaften, UMIT, Private Universität für Gesundheitswissenschaften, medizinische Informatik und Technik, Hall in Tirol

Seit Oktober 2004 Bundeswehrzahnarzt in Mittenwald

Juni 2002 – Sep. 2004 Bundeswehrzahnarzt in Hammelburg

Juni 2002 Approbation als Zahnarzt

Seit März 2001 Dissertationsarbeit in der Abteilung für Funktionswerkstoffe der Medizin und Zahnheilkunde: „Herstellung und Charakterisierung photopolymerisierbarer Opaquer mit verbesserter Adhäsion zur Metalloberfläche“

April 1997 – Juni 2002 Studium der Zahnheilkunde an der Bayrischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Juli 1996 Übernahme zum Zeitsoldaten, Ausbildung zum Offizier

Juli 1995 – Juni 1996 Allgemeiner Grundwehrdienst

Juni 1995 Allgemeine Hochschulreife

bis Juni 1995 Friedrich–Wöhler–Gymnasium, Singen am Hohentwiel

