

AUS DEM LEHRSTUHL FÜR ZAHNÄRZTLICHE PROTHETIK
PROF. DR. GERHARD HANDEL
DER MEDIZINISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

Thermische Analyse
Möglichkeiten zur Untersuchung von dentalen
Kunststoffen

Inaugural – Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Zahnmedizin

vorgelegt von Cornelia Schießl
aus Regensburg

2008

Dekan:

Prof. Dr. B. Weber

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. G. Handel

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Dr. P. Proff

Tag der mündlichen Prüfung:

10.12.2008

Meiner Familie gewidmet

Hinweis:

Die im Text genannten Gebrauchsnamen, Handelsnamen und Warenbezeichnungen sind zum Teil patent- und urheberrechtlich geschützt. Aus dem Fehlen eines besonderen Hinweises bzw. des Zeichens ® darf nicht geschlossen werden, dass kein Schutz besteht.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	5-6
2 Thermoanalytische Grundlagen	7-24
2.1 Dielektrische Analyse (DEA)	8-11
2.1.1 Grundlagen	8
2.1.2 Messtechnisches	8-10
2.1.3 Darstellung der Messergebnisse und deren Auswertung	10-11
2.2 Dynamische Differentialkalorimetrie (DDK)	12-19
2.2.1 Grundlagen	12-13
2.2.2 Messtechnisches	13-15
2.2.3 Darstellung der Messergebnisse und Auswertung	15-19
2.3 Dynamisch mechanische Analyse (DMA)	19-24
2.3.1 Grundlagen	19
2.3.2 Beschreibung von Fachbegriffen und Messtechnisches	20-23
2.3.3 Darstellung der Messergebnisse und Auswertung	23-24
2.3.4 Zusammenfassung	24
3 Werkstoffkundliche Grundlagen	25-44
3.1 Allgemein	25
3.2 Komposite	26-38
3.2.1 Historisches	26
3.2.2 Aufbau der Komposite	27-36
3.2.2.1 <i>Organische Komponente</i>	27-32
3.2.2.2 <i>Anorganische Komponente</i>	32-34
3.2.2.3 <i>Verbindungsagentien der organischen und anorganischen Komponente</i>	34-36

3.2.3	Physikalische Eigenschaften der Komposite	36-37
3.2.4	Anwendung	37-38
3.2.5	Beispiele	38
3.3	Kompomere	39-41
3.3.1	Allgemein	39
3.3.2	Historisches	39
3.3.3	Aufbau der Kompomere	39
3.3.4	Anwendung	40
3.3.5	Beispiel	40-41
3.4	Ormocere	41-42
3.4.1	Aufbau der Ormocere	41
3.4.2	Vor- und Nachteile	42
3.4.3	Anwendung	42
3.4.4	Beispiel	42
3.5	Silorane	42-44
3.5.1	Allgemein	42-43
3.5.2	Aufbau der Silorane	43
3.5.3	Vor- und Nachteile	43-44
3.5.4	Anwendung	44
3.5.5	Beispiel	44
4	Material und Methoden	45-66
4.1	Aufgabenstellung	45
4.2	Versuchsdesign im Überblick	45-47
4.3	Materialauswahl	48
4.4	Versuchsdurchführung und Auswertung	49-64

4.4.1 Dielektrische Analyse DEA	49-52
4.4.2 Dynamische Differentialkalorimetrie (DDK)	52-57
4.4.2.1 DSC-unreagierte Proben (dynamisch)	52-53
4.4.2.2 DSC-polymerisierte Proben (dynamisch)	53-54
4.4.2.3 Photo-DSC (isotherm)	55-57
4.4.3 Dynamisch mechanische Analyse (DMA)	58-64
4.4.3.1 Penetration-Kurzversuch über 15 min	58-60
4.4.3.2 3-Punktbiegeversuch über 85 min	61-62
4.4.3.3 Penetration-Langzeitversuch über 24h	63-64
4.5 Zusammenfassende Übersicht der Versuche	65-66
5 Ergebnisse	67-95
5.1 Dielektrische Analyse (DEA)	67-75
5.2 Dynamische Differentialkalorimetrie (DDK)	75-85
5.2.1 DSC-dynamisch	75-79
5.2.1.1 Unreagierte Proben	75-77
5.2.1.2 Polymerisierte Proben	77-79
5.2.2 Photo-DSC	79-85
5.3 Dynamisch mechanische Analyse (DMA)	85-93
5.3.1 Penetration-Kurzzeitversuch über 15 min	85-90
5.3.2 3-Punktbiegeversuch über 85 min	90-92
5.3.3 Penetration-Langzeitversuch über 24h	92-93
5.4 Darstellung der wichtigsten Ergebnisse	94-95
6 Diskussion	96-119
6.1 DEA-Auswertung	96-101
6.2 DSC-Auswertung	101-106

6.3 DMA-Auswertung	106-109
6.4 Korrelation der Versuchstypen	110-119
7 Zusammenfassung	120
8 Literaturverzeichnis	121-132
9 Tabellen- und Abbildungsverzeichnis	133-136
10 Abkürzungsverzeichnis	137-139
10.1 Formulierungen	137
10.2 Einheiten	137-138
10.3 Formelzeichen	138-139
11 Danksagung	140
12 Lebenslauf	141

1 Einleitung

In allen Lebensbereichen rückt die Ästhetik immer mehr in den Vordergrund. In der ästhetischen Zahnheilkunde stehen die Adhäsivtechnik mit Kompositen sowie die keramischen Versorgungen an erster Stelle.

Für die Forschung bedeutet das, eine Vielzahl an hervorragenden Kompositen für die unterschiedlichsten Einsatzgebiete zu entwickeln. Jedoch müssen die Komposite nicht nur den ästhetischen, sondern auch allen funktionellen Ansprüchen genügen.

Die physikalischen, chemischen, mechanischen und physiologischen Eigenschaften der Materialien werden mittels verschiedenster Tests in der Forschung ermittelt und verbessert. Anhand einzelner Testergebnisse ist ein Vergleich mehrerer Füllungs-materialien möglich: So kann ein Material zwar durchaus gute physikalische und mechanische Eigenschaften besitzen, jedoch aufgrund eines hohen Restmonomergehalts toxischer sein als ein anderes mit weniger guten mechanischen Eigenschaften. An der Forschung liegt es, gleiche Bedingungen für die Tests zu schaffen und somit das geeignete Material für die einzelnen Ansprüche zu ermitteln.

Schon die Auswahl des Testverfahrens bietet mehrere Möglichkeiten, beispielsweise lassen sich thermodynamische Tests von chemischen Tests abgrenzen. An Füllungs-materialien werden vor allem hohe physikalische und chemische sowie klinische Anforderungen gestellt (vgl. Kapitel 3 Werkstoffkundliche Grundlagen S. 25). Das Auswertungsverfahren der Versuche ist mitunter der wichtigste Punkt einer guten Forschungsarbeit. Es sollte gezielt auf die Versuche abgestimmt sein, möglichst viele Betrachtungsweisen beinhalten und alle Ergebnisse miteinander verknüpfen. So erreicht man ein wissenschaftlich belegtes, gut nachvollziehbares Ergebnis.

Wichtig ist außerdem, das richtige Einsatzgebiet für die einzelnen Materialien zu bestimmen und zu beachten: Eine Zahnhalsfüllung im Frontzahnbereich muss weniger abrasionsstabil sein als eine okklusale Seitenzahnfüllung. Aber gerade im Frontzahngebiet muss eine gute ästhetische Wirkung erreicht werden. Das Material sollte also für diesen Fall vorrangig gut farblich adaptierbar und gut zu polieren sein.

Gerade für den Zahnarzt, der die Verantwortung und Garantie für seine eingesetzten Arbeiten bzw. Füllungen trägt, ist es wichtig, sich eine objektive Meinung über die verwendbaren Materialien zu bilden. Dazu muss er in der Lage sein, wissenschaftlich fundierte Arbeiten richtig analysieren zu können.

In der folgenden Arbeit werden 5 verschiedene Füllungs- bzw. Verblendmaterialien mittels Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA), Dynamischer Differenzialkalorimetrie (DDK) bzw. Differential Scanning Calorimetry (DSC) und Dielektrischer Analyse (DEA) unter standardisierten Bedingungen im Labor getestet. Man gewinnt dabei Rückschlüsse auf die mechanischen, physikalischen und chemischen Materialeigenschaften. Die Versuche lassen sich in Relation zueinander setzen und es entsteht ein anschaulicheres Ergebnis als bei nur einem Versuchstyp. Anders, als in früheren Versuchen, werden die Materialien hier auch im unausgehärteten Zustand getestet. Mit der Photo-DSC können zusätzlich Rückschlüsse auf die Reaktion gewonnen werden. Auch die Wahl von kürzeren und längeren Versuchszeiten veranschaulicht das Reaktionsverhalten und die Reaktivität der Materialien.

2 Thermoanalytische Grundlagen

Die Thermische Analyse (TA) ist nach DIN 51005 (Thermische Analyse) definiert als Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird [DIN 51005 1983].

Die TA spielt in der Qualitätskontrolle eine große Rolle, da Informationen über thermische Werkstoffeigenschaften (Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, Glasübergangstemperatur, Schmelztemperatur und Reaktionsenthalpien) gewonnen werden. Einsatzgebiete der TA sind die Identifizierung von Materialien und der quantitative Nachweis von Verstärkungs- und Füllstoffen. Außerdem ermöglicht die TA Rückschlüsse auf Verarbeitung, Reinheit und Qualität der Materialien.

Während der Messungen kann die Probe unterschiedlichen Einflüssen ausgesetzt werden, wie z.B. statischen sowie dynamisch mechanischen Belastungen.

Die wichtigsten Thermoanalytischen Methoden sind:

Methode	Effekt / Messung
Differenzthermoanalyse (DTA)	thermischer Effekt im Vergleich zu einer Referenzsubstanz
Dynamische Differenzialkalorimetrie (DDK) bzw. Differential Scanning Calorimetry (DSC)	kalorischer Effekt im Vergleich zu einer Referenzsubstanz
Thermogravimetrie (TG)	Messung der Massenänderung (einem Temperaturprogramm unterworfen)
Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)	Messung des mechanischen Verhaltens einer Probe in Abhängigkeit eines Temperaturprogramms unter Einwirkung einer sinusförmigen Belastung

Tabelle 1: Thermoanalytische Methoden

2.1 Dielektrische Analyse (DEA)

2.1.1 Grundlagen

Durch die Dielektrische Analyse (DEA) kann das Aushärtungs- und Verarbeitungsverhalten von Polymeren in Echtzeit untersucht werden.

Die Dielektrische Analyse liefert Daten über das Verhalten eines Dielektrikums in einem elektrischen Wechselfeld. Hierzu bedient man sich dem Prinzip eines Kondensators. Das zu untersuchende Material befindet sich dabei in direktem Kontakt mit einem dielektrischen Sensor, der aus zwei Elektroden besteht [Knappe 2003; Steinhaus 2003]. Kunststoffe sind Dielektrika und nicht elektrisch leitfähig. Dennoch kann eine Spannung durch die Ionen und Dipole im Material gemessen werden (verursacht durch z.B. Verunreinigungen). Die Materialien werden dabei bezüglich ihrer Ionenviskosität, die aus dem dielektrischen Verlustfaktor berechnet wird, getestet. Die Ionenviskosität erscheint als Funktion der Zeit und der Temperatur.

2.1.2 Messtechnisches

Grundsätzlich werden Sensoren benutzt, bei denen sich das zu analysierende Dielektrikum zwischen zwei Elektroden befindet. An einer dieser Elektroden ist eine elektrische Wechselspannung angelegt, die zweite Elektrode dient als Empfänger [Rosentritt 2006; Knappe 2003]. Es baut sich dadurch ein elektrisches Wechselfeld auf, dessen Feldlinien in das zu untersuchende Material eindringen. Entlang dieser Feldlinien finden sowohl Ionenwanderungen als auch Dipolschwingungen statt [Knappe 2003]. In der Regel liegt der Durchmesser der Zone, in die die Feldlinien eindringen, in der gleichen Größenordnung wie der Elektronenabstand [Steinhaus 2003]. Die vorhandenen Ionen wandern dabei zur Elektrode mit entgegengerichteter Ladung (Abb. 1).

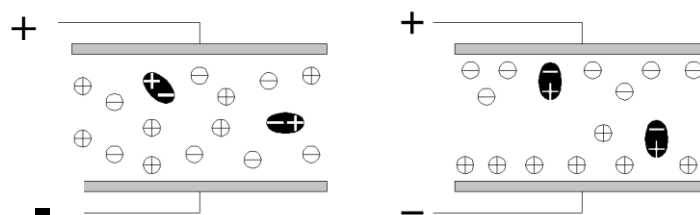


Abb. 1: Verhalten der Dipole bei Aushärtung [Knappe 2003]

Durch den Einfluss der Probe als Dielektrikum ist das Messsignal im Vergleich zum Eingangssignal phasenverschoben und weist eine andere Amplitude auf. Daraus lässt sich die Dielektrizitätszahl (vgl. 2.1.3) und der Verlustfaktor $\tan \delta$ berechnen [Zahouily 2003]. Aus der Phasenverschiebung wird der Verlustfaktor und aus der Amplitudenänderung die Dielektrizitätszahl bestimmt (Abb.2).

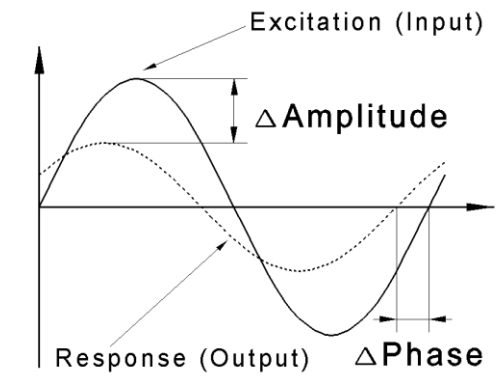


Abb. 2: DEA Analyse [Knappe 2003]

Es stehen verschiedene DEA-Sensoren-Anordnungen zur Auswahl, z.B.:

- Plattenkondensator-Anordnung mit dem Dielektrikum genau zwischen den beiden Elektroden,
- Kammanordnung: das Dielektrikum befindet sich auf einer Sensoroberfläche, welche aus zwei kammförmig ineinandergreifenden Elektroden besteht. Die Elektroden sind in einer Isolationsmatrix fixiert. Auch bei diesem Sensor liegt die Isolationsmatrix als Dielektrikum vor. Die daraus resultierende Beeinflussung der dielektrischen Kennwerte ist jedoch konstant, und die Ergebnisse lassen sich durch eine Messsoftware korrigieren [Steinhaus 2003]. Die Eindringtiefe des elektrischen Wechselfeldes und - somit die Messtiefe - entspricht dem Abstand der Kammelektroden.

DEA-Messungen können mit Einweg- und Mehrwegsensoren durchgeführt werden. Die meisten Sensoren entsprechen dabei der Kammanordnung [Knappe 2003].

Obwohl dielektrische Werkstoffe im Gegensatz zu Metallen keine freien Elektronen besitzen, kann bei der DEA also trotz allem ein Strom festgestellt werden. Dieser Strom kommt durch die Wanderung bzw. Bewegung von Ionen oder geladenen Teilchen innerhalb des Probenmaterials zustande. Deshalb kann die DEA zur Charakterisierung von Vernetzungsvorgängen benutzt werden.

Im Verlauf der Aushärtung eines Reaktivharzes fällt die Ionenbeweglichkeit rapide ab. Die Ionenviskosität nimmt zu. Die Methode der DEA-Messung ist anfällig gegen-

über äußeren Einflüssen. So können z.B. Relaxationsprozesse oder Verunreinigungen [Knappe 2003] innerhalb des Probenmaterials zu erheblichen Unregelmäßigkeiten in den Messsignalen führen.

2.1.3 Darstellung der Messergebnisse und deren Auswertung

Bei DEA-Untersuchungen von Vernetzungsvorgängen werden der zeitliche Verlauf von der Ionenviskosität μ_i und die Verlustzahl analysiert [Rosentritt 2006]. Die Ionenviskosität μ_i setzt sich wie folgt zusammen:

$$\mu_i = (u \cdot [C] \cdot q)^{-1} \quad [\text{Steinhaus 2003}]$$

mit u = Ionenbeweglichkeit

$[C]$ = Konzentration der beweglichen Ionen

q = Ladung der Ionen

Da die Werte vor und nach der Belichtung meist um mehrere Dekaden auseinanderliegen, werden sie logarithmisch aufgetragen. Die Kurvenverläufe lassen sich folgendermaßen erklären: Beginnt die Vernetzung einer Probe, so werden Ionen durch die neuen Verknüpfungsstellen in ihrer Bewegung eingeschränkt. Die Ionenviskosität nimmt deshalb ab [Rosentritt 2006]. Zusätzlich sinkt die durch Ionenbewegung bzw. Molekülschwingungen dissipierte Reibungsenergie signifikant ab [Steinhaus 2003]. Bis zu dem Grad der Vernetzung, ab dem die Ionenwanderung/-bewegung zum Erliegen kommt, erfolgt die Zu- oder Abnahme der Messwerte [Zahouily 2003]. Diese Änderung der elektrischen Eigenschaften durch den Übergang von viskosem zu elastischem Materialverhalten lässt eine analoge Deutung der Ergebnisse wie bei der DMA zu [Steinhaus 2003]. Diese Methode bietet die Möglichkeit, die durch Molekülschwingungen dissipierte Energie durch eine Phasenverschiebung zwischen Erreger- und Antwortsignal zu bestimmen.

Die Anregungsfrequenz ist für den Verlauf der DEA-Kurven nur bedingt ausschlaggebend. Der folgende Zusammenhang erklärt, um welchen Betrag sich jeweils Anfangs- und Endwert der Ionenviskositätskurven verschieben:

$$1/\mu_i \sim u = \epsilon_r'' \cdot \omega \cdot \epsilon_0 = \epsilon_r'' \cdot 2\pi f \cdot \epsilon_0$$

[Rosentritt 2006; Zahouily 2003; Steinhaus 2003]

mit: μ_i = Ionenviskosität

u = Ionenbeweglichkeit

ϵ_r'' := Verlustzahl

ω = Kreisfrequenz

ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante im luftleeren Raum

f = Anregungsfrequenz

Mit steigender Messfrequenz f tritt bis zu einem gewissen Grad eine höhere Ionenbeweglichkeit auf [Núñez-Regueira 2005]. Da die Ionenviskosität μ_i umgekehrt proportional zu der Ionenbeweglichkeit ist, erklärt sich, warum sich die Ionenviskositätskurven bei steigender Messfrequenz zu niedrigeren Werten verschieben [Steinhaus 2003].

Die sinkende Molekülbeweglichkeit bei der Aushärtung führt außerdem zu einem Energieverlust durch inelastische Schwingungsbewegungen. Die Schwingungen folgen dem Erregersignal direkter und die Phasenverschiebung fällt somit rapide ab.

Genau wie bei der DMA spricht man von einem Verlustfaktor $\tan \delta$. Aus ihm ergibt sich die Verlustzahl ϵ_r'' über folgende Gleichung:

$$\epsilon_r'' = \epsilon_r' \cdot \tan \delta \quad [\text{TA Instruments; Steinhaus 2003}]$$

wobei: ϵ_r'' = Dielektrische Verlustzahl

ϵ_r' = Dielektrische Zahl oder Permittivitätszahl

(Materialabhängige Konstante)

$\tan \delta$ = Verlustfaktor

Abschließend lässt sich sagen, dass sich die DEA für die genaue Untersuchung nur bis zu einem gewissen Vernetzungsgrad, bei dem keine weitere Bewegung der Ionen gemessen werden kann, eignet [Steinhaus 2003]. Anders als die DMA und die DSC ist die DEA auch für schnelle Polymerisationsprozesse geeignet [Knappe 2003; Zahouily 2003]

Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Dicke und der Reaktionszeit sowie zwischen Polymerisationsmodus und Umwandlungsgeschwindigkeit. Die unterschiedlichen Materialien zeigen materialspezifische Reaktionen und Eigenschaften. Mit zunehmender Distanz zwischen Polymerisationslampe und Probe nimmt die Ionenviskosität ab [Rosentritt 2006].

2.2 Dynamische Differenzialkalorimetrie (DDK)

2.2.1 Grundlagen

DDK bedeutet Dynamische Differenzialkalorimetrie. Die englische Bezeichnung DSC lautet Differential Scanning Calorimetry. Man kann das Verfahren in 3 Typen [Werner 2000] einteilen:

- Dynamische Temperatur-Differenz-Kalorimetrie (quantitative DTA),
- Dynamische Wärmestrom-Differenz Kalorimetrie,
- Dynamische Leistungs-Differenz-Kalorimetrie.

Typ	Messung	Erfassung
Dynamische Temperatur-Differenz-Kalorimetrie	Temperaturdifferenz	Wärmestromdifferenz
Dynamische Wärmestrom-Differenz Kalorimetrie	Temperaturdifferenz an einer definierten Wärmeleitstrecke	Wärmestromdifferenz
Dynamische Leistungs-Differenz-Kalorimetrie	Temperaturdifferenz auf Null geregelt	zur Kompensation benötigte Energie (energiekompensierende DDK)

Tabelle 2: Typen der DSC

Durch die unterschiedlichen Wärmeströme zwischen Probe und Referenz können mit DDK oder DSC physikalische Umwandlungen untersucht werden.

Bei einer Messung dieser Art handelt es sich um eine Thermoanalytische Methode, bei der ein kalorimetrischer Effekt einer Materialprobe im Vergleich zu einer Referenzsubstanz gemessen wird [Werner 2000]. Es werden dabei quantitativ und qualitativ chemische und physikalische Wärmeeffekte bestimmt, bei denen Wärmeenergie verbraucht oder erzeugt wird [Bischoff 1992]. Mit der DDK können folgende Umwandlungen eines Materials bestimmt werden [Ehrenstein 1997]:

physikalische Umwandlungen erster Ordnung	physikalische Umwandlungen zweiter Ordnung
Schmelzen, Rekristallisieren	Glasumwandlung
Verdampfen	Thermische Reaktionen
Polymorphe Umwandlungen	Depolymerisation in inerter Atmosphäre
	Oxidativer Abbau
	Polymerisation, Polyaddition, Polykondensation

Tabelle 3: physikalische Umwandlungen

Jeder Stoff hat eine „innere Energie“ (Enthalpie bei konstantem Druck). Beim absoluten Nullpunkt ist die Enthalpie aller Stoffe gleich Null [Werner 2000]. Die Enthalpie nimmt beim Erwärmen zu (exotherm). Exotherme Prozesse geben also Wärme ab und liefern Informationen über die Reaktionstemperatur und die Reaktionsenthalpie [Bischoff 1992]. Eine endotherme Reaktion liegt bei sich verringernder Enthalpie vor. Endotherme Reaktionen verbrauchen also Wärme. Anwendungsgebiete für die DSC sind die Materialentwicklung, die Eingangskontrolle, die Produktkontrolle und die Schadensanalyse.

2.2.2 Messtechnisches

Bei der Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie befinden sich die Probe und die Referenz in Tiegeln. Es handelt sich zugunsten der Wärmeleitfähigkeit häufig um Aluminiumtiegel [Steinhaus 2003]. Diese befinden sich auf Thermoelementen (mit definierten Wärmewiderständen) in *einem* Ofenkörper. Üblicherweise ist der Referenztiegel leer. Der Wärmestrom fließt über einen als Wärmewiderstand ausgebildeten Messfühler vom elektrisch beheizten Ofen zur Proben- und Referenzseite (gleiche Temperatur) [Werner 2000]. Wenn sich die Proben-temperatur durch einen thermischen Effekt ändert, ergibt sich eine Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzsubstanz. Aus dieser Differenz wird die Wärmestromänderung ermittelt [Steinhaus 2003]. Der sich ändernde Wärmestromfluss vom Ofen zur Probe ist direkt proportional zur gemessenen Temperaturdifferenz [Werner 2000]. Die Temperaturführung kann isotherm oder mit definierter Heizrate erfolgen.

Der Aufbau eines solchen Gerätes lässt sich folgendermaßen darstellen:

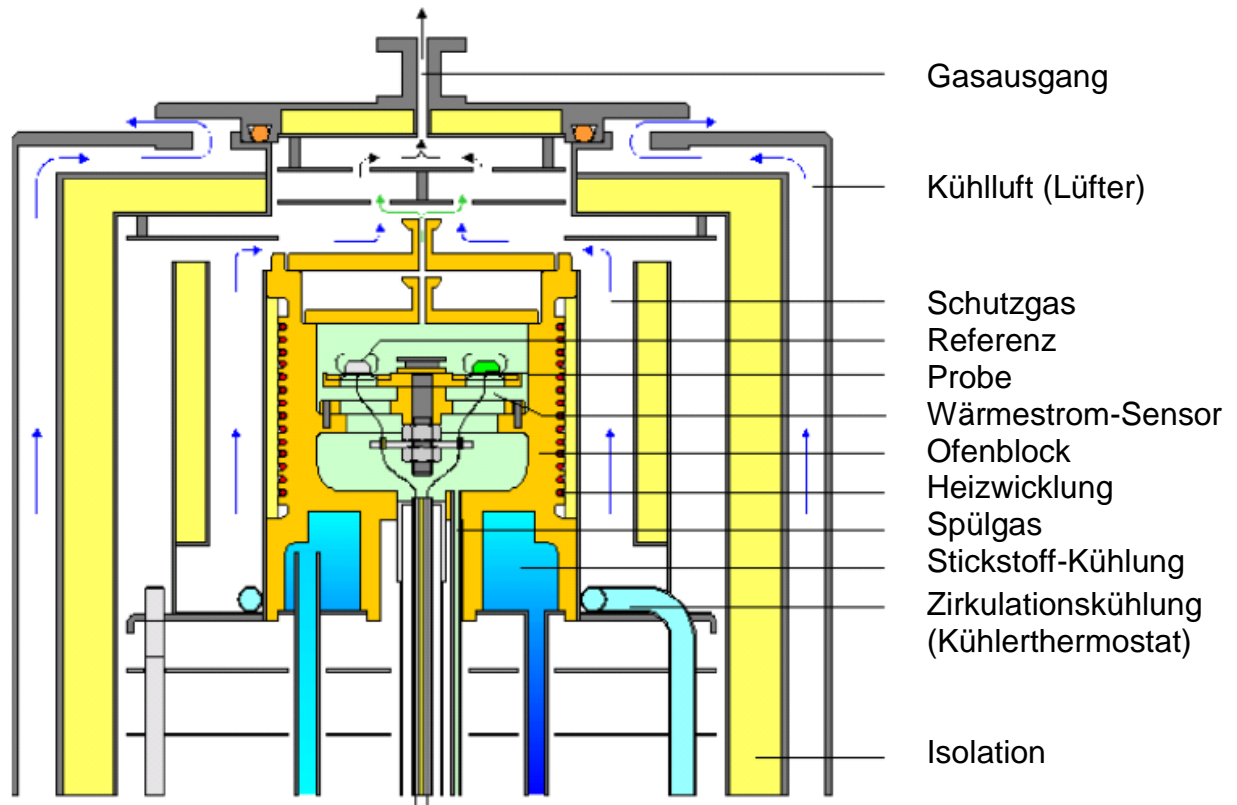


Abb. 3: Aufbau der Apparatur DSC 204 Phoenix (Netzsch) [Tiritiris 2004]

Einen anderen Aufbau weist die Methode der Dynamischen Leistungs-Differenzkalorimetrie auf. Hier befinden sich sowohl der Referenz- als auch der Probeniegel in *zwei* getrennten Öfen. Der grundsätzliche Unterschied besteht in dem Temperaturdifferenzausgleich. Durch den Ausgleich mittels elektrischer Heizleistung kann die Temperaturdifferenz im Idealfall zu Null ausgeglichen werden [Steinhaus 2003]. Der Heizleistungsunterschied ist proportional zur elektrischen Spannung, und diese ist proportional zum Wärmestrom [Riesen 1984]. Durch die Differenz der Heizleistungen wird die zeitliche Änderung des Wärmestroms ermittelt.

In dieser Arbeit wurde das Prinzip der Dynamischen-Wärmestrom-Differenzkalorimetrie verwendet.

Tiegelwahl

Leichte Tiegel ermöglichen aufgrund der geringeren Wärmekapazität eine bessere Trennung von überlappenden Effekten. Flache Tiegel ermöglichen die Messung von schnelleren Zersetzungsreaktionen. Tiegel mit einem Deckel oder mit einem Loch im

μm -Bereich verzögern die Verdampfung. Bei der Wahl des Tiegelmaterials kommt es darauf an, ob ein katalytischer Effekt erwünscht ist oder nicht [Widmann 2002].

2.2.3 Darstellung der Messergebnisse und Auswertung

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt graphisch (vgl. Abb.4).

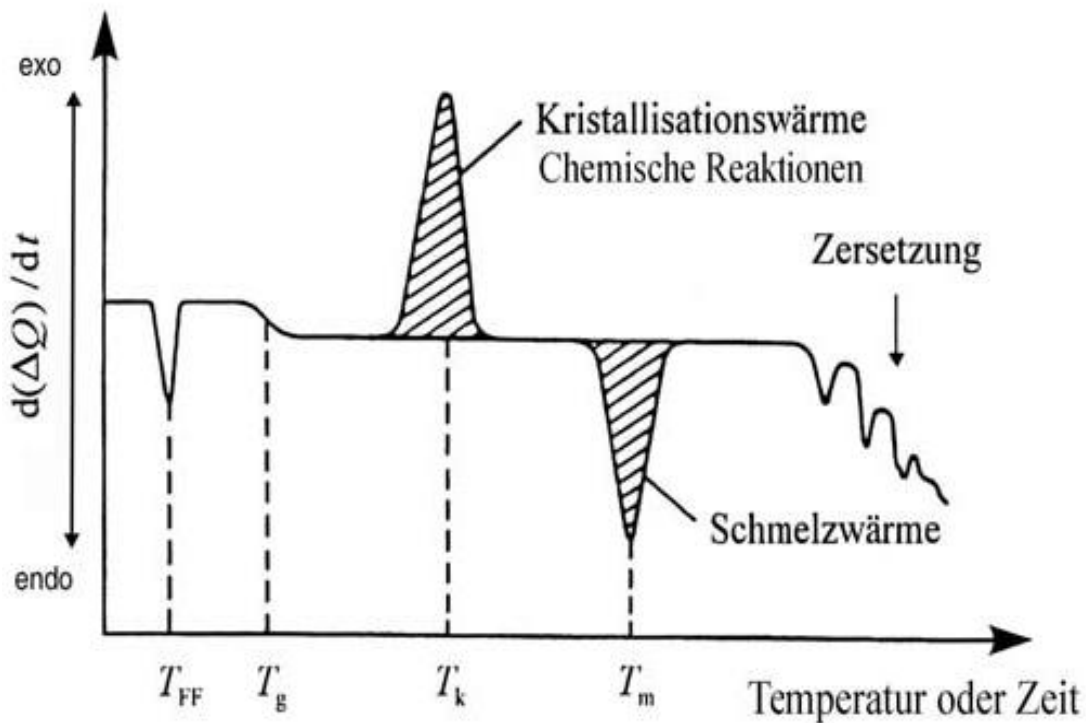


Abb. 4: Beispiel eines DSC-Thermogramms [Lechner 1996]

Wobei: T_{FF} = Festkörperumwandlung; T_g = Glasübergangstemperatur; T_k = Kristallisationstemperatur und T_m = Schmelztemperatur

Die DSC-Messkurve gibt Auskunft über die Temperaturlage der jeweiligen Enthalpieänderung des Werkstoffs [Bischoff 1992]. Zusätzliche charakteristische Materialeigenschaften wie Schmelz-, Umwandlungs-, Zersetzungs- und Vernetzungsvorgänge können über die gemessenen Wärmemengen bestimmt werden [Ehrenstein 1997; Bischoff 1992]. Man erhält außerdem über die Ermittlung der Peakfläche, welche durch die Basislinie begrenzt wird, die Enthalpie, die durch Kristallisieren, Vernetzen oder Schmelzen freigesetzt wird (allerdings nur bei einer zeitabhängigen Auftragung des Wärmestroms) [Steinhaus 2003].

$$E = \int \dot{Q} dt \quad [\text{Steinhaus 2003}]$$

E:= Enthalpie

Q:= Reaktionswärme

Spezifische Wärme:

Die DSC-Kurve wird gegen die Zeit aufgetragen (Wärmemenge = Wärmestrom • Zeit). Die Temperatur wird auf der Abszisse angegeben, um bei dynamischen Messungen auch die Temperaturinformation anzugeben. Der Temperaturunterschied zwischen der Proben­temperatur und der auf der Abszisse dargestellten Temperatur resultiert nach dem Ohm'schen Gesetz aus dem Wärmewiderstand (Wärmewiderstand = Wärmestrom • Wärmewiderstand).

Schmelztemperatur:

Bei Polymeren verwendet man zur Berechnung des Schmelzpunktes meist das Peakmaximum, da häufig kein klar definierter Onsetwert vorhanden ist [Riesen, 1984]. Man kann auch einen Schmelzbereich bestimmen (wegen der Abweichungen der Schmelztemperatur durch Faktoren wie Heizrate, Copolymerisation oder Probenmenge) [Werner 2000].

Kristallinitätsgrad:

Die Schmelzwärme bzw. Schmelzenthalpie der Probe wird mit der Schmelzwärme des zu 100% kristallinen Materials aus der Literatur verglichen. So erhält man den Kristallinitätsgrad, welcher von vorhergegangenen thermischen Einflüssen abhängig ist (z.B. schnelles Abkühlen etc.) [Werner 2000; Riesen 1984]:

$$\text{Kristallinitätsgrad} = 100 \times \frac{\text{gemessene Schmelzwärme}}{\text{Schmelzwärme des 100\% kristallinen Materials}}$$

[Werner 2000]

Bei festen Stoffen unterscheidet man die Zustände amorph, kristallin und teilkristallin. Mit zunehmendem Ordnungsgrad ihrer Molekülketten steigt die Kristallisationsneigung [Werner 2000].

Glasübergangstemperatur:

Die Glasumwandlung ist die Umwandlung aller teilamorpher und amorpher Substanzen durch die beginnende Beweglichkeit der Molekülketten (Mikrobrown'sche Molekularbewegung) [Bischoff 1992; Riesen 1984]. Die Glasübergangstemperatur (T_g)

gibt Auskunft über die Formbeständigkeit der Polymere unter Wärmeeinwirkung und somit über die Einsatztemperatur in der Praxis [Bargel 1994; FIZ Chemie Berlin]. Unter der Glasumwandlungstemperatur befindet sich der Stoff im festen, spröden Glaszustand, oberhalb im flüssigen bis gummiartigen Zustand [Werner 2000]. Bei der Glasumwandlung tritt eine Wärmekapazitätsänderung auf. Eine Zunahme der spezifischen Wärme ist kongruent zu einer endothermen Verschiebung der DSC-Kurve [Werner 2000]. Legt man Tangenten an die Basislinie und an die Messkurve vor und nach der Umwandlung an, so kann man die Glasübergangstemperatur ermitteln. Die Schnittpunkte der Tangenten werden als Onset- und Offset-Temperaturen ermittelt. Der Wendepunkt zwischen den beiden Temperaturen ist die Glasumwandlungstemperatur T_g [Riesen 1984].

Der Unterschied zwischen Umwandlungen 1. und 2. Ordnung besteht darin, dass sich bei Umwandlungen 1. Ordnung thermodynamische Größen, wie z.B. die Enthalpie, sprunghaft ändern (Peak in der Kurve). Hingegen ändern sich bei Umwandlungen 2. Ordnung nur die ersten Ableitungen dieser Eigenschaften [Tieke 1997] (vgl. S.14 Kapitel 2.2.1). Thermodynamisch betrachtet besitzt der Glasübergang Eigenschaften einer Phasenumwandlung 2. Ordnung.

Der Glasübergang ist von der chemischen Monomer- bzw. Polymerstruktur der Molmasse, der Flexibilität der Hauptketten und der Anzahl der Seitenketten abhängig [Clarke 1989; Bischoff 1992]. Je flexibler die Hauptkette eines Moleküls und je weniger Seitenketten ein Molekül besitzt, desto beweglicher ist das Molekül und desto niedriger ist außerdem sein Glasübergang [Clarke 1989, Lechner 1996]. Die Glasübergangstemperatur steigt aber mit steigender Molmasse, steigender Vernetzung [Bischoff 1992] und zunehmender Abkühlrate.

Thermische Stabilität:

Die thermische Stabilität kann in reduzierender (endotherm) oder oxidierender (exotherm) Atmosphäre und bei isothermer oder dynamischer Temperaturführung durchgeführt werden [Werner 2000]. Wird linear in Luft oder Sauerstoff aufgeheizt und die Onset-Temperatur mit Hilfe von Tangenten ermittelt, kann man dynamisch die Oxidationsstabilität bestimmen [Riesen 1984]. Die Materialprobe wird in Stickstoff-Atmosphäre linear auf eine vorgewählte Temperatur aufgeheizt. Nach der Isotherme wird auf Sauerstoff umgeschaltet und die Zeit gemessen, bis das DSC-Signal von der Basislinie abweicht [Werner 2000].

Reinheitsanalyse:

Die Reinheitsanalyse beruht auf der Schmelzpunktniedrigung durch Verunreinigungen (van't-Hoff Gleichung). Verunreinigungen sollten für die meisten Anwendungen nicht mehr als 1,5% betragen, und die zu untersuchende Substanz sollte über den Schmelzbereich hinaus thermisch beständig sein [Werner 2000].

Spezifische Wärmekapazität:

Die spezifische Wärmekapazität gibt an, wie viel Energie benötigt wird, um 1g eines Stoffes um 1°C zu erwärmen (gleichbedeutend mit der ansteigenden Energie). Thermische Symmetrie herrscht, wenn die Wärmestromdifferenz zwischen einer Probe und der Referenzsubstanz gleich Null ist. Wenn die Wärmekapazität der Probe größer als die der Referenzsubstanz ist, verschiebt sich die Kurve in die endotherme Richtung (proportional zur Wärmekapazität und zur Heizrate) [Werner 2000].

Reaktionskinetik:

Mit kinetischen Methoden kann man den Reaktionsverlauf bestimmen oder eventuell sogar voraussagen (isotherm, adiabatisch). Eine Möglichkeit der Untersuchung der Reaktionskinetik und der Bestimmung des zeitabhängigen Wärmeumsatzes ist die Methode der Photo-DSC.

Bei der Photo-DSC liegt das gleiche Messprinzip wie bei der Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie zu Grunde. Das Probenmaterial wird in mehreren Belichtungsphasen mit zwischenzeitlichen Ruhephasen bestrahlt. Die DSC-Kurve besteht dabei aus mehreren exothermen Peaks. Der erste Peak enthält die chemische Reaktionswärme und die Absorptionswärme des Probenriegels. Bei einer vollständigen Polymerisation des Materials enthalten die weiteren Kurvenflächen einen gleichbleibenden Wert. Dieser setzt sich aus der Absorptions- und Reflektionswärme des Probenriegels zusammen.

Die isotherme Polymerisationswärme eines Composites Q_{is} wird durch die Differenz der Reaktionswärmern eines ersten Belichtungspeaks Q_1 (Integral der Fläche unter der Kurve) und dem Durchschnittswert der restlichen Q_i der Reaktionswärmern der folgenden Belichtungen berechnet:

$$Q_{is} = Q_1 - \frac{1}{n-1} \sum_{i=2}^n Q_i$$

n:= Anzahl der Belichtungen insgesamt

Reaktionsgeschwindigkeit:

Die Geschwindigkeit einer Reaktion wird in der Chemie üblicherweise als Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit definiert. Bei der Thermodynamik wird die Reaktionsgeschwindigkeit als Änderung des Umsatzes α pro Zeiteinheit definiert [Werner 2000]. Da der Umsatz, der während der Reaktion steigt, eine dimensionslose Zahl ist, hat die Geschwindigkeit die Einheit 1/s [Riesen 1984].

Die Geschwindigkeit ist direkt proportional zur DSC-Auslenkung von der Basislinie [Werner 2000].

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH / dt}{\Delta H} \quad [\text{Núñez-Regueira 2005}]$$

wobei: dH/dt = Wärmestrom ab Basislinie [mW/mg]

ΔH = Peakfläche der Reaktion [J/g]

2.3 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)

2.3.1 Grundlagen

Mittels der dynamisch mechanischen Analyse (DMA) wird das mechanische Verhalten einer Probe in Abhängigkeit eines speziellen Temperaturprogramms unter Einwirkung einer sinusförmigen Belastung untersucht. Kunststoffe weisen ein viskoelastisches Verhalten auf, d.h. sie zeigen gleichzeitig viskose (Flüssigkeit) und elastische (Festkörper) Eigenschaften. Zur Charakterisierung dieser Werkstoffe wird der komplexe Elastizitätsmodul herangezogen. In Abhängigkeit zu der aufgetragenen oszillierenden Belastung werden der Speicher- und Verlustmodul [Schlesing 1995] und der Dämpfungsfaktor einer Probe als Funktion der Temperatur, Zeit und Frequenz bestimmt. Die Frequenzen sind dabei in weiten Grenzen zu wählen. Gemessen wird neben den entsprechenden Kräften auch die Verformung. Charakteristisch für dynamisch-mechanische Tests ist, dass dem Material nur kleine Deformationen aufgezwungen werden. Deshalb geht man von der Gültigkeit des Hook'schen Gesetzes aus [Franck 1991].

2.3.2 Beschreibung von Fachbegriffen und Messtechnisches

Allgemein:

Die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen sind in besonderem Maße von der Temperatur und Belastungsgeschwindigkeit abhängig. Das Werkstoffverhalten von Kunststoffen variiert von nahezu elastisch und spröde weit unterhalb der Glas-temperatur T_G , über viskoelastisch und zäh oberhalb der Glas-temperatur, bis hin zu fast rein viskosem Verhalten bei hohen Temperaturen [Ehrenstein 1997; Steinhaus 2003]. Die Werkstoffeigenschaften von Polymeren sind als viskoelastisch zu bezeichnen, da ein rein elastisches bzw. plastisches Verhalten nur in der Theorie existiert. Mit Hilfe der DMA ist es möglich, diese mechanischen Eigenschaftsänderungen simultan aufzuzeichnen [Widmann 2002; Steinhaus 2003].

Mögliche Versuchsanordnungen sind Scherung (bei sehr weichen Proben mit hoher Dämpfung), Dreipunktbiegung (bei steifen Proben), Torsion, Zugspannungsmessungen sowie Messungen unter Druckspannung.

Größen, die dabei bestimmt werden, sind:

- Komplexer Modul, Elastizitätsmodul E^* bei Normalspannung bzw. Schubmodul bei Schubspannung
- Speichermodul E'
- Verlustmodul E''
- Verlustmodul $\tan \delta$

Erklärung von Fachbegriffen:

Um das komplexe Materialverhalten messen und verstehen zu können, bedarf es einer vertieften Betrachtung des E-Modul eines Kunststoffes. In einem Material, mit viskosem und elastischem Werkstoffverhalten, kann die Steifigkeit bzw. der E-Modul als eine Folge der Kombination dieser zwei Materialverhalten gesehen werden. Der E-Modul besitzt folglich sowohl einen elastischen Anteil, den Speichermodul E' , als auch einen viskosen Anteil, den Verlustmodul E'' [Steinhaus 2003].

Der *Speichermodul E'* beschreibt die Fähigkeit, dass die Energie einer mechanischen Belastung vom Werkstoff durch elastische Verformung gespeichert und anschließend wieder abgegeben werden kann [Widmann 2002]. Er kann die aufgebrauchte Energie der Belastung so umsetzen, dass er sich nach der Belastung nicht bleibend verformt (Federwirkung). Der Speichermodul ist proportional zur Steifigkeit und vergleichbar mit dem für andere Werkstoffgruppen gängigen Elastizitätsmodul.

Der *Verlustmodul* E'' stellt den Anteil der zugeführten Energie einer mechanischen Belastung dar, der vom Werkstoff durch plastische Verformung in Reibungswärme umgewandelt wird [Steinhaus 2003]. Das Verhältnis aus Verlustmodul und Speichermodul wird durch den Verlustfaktor $\tan \delta$ beschrieben und ist ein Maß für die Dämpfung [Jones 1999; Franck 1991]. Im Kurvenverlauf des $\tan \delta$ stellen sich die Erweichungsbereiche (Glasübergänge) als Peaks dar [Bischoff 1992; Franck 1991]. Über eine bloße Feststellung des Betrags der Steifigkeit hinaus können die Einflüsse von Temperatur und Belastungsgeschwindigkeit auf das viskoelastische Werkstoffverhalten charakterisiert werden.

$$\text{Es gilt: } \tan \delta = E''/E' \quad [\text{Saber-Sheikh 1999; Schlesing 1995}]$$

Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer Phasenverschiebung δ , die Werte zwischen $0-90^\circ$ annimmt. Grundsätzlich gilt bei rein plastischem Verhalten: $E^*=E''$, $E'=0$ und $\delta=90^\circ$. Bei rein elastischem Verhalten ist $E^*=E'$, $E''=0$ und $\delta=0^\circ$. Aus der zeitlichen Verschiebung Δt errechnet sich der Phasenwinkel δ wie folgt:

$$\delta = \Delta t \cdot \omega \quad [\text{Steinhaus 2003}]$$

Mit: Δt = zeitliche Phasenverschiebung
 δ = Phasenwinkel (komplexer E-Modul)
 $\omega = 2\pi/T = 2\pi f$ = Kreisfrequenz
 (T = Schwingungsdauer, f = Belastungsfrequenz)

Durch den Phasenwinkel können der komplexe E-Modul E^* und der Verlustfaktor $\tan \delta$ bestimmt werden:

$$\text{Komplexer E-Modul: } E^*=E' + i \cdot E''$$

Mit: E' = Speichermodul (elastischer Anteil)

E'' = Verlustmodul (plastischer Anteil)

$$\text{Betrag von } E^*: \quad |E^*| = (E'^2 + E''^2)^{0,5} = E'/\cos \delta$$

Messtechnisches:

Für die unterschiedlichen Messungen liegen mehrere Probenhalter zur Auswahl vor, nämlich für die Dreipunktbiegung, die einarmige und zweiarmige Biegung, die Kompression, die Penetration, die lineare Scherung und den Zug. Der Dreipunktbiegeversuch eignet sich besonders für steife Proben, wie z.B. Faserverstärkte Kunststoffe und Duromere. Der Scherversuch eignet sich für sehr weiche Proben mit hoher Dämpfung, wie z.B. Elastomere [Widmann 2002].

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass bei der DMA Probenkörper unterschiedlicher Geometrie einer schwingenden Belastung ausgesetzt werden. Das sich darauf einstellende Materialverhalten wird erfasst. Zwei Messmethoden, die kraft- und dehnungsgesteuerte Messung, werden dabei unterschieden [Steinhaus 2003]. Bei der kraftgesteuerten Messung wird eine zyklisch angreifende Kraft vorgegeben. Daraus ergibt sich die Belastungsspannung. Als Folge der Belastung gibt der Probenkörper nach und verformt sich ebenfalls zyklisch. Hieraus wird die Dehnung bestimmt.

Bei der dehnungsgesteuerten Messung ist das Verfahren umgekehrt. Es baut sich eine Spannung auf und die Probe wird um einen definierten Betrag verformt. Die Spannung leitet sich von der gemessenen Lagerkraft unter Berücksichtigung der Probengeometrie ab [Steinhaus 2003].

Ziel von beiden Methoden ist, aus der zeitlichen Verschiebung Δt zwischen der Belastung und der Systemantwort, die Änderung des komplexen E-Modul E^* zu ermitteln (siehe oben).

Da Kunststoffe eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen, werden meist Kühl- und Heizraten unter 3K/min angewendet, um eine kontinuierliche Temperaturführung im Molekül zu ermöglichen [Widmann 2002].

Mit dem DMA-Gerät können natürlich auch isotherme Messungen mit zu- oder abnehmender Frequenz, Auslenkungsamplitude und Kraftamplitude getätigt werden.

Oft wird mit mehreren Frequenzen gemessen, damit eine Frequenzabhängigkeit erfasst werden kann. Dabei kann entweder ein Multifrequenzmodus (Überlagerung) oder eine Frequenzserie gewählt werden [Widmann 2002]. Der Frequenzbereich erstreckt sich von 0,01Hz bis 100Hz. Dynamisch-mechanische Daten zeigen eine Frequenzabhängigkeit in den viskoelastischen Bereichen. Je höher die Frequenz, desto höher liegt das Tangens-delta-Maximum. Außerdem werden mit steigender Frequenz die Relaxationsübergänge zu höheren Temperaturen verschoben [Widmann 2002].

Bei der DMA-Messung wird meistens auf eine konstante Auslenkungsamplitude geregelt und eine Maximalkraft vorgegeben, die nicht überschritten werden sollte. Die Messung kann durch ungünstige Auslenkungs- oder Kraftamplituden beeinträchtigt werden. Optimale Amplituden sind solche über $1\mu\text{m}$ und 10mN , solange die Auslenkungsamplituden 1% der entsprechenden Probandimension nicht überschreiten [Widmann 2002; Franck 1991].

Veränderungen der Module um mehrere Größeneinheiten können in einer linearen Darstellung den Informationsgehalt nur unbefriedigend wiedergeben. Eine logarithmische Darstellung schafft hier Abhilfe.

Eine höhere Polymerisationstemperatur und eine stärkere Lichtintensität bewirken einen Anstieg der Polymerisationsrate [Lecamp 1997; Lovell 2001; Lovell 1999].

2.3.3 Darstellung der Messergebnisse und Auswertung

Der Speichermodul üblicher Werkstoffe nimmt mit steigender Temperatur ab.

Stufenartige Veränderungen werden durch Relaxationsübergänge (z.B. Glasübergang) oder Phasenumwandlungen (z.B. Schmelzen und Kristallisieren) verursacht [Franck 1991].

Amorphe Materialien durchlaufen bei Temperaturänderung einen Glasübergang. Der Modul ändert sich dabei um 1 bis 4 Dekaden [Widmann 2002]. Dasselbe gilt beim Schmelzen der Kristallite von teilkristallinen Polymeren.

Übliche Thermoplaste haben bei Raumtemperatur (RT) ein E-Modul von ca. 3 GPa. Die Glasübergangstemperatur liegt zwischen Raumtemperatur und etwa 200°C .

Elastomere zeigen einen Glasübergang unterhalb RT und aufgrund chemischer Vernetzung kein Fließen [Widmann 2002].

Duroplaste sind Epoxidharze mit dreidimensional vernetzten Makromolekülen. Der Glasübergang liegt deutlich oberhalb der Raumtemperatur. Wegen der räumlichen Vernetzung fließen sie nicht bei weiterer Temperaturerhöhung [Widmann 2002].

Bei amorphen und teilkristallinen Materialien werden mehrere Relaxationsübergänge beobachtet: Glasübergang oder α -Relaxation und Sekundär-Relaxation oder β -Relaxation.

Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g sind bei Polymeren komplexer- und Speichermodul recht hoch und fast identisch [Tamareselvy 1994]. Dies erklärt sich durch die sehr geringe Beweglichkeit der Molekülsegmente. Das Materialverhalten ist nahezu elastisch und der Verlustmodul daher sehr gering. Der Verlustfaktor ist somit

ebenfalls klein. Ab dem Erreichen von T_g werden die intermolekularen Anziehungskräfte so schwach, dass eine signifikante Zunahme der Polymerkettenbeweglichkeit, besonders an Knotenpunkten, eintritt, was eine erhebliche Materialerweichung zur Folge hat. Dies bewirkt einen starken Abfall von E^* und E' und gleichsam einen Anstieg von E'' und $\tan \delta$ [Tamareselvy 1994; Franck 1991], wobei der Verlustfaktor erst bei etwas höheren Temperaturen ansteigt. Bei weiter steigender Temperatur fallen E' und E'' stark ab, da die fortschreitende Erweichung zu sehr hoher Molekülbeweglichkeit führt [Steinhaus 2003].

Arrheniusplot: Wenn der Logarithmus der Frequenz über der reziproken absoluten Temperatur des zugehörigen Peakmaximums von $\tan \delta$ aufgetragen wird, ergibt sich die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Gerade.

2.3.4 Zusammenfassung

Die DMA-Messungen geben Einblick in die temperatur- und frequenzabhängige Molekülbeweglichkeit, in die Materialeigenschaft Steifigkeit, in das Dämpfungsverhalten und die Gebrauchstemperatur von Werkstoffen. Es können sowohl qualitative und quantitative Aussagen über viskoelastische Kenngrößen (Speichermodul E' , Verlustmodul E''), deren Temperaturabhängigkeit und -lage, Glasübergangstemperaturen sowie über die Scherfestigkeit des untersuchten Materials getroffen werden. Die DMA ermöglicht es eine Korrelation der temperaturabhängigen mechanischen Eigenschaften mit der Polymerstruktur und den Bewegungsvorgängen von Molekülsegmenten herzustellen [Hemminger 1989].

3 Werkstoffkundliche Grundlagen

3.1 Allgemein

Heutzutage werden besondere Ansprüche an Füllungsmaterialien gestellt. Die folgende Tabelle gibt die Anforderungen wieder: Die Beziehungen zwischen Kavitätengröße, Belastung und Abrasionsfestigkeit spielen bei der Auswahl des geeigneten Füllungsmaterials eine große Rolle.

Ebenso wie die Auswahl des geeigneten Materials trägt die Befestigungstechnik einen großen Teil zum Therapieerfolg bei.

Folgende Anforderungen werden dabei an die Füllungsmaterialien gestellt:

Allgemeine Anforderungen	Biokompatibilität, geringes toxikologisches Risiko, einfache, schnelle Verarbeitung, geringe Techniksensibilität, Ästhetik, optische Eigenschaften
Physikalische und chemische Anforderungen	Dimensionsstabilität, geringe Polymerisations-schrumpfung, geringe Wasseraufnahme, geringe Wasserlöslichkeit, geringe thermische und elektrische Leitfähigkeit, Wärmeausdehnungskoeffizient, hohe Abrasionsfestigkeit, Polierbarkeit, hohe Biege- und Druckfestigkeit, Frakturresistenz, ausreichende Härte, Kaustabilität, zahnärztlicher E-Modul
Klinische Anforderungen	Mundbeständigkeit, gute Farbanpassung an die natürliche Zahnhartsubstanz (Farbe, Transparenz), Farbstabilität, Röntgenopazität, marginale Adaptation, chemischer Verbund zur Zahnhartsubstanz oder Kombinierbarkeit mit Bondingmaterialien, Fluoridabgabe

Tabelle 4: Anforderungsprofil für zahnärztliche Füllungsmaterialien [Schulz 2003]

3.2 Komposite

3.3.1 Historisches

Nach Hellwig werden die Komposite in der Zahnmedizin als zahnfarbene plastische zusammengesetzte Werkstoffe definiert. Sie bestehen aus einer organischen und einer anorganischen Komponente, die durch ein „Kopplungsagens“ verbunden werden und nach dem Einbringen in eine Kavität oder dem Aufbringen auf ein Verblendgerüst chemisch oder durch Energiezufuhr (Licht, Wärme) aushärten [Hellwig 1999]. Seit der Einführung der leistungsfähigen Dentin-Bonding-Systeme werden die Komposite als universelle Füllungsmaterialien für fast alle Kavitätenarten benutzt. Sie überragen v.a. bzgl. des ästhetischen Gesichtspunktes.

Bis zur Entwicklung der Komposite durch BOWEN wurden in der Zahnheilkunde ungefüllte kalthärtende Kunststoffe wie Methylmethacrylate (MMA) eingesetzt [Bowen 1963]. Früh entwickelte, bei Mundtemperatur aushärtende Polymethylmethacrylate (PMMA) zeigten bei intraoraler Härtung ein exothermes Temperaturverhalten [Pfafenberger 1953]. Sie waren nicht genügend abrasionsstabil [Hellwig 2003] und schrumpften [Bowen 1963] sehr stark bei der Polymerisation. Aufgrund des hohen Restmonomergehalts waren sie pulpaschädigend [Geurtsen 1987] und verfärbten sich schon nach kurzer Liegedauer.

Da Epoxidharze in feuchter Umgebung schlecht härten und als toxisch eingestuft werden, erwiesen sie sich zum Ersatz für MMA als klinisch nicht anwendbar.

BOWEN entwickelte MMA-basierende Restaurationsmaterialien weiter und synthetisierte 1965 das bifunktionelle Monomer Bisphenol-A-glycidylmethacrylat (Bis-GMA) [Bowen 1963]. Bis-GMA ist das Additionsprodukt des Epoxidharzes Bisphenol A und der Glycidylmethacrylatsäure. Später wurde das Molekül auch aus dem Diglycidylether des Bisphenol A und der Methacrylatsäure synthetisiert.

Die Lichthärtung des Füllungsmaterials zeigt einen der wichtigsten Entwicklungspunkte: dichtere, das bedeutet, mit kleinen Partikeln gefüllte Materialien lassen weniger UV-Licht durchdringen, als weitmaschigere Materialien mit Makrofüllern. Daraus ergibt sich, dass die auszuhärtende Schichtstärke für jedes Material begrenzt und bei dessen Verwendung zu beachten ist, um ein akzeptables Therapieergebnis zu erreichen.

3.3.2 Aufbau der Komposite

Komposite sind aus einer Monomermatrix (organische Matrix, meist Bis-GMA) sowie Füllstoffen (disperse Phase) und der Verbundphase/Kopplungsagens (Silane, Kopolymere) zusammengesetzt. Initiatoren (Katalysatoren) sind Matrixbestandteile, die durch Aktivierung (z.B mit Licht) in Radikale zerfallen und die Doppelbindungen der Monomere aufspalten. Somit wird die Polymerisationskettenreaktion ausgelöst.

Zusätzliche Bestandteile der Komposite sind: Inhibitoren, Koinitiatoren (Akzeleratoren), Pigmente und Additiva wie Photostabilisatoren und Weichmacher.

Zusammensetzung eines Komposits:

Organische Komponente	Monomere, Komonomere (Verdüner, Vernetzer), Intiatoren (Katalysatoren), Koinitiatoren (Akzeleratoren), Inhibitoren, Pigmente und Additiva wie Photostabilisatoren, Weichmacher etc.
Kopplungsagens	Silanverbindungen
Anorganische Komponente	Gläser, Glaskeramik, Quarze, Silikate etc.

Table 5: Zusammensetzung eines Komposits [Schulz 2003]

3.2.2.1 Organische Komponente

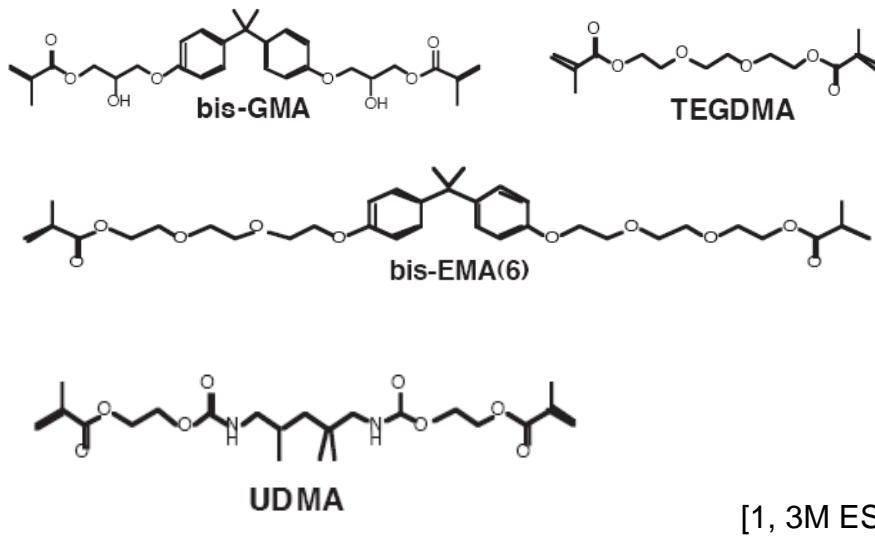
Die *Monomere* bestehen aus mehrfunktionellen, meist bifunktionellen Methacrylaten (MA) folgender Grundformel:



R steht für ein organisches Zwischenglied aus z.B. aromatischen Ringen, Polyether, Urethanpräpolymeren oder aliphatischen Ketten [Bath, 1985].

Für die mechanischen Eigenschaften wie Wasseraufnahme, Schrumpfung, Polymerisationsgrad oder Viskosität ist der organische Rest mitverantwortlich [Hellwig 1999; Eichner]. Die Reste der Methacrylatsäureester besitzen eine hohe Reaktivität, relativ gute physikalische Eigenschaften, Farbstabilität und sind toxikologisch unbedenklicher als reine Methacrylate [Menges 1990; Schulz 2003].

Gebräuchliche Monomere in Kompositen:



Die ungesättigten, multifunktionellen Monomerbausteine werden in einer Polymerisationsreaktion zu Polymerketten verknüpft. Ein zunehmend dichteres Netzwerk wird durch Querverbindungen gebildet und bewirkt so die Verfestigung des Kunststoffes.

Ablauf der Polymerisationsreaktion:

Ein Radikal wird bei Energiezufuhr gebildet, und addiert sich unter Öffnung der Doppelbindungen an das Monomer [Eichner 1996]. Durch die geöffnete Doppelbindung wird das Monomer selbst zum Radikal und öffnet wiederum eine andere Doppelbindung von benachbarten Monomermolekülen [Schulz 2003].

Polymerisationsreaktion:

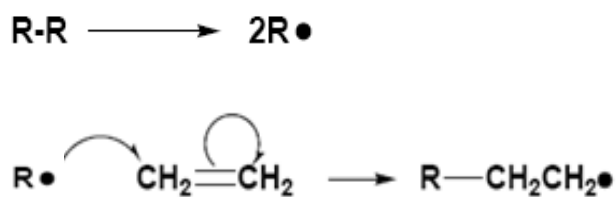


Abb. 5: Radikalbildung und Startreaktion

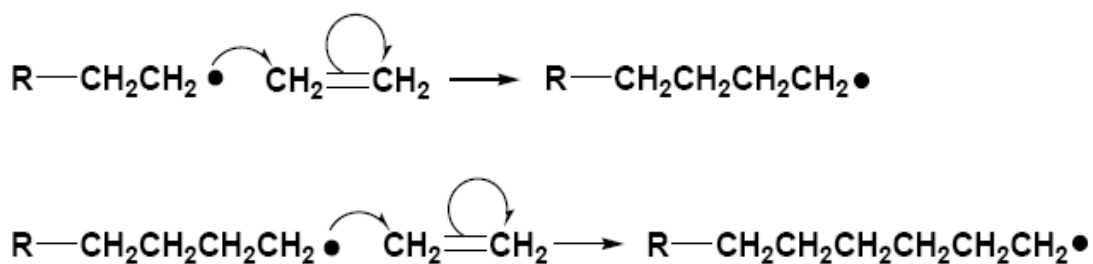
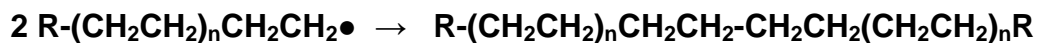


Abb. 6: Kettenwachstum

Es kommt zum Abbruch der Kettenreaktion, wenn der Radikalzustand beendet wird. Durch Kombination oder Disproportionierung bei Begegnung zweier Radikalen oder durch das Zusammentreffen des Kettenendes mit einem Initiatorradikal kann es zu einem solchen Abbruch kommen. Zusätzlich kann das Kettenwachstum durch fehlende Monomere gestoppt werden. Auch eine zu gering gewordene Konzentration von Monomeren, so dass nicht mehr genügend Energie für die Reaktion vorhanden ist, hat den gleichen Effekt. Nicht umgesetzte Monomermoleküle bleiben dann als Restmonomere im Kunststoff zurück [Spahl, 1991; Schulz 2003].

Kombination:



Disproportionierung:



Abb. 7: Abbruchreaktion durch Kombination und Disproportionierung

Ziel einer jeden Polymerisation ist ein hoher Umsetzungsgrad, denn es gilt:

Je höher der Umsetzungsgrad der Monomermoleküle ist, umso besser sind die mechanischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften der Kompositmatrix zu bewerten.

Ein drastischer Anstieg des Siedepunktes geht mit steigender Molmasse und Molekülgröße der Verbindungen einher [Eichner 1996]. Hochmolekulare Monomere, wie Bis-GMA, verflüchtigen sich daher weniger stark und sind für visköse Kunststoffzubereitungen mit langer Lagerstabilität besser geeignet. Mit steigender Molmasse und Kettenlänge wird die Polymerisationsschrumpfung deutlich reduziert [Eichner 1996]. An den Doppelbindungen der beiden endständigen MA-Gruppen findet die Polymerisation des Oligomers statt. Bis-GMA verfügt über zwei OH-Gruppen und zwei zentrale Benzolringe. Der mittlere Teil des Moleküls wird durch die Benzolringe verstärkt; die OH-Gruppen gehen Wasserstoffbrückenbindungen ein [Schulz 2003]. Da anorganische Füllkörper zusätzlich die Viskosität ansteigen lassen, muss der Kunststoff mit fließfähigeren Monomeren verdünnt werden. Somit lässt er sich besser applizieren. Hierzu finden Comonomere als Verdünnungsmittel, wie z.B. Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) und Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA), ihre Anwendung

[Schulz 2003; Anseth 1996]. Die endständigen MA-Gruppen besitzen keine OH-Gruppen, so dass aufgrund der reduzierten van-der-Waals-Kräfte eine gesteigerte Diffusionsfähigkeit der Monomere resultiert. Die Verdünnungsmittel führen durch die daraus resultierende geringere Viskosität des Komposits zu einer Steigerung der Molekülbeweglichkeit und somit zu einer Erhöhung des Gesamtumsatzes auf bis zu 70% [Pereira 2005; Anseth 1996]. Durch einen weiten Abstand der MA-Gruppen innerhalb der Molekülkette wird die Reaktivität gesteigert. Die chemische Resistenz und die Polymerfestigkeit nehmen durch den erhöhten Umsatz zu [Ehrenstein 1997]. Ein Nachteil der Verdünner ist die daraus resultierende höhere Polymerisations-schrumpfung, die durch die Dichte polymerisationsfähiger Doppelbindungen und durch abnehmendes Molekulgewicht wieder ansteigt [Schulz 2003; Anseth 1996].

Ein initialer Ausgleich der Volumenschrumpfung erfolgt durch Fließvorgänge (Prä-Gel-Zustand). Wird allerdings durch die Dichte des Netzwerks der Gelpunkt überschritten, ist der Spannungsausgleich durch Nachfließen von Material nicht mehr möglich. Es kommt zur Randspaltbildung.

Bei modernen Feinpartikel-Hybridkompositen wird das bifunktionale Molekül Urethandimethacrylat (UDMA) teilweise oder ganz an Stelle von Bis-GMA eingesetzt. UDMA wurde 1974 von FORSTER und WALKER durch die Reaktion von aliphatischem Diisocyanat mit Hydroxyalkylmethacrylat synthetisiert [Braden und Nicolson 1997].

Durch die fehlenden Phenylgruppen in UDMA weisen die Polymerketten eine gesteigerte Flexibilität und Festigkeit gegenüber dem Bowen-Monomer auf. In Dimethacrylatkunststoffen absorbieren alle Monomersysteme Wasser aus dem Umgebungsmilieu und unterliegen somit einer hygroskopischen Expansion zwischen 0,002 und 0,06% [Peutzfeldt 1997]. Diese Expansion wirkt der Randspaltbildung entgegen. Zusätzlich verursachen die Wassermoleküle einen hydrolytischen Abbau der Silanisierungsschicht zwischen Füller und Matrix mit Reduktion mechanischer Eigenschaften (z.B. Verschleißfestigkeit) [Schulz 2003].

Eine weitere Verminderung der Randspaltbildung und der Wasseraufnahme mit Erhalt der Festigkeitswerte erfolgte durch stark hydrophobe Materialien, meist hochfluoridierte Methacrylatmonomere und –präpolymere [Braden und Nicolson 1997].

Die neueste Entwicklung zur Schrumpfungsminderung bilden die ringöffnenden Systeme, sogenannte Silorane (siehe Abschnitt 3.5).

Initiatoren sind reaktionsfreudige Matrixbestandteile, die durch chemophysikalische Aktivierung in Radikale zerfallen [Braden 1997]. Durch sie wird die Vernetzungsreaktion gestartet, denn sie reagieren mit den Monomerdoppelbindungen zu langen Polymerketten. Trotz des geringen Anteils der Initiatoren wird ein entscheidender Einfluss auf den Polymerisationsgrad und somit auf die mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften des Materials ausgeübt [Tieke 1997]. Autopolymerisierende Systeme enthalten den Initiator (meist Dibenzoylperoxid (BPO) etc.) in der Katalysatorpaste. Die Basispaste enthält als Akzelerator ein tertiäres Amin [Braden und Nicolson 1997; Schulz 2003]. Durch den Akzelerator zerfällt das BPO in zwei gleiche Radikale [Viohl 1986]. Zusätzlich wird die Polymerisationsreaktion durch Öffnung der Doppelbindung des Monomermoleküls gestartet [Eichner 1996]. Ein Nachteil der chemischen Härtung ist die Anmischung mit 2 Pasten. So können Luftblasen entstehen, die zu Verfärbungen, verringerter Abrasionsfestigkeit und geringerer Konversionsrate führen können [Hellwig 1999].

Die durch Buonocore eingeführte *Lichthärtung* erleichterte die Verarbeitung [Buonocore 1973]. Photopolymerisierende Einkomponentenmaterialien konnten nach Weiterentwicklung mit neuen Initiatoren im sichtbaren Wellenbereich durch Halogenlampen bis zu 4mm Durchhärtungstiefe ausgehärtet werden [Reinhardt 1979]. Campherchinon (CC) ist der für dentale Zwecke am häufigsten eingesetzte Photoinitiator. Es ist ein α -Diketon, dessen Absorptionsspektrum in einem Wellenlängenbereich von 360-520nm liegt, wobei es bei einer Wellenlänge von 470 nm aktiviert wird. Dabei dient ein tertiäres Amin oder Phosphin als reduzierendes Agens. Es entsteht ein Komplex, der in Radikale zerfällt. Die Polymerisationsreaktion startet [Hellwig 1999; Schulz 2003].

Entscheidend für den Polymerisationsgrad der Doppelbindungen ist die Reaktivität der entstehenden Radikale. Durch die Konversationsrate werden die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Komposite größtenteils bestimmt [Ferracane 1986]. Nicht reagierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen haben nämlich einen plastifizierenden Effekt auf Polymere und sind anfälliger gegenüber Abbaureaktionen. Letztere können wiederum zu Verfärbungen, reduzierter Verschleißfestigkeit und MA-Freisetzung oder Formaldehyd-Freisetzung führen [Oysaed 1988; Ferracane 1994]. Bei einer optimalen Aushärtung entstehen also gute Materialeigenschaften. An der Oberfläche entsteht während der Aushärtung jedoch eine Sauerstoffinhibitionsschicht [Hellwig 1999]. Diese stört die Polymerisation bis zu 50 – 100 μm Tiefe

[Finger 1976]. Der Sauerstoff reagiert mit den wachsenden Ketten und bildet neue Radikale, die weniger reaktionsfreudig sind. Es kommt zum langsamen Polymerisationsstop. Durch Schutzgas, Gel, Überschussabtragung etc. kann die Sauerstoffinhibitionsschicht verhindert werden [Vankerckhoven 1982; Reinhardt 1978; Schulz 2003].

Inhibitoren sind Stabilisatoren und wirken einer vorzeitigen Polymerisation entgegen. Ungesättigte Monomere neigen bei der Lagerung zur langsamen Polymerisation, denn sie bilden Radikale durch mögliche Verunreinigungen, Luftsauerstoff, Licht oder Wärme. Die Reaktion der Inhibitoren mit vorzeitig entstehenden Radikalen führt zu einer verbesserten Lagerungsfähigkeit der Komposite [Eichner 1996]. Hydrochinon wirkt z.B. als Inhibitor, genauso wie Hydrochinonmonoethylether, Antioxidantien (wie Butylhydroxytoluol (BHT)) oder Eugenol. Inhibitoren dürfen allerdings nicht in zu großen Mengen beigelegt werden, da sie einer gewollten Polymerisationsreaktion erstmals entgegenwirken.

Photostabilisatoren verhindern Verfärbungen durch Tages- oder UV-Licht. Beispiele sind Hydroxymethoxybenzophenon, Hydroxymethylphenylbenzotriazole und Phenylsalizylat. Die Aufgabe von diesen zugesetzten Lichtschutzmitteln, sogenannte UV-Stabilisatoren, ist es, Licht unterhalb von 350 nm möglichst vollständig zu absorbieren. Die Absorption des UV-Lichts und dessen Umwandlung in Wärme erfolgt dabei durch ihre konjugierten Doppelbindungen und aromatischen Ringstrukturen [Viohl 1986; Schulz 2003].

Zur Farbgebung werden den Kompositen anorganische und organische *Pigmente* zugesetzt. Metalloxide, meist Eisen- und Titanoxide [Eichner 1996] bilden dabei die anorganischen Pigmente. Sie müssen über gute Farbstabilität bei Wärme und chemischen Einflüssen verfügen. Fluoreszierende Agentien verleihen dem Material die nötige Fluoreszenz [Eichner 1996].

3.2.2.2 Anorganische Komponente

Hauptbestandteile der Füllstoffe sind Gläser, Quarze und Siliziumdioxide mit beigemengten Metalloxiden. Die Füllkörpergröße kann zwischen 1-100 µm bis hin zu 2-4 nm betragen [Powell 1992]. Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Kompositmatrix, wie z.B. die Druck- und Zugfestigkeit, werden durch die Zugabe von Füllstoffen verbessert [Menges 1990; Eichner 1996].

Eine Einteilung der klassischen Kompositmaterialien nach der Größe der Füllkörper und nach dem Materialtyp [Ernst] kann z.B. folgendermaßen aussehen:

- Makrofüllerkomposite
- Mikrofüllerkomposite
- Hybridkomposite
- Nanokomposite
- Matrix-modifizierte Kompositmaterialien
 - Kompomere
 - Ormocere
- Schrumpfreduzierte Komposite – Silorane

Zu den Makrofüllern zählen splitterförmige Füllstoffe mit einer Korngröße von 0,1 und 100 μm aus zermahlenem Quarz, Glas oder Glaskeramiken sowie gefällten Silikaten. Die mittlere Korngröße der konventionellen Makrofüller liegt zwischen 1,5 und 5 μm [Hellwig 1999; Schulz 2003]. Unter Mikrofüllern versteht man Füllstoffe mit einer Größe unter 0,1 μm . Die durchschnittliche Korngröße liegt bei 0,007 – 0,04 μm . Größtenteils bestehen die Mikrofüller aus kleinstteiligen, hochdispersen SiO_2 -Partikeln, die beispielsweise durch Hydrolyse von Siliuziumtetrachlorid in der Knallgasflamme synthetisiert werden [Eichner 1996].

Entwicklung und Fortschritt:

Die zuerst entwickelten *Makrofüllstoff-Komposite* wiesen eine mangelhafte Oberflächeneigenschaft und eine geringe Verschleißfestigkeit auf. Sie waren nicht gut zu polieren und hatten somit stets eine raue Oberfläche vorzuweisen, was die Plaqueanlagerung begünstigte.

Mit den danach entwickelten *mikrogefüllten Kompositen* kam es zu einem Durchbruch bezüglich der Oberflächenqualität und Polierbarkeit. Durch die höhere Dichte der Füllkörper ließen sich Vorteile im Verschleißverhalten und höhere Druckfestigkeiten erzielen. Allerdings verdickten die Mikrofüller das Material, weswegen nun eine höhere Polymerisationsschrumpfung vorlag. Außerdem war durch die kleineren Füllstoffe die Festigkeit des Materials im Vergleich zu den Makrofüllern beschränkt. Eine geringere Biegefestigkeit, geringere Härte und ein niedriger Elastizitätsmodul waren die Folgen [Calais 1988].

Zu einer weiteren Verbesserung führte die Entwicklung von *Hybridkompositen*. Sie bestehen aus einem Gemisch von anorganischen Füllern und Glasfüllern mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1 μm . Allerdings befinden sich auch Partikel mit

über 1 Mikrometer Größe in dem Material, was zu einer etwas schlechteren Politur führt. Dadurch ist ein hoher Füllergehalt gewährleistet, was zu einer hohen physikalischen Festigkeit, einer geringeren Wasseraufnahme und einer reduzierten Polymerisationsschrumpfung geführt hat [Germain 1985].

Das Verhältnis von Füllergöße und Verschleißfestigkeit zeigt: Mikrogefüllte Komposite weisen eine höhere Verschleißresistenz auf als Hybridkomposite. Kleinere Partikel führen zu einer Verschleißverringern. Durch die Verwendung von Glasmikrofüllern konnte die Abrasionsresistenz deutlich verbessert werden, was diese Materialien für Kavitäten im Seitenzahnggebiet geeignet werden lässt.

Insgesamt verleihen die verschiedenen Füllerarten einem Komposite spezifische Eigenschaften: Mikrofüller führen zu einer hohen Verschleißfestigkeit und einer guten Polierbarkeit; Makrofüller hingegen stehen für eine hohe physikalische Festigkeit und geringe Polymerisationsschrumpfung, sind allerdings auch für einen hohen Verschleiß und eine raue Oberfläche verantwortlich [Eichner 1996]. Bei der Polymerisation schrumpft nur die Kunststoffmatrix. Der Füllkörper bleibt formstabil. Ein hoher Füllkörperanteil reduziert deshalb die Schrumpfung.

Bei den Präpolymeren werden die Nachteile der unterschiedlichen Materialtypen ausgeglichen: Ein mikrogefülltes Komposit wird ausgehärtet und auf Makrofüllerkorngröße feingemahlen. Dadurch erhält das Material die physikalischen Eigenschaften eines Hybridkomposits.

Durch den Einsatz der *Nanotechnologie* wurden Materialien mit neuen Eigenschaften entwickelt. Die Füllkörper dieser Technologie werden bei Dimensionen von 0,1 bis 100 Nanometer eingesetzt. Ein solches Komposit verfügt über eine gute Polierbarkeit mit der Festigkeit eines Hybridkomposits.

Der größte Unterschied zu den traditionellen Hybridkompositen besteht in den Füllstoffen, den Nanofüllern. Der relativ hohe Füllstoffanteil in Hybridionomeren macht das Komposit widerstandsfähiger. Nanocluster Füllstoffe sind einzelne, verbundene Nanopartikel. Die Agglomeration zeigt sich als eine einzelne Einheit, welche die Stärke und den Füllstoffgehalt anhebt.

3.2.2.3 Verbindungsagentien der organischen und anorganischen Komponenten

Eine Benetzung der Füllpartikel durch die organische Phase sowie eine Herstellung einer chemischen oder mechanischen Verbindung zu den Partikeln führt zu einer guten Verbindung zwischen Matrix und Füller [Eichner 1996].

Versuche zur Haftverbesserung erfolgten durch mechanische Retentionsmechanismen, wie Oberflächenaufrauung, Nutzung von Unterschnitten oder Anätzung der Partikel zur Oberflächenvergrößerung. Eine chemische Anbindung der anorganischen Füllkörper an die organische Polymermatrix kann nur durch ein Kopplungsagens erfolgen. Dieses Kopplungsagens muss gleichzeitig hydrophile und hydrophobe Bauteile aufweisen. Monomere wie Bis-GMA sind hydrophob. Die Bis-GMA-Moleküle benetzen daher die SiOH-Oberfläche nicht ausreichend. Behandelt man die Füllpartikel mit einem trifunktionellen Organsilan (Bsp: 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilanol (MPS)), wird die hydrophile SiOH-Oberfläche hydrophobiert und durch eine Esterreaktion chemisch (über Si-O-Bindungen) an den Füllstoff adaptiert [Schulz 2003].

Zuerst wird das Silan in der Silanisierungsreaktion zum Silanol hydrolysiert [Eichner 1996]. Über spezielle Verteilungsprozesse wird das Silanol auf die anorganischen Füller gebracht. Durch Wärme kommt es zur Wasserabspaltung und zum Aufbau kovalenter Sauerstoffbrückenbindungen zwischen Silanol und der Füllstoffoberfläche [Bowen 1963; Schulz 2003] (vgl. Abb. 8).

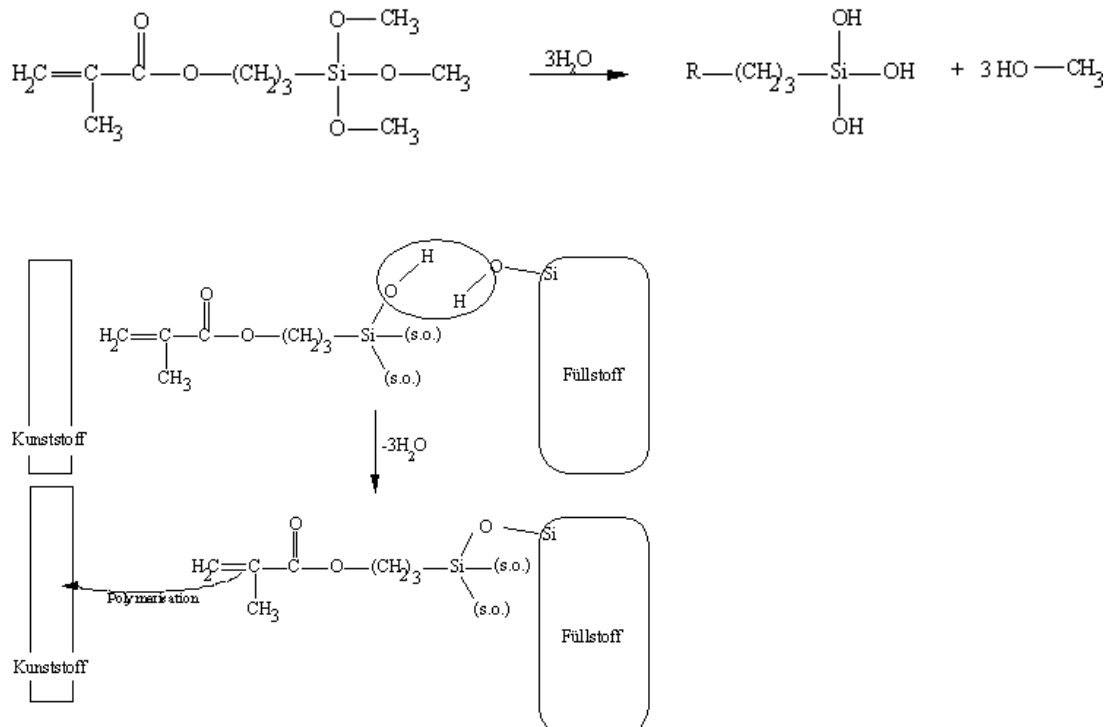


Abb. 8: Mögliche Silanisierung

Die freien endständigen Methacrylatgruppen des MPS-Moleküls können mit dem Matrixkunststoff kovalente C-C-Bindungen eingehen. Das Silan wird in das Polymergeflecht eingebunden [Schulz 2003].

Die erhöhte Abrasionsfestigkeit und Zugfestigkeit sowie die erhöhte Beständigkeit der Komposite gegen hydrolytische Abbauvorgänge sind wesentliche Auswirkungen der Silanisierungsreaktion [Beatty 1995].

3.2.3 physikalische Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften der Kompositmaterialien werden u.a. folgendermaßen beschrieben, eingeteilt und getestet:

Die *Formänderungsfestigkeit* eines Materials ist definiert als die Belastungsfähigkeit, bei der das Spannungs-Verformungs-Verhältnis des Materials nichtlinear wird [Dentsply 2003]. Dieses nichtlineare Verhalten ist auf plastisches Fließen oder Rissbildung im Material zurückzuführen. Die Formänderungsfestigkeit ist deshalb gleichbedeutend mit der stärksten Belastung, der ein Material ausgesetzt werden kann, bevor eine bleibende Verformung eintritt. Bei dentalen Füllungsmaterialien ist weder ein Fließen, noch eine Rissbildung erwünscht.

Die *Druckfestigkeit* eines Materials ist die Druckbelastung, bei der ein Totalversagen eintritt [Dentsply 2003; Eichner 1996]. Mit Hilfe der Druckfestigkeitsmessung wird häufig auf einfache Weise kontrolliert, ob der Glasfüllstoff korrekt silanisiert und die Paste gleichförmig und frei von Luftblasen oder anderen Unregelmäßigkeiten ist.

Die *Biegefestigkeit* eines zahnärztlichen Materials ist eine wichtige Eigenschaft, da das Material möglicherweise in dünnen Schichten oder an schlecht abgestützten Kanten verwendet wird, an denen Biegekräfte auftreten. Als Biegefaktor wird das Verhältnis der Biegefestigkeit zur Zugfestigkeit bezeichnet [Eichner 1996].

Der Biegemodul ist ein Maß für die Elastizität eines Materials und damit eine wichtige Größe. Füllungsmaterialien sollen weder zu elastisch noch zu starr sein [Dentsply 2003].

Eine übermäßige *Polymerisationsschrumpfung* trägt zu Mikroundichtigkeiten an Füllungsrandern bei. Das kann von einer postoperativen Sensibilität bis zur Zahnfraktur führen. Bei der Polymerisation schrumpft nur die Kunststoffmatrix. Der Füllkörper bleibt formstabil. Ein hoher Füllkörperanteil reduziert deshalb die Schrumpfung (siehe oben).

Eine geringfügige *Ausdehnung* kann hilfreich sein, da sie zur Relaxation der Polymerisationsspannung beiträgt, im Übermaß kann die Ausdehnung aber eine nach außen gerichtete Kraft und somit Zahnschmerzen verursachen. Unter Wassereinfluss dehnen sich Komposite aus, sie quellen auf. Die dabei entstehende Expansion wird z.B. mit Hilfe eines Lasermikrometers gemessen.

Eine niedrige *Verschleißrate* bedeutet, dass keine Niveauveränderungen und kein massiver Materialverlust in der Füllung auftreten. Je niedriger die Verschleißrate also ist, umso besser ist das Füllungsmaterial. Der ACTA Verschleißtest nach de Gee setzt z.B. den auf einem Rad befestigten Werkstoff mittels einer Rotation und einem zweiten Rad einer breiigen Masse aus, welche dadurch eine abrasive Wirkung entfaltet [Schulz 2003]. Der Materialverlust wird mit einem Profilmeter gemessen.

Unter dem Begriff *Härte* versteht man den Widerstand, den ein Werkstoff dem Eindringen eines härteren Körpers entgegensetzt [Eichner 1996].

Die klinische Bedeutung der *Oberflächenhärte* ist schwer zu definieren, jedoch wird eine harte Oberfläche i.A. weniger stark durch Abrasion geschädigt, als eine weiche. Bei der Bestimmung der *Barcol-Härte* wird eine federbelastete Nadel in das Testmaterial gedrückt und danach die Eindringtiefe gemessen, da diese proportional zur Härte ist [Dentsply 2003]. Bei der *Vickershärtebestimmung* wird als Eindringkörper eine Diamantpyramide benutzt [Eichner 1996]. Diese wird mit einer festgelegten Belastung in die Oberfläche des Materials gedrückt. Die Eindringtiefe wird mittels Tabellen in Härtewerte umgerechnet.

Eine geringe *Rautiefe* einer Füllung ist für die ästhetische Wirkung sowie für das angenehme Tragegefühl einer Füllung wichtig.

Die *Röntgenopazität* eines Füllungsmaterials muss die von Schmelz und Dentin übersteigen, so dass eine Füllung auf dem Röntgenbild sichtbar wird. Je höher die Röntgenopazität eines Füllungsmaterials ist, desto leichter ist es erkennbar.

Der *Glasübergang* und weitere physikalische Eigenschaften sind im Kapitel Thermoanalytische Grundlagen (Kapitel 2) näher beschrieben.

3.2.4 Anwendung

Für plastische Restaurationen der Klassen I - V lassen sich Feinpartikelhybridkomposite routinemäßig verwenden. Die marginale Adaptation und die Volumenbeständigkeit, das ästhetische Erscheinungsbild, Röntgenopazität, Abriebfestig-

keit und die Verarbeitung sprechen eindeutig für die Verwendung dieser Materialgruppe.

Kommt es jedoch nicht so sehr auf die physikalischen Eigenschaften, sondern mehr auf die Ästhetik an, so lassen sich nach wie vor Mikrofüllerkomposite verarbeiten.

Für Aufbaufüllungen werden chemisch härtende Komposite verwendet [Hellwig 2003].

Die Art der Lichtquelle (Intensität, Wellenlänge), der Abstand der Lichtquelle, die Zusammensetzung des Komposits und dessen Farbe haben Einfluss auf die Polymerisation [Hellwig 2003].

3.2.5 Beispiele

Filtek Supreme® von 3M ESPE

Produktbeschreibung:

Filtek Supreme ist ein lichthärtendes Nanokomposit. Das Material kann bei Kavitäten der Klasse I, II und V eingesetzt werden [1, 3M ESPE].

Zusammensetzung:

Filtek Supreme XT besteht aus TEGDMA, UDMA und Bis-EMA. In Filtek Supreme befinden sich 2 unterschiedliche Typen von Nanofüllern (5-75 nm) und Nanocluster [1, 3M ESPE].

Sinfony® von 3M ESPE

Produktbeschreibung :

Sinfony ist ein lichthärtendes Kronen- und Brücken-Verblendmaterial und wird in keramikähnlicher Schichtung aufgebracht. Chemisch gesehen ist es ein Mikrohybridkomposit [4, 3M ESPE].

Tetric Evo Ceram® von IVOCCLAR-VIVADENT

Produktbeschreibung:

Tetric Evo Ceram ist ein lichthärtendes Mikrohybridkomposit. Das Einsatzgebiet erstreckt sich von Füllungen der Kavitätenklassen I-V [Ivoclar-Vivadent].

Zusammensetzung

Tetric Evo Ceram ist eine Paste aus Dimethacrylaten (mit < 10 % Bis-GMA, <4 % Triethylenglycoldimethacrylat und < 8 % Urethandimethacrylat), anorganischen Füllern, Ytterbiumtrifluorid, Initiatoren, Stabilisatoren und Pigmenten.

3.3 Kompomere

3.3.1 Allgemein

Die Bezeichnung Kompomer ist durch die Verschmelzung der Worte KOMPOsit und IonoMER entstanden.

3.3.2 Historisches

Bis in die 70er Jahre des 20. Jahrhunderts basierten Füllungen auf Silikatzementen. Sie waren zahnfarben und gaben Fluorid zur Sekundärkariesprophylaxe frei. Allerdings zeigten sie eine geringe Festigkeit. Zur Materialverbesserung wurde die Phosphorsäure durch Polykarbonsäure ersetzt, wodurch die Glasionomere entstanden sind. Der Vorteil gegenüber den Kompositen besteht in der Fluoridionenfreigabe. Die Vereinigung der Eigenschaften von Komposit und Glasionomer führte zur Entwicklung der Kompomere. Sie gehören zur Gruppe der Einkomponentenmaterialien.

3.3.3 Aufbau der Kompomere

Bei den Kompomeren handelt es sich um polyalkensäure-modifizierte Komposite mit Glasionomerzement-Komponenten. Die *chemische Zusammensetzung* dieses Werkstoffes gliedert sich in 3 Teile: die organische Matrix, anorganische Füllstoffe (bis zu 80% mit einer Größe zwischen 0,1 μm und 10 μm) und Additiva [Hellwig 2003].

Die *organische Matrix* besteht aus einem Monomer mit freien Doppelbindungen (UDMA, ggf. weitere typische Kompositmonomere) und Dicarbonsäure (Säure-Basen-Reaktion) mit polymerisationsfähigen Doppelbindungen (Methacrylatgruppen). Aluminium-Fluorsilikatgläser sowie Füller aus der Komposittechnologie bilden die *anorganischen Füllerstoffe*. Als *Additive* fungieren Photoinitiatoren (Campherchinon), Stabilisatoren und Pigmente [Schulz 2003]. Durch amphiphile Matrixmonomere wird die Adhäsion erhöht: die polymerisierbaren Methacrylatgruppen knüpfen an die Kompositmatrix an und die Dicarbonsäuregruppe sorgt für den Verbund zwischen Glas und Zahn [Schulz 2003]. Kompomerfüllungen können Fluorid freisetzen. Die Fluoridfreisetzung beruht in erster Linie auf dem Fluoridgehalt der beigefügten Fluorsilikat-Füllkörper.

3.3.4 Anwendung

Kompomere werden, ähnlich wie Komposite, mit Adhäsivsystemen verarbeitet. Sie sind meist als Ein-Komponenten-Materialien erhältlich und weisen eine gute Röntgenopazität auf.

Die Kompomere werden, genau wie die Komposite, durch Lichtpolymerisation ausgehärtet. Jedoch enthalten die Kompomere vor dem Abbinden kein Wasser, wodurch die Säure-Base-Reaktion erst dann stattfinden kann, wenn das Material Wasser aufnimmt. Allerdings muss der Werkstoff während der radikalischen Polymerisation vor Wasserzutritt geschützt werden.

Während der ersten 5 Minuten beträgt die Polymerisationsschrumpfung ca. 2-3 Vol. % und danach quillt das Material durch Wasseraufnahme. Dabei ist jedoch unklar, ob die Schrumpfung durch die Quellung ausgeglichen werden kann [Peutzfeldt 1997].

Kompomere sind bzgl. der Zug- und Biegefestigkeit, der Oberflächenbearbeitung und der farblichen Adaptation in etwa mit den Kompositen gleichzusetzen, jedoch ist die Druckfestigkeit und die Abrasionsfestigkeit bei Kompomeren geringer [Hickel 1997]. Kompomere weisen außerdem einen ähnlichen Elastizitätsmodul wie die Mikrofüllerkomposite auf.

Ein Vergleich zwischen den einzelnen Materialklassen:

Materialklasse	1.Merkmal	2.Merkmal	3.Merkmal
Glasionomer	Reaktives Fluorid freisetzendes Glas	Polysäuren	Wasser
Komposit	Nicht-reaktives Glas	Monomer	
Kompomer	Reaktives Fluorid freisetzendes Glas	Saures Monomer	Wasser aus der Umgebung

Tabelle 6: Materialklassen [Dentsply 2003]

3.3.5 Beispiel

Dyract X® von DENTSPLY

Produktbeschreibung:

Dyract ist ein lichtpolymerisierbares Kompomer-Füllungsmaterial. Es wird mittels einer Säure-Ätz-Technik in der Kavität befestigt [Dentsply 2003].

Zusammensetzung:

Die Harzmatrix von Dyract X ist eine Mischung aus mehreren Methacrylat-Harzen (Bisphenol-A-Dimethacrylat, Urethan-Harz, TEGDMA und Trimethylpropan-Trimethacrylat) [Dentsply 2003]. Die Matrix besteht aus dem Photoinitiator Campherchinon und dem Beschleuniger Dimethylaminobenzoessäure-Ethylester. Der Füllstoff ist Strontiumfluorid-Glas mit einer mittleren Partikelgröße von 0,8 µm.

3.4 Ormocere

3.4.1 Aufbau der Ormocere

Dentalormocere können werkstoffkundlich zwischen anorganischen und organischen Polymeren eingeordnet werden [Schulz 2003]. Ormocere (organically modified ceramic) besitzen eine Matrix, die einen anorganischen, bereits vorpolymerisierten, Anteil enthält. Letzterer ist mit organischen Methacrylatgruppen versetzt. Beide Anteile vernetzen sich nach dem Polymerisationsstart.

Der Aufbau der Matrix leitet sich von der Netzstruktur des Kieselglases mit Si-O-Si-Bindungen ab [Wolter 1994], in das partiell Si-C-Bindungen eingebaut werden. Ein kurzes vernetzbares Verbindungssegment bindet einen organischen polykondensierten Anteil an die Polysiloxane der Matrix [Wolter 1992; Schulz 2003].

Ormocere bestehen aus drei verschiedenen Hauptbestandteilen, die für die Eigenschaften der Ormocere zuständig sind. Die organischen Polymere, die Polysiloxane und die Gläser oder die Keramik bilden dabei die Hauptbestandteile.

Der Ormocer-Matrix sind Füllstoffe, Additiva sowie Dimethacrylate zugesetzt. Das Füllkörpersystem entspricht weitgehend dem moderner Hybridkomposite und wird mit einer chemischen Verbundphase nach photochemischer Aktivierung an die Matrix gekoppelt. Als Füllstoffe dienen Bariumglas und ein modifiziertes Apatit. Sie beeinflussen die thermische und chemische Stabilität des Materials [Voco 1999].

Wie bei den Kompositen und Kompomeren wird die Reaktion mit Licht ausgelöst.

Die Polymerisationsschrumpfung liegt im Bereich von modernen Feinpartikelhybrid-Kompositen [Hellwig 2003].

3.4.2 Vor- und Nachteile

Mit einem Elastizitätsmodul von 10-17 GPa zeigten Ormocere deutlich höhere Werte als verfügbare Komposite mit einem durchschnittlichen E-Modul von ca. 10 GPa [Wolters 1994].

Aufgrund von niedrigeren Abrasionswerten eignen sich Ormocere als Füllungsmaterial im Seitenzahnbereich [Bauer 1995] und sind wegen des geringeren Restmonomergehalts nach der Aushärtung weniger toxisch. Die reaktiven organischen Molekülanteile, insbesondere die allergischen Methacrylate, sind fest an die Ormocermatrix gebunden. Aber auch die Ormocere müssen mit einem Adhäsivsystem verarbeitet werden, was das toxikologische Potential beeinträchtigen kann.

3.4.3 Anwendung

Das Einsatzgebiet ist dasselbe wie bei Kompomeren, Kompositen und Amalgam.

3.4.4 Beispiel

Admira® von Voco

Produktbeschreibung:

Admira ist ein lichthärtendes Füllungsmaterial auf Ormocer Basis. Es ist indiziert für Füllungen der Klassen I bis V.

3.5 Silorane

3.5.1 Allgemein

Forschungen bezüglich chemischer Weiterentwicklungen mit ringöffnenden Systemen zur Erzeugung schrumpfungsarmer Materialien werden derzeit vorangetrieben. Erste Erfolge wurden mit bicyklischen Monomeren erzielt, deren Ringstrukturen sich bei der Polymerisation öffnen [Guggenberger 2000]. BAILEY entwickelte eine Reihe solcher Monomere, wie Spiroorthoester, Spiroortholactone, bicyklische Lactonketale oder ungesättigte Diketale von Benzochinon. Diese Monomere zeigten bei der Polymerisation kaum Volumenschrumpfungen, sondern teilweise eine geringfügige Expansion [Bailey 1990; Schulz 2003].

Weitere Experimente mit cycloaliphatischen Oxiranen lieferten zwar gute Polymerisationseigenschaften, jedoch nur mäßige Festigkeitswerte. Somit beschränkte sich die

Anwendung auf die Endodontie und temporäre Füllungsmaterialien [Guggenberger 2000; Schulz 2003].

Silorane sind eine neue Klasse von ringöffnenden Monomeren, mit einer neuen Chemie. Dieser Typ von Monomeren kann chemisch als eine Verschmelzung von Siloxanen und Oxiranen angesehen werden, mit den Vor- und Nachteilen beider Stoffe. Silorane sollen neue hochreaktive und biokompatible Füllungswerkstoffe mit einer sehr geringen Polymerisationsschrumpfung darstellen.

3.5.2 Aufbau der Silorane

Ein Siloran wird aus den Gruppen der Oxirane und Siloxane synthetisiert [Büttinghaus]. Bei der Betrachtung der Materialeigenschaften der Silorane ist das von den Siloxanen stammende Rückgrat für die Hydrophobizität verantwortlich, wohingegen die zykloliphatische Seite eine geringere Schrumpfung und eine hohe Aktivität verspricht.

Die kationische Polymerisation ist chemisch gesehen völlig verschieden von der wohl bekannten radikalischen Polymerisation heutiger Dentalwerkstoffe. Dieser Unterschied verlangt ein neues Photoinitiatorensystem. Die Entwicklung eines neuen Initiatorensystems für die kationische Polymerisation von Siloranen resultierte in einem 3-Komponenten-System aus einem Iodonium-Salz, einem Amin-Accelerator und Campherchinon als lichtsensitive Komponente. Die Umwandlung des Monomers zum Polymer wird durch ein Redox-Initiator-Akzelerator-System gestartet [Schulz 2003].

Die Siloranmatrix soll durch eine Silanschicht in Siloran-Kompositen vor reaktiven Füllern schützen, damit eine verfrühte Polymerisation verhindert wird.

3.5.3 Vor- und Nachteile

Durch die neuartige, ringöffnende Chemie eines Silorans lassen sich theoretisch Komposite ohne Volumenschrumpfung herstellen. Nach Weinmann wird aber wegen der grundsätzlich stattfindenden Wasseraufnahme ein Wert von etwa 1,0% als ideal angesehen [5, 3M ESPE]. Außerdem wird den Siloranen Biokompatibilität, Hydrophobie und eine hohe Reaktivität zugeschrieben [Büttinghaus]. Wenn man die Zytotoxizität betrachtet, sind sie vergleichbar mit typischen Methacrylatmonomeren, bei denen man über eine lange in vivo Erfahrung in der Zahnmedizin verfügt. In drei unabhängigen Testsystemen zeigte sich kein mutagenes Potential [Guggenberger 2000].

Die neuartige Matrix aus Siloran erfordert aber auch die Entwicklung neuer, angepasster Bonding Systeme (Guggenberger & Weinmann 2000) [Denner 2003].

Vergleich des Reaktionsmechanismus von Siloranen und Kompositen:

Die geringere Volumenschumpfung beim Siloran im Vergleich zum Komposit lässt sich folgendermaßen veranschaulichen:

Der entscheidende Vorgang findet auf molekularer Ebene statt. Bei der Polymerisation eines Silorans verbinden sich „ringöffnende“ Monomere, indem sie sich öffnen, abflachen und sich zueinander hin ausdehnen. Das Ergebnis ist eine geringere Volumenschumpfung im Vergleich zu Kompositen auf Methacrylat-Basis [5, 3M ESPE]. Bei den methacrylatbasierten Kompositen verbinden sich die Moleküle, indem sie sich in einer linearen Reaktion dicht aufeinander zubewegen. Das Ergebnis ist ein Verlust an Volumen, das Komposite schrumpft [5, 3M ESPE].

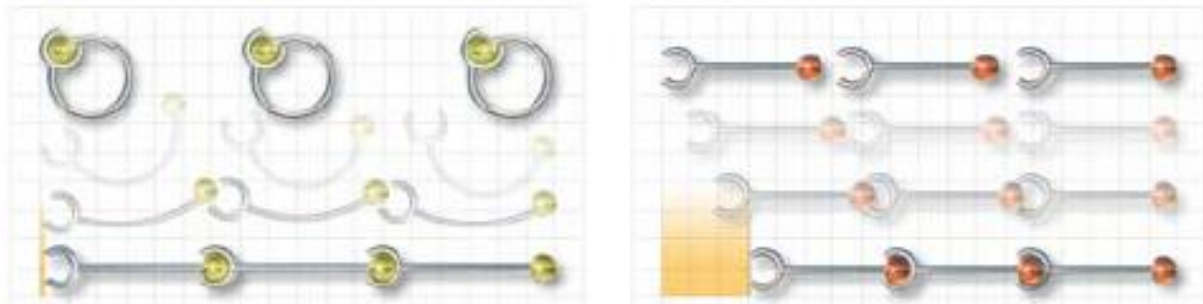


Abb. 9: Reaktionsmechanismus beim Siloran und beim Komposit [5, 3M ESPE]

Als ein Nachteil muss angesehen werden, dass das Adhäsivsystem nicht mit anderen Kompositen kombinierbar ist.

3.5.4 Anwendung

Die Polymerisation kann mit einer normalen dentalen Polymerisationslampe ausgelöst werden. Jedoch muss ein spezielles Adhäsivsystem benutzt werden.

3.5.5 Beispiel

Filtek Silorane® von 3M ESPE [5, 3M ESPE]

Produktbeschreibung:

Für die Anwendung wird ein spezielles, selbstätzendes Adhäsiv benötigt.

Indikation:

Durch seine Druckfestigkeit wird es bei kaukrafttragenden Restaurationen verwendet.

4 Material und Methoden

4.1 Aufgabenstellung

Das Thema dieser Arbeit lautete: Thermische Analyse – Möglichkeiten zur Untersuchung von dentalen Kunststoffen. In verschiedenen Experimenten wurden fünf lichthärtende Materialien mittels Dielektrischer Analyse (DEA), Dynamischer Differenzialkalorimetrie (DDK) bzw. Differential Scanning Calorimetry (DSC) und Dynamisch mechanischer Analyse (DMA) bezüglich ihrer Materialeigenschaften getestet. Dadurch konnten wichtige Erkenntnisse über die Materialeigenschaften bezüglich des Vernetzungs- und Aushärtungsverhalten verschiedener Photopolymere erzielt werden. Die Ergebnisse der unterschiedlichen thermischen, mechanischen und dielektrischen Analysemethoden wurden miteinander verglichen und in Zusammenhang gebracht. Zur Auswertung diente dabei das Netzsch Proteus-Analyse-Programm.

Die Materialien wurden so gewählt, dass mehrere unterschiedliche Materialklassen abgedeckt wurden. So konnten auch Erkenntnisse über die Polymerisationseigenschaften unter Berücksichtigung der Chemie der einzelnen Materialien/-klassen gewonnen werden.

Um die Einflüsse des Vernetzungsprozesses in Echtzeit mit einer hohen Datenerfassungsrate mitverfolgen zu können, wurde eine Photo-Differential-Scanning Calorimetry und eine Dielektrische Analyse durchgeführt. Durch den Einsatz der Dynamisch-Mechanischen Analyse konnten die mechanischen Eigenschaften getestet werden.

4.2 Versuchsdesign im Überblick

Allgemeines zu den Versuchen

Bei Versuchen mit flüssigen bis zähflüssigen Materialien mussten Versuchsanordnungen getroffen werden, die eine identische Dimensionierung, gleiche Rahmenbedingungen und minimale Randeffekte gewährleisteten. Durch Temperaturprogramme, Belichtungsgeräte, geschlossene Systeme, Frequenzwahl und durch

identische zeitliche Abläufe waren gleiche Bedingungen gegeben. Eine ausreichende Isolierung der Formen und Stempel verringerte mögliche Randeffekte.

Mit folgenden Geräten wurden die in Abb. 10 beschriebenen Versuche durchgeführt:

- Für die Dielektrische Analyse wurde das DEA 231/1 Epsilon®-Gerät mit einem Frequenzbereich von 10Hz bis 10000Hz und einem Logarithmus Ionenviskositätsbereich von 4 Ocm bis 11 Ocm verwendet.
- Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) wurde mit dem DSC 204 F1 Phoenix® mit UV-Aufsatz durchgeführt. Das NETZSCH DSC 204 Phoenix-Gerät arbeitet nach dem Wärmestromprinzip und ist symmetrisch aufgebaut und homogen beheizt.
- Für die Dynamisch-mechanische Analyse wurde das Photo-DMA 242®-Gerät von Netzsch mit einem Temperaturbereich von -100°C bis 500°C und einer Kraft bis 16N verwendet. Die Frequenzen konnten bei diesem Gerät zwischen 0,01 und 100 Hz gewählt werden.

Für die Polymerisation der Materialproben wurde eine Elipar-Trilight-Polymerisationslampe verwendet. Diese Lampe von der Firma 3M ESPE emittierte Licht im Wellenlängenbereich von 400-500 nm. Sie eignete sich daher zur Polymerisation der verwendeten und getesteten Dentalpräparate. Für die DMA-Versuche wurde die Lampe mit einem verlängerten Lichtleiter ausgestattet. Der Lichtleiter wurde für die Versuche regelmäßig gereinigt.

Die in Abb. 10 dargestellten Versuche wurden durchgeführt.

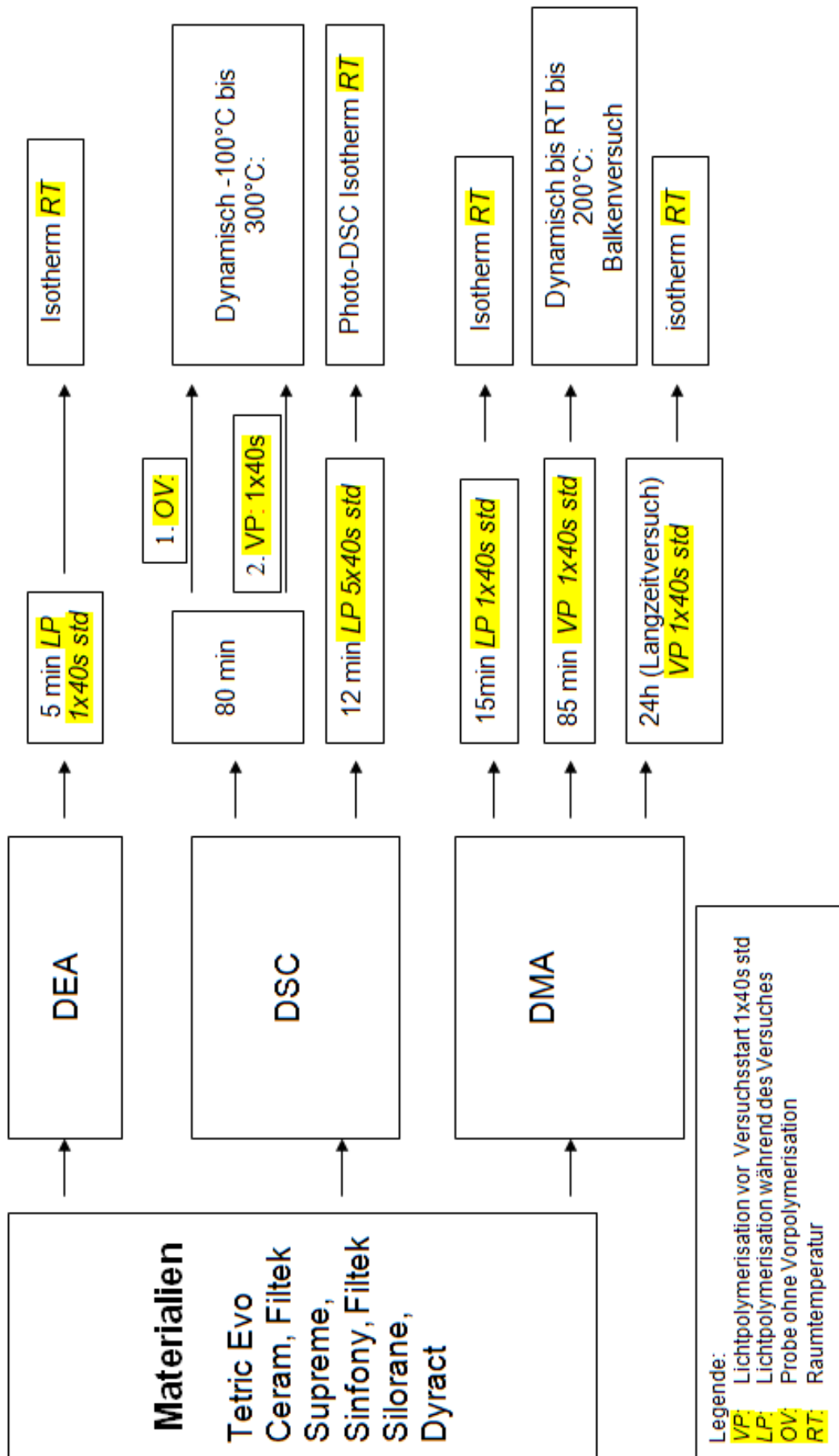


Abb.10: Versuchsübersicht

4.3 Materialauswahl

Folgende Materialien wurden im Rahmen dieser Arbeit getestet:

Material	Materialtyp
3M ESPE Filtek Supreme®	Nanokomposit
3M ESPE Sinfony®	Feinpartikelkomposit
IVOCLAR-VIVADENT Tetric® Evo Ceram	Mikrohybridkomposit
3M ESPE Filtek Silorane®	Siloran
DENTSPLY Dyract® X	Kompomer

Tabelle 7: verwendete Materialien

Mit dieser Auswahl wurde ein großes Materialspektrum abgedeckt. Somit können die einzelnen Materialtypen miteinander verglichen und Erkenntnisse über die Eigenschaften gewonnen werden.

4.4 Versuchsdurchführung und Auswertung

4.4.1 Dielektrische Analyse (DEA)

Bei den DEA-Versuchen wurde die Änderung der Ionenviskosität während der Lichtpolymerisation untersucht.

Benötigt wurden für diesen Versuch: ein DEA-231/1 Epsilon-Gerät, eine Elipar-Trilight Polymerisationslampe, ein IDEX-Sensor, eine Glasplatte und Tape. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 11 dargestellt.

Versuchsbeschreibung

Bei dem verwendeten DEA-Gerät vom Typ DEA 231/1 Epsilon wurden alle Untersuchungen bei Raumtemperatur (25°C) durchgeführt. Für die spätere Polymerisation mit der Elipar-Polymerisationslampe wurde eine Lampenvorrichtung befestigt. Auf dem IDEX-Sensor wurde zentral eine Fläche von 5 mm Durchmesser mit einem Tape umrahmt. Das Tape wurde in mehreren Lagen aufgebracht, bis eine Höhe von 2 mm erreicht wurde. Nun wurde das zu testende Material in die abgeklebte Fläche auf dem IDEX Sensor eingestrichen und verdichtet. Eine Glasplatte wurde aufgelegt. Sie diente zur Verhinderung der Sauerstoffinhibitionsschicht. Die Probendicke entsprach nun der Dicke der Lagen des Tapes und betrug 2 mm, der Probendurchmesser 5 mm. Der Abstand der Polymerisationslampe zur Probe betrug ca. 2 mm. 10 s nach dem Versuchsstart wurde die Probe für 40 s (std - Einstellung) mit der Elipar-Trilight Polymerisationslampe belichtet. Nach 5 min Gesamtlaufzeit war der Versuch beendet. Die Ionenviskosität wurde als Funktion der Zeit (vgl. Abb.12) dargestellt. Insgesamt wurden je 3 Proben pro Material untersucht.

Die Tabelle 8 fasst den Versuchsaufbau nochmals zusammen:

Polymerisation	Aufbau	Temperatur	Frequenz	Sensor
Während des Versuchs	IDEX-Sensor, abgeklebte Probenfläche H: 2mm, Ø 5mm, Glasplatte, fixierte Polymerisationsvorrichtung	Raumtemperatur Isotherm 25°C	10 Hz	IDEX

Tabelle 8: DEA-Versuchsaufbau

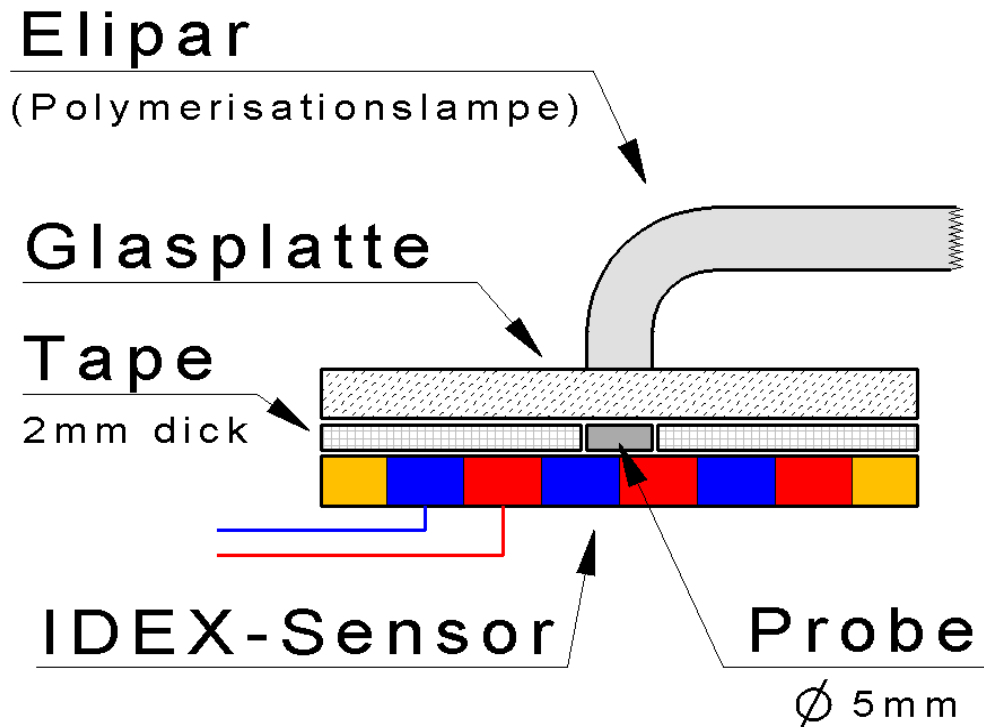


Abb.11: DEA-Versuchsaufbau

Es wurden folgende Aspekte der Kurve betrachtet (vgl. Abb. 12):

Der **Onset** ist definiert als der Punkt, bei dem die Polymerisationslampe eingeschaltet wurde. Am Graphen des Logarithmus der Ionenviskosität war dieser Zeitpunkt durch einen deutlichen Abfall der Ionenviskosität im Bereich zwischen 10 s und 20 s erkennbar.

Der Abfall vom Onset-Punkt bis zum **Minimum** der Kurve wurde durch die einsetzende Wärme der Polymerisationslampe, die entstehende Radikalbildung und die Abnahme der Ionenviskosität verursacht. Das Material wurde in diesem Zeitabschnitt durch die Lampe wärmer und die im Material enthaltenen Ionen beweglicher.

Die **Steigung** wurde mittels Steigungsdreieck als durchschnittliche Steigung der Kurve definiert und ermittelt. Je größer die Steigung war, umso schneller kam es zum Wendepunkt. Das bedeutet, dass der **Wendepunkt** graphisch, bezogen auf die Zeitachse, nach links rückte. Je geringer die Steigung war, umso weiter rückte der Wendepunkt (bezogen auf die Zeitachse) dabei nach rechts. Die Steigung war direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit. Daher bedeutete eine große Steigung eine große Reaktionsgeschwindigkeit.

Nach dem Wendepunkt nahm die Polymerisation ein so großes Ausmaß an, dass die Molekülbewegung immer mehr eingeschränkt wurde. Der Wendepunkt wurde in Abhängigkeit von der Zeit in [s] ausgewertet.

Das Ausschalten der Lichtquelle, also das Ende der Lichtpolymerisation, stellte sich graphisch als **Plateau 1** dar. Danach erfolgte die Dunkelhärtung.

Der Unterschied zwischen der maximalen und der minimalen Ionenviskosität (**Δ IonVisc**) war proportional zum gesamten Umsatz. Der maximale Wert wurde auf der 2. Plateaustufe, der minimale Wert am Beginn der Steigung ermittelt. **Die Differenz zwischen dem Maximum und dem Minimum** der Ionenviskosität lässt auf den Polymerisationsgrad rückschließen [Rosentritt 2006].

Die **Differenz Onset-Min** gibt Auskunft über die Reaktionsbereitschaft des Materials. Zusätzlich wurde der **Umsatz der Lichtpolymerisation** ermittelt: dabei wurde die **Differenz aus Plateau 1 und dem Minimum** ermittelt.

Je kleiner der Unterschied zwischen dem Plateau 1 beim Ausschalten der Polymerisationslampe und dem Maximalwert war, umso geringer fiel die Nachhärtung, welche auch als Dunkelreaktion bezeichnet wird, aus.

Der Quotient $\frac{\text{Wendepunkt} - \text{Minimum}}{\text{Maximum} - \text{Minimum}}$ bzgl. der Ionenviskosität zeigt, bei welchem

Prozentsatz des Umsatzes die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wurde. Bei einem hohen Prozentsatz wurde die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erst später erreicht, als bei einem niedrigen. Die Reaktion mit dem geringeren Prozentsatz würde demnach schneller ablaufen.

Durch den Quotienten $\frac{\text{Wendepunkt} - \text{Minimum}}{\text{Plateau 1} - \text{Minimum}}$ wird analog zu oben ermittelt, bei welchem Prozentsatz des Umsatzes der Lichtreaktion die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wurde.

Die Relation $\frac{\text{Minimum} - \text{Onset}}{\text{Wendepunkt} - \text{Minimum}}$ in Prozent gibt Aufschluss über die Reaktionsbereitschaft und die Reaktionsgeschwindigkeit der Materialien. Geringe Differenzen deuten auf eine schnelle Reaktion des Materials hin.

Mit dem Quotienten $\frac{\text{Onset} - \text{Minimum}}{\text{Plateau 1} - \text{Minimum}}$ kann die Reaktionsbereitschaft des Materials bzgl. der Lichtreaktion ermittelt werden. Ein geringer Prozentsatz korreliert dabei mit einer schnellen Reaktionsbereitschaft.

Ein Beispiel für die Versuchsauswertung findet sich in der folgenden Grafik Abb. 12.

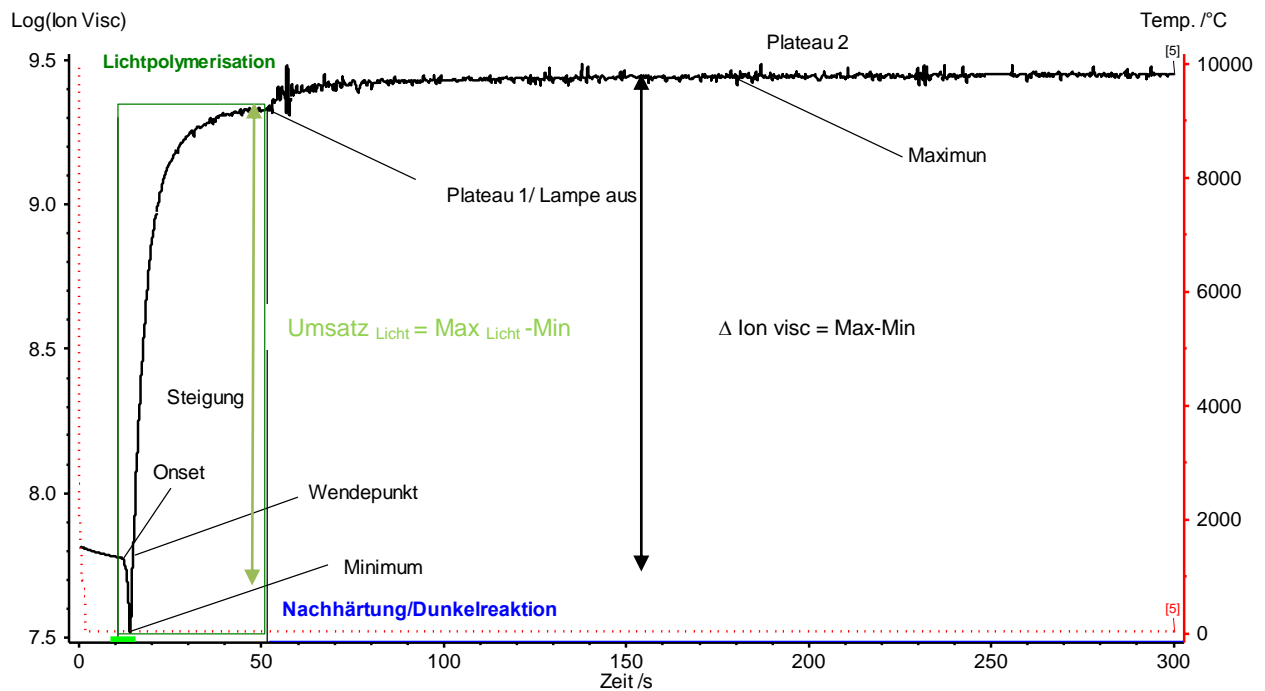


Abb. 12: DEA Versuchsauswertung am Beispiel von Filtek Silorane

4.4.2 Dynamische Differentialkalorimetrie (DDK)

engl. differential scanning calorimetry (DSC)

Bei diesen Versuchen wurde ein DSC-Gerät vom Typ DSC 204 F1 Phoenix® verwendet (vgl. Abb.3). Die Photo-Polymerisation erfolgte mittels der Elipar-Trilight Polymerisationslampe von 3M ESPE.

4.4.2.1 DSC – unreakierte Proben (dynamisch)

Es wurde eine unpolymerisierte, nicht vorbehandelte Materialprobe in das DSC 204 F1 Phoenix®-Gerät gegeben. Der Innenraum des Geräts wurde mit N₂ zur Verhinderung der Sauerstoffinhibitionsschicht gespült. Der Referenztiegel blieb in diesem Versuch leer. Das Material wurde mit einer Kühlrate von 20 K/min von 0°C auf –100°C abgekühlt und danach mit einer Heizrate von 20 K/min bis auf 300°C erhitzt. Der Wärmestrom wurde in mW/mg als Funktion der Temperatur [°C] aufgezeichnet. Von jedem Material wurden drei Proben getestet. Die Einwaage der verschiedenen Materialproben betrug zwischen 20,05 mg und 45,74 mg.

Zusammenfassung des Versuchs:

Polymerisation	Temperatur	Einstellungen
Unreagiertes Material	Dynamisch Kühl-/Heizrate 20 K/min Temperaturbereich 0°C bis -100°C und von -100°C bis 300°C	Ofenthermoelement E Probenthermoelement E Probenträger DSC 204F1 t-Sensor Purge2 MFC: Nitrogen 250ml/min Schutzgas MFC: Nitrogen 250ml/min

Tabelle 9: DSC-Versuch (dynamisch) unreagierte Proben

4.4.2.2 DSC – polymerisierte Proben (dynamisch)

Ein zuvor einmal für 40 s (std) mit der Elipar-Trilight Polymerisationslampe (in einem Abstand von ca. 2 mm) polymerisiertes Material wurde in den Probentiegel des DSC 204 F1 Phoenix®-Gerätes gegeben. Der Versuch wurde analog 4.4.2.1 durchgeführt. Auch hier wurden je drei Materialproben mit einem Probengewicht zwischen 41,36 mg und 56,95 mg getestet.

Zusammenfassung des Versuchs:

Polymerisation	Temperatur	Einstellungen
Vor Versuchsbeginn 1x40s std	Dynamisch Kühl-/Heizrate 20 K/min Temperaturbereich 0°C bis -100°C und von -100°C bis 300°C	Ofenthermoelement E Probenthermoelement E Probenträger DSC 204F1 t-Sensor Purge2 MFC: Nitrogen 250ml/min Schutzgas MFC: Nitrogen 250ml/min

Tabelle 10: DSC-Versuch dynamisch mit Polymerisation

Zur Auswertung der beiden Versuche wurde die Fläche der **Polymerisationsenthalpie/wärme** im Graphen im Bereich von 50°C bis 150°C ermittelt. (vgl. Abb.13). Sie wurde durch Integration des Wärmestroms über die Zeit des exothermen Kurvenbe-

reichs ermittelt (**Peakfläche**). Eine breite Peakfläche bezogen auf die Temperaturachse könnte ein Hinweis auf die unterschiedlichen Monomere im Material sein, die durch thermische Nachvernetzung in die Polymerstruktur eingebaut werden. Die DSC ermöglicht somit eine Korrelation der Polymerstruktur und den Bewegungsvorgängen von Molekülsegmenten mit den temperaturabhängigen Eigenschaften.

Der **Quotient (A:B)** der beiden thermischen Reaktionen gab Aufschluss über die Umsetzung: B entsprach der exothermen Reaktion der unreaktierten Probe, A war der Wert der exothermen Reaktion der reaktierten Probe. Bei einem geringen Füllstoffanteil war die Fläche sehr groß. Je kleiner A, umso größer war die Lichthärtung und umso besser hatte das Material bereits nach 40s Polymerisation reagiert. Der Quotient A:B gibt also Aufschluss über die **Umsetzung** der einzelnen Materialien.

Zusätzlich wurde der **Glasübergang** wie bei 4.4.2.1 ermittelt. Zur Bestimmung des Glasübergangs wurden 2 Tangenten an die Basislinie vor und nach der Umwandlung an die Kurve angelegt. Die Schnittpunkte der Tangenten mit der Messkurve wurden als Onset- und Endtemperaturen ermittelt. Der Wendepunkt zwischen Onset und Ende ist als **Glasübergangstemperatur** definiert. Abb. 13 veranschaulicht dies. Je starrer die Hauptketten, je höher die Molmasse und je höher der Vernetzungsgrad des Materials war, umso höher lag der Glasübergang (vgl. 2.2.3).

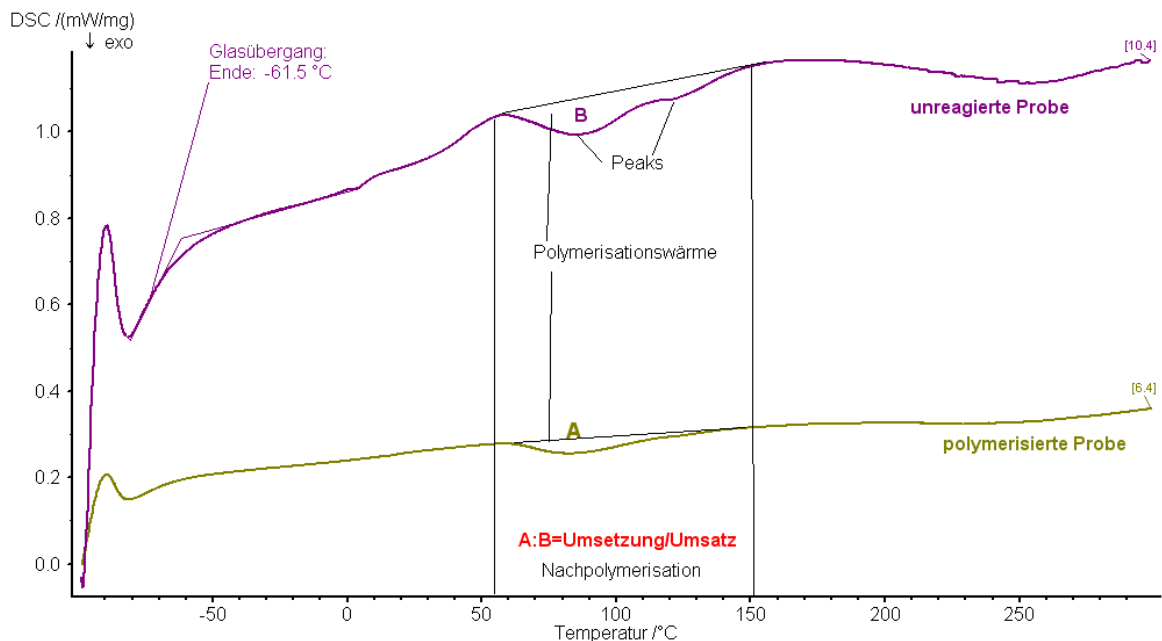


Abb.13: DSC Auswertung ohne und mit 1x40s (std) Polymerisation am Beispiel von Tetric Evo Ceram

4.4.2.3 Photo-DSC (isotherm)

Bei diesem Versuch wurde die Probe im DSC 204 F1 Phoenix®-Gerät 5x40s (std) mit der Elipar-Trilight Polymerisationslampe mit verlängertem Lichtleiter (10cm) polymerisiert (siehe unten). Die verlängerte Lichtleiterstrecke führt zu einem Verlust der Lichtintensität im Vergleich z.B. der DEA-Messung.

Die Lampe wurde mit Hilfe einer speziell an das Gerät angebrachten Lampenvorrichtung befestigt. Es wurde eine unpolymertierte, nicht vorbehandelte Materialprobe in das DSC 204 F1 Phoenix®-Gerät gegeben. Der Referenztiegel blieb leer. Währenddessen wurde der Geräteinnenraum mit N₂ gespült, um die Bildung einer Sauerstoffinhibitionsschicht zu verhindern. Der Abstand der Polymerisationslampe zur Probe betrug 2 mm. Die erste Polymerisation erfolgte nach 2 min für 40s std, weitere 3 min nach dem Polymerisationsstart erfolgte die nächste Polymerisation für 40s std. Dieser Vorgang wiederholte sich in weiteren 3 Zyklen, bis die Probe insgesamt fünfmal polymerisiert war. Der entstandene Graph stellte den Wärmestrom als Funktion der Zeit dar. Der Versuch wurde für jedes Material fünfmal durchgeführt. Das Gewicht der verwendeten Materialproben betrug zwischen 20,03 mg und 27,99 mg.

Zusammenfassung des Versuchs:

Polymerisation	Temperatur	Einstellungen
Fünfmal Polymerisation für 40s (std) während des Versuches	Isotherm 37°C	Ofenthermoelement E Probenthermoelement E Probenträger DSC 204F1 t-Sensor Purge2 MFC: Nitrogen 250ml/min Schutzgas MFC: Nitrogen 250ml/min

Tabelle 11: Photo-DSC-Versuch (isotherm)

Die einzelnen **Reaktionsenthalpien** wurden durch Integration des Wärmestroms über die Zeit ermittelt (= Peakfläche) (vgl. Abb. 14). Das Integral des 1. exothermen Peaks (Q_1) spiegelte die freigesetzte Wärmemenge der chemischen Reaktion und der Absorption im Tiegel wieder (vgl. 2.2.3). ΔQ_2 bis ΔQ_5 entsprach der freigesetzten Absorptions- bzw. Reflektionswärme des Tiegels. Bei einer konstanten Wärmestromdifferenz war die Vernetzungsreaktion nach der zweiten Polymerisationsreakti-

on fast zum Erliegen gekommen (vgl. 2.2.3). Der 2. bis 5. Peak waren nahezu identisch und die Materialien reagierten nur minimal weiter.

Die chemische Reaktionsenthalpie (**Polymerisationswärme**) der Polymerisationsreaktion wurde aus der Differenz der ersten Peakfläche ΔQ_1 zum Mittelwert der Peakflächen ΔQ_2 bis ΔQ_5 mittels folgender Formel errechnet:

$$Q_{is} = Q_1 - \frac{1}{n-1} \sum_{i=2}^n Q_i$$

Dabei ist **Q_{is} die isotherme Polymerisationswärme**. Sie wird durch die Differenz der Reaktionswärmern des ersten Peaks Q_1 (Integral der Fläche unter der Kurve) und dem Durchschnittswert aus den Q_i der Reaktionswärmern der folgenden n Peaks berechnet (**Bestimmung von Q_{is} durch Rechnung**).

In dieser Arbeit entspricht $n=5$, da fünfmal belichtet wurde.

Eine alternative Bestimmung von Q_{is} wäre die Integration der Subtraktionskurve (**graphische Bestimmung von Q_{is}**).

Die **Differenz von Q_2-Q_5** stellt einen Bezug zur Dunkelhärtung dar: je geringer die Differenz, umso geringer viel die Dunkelhärtung aus und umso besser war das Material bereits nach 40 s polymerisiert.

Desweiteren wurden die **Zeit bis zum Erreichen des Peakmaximums**, das **Peakmaximum** und der Quotient $\frac{\text{Peak maximum}}{\text{Zeit bis Peak maximum}} = v(\text{Peakmaximum})$ bestimmt.

Dabei entspricht die Reaktionsgeschwindigkeit am Peakmaximum der **maximalen Reaktionsgeschwindigkeit** (v_{max}). Eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit, ein großes Peakmaximum und eine geringe Zeit bis zum Peakmaximum korrelierten dabei mit einer niedrigeren Viskosität des Materials.

Die erste Ableitung der Messkurve ist gleichzusetzen mit der Reaktionsgeschwindigkeit. Ein Extremum/Peak dieser Ableitung entspricht der **maximalen Reaktionsbeschleunigung (am Wendepunkt der Messkurve)**.

Die **Peakbreite** der Subtraktionskurve wurde 37% unterhalb der Höhe der Grundlinie berechnet. Alle Daten werden über den Befehl Komplexpeakauswertung der Proteus Analysis Software (Fläche, Peak*, Onset, Ende, Peakbreite und Peakhöhe) abgerufen. Über die Komplexpeakauswertung erhält man die zeitliche Änderung als Integral des Umsatzes über die Reaktionsenthalpie.

Zur Veranschaulichung der isothermen Reaktionswärme wurde eine **Kurvensubtraktion** durchgeführt. Ein Beispiel dazu in Abb.14:

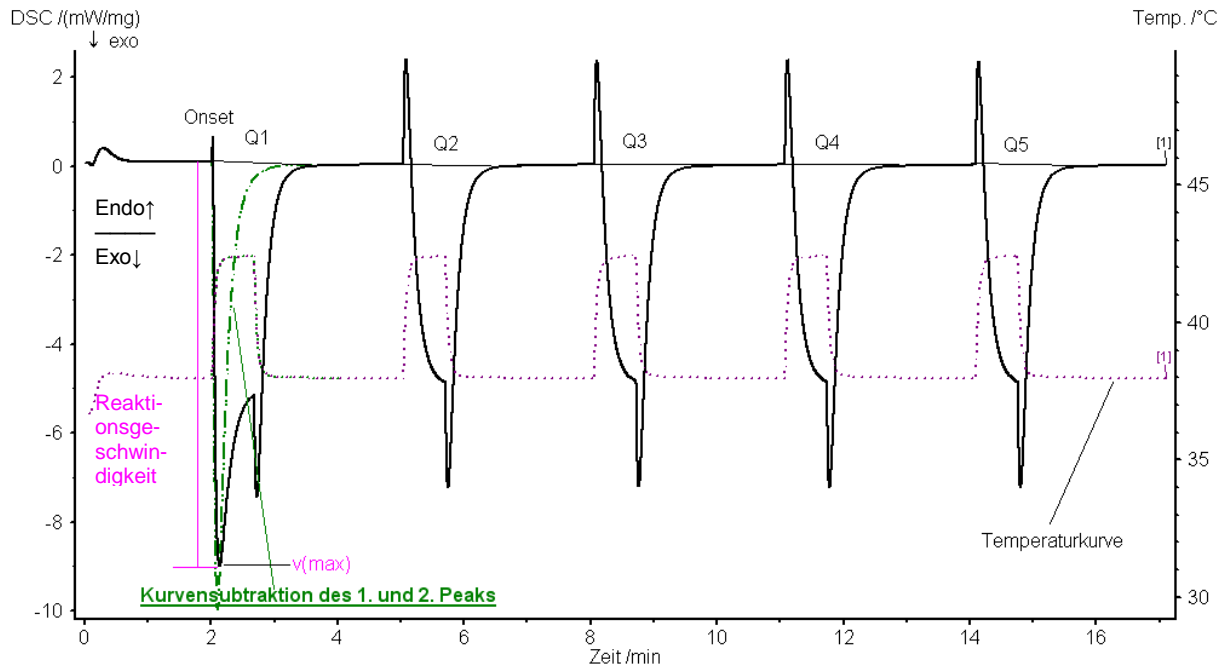


Abb. 14a: Photo-DSC-Graphik Auswertung am Beispiel von Tetric Evo Ceram

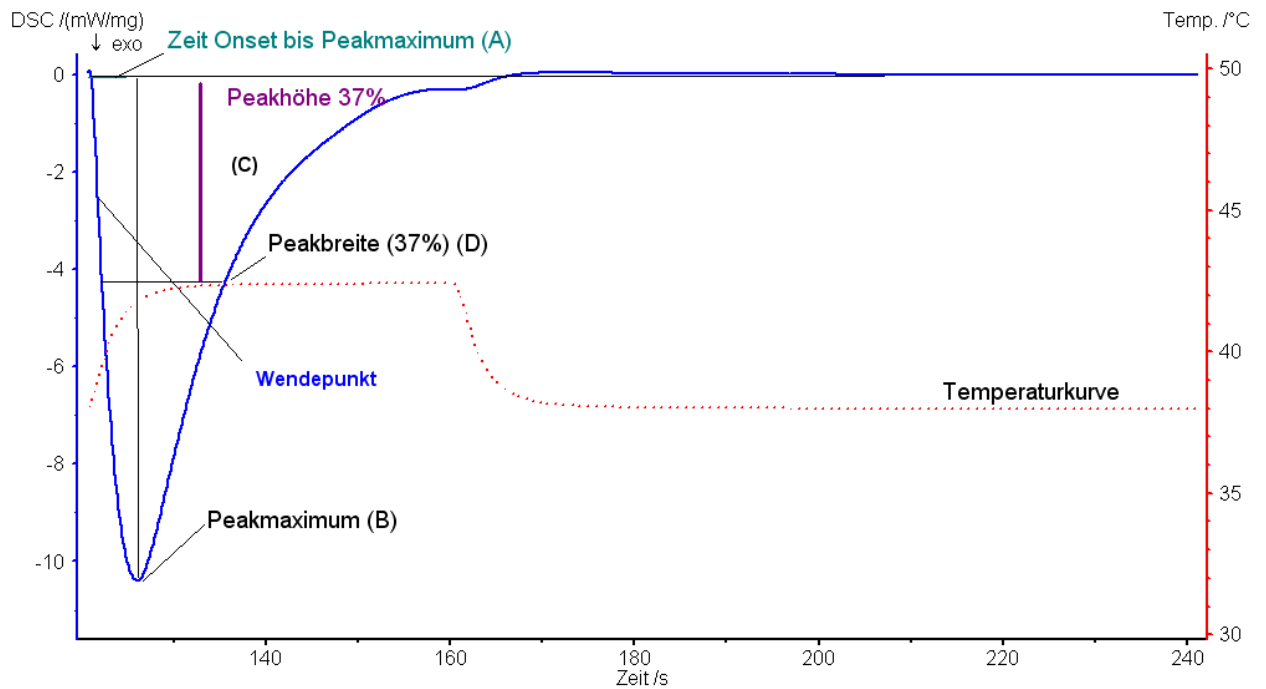


Abb. 14b: Photo-DSC-Graphik Auswertung am Beispiel von Tetric Evo Ceram

4.4.3 Dynamisch mechanische Analyse (DMA)

DMA-Versuche ermöglichen es, ein Material unter sinusförmiger Belastung bei definierten Temperatureinstellungen mit ein-/mehreren Frequenzen den komplexen Modul zu bestimmen (vgl. 2.3.2). Dabei wurden verschiedene Versuchsaufbauten verwendet (Penetrations- oder 3-Punkt-Biege-Versuch). Die Proben wurden entweder im flüssigen oder im ausgehärteten Zustand getestet.

Es wurden insgesamt 3 verschiedene Versuchsreihen mit dem DMA Gerät vom Typ Photo-DMA 242 (Netzsch) durchgeführt.

Benötigte Geräte waren das Photo-DMA 242-Gerät von Netzsch und die Elipar Trilight Polymerisationslampe 3M ESPE mit einer Lichtleiterlänge von 7 cm. Der Geräteofen blieb in allen Versuchen geschlossen, damit der Lichteinfluss ausgeschlossen wurde.

4.4.3.1 Penetration-Kurzzeitversuch über 15 min

Für die Polymerisation kam die Elipar-Trilight-Polymerisationslampe zum Einsatz.

Als Probenträger wurde ein Metallträger mit einer eingelassenen Quarzglasplatte Ø 1,5 cm (Glasträger) ausgewählt. Desweiteren wurden eine Glasplatte Ø 1,5 cm, ein durchsichtiger Tiegel Ø 5 mm mit passenden Deckeln, eine durchsichtige Beilagscheibe als Abstandshalter (außen Ø 1,5 cm, innen Ø 5 mm) und eine spezielle Lampenvorrichtung benötigt (vgl. Abb. 15).

Versuchsbeschreibung

Auf dem Glasträger lag eine Glasplatte mit dem gleichen Durchmesser. Auf dieser Glasplatte befand sich eine durchsichtige Beilagscheibe aus Kunststoff, deren Außendurchmesser dem Durchmesser der Glasplatte und dem des Trägers entsprach. Der Innendurchmesser dieser Beilagscheibe gab den Durchmesser eines Plexiglas-tiegels vor. Die Innenflächen eines Tiegels wurden mit Vaseline isoliert. Dieser Tiegel mit dem Ø 5 mm wurde durch die Beilagscheibe in derselben Position zentral unter dem später belastenden Stempel fixiert. Dann wurde das Material (3 mm hoch) in den Tiegel hineingegeben und mit einem passenden, transparenten Deckel verschlossen. Unter dem geschlossenen Ofen wurde eine spezielle Vorrichtung für die Polymerisationslampe befestigt. Sie ermöglichte es, das Material durch den Ofen und den Glasträger hindurch mit definiertem Abstand (7 cm) zu polymerisieren. Es wurde der runde Stempel (Ø 3 mm) auf den Deckel der Probe herabgefahren. Anschließend

wurde die isotherm (25°C) ablaufende Messung gestartet. Das Material wurde von dem Stempel sinusförmig mit einer Frequenz von 1 Hz belastet. 2 min nach Versuchsbeginn wurde die Polymerisation für 40s (std) ausgelöst. Jeweils 5 Proben pro Material wurden mit diesem Versuchsdesign (vgl. Abb. 15) getestet.

Dabei wurden die Temperatur, die Längenänderung, $\tan\delta$ und E' gegen die Zeit aufgezeichnet. Der wirkliche Modul stimmte dabei nicht mit E' überein, da die Dimension einer flüssigen Probe nicht mit der einer ausgehärteten Probe gleichzusetzen ist.

Kurze Zusammenfassung des Versuchs:

Polymerisation	Aufbau	Parameter	Temperatur	Stempel
Während des Versuchs	Durchsichtiger Tiegel, Transparente Deckel, Glas-träger, Abstandshalter, fixierte Polymerisationsvorrichtung Geschlossener Ofen	Frequenz 1Hz Statische Kraft 0N Dynam. Kraft 7N Amplitude 20µm Krafffaktor 1,1 Gasdurchfluss: 0ml/min	Raumtemperatur isotherm	Ø3mm

Table 12: DMA-Penetration-Kurzzeitversuch

Der Versuchsaufbau ist Graphisch in Abb.15 dargestellt:

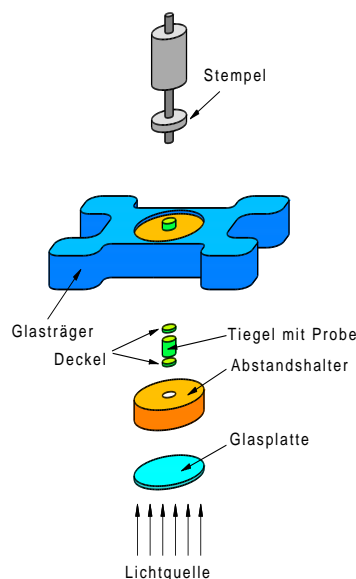


Abb. 15: DMA - Penetration-Kurzzeitversuch (15min) Versuchsaufbau

Bei diesem Versuch wurden folgende Aspekte analysiert (vgl. Abb. 16):

Zuerst wurde das **Minimum** von E' für eine spätere Umsatzbestimmung ermittelt.

Die **Steigung** wurde an E' als durchschnittliche Steigung der Kurve im Bereich der maximalen Steigung durch ein Steigungsdreieck ermittelt. Die Steigung ist direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit.

Der **Wendepunkt** im Bereich des maximalen Anstiegs von E' entspricht dem Zeitpunkt der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit. Für die zeitliche Bestimmung des Wendepunktes wurden die anfänglichen 120 s bis zum Einschalten der Polymerisationslampe berücksichtigt.

Im nicht reagierten, flüssigem Zustand ist E' ungefähr 0 (nicht messbar). Die Polymerisationsreaktion wurde am Graphen durch den starken E' -Anstieg und **Reaktionspeak $\tan \delta$** bestimmt.

Der Messwert von **E' bei 840s** wurde durch das Analyseprogramm bestimmt und lässt auf den Umsatz zu diesem Zeitpunkt durch Vergleich mit dem Minimalwert (**Umsatz = $E'_{840s} - E'_{\text{Minimum}}$**) von E' schließen. Wenn bei 840s die Kurve von E' ein Plateau erreicht hätte, wäre die Polymerisation vollständig abgelaufen und das Material vollständig polymerisiert.

Nach dem Ausschalten der Lampe erfolgte die Nachhärtung bzw. die Dunkelreaktion. Mit diesem Versuch kann im Vergleich zum **DEA-Versuch (Laufzeit 300s)** ein längerer Zeitraum untersucht werden. Die folgende Grafik veranschaulicht dies:

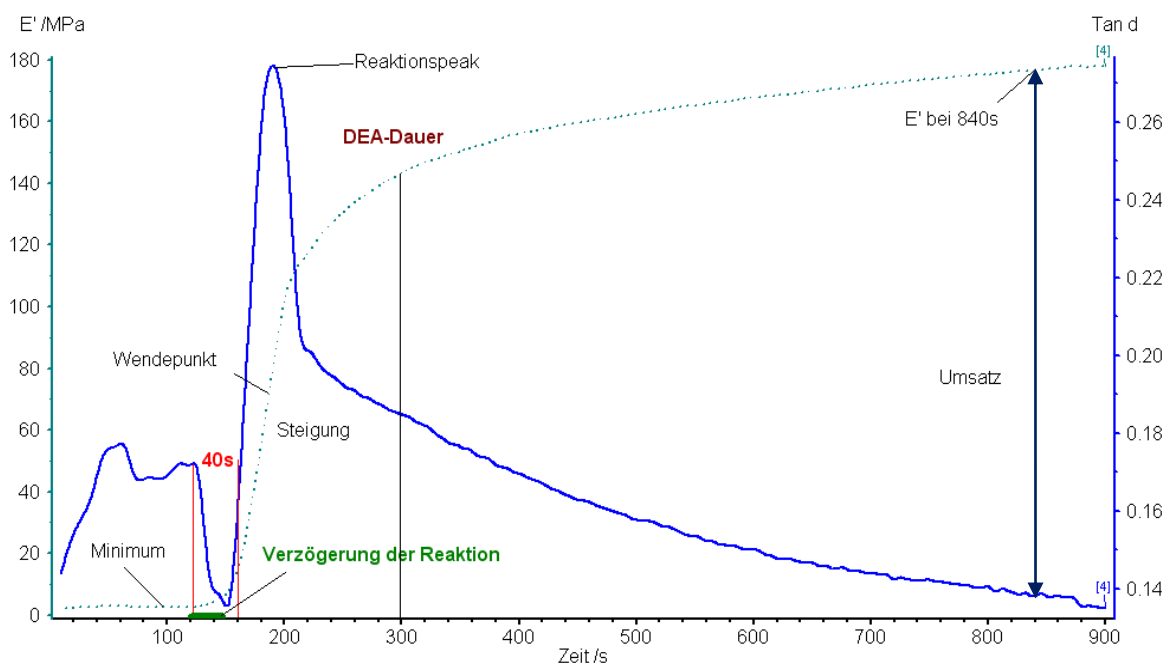


Abb. 16: DMA – Penetration-Kurzzeitversuch (15 min) Auswertungsgraphik am Beispiel von Dyract

4.4.3.2 3-Punktbiegeversuch über 85 min

Es wurde ein 3-Punkt-Biegeversuch mit dem DMA-Gerät vom Typ Photo-DMA 242 (Netzsch) durchgeführt (vgl. Abb. 17). Zusätzlich wurden eine Elipar-Trilight Polymerisationslampe und eine Form für die Probenherstellung benötigt.

Versuchsbeschreibung:

Das Probenmaterial wurde in eine balkenförmige Form (20 mm Länge; 2,2 mm Breite; 2 mm Höhe) gegeben und 3x40s (std) mit der Elipar-Trilight Polymerisationslampe (Lichtleiterdurchmesser \varnothing 7 mm) polymerisiert. Der Abstand der Polymerisationslampe zur Probe betrug dabei ungefähr 2 mm. Nachdem die Probe aus der Form entnommen und alle Polymerisationsfahnen entfernt worden waren, wurde der entstandene quaderförmige Balken zentral auf den Träger mit abgerundeten Schneiden gelegt. Die Stützweite der Auflager betrug 20 mm. Bei diesem Träger lag das Material durch die runden Flächen nur an 2 Stellen kleinflächig auf. Es wurde ein 1 cm breiter Fühl-/Stempel mit abgerundeter Kante (\varnothing 2mm) verwendet (vgl. Abb. 17). Der Ofen wurde geschlossen, der Versuch gestartet. Der Stempel belastete den Balken sinusförmig in der Mitte der Probe mit den Frequenzen 20 Hz, 10 Hz und 5 Hz. Das Material wurde von Raumtemperatur mit einer Kühlrate von 5 K/min bis -100°C abgekühlt. Danach wurde das Material mit einer Heizrate von 5 K/min bis 200°C erhitzt. E' und $\tan\delta$ wurden als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Auf diese Weise wurden pro Material drei Proben getestet.

Zusammenfassung des Versuchs:

Polymerisation	Aufbau	Parameter	Frequenz	Temperatur	Stempel
vor Versuchsbeginn 3x40s std	3-Punkt-Biege Versuchsträger, balkenförmige Probe, geschlossener Ofen	Stat. Kraft 0,2N Dynamische Kraft 6N Amplitude 20 μm Krafffaktor 1,3 Gasdurchfluss: 0ml/min	5 Hz, 10Hz, 20Hz	dynamisch Heiz-/ Kühlrate 5 K/min RT bis - 100 $^{\circ}\text{C}$ und - 100 $^{\circ}\text{C}$ bis 200 $^{\circ}\text{C}$	1 cm breit, \varnothing 2 mm

Tabelle 13: DMA 3-Punktbiegeversuch

Graphische Darstellung des 3-Punktbiegeversuchs:

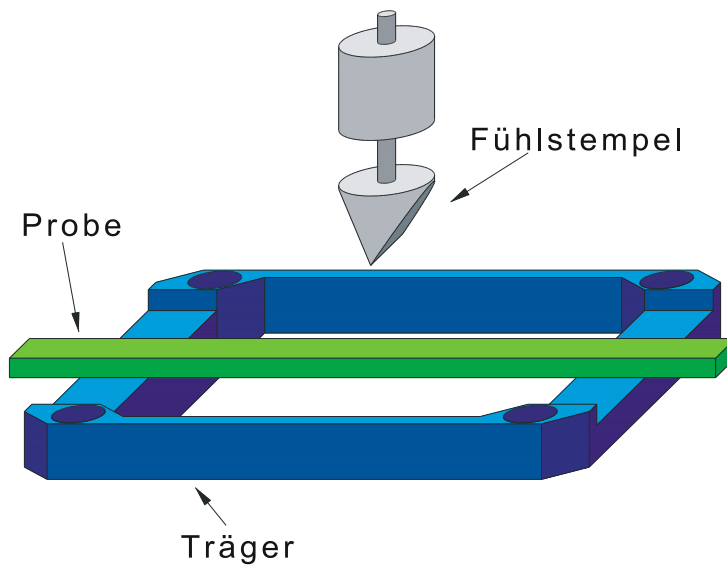


Abb. 17: DMA 3-Punktbiegeversuch

Bei diesen Versuchen wurde E' bei 0°C , 37°C und 55°C und zusätzlich der **Phasenübergang** am $\tan \delta$ -Verlauf der Reaktion mit dem Analyseprogramm ermittelt (vgl. Abb. 18). Die Temperaturspanne wurde so ausgewählt, dass sie dem Anwendungsbereich entsprach (37°C entspricht in etwa der Mundtemperatur). Die Abbildung 18 veranschaulicht dies.

Das **Maximum der $\tan \delta$ -Kurve** stellt den Phasenübergang dar.

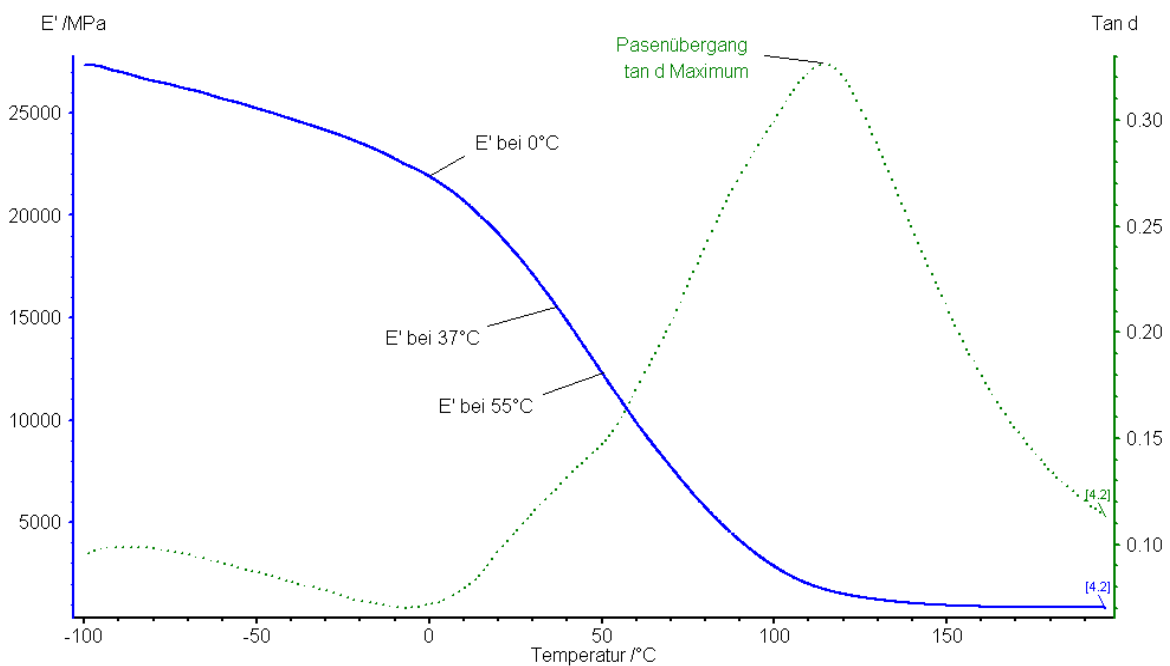


Abb. 18: DMA 3-Punktbiegeversuch Auswertungsgraphik (Balkenversuch) am Beispiel von Tetric Evo Ceram

4.4.3.3 Penetration-Langzeitversuch über 24h

Hierbei handelte es sich um einen Versuch mit einer Laufzeit von 24h. Wieder wurde das DMA-Gerät vom Typ Photo-DMA 242 (Netzsch) verwendet. Als Probenträger wurde ein Metallträger mit einer zentralen Platte aus Metall (\varnothing 2 cm) ausgewählt. Zusätzlich wurden eine runde Form und eine Elipar-Trilight Polymerisationslampe für die Probenherstellung benötigt (vgl. Abb.19).

Versuchsbeschreibung

Vor dem Versuchsstart, wurde das Material für 40 s (std - Einstellung) in einer runden, lichtdurchlässigen Form (ca. \varnothing 1 cm und 2 mm Dicke) mit der Elipar-Trilight Polymerisationslampe mit einem Abstand von ca. 2 mm belichtet. Die Pressfahnen wurden entfernt.

Für diesen Versuch wurde ein Metallträger mit einer großen runden Auflagefläche \varnothing 1,5 cm verwendet. Diese Auflagefläche hatte einen größeren Durchmesser als der Probenkörper. Das Kunststoffplättchen wurde zentral zwischen Träger und Stempel (\varnothing 3mm) gelegt. Anschließend wurde die Probe bei geschlossenem Ofen und Raumtemperatur isotherm für 24h mit 1 Hz sinusförmig belastet. (vgl. Abb.19).

Im Graph wurde die Änderung von E' als Funktion der Zeit dargestellt (siehe Abb. 20). Von jedem Material wurden 3 Proben auf diese Weise getestet.

Zusammenfassung des Versuchs:

Polymerisation	Aufbau	Parameter	Frequenz	Temperatur	Stempel
Vor dem Versuch	Probenplättchen, runder Metallträger, geschlossener Ofen	Frequenz 1 Hz Statische Kraft 0 N Dynamische Kraft 7 N Amplitude 20 μ m Krafffaktor 1,1 Gas: 0ml/min	1Hz	Raumtemperatur isotherm	\varnothing 3mm

Tabelle 14: DMA Penetration-Langzeitversuch

Graphische Darstellung des Versuchsaufbaus:

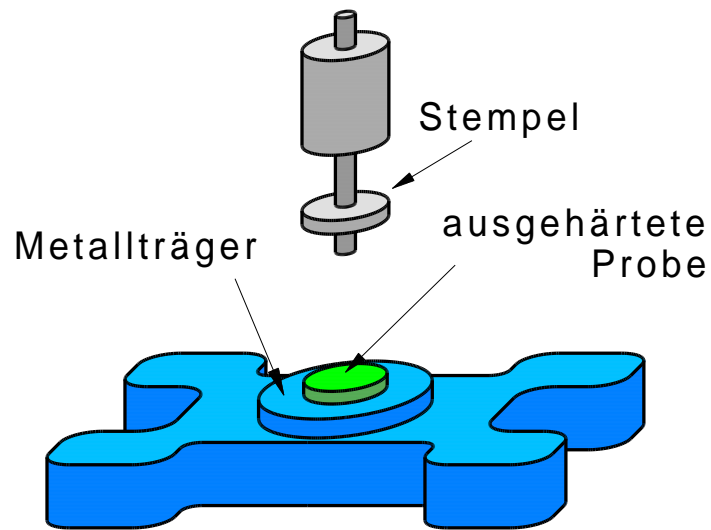


Abb. 19: DMA Penetration-Langzeitversuch Versuchsaufbau

Zur Auswertung und zum Vergleich mit den anderen Versuchen wurde E' bei **200 min** und bei **1300 min** ermittelt. Durch die Differenz der beiden Werte $\Delta E'$ konnten Rückschlüsse auf die **Nachhärtung**/Dunkelreaktion gezogen werden. Je geringer die Differenz dabei war, umso geringer war die Nachhärtung. Dabei ist zu bedenken, dass E' nicht dem realen Modul entspricht.

Die folgende Graphik ist ein Beispiel für die Auswertung:

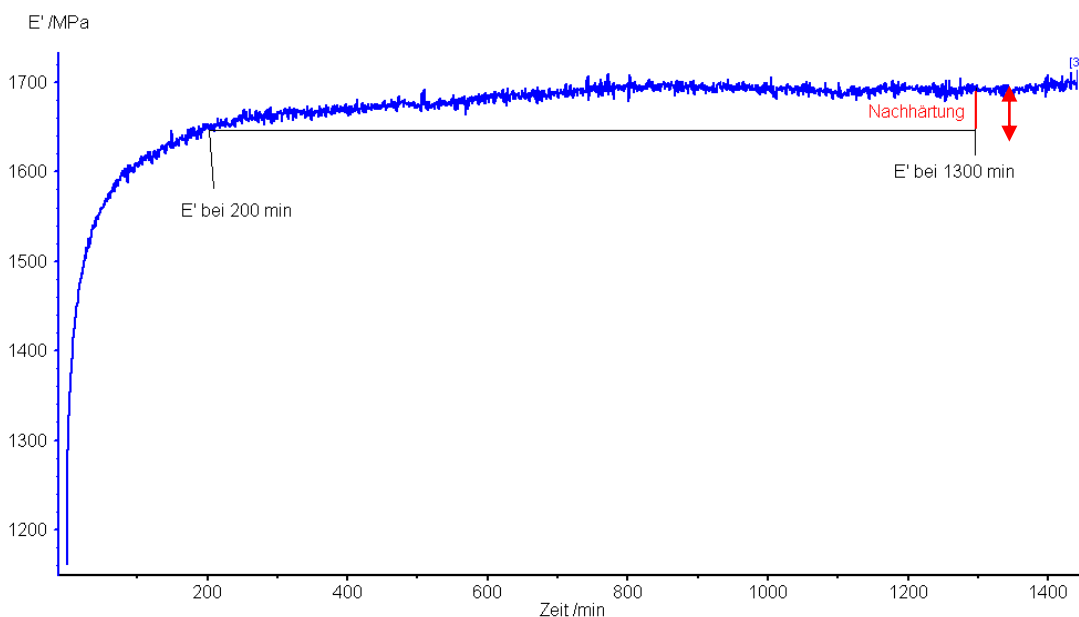


Abb. 20: DMA Penetration-Langzeitversuch – Auswertungsgraphik am Beispiel von Filtek Silorane

4.5 Zusammenfassende Übersicht der Versuche

Typ	DEA	DSC	Photo-DSC
Versuch	Ionenviskosität	Kalorimetrische Enthalpieänderungen	Kalorimetrische Enthalpieänderungen
Parameter	Raumtemperatur Isotherm 25°C	Dynamisch -100°C bis 300°C N ₂ -Atmosphäre	Isotherm 37°C N ₂ -Atmosphäre
Fühler / Sensor	IDEX	—	—
Frequenz	10 Hz	—	—
Polymeri- sation	10s nach dem Start für 40s std aushärten	1.unpolymerisiert 2.vorher polymerisiert (40s std)	UV-Licht 5x40s std Photo-DSC
Dauer	5min	80 min	18min
Aufbau			

Tabelle 15a: Versuchstypen im Überblick

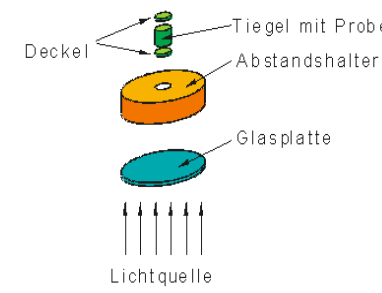
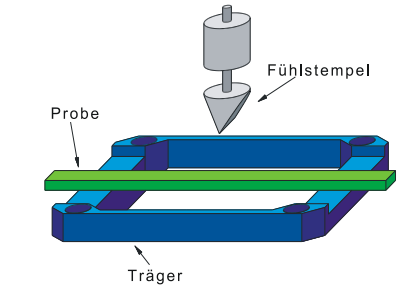
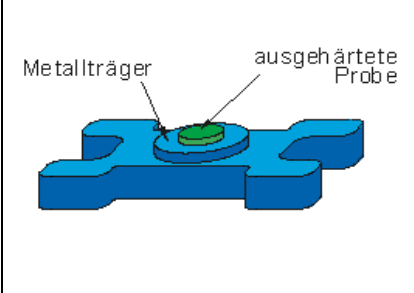
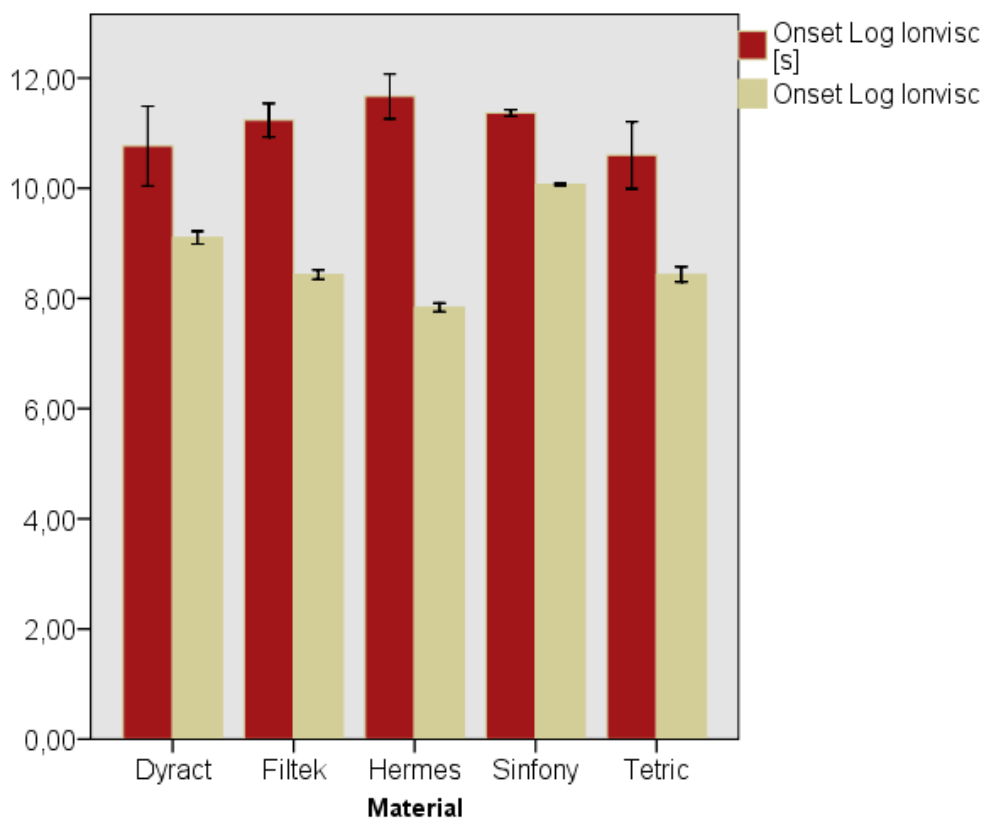
Typ	DMA	DMA	DMA
Versuch	Penetration- Kurzzeitversuch	3 Punktbiegeversuch	Penetration- Langzeitversuch
Parameter	Penetration Raumtemperatur Isotherm 25°C	3 Punktbiegeversuch dynamisch Start: RT 5 K/min bis -100°C und 5 K/min bis 200°C	Penetration Raumtemperatur Isotherm 25°C
Fühler / Sensor	Stempel Ø 3mm	Stempel 8mm breit, Ø 2mm	Stempel Ø 3mm
Fre- quenz	1 Hz	5 Hz , 10 Hz, 20 Hz	1Hz
Polyme- risation	Während des Versuchs: nach 2 min 40s (std)	Aushärtung vor dem Ver- suchsstart 3x40s (std)	Aushärtung vor dem Ver- suchsstart 40 s (std)
Dauer	15 min	85 min	24h
Aufbau			

Tabelle 15b: Versuchstypen im Überblick

5 Ergebnisse

5.1 Dielektrische Analyse (DEA)

Die durchgeführten DEA-Messungen mit dem IDEX-Sensor lieferten folgende Ergebnisse: Bei Filtek Silorane war der **Onset** am niedrigsten (Mittelwert (MW) 7,6 (+/- 1,0) Log IonVisc/s bei 11,7 s (+/- 1,0)). Der MW betrug bei Filtek Supreme 8,4 (+/- 1,0) Log IonVisc/s bei 11,2 s (+/- 1,0), bei Tetric 8,4 (+/- 1,0) Log IonVisc/s bei 10,6 s (+/- 1,0), bei Dyract 9,1 (+/- 1,0) Log IonVisc/s bei 10,8 s (+/- 1,0) und bei Sinfony 10,1 (+/- 1,0) Log IonVisc/s bei 11,4 s (+/- 1,0).

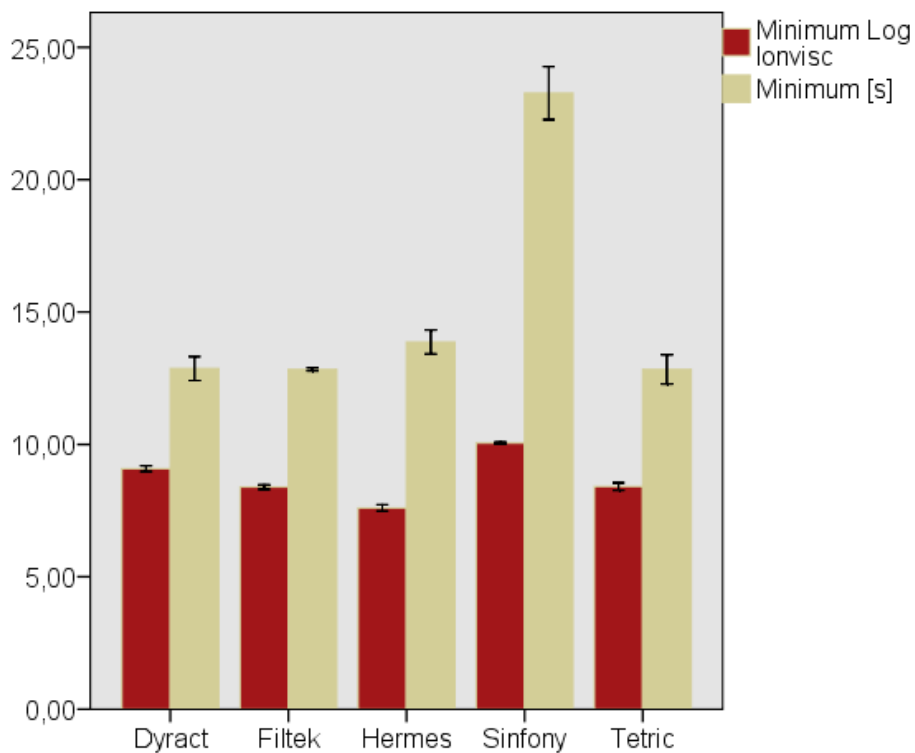


Signifikanz 2-seitig (Varianzen sind gleich) Onset	[Ohm*cm]	[s]
Dyract-Filtek Sup	0,001	0,362
Filtek Sup-Filtek Sil	0,001	0,213
Filtek Sil-Sinfony	0,000	0,272
Sinfony -Tetric	0,000	0,095
Filtek Sup- Sinfony	0,000	0,499
Filtek Sup -Tetric	0,947	0,182
Filtek Sil- Dyract	0,000	0,133
Filtek Sil-Tetric	0,003	0,065
Dyract-Tetric	0,003	0,775
Dyract- Sinfony	0,000	0,225

Abb. 21: DEA-Auswertung – Onset

Bezogen auf die *Ionenviskosität* zeigte Sinfony die signifikant höchsten Werte. Zwischen Filtek Supreme und Tetric Evo Ceram waren die Unterschiede nicht signifikant. Alle anderen Materialvergleiche lieferten diesbezüglich signifikante Unterschiede. Zwischen den einzelnen Materialien konnten bzgl. dem *Onset-Zeitpunkt* keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.

Der MW des **Minimums** der Ionenviskosität lag für Filtek Silorane bei 7,6 (+/- 1,0) Ohm*cm nach 13,9 s (+/- 1,0), für Filtek Supreme bei 8,4 (+/- 1,0) Ohm*cm nach 12,8 s (+/- 1,0), für Tetric Evo Ceram bei 8,4 (+/- 1,0) Ohm*cm nach 12,8 s (+/- 1,0), für Dyract bei 9,1 (+/- 1,0) Ohm*cm nach 12,9 s (+/- 1,0) und für Sinfony bei 10,1 (+/- 1,0) Ohm*cm nach 23,3s (+/- 1,0).



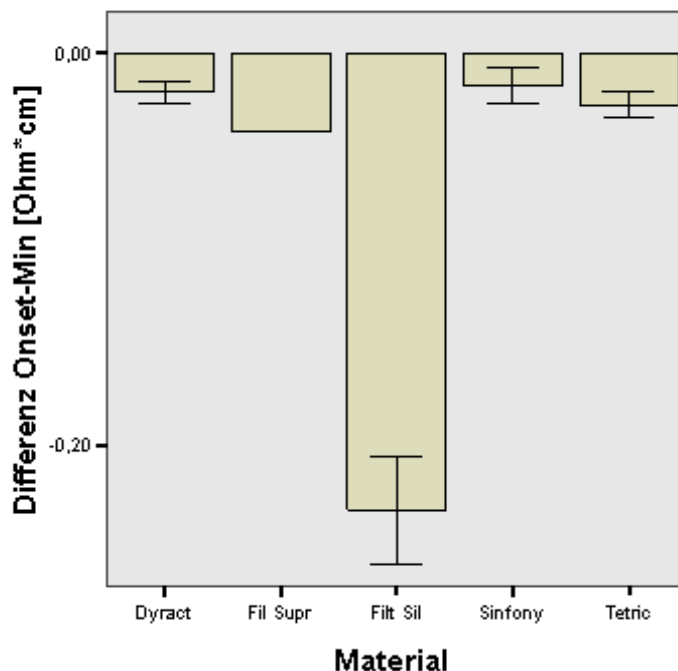
Signifikanz 2-seitig (Varianzen sind gleich) Minimum	[Ohm*cm]	[s]
Dyract-Filtek Sup	0,001	0,905
Filtek Sup-Filtek Sil	0,001	0,017
Filtek Sil-Sinfony	0,000	0,000
Sinfony -Tetric	0,000	0,000
Filtek Sup- Sinfony	0,000	0,000
Filtek Sup -Tetric	0,844	1,0
Filtek Sil- Dyract	0,000	0,053
Filtek Sil-Tetric	0,002	0,066
Dyract-Tetric	0,003	0,939
Dyract- Sinfony	0,000	0,000

Abb. 22: DEA-Auswertung – Minimum

Zwischen Filtek Supreme und Tetric Evo Ceram konnte kein signifikanter Unterschied bezüglich der *Ionenviskosität* festgestellt werden. Alle anderen Materialvergleiche lieferten diesbezüglich signifikante Unterschiede. Sinfony zeigte die signifikant höchsten Werte. Bezogen auf den *Minimum-Zeitpunkt* zeigte Sinfony den signifikant höchsten Wert. Zwischen Filtek Supreme und Filtek Silorane konnte außerdem ein signifikanter Unterschied gezeigt werden. Filtek Supreme und Tetric Evo Ceram verhielten sich gleich.

Der MW der **Differenz zwischen dem Onset-Wert und dem Minimalwert** betrug bei Filtek Supreme 1,6 (+/- 1,0) s mit -0,04 (+/- 1,0) Ohm*cm, bei Filtek Silorane 2,2 (+/- 1,0) s mit -0,23 (+/- 1,0) Ohm*cm, bei Tetric 2,2 (+/- 1,0) s mit -0,03 (+/- 1,0) Ohm*cm, bei Dyract 2,3 (+/- 1,0) s mit -0,02 (+/- 1,0) Ohm*cm und bei Sinfony 11,9 (+/- 1,0) s mit -0,02 (+/- 1,0) Ohm*cm.

Bezogen auf die *Ionenviskosität* zeigte Filtek Silorane die signifikant höchsten Werte. Zwischen Dyract und Filtek Supreme konnte ein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Zwischen den restlichen Materialien waren keine signifikanten Unterschiede nachweisbar.



Signifikanz 2-seitig (Varianzen sind gleich)	
Dyract-Filtek Sup	0,026
Filtek Sup-Filtek Sil	0,002
Filtek Sil-Sinfony	0,002
Sinfony -Tetric	0,417
Filtek Sup- Sinfony	0,057
Filtek Sup -Tetric	0,116
Filtek Sil- Dyract	0,002
Filtek Sil-Tetric	0,002
Dyract-Tetric	0,492
Dyract- Sinfony	0,768

Abb. 23: DEA-Auswertung – Differenz Onset-Minimum

Bei Filtek Silorane war die **Steigung** der Kurve am größten (MW 0,17 (+/- 1,0) Ohm*cm/s), gefolgt von Tetric 0,11 (+/- 1,0) Ohm*cm/s, Filtek Supreme 0,10 (+/- 1,0) Ohm*cm/s und Dyract MW 0,08 (+/- 1,0) Ohm*cm/s. Bei Sinfony (MW 0,05 (+/- 1,0) Ohm*cm/s) war die Steigung am geringsten.

Bezüglich der *Steigung* konnten keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden.

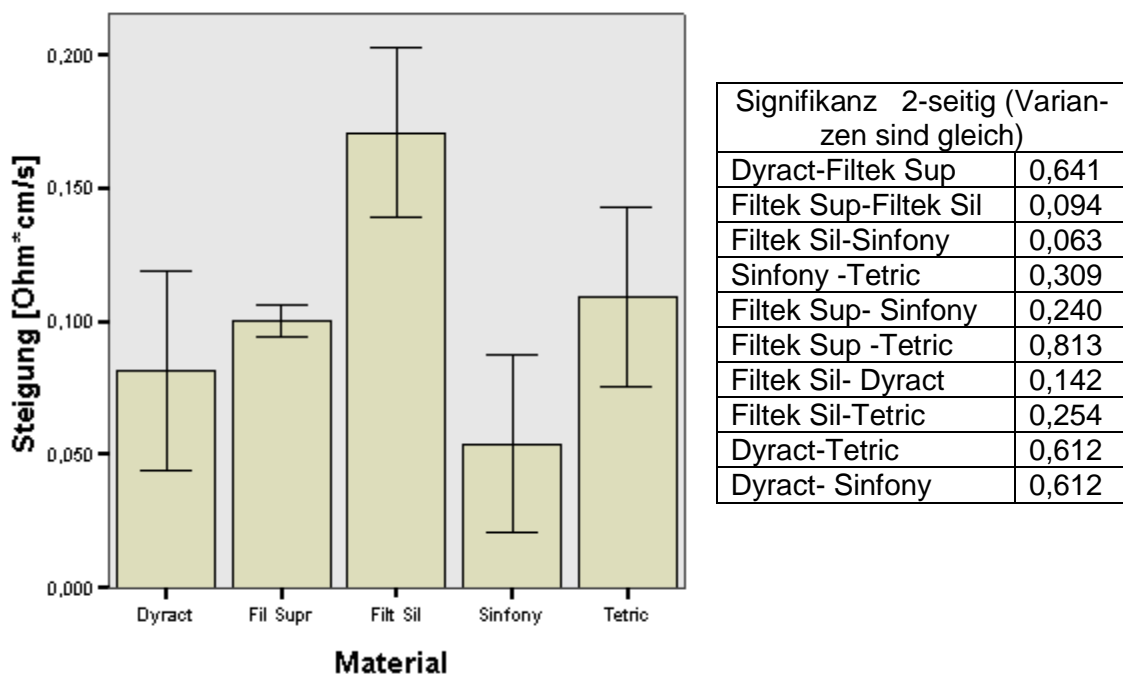
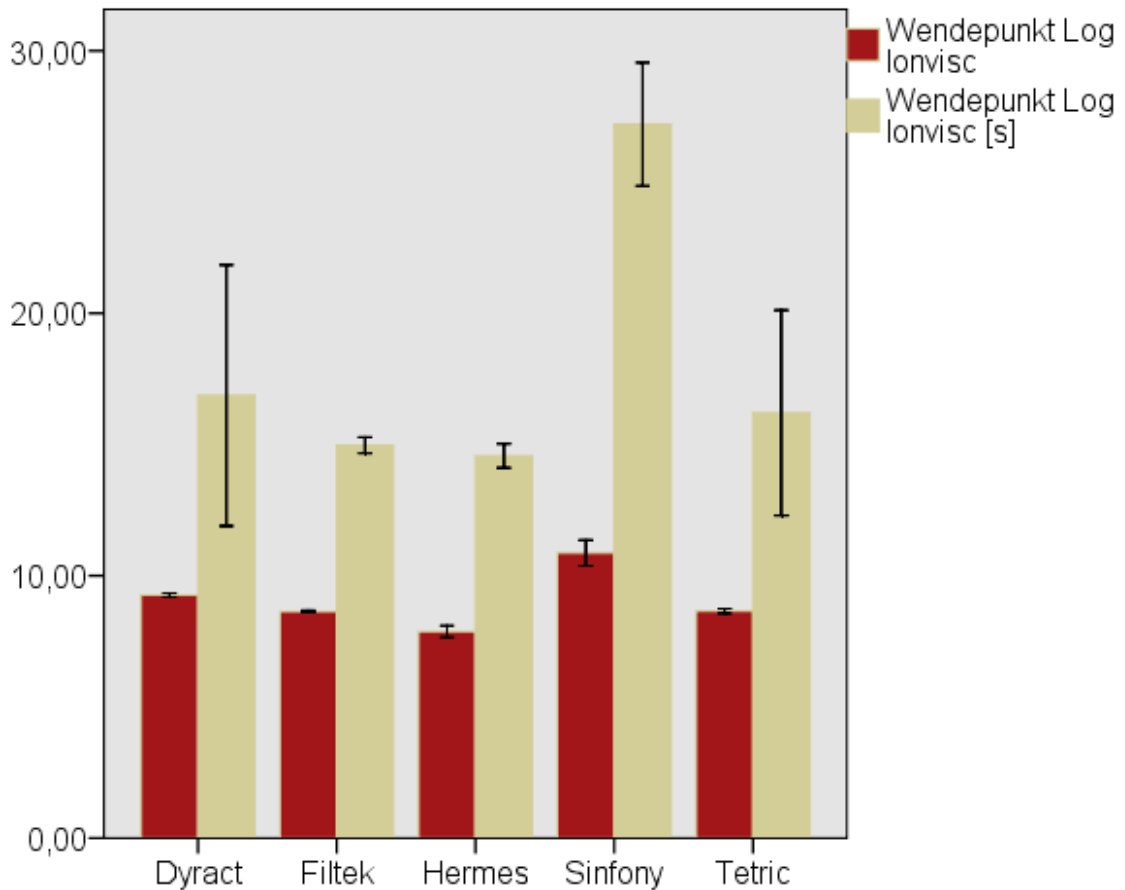


Abb. 24: DEA-Auswertung – Steigung

Für Filtek Silorane lag der MW-**Wendepunkt** bei 7,9 (+/- 1,0) Ohm*cm bei 14,6 (+/- 1,0) s, gefolgt von Filtek Supreme 8,6 Ohm*cm bei 15 (+/- 1,0) s, Tetric 8,7 (+/- 1,0) Ohm*cm bei 16,2 (+/- 1,0) s, Dyract 9,3 (+/- 1,0) Ohm*cm bei 16,9 (+/- 1,0) s und Sinfony 10,9 (+/- 1,0) Ohm*cm bei 27,2 (+/- 1,0) s.

Die *Ionenviskosität* betreffend konnte kein signifikanter Unterschied zwischen Filtek Supreme und Tetric Evo Ceram nachgewiesen werden. Alle anderen Materialien verhielten sich signifikant unterschiedlich zueinander.

Die *Zeit* betreffend wurden bei Sinfony die signifikant höchsten Werte gemessen.



Signifikanz 2-seitig (Varianzen sind gleich) Wendepunkt	[Ohm*cm]	[s]
Dyract-Filtek Sup	0,000	0,545
Filtek Sup-Filtek Sil	0,004	0,279
Filtek Sil-Sinfony	0,001	0,001
Sinfony -Tetric	0,002	0,014
Filtek Sup- Sinfony	0,001	0,001
Filtek Sup -Tetric	0,746	0,615
Filtek Sil- Dyract	0,001	0,470
Filtek Sil-Tetric	0,005	0,512
Dyract-Tetric	0,001	0,864
Dyract- Sinfony	0,005	0,031

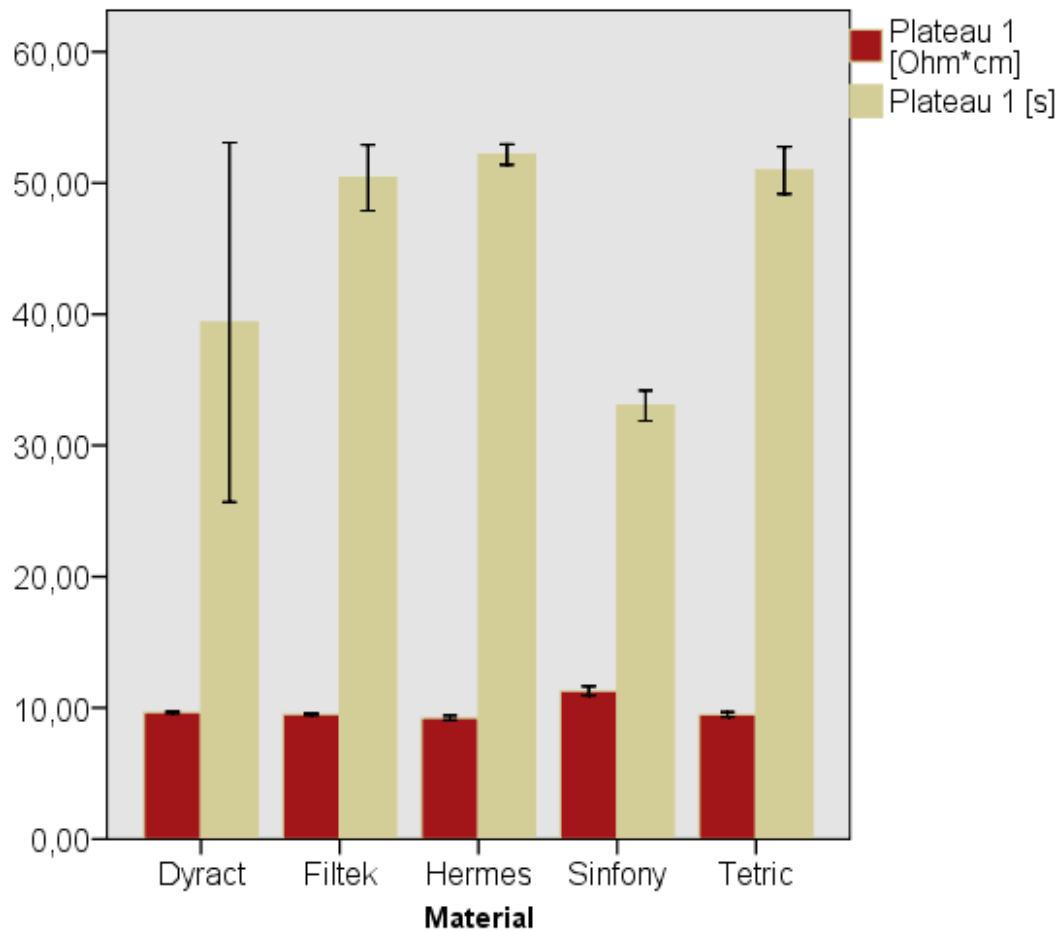
Abb. 25: DEA-Auswertung – Wendepunkt

Für Filtek Silorane lag der MW-Plateau 1 (entsprechend dem Ende der Lichtpolymerisation) bei 9,2 (+/- 1,0) Ohm*cm bei 52,2 (+/- 1,0) s, gefolgt von Tetric mit 9,5 (+/- 1,0) Ohm*cm bei 51,0 (+/- 1,0) s, Filtek Supreme 9,5 Ohm*cm bei 50,4 (+/- 1,0) s, Dyract 9,7 (+/- 1,0) Ohm*cm bei 39,4 (+/- 1,0) s und Sinfony 11,3 (+/- 1,0) Ohm*cm bei 33,0 (+/- 1,0) s.

Bezüglich der Ionenviskosität wurden bei Sinfony die signifikant höchsten Werte festgestellt. Außerdem unterschieden sich Filtek Silorane und Dyract diesbezüglich

signifikant voneinander. Zwischen den anderen Materialien konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.

Bezogen auf den Zeitpunkt des 1. Plateaus zeigten sich signifikante Unterschiede zwischen Sinfony verglichen mit Tetric Evo Ceram, Filtek Supreme und Filtek Silorane.



Signifikanz 2-seitig (Varianzen sind gleich) Plateau 1	[Ohm*cm]	[s]
Dyract-Filtek Sup	0,059	0,242
Filtek Sup-Filtek Sil	0,07	0,31
Filtek Sil-Sinfony	0,001	0,000
Sinfony -Tetric	0,001	0,000
Filtek Sup- Sinfony	0,001	0,000
Filtek Sup -Tetric	0,890	0,767
Filtek Sil- Dyract	0,018	0,181
Filtek Sil-Tetric	0,161	0,349
Dyract-Tetric	0,197	0,220
Dyract- Sinfony	0,01	0,470

Abb. 26: DEA-Auswertung – Plateau1 (Ende Licht)

Für die **Differenz zwischen dem Maximum und dem Minimum** der Ionenviskosität Δ Ion Visc ergaben sich folgende MW: Tetric 1,2 (+/- 1,0) Ohm*cm, Filtek Supreme 1,3 (+/- 1,0) Log Ohm*cm, Sinfony 1,5 (+/- 1,0) Ohm*cm und Filtek Silorane 1,8 (+/- 1,0) Ohm*cm und Dyract 6,9 (+/- 1,0) Ohm*cm.

Die *Ionenviskosität* betreffend wurden bei Dyract im Vergleich zu den anderen Materialien die signifikant höchsten Werte für Δ Ion Visc gemessen. Ebenso ein signifikanter Unterschied wurde zwischen Filtek Silorane und den Materialien Filtek Supreme sowie Tetric Evo Ceram festgestellt.

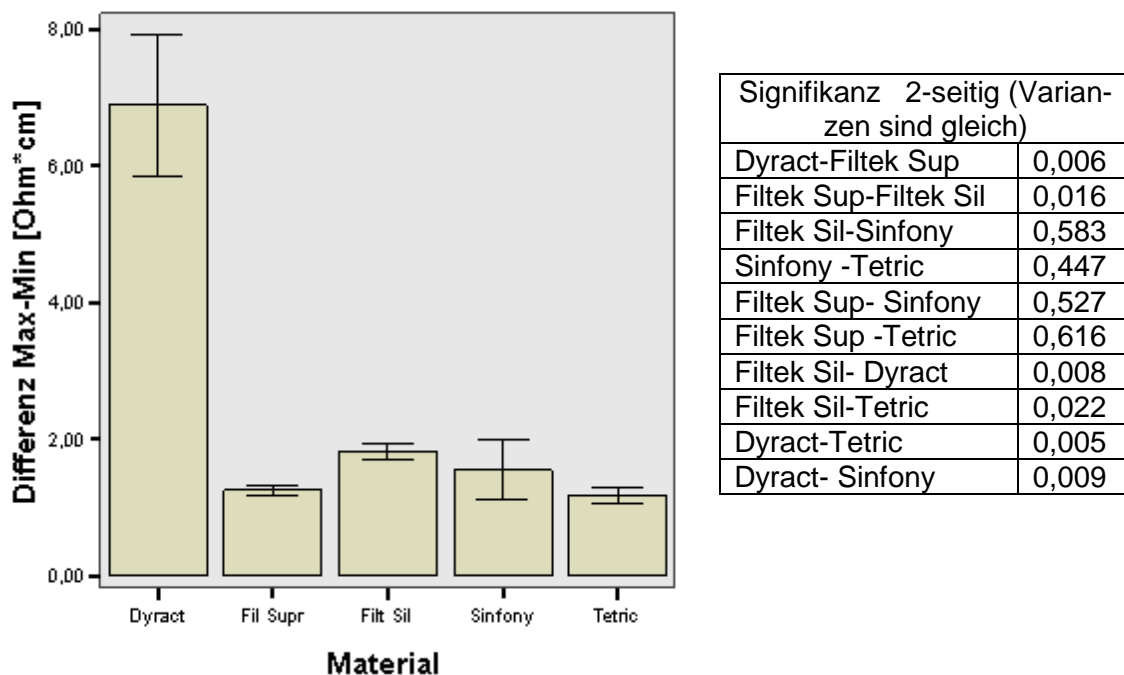


Abb. 27: DEA-Auswertung - Δ Ion Visc (Max-Min)

Für die **Relation der Differenz zwischen Wendepunkt und Minimum zur Differenz zwischen dem Maximum und dem Minimum** bzgl. der Ionenviskosität Δ Ion Visc in Prozenten ergaben sich folgende MW: Dyract 2,7% (+/- 1,0), Filtek Silorane 15,5% (+/- 1,0), Filtek Supreme 19,2% (+/- 1,0), Tetric 20,8% (+/- 1,0) und Sinfony 54,7% (+/- 1,0).

Zwischen den Materialien Dyract und Sinfony sowie Dyract und Tetric konnte ein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Dyract zeigte dabei die signifikant geringeren Werte.

Für die **Relation der Ionenviskosität der Differenz zwischen Wendepunkt und Minimum zur Differenz zwischen Plateau1 und Minimum** in Prozenten ergaben

sich folgende MW: Filtek Silorane 17,7% (+/- 1,0), Filtek Supreme 21,6% (+/- 1,0), Tetric 23,0% (+/- 1,0), Dyract 31,67% (+/- 1,0) und Sinfony 64,5% (+/- 1,0).

Zwischen den Materialien konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.

Für die zeitliche **Relation der Differenz Minimum-Onset zur Differenz zwischen dem Wendepunkt-Minimum** in Prozenten ergaben sich folgende MW: Sinfony 23,9% (+/- 1,0), Filtek Silorane 24,4% (+/- 1,0), Tetric 51,2% (+/- 1,0), Dyract 56,7% (+/- 1,0) und Filtek Supreme 57,5% (+/- 1,0).

Es zeigten sich signifikante Unterschiede zwischen Filtek Supreme im Vergleich zu Filtek Silorane und Sinfony. Die restlichen Materialien unterschieden sich diesbezüglich nicht signifikant voneinander.

Für die **Relation der Ionenviskosität der Differenz zwischen Minimum und Onset zur Differenz zwischen Plateau 1 und Minimum** in Prozenten ergaben sich folgende MW: Sinfony 1,6% (+/- 1,0), Tetric 2,4% (+/- 1,0), Filtek Supreme 3,6% (+/- 1,0), Dyract 4,0% (+/- 1,0) und Filtek Silorane 14,2% (+/- 1,0).

Bei Filtek Silorane konnten im Vergleich zu den anderen Materialien die signifikant höchsten Werte gemessen werden. Alle anderen Materialien zeigten untereinander keine signifikanten Unterschiede auf.

Signifikanz 2-seitig (Varianzen sind gleich)	(WP-Min) / (Max-Min) bzgl. IonVisc	(WP-Min) / (Plateau1-Min) bzgl. IonVisc	(Min-OS) / (WP-Min) bzgl. Zeit	(OS-Min) / (Plateau1-Min) bzgl. IonVisc
Dyract-Filtek Sup	0,001	0,111	0,965	0,831
Filtek Sup-Filtek Sil	0,505	0,578	0,012	0,000
Filtek Sil-Sinfony	0,148	0,108	0,954	0,000
Sinfony -Tetric	0,193	0,136	0,137	0,388
Filtek Sup- Sinfony	0,174	0,121	0,014	0,079
Filtek Sup -Tetric	0,727	0,770	0,680	0,056
Filtek Sil- Dyract	0,056	0,151	0,142	0,003
Filtek Sil-Tetric	0,436	0,527	0,138	0,000
Dyract-Tetric	0,008	0,254	0,810	0,399
Dyract- Sinfony	0,072	0,215	0,141	0,251

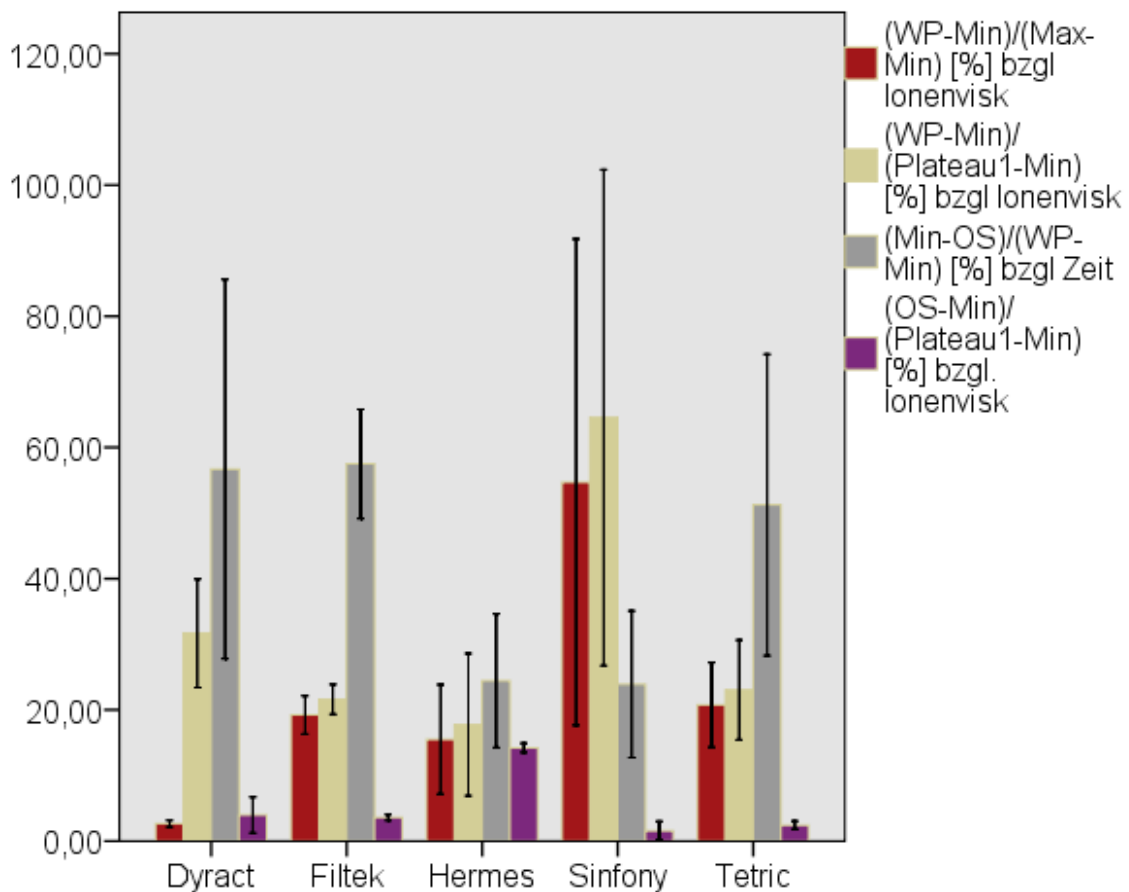


Abb. 28: DEA-Auswertung- Relationen

5.2 Dynamische Differentialkalorimetrie (DDK/DSC)

5.2.1. DSC-dynamisch

5.2.1.1 Unreagierte Proben

Der **Glasübergang** der unpolymerisierten Materialien lag für Dyract bei $-24,3$ ($\pm 1,0$) °C, für Filtek Supreme bei $-69,5$ ($\pm 1,0$) °C für Filtek Silorane bei $-70,8$ ($\pm 1,0$) °C, für Sinfony bei $-60,9$ ($\pm 1,0$) °C und für Tetric Ceram bei $-67,7$ ($\pm 1,0$) °C.

Für Dyract wurden im Vergleich zu den anderen Materialien die signifikant niedrigsten Werte gemessen. Auch Sinfony unterschied sich signifikant von den anderen Materialien mit den zweitniedrigsten Werten.

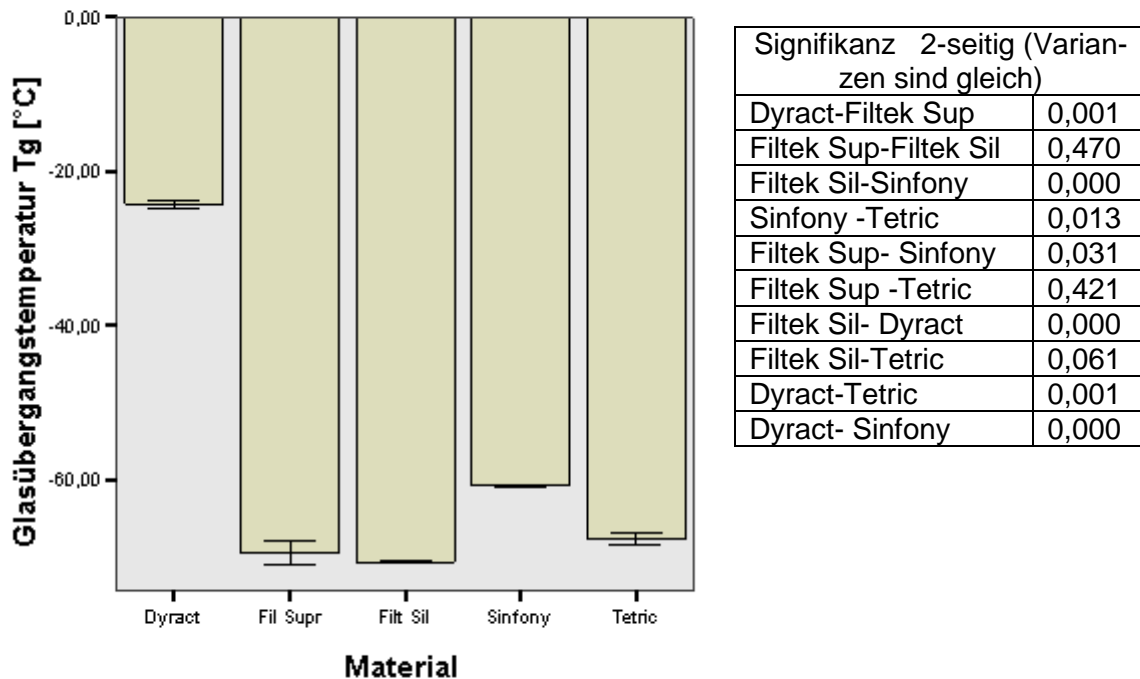


Abb. 29: DSC-Auswertung-Glasübergang unpolymerisierte Proben

Die stattfindende **exotherme Reaktion** war bei Sinfony (MW -334,1 (+/- 1,0) J/g) am größten, danach folgten Filtek Silorane (MW -163,3 (+/- 1,0) J/g), Filtek Supreme (MW -86,9 (+/- 1,0) J/g), Tetric Evo Ceram (MW -84,8 (+/- 1,0) J/g) und Dyract (MW -18,9 (+/- 1,0) J/g).

Für Dyract konnten im Vergleich zu den anderen Materialien die signifikant niedrigsten Flächenbeträge gemessen werden, bei Sinfony hingegen wurden die signifikant größten Beträge festgestellt. Die restlichen Materialien unterschieden sich nicht signifikant voneinander.

Folgende Tabelle fasst die Ergebnisse materialspezifisch nochmals zusammen:

Material	Glasübergang [°C]	Polymerisationsenergie [J/g]
Kompomer (Dyract)	-24,3	-18,9
Verblendkunststoff (Sinfony)	-60,9	-334,1
Komposit (Filtek Supreme und Tetric Evo Ceram)	-69,5 und -67,7	-86,9 und -84,8
Siloran (Filtek Silorane)	-70,8	-163,3

Tabelle 16: Materialvergleich bei DSC-dynamisch

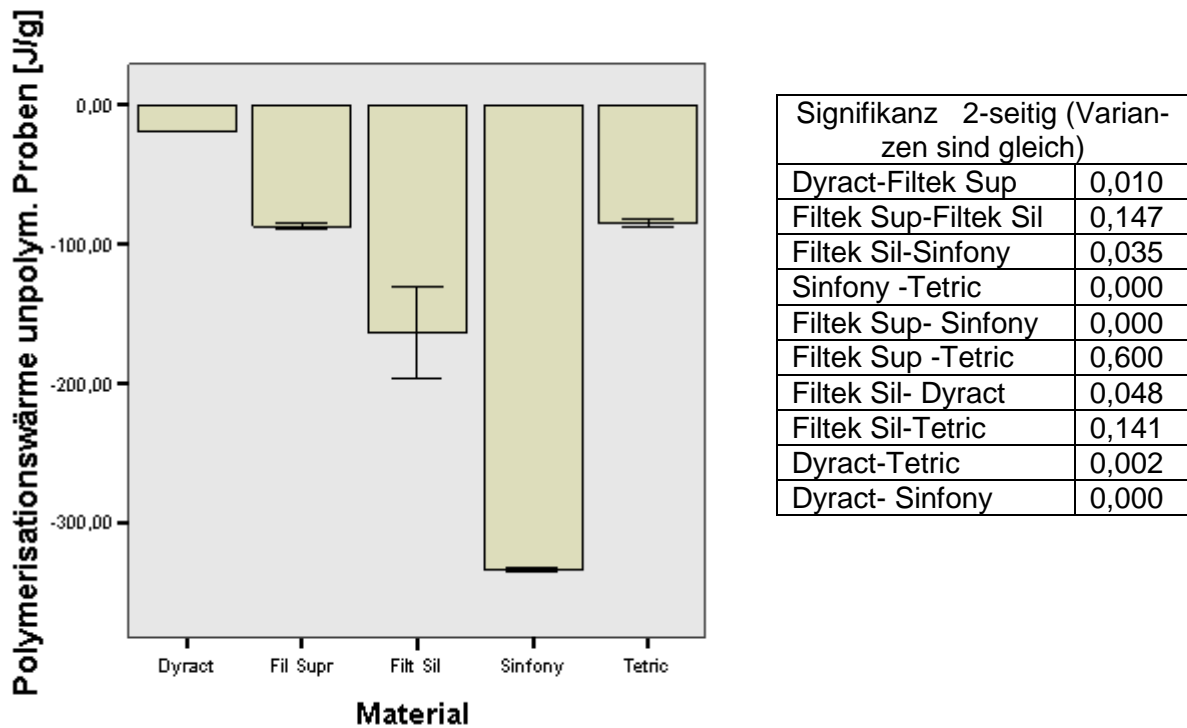


Abb. 30: DSC-Auswertung dynamisch– Reaktionsenergie unpolymersierter Proben

5.2.1.2 Reagierte Proben

Bei den einmal mit 40 sec (Standard) polymerisierten Proben betrug die **exotherme Reaktion** bei Sinfony (MW -23,7 (+/- 1,0) J/g). Es folgten Tetric Evo Ceram (MW -7,5 (+/- 1,0) J/g), Dyract (MW -7,0 (+/- 1,0) J/g), Filtek Silorane (MW -7,0 (+/- 1,0) J/g) und Filtek Supreme (MW -6,2 (+/- 1,0) J/g).

Bei Sinfony konnten die signifikant höchsten Beträge der Polymerisationswärme festgestellt werden. Alle anderen Materialien verhielten sich nicht signifikant unterschiedlich zueinander.

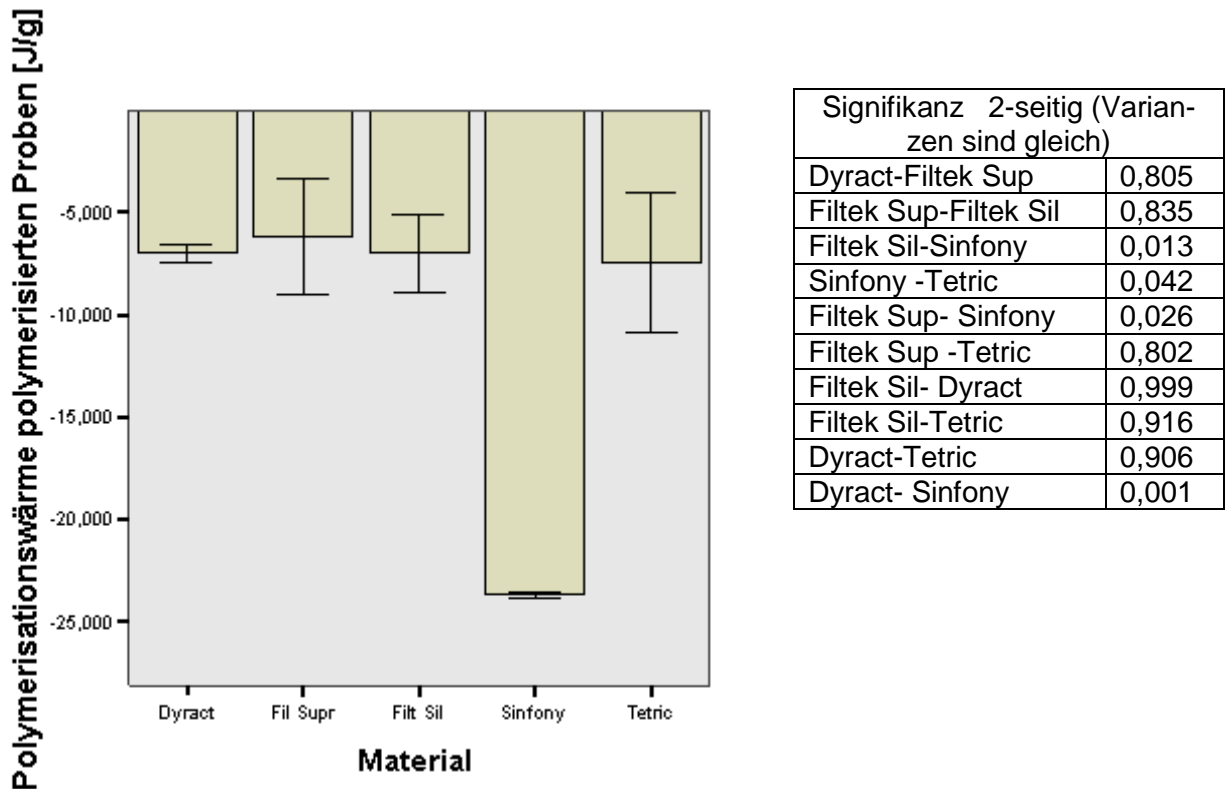


Abb. 31: DSC-Auswertung dynamisch mit 1x40s Polymerisation – Reaktionsenergie

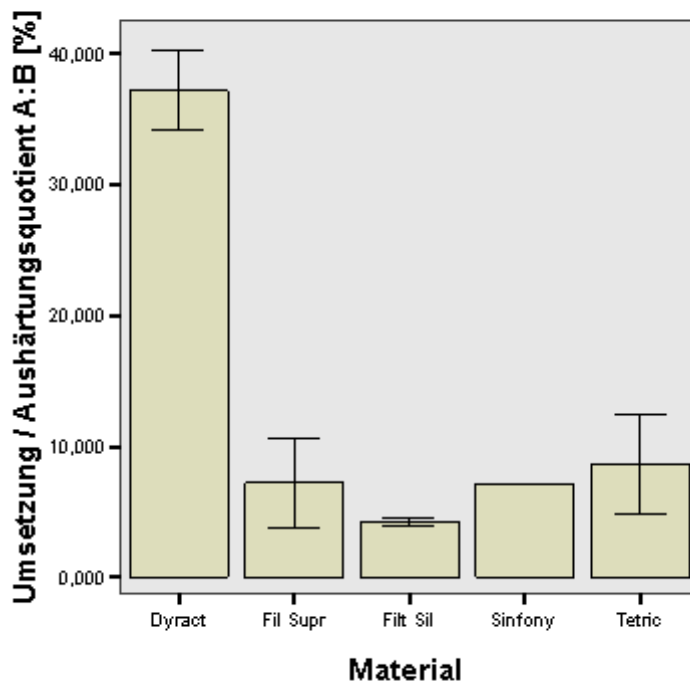
Die folgende Tabelle fasst materialspezifisch das Ergebnis zusammen:

Material	Polymerisationsenergie [J/g]
Kompomer (Dyract)	-7,0
Verblendkunststoff (Sinfony)	-23,7
Komposit (Filtek Supreme und Tetric Evo Ceram)	-6,2 und -7,5
Siloran (Filtek Silorane)	-7,0

Tabelle 17: Materialvergleich bei DSC - dynamisch mit Belichtung

Der **Quotient (A:B)** (vgl. 4.4.2.2) betrug bei Filtek Silorane 0,04 (+/- 1,0), bei Sinfony 0,07 (+/- 1,0), bei Filtek Supreme 0,07 (+/- 1,0), bei Tetric Evo Ceram 0,09 (+/- 1,0) und bei Dyract 0,37 (+/- 1,0).

Dyract zeigte bezüglich des Aushärtungsquotienten die signifikant größten Werte verglichen mit den anderen Materialien, die sich nicht signifikant unterschieden.



Signifikanz 2-seitig (Varianzen sind gleich)	
Dyract-Filtek Sup	0,022
Filtek Sup-Filtek Sil	0,472
Filtek Sil-Sinfony	0,110
Sinfony –Tetric	0,719
Filtek Sup- Sinfony	0,979
Filtek Sup -Tetric	0,801
Filtek Sil- Dyract	0,009
Filtek Sil-Tetric	0,358
Dyract-Tetric	0,028
Dyract- Sinfony	0,010

Abb. 32: DSC – Auswertung-Umsetzung

5.2.2 Photo-DSC

Zur Auswertung wurde die **Polymerisationswärme** bestimmt (vgl. Kapitel 4.4.2.3).

Die folgende Tabelle fasst die MW für Q₁ bis Q₅ der einzelnen Peaks zusammen:

Material	Q ₁ [J/g]	Q ₂ [J/g]	Q ₃ [J/g]	Q ₄ [J/g]	Q ₅ [J/g]
Dyract	-95,1 (+/- 1,0)	-66,8 (+/- 1,0)	-67,3 (+/- 1,0)	-66,1 (+/- 1,0)	-67,6 (+/- 1,0)
Filtek Supreme	-371,7 (+/- 1,0)	-285,3 (+/- 1,0)	-285,7 (+/- 1,0)	-286,7 (+/- 1,0)	-286,9 (+/- 1,0)
Filtek Silorane	-521,2 (+/- 1,0)	-310,1 (+/- 1,0)	-304,2 (+/- 1,0)	-307,5 (+/- 1,0)	-307,5 (+/- 1,0)
Sinfony	-709,1 (+/- 1,0)	-306,6 (+/- 1,0)	-308,8 (+/- 1,0)	-295,8 (+/- 1,0)	-299,6 (+/- 1,0)
Tetric Evo Ceram	-314,7 (+/- 1,0)	-187,6 (+/- 1,0)	-186,8 (+/- 1,0)	-191,0 (+/- 1,0)	-185,2 (+/- 1,0)

Tabelle 18: Materialvergleich bei Photo-DSC

Der Durchschnittswert des 2. bis 5. Peaks ergab für Dyract den geringsten Wert mit $-67,0$ ($\pm 1,0$) J/g. Es folgten Tetric Evo Ceram $-187,7$ ($\pm 1,0$) J/g, Filtek Supreme $-286,1$ ($\pm 1,0$) J/g, Sinfony $-302,7$ ($\pm 1,0$) J/g und Filtek Silorane $-307,3$ ($\pm 1,0$) J/g. Mit Hilfe der Gleichung von Kapitel 4.4.2.3 ließ sich aus diesen Daten Q_{is} , die **Polymerisationswärme**, bestimmen. Sinfony zeigte mit $-406,4$ ($\pm 1,0$) J/g den höchsten MW für die Polymerisationswärme. Es folgten Filtek Silorane mit $-213,9$ ($\pm 1,0$) J/g, Tetric Evo Ceram mit $-127,1$ ($\pm 1,0$) J/g und Filtek Supreme mit $-88,5$ ($\pm 1,0$) J/g. Das Kompomer Dyract setzte mit $-28,1$ ($\pm 1,0$) J/g die geringste Polymerisationswärme frei.

Bei der Polymerisationswärme nach **Berechnung** verhielten sich alle Materialien signifikant unterschiedlich außer Filtek Supreme verglichen mit Filtek Silorane und Filtek Silorane verglichen mit Tetric Evo Ceram.

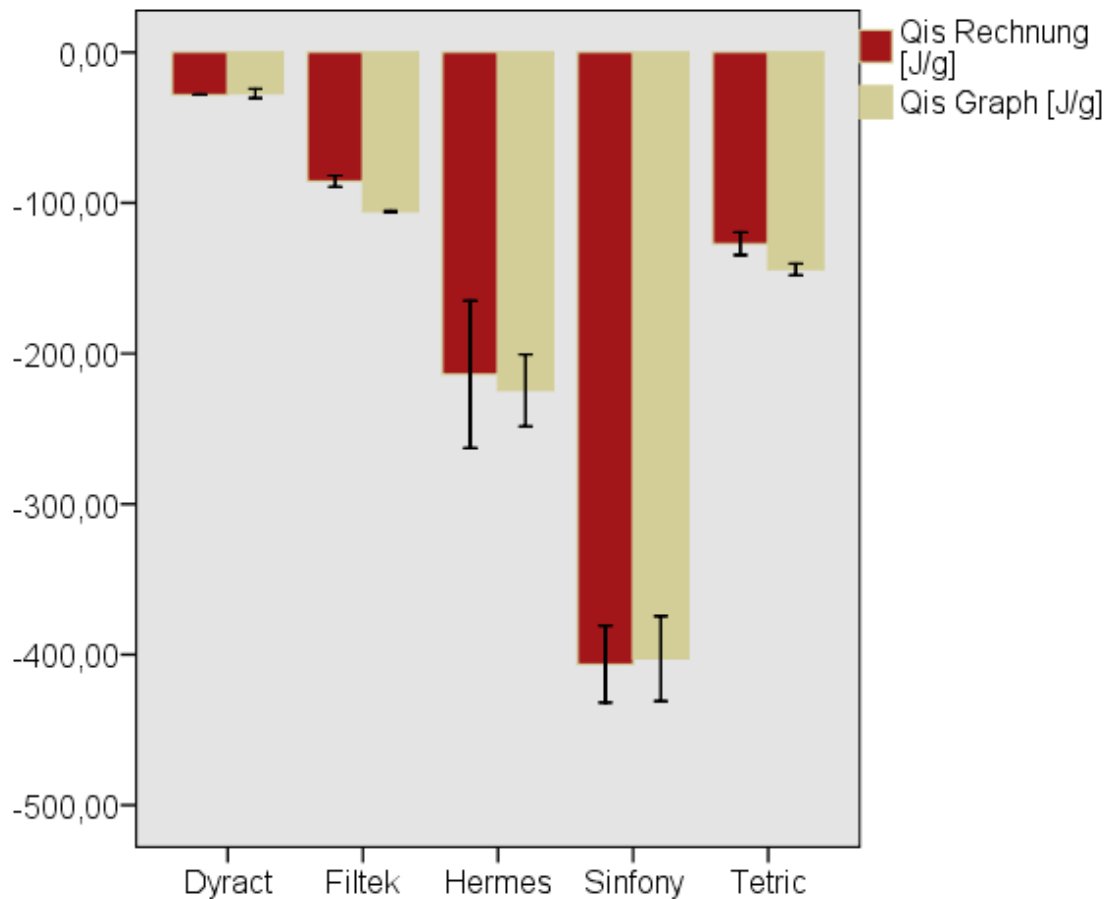
Bei der **graphischen** Bestimmung der Polymerisationswärme (vgl. **C** in Abb. 14b) wurden die Werte $-27,27$ ($\pm 1,0$) J/g für Dyract, $-105,8$ ($\pm 1,0$) J/g für Filtek Supreme, $-144,15$ ($\pm 1,0$) J/g für Tetric Evo Ceram, $-224,5$ ($\pm 1,0$) J/g für Filtek Silorane und $-402,7$ ($\pm 1,0$) J/g für Sinfony festgestellt.

Im Materialvergleich bzgl. der Polymerisationswärme durch *graphische Bestimmung* verhielten sich alle Materialien signifikant unterschiedlich.

Materialspezifische Auswertung der Experimente:

Material	Polymerisationswärme [J/g]
Kompomer (Dyract)	$-28,1$
Verblendkomposit (Sinfony)	$-406,4$
Füllungskomposit (Filtek Supreme, Tetric Evo Ceram)	$-88,5$ und $-127,1$
Silorane (Filtek Silorane)	$-213,9$

Tabelle 19: Polymerisationswärmern - Materialvergleich bei Photo-DSC



Signifikanz 2-seitig (Varianzen sind gleich)	Qis Berechnung	Qis Graph
Dyract-Filtek Sup	0,002	0,001
Filtek Sup-Filtek Sil	0,066	0,020
Filtek Sil-Sinfony	0,039	0,021
Sinfony -Tetric	0,005	0,006
Filtek Sup- Sinfony	0,003	0,004
Filtek Sup -Tetric	0,020	0,005
Filtek Sil- Dyract	0,033	0,007
Filtek Sil-Tetric	0,131	0,043
Dyract-Tetric	0,003	0,001
Dyract- Sinfony	0,002	0,003

Abb. 33: Photo-DSC-Auswertung Reaktionsenergie Q_{is}

Die **Differenz von Q_2 - Q_5** betrug bei Dyract 0,8 J/g (+/- 1,0), bei Filtek Supreme 1,6 J/g (+/- 1,0), Tetric Evo Ceram 2,4 J/g (+/- 1,0), bei Filtek Silorane 2,6 J/g (+/- 1,0), und bei Sinfony 7 J/g (+/- 1,0).

Das **Peakmaximum (maximale Reaktionsgeschwindigkeit)** (vgl. **B** in Abb. 14b) lag bei Dyract -2,5 (+/- 1,0) mW/mg, bei Filtek Supreme -9,3 (+/- 1,0) mW/mg, bei

Tetric Evo Ceram $-9,5$ ($\pm 1,0$) mW/mg, bei Filtek Silorane $-22,6$ ($\pm 1,0$) mW/mg und bei Sinfony $-30,3$ ($\pm 1,0$) mW/mg.

Bezüglich des Peakmaximums konnten signifikante Unterschiede festgestellt werden für die Materialien Sinfony verglichen mit Dyract, Filtek Supreme und Tetric Evo Ceram sowie für Dyract verglichen mit Filtek Silorane. Die restlichen Materialien unterschieden sich nicht signifikant voneinander.

Material	Max. Reaktionsgeschwindigkeit [(mW/mg)]
Kompomer (Dyract)	$-2,5$
Verblendkunststoff (Sinfony)	$-30,3$
Komposit (Filtek Supreme und Tetric Evo Ceram)	$-9,3$ und $-9,5$
Siloran (Filtek Silorane)	$-22,6$

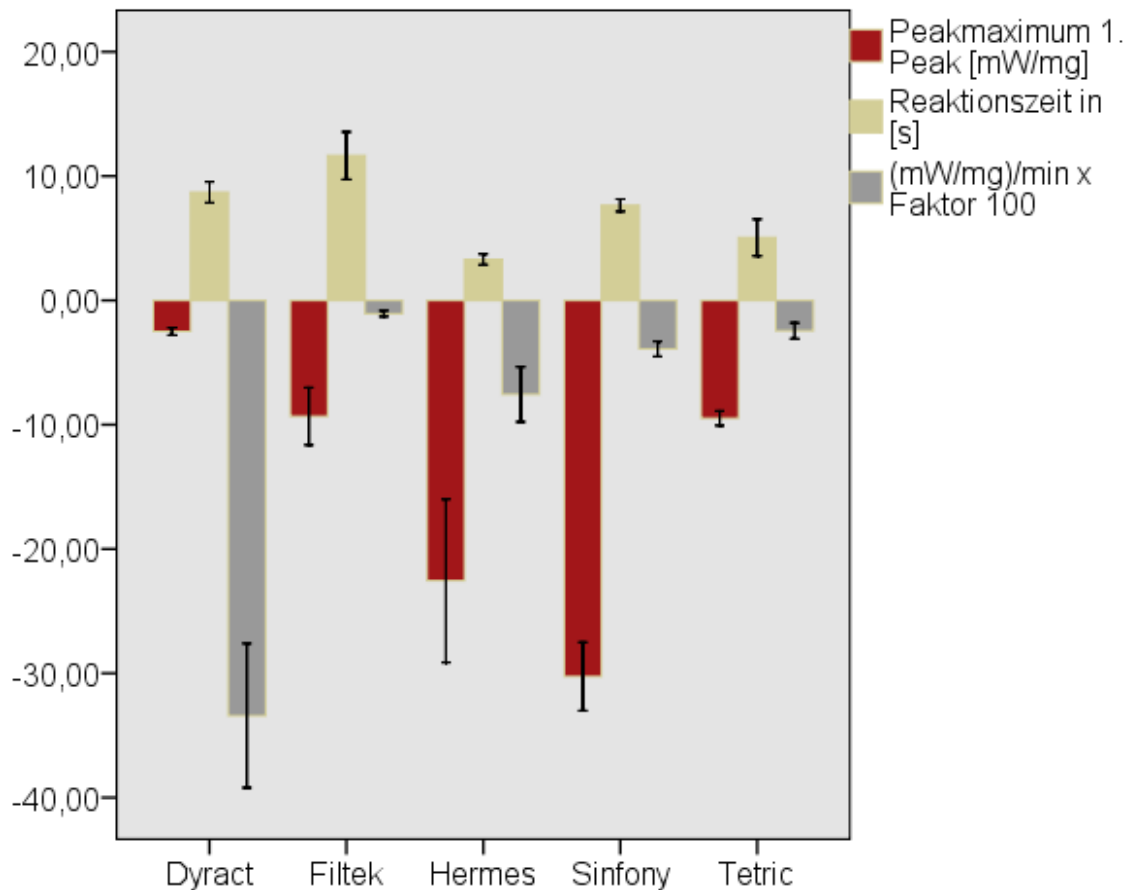
Table 20: Materialvergleich Photo-DSC –maximale Reaktionsgeschwindigkeit

Desweiteren wurden für die **Zeit bis zum Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit** (vgl. **A** in Abb. 14b), also vom Onset-Punkt bis zum Peakmaximum, bestimmt: es ergab sich für Tetric Evo Ceram $5,1$ ($\pm 1,0$) s, für Filtek Silorane $3,3$ ($\pm 1,0$) s, für Dyract $8,7$ ($\pm 1,0$) s, für Sinfony $7,7$ ($\pm 1,0$) s und für Filtek Supreme $11,7$ ($\pm 1,0$) s.

Filtek Silorane unterschied sich dabei signifikant von Filtek Supreme, Sinfony und Dyract. Die restlichen Materialien zeigten diesbezüglich keine signifikanten Unterschiede.

Die **maximale Reaktionsbeschleunigung** betrug für Filtek Silorane $-755,5$ ($\pm 1,0$) mW/mg/min, für Sinfony -391 ($\pm 1,0$) mW/mg/min, für Tetric Evo Ceram $-144,15$ ($\pm 1,0$) mW/mg/min, Für Filtek Supreme $-106,3$ ($\pm 1,0$) mW/mg/min und für Dyract $-33,4$ ($\pm 1,0$) mW/mg/min.

Zwischen Dyract und allen anderen Materialien fanden sich signifikante Unterschiede. Ebenso unterschied sich Filtek Supreme signifikant von Sinfony.

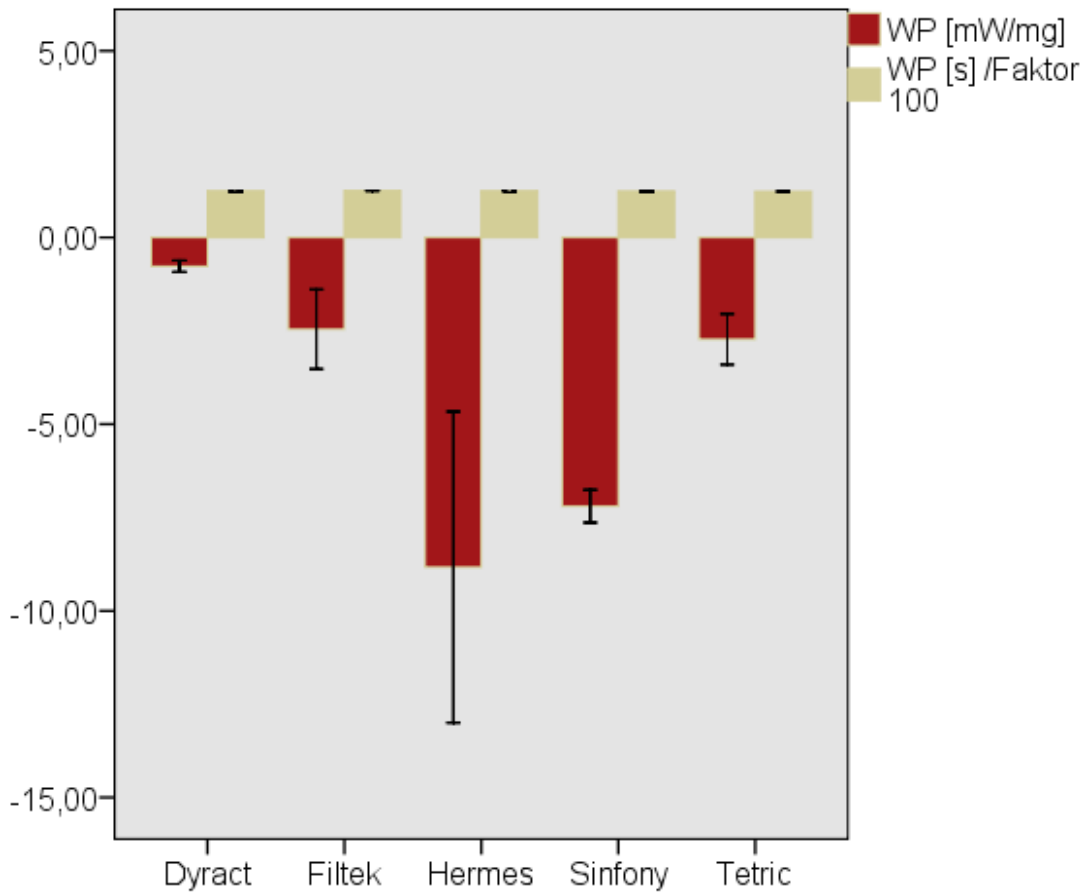


Signifikanz 2-seitig (Varianzen sind gleich)	Peakmaximum [mW/mg]	Zeit OS-MAX [s]	Max. Reaktionsbeschleunigung [mW/mg/min]
Dyract-Filtek Sup	0,053	0,184	0,51
Filtek Sup-Filtek Sil	0,115	0,026	0,054
Filtek Sil-Sinfony	0,266	0,011	0,154
Sinfony -Tetric	0,009	0,143	0,142
Filtek Sup- Sinfony	0,014	0,103	0,025
Filtek Sup -Tetric	0,937	0,061	0,103
Filtek Sil- Dyract	0,050	0,015	0,044
Filtek Sil-Tetric	0,107	0,250	0,088
Dyract-Tetric	0,004	0,094	0,043
Dyract- Sinfony	0,005	0,270	0,014

Abb. 34: Photo-DSC-Auswertung- maximale Reaktionsgeschwindigkeit und - beschleunigung

Der **Wendepunkt** befand sich bei Dyract bei -0,77 (+/- 1,0) mW/mg nach 124,3 s (+/- 1,0). Bei Filtek Supreme betrug er -2,46 (+/- 1,0) mW/mg nach 250,6 s, bei Tetric Evo Ceram -2,725 (+/- 1,0) mW/mg nach 122,95 s, bei Sinfony -7,20 (+/- 1,0) mW/mg nach 124,1 s und bei Filtek Silorane -8,831 (+/- 1,0) mW/mg nach 124,5 s.

Bezüglich der Lage des Wendepunktes unterschied sich Sinfony signifikant von Tetric Evo Ceram, von Filtek Supreme und von Dyract. Alle anderen Materialvergleiche und der zeitliche Vergleich zeigten keine signifikanten Unterschiede.



Signifikanz 2-seitig (Varianzen sind gleich) WP	[mW/mg]	[s]
Dyract-Filtek Sup	0,157	0,133
Filtek Sup-Filtek Sil	0,171	0,294
Filtek Sil-Sinfony	0,637	0,470
Sinfony -Tetric	0,016	0,136
Filtek Sup- Sinfony	0,028	0,090
Filtek Sup -Tetric	0,792	0,060
Filtek Sil- Dyract	0,112	0,714
Filtek Sil-Tetric	0,179	0,143
Dyract-Tetric	0,058	0,111
Dyract- Sinfony	0,003	0,333

Abb. 35: Photo-DSC-Auswertung Wendepunkt

Für die **Peakbreite bei 37%** der Höhe (vgl. **D** in Abb. 14b) ergaben sich folgende Werte: bei Dyract betrug die Peakbreite 46,5 (+/- 1,0) s, bei Filtek Supreme 47,2 (+/-

1,0) s, für Filtek Silorane 22,6 (+/- 1,0) s, für Sinfony 22 (+/- 1,0) s und für Tetric Evo Ceram 39,7 (+/- 1,0) s bezogen auf die Zeitachse.

Es konnten signifikante Unterschiede zwischen Filtek Silorane und Filtek Supreme, zwischen Filtek Supreme und Sinfony, zwischen Dyract und Sinfony sowie zwischen Filtek Silorane und Dyract festgestellt werden.

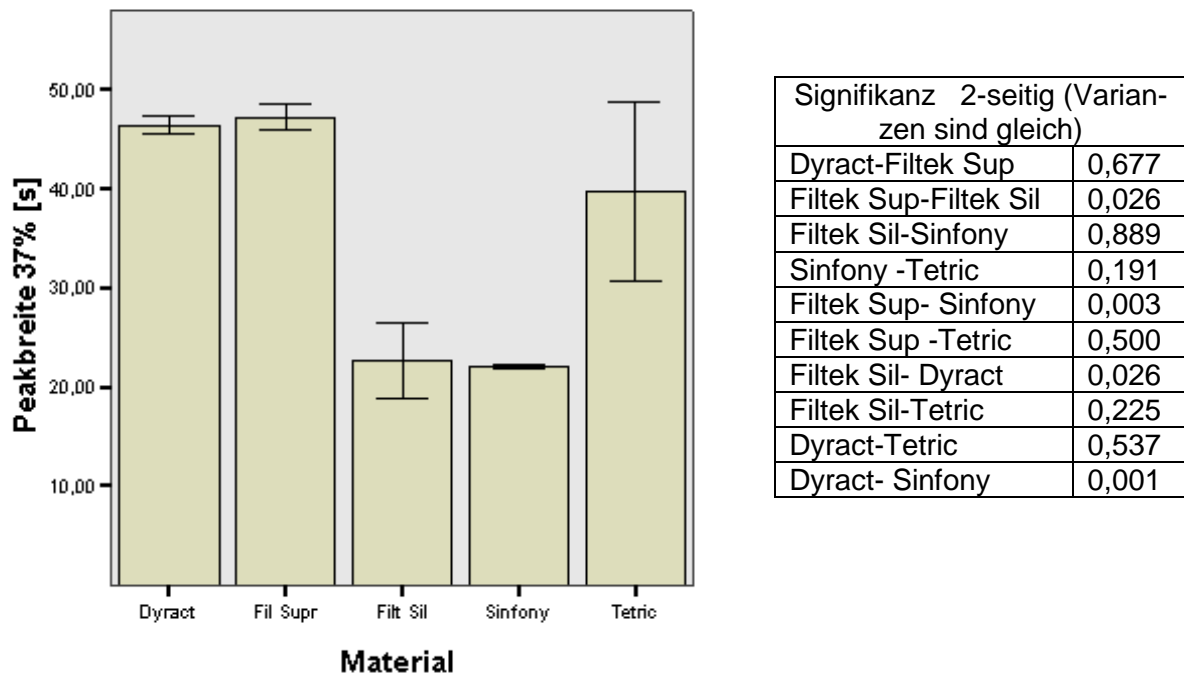


Abb. 36: Photo-DSC-Auswertung Peakbreite

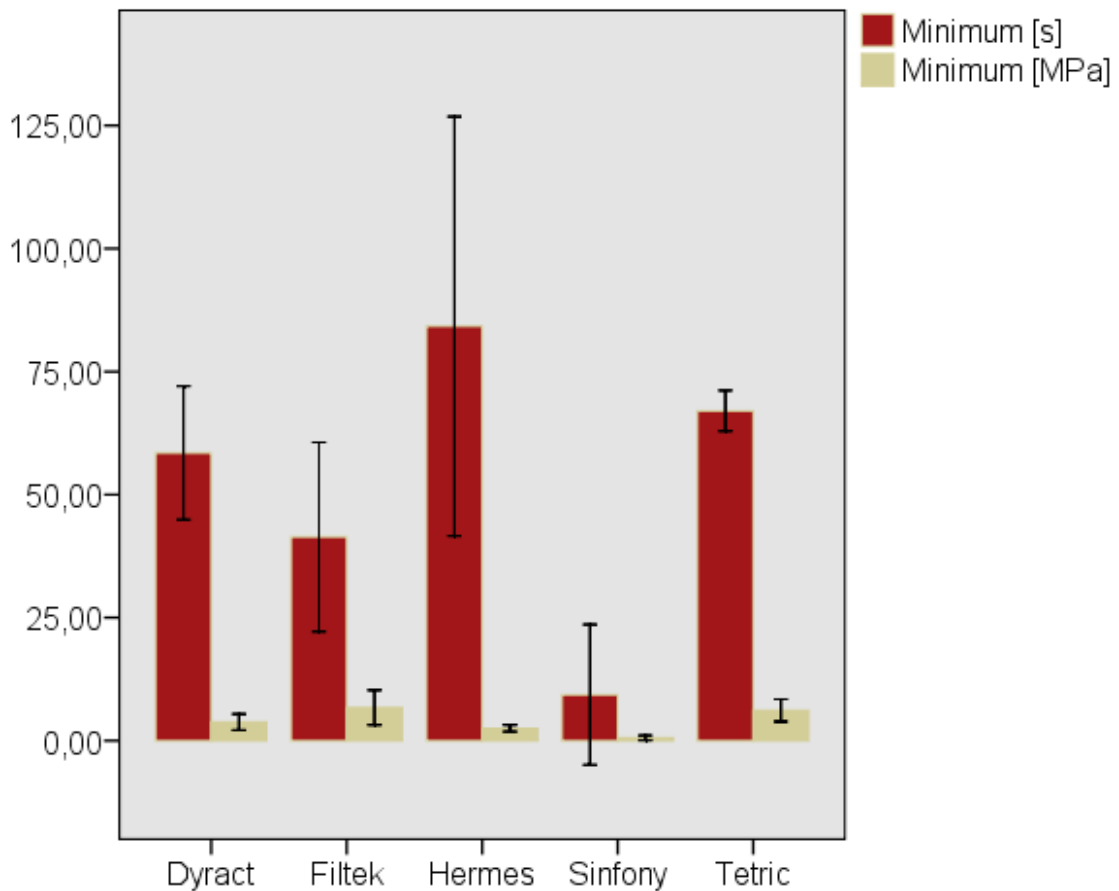
5.3 Dynamisch mechanische Analyse (DMA)

5.3.1 Penetration-Kurzzeitversuch über 15 min

Das **Minimum** (MW) des Graphens für E' beträgt bei Sinfony 0,58 (+/- 1,0) MPa nach 46,7 s (+/- 1,0), bei Filtek Silorane 2,52 (+/- 1,0) MPa nach 84,2 s (+/- 1,0), bei Dyract 3,78 (+/- 1,0) MPa nach 58,5 s (+/- 1,0), bei Tetric Evo Ceram 6,16 (+/- 1,0) MPa nach 67,0 s (+/- 1,0) und bei Filtek Supreme 6,72 (+/- 1,0) MPa nach 41,4 s (+/- 1,0).

Bezogen auf E' zeigten Tetric Evo Ceram und Filtek Supreme, Dyract und Filtek Silorane sowie Dyract und Tetric Evo Ceram keine signifikanten Unterschiede. Alle anderen Materialien unterschieden sich signifikant voneinander. Bezogen auf die Zeit zeigten Filtek Supreme und Filtek Silorane, Filtek Silorane und Dyract, Filtek Silorane

und Tetric Evo Ceram sowie Dyract und Tetric Evo Ceram keinen signifikanten Unterschied.

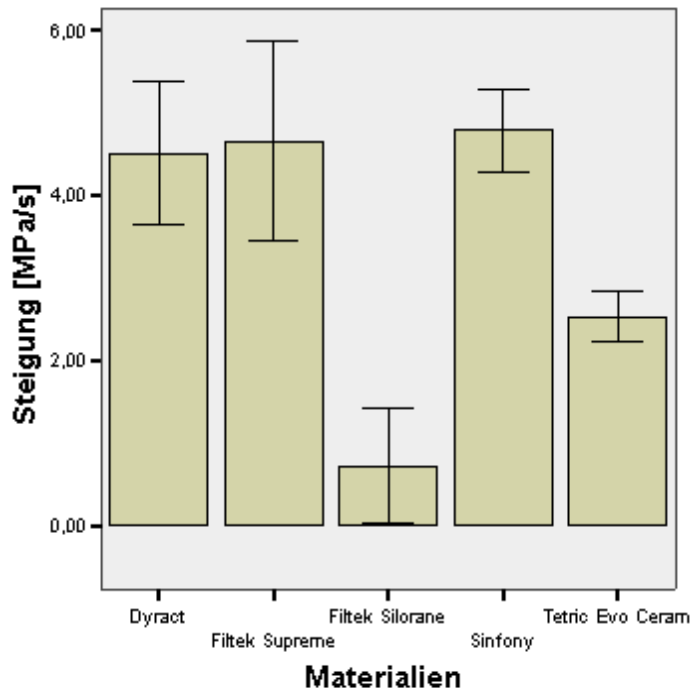


Signifikanz 2-seitig (Varianzen sind gleich) Minimum	[MPa]	[s]
Dyract-Filtek Sup	0,131	0,143
Filtek Sup-Filtek Sil	0,032	0,075
Filtek Sil-Sinfony	0,001	0,006
Sinfony -Tetric	0,001	0,000
Filtek Sup- Sinfony	0,005	0,017
Filtek Sup -Tetric	0,772	0,019
Filtek Sil- Dyract	0,145	0,234
Filtek Sil-Tetric	0,000	0,395
Dyract-Tetric	0,092	0,216
Dyract- Sinfony	0,003	0,001

Abb. 37: DMA Penetration-Kurzzeitversuch-Auswertung – Minimum

Die **Steigung** des Graphen war bei Filtek Silorane mit 0,72 (+/- 1,0) MPa/s am geringsten, dann folgte Tetric Evo Ceram mit 2,65 (+/- 1,0) MPa/s, Filtek Supreme mit 4,48 (+/- 1,0) MPa/s, Dyract mit 4,51 (+/- 1,0) MPa/s und letztlich Sinfony mit 4,79 (+/- 1,0) MPa/s.

Für Filtek Silorane wurden die signifikant niedrigsten Werte festgestellt. Ebenso unterschieden sich Sinfony und Tetric Evo Ceram signifikant voneinander. Die restlichen Materialien zeigten keine signifikanten Unterschiede.

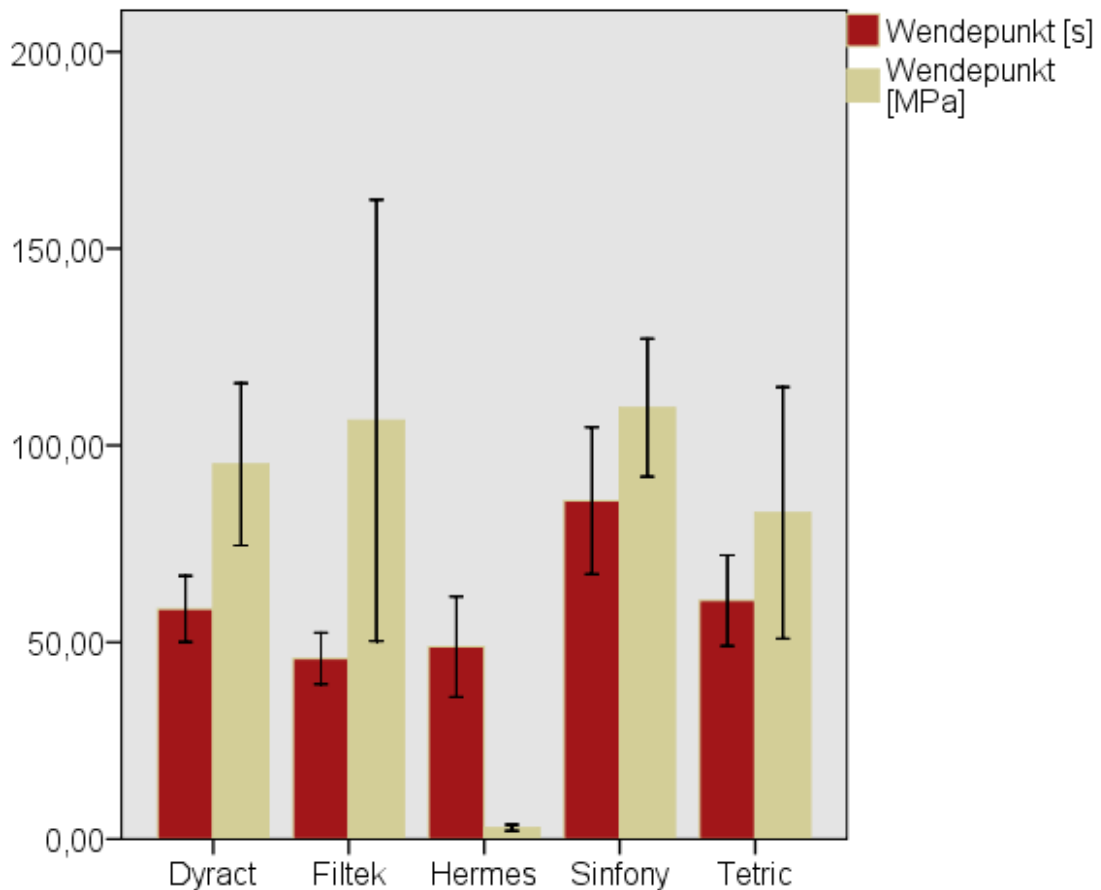


Signifikanz 2-seitig (Varianzen sind gleich)	
Dyract-Filtek Sup	0,988
Filtek Sup-Filtek Sil	0,050
Filtek Sil-Sinfony	0,001
Sinfony -Tetric	0,008
Filtek Sup- Sinfony	0,850
Filtek Sup -Tetric	0,260
Filtek Sil- Dyract	0,009
Filtek Sil-Tetric	0,038
Dyract-Tetric	0,082
Dyract- Sinfony	0,789

Abb. 38: DMA Penetration-Kurzzeitversuch-Auswertung – Steigung

Der **Wendepunkt** lag bei Filtek Silorane (MW 2,9 (+/- 1,0) MPa bei 48,9 (+/- 1,0) s) am niedrigsten. Es folgten Tetric Evo Ceram MW 62,9 (+/- 1,0) MPa bei 60,6 (+/- 1,0) s, Filtek Supreme MW 75,8 (+/- 1,0) MPa bei 45,9 (+/- 1,0) s und Dyract MW 95,4 (+/- 1,0) MPa bei 56,2 (+/- 1,0) s. Bei Sinfony lag der Wendepunkt am höchsten mit 109,6 (+/- 1,0) MPa bei 86,0 (+/- 1,0) s.

Der Wendepunkt von E' war für Filtek Silorane signifikant am geringsten. Die restlichen Materialien unterschieden sich nicht signifikant voneinander. Bezogen auf den Zeitpunkt konnten die signifikant höchsten Werte bei Sinfony festgestellt werden. Außerdem unterschieden sich Dyract und Filtek Supreme ebenfalls zeitlich signifikant voneinander.

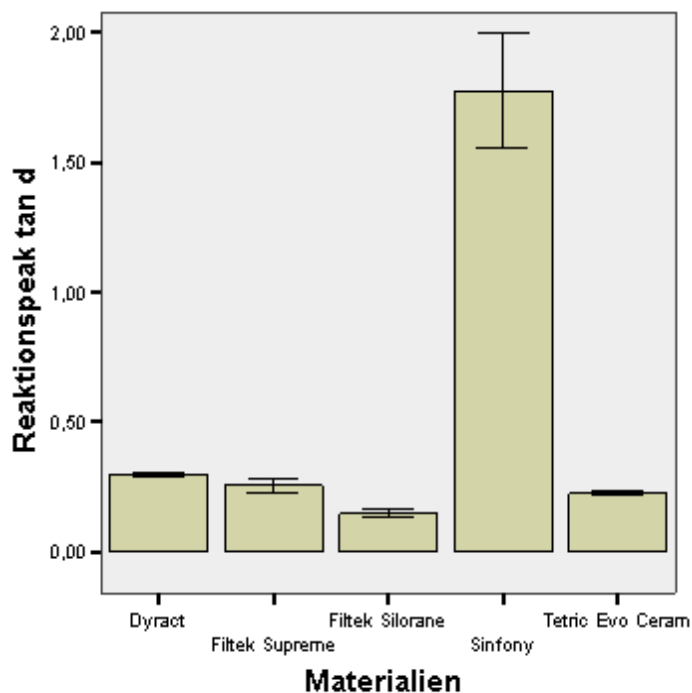


Signifikanz 2-seitig (Varianzen sind gleich) WP	[MPa]	[s]
Dyract-Filtek Sup	0,688	0,029
Filtek Sup-Filtek Sil	0,003	0,654
Filtek Sil-Sinfony	0,000	0,006
Sinfony -Tetric	0,140	0,032
Filtek Sup- Sinfony	0,905	0,002
Filtek Sup -Tetric	0,439	0,037
Filtek Sil- Dyract	0,000	0,194
Filtek Sil-Tetric	0,001	0,165
Dyract-Tetric	0,488	0,744
Dyract- Sinfony	0,269	0,017

Abb. 39: DMA Penetration-Kurzzeitversuch-Auswertung – Wendepunkt

Der **tan δ -Peak** war bei Sinfony signifikant am größten mit 1,77 (+/- 1,0). Es folgten Filtek Supreme 0,23 +/- 1,0, Dyract 0,30 +/- 1,0, Tetric 0,23 (+/- 1,0) und Filtek Silorane 0,15 (+/- 1,0).

Filtek Supreme und Tetric Evo Ceram verhielten sich nicht signifikant unterschiedlich zueinander. Alle anderen Materialien verhielten sich signifikant unterschiedlich. Für Sinfony wurden die signifikant höchsten Werte festgestellt.



Signifikanz 2-seitig (Varianzen sind gleich)	
Dyract-Filtek Sup	0,004
Filtek Sup-Filtek Sil	0,004
Filtek Sil-Sinfony	0,000
Sinfony -Tetric	0,000
Filtek Sup- Sinfony	0,000
Filtek Sup -Tetric	0,848
Filtek Sil- Dyract	0,000
Filtek Sil-Tetric	0,002
Dyract-Tetric	0,001
Dyract- Sinfony	0,000

Abb. 40: DMA Penetration-Kurzzeitversuch-Auswertung – Reaktionspeak

E' bei 840 s war bei Filtek Silorane (MW 4,1 (+/- 1,0) MPa) signifikant am niedrigsten. Es folgten Tetric Evo Ceram (MW 223,9 (+/- 1,0) MPa), Dyract (MW 267,1 (+/- 1,0) MPa), Filtek Supreme (MW 274,3 (+/- 1,0) MPa) und Sinfony (MW 283,8 (+/- 1,0) MPa).

Für Filtek Silorane wurden dabei die signifikant niedrigsten Werte festgestellt. Ebenso unterschieden sich die Materialien Sinfony und Tetric Evo Ceram signifikant voneinander.

Signifikanz 2-seitig (Varianzen sind gleich)	E'840s [MPa]	Umsatz (E'840s-Min) [MPa]
Dyract-Filtek Sup	0,954	0,954
Filtek Sup-Filtek Sil	0,002	0,002
Filtek Sil-Sinfony	0,000	0,000
Sinfony -Tetric	0,008	0,008
Filtek Sup- Sinfony	0,801	0,801
Filtek Sup -Tetric	0,447	0,447
Filtek Sil- Dyract	0,000	0,000
Filtek Sil-Tetric	0,000	0,000
Dyract-Tetric	0,315	0,315
Dyract- Sinfony	0,636	0,636

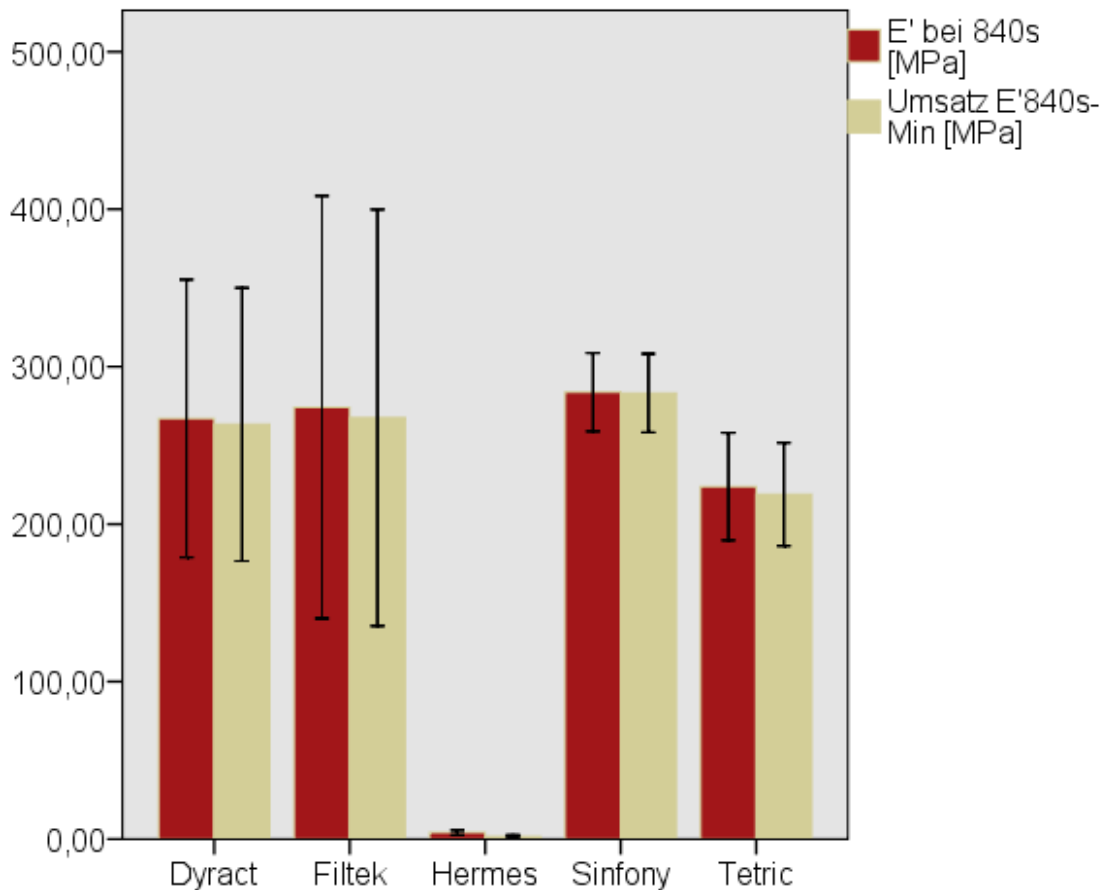


Abb. 41: DMA Penetration-Kurzzeitversuch-Auswertung – E'_{840s} und Umsatz

Für die Berechnung des **Umsatzes (E'_{840s} – Minimum)** ergaben sich folgende Mittelwerte: der niedrigste Umsatz fand bei Filtek Silorane mit 1,6 (+/- 1,0) MPa statt. Es folgten Tetric Evo Ceram mit 226,7 (+/- 1,0) MPa, Dyract mit 263,4 (+/- 1,0) MPa, Filtek Supreme mit 267,6 (+/- 1,0) MPa und Sinfony mit 283,3 (+/- 1,0) MPa.

Filtek Silorane unterschied sich signifikant von den anderen Materialien. Zwischen Sinfony und Tetric Evo Ceram konnte ebenfalls ein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

5.3.2 3-Punktbiegeversuch über 85 min

Zur Auswertung wurden die **E'-Werte bei 0°C, 37°C und 55°C** sowie die **Reaktion** und herangezogen.

Es ließen sich folgende Ergebnisse feststellen:

E' bei 0°C war bei Sinfony (9,4 (+/- 1,0) GPa) am niedrigsten. Es folgten Dyract (13,9 (+/- 1,0) GPa) und Filtek Silorane (16,4 (+/- 1,0) GPa), Tetric Evo Ceram (21,9 (+/- 1,0) GPa) und Filtek Supreme (29,8 (+/- 1,0) GPa).

Bei 37°C waren die Werte bei Sinfony (5,9 (+/- 1,0) GPa) am niedrigsten. Es folgte Dyract (8,4 (+/- 1,0) GPa) und danach Filtek Silorane (15,2 (+/- 1,0) GPa) sowie Tetric Evo Ceram (15,6 (+/- 1,0) GPa) und Filtek Supreme (21,9 (+/- 1,0) GPa).

Die Ergebnisse für 55°C waren ähnlich wie bei 37°C: Sinfony (4,1 (+/- 1,0) GPa) hatte den niedrigsten Wert; es folgte Dyract (6,4 (+/- 1,0) GPa), dann Tetric Evo Ceram (11,1 (+/- 1,0) GPa) und Filtek Silorane (14,1 (+/- 1,0) GPa). Filtek Supreme (16,3 (+/- 1,0) GPa) hatte den höchsten Wert.

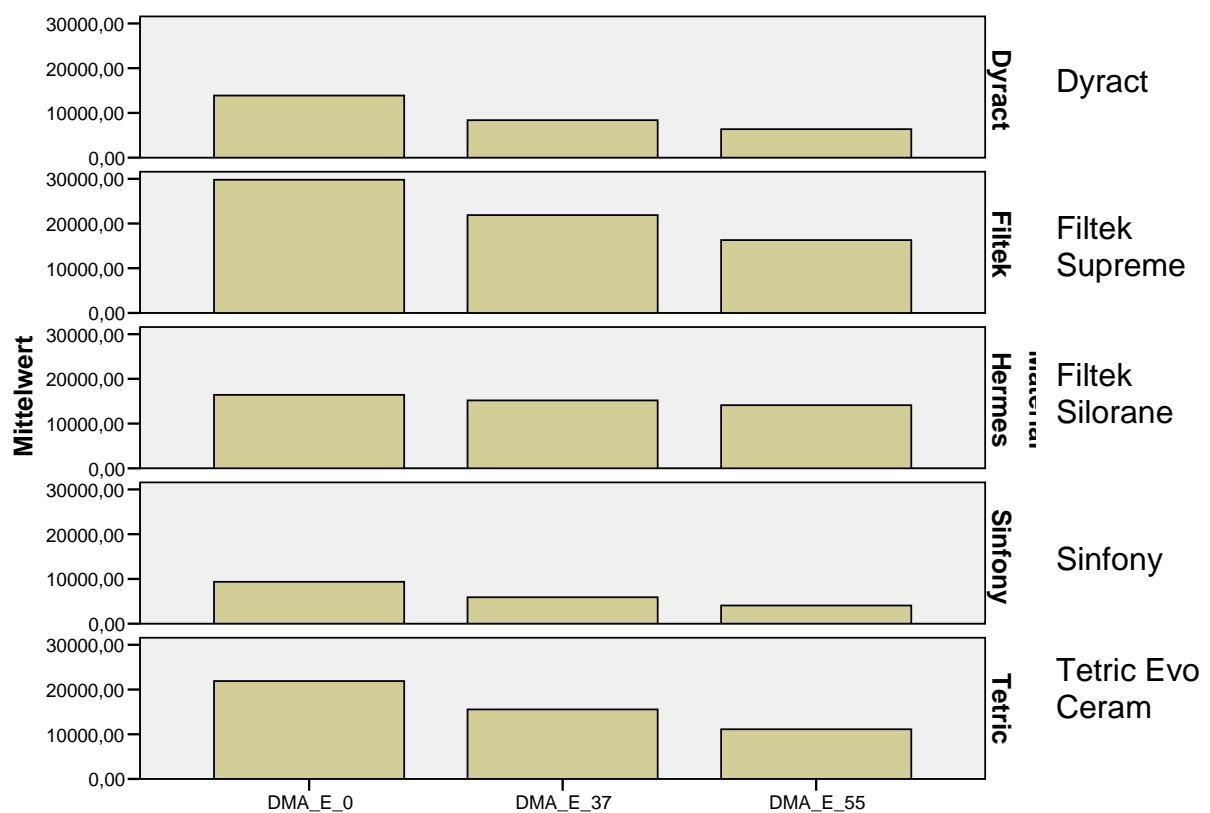


Abb. 42: DMA – 3-Punktbiegeversuch – Gesamtgraphik für E' bei 0°C, 37°C und 55°C

Bezüglich der Reaktion, war der Wert von $\tan \delta$ bei Filtek Silorane mit 0,13 bei 95°C (+/- 1,0) am niedrigsten. Es folgten Dyract mit 0,30 bei 102,5°C (+/- 1,0), Filtek Supreme mit 0,31 bei 99,4°C (+/- 1,0), Tetric Evo Ceram 0,33 bei 114,5°C (+/- 1,0) und Sinfony mit 0,37 bei 93,9°C (+/- 1,0).

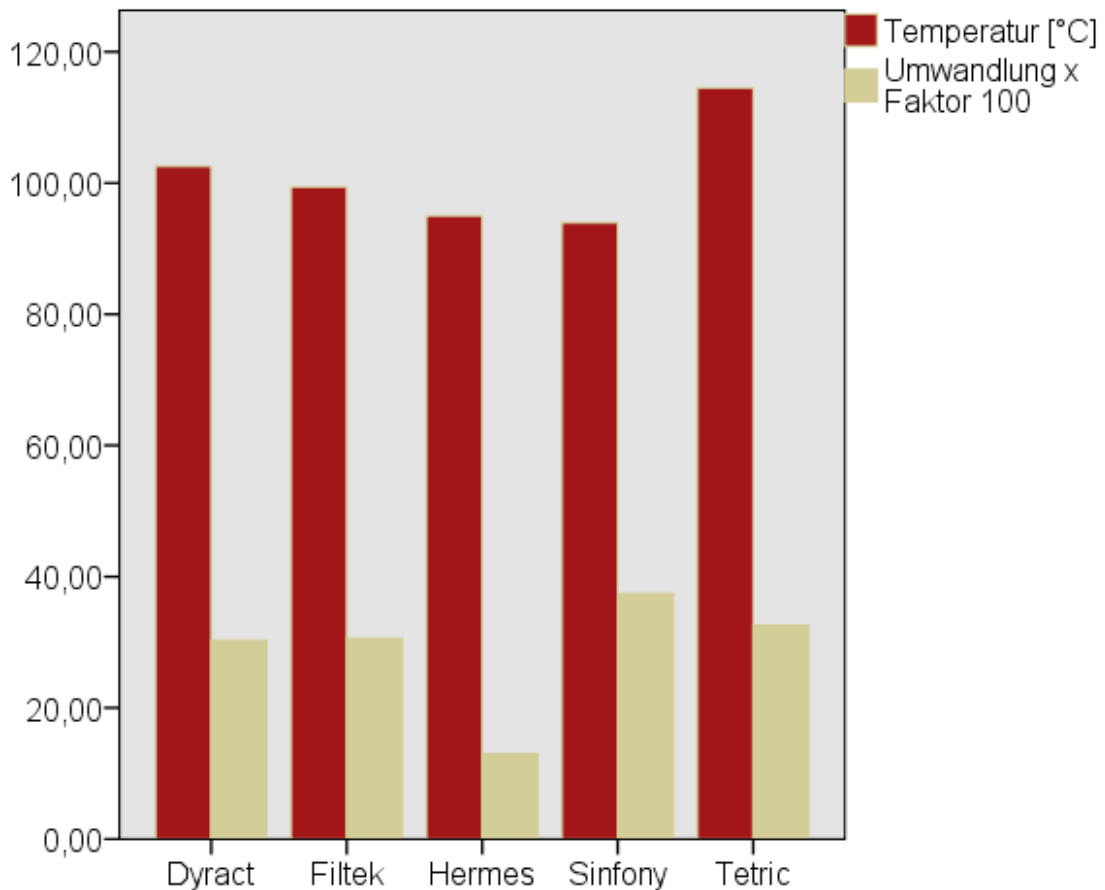
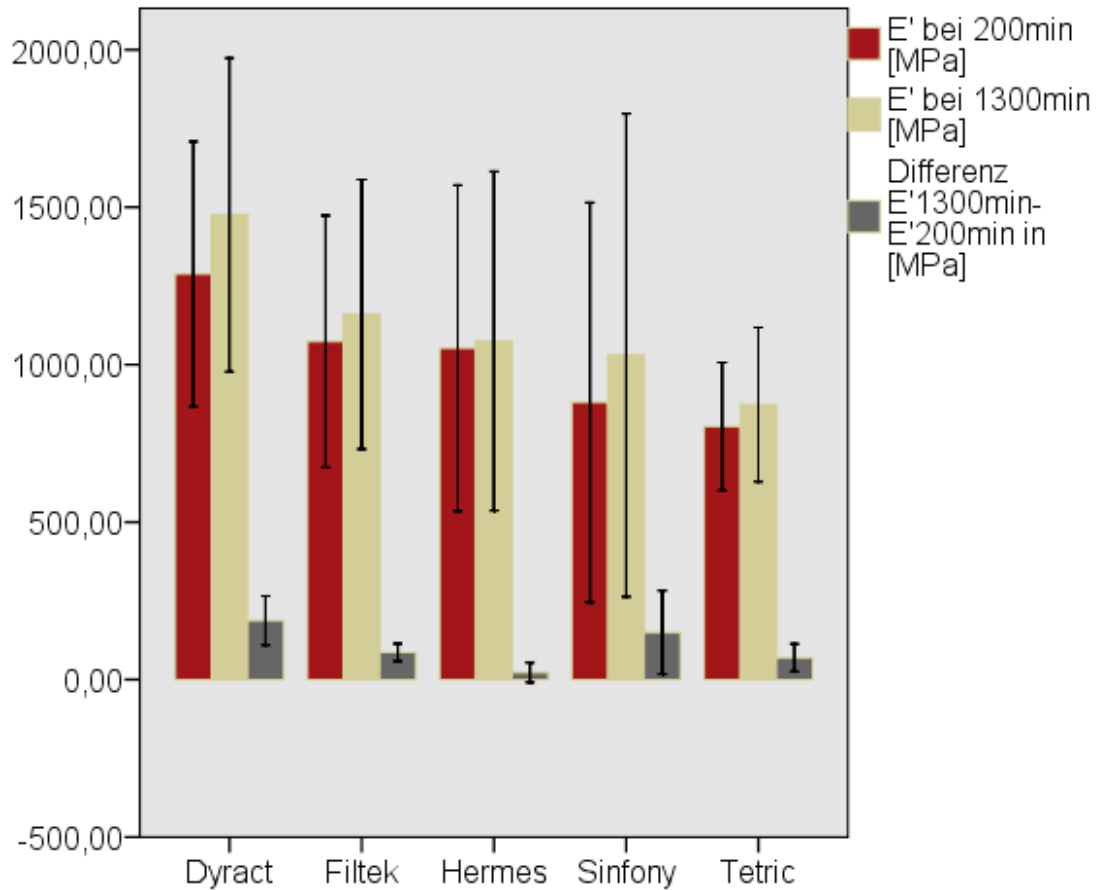


Abb. 43: DMA 3-Punktbiegeversuch-Auswertung $\tan \delta$

5.3.3 Penetrationversuch über 24h

Zur Auswertung wurde $\Delta E' = E' (1300\text{min}) - E' (200\text{min})$ herangezogen (vgl. Abb. 36). Die Differenz der Werte war bei Filtek Silorane mit 22,6 (+/- 1,0) MPa am geringsten. Danach folgten Tetric Evo Ceram (69,5 (+/- 1,0) MPa), Filtek Supreme (86,4 (+/- 1,0) MPa) und Sinfony (149,9 (+/- 1,0) MPa). Bei Dyract (187,6 (+/- 1,0) MPa) war die Differenz am größten.

Filtek Silorane und Dyract unterschieden sich dabei signifikant voneinander. Zwischen den restlichen Materialien konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.



Signifikanz 2-seitig (Varianzen sind gleich)	E'200min [MPa]	E'1300min [MPa]	E'1300min-E'200min [MPa]
Dyract-Filtek Sup	0,558	0,452	0,103
Filtek Sup-Filtek Sil	0,958	0,841	0,058
Filtek Sil-Sinfony	0,734	0,938	0,180
Sinfony -Tetric	0,852	0,753	0,375
Filtek Sup- Sinfony	0,678	0,810	0,462
Filtek Sup -Tetric	0,356	0,371	0,603
Filtek Sil- Dyract	0,574	0,398	0,027
Filtek Sil-Tetric	0,482	0,587	0,205
Dyract-Tetric	0,147	0,133	0,085
Dyract- Sinfony	0,406	0,446	0,693

Abb. 44: DMA Penetration-Langzeitversuch-Auswertung Gesamtgraphik

5.4 Darstellung der wichtigsten Ergebnisse

Material		Dyract	Filtek Sup- reme	Filtek Silorane	Sinfony	Tetric Evo Ceram
DEA	Onset [Ohm*cm]	9,08	8,39	7,60	10,07	8,41
	Onset [s]	10,8	11,2	11,7	11,4	10,6
	Minimum [Ohm*cm]	9,08	8,39	7,60	10,05	8,41
	Minimum [s]	12,9	12,8	13,9	23,3	12,8
	Onset-Min [Ohm*cm]	-0,02	-0,04	-0,23	-0,02	-0,03
	Onset-Min [s]	2,3	1,6	2,2	11,9	2,2
	Steigung [Log IonVisc/s]	0,08	0,10	0,17	0,05	0,11
	Wendepunkt [Ohm*cm]	9,26	8,63	7,87	10,87	8,65
	Wendepunkt [s]	16,9	15	14,6	27,2	16,2
	Plateau 1 [Ohm*cm]	9,67	9,51	9,24	11,29	9,49
	Plateau 1 [s]	39,37	50,4	52,17	33,03	50,97
	Plateau 1–Min [Ohm*cm]	0,59	1,12	1,64	1,24	1,08
	Max-Min [Ohm*cm]	6,89	1,25	1,82	1,55	1,18
	(WP-Min)/(Max-Min) [%]	2,7	19,2	15,5	54,7	20,8
	(Min-OS)/(WP-Min) [%]	56,7	57,5	24,4	23,9	51,2
	(WP-Min)/(Min-Plateau1) [%]	31,67	21,6	17,7	64,5	23
(Min-OS)/(Plateau1-Min) [%]	3,97	3,6	14,2	1,57	2,43	
DSC	Glasübergangstemperatur [°C]	-24,3	-69,5	-70,8	-60,9	-67,7
	Polymerisationswärme unpolymerisierte Proben [J/g]	-18,9	-86,89	-163,25	-334,05	-84,8
	Polymerisationswärme 40s polymerisierte Proben [J/g]	-7,0	-6,2	-7,0	-23,7	-7,5
	Aushärtungsgrad A:B [%]	37	7	4	7	9

Tabelle 21a: Übersicht der Mittelwerte der wichtigsten Ergebnisse

Material		Dyract	Filtek Sup- reme	Filtek Silorane	Sinfony	Tetric Evo Ceram
Photo-DSC	Q_{is} mit Rechnung bestimmt [J/g]	-28,1	-85,5	-213,9	-406,4	-127,1
	Q_{is} graphisch bestimmt [J/g]	-27,27	-105,8	-224,5	-402,7	-144,15
	Q_2 - Q_5 [J/g]	0,8	1,6	2,6	7	2,4
	Peakmaximum [mW/mg]	-2,5	-9,3	-22,6	-30,3	-9,5
	Max. Reaktionsbeschleunigung [(mW/mg)/min]	-33,4	-106,3	-755,5	-391	-244
	Zeit bis Peakmaximum [s]	8,7	11,65	3,3	7,65	5,05
	Wendepunkt [s]	124,3	250,6	124,5	124,1	123,0
	Wendepunkt [mW/mg]	-0,77	-2,46	-8,83	-7,20	-2,73
	Peakbreite 37% [s]	46,45	47,2	22,6	22	39,7
DMA Penetration- 15min- versuch	Minimum [MPa]	3,8	6,7	2,5	0,5	6,2
	Steigung [MPa/s]	4,51	4,48	0,72	4,79	2,65
	Wendepunkt [MPa]	95,4	75,8	2,9	109,6	62,9
	Wendepunkt [s]	56,2	45,88	48,86	85,96	60,62
	Reaktionspeak $\tan\delta$	0,299	0,232	0,148	1,774	0,229
	$E' 840s$ [MPa]	267,1	274,3	4,1	283,8	223,9
	Umsatz ($E'840s$ -Min) [MPa]	263,4	267,6	1,6	283,3	226,7
DMA 85min 3- Punktbiege- versuch	0°C [GPa]	13,89	29,80	16,42	9,36	21,89
	37°C [GPa]	8,37	21,88	15,19	5,89	15,56
	55°C [GPa]	6,37	16,31	14,12	4,06	11,12
	Phasenübergang $\tan\delta$	0,303	0,306	0,130	0,374	0,326
	Tan δ -Temperatur [°C]	102,5	99,4	95	93,9	114,5
DMA Penetration- 24h-versuch	$\Delta E' = E'1300min - E'200min$ [MPa]	187,6	84,4	22,9	149,9	69,5

Tabelle 21b: Übersicht der Mittelwerte der wichtigsten Ergebnisse

6 Diskussion

Die Untersuchung von dentalen Kunststoffen, d.h. von synthetischen Polymeren mit hohem Füllstoffgehalt, ist ein interessantes Anwendungsgebiet der dielektrischen, der kalorimetrischen und der dynamisch-mechanischen Analyse. Bei dentalen Kompositen ist die Polymerisation, also der Übergang von einem flüssigen in einen festen Zustand interessant. Hier sind vor allem das Polymerisationsverhalten sowie die Glasumwandlungstemperaturen der Polymere von Bedeutung.

6.1 DEA-Auswertung

Die DEA ist eine Methode um das Aushärtungsverhalten von beispielsweise urethanhaltigen Materialien zu untersuchen, wobei das unterschiedliche Reaktionsverhalten der einzelnen Monomersysteme dargestellt werden kann [TA Instruments]. Somit ist evtl. indirekt ein Rückschluss auf die Zusammensetzung der Komposite und der enthaltenen Monomere möglich. Bei den IDEX-Sensor-Versuchsreihen werden die dielektrischen Eigenschaften nicht durch die gesamte Materialdicke gemessen, sondern in einer dünnen Schicht in unmittelbarer Nähe an die Trennfläche zwischen Sensor und Probenmaterial. Der geringe Elektrodenabstand ($115\mu\text{m}$) bedingt dabei die geringe Messtiefe [Steinhaus 2003]. Hierbei ist ein unterschiedliches Verhalten der dünnen Kontaktschicht im Vergleich zum Bulkmaterial nicht auszuschließen und muss daher Ziel weiterer Untersuchungen sein.

Der **Onset**-Wert der Ionenviskosität eines Materials gibt Auskunft über die Beweglichkeit der Ionen im pastösen Zustand des Materials. Er ist u. A. abhängig von der Zusammensetzung des Materials und somit auch von dem Verhältnis von Monomer und Füllkörper. Ein hoher Onset-Wert korreliert mit einem hohen Monomergehalt, wobei der Typ der verwendeten Monomere Einfluss auf die Ausgangslage der Ionenviskosität haben kann. Untersuchungen verschiedener Monomere sollten hierzu durchgeführt werden ob z.B. eine Differenzierung von Monomeren und Monomergemischen mittels DEA möglich ist. So gilt, dass z.B. ein hoher Bis-GMA-Anteil mit einer höheren Viskosität und einer niedrigeren maximalen Reaktionsrate korreliert [Lovell 1999]. Alle Onset-Werte lagen im Bereich von $7,6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ bis $10,07 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$. Demnach verfügte Sinfony über den signifikant größten Monomeranteil. Es folgten

Dyract, Tetric Evo Ceram, Filtek Supreme und Filtek Silorane. Filtek Supreme (Füllkörperanteil: 76 Gew. % [Schulz 2003]) und Tetric Evo Ceram (Füllkörperanteil: 80 Gew. % [Schulz 2003]) zeigen gleiche Ionenviskosität und in etwa über den gleichen Monomeranteil.

Die Ionenviskosität blieb von Beginn der Messung konstant [Steinhaus 2003], erst beim Einsetzen der Belichtung (Onset) reagierte das Material und die Ionenviskosität veränderte sich. Die zeitliche **Differenz aus Onset-Wert und Minimalwert** verdeutlicht die Reaktionsbereitschaft der einzelnen Materialien durch die Belichtung. Durch die Lichtlampe wurde thermische Energie an das Material abgegeben. Dadurch erwärmte sich das Material und die Ionenbeweglichkeit nahm [Lovell 1999; Gergs 2007], vermutlich aufgrund einer Viskositätsänderung, zu. Die zeitlichen Differenzen erstreckten sich von 1,6s bis 11,9s. Am schnellsten reagierten die viskösen Komposite mit einem geringeren Monomeranteil (Filtek Supreme und Tetric Evo Ceram), gefolgt von Filtek Silorane und dem Kompomer Dyract. Das niedrigvisköse Komposit Sinfony reagierte am langsamsten.

Die Differenz aus Onset-Wert und Minimalwert der Ionenviskosität hängt von der Änderung der Beweglichkeit der Ionen durch die Initialphase der Belichtung ab. Dabei gilt: je geringer die Änderung der Ionenviskosität, umso weniger beweglich waren die Ionen. Die Differenzen erstreckten sich von $-0,02 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ bis $-0,23 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ und liegen damit um 10er Potenzen niedriger als die anfängliche Ionenviskosität. Der signifikant größte Abfall der Ionenviskosität konnte beim Siloran festgestellt werden.

Der Abfall der Ionenviskosität ist ein Indiz für die Änderung der Viskosität oder die Anzahl und Beweglichkeit von Ionen im System. Die Beweglichkeit von theoretisch frei beweglichen Ionen kann dabei auch in der Phase der initialen Belichtung durch die Zusammensetzung und Chemie des Materials stark beeinträchtigt werden. Die erhöhte Ionenbeweglichkeit ist evtl. ein Zeichen hoher Reaktivität von gebildeten Radikalen. Dadurch ist vermutlich die gute Reaktivität der Silorane begründet, da diese neuen Werkstoffe über einen reaktiven ringöffnenden Anteil verfügen. Zwischen Dyract (76 Gew. % Füllkörperanteil [Schulz 2003]) und Filtek Silorane (76 Gew. % [Weinmann]) konnte ein signifikant großer Unterschied festgestellt werden. Ein Grund dafür liegt vermutlich in der unterschiedlichen Chemie zwischen Siloran und Kompomer. Sinfony reagierte träge. Diese Tatsache korreliert mit der niedrigen Viskosität, dem geringen Füllkörperanteil (44 Gew. % [Schulz 2003]; 50 Gew. % [4, 3M ESPE])

und dem hohen Monomeranteil des Materials [4, 3M ESPE]. Die Materialien Filtek Supreme (74 Gew. % Füllkörperanteil [Schulz 2003]) und Tetric Evo Ceram (80 Gew. % Füllkörperanteil [Schulz 2003]) wiesen eine vergleichbare Differenz aus Onset-Wert und Minimalwert auf, was auf eine vergleichbare Aktivierbarkeit und ähnlichen Monomergehalt bzw. Füllstoffgehalt schließen lässt.

Der anfängliche Ionenviskositätsabfall durch die Wärme der Lampe und die dadurch verursachte erhöhte Beweglichkeit der Moleküle wird nun kompensiert: die zunehmende Vernetzung verringerte die Beweglichkeit der Moleküle und der darin enthaltenen Ionen. Somit stieg die Ionenviskosität steil an [Gergs 2007; Steinhaus 2003]. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist durch die **Steigung sowie den Wendepunkt** der Kurven bestimmbar. Es gilt: je größer die Steigung, umso weiter links auf der Zeitachse erscheint der Wendepunkt, umso schneller ist die Reaktion. Der Wendepunkt wies im Vergleich zur Steigung geringe Schwankungen auf und erscheint daher besser geeignet zur Bestimmung der Reaktivität. Je weniger Füllstoffe in einem Material enthalten waren, umso geringer fiel im Allgemeinen die Steigung aus. Die Art und Menge der Füllstoffe wirkt sich in diesem Zusammenhang auf die Lichtdurchlässigkeit der Materialien aus, und bedingt somit auch eine unterschiedliche Lichtaktivierung der Werkstoffe. Dies zeigt sich auch in der vom Hersteller angegebenen noch polymerisierbaren Schichtdicke. Die zeitliche Lage der Wendepunkte befand sich zwischen 14 s und 27s. Die Werte der Ionenviskosität lagen zwischen 7,87 Ohm*cm und 10,87 Ohm*cm. Filtek Silorane hatte den signifikant geringsten Wendepunkt in Bezug auf die Ionenviskosität. Es ist anzunehmen, dass die hohe Reaktionsgeschwindigkeit durch die reaktiven Radikale, die chemische Zusammensetzung sowie den geringen bzw. fehlenden Methacrylatanteil der Silorane verursacht wird. Die Reaktivität nimmt weiter ab bei Filtek Supreme, Tetric Evo Ceram und Dyract. Bei Sinfony wurde schließlich der Wendepunkt zu einem signifikant späteren Zeitpunkt und höherer Ionenviskosität festgestellt. In Sinfony sind vergleichsweise weniger Füllkörper und mehr Monomer enthalten [Schulz 2003]. Bei Filtek Supreme und Tetric Evo Ceram konnte diesbezüglich kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Erneut lässt sich daher annehmen, dass beide Materialien über eine ähnliche chemische Zusammensetzung verfügen. Auffällig war, dass ein später Wendepunkt mit einem hohen Onset korrelierte.

Im weiteren Verlauf der Reaktion zeigten die Materialien einen zunehmenden Aushärtungsgrad. Dadurch wurden die Moleküle unbeweglicher und fanden seltener

Reaktionspartner. Die Ionenviskositätskurve flachte zunehmend ab, die Reaktivität ließ also nach. Das Ende der Lichtpolymerisation entsprach dem **Plateau 1**-Wert (9,24 Ohm*cm bis 11,29 Ohm*cm). Das entstandene Plateau in der Kurve der Ionenviskosität sollte mit dem Maximum der Konversationsrate zwischen 55% und 75% für lichtpolymerisierbare Methacrylate in Bezug zu stellen sein [Rosentritt, 2006]. Untersuchungen der Umsetzungsrate im DSC Versuch bestätigen ähnliche Werte, wobei auch hier gezeigt wurde, dass unterschiedliche Monomere die Konversation beeinflussen können [Lovell, 1999]. Es ist anzunehmen, dass das entstandene erste Plateau abhängig ist vom Monomer-/Füllkörperanteil der Materialien. Es gilt: je niedriger das Plateaulevel, umso geringer war der Monomeranteil. Beim Vergleich zweier Reaktionsabläufe ist dabei der Onset-Wert zu beachten. Ein hoher Onset-Wert führt beim gleichen Reaktionsverlauf zu einem höheren Plateau-1-Level. Daher ist die DEA-Kurveninterpretation immer in Bezug zum Monomeranteil des verwendeten Materials zu setzen. Erneut erwies sich Sinfony als das Material mit dem signifikant höchsten Monomeranteil [4, 3M ESPE]. Filtek Silorane verfügte demnach über den geringsten Monomeranteil. Das ähnliche Verhalten von Filtek Supreme und Tetric Evo Ceram deutet wieder auf einen ähnlichen Monomer- und Füllkörperanteil (s.o.) hin. Dyract unterschied sich signifikant von Filtek Silorane. Die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der beiden Materialien spiegelt sich wieder [1, 3M ESPE; Dentsply 2003].

Im Anschluss an die Lichthärtung war ein weiter Anstieg der Ionenviskosität erkennbar. Das Material reagierte also ohne Belichtung weiter. Somit zeigt die **Differenz zwischen dem Maximum und dem Minimum** der Ionenviskosität die komplette Umsetzung durch Licht- und Dunkelreaktion. Eine hohe Differenz zwischen dem Maximum und dem Minimum steht demnach für eine große Umsetzung/Durchhärtung bzw. in Konsequenz vermutlich einen geringen Restmonomergehalt. Die „Umsätze“ lagen zwischen 1,25 Ohm*cm und 6,89 Ohm*cm. Bei dem Komonomer Dyract fiel die Differenz zwischen dem Maximum und dem Minimum der Ionenviskosität signifikant am größten aus. Hier macht sich vermutlich wiederum die unterschiedliche Chemie dieser Substanzgruppe bemerkbar. Vermutlich verfügte Dyract von Anfang an über die meisten beweglichen polaren Teilchen. Dies bedeutet erneut, dass die Interpretation der Kurven vermutlich auf das Reaktivsystem bezogen sein sollte. Ein signifikanter Unterschied zwischen Filtek Silorane und Filtek Supreme bzw. Tetric Evo Ceram war festzustellen. Auch diese Tatsache lässt sich durch die unterschiedliche chemi-

sche Zusammensetzung der siloran- bzw. methacrylatbasierten Systeme erklären [5, 3M ESPE; Ivoclar-Vivadent]. Sinfony verhielt sich ähnlich zu Filtek Silorane, Tetric Evo Ceram und Filtek Supreme, während Filtek Silorane besser auf Lichteinflüsse reagierte als die Komposite. Diese Ergebnisse könnten evtl. auch zur Charakterisierung oder Einteilung der unterschiedlichen Werkstoffe herangezogen werden.

Stellt man nun den Wendepunkt und die maximal erreichbare Umsetzungsrate, beides jeweils in Bezug zum Minimum der Ionenviskosität, in Relation zueinander, dann erlangt man eine Aussage über die Reaktionsbereitschaft der Materialien. Da der Bezug auf die max. Umsetzung erfolgt, wird evtl. eine direkte Vergleichbarkeit auch unterschiedlicher Monomersysteme möglich. Die **maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei einem geringem Prozentsatz des gesamten Umsatzes ((WP-Min)/(Max-Min))** der Materialien war umso träger, je höher der Prozentsatz ausfiel. Bei Dyract (2,7%) befand sich die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei einem sehr niedrigen Prozentsatz des gesamten Umsatzes ((WP-Min)/(Max-Min)). Bei Sinfony wurde im Vergleich dazu die maximale Reaktionsgeschwindigkeit hingegen erst bei einem sehr hohen Gesamtumsatz (54,7%) erreicht. Dieses Ergebnis zeigt, dass Sinfony über eine signifikant geringere Reaktionsbereitschaft verfügte, als Dyract. Tetric Evo Ceram, Filtek Supreme und Filtek Silorane unterschieden sich mit ca. 20% nicht signifikant voneinander. Zwischen Dyract und Sinfony, sowie Dyract und Tetric Evo Ceram konnten signifikante Unterschiede festgestellt werden.

Analog zur Dunkelhärtung kann auch ein Bezug zur Lichthärtung hergestellt werden. Das Erreichen der **maximalen Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf den Umsatz der Lichtpolymerisation ((WP-Min)/(Plateau1-Min))** zeigt, ob ein Material bei Lichthärtung träger reagierte als ein anderes. Je höher der Prozentsatz, umso träger reagierte das Material. Analog für den Zeitpunkt des Erreichens der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit durch Lichtpolymerisation ((WP-Min)/(Plateau1 -Min)), zeigte sich, dass Sinfony (64,7%) ebenfalls träger war, als alle anderen Materialien. Allerdings reagierte Dyract (31,7%) ebenfalls träger als Filtek Supreme (21,6%) und Tetric Evo Ceram (23%). In diesem Fall reagierte Filtek Silorane (17,7%) am schnellsten. Aufgrund der großen Schwankung der Messwerte konnte allerdings kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Weitere Messungen sollten hierzu durchgeführt werden.

Stellt man die Lichtaktivierung (Os-Min) in Bezug zum Lichtumsatz (Plateau 1- Min), so zeigt der Quotient **((Os-Min)/(Plateau1-Min))** die Reaktivität des Materials auf die eingebrachte Lichtleistung. Bei Filtek Silorane (64,5%) war der Werte signifikant größer als bei allen anderen Materialien (Werte zwischen 17,7% und 31,67%), das Silorane reagierte demnach auf Licht am stärksten.

Da DEA Messungen sehr empfindlich gegenüber äußeren Einflüssen sind, können sich auch größere Schwankungen der Ergebnisse ergeben. Fehlerquellen bei der dielektrischen Untersuchung von Photopolymeren können darüber hinaus generell eine unsachgemäße Vorbereitung der Messung sein. Zu nennen wären starke Verformungen des Werkstoffes (Schrumpfung) kurz vor oder während der Messung, Verunreinigungen des Sensors und des Probenmaterials sowie die unsachgemäße Einstellung der Messparameter. Günstig für die Auswertung ist jedoch, dass Unregelmäßigkeiten in der Präparation der Sensoroberfläche oder des Probenmaterials zu signifikanten Abweichungen von den erwarteten Messergebnissen führen und damit leicht herauszufiltern sind.

Ein grundsätzlicher Vorteil der DEA-Methode ist der vergleichsweise unkomplizierte und schnelle Messvorgang und die geringen Anschaffungskosten eines DEA-Gerätes.

6.2 DSC Auswertung

Anhand der DSC-Analysemethode konnten Aussagen über die Reaktionskinetik und den Vernetzungsprozess getroffen werden. So verhalten sich z.B. Basismonomere wie BisGMA und TEGDMA, die als Mischungsbestandteil in den untersuchten Materialien vorhanden sind, in ihrer Reaktionskinetik unterschiedlich. TEGDMA ist im Gegensatz zu BisGMA (mit seinen steifen, platzfordernden aromatischen Ringen) relativ flexibel und besitzt somit auch eine niedrigere Glasübergangstemperatur. Die meisten Autoren geben eine Diskrepanz zwischen der Glasübergangstemperatur der DSC und der DMA an. Dabei sei die Glasübergangstemperatur in der DMA um ca. 10°C höher als in der DSC [Eng 2007]. In dieser Arbeit fiel der kalorimetrische Unterschied höher aus (siehe unten).

Für die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen von Duromeren wurde gezeigt, dass die DSC im Vergleich zur Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA) eindeutiger

definierte Ergebnisse liefert [Clarke 1989]. Die ermittelten Werte für die Glasübergangstemperatur lagen zwischen -24 °C und -70 °C . Diese Ergebnisse stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werte überein [Bischoff 1992]. Allerdings überlagerten Sekundäreffekte wie z.B. das Absinken der Enthalpie unterhalb der Glasübergangstemperatur den Glasübergangsbereich in der DSC-Messung [Bischoff 1992]. Während der DSC-Messung wurde eine entsprechende Wärmeenergie zugeführt, die sich als endothermer Peak im Bereich des Glasübergangs äußerte. Bei einer zweiten Aufheizung, wenn das Material vorher über die Glasübergangstemperatur hinaus erwärmt wurde, oder nach Polymerisation verschwand dieser Effekt [Bischoff 1992, Rosentritt 1999]. Die **Glasübergangstemperatur** ermöglicht evtl. einen Rückschluss auf die Monomerbestandteile der Materialien. Je starrer die Hauptketten und je höher das Molekulargewicht, umso höher sollte die Glasübergangstemperatur liegen (vgl. 2.2.3). Mit zunehmender Umsetzung der Doppelbindung und damit zunehmendem Aushärtungsgrad stieg die Glasübergangstemperatur somit zu höheren Temperaturen oder verschwand komplett [Bischoff 1992]. Die gemessenen Werte liegen in ähnlicher Größenordnung wie bereits beschrieben [Werner 2000, Rosentritt 1999] im Bereich von -24 °C bis -70 °C . Allerdings lagen Tetric Evo Ceram ($-67,7\text{ °C}$), Filtek Supreme ($-69,5\text{ °C}$) und Filtek Silorane ($-70,8\text{ °C}$) wider Erwarten niedriger als Sinfony ($-60,9\text{ °C}$). Dies könnte auf Wechselwirkungen der eingesetzten Monomertypen untereinander zurückzuführen sein. Das Kompomer Dyract ($-24,3\text{ °C}$) liegt aufgrund der unterschiedlichen Chemie deutlich höher. In der dynamischen DSC zeigten die Kurven eine unterschiedliche Temperaturlage, die auf die Zusammensetzung der Komposite schließen lässt. Beispielsweise liegt bei Bis-GMA der Phasenübergang ca. 15 °C - 20 °C höher als bei TEGDMA [Wilson 1986]. Durch die Vermischung von verschiedenen Monomeren (Oligomeren) kommt es i.A. zum Verwischen der Einzelpeaks, wodurch die Differenzierung nach Monomerbestandteilen deutlich schwieriger wird.

Über die Bestimmung des Flächeninhalts der Reaktionswärme-Kurve konnte man die insgesamt frei gewordene **Reaktionsenergie** im Bereich von 50 °C bis 150 °C ermitteln. Durch die Zufuhr der Energie während der Aufheizung werden bisher nicht verbrauchte Doppelbindungen umgesetzt. Dabei ist die gemessene Energie proportional zu den noch reaktiven Doppelbindungen. Dies ist allerdings auch von der Lage der Doppelbindung und dem bisher erzielten Vernetzungsgrad der Moleküle abhängig. Es ist davon auszugehen, dass je breiter das Temperaturintervall dieser Reaktions-

kurve ist, umso breiter ist das Spektrum der eingesetzten Monomere. So liegt z.B. der Phasenübergang bei Bis-GMA um ca. 15°C-20°C höher als bei TEGDMA [Wilson 1986].

Betrachtet man den Monomergehalt der Werkstoffe, so wird deutlich, dass bei einem sehr niedrigen Anteil die Reaktionswärme niedriger ausfällt [Werner 200]. Es ist also ein geringer Anteil an Reaktionspartnern vorhanden. Dyract verfügte über die signifikant niedrigsten Reaktionsenergien/Polymerisationswärmern (unreagiert -18,9J/g und reagiert -7,0J/g). Bei Sinfony (unreagiert -334,1 J/g und reagiert -23,7J/g) hingegen wurden die größten Polymerisationswärmern gemessen. Das Ergebnis bestätigt andere Untersuchungen [Schulz 2003; 4, 3M ESPE], dass Sinfony das Material mit der niedrigsten Viskosität und dem höchsten Monomeranteil ist. Bei dem bereits bei den DEA Untersuchungen heftig reagierendem Siloran war die Reaktion auch in der DSC sehr stark. Hier wiederum ist die unterschiedliche Chemie dieser Substanzgruppe als Ursache zu nennen und die Ergebnisse bestätigten sich auch in dem großen Unterschied zwischen unreagiertem (-163,3J/g) und polymerisiertem (-7,0J/g) Material. Es reagierten also viele aktive Gruppen und die Umsetzung war demnach sehr hoch. Im Gegensatz dazu zeigten die Methacrylatsysteme ein um etwa die Hälfte niedrigeres Reaktionspotential, wobei Filtek Supreme (unreagiert -86,9J/g und reagiert -6,2J/g) und Tetric Evo Ceram (unreagiert -84,8 J/g und reagiert -7,5 J/g) erneut ähnliches Verhalten aufwiesen.

Zum Vergleich der Aushärtungsgrade der unreagierten (B) und reagierten Proben (A) durch die zugefügte Wärmeenergie im DSC-Versuch wurde **der Aushärtungsquotient A:B bzw. die Umsetzung** (1-Aushärtungsquotient A:B) herangezogen. Je kleiner A ausfiel, umso intensiver war die Lichthärtung. Der größte Unterschied zwischen dem DSC-Versuch nach Belichtung der Proben und dem DSC-Versuch mit den unreagierten Materialien entspricht dem geringsten Quotienten (**A:B in Prozent**) (vgl. 4.4.2.2). Für das Siloran fielen die exothermen Reaktionen nach 40s Belichtung deutlich geringer aus als ohne. Der Aushärtungsquotient lag bei 4% was einer Umsetzung von 96% entspricht. Dieses Ergebnis zeigt ebenso wie der DEA-Versuch, dass Filtek Silorane durch seine reaktiven Radikale nachhaltig auf den Lichteinwirkung reagiert (vgl. oben). Filtek Silorane unterschied sich jedoch nicht signifikant von Tetric Evo Ceram (9%), Filtek Supreme (7%) und Sinfony (7%). Beim Kompomer Dyract (37%) war der Quotient signifikant am größten, der gesamte Umsatz gering. Da es sich bei diesem System um ein Kompomer mit Methacrylat- und Glasionomer-

reaktion handelt, war das auch in ähnlicher Form zu erwarten. Es bestätigt sich somit das Ergebnis der DEA: Dyract reagierte sehr träge auf den Lichteinfluss (vgl. oben). Das bedeutet, dass das Kompomer nach 40s signifikant am schlechtesten reagierte hatte, also evtl. eine Verlängerung der Belichtungszeit zu besserer Umsetzung dieses Werkstoffes beitragen könnte. Diese Betrachtung des Polymerisationsgrades ist jedoch wie beschrieben, was die Auswertung angeht, nicht ganz korrekt. Der Grund dafür ist die schlechte Wärmeleitung innerhalb des Probenmaterials, welches z.B. ein Komposit aus Reaktivharz und Glaskeramikpartikeln ist [Steinhaus 2003].

Die Photo-DSC Messkurve zeigt die Geschwindigkeit der Lichtpolymerisation. Am **Peakmaximum** ist die vom Betrag gesehen **maximale Reaktionsgeschwindigkeit** vorhanden [Gergs 2007]. Damit ist der Geleffekt durch das Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit gekennzeichnet [Gergs 2007]. Eine geringe Zeitspanne bis zum Erreichen des Peakmaximums ist mit einer hohen Reaktivität des Materials gleichzusetzen. Das Peakmaximum steht in Zusammenhang mit der Viskosität sowie mit der Reaktivität der Kunststoffe. Bei hohem Füllstoffanteil fiel der Polymerisationspeak (maximale Reaktionsgeschwindigkeit) relativ niedrig aus (z.B. Tetric Evo Ceram -9,5 mW/mg, Filtek Supreme -9,3 mW/mg). Ein Vergleich dazu geringer Füllstoffanteil korrelierte mit einem höheren Polymerisationspeak (z. B. Sinfony -30,3 mW/mg). Beim Filtek Silorane war die Reaktion mit einem Wert von -22,6 mW/mg, wie bei den vorhergehenden Untersuchungen, im Vergleich zu Dyract (-2,5 mW/mg) signifikant heftiger. Sinfony unterschied sich signifikant von Dyract, Filtek Supreme und Tetric Evo Ceram. Erneut spiegelt dieses Ergebnis den hohen Monomeranteil von Sinfony wieder. Offensichtlich sinkt die Polymerisationsgeschwindigkeit mit zunehmendem Molekulargewicht und steigender Viskosität [Müh 2001]. Die Lichtaktivierung der Polymerisation erscheint für das Siloran am effektivsten. Hier könnten sich wieder unterschiedliche Startersysteme oder auch Füllstoffe (die die Transluzenz behindern) auswirken.

Der Wendepunkt charakterisiert die **maximale Reaktionsbeschleunigung** der Messkurve. Eine hohe Reaktionsbeschleunigung ergibt evtl. dabei eine hohe Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion. Der größte Betrag der maximalen Reaktionsbeschleunigung, konnte bei Filtek Silorane (-755,6 (mW/mg)/min) festgestellt werden, gefolgt von Sinfony (-391 /mW/mg/min), Tetric Evo Ceram (-244 (mW/mg)/min) und Filtek Supreme (-106,3 (mW/mg)/min). Bei Dyract (-33,4 (mW/mg)/min) hingegen

war die maximale Reaktionsbeschleunigung signifikant am geringsten. Bei Filtek Silorane im Vergleich zu Dyract erfolgt also direkt bei Belichtung eine schnelle Reaktion. Es fand sich ein signifikanter Unterschied zwischen Filtek Supreme und Sinfony. Der hohe Monomergehalt und die geringe Viskosität [4, 3M ESPE] in Sinfony bilden vermutlich dafür die Ursache.

Bei den Photo-DSC Versuchen waren für alle Proben gleichmäßig verlaufende Kurven mit je 5 Reaktionspeaks zu beobachten, wobei der erste Peak höher war als die anderen 4, die nahezu gleich waren. Die Differenz der Peaks ($Q_5 - Q_2$) gibt Hinweise auf die Qualität der Lichtreaktion. Je geringer die Unterschiede der mehrfachbelichteten Materialien in der Messkurve waren, umso stärker reagierte das Material bereits bei Lichthärtung. Bei Sinfony (7 J/g) fiel die Lichtreaktion am geringsten aus, gefolgt von Filtek Silorane (2,6 J/g), Tetric Evo Ceram (2,4 J/g), Filtek Supreme (1,6 J/g) und Dyract (0,8 J/g). Da bei wiederholter Belichtung in der Photo-DSC fast identische Reaktionspeaks (max. Änderung ca. 1%) gemessen wurden, ist davon auszugehen, dass der Großteil der reaktivierbaren Gruppen bereits umgesetzt wurde.

Die **Reaktionsenergie** Q_{is} entspricht der chemischen Reaktionswärme bei Lichtpolymerisation. Die Reaktionsenergie wird über die Fläche der Reaktionskurve definiert. Insgesamt gilt, dass der Umsatz sich direkt proportional zur Reaktionsenthalpie verhält [Gergs 2006]. Die zwei angewandten Methoden zur Bestimmung (Berechnung und graphisch) zeigten, dass der Betrag der Reaktionsenergie Q_{is} bei Sinfony (Rechnung -406,4 J/g, graphisch -402,7 J/g) am größten war, was wiederum als ein Aspekt des hohen Monomeranteils gesehen werden kann. Auch hier wurden für Filtek Silorane (-213,9 J/g, -224,5 J/g) die größten Werte ermittelt, gefolgt von Tetric Evo Ceram (-127,1 J/g, -144,15 J/g) und Filtek Supreme (-85,5, -105,8 J/g). Nur das Komonomer Dyract (-28,1 J/g, -27,3 J/g) wies deutlich niedrigere Werte auf. Alle Materialien verhielten sich signifikant unterschiedlich. Im Vergleich der beiden Möglichkeiten zur **Bestimmung von Q_{is}** konnte gezeigt werden, dass die unaufwändigere graphische Bestimmung durchaus anwendbar ist. Auffällig war, dass eine hohe maximale Reaktionsgeschwindigkeit mit einer hohen Reaktionsenergie Q_{is} korrelierte. Ursachen hierfür sind in der Reaktivität auf den Lichteinfluss bzw. eine geringere Viskosität der Materialien zu suchen.

Die **Peakbreiten** der Subtraktionskurven waren bei Dyract (46,5 s) und Filtek Supreme (47,2 s) signifikant größer als bei Filtek Silorane (22,6 s) und Sinfony (22 s). Bei Tetric Evo Ceram betrug die Peakbreite (39,7 s). Ähnlich wie bei den DEA Versuchen

wird die Peakbreite durch die chemische Zusammensetzung der Materialien, hier evtl. besonders der Radikalbildner oder Inhibitoren, beeinflusst.

Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die Sensitivität der DSC-Verfahren durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Füllungsmaterialien stark eingeschränkt sein kann [Steinhaus, 2003]. Abweichungen in der Probenvorbereitung oder der Probenmasse können zu Variationen im Verlauf der Messkurven führen. Dies führt evtl. zu unterschiedlichen Kontaktflächen zwischen Masse und Aluminiumtiegel. Geringe Unterschiede in der Positionierung des Lichtleiters können sich zudem auf die Ergebnisse auswirken.

6.3 DMA-Auswertung

Beim Einsatz der thermischen Analyse für den Bereich dentaler Kunststoffe handelt es sich um vergleichende Messungen, die nicht unbedingt zur Darstellung der im Mund herrschenden Bedingungen gedacht sind. Obwohl in den meisten Probenmaterialien der Füllstoffanteil ca. 80 Gew. % beträgt ist die DMA im Gegensatz zur DSC genügend sensitiv, um die Übergänge gut darzustellen [Sichnia, 1987]. Der Haupteffekt der Vernetzungsreaktion wird durch eine Erhöhung des Moduls definiert [de Krom 2001]. Eine Studie hat gezeigt, dass hochvernetzte Dimethacrylatsysteme wie bis-GMA/TEGDMA ähnliche Netzwerke und Doppelbindungen bilden, unabhängig von der Polymerisationsmethode oder -rate [Lovell 2001]. Im Allgemeinen korrelieren der Elastizitäts- und der Speichermodul signifikant mit dem Füllkörperanteil [Mesquita].

Beim **Penetrations-15-min-Versuch** ließ sich eine Aussage über den Reaktionsablauf und die erlangte Steifigkeit der Materialien treffen. Die Proben befanden sich dabei im pastösen Ausgangszustand. Dadurch war eine standardisierte Dimension der Probe nicht möglich, so dass es sich bei den gemessenen Werten nicht um einen realen Speichermodul handelte. Eine frühere Studie hatte gezeigt, dass die DMA auch zur Messung flüssiger, auf Trägern applizierter Systeme geeignet ist [Schlesing 1995]. Durch das Einschalten der Polymerisationslampe wird zum einen Wärmeenergie an das Material abgegeben und zum anderen das Material durch die Polymerisation härter. Es kommt dabei zu einer Schrumpfung des Materials. Der Spei-

cherm modul E' steigt proportional zum Umsatz an, gibt also eine Auskunft über die Geschwindigkeit der Reaktion. Die **Steigung** des Speichermoduls war bei dem Silorane (Filtek Silorane 0,72 MPa/s) signifikant am geringsten. Es ist anzunehmen, dass Filtek Silorane durch den großen Abstand der Lampe zur Probe nicht richtig reagieren konnte, da die Leistung der Lampe im Quadrat zum Abstand des Lichtleiters abnimmt [Rosentritt 2006]. Je höher die Lichtintensität, umso höher ist die Polymerisationsrate [Lecamp 1997]. Das Ergebnis einer Studie hatte bereits gezeigt, dass Filtek Silorane bzgl. Umgebungslicht beständiger war, als die in dieser Studie getesteten Methacrylate [Weinmann, 2005]. Diese Studie könnte die Vermutung bestätigen, dass Filtek Silorane auf die geringere Lichtleistung der Lampe wegen des größeren Abstandes Lampe-Probe nur wenig reagierte. Ebenso unterschieden sich Sinfony (4,79 MPa/s) und Tetric Evo Ceram (2,65 MPa/s) signifikant voneinander, was sich durch die unterschiedliche Zusammensetzung erklären lässt. In Tetric Evo Ceram sind deutlich mehr Füllkörper (80 Gew. % [Schulz 2003]) und weniger Monomeranteil enthalten, als in Sinfony (Füllkörperanteil 44 Gew. % [Schulz 2003]). Tetric Evo Ceram hätte demnach langsamer reagiert als Sinfony. Dyract (4,51 MPa/s) und Filtek Supreme zeigten bei etwa gleichem Füllstoffanteil (ca. 75%) trotz unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung keine signifikante unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit (4,48 MPa/s)

Im Kurvenverlauf des $\tan \delta$ werden die Phasenübergänge als Peak dargestellt [Bischoff 1992; Franck 1991; Clarke 1989]. Dieser **Reaktionspeak** gab Aufschluss bzgl. des Reaktionsverhaltens. Sinfony zeigte mit 1,774 den größten Ausschlag. Hier gilt, dass durch den im Vergleich zu den anderen Materialien geringeren Füllstoffgehalt mehr Monomer reagieren kann und zum anderen das Licht tiefer ins Material eindringen konnte. Bei den Kompositen war eine heftig ausgeprägte Reaktion (hoher Peak) kongruent zu einem niedrig viskosen Komposit. Das Kompomer Dyract (0,299) lag im mittleren Bereich. Filtek Supreme (0,232) und Tetric Evo Ceram (0,229) verhielten sich ähnlich. Bei Filtek Silorane (0,148) war die Reaktion am geringsten. Die Änderung des Verlustmoduls war folglich am geringsten bzw. das Material hatte evtl. aufgrund mangelnder Aktivierung bedingt durch den großen Abstand Lichtleiter – Material nicht richtig reagiert (siehe oben).

Da E' auch nach 900 Sekunden keine Plateau erreicht hatte, wurde in dieser Messung der Unterschied zwischen dem Minimum und dem E' bei 840s als bis dato erzielter Umsatz definiert. Der signifikant niedrigste „**Umsatz**“ - die geringste Spei-

chermodul E' Änderung - konnte bei Filtek Silorane (1,6 MPa) festgestellt werden (vgl. oben). Bei Sinfony (283,3 MPa) war der Umsatz signifikant höher als bei Tetric Evo Ceram (226,7 MPa). Für Filtek Supreme wurde ein Umsatz von 267,6 MPa festgestellt und bei Dyract betrug der Umsatz 263,4 MPa. Wie oben bei der Steigung von E' beschrieben, erzielte Sinfony aufgrund seines geringen Füllstoffanteils die höchsten Umsatzraten. Besitzt ein Material bereits vor der Polymerisation ein hohes Modul (z.B. Tetric Evo Ceram), so ergibt sich ein geringeres Änderungspotential durch die Polymerisation.

Die Tatsache, dass bei den Versuchen auch nach 900 Sekunden für E' kein Plateau erreicht wurde, könnte in Zusammenhang mit dem großen Abstand der Polymerisationslampe zur Materialprobe gesehen werden. Hierdurch war wie oben erwähnt die Lichtintensität stark herabgesetzt. Die Proben wurden zwar aktiviert, der große Abstand führte vermutlich zu einer Verzögerung der Reaktion oder auch zu einer unzureichenden Vernetzung.

Der **3-Punktbiegeversuch (85-min-Balkenversuch)**, zeigte das Verhalten der bereits polymerisierten Materialien bzgl. der Steifigkeit und Nachhärtung unter Einfluss von Wärme. Der gemessene Temperaturbereich betrug zwischen -100°C bis 180°C , die Auswertungen von E' wurde dabei so gewählt, dass im Mund herrschende Temperaturen (0°C bis 55°C) [Wilson 1987] berücksichtigt wurden. Für Filtek Silorane ergab sich die geringste E' -Änderung über den ausgewerteten Temperaturbereich von **0°C bis 55°C** . Dies deutet auf eine gute Umsetzung durch die Lichtpolymerisation hin. Die anderen Materialien zeigten einen deutlicheren Abfall von E' , wobei keine signifikanten Unterschiede zwischen den Materialien gefunden wurden.

Tan δ , das Verhältnis von Verlust- zu Speichermodul fiel für Filtek Silorane ($\tan \delta$ 0,130 / 95°C) am niedrigsten aus. Eine hohe Umsetzung oder auch ein geringer Restmonomeranteil könnte dafür die Ursache sein. Grundsätzlich gilt: Je kurzkettiger und beweglicher das Monomer umso geringer die Temperatur des Phasenübergangs (siehe oben DSC). Es wurde gezeigt, dass für die einzelnen Monomere (MMA, TEGDMA etc.) unterschiedliche Phasenübergänge gemessen werden konnten [Tammeselvly 1994], wobei z.B. längere Seitenketten eine niedrigere Phasenübergangstemperatur zeigten. Daher ist durch die DMA ein bedingter Rückschluss auf den Monomeranteil und auf das Monomersystem möglich. Mit Hilfe des **Phasenübergangs** wurde auch der obere Temperaturbereich der praktischen Nutzung markiert [Franck

1991]. Bei Sinfony ($\tan \delta$ 0,374) wurde der größte $\tan \delta$ -Wert festgestellt, was auf einen hohen Restmonomergehalt und geringe Umsetzung schließen lässt, bedingt evtl. wieder durch einen hohen anfänglichen Monomeranteil. Bei den anderen Materialien konnte bezüglich $\tan \delta$ kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Allerdings deuten die unterschiedlichen Temperatur-Werte auf verschiedene Monomersysteme hin.

Da der **Penetration-Langzeitversuch über 24h** im Trockenen durchgeführt wurde, ließ sich nur eine nicht anwendungsgerechte Aussage zur **Dunkelhärtung** im Mund treffen. Da die Proben bereits vor dem Versuch lichtpolymerisiert wurden gibt die Änderung von E' Informationen über die Dunkelhardtung. Je geringer der Umsatz (Differenz $\Delta E'$ zwischen $E'_{1300\text{min}}$ und $E'_{200\text{min}}$) ist, umso geringer fiel die Dunkelhardtung aus bzw. umso besser hatte das Material auf die Lichtpolymerisation reagiert. Die DMA-Messkurven zeigten ein inhomogenes Verhalten der Dunkelhardtung. Das Siloran erfuhr insgesamt die geringste Nachhardtung ($\Delta E' = 22,9 \text{ MPa}$) und hatte damit bereits nach 40 s am besten reagiert. Dieses Ergebnis korrelierte mit dem Ergebnis der DEA. Es folgten Tetric Evo Ceram ($\Delta E' = 69,5 \text{ MPa}$), Filtek Supreme ($\Delta E' = 84,4 \text{ MPa}$), Sinfony ($\Delta E' = 149,9 \text{ MPa}$) und schließlich Dyract ($\Delta E' = 187,6 \text{ MPa}$). Das Siloran mit den ringöffnenden chemischen Komponenten zeigte bereits nach 40 s Polymerisation einen signifikant höheren E' als das Kompomer Dyract. Allerdings unterschied sich Dyract im Vergleich zu den anderen Materialien nicht signifikant. Die DMA-Versuche ermöglichten einen Rückschluss auf das Reaktionsverhalten und die Viskosität und in Konsequenz auch bedingt über die Chemie der Materialien. Ausgehend von der Änderung der mechanischen Eigenschaften wurde die Reaktivität der Materialien deutlich.

Die Ergebnisse des DMA-Kurzzeitversuches standen, wie erwartet, im Zusammenhang mit den berechneten Werten des Elastizitätsmoduls aus dem Dreipunktbiegeversuch. Fehlerquellen in diesen Versuchen können Verunreinigungen der Probe, falsche Positionierung des Materials unter den Fühlern, unterschiedliche Probenmassen und Dimensionen sowie die Länge der Lichtleiters und der Abstand zwischen Probe und Polymerisationslampe sein. Diese können durch eine verbesserte Standardisierung minimiert werden.

6.4 Korrelation der Versuchstypen

Im Vergleich der einzelnen Versuche konnten bzgl. der jeweiligen Auswertungspunkte mehrere Korrelationen gefunden werden, die im folgenden Abschnitt dargestellt werden.

Um den **Umsatz** der einzelnen Versuche miteinander zu vergleichen, wurden in der DEA die Differenz (Max-Min) sowie (Plateau 1-Min), in der DSC das Verhältnis von A:B, in der Photo-DSC Q_{is} und im DMA der 15min Penetration-Kurzzeitversuch $E'_{840s} - E'_{Min}$ gegenübergestellt (siehe Tabelle 27).

Die Differenz Max –Min in der DEA ergab folgende Reihenfolge: Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme < Sinfony < Filtek Silorane. Dyract zeigte die signifikant höchsten Werte. Außerdem konnte ein signifikanter Unterschied zwischen Filtek Silorane und den Materialien Tetric Evo Ceram und Filtek Supreme festgestellt werden. Die Differenz Plateau1 – Min ergab folgende Reihenfolge Dyract < Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme < Sinfony < Filtek Silorane. In der DEA zeigte sich, dass die Dunkelhärtung bei Dyract am größten war. Ansonsten bezogen auf die Lichtreaktion korrelierten die Reihenfolgen der DEA mit der Reihenfolge der Umsetzung in der DSC Versuchsreihe (A:B): Dyract < Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme = Sinfony < Filtek Silorane. Dyract verfügte in der DSC über den geringsten Aushärtungsgrad. Auch dieses Ergebnis korrelierte mit den Ergebnissen der DEA. In der Photo-DSC ergab die Auswertung des Umsatzes (Q_{is}) folgende Reihenfolge: Dyract < Filtek Supreme < Tetric Evo Ceram < Filtek Silorane < Sinfony. Anhand der Ergebnisse des DMA 15min Penetration-Kurzzeitversuches ist anzunehmen, dass Filtek Silorane wegen des zu großen Abstandes der Lampe von der Materialprobe nicht richtig reagiert hatte (vgl. oben). Deshalb ist das Ergebnis von Filtek Silorane für die Bewertung nur sehr eingeschränkt mit den anderen Ergebnissen vergleichbar. Es ergab sich folgende Reihenfolge für den Umsatz ($E'_{840s} - E'_{Min}$) des DMA-15-min-Penetrationversuches: Filtek Silorane < Tetric Evo Ceram < Dyract < Filtek Supreme < Sinfony. Ein signifikanter Unterschied zwischen Tetric Evo Ceram und Sinfony konnte dabei festgestellt werden. Tetric Evo Ceram hatte demnach durch den Lichteinfluss besser reagiert als Sinfony. Dieses Ergebnis korrelierte mit dem Ergebnis der Photo-DSC. Damit ein Vergleich diesbezüglich mit dem DMA 3-Punkt-Biegeversuch möglich wäre, müsste eine 2. Aufheizung erfolgen. Abschließend konnte ebenfalls eine Korrelation der Reaktionsenergie/Polymerisationswärme der unreaktierten Proben der DSC (Dyract <

Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme < Filtek Silorane < Sinfony) mit der isothermen Polymerisationswärme der Photo-DSC festgestellt (Dyract < Filtek Supreme < Tetric Evo Ceram < Filtek Silorane < Sinfony) werden.

Der Umsatz der Dunkelhärtungen wird im DSC-Versuch durch die Polymerisationswärme der polymerisierten Proben (Filtek Supreme < Filtek Silorane = Dyract < Tetric Evo Ceram << Sinfony) beschrieben. Sinfony unterschied sich dabei signifikant von den anderen Materialien. In der Photo-DSC gibt die Differenz Q_2-Q_5 Auskunft über die Dunkelhärtung (Dyract < Filtek Supreme < Tetric Evo Ceram < Filtek Silorane < Sinfony). Auch hier zeigte Sinfony den signifikant höchsten Wert. In der DEA-Versuchsreihe wird die Dunkelreaktion durch die Differenz (Max-Min)-(Plateau1-Min) beschrieben (Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme = Filtek Silorane < Sinfony < Dyract). Dyract zeigte die signifikant größte Dunkelhärtung. Es besteht eine Korrelation zwischen der Polymerisationswärme der polymerisierten Proben im DSC-Versuch mit der Differenz (Q_2-Q_5) der Photo-DSC bzgl. des signifikanten Unterschiedes von Sinfony im Vergleich zu den anderen Materialien. In einer Diplomarbeit wurde ebenfalls eine Korrelation der DSC des unreaktierten Materials mit der Photo-DSC festgestellt [Gergs 2007]. Bezüglich der Dunkelhärtung/Nachhärtung konnte keine Korrelation der DEA und der Photo-DSC festgestellt werden.

Tabelle 22 zeigt eine Zusammenfassung der Korrelationen bzgl. des Umsatzes:

Versuche	Auswertung	Reihenfolge	Korr.
DEA	Max – Min	Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme < Sinfony < Filtek Silorane < Dyract	*
	Plateau1 – Min	Dyract < Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme < Sinfony < Filtek Silorane	*
	(Max-Min)-(PI1-Min)	Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme = Filtek Silorane < Sinfony < Dyract	
DSC	A:B	Dyract < Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme = Sinfony < Filtek Silorane	*#
	Polymerisationswärme polymerisierte Probe	Filtek Supreme < Filtek Silorane < Dyract = Tetric Evo Ceram << Sinfony	+
Photo-DSC	Q_{is}	Dyract < Filtek Supreme < Tetric Evo Ceram < Filtek Silorane < Sinfony	°
	Q_2-Q_5	Dyract < Filtek Supreme < Tetric Evo Ceram < Filtek Silorane < Sinfony	+
DMA	Umsatz ($E'_{840s} - E'_{Min}$) DMA-15min Penetrationversuch	Filtek Silorane < Tetric Evo Ceram < Dyract < Filtek Supreme < Sinfony	°#

Tabelle 22: Korrelationen – Umsatz und Umsatz Dunkelhärtung (identische Zeichen ergaben eine gute Korrelation)

Um Informationen über die **Viskosität** zu erhalten, können die DEA Onset-Werte mit dem Glasübergang der DSC und dem Minimum der DMA 15min Penetration Kurzzeitversuche verglichen werden. Bei der DEA entsprach eine hohe Viskosität einem geringen Onset-Wert (bzgl. der Ionenviskosität). Eine niedrige Glasübergangstemperatur in der DSC deutete auf eine niedrige Viskosität hin und ein niedriges Speichermodul E' (ein kleiner Minimum-Wert) im DMA 15min Penetrationsversuch ging mit einer niedrigen Viskosität einher.

In der DEA stellten sich die Onset-Werte in folgender Reihung dar: Filtek Silorane < Filtek Supreme < Tetric Evo Ceram < Dyract < Sinfony. Dabei wurden für Sinfony die signifikant höchsten Werte gemessen. Bis auf Tetric Evo Ceram und Filtek Supreme unterschieden sich alle Materialien signifikant voneinander. Die Glasübergangstemperaturen in der DSC zeigten die nachfolgende Reihenfolge: Dyract << Sinfony < Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme < Filtek Silorane. Dyract und Sinfony hatten die signifikant niedrigsten Werte. In der DMA wurden für Sinfony die niedrigsten Minimum-Werte gemessen, gefolgt von Filtek Silorane, Dyract, Tetric Evo Ceram und Filtek Supreme. Hierbei zeigten sich keine signifikanten Unterschiede bei Tetric Evo Ceram mit Filtek Supreme, bei Dyract mit Filtek Silorane und bei Dyract mit Tetric Evo Ceram.

Im Vergleich aller drei Versuche konnte eine ähnliche Viskosität von Filtek Supreme und Tetric Evo Ceram vermutet werden. Ebenso konnte für Sinfony stets eine signifikant niedrigere Viskosität festgestellt werden. Eine Korrelation zwischen der DSC, DMA und der DEA ist hier zu vermuten. Jedoch ist eine direkte Korrelation im Vergleich zu anderen Daten [Gergs 2007], in denen eine Korrelation der Photo-DSC zur DEA bzgl. der Ionenviskosität festgestellt wurde, nicht belegbar.

Zusammenfassende Tabelle der Korrelationen bzgl. der Viskosität:

Versuche	Auswertung	Reihenfolge	Korrelation
DEA	Onset-Werte	Filtek Silorane < Filtek Supreme < Tetric Evo Ceram < Dyract < Sinfony	*#
DSC	Glasübergangstemperaturen	Dyract << Sinfony < Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme < Filtek Silorane	*+
DMA 15min Penetrationsversuch	Minimum-Werte	Sinfony < Filtek Silorane, Dyract < Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme	+ #

Tabelle 23: Korrelationen – Viskosität (identische Zeichen ergaben eine gute Korrelation)

Hinweise bzgl. der **Nachpolymerisation** (Dunkelhärtung) konnten durch die Werte Q_{is} und Q_2-Q_5 der Photo-DSC, die Differenz von $E'_{1300min} - E'_{200min}$ des DMA 24h Penetrationsversuchs und erneut durch den Quotienten A:B der DSC-Messung gewonnen werden. Je größer dabei die Differenz Q_2-Q_5 umso größer die Nachhärtung. Sobald der Quotient A:B gegen 1 strebte, hatte das Material nach 40s schlecht reagiert. Ein geringer Quotient deutete also auf eine gute Polymerisation hin. Die Nachpolymerisation wäre dann folglich geringer gewesen.

Bei der Auswertung des Umsatzes der Dunkelhärtung konnte eine Korrelation der Photo-DSC mit der DSC festgestellt werden (siehe oben). Die Differenz zwischen $E'_{1300min} - E'_{200min}$ im DMA 24 h Penetrationsversuch gliederte sich folgendermaßen: Filtek Silorane < Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme < Sinfony < Dyract. Hier konnten signifikante Unterschiede zwischen Filtek Silorane und Dyract festgestellt werden. Filtek Silorane hatte demnach nach 40 s Lichtpolymerisation bereits besser reagiert und reagierte nur noch in geringem Maße weiter. Zwischen dem DMA 24h Penetrationsversuch und der DSC bzw. Photo-DSC besteht diesbezüglich keine Korrelation. Wird der DMA 24h Penetrationsversuch jedoch mit der DEA ((Max-Min)-(Plateau1-Min) siehe oben) verglichen, so besteht eine Korrelation der Ergebnisse: Dyract reagierte in beiden Versuchen am stärksten nach. Beide Versuche stellen einen Bezug zur Lichtpolymerisation her. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass Dyract am schlechtesten auf den Lichteinfluss reagierte. Damit ein Vergleich mit dem DMA 3-Punkt-Biegeversuch möglich wäre, müsste eine 2. Aufheizung erfolgen. Es besteht hier also keine Korrelation zwischen der Photo-DSC und dem DMA 3-Punkt-Biegeversuch.

Zusammenfassende Tabelle der Korrelationen bzgl. der Nachpolymerisation:

Versuche	Auswertung	Reihenfolge	Korrelation
DEA	(Max-Min)-(P11-Min)	Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme = Filtek Silorane < Sinfony < Dyract	*
DSC	A:B	Filtek Supreme < Filtek Silorane = Dyract < Tetric Evo Ceram < Sinfony	+
Photo-DSC	Q_2-Q_5 Q_{is}	Dyract < Filtek Supreme < Tetric Evo Ceram < Filtek Silorane < Sinfony Dyract < Filtek Supreme < Tetric Evo Ceram < Filtek Silorane < Sinfony	+
DMA 24h Penetrationsversuch	$E'_{1300min} - E'_{200min}$	Filtek Silorane < Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme < Sinfony < Dyract	*

Tabelle 24: Korrelationen – Dunkelhärtung (Korrelation = identische Zeichen)

Um die **Geschwindigkeiten** der einzelnen Versuche in Korrelation setzen zu können wurden folgende Ergebnisse der Messungen miteinander verglichen: der Wendepunkt und die Steigung der DEA, in der Photo-DSC das Peakmaximum, im DMA 15min-Penetrationversuch ebenfalls der Wendepunkt und die Steigung.

In der DEA lagen die Wendepunkte bezogen auf die Ionenviskosität in folgender Reihenfolge vor: Filtek Silorane < Filtek Supreme = Tetric Evo Ceram < Dyract < Sinfony. Die Reihenfolge der Steigung stellte sich folgendermaßen dar: Sinfony < Dyract < Filtek Supreme < Tetric Evo Ceram < Filtek Silorane. Die Steigung betreffend zeigten sich keine signifikanten Unterschiede. In der Photo-DSC nahm die Geschwindigkeit in dieser Rangfolge zu: Dyract < Filtek Supreme < Tetric Evo Ceram < Filtek Silorane < Sinfony. Im DMA 15min-Versuch stellten sich die Ergebnisse wie folgt dar:

- Wendepunkt: Filtek Silorane < Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme < Dyract < Sinfony (Filtek Silorane unterschied sich signifikant von den anderen Materialien)
- Steigung: Filtek Silorane < Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme < Dyract < Sinfony. Filtek Silorane unterschied sich signifikant von den anderen Materialien, und zwischen Sinfony und Tetric Evo Ceram konnte ebenfalls ein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

Sowohl in der DMA als auch in der DEA reagierte Sinfony sehr langsam. Filtek Supreme und Tetric Evo Ceram verhielten sich in allen Versuchen ähnlich, so dass auch hier die ähnliche Materialwerkstoffkunde deutlich wurde. Es besteht dabei eine Korrelation der Wendepunkte der DEA mit den Wendepunkten und der Steigung der DMA 15 min Penetrationsversuche. Eine Korrelation der DEA und der DMA mit der Photo-DSC konnte bzgl. der Reaktionsgeschwindigkeit nicht gefunden werden.

Zusammenfassende Tabelle der Korrelationen bzgl. der Geschwindigkeiten

Versuche	Auswertung	Reihenfolge	Korrelation
DEA	Wendepunkt	Filtek Silorane < Filtek Supreme = Tetric Evo Ceram < Dyract < Sinfony	*
	Steigung	Sinfony < Dyract < Filtek Supreme < Tetric Evo Ceram < Filtek Silorane	
Photo-DSC	Geschwindigkeit	Dyract < Filtek Supreme < Tetric Evo Ceram < Filtek Silorane < Sinfony	
DMA 15 min Penet- rationsversuch	Wendepunkt	Filtek Silorane < Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme < Dyract < Sinfony	*
	Steigung	Filtek Silorane < Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme < Dyract < Sinfony	

Tabelle 25: Korrelationen – Geschwindigkeiten (identische Zeichen ergaben eine gute Korrelation)

Die **mechanischen Eigenschaften** wurden im 3-Punkt-Biegeversuch ausgewertet, da im DMA 15min Penetrationsversuch und im DMA 24h Penetrationsversuch aufgrund der nicht standardisierbaren Geometrien kein realistischer Speichermodul gemessen wurde. Das Verhältnis von realem zu gemessenem Speichermodul bleibt jedoch gleich. Die $\tan \delta$ -Werte des DMA 15 min gliedern sich folgendermaßen: Filtek Silorane < Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme < Dyract << Sinfony. Dabei konnten bei Sinfony die signifikant höchsten Werte festgestellt werden. Tetric Evo Ceram und Filtek Supreme unterschieden sich nicht signifikant. Im DMA 85min Dreipunktbiegeversuch ließ sich folgende Reihenfolge auswerten: Filtek Silorane < Filtek Supreme < Dyract < Tetric Evo Ceram < Sinfony. Filtek Supreme, Dyract und Tetric Evo Ceram zeigten ähnliche Werte. Es lässt sich daraus eine Korrelation zwischen den $\tan \delta$ -Werten des DMA 15 min Penetration-Kurzzeitversuchs und des DMA 3-Punkt-Biegeversuchs erkennen. Aus beiden Versuchen können folglich Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung gezogen werden (vgl. oben).

Zusammenfassende Tabelle der Korrelationen bzgl. der mechanischen Eigenschaften

Versuche	Auswertung	Reihenfolge	Korrelation
DMA 15 min Penetrationsversuch	Tan δ	Filtek Silorane < Tetric Evo Ceram < Filtek Supreme < Dyract < <Sinfony	*
DMA 85 min 3-Punkt-Biegeversuch	Tan δ	Filtek Silorane < Filtek Supreme < Dyract < Tetric Evo Ceram < Sinfony	*

Tabelle 26: Korrelationen - mechanischen Eigenschaften (identische Zeichen ergaben eine gute Korrelation)

Die Messkurven betreffend können folgende Aussagen getroffen werden:

Die Ergebnisse aus den DSC-Messungen des polymerisierten Materials im dynamischen Versuch wiesen eine Korrelation zur Photo-DSC und zum Verlauf der tan δ -Kurve sowie zum Speichermodul der DMA-Kurven auf. Abb. 45 zeigt die **Korrelation einer DMA-Messkurve (85 min-Versuch) mit einer DSC-Messkurve** [Gergs 2007]: es kam zu einem Überlagerungseffekt der Glasübergangstemperatur mit der Nachvernetzung im Bereich von 100°C bis 180°C. Dadurch wurde das Reaktionsverhalten der unterschiedlichen Monomere verbildlicht. Es gilt, dass kurzkettige Monomere bei niedrigeren, langkettige Monomere hingegen erst später bei höheren Temperaturen reagierten.

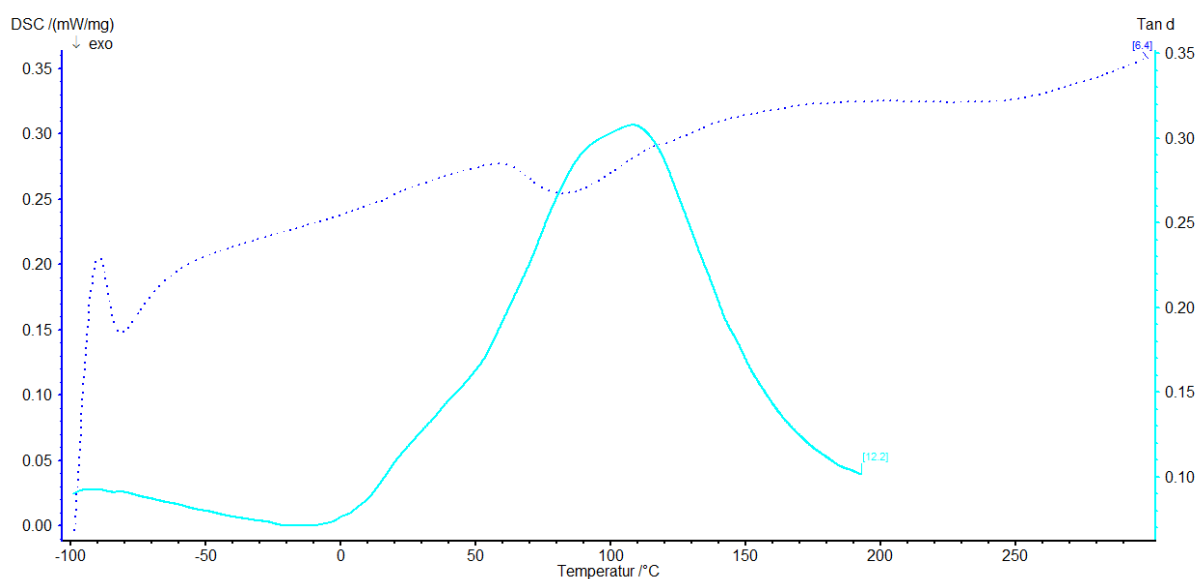


Abb. 45: Korrelation von DSC (dynamisch mit Belichtung, gestichelte Linie) mit tan δ -Kurve der DMA (85 min-3-Punktbiegeversuch, durchgezogene Linie)

Korrelationen zwischen den Echtzeit-Analysemethoden Photo-DSC, DMA 15min Penetrationsversuch und den Ergebnissen aus den DEA-Messungen waren zu erkennen. Es wurde ein zeitlicher Zusammenhang des Verlaufs des Umsatzes der Photo-DSC zum Verlauf der Ionenviskosität festgestellt. In Abb. 46 wird dies bildlich durch Überlagerung der Messkurven verdeutlicht. Es kam zur Einstellung eines Plateaus nach ca. 1min. Zwischen der Zeit bis zum Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit der Photo-DSC und der Zeit der ersten Stufe der Ionenviskosität bestand eine Korrelation [Gergs 2007]. Vor allem die Subtraktionskurve der Photo-DSC verlief kongruent zur Kurve der Ionenviskosität.

Die Ergebnisse aus der **Photo-DSC-Messungen korrelierten mit den Ergebnissen der DMA-Kurzzeitmessung über 15 min (Abb. 46)**: Die Subtraktionskurve der Photo-DSC verlief kongruent zum $\tan \sigma$ der DMA. Allerdings war der Peak des $\tan \sigma$ diesbezüglich zeitlich verschoben. Dieser Effekt stand wahrscheinlich im Zusammenhang mit der längeren Lichtleiterstrecke bzw. dem größeren Abstand der Polymerisationslampe zur Materialprobe.

Die Ergebnisse **der DMA-Messungen (DMA-Penetration-Kurzzeitversuch) standen im Zusammenhang mit der Ionenviskosität der DEA-Messung (Abb. 46)**. Auch hier verliefen die Kurven des $\tan \sigma$ der DMA und der Ionenviskosität kongruent zueinander, mit einer zeitlichen Verschiebung des $\tan \sigma$ -Peaks. Dieser Effekt lag wahrscheinlich ebenfalls an dem größeren Abstand der Polymerisationslampe zur Materialprobe.

In der folgenden Graphik wird die zeitliche Verschiebung von E' im DMA 15 min Penetrationsversuch im Vergleich zu den anderen Kurven deutlich. Die Ursache hierfür ist im größeren Abstand Lichtleiter-Probe und der damit geringeren Lichtintensität zu suchen (s.o.).

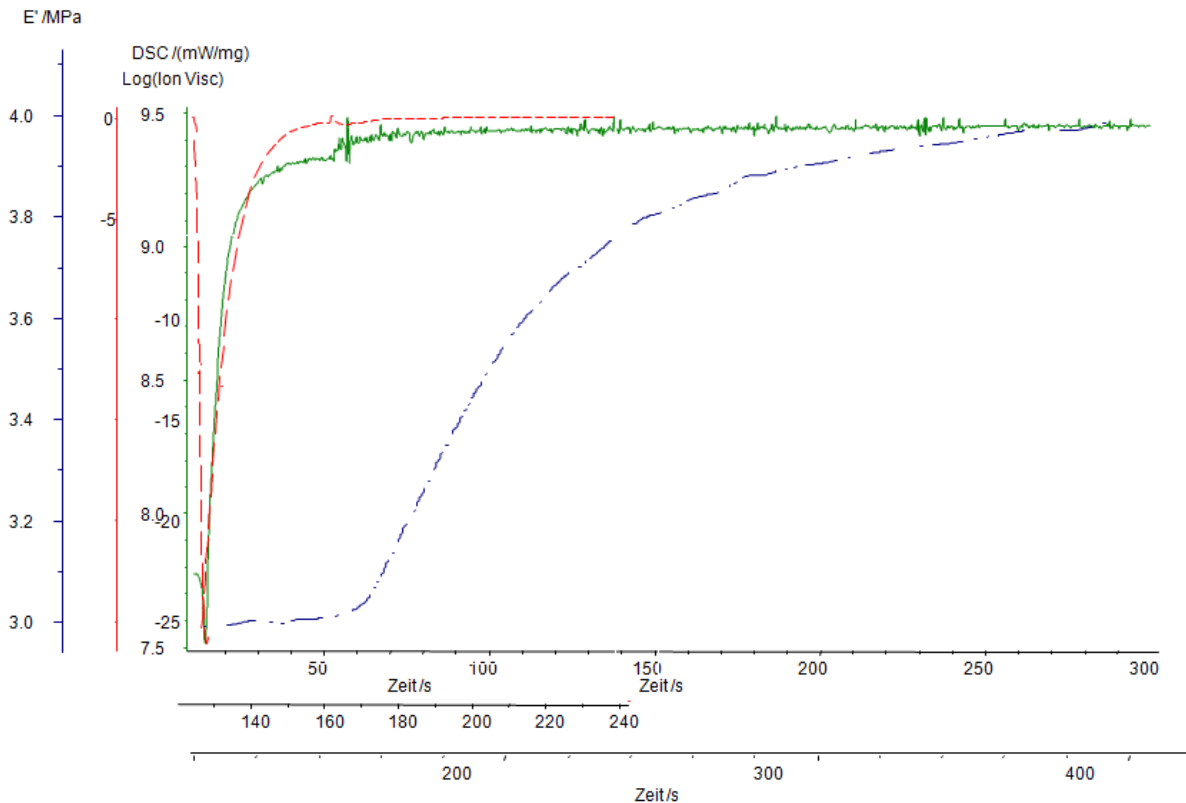


Abb. 46: Korrelation der Subtraktionskurve der Photo-DSC (gestrichelte Linie) mit der Ionenviskosität der DEA (durchgezogene Linie) und E' im DMA 15min Penetrationsversuch (gestrichelt und gepunktete Linie)

Abschließend lässt sich feststellen, dass die einzelnen Materialien unterschiedlich auf die Lichteinflüsse und thermischen Bedingungen reagierten: Filtek Silorane reagierte sehr schnell und gut auf die Lichtpolymerisation (siehe oben). Es ist allerdings anzunehmen, dass Filtek Silorane eine deutlich höhere Lichtintensität benötigt, um reagieren zu können, als die anderen Materialien (vgl. DMA 15 min-Versuch). In Anlehnung an diese Arbeit sollte der DMA 15min Penetrationsversuch erneut mit einem längeren Lichtleiter durchgeführt werden, damit mögliche Korrelationen aufgedeckt werden können. Mittlerweile durchgeführte Messungen mit einem längeren, direkt an die Probe heranreichenden Lichtleiter führten bereits zu vielversprechenden Ergebnissen.

Eine zusammenfassende Übersicht bzgl. der verglichenen Versuche und den dabei entdeckten Korrelationen wird in Tabelle 27 dargestellt.

Stichwort	DEA	DSC	Photo-DSC	DMA Penetration Kurzzeitversuch über 15 min	DMA 3-Punkt-Biegeversuch über 85 min	DMA Penetration 24h
Umsatz	Max-Min # (Gesamt) Plateau1-Min # (Licht) (Max-Min)- (Plateau1-Min) (Dunkel)	Umsatz*# A:B	Fläche+ Q _{is}	E'840s- E'Min+*	2. Aufheizung nötig	-
Viskosität	Onset* Onset-Min*	Tg*		E'Min*	-	-
Nachpolymerisation	(Max-Min)- (Plateau1-Min) # (Max- Plateau1)	A= thermisches Potential* →Nachmessung mit DMA	Q _{is} Q ₂ -Q ₅ *	Von E'160s bis E'840s	2.Aufheizung	E'1300min- E'200min#
Geschwindigkeit	WP*	-	Peakmaximum	WP* Steigung*	-	-
Beschleunigung			WP			
Mechanische Eigenschaften	-	-	-	Kein echter E'*	E' E'' Tand*	Kein echter E'

Tabelle 27: Übersicht der Diskussionpunkte und Korrelationen (identische Zeichen ergaben eine gute Korrelation)

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit konnten Erkenntnisse über die Reaktionskinetik von dentalen Werkstoffen gewonnen werden. Durch die Untersuchung der kalorimetrischen, mechanischen und dielektrischen Eigenschaften während der Polymerisation war es möglich, Effekte, die bei einer der Untersuchungsmethoden beobachtet wurden, mit den Ergebnissen der anderen Versuchsapparaturen zu vergleichen. Diese Vorgehensweise erleichterte das Erkennen von systematischen Fehlern. Jede Messapparatur wurde an die Anforderungen der Prüfung von Füllungsmaterialien angepasst und durchlief Testreihen. Mittels der thermischen Analysen DSC und DMA konnten charakteristische Materialeigenschaften wie Zersetzungstemperaturen, Glasübergangstemperaturen, Nachvernetzungsreaktionen sowie dynamisch-mechanische Eigenschaften (Speichermodule und Verlustmodule) der Polymere bestimmt werden. Sie konnten mit dem Umsatz aus der Photo-DSC in Zusammenhang gebracht werden. Durch Korrelation der DSC- und DMA-Messungen konnten Vermutungen über die entstandene Polymerstruktur nach einer Belichtungszeit von 40 s mit einer handelsüblichen Polymerisationslampe gezogen werden. Über den Vergleich beider Analysemethoden konnte weiterhin gezeigt werden, dass die DMA für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur besser geeignet ist. Der Verlauf der Ionenviskositätskurve aus der DEA steht in Zusammenhang mit dem zeitlichen Umsatz der Photo-DSC, denn die Ionenviskosität steigt mit fortschreitender Polymerisation an und stellt somit den direkten Vernetzungsverlauf der Polymerisationsreaktion dar. Ebenso besteht ein Zusammenhang zwischen DEA, Photo-DSC und dem DMA Penetration-Kurzzeitversuch, wodurch das Verhalten während der Polymerisation analysiert werden kann. Die Erkenntnisse über den Vernetzungsprozess zeigen, dass gängige thermische und dielektrische Untersuchungsmethoden durchaus in der Lage sind, die Reaktionskinetik dieser Photopolymere zu beschreiben. Die Methoden lassen evtl. sogar Rückschlüsse auf die Chemie der Werkstoffe zu. In dieser Arbeit zeigte sich beispielsweise, dass Silorane mit ihrer neuen Chemie wesentlich reaktiver sind und schneller aushärteten als die anderen Werkstoffe. Auch fiel das Kompomer im Vergleich zu den Kompositen aus der Reihe.

Weitere Untersuchungen sind durchzuführen, um an die bisherige Forschungsarbeit anzuknüpfen und die Möglichkeiten dieser Untersuchungsmethoden auch in der Entwicklung von dentalen Werkstoffen auszunutzen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] 3M ESPE
Materialbeschreibung von Filtek Supreme, 2006
- [2] 3M ESPE
International Dental Innovation Symposium, 2007
- [3] 3M ESPE
Products in the Focus of International Science, 2003
- [4] 3M ESPE
Sinfony Produktbeschreibung, 2006
- [5] 3M ESPE
Veröffentlichung von Filtek Silorane, 2007
- [6] American Society for Testing and Materials
Standard Practice for Measuring the Cure Behavior of Thermosetting Resins
Using Dynamic Mechanical Procedures, 1995
- [7] American Society for Testing and Materials
Standard Test Method for measuring the dynamic mechanical properties of
plastics using three-point- bending, 1999
- [8] American Society for Testing and Materials
Standard Test Method for Measuring the Dynamic Mechanical Properties of
Plastics in Compression, 1995
- [9] Anseth J., Goodner M., Reill M., Kannurpatti A., Newmann S., Bowman C.
The Influence of Comonomer Composition on Dimethacrylate Resin Proper-
ties for Dental Composites, J Dent Res 75 (8); 1607-1612, August 1996
- [10] Bailey W.J.
Matrices that expand on curing for high strength composites and adhesives.
Mater Sci and Eng, 1990 A129: 271-279
- [11] Bargel H.-J., Schulze G.
Werkstoffkunde, 6. überarbeitete Auflage. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf
(1994)
- [12] Bath P.
Polymerisationsschrumpfung, Wasseraufnahme und Quellung von ausge-
wählten Composite-Füllungsmaterialien. Medizinische Dissertation, Freiburg,
1985

- [13] Bauer C.M., Kunzelmann K.-H., Hickel R.
Simulierter Nahrungsabrieb von Kompositen undOrmoceren. Dtsch Zahn-
ärztl Z 1995; 50:635
- [14] Beatty M.W., Schwartz M.L., Moore B.K., Phillips R.W., Roberts T.A.:
Effects of microfiller fraction and silane treatment on resin composite proper-
ties. J. Biomed Mater Res 1995; 40: 12-23
- [15] Bischoff J., IFAM, Bremen, Germany
Contributions to the Dynamic-mechanical Thermoanalysis of Adhesives,
1992, September, Karlsruhe
- [16] Bischoff J., Hennemann O.-D.
Thermoanalyse zur Bewertung von Klebstoffen. Kleben&Dichten, Adhäsion.
Aus Forschung und Wissenschaft. Jahrgang 36 (12/1992), 33-36
- [17] Bowen R.L.
Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. I Am Dent
Ass 1963; 66:57
- [18] Braden M., Nicolson J.
Polymeric dental materials
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1997
- [19] Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A.: Polymer Handbook, Fourth Edition,
John Wiley & Sons (1999), II/369
- [20] Buonocore M, Davilla J.
Restoration of fractured anterior teeth with ultraviolet-light-polymerized bond-
ing materials: I Am Dent Ass 1973; 86: 1349-1354
- [21] Büttinghaus F.
Dissertation an der Ludwig-Maximilians-Universität München: Dreikörperver-
schleiß und Oberflächenermüdung von Kompositfüllungswerkstoffen
- [22] Calais J.G., Söderholm K.-J.M.
Influence of filler type and water exposure on flexural strenght of experimen-
tal composite resins. I Dent Res., 1988; 67: 836-840
- [23] Carlowitz B.
Tabellarische Übersicht über die Prüfung von Kunststoffen, 6. vollständig neu
formulierte und erweiterte Auflage. Giesel Verlag für Publizität, Isernhagen
(1992)

- [24] Clarke R.L.
Dynamic mechanical thermal analysis of dental polymers, II. Bis-phenol A-related resins; Biomaterials Vol 10 Okt (1989)
- [25] Clarke R.L.
Dynamic mechanical thermal analysis of dental polymers, I. Heat-cured poly(methyl methacrylate)-based materials , Biomaterials Vol 10 Sept 1989
- [26] Cook W.
Photopolymerization kinetics of oligo (ethylene oxide) and oligo (methylene) oxide dimethacrylates
- [27] Cook W., Simon G.P., Burchill P.J., Lau M., Fitch T.J.
Curing Kinetics and Thermal Properties of Vinyl Ester Resins, 1996
- [28] Czichos H., Habig K.H.
Tribologie – Handbuch – Reibung und Verschleiß. Vieweg-Verlag, Braunschweig – Wiesbaden, 1972
- [29] de Krom H., Mulder H. und Mestach D., Bergen o Zoom, Niederlande
NASS auf NAS – Wässrige Acrylatemulsionen für nicht-absorbierende Substrate übertreffen Lösemittelsysteme, Farbe und Lack 107. Jahrgang 8/2001
- [30] Denner W.
Dissertation an der Bayerischen Julius–Maximilians-Universität zu Würzburg - Schrumpfungsverhalten von Kompositen bei Aushärtung mit unterschiedlichen Polymerisationsgeräten bzw. –verfahren in vitro, 2003
- [31] Dentsply DeTrey
Materialbeschreibung von Dyract X, 2003
- [32] DIN 51005
Thermische Analysen (TA), Begriffe, Beuth Verlag, Berlin (1983)
- [33] Domke W.
Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung, 10. verbesserte Auflage. Cornelson Verlag, Berlin (1986)
- [34] Ehrenstein G.W., Bittmann E.
Duroplaste-Aushärtung, Prüfung, Eigenschaften, Carl Hanser Verlag München Wien (1997)
- [35] Eichner K.
Zahnärztliche Werkstoffkunde und ihre Verarbeitung, Band 1. Grundlagen und Verarbeitung. Hüthig Verlag, Heidelberg, D, 6. Auflage, 1996

- [36] Eichner K.
Zahnärztliche Werkstoffkunde und ihre Verarbeitung, Band 2: Werkstoffe unter klinischen Aspekten. Hüthig Verlag, Heidelberg, D, 5. Auflage, 1985
- [37] Eng B.
Dissertation – Ultrasound Technique for the Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of the Polymers; Berlin 2007
- [38] Ernst C.-P., Willershausen B., Poliklinik für Zahnerhaltungskunde des Klinikums der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Quo vadis Komposit? – Eine aktuelle Standortbestimmung zahnärztlicher Füllungskomposite ZM 1/2003
- [39] Ferracane J.L.
Elution of leachable components from composites. J Oral Rehabil 1994; 21: 441-452
- [40] Finger W., Dreyer-Jorgensen K.
Polymerisationsinhibition durch Sauerstoff bei Composite-Füllungsmaterialien und Schmelzversiegeln. Schweiz Monatsschr für Zahnmed 1976; 86: 812-824
- [41] Franck A.J.
Dynamisch-mechanische Tests bei polymeren Werkstoffen. Rheologie 91 (Juni 1991) 84-91
- [42] García N., García-Bernable A., Compan V., Díaz-Calleja R., Guzmán J., Riande E.
Relaxation Behavior of Acrylate and Methacrylate Polymers Containing Dioxacyclopentane Rings in the Side Chains, Journal of Polymer Science Vol 39, 286-299 (2001)
- [43] Gergs M.
Diplomarbeit – Einfluss des Inhibitorgehaltes auf die Eigenschaften von Reaktivharzen zur Herstellung von Zahnfüllungskompositen, FH Osnabrück in Zusammenarbeit mit Universität Regensburg 2007
- [44] Germain H. St., Swartz M.L., Phillips R.W., Moore B.K., Roberts T.A.:
Properties of microfilled composite resins as influenced by filler content. I Dent Res. 1985; 64: 155-160

- [45] Geurtsen W.
Untersuchungen zur subzellulären Schädigung durch die ungefüllten Einzelsysteme eines Komposits. Dtsch Zahnärztl Z 1987; 42: 580-583
- [46] Gray R. and Knappe S., Netzsch Instruments Inc
Dynamic mechanical Analysis on High-modulus Composites
- [47] Guggenberger R., Weinmann W.
Exploring beyond methacrylates. Am J Dent 2000; 13: 82D-84D
- [48] Hamed G.
Free Volume Theory and the WLF Equation, Elastomerics 1/1988, 14.-17.
- [49] Heese B., Baldus S.
Zahnschäden bei Steinbrucharbeitern. Arbeitsmed Sozialmed Präventivmed 1983; 18: 12
- [50] Hellwig E, Klimek J, Attin T.
Einführung in die Zahnerhaltung. Urban & Fischer, 2. Aufl., 1999
- [51] Hellwig E.
Einführung in die zahnärztliche Parodontologie, Urban & Fischer, 3. Aufl. 2003
- [52] Hemminger W.F., Cammenga H.K.
Methode der Thermischen Analyse. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, (1989)
- [53] Hickel R.
Forschungsbericht Zahnabration: Zahnabration und beruflich bedingte Einflüsse bei Steinbrucharbeitern. Schriftenreihe des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Sankt Augustin, 1989
- [54] Hickel R.
Moderne Füllungswerkstoffe. Dtsch Zahnärztl Z 1997; 52: 572-585
- [55] Hongkyeong K., Kookheon C.
Dielectric Changes During the Curing of Epoxy Resin Based on the Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA) with Diamine, Bull. Korean Chem. Soc 1999, Vol 20, No. 11, 1329-1334
- [56] Internetseite des FIZ Chemie Berlin (Fachinformationszentrum Chemie Berlin)
<http://www.chemgapedia.de/vsengine/topics/de/vlu/index.html>

- [57] Ivoclar-Vivadent
Materialbeschreibung von Tetric® Evo Ceram
- [58] Jarvinen V., Meurman J.H., Hyarinen H., Rytomaa I., Murtomaa H.
Dental erosion and upper gastrointestinal disorders. Oral Surg Oral Mer Oral Pathol 1988; 65: 298-303
- [59] Jones D.S.
Dynamic mechanical analysis of polymeric systems of pharmaceutical and biomedical significance. International Journal of Pharmaceutics 179, S. 167-178 (1999)
- [60] Karlsson A., Singh S. K.
Thermal and Mechanical Characterization of Cellulose Acetate Phthalate Films for Pharmaceutical Tablet Coating: Effect of Humidity During Measurements, Drug Development and Industrial Pharmacy, 24(9), 827-834 (1998)
- [61] Knappe S.
Cure Monitoring on Reactive Adhesives, SAS 09/2003
- [62] Knappe S.
Cure Monitoring of Paints by Dielectric Analysis – Even in Situ, paints & coating industry, September (2005) 26
- [63] Knappe S.
Vernetzung verfolgen - Optimierte Lackhärtung durch dielektrische und kinetische Analyse (FARBE&LACK 9/2003)
- [64] Kollmannsperger S., Venz S.
Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Kompositen und polierbaren Füllungswerkstoffen. Dtsch Zahnärztl Z 1980; 35: 934-938
- [65] Kranbuehl D., Delos S., Yi E., Mayer J., and Jarvie T.
Dynamic Dielectric Analysis: Nondestructive Material Evaluation and Cure Cycle Monitoring, Polymer engineering and science, mid-march, 1986, Vol 26 No. 5, 338-345
- [66] Lecamp L., Youssef B., Bunel C., Lebaudy P.
Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 1. Influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity, Polymer Vol 38, Nr. 25/1997

- [67] Lechner M.D., Gehrke K., Nordmeier E.H.
Makromolekulare Chemie, Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker, 2. überarbeitete und erweiterte Auflage. Birkhäuser Verlag Basel; Boston; Berlin (1996)
- [68] Lovell L., Berchtold K., Elliott J., Lu H. and Bowman C.
Understanding the Kinetics and Network Formation of Dimethacrylate Dental Resins, *Polymers for advanced Technology* 12, 335-245 (2001)
- [69] Lovell L., Lu H., Elliott J., Stansbury J., Bowman C.
The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins, *Dental Material* 17 (2001) 504-511, Elsevier
- [70] Lovell L., Newmann C., Bowman S.
The Effects of Light Intensity, Temperature, and Comonomer Composition on the Polymerization Behavior of Dimethacrylate Dental Resins, *J Dent Res* 78(8): 1469, August, 1999
- [71] Lutz F., Phillips R.W.
A classification and evaluation of composite resins. *J Dent Res* 1983; 50: 480
- [72] Menges G.
Werkstoffkunde der Kunststoffe
Carl Hanser Verlag, München, D, 3.Auflage, 1990
- [73] Mesquita R.V., Geis-Gerstorfer J.
Dynamic Mechanical Analysis of Dental Composite Resins, University of Tuebingen, Germany, Abstract IADR 2004Hawaii
- [74] Meurman J.H., Ten C.J.
Pathogenesis and modifying factors of dental erosion. *Eur J Oral Sci* 1996; 104: 199-206
- [75] Micko M.M., Paszner L.
Properties of Radiation cured Vinyl-Divinyl Copolymers, *Journal of Radiation Curing* 7/1980, 16-21
- [76] Müh E.
Dissertation – organisch-anorganische Hybridionomere, Makromonomere und Polyelektrolyte für Anwendungen in der Dentalchemie; Freiburg 2001
- [77] Netzsch-Gerätebau GmbH
Bedienungsanleitung: Dynamisch-Mechanische-Analyse DMA242C (1994)

- [78] Núñez-Regueira L., Garcia-Fernández C., Gómez-Barreiro S.
Use of rheology, dielectric analysis and differential scanning calorimetry for gel time determination of a thermoset, *Polymer* Volume 46 (2005), Elsevier
- [79] Oysaed H., Ruyter I.E., Sjøvik Kleven I.J.
Release of Formaldehyd from dental composites. *J Dent Res* 1988; 67: 1289-1294
- [80] Pelka M., Ebert J., Schneider C., Petschelt A.
Comparison of two- and three- body wear of glassionomers and composites. *Eur J Oral Sci* 1996; 104: 132
- [81] Pereira S. G., Osorio R., Toledano M., Nunes T.G.
Evaluation of two Bis-GMA analogues as potential monomer diluents. *Dental materials*. Elsevierhealth (2005) 823-830
- [82] Peutzfeldt A.
Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci*. 1997; 55(2): 94-100
- [83] Peutzfeldt A., Garcia-Godoy F., Asmussen E.
Surface hardness and wear of glassionomers and compomers. *Am J Dent* 1997; 10: 15-17
- [84] Pfaffenberger G.C., Nelson R.J., Sweeney W.T.:
Direct and indirect filling resins. A review of some physical and chemical properties. *J Am Dent Assoc* 1953; 47: 516-524
- [85] Pindborg J.J.
Pathology of dental hard tissues. Munksgaard, Copenhagen, 1979: 294-325
- [86] Powell L.V.
Composite resin materials and techniques in dentistry. *Int J Periodontics Restorative Dent* 1992; 4:128
- [87] Reinhardt K.-J., Vahl J.
Einfluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit auf polymerisierbare Versiegelungsmaterialien. *Dtsch Zahnärztl Z* 1978; 33: 384-387
- [88] Reinhardt K.-J., Vahl J.
Ein Vergleich lichthärtender und UV-polymerisierender Versiegler und Composite. *Dtsch Zahnärztl Z* 1979; 34: 245-250

- [89] Riesen R., Widmann G.
Thermoanalyse-Anwendung, Begriffe, Methoden, Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH Heidelberg (1984)
- [90] Roller M.B.
Rheology of Curing Thermosets: A Review, Polymer Engineering and Science, March 1986, Vol 26, No. 6, 432-440
- [91] Rosentritt M., Behr M., Knappe S., Handel G.
Dielectric Analysis of Light-curing Dental Restorative Materials – a Pilot Study, 2006
- [92] Rosentritt M., Behr M., Leibrock S., Handel G.
Veneering composites – a thermoanalytical examination, Journal of Materials and Science: Materials in Medicine 10 (1999)
- [93] Roulet J.F.
Degradation of dental polymers. Karger Verlag, München-Basel, 1987
- [94] Saber-Sheikh K., Clarke R., Braden M.
Viscoelastic properties of some soft lining materials I-effect of temperature, Biomaterials 20 (1999), 817-822
- [95] Sakaguchi R., Bum-Soon L., Ferracane J., Borgersen S.
Dynamic mechanical analysis of storage modulus development in light-activated polymer matrix composites, Dental Materials 18 (2002) 197-202
- [96] Schlesing W., Osterhold M., Hustert H. und Flosbach C.
Charakterisierung von Vernetzungsvorgängen mit der Dynamisch-Mechanischen Analyse, Farbe & Lack, 101. Jahrgang 3/1995
- [97] Spahl W., Budzikiewicz H., Geurtsen W.
Eine Untersuchung zum Restmonomer- und Additivgehalt verschiedener lighthärtender Hybridkomposite. Dtsch Zahnärztl Z 1991; 46: 471
- [98] Schulz S.
In-vitro-Verschleißfestigkeit und mechanisch-physikalische Werkstoffgrößen zahnärztlicher Füllungsmaterialien. Dissertation, Regensburg, 2003
- [99] Sichina W.J., National Technical Manager
DMA as Problem Solving Tool: Characterization of Tg of Highly Filled Composites , 1987

- [100] Simpson J., Bidstrup S.
Rheological and Dielectric Changes During Isothermal Epoxy-Amine Cure,
Journal of Polymer Science, Vol 33: 55-62, 1995
- [101] Skriptum zur Vertieferausbildung Baustoffingenieurwesen des Fachs Prüf-
technik und Praktikum Centrum Baustoffe und Materialprüfung, TU München
2004
- [102] Steinhaus J.
Untersuchung der Reaktionskinetik von Photopolymeren im Dentalbereich,
Diplomarbeit FH Bonn-Rhein-Sieg 2003
- [103] Stevens C., Burhin H.
Dynamic mechanical testing of polymers and compounds, Polymer Testing
9/1996
- [104] TA Instruments, Thermal Analysis & Rheology
Thermal Analysis Application Brief – Characterization of PEEK Film Using
Dielectric Analysis, TA 104
- [105] TA Instruments, Thermal Analysis & Rheology
Thermal Analysis Application Brief – Characterization of Phenolic Fiberglass
Resins by Dielectric Analysis, TA 105
- [106] TA Instruments, Thermal Analysis & Rheology
Thermal Analysis Application Brief – Characterization of PMMA by Dielectric
Analysis, TA 102
- [107] TA Instruments, Thermal Analysis & Rheology
Thermal Analysis Application Brief – Characterization of the Cure of Low
Temperature Urethane Adhesive Resins by DEA, TA 100
- [108] TA Instruments, Thermal Analysis & Rheology
Thermal Analysis Application Brief – Characterization of the Cure Reaction of
Silicone Potting Compounds by DEA, TA 101
- [109] TA Instruments, Thermal Analysis & Rheology
Thermal Analysis Application Brief – Characterization of the Cure of High
Temperature Urethane Resins by Dielectric Analysis, TA 103
- [110] TA Instruments, Thermal Analysis & Rheology
Thermal Analysis Application Brief – Characterization of the Phase Behavior
of Polymer Blends using Dielectric Analysis, TA 142

- [111] TA Instruments, Thermal Analysis Rheology
Thermal Analysis Application Brief – Characterization of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers by Dielectric Analysis, TA 107
- [112] TA Instruments, Thermal Analysis Rheology
Thermal Analysis Application Brief – Effects of Beta-Alkyl-Substitution on the Dielectric Properties of Polymethacrylates, TA 106
- [113] Tamareselvy K., Rueggeberg F.A.
Dynamic mechanical analysis of two crosslinked copolymer systems, Dent Mater 10: 290-297, Sept. 1994
- [114] Thomason J.L., Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam
Investigation of Composite Interphase Using Dynamic Mechanical Analysis: Artifacts and Reality, 1990
- [115] Tilbrook D.A., Clarke R.L., Howle N.E., Braden M.
Photocurable epoxy-polyol matrices for use in dental composites I, Biomaterials 21 (2000) 1743-1753
- [116] Tieke B.
Makromolekulare Chemie, Eine Einführung. VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim (1997)
- [117] Tiritiris I.
Untersuchungen zu Reaktivität, Aufbau und struktureller Dynamik von salzartigen closo-Dodekaboraten, Dissertation, Stuttgart 2004
- [118] Vankerckhoven H., Lambrechts P., van Baylen M., Davidson C., Vanherle G.
Unreacted methacrylates groups on the surface of composite resins. I Dent Res 1982; 61: 791-795
- [119] Viohl J.
Die Chemie zahnärztlicher Füllungswerkstoffe. Carl Hanser Verlag, München – Wien, 1986
- [120] Voco
Admira: Gebrauchsinformation, Voco, Cuxhaven, D, 1999
- [121] Voco
Arabesk Top: Gebrauchsinformation. Voco, Cuxhaven, D, 1999
- [122] Wang B.
Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy using the Photoelastic Modulator, 1997 Januar, Spectroscopy

- [123] Werner M.
Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie dentaler Komposite, Dissertation, Regensburg 2000
- [124] Weinmann W., Thalacker C. und Guggenberger R.
Silorane in Dental-Compositen, 2005
- [125] Wetton R.E.
Dynamic mechanical Thermal Analysis of polymers and related systems
- [126] Widmann J., Schawe J., Riesen R.
Interpretation von DMA-Kurven, Teil 1 und 2, User Com 2002
- [127] Willoughby B.
How to understand the cure of thermoset resins with the Scanning VNC – Instruments & Control - Successful scanning
- [128] Wilson T.W. and Turner D.T.
Characterization of Polydimethacrylates and their Composites by Dynamic Mechanical Analysis, J Dent Res 66(5): 1032-1035, May, 1987
- [129] Wolter H., Glaubitt G., Rose K.
Multifunctional (meth-)acrylate alcoxysilanes – A new type of reactive compounds. Mat Res Soc Proc 1992; 271: 719
- [130] Wolter H., Storch W., Ott H.
New inorganic/organic copolymers (Ormocers) for dental application. Mat Res Soc Symp Proc 1994 ; 346 :146
- [131] Zahouily K., Decker C., Kaisersberger E., Gruener M.
Real – time UV cure monitoring – Dielectric and infrared spectroscopy analyses show close linear correlation, ECJ 11/2003
- [132] Zosel A., Barwich J.
UV-vernetzbar Acrylat-Schmelzhaftklebstoffe – Mechanische Eigenschaften und Adhäsionsverhalten, Farbe & Lack 102. Jahrgang 6/96

9 Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

1 Abbildungen:

1. Abb Verhalten der Dipole bei Aushärtung
2. Abb DEA Analyse
3. Abb Innenaufbau der Apparatur DSC 204 Phoenix (Netzsch)
4. Abb Beispiel eines DSC-Thermogramms
5. Abb Radikalbildung und Startreaktion
6. Abb Kettenwachstum
7. Abb Abbruchreaktion durch Kombination und Disproportionierung
8. Abb Mögliche Silanisierung
9. Abb Reaktionsmechanismus beim Siloran und beim Komposit
10. Abb Versuchsübersicht
11. Abb DEA-Versuchsaufbau
12. Abb DEA-Versuchsauswertung am Beispiel von Filtek Silorane
13. Abb DSC-Auswertung dynamisch ohne und mit 1x40s (std) Polymerisation am Beispiel von Tetric Evo Ceram
14. Abb Photo-DSC-Graphik-Auswertung am Beispiel von Tetric Evo Ceram
15. Abb DMA Penetration-Kurzzeitversuch Versuchsaufbau
16. Abb DMA Penetration–Kurzzeitversuch Auswertungsgraphik am Beispiel von Dyract
17. Abb DMA 3-Punktbiegeversuch
18. Abb DMA 3-Punktbiegeversuch – Auswertungsgraphik (Balkenversuch) am Beispiel von Tetric Evo Ceram
19. Abb DMA Penetration-Langzeitversuch Versuchsaufbau
20. Abb DMA Penetration-Langzeitversuch - Auswertungsgraphik am Beispiel von Filtek Silorane
21. Abb DEA-Auswertung - Onset
22. Abb DEA-Auswertung – Minimum
23. Abb DEA-Auswertung – Differenz Onset - Minimum
24. Abb DEA-Auswertung - Steigung
25. Abb DEA-Auswertung – Wendepunkt
26. Abb DEA-Auswertung – Plateau 1 (Ende Licht)

27. Abb DEA-Auswertung – Δ lon Visc (Max-Min)
28. Abb DEA-Auswertung – Relationen
29. Abb DSC-Auswertung - Glasübergang unpolymerisierte Probe
30. Abb DSC-Auswertung dynamisch – Reaktionsenergie unpolyme-
risierte Probe
31. Abb DSC-Auswertung dynamisch mit 1x40s Polymerisation – Re-
aktionsenergie
32. Abb DSC-Auswertung Umsetzung
33. Abb Photo-DSC-Auswertung Reaktionsenergie Q_{is}
34. Abb Photo-DSC-Auswertung max. Reaktionsgeschwindigkeit und
-beschleunigung
35. Abb Photo-DSC-Auswertung Wendepunkt
36. Abb Photo-DSC-Auswertung Peakbreite
37. Abb DMA Penetration-Kurzzeitversuch-Auswertung - Minimum
38. Abb DMA Penetration-Kurzzeitversuch-Auswertung - Steigung
39. Abb DMA Penetration-Kurzzeitversuch-Auswertung - Wendepunkt
40. Abb DMA Penetration-Kurzzeitversuch-Auswertung – Reaktions-
peak
41. Abb DMA Penetration-Kurzzeitversuch-Auswertung – E'_{840s} und
Umsatz
42. Abb DMA 3-Punktbiegeversuch – Gesamtgraphik für E' bei 0°C,
37°C und 55°C
43. Abb DMA 3-Punktbiegeversuch - Auswertung $\tan \delta$
44. Abb DMA Penetration-Langzeitversuch-Auswertung Gesamtgra-
phik
45. Abb Korrelation von DSC (dynamisch mit Belichtung) mit $\tan \delta$ -
Kurve der DMA
46. Abb Korrelation der Subtraktionskurve der Photo-DSC mit der Ionen-
viskosität der DEA und E' im DMA 15min-
Penetrationsversuch

2 Tabellen:

1. Tabelle Thermoanalytische Methoden
2. Tabelle Typen der DSC

3. Tabelle	physikalische Umwandlungen
4. Tabelle	Anforderungsprofil für zahnärztliche Füllungsmaterialien
5. Tabelle	Zusammensetzung eines Komposits
6. Tabelle	Materialklassen
7. Tabelle	verwendete Materialien
8. Tabelle	DEA-Versuchsaufbau
9. Tabelle	DSC-Versuch (dynamisch) unreaktierte Proben
10. Tabelle	DSC-Versuch (dynamisch) mit Polymerisation
11. Tabelle	Photo-DSC-Versuch (isotherm)
12. Tabelle	DMA Penetration-Kurzzeitversuch
13. Tabelle	DMA 3-Punktbiegeversuch
14. Tabelle	DMA Penetration-Langzeitversuch
15. Tabelle	Versuchstypen im Überblick
16. Tabelle	Materialvergleich bei DSC-dynamisch
17. Tabelle	Materialvergleich bei DSC-dynamisch mit Belichtung
18. Tabelle	Materialvergleich bei Photo-DSC
19. Tabelle	Polymerisationswärmern – Materialvergleich bei Photo-DSC
20. Tabelle	Materialvergleich Photo-DSC max. Reaktionsgeschwindigkeit
21. Tabelle	Übersicht der Mittelwerte der wichtigsten Ergebnisse
22. Tabelle	Korrelationen – Umsatz und Umsatz Dunkelhärtung
23. Tabelle	Korrelationen – Viskosität
24. Tabelle	Korrelationen – Dunkelhärtung
25. Tabelle	Korrelationen – Geschwindigkeiten
26. Tabelle	Korrelationen – mechanische Eigenschaften
27. Tabelle	Übersicht der Diskussionspunkte und Korrelationen
28. Tabelle	DEA-Auswertung 1
29. Tabelle	DEA-Auswertung 2
30. Tabelle	DSC-Auswertung (dynamisch) unreaktierte Proben
31. Tabelle	DSC– Auswertung (dynamisch) mit 1x40s Polymerisation
32. Tabelle	Photo-DSC-Auswertung 1.Peak
33. Tabelle	Photo-DSC-Auswertung 2.Peak
34. Tabelle	Photo-DSC-Auswertung 3.Peak
35. Tabelle	Photo-DSC-Auswertung 4.Peak
36. Tabelle	Photo-DSC-Auswertung 5.Peak

- 37. Tabelle Photo-DSC-Auswertung Polymerisationswärme
- 38. Tabelle DMA Penetration-Kurzzeitversuch – Auswertung 1
- 39. Tabelle DMA Penetration-Kurzzeitversuch - Auswertung 2
- 40. Tabelle DMA 3-Punktbiegeversuch Balkenversuch Auswertung 1
- 41. Tabelle DMA 3-Punktbiegeversuch Balkenversuch Auswertung 2
- 42. Tabelle DMA Penetration-Langzeitversuch Auswertung

10 Abkürzungen

10.1 Formulierungen

PMMA	Polymethylmethacrylat
BisGMA	Bisphenol-A-Glycidyl-Methacrylat
TEGDMA	Triethylendimethacrylat
UDMA	Urethandimethacrylat
CC	Campherchinon
BHT	Butylhydroxitoluol
TA	Thermische Analyse
DDK	Dynamische-Differenz-Kalorimetrie
DWDK	Dynamische-Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie
DLDK	Dynamische-Leistungs-Differenz-Kalorimetrie
DSC	Differential Scanning Calorimetry
UV-	Licht Ultraviolettes Licht (1-380nm)
VIS-Licht	Visuelles bzw. sichtbares Licht (380-780nm)
TG	Thermogravimetrie
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
TOA	Thermooptische Analyse
DEA	Dielektrische Analyse
Tg	Glasübergangstemperatur
Abb.	Abbildung
Tab.	Tabelle
i.d.R.	in der Regel
i.a.	im Allgemeinen
sog.	sogenannt
z.B.	zum Beispiel
MW	Mittelwert

10.2 Einheiten

nm	Nanometer (Wellenlänge)
mm	Millimeter

min	Minute
kg	Kilogramm
ppm	parts per million
kJ/mol	Molare Reaktionsenthalpie
J/g	Reaktionsenthalpie
GPa	Gigapascal
MPa	Megapascal (E', E'', E)
Nmm	Newtonmillimeter (Biegemoment)
mW/cm ²	Lichtleistung der Polymerisationslampe
s bzw. sec	Sekunden
Gew%	Gewichtsprozent
Vol%	Volumenprozent

10.3 Formelzeichen

σ_b	Biegespannung (Dreipunktbiegeversuch)
M_b	Biegemoment
W	Widerstandsmoment
B	Probenbreite
H	Probenhöhe
std	Standard
E-Modul	Verlustmodul
exp	experimentell
dt	Zeitänderung
ΔQ	Änderung der Wärmemenge
dQ/dt	zeitliche Wärmestromänderung
ΔHR	Enthalpieänderung
E	Elastizitätsmodul
E'	Speichermodul
E''	Verlustmodul
E*	komplexes Elastizitätsmodul
f	Frequenz
G	Schubmodul
G'	Schub-Speichermodul

G''	Schub-Verlustmodul
G^*	komplexes Schubmodul
q	Ladung der Ionen
Q	Reaktionswärme
RT	Raumtemperatur
$\tan \delta$	Verlustfaktor
T_g	Glasübergangstemperatur
u	Ionenbeweglichkeit
U	el. Spannung
$\sim U$	Wechselspannung
δ	Phasenverschiebungswinkel
ε	Dielektrizitätskonstante
ε'_r	Dielektrische Verlustzahl
ε_r	Dielektrische Zahl oder Permittivitätszahl
ΔT	Temperaturdifferenz
$\Delta \delta / \Delta t$	Zeitliche Phasenverschiebung von Spannung und Dehnung (DMA)
μ_i	Ionenviskosität
ω	Kreisfrequenz

11 Danksagung

Herrn Professor Dr. Gerhard Handel möchte ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit sehr herzlich danken, insbesondere für die gute prothetische Ausbildung während meiner Studienzeit.

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Dr. Ing. Martin Rosentritt für die Überlassung des Themas sowie für die Betreuung und das tatkräftige und unermüdliche Engagement bei der Betreuung und Erstellung der Arbeit. Seine Ratschläge während der gesamten Doktorandenzeit waren eine große Hilfe.

Ohne die Arbeit der biologischen Werkstatt der Universität Regensburg hätte ich die Versuchsaufbauten nicht herstellen können. Vielen Dank!

Ebenso ein herzliches Dankeschön an meinen Vater Herrn Rudolf Schießl, der mir mit seinem Rat bedingungslos und geduldig zur Seite gestanden hat.

Danke an meine restliche Familie, die mich in den letzten Jahren unterstützt hat.

12 Lebenslauf

GALGENBERGSTRASSE 3 • 93053 REGENSBURG
 TELEFON 0941/7852838 • E-MAIL CONNY_SCHIESSL@GMX.DE

CORNELIA SCHIEßL

PERSÖNLICHE INFORMATION

Familienstand: ledig
 Staatsangehörigkeit: deutsch
 Geburtsdatum: 19.03.1982
 Geburtsort: Regensburg
 Eltern: Rudolf Schießl (StD, Gymnasiallehrer)
 Christa Schießl (geb. Seidl, Hausfrau)

AUSBILDUNG

1988-1992	Volksschule Bernhardswald
1992-2001	Regental-Gymnasium Nittenau
2001	Abitur
2001	Studium der Zahnmedizin an der Universität Regensburg
2007	Staatsexamen an der Universität Regensburg
10/2007-04/2008	Vorbereitungsassistentin in freier Praxis
04/2008	Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Polikli- nik für Prothetik des Universitätsklinikums Regensburg

SPRACHKENNTNISSE

Englisch und Französisch

AUSZEICHNUNGEN

1. Preis im Bundeswettbewerb Mathematik 2000