

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

IN-VITRO CHARAKTERISIERUNG VON
DENTALEN KUNSTSTOFFEN

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnmedizin

der
Fakultät für Medizin
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Christoph Söldner

2013

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

IN-VITRO CHARAKTERISIERUNG VON
DENTALEN KUNSTSTOFFEN

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnmedizin

der
Fakultät für Medizin
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Christoph Söldner

2013

Dekan:	Prof. Dr. Dr. Torsten E. Reichert
1. Berichterstatter:	PD Dr. Martin Rosentritt
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Helmut Schweikl
Tag der mündlichen Prüfung:	12.07.2013

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:

<u>1. Einleitung</u>	4
<u>2. Werkstoffliche Grundlagen</u>	5
2.1 Chemische Strukturen von Kunststoffen	5
2.1.1 Polymerisation	6
2.1.2 Polykondensation	7
2.1.3 Polyaddition	8
2.2 Komposit	8
2.3 Matrix	8
2.3.1 Bis-GMA	9
2.3.2 Urethandimethacrylat	9
2.4 Kompomere	11
2.5 Ormocere	12
2.6 Ringöffnende Epoxide	13
2.7 Füller	16
2.7.1 Brechungsindex	16
2.7.2 Füllstoffmaterialien	16
2.7.2.1 Amorphe Siliziumdioxide	16
2.7.2.2 Glasfüller	17
2.7.2.3 Sphärische Mischoxide	17
2.7.2.4 Präpolymere	17
2.7.3 Oberflächenbehandlung der Füllstoffe	18

<u>3. Grundlagen der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie</u>	19
3.1 Die Chromatographie	19
3.2 Trennmechanismen	20
3.2.1 Adsorptionschromatographie	20
3.2.2 Verteilungschromatographie	21
3.2.3 Interaktionen zwischen Probe und mobiler Phase	21
3.3 Aufbau und Funktionsweise eines HPLC-Geräts	22
3.3.1 Die HPLC-Pumpen	22
3.3.2 Probeneinlasssystem-Dosierschleife	23
3.3.3 Detektoren	23
3.3.4 Säulen	27
3.3.5 Stationäre Phasen	27
3.3.6 Mobile Phasen	28
<u>4. Material und Methode</u>	30
4.1 Aufgabenstellung	30
4.2 Matrixbestandteile von Kunststofffüllungen und Hilfsstoffen	31
4.3 Füllungsmaterialien	37
4.4 Versuchsbedingungen für die HPLC	43
4.5 Probenherstellung für die HPLC	46
4.5.1 Probenherstellung für die HPLC aus den Basismonomeren	46
4.5.2 Probenherstellung für die HPLC aus den Füllungsmaterialien	47
4.6 Auswertung der HPLC	48
4.7 Probenherstellung für das Rasterelektronenmikroskop	49
4.8 Analyse mit dem Rasterelektronenmikroskop	50

<u>5. Ergebnisse</u>	51
5.1 HPLC-Diagramme der Basismonomere	51
5.2 HPLC-Diagramme der Monomere der Füllungsmaterialien	59
5.3 Zusammenfassung der HPLC-Messergebnisse	68
5.4 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen	70
<u>6. Diskussion</u>	79
6.1 Probenherstellung für die HPLC aus den Basismonomeren	79
6.2 Probenherstellung für die HPLC aus den Füllungsmaterialien	80
6.3 HPLC der Basismonomere	81
6.4 HPLC der Füllungsmaterialmonomere	81
6.5 Auswertungen der HPLC-Messungen	82
6.6 Probenherstellung für das Rasterelektronenmikroskop	85
6.7 Auswertung der Rasterelektronenmikroskopaufnahmen	85
6.8 Literaturvergleich und Ausblick	88
<u>7. Zusammenfassung</u>	91
<u>8. Literaturverzeichnis</u>	93
<u>9. Abbildungsverzeichnis</u>	101
<u>10. Tabellenverzeichnis</u>	102
<u>11. Abkürzungen</u>	103

1. Einleitung

Das Zeitalter des Kunststoffes begann mit der Vulkanisation von Naturkautschuk durch Goodyear im Jahre 1839. Dieses Material wurde dann auch zur Herstellung von Prothesenbasen bis in die 30iger Jahre des 20ten Jahrhunderts verwendet. In diesen Jahren begann mit der Synthese von Methylmethacrylat durch Otto Röhm der Durchbruch in der Dentalchemie. Der Zahntechniker Gottfried Roth mischte zerkleinertes Polymethylmethacrylat, das aus der Polymerisation von Methylmethacrylat entsteht, mit seinem Grundstoff. Das Verfahren zur Herstellung von Prothesen hat sich bis in die heutige Zeit nicht mehr grundlegend verändert. Durch die nachfolgende Entwicklung von Dimethacrylaten mit hohen Molmassen war es möglich, hochfeste Verbundwerkstoffe für Zahnfüllungen herzustellen [13 S.176].

Die Problematik bei der Verwendung von Polymethylmethacrylaten als Füllungsmaterial bestand zum Beispiel in der geringen Abrasionsfestigkeit, in der hohen Polymerisationsschrumpfung, an dem pulpaschädigenden Restmonomergehalt und an dem raschen Auftreten von Verfärbungen nach kurzer Liegezeit [29 S.181]. Falls die Polymerisationsschrumpfung von sechs bis acht Volumenprozent, die bei dem Pulver-Flüssigkeitsverfahren vorherrscht, durch schichtweises Legen oder durch Druckeinwirkung auf die Füllungsoberfläche reduziert werden kann, kommt es wegen dem unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten langfristig trotzdem zu einer Randspaltbildung, die zuerst mit einer Verfärbung und dann mit einer Sekundärkaries verbunden ist [40 S.224].

Als nächsten Entwicklungserfolg in der zahnmedizinischen Chemie gilt das von Raphael Bowen im Jahre 1962 entwickelte Additionsprodukt eines Epoxidharzes und der Methylmethacrylsäure. Dieses Produkt, ein aromatisches Dimethacrylat, genannt Bisphenol-A-Diglycidylmethacrylat (Bis-GMA), diente als Matrix für eine völlig neue Generation von Kunststofffüllungen [29 S.181/ S.183].

Das aromatische Dimethacrylat Bis-GMA ist seit nun 50 Jahren Bestandteil vieler Kunststofffüllungen. Es gibt inzwischen auch eine neue Klasse von Füllungsmaterialien, die nicht mehr aus aromatischen Dimethacrylaten besteht (siehe 2.6 Ringöffnende Epoxide).

Es stellt sich die Frage: Aus was bestehen moderne Kunststofffüllungen? Das Ziel dieser Arbeit ist es, diese Frage zu beantworten, indem man die verschiedenen

Bestandteile der Materialien analysiert. Die Füllkörper werden unter der Vergrößerung eines Rasterelektronenmikroskops betrachtet und näher spezifiziert. Außerdem werden die einzelnen Bestandteile der Kunststofffüllungen mit der chemischen Analysemethode, der HPLC, aufgeschlüsselt, um dessen Inhaltsstoffe identifizieren zu können.

2. Werkstoffliche Grundlagen

Die Gestalt der Verbundkunststoffe ist kompliziert, da sie aus vielen unterschiedlichen Komponenten bestehen, die gegenseitig wechselwirken. Grundsätzlich sind Kunststoffe nach folgender Abbildung zusammengesetzt:

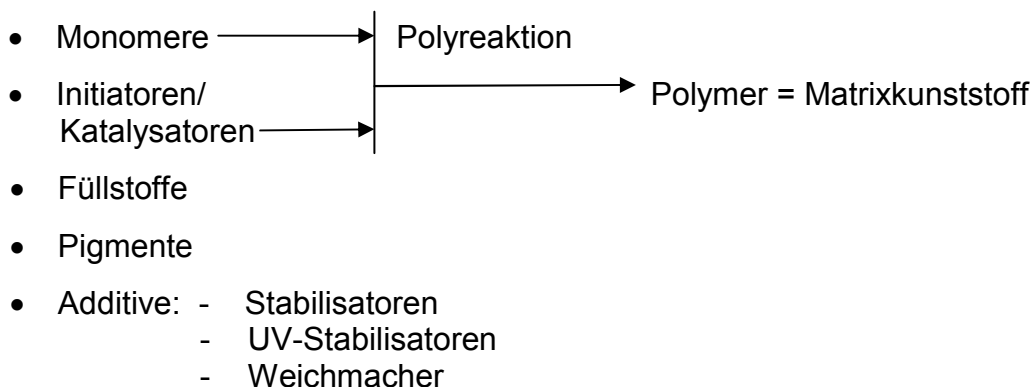


Abb. 1: Grundsätzlicher Aufbau eines Verbundpolymers [13 S.174]

Die Anwendungsgebiete von Kunststoffen in der Zahnmedizin sind sehr vielseitig. Sie erstrecken sich von der Fissurenversiegelung bis hin zu einer Totalprothese, die den ganzen Kiefer versorgt.

2.1 Chemische Strukturen von Kunststoffen

„Polymere entstehen, indem sich zahlreiche Monomere nach bestimmten Prinzipien miteinander verknüpfen. Je nachdem welche Monomere zur Reaktion gebracht werden, entstehen unterschiedliche Verknüpfungsarten, die für das jeweilige entstehende Polymer charakteristisch sind“ [Janda 1990, 13 S.177].

Polymer	Verknüpfungsart	Polyreaktion
Polyacrylnitril Polyethylen Polymethacrylate Polypropylen Polystyren Polytetrafluorethylen Polyvinylacetat Polyvinylchlorid	Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung $\begin{array}{c} & \\ -C & -C- \\ & \end{array}$	Polyaddition Polymerisation
Polycarbonate Polyester	Ester-Bindung $\begin{array}{c} \\ -C-O-C- \\ \quad \\ O \end{array}$	Polykondensation
Polyamide	Amid-Bindung $\begin{array}{c} \\ -C-NH-C- \\ \quad \\ O \end{array}$	Polykondensation
Polyurethane	Urethan-Bindung $\begin{array}{c} \\ -NH-C-O- \\ \\ O \end{array}$	Polyaddition Polykondensation
Polyacetale Polyether Epoxidharze	Acetal-, Ether-Bindung $\begin{array}{c} & \\ -C-O-C- \\ & \end{array}$	Polykondensation
Polysiloxane	Siloxan-Bindung $\begin{array}{c} & \\ -Si-O-Si- \\ & \end{array}$	Polyaddition Polykondensation

Tab. 1: Ausgewählte Beispiele einiger für dentale Kunststoffe wichtigen Verknüpfungsarten, der zuzuordnenden Polymere und der zugehörigen Polyreaktionen [13 S.177]

Wie aus der vorherigen Tabelle ersichtlich gibt es in der Dentalchemie drei verschiedene Reaktionstypen, die zu einer großen Anzahl unterschiedlicher Endprodukte führen. Das sind die Polymerisation, die Polykondensation und die Polyaddition.

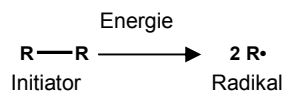
2.1.1 Polymerisation

Damit die Reaktion startet, wird bei der Polymerisation ein Startmolekül benötigt. Das Startmolekül bei diesem Reaktionstyp ist ein Initiator. Der Initiator wird durch Energiezufuhr gespalten und es entstehen zwei Radikale, die durch ihr freies Elektron sehr reaktionsfreudig sind. Die Energie, die zur Initiatorsplaltung erforderlich ist, kann in Form von chemischer Energie, von Wärme oder von Licht bereitgestellt werden. Es kommt zu einem Dominoeffekt. Das Radikal reagiert mit der Monomerkette, indem es die Doppelbindung spaltet und sich selber daran bindet. Durch diese Reaktion wird das entstandene Produkt selbst zum Radikal und es folgt eine Kettenreaktion, bis es zu

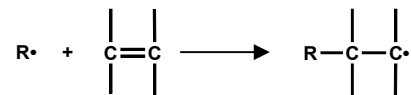
einem Kettenabbruch kommt. Dies kann zum Beispiel in Folge einer Rekombination, also durch eine Reaktion von zwei Radikalen oder durch eine mangelnde Anzahl an Reaktionspartnern bewirkt werden. Außerdem kommt es bei der Präsenz von Stabilisatoren oder Antioxidantien zum Kettenabbruch. Diese Inhibitoren wirken als Radikalfänger und verhindern somit eine weitere Reaktion [vgl. vorh. Abs. 13 S.178/179].

Die nachfolgende Graphik zeigt die gerade beschriebenen Reaktionsschritte.

1. Radikalbildung



2. Kettenstart

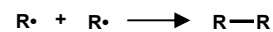


3. Kettenwachstum



4. Kettenabbruch

a) Rekombination



b) Inhibierung

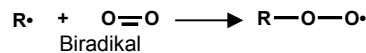
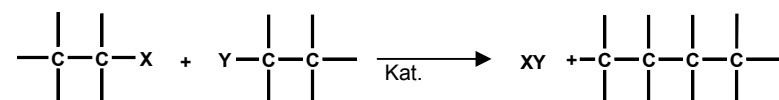


Abb. 2: Prinzipieller Ablauf einer radikalischen Polymerisation [13 S.179]

2.1.2 Polykondensation

Bei der Polykondensation reagieren Moleküle unter Abspaltung eines Moleküls miteinander.



X,Y= funktionelle Gruppe

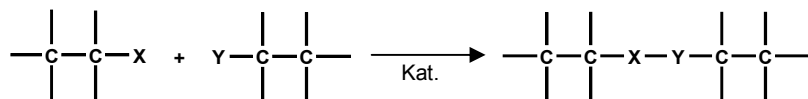
Abb. 3: Prinzipieller Ablauf einer Kondensationsreaktion [13 S.180]

Im Gegensatz zur Polymerisation müssen bei der Polykondensation bifunktionelle Monomere verwendet werden, damit es zu einem Kettenwachstum kommen kann. Die Polykondensation benötigt für ihre Reaktion einen Katalysator, dieser nimmt nicht

selbst an der Reaktion teil, sondern setzt nur die Aktivierungsenergie, die zum Reaktionsstart notwendig ist, herab und wird somit auch nicht verbraucht. Bei der Polykondensation sind die Katalysatoren meist organische Zinnverbindungen [vgl. vorh. Abs. 13 S.180/181].

2.1.3 Polyaddition

Im Gegensatz zur Polykondensation reagieren bei der Polyaddition zwei Moleküle ohne Abspaltung eines anderen Moleküls miteinander.



X,Y= funktionelle Gruppe

Abb. 4: Prinzipieller Ablauf einer Additionsreaktion [13 S.181]

Damit es zu einem Kettenwachstum kommen kann, müssen die Reaktionspartner bifunktionelle Monomere sein [13 S.181]. Die Reaktion wird zum Beispiel von organischen Platinverbindungen katalysiert [13 S.191].

2.2 Komposit

Das Wort Komposit leitet sich von dem lateinischen Wort „*componere*“ ab, das in der deutschen Übersetzung „zusammenfügen“ heißt. Bei den dentalen Kompositen handelt es sich um einen Verbund von zwei unterschiedlichen Phasen: die Polymermatrix und die anorganischen Füllkörper.

2.3 Matrix

Bis-GMA und Urethandimethacrylat sind zwei typische Vertreter von Matrixbestandteilen in der modernen Komposittechnik.

2.3.1 Bis-GMA

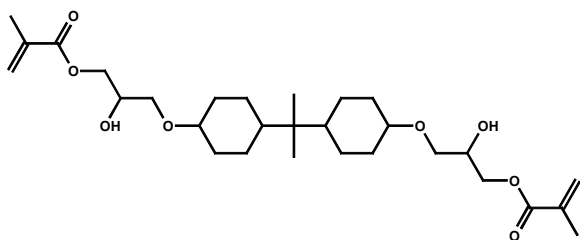


Abb. 5: Bis-GMA [49]

Das von Raphael Bowen in den 60iger Jahren entwickelte Monomer Bis-GMA [29 S.181] ist bis heute das Monomer, das am häufigsten in Kompositen verwendet wird. Die beiden Phenolringe machen das Molekül statisch. Diese Unbeweglichkeit hat ein hohes Elastizitätsmodul zur Folge, das die mechanischen Eigenschaften des Endprodukts beeinflusst. Außerdem bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Molekülen aus, die sich zwischen den Hydroxylgruppen der Seitenketten spannen. Diese beiden Strukturmerkmale bedingen die hohe Viskosität des Bis-GMAs, die eine Verdünnung mit weniger zähflüssigem Material verlangt, damit das Produkt leichter zu verarbeiten ist. Die beiden Hydroxylgruppen machen das Monomer aber auch hydrophiler und bewirken somit eine verstärkte Wasseraufnahme, die zur Quellung der Füllung, zur Hydrolyse der Silanverbindungen und zur leichteren enzymatischen Veränderung der Matrix führen kann [vgl. vorh. Abs. 32 S.214].

2.3.2 Urethandimethacrylat (UDMA)

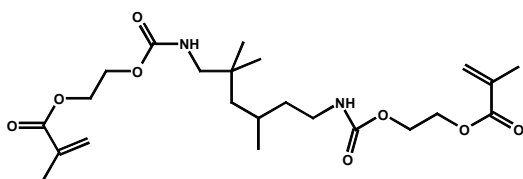


Abb. 6: UDMA [32 S.215]

Das UDMA hat durch seine Einfachbindungen innerhalb der Kohlenstoffkette mehr Beweglichkeit als zum Beispiel das Bis-GMA. Die Seitenketten können um die Einfachbindungen relativ frei rotieren. Diese Beweglichkeit kann durch mehrere Einzelbindungen hintereinander noch gesteigert werden. Doppelbindungen oder Ringstrukturen führen im Gegensatz zu einer Einschränkung der Mobilität. Wenn die Netzwerkdichte geringer ist, bedeutet das weniger umgesetzte Doppelbindungen bzw.

viele nicht reagierte Doppelbindungen. Infolgedessen kommt es leichter zu Verfärbungen, da sich wegen der geringeren Maschendichte Farbmoleküle einlagern können. Außerdem kommt es schneller zum Verschleiß des Materials. Durch die Rotationsmöglichkeiten der Ketten im Molekül UDMA können sehr viele Doppelbindungen reagieren. Auch unter besten Bedingungen können nicht alle Doppelbindungen reagieren, da das Monomer nach den ersten Reaktionen bereits fest in die Polymermatrix eingebunden ist und deshalb die Doppelbindung nur noch einen eingeschränkten Reaktionsraum für die Suche nach einem Partner hat. Der gesuchte Reaktionspartner muss sehr klein sein, um durch das in der Umgebung gebildete Polymergitter hindurch zu können. Diese kleinen Reaktionspartner können aber auch mehrere funktionelle Gruppen besitzen, benötigen dann aber auch die gleiche Anzahl an möglichen Reaktionspartnern. Die Erfolgswahrscheinlichkeit einer solchen Bindung wird geringer, wenn das Polymer schon sehr stark vernetzt ist. Bei dieser Verknüpfung müssen die multifunktionellen Moleküle die richtige Lage zu allen potentiellen Reaktionspartnern einnehmen können. Deswegen wird zur Sättigung der nicht reagierte Doppelbindungen meist ein monofunktionelles Molekül verwendet, das nach der einen Bindung keine weitere mehr eingehen kann [vgl. vorh. Abs. 32 S.214-216].

Faustregeln zur Bewertung von Monomeren [32 S.214-216]:

- Die Volumenschrumpfung ist umso größer, je kleiner die polymerisierten Moleküle sind.
- Aliphatische Moleküle sind flexibler als aromatische Moleküle.
- Aliphatische Moleküle können mehr Doppelbindungen umsetzen, haben aber nach der Polymerisation einen geringeren Elastizitätsmodul als aromatische Moleküle.
- Aliphatische Moleküle haben eine geringere Neigung zur Verfärbung als die aromatischen.

2.4 Kompomere

Die folgende Tabelle zeigt die grundsätzlichen Unterschiede der am häufigsten verwendeten Füllungsmaterialien.

Materialklasse	1. Merkmal	2. Merkmal	3. Merkmal
Glasionomer	<u>reaktives</u> Fluorid freisetzendes Glas	Polysäuren	Wasser
Komposit	<u>nicht-reaktives</u> Glas	Monomer	
Kompomer	<u>reaktives</u> Fluorid freisetzendes Glas	saures Monomer	Wasser aus der Umgebung

Tab. 2: [12]

Woher kommt das Wort Kompomer und was verbirgt sich dahinter?

Das Wort Kompomer ist ein Akronym, ein Wort, welches sich aus den Anfangsbuchstaben mehrerer Wörter zusammensetzt. Im Fall von Kompomer sind es die beiden Wörter KOMPOSITE und GlasionOMER. Ein Kompomer ist eine Mischung aus Komposit- und Glasionomerezementanteilen. Die Bestandteile sind eine Kompositmatrix mit speziell veränderten Monomeren und Glasfüllkörpern. Die Oberfläche der Glasfüllkörper, bei denen es sich um Strontium-Fluor-Gläser handelt, ist teilweise vorbehandelt und partiell nicht. Der behandelte, silanisierte Anteil geht mit der klassischen Kompositmatrix Bindungen ein. Die Oberfläche des unbehandelten Füllkörperanteils bindet mit den Carbonsäuren. Dabei kommt es durch die Säureeinwirkung zur Fluoridfreisetzung aus den Gläsern. Damit trotz der zwei verschiedenen Technologien eine optimale Verzahnung innerhalb der Kunststofffüllung zustande kommt, wurde eigens ein Monomer entwickelt, das als Bindeglied fungiert [vgl. vorh. Abs. 32 S.217].

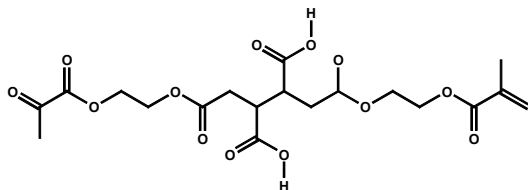


Abb. 7: TCB oder Butan-1,2,3,4-Tetracarbonsäure [32 S.215]

Das säuremodifizierte Monomer TCB besitzt zwei Carbonsäureseitenketten, die mit der nicht silanisierten Glasoberfläche reagieren können. Durch diese Seitenketten ist das TCB gering hydrophil, dadurch kann Wasser in der Gebrauchsphase der Füllung in das Polymernetzwerk eindringen. Das Wasser führt zu keiner nennenswerten Expansion der Matrix. Diese Wassermoleküle ermöglichen aber erst die Dissoziation der Protonen der Carboxylgruppen. Neben der oben erwähnten Fluoridfreisetzung kommt es auch zu einer Glasionomierzementreaktion, die aber nicht wesentlich zur Stabilität des Kompomers beiträgt. Die hohe, mit klassischen Kunststofffüllungen vergleichbare Stabilität basiert auf der Kompositmatrix [vgl. vorh. Abs. 32 S.217].

2.5 Ormocere

Der Begriff Ormocer ist ein Akronym aus den Wörtern ORganically MOdified CERamics [32 S.218]. Das Ziel der Ormocer-Entwicklung war es, eine neue Art von Matrixtechnologie zu schaffen, dessen Polymerisationsschrumpfung geringer ist als die der vorherrschenden Kompositmatrix [32 S.218]. Dies wird durch eine Reduktion der zu polymerisierenden Einheiten erreicht [32 S.219]. Es werden Makromoleküle verwendet, damit nur wenige Doppelbindungen reagieren müssen [32 S.219].

Ormocere sind hybride polymere Werkstoffe, die mit dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden. Es werden organisch modifizierte Si-Alkoxide hydrolysiert und synthetisiert und damit ein anorganisches Netzwerk aufgebaut. Dadurch werden die organisch reaktiven Monomere gebunden. Im zweiten Schritt werden die im Netzwerk fixierten polymerisierbaren Gruppen gehärtet, es kommt zu einer geringen Schrumpfung. Das Produkt besitzt wegen der anorganischen Si-O-Si-Struktur eine hohe Abriebfestigkeit [vgl. vorh. Abs. 18].

1.Schritt: Aufbau des anorganischen Netzwerkes:

Organisch modifizierte Si-Alkoxide als Precursoren

Hydrolyse (+H₂O) → = Si-OH

Polykondensation → =Si-O-Si=

(Kokondensation mit anderen Metallalkoxiden möglich)

2.Schritt: Aufbau des organischen Netzwerkes:

=Si-X + X-Si= → =Si==Si=

Vernetzungsreaktion Si-gebundener Monomere X: Acryl, Vinyl, Epoxy etc.

Härtung: thermisch, UV/IR/Licht, redox-initiiert

Abb. 8: [18 Herstellungsverfahren]

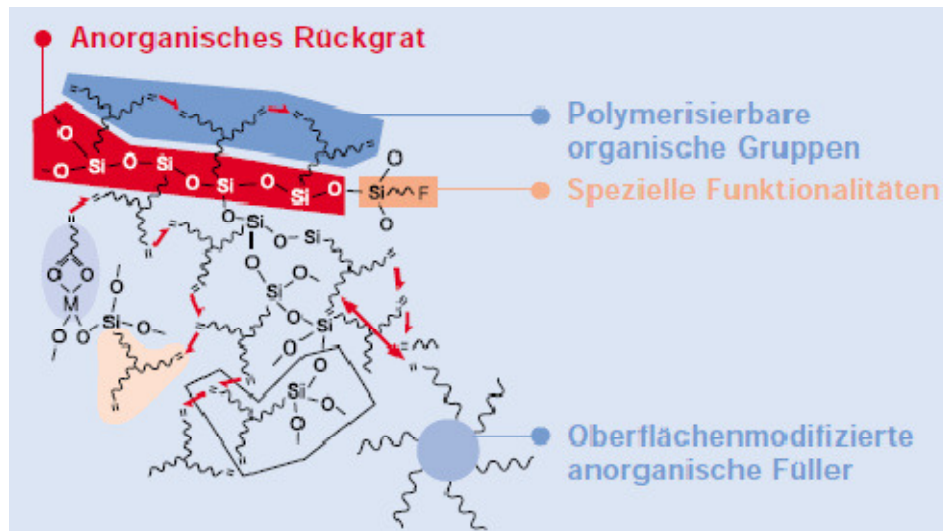


Abb. 9: Aufbau eines Füllmaterials auf Ormocerbasis [67]

Man kann auch andere Elemente statt Silizium einbauen, zum Beispiel Titan, Zirkon oder Aluminium [32 S.219]. Daraus könnten sich andere interessante Eigenschaften und Anwendungsbereiche ergeben.

2.6 Ringöffnende Epoxide

Epoxid oder Oxiran bezeichnet ein heterozyklisches Molekül, das eine Dreiringstruktur aus zwei Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom besitzt [32 S.219].

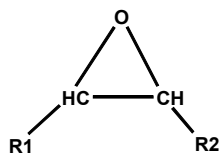


Abb. 10: Grundstruktur eines Oxirans. Wenn R durch H ersetzt wird, erhält man das einfachste Oxiran/Epoxid Ethylenoxid [32 S.220]

Als Siloxane werden Moleküle mit den Bestandteilen Silikon, Sauerstoff und Alkanresten benannt [32 S.218]. Aus SILOxan und OxiRAN entsteht das Wort Siloran [32 S.219].

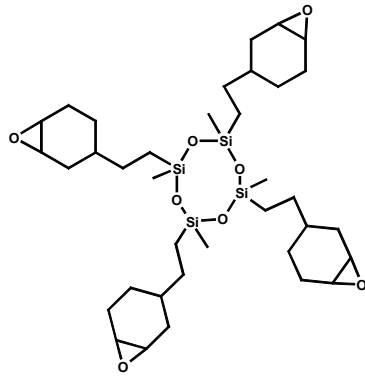


Abb. 11: Siloran Monomer nach Weinmann [32 S.220]

Das Grundgerüst der Silorane besteht aus einem Polysiloxan-Skelett. Durch die hohe Ringspannung, die die Dreiringsysteme aufweisen, besitzen sie eine sehr hohe Reaktionsfreude. Die Silorane polymerisieren nicht wie die anderen Kunststoffe durch eine radikalische, sondern durch eine kationische Reaktion. Nach der Anlagerung des sauren Kations an das Oxiran kommt es zur Ringöffnung und zur Bildung eines anderen Kations, das dann wiederum reagiert und wieder ein Kation freisetzt. Diese Kettenreaktion bewirkt die Umsetzung aller Oxirane [vgl. vorh. Abs. 32 S.220].

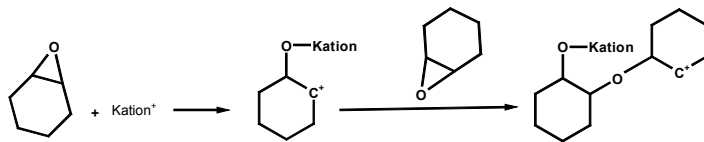
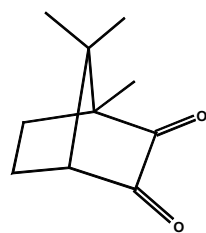
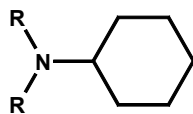


Abb. 12: Kationische Polymerisation [32 S.220]

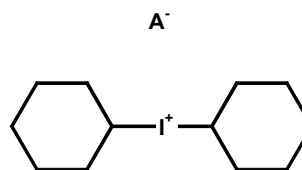
Der Hersteller erhofft sich aus der starken Hydrophobität des Siloran-Moleküls eine lang andauernde, hohe mechanische Qualität. Problematisch dahingegen ist der Verbund zwischen dem hydrophilen Dentin und der ausgeprägten hydrophoben Matrix. Dafür wurde extra auf diese Konstellation hin ein spezielles Dentinadhäsiv entwickelt. Weiterhin ist für diese Technologie ein kationisches Photoinitiatorsystem nötig. Das besteht aus einem lichtabsorbierenden Material wie zum Beispiel dem Molekül Campherchinon. Weiterhin benötigt man einen Elektronendonator und ein Jodoniumsalz [vgl. vorh. Abs. 32 S.220].



Campherchinon



Elektronendonor



Jodoniumsalz

Abb. 13: Abbildung, modifiziert [32 S.221]

Der Prozess der Kationenerzeugung läuft in mehreren Schritten ab. Im ersten Schritt wird durch Lichtenergie der Stoff Campherchinon angeregt. Das angeregte Campherchinon übernimmt im nächsten Schritt ein Elektron vom Elektronendonor. Als Elektronendonor wird ein aromatisches Amin verwendet, zum Beispiel Dimethylanilin oder Diethylanilin. Durch die Abgabe eines Elektrons an das Campherchinon ist der Elektronendonor jetzt positiv geladen, um wieder in einen stabilen Zustand zu kommen, spaltet es ein Proton ab. Dieses abgespaltene Proton bewirkt die Spaltung des Jodoniumsalzes in ein Anion und ein Kation. Das entstandene Kation ist der Initiator der kationischen Polymerisation der Silorantechnologie. Erst nachdem eine gewisse Menge an Campherchinon mit dem Elektronendonor reagiert hat, wird das Jodoniumsalz aufgespalten. Dies hat den Vorteil, dass die Reaktion erst bei einer gewissen Lichtmenge startet, dadurch ist das Material eine gewisse Zeit in der Raumluft stabil. Im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation entsteht bei der kationischen Reaktion keine Sauerstoffinhibitionsschicht. Diese Sauerstoffinhibitionsschicht ist aber notwendig, damit die nächsten Schichten bei der Kunststofffüllung einen nahtlosen Verbund zu den letzten Auflagen bilden können. Deswegen ist eine Reparatur bzw. ein Anbauen der Kunststofffüllung nach entfernter Sauerstoffinhibitionsschicht nur mit verschlechterter Verbundqualität möglich. Ein weiterer Vorteil bedingt durch die langsamere kationische Reaktion, ist ein Polymerisationsspannungsausgleich durch die verlängerte Fließphase für die kationische Reaktion. Sowohl die Oberflächenbehandlung der Füllkörper als auch die Technologie der Adhäsive mussten für diese neue Gruppe an Kunststofffüllungen modifiziert werden [vgl. vorh. Abs. 32 S. 220-222].

2.7 Füller

Die folgende Tabelle zeigt eine Möglichkeit die verschiedenen Füllkörper einzuteilen.

durchschnittliche Füllkörpergröße	Kategorie
> 100 µm	Megafüller
10-100 µm	Makrofüller (in den ersten Kompositen verwendet)
1-10 µm: < 5 µm Feinpartikelkomposit < 3 µm Feinstpartikelkomposit	Midifüller (überwiegend 1-3 µm durchschnittliche Partikelgröße)
0,1- 1 µm	Minifüller oder Sub micron glasfillers (Submikrometerfüllkörper)
0,01- 0,1 µm	Mikrofüller
0,005- 0,01 µm	Nanofüller

Tab. 3: Einteilung der Komposite nach der Größe des Hauptanteils [32 S.205]

2.7.1 Brechungsindex

Die Brechungsindizes von Füllkörpern und Matrix müssen annähernd gleich sein, damit die fertige Kunststofffüllung eine ähnliche Transparenz wie der natürliche Zahn erreicht. Bei polymerisierten Monomeren liegt der Brechungsindex zwischen 1,49 und 1,56. Im Gegensatz dazu beträgt der Brechungsindex von Bariumoxid 1,98. Es dürfen nicht zu große Anteile von Füllern mit hohem Brechungsindex verwendet werden, sonst wirkt die Kompositfüllung zu opak. Das Licht wird bei unterschiedlichen Brechungswerten verschieden gestreut. Vor allem die Metalloxide, wie das oben genannte Bariumoxid oder Strontiumoxid weisen sehr hohe Werte auf. Deshalb ist es bei der Entwicklung von neuen Werkstoffen notwendig, die Brechungsindizes von Matrix und Füllkörpern aufeinander abzustimmen [vgl. vorh. Abs. 32 S.205/S.207, 69 S.19].

2.7.2 Füllstoffmaterialien

2.7.2.1 Amorphe Siliziumdioxide

Amorphes Siliziumdioxid sind kugelförmige Teilchen, die kleiner als 100 nm sind. Diese Teilchen liegen meist in zusammengelagerten Gruppen vor. Kleine kugelige Füllkörper haben einen sehr geringen Abrieb. Nachteilig wirkt sich dahingegen ihre

große Oberfläche im Vergleich zu ihrer Größe aus. Deswegen wird sehr viel Monomer benötigt, um diese kleinen Teilchen zu binden. Daraus ergibt sich dann eine hohe Polymerisationsschrumpfung. Erst nach zusätzlicher Zusammenlagerung der Teilchen konnte ihr Anteil über zehn Prozent ausgeweitet werden [vgl. vorh. Abs. 69 S.18].

2.7.2.2 Glasfüller

Glasfüller sind gemahlene Schmelzen aus verschiedensten Oxidverbindungen (z.B. Siliziumdioxid, Kalziumoxid oder Natriumoxid). Je nach gewünschten Eigenschaften werden unterschiedliche Gläser geschmolzen und dann auf die geplante Größe gemahlen. Dabei variiert die Teilchengröße um die gewünschte mittlere Partikelgröße. Je höher die Ordnungszahl des Glasbestandteils, desto höher ist auch die Röntgenopazität und der Brechungsindex. Im geringen Maße sind die Gläser teilweise auch wasserlöslich, deswegen ist es möglich durch ein entsprechendes Glas Fluorionen zur Kariesprophylaxe freizusetzen. Mit dem heutigen Stand der Technik ist eine mittlere gemahlene Korngröße von unter 500 nm möglich [vgl. vorh. Abs. 69 S.19].

2.7.2.3 Sphärische Mischoxide

Sie werden durch das Sol-Gel-Verfahren produziert und können wenige Nanometer oder einige Mikrometer groß sein. In der Zahnmedizin werden Silizium-/Zirkoniumdioxid Mischoxide angewandt. Zirkoniumdioxid liefert die Härte und Siliziumdioxid die Möglichkeit einer hydrophoben Bindung [vgl. vorh. Abs. 69 S.20].

2.7.2.4 Präpolymere

Im Gegensatz zu den oben genannten Füllern handelt es sich bei den Präpolymeren um organische Füller. Es werden Füller und Monomer polymerisiert und danach fein gemahlen. Diese Partikel, die im Größenbereich von 15 bis 30 μm liegen, werden danach als Füller verwendet. Durch die höhere Dichte im Vergleich zu den organischen Füllern wird weniger Monomer für die Polymerisation gebraucht. Damit sinkt die Polymerisationsschrumpfung bei der Verwendung von Präpolymeren [vgl. vorh. Abs. 69 S.21].

2.7.3 Oberflächenbehandlung der Füllstoffe

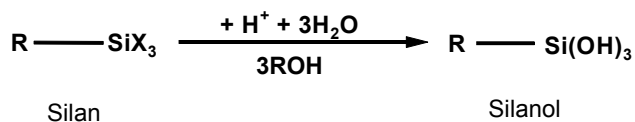
Der Verbund zwischen den anorganischen Partikeln und der organischen Matrix durch eine direkte chemische Bindung brachte eine Verbesserung in der mechanischen Stabilität gegenüber der zuvor angewandten adhäsiv verbundenen Mischung [40 S.224].

Diese direkte Bindung wird mit Hilfe eines Silans erreicht. Die Schwierigkeit im Verbinden von Füllstoff und Matrix liegt darin, dass beide Phasen eine unterschiedliche Hydrophilie aufweisen. Während die Monomermatrix hydrophob ist, ist die Oberfläche der anorganischen Füllkörper mit seinen Hydroxylgruppen und Sauerstoffatomen hydrophil. Diese Problematik zu überwinden, ist die Aufgabe des Silans. Im Dentalbereich findet hauptsächlich das 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan Anwendung. Die anorganischen Füllkörper werden mit dem Silanol beschichtet, das aus dem hydrolysierten Silan entstanden ist. Durch Zufügen von Energie wird Wasser abgespalten und es bilden sich Sauerstoffbrückenbindungen zwischen dem hydrophilen Füllkörper und dem Silanol. Durch die Anheftung des Silanols an den Füller ist die Oberfläche jetzt hydrophob und kann somit mit der Polymermatrix reagieren [vgl. vorh. Abs. 13 S.193].

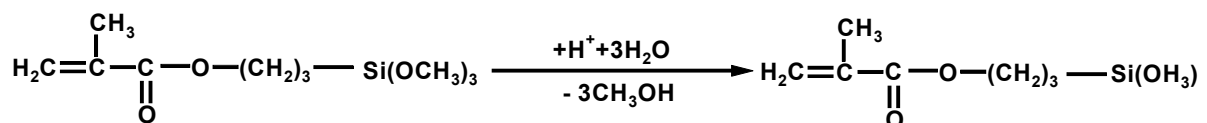
Durch die silanisierten Füller wird eine höhere Biegefestigkeit, diametrale Zugfestigkeit und Ermüdungsfestigkeit im Vergleich zu nicht silanisierten Füllstoffen erreicht [69 S.23].

1. Hydrolyse des Silans

allgemein:



speziell:



2. Bindung des Silanols an die Füllstoffoberfläche

Füllstoffoberfläche

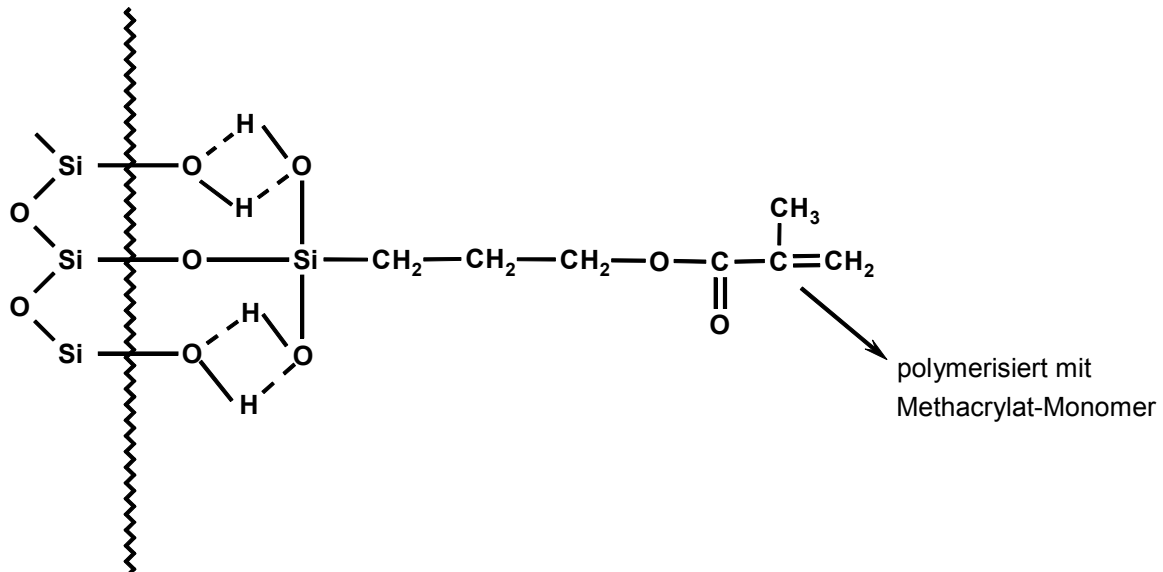


Abb. 14: Ablauf der Silanisierungsreaktion [13 S.194]

3. Grundlagen der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die Abkürzung HPLC wird von den ersten Buchstaben des englischen Wortes high performance liquid chromatography gebildet [85 S.1]. Die HPLC ermöglicht im Gegensatz zur klassischen Säulen-Flüssig-Chromatographie eine hohe Auflösung, kurze Analysendauer im Minutenbereich und Empfindlichkeiten im Milliardstel Gramm-Bereich [85 S.1].

3.1 Die Chromatographie

Von einer Chromatographie spricht man, wenn bei einem Analyseverfahren zum Auftrennen der Substanzen eine stationäre und eine mobile Phase verwendet werden. In der mobilen Phase werden die Probenbestandteile entlang der stationären Phase transportiert. Bei diesem Prozess findet eine Überleitung von Partikeln sowohl von der mobilen in die stationäre Phase als auch umgekehrt statt. Damit der Vorgang funktionieren kann, dürfen die beiden Phasen nicht miteinander mischbar sein. Die verschiedenen Substanzen, die identifiziert werden sollen, haben unterschiedliche

physikalische und chemische Eigenschaften. Sie besitzen zum Beispiel verschiedene Ladungen oder weisen eine andere Polarität auf. Dadurch bedingt ergeben sich ungleichmäßige Affinitäten im Bezug zu der stationären Phase. Die Folge davon ist, dass die Materialien mit höherer Affinität länger in der stationären Phase verbleiben als die mit geringerer Affinität. Anhand der Elutionsgeschwindigkeit kann man nun das Produkt identifizieren. Abhängig von der Art der Chromatographie befinden sich mobile und stationäre Phasen in unterschiedlichen Aggregatzuständen. So ist es bei der Gaschromatographie zum Beispiel möglich, sowohl eine feste als auch eine flüssige stationäre Phase zu verwenden. Grundlegend unterscheidet man zwischen der Säulenchromatographie, der Gaschromatographie, der Dünnschicht- und Papierchromatographie. Bei der Säulenchromatographie wird die stationäre Phase, die sich in einer Metall-, Glas- oder Kunststoffsäule befindet, von einer flüssigen mobilen Phase umspült. Ebenfalls um ein säulenchromatographisches Verfahren handelt es sich bei der Gaschromatographie. Da es aber durch die gasförmige mobile Phase notwendig ist, den Geräteaufbau anders zu konstruieren, wird die Gaschromatographie nicht zur Säulenchromatographie gezählt, sondern bildet eine individuelle Gruppe [vgl. vorh. Abs. 11 S.138/139].

Im Gegensatz zur Dünnschichtchromatographie, deren stationäre Phase aus einer dünnen Schicht [85 S.1] auf einer Glasplatte oder Aluminiumfolie besteht, werden bei der Papierchromatographie nur dünne Papierschichten verwendet [11 S.139].

3.2 Trennmechanismen

Die Säule setzt sich aus einem dichten Zusammenschluss von porösen Teilchen zusammen. Diese porösen Teilchen haben im Bezug auf ihr Volumen eine sehr große Oberfläche [85 S.6]. Es gibt mehrere verschiedene Theorien, die alle versuchen, die Vorgänge an der Säule zu beschreiben. Diese Modellvorstellungen stellen Grenzfälle in der Chromatographie dar. Die Realität befindet sich je nach Aufbau und Versuchsbedingungen irgendwo zwischen diesen Vorstellungen [vgl. vorh. Abs. 34 S.93].

3.2.1 Adsorptionschromatographie

Adsorption ist eine meist vorübergehende Bindung eines Stoffes an die Oberfläche eines anderen Stoffes [11 S.140]. Die Moleküle der mobilen Phase konkurrieren mit den Probemolekülen um die Besetzung der aktiven Stellen der stationären Phase

[34 S.93/94]. Entscheidend für die Geschwindigkeit der Auswaschung der Probe sind die Affinität der Probemoleküle und die Affinität des Laufmittels zur stationären Phase [34 S.94]. Das Bindungsvermögen der stationären Phase wird Aktivität genannt [11 S. 140].

Ist die Affinität der mobilen Phase zur stationären Phase größer als die Anzugskraft der Probeteilchen zur stationären Phase, dann wird die Probe relativ schnell eluiert. Im umgekehrten Fall dauert es sehr lange, bis die mobile Phase die Probe von der stationären Phase abgespült hat. Die Affinitätsunterschiede sind durch Wasserstoff-Brückenbindungen, durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, durch π -Komplex-Bindung und durch die Van-der-Waals-Kräfte bedingt. Die Theorie der Adsorptionschromatographie kann besonders gut bei den stationären Kieselgel- und Aluminiumoxidphasen verwendet werden und ist in Teilbereichen auch auf die Reversed-Phase-Materialien anwendbar [vgl. vorh. Abs. 34 S.94].

3.2.2 Verteilungschromatographie

Bei der Verteilungschromatographie erfolgt die Trennung aufgrund von Löslichkeitsunterschieden in der mobilen und in der stationären Phase [11 S.139].

Eine Phase strömt, die andere nicht. Deswegen wird immer wieder aufs Neue ein Gleichgewicht eingestellt [34 S.94]. Das Verteilungsverhalten bestimmt somit die Geschwindigkeit, mit der die Probe die Trennsäule entlang transportiert wird [11 S. 139].

Normalerweise gilt diese Theorie nur bei zwei flüssigen Phasen. Sie kann aber unter bestimmten Umständen auch für feste stationäre Phasen gelten. Wenn nämlich ein Lösungsmittelgemisch als mobile Phase verwendet wird, kann sich eine Komponente dieses Gemisches an die aktiven Stellen der stationären Phase anlagern. Im Extremfall bildet sich dann eine stagnierende mono-molekulare Schicht aus, an der die mobile Phase vorbei strömen kann. Diese These ist vor allem bei der Reversed-Phase-Chromatographie relevant [vgl. vorh. Abs. 34 S.94].

3.2.3 Interaktionen zwischen Probe und mobiler Phase

Diese Theorie besagt, dass der chromatographische Prozess nur von der Beziehung zwischen mobiler Phase und den Probenmolekülen abhängt. In dieser Vorstellung sind die Bindungsstellen an der stationären Phase durch Modulatoren bzw. durch Desaktivatoren gesättigt. Diese Modulatoren sind polare Verbindungen wie zum

Beispiel das Wassermolekül, das meist in geringer Dosierung vorhanden ist. Die These spielt primär bei stationären Phasen aus Kieselgel eine Rolle [vgl. vorh. Abs. 34 S.94/95].

3.3 Aufbau und Funktionsweise eines HPLC-Geräts

Die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie ist eine bestimmte Form der Säulenchromatographie. Bei der Analyse von kleinen Partikeln kommt es zu einer hohen Packungsdichte an der Säule. Für die Spaltung dieser Bindungen an der Säulenoberfläche reicht die durch die Schwerkraft bedingte Flussstärke der mobilen Phase nicht mehr aus. Durch das Hochdrucksystem ist es möglich auch kleinste Partikel zu analysieren [vgl. vorh. Abs. 11 S.169].

3.3.1 Die HPLC-Pumpen

Die Aufgabe der Pumpen ist das Fließmittel mit einem konstanten Fluss zu transportieren. Dies muss tunlichst pulsationsarm erfolgen, um die Detektion der Probe nicht zu verfälschen. Die Bandbreite der Flussrate reicht von 0,1 bis 10 ml/min bei Drucken bis zu 400 bar [vgl. vorh. Abs. 11 S.170, 34 S.105].

Es gibt mehrere verschiedene Pumpsysteme, die diese Anforderungen mehr oder weniger gut erfüllen.

Die diskontinuierlichen Verdrängungspumpen

Man unterscheidet die gasbetriebenen Systeme von den Langhub-Kolbenpumpen. Bei den gasbetriebenen Systemen kann das Gas direkt oder indirekt auf das Fließmittel wirken. Bei dem indirekten Verfahren befindet sich zwischen Gas und Fließmittel eine Membran. Diese verhindert, dass sich das Gas mit der stationären Phase vermischt und Detektionsfehler verursacht. Die Langhub-Kolbenpumpe funktioniert wie eine Spritze. Ein Stempel wird in einem Zylinder nach vorne bewegt und verdrängt dadurch die enthaltene Flüssigkeit. Beide Arten der Verdrängungspumpen arbeiten absolut pulsationsarm. Es gibt bei diesem System von Pumpen aber leider keine Möglichkeit das Mischverhältnis der mobilen Phase zu verändern [vgl. vorh. Abs. 34 S.105/106].

Membran-Kolbenpumpen

Bei der Membran-Kolbenpumpe wird ein Zylinder schnell hin und her bewegt. Bei der Vorwärtsbewegung verformt das verdrängte Hydrauliköl eine Membran, die dadurch

das Fließmittel beschleunigt. Bei der Rückwärtsbewegung wird wieder neues Fließmittel angesaugt und der Prozess beginnt wieder von vorne. Dieses Zweiteilschritt-Verfahren bewirkt eine nicht pulsationsfreie Förderung des Fließmittels. Ein Dämpfungssystem sorgt für einen konstanten Fließmittelfluss. Im Gegensatz zu den diskontinuierlichen Verdrängungspumpen kann bei diesem System eine schnelle Gradientenelution vorgenommen werden [vgl. vorh. Abs. 34 S.106].

Kurzhub-Kolbenpumpen

Die Kurzhub-Kolbenpumpen fördern das Fließmittel direkt ohne Zwischenschaltung von Ölen oder Membranen im Gegensatz zu den Membran-Kolbenpumpen. Die Voraussetzung für diese Art der Förderung ist, dass die Dichtungen der Pumpen den Dauerbelastungen standhalten und dass deren Oberflächen gegen die physikalischen und chemischen Reize inert sind. Durch eine Modifikation im Antrieb im Vergleich zu den Membran-Kolbenpumpen ist der Fluss relativ pulsationsarm [vgl. vorh. Abs. 34 S.106].

3.3.2 Probeneinlasssystem-Dosierschleife

Bei der Probenaufnahme mittels Dosierschleife wird die zu untersuchende Substanz nicht direkt in den Fließmittelfluss, sondern erst in eine Kapillare gespritzt. Die Kapillaren besitzen ein Fassungsvermögen von einem bis zweitausend Mikroliter. Dieser Inhalt wird dann durch eine Einflussöffnung in den Fließmittelstrom eingebracht [vgl. vorh. Abs. 11 S.174, 34 S.107].

3.3.3 Detektoren

Die beste Trennleistung einer optimal gewählten Säule bringt nicht das gewünschte Ergebnis, wenn der Detektor die Diversifikation der Säule nicht darstellen kann.

UV/VIS-Detektoren

Der UV/VIS-Detektor wird von allen Detektorenarten am häufigsten verwendet [11 S. 174].

Die Registrierung ist von der unterschiedlichen Lichtabsorption der verschiedensten chemischen Strukturen der Moleküle abhängig. Diese Methode nennt man Photometrie. Das Lambert-Beersche Gesetz besagt, dass sich die Absorption einer Probe bei konstantem Absorptionskoeffizienten und bei konstanten Messbedingungen

proportional zu der Konzentration verhält. Das heißt, je höher die Konzentration der Probe, desto höher ist auch die Absorption des verwendeten Lichts und damit der Ausschlag des aufgezeichneten Graphen [vgl. vorh. Abs. 11 S.57].

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot b$$

A: Absorption $A = \log I_0/I$

ε : Absorptionskoeffizient

c: Konzentration

b: Dicke der Küvette

Abb. 15: [11 S.57]

Man kann die Messungen in verschiedenen Bereichen des Lichts durchführen. Es werden Niederdruck-Quecksilberlampen (feste Wellenlänge bei 253,7 nm), Deuteriumlampen (200-340 nm) und Wolframlampen (340-850 nm) als Lichtquellen verwendet [34 S.109].

Damit eine Substanz bei der eingestellten Wellenlänge auch Licht absorbiert, muss sie auch die Fähigkeit dazu haben. Falls bestimmte Moleküle keinen natürlichen Chromophor aufweisen, kann man diese Substanz entweder vor oder nach dem Durchlauf durch die Säule derivatisieren. Nach der Derivatisierung können die Probenbestandteile durch den UV/VIS-Detektor erfasst werden. Damit eine aufschlussreiche und vergleichbare Messung gemacht werden kann, muss darauf geachtet werden, dass die mobile Phase bei der eingestellten Wellenlänge keine hohe Eigenabsorption hat. Die folgende Tabelle zeigt die Grenzwellenlänge (cut off), unter der die entsprechenden Flüssigkeiten nicht mehr verwendet werden können [vgl. vorh. Abs. 11 S. 174/175].

Lösungsmittel	UV-Cut off (nm)
Aceton	330
Acetonitril	200
Dichlormethan	233
Ethanol	205
Ethylacetat	255
Methanol	206
2-Propanol	205
Pyridin	330
Tetrahydrofuran	230
Toluol	285
Trifluoressigsäure	212

Tab. 4: Cut off verschiedener Lösungsmittel in HPLC-Qualität [11 S.175]

Es gibt verschiedene Gerätevarianten der UV/VIS-Detektoren. Einige können bei einer oder bei mehreren festgelegten oder variablen Wellenlängen, manche sogar in einem Wellenlängenbereich messen. Mit den Detektoren, die über einen ganzen Lichtbereich registrieren, die sogenannten Photodiodenarray-Detektoren, können die gefundenen Substanzen sowohl über ihre Retentionszeit als auch über ihr individuelles UV-Spektrum identifiziert werden [vgl. vorh. Abs. 11 S.174/175].

Die Vorzüge der UV/VIS-Detektoren sind ihre hohe Empfindlichkeit, ihr großer linearer Messbereich, ihre geringe Empfindlichkeit auf Temperaturschwankungen und ihre guten Einsatzmöglichkeiten bei Gradientenelution [34 S.109].

Brechungsindex-Detektoren

Wie der Name schon verrät, registrieren die Brechungsindex-Detektoren Änderungen in der Brechungszahl der mobilen Phase. Je größer die Brechungszahldifferenz zwischen Probe und Laufmittel, desto höher ist auch der registrierte Ausschlag. Im Vergleich zu den UV/VIS-Detektoren ist die Sensibilität der Brechungsindex-Detektoren um den Faktor tausend herabgesetzt. Außerdem reagieren sie sehr stark auf Temperatur-, Druck- und Gradientenveränderungen. Da diese Faktoren starken Einfluss auf den Brechungsindex haben, müssen diese möglichst konstant gehalten

werden, um vergleichbare Ergebnisse erzielen zu können [vgl. vorh. Abs. 11 S.175, 34 S.109].

Fluoreszenz-Detektoren

Bei der Bestrahlung mit UV/VIS-Licht tritt bei vielen Proben eine Absorption auf, diese Abschwächung der Reflexion wird von den UV/VIS-Detektoren registriert. Manche Substanzen besitzen die Fähigkeit die Wellenlänge des Lichts, das sie getroffen hat, verändert zurückzuschicken. Dieses Vermögen wird als Fluoreszenz bezeichnet. Durch die Messung der Größenordnung des Fluoreszenzlichtes werden Konzentration und Art der Substanz identifiziert [vgl. vorh. Abs. 11 S.61].

Falls Substanzen diese Möglichkeit der Fluoreszenz haben, können kleinste Spuren dieser Proben bereits nachgewiesen werden, da der Detektor eine sehr hohe Empfindlichkeit aufweist [11 S.175].

Elektrochemische Detektoren

Bei den elektrochemischen Detektoren findet im Inneren der Messzelle entweder eine Oxidation oder eine Reduktion der Probensubstanz statt. Bei der Methode der Amperometrie wird der Stromfluss, bei der Voltametrie die elektrische Spannung und bei der Coloumetrie die Ladung erfasst. Diese Analysemöglichkeiten sind für viele Substanzen hoch sensibel und äußerst selektiv [vgl. vorh. Abs. 11 S.175/187, 34 S.110].

Leitfähigkeits-Detektoren

Die Leitfähigkeits-Detektoren registrieren Widerstandsveränderungen der eluierten Substanzen. Diese Art der Messungen nennt man Konduktometrie oder auch Niederfrequenz-Messung. Dabei wird Wechselstrom von 1kHz zwischen zwei Platinelektroden angelegt. Damit bewegt sich der Strom tausendmal in der Sekunde hin und her. Durch die hohe Frequenz wird verhindert, dass sich die Ionen in eine Richtung bewegen und sich dann auf einem Pol ablagern. Je mehr Ionen sich in der Probe befinden, die im Fließmittel gelöst sind, desto höher ist die Leitfähigkeit und desto geringer ist der elektrische Widerstand. Dieses Messinstrument eignet sich für die selektive Suche nach Ionen [vgl. vorh. Abs. 11 S.110, 34 S.175/212/213].

Massenselektive Detektoren

Nach dem Austritt aus der Säule muss zuerst das zuvor zugesetzte Fließmittel wieder entfernt werden, damit das in der Massenspektrometrie zu analysierende Volumen nicht zu groß wird. Ähnlich wie bei der Gaschromatographie werden die Probenkörper verdampft. In der ganzen Apparatur herrscht ein annäherndes Vakuum. Nach dem Probeneinlass werden die Proben ionisiert. Es gibt mehrere Methoden zur Ionisierung der Substanzen. Alle diese verschiedenen Möglichkeiten haben Vor- und Nachteile. Es muss individuell je nach Fragestellung eine Methode bevorzugt werden. Nachdem die Probe positiv geladen ist, wird sie je nach Masse unterschiedlich schnell im Kondensator beschleunigt. Im letzten Bereich werden die Teilchen je nach Ladung und Geschwindigkeit im Magnetfeld abgelenkt. Danach werden die ankommenden Teilchen registriert, analysiert und mit Datensammlungen abgeglichen [vgl. vorh. Abs. 11 S.121-137].

3.3.4 Säulen

Die Anforderungen an das Säulenmaterial sind Druckfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit. Die Oberfläche im Inneren der Säulen muss völlig glatt sein und darf keine Materialfehler aufweisen. Die Säulen bestehen in den meisten Fällen aus Stahl 316. Dieser Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl ist druckbeständig und chemisch relativ inert. Des Weiteren finden auch Glas- und Tantalsäulen Anwendung in der HPLC. Glas ist chemisch inerte als Stahl, dafür aber nur bis hundert bar Druck belastbar [vgl. vorh. Abs. 34 S.111].

3.3.5 Stationäre Phasen

Die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale für die stationären Phasen sind die Korngröße, die Korngrößenverteilung, das Partikelmaterial, die Partikeloberfläche und die Porengröße. Die Trennleistung der Säule ist umso besser je kleiner die Korngröße ist. Man kann zwei verschiedene Grundarten von Säulenbeschichtungen unterscheiden. Die einen sind die polaren stationären Phasen und die anderen sind die unpolaren stationären Phasen. Daneben gibt es noch die mittelpolaren stationären Phasen und die speziellen stationären Phasen [vgl. vorh. Abs. 34 S.112-117].

Polare stationäre Phasen

Bei dieser Art von Phasen sind die Materialien entweder aus Kieselgel, aus Aluminiumoxid oder aus Polyamid. Kieselgel ist ein Netz aus Silizium- und Sauerstoffatomen, dessen Ränder Silanol-Gruppen besitzen, die über Wasserstoffbrückenbindungen die Moleküle adsorbieren und somit eine Auftrennung vornehmen [34 S.112].

Bei dem Material Aluminiumoxid werden die Probenmoleküle über die oberflächlich vorhandenen Aluminiumhydroxidgruppen vorübergehend gebunden [34 S.113].

Polyamid als Säulenmedium ist zur Trennung von Substanzen, die Wasserstoff-Brückenbindungen knüpfen können, geeignet [34 S.114].

Unpolare stationäre Phasen

Diese Chromatographie ist besser bekannt unter der Bezeichnung Umkehrphasen- bzw. Reversed-Phasen-Chromatographie. Man spricht von der Reversed-Phasen-Chromatographie, wenn die mobile Phase polarer ist als die stationäre Phase. Als Material wird modifiziertes Kieselgel verwendet. Das zuvor polare Kieselgel reagiert mit Mono- oder Dichlorsilanen und es entstehen apolare Oberflächen [vgl. vorh. Abs. 34 S.114/115].

Mittelpolare und spezielle stationäre Phasen

Bei den mittelpolaren Phasen werden modifizierte Kieselgele verwendet. Dessen Oberflächen weisen dadurch unterschiedliche adsorbierende Eigenschaften auf. Dadurch können weitere Probenbestandteile, die in der konventionellen Umkehrphasen-Chromatographie nicht erfasst wurden, registriert werden. Darüber hinaus gibt es viele spezielle Phasenmaterialien, die für die Analyse von bestimmten Substanzen hervorragend sind [vgl. vorh. Abs. 34 S.116/117].

3.3.6 Mobile Phasen

In erster Linie dient die mobile Phase zum Transport der Probe, muss aber entsprechend auf die Säule und die Polarität der Probe eingestellt sein, damit ein gutes Trennergebnis in einer vertretbaren Zeit zustande kommt. Es gibt sehr viele Stellfaktoren bzw. Bedingungen, die auf einen Säulendurchlauf Einfluss nehmen. Die Viskosität der mobilen Phase legt bei konstanter Fließgeschwindigkeit den Druck fest. Niedrig viskose Fließmittel bedingen eine höhere Trennleistung als dickflüssige. Falls

mit unbedenklichen Fließmitteln, wie zum Beispiel Methanol oder Wasser gleichwertige Ergebnisse erzielt werden können, sind diese gegenüber toxischen Mitteln wie Acetonitril oder Chloroform vorzuziehen. Die Zusammensetzung der mobilen Phase muss so gewählt werden, dass die Flüssigkeit bei der Messwellenlänge durch den UV/VIS-Detektor komplett durchlässig ist. Die Grenzwellenlängen der wichtigsten Reinsubstanzen werden in der Tabelle 4 (siehe Kapitel 3.3.3) angegeben. Die Flüssigkeiten für die mobile Phase müssen völlig rein sein, ohne irgendwelche Spuren von anderen Substanzen zu enthalten. Damit soll einer Schädigung der Säule vorgebeugt werden. Außerdem können die gemachten Messungen besser verglichen werden, wenn keine Verunreinigungen detektiert werden. Um keine Blasenbildung in der HPLC-Apparatur zu bekommen, müssen vor der Anwendung die Flüssigkeiten entgast werden. Die einfachste Methode ist, die Flüssigkeit mit offenem Deckel in das Ultraschallbad zu stellen [vgl. vorh. Abs. 34 S.118/119].

Gradientensystem

Es gibt zwei grundlegende Formen des Fließmittelflusses. Entweder man arbeitet den ganzen Messvorgang lang mit dem gleichen Fließmittelgemisch, dann nennt man die Bedingungen isokratisch. Oder man verändert im Laufe des Adsorptionsprozesses die Fließmittelzusammensetzung, um den Vorgang zu beschleunigen und bessere Ergebnisse zu erreichen. Diese Änderung in der Zusammensetzung kann sowohl abrupt als auch über einen gewissen Zeitraum erfolgen. Je nach der Art und Weise spricht man von Stufengradienten oder von stufenlosen Gradienten. Wenn die Mischung der Fließmittel vor dem Pumpvorgang erfolgt, nennt man es Niederdruckgradientensystem, wenn die Vermischung erst nach dem Pumpen erfolgt, spricht man vom Hochdruckgradientensystem [vgl. vorh. Abs. 34 S.119/120].

Elutionskraft

Lösungsmittel	E_0 (Al_2O_3)
Hexan	0.01
Tetrahydrofuran	0.45
Acetonitril	0.65
Methanol	0.95
Wasser	größer
Salzlösungen/Puffer	sehr groß

E_0 =Zahlenwert der Elutionskraft

Tab. 5: [34 S.122, modifiziert]

Die einzelnen Lösungsmittel weisen unterschiedliche Elutionskräfte auf (siehe Tab. 5 oben). Diese elutrope Reihe wurde mit Aluminiumoxid als Säulenmaterial durchgeführt. Sie ist aber auch mit anderen Zahlenwerten für die Kieselgeloberfläche gültig. Nach dem Modell der Adsorptionschromatographie (siehe Kap. 3.2.1) haben die Fließmittel je nach Oberfläche der Säule und ihrer eigenen Polarität verschiedene Elutionskräfte. Unpolare besitzen im Gegensatz zu polaren Laufmitteln bei einer polaren Säulenoberfläche wie Kieselgel oder Aluminiumoxid nur eine geringe Affinität. Bei der Reversed-Phasen-Chromatographie ist es genau umgekehrt. Die Säulenoberfläche ist sehr unpolar und deshalb ist bei dieser Säule ein starkes Elutionsmittel zum Beispiel das unpolare Tetrahydrofuran notwendig [vgl. vorh. Abs. 34 S.121-123].

4. Material und Methode**4.1 Aufgabenstellung**

Einerseits werden die Füllkörper aus den Kunststofffüllungsmaterialien separiert und unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, andererseits werden die in den Füllungsmaterialien enthaltenen Monomere isoliert und mittels der chemischen Analysetechnik, der HPLC, mit bekannten Referenzmonomeren verglichen.

4.2 Matrixbestandteile von Kunststofffüllungen und Hilfsstoffen

		Bezeichnung	Summen- formel	CAS (Chemical Abstracts Service)- Nummer
1	HDDMA	1,6-Hexandiylobismethacrylat, 1,6-Hexanediol dimethacrylat	$C_{14}H_{22}O_4$	6606-59-3
2	TMPTMA	Trimethylol propantrimethacrylat, Propylidintrimethyltrimethacrylat	$C_{18}H_{26}O_6$	3290-92-4
3	MMA	Methylmethacrylat	$C_5H_8O_2$	80-62-6
4	BDDMA	1,4-Butanediol Dimethacrylate	$C_{12}H_{18}O_4$	2082-81-7
5	TEGDMA	Triethylenglycoldimethacrylat, TEDMA, 2,2-Ethylendioxy-diethyldimethacrylat	$C_{14}H_{22}O_6$	109-16-0
6	UDMA	Urethandimethacrylat, RM3	$C_{22}H_{38}N_2O_8$	72869-86-4
7	Bis-GMA	Nupol, Bisphenol-A-diglycidyl-methacrylat, 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy-propyl)phenyl]propane	$C_{29}H_{36}O_8$	1565-94-2
8	Ethoxy Bis-MA	Ethoxyliertes Bisphenol-A-Dimethacrylat	$C_{27}H_{44}O_7$	41637-38-1
9	D ₃ MA	DDDMA, D3MA, 1,12-Dodecanediol Dimethacrylate	$C_{20}H_{34}O_4$	
10	Ethoxy(10) Bis-MA	Ethoxylated(10)Bisphenol Dimethacrylat	$C_{44}H_{76}O_{12}$	
11	HEMA	Hydroxyethylmethacrylat	$C_6H_{10}O_3$	868-77-9
Katalysator				
12	Campher- chinon	CC, (1R)-2,3-Bornandion	$C_{10}H_{14}O_2$	10334-26-6
Stabilisator				
13	BHT	Butylhydroxytoluen, E 321, 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol	$C_{15}H_{24}O$	128-37-0
HPLC- Laufmittel (aus der Klinischen Chemie der Universitätsklinik)				
14	Puffer A	Reinstwasser mit Ameisensäure und TEAF		
15	Puffer B	Acetonitril, Cyanomethan	C_2H_3N	75-05-8

Tab. 6: 1-11: mögliche Basismonomere, 12/13: Katalysator bzw. Stabilisator und 14/15: Puffer

1. HDDMA

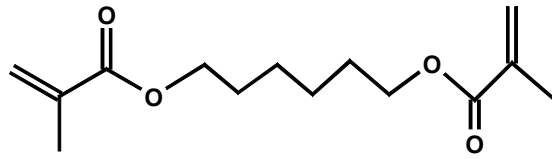


Abb. 16: 1,6-Hexandiylbismethacrylat

1,6-**Hexanediol dimethacrylate** oder auch 1,6-Hexandiylbismethacrylat ist eine wasserunlösliche, klare Flüssigkeit [52]. Das Molekül kann durch seine Bifunktionalität z.B. zwei Polymerketten vernetzen [53]. Der Brechindex beträgt 1,459, die Dichte $0,997 \text{ g cm}^{-3}$ und die molare Masse $254,33 \text{ g mol}^{-1}$ [53].

2. TMPTMA

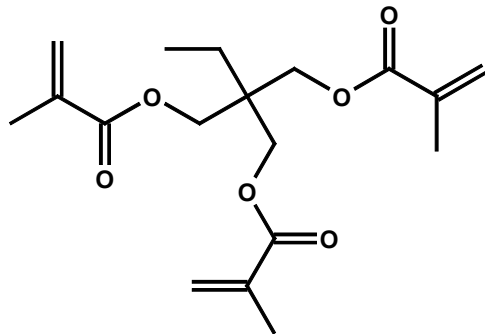


Abb. 17: Propylidinetrimethyltrimethacrylat

Trimethylolpropan trimethacrylat oder Propylidinetrimethyltrimethacrylat ist ein trifunktionaler Monomer. Dieses Acrylat ist eine klare, leicht visköse und wasserunlösliche Flüssigkeit. Es kann durch seine drei reaktiven Gruppen mehr Polymerkettenenden binden als das HDDMA. Die Brechzahl liegt bei 1,470, die Dichte bei $1,06 \text{ g cm}^{-3}$ und die molare Masse bei $338,40 \text{ g mol}^{-1}$ [vgl. vorh. Abs. 62].

3. MMA

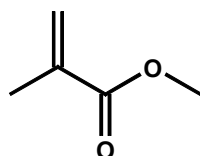


Abb. 18: Methylmethacrylat

Der Stoff ist in Zahnfüllungsmaterialien aber z.B. auch in Klebstoffen enthalten. Methylmethacrylat wird zur Herstellung von Polymethylmethacrylaten (PMMA) bzw.

Plexiglas benötigt [31]. Die farblose Substanz liegt bei 1013 mbar und 20°C in flüssiger Form vor [31]. Die Brechzahl liegt bei ca. 1,414 [9], die molare Masse bei 100,12 g mol⁻¹ [55]. Durch die geringe Dichte von 0,944 g cm⁻³ [55] ist Methylmethacrylat ein sehr guter Viskositätsmodulator [31].

4. BDDMA

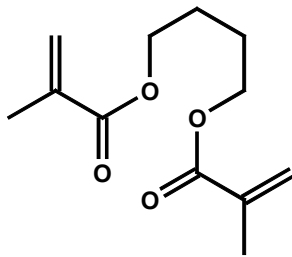


Abb. 19: 1,4-Butanediol Dimethacrylat

BDDMA ist ein funktioneller Monomer, der freie Bindungen für eine Netzwerkbildung besitzt [48]. Das flüssige Monomer hat eine Dichte von 1,025 g cm⁻³ und eine höhere molare Masse mit 226,27 g mol⁻¹ als Methylmethacrylat [48].

5. TEGDMA

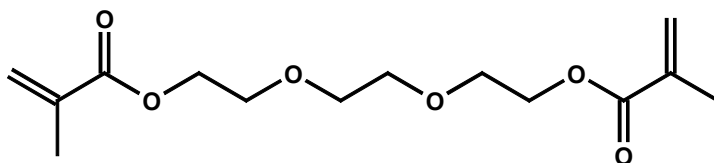


Abb. 20: Triethylenglycoldimethacrylat

TEGDMA ist ein funktioneller Monomer, der bei Raumtemperatur in einer flüssigen Aggregatsform vorliegt. Die molare Masse ist 286,32 g mol⁻¹, die Dichte ist bei ca. 1,080 g cm⁻³ und die Brechzahl bei 1,460 [vgl. vorh. Abs. 51, 57, 58].

6. UDMA

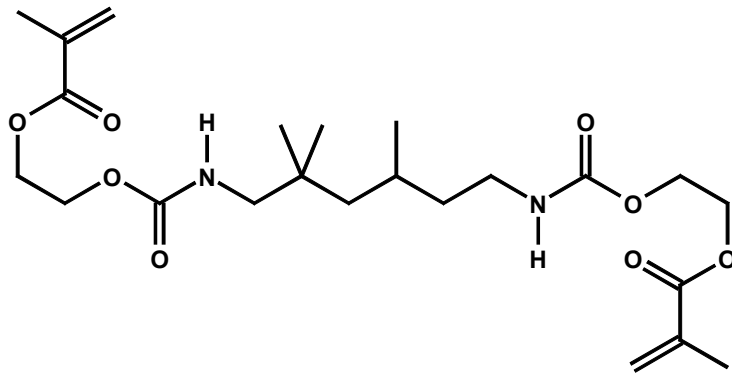


Abb. 21: Urethane dimethacrylate

Die molare Masse ist mit $470,56 \text{ g mol}^{-1}$ um einiges höher als die der bis jetzt genannten Monomere [63]. Deswegen ist UDMA bei Zimmertemperatur auch nicht mehr so flüssig. Der Hersteller Sigma-Aldrich gibt für sein Produkt einen Brechungsindex von 1,485 und eine Reinheit von über 97% an [8].

7. Bis-GMA

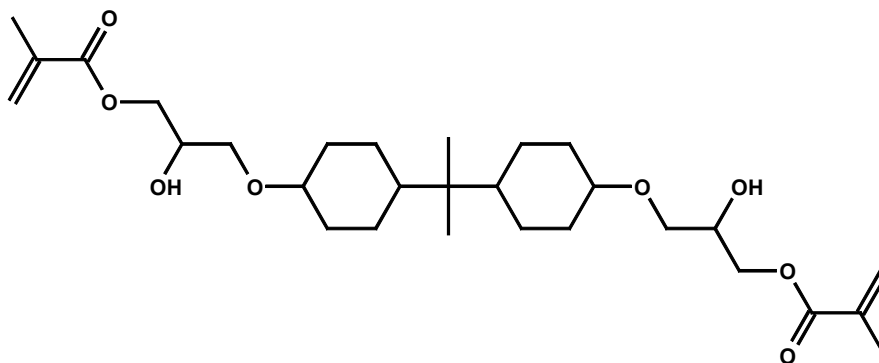


Abb. 22: Bis-GMA

Die molare Masse liegt mit $512,59 \text{ g mol}^{-1}$ noch höher als bei UDMA [49]. Die Dichte von Bis-GMA beträgt $1,161 \text{ g ml}^{-1}$ (bei 25°C) und die Brechzahl ist 1,552 [46].

8. Ethoxy Bis-MA, Ethoxyliertes Bisphenol-A-Dimethacrylat

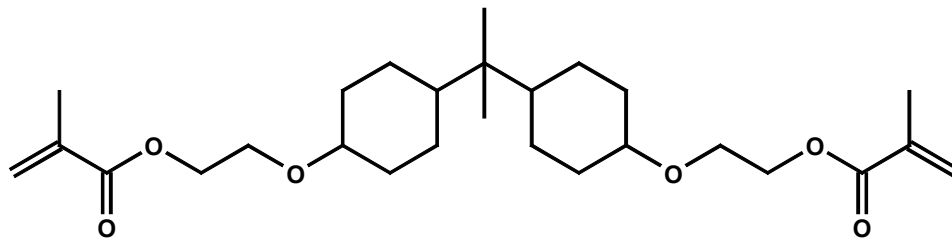


Abb. 23: Ethoxy Bis-MA

Der Stoff Ethoxy Bis-MA wird auch als Ethoxylated(3)Bisphenol A Dimethacrylate bezeichnet. Die Substanz ist zähflüssig und hat fast so eine große molare Masse wie das Bis-GMA. Die Dichte liegt bei $1,12 \text{ g cm}^{-3}$ und die Brechzahl bei 1,493 [vgl. vorh. Abs. 47, 59, 60].

9. D3MA

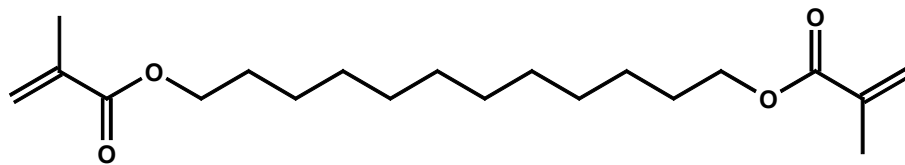


Abb. 24: D3MA

Das bifunktionelle Monomer wird auch 1, 12 - Dodecanediol Dimethacrylate genannt. Die molare Masse beträgt $338,488 \text{ g mol}^{-1}$ und die Dichte $0,950 \text{ g ml}^{-1}$ [vgl. vorh. Abs. 19, 71].

10. Ethoxy(10)Bis-MA

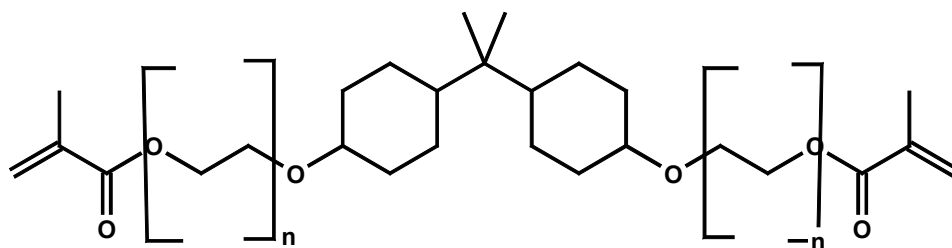


Abb. 25: Ethoxy(10)Bis-MA

Das Monomer Ethoxy(10)Bis-MA (10 mole ethoxylated bisphenol A dimethacrylate) ist ein leicht flüchtiges bifunktionelles Monomer [7, 61].

11. HEMA

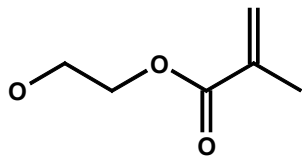


Abb. 26: Hydroxyethylmethacrylat

Das farblose Monomer HEMA befindet sich bei einem Druck von 1013 mbar und einer Temperatur von 20°C im flüssigen Aggregatzustand [31]. Die Dichte beträgt 1,07 g cm⁻³, die molare Masse 130,14 g mol⁻¹ und die Brechzahl 1,453 [54].

12. Campherchinon

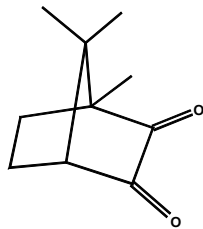


Abb. 27: Campherchinon

Der Initiator Campherchinon wurde 1971 von der Firma ICI patentiert. Seit dieser Zeit wird das gelbe Molekül praktisch in jedem lichthärtenden Komposit verwendet. Der Initiator wird durch Licht im Wellenlängenbereich von 400-500 nm aktiviert. Das Absorptionsmaximum liegt im Bereich zwischen 465 und 475 nm. Die molare Masse beträgt 166,21 g mol⁻¹ [vgl. vorh. Abs. 69 S.29/30].

13. BHT

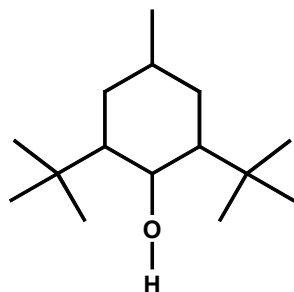


Abb. 28: BHT

BHT oder auch 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol genannt, gehört zu der Gruppe der Stabilisatoren. Die Verbindung besitzt eine molare Masse von 220,35 g mol⁻¹, eine

Dichte von $1,048 \text{ g cm}^{-3}$ und einen Brechungsindex von 1,4859. Die Aufgabe dieses Inhibitors ist es, die Radikale abzufangen und damit zu gewährleisten, dass die Polymerisation nicht zu früh startet [vgl. vorh. Abs. 50, 69 S.13].

4.3 Füllungsmaterialien

Für die Versuche werden elf verschiedene dentale Füllungsmaterialien analysiert. Die nachfolgende Tabelle zeigt diese Stoffe.

	Handels- name	Hersteller	Monomere (Herstellerangabe)	Füller (Herstellerangabe)
1	Admira	VOCO GmbH (DE)	Ormocere, additiv aliphatische und aromatische Dimethacrylate	anorganische Füllstoffe (Mikrofüller)
2	Ceram X	Dentsply DeTrey GmbH (DE)	Methacrylat-modifiziertes Polysiloxan, Dimethacrylat- Harz	Barium-Aluminium-Borosilikat- Glas, Methacrylat- funktionalisierter Siliziumdioxid- Nanofüllstoff, Eisenoxid-, Titanoxid- und Aluminiumsulfosilikat- Pigmente je nach Farbe
3	Dyract eXtra	Dentsply DeTrey GmbH (DE)	UDMA, TCB Harz, TEGDMA, Triethacrylat- Harz	Strontiumalumino-Natriumfluoro- Phosphor-Silikatglas, Hochdisperses Siliziumdioxid, Strontium-Fluorid, Eisenoxid- und Titandioxid-Pigmente
4	Enamel Plus HFO	Micerium S.p.A. (IT)	1,4-Butandioldimeth- acrylate, Urethandimeth- acrylat, Bis-GMA	keine Angabe
5	Filtek Silorane	3M ESPE (US)	3,4-Epoxy cyclohexyl- cyclopoly methylsiloxan, Bis-3,4-Epoxy cyclohexyl- ethylphenyl methylsilan	silanisierte Quarzteilchen, Yttriumfluorid
6	Filtek Supreme XTE	3M ESPE (US)	UDMA, Bis-GMA, Ethoxy Bis-MA, TEGDMA	mit Silan behandelte Keramik, Zirkonium, mit Silan behandeltes Siliziumdioxid
7	Filtek Z250	3M ESPE (US)	UDMA, Bis-GMA, Ethoxy Bis-MA, TEGDMA	silanisierte Keramikteilchen

8	Grandio	VOCO GmbH (DE)	Bis-GMA, TEGMA	anorganische Füllkörper
9	Heliomolar	Ivoclar Vivadent (LI)	Bis-GMA, UDMA, Decandiol dimethacrylat	hochdisperses Siliziumdioxid, Copolymere, Ytterbiumtrifluorid
10	QuiXfil	Dentsply DeTrey GmbH (DE)	UDMA, TEGDMA, Di- und Trimethacrylatsalze	Silanisiertes Strontium-Aluminium-Natrium-Fluorid-Phosphat-Silikat-Glas
11	Tetric EvoCeram	Ivoclar Vivadent (LI)	Bis-GMA, urethane dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate	Barium glass, ytterbium trifluoride, Ba-Al-fluorosilicate glass, highly dispersed silicon dioxide, spheroid mixed oxide

Tab. 7: Untersuchte Füllungsmaterialien (Herstellerangaben)

1. Admira

Admira ist ein lichthärtendes Füllungsmaterial auf Ormocer-Basis. Es enthält dreidimensional vernetzte anorganisch-organische Verbundpolymere. Diese Verbundpolymere werden auch als Ormocere (10-25 Gew.-% [73]) bezeichnet. Außerdem beinhaltet das Füllungsmaterial additiv aliphatische und aromatische Dimethacrylate. Diese sind Bis-GMA (5-10 Gew.-% [73]), Diurethandimethacrylat (5-10 Gew.-% [73]), BHT und TEGDMA. Die Polymerisationsschrumpfung wird von der Universität Manchester mit 1,97 Vol.-% angegeben [35]. Anwendungsgebiete sind Füllungen der Klassen I bis V. 77 Gew.-% oder 56 Vol.-% des Materials Admira sind anorganische Füllstoffe, die aus Mikrofüllern mit einem Durchmesser von ca. 0,7 µm bestehen [vgl. vorh. Abs. 23, 67].

2. Ceram X

Ceram X ist ein lichthärtendes, röntgenopakes Füllungsmaterial für den Front- und Seitenzahnbereich. Das Füllungsmaterial besteht aus organisch modifizierten keramischen Partikeln. Laut Hersteller enthält Ceram X Methacrylat-modifiziertes Polysiloxan, Dimethacrylat-Harz, Fluoreszenzpigment, UV-Stabilisator, Stabilisator, Campherchinon, Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat, Barium-Aluminium-Borosilikat-Glas, Siliziumdioxid-Nanofüllstoff, Eisenoxid-, Titanoxid- und Aluminiumsulfosilikat-Pigmente je nach Farbe [vgl. vorh. Abs. 20].

3. Dyract eXtra

Es ist eines der aktuellsten Kompomere [32 S.217].

Dyract eXtra ist ein lichthärtendes Restaurationsmaterial für alle Kavitätenklassen an Front- und Seitenzähnen. Die Kompomerrestorationen setzen kontinuierlich Fluoridionen frei und wirken an der Grenzfläche der Restauration als Säurepuffer. Die Eigenschaften des Restaurationsmaterials Dyract eXtra resultieren aus der Kombination eines reaktiven, Fluoridionen freisetzenden Glasfüllstoffes mit säuremodifizierten Monomeren. Das Füllungsmaterial enthält Urethandimethacrylat (UDMA), Carbonsäure-modifiziertes Dimethacrylat (TCB-Harz), Triethylenglycol-Dimethacrylat (TEGDMA), Trieththacrylat-Harz, Campherchinon, Beschleuniger Dimethylaminobenzoessäure-Ethylester, Butylhydroxytoluol (BHT), UV-Stabilisator. Das TCB-Harz erhöht die Kohäsion, verringert die Hydrophobie und verstärkt die Fluoridfreisetzung. Die Füllkörper bestehen aus Strontiumalumino-Natriumfluorophosphor-Silikatglas, hochdisperssem Siliziumdioxid, Strontium-Fluorid, Eisenoxid- und Titandioxid-Pigmenten. Die mittlere Partikelgröße ist 0,8 µm [vgl. vorh. Abs. 12, 21].

4. Enamel Plus HFO

Das Material Enamel Plus HFO ist ein Mikrohybridkomposit. Die Partikelgröße liegt bei 0,7 µm. Enamel Plus HFO hat in einem Test mit anderen Kompositen den geringsten Verschleiß erzielt (der kumulierte Verschleiß beträgt 70 µm) [3].

Das Komposit besteht laut der vertreibenden Firma Micerium S.p.A. unter anderem aus 1,4-Butandiolmethacrylaten, Urethandimethacrylat und Bis-GMA [74].

Die Firma GDF GmbH, die das Produkt entwickelt hat, gibt als Matrixbestandteile Diurethandimethacrylat, Butandiolmethacrylat und Isopropyliden-bis[2(3)-hydroxy-3(2)-(4-phenoxy)-propyl]bismethacrylat an. 75 Gew.-% oder 52 Vol.-% des Füllungsmaterials bestehen aus einem Glasfüllstoff (mittlere Korngröße 0,7 µm) und aus pyrogener Kieselsäure (mittlere Korngröße 0,04 µm) [vgl. vorh. Abs. 87].

5. Filtek Silorane

Das Material Filtek Silorane gehört zu einer anderen Füllungsmaterialklasse. Die Aushärtungsreaktion bei Kunststoffen auf Methacrylatbasis führt über eine radikalische Additionsreaktion zur Verbindung [vgl. vorh. Abs. 14 S.9].

Im Gegensatz dazu ist der Polymerisationsprozess bei den Siloranen durch eine kationische Reaktion ausgelöst [32 S.220].

Die Materialien 3,4-Epoxycyclohexylcyclopolydimethylsiloxan und Bis-3,4-Epoxycyclohexylethyl-phenylmethylsilan sind mit jeweils 5-15 Gew.-% die beiden wichtigsten Bestandteile in der Siloranmatrix. Als Füller werden silanisierte Quarzteilchen (60-70 Gew.-%) und Yttriumfluorid (5-15 Gew.-%) verwendet [vgl. vorh. Abs. 75].

Durch seine hohe Dichte ist das Atom Yttrium auch für die Röntgenopazität verantwortlich [14 S.11].

6. Filtek Supreme XTE

Die Indikation von Filtek Supreme XTE sind die direkten Restaurationen im Front- und Seitenzahnbereich. Das Nanokomposit besteht aus einzelnen individuellen Clustern. Die Cluster wiederum enthalten Partikel in Nanometergröße, die chemisch in die Matrix gebunden sind [vgl. vorh. Abs. 15].

Die Füllstoffe werden alle mit dem Sol-Gel-Verfahren produziert. Es gibt sowohl kalzinierte Nanofüller-Agglomerate (bei 3M ESPE: Nanocluster) als auch Nanofüller-Primärpartikel (bei 3M ESPE: Nanomere). Das Komposit ist aufgrund seiner kleinen Füller gut polierbar und ist relativ wenig abrasiv gegenüber den antagonistischen Zahnoberflächen [vgl. vorh. Abs. 32 S.212/213].

Die Nanocluster zeigen annähernd den gleichen Abrieb wie die umliegende Kunststoffmatrix. Auf diese Weise entsteht eine glattere Oberfläche, die eine langfristige Glanzbeständigkeit sicherstellt [vgl. vorh. Abs. 15].

Außerdem wird mit den Nanoclustern eine hohe Volumensubstitution erreicht, ohne die Viskosität merklich zu verschlechtern [32 S.213].

Die einzelnen Bestandteile von Filtek Supreme XTE sind unter anderem mit Silan behandelte Keramik (60-80 Gew.-%) und Zirkonium (1-10 Gew.-%), ebenfalls mit Silan behandeltes Siliziumdioxid (1-10 Gew.-%), Urethandimethacrylat (UDMA 1-10 Gew.-%), Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat (Bis-GMA 1-10 Gew.-%), Ethoxy Bis-MA (SR348C 1-10 Gew.-%), 2,2-Ethylendioxydiethylmethacrylat (TEGDMA <5 Gew.-%), 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol (BHT <5 Gew.-%). Im Vergleich zum älteren Schwesterprodukt Filtek Z 250 gibt es hier silanisiertes Zirkonium und Siliziumdioxid als zusätzliche Füllkörper. Außerdem wurde noch 2,6-Di-ter-butyl-p-kresol hinzugefügt. Dieses Antioxidationsmittel verhindert eine verfrühte Reaktion und erhöht die Lagerfähigkeit des Komposits [vgl. vorh. Abs. 76].

7. Filtek Z 250

Das Komposit Filtek Z 250 kann laut Hersteller sowohl im Seitenzahn- als auch im Frontzahnggebiet verwendet werden. Das Komposit beinhaltet Urethandimethacrylat (UDMA 1-10 Gew.-%), Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat (Bis-GMA 1-10 Gew.-%), Ethoxy Bis-MA (SR348C 1-10 Gew.-%) und 2,2-Ethylendioxydiethyldimethacrylat (TEGDMA <5 Gew.-%). Der Füllkörperanteil beträgt 82 Gew.-% und 60 Vol.-%. Die Röntgenopazität wird durch Keramikteilchen gewährleistet. Diese silanisierten Keramikteilchen haben einen Gewichtsanteil von 75-85 Prozent [vgl. vorh. Abs. 16, 77].

Die Bestandteile von Filtek Z 250 finden sich genauso im Nachfolgeprodukt Filtek Supreme XTE. Dort sind aber noch mehr Bestandteile enthalten [vgl. vorh. Abs. 42, 76].

8. Grandio

Das Material Grandio ist ein lichthärtendes Füllungsmaterial, das die Composite- mit der Nanotechnologie kombiniert [24]. Das Komposit enthält neben den Nanofüllern auch kompakte Gläser, die zusätzlich den Füllgrad aber auch die Abrasion am kontralateralen Zahn erhöhen [32 S.213].

Das röntgensichtbare Grandio enthält 87 Gew.-% anorganische Füllstoffe (= 71,4 Vol.-%) in einer Methacrylatmatrix (Bis-GMA (2,5-5 Gew.-% [78]), TEGDMA). Anwendungsgebiete sind Füllungen der Klassen I bis V. Bis-GMA, BHT und TEGDMA sind Bestandteile von Grandio [vgl. vorh. Abs. 24].

Die Polymerisationsschrumpfung liegt bei 1,57 Vol.-% laut einer Analyse der Universität Manchester [36].

9. Heliomolar

Heliomolar ist ein mikrogefülltes lichthärtendes Material. Es ist für alle Füllungsklassen geeignet. Das Komposit enthält Bis-GMA (10-25 Gew.-%), Urethandimethacrylat (2,5-10 Gew.-%) und Decandioldimethacrylat (3 Gew.-%). Die Matrix hat einen Gewichtsanteil von 22%. Katalysatoren, Stabilisatoren und Pigmente haben gemeinsam einen 0,2%igen Gewichtsanteil. Den größten Anteil liefern die Füllstoffe (77,8 Gew.-%). Diese bestehen aus hochdisperssem Siliziumdioxid, aus Copolymeren und aus Ytterbiumtrifluorid. Der Volumenanteil der anorganischen Füllstoffe beträgt 46,0%. Da es sich bei dem Füllerbestandteil Copolymer um organisches Material

handelt, beträgt der anorganische Füllergewichtsanteil nur 66,7 Gew.-%. Die Partikel haben Durchmesser zwischen 0,04 und 0,2 µm [vgl. vorh. Abs. 28].

10. QuiXfil

Das lichthärtende Komposit Quixfil ist speziell für die Anwendung im Seitenzahnbereich entwickelt worden. Seine hohe Transluzenz macht es dem Zahnarzt leichter die Füllungsgrenzen zu erkennen, aber unmöglich diesen Komposit im Frontzahnggebiet einzusetzen. Außerdem ist QuiXfil nur in einer Universalfarbe erhältlich. Die Matrix besteht aus Urethandimethacrylat (UDMA), Triethylenglykol-Dimethacrylat (TEGDMA), Di- und Trimethacrylatharzen, Carbonsäure-modifiziertem Dimethacrylat, Butylhydroxytoluol (BHT), UV-Stabilisator, Campherchinon und den Beschleuniger Dimethylaminobenzoessäure-Ethylester. Der Füllstoff von QuiXfil besteht aus zwei verschiedenen Glasfraktionen mit einer mittleren Partikelgröße von 1 µm bzw. 10 µm. Diese Füllkörpergrößenverteilung ermöglicht einen Füllstoffgehalt von 66 Vol.-% (86 Gew.-%). Die 10 µm großen Gläser verursachen eine höhere Rautiefe an der Füllungsoberfläche. Das ist im Seitenzahnbereich nur ein kleiner Nachteil. Durch den hohen Füllkörperanteil ist das Material sehr belastbar und schrumpft nur sehr gering bei der Polymerisation. Die Füller bestehen aus silanisierten Strontium-Aluminium-Natrium-Fluorid-Phosphat-Silikat-Gläsern [vgl. vorh. Abs. 10, 22].

11. Tetric EvoCeram

Tetric EvoCeram ist ein lichthärtendes Nanohybrid-Komposit, das für alle Füllungsklassen eingesetzt werden kann. Die Matrix von Tetric EvoCeram besteht zu 17-18 Gew.-% aus Dimethacrylaten. Die Firma Ivoclar Vivadent gibt den Anteil von Urethandimethacrylat und Bis-GMA mit jeweils 2,5-10 Gew.-% an. Außerdem ist mit Bis-EMA noch ein weiteres schrumpfungsarmes Methacrylat enthalten. Die Additive, Katalysatoren, Stabilisatoren und Pigmente ergeben nicht einmal ein Gewichtsprozent. Die wenigen Nanometer kleinen Plättchen des Rheologiemodifiers bewirken eine gute Modellierbarkeit und Standfestigkeit des Materials. Die 20 nm kleinen organisch-anorganischen Ormocere, die als chromophore Xerogele bezeichnet werden, sind für die Farbgebung verantwortlich. Das sphärische Mischoxid aus Zirkonium-Siliziumdioxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 150 nm liegt in einer Agglomeration vor. Dadurch ist der Anteil der freien Oberfläche und damit die

Monomerschrumpfung geringer. Ytterbiumtrifluorid hat einen mittleren Korndurchmesser von 180 nm. Das Atom Ytterbium besitzt eine hohe Ordnungszahl und gewährleistet somit die gute Röntgensichtbarkeit. Außerdem setzt das Molekül Ytterbiumtrifluorid anfangs Fluorionen frei, die die Wahrscheinlichkeit für eine Randspaltenkaries senken sollen. Die Glasfüller liegen entweder agglomeriert mit Größen zwischen 10 µm und 50 µm vor oder alleine und weisen dann eine mittlere Korngröße von 0,7 µm auf. 82-83 Gew.-% beträgt die Gesamtheit der Füllkörper. Bei den anorganischen Füllern ist der Gewichtsanteil bei 75-76 Gew.-% und der Volumenanteil bei 53-55 Vol.-%. Bei den Präpolymeren handelt es sich um polymerisierte und gemahlene organische Monomerbestandteile, die auch als organische Füller bezeichnet werden [vgl. vorh. Abs. 83, 69 S.26].

4.4 Versuchsbedingungen für die HPLC

Mobile Phase

Die mobile Phase besteht aus zwei verschiedenen Flüssigkeiten, die je nach Analysezeitpunkt in einem bestimmten Verhältnis zueinander die Säule umspülen.

Die eine Flüssigkeit (Puffer A) besteht aus 30 mM Ameisensäure (1,132 ml auf 1,0 l), aus 4 mM TEAF (Triethylammonium formate solution) (0,589 ml auf 1,0 l) und aus Reinstwasser, das speziell für die HPLC-Anwendung hergestellt wurde. Es wird soviel Reinstwasser zugegeben, bis genau 1,0 l erreicht ist.

1. Puffer A:

- 30 mM Ameisensäure

$$m = M \cdot c \cdot V = 30 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \cdot 46,03 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1,0 \text{ l} = 1380,9 \text{ mg}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1,3809 \text{ g}}{1,22 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \approx 1,132 \text{ cm}^3 = 1,132 \text{ ml}$$

- 4 mM Triethylammonium formate solution (TEAF)

$$m = M \cdot c \cdot V = 4 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \cdot 147,22 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1,0 \text{ l} = 588,88 \text{ mg}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{0,58888 \text{ g}}{1,0 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} \approx 0,589 \text{ ml}$$

(*m* = Masse, *M* = molare Masse, *c* = Konzentration, *V* = Volumen, *ρ* = Dichte)

2. Puffer B: 100% Acetonitril

Der zweite Anteil der mobilen Phase (Puffer B) ist reines Acetonitril. Da beide Puffer nun fertig hergestellt sind, werden beide Flaschen mit offenem Deckel 10 Minuten lang in ein Ultraschallbad (Bandelin Sonorex Typ: RK 510, Bandelin electronic Berlin) gestellt.



Abb. 29: Ultraschallbad der Firma Bandelin electronic

Bei diesem Vorgang werden die Fließmittel entgast. Denn besonders bei Mischprozessen von Wasser und Acetonitril kann es zu einer Gasblasenbildung kommen [85 S.24]. Die Flussrate bleibt in der gesamten Analysendauer konstant bei 1,0 ml/min. Die Proben werden nach der Herstellung bei 10°C bis zur ihrer Auswertung im Kühlschrank gelagert. Die gesamte Analyse dauert 18 min und beginnt mit der Injektion einer 10 µl großen Probe in den Fließmittelfluss. Die Probezufuhr erfolgt über eine Probeneinlasssystem - Dosierschleife (siehe 3.3.2). Im ersten Zeitabschnitt bis zur 12. Minute (11 min 59 s) besteht die mobile Phase aus 80 % von Puffer A und 20% Puffer B. Danach wird innerhalb von wenigen Sekunden die Zusammensetzung geändert. Diese abrupte Gradientenänderung wird als Stufengradient bezeichnet (siehe 3.3.6). Nach dieser Veränderung besteht die mobile Phase bis zur 18. Minute zu 100% aus dem Puffer B, dem Acetonitril.

Säule

Bei der verwendeten Säule handelt es sich um das Modell LiChroCART® 125-4 Purospher® RP-18e (5 µm) (HS-Warennummer: 9027 90 50, Merck Millipore) von der Firma Merck [154]. Die Zahlen 125-4 sind bestimmte Abmessungen der Säule in Millimetern. 125 mm beträgt die Säulenlänge und 4 mm ist deren Innendurchmesser. Die runden Teilchen der Säule haben eine Partikelgröße von 5 µm bei einer

Porengröße von 9 nm. Die spezifische Oberfläche beträgt $480 \text{ m}^2/\text{g}$ [85 S.56; 66]. Die Siliziumoxidoberfläche der Säule ist im Sol-Gel-Verfahren mit der Ausgangssubstanz Tetraalkoxysilan hergestellt worden [30]. Bei dem gesamten Versuchsvorgang liegt die Säulentemperatur konstant bei 25°C , um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen. Das Kürzel RP-18e im Säulennamen (siehe oben) gibt die Art und damit die Eigenschaften des Säulenmaterials an. Die Zahl 18 bezeichnet die achtzehn Kohlenstoffatome, die in Verbindung mit anderen Atomen die Molekülketten bilden, die angehängt an das Kieselgel, deren Polarität verändert [34 S.114/115]. Bei der Reversed-Phase-Chromatographie ist die stationäre Phase sehr unpolar. Wenn die mobile Phase ein unpolares Lösungsmittel wie Acetonitril ist, dann wird schneller eluiert als mit Wasser, das sehr polar ist.

Detektor

Als Detektor wird ebenfalls ein Produkt der Firma Waters verwendet, wie bereits bei der Trenneinheit. Bei dem 2487 Dual λ Absorbance Detector handelt es sich um einen UV/VIS-Detektor (siehe 3.3.3), der bei zwei verschieden eingestellten Wellenlängen messen kann. Im Versuch waren die beiden Wellenlängen, bei denen detektiert worden ist, bei 190 und 290 nm.



Abb. 30: Waters 2790 Separation Modul



Abb. 31: Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector

Probe

Für die HPLC gibt es spezielle kleine Fläschchen, die aus braunem Glas hergestellt sind, um die Proben darin vor Licht zu schützen. Diese Fläschchen (KGW-Flasche, braun, Cat./Art.No 548-0030, VWR International) haben ein Fassungsvermögen von 1,5 ml und werden mit einem speziellen Deckel (Cat./Art.No 548-0033, VWR International) verschraubt, der dann bei der Probenaufnahme durchstoßen wird. Da für die Analyse der Probe nur 10 µl Flüssigkeit nötig ist, kann man in das 1,5 ml Fläschchen noch ein Micro-Insert (Art.No. 98322, Alltech Associates Inc.) mit 0,1 ml Fassungsvermögen einsetzen.



Abb. 32: 1,5 ml fassende Fläschchen, Micro-Inserts und Deckel



Abb. 33: Pipetten mit dem maximalen Aufnahmevolumen von 10 µl (Pipetman Gilson) und 1000 µl (eppendorf Reference)

4.5 Probenherstellung für die HPLC

Das Lösungsmittel für die Probe soll auch das Fließmittel für die Analyse sein [85 S. 2]. Außerdem muss darauf geachtet werden, dass das Substanzgemisch keine Schwebstoffe enthält [85 S.2].

4.5.1 Probenherstellung für die HPLC aus den Basismonomeren

Bis auf die Basismonomere UDMA, Bis-GMA und Ethoxy Bis-MA liegen alle anderen Monomere in einem flüssigen Aggregatzustand vor. Bei den drei zähflüssigen bzw. fast festen Materialien ist es nicht möglich einen genauen Volumenwert für die Probenherstellung zu entnehmen. Deswegen werden die Substanzen in einem Wasserbad erhitzt. Sie dürfen aber auch nicht zu stark erhitzt werden, da sonst Anteile verdunsten oder sich Kettenstrukturen irreversibel verändern können. Je nach

Monomer muss das Wasserbad auf 45-60°C erwärmt werden, damit die Substanz in fast flüssiger Form vorliegt und folglich pipettiert werden kann. Es werden von jedem Monomer 10 µl mit einer Pipette (Pipetman Gilson) entnommen und in ein 1,5 ml großes Eppendorfcup gegeben. Danach wird zu jedem Monomer 990 µl Acetonitril gegeben, damit ein Verhältnis von 1:100 erreicht wird. Anschließend müssen die verschlossenen Cups mindestens 30 s vermischt (Vortex Genie 2, Bender&Hobein AG) werden, damit beide Substanzen vollkommen durchmischt sind. Im Anschluss daran pipettiert man von jeder Probe 100 µl in das Micro-Insert, das bereits in dem braunen HPLC-Fläschchen ist. Die verschlossenen und beschrifteten Fläschchen können dann zur Analyse in das HPLC-Gerät geschoben werden.



Abb. 34: Waage Typ MD
Satorius AG
Göttingen



Abb. 35: Mischgerät
Vortex Genie 2,
Bender&Hobein AG



Abb. 36: Zentrifuge RA 200
Spectrafuge Mini
Centrifuge, Labnet International Inc.

4.5.2 Probenherstellung für die HPLC aus den Füllungsmaterialien

Es wird von jedem der elf Kunststofffüllungsmaterialien eine Probe von 0,01 g mit einer Waage (Waage Typ MD RA 200 Satorius AG Göttingen) abgewogen und danach jeweils in ein 1,5 ml fassendes Eppendorfcup gegeben. Dann tröpfelt man mit einer Pipette (siehe Abb. 33) 1000 µl Acetonitril dazu. Anschließend wird das verschlossene Cup mindestens 30 s vermischt (Vortex Genie 2, Bender&Hobein AG), damit mit Sicherheit die Auflösung der gesamten Probe gewährleistet ist.

Im Anschluss daran werden die Proben 30 s bei 6000 rpm zentrifugiert (Spectrafuge Mini Centrifuge, Labnet International Inc.), damit sich die Füllkörper am Boden der

Eppendorfcups sammeln. Da nur 100 µl im oberen Bereich des Cups für die Analyse entnommen werden, bleiben die Füllkörper außen vor. Durch ihre Größe hätten die meisten Füller Schäden an der Säule der HPLC-Apparatur verursacht.



Abb. 37: Probenhalter für die HPLC-Fläschchen

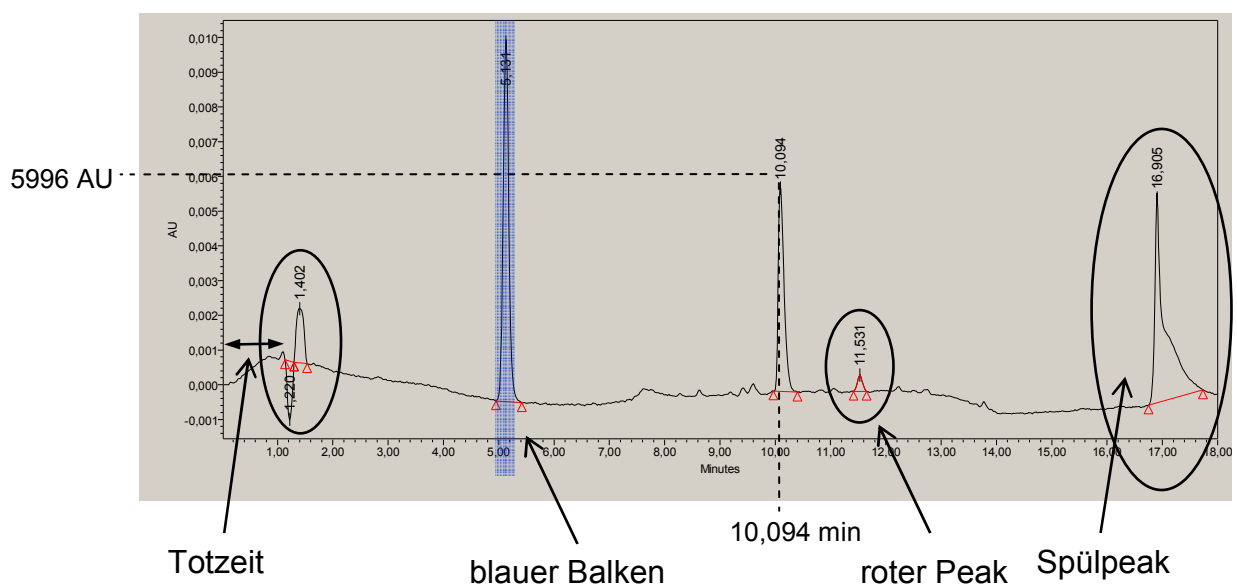


Abb. 38: Probenteller mit Probenhalter bei geöffneter Ladetür

Deshalb pipettiert man 100 µl aus dem oberen Drittel aller Proben in die Micro-Inserts, die bereits in den braunen 1,5 ml fassenden Fläschchen stecken. Schließlich werden die verschlossenen und beschrifteten Fläschchen mit ihrem Probenhalter auf den Probenteller der HPLC-Apparatur gestellt.

4.6 Auswertung der HPLC

Anhand eines Beispiels wird die Auswertung der Messungen erklärt. Die folgende Messung ist von dem Monomer BDDMA.



Bei allen Diagrammen gibt die Y-Achse die Absorptionseinheiten in 10^{-6} AU an. Die Skalierung der Y-Achse ist wegen den unterschiedlichen Konzentrationen der gefundenen Substanzen nicht gleich. Die X-Achse zeigt die Retentionszeiten in Minuten an. Je nach X-Achsen-Skalierung erkennt man bei ca. 1,22 min einen negativen und bei ca. 1,40 min einen positiven Ausschlag von der Grundlinie. Diese beiden Peaks kommen bei jeder Messung vor. Die Zeit bis zu diesem Ausschlag nennt man die Totzeit. Diese Zeitspanne benötigt das Fließmittel, um durch die Trennsäule zu wandern, ohne von der stationären Phase festgehalten zu werden [11 S.144]. Der Peak bei ca. 16,90 min ist ebenfalls je nach Skalierung auf jedem HPLC-Diagramm zu sehen. Am Ende der Messung werden alle Reste von der Säule gewaschen, die sich während der Analyse darauf gesammelt haben. Dabei entsteht dieser markante Peak. Die drei, zur Säule gehörenden Ausschläge werden bei den Auswertungen nicht erwähnt. Bei den anderen Peaks werden nur die Peaks ausgewertet, die mehr als tausend Absorptionseinheiten haben. Die Ausschläge mit weniger als tausend AU könnten mit hoher Wahrscheinlichkeit auch Verunreinigungen sein. Bei der obigen Messung ist ein Ausschlag bei 11,531 min markiert, wird aber mit seinen 469 AU nicht ausgewertet. Der jeweils letzte Peak, der in der HPLC-Messung manuell vermessen wurde, hat eine rote Farbe. Die Ausschläge, die einen blauen Balken besitzen, zeigen Übereinstimmungen zwischen dem Monomer und dem Füllungsmaterial.

4.7 Probenherstellung für das Rasterelektronenmikroskop

Von jedem der elf oben aufgeführten Füllungsmaterialien wird eine 500 mg Probe abgewogen (Waage Typ MD RA 200 Satorius AG Göttingen) und in 5 ml flüssiges Aceton gegeben. Für die Versuche sind Komposite mit dem Farbton A2 verwendet worden. Die beiden Komponenten werden in einem Reagenzglas (siehe Abb. 39) solange mit einem Spatel verrührt, bis die Füllungsmaterialprobe komplett aufgelöst ist. Diese Mischung wird dann für zwei Minuten bei 1000 rpm zentrifugiert. Beim Zentrifugieren werden das Lösungsmittel und Teile der Matrixsubstanz von den Füllstoffpartikeln getrennt. Der klare Überstand, bestehend aus dem Aceton mit der gelösten Matrixsubstanz, wird abpipettiert und verworfen. Danach werden wiederum 5 ml Aceton zugegeben, beide Komponenten gut vermischt und anschließend wieder zentrifugiert. Dieser Arbeitsschritt wird insgesamt dreimal durchgeführt. Anschließend wird zum Produkt 5 ml Chloroform zugefügt, vermischt und wiederum zwei Minuten bei 1000 rpm zentrifugiert. Alle Pipettievorgänge werden unter einem Abzug

durchgeführt, damit ein gesundheitsschädliches Einatmen der Aceton- und Chloroformdämpfe verhindert wird. Die überstehende farblose Schicht wird mit einer Pipette entnommen und entsorgt. Daraufhin wird wieder 5 ml Chloroform dazugegeben, vermischt und zentrifugiert. Auch dieser Vorgang wird insgesamt dreimal wiederholt. Hierdurch wird die Matrixsubstanz weiter aufgereinigt und die Füllerpartikel separiert. Durch das Auflösen der Kunststoffmatrix in Aceton und Chloroform findet eine Agglomeration statt und die Füllkörper bilden eine zähe Masse.

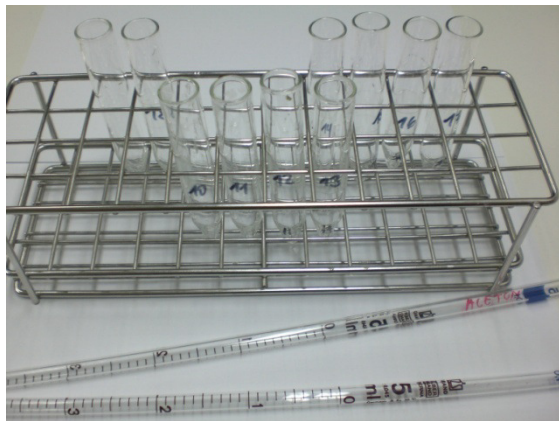


Abb. 39: Reagenzgläser mit zwei 5 ml Glaspipetten für Aceton und Chloroform



Abb. 40: 5 ml Pipette mit Peleusball

Zum Schluss werden die Füllpartikel auf einem Objektträger ausgestrichen. Das Lösungsmittel verflüchtigt sich sehr schnell und es bleibt ein weißliches Pulver auf dem Objektträger zurück. Nachdem das Füllkörperpulver vollständig getrocknet ist, werden die einzelnen Proben bis zur Analyse unter dem Rasterelektronenmikroskop jeweils in einem Eppendorfcup (1,5 ml) aufbewahrt. Dieses Pulver wird mit Hilfe einer leitfähigen Folie auf den Objektträger für das Rasterelektronenmikroskop geklebt. Die Füllstoffe wurden mit Sekundär(SE)-Elektroden und unter niedrigem Vakuum untersucht und mussten deshalb nicht besputtert werden.

4.8 Analyse mit dem Rasterelektronenmikroskop

Die Füllkörper wurden im Rasterelektronenmikroskop Quanta 400F (FEI Company, Hillsboro, Oregon, USA) untersucht und es wurde jeweils eine Übersichtsaufnahme mit 2500-facher bzw. 15000-facher Vergrößerung und eine Detailaufnahme mit 15000-facher bzw. 50000-facher Vergrößerung von jeder Füllkörperprobe angefertigt.

Die einzelnen Geräteparameter des REM, die für das jeweilige Bild eingestellt waren, stehen am unteren Rand der Aufnahme. Die Vergrößerung wird im vierten Bereich von links angezeigt (Mag=magnification). Ein weiterer wichtiger Parameter ist der Balken mit der Längenangabe in μm im rechten Bereich. Die REM-Aufnahmen und ihre Auswertung befinden sich im Kapitel 5.4.

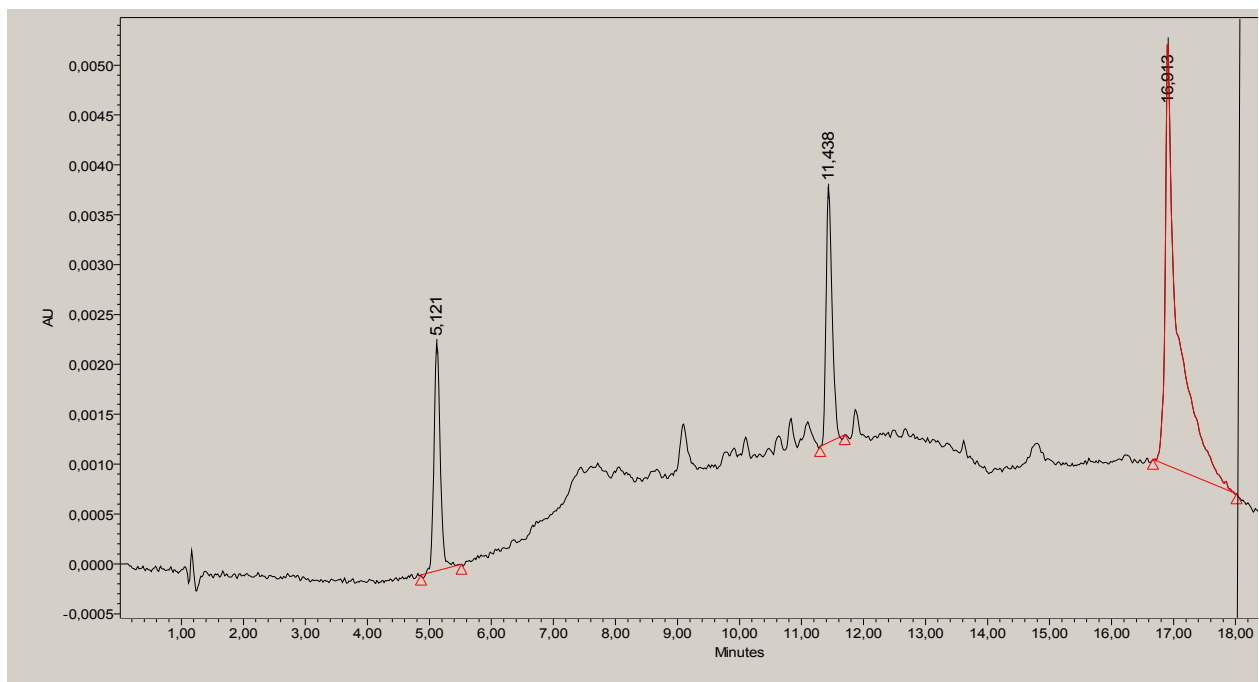
5. Ergebnisse

5.1 HPLC-Diagramme der Basismonomere

Bei den folgenden Diagrammen ist auf der X-Achse die Retentionszeit in Minuten und auf der Y-Achse die Absorptionseinheiten in AU angeben. Alle Messungen sind bei einer Wellenlänge von 290 nm durchgeführt worden. Die Ausschläge bei ca. 1,22 min, bei ca. 1,40 min und bei ca. 16,90 min werden nicht erwähnt. Außerdem werden Peaks unter tausend AU nicht ausgewertet.

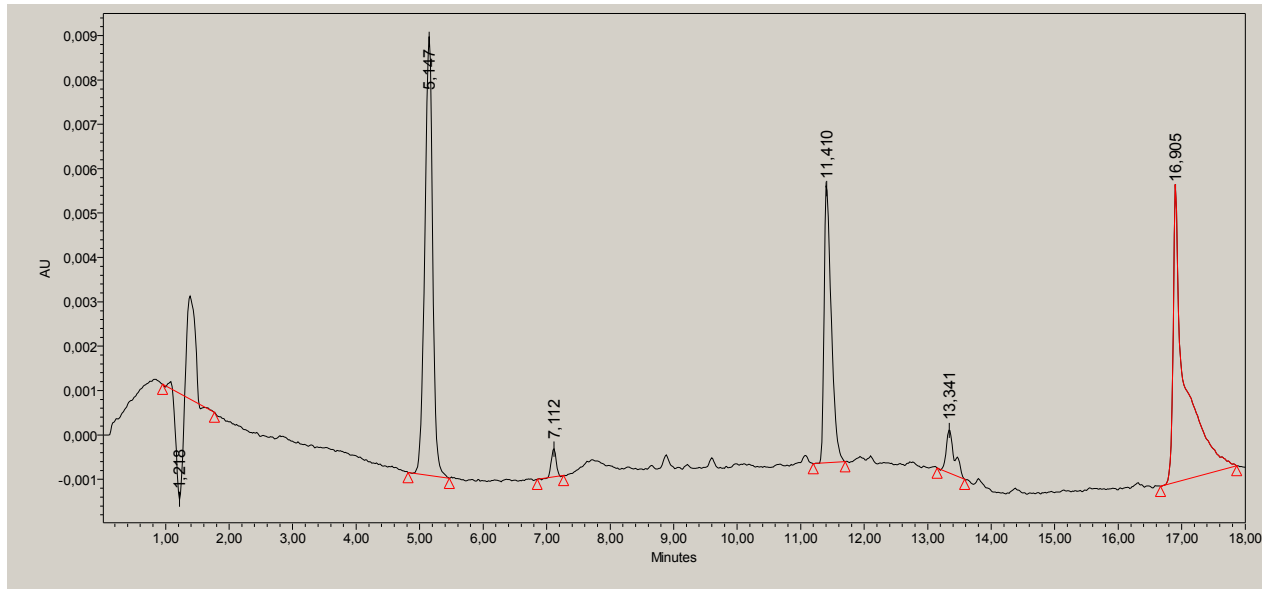
1. HDDMA

HDDMA zeigt 2 Banden bei den Retentionszeiten 5,121 min und 11,438 min. Die Höhe der Banden liegt bei 2270 AU und 2554 AU.



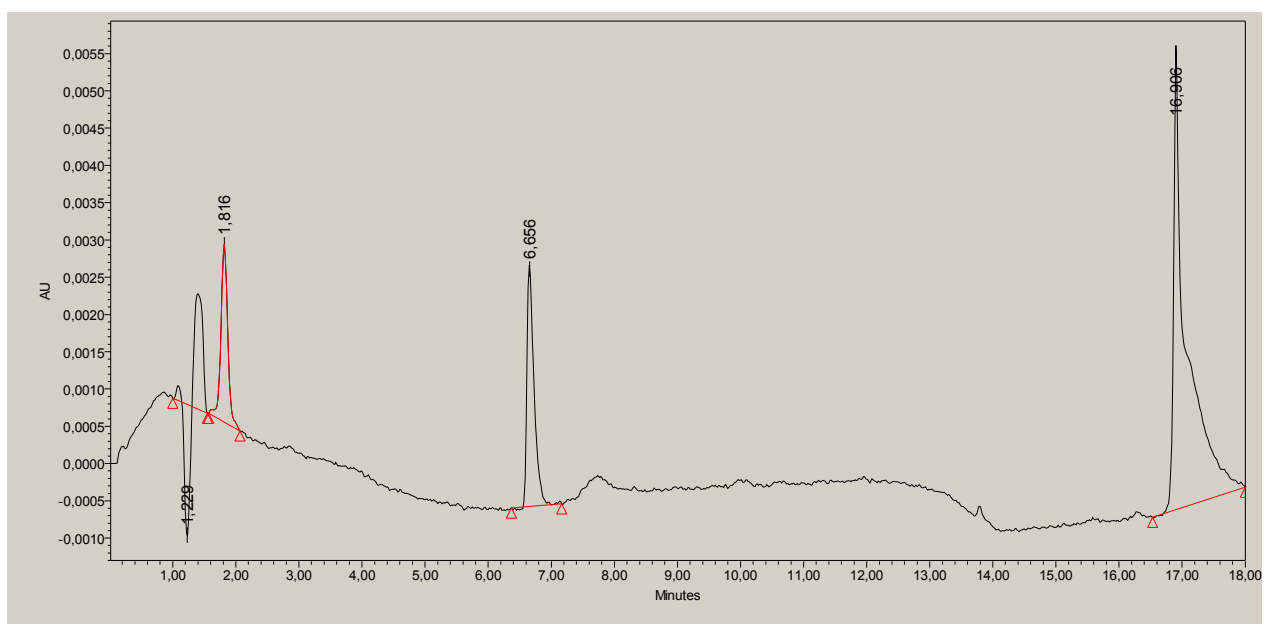
2. TMPTMA, Trimethylolpropantrimethacrylat

TMPTMA zeigt 2 Banden bei den Retentionszeiten 5,147 min und 11,410 min. Die Höhe der Banden liegt bei 9877 AU und 6348 AU. (Die beiden Banden bei 7,112 min und 13,341 min haben weniger als tausend AU.)



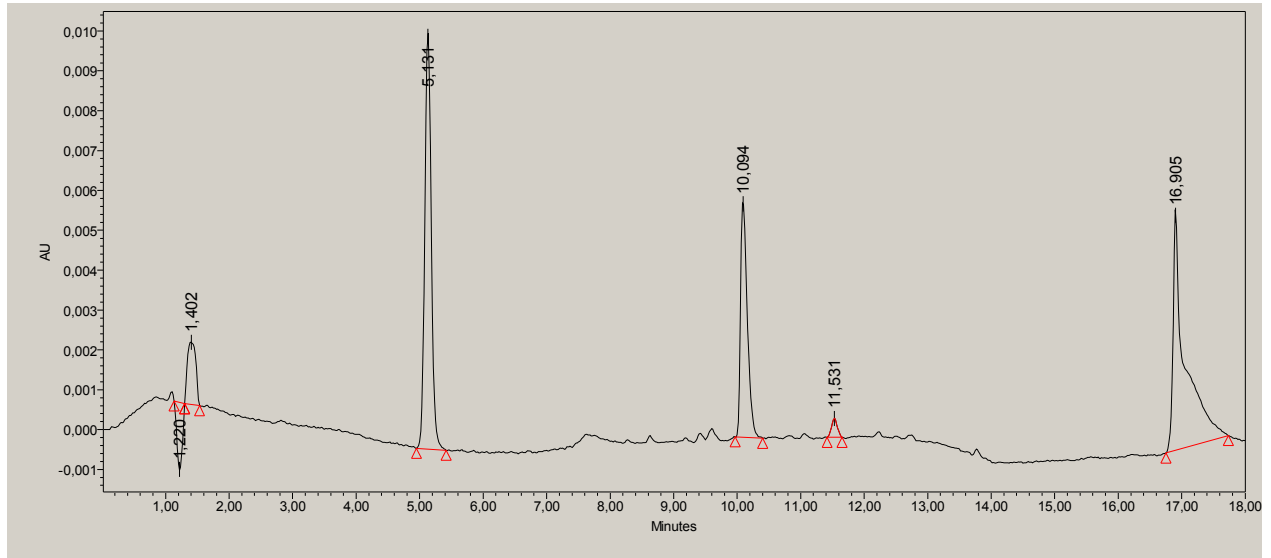
3. MMA, Methylmethacrylat

MMA zeigt 2 Banden bei den Retentionszeiten 1,816 min und 6,656 min. Die Höhe der Banden liegt bei 2375 AU und 3248 AU.



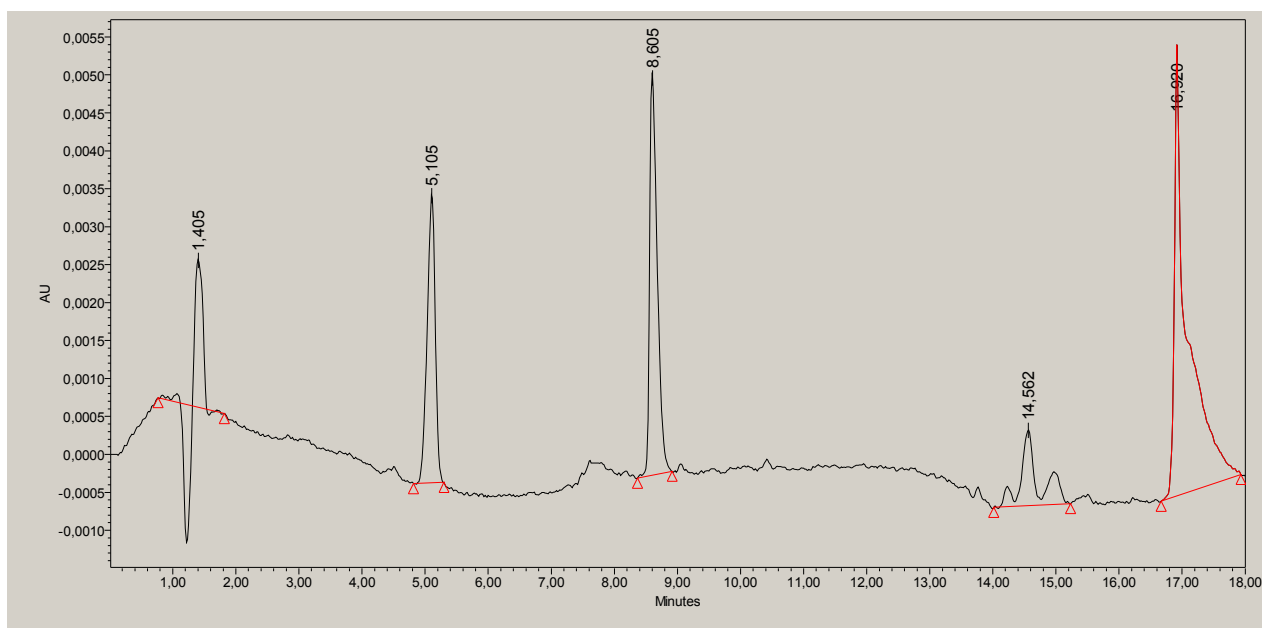
4. BDDMA

BDDMA zeigt 2 Banden bei den Retentionszeiten 5,131 min und 10,094 min. Die Höhe der Banden liegt bei 10395 AU, 5996 AU. (Die Bande bei 11,531 min hat weniger als tausend AU.)



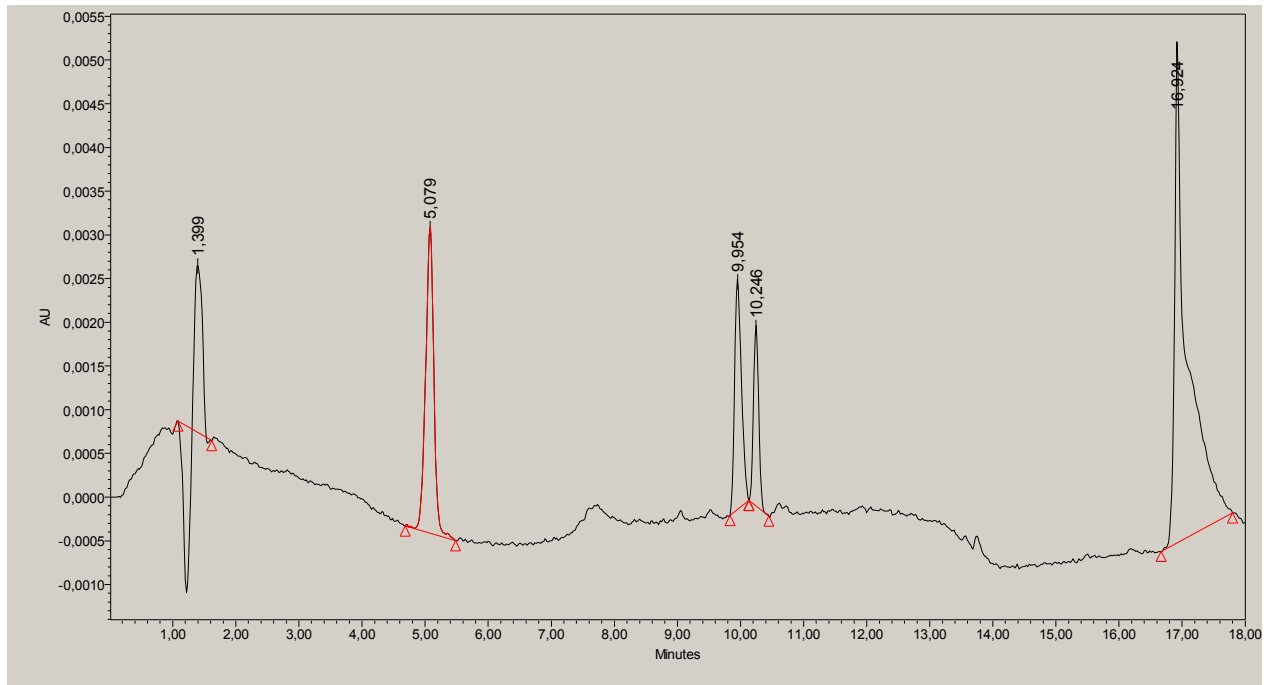
5. TEGDMA, Triethylenglycoldimethacrylat

TEGDMA zeigt 2 Banden bei den Retentionszeiten 5,105 min und 8,605 min. Die Höhe der Banden liegt bei 3796 AU und 5328 AU. (Die Bande bei 14,562 hat weniger als tausend AU.)



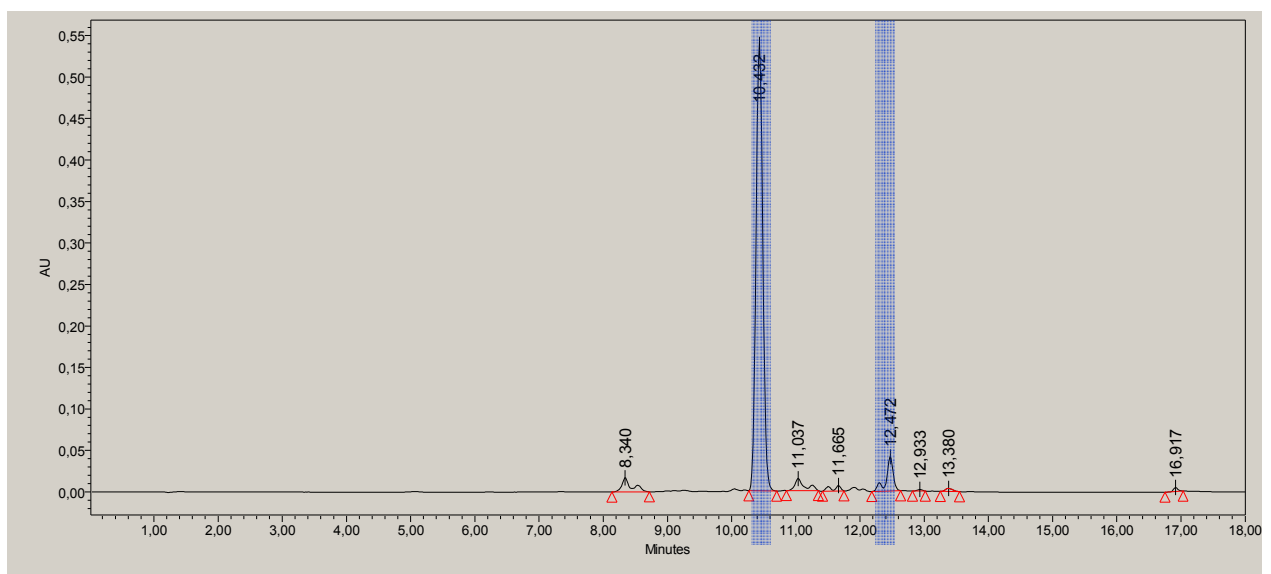
6. UDMA, Urethandimethacrylat

UDMA zeigt 3 Banden bei den Retentionszeiten 5,079 min, 9,954 min und 10,246 min. Die Höhe der Banden liegt bei 3506 AU, 2633 AU und 2053 AU.



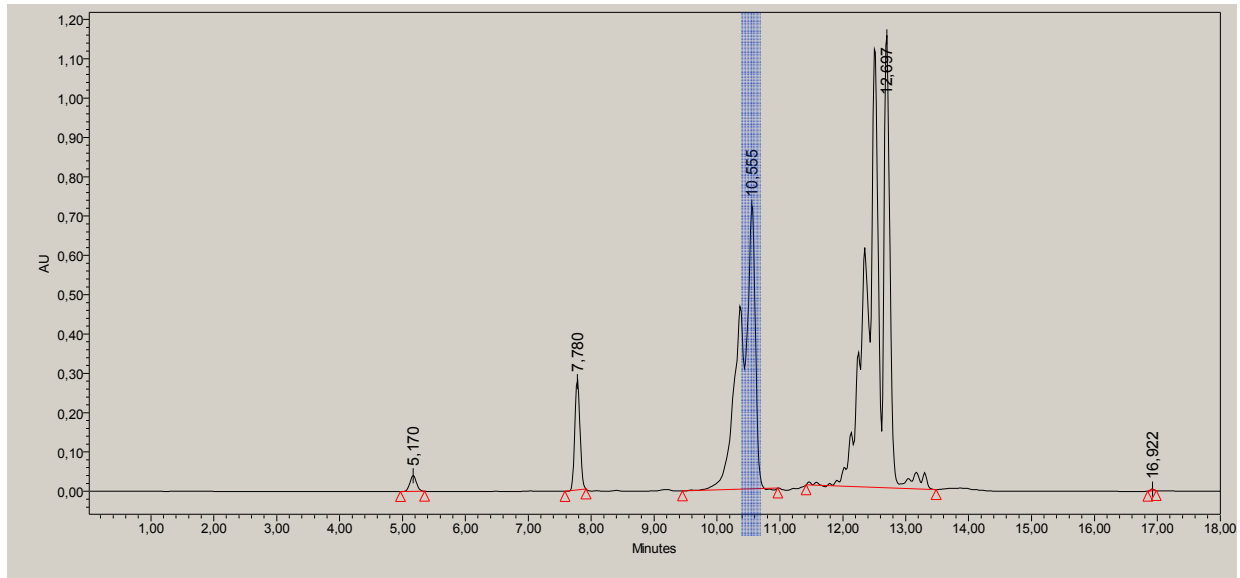
7. Bis-GMA, Bisphenol-A-Glycidylmethacrylat

Bis-GMA zeigt 7 Banden bei den Retentionszeiten 8,340 min, 10,432 min, 11,037 min, 11,665 min, 12,472 min, 12,933 min und 13,380 min. Die Höhe der Banden liegt bei 16826 AU, 539271 AU, 14673 AU, 6616 AU, 41248 AU, 1812 AU und 3432 AU.



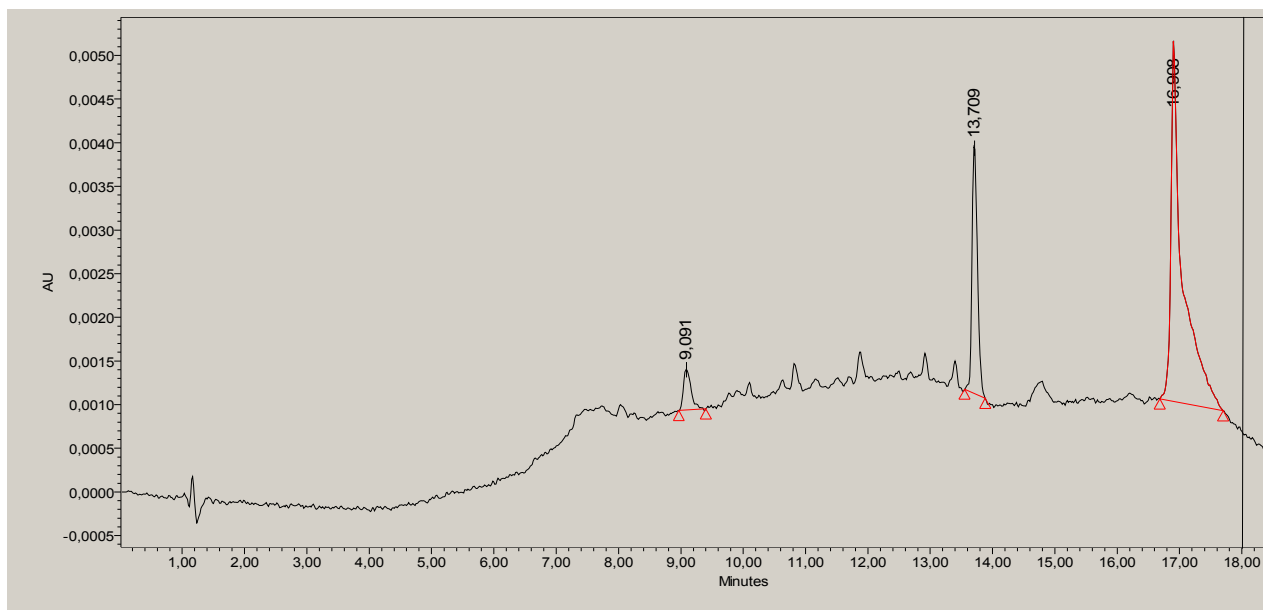
8. Ethoxy Bis-MA, Ethoxyliertes Bisphenol-A-Dimethacrylat

Ethoxy Bis-MA zeigt 4 Banden bei den Retentionszeiten 5,170 min, 7,780 min, 10,555 min und 12,697 min. Die Höhe der Banden liegt bei 40195 AU, 277283 AU, 719485 AU und 1150815 AU.



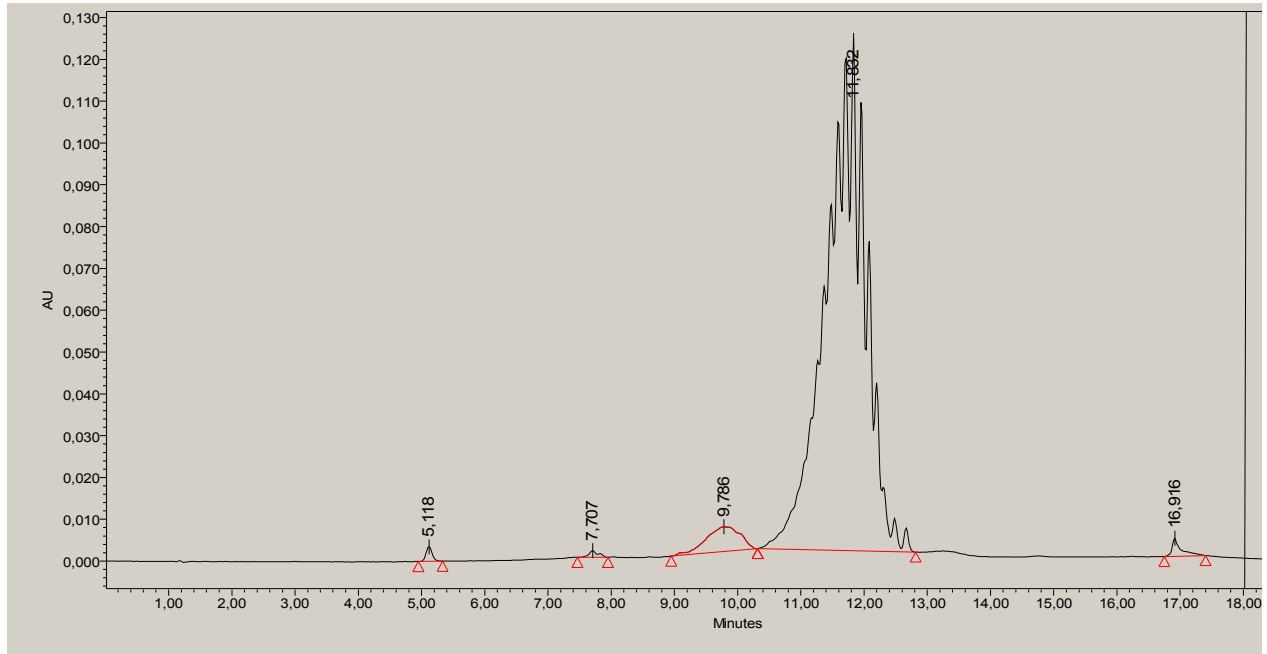
9. D₃MA, 1, 12 - Dodecanediol Dimethacrylate

D₃MA zeigt 1 Bande bei der Retentionszeit 13,709 min. Die Höhe der Bande liegt bei 2858 AU.



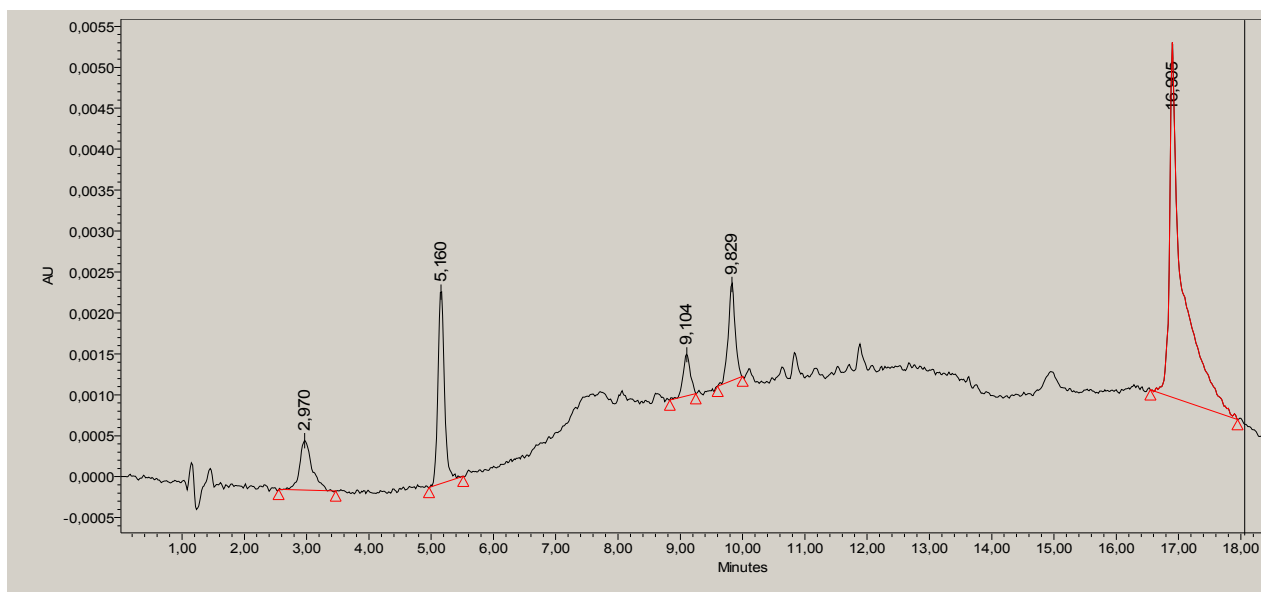
10. Ethoxy(10)Bis-MA

Ethoxy(10)Bis-MA zeigt 4 Banden bei den Retentionszeiten 5,118 min, 7,707 min, 9,786 min und 11,832 min. Die Höhe der Banden liegt bei 3495 AU, 1569 AU, 5919 AU und 121828 AU.



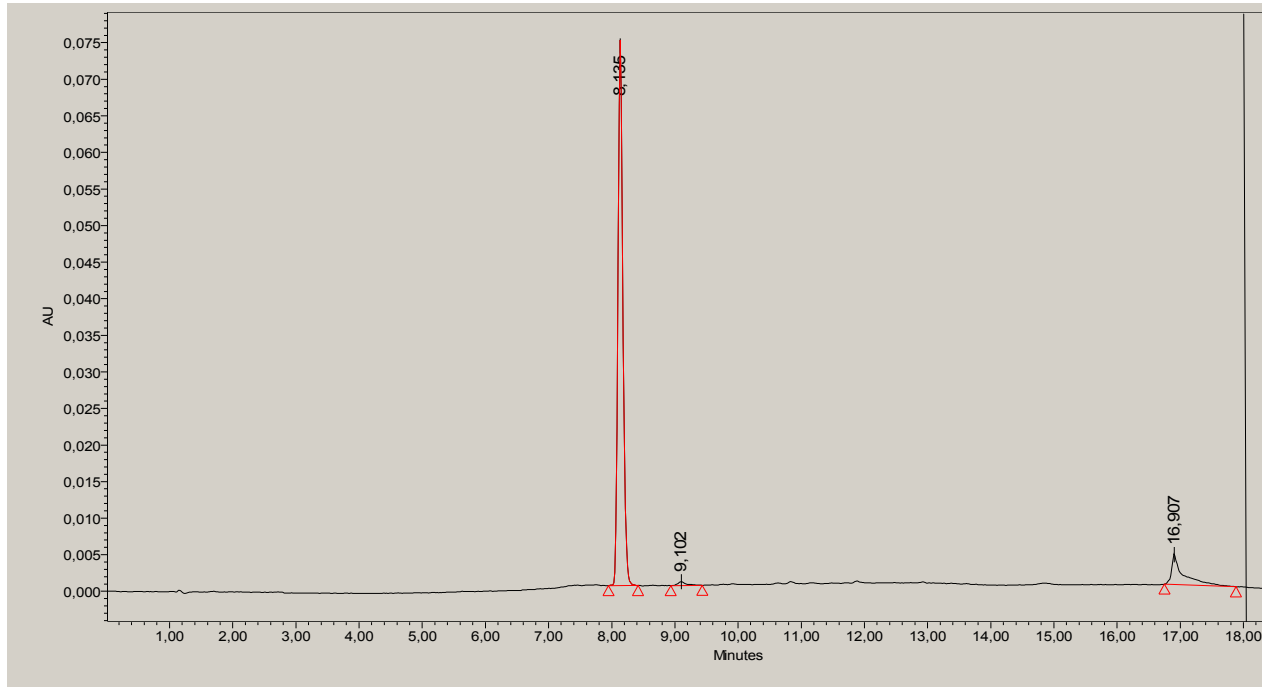
11. HEMA, 2-Hydroxyethylmethacrylat

HEMA zeigt 2 Banden bei den Retentionszeiten 5,160 min und 9,829 min. Die Höhe der Banden liegt bei 2356 AU und 1183 AU. (Die beiden Banden bei 2,970 min und 9,104 min haben weniger als tausend AU.)



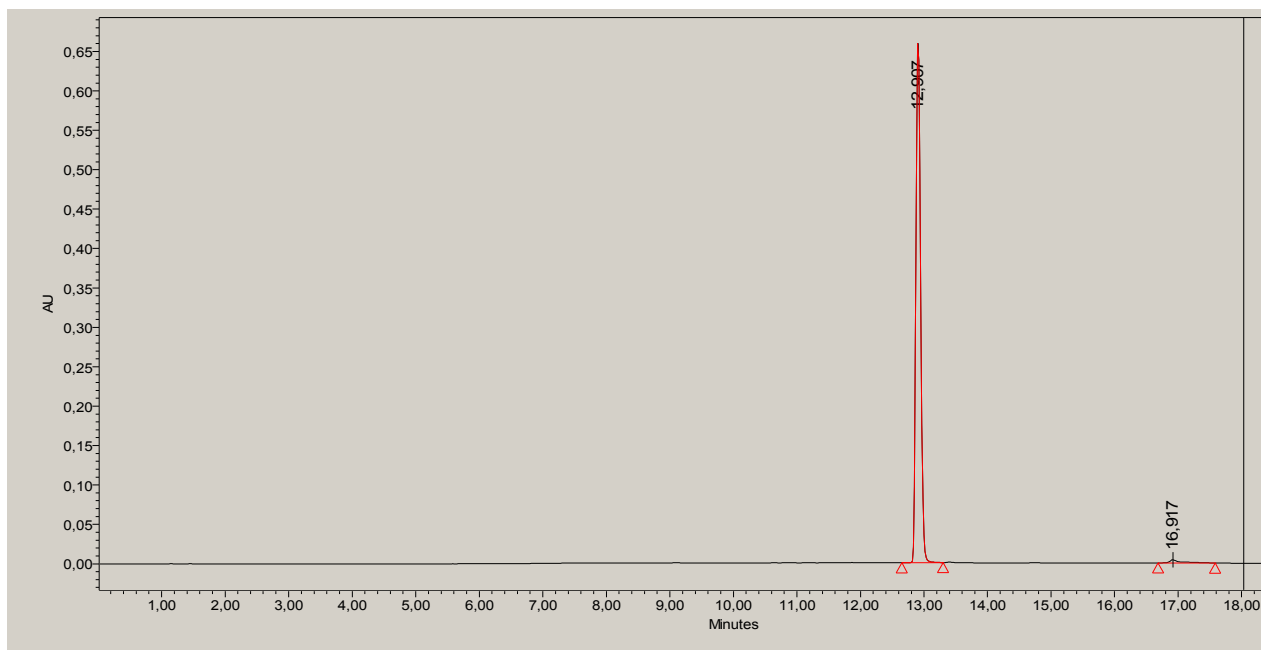
12. Campherchinon

Campherchinon zeigt 1 Bande bei der Retentionszeit 8,135 min. Die Höhe der Bande liegt bei 73890 AU. (Die Bande bei 9,102 min hat weniger als tausend AU.)



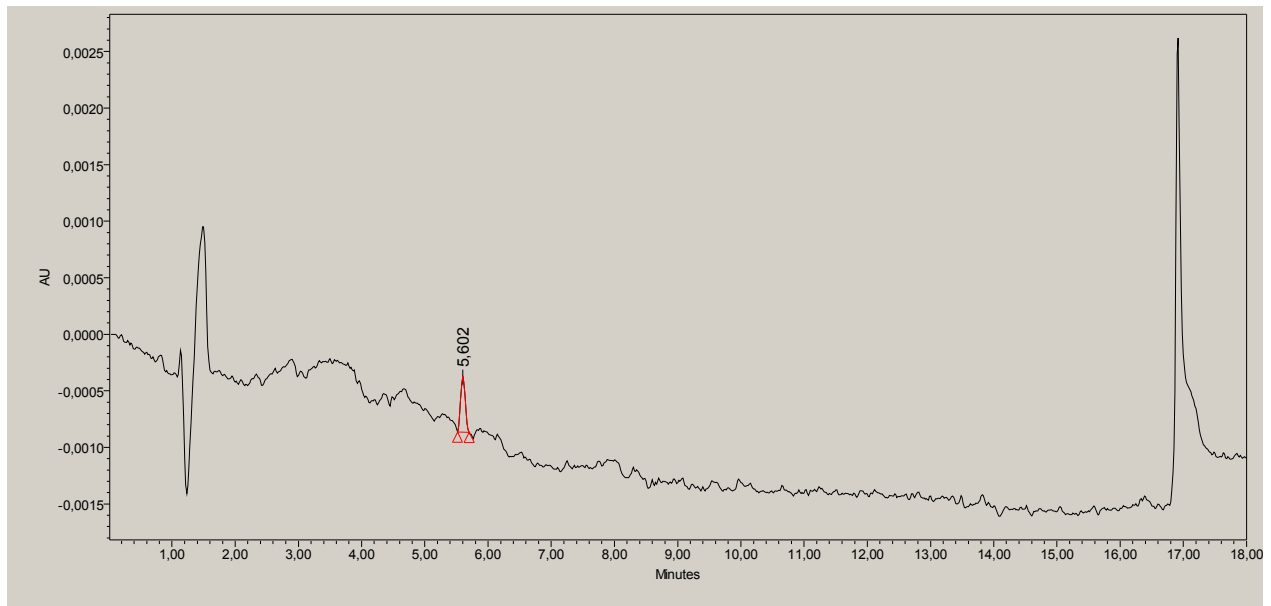
13. BHT

BHT zeigt 1 Bande bei der Retentionszeit 12,907 min. Die Höhe der Bande liegt bei 661120 AU.



14. Puffer A (Reinstwasser mit Ameisensäure und TEAF)

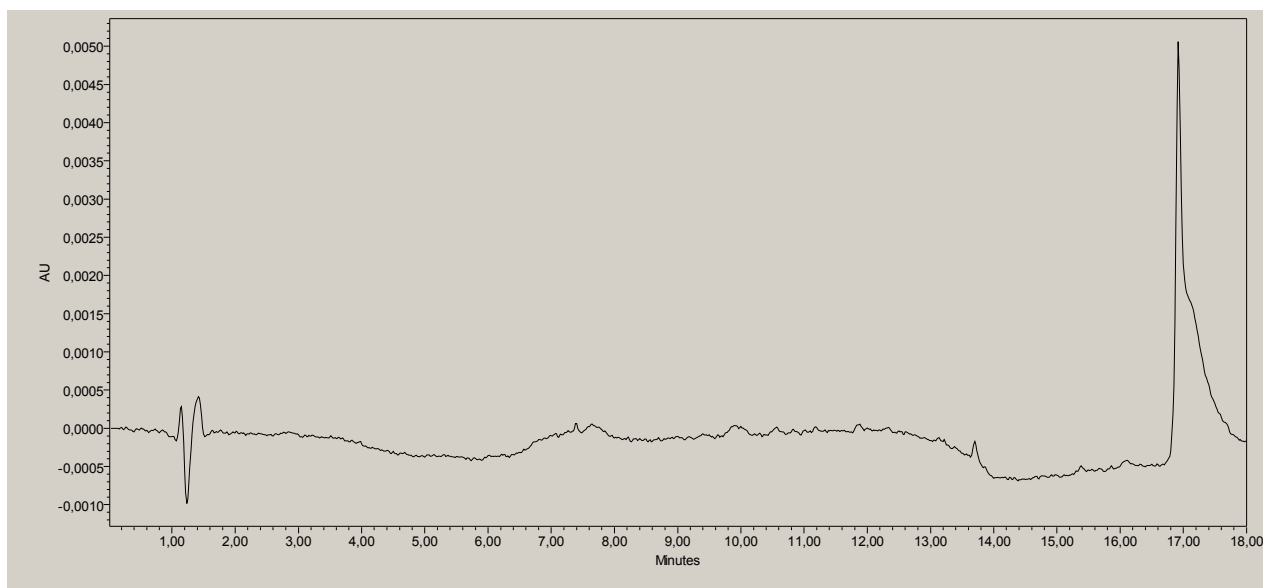
Puffer A zeigt 3 Banden bei den Retentionszeiten von ca. 1,22 min, von ca. 1,40 min und von ca. 16,90 min. (Die Bande bei 5,602 hat weniger als tausend AU.)



Neben Acetonitril wird auch der andere Bestandteil der mobilen Phase auf Rückstände untersucht. Beim Puffer A findet sich außer dem negativen und positiven Peak (ca. 1,22 min, ca. 1,40 min) und dem Spülpeak bei ca. 16,90 min noch ein Peak bei 5,602 min. Dieser Peak bzw. diese Verunreinigung ist wegen seiner Geringfügigkeit zu vernachlässigen.

15. Puffer B bzw. Acetonitril

Acetonitril zeigt 3 Banden bei den Retentionszeiten von ca. 1,22 min, von ca. 1,40 min und von ca. 16,90 min.



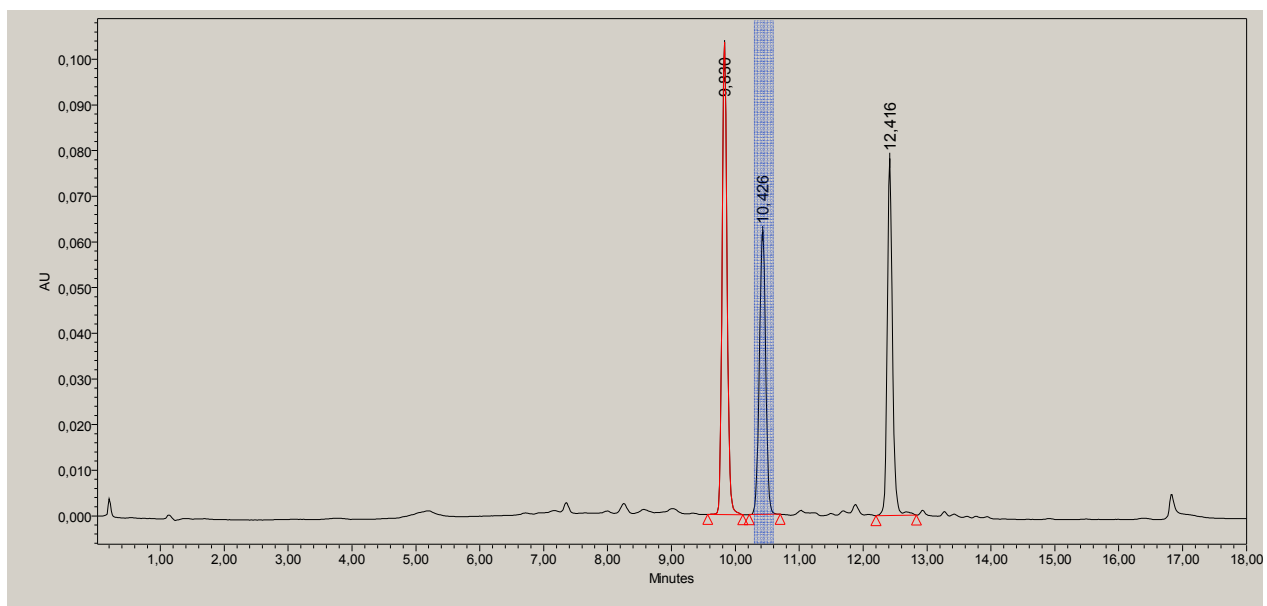
Bei der HPLC muss eine Leerprobe als Referenz vorliegen. Für diese Probe werden in das braune Glasfläschchen mit Micro-Insert 100 µl Acetonitril gegeben, das aus der gleichen Flasche wie der Puffer B der mobilen Phase stammt. Man erkennt auf dem oberen Diagramm die beiden Peaks, die auf jeder Messung zu sehen sind. Da sonst aber keine andere Substanz detektiert wurde, ist der Peak bei ca. 16,9 min der höchste mit ca. 0,0050 AU. Man kann keine Verunreinigung in dieser Probe bzw. in dem Acetonitril finden, das sowohl als Teil der mobilen Phase als auch als Lösungsmittel für die einzelnen Proben verwendet wurde.

5.2 HPLC-Diagramme der Monomere der Füllungsmaterialien

Bei den folgenden Diagrammen ist auf der X-Achse die Retentionszeit in Minuten und auf der Y-Achse die Absorptionseinheiten in AU angegeben. Alle Messungen sind bei einer Wellenlänge von 290 nm durchgeführt worden. Die Ausschläge bei ca. 1,22 min, bei ca. 1,40 min und bei ca. 16,90 min werden nicht erwähnt. Außerdem werden Peaks unter tausend AU nicht ausgewertet. Die blauen Balken zeigen eine Übereinstimmung mit einem Monomer.

1. Admira

Admira zeigt 3 Banden bei den Retentionszeiten 9,830 min, 10,426 min und 12,416 min. Die Höhe der Banden liegt bei 102626 AU, 62043 AU und 77007 AU.

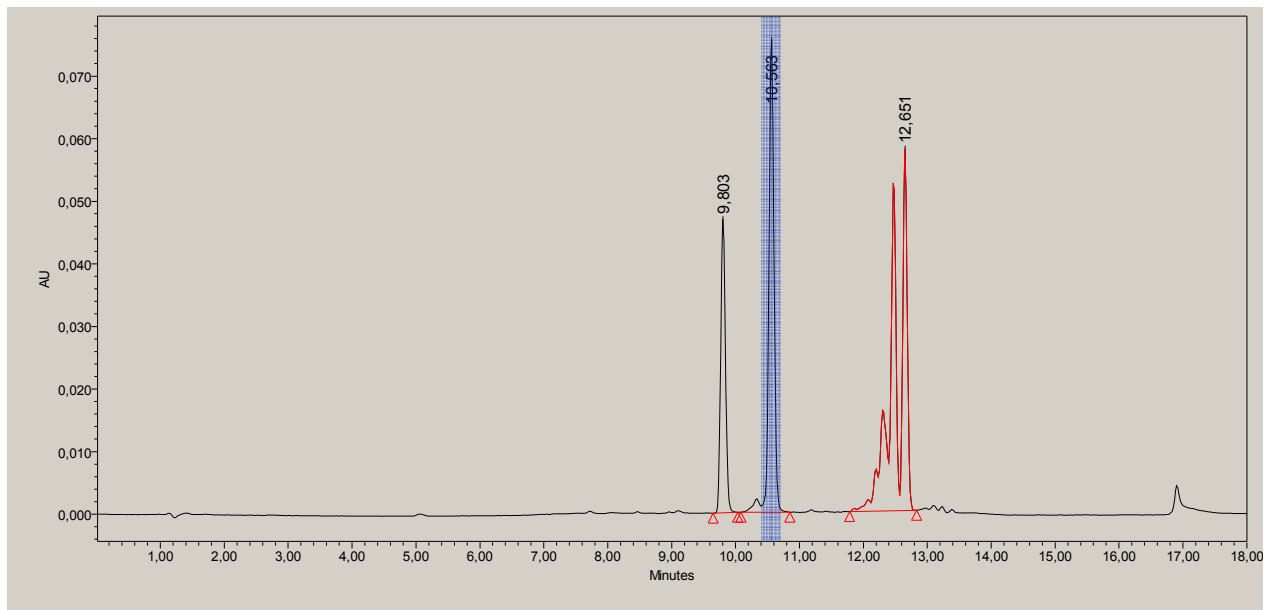


Laut Hersteller enthält Admira Bis-GMA (5-10 Gew.-%[73]), Diurethandimethacrylat (5-10 Gew.-%[73]), BHT und TEGDMA [23]. Es kann nur ein Peak der Analyse von Bis-

GMA mit der Retentionszeit von 10,432 min dem Peak von Admira mit 10,426 zugeordnet werden.

2. Ceram X

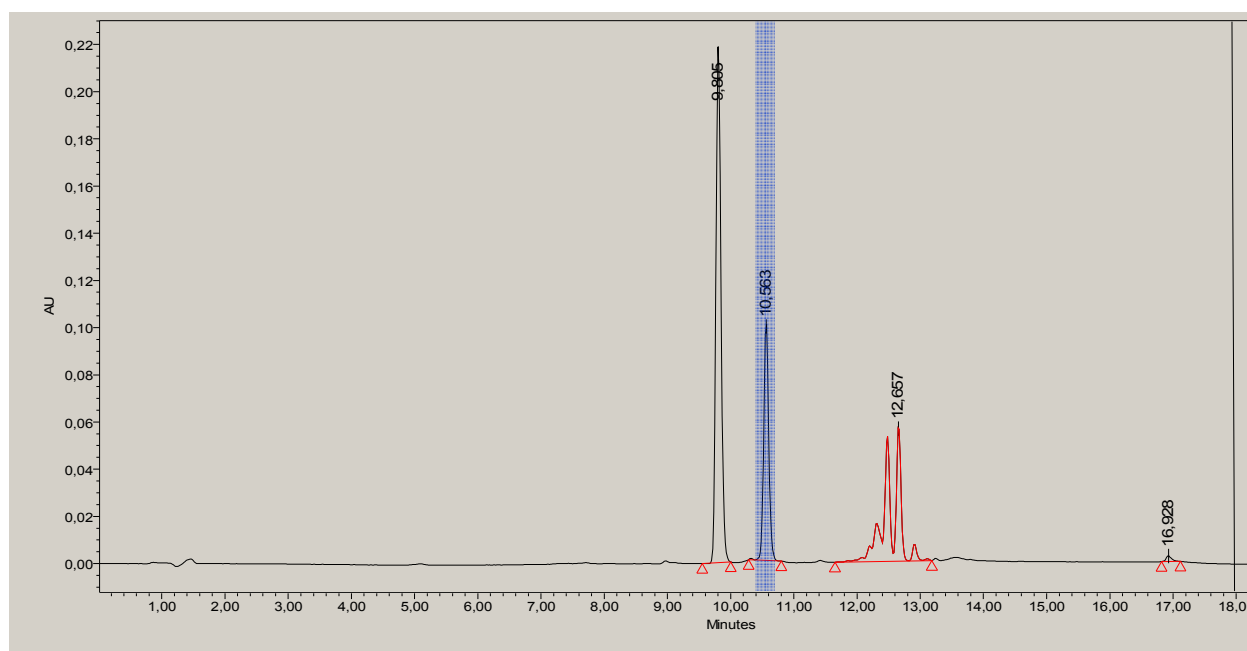
Ceram X zeigt 3 Banden bei den Retentionszeiten 9,803 min, 10,563 min und 12,651 min. Die Höhe der Banden liegt bei 46460 AU, 74980 AU und 56744 AU.



Die Firma Dentsply gibt den Inhalt der Matrix nur allgemein mit Dimethacrylat-Harz an [20]. Laut Analyse stimmt ein Peak von Ethoxy Bis-MA (10,555 min) mit einem von Ceram X (10,563 min) überein.

3. Dyract eXtra

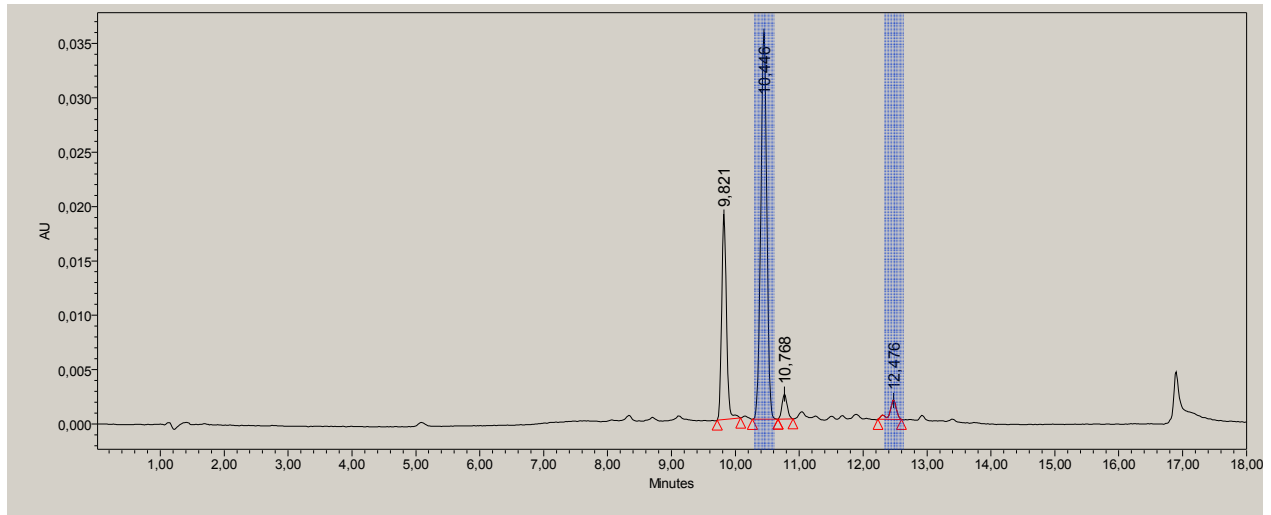
Dyract eXtra zeigt 3 Banden bei den Retentionszeiten 9,805 min, 10,563 min und 12,657 min. Die Höhe der Banden liegt bei 218188 AU, 99537 AU und 56705 AU.



Interessante Inhaltsstoffe sind Urethandimethacrylat (UDMA), Triethylenglycol-dimethacrylat (TEGDMA), Campherchinon und Butylhydroxytoluol (BHT) [12, 21]. Ein Peak von Ethoxy Bis-MA (10,555 min) entspricht dem Peak (10,563 min) von Dyract eXtra. Obwohl es sich bei Ceram X und Dyract eXtra um zwei komplett unterschiedliche Füllungsmaterialien handelt, das erste ist ein Komposit auf Ormocer-Basis und das zweite ein Kompomer, hat der Hersteller Dentsply den gleichen Monomermix mit minimal anderen Konzentrationen verwendet.

4. Enamel Plus HFO

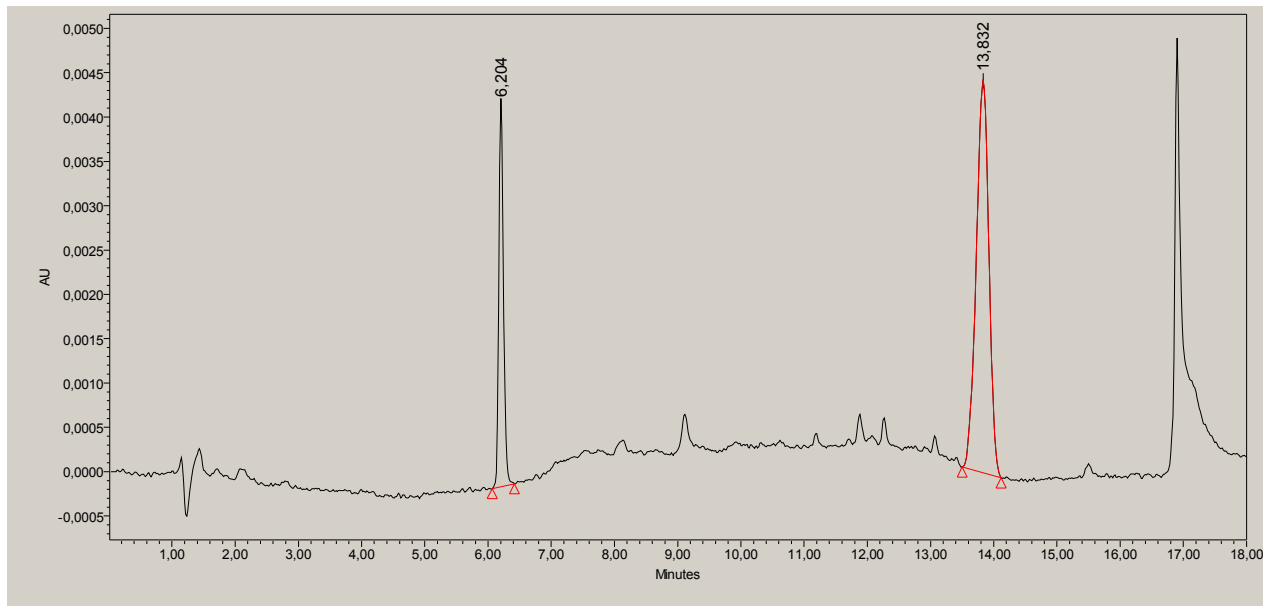
Enamel Plus HFO zeigt 4 Banden bei den Retentionszeiten 9,821 min, 10,446 min, 10,768 min und 12,476 min. Die Höhe der Banden liegt bei 18813 AU, 35468 AU, 2282 AU und 1784 AU.



Das Komposit besteht unter anderem aus 1,4-Butandiolmethacrylate, Urethandimethacrylat und Bis-GMA [74]. Zwei Peaks des Bis-GMA Monomers (10,432 min und 12,472 min) stimmen mit den Peaks (10,446 min und 12,476 min) von Enamel Plus HFO überein.

5. Filtek Silorane

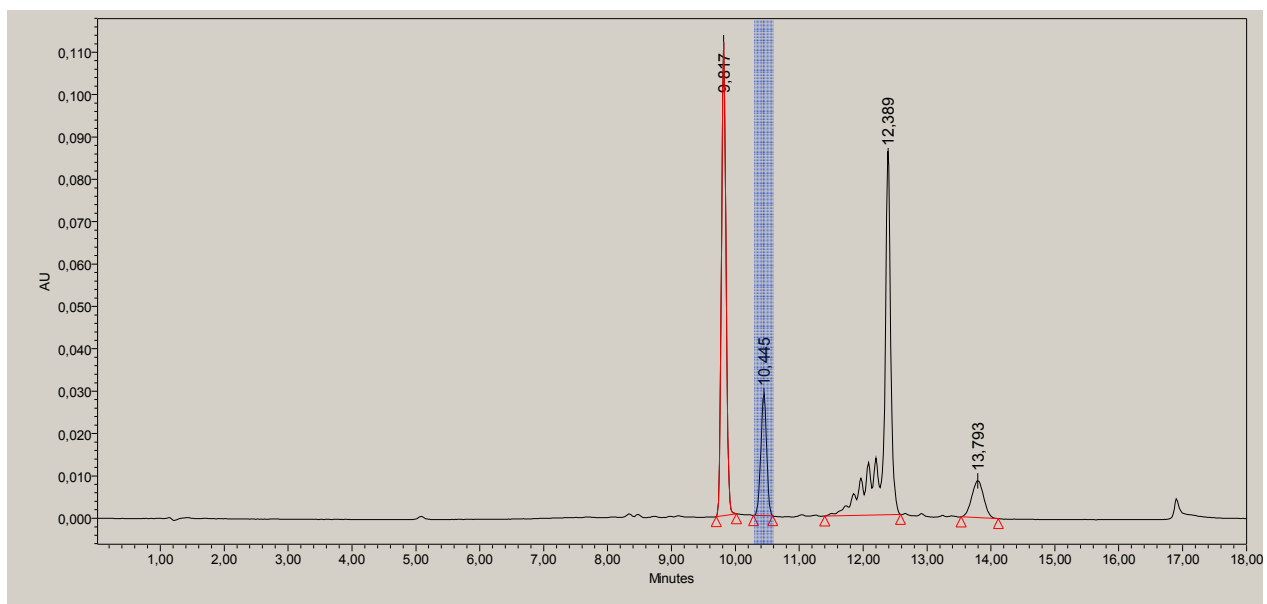
Filtek Silorane zeigt 2 Banden bei den Retentionszeiten 6,204 min und 13,832 min. Die Höhe der Banden liegt bei 4332 AU und 4390 AU.



Bei diesem Diagramm sieht man die geringe Peakhöhe der beiden Ausschläge. Das spricht für eine sehr geringe Konzentration der beteiligten Substanzen. Da es sich bei diesem Material um eine neue Art von Matrix handelt, ist es nicht überraschend, dass kein Monomer diesem Diagramm zugeordnet werden kann.

6. Filtek Supreme XTE

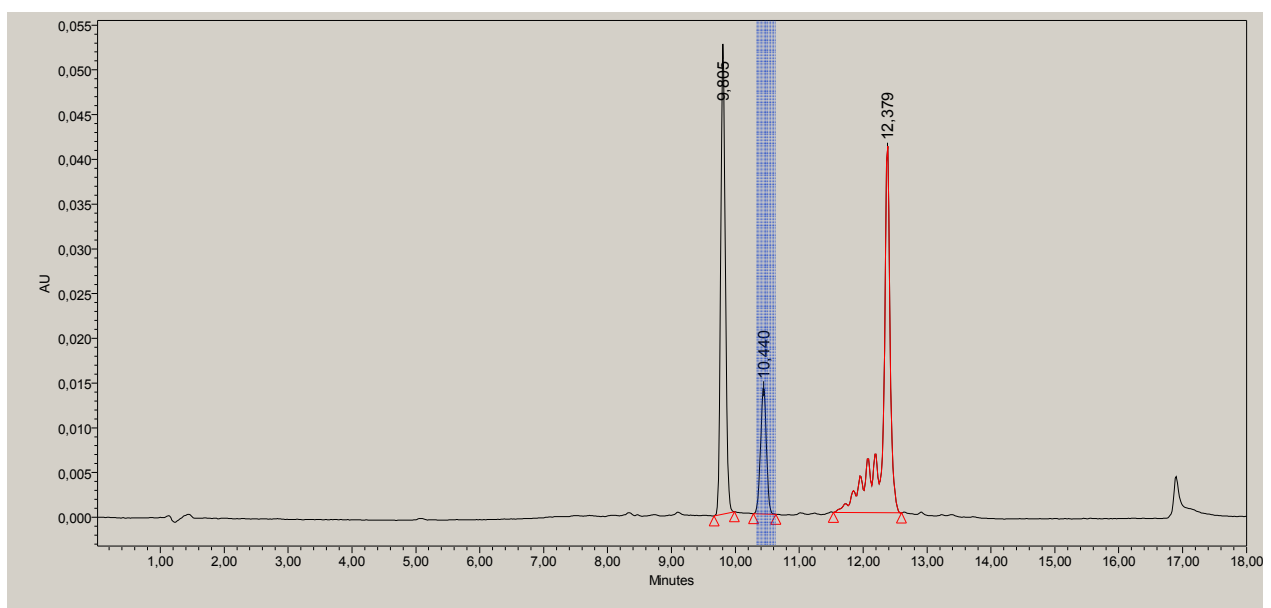
Filtek Supreme XTE zeigt 4 Banden bei den Retentionszeiten 9,817 min, 10,445 min, 12,389 min und 13,793 min. Die Höhe der Banden liegt bei 110198 AU, 28554 AU, 85588 AU und 8677 AU.



Die Firma 3M ESPE nennt Urethandimethacrylat (UDMA 1-10 Gew.-%), Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat (Bis-GMA 1-10 Gew.-%), Ethoxyliertes Bisphenol-A-Dimethacrylat (SR348C 1-10 Gew.-%), 2,2-Ethylendioxydiethyldimethacrylat (TEGDMA <5 Gew.-%) und 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol (BHT <5 Gew.-%) als Inhaltsstoffe [133]. Es kann ein Peak von Bis-GMA (10,432 min) dem Material Filtek Supreme XTE (10,445 min) zugeordnet werden. Wie bereits die Firma Dentsply verwendet auch 3M ESPE bei ihren Kunststoffen Filtek Supreme XTE und Filtek Z 250 annähernd die gleiche Kompositmischung. Nur der Peak bei 13,793 min ist bei dem HPLC-Spektrum des Nachfolgeprodukts Filtek Supreme XTE neu.

7. Filtek Z250

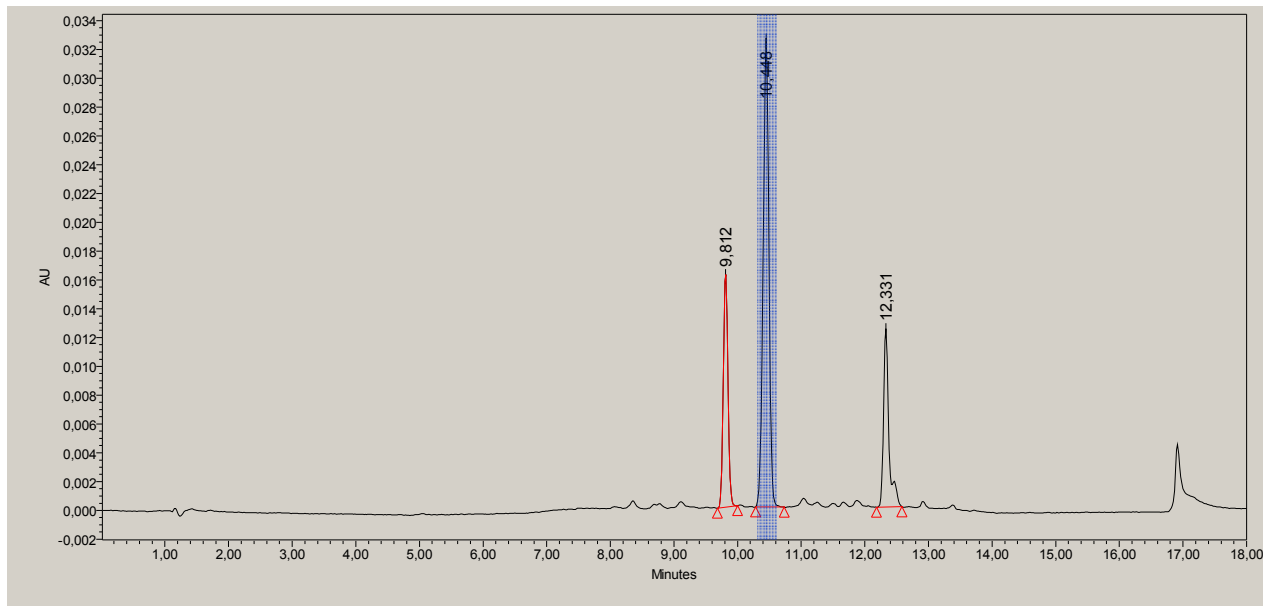
Filtek Z250 zeigt 3 Banden bei den Retentionszeiten 9,805 min, 10,440 min und 12,379 min. Die Höhe der Banden liegt bei 52181 AU, 14121 AU und 40925 AU.



Identisches Diagramm zu Filtek Supreme XTE bis auf den Peak bei 13,793 min, der bei dieser Analyse nicht gefunden wird.

8. Grandio

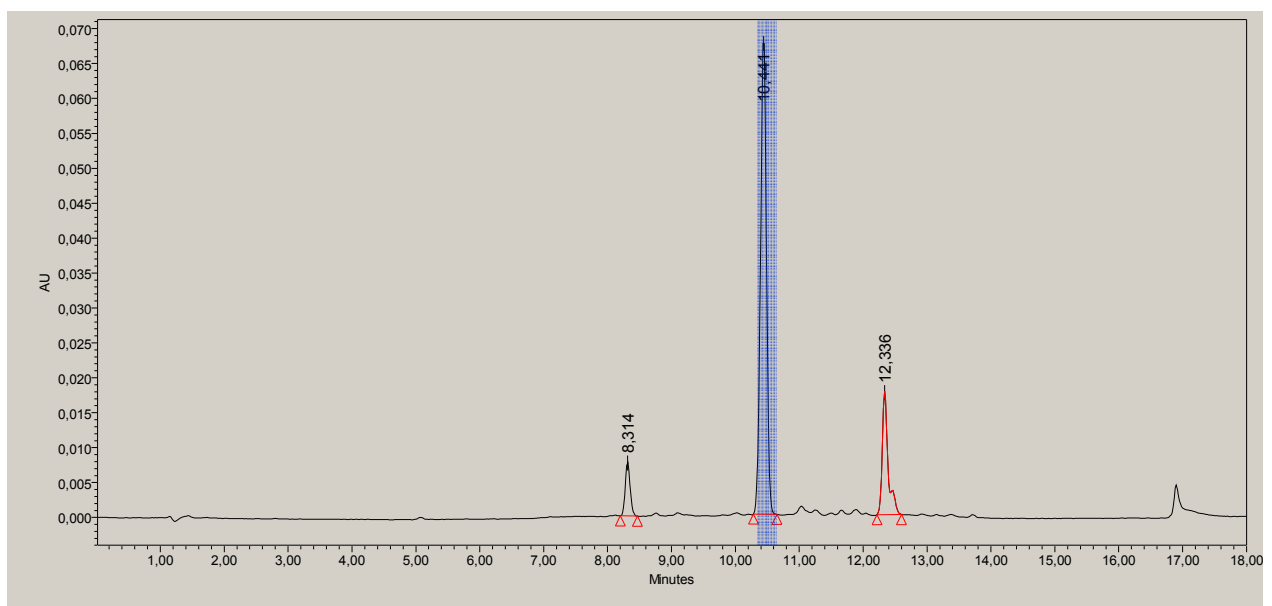
Grandio zeigt 3 Banden bei den Retentionszeiten 9,812 min, 10,448 min und 12,331 min. Die Höhe der Banden liegt bei 16083 AU, 32270 AU und 12219 AU.



Bis-GMA, BHT und TEGDMA sind Bestandteile von Grandio [24]. Es kann nur ein Peak der Analyse von Bis-GMA mit der Retentionszeit von 10,432 min dem Peak von Grandio mit 10,448 zugeordnet werden. Die ersten beiden Peaks sind mit dem Produkt Admira gleich. In beiden Fällen ist die Herstellungsfirma VOCO GmbH.

9. Heliomolar

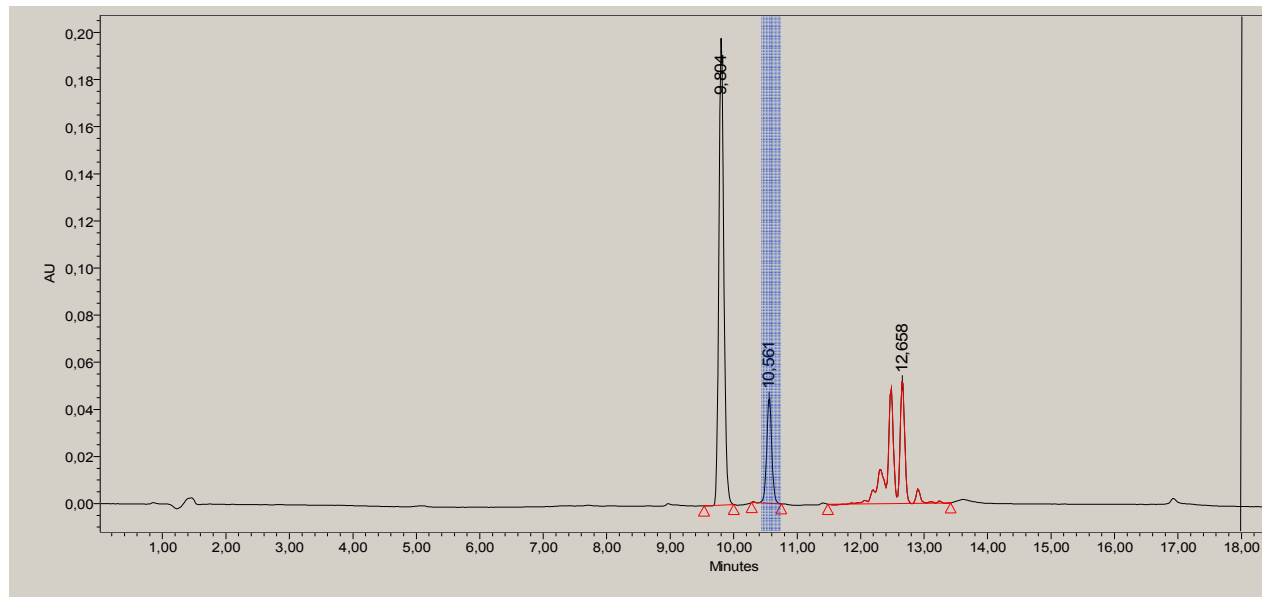
Heliomolar zeigt 3 Banden bei den Retentionszeiten 8,314 min, 10,441 min und 12,336 min. Die Höhe der Banden liegt bei 7525 AU, 67875 AU und 17485 AU.



Das Komposit enthält Bis-GMA (10-25 Gew.-%), Urethandimethacrylat (2,5-10 Gew.-%) und Decandioldimethacrylat (3 Gew.-%) [28]. Der zweite Peak bei 10,441 min entspricht einem Peak von Bis-GMA (10,432 min).

10. QuiXfil

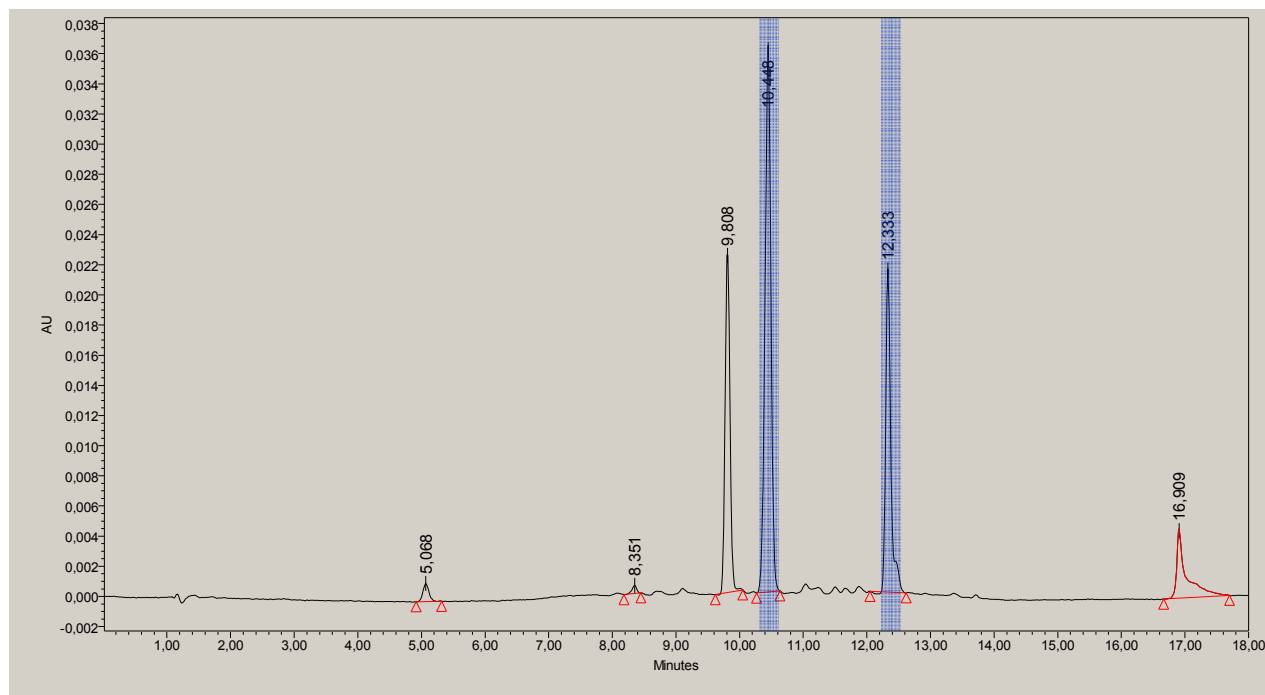
QuiXfil zeigt 3 Banden bei den Retentionszeiten 9,804 min, 10,561 min und 12,658 min. Die Höhe der Banden liegt bei 196700 AU, 44460 AU und 51676 AU.



Das Komposit QuiXfil enthält Dimethacrylat (TEGDMA), Di- und Trimethacrylatharze, Carbonsäure-modifiziertes Dimethacrylat, Butylhydroxytoluol (BHT) und Campherchinon. Laut Analyse stimmt ein Peak von Ethoxy Bis-MA (10,555 min) mit einem von Ceram X (10,561 min) überein. Die Monomerbestandteile von QuiXfil sind mit denen von Ceram X und Dyract eXtra gleich. Alle drei Produkte werden von der Firma Dentsply hergestellt.

11. Tetric EvoCeram

Tetric EvoCeram zeigt 4 Banden bei den Retentionszeiten 5,068 min, 9,808 min, 10,448 min und 12,333 min. Die Höhe der Banden liegt bei 1189 AU, 22590 AU, 36069 AU und 21182 AU.



Die Firma Ivoclar Vivadent gibt den Anteil von Urethandimethacrylat und Bis-GMA mit jeweils 2,5-10 Gew.-% an. Der Peak bei 10,448 min entspricht einem Peak von Bis-GMA (10,432 min). Die Peaks bei 10,448 min und 12,333 min gibt es auch im Diagramm des Schwesterprodukts Heliomolar. Auch die Firma Ivoclar Vivadent gestaltet die Basismonomere für mehrere ihrer Produkte fast identisch.

5.3 Zusammenfassung aller HPLC-Messergebnisse:

	1	5	6	7	8	9	10	11	12	13
HDDMA		5,121 (2270)						11,438 (2554)		
TMPTMA		5,147 (9877)						11,410 (6348)		
MMA	1,816 (3093)		6,656 (24099)							
BDDMA		5,131 (10395)					10,094 (5996)			
TEGDMA		5,105 (3796)			8,605 (5328)					
UDMA		5,079 (3506)				9,954 (2053)	10,246 (5703)			
Bis-GMA					8,340 (16826)		10,432 (539271)	11,037 (14673) 11,665 (6616)	12,472 (41248) 12,933 (1812)	13,380 (3432)
Ethoxy Bis-MA		5,170 (40195)		7,780 (277283)			10,555 (719485)		12,697 (1150815)	
D₃MA										13,709 (2858)
Ethoxy(10) Bis-MA		5,118 (3495)		7,707 (1569)		9,786 (5919)		11,832 (121828)		
HEMA		5,160 (2356)				9,829 (1183)				
Campher- chinon					8,135 (73890)					
BHT									12,907 (661120)	

1. Zeile: Zeit in Minuten; 1. Spalte: verschiedene Materialien;

Wert ohne Klammer: Retentionszeit in Minuten; Wert mit Klammer: die jeweilige Absorptionsstärke in AU

	5	6	8	9	10	12	13
Admira				9,830 (102626)	10,426 (62043)	12,416 (7707)	
Ceram X				9,803 (46460)	10,563 (74980)	12,651 (56744)	
Dyract eXtra				9,805 (218188)	10,563 (99537)	12,657 (56705)	
Enamel Plus HFO				9,821 (18813)	10,446 (35468) 10,768 (2282)	12,476 (1784)	
Filtek Silorane		6,204 (4332)					13,832 (4390)
Filtek Supreme XTE				9,817 (110198)	10,445 (28554)	12,389 (85588)	13,793 (8677)
Filtek Z250				9,805 (52181)	10,440 (14121)	12,379 (40925)	
Grandio				9,812 (16083)	10,448 (32270)	12,331 (12219)	
Heliomolar			8,314 (7525)		10,441 (67875)	12,336 (17485)	
QuiXfil				9,804 (196700)	10,561 (44460)	12,658 (51676)	
Tetric EvoCeram	5,068 (1189)			9,808 (22590)	10,448 (36069)	12,333 (21182)	

1. Zeile: Zeit in Minuten; 1. Spalte: verschiedene Materialien;

Wert ohne Klammer: Retentionszeit in Minuten; Wert mit Klammer: die jeweilige Absorptionsstärke in AU

Den Füllungsmaterialien Admira, Filtek Supreme XTE, Filtek Z250, Grandio, Heliomolar und Tetric EvoCeram konnten jeweils ein Peak des Monomers Bis-GMA nachgewiesen werden.

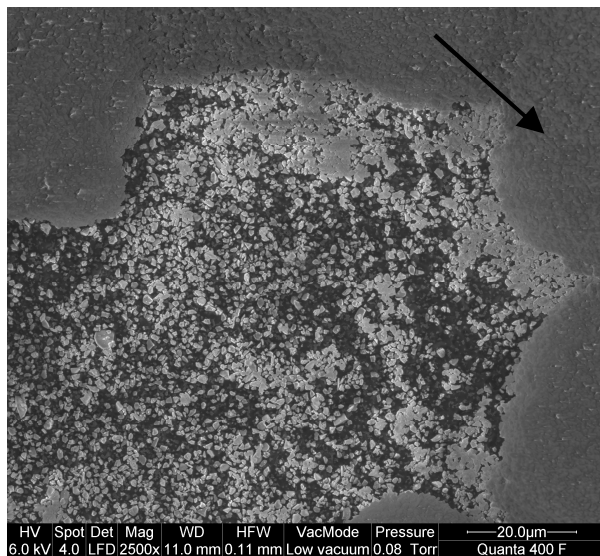
Mit dem Material Enamel Plus HFO stimmten zwei Retentionszeiten des Monomers Bis-GMA überein.

Die Füllungsmaterialien Ceram X, Dyract eXtra und QuiXfil, alle von der Firma Dentsply DeTrey, haben eine übereinstimmende Retentionszeit mit dem Monomer Ethoxy Bis-MA.

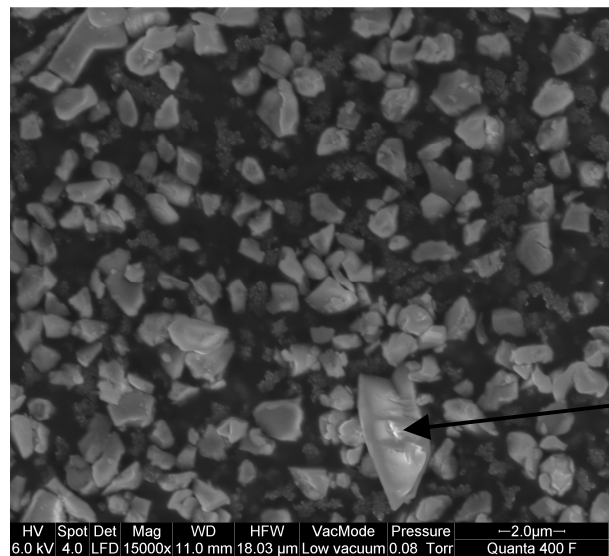
Dem Material Filtek Silorane konnte kein Monomer zugeordnet werden.

5.4 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen

1. Admira: Vergrößerung: 2500×



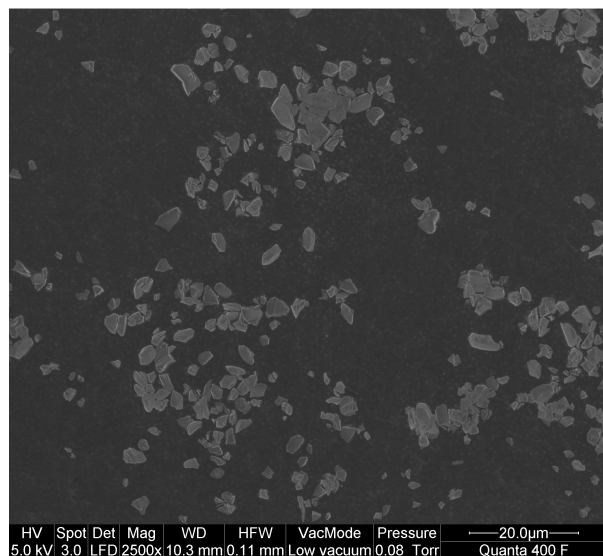
Vergrößerung: 15000×



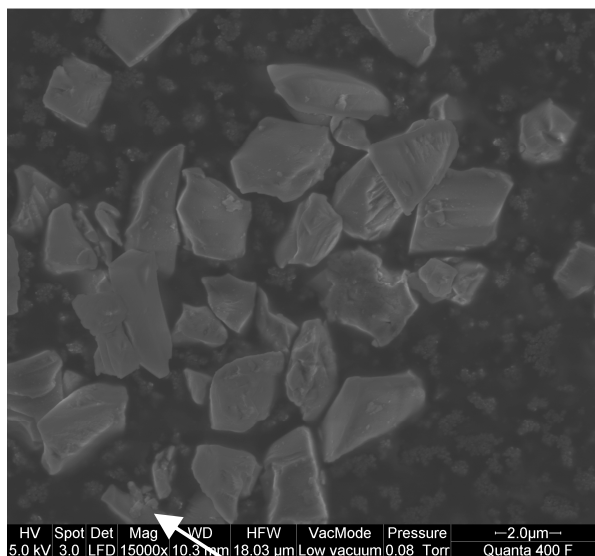
In dem oberen und rechten Randbereich des Bildes (2500-fache Vergrößerung) kann man die einzelnen Bestandteile nicht gut erkennen, da sich dort zu viele Füllkörper auf dem Probenhalter befinden. Deshalb wird für die 15000-fache Vergrößerung ein Bereich gewählt, auf dem weniger Teilchen sind, damit der Umriss und die Größe besser beurteilt werden können. Der Hersteller gibt für sein Produkt Admira einen 77%igen Gewichtsanteil an anorganischen Füllstoffen an. Es handelt sich um Mikrofüller mit einer ungefähren Größe von 0,7 µm. Auf der stärker vergrößerten Aufnahme sieht man Teilchen mit unregelmäßigem Umriss und rauer Oberfläche. Die Glasfüller haben in

dieser Probe eine breite Größenverteilung. Die kleinsten Füller haben ca. 50 nm Durchmesser, es gibt aber auch deutlich größere, wie das am unteren rechten Rand des Bildes mit über 2 µm Durchmesser [67].

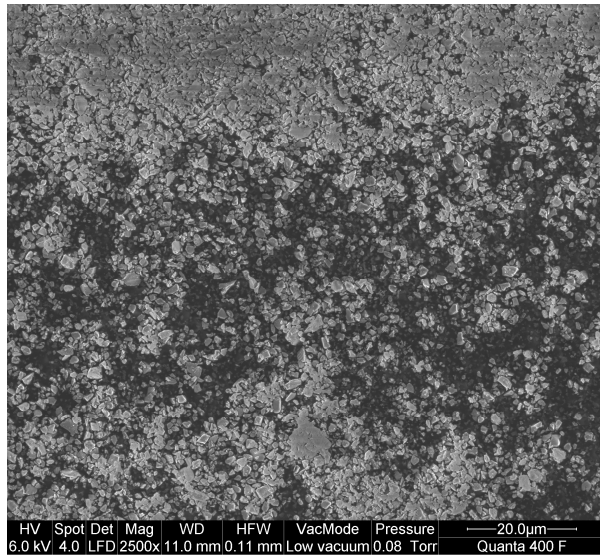
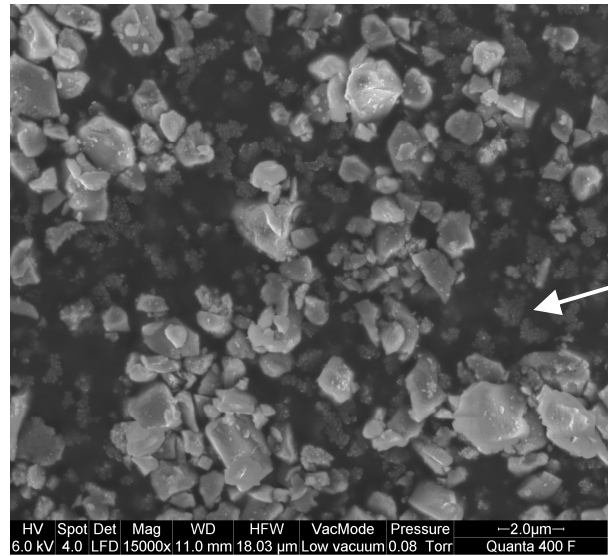
2. Ceram X: Vergrößerung: 2500×



Vergrößerung: 15000×

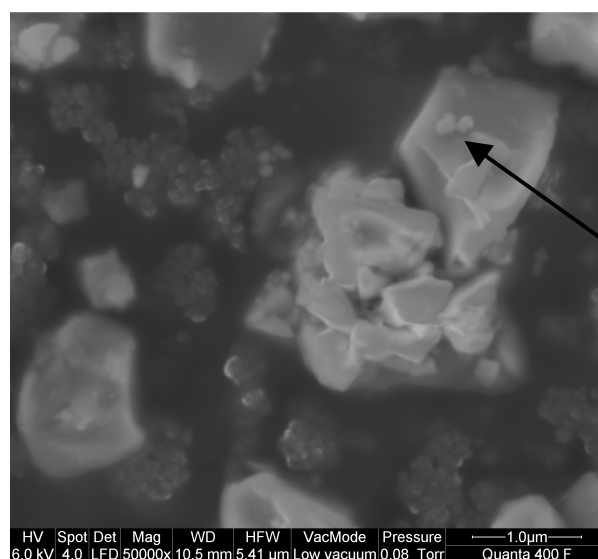
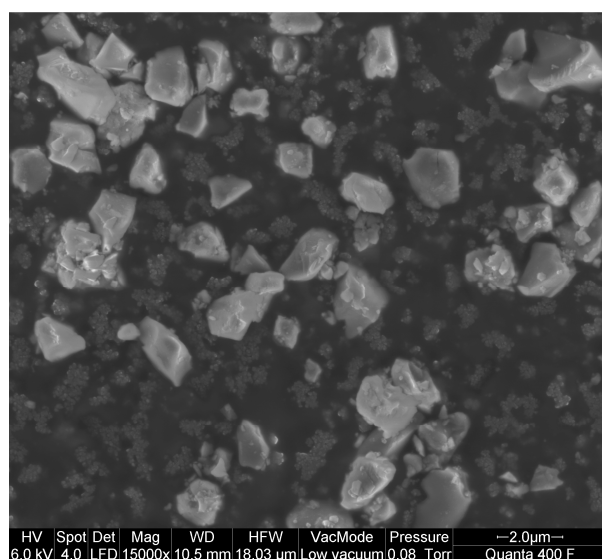


In der 2500-fachen Vergrößerung sieht man eine homogene Größenverteilung von ganz kleinen bis zu ca. 8 µm großen Glasfüllern. Die Füllkörper zeigen die für Glasfüller typischen unregelmäßigen, kantigen Oberflächen. Auf dem Bild kann man keine einzelnen übergroßen Glasteilchen finden. Die rechte Aufnahme zeigt, dass vor allem Glasfüller mit ca. 2-3 µm Längsdurchmesser den Hauptteil der Füller bilden. Man erkennt aber auch wenige vereinzelte Nanoteilchen, zum Beispiel am linken unteren Bildrand.

3. Dyract eXtra: Vergrößerung: 2500×**Vergrößerung: 15000×**

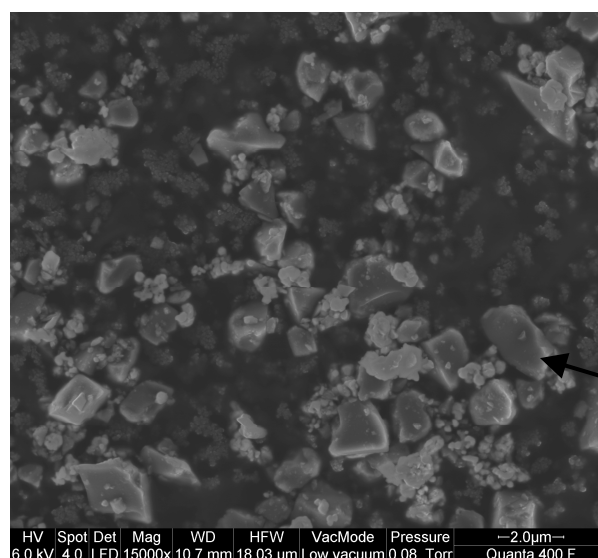
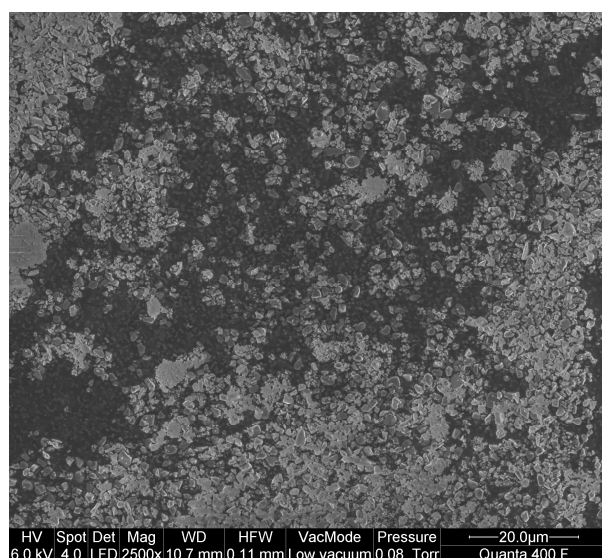
Man erkennt in der 2500-fachen Vergrößerung keine großen Füllkörper im Material Dyract eXtra. In der 15000-fachen Vergrößerung sieht man sowohl kleinere als auch größere unregelmäßig geformte, kantige Füllkörper. Laut Hersteller liegt die mittlere Partikelgröße des Glasfüllers bei $0,8\text{ }\mu\text{m}$. Bei dieser Aufnahme beobachtet man sehr gut die ca. 150 nm großen hochdispersen Siliziumdioxidteilchen. Die agglomerierten Siliziumdioxidteilchen (siehe Pfeil) sind nicht Teil der Probe, sondern gehören zur Beschichtung des Probenhalters [12].

4. Enamel Plus HFO: Vergrößerung: 15000× und 50000×



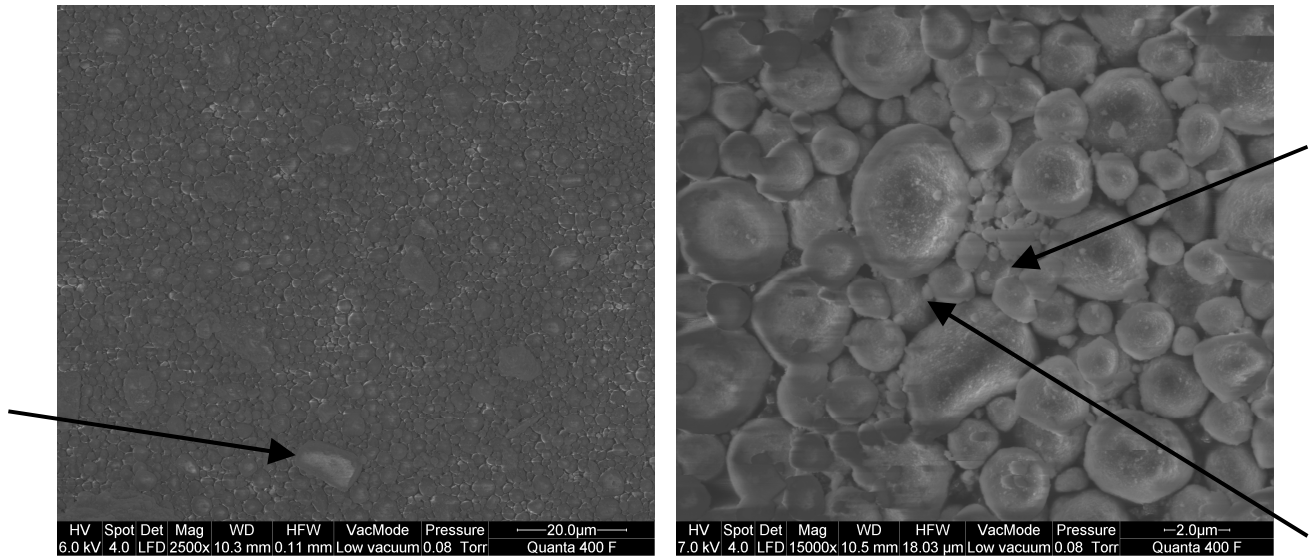
Bei dem Hybridkomposit Enamel Plus HFO ist die kleinere Vergrößerung bereits bei 15000. Man erkennt wunderbar die verschiedenen Glasfüllergrößen, die alle in diesem Komposit vorkommen. In der 50000-fachen Vergrößerung sieht man oben rechts auf dem großen Glasfüller vier bis sechs ca. 150 nm kleine kugelige Siliziumdioxidteilchen. Die mittlere Korngröße liegt laut Hersteller bei 0,7 µm [3].

5. Filtek Silorane: Vergrößerung: 2500× Vergrößerung: 15000×



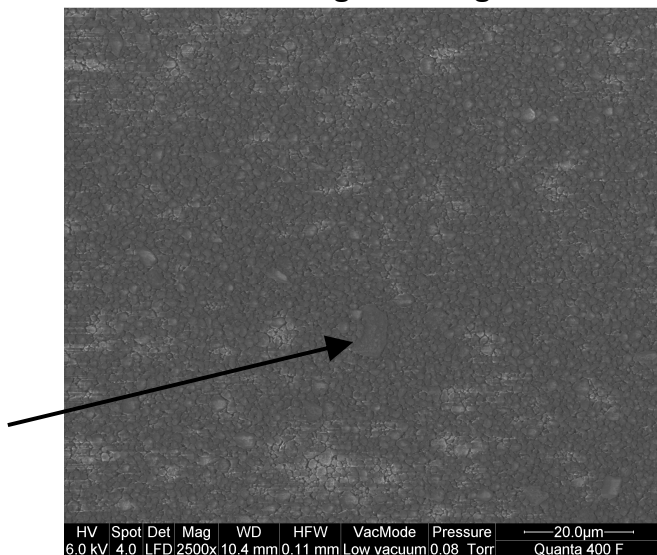
Das linke Bild, eine 2500-fache Vergrößerung der Filtek Silorane Füllkörper, zeigt auf den ersten Blick eine homogene Größenverteilung der Füller. Die 15000-fache Vergrößerung offenbart, dass es sowohl kleine singuläre Nanofüller als auch in kleinen Gruppen agglomerierte Nanofüller gibt. Ansonsten finden sich auch kleinere bis hin zu ca. 3 µm große Glasfüller (siehe Pfeil) in dem Füllkörpergemenge.

6. Filtek Supreme XTE: Vergrößerung: 2500× und 15000×

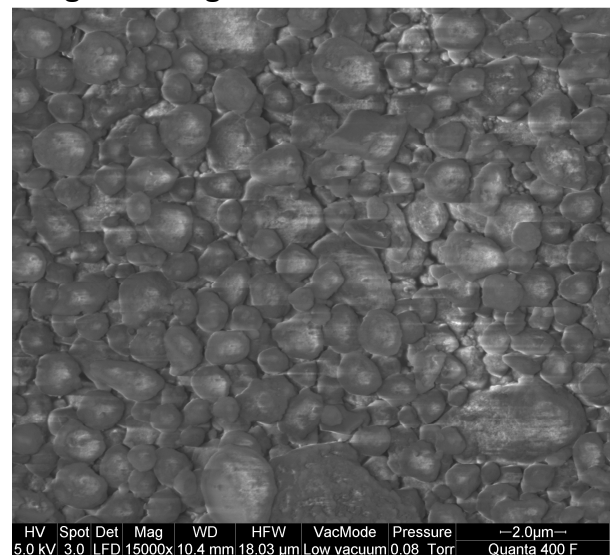


Für eine gute Beurteilung sind die Füllkörper in der 2500-fachen Vergrößerung zu dicht gepackt. Es gibt einige Füllkörper, die durch ihre Größe von ca. 15 μm besonders auffallen. Der Eindruck, dass alle Füller beinahe komplett rund sind, bestätigt sich in der 15000-fachen Vergrößerung. Auf der Aufnahme erkennt man sehr viele unterschiedliche Teilchengrößen, von den kleinen Nanofüllern mit ca. 150 nm bis hin zu ca. 4 μm großen annähernd runden Füllern.

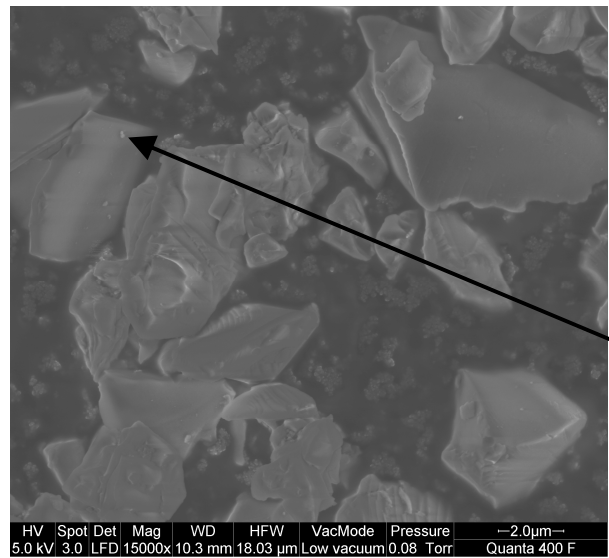
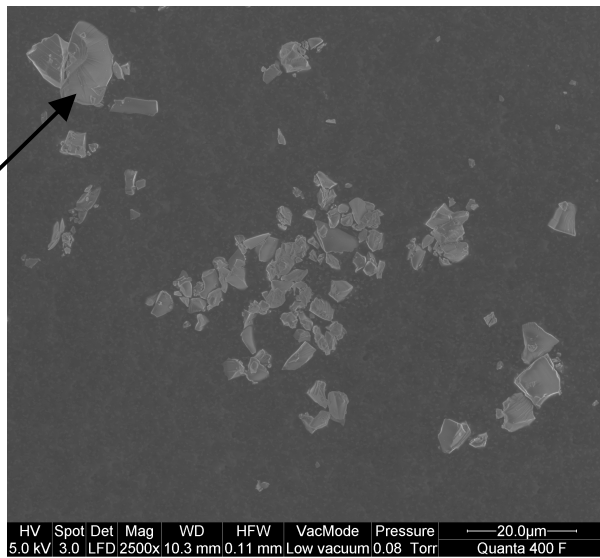
7. Filtek Z250: Vergrößerung: 2500×



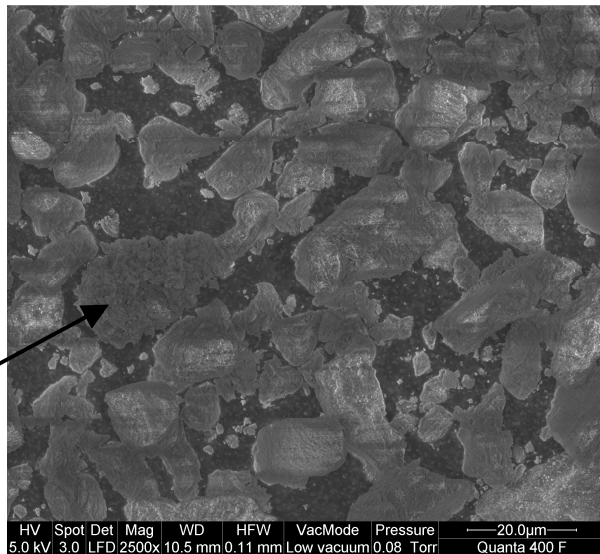
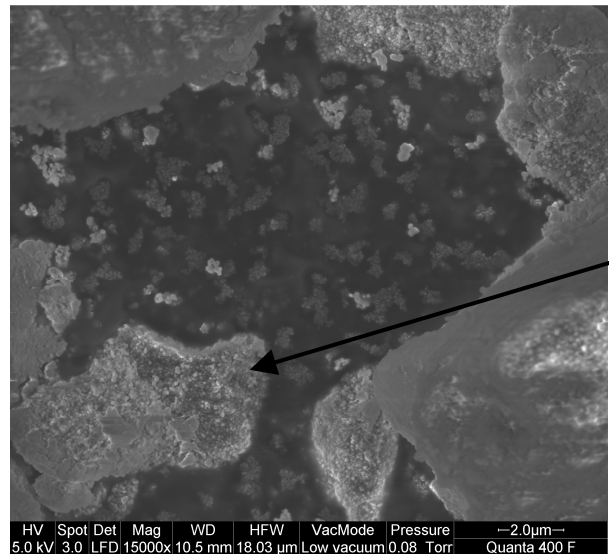
Vergrößerung: 15000×



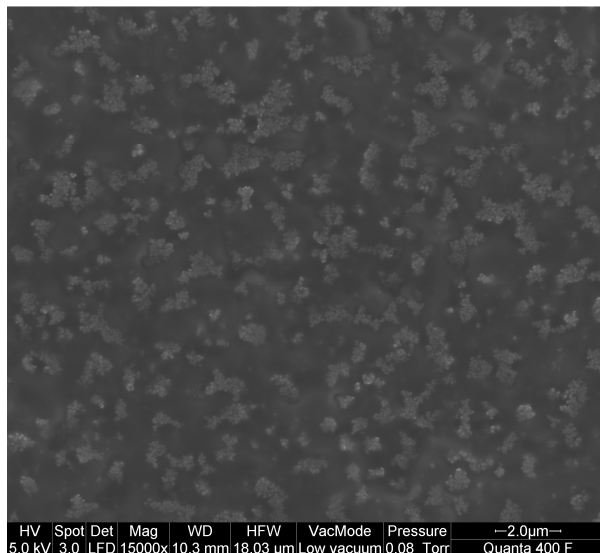
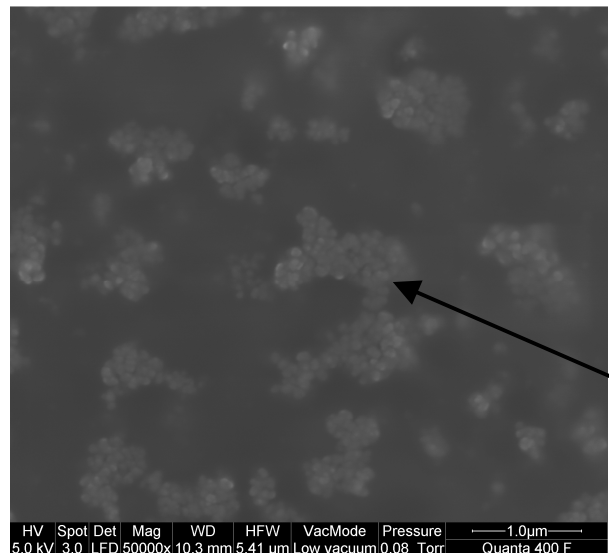
Wie bei dem Schwesterprodukt Filtek Supreme XTE finden sich auch bei den Füllkörpern des Materials Filtek Z 250 in der 2500-fachen Vergrößerung Teilchen, die mit einer ungefähren Größe von ca. 15 μm die restlichen Füller weit übertreffen. Auf dem rechten Bild sieht man Teilchen mit den unterschiedlichsten Füllkörpergrößen. Die meisten Füller besitzen aber eine rundliche Erscheinungsform.

8. Grandio: Vergrößerung: 2500×**Vergrößerung: 15000×**

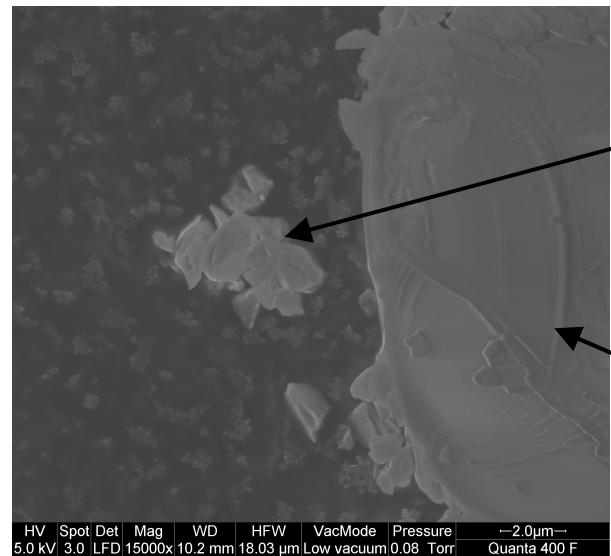
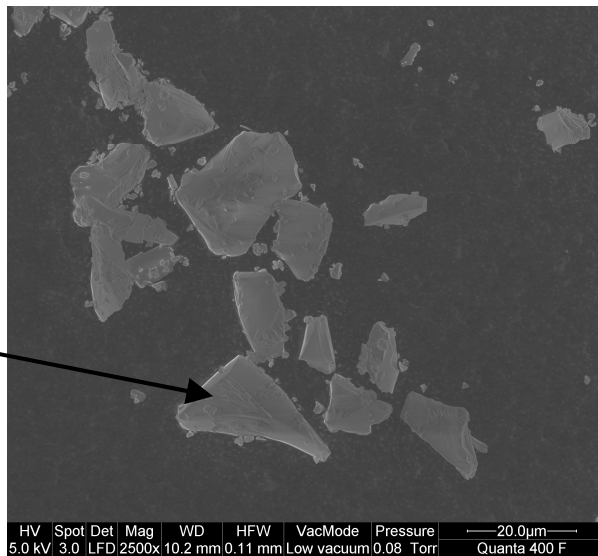
Auf den ersten Blick erkennt man gleich die teilweise riesigen Glasfüller. Bei der Aufnahme mit der 2500-fachen Vergrößerung beobachtet man zum Beispiel oben links einen Füllkörper mit ca. 15 μm Länge. Bei der 15000-fachen Vergrößerung erfasst man erst die gesamte Bandbreite der verschiedenen Füllergrößen. Man sieht vereinzelt meist an der Oberfläche von Glasfüllkörpern, winzige kugelförmige Nanoteilchen. Ansonsten dominieren die Glasfüller in allen Größenordnungen.

9. Heliomolar: Vergrößerung: 2500×**Vergrößerung: 15000×**

Auf dem linken Bild scheint es, als wenn das Komposit riesige Füllerteilchen mit 20 µm Durchmesser und mehr enthalten würde. Auf dem Bild mit der 15000-fachen Vergrößerung erkennt man im unteren linken Bereich der Abbildung die kleinen Teilchen, aus denen die großen Teilchen bestehen. Die meisten Teilchen sind in dieser Probe miteinander verklumpt. Die Füllstoffe haben nur eine Größe von 40-200 nm [28].

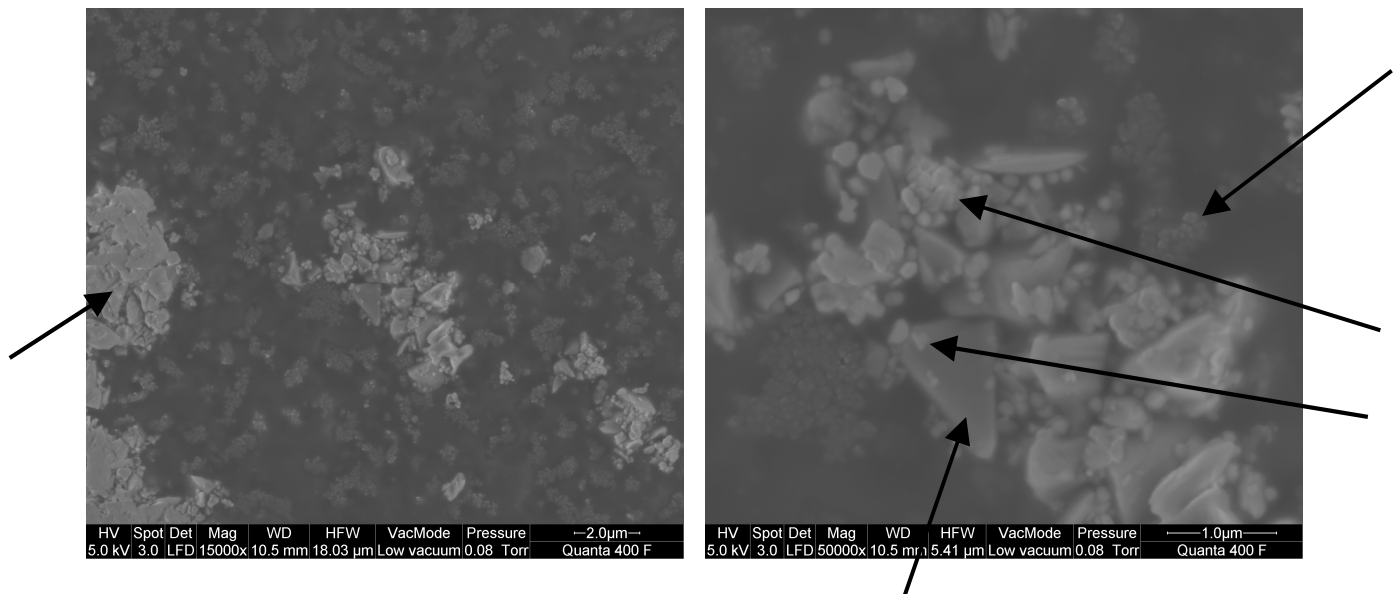
Leerprobe: Vergrößerung: 15000×**Vergrößerung: 50000×**

Bei dieser Probe befindet sich nur der leere Probesteller im Untersuchungsraum. Sowohl auf dem linken als auch auf dem rechten Bild kann man die Siliziumdioxidagglomerationen sehr gut erkennen. Die circa 150 nm großen Teilchen gehören zum Probensträger.

10. QuiXfil: Vergrößerung: 2500×**Vergrößerung: 15000×**

Bereits in dieser kleinen 2500-fachen Vergrößerung entdeckt man die riesigen Füllkörper. Diese großen Gläser sind, wie auf der Aufnahme erkennbar, teilweise über 20 μm lang. Daneben sieht man aber auch viele kleinere Partikelchen (rechtes Bild 15000-fache Vergrößerung). Laut Hersteller gibt es zwei Füllkörperfraktionen. Das feinere Glas hat eine mittlere Partikelgröße von 1 μm und das gröbere Glas eine mittlere Partikelgröße von 10 μm . 90% der 10 μm -Fraktion ist kleiner als 16 μm und die maximale Größe beträgt 26 μm [10].

11. Tetric EvoCeram: Vergrößerung: 15000× und 50000×



Die kleinere Vergrößerung bei diesem Material ist bereits 15000-fach. Man kann eine unregelmäßige Geometrie bei den allesamt kleinen Füllkörpern erkennen. Am linken Rand identifiziert man Teile der im Komposit enthaltenen Präpolymere, die Größen bis zu 50 µm aufweisen. Auf dem Bild mit der 50000-fachen Vergrößerung bemerkt man sogar sehr deutlich die etwas dunkler erscheinenden Agglomerationen des Trägermaterials Siliziumdioxid (rechts Mitte). Man sieht auch die gleichgroßen, aber helleren sphärischen Mischoxide (mittlere Korngröße 150 nm, Mitte oben), die ebenfalls agglomeriert sind. Außerdem erkennt man kleine unregelmäßigen Ytterbiumtrifluoridteilchen (mittlere Korngröße 180 nm, Mitte unten) und die größeren Gläser mit ihrem uneinheitlichen Umriss (mittlere Korngröße 0,7 µm, Mitte unten). Der mittlere Teilchendurchmesser aller Füllkörper liegt bei 550 nm [69 S.26; 83].

6. Diskussion

Im Kapitel Diskussion wird der Versuchsaufbau und die Durchführung der Experimente auf mögliche Fehler hin erörtert. Es werden die gewonnen Ergebnisse kritisch hinterfragt und mit der aktuellen Literatur verglichen.

6.1 Probenherstellung für die HPLC aus den Basismonomeren

Alle Basismonomere wurden kühl und dunkel gelagert, um eventuelle Veränderungen bzw. Reaktionen des Materials möglichst zu vermeiden. Auch bei geringem Lichteinfluss kann es bereits zu einer Reaktion der einzelnen Bestandteile kommen. Dabei werden irreversible Kettenverbindungen zwischen den Monomeren geschlossen. Die einzelnen Kettenbestandteile verbinden sich durch eine chemische Reaktion, die von Licht ausgelöst wurde, zu Oligomeren bzw. Polymeren [81]. Durch die dadurch veränderten Bindungsstellen und die Größe der neu gebildeten Polymere variieren die Bindungszeiten an der Säulenoberfläche bei der HPLC-Analyse. In Folge dessen werden abweichende Retentionszeiten vom Detektor registriert. Die Reaktionspartner können folglich nicht mehr in ihrer ursprünglichen Anzahl und Form nachgewiesen werden.

Die drei Monomere UDMA, Bis-GMA und Ethoxy Bis-MA lagen im Gegensatz zu allen anderen Proben nicht im leicht flüssigen Aggregatzustand vor. Durch ihre hohe molare Masse besitzen sie eine zähflüssige, beziehungsweise fast feste Form. Damit eine exakte 10 µl große Probe gewonnen werden konnte, mussten die verschiedenen Stoffe im Wasserbad so lange erhitzt werden, bis sie soweit in flüssiger Form vorlagen, dass sie pipettiert werden konnten. Durch diesen Erhitzungsprozess kann sich die Substanz bzw. die Kettenstruktur irreversibel verändern [37]. Dies kann ähnlich wie bei der oben erwähnten „falschen Lagerung“ zu einer Veränderung des Monomers führen. In der Folge ergibt sich dann auch eine andere Retentionszeit bei der Detektion, verbunden mit einer verfälschten Messung. Bei der Erwärmung des Monomers kam es zu einer Volumenausdehnung, die sich danach in einer minimal zu kleinen Probeentnahme widerspiegelt. Nach der Entnahme kühlt die Probe wieder auf die Zimmertemperatur ab, dabei wird das Volumen kleiner [27 S.34]. Die Folge davon war eventuell eine zu geringe Konzentration der drei erwärmten Monomere. Nach der Verdünnung und Vermischung wurden sofort 100 µl für die HPLC-Analyse abpipettiert, um einer eventuellen Entmischung der Probe vorzubeugen. Aufgrund der Schwerkraft sinken die schwereren Teilchen nach unten. Bei der Verdünnung der

Probe könnte es zu Wechselwirkungen zwischen den Monomeren und dem Acetonitril gekommen sein. Die Monomerketten könnten sich aufgespalten oder sich in ihrer Struktur verändert haben. Dies alles führt zu einer Veränderung der Messergebnisse. Das Lösungsmittel Acetonitril kann u.a. mit Oxidationsmitteln und Säuren reagieren [31].

Die einzelnen Basismonomerproben bestehen im Allgemeinen nicht nur aus gleich langen Ketten. Die kleinstmögliche Einheit ist die jeweilige Monomerkette. Wenn sich mehrere Monomerketten verbinden, entstehen je nach Monomeranzahl verschieden lange Ketten, die als Oligomere bezeichnet werden. Außerdem können die Proben je nach Charge und Herstellerfirma minimale Verunreinigungen oder Variationen aufweisen, die die HPLC-Analyse beeinflussen können. Es kann z.B. ein Atom oder eine Bindung an der falschen Stelle gebunden sein. Der Produzent Sigma-Aldrich gibt z.B. bei vielen seiner Produkte die prozentuale Reinheit an.

6.2 Probenherstellung für die HPLC aus den Füllungsmaterialien

Bei der Probenherstellung wurde von jedem der elf Füllungsmaterialien eine 0,01 g Probe abgewogen. Eine so kleine Menge mittelviskösen Materials möglichst exakt und ohne Licht bzw. Blaulicht, das eine Polymerisation und damit eine Versuchsveränderung bedingt hätte, abzuwiegen, stellte sich als eine schwierige Aufgabe heraus. Bei einer Wiederholung des Versuchs wäre es besser, eine größere Masse abzuwiegen und danach in einem Zwischenschritt entsprechend stärker zu verdünnen.

Nach dem Verdünnen und Vermischen der Probe wurde diese zentrifugiert, damit sich die enthaltenen Füllstoffe am Boden absetzen. Diese Füller könnten sonst, falls sie über die Dosierschleife auf die Säule gelangen, diese irreversibel schädigen und alle folgenden Messreihen an dieser Säule beeinflussen. Die Problematik beim Zentrifugieren ist, dass sich nicht nur schwere Füller nach unten absetzen, sondern eventuell auch längere bzw. schwerere Monomerketten. Aufgrund der wirkenden Zentrifugalkraft bei kreisförmigen Bewegungen werden schwerere Teilchen nach außen bzw. im Reagenzglas nach unten gedrückt [27 S.18]. Die zu analysierende Probe wurde im oberen Anteil entnommen, um zu vermeiden, dass Füllkörper aufgenommen werden. In diesem Bereich könnten aber prozentual weniger große Monomerketten vorhanden sein als in der gesamten Probe. Inwieweit die Monomerkonzentration im oberen Bereich geringer ist, kann nicht verlässlich gesagt

werden. Aus diesem Grund enthielt die 10 µl Probe, die analysiert wurde, eventuell nur einen Teil der Monomere. Auch hier könnte das Lösungsmittel Acetonitril die Monomere in ihrer Struktur und in ihrer Länge verändert haben und damit auch die Messungen. Das Acetonitril ist u.a. gegenüber Oxidationsmittel und Säuren reaktionsfreudig [31].

6.3 HPLC der Basismonomere

Für den Nachweis der Inhaltsstoffe benötigt die HPLC-Apparatur ein Volumen von 10 µl. Deshalb wurde insgesamt nur ein Zehntel der gesamten Probe über die Nadel entnommen. Infolge dessen könnte es sein, dass ein nicht für die gesamte Probe repräsentativer Anteil analysiert wurde. Da die Analyse der Proben vollautomatisch der Reihe nach durchgeführt wurde, fand die erste Probenanalyse ein paar Stunden früher statt als die letzte. In dieser Zeit bis zur Probenaufnahme können schwerkraftbedingt die größeren Teilchen zu Boden sinken und damit nicht mehr zur Analyse aufgenommen werden. Außerdem könnte es auch bei der Lagerung der HPLC-Proben zu einer Entmischung der Substanzen kommen. Deshalb ist es wichtig die Probe vor einer erneuten Analyse noch einmal zu mischen, um keine Abweichungen der Messwerte zu bekommen.

Weiterhin ist es möglich, dass das Lösungsmittel nicht alle Komponenten in Lösung bringen konnte. Die Analysemethode HPLC kann aber nur angewendet werden, wenn die zu analysierende Probe mit ihren verschiedenen Bestandteilen in dem Lösungsmittel löslich ist [85 S.2]. Sonst gibt das Ergebnis nur einen Teil des Inhalts wieder.

Auch die Zusammensetzung des Fließmittels könnte ausschlaggebend sein, ob alle Bestandteile mit ihren entsprechenden Retentionszeiten zu sehen sind. Wenn die Analysedauer zu kurz ist oder das Fließmittel nicht die optimale Polarität aufweist, könnten einzelne Substanzen auch nicht detektiert werden.

6.4 HPLC der Füllungsmaterialmonomere

Bei der HPLC der Monomere aus den Füllungsmaterialien gelten die gleichen Argumente wie bei der HPLC der Basismonomere. Außerdem ist es für die Analyse problematisch, dass Komposite Vielstoffgemische aus Füllstoffen, Pigmenten, Weichmachern und UV-Stabilisatoren sind. Diese Stoffe könnten die Detektion beeinflussen und damit zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen. Falls Füller über

die Dosierschleife auf die Säule gelangen, besteht die Gefahr einer dauerhaften Schädigung der Säule. Um dies auszuschließen werden die Proben zentrifugiert, da sich dadurch die Füller am Boden absetzen und damit nicht zur Analyse aufgenommen werden [27 S.18].

6.5 Auswertungen der HPLC-Messungen

Unter dem Gliederungspunkt 5.1 befinden sich die elf HPLC-Diagramme der Basismonomere. Da bei der HPLC sehr viele Parameter auf das Ergebnis der Messung einwirken, sind Ergebnisse nur mit anderen Messungen vergleichbar, wenn alle Parameter konstant gehalten werden.

Die Parameter für die Durchführung sind die Fließmittelzusammensetzung und deren zeitliche Veränderung, die Flussrate des Fließmittels, die Säule, die Säulentemperatur und die Wellenlänge, bei der gemessen wurde.

Es wurden auch die beiden Puffer des Fließmittels analysiert, um eventuelle Verunreinigungen im Fließmittel oder an der Säule zu finden. Es konnten keine relevanten Verunreinigungen weder in den Fließmitteln noch auf der Säule gefunden werden. Je nach dem Maßstab der Y-Achse konnte man bei fast jeder Aufnahme einen negativen Ausschlag bei ca. 1,22 min, einen positiven Peak bei ca. 1,40 min und einen markanten Peak bei ca. 16,90 min erkennen. Bei manchen Diagrammen waren diese nicht zu erkennen, da die hohen Konzentrationen detektierter Substanzen diese Peaks gegen Null gehen ließen. Gegen Ende der Analyse wurden alle Reste von der Säule gespült, die sich im Laufe der Messung darauf angesammelt haben. Dabei ergab sich bei jeder Analyse ein Spülpeak bei ca. 16,9 min. Die beiden oben erwähnten kleinen Peaks bei ca. einer Minute zeigen keine Verunreinigung der Säule, sondern gehören zu diesem Versuchsaufbau dazu. Die Zeit bis zu dem Peak bei ca. 1,22 min ist die Zeit, die die mobile Phase benötigt, um durch die Trennsäule zu wandern, ohne von der stationären Phase festgehalten zu werden. Diese Zeit wird Totzeit genannt [11 S.144].

Bis zur 12. Minute wurde die Säule mit 80% Puffer A und 20% Puffer B gespült. Der Puffer A ist polar und hatte bei dieser Reversed-Phasen-Säule nur eine geringe Elutionskraft. Ab der 12. Minute war nur noch das Acetonitril (Puffer B) das Fließmittel. Dieser sehr unpolare Stoff stellte ein sehr starkes Elutionsmittel an dieser Säule dar.

Im Kapitel 5.2 befinden sich die HPLC-Diagramme der Monomere der elf Füllungsmaterialien.

Der Peak bei 10,432 min im Diagramm des Monomers Bis-GMA war mit Abstand der, der am häufigsten mit anderen übereinstimmte. Diese Bande konnte in sieben von elf getesteten Füllungsmaterialien nachgewiesen werden. Bis-GMA ist einer der Grundstoffe, die in fast allen Kompositen vorkam. Das Monomer Ethoxy Bis-MA, bzw. der Peak bei 10,555 min konnte in drei untersuchten Füllungsmaterialien nachgewiesen werden.

Leider wurden nur zwei von elf getesteten Basismonomeren in den Füllungsmaterialien nachgewiesen. Eventuell könnten die Monomere nicht in ihrer Reinform in den Füllungsmaterialien enthalten sein. Entweder sie sind vom Hersteller modifiziert worden oder sie liegen in Form von Oligomeren vor.

Bei der HPLC-Analyse der Füllungsmaterialien zeigte sich, dass die Herstellerfirmen bei ihren unterschiedlichen Produkten eine ähnlich, teilweise fast identische Monomerzusammensetzung benutzen. Die nachfolgende Tabelle zeigt diese Übereinstimmungen.

Firma	Produkte	Übereinstimmende Retentionszeiten
VOCO GmbH	Admira	9,830 min; 10,426 min
	Grandio	9,812 min; 10,448 min
Dentsply DeTrey GmbH	Ceram X	9,803 min; 10,563 min; 12,651 min
	Dyract eXtra	9,805 min; 10,563 min; 12,657 min
	QuiXfil	9,804 min; 10,561 min; 12,658 min
3M ESPE	Filtek Supreme XTE	9,817 min; 10,445 min; 12,389 min
	Filtek Z250	9,805 min; 10,440 min; 12,379 min
Ivoclar Vivadent	Helimolar	10,441 min; 12,336 min
	Tetric EvoCeram	10,448 min; 12,333 min

Tab. 8: Verschiedene Produkte der gleichen Firma mit den jeweiligen Retentionszeiten

Das von der Firma VOCO hergestellte Produkt Admira enthält laut Hersteller Ormocere, aliphatische und aromatische Dimethacrylate [23]. Das Produkt Grandio besitzt eine Methacrylatmatrix [24]. Trotz der Unterschiede in der postulierten Monomierzusammensetzung stimmten zwei von drei Retentionszeiten in der HPLC-Analyse überein. Starke Unterschiede gab es hingegen bei der Füllierzusammensetzung.

Die drei von der Firma Dentsply DeTrey getesteten Komposite waren in allen Retentionszeiten gleich. Ceram X und Dyract eXtra sind sowohl für die Anwendung im Frontzahnbereich als auch im Seitenzahngebiet verwendbar. QuiXfil dagegen ist nur für den Seitenzahnbereich empfohlen, da es unter anderem eine sehr hohe Transluzenz aufweist [10, 22]. Die großen Unterschiede zwischen diesen firmengleichen Produkten entstanden fast nur durch die verschiedenen Füllkörper. Mit den Variationsmöglichkeiten der Füllkörperzusammensetzung kann der Hersteller die Festigkeit dem jeweiligen Anwendungsgebiet entsprechend anpassen.

Die HPLC-Diagramme von Filtek Supreme XTE und Filtek Z250, zwei Produkte der Firma 3M ESPE, hatten drei Retentionszeiten gemeinsam. Das Komposit Filtek Z250 ist das Vorgängerprodukt von Filtek Supreme XTE. Die Monomerstruktur von Filtek Supreme XTE erscheint geringfügig verändert. Eine Studie aus dem Jahre 2009 bezeichnete die chemische Zusammensetzung beider Komposite als ähnlich [42].

Bei den Füllungsmaterialien Heliomolar und Tetric EvoCeram, beide sind von der Firma Ivoclar Vivadent, stimmten zwei Banden der jeweiligen HPLC-Diagramme überein.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Dentalfirmen ihre einmal erfolgreich entwickelten Rezepturen entweder in geringem Umfang abwandeln oder genau so wieder in anderen Produkten verwendeten. Die verschiedenen Hersteller könnten auch die am Markt verfügbaren Monomere für ihre Produkte modifiziert haben und diese abgewandelten Monomere dann in allen ihren Füllungsmaterialien zur Anwendung bringen. Darüber hinaus wäre es auch möglich, dass die Firmen keine Monomere sondern Oligomere verwenden. Dies würde dann eine Identifizierung der Monomere in den jeweiligen Füllungsmaterialien unmöglich machen. Die Monomere werden oft modifiziert, um verschiedene spezielle Eigenschaften und damit auch verschiedene Anwendungsgebiete zu erhalten.

6.6 Probenherstellung für das Rasterelektronenmikroskop

Für die Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop mussten die Füllkörper der elf Kompositmaterialien isoliert werden. Da die Kompositproben lichtempfindlich sind, sollten sie bei der Verarbeitung keinem oder nur wenig Licht ausgesetzt sein. Die Lichtzufuhr könnte zu Konglomeraten führen, die später nicht mehr voneinander getrennt am Rasterelektronenmikroskop betrachtet werden könnten. Auf der anderen Seite kann es auch sein, dass durch die Isolierung der Füller aus den Kompositproben einzelne Füllkörperverbunde aufgetrennt wurden.

Das getrocknete Füllerpulver wurde dann auf den Objektträger aufgestreut. Es musste darauf geachtet werden, dass nicht zu viele Schichten Pulver auf den Träger gelangen. Denn bei zu vielen Teilchen, die sich überlagern, kann man die einzelnen schwerer charakterisieren.

Manche Hersteller verwenden auch Präpolymere als Füllkörper. Diese organischen Füller sind fein gemahlene polymerisierte Kunststoffe (siehe 2.7.2.4). Die Präpolymerisate werden bei dem Vorgang der Füllkörperisolierung durch das Aceton und das Chloroform nicht aufgelöst. Wenn man die Präpolymerisate auf einer Rasterelektronenmikroskopaufnahme betrachtet, könnte man sie auch mit einer Verklumpung von sehr vielen Füllkörpern verwechseln. Die zusammengelagerten Füller besitzen aber im Gegensatz zu den Präpolymerisaten keine feste Verbindung mit ihren Nachbarteilchen [69 S.21].

6.7 Auswertung der Rasterelektronenmikroskopaufnahmen

Bei der Bildaufnahme ist es wichtig, sich einen Bereich auf dem Objektträger mit nicht zu wenigen, aber auch nicht zu vielen Füllteilchen zu suchen. Es sollten keine Füller verklumpt oder übereinander liegen und es musste sich eine relevante Auswahl aller vorhandenen Füllkörper auf dem Bild befinden.

Von jedem untersuchten Material wurden Übersichtsaufnahmen und Detailaufnahmen angefertigt. Die Aufnahme mit der kleinen Vergrößerung diente vor allem zur Orientierung. Die einzelnen Teilchen mit ihren verschiedenen Umrissen erkannte man erst auf der 15000-fachen Vergrößerung. Die rauen, scharfkantigen Oberflächen von Glasfüllern und die Siliziumdioxidteilchen konnten nur bei einer 50000-fachen Vergrößerung gut gesehen werden.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die jeweils gefundenen Bestandteile auf den ausgewerteten Bildern des Rasterelektronenmikroskops:

	Füllungsmaterial	Füller
1.	Admira	<ul style="list-style-type: none"> • Mikrofüller (0,7 μm) • Glasfüller (ca. 50 nm bis ca. 5 μm)
2.	Ceram X	<ul style="list-style-type: none"> • Glasfüller (bis zu ca. 8 μm, v.a. 2-3 μm) • Nanoteilchen
3.	Dyract eXtra	<ul style="list-style-type: none"> • Glasfüller (mittlere Größe 0,8 μm)
4.	Enamel Plus HFO	<ul style="list-style-type: none"> • Glasfüller (mittlere Größe 0,7 μm) • Siliziumdioxidteilchen (ca. 150 nm)
5.	Filtek Silorane	<ul style="list-style-type: none"> • Glasfüller (bis zu ca. 3 μm) • singuläre und agglomerierte Nanofüller
6.	Filtek Supreme XTE	<ul style="list-style-type: none"> • von Nanofüllern (ca. 150 nm) bis zu ca. 4 μm großen Füllern • Füllkörper mit ca. 15 μm
7.	Filtek Z250	<ul style="list-style-type: none"> • von Nanofüllern (ca. 150 nm) bis zu ca. 4 μm großen Füllern • Füllkörper mit ca. 15 μm
8.	Grandio	<ul style="list-style-type: none"> • Glasfüller (bis zu ca. 15 μm) • Nanoteilchen
9.	Heliomolar	<ul style="list-style-type: none"> • Präpolymere • Füllstoffe (ca. 40 nm – ca. 200 nm)
10.	QuiXfil	<ul style="list-style-type: none"> • zwei Fraktionen: Glasfüller mit mittlerer Größe von ca. 1 μm oder ca. 10 μm
11.	Tetric EvoCeram	<ul style="list-style-type: none"> • Präpolymere (bis zu ca. 50 μm) • Glasfüller (mittlere Größe ca. 0,7 μm) • Ytterbiumtrifluoridteilchen (mittlere Größe ca. 180 nm) • Sphärische Mischoxide (mittlere Größe ca. 150 nm)

Tab. 9: Füllerbestandteile der Kompositmaterialien

Der Hersteller VOCO verwendet für sein Produkt Admira maximal ca. 5 μm große Glasfüller. Grandio hingegen, ein weiteres Erzeugnis dieser Firma, besitzt Glasfüller mit bis ca. 15 μm Länge.

Auf den beiden 50000-fachen Vergrößerungen von Enamel Plus HFO und Tetric EvoCeram findet man die ca. 150 nm kleinen, kugeligen Siliziumdioxidteilchen.

Bei den Bildern von Filtek Supreme XTE und Filtek Z250 sieht man fast nur runde Füllkörper, die der Hersteller als mit Silan behandelte Keramik und Zirkonium angibt

[76]. Außer der Firma 3M ESPE verwendete kein anderer Hersteller solche Füllkörper (Cluster). Eine 2009 veröffentlichte Studie verglich die thermischen und strukturellen Eigenschaften eines Nanofüllerkomposits mit einem Mikrofüllerkomposit anhand der Materialien Filtek Supreme XTE und Filtek Z250 mit denen eines Zahnes. Die Untersuchung zeigte unter anderem, dass bis auf den Anteil der Zirkoniumfüller die chemische Zusammensetzung ähnlich ist [42].

Die Produkte Heliomolar und Tetric EvoCeram von der Firma Ivoclar Vivadent sind vermutlich die beiden einzigen Produkte mit einem organischen Füllanteil. Auf der Rasterelektronenmikroskopaufnahme konnte man die kleinen zusammengelagerten Füllstoffe gut erkennen. Diese wahrscheinlich präpolymerisierten Füllkörper ließen sich nicht mehr voneinander trennen. Aus diesem Grund konnte man durch die optische Analyse mit dem REM auch nicht feststellen, aus welchen Komponenten diese Präpolymerisate aufgebaut sind. Es wäre auch möglich, dass die Agglomerationen der Füllkörper es dem Betrachter erschweren, die einzelnen Bestandteile zu erkennen. Das sphärische Mischoxid aus Zirkonium-Siliziumdioxid lag im Material Tetric EvoCeram agglomeriert vor.

QuiXfil, ein Erzeugnis der Firma Dentsply, ist nur für den Seitenzahnbereich empfohlen. Die Bilder zeigen die große Glasfüller, die für die hohe Belastbarkeit der gelegten Füllung verantwortlich sind. Durch die großen Glasfüllkörper wird der Abrieb der Füllung geringer. Ein Nachteil dieser großen Füllkörper ist die schlechte Polierbarkeit bei der direkten Versorgung.

Ist es möglich, anhand eines Rasterelektronenmikroskopbildes auf das Füllungsmaterial zu schließen?

Die Voraussetzungen für eine mögliche Zuordnung der Bilder sind eine gleichbleibende Probenreinheit, die gleichen Parameter des Rasterelektronenmikroskops und die gleiche Konzentration von Füllerteilchen auf dem Probesteller. Anhand typischer oder einmaliger Füllerteilchen können die verschiedenen Möglichkeiten meist stark eingegrenzt werden. Zum Beispiel bei runden Füllern kann es sich nur um Filtek Supreme XTE oder um Filtek Z250 von der Firma 3M ESPE handeln. Das größte Problem bei der Identifizierung ist die enorme Anzahl von verschiedenen Füllungsmaterialien. Deshalb kann man aus der Analyse von elf Materialien nicht auf alle anderen schließen.

6.8 Literaturvergleich und Ausblick

Welche Methoden und Parameter verwenden andere Studien bei ihrer HPLC-Analyse?

Es gibt keine direkt vergleichbaren Arbeiten. Die folgenden Studien zeigen die größten Gemeinsamkeiten in der analysierten Literatur zu meiner Arbeit.

In einer von der Universität Teheran 2008 veröffentlichten Studie wurden zwei Kompositmaterialien entweder mit einer Halogenlampe oder mit einer LED-Lampe ausgehärtet und danach in Wasser bzw. Humanspeichel bei 37°C 24 Stunden lang gelagert. Danach erfolgte die Auswertung der Proben mittels einer HPLC-Analyse. Es wurden eine HPLC-Apparatur der Firma Shimadzu aus Japan und eine C-18 Säule mit 259 mm Länge und 4,6 mm Durchmesser verwendet. Die Oberfläche der Säule bestand aus 5 µm großen Silikatpartikeln. Das Fließmittel war ein 70(Vol.-%)/30(Vol.-%) Gemisch aus Acetonitril und Wasser; es bewegte sich mit einer Flußrate von 1 ml/min. Die Detektion wurde bei einer Wellenlänge von 210 nm (Spektrophotometer SPD 6 AV) gemessen. Die untersuchten Composite waren Filtek Supreme und Filtek Flow von der Firma 3M ESPE. Es wurden die Konzentrationen der Monomere Bis-GMA und TEGDMA untersucht. Das Ergebnis war, dass sich insgesamt mehr TEGDMA als Bis-GMA freisetzte und dass sich mehr TEGDMA aus Filtek Flow löste als aus Filtek Supreme. Bei der Aushärtung mit der Halogenlampe oder bei dem Spülmedium Speichel wurden ebenfalls mehr Monomere freigegeben als bei der Versuchsreihe mit der LED-Lampe oder dem Spülmedium Wasser [82].

Die größten Unterschiede dieser Methode im Vergleich zu meiner Arbeit waren die Ungleichheit der Säulenoberfläche und die der Probengewinnung. In der Studie wurde eine Säule mit einer polaren Oberfläche verwendet. An dieser Säule werden die polarerer Stoffe zuerst eluiert im Gegensatz zu meiner Arbeit, in der die Säulenoberfläche sehr unpolar war und deshalb unpolare Stoffe zuerst eluiert wurden. Die Proben bestanden aus den freigesetzten Monomeren, die aus ausgehärteten Kompositen in einem Spülmedium herausgelöst wurden. In meiner Arbeit wurden die Monomere aus dem nicht ausgehärteten Füllungsmaterial isoliert und verdünnt. Das Ergebnis dieser Studie ist, dass das eine Material mit der einen Lichthärtelampe ausgehärtet im gleichen Medium mehr oder weniger Monomere in einer gewissen Zeit freisetzt als das andere Material. Im Gegensatz dazu soll in meiner Studie gezeigt werden, ob es anhand eines unbekannten Komposits möglich ist, dessen

Monomerzusammensetzung herauszufinden. Prinzipiell ist das Verfahren dieser Arbeit ähnlich meiner Untersuchung.

In einer Studie aus Brasilien aus dem Jahre 2010 wurde das Adhäsivsystem Adper Single Bond 2 von der Firma 3M ESPE mit drei verschiedenen Polymerisationslampen und teilweise mit unterschiedlichen Beleuchtungszeiten ausgehärtet. Danach lagerte das polymerisierte Adhäsiv für sieben bzw. für dreißig Tage sowohl in deionisiertem Wasser als auch in 75%igem Ethanol. Für die anschließende HPLC-Analyse verwendete man eine Apparatur von der Firma Shimadzu (Software Class-VP 6.14). Bei der Säule handelte es sich um das Modell Nova-Pak® 300-3,9 C-18 silica (4 µm) von der Firma Waters. Sie ist 300 mm lang und besitzt einen 3,9 mm großen Innendurchmesser. Die Säulenoberfläche bestand aus 4 µm großen Partikeln und wies im Gegensatz zu meinem Versuch eine polare Oberfläche auf. Der stufenlose Gradient erreichte nach 20 Minuten, von reinem Acetonitril kommend, das 50(Vol.-%)/50(Vol.-%)-Acetonitril-Wasser-Verhältnis und blieb dann 22 Minuten bei dieser Konzentration. Die anderen Parameter für die HPLC waren die Flussrate bei 0,4 ml/min, die gemessene Wellenlänge bei 205 nm, das 20 µl entnommene Probenvolumen und die Säulentemperatur bei 25°C ± 1°C. Es konnte nach sieben Tagen HEMA und Bis-GMA sowohl im Wasser als auch im 75%igen Ethanol nachgewiesen werden [41].

In dieser Studie wurde gezeigt, dass nicht nur die Füllungswerkstoffe sondern auch die Adhäsive bzw. Haftvermittler im ausgehärteten Zustand Restmonomere freisetzen. Die Versuchsbedingungen sind ähnlich zu denen in meiner Arbeit, aber es zeigen sich große Unterschiede bei dem Material der Säulenoberfläche und der Probengewinnung. Die Monomere werden aus dem bereits festen Material extrahiert und es wird nicht die Substanz direkt analysiert.

In einer Studie aus dem Jahr 2011 von der Universität in Belgrad wurden Proben von verschiedenen Füllungsmaterialien entweder mit einer Halogenlampe oder mit einer LED-Lampe ausgehärtet. Man verwendete die Komposite Filtek Supreme, Tetric EvoCeram, Admira und Filtek Z250. Jede Probe wurde in einem Milliliter 75% Ethanol/Wasser-Lösung bei 37°C gelagert. Nach 1 h, 6 h, 24 h, 3 Tagen, 7 Tagen und 28 Tagen wurde diese Milliliter-Lösung entnommen und mittels der HPLC analysiert. Nach jedem Versuch wurde die Probe gesäubert und bekam eine neue Lösung. Zur Analyse verwendete man eine HPLC-Apparatur (Thermo Fisher Scientific Inc.) mit einer Vor-Säule (Länge: 12,5 mm; Durchmesser: 4,6 mm; Zorbax Eclipse, Agilent

Technologies) und einer XDB-C18 Haupt-Säule (Länge: 75 mm; Durchmesser: 4,6 mm; Partikelgröße: 3,5 μm ; Zorbax Eclipse, Agilent Technologies). Das Fließmittelgemisch wurde in verschiedenen Intervallen von 10% Acetonitril und 90% Wasser auf 100% Acetonitril angehoben und danach wieder abgesenkt. Die Fließrate betrug 1 ml/min und das Probenvolumen 10 μl . Es wurde bei der Wellenlänge 205 nm und bei 275 nm detektiert.

Die Proben wurden auf die Monomere HEMA, TEGDMA, Bis-GMA und UDMA untersucht. Das Komposit Tetric EvoCeram gab am meisten UDMA und Bis-GMA ab, die geringste Monomerfreisetzung hatte der Stoff Filtek Z250 [39].

In dieser Studie wurden die zu untersuchenden Proben wiederum mittels einer wässrigen Lösung, in der die ausgehärteten Probekörper verschieden lang gelegen haben, gewonnen.

Bei allen drei Untersuchungen wurden Materialien verwendet, die bereits mit einer Polymerisationslampe ausgehärtet worden sind. Danach wurde die mögliche Monomerfreisetzung analysiert, die in ähnlicher Weise auch in der Mundhöhle austreten könnte. Folglich haben diese Studien den Sinn, potenzielle Gefährdungen für den Menschen zu finden. Bei meiner Untersuchung werden unausgehärtete Proben analysiert, um die spezifische Zusammensetzung der einzelnen Füllungsmaterialien zu erkennen. Da in meiner Analyse die Monomerkonzentration höher war, ist prinzipiell auch das Ergebnis genauer.

Diese drei Studien zeigen, dass es bei der Analysemethode HPLC sehr viele Parameter gibt, die die unterschiedlichsten Versuchsbedingungen ermöglichen. Zu diesen Variablen gehören das Volumen der Probe, die Untersuchungszeiten bzw. die Analysendauer, der Gradientenverlauf des Fließmittels, die Flussrate, die Art der Säulen und der untersuchte Wellenlängenbereich. In den gerade aufgeführten drei Studien sind diese Parameter bis auf kleine Übereinstimmungen immer sehr verschieden. Auch im Bezug auf meine Arbeit zeigen sich nur geringe Übereinstimmungen. Diese ungleichen Bedingungen machen einen direkten Vergleich der Messungen fast unmöglich. Für den Nachweis von Restmonomeren, die sich beim Kauen aus den Füllungsmaterialien lösen können, ist die Methode aus der Literatur die bessere. Wenn man herausfinden will, welche Monomere das jeweilige Füllungsmaterial enthält, ist meine Methode besser.

Es gäbe über die HPLC hinaus noch weitere Möglichkeiten, die Proben genauer zu analysieren. Eine Möglichkeit wäre die HPLC-MS-Kopplung (LC/MS-Kopplung), bei

der die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie die Substanz auftrennt und die Massenspektrometrie Ergebnisse zur Identifizierung und Quantifizierung gibt. Es gibt sehr viele Methoden der Kopplung der beiden Analysesysteme. Eine Möglichkeit ist die LC/MS-Kopplung mittels eines Particle Beam Interface. Dort wird das Fließmittel nach der Detektion mit Helium versetzt und mit einer Düse in ca. 50 µm große Tröpfchen zerteilt. Danach werden in mehreren Schritten die Lösungsmittel- und Heliumbestandteile entfernt. Die Teilchen werden dann als dünner Partikelstrahl in die Ionenquelle eingeführt, in der sie dann detektiert werden [80].

Eine chinesische Studie aus dem Jahr 2012 zeigte mit der „direct immersion solid phase microextraction“ (DI-SPME) eine weitere Möglichkeit, detailliertere Ergebnisse bei der Analyse von Monomerspuren zu bekommen. Diese Methode konnte die gleichen Monomere aus dem Speichel nachweisen wie die klassische HPLC, aber schon bei geringeren Konzentrationen [86].

Wichtig für die Qualität und die Aussagekraft der Rasterelektronenmikroskop-aufnahmen sind unverklumpte und nicht zu viele Füller auf dem Objektträger. Außerdem benötigt man verschiedene Vergrößerungen, um alle Teilchen genau beurteilen zu können. Da die Analysemethode mit einer HPLC-Apparatur sehr empfindlich ist, ist es wichtig, bei der Herstellung der Proben genau zu arbeiten. Bei der Durchführung der Analyse muss darauf geachtet werden, dass die Parameter zu jedem Zeitpunkt identisch sind.

7. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es herauszufinden, ob es möglich ist, ein unbekanntes Füllungsmaterial zu analysieren und darin einzelne Bestandteile bzw. das Ausgangsprodukt zu identifizieren. Zuerst musste gezeigt werden, dass bekannten Füllungswerkstoffen typische Basismonomere zugeordnet werden können.

Damit die Ergebnisse gedeutet werden können, mussten zuerst bekannte, mögliche Bestandteile charakterisiert werden. Dazu wurden elf typische Basismonomere soweit gelöst und verdünnt, dass sie mittels einer chemischen Analysetechnik, der HPLC analysiert werden konnten. In meiner Arbeit werden dann von elf Füllungswerkstoffen die Monomere und die Füller isoliert und diese Monomere mit der HPLC analysiert.

Die isolierten Füllkörper wurden unter einem Rasterelektronenmikroskop (REM) betrachtet und ausgewertet.

Das Basismonomer Bis-GMA konnte in sieben von elf getesteten Kompositmaterialien nachgewiesen werden. Das Monomer Ethoxy Bis-MA wurde in drei untersuchten Füllungsmaterialien gefunden. Es zeigte sich, dass die Hersteller in allen ihren Produkten meist identische bzw. gering abgewandelte Monomerzusammensetzungen verwendeten.

Der große Unterschied der verschiedenen Produkte kam erst durch die unterschiedlichen Füllkörper zustande. Anhand der REM-Bilder konnten ebenfalls Füllungswerkstoffe zugeordnet werden. Dazu müssen aber alle für diesen Stoff charakteristischen Füllkörper auf dem Objektträger zu finden sein, damit sie abgebildet werden können.

Diese Arbeit hat gezeigt, dass es auf diese Art und Weise prinzipiell möglich ist, unbekannte Komposite zu erkennen. Um genauere Ergebnisse zu bekommen, müsste aber ein ausführliches Register von HPLC-Messungen und REM-Bildern aller Füllungsmaterialien unter den gleichen Parametern angelegt werden.

8. Literaturverzeichnis

- [1] Ahlers O.: *Intraorale Reparatur zahnfarbener Restaurationen aus Composite-Füllungswerkstoffen*, Hannover, Schlütersche Verlagsgesellschaft, 2006
- [2] Betriebsanleitung für Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector, Waters GmbH:
<http://www.waters.com/webassets/cms/support/docs/wat048740r2.pdf> (Stand 15.08.2012)
- [3] Broschüre für Enamel Plus HFO, Micerium S.p.A.:
<http://www.micerium.com/amministrazione/repository/files/68/Hfo%20depliant%20ing.pdf> (Stand 15.10.2011)
- [4] Chu S., Devigus A., Mielezsko A.: *Dentale Farbenlehre*, Berlin u.a., Quintessenz Verlags-GmbH, 2005
- [5] Combe, Burke, Douglas: *Dental Biomaterials*, Kluwer Academic Publishers, 1999
- [6] Craig, Robert G., Powers, John M., Wataha, John C.: *Zahnärztliche Werkstoffe, Eigenschaften und Verarbeitung*, München, Elsevier [u.a.], 2006
- [7] Datenblatt zu Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate, Sigma-Aldrich:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/455059?lang=de®ion=DE> (Stand 05.08.2012)
- [8] Datenblatt zu diurethane dimethacrylate, Sigma-Aldrich:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/436909?lang=de®ion=DE> (Stand 05.08.2012)
- [9] Datenblatt zu methyl methacrylate, Sigma-Aldrich:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/m55909?lang=de®ion=DE> (Stand 05.08.2012)
- [10] Dentsply Wissenschaft QuiXfil, Dentsply DeTrey GmbH:
<http://www.dentsply.de/bausteine.net/f/7311/QuiXfilKompodiumdeutsch2005-06.pdf?fd=2> (Stand 30.07.2012)
- [11] Dominik A., Steinhilber D.: *Instrumentelle Analytik*, 2. Auflage, Stuttgart, Deutscher Apotheker Verlag, 2002
- [12] Dyract eXtra Kurzinformation, Dentsply DeTrey GmbH:
<http://www.dentsply.de/bausteine.net/file/showfile.aspx?downdaid=7164&sp=D&domid=1042&fd=2> (Stand 14.10.2011)

- [13] Eichner K., Kappert H.: *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Band 1 Grundlagen und Verarbeitung*, 8. unveränderte Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2005
- [14] Filtek Silorane Studienbroschüre, 3M ESPE:
http://solutions.3mdeutschland.de/3MContentRetrievalAPI/BlobServlet?locale=de_DE&cmd=1204200126000&assetId=1180596611302&assetType=MMM_Image&blobAttribute=ImageFile (Stand 30.07.2012)
- [15] Filtek Supreme XTE Universal Composite, 3M ESPE:
http://solutions.3mdeutschland.de/wps/portal/3M/de_DE/3M_ESPE/DentalManufacturers/Products/DentalRestorativeMaterials/DentalComposites/DentalNanocomposites (Stand 29.07.2012)
- [16] Filtek Z250 Universal Composite, 3M ESPE:
http://solutions.3mdeutschland.de/wps/portal/3M/de_DE/3M_ESPE/DentalManufacturers/Products/DentalRestorativeMaterials/DentalComposites/DentalRestorative/ (Stand 29.07.2012)
- [17] Frankenberger R.: *Adhäsiv-Fibel, adhäsive Zahnmedizin - Wege zum klinischen Erfolg*, Balingen, Spitta, 2010
- [18] Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, www.ormocer.de
- [19] Fróes-Salgado, Boaro, Pick, Pfeifer, Francci, Méier, Braga, Influence of the Base and Diluent Methacrylate Monomers on the Polymerization Stress and Its Determinants, Wiley Online Library (2011)
- [20] Gebrauchsanweisung für Ceram X, Dentsply DeTrey GmbH:
<http://www.dentsply.de/bausteine.net/file/showfile.aspx?downaid=8361&sp=D&domid=1042&fd=2> (Stand 14.10.2011)
- [21] Gebrauchsanweisung für Dyract eXtra, Dentsply DeTrey GmbH:
<http://www.dentsply.de/bausteine.net/file/showfile.aspx?downaid=8357&sp=D&domid=1042&fd=2> (Stand 13.10.2011)
- [22] Gebrauchsanweisung für QuiXfil, Dentsply DeTrey GmbH:
<http://www.dentsply.de/bausteine.net/file/showfile.aspx?downaid=8359&sp=D&domid=1042&fd=2> (Stand 14.10.2011)
- [23] Gebrauchsinformation für Admira, VOCO GmbH:
http://www.voco.de/de/products/_products/admira/Admira_10spr_019.pdf (Stand 12.10.2011)

- [24] Gebrauchsinformation für Grandio, VOCO GmbH:
http://www.voco.de/de/products/_products/grandio/Grandio_10spr_019.pdf (Stand 13.10.2011)
- [25] Hahn P., *Kompromisse und Grenzen in der konservierenden zahnärztlichen Behandlung*, Spitta Verlag, 2003
- [26] Hahn W.: *Neue Füllungsmaterialien*, München u.a., Hansen, 1990
- [27] Hammer, Hammer: *Physikalische Formeln und Tabellen*, J.Lindauer Verlag (Schaeffer), 2002
- [28] Heliomolar, Ivoclar Vivadent:
<http://www.ivoclarvivadent.de/de-de/alle-produkte/produkte/fuellungsmaterialien/composites/heliomolar-> (Stand 01.08.2012)
- [29] Hellwig E., Klimek J., Attin T.: *Einführung in die Zahnerhaltung*, 5. Auflage, Köln, Deutscher Zahnärzte Verlag, 2009
- [30] Highest purity silica – Enhanced performance for best results, Merck Millipore:
http://www.merckmillipore.com/germany/chemicals/highest-purity-silicia/c_tJyb.s1OVtQAAAEqwV0Ddxk?back=true (Stand 15.08.2012)
- [31] IFA, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, GESTIS-Stoffdatenbank
- [32] Kappert H., Eichner K.: *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Band 2 Werkstoffe unter klinischen Aspekten*, 6. Auflage, Stuttgart, New York, Thieme Verlag, 2008
- [33] Lehmann K., Hellwig E.: *Zahnärztliche Propädeutik*, 10. Auflage, München, Elsevier, 2005
- [34] Lehrstuhl für Pharmazeutische Chemie I, Universität Regensburg: *Instrumentelle Analytik, Spektroskopische und chromatographische Methoden*, 3. Auflage, 1994
- [35] Leistungsprofil für Admira, VOCO GmbH:
http://www.voco.de/de/products/_products/admira/WI_DE_Admira_TechnicalProfile.pdf (Stand 12.10.2011)
- [36] Leistungsprofil für Grandio, VOCO GmbH:
http://www.voco.de/de/products/_products/grandio/WI_DE_Grandio_TechnicalProfile.pdf (Stand 13.10.2011)
- [37] Lovell LG, Newman SM, Bowman CN: *The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins*, J Dent Res., 1999

- [38] Manhart J.: *Charakterisierung direkter zahnärztlicher Füllungsmaterialien für den Seitenzahnbereich*, München, Quintessenz 57 (2006) Nr.5
- [39] Manojlovic D, Radisic M, Vasiljevic T, Zivkovic S, Lausevic M, Miltetic V: *Monomer elution from nanohybrid and ormocer-based composites cured with different light sources*, Dental Materials, 2011
- [40] Marxkors R., Meiners H., Geis-Gerstorfer J.: *Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde*, Köln, Deutscher Zahnärzte Verlag, 2008
- [41] Moreira Fdo C, Antoniosi Filho NR, Souza JB, Lopes LG: *Sorption, solubility and residual monomers of a dental adhesive cured by different light-curing units*, Braz Dent J., 2010
- [42] Nica I, Rusu V, Cimpoesu N, Vizureanu P, Aluculesi A: *Thermal and structural properties of nano- and micro-filled composites*, Rev Med Chir Soc Med Nat Iasi, 2009
- [43] O'Brien W.: *Dental materials and their selection*, Chicago [u.a.], Quintessence Publ. Co., 2002
- [44] Preiß A., Hecht R., Windmüller B., Gunser N.: *In-vitro-Freisetzung von Restmonomeren aus provisorischen Kronen- und Brückenmaterialien*, Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift, 2001, S. 616-618
- [45] Produktbeschreibung Acetonitril, ChemicalBook:
http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB2127174.htm (Stand 06.08.2012)
- [46] Produktbeschreibung für 2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)phenyl]propane, ChemicalBook:
http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2199669.htm (Stand 07.11.2011)
- [47] Produktbeschreibung für Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate, chemBlink Inc.:
<http://www.chemblink.com/products/41637-38-1.htm> (Stand 29.07.2012)
- [48] Produktbeschreibung für 1,4-Butanediol Dimethacrylate , ChemicalLAND21.com:
<http://chemicalland21.com/industrialchem/functional%20Monomer/1,4-BUTANEDIOL%20DIMETHACRYLATE.htm> (Stand 06.11.2011)
- [49] Produktbeschreibung für CAS Nummer 1565-94-2, chemLookup.com:
http://chemlookup.com/CAS_Number/1565-94-2.html (Stand 07.11.2011)
- [50] Produktbeschreibung für 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol, ChemicalBook:
http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB8355755.htm (Stand 29.07.2012)

- [51] Produktbeschreibung für 2,2-Ethylendioxydiethyldimethacrylat, ChemicalBook:
http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB8485829.htm (Stand 29.07.2012)
- [52] Produktbeschreibung für 1,6-Hexandiylbismethacrylat, ChemicalBook Inc.:
http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB8165477.htm (Stand 24.10.2010)
- [53] Produktbeschreibung für 1,6-Hexandiylbismethacrylat, ChemicalLAND21.com:
<http://chemicalland21.com/industrialchem/functional%20Monomer/1,6-HEXANEDIOL%20DIMETHACRYLATE.htm> (Stand 24.10.2011)
- [54] Produktbeschreibung für 2-Hydroxyethylmethacrylat, ChemicalBook:
http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB4690827.htm (Stand 05.08.2012)
- [55] Produktbeschreibung für Methyl Methacrylate, ChemicalLAND21.com:
<http://chemicalland21.com/industrialchem/functional%20Monomer/METHYL%20METHACRYLATE.htm> (Stand 06.11.2011)
- [56] Produktbeschreibung für Propylidintrimethyltrimethacrylat, ChemicalBook Inc.:
http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB3404535.htm (Stand 24.10.2011)
- [57] Produktbeschreibung für SR205, ChemicalLAND21.com:
<http://chemicalland21.com/industrialchem/functional%20Monomer/TRIETHYLENE%20GLYCOL%20DIMETHACRYLATE.htm> (Stand 06.11.2011)
- [58] Produktbeschreibung für SR205, Sartomer Europe:
<http://www.sartomereurope.com/proddetail.asp?plid=1&sgid=3&prid=SR205> (Stand 06.11.2011)
- [59] Produktbeschreibung für SR348C, Sartomer Europe:
<http://www.sartomereurope.com/proddetail.asp?plid=1&sgid=3&prid=SR348C> (Stand 06.11.2011)
- [60] Produktbeschreibung für SR349, Sartomer Europe:
<http://www.sartomereurope.com/proddetail.asp?plid=1&sgid=3&prid=SR349> (Stand 08.11.2011)
- [61] Produktbeschreibung für SR480, Sartomer Europe:
<http://www.sartomereurope.com/proddetail.asp?plid=1&sgid=3&prid=SR480> (Stand 17.03.2012)

- [62] Produktbeschreibung für Trimethylolpropane trimethacrylate, ChemicalLAND21.com:
<http://chemicalland21.com/industrialchem/functional%20Monomer/TRIMETHYLOLPROPANE%20TRIMETHACRYLATE.htm> (Stand 24.10.2011)
- [63] Produktbeschreibung zu Urethane dimethacrylate, chemBlink Inc.:
<http://www.chemblink.com/products/72869-86-4.htm> (Stand 05.08.2012)
- [64] Produktbeschreibung für Campherchinon, Merck KGaA:
http://www.merckmillipore.com/germany/1r-campherchinon/MDA_CHEM-814071/p_HMKb.s1LnGcAAAEWhuEfVhTI (Stand 11.11.12)
- [65] Produktinformation für LiChroCART[®] 125-4 Purospher[®] RP-18 (5 µm), Merck Millipore: http://www.merckmillipore.com/germany/chemicals/lichrocart-125-4-purospher-rp-18-5-micro-m/MDA_CHEM-150142/p_zfib.s1LC8IAAAEWneAfVhTI (Stand 15.08.2012)
- [66] Produktinformation für Purospher[®] RP-18, Merck Millipore:
http://www.merckmillipore.com/germany/chemicals/purospher-rp-18/c_PNab.s1OGkQAAAEEnXp50Ddxh?back=true (Stand 15.08.2012)
- [67] Prospekt für Admira, VOCO GmbH:
http://www.voco.de/de/products/_products/admira/Folder.pdf (Stand 13.10.2011)
- [68] Prospekt für Grandio, VOCO GmbH:
http://www.voco.de/de/products/_products/grandio/Folder.pdf (Stand 13.10.2011)
- [69] Roulet J.-F., Moszner N., Vogel K., Burtscher P., Heintze S., Peschke A., Lendenmann U.: *Report, Die Geheimnisse von Kompositen*, Ivoclar Vivadent AG, Nr. 18, 2007
- [70] Schulz S.: *In-vitro-Verschleißfestigkeit und mechanisch-physikalische Werkstoffgrößen zahnärztlicher Füllungsmaterialien*, 2003
- [71] Schuster, Turecek, Mateos, Stampfl, Liska, Varga, Evaluation of Biocompatible Photopolymers II: Further Reactive Diluents, Monatshefte für Chemie 138, 261–268 (2007)
- [72] Sicherheitsdatenblatt für Acetonitril, Applied Biosystems:
<http://www.agwinter.chemie.uni-konstanz.de/data/SS10/Sicherheitsdatenblaetter/Acetonitril.pdf> (Stand 06.08.2012)
- [73] Sicherheitsdatenblatt für Admira, VOCO GmbH:
http://www.voco.de/de/products/_products/admira/sdb_Admira_Caps_rev_00_080716.pdf (Stand 13.10.2011)

- [74] Sicherheitsdatenblatt für Enamel Plus HFO, Micerium S.p.A.:
http://www.micerium.com/amministrazione/repository/files/69/sd228_EnamelPlusHFO_Flow_StainFlow_GlassConnector_GB_E_F_D.pdf (Stand 15.10.2011)
- [75] Sicherheitsdatenblatt für Filtek Silorane, 3M ESPE:
http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?mwsId=SSSSSuUn_zu8IzU9Mx2BPx_vNv7zg17zHvu9IxB7SSSSSS-- (Stand 30.07.2012)
- [76] Sicherheitsdatenblatt für Filtek Supreme XTE Universal Restorative, 3M ESPE:
http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?mwsId=SSSSSuUn_zu8IzU9M829oYtZPv7zg17zHvu9IxB7SSSSSS-- (Stand 29.07.2012)
- [77] Sicherheitsdatenblatt für Filtek Z250 Universal Composite, 3M ESPE:
http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?mwsId=SSSSSuUn_zu8IzU9IYtvMYtBOv7zg17zHvu9IxB7SSSSSS-- (Stand 29.07.2012)
- [78] Sicherheitsdatenblatt für Grandio, VOCO GmbH:
http://www.voco.de/de/products/_products/grandio/sdb_Grandio_rev_00_071113.pdf
(Stand 13.10.2011)
- [79] Sicherheitsdatenblatt für Triethylammonium formate solution, Sigma-Aldrich:
<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&productNumber=17901&brand=FLUKA&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Ffluka%2F17901%3Flang%3Dde>
(Stand 13.08.2012)
- [80] Spahl W.: *Analyse zahnmedizinischer Komposite auf extrahierbare Restmonomere und Additive mit Hilfe der Gaschromatographie/ Massenspektrometrie und der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie/ Massenspektrometrie*, 1995
- [81] Stansbury JW: *Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomer and curing conditions*, Dent Mater, 2012
- [82] Tabatabaee MH, Mahdavi H, Zandi S, Kharrazi MJ: *HPLC analysis of eluted monomers from two composite resins cured with LED and halogen curing lights*, Journal of Biomedical Materials Research, Part B Applied Biomaterials, 2008
- [83] Tetric EvoCeram, Ivoclar Vivadent:
<http://www.ivoclarvivadent.de/de-de/alle-produkte/produkte/fuellungsmaterialien/composites/tetric-evoceram-> (Stand 01.08.2012)

- [84] Triethylammonium formate solution, Sigma-Aldrich:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/17901?lang=de®ion=DE> (Stand 13.08.2012)
- [85] Unger K.: *Handbuch der HPLC, Teil 1- Leitfaden für Anfänger und Praktiker*, Darmstadt, GIT Verlag, 1989
- [86] Ven-Shing Wang, Ta-Yuan Chang, Chien-Chen Lai, San-Yue Chen, Long-Chen Huang, Keh-Ping Chao: *Application of solid phase microextraction on dental composite resin analysis*, Journal of Chromatography B, 2012
- [87] Verarbeitungsanleitung für Micro Hybrid Composite, GDF GmbH:
http://www.gdfmbh.com/fileadmin/instructions/Micro_Hybrid_Composite.pdf (Stand 02.11.2012)
- [88] Weber T.: *Memorix, Zahnmedizin*, 3. Auflage, Stuttgart, New York, Thieme Verlag, 2010
- [89] Wissenschaftliche Produktinformation für Grandio, VOCO GmbH:
http://www.voco.de/de/products/_products/grandio/Grandio_WP_DE_Internet.pdf
(Stand 13.10.2011)

9. Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1: Grundsätzlicher Aufbau eines Verbundpolymers [13 S.174]
- Abb. 2: Prinzipieller Ablauf einer radikalischen Polymerisation [13 S.179]
- Abb. 3: Prinzipieller Ablauf einer Kondensationsreaktion [13 S.180]
- Abb. 4: Prinzipieller Ablauf einer Additionsreaktion [13 S.181]
- Abb. 5: Bis-GMA [49]
- Abb. 6: UDMA [32 S. 215]
- Abb. 7: TCB oder Butan-1,2,3,4-Tetracarbonsäure [32 S.215]
- Abb. 8: [18 Herstellungsverfahren]
- Abb. 9: Aufbau eines Füllmaterials auf Ormocerbasis [67]
- Abb. 10: Grundstruktur eines Oxirans. Wenn R durch H ersetzt wird, erhält man das einfachste Oxiran/Epoxid Ethylenoxid [32 S.220]
- Abb. 11: Siloran Monomer nach Weinmann [32 S.220]
- Abb. 12: Kationische Polymerisation [32 S.220]
- Abb. 13: Abbildung, modifiziert [32 S.221]
- Abb. 14: Ablauf der Silanisierungsreaktion [13 S.194]
- Abb. 15: [11 S.57]
- Abb. 16: 1,6-Hexandiylbismethacrylat [52]
- Abb. 17: Propylidintrimethyltrimethacrylat [56]
- Abb. 18: Methylmethacrylat [55]
- Abb. 19: 1,4-Butanediol Dimethacrylat [48]
- Abb. 20: Triethylenglycoldimethacrylat [51]
- Abb. 21: Urethane dimethacrylate [63]
- Abb. 22: Bis-GMA [49]
- Abb. 23: Ethoxy Bis-MA [47]
- Abb. 24: D3MA
- Abb. 25: Ethoxy(10) Bis-MA [7]
- Abb. 26: Hydroxyethylmethacrylat [54]
- Abb. 27: Campherchinon [32 S.221]
- Abb. 28: BHT [50]
- Abb. 29: Ultraschallbad der Firma Bandelin electronic
- Abb. 30: Waters 2790 Separation Modul
- Abb. 31: Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector

Abb. 32: 1,5 ml fassende Fläschchen, Micro-Inserts und Deckel

Abb. 33: Pipetten mit dem maximalen Aufnahmevermögen von 10 µl (Pipetman Gilson) und 1000 µl (Eppendorf Reference)

Abb. 34: Waage Typ MD Satorius AG Göttingen

Abb. 35: Mischgerät Vortex Genie 2, B&H Hoescht AG

Abb. 36: Zentrifuge RA 200 Spectrafuge Mini Centrifuge, Labnet International Inc.

Abb. 37: Probenhalter für die HPLC-Fläschchen

Abb. 38: Probenteller mit Probenhalter bei geöffneter Ladetür

Abb. 39: Reagenzgläser mit zwei 5 ml Glaspipetten für Aceton und Chloroform

Abb. 40: 5 ml Pipette mit Pelousball

10. Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Ausgewählte Beispiele einiger für dentale Kunststoffe wichtigen Verknüpfungsarten, der zuzuordnenden Polymere und der zugehörigen Polyreaktionen
[13 S.177]

Tab. 2: [12]

Tab. 3: Einteilung der Komposite nach der Größe des Hauptanteils [32 S.205]

Tab. 4: Cut off verschiedener Lösungsmittel in HPLC-Qualität [11 S.175]

Tab. 5: [34 S.122; modifiziert]

Tab. 6: 1-11: Basismonomere, 12/13: Katalysator bzw. Stabilisator und 14/15: Puffer

Tab. 7: Untersuchte Füllungsmaterialien (Herstellerangaben)

Tab. 8: Verschiedene Produkte der gleichen Firma mit den jeweiligen Retentionszeiten

Tab. 9: Füllerbestandteile der Kompositmaterialien

11. Abkürzungen

°C	Grad Celsius
%	Prozent
Abb.	Abbildung
Abs.	Absatz
bar	Einheit für Druck
AU	Absorbance units
BDDMA	1,4-Butanediol Dimethacrylate
BHT	Butylhydroxytoluol
Bis-GMA	Bisphenol-A-Glycidyl-Methacrylat
cm	Zentimeter
D ₃ MA	1,12-Dodecanediol-Dimethacrylate
Ethoxy Bis-MA	Ethoxylated-Bisphenol-A-Dimethacrylat
Ethoxy(10)Bis-MA	Ethoxylated(10)-Bisphenol-Dimethacrylat
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
HDDMA	1,6-Hexandiylbismethacrylat
HEMA	Hydroxyethyl-Methacrylat
HPLC	high performance liquid chromatography
min	Minute
ml	Milliliter
µm	Mikrometer
MMA	Methylmethacrylat
nm	Nanometer
PMMA	Polymethylmethacrylat
®	registrierte Marke
REM	Rasterelektronenmikroskop
RPC	Reversed-Phase-Chromatographie
rpm	revolutions per minute, Umdrehungen pro Minute
Tab.	Tabelle
TEAF	Triethylammonium formate solution
TEGDMA	Triethylenglycol-Dimethacrylat
TMPTMA	Trimethylolpropantrimethacrylat
UDMA	Urethandimethacrylat
v.a.	vor allem
vgl.	vergleiche
Vol.-%	Volumenprozent
vorh.	vorheriger
z.B.	zum Beispiel

