

Aus der Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie  
der Klinik und Polikliniken für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten  
der Universität Würzburg  
Direktor: Professor Dr. med. dent. Bernd Klaiber

**Restmonomergehalt von Kompositen bei Aushärtung  
mit unterschiedlichen Polymerisationsgeräten bzw. –  
verfahren *in vitro***

**Inaugural - Dissertation**

Zur Erlangung der Doktorwürde der  
Medizinischen Fakultät  
der

Bayerischen Julius - Maximilians – Universität zu Würzburg

vorgelegt von

**Jan Renner**  
aus Goldbach

Würzburg, Januar 2003

Referent: Prof. Dr. B. Klaiber  
Korreferent: Prof. Dr. R. Thull  
Dekan: Prof. Dr. S. Silbernagl

Tag der mündlichen Prüfung: 08.07.2003

Der Promovend ist Zahnarzt

Meinen lieben Eltern  
in Dankbarkeit  
gewidmet

# INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Aufbau von Kompositen	1
1.2	Die Suche nach dem idealen Lichthärteverfahren	2
1.2.1	Lichthärtung mit konventionellen Halogenlampen	2
1.2.2	Lichthärtung mit leistungsstarken Plasmalampen	3
1.3	Monomerfreisetzung und Zytotoxizität	4
1.3.1	Restmonomergehalt und Löslichkeit von Kompositen	4
1.3.2	Zytotoxizität der Komposite	6
1.3.3	Allergische Reaktionen durch Komposite	7
1.3.4	Das Ausmaß der Toxizität in Abhängigkeit zur Belichtungsdauer	8
1.4	Härtemessung und Polymerisationsreaktion	8
1.4.1	Die Härte in Abhängigkeit von der Bestrahlungsintensität	9
1.4.2	Auswirkung der Nachhärtung auf die Monomerfreisetzung	10
1.4.3	Freisetzungsmöglichkeiten der Monomere	11
1.4.4	Initiale und mittelfristige Löslichkeit bzw. Lösungsmittelaufnahme	11
1.5	Problemstellung	12
2	MATERIAL UND METHODE	13
2.1	Auswahl der Komposite	13
2.2	Auswahl der Lichtpolymerisationsgeräte/-verfahren	13
2.2.1	Die Halogenstandardhärtung	16
2.2.2	Die Halogensoftstarttechnik	16
2.2.2.1	Die Pulshärtungstechnik	16
2.2.2.2	Die Stufenpolymerisation	17
2.2.2.3	Die Exponentialpolymerisation	17
2.2.3	Die Polymerisation mit Plasmageräten	17
2.2.4	Die Leistungsbestimmung der Lichthärtegeräte	18

2.3	Das Herstellen der Proben	19
2.3.1	Proben zur Bestimmung der initialen Löslichkeit (Eluation in Aqua dest.)	19
2.3.2	Proben zur Bestimmung der mittelfristigen Löslichkeit (Eluation in Aqua dest./Methanol-Gemisch)	21
3	ERGEBNISSE	24
3.1	Resultate für initiale Löslichkeit und Wasseraufnahme	25
3.2	Resultate für mittelfristige Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme	28
4	DISKUSSION	32
4.1	Kritik der Methode	32
4.2	Unterschiede zwischen initialer und mittelfristiger Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme	33
4.3	Unterschiede zwischen den Kompositen	34
4.4	Unterschiede zwischen den Polymerisationsgeräten	34
4.5	Schlußfolgerungen	36
5	ZUSAMMENFASSUNG	37
6	LITERATUR	39
7	ANHANG	46

## 1 EINLEITUNG

Die Verwendung zahnfarbener Füllungsmaterialien hat in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen. Die von *Bowen* [1962] eingeführten Komposite bieten mittlerweile in der restaurativen Zahnheilkunde die beste Alternative zum umstrittenen Amalgam. Es schien jedoch fragwürdig, ob zwischen Kunststoff und Zahnhartsubstanz ein suffizienter Verbund erzielt werden kann. Dies und neuerdings auch Versuche über verschiedene Polymerisationsverfahren in Bezug auf die Monomerfreisetzung und somit die Problematik einer möglichen Toxizität der Komposite lassen immer noch viele Fragen unbeantwortet.

### 1.1 Aufbau von Kompositen

Die drei Hauptbestandteile der Komposite sind die organische Matrix, die disperse Phase (anorganische Füller) und die Verbundphase (Silane, Kopolymere) [Lutz et al. 1983]. Die organische Matrix enthält im nicht ausgehärteten Zustand Monomere (Bis-GMA, UDMA, TEGDMA), Initiatoren, Stabilisatoren, Farbstoffe und andere Zusätze wie tertiäre Amine oder Kampherchinon, um eine Polymerisation zu gewährleisten und für eine ausreichende Lagerungsstabilität der Komposite zu sorgen. Die Monomere sind die Grundbausteine der Komposite und vorwiegend als Diacrylate nach der Formel M-R-M aufgebaut. R steht für ein Molekülskelett und M für die reaktive Methacrylgruppe  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CO-O}$ . Bei der Lichthärtung (Polymerisationsreaktion) ermöglichen die ungesättigten Doppelbindungen der Methacrylgruppen die Vernetzung der Monomere zu Polymeren und somit die Aushärtung der Komposite, wobei das Molekülskelett die mechanischen Eigenschaften des Komposites (z.B. Viskosität, Polymerisationskontraktion) beeinflusst. Werden die Komposite nicht ausreichend lichtgehärtet, findet eine ungenügende Polymerisationsreaktion statt und die Komposite weisen folglich einen zu hohen Restmonomergehalt auf, welcher in der Mundhöhle freigesetzt wird und zytotoxisch wirken kann.

Obwohl die Komposite in den letzten Jahren deutlich verbessert wurden, liegt der Nachteil dieser Füllungsmaterialien jedoch nach wie vor in der Schrumpfung. Diese soll gering gehalten werden, um eine Spaltbildung und somit eine Sekundärinfektion zu verhindern. Die Spannungsbildung sollte folglich möglichst minimal sein. Der Grundgedanke hier ist wohl: wenn die Schrumpfung dadurch reduziert werden soll, dass nicht alles Monomer polymerisiert wird, dann stellt dies die Biokompatibilität in Frage. So soll der gewisse Restmonomergehalt u. a. durch geeignete Lichtpolymerisationsverfahren möglichst gering gehalten werden.

## **1.2 Die Suche nach dem idealen Lichthärteverfahren**

Im Laufe der letzten Jahre bildeten sich gegensätzliche Vorstellungen hinsichtlich der optimalen Lichthärtung von Kompositen. Zur Auswahl steht nach wie vor die „normale“ Halogenstandardhärtung, bei der die Bestrahlungsintensität evtl. durch verschiedene Lichtleiteraufsätze variiert werden kann. Um den Polymerisationsstreß so gering wie möglich zu halten, gewinnt jedoch auch die sogenannte Softstart-Polymerisation immer mehr an Bedeutung. Eine dritte Möglichkeit besteht noch darin, eine Plasmalampe zu verwenden.

Diese Lampen sind nach Herstellerangaben dazu geeignet, polymerisierbare Füllungsmaterialien innerhalb weniger Sekunden auszuhärten. Darüber hinaus soll die Polymerisationsschrumpfung bei der Belichtung mit einer Plasmalampe reduziert werden. Diese Werbeaussagen stießen bei den Zahnärzten natürlich auf großes Interesse, führten aber gleichzeitig zu einer deutlichen Verunsicherung. Die Frage stellte sich also, ob Plasmalampen bei der Polymerisation lichthärtender Komposite eine Alternative zu den konventionellen Halogenlampen darstellen.

### **1.2.1 Lichthärtung mit konventionellen Halogenlampen**

Gegenüber der herkömmlichen Halogenstandardhärtung wurde die Bestrahlung mit verminderter Leistung oder zumindest die Softstart-Polymerisation von verschiedenen Autoren empfohlen.

So sollen die negativen Folgen der Polymerisationskontraktion reduziert werden [Uno & Asmussen, 1991; Feilzer et al., 1995; Unterbrink & Muessner, 1995; Davidson et al., 1997; Mehl et al., 1997; Sakaguchi & Berge, 1998]. Wenn die Bestrahlungsenergie zu Beginn der Polymerisation gering ist, soll ein Nachfließen des Komposits die Polymerisationskontraktion verringern [Davidson & de Gee, 1984]. Nur die Kontraktion in der Gel-Phase führe zum Spannungsaufbau und könne die Randdichtheit der Restaurationen beeinträchtigen.

Neben Stufen- und Exponentialpolymerisation wurde die Pulsaktivierungstechnik vorgeschlagen: hier wird die Polymerisation mit einer kurzen Bestrahlungszeit (nur 2-3 Sekunden) bei einem niedrigen Energieniveau (200-300 mW/cm<sup>2</sup>) begonnen und mittels einer zweiten Bestrahlung von 10-30 Sekunden bei einem höheren Energieniveau (600 mW/cm<sup>2</sup>) abgeschlossen. Eine Pause von 3-5 Minuten zwischen den beiden Bestrahlungen soll genug Zeit gewähren, um die Kontraktionsspannung durch das Nachfließen des Komposits abzubauen; in der Zwischenzeit sollte der Zahnarzt die Restauration konturieren und ausarbeiten [VIP-Light, User manual, BISCO, 1999].

### 1.2.2 Lichthärtung mit leistungsstarken Plasmalampen

Andererseits standen jetzt die bereits oben erwähnten Plasmahärtungsgeräte zur Verfügung. Aufgrund ihrer hohen Lichtintensitäten sollen diese Geräte Komposite in erheblich kürzeren Zeiträumen (1-10 Sekunden) härten als dies bei herkömmlichen Halogenlampen der Fall ist. Für den Behandler wäre dies eine erhebliche Zeitersparnis.

Die Grundidee scheint folglich auf den ersten Blick ganz logisch: erhöhte Lichtintensität bedeutet kürzere Polymerisationszeit [Miyazaki et al., 1996]. Hier wurde jedoch festgestellt, dass die vom Hersteller empfohlenen Belichtungszeiten oft viel zu kurz angesetzt sind, um eine adäquate Aushärtung erreichen zu können. Meistens sind drei Belichtungen mit den stärksten Bestrahlungsprogrammen erforderlich, um eine akzeptable Polymerisation und Aushärtung zu erzielen. Unter Berücksichtigung der Wartezeit zwischen zwei Belichtungen reduziert sich jedoch der Zeitvorteil gegenüber einer Halogenlampe.

Zudem besteht die Frage, ob die Plasmalampen, die über eine so hohe Lichtleistung verfügen, nicht auch eine Gefahr für die Pulpa darstellen.

Diese Geräte liefern eine Lichtleistung bis zu  $1700 \text{ mW/cm}^2$  im Wellenlängenbereich zwischen 450 nm und 490 nm, dem wichtigsten Spektralbereich für die Aktivierung von Kampherchinon [CQ] (Maximale Absorption: 468 nm), dem am häufigsten verwendeten Photoinitiator. Die Plasmalichthärtegeräte decken nämlich im Gegensatz zu Halogenlampen (400-510 nm) nur ein schmales Emissionsspektrum ab (450-490 nm). Doch nicht alle Komposite sind in gleichem Maße für die Plasmahärtung geeignet. Insbesondere Materialien mit Photoinitiatoren, die bei kürzeren Wellenlängen als 450 nm absorbieren, weisen nach einer Plasmahärtung schlechtere mechanische Eigenschaften auf und werden in Bezug auf die Tiefenhärtung bzw. in Bezug auf die Vollständigkeit unterschiedlich ausgehärtet. Ursache hierfür können auf der einen Seite die Initiatorsysteme sein, die nicht auf Kampherchinon beruhen, oder auf der anderen Seite möglicherweise auch die verwendete Monomermischung [Lang et al., 1999].

### **1.3 Monomerfreisetzung und Zytotoxizität**

#### 1.3.1 Restmonomergehalt und Löslichkeit von Kompositen

Trotz aller oben genannter Vorteile muss der Vollständigkeit der Polymerisation die höchste Priorität zugeordnet werden. Aus sterischen Gründen werden beim Polymerisationsprozess nicht alle verfügbaren Monomermoleküle in die Polymerketten eingebaut und der nicht reagierende Teil kann in die Mundhöhle abgegeben werden. Versuche haben gezeigt, dass alle in Kompositen enthaltenen Bestandteile in Lösung gehen können [Braden, 1976; Causton & Clarke, 1976; Pearson, 1979]. Mittels Infrarot-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass jedes Komposit Restmonomere bzw. -oligomere freisetzt [Braden & Pearson, 1981]. Monomere sind die am häufigsten eluierten Bestandteile der Komposite. In den Eluatensubstraten verschiedener Komposite konnten die Matrixmonomere Bis-GMA, UEDMA und TEGDMA sowie der Photoinitiator Kampherchinon (CQ) sicher identifiziert werden [Spahl et al., 1991].

Durch High Performance Liquid Chromatography (HPLC) wurde festgestellt, dass v.a. Bis-GMA aus Kompositen herausgelöst wird [Inoue & Hayashi, 1982]. Es war sogar primär das am häufigsten eluierte Molekül [Rathbun et al., 1991]. Die kleineren TEGDMA-Moleküle werden jedoch schneller als die größeren Bis-GMA-Moleküle freigesetzt [Thompson et al., 1982].

Der Restmonomergehalt repräsentiert nur etwa 2% des Anfangsgewichtes der Komposite [Inoue & Hayashi, 1982], was mittels HPLC-Methode bewiesen wurde. Mit konventionellen Lichtquellen sind heute Polymerisationsgrade bis zu 98% erreichbar. Das heißt, bei der Lichthärtung eines Komposites liegen in diesem Fall nur ca. 2% nichtreagierte Monomere vor. Die Elution nicht reagierender Komponenten eines Komposits, welches direkt nach der Lichthärtung für sieben Tage in Wasser eingetaucht wurde, macht einen Gewichtsverlust von 1,5 - 2,0% aus. Außerdem beginnt das Herauslösen von Monomeren rapide in der Anfangsphase des Eintauchens der Proben in das Lösungsmittel und flacht innerhalb einiger Stunden logarithmisch ab. Während der ersten Stunden werden sofort 75 - 90% der Monomere eluiert [Ferracane & Condon, 1990].

Bei Plasmalampen jedoch liegen im Gegensatz hierzu die erzielten Polymerisationsgrade bei nur 87% unter identischen Prüfbedingungen und den vom Hersteller empfohlenen Belichtungszeiten, was einem Restmonomergehalt von 13% entspricht [Kunzelmann et al., 1999]. Hier ist eine vollständige Polymerisation nicht gewährleistet. Sichtbar wird dies in einer niedrigeren Schrumpfung des Komposites. Die Qualitätsminderung zeigt sich vor allem in den verschlechterten mechanischen Eigenschaften.

Das Maß der Monomerfreisetzung ist folglich von verschiedenen Faktoren abhängig. Der wichtigste Faktor ist das Ausmaß der Polymerisationsreaktion und somit die Anzahl nicht umgesetzter Monomere. Je höher der Polymerisationsgrad ist, desto weniger Restmonomer wird eluiert [Rueggeberg & Craig, 1988]. Zusätzlich hängt die Monomerfreisetzung von der Wahl des Lösungsmittels ab. In organischen Lösungsmitteln (wie Ethanol, Chloroform oder Methanol) werden über den selben Zeitraum weitaus mehr Komponenten aus dem Komposit herausgelöst als in anorganischen [Rathbun et al., 1991]. Und schließlich spielen noch die Größe und chemischen Eigenschaften der eluierten Stoffe eine große Rolle. Kleinere Moleküle können natürlich einfacher und schneller eluiert werden als große unbewegliche.

### 1.3.2 Zytotoxizität der Komposite

Aufgrund des hohen Restmonomergehalts und der unbefriedigenden Monomer-Polymer-Konversion (nur ca. 35-77%) erwiesen sich Komposite in der Zellkultur als zytotoxisch [Rathbun et al., 1987; Anderson et al., 1988]. In Eluaten gefundene Monomere wirken selbst in geringer Konzentration zytotoxisch [Anderson et al., 1987], während durch die Eluierung von Kompositproben ihre Zytotoxizität verringert wurde, in manchen Fällen sogar unter die Nachweisgrenze [Rathbun et al., 1991]. Viele verschiedene Studien zeigten, dass diese Restmonomere der Pulpa nicht schaden, die lighthärtenden Komposite also eine gute Pulpaverträglichkeit aufweisen [Skogedal & Eriksen, 1976; Stanley et al., 1979; Bergenholtz et al., 1982; Cox et al., 1987; Anderson et al., 1989]. Irritationen sind oft nur auf eine mangelnde Randdichtheit von Restaurationen und eine bakterielle Besiedlung der Randspalten zurückzuführen.

Die bei Ausschluß mikrobieller Ursachen ausbleibende Reaktion der Pulpa auf Komposite kann man auf mehrere Gründe zurückführen. Es könnte sein, dass der Restmonomergehalt im Komposit vollständig gebunden bleibt und in der Restauration verweilt. Diese These gilt jedoch als widerlegt [Ferracane & Condon, 1988; Rueggeberg & Craig, 1988]. Die zweite Möglichkeit bestünde darin, die Monomere und gelösten Komponenten seien völlig biokompatibel und ungiftig für Zellen, was aber auch schon widerlegt wurde [Ferracane & Condon, 1988]. Die eluierten Stoffe von Kompositen üben jedoch de facto eine zytotoxische Wirkung auf Zellen aus. Studien haben einen Zusammenhang zwischen der Menge der ungehärteten, gelösten Monomere und dem Ausmaß des zytotoxischen Effektes gezeigt [Anderson et al., 1988; Inoue et al., 1988]. Deshalb werden die Pulpazellen von den herausgelösten Stoffen der Komposite auch so lange negativ beeinflusst, wie sie mit ihnen in Kontakt kommen. Die Antwort der Pulpa auf die eluierten Komponenten mag eine vorübergehende akute, jedoch keine chronische Entzündung sein. Dies ergibt sich wegen der raschen und vollständigen Freigabe der nichtreagierenden Stoffe.

Die in Kompositen sicher identifizierten Restmonomere Bis-GMA, UEDMA und TEGDMA, sowie der Photoinitiator Kampferchinon (CQ) sind sicherlich an der biologischen Unverträglichkeit der Komposite beteiligt.

Sie alle sind mehr oder weniger zellschädigend, wie in zahlreichen Studien festgestellt wurde [Geurtsen, 1988]. Bis-GMA ist jedoch aufgrund seiner höheren Viskosität unter diesen Restmonomeren am wenigsten toxisch [Spahl et al., 1991]. Dennoch weist es als Hauptbestandteil der organischen Matrix der meisten heute gebräuchlichen Komposite unter allen im Komposit enthaltenen Substanzen wie z.B. Photoinitiatoren, Photostabilisatoren, Inhibitoren oder Koinitiatoren die höchste Toxizität auf [Lehmann et al., 1993].

### 1.3.3 Allergische Reaktionen durch Komposite

Zudem wurde herausgefunden, dass alle Polymerisate mindestens eine zusätzliche, durch die Härtung entstandene und extrahierbare Verbindung enthalten. Verbindungen, die nur in den gehärteten Proben identifiziert werden, also erst durch die Polymerisation entstehen, sind unter anderem Reaktionsprodukte des Photoinitiators Kampherchinon [Spahl et al., 1991]. Auch die Freisetzung von Formaldehyd aus Kompositen löst die Frage nach einer auftretenden Toxizität aus. Die Menge an freigesetztem Formaldehyd reicht jedoch selten für toxische Effekte aus. Allergische Reaktionen können aber nicht ausgeschlossen werden und stellen ein anderes schwerwiegendes Problem dar [Ferracane, 1994]. Denn eine starke Zunahme berufsbedingter Hautkrankheiten sowie von allergischen Reaktionen wird deutlich beobachtet. Massgeblich auslösende Faktoren solcher Reaktionen sind flüchtige organische Substanzen, die teilweise sogar durch Latexhandschuhe penetrieren können [Munksgaard, 1992; Hamid et al., 1998]. Als häufigste berufsrelevante Allergene sind die Monomere der Methacrylatderivate MMA und TEGDMA zu nennen [Keller et al., 1999]. Außer der Toxizität und der allergenen Wirkung, welche sicherlich die negativsten Erscheinungen der Komposite darstellen, treten jedoch auch noch andere unerwünschte physikalisch-mechanische und biologische Folgen auf. Zu nennen wären hier ungenügende Verschleißfestigkeit und die Tendenz zur Verfärbung.

#### 1.3.4 Das Ausmaß der Toxizität in Abhängigkeit zur Belichtungsdauer

Im Vergleich zu ausreichend gehärteten Vergleichsproben [*Rueggeberg & Craig*, 1988; *Pearson & Longman*, 1989; *Ferracane*, 1994] werden aus ungenügend bestrahlten Kompositen größere Mengen unpolymerisierter Bestandteile eluiert. Längere Bestrahlungszeiten führen letztendlich zur Verminderung der Toxizität der jeweiligen Proben [*Caughman et al.*, 1991]. Sehr kurz belichtete Komposite zeigen einen höheren Restmonomeranteil als länger gehärtete Komposite. Die Hersteller sollten also darauf achten, dass Komposite über einen ausreichend hohen Initiatorenanteil verfügen und vor allem schwer wasserlösliche Monomere enthalten [*Keller et al.*, 1999]. Kompositmaterialien müssen folglich ausreichend lange mit genügend hoher Intensität polymerisiert werden, um so die Toxizität möglichst gering zu halten und eine ausreichende Härte der Komposite zu erlangen.

#### 1.4 Härtemessung und Polymerisationsreaktion

Schon am Ende der Bestrahlungszeit ist die Oberfläche der Restauration nahezu ausgehärtet. In der Tiefe der Füllung dauert die Polymerisationsreaktion jedoch noch Stunden, evtl. sogar mehrere Tage an. Die Oberflächen- und die Tiefenhärte nehmen innerhalb der ersten 20 - 60 Minuten nach der Bestrahlung am stärksten zu, [*Hansen*, 1983]. Innerhalb von 24 Stunden nach der Belichtung ist noch eine geringere Polymerisation und somit eine Zunahme der Härte nachzuweisen. Nach den ersten 24 Stunden kann jedoch nur noch eine geringe Zunahme des Härtegrades gemessen werden. Ein Zeichen, dass die Komposite ihre definitive Härte nahezu erreicht haben [*Hansen*, 1983; *Leung et al.*, 1985; *Pilo & Cardash*, 1992].

Eine beliebte Methode zur Härtemessung ist die Härteprüfung nach Vickers bzw. Knoop. Hier wird eine vierseitige Diamantpyramide (Öffnungswinkel 136°) bei vorgegebener Kraft  $F$  in den Werkstoff eingedrückt. Die Belastungszeit soll so lange sein, dass bei einer Verlängerung der Belastung nicht mehr mit einer weiteren Vergrößerung der Impression zu rechnen ist.

Zur genauen quantitativen Bestimmung der Konversionsrate eines Komposits sind sehr komplizierte Verfahren erforderlich. Man kann aber auch mittels einfach durchführbarer Versuche Rückschlüsse auf die Konversionsrate ziehen, z.B. durch den Kratztest, durch Studien zur Wasseraufnahme und Wasserlöslichkeit sowie durch die Härtemessung [Lutz et al., 1992].

#### 1.4.1 Die Härte in Abhängigkeit verschiedener Faktoren

Bei lichtgehärteten Kompositen wird in zunehmendem Abstand von der Füllungsoberfläche eine geringere Härte und eine niedrigere Konversionsrate beobachtet. Das entsprechende gilt auch für einen zunehmenden Abstand zwischen der Lichtquelle und dem bestrahlten Komposit. Das Lichtaustrittsfenster einer Polymerisationslampe soll möglichst nahe an dem zu härtenden Komposit positioniert werden. Mit zunehmendem Abstand wie auch am Rande des Beleuchtungsfeldes ist ein deutlicher Intensitätsabfall zu erwarten [Lutz et al., 1992; Uctasli et al., 1994]. Dabei sind die genannten Zusammenhänge bei dem Parameter Konversionsrate deutlich stärker ausgeprägt als bei der Härte.

Die oberste Schicht wird immer vollständiger gehärtet als darunter liegende Schichten, da die oberste Schicht näher an der Lichtquelle liegt und hier die Strahlungsenergie nicht durch darüber liegende Schichten geschwächt wird. Es wurde sogar festgestellt, dass selbst unzureichende Polymerisationsgeräte die Oberfläche von Proben genauso wirksam härten wie gute Lichtquellen [Hansen & Asmussen, 1993]. Daher können Lichthärtungstechniken, die den Grad der Tiefenhärtung beeinträchtigen, trotzdem ausreichend gehärtete Oberschichten hervorbringen.

Tiefere Kompositschichten mit einem Härtewert von mehr als 80% der oberflächlichen Härte gelten noch als durchhärtet [Lutz et al., 1992]. Grenzzonen einer Kompositoberfläche von etwa 20  $\mu\text{m}$  weisen ebenfalls eine geringere Durchhärtung auf. Den Monomeren bzw. Polymeren fehlen in Richtung Oberfläche die Reaktionspartner, wobei im Innern der Restauration dagegen Reaktionen in alle Richtungen des Raumes möglich sind [Reinhardt, 1991].

Unzureichend lichtpolymerisierte Proben zeigen demnach die höchste und länger bestrahlte Proben eine niedrigere Nachhärtungsrate auf.

Bei kürzer belichteten Proben dauert es also länger, um einen vergleichbaren Härtegrad zu erlangen. Die Härte der Komposite hängt somit auf jeden Fall von der Bestrahlungszeit ab.

Außerdem sollten nur unter Kompositen mit gleichem oder ähnlichem Füllergehalt Härtevergleiche gezogen werden. Die konventionellen Komposite mit größeren Partikeln und höherem Füllergehalt haben höhere Härtewerte, als die mikrogefüllten polierbaren Komposite [Leung et al., 1985]. Hier werden bei der empfohlenen 20-Sekunden-Härtung völlig unakzeptable Werte bei der Tiefen Härte gemessen. Der gewünschte Härtewert von 80% wird erst bei einer Belichtungszeit von 60 Sekunden erreicht. Oft ist es nötig und auch wünschenswert, höhere Bestrahlungszeiten als die vom Hersteller angegebenen anzusetzen. Dies gilt vor allem für mikrogefüllte Komposite [Pilo & Cardash, 1992]. So werden unzureichend polymerisierte Kompositrestaurationen vermieden.

Zusammenfassend hängt die Härte der Komposite vom Füllergehalt, von der chemischen Zusammensetzung, der Farbe und Transluzenz und schließlich von der Intensität der Lichtquelle und der Dauer der Bestrahlung ab [De Wald & Ferracane, 1987].

#### 1.4.2 Auswirkung der Nachhärtung auf die Monomerfreisetzung

Die oben bereits erwähnte Nachhärtung wirkt sich auch auf die Monomerfreisetzung aus. Wenn Kompositproben nachhärten konnten, indem sie bei 37°C für 24 Stunden trocken gelagert wurden, wurde weniger Monomer freigesetzt als bei ähnlichen Proben, die direkt nach der Bestrahlung eingetaucht wurden [Ferracane & Condon, 1990]. Dies verdeutlicht, dass die Polymerisation nach einer Bestrahlung die Löslichkeit des Komposits tatsächlich verringern kann. Unter klinischen Bedingungen findet der Kontakt zwischen Speichel und Kompositen jedoch bereits viel früher statt. Dentinliquor kann während des Einsetzens mit ungehärteten Haftvermittlern und Kompositen in Berührung kommen, während Speichel mit den gehärteten Kompositen direkt nach der Lichthärtung oder nach Ausarbeiten der Restauration in Kontakt kommt. Daher entsprechen Versuchsaufbauten mit sofortigem Beginn der Eluation wahrscheinlich eher den klinischen Bedingungen.

Außerdem zeigten geringfügig zu schwach belichtete Proben einen höheren Grad an Nachhärtung als Vergleichsproben [Leung et al., 1985]. Entsprechend können Proben, die mit geringerer Energie (wie im Fall der Softstart-Techniken) oder über kürzere Zeiträume (z. B. bei der Plasmahärtung) bestrahlt wurden, in höherem Maße von der Nachhärtung profitieren als herkömmliche Vergleichsproben. Diese Proben mögen ursprünglich ein höheres Potential zur Monomerfreisetzung aufweisen, das möglicherweise übersehen wird, wenn die Eluierung z.B. erst nach 24 Stunden beginnt und die Nachhärtung vorab ablaufen kann.

#### 1.4.3 Freisetzungsmöglichkeiten der Monomere

Unter klinischen Bedingungen können ungebundene Bestandteile von Kompositen entweder via die Dentinkanälchen in die Pulpa freigesetzt werden oder durch die Oberfläche der Zahnrestauration in den Speichel gelangen. Beim ersten Freisetzungsweg können Dentinadhäsive von vorrangigem Belang sein, da diese Materialien aus Monomeren bestehen, die hydrophiler sind und eine geringere Molekülmasse haben als Monomere, die normalerweise in Kompositen vorhanden sind. Beim zweiten Weg kann die in der Regel sehr gut ausgehärtete Oberfläche der Füllung ein mehr oder weniger großes Hindernis darstellen.

#### 1.4.4 Initiale und mittelfristige Löslichkeit bzw. Lösungsmittelaufnahme

Unter diesem Gesichtspunkt simuliert die Herstellung zylinderförmiger Proben und deren Eintauchen in Wasser oder Kochsalzlösung direkt nach der Bestrahlung die klinischen Bedingungen nicht gänzlich, weil hier Bestandteile aus dem nicht so gut gehärteten Unterteil der Proben direkt in das Lösungsmittel getaucht werden, ohne die besser gehärtete Oberschicht durchdringen zu müssen.

Der Zweck dieser Untersuchung bestand darin, ein in-vitro-Modell zu entwickeln, das die Monomerfreisetzung aus dem Zentrum von Kompositrestaurationen in die Mundhöhle direkt nach der Lichtaktivierung simuliert (initiale Löslichkeit). Diese initiale Löslichkeit sollte mit dem mittelfristigen Potential zur Freisetzung von Bestandteilen verglichen werden, das nach Auftreten der Nachhärtung immer noch vorhanden ist (mittelfristige Löslichkeit). Analog sollten die initiale und mittelfristige Lösungsmittelaufnahme erfasst werden.

## **1.5 Problemstellung**

In der vorliegenden Studie soll untersucht werden, wie sich unterschiedliche Lichthärtungsverfahren auf verschiedene handelsübliche Komposite auswirken. Dabei sollten die initiale und die mittelfristige Monomerfreisetzung und Lösungsmittelaufnahme unterschieden werden.

Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass Proben, die nach Softstart- oder Schnellhärtungsprotokollen belichtet werden, stärker von der Nachhärtung abhängen, und daher eine höhere initiale Löslichkeit aufweisen als konventionell gehärtete Vergleichsproben.

Die zweite Hypothese bestand darin, dass die mittelfristige Löslichkeit bei verschiedenen Härtungsverfahren ähnlich ist, weil die Nachhärtung ursprüngliche Defizite kompensiert. Schließlich sollte die Hypothese überprüft werden, dass eine fehlende Abstimmung zwischen den Absorptionseigenschaften der Photoinitiatoren und dem Emissionsspektrum von Lichtpolymerisationsgeräten die Polymerisation beeinträchtigt und folglich zu einer höheren initialen und mittelfristigen Löslichkeit führt.

## 2 MATERIAL UND METHODE

### 2.1 Auswahl der Komposite

Für die vorliegende Untersuchung wurden insgesamt fünf verschiedene Komposite ausgewählt:

Als Vertreter der Feinkorn-Hybridkomposite die Präparate Herculite XRV, Solitaire 2 und Z250, aus der Gruppe der inhomogenen Mikrofüllerkomposite Silux Plus und aus der Gruppe der Ormocere die organisch modifizierte Keramik Definite. Die Hersteller, Farben, Chargennummern, Füllstoffgehalt und Art des Photoinitiators dieser Werkstoffe sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Herculite XRV, schon seit langer Zeit auf dem Markt, kann als Stellvertreter für zahlreiche andere Feinkorn-Hybridkomposite angesehen werden.

Z250 zeichnet sich durch sein hohes Elastizitätsmodul und seine schnellen Härtungseigenschaften aus. Im Gegensatz dazu verfügt Solitaire 2 im Vergleich zu den meisten anderen Hybridkompositen über ein niedrigeres Elastizitätsmodul und einen langsamen Härtungsmechanismus, der laut Hersteller als „eingebaute Softstart-Polymerisation“ wirkt [Watts & al Hindi, 1999].

Definite wurde für diese Untersuchung ausgewählt als Vertreter der neuen Art von Werkstoffen mit anorganischen Bestandteilen in der Matrix, nämlich vernetzten Polysiloxanen.

Das inhomogene Mikrofüllerkomposit Silux Plus wurde aufgenommen, weil festgestellt wurde, dass bei diesen Werkstoffen im Vergleich zu den Hybridkompositen die Härtungstiefe weit mehr von der Belichtungsstärke abhängt. [Ruyter & Oysaed, 1982; Pilo & Cardash, 1992].

### 2.2 Auswahl der Lichtpolymerisationsgeräte/-verfahren

Für die Studie wurden insgesamt neun verschiedene Lichthärteverfahren ausgewählt und getestet. Die in der Untersuchung angewandten neun verschiedenen Härtungsprotokolle werden in Tabelle 2 ausführlich beschrieben.

Tabelle 1: Die in der Studie verwendeten Komposite

Name	Typ	Hersteller	Farbe	Chargenr.	Füllergehalt [Gew. %]	Füllergehalt [Vol. %]	Gehalt an Photoinitiatoren mit Absorptionsmax. innerhalb folgender Wellenlängenbereiche <sup>1</sup> :	
							450-500nm	<450nm
Definite	Polysiloxanhaltiges, Feinkornhybridkomposit	Degussa AG, 63403 Hanau, Deutschland	A2	217	751	621	ja <sup>4</sup>	ja <sup>5</sup>
Herculite XRV	Feinkornhybridkomposit	Kerr, Orange Cal, USA	A2 Dentin	907296	87.1 <sup>1</sup> / 75 <sup>2</sup>	591	ja <sup>4</sup>	nein
Solitaire 2	Langsamhärtendes, Feinkornhybridkomposit	Heraeus Kulzer, 61269 Wehrheim, Deutschland	A20	10222	751	-3	ja <sup>4</sup>	ja <sup>6</sup>
Silux Plus	Inhomogenes Mikrofüllerkomposit	3M, St. Paul Minn, USA	UO	19990630	85 <sup>1</sup> / 57 <sup>2</sup>	381	ja <sup>4</sup>	nein
Z250	Schnellhärtendes, Feinkornhybridkomposit	3M, St. Paul Minn, USA	A2 Dentin	19990414	821	601	ja <sup>4</sup>	nein

<sup>1</sup> nach Herstellerangabe <sup>2</sup> Nach Veraschung [Kalachandra et al., 1992] <sup>3</sup> Nicht verfügbar <sup>4</sup> Kampherchinon  
<sup>5</sup> Absorptionsmaximum zwischen 410nm und 450nm <sup>6</sup> Absorptionsmaximum unter 410nm

Tabelle 2 : Bestrahlungsprotokolle

Klassifikation	Härtungsprotokolle	Code	Lichthärtegerät	Einstlg	Beschreibung (Dauer und Intensität <sup>5</sup> )
Halogen- standardhärtung	Halogenstandardhärtung / hohe Intensität	Std 800	Elipar Trilight <sup>1</sup>	std	40s @ 800mW/cm <sup>2</sup>
	Halogenstandardhärtung / mittlere Intensität	Std 400	Elipar Trilight <sup>1</sup> + ND-filter 0.3	std	40s @ 400mW/cm <sup>2</sup>
	Halogenstandardhärtung / niedrige Intensität	Std 200	Elipar Trilight <sup>1</sup> + ND-filter 0.6	std	40s @ 200mW/cm <sup>2</sup>
Halogensoft- starttechnik	Stufenpolymerisation	TwoStep	Elipar Hilight <sup>1</sup>	2stp	10s @ 150mW/cm <sup>2</sup> , 30s @ 800mW/cm <sup>2</sup>
	Exponential-polymerisation	Ramp	Elipar Trilight <sup>1</sup>	exp	5s @ 100mW/cm <sup>2</sup> , exponentielle Zunahme auf 800mW/cm <sup>2</sup> in 10s, 25s @ 800mW/cm <sup>2</sup>
	Pulshärtungstechnik	Pulse	VIP Light <sup>2</sup>	-	2-3s @ 100-300mW/cm <sup>2</sup> (s. Tabelle 3), 180s Pause, 30s @ 500mW/cm <sup>2</sup>
Plasmahärtung	Apollo 95E Stufenhärtungsmodus	ApoSC	Apollo 95E <sup>3</sup>	SC	2s @ halbe Intensität, 3.5s @ volle Intensität (Standardlichtleiteraufsatz: 1760mW/cm <sup>2</sup> ; UV- Lichtleiteraufsatz: 500mW/cm <sup>2</sup> )
	Apollo 95E x 3-Sekunden-Modus	Apo2*3	Apollo 95E <sup>3</sup>	3s	2*3s @ volle Intensität (Standardaufsatz: 1760mW/cm <sup>2</sup> ; UV-Aufsatz: 500mW/cm <sup>2</sup> )
	PAC Härtung	PAC	LightingCure <sup>4</sup>	-	10s @ 1400mW/cm <sup>2</sup> (mit aufgesetztem Lichtschirm)

<sup>1</sup> ESPE AG, Seefeld, Deutschland <sup>2</sup> BISCO Inc., Schaumburg Ill., USA <sup>3</sup> DMDS, Marburg, Deutschland<sup>4</sup> ADT, Karlsruhe, Deutschland <sup>5</sup> Curing Radiometer (Demetron, Danbury CT, USA) + ND filter

### 2.2.1 Die Halogenstandardhärtung

Bei der Halogenstandardhärtung wurden verschiedene Bestrahlungsstärken erreicht, indem mittels eines Optikerkits (UV-N Linsenkit, Optik Horn, 97070 Würzburg, Deutschland) Neutralfilter (#66.0220 / ND 0,3 und #66.0235 / ND 0,6; Transmission: 50% bzw. 25%; Rolyn Optics Co., Covina, Cal., USA) auf die Innenseite des Lichtleiters geklebt wurden. Die Proben wurden jeweils 40 Sekunden lang belichtet. Die Bestrahlungsstärke betrug dabei  $800 \text{ mW/cm}^2$  (unveränderter Lichtleiter),  $400 \text{ mW/cm}^2$  und  $200 \text{ mW/cm}^2$  (veränderte Lichtleiter).

### 2.2.2 Die Halogensoftstarttechnik

Für die Halogensoftstarttechnik wurden in der Untersuchung drei verschiedene Modi ausgewählt und getestet: die Pulshärtungstechnik, die Stufenpolymerisation (Two-Step-Modus) und die Exponentialpolymerisation (Ramp-Curing-Modus). Bei allen drei Verfahren beginnt man mit einem Softstart, d.h. die Bestrahlung startet mit einer geringen Intensität und erreicht je nach gewähltem Modus unterschiedlich schnell die maximale Intensität.

#### 2.2.2.1 Die Pulshärtungstechnik

Bei der Pulshärtungstechnik, die mit der Polymerisationslampe Bisco VIP durchgeführt wurde, erfolgte die erste Bestrahlung mit unterschiedlichen Zeiten zwischen drei und vier Sekunden und Lichtstärken zwischen  $100\text{-}300 \text{ mW/cm}^2$  für die einzelnen Komposite, wie vom Hersteller des Lichthärtungsgerätes angegeben [BISCO, 1999]. Die in der umliegenden Studie verwendeten Zeiten sind in Tabelle 3 angegeben. Die zweite Bestrahlung wurde nach einer Unterbrechung von drei Minuten durchgeführt, mit einer Dauer von 30 Sekunden bei  $500 \text{ mW/cm}^2$  für alle Werkstoffe.

Material	Dauer [s]	Bestrahlungsstärke [mW/cm <sup>2</sup> ]
Definite	3	200
Herculite XRV	3	200
Silux Plus	4	300
Solitaire 2	3	300
Z250	3	100

*Tabelle 3: Pulshärtungstechnik - Parameter: Dauer und Bestrahlungsstärke der Initialbestrahlung*

### 2.2.2.2 Die Stufenpolymerisation

Beim Zwei-Stufen-Modus, mit dem Lichthärtegerät Elipar Hilight durchgeführt, wurden alle Werkstoffe insgesamt 40 Sekunden lang bestrahlt. Dabei betrug die Bestrahlungsstärke in den ersten zehn Sekunden jedoch nur 150 mW/cm<sup>2</sup>, in den folgenden 30 Sekunden wurde mit einer Leistung von 800 mW/cm<sup>2</sup> belichtet.

### 2.2.2.3 Die Exponentialpolymerisation

Das Lichthärtegerät Elipar Trilight wurde außer im Standard-Modus auch im Exponential-Modus getestet. Hierzu wurden die Komposite die ersten fünf Sekunden mit einer Leistung von 100 mW/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Innerhalb der nächsten zehn Sekunden stieg die Leistung exponentiell auf 800 mW/cm<sup>2</sup> an und blieb noch weitere 25 Sekunden auf diesem Niveau, so dass die Gesamtbestrahlungszeit wieder 40 Sekunden betrug.

### 2.2.3 Die Polymerisation mit Plasmageräten

Für die Studie standen die Geräte Lightning Cure von der Firma ADT und Apollo 95 E von der Firma DMDS zur Verfügung.

Das Apollo 95E Plasmapolymerisationsgerät ist mit einem Standard- und einem UV-Lichtleiteraufsatz ausgestattet, die verschiedene Emissionsspektren und Lichtleistungen liefern. Der Standard-Lichtleiteraufsatz bringt eine Leistung von  $1760 \text{ mW/cm}^2$  zwischen den Wellenlängenbereichen 450 - 490 nm und wurde für die Komposite Herculite XRV, Silux Plus und Z250 verwendet. Dagegen hat der UV-Aufsatz nur eine Leistung von  $500 \text{ mW/cm}^2$  zwischen den Wellenlängenbereichen 379 - 455 nm (vgl. Tabelle 2). Dieser wurde für die Komposite Definite und Solitaire 2 benutzt, die beide neben Kampherchinon (CQ) (maximale Absorption: 468 nm) noch andere Photoinitiatoren enthalten, welche ein niedrigeres Absorptionsspektrum aufweisen. Auch das Apollo 95E wurde in zwei verschiedenen Modi benutzt. Beim Stufenhärtungsmodus wurde zwei Sekunden lang mit halber Lichtintensität und dreieinhalb Sekunden mit voller Intensität bestrahlt (=SC-Modus). Beim 2 x 3-Sekunden-Modus wurden die Proben zweimal direkt hintereinander für drei Sekunden mit voller Leistung bestrahlt.

Bei dem ADT Plasmahärtungsgerät Lightning Cure wurde, wie vom Hersteller empfohlen, ein aufgesetzter Lichtschirm verwendet, wodurch ein konstanter Abstand von 7 mm zwischen dem Lichtleiteraufsatz und dem bestrahlten Objekt eingehalten wurde. Die Bestrahlungszeit für eine Probe lag bei zehn Sekunden mit durchgehend voller Leistung, die bei diesem Gerät  $1400 \text{ mW/cm}^2$  zwischen den Wellenlängenbereichen 434 - 503 nm beträgt.

### 2.2.4 Die Leistungsbestimmung der Lichthärtegeräte

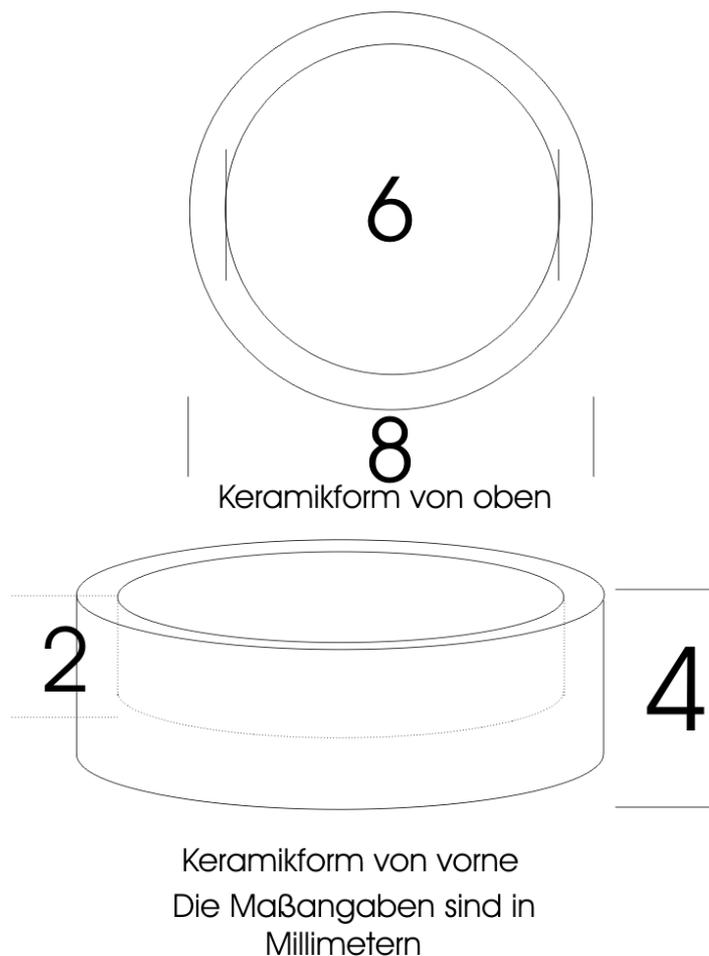
Die Lichtstärke der Polymerisationsgeräte wurde vor und während der Untersuchung mit einem Handradiometer (Curing Radiometer, Demetron, Danbury CT, USA) erfasst und überwacht. Zu diesem Zweck musste die Leistung der Plasmahärtungsgeräte mittels 0,3 und 0,6 ND-Filtern (Rolyn) auf ein für das Radiometer verträgliches Niveau reduziert werden. Die Emissionsspektren der Lichthärtungsgeräte wurden bei einer Auflösung von 0,5 nm mittels eines Multi-Channel-Analysators bestimmt, der aus einem abbildenden Doppelgittermonochromator/-spektrograph mit einem 300 Liniengitter (SpectraPro-150, Acton Research Corp., Acton MA, USA) und einer CCD-Kamera (ITE/CCD - 1024 - NG, Princeton Instruments, Trenton NJ, USA) bestand.

### 2.3 Das Herstellen der Proben

#### 2.3.1 Proben zur Bestimmung der initialen Löslichkeit (Eluation in Aqua dest.)

Um die initiale Löslichkeit und Wasseraufnahme der Komposite zu erfassen, wurde die klinische Situation, bei der ein Restaurationsmaterial in eine Zahnkavität gefüllt wird, durch die Verwendung von Keramikformen simuliert.

Als Mustermodell für die Keramikformen diente ein Plexiglaszylinder von 8 mm Durchmesser und 4 mm Höhe. Dieser wies in der Stirnfläche eine zylindrische Fräsung von 6 mm Durchmesser und 2 mm Höhe auf, die dann später, nach Umsetzung in Keramik, als „Kavität“ für das Komposit diente (s. Zeichnung).



*Zeichnung: Darstellung der Keramikform*

Durch Umspritzen dieser Hohlzylinder mit Silikonmasse wurde eine Negativform hergestellt, welche anschließend mit heißem flüssigem Wachs gefüllt wurde. Aus den so gewonnenen Wachsformen wurden letztendlich die gewünschten Keramikformen mittels der Wachsausschmelztechnik aus heißgepresster Keramik (IPS Empress, Ivoclar, FL-9494 Schaan, Liechtenstein) hergestellt. Nach sauberem Abtrennen des Gusskanals und Glätten der Ränder der Keramikformen wurden die Hohlraumwände mit 5% Flußsäure (Ceramics Etch, Ivoclar) 2 Minuten geätzt, dann sorgfältig ausgespült und getrocknet. Ein Silanhaftvermittler (Monobond S, Ivoclar) wurde aufgetragen und nach 60 Sekunden mit Druckluft verdunstet. Die Masse der Form [ $m_m$ ] wurde durch Wiegen auf einer Analysenwaage mit einer Genauigkeit von 0,01 mg bestimmt. Die Komposite wurden mit einem geringen Überschuss in den Hohlraum gefüllt und mit einem transparenten Matrizenband abgedeckt. Die Matrize wurde mit einem Objektträger an die Hohlraumränder angedrückt, wodurch eine ebene Oberfläche geschaffen und der Überschuss über den Rand der Form gedrückt wurde. Die Proben mit der noch anhaftenden Matrize wurden gemäß dem festgelegten Härtingsprotokoll belichtet. Danach wurden die Überschüsse mit einem Einwegskalpell fein säuberlich entfernt. Die Proben wurden erneut gewogen [ $m_{1+m}$ ], womit sich nun die Masse des Komposits berechnen ließ [ $m_{1+m} - m_m$ ]. Direkt anschließend wurden sie 24 Stunden in einem Fläschchen mit 4 ml demineralisiertem Wasser eluiert, bei einer Temperatur von 37°C, konstanter Bewegung auf einem Rüttler und unter dem Ausschluß von Licht. Dies sollte der Situation, wie sie auch in der Mundhöhle vorzufinden ist, gleichkommen. Danach wurden die eluierten Proben aus dem Aufbewahrungsfläschchen genommen und sorgfältig mit Druckluft getrocknet. Nach dem Kennzeichnen der Proben durch Nummerieren wurden sie erneut gewogen [ $m_{2+m}$ ], wobei sie sich aufgrund der Wasseraufnahme durch die Komposite meist als schwerer als vorher erwiesen. Die Keramikform selbst nimmt kein Wasser auf, was entsprechend durchgeführte Vorversuche eindeutig bestätigten. Anschließend wurden die Proben in einem Exsikkator auf ein konstantes Gewicht, welches sich bei allen Proben nach zwölf Tagen Trocknungszeit einstellte, getrocknet [ $m_{3+m}$ ]. Nach dieser Trocknungszeit waren die Proben leichter als zu Beginn, was auf einen Monomerverlust schließen läßt.

Der Exsikkator enthielt Silikagel, wurde auf 25 mm Wassersäule evakuiert und auf einer Temperatur von 60°C gehalten. Die Wasserlöslichkeit  $w_{sl}$  und die Wasseraufnahme  $w_{sp}$  wurden mit folgender Formel berechnet [*International Organization for Standardization, 2000*]:

$$w_{sl} = \frac{m_1 - m_3}{V}; \quad w_{sp} = \frac{m_2 - m_3}{V}$$

wobei die Massen  $m_1$ ,  $m_2$  und  $m_3$  durch Subtraktion der Masse der Form  $m_m$  von den oben angegebenen Massen  $m_{1+m}$ ,  $m_{2+m}$  und  $m_{3+m}$  berechnet wurden. Das Volumen  $V$  des Komposits wurde aus der Ausgangsmasse  $m_1$  und der Dichte  $\rho$  des Komposits folgendermaßen berechnet:

$$V = \frac{m_1}{\rho} = \frac{m_{1+m} - m_m}{\rho}$$

wobei die Dichte  $\rho$  des jeweiligen Komposits, wie nachfolgend beschrieben, bestimmt wurde.

### 2.3.2 Proben zur Bestimmung der mittelfristigen Löslichkeit (Eluation in Aqua dest./ Methanol-Gemisch)

Für die Beurteilung der mittelfristigen Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme wurden zylinderförmige Proben mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Höhe von 2 mm angefertigt. Diese weisen also dasselbe Volumen auf wie die Kompositproben in den hohlzylindrischen Keramikformen. Der Unterschied dieser Proben zu denen in der Keramikform lag lediglich darin, dass sie mit ihrer gesamten Oberfläche in Kontakt mit dem Flüssigkeitsgemisch traten. Es sollte somit, durch Schaffung einer möglichst großen Oberfläche, getestet werden, wie viel Monomer aus einer Probe maximal freigesetzt wird.

Auch für diesen Versuchsteil wurde eine Ausgangsform/-scheibe, dieses Mal aus Metall, in der entsprechenden Größe (Durchmesser: 6mm, Höhe: 2mm) hergestellt. Die Metallform wurde auf einen Objektträger gelegt, mit Silikonabformmasse umspritzt und mit einem zweiten Objektträger abgedeckt. Nach Aushärtung des Silikons und Entfernen der Metallscheibe stand eine Hohlform zur Verfügung, mit deren Hilfe die zylinderförmigen Kompositproben hergestellt werden konnten. Zur Probenherstellung wurde die Silikonschablone auf einen Objektträger appliziert. Dazwischen wurde noch ein Matrizenstreifen gelegt. Das Komposit wurde in die Hohlform gefüllt und wiederum mit einem Matrizenstreifen abgedeckt. Mit Hilfe eines zweiten Objektträgers wurde es fest adaptiert.

Nach der Bestrahlung gemäß dem festgelegten Protokoll wurden an den Proben die Überschüsse mit einem Skalpell entfernt. Die Proben wurden dann zuerst 24 Stunden bei 37°C trocken und dunkel gelagert, damit die Nachhärtung ablaufen konnte. Daraufhin wurden die Proben gewogen [ $m_1$ ]. Es wurde wiederum jeweils eine Probe in ein kleineres Fläschchen als bei der Bestimmung der initialen Löslichkeit mit 4 ml einer Lösung von 50 Gew.% Methanol in Wasser eingetaucht. Nach Nummerieren der Fläschchen wurden sie darin 72 Stunden bei einer Temperatur von 37°C und konstanter Bewegung auf einem Rüttler gelagert. Die eluierten Scheiben wurden ebenfalls aus den Fläschchen genommen und sorgfältig mit Druckluft getrocknet und nach dem Kennzeichnen erneut gewogen [ $m_2$ ]. Auch diese Proben wurden nach Erreichen des konstanten Gewichts nach zwölf Tagen Trocknen im Exsikkator zum dritten Mal gewogen [ $m_3$ ]. Die Löslichkeit  $w_{sl}$  und die Lösungsmittelaufnahme  $w_{sp}$  wurden ebenfalls auf dieselbe Weise bestimmt, wie schon oben beschrieben. Die Dichte  $\rho$  der verschiedenen Komposite wurde gemäß dem Archimedisches Prinzip bestimmt. Zur Dichtebestimmung wurden diejenigen Proben herangezogen, die mit Hilfe der Halogenstandardbelichtung mit hoher Intensität ausgehärtet worden waren. Die daraus resultierenden Dichtewerte wurden auch für die Berechnungen der übrigen Belichtungsverfahren verwendet.

Für jede Kombination von Komposit und Härtingsmodus wurden 10 Proben hergestellt. Bei fünf verschiedenen Kompositen und neun verschiedenen Härtingsmodi kommt man somit folglich auf 450 Proben für die Bestimmung der

initialen Löslichkeit mit Hilfe der Keramikformen und auf 450 Proben für die Bestimmung der mittelfristigen Löslichkeit in dem Methanol-/Wasser-Gemisch. Mittelwerte und Standardabweichungen wurden berechnet. Unterschiede zwischen den Mittelwerten wurden mit Hilfe der zwei-faktoriellen Varianzanalyse auf statistische Signifikanz überprüft. Dabei dienten die Parameter Komposit und Belichtungsverfahren als feste Faktoren. Unterschiede zwischen den Kompositen wurden mit Hilfe des Tukey-Tests auf einem Signifikanzniveau von  $p < 0,05$  überprüft. Schließlich wurden Unterschiede zwischen den Belichtungsverfahren für jedes Komposit getrennt analysiert.

### 3 ERGEBNISSE

Die Emissionsspektren der verschiedenen Polymerisationsgeräte werden in Abbildung 1 grafisch dargestellt.

Das Spektrum der von Halogenpolymerisationsgeräten emittierten Strahlung liegt zwischen 390 und 511 nm beim VIP-Light und zwischen 387 / 390 und 520 / 522 bei den HiLight- bzw. TriLight-Geräten. Im Gegensatz dazu bieten die Plasmapolymersationsgeräte viel schmalere Spektren, die entweder der oberen Hälfte (Lightning Cure: 434-503 nm; Apollo 95E / Standard-Lichtleiteraufsatz: 446-499 nm) oder der unteren Hälfte (Apollo 95E / UV-Lichtleiteraufsatz: 379-455 nm) des von Halogenpolymerisationsgeräten emittierten Bereichs entsprechen.

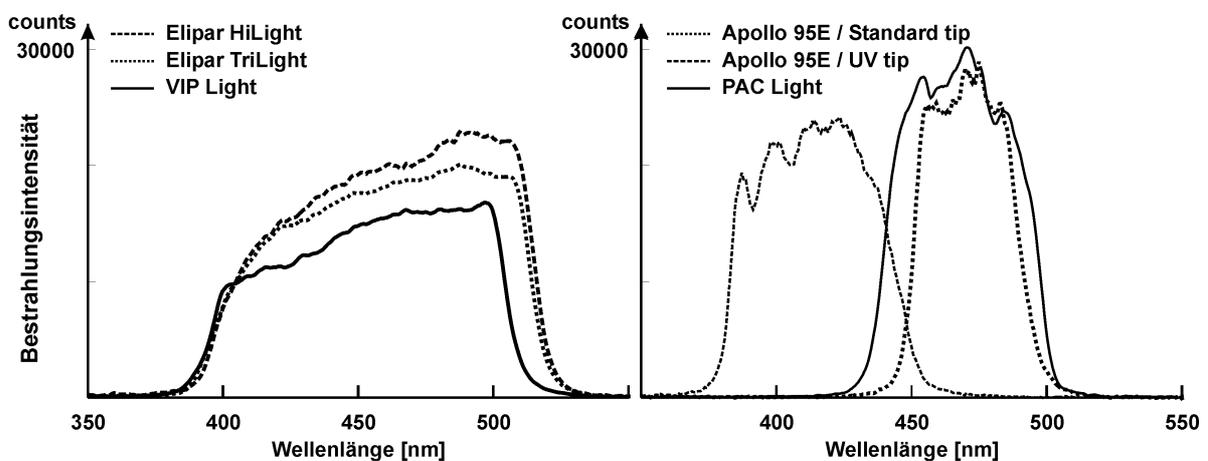


Abbildung 1: Emissionsspektren der verwendeten Polymerisationsgeräte

Die Dichte der einzelnen Komposite ist in Tabelle 4 angegeben.

Die Dichte der Feinkorn-Hybridkomposite ist annähernd gleich und liegt zwischen  $2,1 \text{ mg/mm}^2$  (Herculite XRV) und  $2,0 \text{ mg/mm}^2$  (Solitaire 2). Die Dichte des inhomogenen Mikrofüllerkomposits Silux Plus ist bedeutend niedriger ( $1,6 \text{ mg/mm}^2$ ).

Material	Dichte [mg/mm <sup>2</sup> ]
Definite	2.01 ± 0.0043
Herculite XRV	2.10 ± 0.0054
Silux Plus	1.62 ± 0.0023
Solitaire 2	2.00 ± 0.0053
Z250	2.07 ± 0.0060

Tabelle 4: Dichte der einzelnen Komposite (Durchschnittsdichte, SD; n=10)

### 3.1 Resultate für die initiale Löslichkeit und Wasseraufnahme

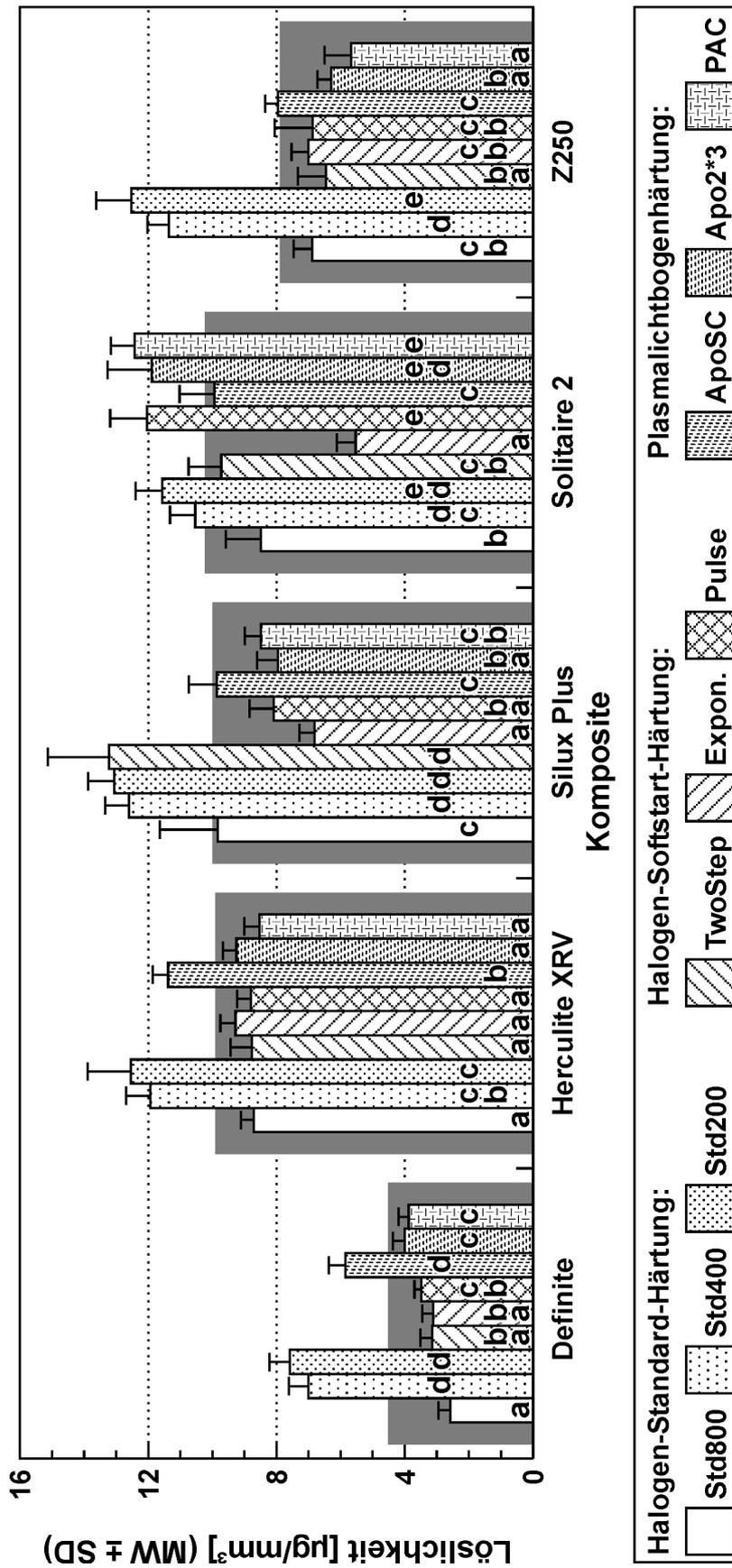
Die initiale Löslichkeit und Wasseraufnahme der verschiedenen Behandlungsgruppen werden in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt.

Bei beiden Meßgrößen waren die Unterschiede zwischen den Niveaus der Hauptfaktoren (z. B. zwischen den Kompositen und zwischen den Belichtungsverfahren), und die Wechselwirkung statistisch signifikant (zweifaktorielle Varianzanalyse:  $P < 0,001$ ).

Die höchste initiale Löslichkeit wurde bei Solitaire 2 festgestellt, gefolgt von Silux Plus und Herculite XRV. Die Unterschiede zwischen Solitaire 2 und Silux Plus und zwischen Silux Plus und Herculite XRV waren statistisch nicht signifikant (Tukey:  $P > 0,05$ ). Z250 wies eine niedrigere, Definite die niedrigste initiale Löslichkeit auf ( $P < 0,05$ ).

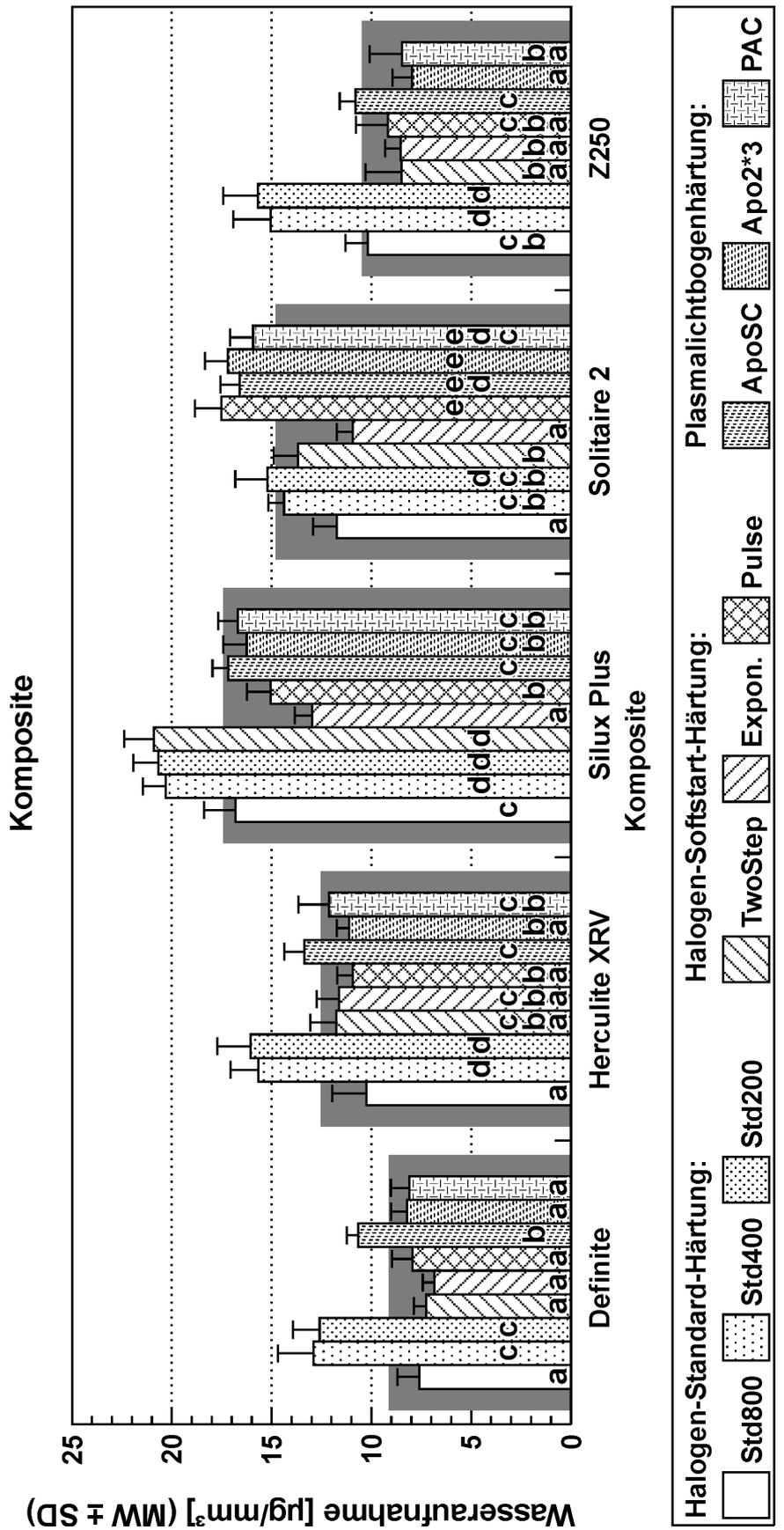
Die Wasseraufnahme war bei Silux Plus am größten, gefolgt von Solitaire 2, Herculite XRV, Z250 und Definite. Die Unterschiede zwischen allen Materialien waren signifikant (Tukey:  $P < 0,05$ ).

Bei allen Materialien bewirkte die Halogenstandardhärtung mit hoher Intensität eine niedrigere initiale Löslichkeit und initiale Wasseraufnahme als die Halogenstandardhärtung mit mittlerer oder niedriger Intensität (Tukey:  $P < 0,05$ ). Die Unterschiede zwischen mittlerer und niedriger Intensität waren nicht sehr deutlich und erreichten in fast allen Fällen nicht das Niveau der statistischen Signifikanz (Ausnahme: Löslichkeit von Z250).



Initiale Löslichkeit (Mittelwert ± SD; n=10) in den verschiedenen Behandlungsgruppen. Die grau unterlegten Säulen geben den Mittelwert für alle Bestrahlungsprotokolle an. Gleiche Buchstaben bedeuten Werte, die bei einem Niveau von  $p < 0,05$  (Tukey) nicht signifikant verschieden sind.

Abbildung 2: Initiale Löslichkeit der verwendeten Komposite



Initiale Wasseraufnahme (Mittelwert ± SD; n=10) in den verschiedenen Behandlungsgruppen. Die grau unterlegten Säulen geben den Mittelwert für alle Bestrahlungsprotokolle an. Gleiche Buchstaben bedeuten Werte, die bei einem Niveau von  $p < 0,05$  (Tukey) nicht signifikant verschieden sind.

Abbildung 3: Initiale Wasseraufnahme der verwendeten Komposite

Die Softstarthärtung erwies sich gegenüber der Halogenstandardhärtung mit hoher Intensität als mehr oder weniger gleichwertig, mit zwei Ausnahmen: Silux Plus war löslicher und absorbierte mehr Wasser nach einer Stufenhärtung als nach exponential ansteigender Polymerisation oder Pulshärtung. Bei Solitaire 2 erbrachte die Pulshärtung schlechtere Ergebnisse als die Standardhärtung mit hoher oder mittlerer Intensität.

Die Wirkung der Plasmahärtung auf die initiale Löslichkeit und initiale Wasseraufnahme hing vom verwendeten Komposit ab. Bei Herculite XRV, Silux Plus und Z250 waren Löslichkeit und Wasseraufnahme nach der Plasmahärtung gleich oder sogar niedriger als die nach Halogenhärtung mit hoher Intensität. Im Gegensatz dazu zeigten plasmabelichtetes Definite und Solitaire 2 eine höhere Löslichkeit, Solitaire 2 zudem auch eine höhere Wasseraufnahme als nach Halogenstandardbelichtung mit hoher Intensität.

### **3.2 Resultate für die mittelfristige Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme**

Die Ergebnisse für die mittelfristige Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme sind in Abbildung 4 und 5 dargestellt.

Bei beiden Parametern waren die Unterschiede zwischen den Kompositen bzw. zwischen den Bestrahlungsprotokollen, und die Wechselwirkung statistisch signifikant (Zwei-faktorielle Varianzanalyse:  $P < 0,001$ ).

Die höchste mittelfristige Löslichkeit wurde für Solitaire 2 beobachtet, gefolgt von Silux Plus, Herculite XRV, Z250 und Definite.

Für die mittelfristige Lösungsmittelaufnahme wurde eine ähnliche Reihenfolge festgestellt, nur Silux Plus und Solitaire 2 tauschten die Rangplätze. Der Unterschied zwischen jedem der Materialien war statistisch signifikant (Tukey:  $P < 0,05$ ).

Bei der Halogenstandardhärtung nahmen die mittelfristige Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme mit abnehmender Lichtintensität deutlich zu (Tukey:  $P < 0,05$ ; mit Ausnahme der Lösungsmittelaufnahme von Z250 und Solitaire 2).

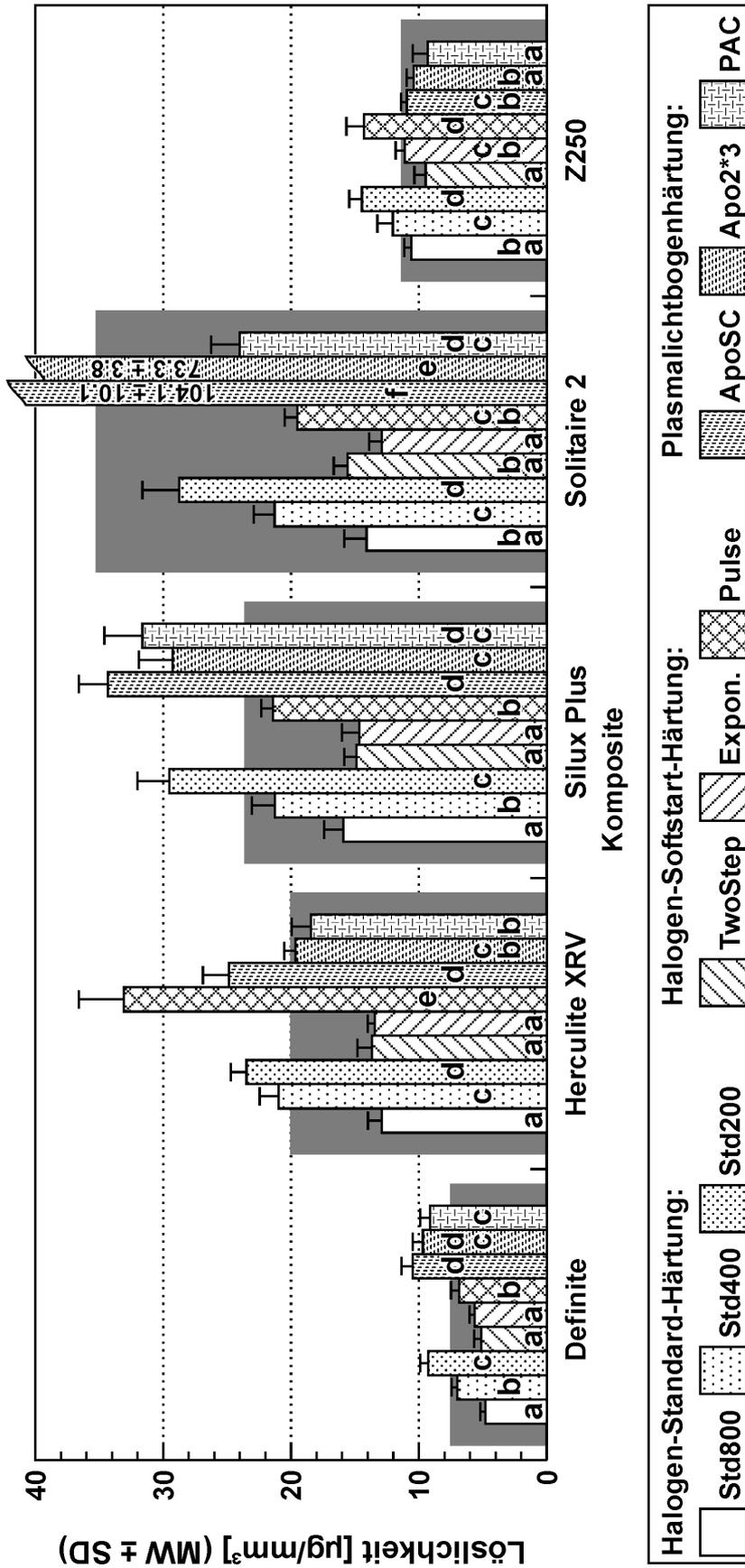


Abbildung 4: Mittelfristige Löslichkeit der verwendeten Komposite

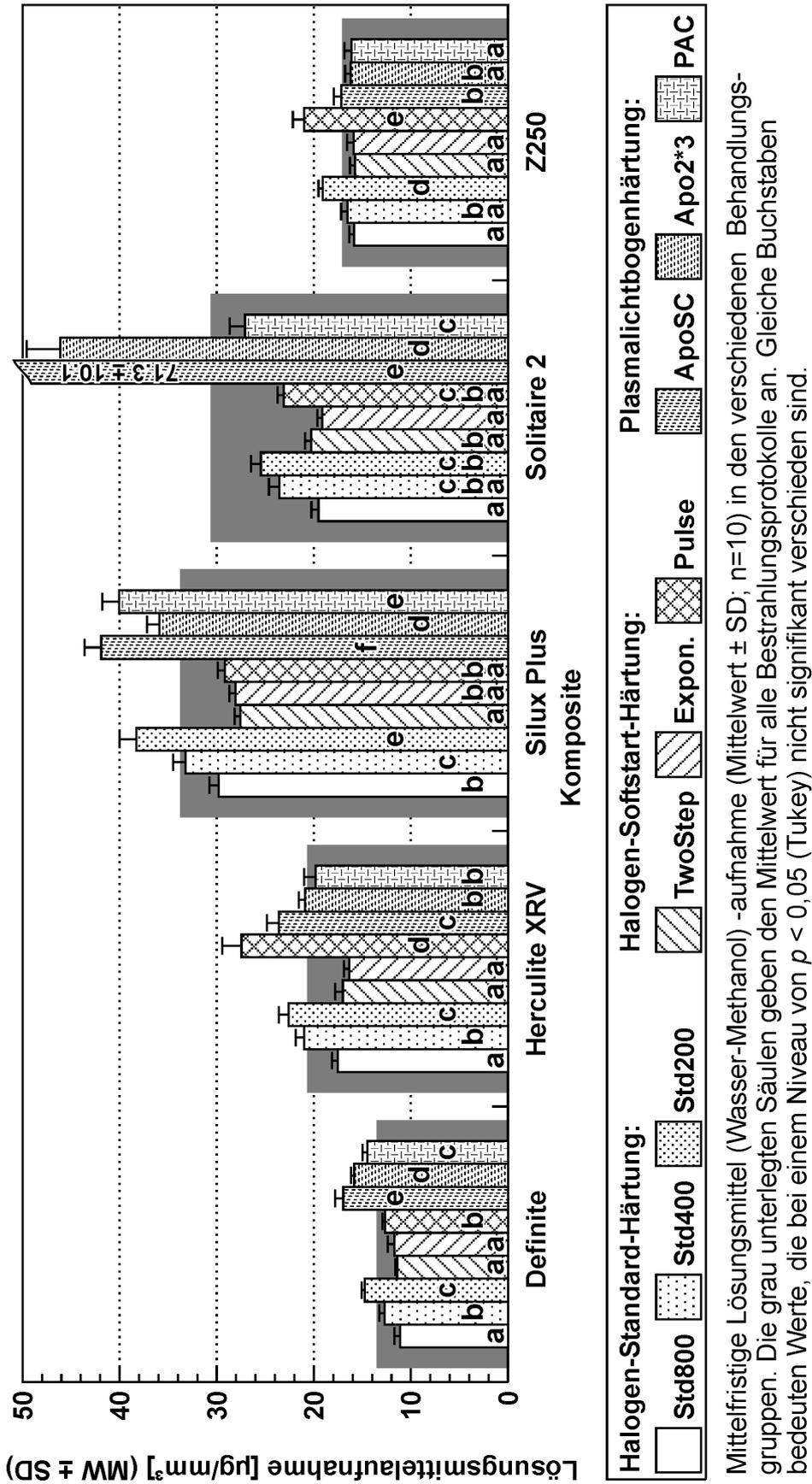


Abbildung 5: Mittelfristige Lösungsmittelaufnahme der verwendeten Komposite

Bei der Stufen- und Exponential-Polymerisation war die mittelfristige Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme aller Materialien so niedrig wie nach einer Halogenstandardbestrahlung mit hoher Intensität. Hinsichtlich der Löslichkeit entsprach die Pulshärtung der Standardbestrahlung mit mittlerer (Definite, Silux Plus, Solitaire 2) oder niedriger Intensität (Z250) und war bei Herculite XRV dieser sogar noch weit unterlegen. Bezüglich der Lösungsmittelaufnahme entsprach die Pulshärtung bei Silux Plus der Bestrahlung mit hoher Intensität, erreichte aber bei Z250 nicht den Wert der Bestrahlung mit niedriger Intensität.

Bei der Plasmahärtung wurde folgende allgemeine Tendenz beobachtet: Eine Bestrahlung mit dem Gerät Lightning Cure bewirkte die niedrigste, zwei Bestrahlungen mit Apollo 95E im 3-Sekunden-Modus (2x3-Sekunden-Modus) eine mittlere und die Plasmastufenhärtung (SC-Modus) mit Apollo 95E die höchste Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme. Nur bei Silux Plus lag das Gerät Lightning Cure zwischen den beiden Apollo 95E-Modi. Hinsichtlich der Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme von Solitaire 2 und der Lösungsmittelaufnahme von Definite und Herculite XRV unterschieden sich alle drei Plasmamodi deutlich voneinander, während in den übrigen Fällen nur einer oder zwei von drei möglichen Vergleichen die Ebene der statistischen Signifikanz erreichte. Bei Z250 entsprach die Plasmahärtung der Halogenstandardbestrahlung mit hoher oder mittlerer, bei Herculite XRV mit mittlerer oder niedriger Intensität. Im Falle von Definite und Silux Plus wurde günstigstenfalls das Niveau der Halogenhärtung mit niedriger Intensität erreicht. Bei Solitaire 2 bewirkte das Polymerisationsgerät Apollo 95E eine bis zu drei Mal höhere Löslichkeit und eine bis zu zwei Mal höhere Lösungsmittelaufnahme im Vergleich zu allen anderen Materialien oder Härtungsprotokollen. Auch das Gerät Lightning Cure war weniger geeignet für die Härtung von Solitaire 2 und erreichte nur das Niveau einer Halogenbestrahlung mit mittlerer (Löslichkeit) oder niedriger (Lösungsmittelaufnahme) Intensität.

## 4 DISKUSSION

Die Daten der vorliegenden Untersuchung konnten die Hypothese nicht bestätigen, dass Softstart- und Schnellhärtungsprotokolle die initiale Löslichkeit von Kompositen erhöhen. Auch die zweite Hypothese der Untersuchung wurde nicht belegt: die Daten deuten nicht darauf hin, dass die Nachhärtung Unterschiede zwischen Härtungsprotokollen kompensiert und somit Unterschiede hinsichtlich mittelfristiger Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme beseitigt. Die fehlende Abstimmung zwischen Photoinitiatoren und den Emissionsspektren der Plasmahärtungsgeräte erhöhte jedoch erwartungsgemäß die Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme der jeweiligen Materialien.

### 4.1 Kritik der Methode

Gemäß ISO 4049 [*International Organization for Standardization*, 2000] sollte die Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme von Kompositen mittels Proben von 15 mm Durchmesser und 1 mm Höhe getestet werden. Der große Durchmesser erfordert eine abschnittsweise Bestrahlung, die bei der Untersuchung von Bestrahlungsauswirkungen nachteilig ist.

Proben mit 6 mm Durchmesser und 2 mm Höhe entsprechen mehr den klinischen Dimensionen und können in einem Durchgang gehärtet werden, was für den Vergleich verschiedener Bestrahlungsprotokolle vorzuziehen ist. Proben dieser (oder ähnlicher) Abmessungen wurden auch schon von verschiedenen Autoren für die Bestimmung von Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme benutzt [*Ferracane*, 1994; *Ferracane & Condon*, 1990; *Munksgaard et al.*, 2000].

Außerdem fordert die ISO 4049 das Trocknen der Proben auf ein konstantes Gewicht vor dem Eintauchen in Wasser; dieses Verfahren „kann ungefähr zwei bis drei Wochen dauern“ [*International Organization for Standardization*, 2000].

Wird jedoch die Eluierung innerhalb kurzer Zeit nach der Bestrahlung begonnen, so kann dies als klinisch relevanter betrachtet werden, da die Vorbehandlung der Proben in Luft bei 37°C für nur 24 Stunden die Monomerefreisetzung deutlich verringert hat [Ferracane & Condon, 1990].

### **4.2 Unterschiede zwischen initialer und mittelfristiger Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme**

Bei allen Materialien und Härtingsprotokollen war die initiale Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme niedriger als die entsprechenden mittelfristigen Parameter. Es sollten mehrere Erklärungen in Betracht gezogen werden.

Erstens wurden die Komposite zur Beurteilung der initialen Löslichkeit in simulierte Kavitäten eingebracht. Daher kam nur die obere Schicht (28,3 mm<sup>2</sup>) in Kontakt mit dem Lösungsmittel. Die mittelfristige Löslichkeit wurde unter Verwendung zylindrischer Proben mit einer Oberfläche von 94,3 mm<sup>2</sup> bestimmt, die vollständig mit dem Lösungsmittel in Kontakt kamen.

Überdies betrug die Eintauchzeit 24 Stunden für die initiale und 72 Stunden für die mittelfristige Löslichkeit. Andererseits kann erwartet werden, dass der größte Teil der auslösbaren Bestandteile innerhalb der ersten 24 Stunden freigesetzt wird [Ferracane, 1994; Ferracane & Condon, 1990].

Die wichtigste Erklärung liegt jedoch wahrscheinlich in den verschiedenen benutzten Lösungsmitteln. Die für die mittelfristige Löslichkeit verwendete Methanol-Wasser-Mischung extrahiert mehr Restmonomere als das für die Bestimmung der initialen Löslichkeit verwendete destillierte Wasser [Ferracane & Condon, 1990; Ferracane, 1994]. Außerdem wurden große Moleküle mit niedriger Wasserlöslichkeit (z. B. BisGMA) nur in organische Lösungsmittel freigesetzt. Diese ließen sich nicht in wässrigen Eluaten nachweisen [Spahl et al., 1998]. Selbst wenn diese Monomere nicht in die Mundhöhle freigesetzt werden, sondern eher in der Kompositfüllung verbleiben [Tanaka et al., 1991], können sie dennoch chemisch abgebaut werden, sodass evtl. die Abbauprodukte freigesetzt werden, welche eine potenzielle Gefahr darstellen könnten. Daher kann die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln als ein Indikator für eine mittelfristige Gefahr angesehen werden.

### 4.3 Unterschiede zwischen den Kompositen

Die Unterschiede zwischen den Kompositen hinsichtlich der Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme können ihrem volumetrischen Füllstoffgehalt zugeschrieben werden: Silux Plus, Herculite XRV, Z250 und Definite enthalten in dieser Reihenfolge ansteigende Füllstoffanteile und zeigten eine abnehmende initiale und mittelfristige Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme. Bei Solitaire 2 wurde der volumetrische Füllstoffgehalt vom Hersteller nicht angegeben, da dieses Material poröse von organischer Matrix infiltrierte Füllstoffe enthält. Laut Hersteller kann das Volumen dieser Füllstoffe nur berechnet, aber nicht gemessen werden. Aufgrund des hohen Matrixgehaltes ist jedoch die erhöhte Monomerfreisetzung von Solitaire 2 zu erklären. Im Falle von Definite trägt die Verwendung anorganischer Bestandteile (z. B. Polysiloxane) in der Matrix weiter dazu bei, die Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme zu verringern.

### 4.4 Unterschiede zwischen den Polymerisationsgeräten

Die Lichthärtung von Kompositen bei geringerer Intensität hat ihre Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme erhöht. Über entsprechende Ergebnisse zur Auswirkung verschiedener Bestrahlungszeiträume wurde schon früher berichtet [*Pearson & Longman*, 1989; *Tanaka et al.*, 1991; *Ferracane*, 1994]. Wenn derartige Protokolle zur Verbesserung der Randschlußqualität von Restaurationen eingesetzt werden, dann geht dies auf Kosten der biologischen Kompatibilität.

Im Gegensatz dazu hat die Stufen- und die Exponential-Polymerisation die Löslichkeit und die Lösungsmittelaufnahme nicht erhöht und bieten daher die Möglichkeit, die Kontraktionsspannung bei der Polymerisation zu vermindern, ohne die Materialqualität zu beeinträchtigen. Die Ergebnisse bei der Pulshärtung waren nicht für alle getesteten Materialien gleich gut. Möglicherweise kann der Polymerisationsprozess nach einer Unterbrechung in einigen Materialien nicht wieder vollständig reaktiviert werden.

Die Ergebnisse nach der Plasmapolymersation hingen in hohem Maße vom verwendeten Komposit ab.

Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme von plasmagehärtetem Z250 waren so niedrig wie oder sogar niedriger als nach Halogenstandardhärtung mit hoher Intensität. Dies entspricht den Ergebnissen von *Munksgaard et al.* [2000], welche die gleiche Monomerfreisetzung aus dem Komposit Z100 (dem Vorgänger von Z250) beobachteten, das entweder sechs Sekunden lang mit dem Plasmahärtungsgerät Apollo 95E oder 40 Sekunden lang mit einem Halogenpolymerisationsgerät (XL3000, 3M) gehärtet worden ist. Im Fall von Herculite XRV erreichte die Plasmahärtung mehr oder weniger das Niveau der Halogenhärtung mit mittlerer Intensität.

Hinsichtlich der initialen Löslichkeit von Silux Plus war die Plasmahärtung so gut oder sogar besser als die Halogenhärtung mit hoher Intensität, während die Plasmalampen bezüglich der mittelfristigen Löslichkeit nur das Niveau des Halogengeräts bei niedriger Intensität erreichten oder dieses nicht einmal erzielten. Diese Widersprüche könnten darauf hindeuten, dass die initiale Löslichkeit die Oberflächenhärtung widerspiegelt, während die mittelfristige Löslichkeit eher von der Polymerisation in der Tiefe des Materials abhängt, da *Hansen und Asmussen* [1993] mit einem inhomogenen Mikrofüllerkomposit gezeigt haben, dass verschiedene Polymerisationsgeräte unterschiedliche Härtungstiefen, aber ähnliche Oberflächenhärtewerte (die wiederum die Oberflächenhärtung wiedergeben) erzielen.

Die beträchtliche Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme von plasmabestrahltm Definite und Solitaire 2 kann durch eine fehlende Abstimmung zwischen den Emissionsspektren der Härtungsgeräte und den Photoinitiatoren dieser Materialien erklärt werden. Bei beiden Materialien initiiert das Gerät Lightning Cure vorwiegend das Kampferchinon, aber nicht die zusätzlichen Initiatoren, die bei Wellenlängen unter 450 nm absorbieren. Es bewirkt so eine Löslichkeit, die vergleichbar mit einer Halogenstandardhärtung mit niedriger oder mittlerer Intensität ist. Die Verwendung des UV-Lichtleitersatzes des Apollo 95E-Gerätes erzeugte ein Emissionsspektrum zwischen 390 und 440 nm, welches das Kampferchinon nicht hinreichend anregen kann, aber offensichtlich die in Definite enthaltenen, zusätzlichen Photoinitiatoren aktiviert. Im Fall von Solitaire 2 werden weder das Kampferchinon noch der zusätzliche Initiator (der bei Wellenlängen unter 410 nm absorbiert) vom Apollo 95E-Gerät ausreichend angeregt.

#### 4.5 Schlussfolgerungen

Die Polymerisation bei reduzierter Lichtintensität oder die Halogensoftstarttechnik wurden empfohlen, um die Kontraktionsspannung bei der Polymerisation zu vermindern und das Randspaltproblem zu minimieren. Andererseits liefern Plasmageräte höhere Lichtintensitäten und könnten dadurch kürzere Bestrahlungszeiten ermöglichen, wobei die endgültige Härte durch die Nachhärtung erzielt werden konnte. Innerhalb der Grenzen der vorliegenden *in-vitro*-Untersuchung wurden folgende Schlussfolgerungen gezogen:

1. Die Plasmabestrahlung hat die initiale Löslichkeit von Kompositen nicht erhöht.
2. Eine Bestrahlung bei reduzierter Lichtintensität führte bei fast allen Materialien zu einer höheren Lösungsmittelaufnahme und Löslichkeit.
3. Die Softstart-Polymerisation erreichte ähnlich niedrige Lösungsmittelaufnahme- und Löslichkeitswerte, wie die Halogenstandardhärtung mit hoher Intensität.
4. Die Wirksamkeit der Plasmahärtung hing stark vom untersuchten Komposit ab. Materialien mit Photoinitiatoren, die bei Wellenlängen unter 450 nm absorbieren, wurden nicht ausreichend aktiviert und zeigten folglich eine höhere Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme.

## 5 ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Bestimmung der freigesetzten Bestandteile aus Kompositkunststoffen bei unterschiedlichen Bestahlungsverfahren. Miteinander verglichen wurden die Halogenstandard-, die Halogensoftstarthärtung und die Plasmahärtung. Zudem sollten die initiale und die mittelfristige Monomerfreisetzung bzw. Wasseraufnahme verglichen werden.

Es wurden die Hypothesen überprüft, dass Proben, die nach Softstart- oder Schnellhärtungsprotokollen belichtet worden waren, eine stärkere Monomerfreisetzung aufweisen und somit mehr von der Nachhärtung abhängen als konventionell gehärtete Komposite. Außerdem sollte festgestellt werden, ob die mittelfristige Löslichkeit bei verschiedenen Härtungsverfahren ähnlich ist, da die Nachhärtung ursprüngliche Defizite kompensieren soll. Schließlich sollte überprüft werden, ob eine fehlende Abstimmung zwischen den Absorptionseigenschaften der Photoinitiatoren und dem Emissionsspektrum von Lichtpolymerisationsgeräten die Polymerisation beeinträchtigt und folglich zu einer höheren initialen und mittelfristigen Löslichkeit führt.

Insgesamt wurden fünf Komposite getestet, drei Feinkorn-Hybridkomposite [Herculite XRV (Kerr), Solitaire 2 (Kulzer) und Z 250 (3M)], ein inhomogenes Mikrofüllerkomposit [Silux Plus] und ein Ormocer [Keramikkomposit Definite (Degussa)]. Die Bestahlungsprotokolle umfassten die Halogenstandardhärtung mit drei verschiedenen Intensitäten (TriLight, ESPE), die Exponentialpolymerisation (Ramp Curing) (dito), die Stufenpolymerisation (Step Curing) (HiLight, ESPE), die Pulspolymerisation (VIP Light, Bisco) und die Plasmahärtung (Apollo 95E, DMDS; Lightning Cure, ADT). Die initiale Löslichkeit wurde bestimmt, indem die Komposite in simulierte Kavitäten (Hohlzylinder-Formen mit 6 mm Innendurchmesser und 2 mm Höhe aus gepresster Keramik) gefüllt und 24 Stunden in demineralisiertem Wasser bei 37°C eluiert wurden. Die mittelfristige Löslichkeit wurde mittels reiner Komposit-Proben gleicher Größe bestimmt, die im Dunkeln bei 37°C für 24 Stunden gelagert und in 50% Methanol-

Wasser-Gemisch bei 37°C für 72 Stunden extrahiert wurden. Nachdem die Proben auf ein konstantes Gewicht getrocknet waren, wurden Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme gravimetrisch bestimmt.

Die mittelfristige Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme war in allen Versuchsreihen höher als die initiale. Die Bestrahlung mit verminderter Intensität hat die Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme im Vergleich zur Standardhärtung mit hoher Intensität erhöht. Dies war bei der Exponentialpolymerisation, der Stufenpolymerisation und der Pulspolymerisation (bei den meisten Materialien) nicht der Fall. Die Plasmahärtung funktionierte gut bei Z250 und Herculite XRV. Bei Silux Plus und Definite erzielte sie ähnliche Resultate wie die Halogenstandardhärtung bei mittlerer oder niedriger Intensität. Bei Solitaire 2 führte sie zu einer hohen (Lightning Cure) oder sehr hohen (Apollo 95E) Löslichkeit.

Somit kann aus den Ergebnissen verallgemeinernd die Schlussfolgerung gezogen werden, dass eine Verringerung der Bestrahlungsintensität die Löslichkeit und Lösungsmittelaufnahme erhöht, Softstart-Protokolle jedoch nicht. Die Wirksamkeit der Plasmahärtung hängt in starkem Maß von der Art der verwendeten Photoinitiatoren ab.

## 6 LITERATUR

Anderson, D. A. F., Ferracane, J. L., Zimmermann, E. R.: Cytotoxicity of combinations of dental composite components. J Dent Res 66, 133, Abst. No. 214 (1987).

Anderson, D. A. F., Zimmermann, E. R., Ferracane, J. L., Kaga, M.: Cytotoxicity of variably cured light-activated dental composites. J Dent Res 67, 226, Abst. No. 905 (1988).

Anderson, D. A. F., Ferracane, J. L., Seale, N. S.: Pulpal reactions to variably cured and sealed dental composites. J Dent Res 68, 346, Abst. No. 1319 (1989).

Bergenholtz, G., Cox, C. F., Loesche, W. J., Syed, S. A.: Bacterial leakage around dental restorations: Its effect on the dental pulp. J Oral Pathol 11, 439 - 450 (1982).

Blankenau, R. J., Kelsey, W. P., Powell, G. L.: Degree of composite resin polymerization with visible light and argon laser. Am J Dent 4, No. 1 (1991).

Braden, M., Causton, E. E., Clarke, R. L.: Diffusion of water in composite filling materials. J Dent Res 55, 730 - 732 (1976).

Braden, M. und Pearson, G. J.: Analysis of aqueous extract from filled resins. J Dent 9, 141 - 146 (1981).

Burgess, J. O., De Goes, M., Walker, R., Ripps, A. H.: An evaluation of four light-curing units comparing soft and hard curing. Pract Periodontics Aesthet Dent 11(1), 125 - 132 (1999).

Caughman, F. W., Caughman, G. B., Shiflett, R. A., Rueggeberg, F., Schuster, G.S.: Correlation of cytotoxicity, filler loading and curing time of dental composites. *Biomaterials* 12, 737 - 740 (1991).

Christensen, R. P., Palmer, T. M., Ploeger, B. J., Yost, M. P.: Resin polymerization problems - are they caused by resin curing lights, resin formulations, or both? *Compend Contin Educ Dent Suppl* 25, 42 - 54 (1999).

Cox, C. F., Keall, C. L., Keall, H. J., Ostro, E., Bergenholtz, G.: Biocompatibility of surface-sealed dental materials against exposed pulps. *J Prosthet Dent* 57, 1 - 8 (1987).

Davidson-Kaban, S. S., Davidson, C. L., Feilzer, A. J., de Gee, A. J., Erdilek, N.: The effect of curing light variations on bulk curing and wall-to-wall quality of two types and various shades of resin composites. *Dent Mater* 13(6), 344 - 352 (1997).

Davidson, C. L. und de Gee, A. J.: Relaxation of polymerization contraction stresses by flow in dental composites. *J Dent Res* 63, 146 - 148 (1984).

De Wald, J. P. und Ferracane, J. L.: A comparison of four modes of evaluating depth of cure of light activated composites. *J Dent Res* 66, 727 - 730 (1990).

Feilzer, A. J., Dooren L. H., de Gee, A. J., Davidson, C. L.: Influence of light intensity on polymerization shrinkage and integrity of restoration-cavity interface. *Eur J Oral Sci* 103(5), 322 - 326 (1995).

Ferracane, J. L. und Condon, J. R.: Rate of elution of leachable components from composite. *Dent Mater* 6, 282 - 287 (1990).

Ferracane, J. L.: Elution of leachable components from composites. *J Oral Rehabil* 21, 441 - 452 (1994).

Gerzina, T. M. und Hume, W. R.: Effect of dentine on release of TEGDMA from resin composite in vitro. *J Oral Rehabil* 21, 463 - 468 (1994).

Geurtsen, W., Lehmann, F., Spahl, W.: Cytotoxicity of 35 dental resin composite monomers/additives in permanent 3T3 and three human primary fibroblast cultures. *J Dent Res* 77, 474 - 480 (1998).

Geurtsen, W.: Die zelluläre Verträglichkeit zahnärztlicher Komposite. Hanser, München 1998.

Geurtsen, W.: Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. *Eur J Oral Sci* 106, 687 - 695 (1988).

Geurtsen, W., Spahl, W., Leyhausen, G.: Residual monomer/additive release and variability in cytotoxicity of light-curing glass-ionomer cements and compomers. *J Dent Res* 77, 2012 - 2019 (1988).

Hamid, A., Okamoto, A., Iwaku, M., Hume, W. R.: Component release from light-activated glass ionomer and compomer cements. *J Oral Rehabil* 25, 94 - 99 (1998).

Hansel, C., Leyhausen, G., Mai, U. E. H.: Effects of various resin composite (co)monomers and extracts on two caries-associated micro-organisms in vitro. *J Dent Res* 77, 60 - 67 (1998).

Hansen, E. K. und Asmussen, E.: Correlation between depth of cure and surface hardness of a light-activated resin. *Scand J Dent Res* 101, 62 - 64 (1993).

Hansen, E. K.: After-polymerization of visible light activated resins: Surface hardness vs. light source. *Scand J Dent Res* 91, 406 - 410 (1983).

Hofmann, N., Hugo, B., Schubert, K., Klaiber, B.: Comparison between a plasma arc light source and conventional halogen curing units regarding flexural strength, modulus and hardness of photo-activated resin composites. *Clin Oral Investig* 4, 140 - 147 (2000).

Inoue, K. und Hayashi, I.: Residual monomer (BIS-GMA) of composite resins. *J Oral Rehabil* 9, 493 (1982).

Inoue, K., Arikawa, H., Fujii, K., Niihara, A., Fujita, R., Tsukada, G., Kuroki, K., Oka, T., Uchiyama, C. : Composite restorative resins. Part 3. Cytotoxicity test to mouse fibroblasts in culture of UV- and visible light-activated composite resins. *Dent Mater J* 7, 55 - 61 (1988).

International Organization for Standardization. ISO 4049. Dentistry - polymer - based filling, restorative and luting materials. (3rd ed.) Geneva: International Organization for Standardization, 2000.

Kalachandra, S. und Wilson, T. W.: Water sorption and mechanical properties of light-cured proprietary composite tooth restorative materials. *Biomaterials* 13, 105-109 (1992).

Kanca, J., 3<sup>rd</sup> und Suh, B. I.: Pulse activation: Reducing resin-based composite contraction stresses at the enamel cavosurface margins. *Am J Dent* 12, 107 - 112 (1999).

Keller, G., Willershausen, B., Ernst, C. P.: Überprüfung von drei Komposit-Materialien auf ihren extrahierbaren Restmonomergehalt mittels HPLC-Methode. *Acta Med Dent Helv* 4, 68 - 74 (1999).

Lang, H.: *Dtsch Zahnärztl Z* 55, 3 (2000), Praxisletter, Düsseldorf.

Lehmann, F., Leyhausen, G., Spahl, W., Geurtsen, W.: Vergleichende Zellkultur-Untersuchungen von Kompositbestandteilen auf Zytotoxizität. Dtsch Zahnärztl Z 48, 651 - 653 (1993).

Leung, R. L., Adishian, S. R., Fan, P. L.: Post-irradiation comparison of photoactivated composites resins. J Prosthet Dent 54, 645 - 649 (1985).

Mehl, A., Hickel, R., Kunzelmann K. H.: Physical properties and gap formation of light-cured composites with and without "softstart-polymerization". J Dent 25, 321 - 330 (1997).

Miyazaki, M., Oshida, Y., Moore, B. K.: Effect of light exposure on fracture toughness and flexural strength of light cured composites. Dent Mater 12, 328 - 332 (1996).

Munksgaard, E. C.: Permeability of protective gloves to (di)methacrylates in resinous dental materials. Scand J Dent Res 100, 192 - 198 (1992).

Munksgaard, E. C., Peutzfeldt, A., Asmussen, E.: Elution of TEGDMA and BISGMA from a resin and a resin composite cured with halogen or plasma light. Eur J Oral Sci 108, 341 - 345 (2000).

Pearson, G. J.: Long-term water sorption and solubility of composite filling materials. J Dent 7, 64 (1979).

Pearson, G. J. und Longman, C. M.: Water sorption and solubility of resin-based materials following inadequate polymerization by a visible-light curing system. J Oral Rehabil 16, 57 - 61 (1989).

Pilo, R. und Cardash, H. S.: Post-irradiation polymerization of different anterior and posterior visible light-activated resin composites. Dent Mater 8, 299 - 304 (1992).

Rathbun, M. A., Craig, R. G., Hanks, C. T., Filisko, F. E.: Cytotoxicity of a BIS-GMA dental composite before and after leaching in organic solvents. *J Biomed Mater Res* 25, 443 - 457 (1991).

Reinhardt, K. J., Vahl, J.: Restmonomergehalt und Wasseraufnahme UV-polymerisierbarer Adhäsive und Füllungskunststoffe. *Dtsch Zahnärztl Z* 35, 564 - 570 (1980).

Rueggeberg, F. A. und Craig, R. G.: Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J Dent Res* 67, 932 - 937 (1988).

Ruyter, I. E. und Oysaed, H.: Conversion in different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials. *Acta Odont Scand* 40, 179 - 192 (1982).

Ruyter, I. E., Svendsen, S. A.: Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. *Acta Odont Scand* 36, 75 - 82 (1978).

Sakaguchi, R. L. und Berge, H. X.: Reduced light energy density decreases post-gel contraction while maintaining degree of conversion in composites. *J Dent* 26, 695 - 700 (1998).

Skogedal, O. und Eriksen, H. A.: Pulpal reactions to surface-sealed silicate cement and composite resin restorations. *Scand J Dent Res* 84, 381 - 385 (1976).

Spahl, W., Budzikiewicz, H., Geurtsen, W.: Determination of leachable components from four commercial dental composites by gas and liquid chromatography / mass spectrometry. *J Dent* 26, 137 - 145 (1998).

Spahl, W., Budzikiewicz, H., Geurtsen, W.: Eine Untersuchung zum Restmonomer- und Additivagehalt verschiedener lichthärtender Hybridkomposite. *Dtsch Zahnärztl Z* 46, 471 - 475 (1991).

Stanley, H. R., Bowen, R. L., Folio, J.: Compatibility of various materials with oral tissues. II. Response to composite ingredients. *J Dent Res* 58, 1507 - 1517 (1979).

Tanaka, K., Taira, M., Shintani, H., Wasaka, K., Yamaki, M.: Residual monomers (tegdma and bis-gma) of a set visible-light-cured dental composite resin when immersed in water. *J Oral Rehabil* 18, 353 - 362 (1991).

Thompson, L. R., Miller, E. G., Bowles, W. H.: Leaching of unpolymerized materials from orthodontic bonding resin. *J Dent Res* 61, 989 (1982).

Uctasli, S., Hasanreisoglu, U., Wilson, H. J.: The attenuation of radiation by porcelain and its effect on polymerization of resin cements. *J Oral Rehabil* 21, 565 - 575 (1994).

Uno, S. und Asmussen, E.: Marginal adaptation of a restorative resin polymerized at reduced rate. *Scand J Dent Res* 99, 440 - 444 (1991).

Unterbrink, G. L. und Muessner, R.: Influence of light intensity on two restorative systems. *J Dent* 23, 183 - 189 (1995).

VIP-Light. User manual. Chicago, Il.: BISCO, 1999.

Wataha, J. C., Hanks, C. T., Strawn S. E., Fat, J. C.: Cytotoxicity of components of resins and other dental restorative materials. *J Oral Rehabil* 21, 453 - 462 (1994).

Watts, D. C. und al Hindi, A.: Intrinsic "soft-start" polymerization shrinkage-kinetics in an acrylate-based resin-composite. *Dent Mater* 15, 39 - 45 (1999).

Watts, D. C., Mc Naughton, V., Grant, A. A.: The development of surface hardness in visible light-cured posterior composites. *J Dent* 14, 169 - 174 (1986).

## 7 ANHANG

### Herstellerverzeichnis:

#### Komposite:

Definite<sup>®</sup> A2, Degussa-Hüls AG, Hanau;  
Ch# 217 2002-6-30

Filltec<sup>™</sup> Z250 A2, 3M Dental Products, St.Paul  
Minn, USA; Ch# 9AK 19990414

XRV<sup>™</sup> Herculite<sup>®</sup> *Dentin A2 Unidose*<sup>™</sup>, Kerr Corp.,  
Orange, USA; Ch#907296 / 905631 / 904560

Solitaire<sup>®</sup> A 2, Haraeus Kulzer, Dormagen;  
Ch# VP.010222

Silux Plus<sup>™</sup> *Universal opak*, 3M Dental Products,  
St.Paul Minn, USA; Ch# 9BE19990630

#### Polymerisationslampen:

The Plasma Arc Curing System, American Dental  
Technologies, Inc., Corpus Christi, USA; SN#1631

Elipar<sup>®</sup> Trilight, Espe Dental AG, Seefeld;  
SN#3900248

Elipar<sup>®</sup> Highlight, Espe Dental AG, Seefeld;  
SN#3814343

	VIP™, Bisco Inc., Schaumburg Ill., USA; SN#000000144
	Apollo95E, Dental Medical Diagnostics System, Fleury d'Aude, Frankreich; SN#A905.2397
Computerprogramme:	Microsoft Excel, Microsoft, Redmont WA, USA  SPSS for Windows 10.0, SPSS Inc., Chicago Ill, USA
Digital-Stoppuhr:	Conrad, D-38678 Clausthal-Zellerfeld
Applikationspistole:	Dentsply, De Trey GmbH, D-78467 Konstanz
Hartsilikon:	President Regular Body®, Coltène AG, CH-9450 Altstätten, Schweiz
Objektträger:	Knittel Gläser, ca. 76*26*1 mm, geschnitten, Hartenstein, 97078 Würzburg
Probenfläschchen:	FP 04 / FP 08, Hartenstein, 97078 Würzburg
Silanhaftvermittler:	Monobond-S, Vivadent, Schaan, Lichtenstein; Ch#906891
Radiometer:	Model 100 Curing Radiometer, Demetron Research Corp., Danbury CT, USA, SN#105697
Kunststoffmatrizen:	No.686, 8mm, Hawe-Neos Dental, CH-6934 Bioggio, Schweiz
Silicagel:	CK 25, Hartenstein, 97078 Würzburg

Exsikkator:	EX 20, Hartenstein, 97078 Würzburg
Analysenwaage:	Kern, 770 Laborwaage, Analysenwaage
Methanol:	Merok KGaA, 64271 Darmstadt, Germany, K26490818 917
Flusssäure:	Ceramic Etch 5%, Vivadent
Ofen:	Memmert, KA FRA Erlangen, Ing. Karl Frank
Keramik:	ips Empress; TC1 (Keramikhohlinge); Ivoclar
Heidemanspatel:	PFIHS1, #422444, Hu-Friedy, D-69181 Leimen

## **DANKSAGUNG**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Oberarzt Dr. Norbert Hofmann für die Überlassung des Themas und Herrn Prof. Dr. Bernd Klaiber für die Genehmigung der Themenstellung, ferner für die Übernahme des Referates.

Das persönliche umfangreiche Engagement von Herrn Dr. Hofmann möchte ich besonders hervorheben. Er führte mich in die Thematik ein und stand mir bei allen Fragen und Problemen jederzeit hilfreich zur Seite. Er setzte sich für einen reibungslosen Ablauf des praktischen Teils der Arbeit ein. Auch bei der Auswertung der Ergebnisse und der Niederschrift stand er mir immer unterstützend und beratend zur Seite.

Danken möchte ich außerdem Herrn Prof. Dr.-Ing. Roger Thull für die Bereitstellung diverser Geräte der Abteilung für Experimentelle Zahnmedizin. Darüberhinaus danke ich Herrn Prof. Dr. Thull für die Übernahme des Korreferates.

Schließlich möchte ich noch den beiden Zahntechnikern aus der Abteilung für Zahnerhaltung und Parodontologie, Herrn Halbleib und Herrn Mödl, danken. Sie haben mir mit ihrer Engelsgeduld beim Umsetzen der Wachformen in Keramik stets zur Seite gestanden. Ohne ihre Hilfe wäre die Durchführung der Versuchsreihen in dieser Form nicht möglich gewesen.

Außerdem bedanke ich mich bei Dr. Thomas Meier, Institut für LASER-Technologien in Medizin und Metrologie, Helmholtzstr. 12, D-89081 Ulm, für die Messung der Emissionsspektren der verschiedenen Härtungslampen, und den Unternehmen ADT, BISCO Inc., DEGUSSA AG, ESPE AG, Heraeus Kulzer, Kerr und 3M für die Bereitstellung der Komposite und Lichtpolymerisationsgeräte.

## Persönliche Daten und Lebenslauf

**Name:** Jan Otto Renner

**Geburtstag:** 27. Mai 1975

**Geburtsort:** Aschaffenburg / Bayern

**Konfession:** römisch - katholisch

**Familienstand:** ledig, keine Kinder

**Staatsangehörigkeit:** deutsch

**Eltern:** Dr. med. dent. Hermann J. Renner, Zahnarzt  
Mathilde Renner, geb. Zang, gelernte ZMA

**Schulbildung:** Grundschule Goldbach  
von 1981 - 1985  
Hanns - Seidel - Gymnasium Hösbach  
(math.-naturw. Zweig), von 1985-1994

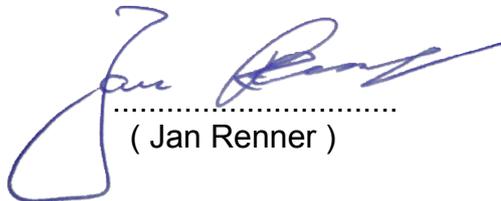
**Schulabschluss:** Abitur, im Juni 1994

**Zivildienst:** Bayerisches Rotes Kreuz (BRK), Aschaffenburg /  
Nilkheim von 01. Juli 1994 bis 30. September 1995

**Zahnmedizinstudium:** Julius - Maximilians - Universität Würzburg  
von November 1995 bis Juni 2001  
Staatsexamen: Juni 2001

**Approbation:** 19. Juli 2001

**Berufliche Tätigkeit:** Assistenz Zahnarzt in der Gemeinschaftspraxis  
Dres. Renner / Dr. Brückner in Goldbach von  
Juli 2001 - Juli 2002.  
Weiterbildungsassistent in der kieferorthopädischen  
Praxis Dr. Büchler & Partner, in Wetzlar, seit Juli 02



.....  
( Jan Renner )