

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

*THERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN EXPERIMENTELLEN
KUNSTSTOFFEN MIT VERSCHIEDENEN FÜLLSTOFFEN*

*Inaugural – Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnmedizin*

der
Fakultät für Medizin
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Karlheinz Proske

2011

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

*THERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN EXPERIMENTELLEN
KUNSTSTOFFEN MIT VERSCHIEDENEN FÜLLSTOFFEN*

*Inaugural – Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnmedizin*

der
Fakultät für Medizin
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Karlheinz Proske

2011

Dekan: Prof. Dr. Bernhard Weber

1. Berichterstatter: PD Dr. Martin Rosentritt

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Helmut Schweikl

Tag der mündlichen Prüfung: 09.09.2011

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

Inhaltsverzeichnis:

1. Einleitung	3-4
2. Thermoanalytische Grundlagen zum Prüfverfahren	5-24
2.1 Thermische Analyse	5-6
2.2 Differential Scanning Caliometry (DSC)	6-7
2.2.1 Dynamische Leistungs-Differenzialkaliometrie (DLDK)	7-8
2.2.2 Dynamische Wärmestrom-Differenzkaliometrie (DWDK)	8
2.2.3 Photo-Differential Scanning Caliometry (Photo-DSC)	9
2.2.4 Wichtige Kenngrößen der DSC	10-11
2.3 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)	11-16
2.4 Dielektrische Analyse (DEA)	16-20
2.5 Thermogravimetrie (TG)	20-22
2.6 Vickers Härteprüfverfahren	22-23
2.7 Rauheitsmessung	24
3. Werkstoffliche Grundlagen von Kompositen	25-42
3.1 Allgemein	25-26
3.2 Entwicklung der Kunststoffe in der Zahnmedizin	26-27
3.3 Verschiedene Verknüpfungsarten bei der Polymerisation	27
3.3.1 Zusammensetzung eines Kunststoffes	27
3.3.2 Monomer	28
3.3.3 Initiatoren	29-32
3.3.4 Additive	32-34
3.3.5 Pigmente und Farbstoffe	34-35
3.3.6 Füllstoffe	35-37
3.3.7 Verbund	38-39
3.4 Silorane	39-41
3.5 Ormocere	41-42
4. Material und Methode	43-58
4.1 Aufgabenstellung	43
4.2 Allgemein	43-43
4.3 Verwendete Geräte	44

4.4 Versuchsübersicht	45
4.5 Differential Scanning Caliometry (DSC)	46-51
4.6 Dielektrische Analyse (DEA)	51-53
4.7 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)	53-55
4.8 Thermogravimetrie (TG)	55-56
4.9 Vickershärte	57
4.10 Rauheit	57-58
5. Ergebnisse	59-92
5.1 Differential Scanning Caliometry (DSC)	59-67
5.2 Dielektrische Analyse (DEA)	68-74
5.3 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)	74-81
5.4 Thermogravimetrie (TG)	81-83
5.5 Vickershärte	83-84
5.6 Rauheit	84-85
5.7 Tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse	86-88
5.8 Tabellarische Zusammenfassung der Statistik	89
5.9 Untersuchung unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM)	90-92
6. Diskussion	93-105
6.1 Differential Scanning Caliometry (DSC)	93-96
6.2 Dielektrische Analyse (DEA)	96-98
6.3 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)	98-101
6.4 Thermogravimetrie (TG)	102-103
6.5 Vickershärte	103-104
6.6 Rauheit	104
6.7 Untersuchung unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM)	105
7. Zusammenfassung	106-107
8. Literaturverzeichnis	108-114
9. Abbildungsverzeichnis	115-118
10. Abkürzungen	119
11. Danksagung	120
12. Lebenslauf	121

1. Einleitung

Komposite rückten seit Beginn der 80er Jahre wegen ihrer guten Ästhetik und der vielfachen Verwendungsmöglichkeiten vom Füllungswerkstoff bis zur Adhäsivtechnik in den Fokus wissenschaftlicher Forschung in der Zahnheilkunde. Dem immer größer werdenden Verlangen nach ästhetischem Zahnersatz trug die Industrie Rechnung und entwickelte neuartige Komposite mit verschiedenen Zusätzen als Ersatzmöglichkeit für das Amalgam. Bisphenol-Glycidylmetacrylat (Bis-GMA), erstmals von dem Washingtoner Chemiker Bowen beschrieben und deshalb auch als „Bowen Resin“ bezeichnet, bildet bis heute das Grundgerüst für die meisten Komposite. Bis heute findet die organische Verbindung in Kompositen Verwendung. In letzter Zeit wurden weitere Arten von Füllungskompositen entwickelt.

Eine der neuen Entwicklungen im Bereich der Komposite sind zum Beispiel die Silorane, die nicht auf einer methacrylatbasierten Harzmatrix basieren sondern auf ringförmigen Monomeren. Dies soll zu einer erheblich verkleinerten Schrumpfung des Materials bei der Aushärtung führen.

Komposite beinhalten neben der Polymerbasis verschiedene Zusätze, die die physikalischen, chemischen, mechanischen und auch ästhetischen Eigenschaften der Komposite beeinflussen. Zu den wichtigsten Zusätzen gehören die Füllkörper. Sie bestimmen entscheidend die Festigkeit und die Abrasion und damit die Lebensdauer. Zusätzlich ist die Schrumpfung bei der Polymerisation auch durch die Füllkörper modulierbar. Ein Komposit ohne Füllkörper würde eine Schrumpfung beim Aushärten von 10-20% aufweisen. Damit wäre es aufgrund der Spannungen, die beim Polymerisationsvorgang auftreten würden und der damit verbundenen Spaltbildung zwischen Komposit und Zahn, ungeeignet zur Anwendung in der Mundhöhle. Mit Hilfe der Füllkörper kann die Schrumpfung bei 1-3% gehalten werden. Da man die Art und den prozentualen Anteil der Füllkörper variieren kann, ergeben sich daraus eine große Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten. Dementsprechend gibt es heute auf dem Markt unterschiedliche Komposite wie Makro-/ Mikrogefüllte Komposite, Hybridkomposite, Flowkomposite, stopfbare Komposite und neue Entwicklungen wie die Nanokomposite. Da auch die Anforderungen an den Komposit je nach Art der Verwendung unterschiedlich sind, ist diese Bandbreite an Kompositen notwendig.

Der Einfluss der verschiedenen Füllkörper auf die Eigenschaften des Komposit kann mit experimentellen Testverfahren ermittelt werden. Im Vordergrund stehen hierbei das Verhalten bei der Polymerisation durch Licht oder Wärme und die Veränderung der mechanischen,

chemischen und physikalischen Eigenschaften während des Aushärtungsvorganges sowie unter dem Einfluss von verschiedenen Temperaturen wie sie in der Mundhöhle vorkommen können. Die Ergebnisse ermöglichen es dem Zahnarzt den passenden Komposit für die jeweilige Situation des Patienten auszuwählen und dessen Stabilität zu garantieren.

2. Thermoanalytische Grundlagen zum Prüfverfahren

2.1 Thermische Analyse

Die Thermische Analyse (TA) bezeichnet eine Anzahl von Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz bzw. eines Substanz- und/oder Reaktionsgemisches als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen werden, während die Substanz einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen wird (nach ICTA bzw. DIN 51005) [12]. Thermische Analyseverfahren sind eines der wichtigsten Standbeine zur Charakterisierung und Prüfung von Kunststoffen.

Zum Einsatz kommt dieses Verfahren zumeist bei der Bestimmung der thermischen Eigenschaften von Werkstoffen. So können mithilfe der TA Parameter wie die Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, Schmelztemperatur oder Glasübergangstemperatur bestimmt werden.

Wichtige thermische Prozesse, die untersucht werden können sind in Abb. 1 aufgelistet.

Thermische Analyse

Die wichtigsten thermischen Prozesse

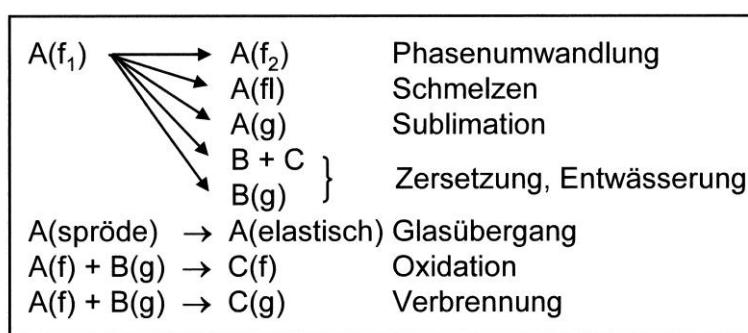


Abb. 1: Wichtigste thermische Prozesse [Ehrenstein 2003]

Um bestimmte Eigenschaften bei einer Substanz zu messen, werden gezielt verschiedene Messverfahren angewendet (s. Tab. 1).

Gemessene Eigenschaft	Verfahren	Abkürzung
Temperatur	Differenzthermoanalyse	DTA
Wärmestrom, Enthalpie	Differential-Scanning-Caliometry	DSC
Masse	Thermogravimetrie	TG
Dehnung	Dilatometrie, Thermomechanische Analyse	DMA
Leitfähigkeit	Dielektrische Analyse	DEA

Tab. 1: Messmethoden der verschiedenen Eigenschaften

Andere Verfahren der Thermischen Analyse, die seltener zum Einsatz kommen sind unter anderem die Thermooptische Analyse, Thermomikroskopie, Thermophotometrie, Thermomagnetometrie, Thermoelektrometrie, Thermosonimetrie und die Heizröntgen-Methoden.

Im Weiteren werden die für diese Arbeit relevanten Untersuchungen näher erläutert.

2.2 Differential Scanning Caliometry (DSC)

(Dynamische Differenzalkaliometrie)

Die Dynamische Differenzalkaliometrie bzw. die Differential Scanning Caliometry wird eingesetzt, um die Änderung der Enthalpie durch chemische und physikalische Wärmeeffekte zu untersuchen [57].

Enthalpie ist ein zusammengesetztes Wort aus dem Griechischen. Es besteht aus zwei Teilen: **en** „darin, innerhalb“ + **thalpein** „warm machen“ bzw. **thalpos** „Wärme“. Die Enthalpie beschreibt also die „innere Wärme“ eines Stoffes. Sie ist eine thermodynamische Zustandsgröße. Sie stellt die abgegebene bzw. aufgenommene Wärmemenge einer Reaktion oder eines Stoffes dar [83]. Definitionsgemäß ist die Enthalpie am absoluten Nullpunkt (-273,15 °C) bei allen Stoffen Null [64]. Wärmevorgänge verändern die Enthalpie.

Diese Wärmeänderungen unterteilen sich in endotherme (also Vorgänge bei denen Wärme verbraucht wird) und exotherme (Prozesse, die Wärme abgeben) Vorgänge. Die DSC wird verwendet, um Schmelz-, Erstarrungs- oder andere Umwandlungsprozesse zu untersuchen [12].

Grundsätzlich unterscheidet man Enthalpieänderungen, die durch Wärmeeffekte entstehen, in physikalische Umwandlungen 1. und 2. Ordnung [29,64]. Änderungen 1. Ordnung zeigen sich in der Kurve graphisch als Peak. D.h. es tritt eine sprunghafte Änderung der Enthalpie auf. Solche Änderungen sind zum Beispiel Schmelz- oder Kristallisationsvorgänge oder auch

Polymerisationsumwandlungen. Änderungen 2. Ordnung zeigen sich nicht als Peak, sondern als Abweichung der ganzen Kurve zur Basislinie um einen bestimmten Betrag. Die Basislinie ist der Teil der Kurve, der außerhalb des Reaktions- oder Umwandlungsbeichs liegt [23]. Bei Änderungen 2. Ordnung tritt nur in der 1. Ableitung der Kurve eine sprunghafte Veränderung auf. Der Glasübergang ist das bekannteste Beispiel für eine Änderung 2. Ordnung. In Abb. 2 sind wichtige Parameter 1. und 2. Ordnung gezeigt, die bei der DSC gemessen werden können [29,62,78].

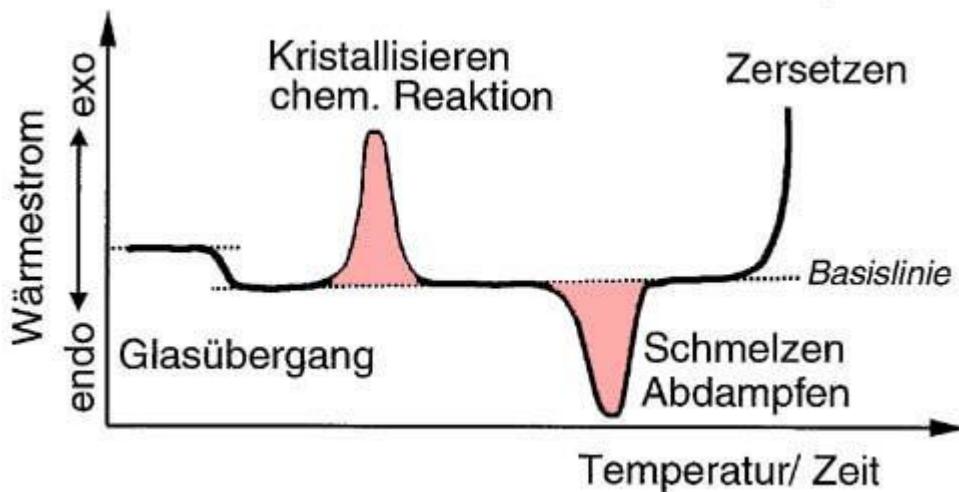


Abb. 2: Beispielkurve einer DDK-Messung [Ehrenstein 2003]

Die DSC lässt sich in zwei Hauptmessvarianten unterscheiden [DIN 51005]:

- Dynamische Leistungs-Differenzialkaliometrie (DLDK)
- Dynamische Wärmestrom-Differenzialkaliometrie (DW DK)

2.2.1 Dynamische Leistungs-Differenzialkaliometrie (DLDK)

Die DLDK ist das weniger häufig verwendete Verfahren der DSC. Bei dieser Untersuchungsmethode sind der Probentiegel und der Referenziegel in zwei voneinander getrennten Öfen untergebracht. Temperaturunterschiede, die durch die in der Probe entstehenden Wärmeeffekte auftreten, werden durch unterschiedliche Heizleistungen im Idealfall auf Null ausgeglichen [23]. Durch die Differenz der beiden Heizleistungen in beiden Öfen wird dann die zeitliche Änderung des Wärmestroms $D \frac{dQ}{dt}$ ermittelt [78].

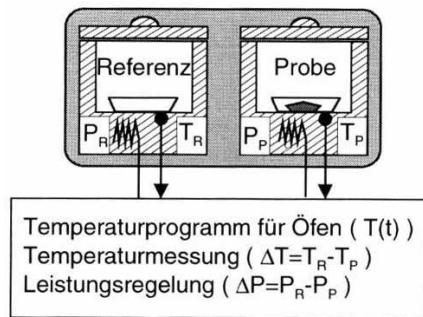


Abb. 3: Schematischer Aufbau der DLDK [Ehrenstein 2003]

2.2.2 Dynamische Wärmestrom-Differenzkaliometrie (DWDK)

Die weitaus häufiger verwendete Variante der DSC ist die Dynamische Wärmestrom-Differenzkaliometrie. Probentiegel und Referenzriegel werden im gleichen Ofen aufbewahrt und demselben Temperaturprogramm unterworfen. Es kann eine Isotherme oder eine Temperaturführung mit definierter Heizrate erfolgen. Die Tiegel sind zumeist aus Aluminium gefertigt und der Referenzriegel bleibt üblicherweise leer [64].

Die Tiegel werden auf definierte Wärmewiderstände gelegt, durch die die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und dem Referenzriegel gemessen wird. Bei auftretenden Änderungen der Temperaturdifferenz durch exotherme oder endotherme Veränderungen im Probentiegel ergibt sich eine Wärmestromänderung [29,64]. Diese Änderung wiederum ist direkt proportional zur auftretenden Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz [69].

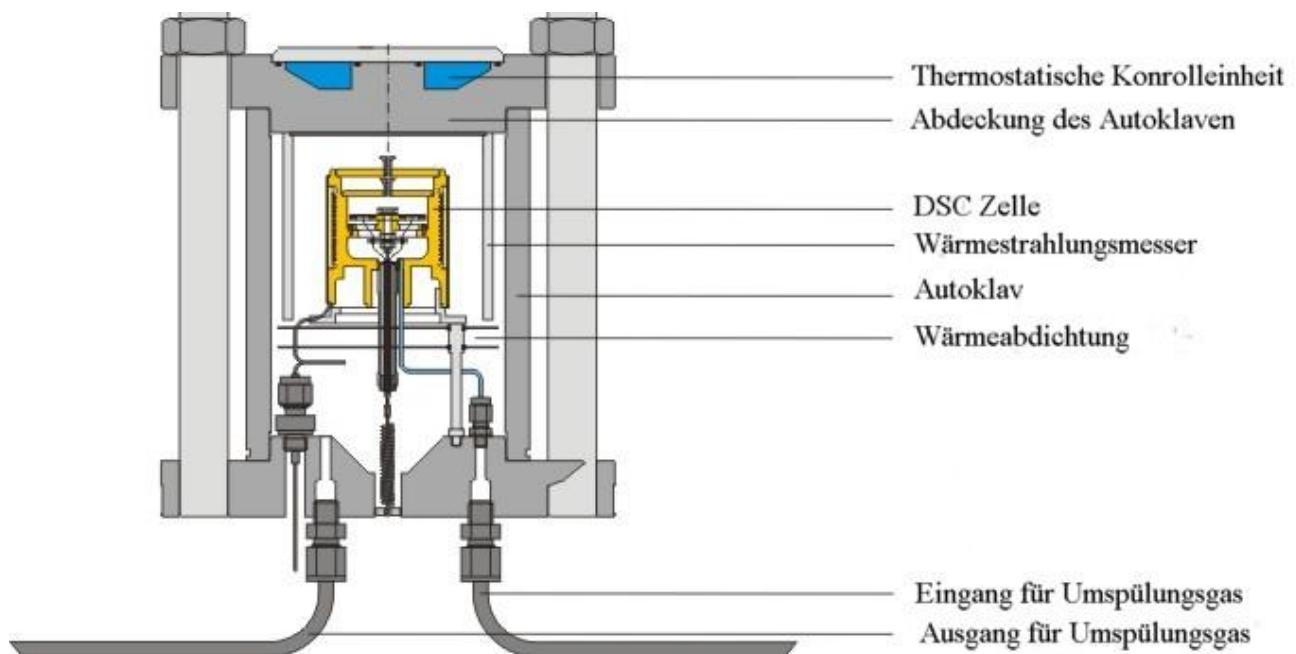


Abb. 4: Aufbau DWDK-Kammer [überarbeitet, Netzsch 2009]

2.2.3 Photo-Differential Scanning Caliometry (Photo-DSC)

Die Photo-DSC dient zum Beispiel zur Erfassung des Polymerisationsvorgangs, des Wärmeumsatzes und der Reaktionskinetik. Im Gegensatz zur DWDK wird hierbei der Wärmestrom nicht gegen die Temperatur sondern gegen die Zeit aufgetragen. Ähnlich wie bei der DWDK werden zwei Tiegel, ein Probentiegel und ein Referenziegel, in die Messkammer eingebracht [29,64].

Das eingebrachte Probenmaterial wird in mehreren Phasen durch eine Polymerisationslampe immer wieder belichtet. Zwischen den einzelnen Belichtungsphasen sind Ruhephasen eingebaut. Die Kurve zeigt folglich exotherme Peaks in den Belichtungsphasen. Hier kann direkt die Reaktionswärme aus der Fläche des Peaks berechnet werden. Der erste exotherme Peak ΔQ_1 besteht sowohl aus der chemischen Reaktionswärme des Materials als auch aus der Absorptions- und Reflektionswärme des Probentiegels. Wenn nach der ersten Belichtung eine vollständige Polymerisation erfolgt ist, bestehen die weiteren Peaks nur noch aus der Absorptions- und Reflektionswärme des Tiegels ohne die chemische Reaktionswärme, da das Material schon reagiert hat. ΔQ_2 bis ΔQ_5 sollten bei optimaler Polymerisation also einen festen, gleich bleibenden Betrag annehmen [29]. In den meisten Fällen zeigt sich jedoch eine geringe Nachpolymerisation des Materials bei mehrmaliger Belichtung. Die Polymerisationswärme oder auch chemische Reaktionsenthalpie errechnet sich dann aus der Differenz von ΔQ_1 und dem oben erwähnten konstanten Betrag von ΔQ_2 bis ΔQ_5 . Abb. 5 zeigt eine typische Photo-DSC Messung mit den Flächen Q1 bis Q5.

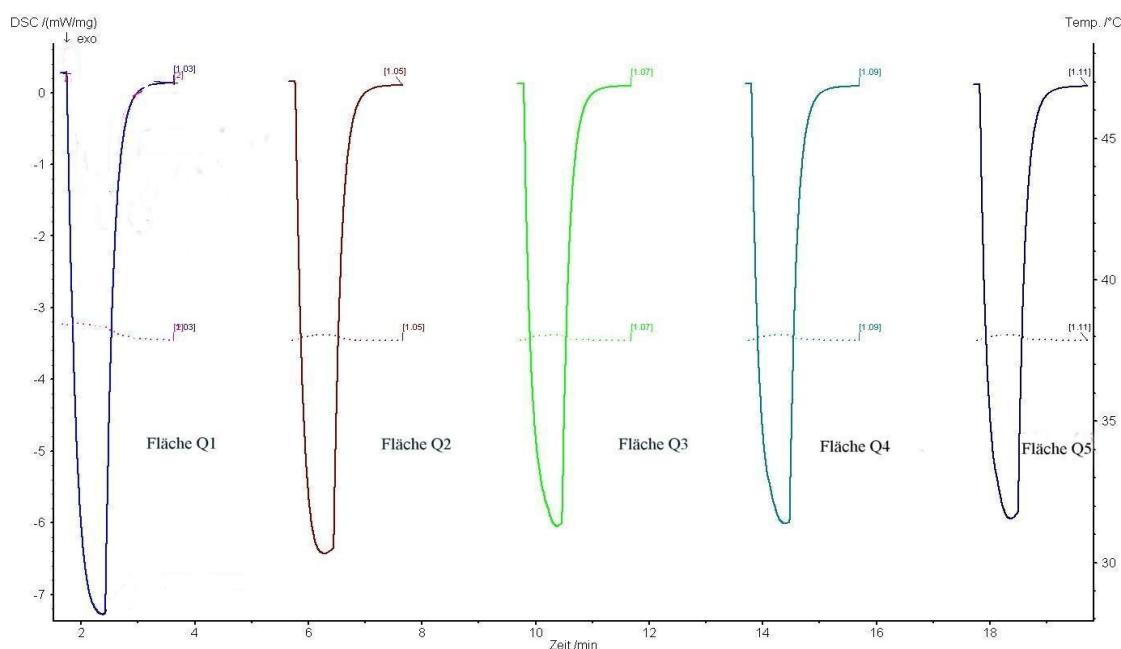


Abb. 5: Beispiel-Diagramm einer Photo-DSC Messung [nicht-polymerisierte Probe in 5 Belichtungszyklen]

2.2.4 Wichtige Kenngrößen der DSC

Wie oben bereits erwähnt kann man mit Hilfe der DSC exotherme und endotherme Vorgänge im Material unter bestimmten Temperaturbedingungen beobachten. Somit können unterschiedliche Enthalpieänderungen bei ihrer jeweiligen Temperatur aufgezeigt werden [51].

Weiterhin wichtig ist die Glasübergangstemperatur. Sie ist eine wichtige Kenngröße des zu untersuchenden Materials. Bei dieser Temperatur löst sich die feste Gitterstruktur der Moleküle und die Probe geht in einen gummiartigen bis flüssigen Zustand über [78]. Der Glasübergang trennt somit den unterhalb liegenden spröden, festen Bereich vom oberen weichen Bereich. Der Übergang ist fließend und reversibel [78]. Der Glasübergang ist wie in 2.2 bereits erwähnt eine Änderung 2. Ordnung. Es ändert sich also nur die 1. Ableitung der Kurve sprunghaft [72], die eigentliche Kurve verändert sich über eine Stufe zur Basislinie [29]. Der Wendepunkt dieser Stufe wird als Glasübergangstemperatur bezeichnet [29].

Abhängig ist die Glasübergangstemperatur von verschiedenen Faktoren. Ein Faktor ist die Beweglichkeit der Hauptkette. Flexible Kunststoffe wie zum Beispiel das Polydimethylsiloxan besitzen einen niedrigen Glasübergang und sind damit auch bei Raumtemperatur flüssig. Unbewegliche Verbindungen hingegen weisen solch steife Ketten auf, dass sie praktisch nie erweichen sondern sich gleich zersetzen. Beispiel hierfür ist das Polyphenylsulfon [84].

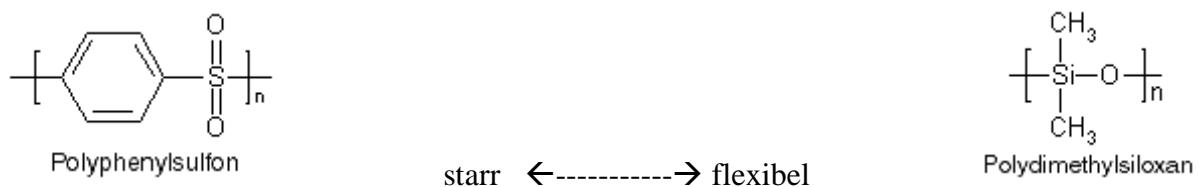


Abb. 6: Bewegliche / unbewegliche Ketten [FU Berlin 2009]

Ein weiterer Faktor für die Glasübergangstemperatur sind die Seitenketten des Kunststoffes. Hier spielt der Abstand und die Form der Seitenketten eine wichtige Rolle, die es entweder den Molekülen erlauben aneinander vorbei zu gleiten oder sie dabei behindern [84].

Bestimmt wird die Glasübergangstemperatur, indem zwei Tangenten an die Messkurve vor und nach der Umwandlung, also im Bereich der Abweichung von der Basislinie angelegt werden. Der Schnittpunkt dieser beiden Graden ergibt die Glasübergangstemperatur Tg [61].

Eine weitere Kenngröße aus der DSC ist der Kristallisationsgrad. Er wird indirekt bestimmt. Zuerst wird der Schmelzenthalpie der Probe bestimmt. Diese wird dann mit dem Wert des 100% kristallisierten Materials aus der Literatur verglichen. Somit kann man den Kristallisationsgrad der Probe errechnen [78,61]. Durch verschiedene Verfahren wie z.B. das Tempern (Erwärmung des Stoffes kurz unterhalb der Schmelzwärme) kann der Kristallisationsgrad, d.h. der kristalline Anteil des Stoffes gegenüber dem amorphen Anteil erhöht werden.

Auch die Reaktionsgeschwindigkeit kann mit der DSC ermittelt werden. Geschwindigkeit hat in der Thermodynamik üblicherweise die Einheit 1/s, da man nicht wie bei anderen Geschwindigkeiten in der Chemie von einer Konzentrationsänderung pro Zeit ausgeht sondern vom Umsatz pro Zeit, der dimensionslos ist [23]. Die Geschwindigkeit ist direkt proportional zur Änderung der Messkurve von der Basislinie [78].

Weitere Größen sind die Reinheit, die Spezifische Wärmekapazität oder die Thermische Stabilität [78].

2.3 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)

Grundsätzlich weisen Kunststoffe ein viskoelastisches Verhalten auf. Viskoelastisch bedeutet, dass ein Körper sowohl viskose (flüssige) als auch elastische (feste) Eigenschaften besitzt [29,64]. Die Spannweite reicht von elastischem Verhalten weit unterhalb der Glasübergangstemperatur bis hin zu fast rein viskosem Verhalten bei hohen Temperaturen [20]. Rein elastische oder viskose Stoffe sind nur theoretisch möglich [20]. Das Prinzip der DMA beruht auf einer sinusförmigen Belastung der Probe, die sich zeitlich ändert und in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt wird [85]. Charakteristische Werte des gemessenen Werkstoffes sind der komplexe Elastizitätsmodul E^* und der Verlustfaktor $\tan \delta$. Der komplexe Elastizitätsmodul setzt sich aus zwei Werten zusammen:

- Speichermodul E'
- Verlustmodul E''

Gültig ist dieser Zusammenhang aber nur, wenn sich die Probe die ganze Belastung über im linearelastischen Bereich befindet [85].

Der Verlustfaktor $\tan \delta$ wiederum beschreibt das Verhältnis von Verlustmodul zu Speichermodul [29]. Darüber hinaus zeigen sich zusätzlich Glasübergänge als Peaks in der $\tan \delta$ -Kurve [8].

Die Dynamisch Mechanische Analyse findet damit Anwendung bei der Bestimmung von Speicher-/Verlustmodul abhängig von Temperatur und Frequenz und des Verlustfaktors ($\tan \delta$). Wie oben beschrieben können auch Glasübergänge sowie die Morphologie eines Polymers mittels der DMA untersucht werden. Außerdem wird die Analyse auch eingesetzt um Alterungsvorgänge bei polymeren Werkstoffen zu untersuchen [85].

Kenngrößen der DMA:

Speichermodul E' : Der Speichermodul E' bezieht sich auf den Teil der mechanischen Energie, die der Werkstoff durch elastische Verformung speichern kann [85]. Diese Energie kann wieder abgegeben werden um die Verformung des Körpers wieder rückgängig zu machen. Dieses Verhalten wird als Federwirkung bezeichnet [29,64]. Der Speichermodul korreliert also mit dem elastischen Anteil.

Verlustmodul E'' : Der Verlustmodul E'' stellt den Anteil der Steifigkeit dar, der mechanische Energie aus der Belastung des Werkstoffes durch plastische Verformung in Reibungswärme umwandelt [60]. Der Verlustmodul spiegelt den viskosen Anteil wider.

Komplexer Elastizitätsmodul E^* : Dieser Modul setzt sich wie oben beschrieben aus dem elastischen Speichermodul E' und dem viskosem Verlustmodul E'' zusammen.

$\tan \delta$: Der Verlustfaktor zeigt das Verhältnis von Verlust- und Speichermodul an, d.h. das Verhältnis von elastischem zu plastischem Materialverhalten [69]. Damit ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\tan \delta = E'' / E' [41]$$

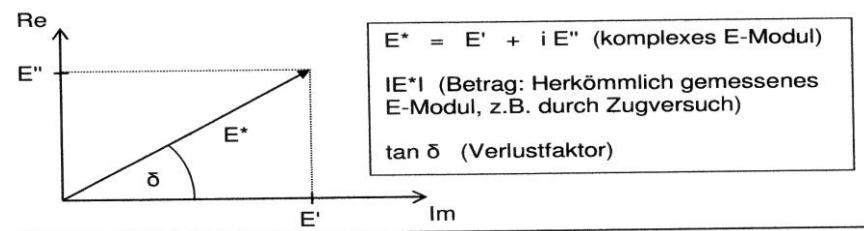


Abb. 7: Darstellung des E-Moduls [Steinhaus 2003]

Messverfahren:

Im Prinzip wird bei der Dynamisch Mechanischen Analyse ein Festkörper verschiedener Geometrie einer schwingenden Belastung ausgesetzt und die Materialantwort des Werkstoffes aufgezeichnet [69]. Man kann zwei Arten der Messung unterscheiden:

Die *Kraftgesteuerte Messung* sieht eine vorgegebene zyklisch auftretende Kraft vor, die die Belastungsspannung auf den Werkstoff bestimmt. Die auf die Kraft folgende Verformung des

Körpers wird gemessen. Dadurch wird die Dehnung bestimmt. Im Gegensatz dazu steht die *Dehnungsgesteuerte Messung*. Hier wird die Kraft bestimmt durch die Verformung, die ein Werkstoff erfährt. Die dafür aufgebrachte Kraft bzw. Spannung wird gemessen. Hieraus kann wieder die Dehnung des Stoffes bestimmt werden.

Beide Methoden haben zum Ziel, die Änderung des komplexen E-Moduls und die zeitliche Verzögerung zwischen Belastung und Antwort des Werkstoffes zu ermitteln und damit den Phasenwinkel δ [69]. Der Phasenwinkel ergibt sich aus dem Produkt der zeitlichen Verschiebung Δt von der Spannung (aufgewendete Kraft) bis zur Dehnung und der Kreisfrequenz ω . Damit ergibt sich für δ folgende Formel:

$$\delta = \Delta t \times \omega, \text{ mit } \omega = 2\pi / T \quad (T: \text{Schwingungsdauer}) [69]$$

Grundsätzlich gesehen lässt sich das Verhalten eines Werkstoffes gegenüber einer Kraft (Spannung) in drei Bereiche einteilen mit jeweils verschiedenem Phasenwinkel:

1. **Rein viskoses Verhalten:** Die Dehnung des Werkstoffes ist am größten beim Nulldurchgang der einwirkenden Kraft. Beispiel für rein viskoses Verhalten sind Newtonsche Flüssigkeiten. Es gilt: $\delta = \pi/2 = 90^\circ$
2. **Rein elastisches Verhalten:** Der Werkstoff reagiert sofort auf die einwirkende Kraft. Beispiele sind Festkörper. Es gilt: $\delta = 0^\circ$
3. **Viskoelastisches Verhalten:** Der Werkstoff bewegt sich zwischen Grenzfall 1. und 2., d.h. die Verformung folgt auf die Krafteinwirkung mit einer gewissen Phasenverschiebung zwischen 0° und 90° . Kunststoffe fallen in diese Kategorie. Es gilt: $0^\circ < \delta < 90^\circ (\pi/2)$

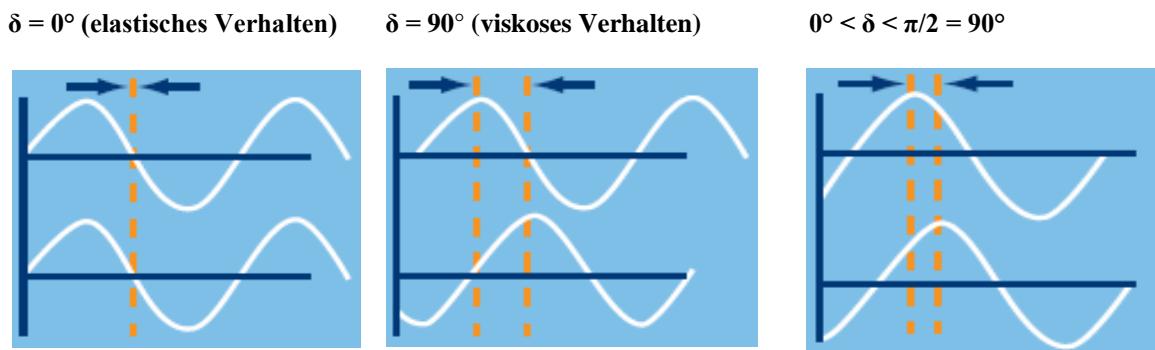


Abb. 8: Verhalten eines Werkstoffes gegenüber einer Kraft [Ehrenstein 2003]

Mit Hilfe des Phasenwinkels kann nun der Verlustfaktor $\tan \delta$ und der komplexe E-Modul errechnet werden [64]. Es ergeben sich folgende Formeln zur Berechnung von Verlust-, Speicher- und komplexes E-Modul sowie $\tan \delta$:

Berechnung Verlustmodul	Berechnung Speichermodul	Berechnung $\tan \delta$
$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \times \sin(\delta)$	$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \times \cos(\delta)$	$\tan \delta = \frac{\text{Verlustmodul}}{\text{Speichermodul}} = E'' \div E'$

Tab 2: Formeln zur Berechnung DMA-Parameter

Messverlauf:

Für die Dynamisch Mechanische Analyse stehen unterschiedliche Versuchsanordnungen zur Verfügung. Sie tragen den verschiedenen Belastungsarten (Zug, Druck, Scherung, Torsion, Biegung) Rechnung. In dieser Doktorarbeit wurde der 3-Punkt Biegeversuch verwendet, da er besonders für steife Proben wie polymerisierte Komposite geeignet ist [64]. Im Gegensatz dazu stehen Versuchsanordnungen für weiche Proben mit hoher Dämpfung wie z.B. der Scherversuch.

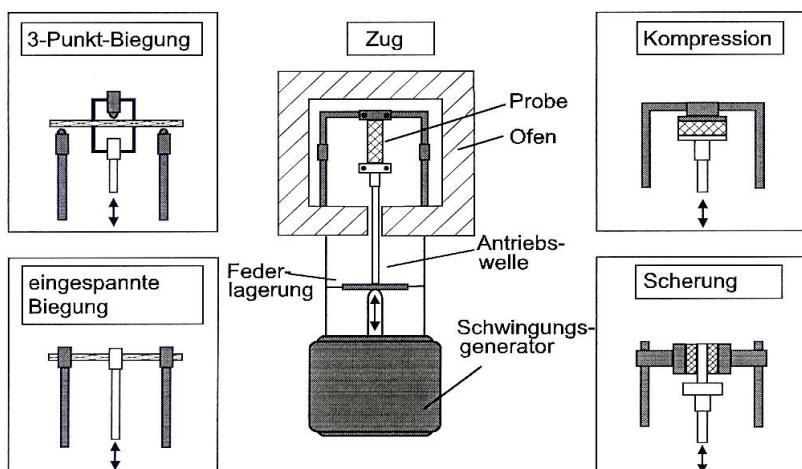


Abb. 9: Verschiedene DMA-Messungen [Steinhaus 2003]



Abb. 10: Verschiedene Probenlagerung für Druck und Zug [NETZSCH Gerätebau 2009]

Beim 3-Punkt-Biegeversuch wird ein Probekörper sinusförmig belastet. Die daraus resultierende Verformung des Werkstoffes wird aufgezeichnet. Aufgebrachte Kraft und die Auslenkung des Fühlers sind proportional zur Spannung und Dehnung. Damit werden nach in Tab. 2 aufgeführten Formeln der Verlustfaktor und die einzelnen E-Module errechnet.

Auswertung:

Typischerweise werden bei einem DMA-Graphen Speicher-, Verlust- und Komplexes E-Modul sowie der Verlustfaktor $\tan \delta$ aufgezeichnet. In Abb. 11 ist ein typischer Graph mit allen Messgrößen abgebildet.

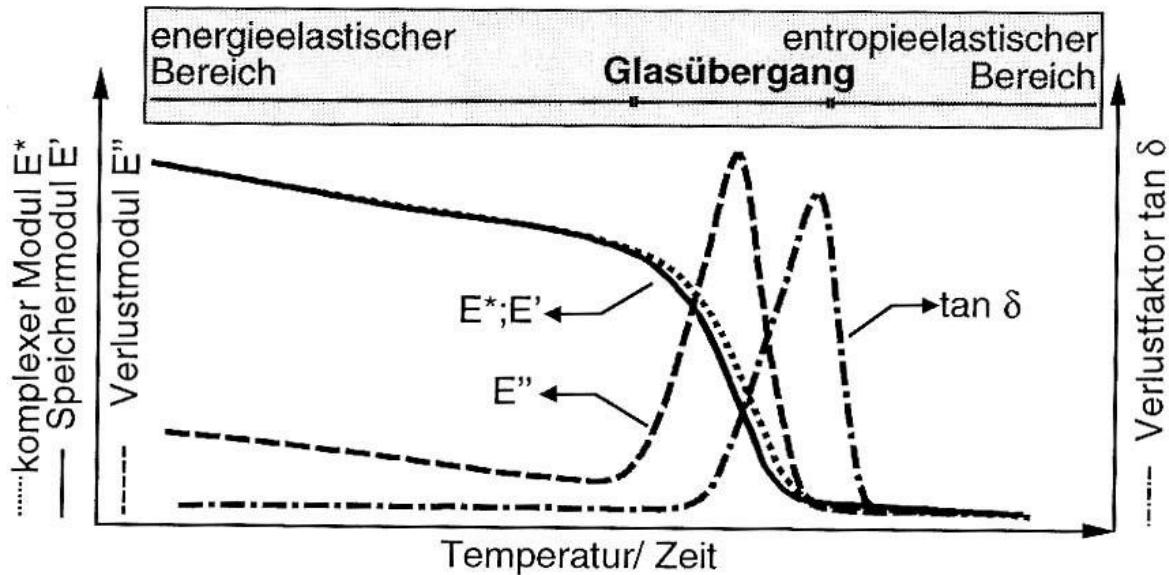


Abb. 11: Demonstrationsgraph einer DMA-Messung eines amorphen Kunststoffes [Steinhaus 2003]

Beim Start des Versuches bei niedrigen Temperaturen sind der komplexe E-Modul und Speichermodul sehr hoch und fast auf gleicher Höhe. Das Material reagiert also fast elastisch, die Bewegungen der Moleküle sind sehr gering und das Verlustmodul sehr niedrig. Somit ist auch der Verlustfaktor noch sehr klein. Beim Erreichen der Glasübergangstemperatur T_g schwinden zunehmend die intermolekularen Anziehungskräfte und die Beweglichkeit der einzelnen Molekülketten steigt. Das Material wird zunehmend weicher und damit steigt der Verlustmodul und der Verlustfaktor bei gleichzeitiger Abnahme des Speichermoduls und komplexen E-Moduls. Der Verlustfaktor steigt jedoch etwas später (bei höheren Temperaturen) als der Verlustmodul. Der Speichermodul entfernt sich bei diesen Temperaturen vom komplexen E-Modul, da der Verlustmodul einen immer größeren Anteil an E^* einnimmt. Wird die Temperatur noch weiter erhöht, fallen alle Werte stark ab.

Ein weiterer Wert, der gut mithilfe der DMA erfasst werden kann, ist der Glasübergang (T_g). Es gibt drei Möglichkeiten der Bestimmung [69]:

1. Temperatur des Wendepunktes der E' -Kurve $\rightarrow T_g(G'WP)$
2. Temperatur des Maximums der E'' -Kurve $\rightarrow T_g(G''\max)$
3. Temperatur des Maximums der $\tan \delta$ -Kurve $\rightarrow T_g(\tan \delta \max)$

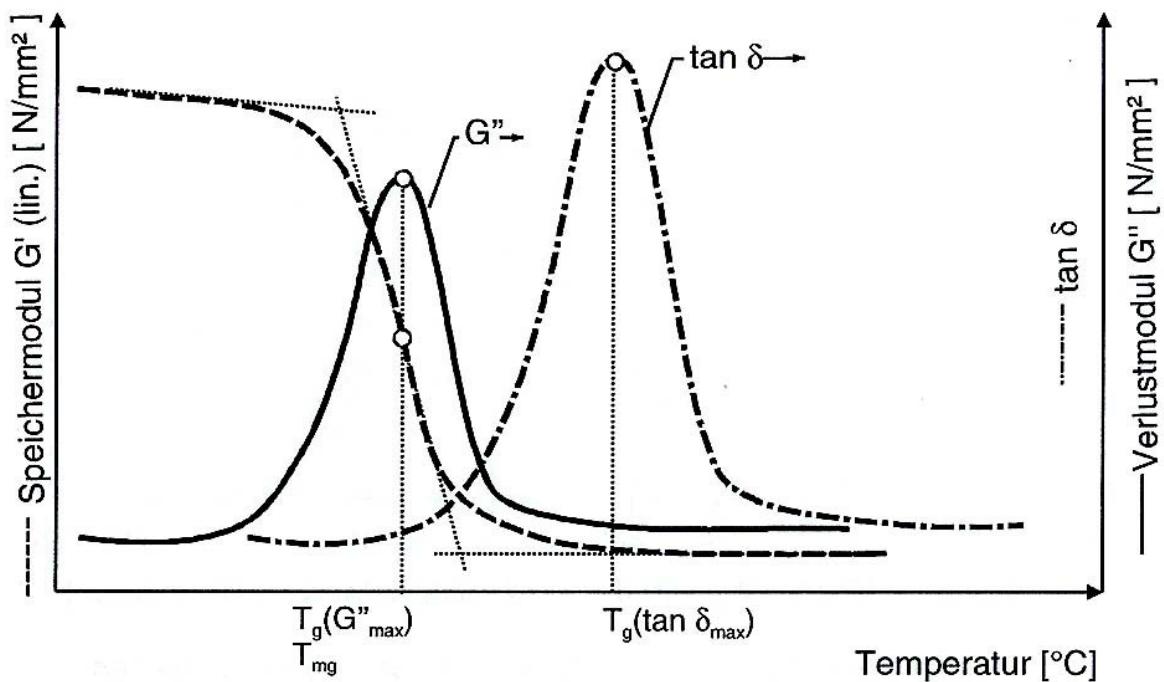


Abb. 12: Möglichkeiten zur Bestimmung des Glasübergangs [Steinhaus 2003]

2.4 Dielektrische Analyse (DEA)

Mithilfe der Dielektrischen Analyse kann das Verhalten eines Dielektrikums im elektrischen Wechselfeld untersucht werden [12]. In Bezug auf Polymere stehen der Aushärtungsvorgang und die Vernetzung des Polymers besonders unter Beobachtung. Grundlage der DEA ist die Veränderung der dielektrischen Eigenschaften des Werkstoffes in Bezug auf Zeit und Temperatur. Der Aufbau der DEA ähnelt im Prinzip dem eines Kondensators. Jedoch ist die eigentliche Messung sehr anfällig für Störfaktoren von außerhalb. Daher können Verunreinigungen und Relaxationsprozesse in der Probe zu erheblichen Schwankungen der Messwerte führen.

Grundsätzlich leiten Kunststoffe keinen Strom, da sie im Gegensatz zu den Metallen keine freien Elektronen besitzen. Trotzdem kann bei solchen Dielektrika ein Strom gemessen werden, der durch die Wanderung von Ionen innerhalb des Materials ausgelöst wird.

Diese Beweglichkeit der Ionen μ nimmt mit der Aushärtung des Werkstoffes ab. Die Beweglichkeit der Ionen wird zumeist mit der Ionenviskosität μ_i in Zusammenhang gebracht, wobei eine steigende Ionenviskosität auf eine Abnahme der Beweglichkeit zurückzuführen ist. Die Aufzeichnungsempfindlichkeit der DEA von 20 s^{-1} erlaubt außerdem auch die Untersuchung von sehr kurzen Aushärtungsprozessen. Nähern sich die Werte der Vernetzung jedoch dem Endzustand der Aushärtung, kann die DEA aufgrund der Behinderung der Teilchenbewegung keine Änderungen mehr feststellen [12].

Messvorgang:

Der Grundaufbau der Dielektrischen Analyse ist einfach gehalten. Der zu untersuchende Werkstoff wird auf einen Sensor aufgebracht. Er befindet sich damit zwischen zwei Elektroden an denen eine Wechselspannung angeschlossen ist. Es baut sich ein elektrisches Feld auf, das die Probe durchdringt. Entlang der Feldlinien finden Ionenwanderung und Dipolschwingungen statt. Der Durchmesser der Zone, die die Feldlinien durchdringen, liegt in der Regel in der gleichen Größenordnung wie der Elektrodenabstand [12].

Bei der DEA gibt es hauptsächlich zwei Arten von Sensoren:

- **Kammanordnung:** Der Werkstoff liegt auf einer Sensoroberfläche, die aus zwei kammförmig ineinander greifenden Elektroden besteht und auf einer Isoliermatrix fixiert ist [54]. Die Isoliermatrix stellt ebenfalls ein Dielektrikum dar. Ihr Einfluss auf die Messung ist aber konstant und kann deswegen korrigiert werden.
- **Plattenkondensatoranordnung:** Das Dielektrikum befindet sich genau zwischen den beiden Elektroden.

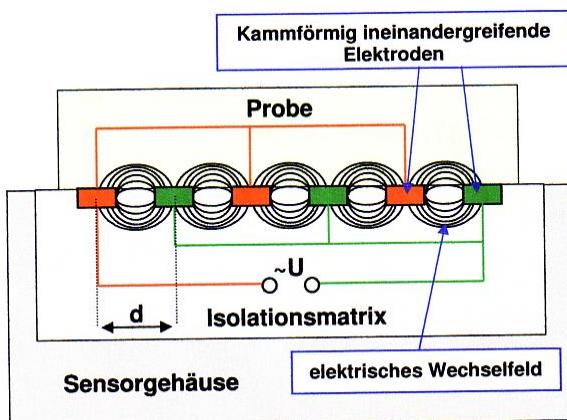


Abb. 13: Sensor mit Kammanordnung [Ehrenstein 2003]

Die elektrischen Wechselfeldlinien zwischen den Elektroden sind schematisch dargestellt. Es zeigt sich, dass die Eindringtiefe des E-Feldes (Messtiefe) in einem Verhältnis zum Elektrodenabstand d steht. Die Messtiefe ist ca. das 0,5-1-fache des Elektrodenabstandes. Sie stellt damit ein Anwendungskriterium des Sensors dar.

Sensoren mit Kammanordnung können sehr flexibel an verschiedenen Stellen eines Bauteils eingesetzt werden. Die Probe muss nicht, im Gegensatz zur Plattenkondensatoranordnung, im Zentrum zwischen den beiden Elektroden liegen [57].

Messverfahren:

Bei der DEA wird während der Untersuchung von Vernetzungsvorgängen die Ionenviskosität betrachtet. Die Ionenviskosität μ_i setzt sich aus der Ladung der Ionen $[q]$ und der Konzentration der beweglichen Ionen $[C]$ zusammen:

$$\mu_i = (u[C] \times q)^{-1} \quad \text{wobei } u = \text{Ionenbeweglichkeit} \quad [50]$$

Dissipierte Energien von Molekülschwingungen können bei der DEA – ähnlich wie bei der Auswertung der DMA – durch eine Phasenverschiebung zwischen Erreger- und Antwortsignal bestimmt werden [12]. Wie bei der DMA sinkt der Energieverlust bei inelastischen Schwingungen, da durch die Aushärtung des Materials die Molekülbeweglichkeit eingeschränkt wird. Das hat zur Folge, dass das ausgehärtete Material

direkter auf ein Erregersignal reagiert und damit die Phasenverschiebung rapide abnimmt. Dieser Zusammenhang wird mit dem Verlustfaktor $\tan \delta$ (engl. dissipator factor) beschrieben. Es liegt das gleiche Prinzip zugrunde wie bei der DMA. Mithilfe des Verlustfaktors und der relativen Dielektrizitätszahl ϵ_r , einer Materialkonstante, kann die Verlustzahl (engl. loss index) ϵ'' errechnet werden:

$$\epsilon'' = \epsilon_r \times \tan \delta \quad [61]$$

Die Anregungsfrequenz spielt bei solchen DEA-Messungen eine eher untergeordnete Rolle. Jedoch zeigt sich, dass sich Anfangs- und Endwert der Ionenviskositätskurve um einen gewissen Wert verschieben, der sich wie folgt errechnen lässt:

$$1/\mu_i \sim u = \epsilon''_r \times \omega \times \epsilon_0 = \epsilon''_r \times 2\pi f \times \epsilon_0 [60]$$

wobei:

μ_i = Ionenviskosität

u = Ionenbeweglichkeit

ϵ_r'' : Verlustzahl

ω : Kreisfrequenz

ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante im luftleeren Raum

f : Anregungsfrequenz

Wie man sieht, ist die Ionenviskosität umgekehrt proportional zur Ionenbeweglichkeit. Es zeigt sich, dass mit steigender Messfrequenz eine höhere Ionenbeweglichkeit auftritt. Das erklärt, warum die Ionenviskositätskurve sich nach unten verschiebt wenn höhere Messfrequenzen gewählt werden.

Wichtige Kenngröße ist weiterhin die Dielektrizitätskonstante ϵ (engl. permitivity):

$$\epsilon = \epsilon_r \times \epsilon_0$$

wobei:

ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante im luftleeren Raum = 0,08854 pF/cm

Auswertung:

Normalerweise werden bei Dielektrischen Analyse die Ionenviskosität μ_i und die Verlustzahl ϵ_r in Bezug auf ihren zeitlichen Verlauf während und nach der Polymerisation untersucht. Abb. 14 zeigt einen typischen Verlauf beider Kurven.

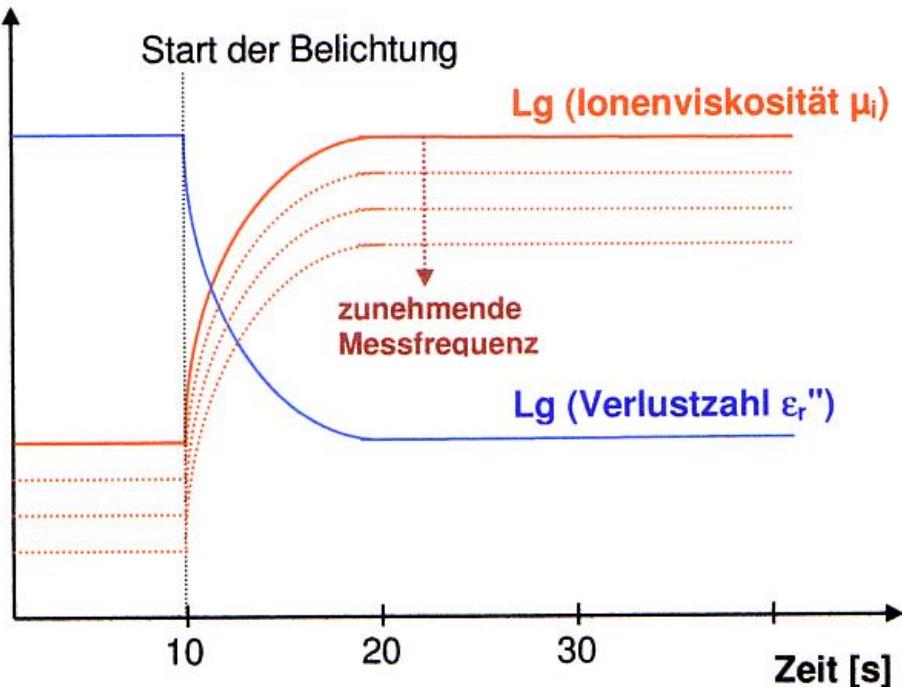


Abb. 14: Typischer Verlauf einer DEA-Messung [Ehrenstein 2003]

Der Kurvenverlauf lässt sich wie folgt erklären: Nach Beginn der Belichtung und damit des Starts der Aushärtung findet eine Vernetzung der Moleküle statt. Die einzelnen Moleküle werden damit stark in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt. Die Folge ist, dass die Ionenviskosität steigt. Gleichzeitig nehmen dispergierte Reibungsenergien ab. Diese Veränderung der Kurven erfolgt so lange bis die Vernetzung fast abgeschlossen ist und die Molekül-Bewegungen fast zum Erliegen gekommen sind.

2.5 Thermogravimetrie (TG)

Aufgabe der Thermogravimetrie ist die Messung von Massen bzw. Massenänderungen eines Werkstoffes in Abhängigkeit von der Zeit und/oder der Temperatur [23]. Massenänderungen treten zum Beispiel auf bei chemischen Reaktionen, Verdampfung, Zersetzung, elektrischen und magnetischen Umwandlungen [23]. Anwendungsgebiete für die TG sind die Quantifizierung von Werkstoffzusammensetzungen, Messung des Füllstoffgehalts, Zersetzung verhalten und Feuchtigkeitsgehalt. Der Probentiegel besteht in der Regel aus Platin oder Keramik, da 900°C bei Messungen mit Kunststoff durchaus üblich sind und Aluminiumtiegel bei 600°C schmelzen. Der Tiegel muss nach jedem Messen gereinigt werden, indem er ausgeglüht und danach mit Alkohol gesäubert wird.

Messvorgang:

Das Prinzip der TG beruht darauf, dass auftretende Massenänderungen durch eine elektromagnetische oder eine elektromagnetisch kompensierende Waage mithilfe lichtschränkengesteuertem Regelkreislaufs zur Nulllage ausgeregelt werden. Aus dieser Kompensation wird die Masse in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit bestimmt.

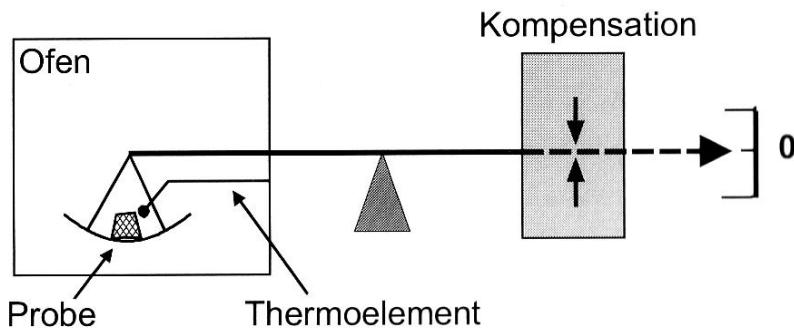


Abb. 15: Schematischer Aufbau einer Thermowaage [Ehrenstein 2003]

Neben diesen Thermowaagen gibt es auch so genannte simultane Thermowaagen. Solche Geräte können gleichzeitig Massenveränderungen aufzeichnen und nebenbei auch Temperatur- oder Wärmestromänderungen bestimmen. Somit können endotherme Effekte sofort einem in der TG auftretendem Massenverlust (Abdampfen) oder einem Vorgang ohne Massenverlust (Schmelzen) zugeordnet werden [23].

Auswertung:

Interessant bei der TG ist vor allem die Massenänderung in % und die Temperaturen bei derartigen Änderungen. In Abb. 16 ist eine typische Kurve mit mehrstufiger Massenänderung aufgezeigt.

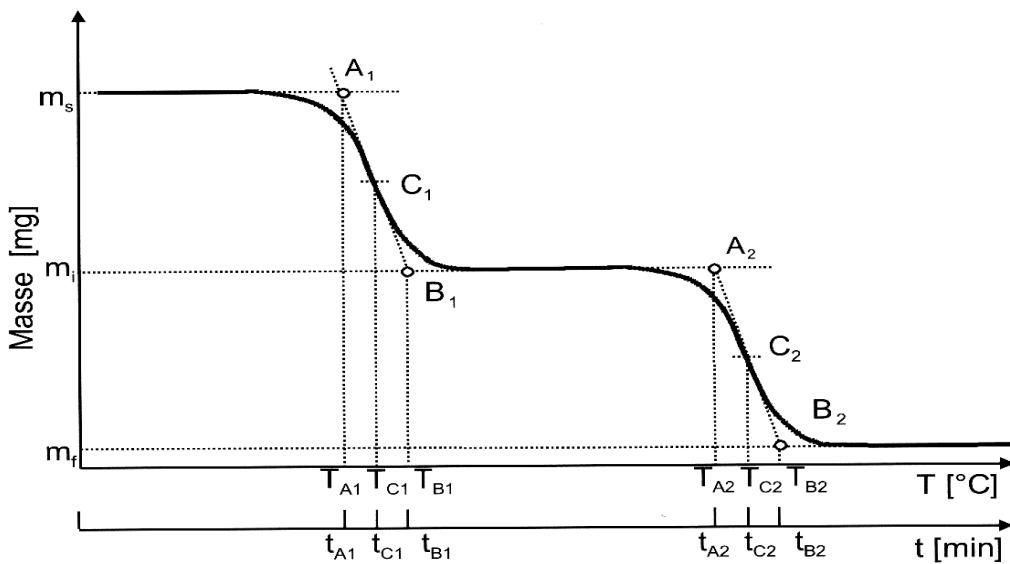


Abb. 16: Messkurve mit mehrstufiger Massenänderung [Ehrenstein 2003]

Mithilfe von Tangenten werden die Punkte A (Anfangspunkt), B (Endpunkt) und C (Mittenpunkt) sowie die dazugehörigen Temperaturen bestimmt.

Die Massenänderung ergibt sich aus der Differenz der Anfangsmasse zur Masse am Endpunkt:

$$M_L = \frac{m_s - m_f}{m_s} \times 100$$

wobei:

M_L = Massenänderung in %

m_s = Ausgangsmasse

m_f = Endmasse

2.6 Vickers Härteprüfverfahren

Grundlage für das Vickers Härteprüfverfahren ist das um 1900 entwickelte Verfahren nach Brinell. Hierbei wird eine Stahlkugel mit dem Durchmesser D und mit einer Prüfkraft F senkrecht in eine ebene und metallisch blanke Oberfläche eingedrückt. Der Eindruckdurchmesser d wird mit Hilfe einer Lupe gemessen.

Das Problem bei dem Verfahren nach Brinell bestand darin, dass bei Werten um die 350 HB (Härte Brinell) eine Abplattung der Kugel stattfindet. Dies führte zu einem Eindruck mit geringerer Tiefe, aber größerem Durchmesser. Der Brinellwert ist damit verfälscht.

Eine Weiterentwicklung des Verfahrens wurde 25 Jahre später von Smith und Sandland in den englischen Vickerswerken beschrieben. Anstatt einer Kugel wird hier als Eindringkörper eine vierseitige Diamantpyramide mit 136° Spitzenwinkel zwischen den gegenüberliegenden Flächen benutzt. Sie wird wiederum mit einer Kraft F in die Probe gedrückt und die Eindruckdiagonalen auf 0,02 mm genau gemessen. Mit Hilfe des Mittelwertes der beiden Diagonalen kann die Vickershärte wie folgt berechnet werden:

$$HV = \frac{0,102 F}{d^2 / 2 \cos 22} = \frac{0,189 F}{d^2}$$

wobei :

d = Mittelwert der Diagonalen

F = Kraft

HV = Härte Vickers

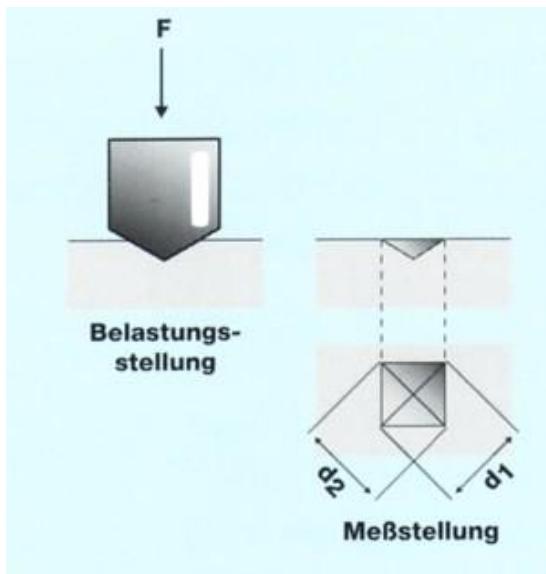


Abb. 17: Aufbau des Vickers-Versuches [Härterei Lohoff 2010]

Auf Grund der sehr harten Diamantpyramide kann das Vickers-Verfahren sowohl für sehr harte Werkstoffe (bis 940 HV) als auch für die Mikrohärtemessung ($F < 1$ N) einzelner Gefügebestandteile verwendet werden.

Beispiele für Vickershärten:

- 200 HV Cercon (Zirkonoxid)
- 20-85 HV Füllungskomposit
- 320 HV Titanlegierung

2.7 Rauheitsmessung

Die Rauheit, oder auch veraltet Rauigkeit, bezeichnet die Unebenheit der Oberflächenhöhe und ist ein Begriff aus der Oberflächenphysik. Gemessen wird die Rauheit zum Beispiel mit Hilfe eines Perthometers. Die Werte der Rauheit werden in μm angegeben [77].

Der Perthometer fährt mit Hilfe eines vertikal beweglichen Armes mit einer feinen Tastspitze über die Oberfläche. Die abweichenden vertikalen Bewegungen der Spitze aufgrund des Höhenprofils werden mit induktiven Aufnehmern (z.B. Differential Tauch- oder Queranker) erfasst [53].

Das Gerät erfasst damit folgende Werte:

- R_t Rauhtiefe: Abstand von höchster Erhebung bis zum tiefsten Tal (beeinflussbar durch Profilausreißer auf der Teststrecke)
- R_z Gemittelte Rauhtiefe: Mittelwert der Einzelrauhtiefen aus 5 Einzelmessstrecken (weniger beeinflussbar als R_t)
- R_{\max} maximale Rauhtiefe: Größte Einzeltiefe aus 5 Einzelmessstrecken
- R_a Arithmetische Mittenrauhwert: Gebildeter Mittelwert aus allen Abweichungen des Profils zur Mittellinie auf der Messstrecke

In dieser Arbeit wurde der Arithmetische Mittenrauhwert betrachtet.

3. Werkstoffliche Grundlagen von Kompositen

3.1 Allgemein

Die Bedeutung der Komposite ist in den letzten Jahren beträchtlich gestiegen. Nicht nur in der Zahnheilkunde sondern auch in Industriezweigen wie der Luftfahrt finden sie in der heutigen Zeit Verwendung. Komposite können viele Aufgaben übernehmen aufgrund ihrer Fähigkeit, mit verschiedenen Additiven für unterschiedliche Aufgaben angefertigt zu werden. [24].

Eine der Anforderungen an Ersatzmaterialien in der Zahnmedizin ist, dass sie ähnliche mechanische Eigenschaften wie Dentin oder Schmelz aufzuweisen. Dentin besteht zu 70 Gew% aus anorganischen Bestandteilen (zumeist Hydroxylapatit), 20 Gew% organischen Bestandteilen und 10 Gew% Wasser. Die Härte des Dentins wird nach Vickers mit 70 HV angegeben, wobei die Härte pulpanah auf Werte um die 55 HV absinkt. Im Gegensatz dazu zeigt Schmelz eine Härte von 270-370 kp/mm² und einen anorganischen Anteil von über 97 Gew%. [86] Dentale Komposite besitzen eine durchschnittliche Biegefestigkeit von 100-140 MPa und Härte von 30-95 kp/mm².

Die mechanischen Eigenschaften werden hauptsächlich durch die Matrix und den Füllstoff bestimmt [82]. Aber auch die Aushärtungsmethode wie Lichthärtung, Hitzehärtung oder Druckhärtung nehmen entscheidend Einfluss auf die Materialeigenschaften [19].

Grundsätzlich ist ein Komposit ein Verbund aus Füllkörpern und einem Monomer, das auf verschiedene Weise polymerisiert werden kann [73]. Sie bestehen aus einer organischen Polymermatrix, anorganischen Füllstoffen und einem Initiatorsystem wobei organische und anorganische Phase chemisch verbunden sind [73, 17].

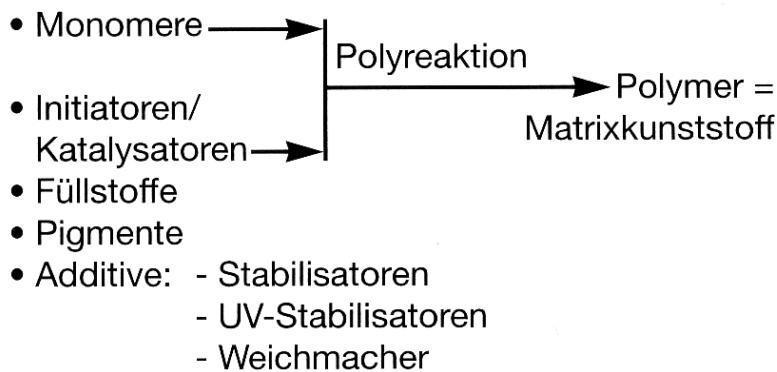


Abb. 18: Grundsätzlicher Aufbau eines Komposit [Eichner, Kappert 2004]

Das Polymer wird auch als Matrix bezeichnet, da es die verschiedenen Komponenten zu einem neuen Werkstoff verknüpft [24].

Es wird eine Vielzahl an Füllstoffen verwendet um die Eigenschaften des Komposit zu modifizieren. Trotz dieser Modifikationsmöglichkeiten haben Komposite keine ausreichende Härte und Überlebensdauer um uneingeschränkt in Gebieten eingesetzt zu werden, die einen hohen Stress auf das Material ausüben [3]. Brüche und Abnutzung sind zwei Hauptprobleme bei größeren Versorgungen. Die Festigkeit von 100-140 MPa reicht aus für kleinere Versorgungen aber für größere Restaurationen ist sie ungenügend [48]. Demzufolge sinkt die Erfolgsrate von Kompositen rapide bei ausgedehnten Versorgungen in der Molarenregion [59]. Aber auch die Wasseraufnahme und die Abgabe von nicht polymerisiertem Monomer stellt ein Problem dar [49]. Die Fähigkeit eines Komposit über die Zeit Wasser einzulagern vermindert seine Härte erheblich [48]. Die durchschnittliche Überlebensrate einer Kompositrestauration beträgt 5 Jahre [45]. Die Überlebensrate einer Amalgamversorgung dagegen mehr als 15 Jahre [16].

3.2 Entwicklung der Kunststoffe in der Zahnmedizin

Der 1839 von Goodyear mithilfe der Vulkanisation gefertigte Gummi-Kunststoff wurde in der Zahntechnik zur Herstellung von Prothesen verwendet, wobei die Ästhetik und die Qualität sehr mangelhaft waren [24]. Neben dem Naturkautschuk fanden auch anders hergestellte Kunststoffe Verwendung in der Zahnmedizin wie z.B. die zur Jahrhundertwende des 20. Jahrhunderts hergestellten Bakelite, eine Gruppe der Phenolharze oder das Celluloid, eine um 1870 synthetisierte Verbindung aus Campfer und Nitrocellulose [51].

Zwischen 1930-40 gelang ein Durchbruch in der Kunststoffsynthetisierung. Neben dem 1934 von Pierre Castan hergestelltem Epoxidharz, war es vor allem das von Otto Röhm erzeugte Methylmethacrylat (MMA) und das daraus polymerisierte Polymethylmethacrylat (PMMA), das rasch Verwendung in der Zahnmedizin fand. 1936 wurde es vom Zahntechniker Gottfried Roht in einer Mischung aus PMMA und MMA zur Herstellung von Prothesen genutzt [24]. Dies war dann erstmals eine ästhetisch und funktionell brauchbare Prothese [30]. Das damals entwickelte MMA ist immer noch in Verwendung und wird bis heute verfeinert, so dass es nicht nur für Prothesen eingesetzt werden kann sondern auch als hochfester Verbundkunststoff für Zahnfüllungen oder zahnfarbene Verblendungen verwendet wird [24].

Die Methacrylate nehmen somit die Hauptrolle bei den Polymeren in der Zahnmedizin ein. Das am meisten gebrauchte Monomer ist das BisGMA, das von Brown synthetisiert wurde und seit über 30 Jahren im Einsatz ist [45]. Heutzutage forscht man an Alternativen zum BisGMA, um Probleme wie z.B. die Schrumpfung des Materials beim Methacrylat zu vermeiden.

3.3 Verschiedene Verknüpfungsarten bei der Polymerisation

3.3.1 Zusammensetzung eines Kunststoffes

Komposite sind Stoffgemische aus Polymeren und Zusätzen. Ein Polymer entsteht, indem sich viele Monomere nach einem bestimmten Muster miteinander verbinden. Je nach eingesetztem Monomer entsteht eine unterschiedliche Bindung, die wiederum die Eigenschaften des Polymers mitbestimmt [35].

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

Abb. 19: Verschiedene Verknüpfungsarten von Monomeren [Eichner, Kappert 2000]

3.3.2 Monomer

Die Struktur und der Aufbau des Monomers bestimmen über die Eigenschaften des Polymers. Ein wichtiges Monomer für die Zahnmedizin ist das Methylmethacrylat. Unterteilt werden diese Methylmethacrylat-Monomere nach der Anzahl ihrer reaktiven Gruppen (Methacrylgruppe) in Mono-, Di- oder höhere Methacrylat, wobei die höheren Methacrylate auch als Vernetzer bezeichnet werden. Methacrylate mit geringer Molmasse wie Methylmethacrylat verdunsten schnell bei Raumtemperatur. Die Monomermatrix spielt eine wichtige Rolle bei der Steuerung von Eigenschaften des Komposit. So kann durch die Wahl des Monomers unter anderem die Bruchhärte beeinflusst werden [19]. Zum Beispiel ist die Grundlage für aktuelle Komposite ein Gemisch aus Bis-GMA und TEGDMA. Die gebräuchlichsten Methacrylate sind in Abb. 20 aufgelistet.

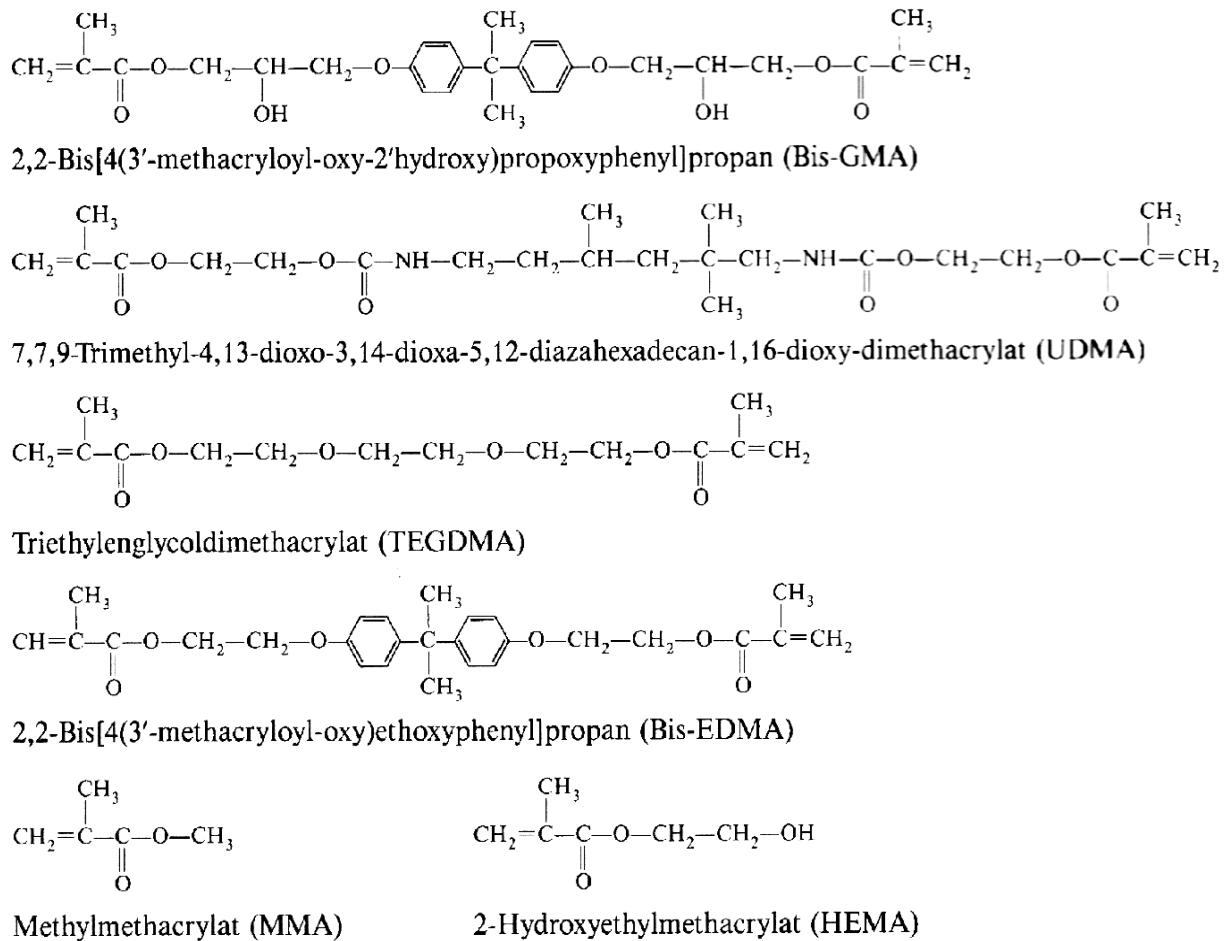


Abb. 20: Wichtigsten Methacrylate [Eichner, Kappert 2000]

3.3.3 Initiatoren

Initiatoren enthalten Verbindungen, die chemisch oder physikalisch die Reaktion starten [10].

Grundsätzlich kann man die Initiatoren in drei verschiedenen Gruppen einteilen:

- Initiatoren für die Heißpolymerisation (Reaktionsstart durch Hitzezufuhr)
- Initiatoren für die Kaltpolymerisation (Reaktionsstart durch Vermischen der beiden Komponenten)
- Initiatoren für die Lichtpolymerisation (Reaktionsstart durch Einwirken von Licht)

Im Unterschied zu Katalysatoren, die unverändert aus der chemischen Reaktion herausgehen, nehmen Initiatoren an der Reaktion teil und werden dabei verbraucht [24].

Heißpolymerisation:

Der Initiator, der am häufigsten bei der Heißpolymerisation zum Einsatz kommt, ist das Dibenzoylperoxid (DBPO).

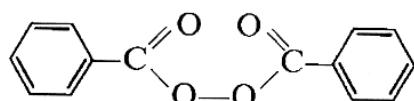


Abb. 21: Dibenzoylperoxid [Eichner, Kappert 2000]

Die Zerfallstemperatur von DBPO liegt bei 70 Grad. Ab diesem Punkt zerfällt es in Radikale. Nachteil dieser Methode ist, dass bei wärmerer Umgebung das DBPO die Polymerisation in einem Monomergemisch startet. Damit ist es nicht sehr lagerungsstabil und kann ungewollte Reaktionen auslösen.

Alternativ kommt eine andere Verbindung zum Einsatz, das 2,5-Diemethylhexan-2,5-dieperbenzoat, kurz DHPBZ. Dieses zerfällt erst bei 110 Grad und ist damit lagerstabiler als das kleinere DBPO.

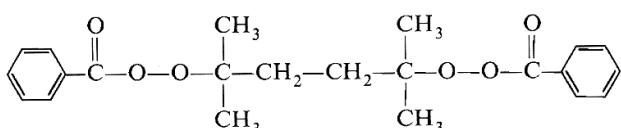


Abb. 22: 2,5-Diemethylhexan-2,5-dieperbenzoat [Eichner, Kappert 2000]

Kaltpolymerisation:

Die erste Art von Initiatorsystem, die entwickelt wurde, war das Selbst-, Auto-, oder auch Kaltpolymerisationsverfahren [24].

Im Gegensatz zur Heißpolymerisation werden bei der Kaltpolymerisation sog. Redoxinitiatorsysteme verwendet. Bei der Kaltpolymerisation sind mindestens zwei Substanzen in den Komponenten des Komposit, die beim Zusammenmischen die Reaktion starten. Die wichtigsten Initiatoren für Kaltpolymerisate sind in Abb. 23 aufgeführt.

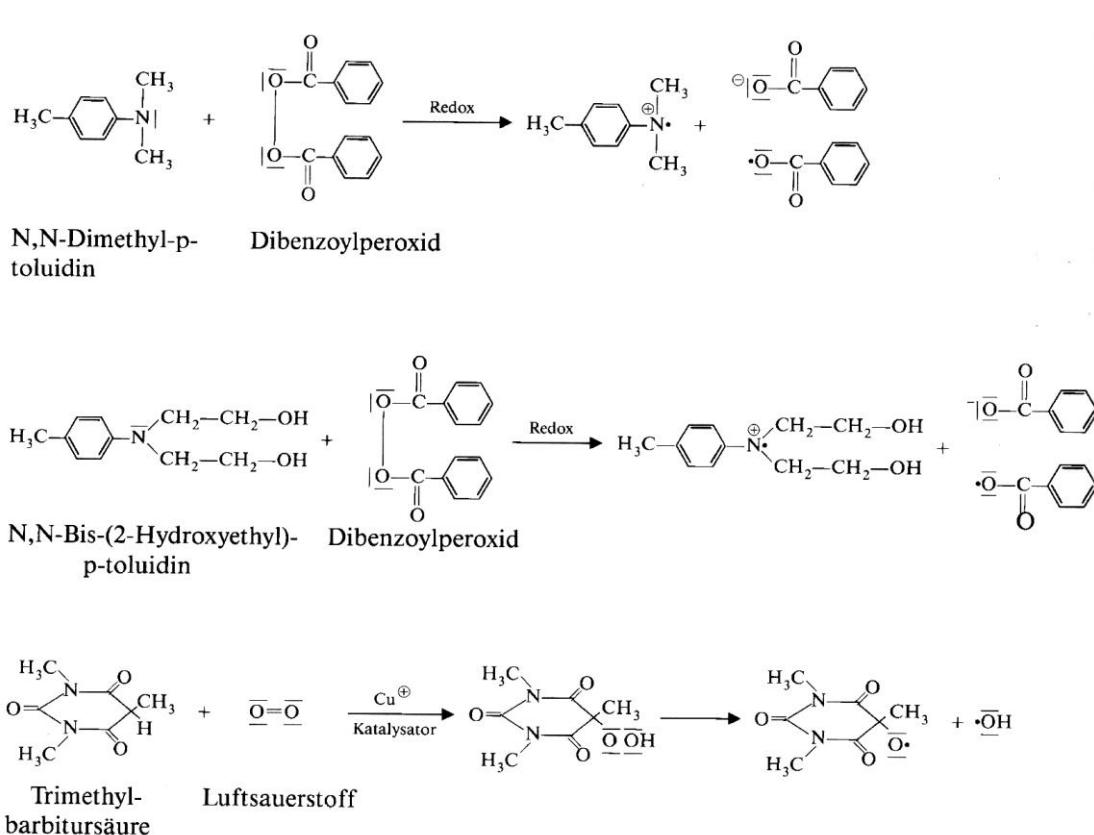


Abb. 23: Die wichtigsten Kaltpolymerisatinitiatoren [Eichner Kappert 2000]

Initiatorsysteme der Kaltpolymerisation mit einem tertiären, aromatischen Amin haben den Nachteil, dass sie im Mund zur Verfärbung der Kunststofffüllung ins gelblich, bräunliche führen. Solche Verbindungen sind also nicht einsetzbar. Hier werden Initiatorsysteme auf Basis der Barbitursäure benutzt, die keine Neigung zu Verfärbungen aufweisen.

Die Wichtigkeit von Kaltpolymerisationen nahm ab, als lichthärtende Komposite entwickelt wurden [31].

Lichtpolymerisation:

Die Lichtpolymerisation ist heute die mit Abstand am häufigsten verwendete Art der Aushärtung [40]. Initiatorsysteme, die bei Lichtpolymerisationen eingesetzt werden nennt man auch Photoinitiatoren.

Der Photoinitiator wandelt die aufgenommene Strahlungsenergie der Lichtquelle um und löst durch Radikalbildung die Polymerisation aus. Beim Ablauf dieses Vorgangs kann man drei Stufen unterscheiden [40]:

- Bildung eines chemisch reaktiven angeregten Zustandes des Initiatormoleküls durch direkte Lichtabsorption bzw. durch Energieübertragung von einem photochemisch angeregten Photosensibilisator [21].
- Bildung der Startradikale aus dem angeregten Zustand entweder durch
 - a) Wasserstoffabstraktion von einem Wasserstoffdonator [57]
 - b) Photofragmentierung infolge α - oder β -Spaltung
 - c) oder Elektronentransfer [20]
- Kettenstart durch Reaktion der Startradikale mit reaktiven Monomeren und Oligomeren

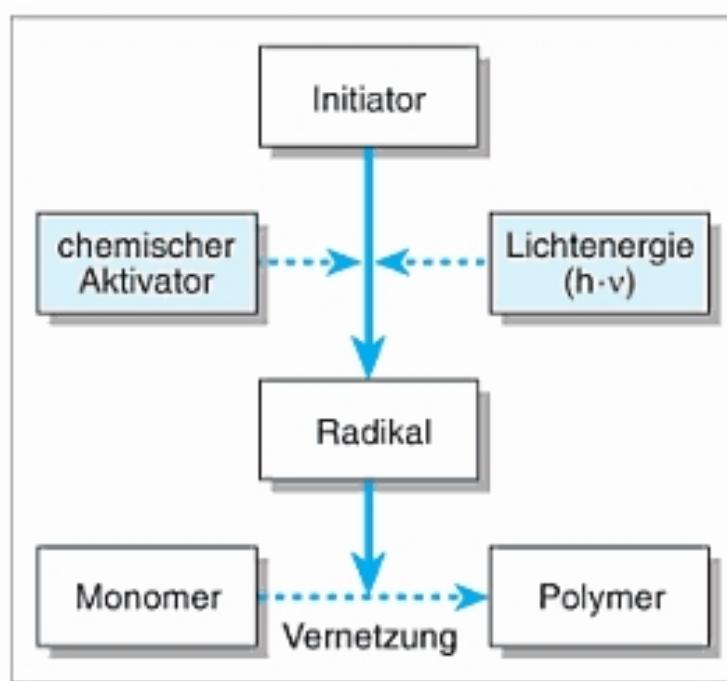


Abb. 24: Funktion eines Initiators [Hellwig 2009]

Der bekannteste Photoinitiator ist das Campherchinon (siehe Abb. 25) [25]. Das Diketon besitzt sein Absorptionsmaximum bei 468 nm. Durch die Anregung mit Lichtquanten geht es mit einem Partner (meist ein aliphatisches Amin) eine Reaktion ein. Der daraus resultierende Komplex zerfällt in Radikale und startet damit die Reaktion [31].

Andere Photoinitiatoren sprechen auf andere Wellenlängen an [24]. Vor allem bei sehr hellen Kompositfarben zur Versorgung von gebleichten Zähnen (z.B. Tetric Bleach) ist jedoch die Eigenfarbe des Campherchinons zu gelb. Hier werden tiefer absorbierende und damit weniger gelbe Initiatoren (z.B. Lucerin) eingesetzt. Lucerin ist ein Acylphosphinoxyd und absorbiert Licht von einer Wellenlänge von 370-380 nm [31].

Große Vorteile dieser Art der Verarbeitung sind die kontrollierte Arbeitsweise und das einfache Verfahren. Das Mischen von verschiedenen Pasten fällt weg [25].

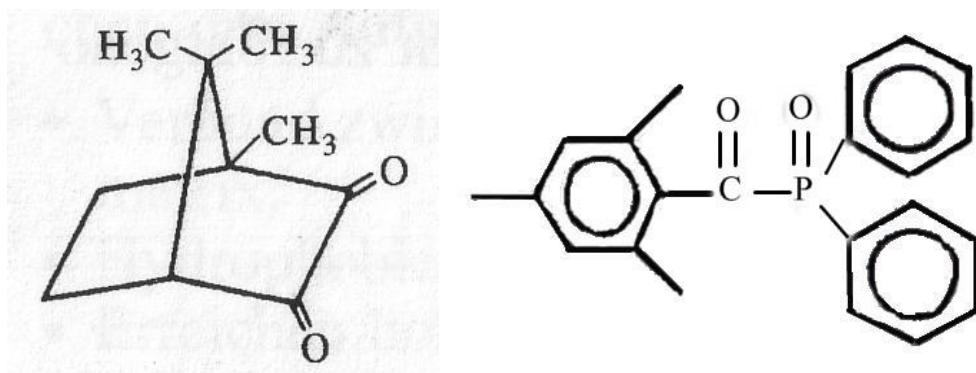


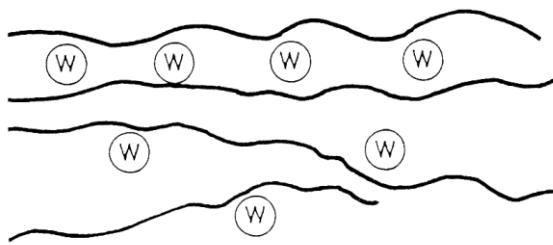
Abb. 25: Photoinitiator Campherchinon und Lucerin [Eichner Kappert 2000]

3.3.4 Additive

Additive sind Zusätze, die die Eigenschaften des Kunststoffes mitbestimmen aber nur in sehr geringen Konzentrationen vorkommen. Beispiele für Additive sind Weichmacher und Stabilisatoren.

Weichmacher

Weichmacher unterteilt man in externe und interne Weichmacher. Beispiel für externe Weichmacher sind das Diethylhexylphthalat (DEHP) oder (C10–C21) Alkansulfonsäurephenylester (Handelsname Mesamoll). Sie werden dem Polymer hinzugefügt und senken die Schmelz- bzw. Glasübergangstemperatur und das Elastizitätsmodul herab, indem sie sich zwischen die Polymerketten legen und die Ausbildung von Wechselkräften zwischen den einzelnen Strängen stören und verhindern. Sie funktionieren somit wie ein Gleitmittel, dass sich zwischen die einzelnen Polymerschichten legt und an dem die Polymere vorbeigleiten können. [24] Der Nachteil der externen Weichmacher ist ihre Neigung, sich schnell auszuwaschen.



W Weichmachermolekül

Abb. 26: Prinzip eines externen Weichmachers [Eichner Kappert 2000]

Die zweite Art der Weichmacher sind die internen Weichmacher. Im Gegensatz zu den externen werden sie im Rahmen einer Copolymerisation in das Makromolekül mit eingebaut und sind nicht nur über Dipol-Wechselwirkungen mit dem Makromolekül verbunden. Dies hat den Vorteil, dass interne Weichmacher sich nicht mit der Zeit auswaschen sondern dauerhaft im Verbund bleiben. Beispiele für die Copolymerivate sind Acrylsäuremethylester oder Maleinsäure.

<p>Beispiele für externe Weichmacher:</p> <p>a) Diethylhexylphthalat (DEHP)</p>	<p>Beispiele für interne Weichmacher:</p> <p>a) Acrylsäuremethylester</p>
<p>b) Mesamoll</p>	<p>b) Maleinsäure</p>

Tab 3: Beispiele für externe und interne Weichmacher

Stabilisatoren/Inhibitoren

Diese Substanzen dienen hauptsächlich dazu, die Lagerstabilität von Monomeren zu erhöhen, indem ungewollte Polymerisationsstarts verhindert werden. Sie werden auch als Antioxidantien bezeichnet wegen ihrer Fähigkeit, Oxidationen von Radikalen zu verhindern. Dies geschieht, indem die Stabilisatoren ungewollte spontan gebildete Radikale im Monomergemisch abfangen und ein neues Radikal bilden, das aufgrund seiner Mesomeriestabilisierung einen energieärmeren Zustand besitzt und somit zu reaktionsträger ist um die Polymerisation fortzuführen. In Abb. 27 ist dieses am Beispiel des Stabilisators Hydrochinon gezeigt. Weitere Beispiele für derartige Verbindungen sind das Hydrochinonmonomethylether sowie sterisch gehinderte Phenole [24]. Da Stabilisatoren nicht zwischen ungewollt gebildeten Radikalen und den zum Reaktionsstart benötigten Initiatoren unterscheiden können, muss in einem Monomergemisch immer mehr Initiatorbestandteil sein als Stabilisator. Die Reaktion startet erst, wenn der gesamte Stabilisatoranteil verbraucht ist und die Initiatorkomponente neue Radikale bilden kann, die dann zum Kettenwachstum der Polymerisation führen.

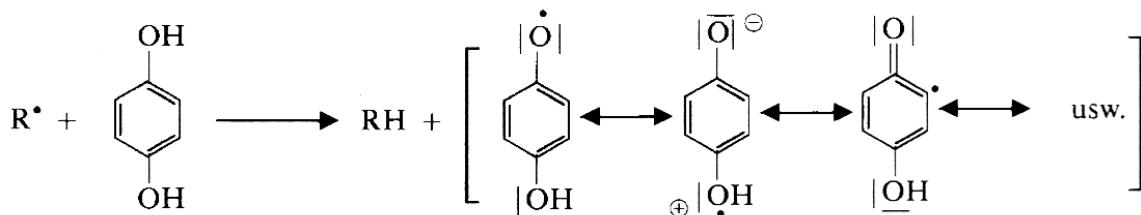


Abb. 27: Hydrochinon und das daraus resultierende mesomeriestabilisierte Radikal [Eichner Kappert 2000]

3.3.5 Pigmente und Farbstoffe

Pigmente sowie Farbstoffe werden den Kunststoffen zugesetzt, um eine gewünschte Farbe oder Transparenz zu erzielen. Bessere Ergebnisse bei der Farbechtheit erzielen hier die Pigmente [24]. Sie unterteilen sich in organische und anorganische Pigmente mit einer durchschnittlichen Korngröße von $0,01 \mu\text{m}$ bis $1 \mu\text{m}$. Anorganische Pigmente wie zum Beispiel das Titandioxid oder Aluminiumoxid eignen sich besser zur Herstellung von verschiedenen Farbnuancen in der Zahntechnik. Daher werden sie meistens den organischen Pigmenten vorgezogen [24]. An diese Stoffe werden vor allem drei Anforderungen gestellt:

- unlöslich gegenüber den in der Mundhöhle vorkommenden Flüssigkeiten, d.h. gegenüber Speichel, Wasser aber auch Säuren, Basen und Fetten
- nach Jahren farbstabil

- Biologisch unbedenklich für die Anwendung im Mundbereich

3.3.6 Füllstoffe

Es gibt eine Vielzahl von Füllstoffen, die eingesetzt werden um die Eigenschaften des Kompositos zu beeinflussen. Die Art des Füllstoffes sowie seine Größe und seine Verbindung mit der Matrix beeinflussen die Fraktur- und Verschleißfestigkeit [19]. Grundsätzlich kann ein Komposit einerseits durch Partikel verstärkt werden (mit zufälliger oder bevorzugter Ausrichtung) oder durch Fasern (ein- oder mehrlagig, durchgehend oder nicht) [1]. Der Großteil der Forschung für Dentalmaterialien fokussierte sich auf die Benutzung von Partikeln zur Verstärkung von Verbundkompositen, was teilweise zu Verbesserungen in Bezug auf die Bruchresistenz führte [26]. Auf der anderen Seite zeigten faserverstärkte Komposite eine 50-100% höhere Festigkeit im Vergleich zu Kompositen, die mit Partikeln verstärkt wurden [80]. Dafür ergeben sich bei faserverstärkten Kompositen Probleme bei der Abrasion von Antagonisten sowie bei Biokompatibilität und Ästhetik [62].

Eine weitere Einteilung von Füllkörpern ist die Unterscheidung zwischen harten und weichen Füllkörpern. Harte Füllkörper wie zum Beispiel Quarz besitzen einen geringeren Verlust bei Kontakt- oder Nicht-Kontakt-Abnutzung als weiche Füllstoffe. Im Gegenzug jedoch ist die Abnutzung des Schmelzes der Antagonisten höher bei harten als bei weichen Füllstoffen [70]. Des Weiteren scheint der Abnutzungsverlust auch abhängig von der Größe der Partikel. Je größer der Füllstoffdurchmesser desto größer der Verlust durch Abnutzung [60].

Die heutzutage am meisten verwendeten Füllstoffe in modernen Kompositen sind Silikatgläser [82]. Derartige Komposite weisen jedoch noch keine ausreichende Härte auf und neigen zu Brüchen sowohl durch das Glaspartikel als auch am Glaspartikel entlang. Eine Alternative zu den Silikatgläsern sind die Leuzit-verstärkten Glaskeramiken. Studien zeigten jedoch keine nennenswerte Härteverbesserung gegenüber den Silikatgläsern. [82].

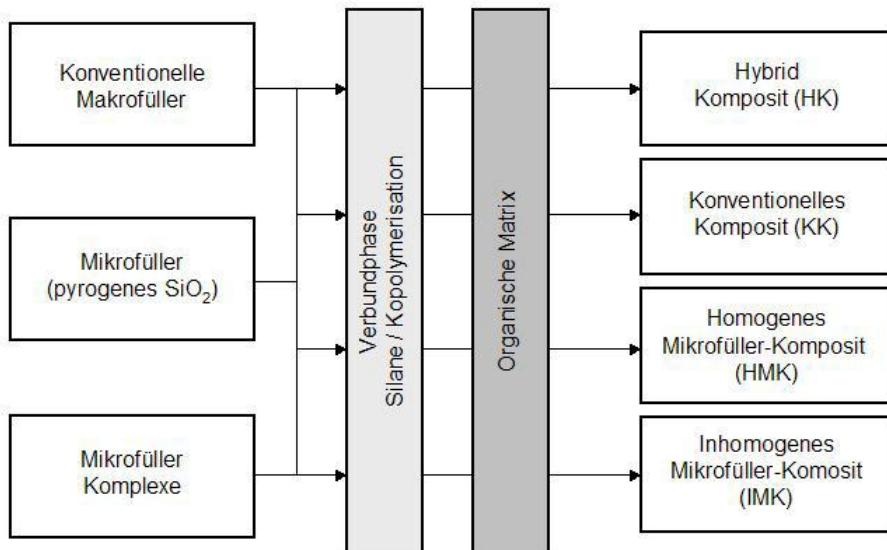


Abb. 28: Einteilung der Komposite nach Füllkörper [Diss. FU Berlin]

Grundsätzlich bewirkt ein Anheben des Füllstoffanteils eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und einer Verminderung der Polymerisationsschrumpfung sowie eine verminderte Wasseraufnahme [56]. So zeigten Harzmischungen mit einem Füllstoffanteil von 80 Gew-% höchste Bruchfestigkeit, Härte und das höchste E-Modul. [39] Limitiert wird der Einsatz von Füllstoffen aber von der Viskosität des fertigen Komposit [64]. Um das Komposit auch mit hohem Füllstoffanteil viskos zu halten, werden in der Zahnmedizin Monomere verwendet, die eine niedrige Viskosität besitzen. Hier spielt vor allem das TEGDMA eine wichtige Rolle. [56] Der Nachteil dieser Methode sind die größere Wasseraufnahme und Polymerisationsschrumpfung bei Verdünnung mit größeren Mengen TEGDMA [56, 55]. Des Weiteren verstärkt sich die Sauerstoffinhibitionsschicht bei steigender Verdünnung [28]. Sauerstoff aus der Atmosphäre dringt bei der Polymerisation in die Harzmischung ein und bildet eine Sauerstoffinhibitionsschicht (~50µm). Eine andere Möglichkeit, die Viskosität von Bis-GMA zu erniedrigen, ist, bestimmte Hydroxylgruppen des Bis-GMA durch andere Gruppen wie die Methylgruppe zu ersetzen und somit den Viskosität des Bis-GMA zu erniedrigen und damit den Füllstoffanteil wieder anheben zu können. [38]

In Abb. 29 sind die verschiedenen Substitutionen für die Hydroxilgruppe aufgezeichnet (a1-b2). Darunter ist das niedrig visköse TEGDMA abgebildet.

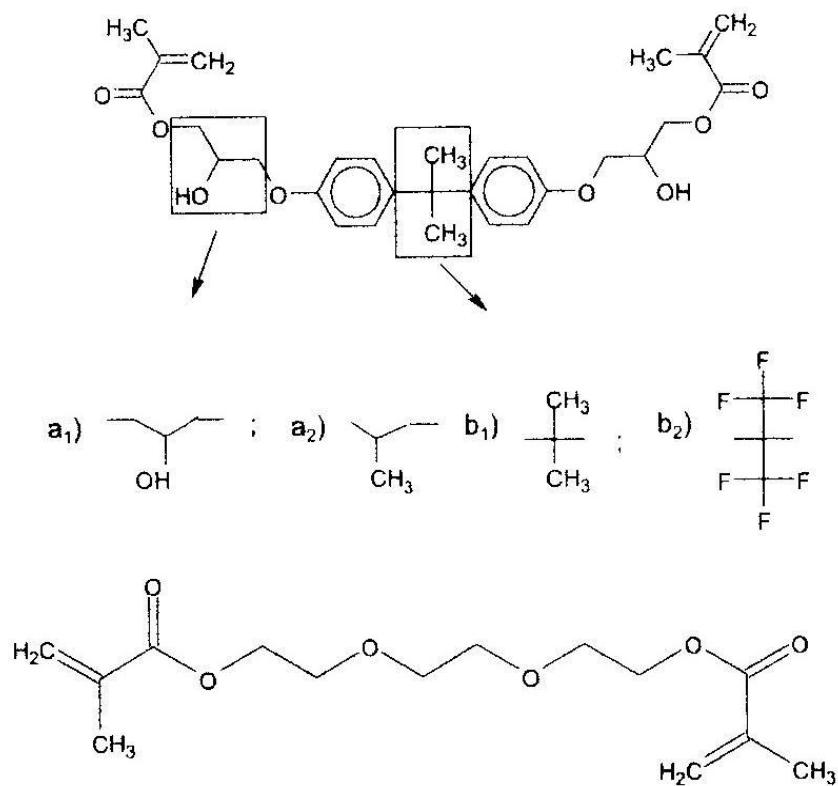


Abb. 29: Substitutionen von Bis-GMA [Ferranca 1995]

Moderne Komposite enthalten meist vorbehandelte Füllstoffe [17, 19]. Da Füllstoffe an sich eine hohe spezifische Oberfläche (100-300 m²/g) besitzen, müssen sie mit dem jeweiligen Monomer schrittweise polymerisiert werden. Pro Polymerisationsschritt können maximal 25 % des anfänglichen Volumens zugegeben werden. Nach der ersten Polymerisation wird das Harzgemisch wieder in Partikel von 10-20 µm Durchmesser zerstoßen. Dieser Füllkörper wird wiederum zum Monomer gegeben bis die anorganische Komponente einen Gewichtsanteil von 60-70% besitzt [17].

Weiterer Vorteil dieses Vorgehens ist, dass sich das Vermischen von hochgefüllten Kompositen vereinfacht. Man vermutet, dass die Entropie beim Mischvorgang an den Oberflächengrenzen der Füllstoffe vermindert ist und somit das Vermischen erleichtert [61].

Das Problem der vorbehandelten Füllstoffe sind Defekte im zerstoßenen Füllstoffpulver.

- verklumpte Füllstoffe, die keinen Mantel aus Verbundmaterial besitzen
- der Verbund von Silan und Matrix ist nicht ausreichend
- zwischen Matrix und Füllstoff befindet sich zu wenig Verbundmaterial

3.3.7 Verbund

Der Verbund zwischen Füllstoff und Monomer beeinflusst die Eigenschaften des Kompositen erheblich. Je besser die Verbindung zwischen den beiden Bestandteilen, desto höher das E-Modul des Kompositen [19]. Eine Verbesserung des Verbunds kann durch den Einsatz von Silanen erzielt werden [59]. Sie schaffen eine andauernde Verbindung zwischen dem organischen und dem anorganischen Teil [59]. Ein Silan besteht grundsätzlich aus zwei Teilen, einem hydrophilen und einem hydrophoben. Die hydrophile Seite des Silans kondensiert mit den Silano-Gruppen des Silikat-Füllstoffes. Es entsteht einen Siloxan-Verbindung. Die hydrophobe Seite des Verbinders reagiert über organische Gruppen mit der Matrix [59]. Unten abgebildet ist ein typisches Silan und seine Verbindung sowohl zum Füllstoff als auch zur Matrix.

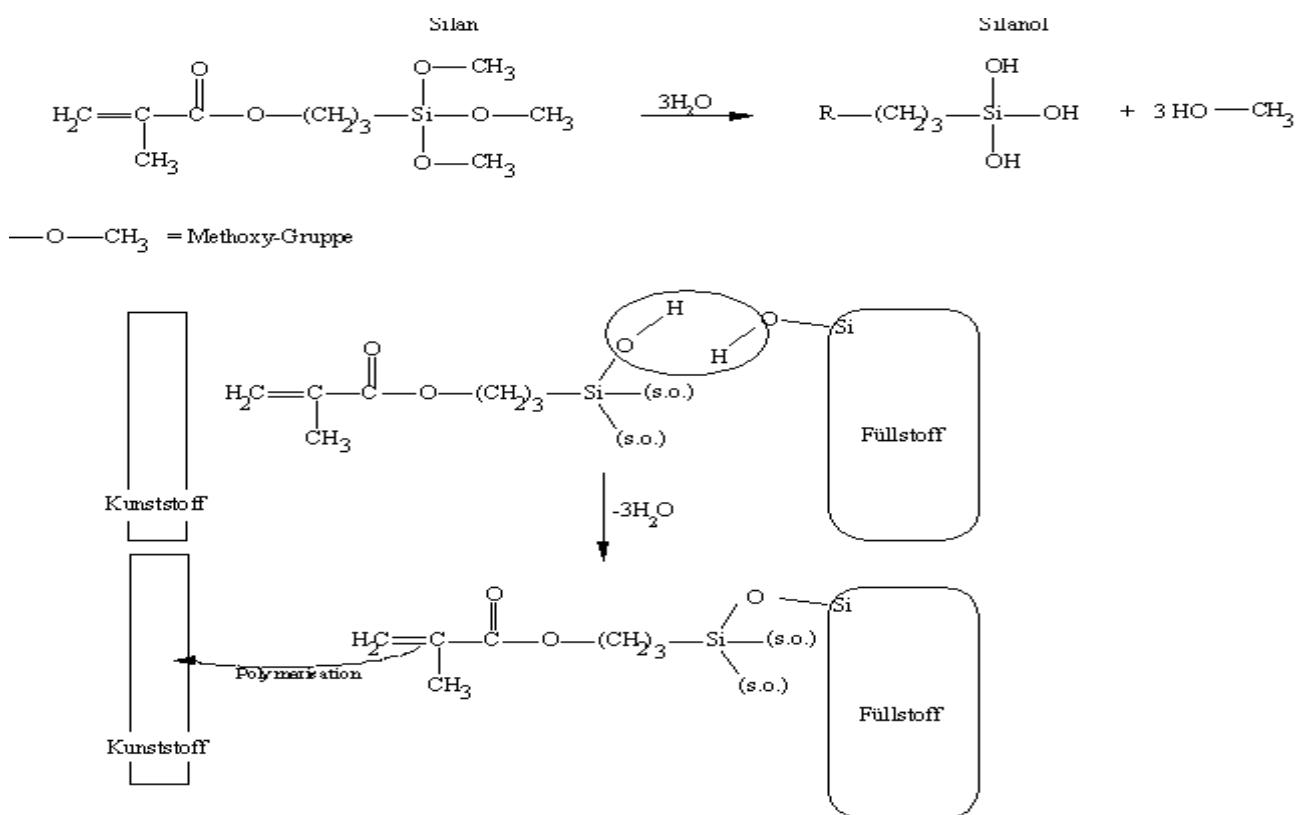


Abb. 30: Verbundsystem [Universität Marburg 2009]

Theoretisch sollte der Verbund – wie oben in der Skizze gezeigt – so aussehen, dass das Silan einen dünnen Film um die Oberfläche des Füllstoffes bildet und einlagig ist. In Wirklichkeit bestehen Agglomerationen von Füllstoffen und auch übereinander liegende Schichten vom

Verbundmaterial. Abb. 30 zeigt somit nur eine vereinfachte schematische Darstellung des Verbundsystems.

3.4 Silorane

Zu den größten Problemen von Kompositen beim Einsatz in der Mundhöhle zählen die Polymerisationsschrumpfung und die daraus resultierenden Spannungen. Die Folge solcher Spannungen sind Mikoleakages, die verantwortlich sein können für Sekundärkaries, Mikrofrakturen im Schmelz, Randverfärbungen oder Sensitivitäten an der Pulpa.

Um nun die Polymerisationsschrumpfung zu verkleinern, wurden die ringöffnenden Silorane entwickelt. Sie stellen eine komplett neue Materialklasse bei den Kompositen dar. Siloran ist ein zusammengesetzter Begriff aus den beiden chemischen Grundsubstanzen dieser Verbindung: Siloxan und Oxiran [77].

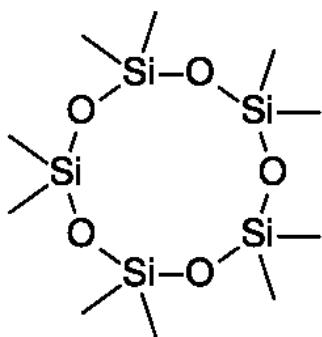


Abb. 31: Aufbau eines Siloxans [Eigene Bearbeitung]

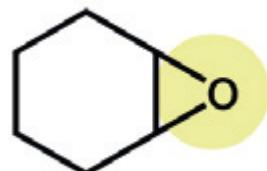


Abb. 32: Aufbau eines Oxirans [Krüger 2009]



Abb. 33: Aufbau eines Silorans [Krüger 2009]

Oxirane werden seit langer Zeit in verschiedenen Bereichen z.B. in der Automobil- oder Sportausrüsterindustrie (Ski oder Tennisschläger) eingesetzt. Sie sind bekannt für ihre geringe Schrumpfung und ihre physikalische Beständigkeit.

Die Siloxane leiten ihren Namen ab vom Silicium, Oxygenium (Sauerstoff) und -an als Endung für gesättigte Element-Wasserstoffverbindungen. Sie sind bekannt für ihre Hydrophobität. Verwendung finden sie in Kosmetika und Waschmitteln.

Die Kombination der beiden Substanzen ergibt eine biokompatible, hydrophobe und niedrigschrumpfende Siloranbasis. In der Zahnmedizin wurden sie anfangs nur in der Endodontie und als temporäres Füllungsmaterial verwendet, da sie gute Polymerisationseigenschaften aber nur mäßige Festigkeitswerte besaßen [77, 65].

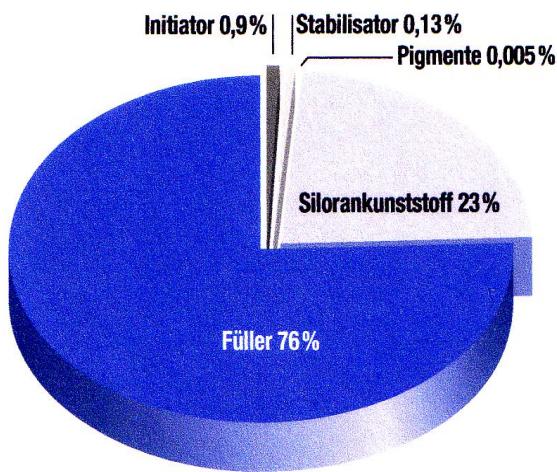


Abb. 34: Zusammensetzung von Filtek™ Silorane [ESPE 2007]

Die Polymerisation dieses Materials läuft grundsätzlich anders ab als bei Bis-GMA basierten Kunststoffen. Während der Polymerisationsprozess bei methacrylatbasierten Kompositen über die radikalische Additionsreaktion ihrer Doppelbindungen stattfindet, führt bei den Siloranen eine Ringöffnung zur Vernetzung. Diese Ringöffnung kompensiert teilweise die bei der Aushärtung auftretenden Polymerisationsschrumpfungen. Wie Abb. 35 zeigt müssen sich bei der Polymerisation auf Methacrylatbasis die einzelnen Moleküle annähern um eine chemische Bindung einzugehen. Dies führt zu einem Volumenverlust und damit zu einer Schrumpfung des Materials. Beim ringöffnenden System führt die Polymerisation zu einem Platzgewinn, der der Schrumpfung des Materials entgegenwirkt.

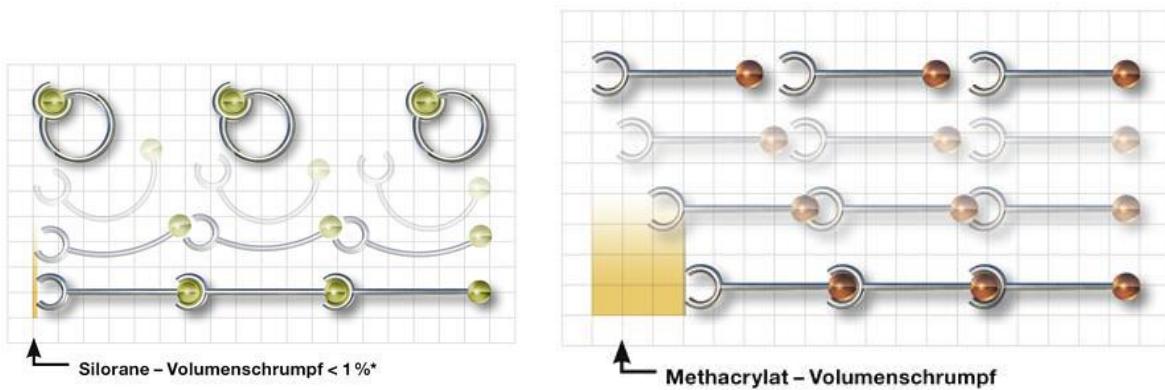


Abb. 35: Reaktionsmechanismus von Siloranen und Methacrylat-basierten Kompositen [3M ESPE 2007]

Der Vorteil dieses Systems liegt demnach in der niedrigen Polymerisationsschrumpfung, die nach ersten Studien Werte von 1,5% bis <1% erreicht [53,77]. Daraus resultiert eine Abnahme der Mikroleagages [81]. Ein weiterer Vorteil des Siloran-Systems ist die niedrige bakterielle Adhäsion an das Material [43].

Da ein ringöffnendes Molekül keine Anbindung an die Kohlenwasserstoffchemie der konventionellen Bondings hat, müssen bei solchen Kompositen neue Bondingsysteme verwendet werden [81]. Das System besitzt jedoch auch Nachteile. Im Röntgenbild besonders bei schlechter Qualität sind Füllungen nur sehr schwer von der natürlichen Zahnhartsubstanz zu unterscheiden. Des Weiteren gibt es für die Silorane bis jetzt nur eine geringe Farbauswahl.

3.5 Ormocere

Ormocere sind anorganisch-organische Hybridpolymere [87]. Sie bestehen aus einer Matrix und einem anorganischen Anteil, der wiederum mit organischen Methacrylatgruppen versetzt ist. Die Matrix besteht aus einem Netz Kieselgläser mit Si-O-Si-Bindungen, in das partiell Si-C-Bindungen eingebaut werden [65]. Sie werden nach dem Sol-Gel-Verfahren synthetisiert. Durch gesteuerte Hydrolyse und Kondensation von organisch modifizierten Si-Alkoxiden wird zunächst ein anorganisches Netzwerk aufgebaut. Danach werden die am anorganischen Netzwerk fixierten polymerisierbaren Gruppen UV-initiiert miteinander vernetzt.

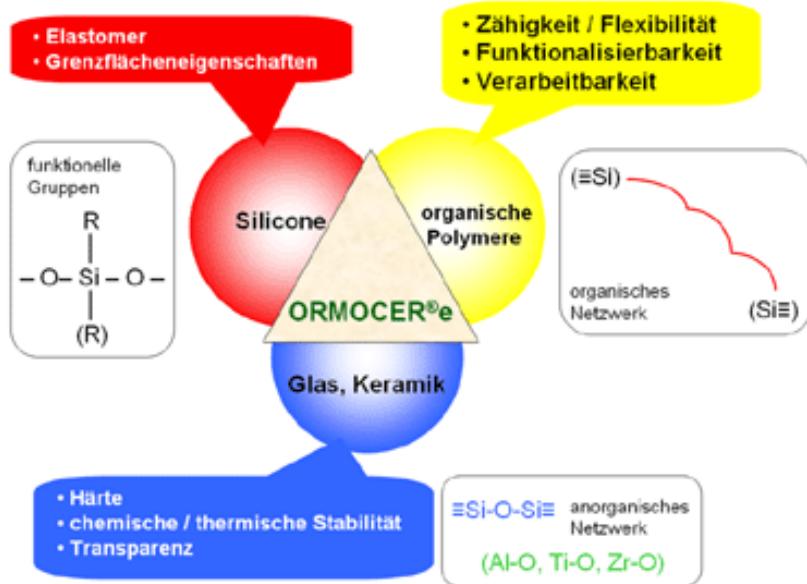


Abb. 36: Aufbau der Ormocere [Fraunhofer Ins 2009]

Die Füllstoffe der Ormocere entsprechen dem Füllstoffsystem moderner Hybridkomposite [65].

Vorteile der Ormocere sind die niedrige Abrasion, wodurch sich Ormocere auch im Seitenzahnbereich einsetzen [2] lassen und das höhere Elastizitätsmodul im Vergleich zu herkömmlichen Kompositen [79]. Auch der Restmonomergehalt ist niedriger und damit die Toxizität für den Patienten geringer.

Nachteile sind die größeren Schrumpfungskräfte. Das bedeutet, dass es zu größeren Spannungen an der Zahnhartsubstanz kommen kann und damit zu Zahnhartsubstanzfrakturen [13]. Im Vergleich zu den Hybridkompositen schneiden ältere Ormocer nach zyklischer Belastung hinsichtlich der okklusalen und zervikalen Adaptation auch deutlich schlechter ab [41].

4. Material und Methode

4.1 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit wurden sechs Harzmischungen mithilfe der Dielektrischen Analyse (DEA), der Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA), der Differential Scanning Caliometry (DSC) und der Thermogravimetrie (TG) in Bezug auf ihr Aushärtungsverhalten und ihre mechanischen Eigenschaften untersucht. Durch die Dynamische Differenzialalkaliometrie, Photo-Differential Scanning Caliometry (UV-DSC) und die Dielektrische Analyse wurde das Verhalten der verschiedenen Mischungen beim Aushärtungsvorgang unter Lichteinfluss beobachtet. Die Dynamisch Mechanische Analyse zeigte die mechanischen Parameter des jeweiligen Kompositen auf. Zusätzlich wurden an den Kompositen eine Vickershärtebestimmung und eine Rauheitsmessung durchgeführt.

Da allen Harzmischungen das gleiche Basismonomer zugrunde lag, konnten Unterschiede in den Eigenschaften auf die verschiedenen Füllkörper zurückgeführt werden.

4.2 Allgemein

Die zu untersuchenden Komposite besaßen eine Basis aus BisGMA und TEGDMA mit verschiedenen Zusätzen. Die Gewichtsanteile der jeweiligen Komponente waren:

- 50 Gew.-% BisGMA
- 50 Gew.-% TEGDMA
- 0,2 Gew.-% Campherchinon (Initiator)
- 0,3 Gew.-% Amin
- 1 Gew.-% BHT (Butylhydroxytoluol, Antioxidans)
- 30 Gew.-% Füllkörper

Als Haftvermittler wurde das Silan 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan verwendet.

In jeder Mischung des Kompositen kam ein anderer Füllkörpers mit 30-Gew% zum Einsatz. Die verschiedenen Füllkörper waren:

Name	Hersteller	Art des Füllkörpers	Mittlere spez. Oberfläche	Silanisiert/n. silanisiert	Bezeichnung
Aerosil Ox50	Evonik	Siliziumdioxid (SiO_2)	50 m^2/g	n. silanisiert	Si50
Aerosil R709	Degussa	Siliziumdioxid (SiO_2)	40 m^2/g	silanisiert	Si40
Aerosil Dt4	Evonik	Siliziumdioxid (SiO_2)	150 m^2/g	silanisiert	Si150
GK 0,7 UF Sil	Schott	Ba-Al-B-Silikat	13 m^2/g	silanisiert	Ba-Al-B-Silikat
K6 sil	Schott	Ba-Al-B-Silikat	0,6 m^2/g	silanisiert	Ksil
K6unsil	Schott	Ba-Al-B-Silikat	0,6 m^2/g	n. silanisiert	Kunsil

Tab. 4: Charakterisierung der 6 unterschiedlichen Komposite (n = nicht)

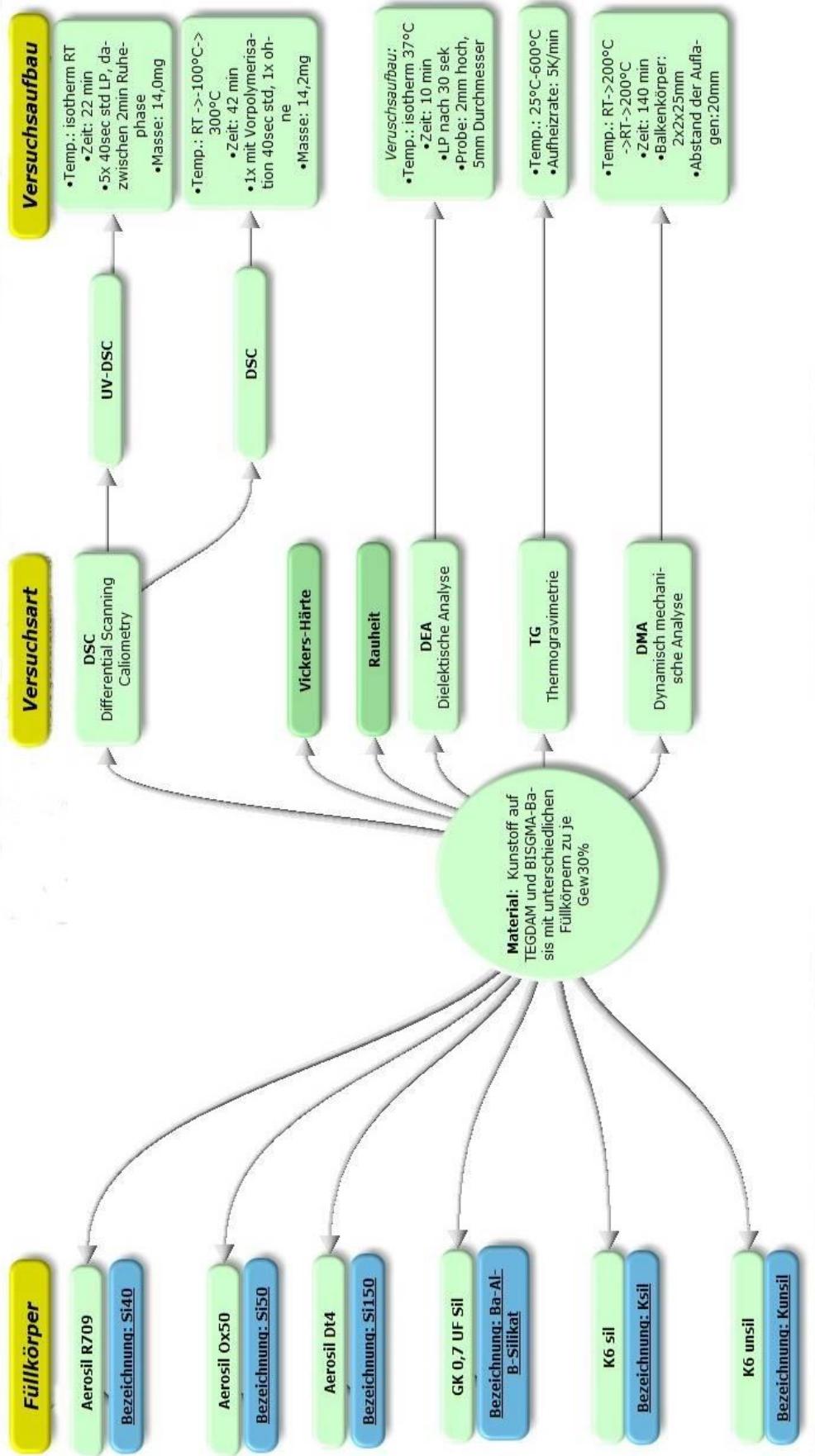
Die mittlere spezifische Oberfläche beschreibt die Gesamtheit aller darin enthaltenen Oberflächen, also auch der Oberflächen die sich zwischen den einzelnen Körnen oder den Porenrändern innerhalb des Körpers befinden. Die spezifische Oberfläche wird in der Chemie meist durch Adsorption von Gasen, dem sog. Sorptionsverfahren, bestimmt. Eine Probe des Materials wird durch Vorheizen von Wasser befreit und wird unter den Verdampfungspunkt von Stickstoff abgekühlt. Der Stickstoff kondensiert an der Partikeloberfläche. Die Probe wird nun im Vakuum erwärmt. Aus der Menge des verdampfenden Stickstoffs kann die spezifische Oberfläche errechnet werden.

3.3 Verwendete Geräte

Zur Analyse des Kunststoffes wurden folgende Geräte benutzt:

- DSC 204 F1 Phoenix von NETZSCH Gerätebau
- Elipar Trilight von 3M ESPE
- DEA 231/1 Epsilon Cure Analyzer von NETZSCH-Gerätebau
- Wasserbad MWB 1/8
- Photo-DMA 242 von NETZSCH Gerätebau GmbH
- Waage R1608-*1 Sartorius GmbH Göttingen
- Perthometer Typ Z030 der Firma Zwick
- Vickersprüfgerät der Firma Zwick Typ 3132 B

4.4 Versuchsübersicht:



LP = Lichtpolymerisation

RT = Raumtemperatur

std = 650 mW/cm³

TEGDMA = Triethylenglycol-dimethacrylat

Bis-GMA = Bisphenyl-A-Glycidyl-Methacrylat

4.5 Differential Scanning Caliometry (DSC)

Bei der DSC wurden zwei Versuchsaufbauten gewählt:

- DSC
- UV-DSC

Die Versuche für die Differential Scanning Calorimetry (DSC) und die UV-DSC wurden mithilfe eines Geräts vom Typ DSC 204 F1 (Firma NETZSCH) ausgeführt. Für die Photopolymerisation der Proben wurde die Elipar-Trilight Lampe von 3M ESPE verwendet jeweils mit einer Bestrahlungsintensität von 650 mW/cm^2 für 40s (std = Standard).

DSC

Versuchsaufbau:

Es wurden zwei Arten von Versuchen durchgeführt:

Bei der ersten Versuchsreihe wurden nicht licht-polymerisierte Proben des jeweiligen Komposit untersucht. Die Probenmasse betrug $14,2 \text{ mg} \pm 0,05 \text{ mg}$. Diese wurde in einen Aluminiumtiegel gegeben und mit einem in der Mitte gelochtem Verschluss kaltverschweißt. Der Tiegel wurde in das Gerät eingebbracht, als Referenz galt ein leerer auch mit einem Verschluss abgedichteter Aluminiumtiegel. Insgesamt wurden 18 Messungen vorgenommen, drei für jede der sechs verschiedenen Harzmischungen mit unterschiedlichen Proben.

Zuerst wurde die Probe mit einer Abkühlrate von 20° K/min von Raumtemperatur auf -100° C abgekühlt. Dann mit der Heizrate von 20° K/min wieder auf 200° C erhitzt.

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde die Probe mit Hilfe einer Elipar-Trilight Lampe vor der Messung belichtet. Das Gewicht der Proben betrug $14,2 \text{ mg} \pm 0,05 \text{ mg}$. Bevor der Probentiegel mit einem Deckel kalt verschweißt wurde, wurden die Proben mithilfe der Elipar Trilight für 40 sec bei 650 mW/cm^2 (std) ausgehärtet. Der Abstand von Lichtleiter und Probe betrug 5mm.

Die Probe wurde mit einer Abkühlrate von 20 K/min von Raumtemperatur auf -100° C abgekühlt. Dann mit der gleichen Heizrate von 20 k/min wieder auf 200° C erhitzt.

Zusammenfassung:

Art der Probe	Versuchsablauf	Eingestellte Parameter
Versuchsreihe 1: Unvernetztes Probenmaterial	Starttemp. 25°C --- Abkühlen auf -100 °C --- Aufheizen auf +200°C	Aufheizrate: 20 K/min Abkühlrate: 20 K/min
Versuchsreihe 2: Polymerisierte Proben (Polymerisation für 40sek std)	(Endtemperatur)	Referenzmasse: 0 mg Schutzgasdurchfluss: 250 ml/min Nitrogen

Tab 5: DSC-Versuchsparameter [6 verschiedene Komposite (14,2mg)]

Auswertung:

Versuchsreihe 1:

Der Glasübergang T_g wurde ermittelt, indem 2 Tangenten an die Basislinie der Kurve vor und nach der Umwandlung gelegt wurden. Die beiden Schnittpunkte der Tangenten mit der Kurve werden als Onset- bzw. Endtemperatur bezeichnet. Der Wendepunkt zwischen diesen beiden Werten ist als Glasübergangstemperatur definiert.

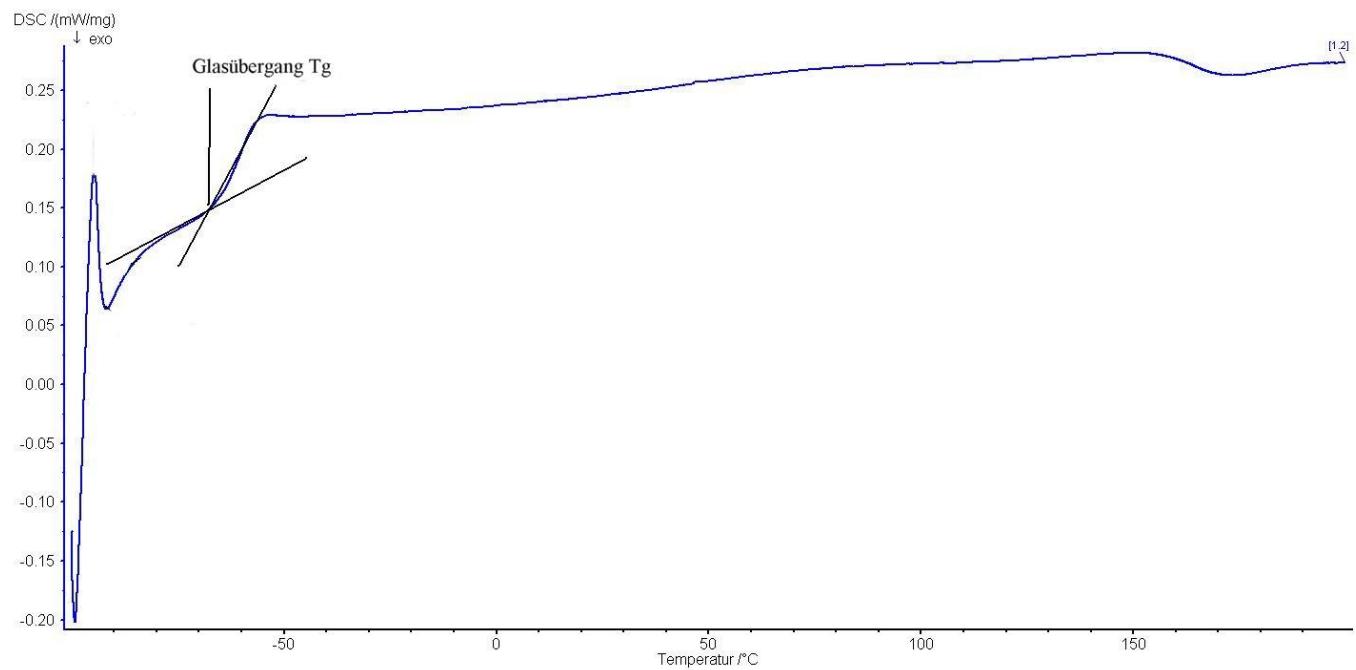


Abb. 37: Beispielkurve für die 1. Versuchsreihe [nicht-polymerisierte Proben]

Versuchsreihe 2:

Zusätzlich wurde die Reaktionsenthalpie (Fläche) durch Integration des Wärmestroms über die Zeit innerhalb des exothermen Kurvenbereichs (*Reaktionsfläche R1 und R2*) ermittelt.

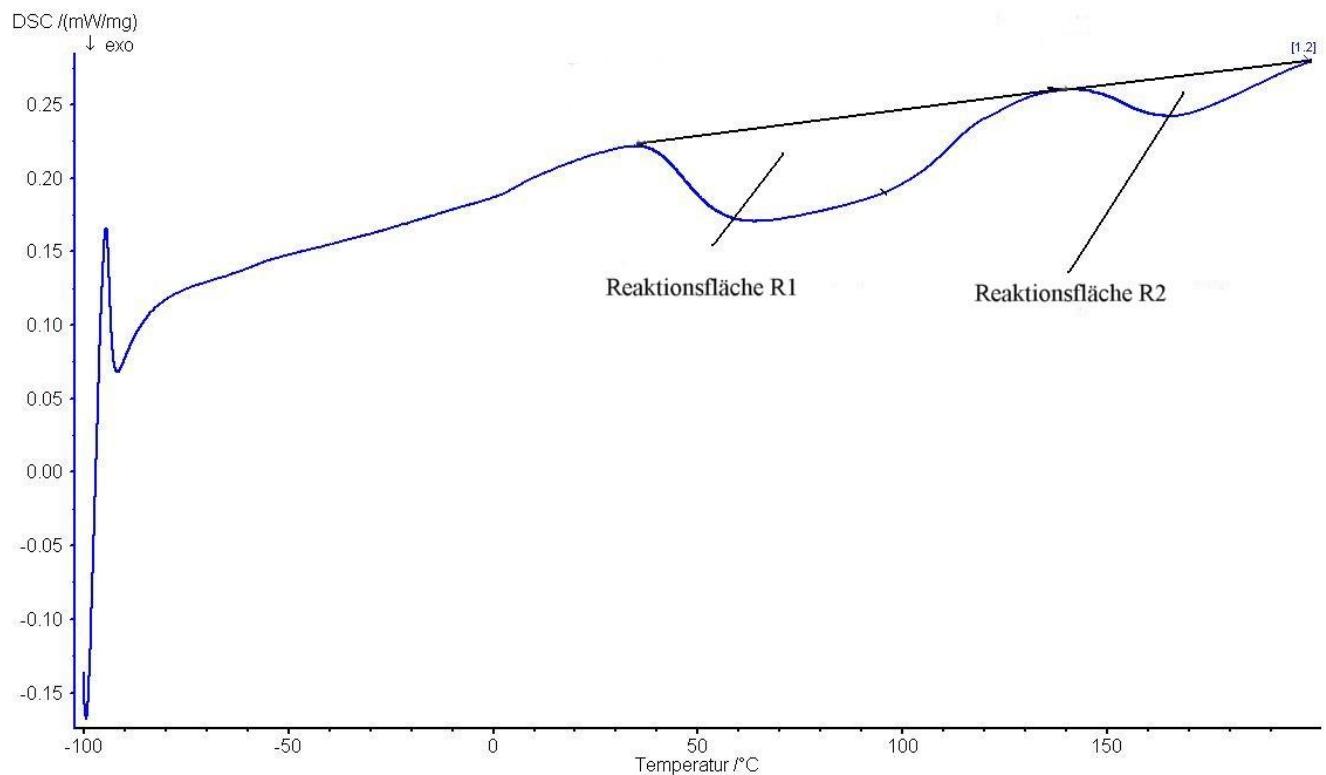


Abb. 38: Beispielkurve für die 2. Versuchsreihe [licht-polymerisierte Proben]

Photo-DSC

Für diesen Versuch wurde das DSC 204 F1 Phoenix-Gerät so umgebaut, dass die zu untersuchende Probe im Ofen von einer Polymerisationslampe lichtgehärtet werden konnte. Die dazu verwendete Lampe war die Elipar-Trilight Polymerisationslampe. Sie wurde über einen verlängerten Lichtleiter (10 cm) mit dem Ofen verbunden. Der Abstand des Lichtleiters zur Probe betrug 5 mm.

Versuchsaufbau:

Eine unpolymerisierte Probe des jeweiligen Kompositen wurde in einem Aluminiumtiegel abgewogen. Die Probenmasse betrug $14 \text{ mg} \pm 0,1 \text{ mg}$. Der Probentiegel wurde ohne Verschluss unter Lichtschutz, um eine vorzeitige Polymerisation zu verhindern, in das DSC 204 F1 Phoenix-Gerät gegeben. Als Referenztiegel wurde ein leerer Aluminiumtiegel verwendet.

Zuerst wurde die Probe 1 min isotherm bei 37°C unverändert gelassen. Nach 2 min wurde sie das erste Mal für 40 sec mit einer Lichtintensität von 650 mW/cm^2 für 40 sec belichtet. Danach schaltete sich die Lampe aus. Nach 2 min Ruhephase wurde die Probe wiederum

unter den gleichen Bedingungen belichtet. Dieser Vorgang wiederholte sich alle 2 min bis die Probe fünf Zyklen durchlaufen hatte.

Insgesamt wurde dieser Versuch für jede der sechs Harzmischungen 3x an unterschiedlichen Proben durchgeführt. Die Kammer wurde unterdessen von Stickstoff-Gas gespült, um eine Reaktion der Proben mit Sauerstoff und die Bildung einer Sauerstoffinhibitionsschicht zu verhindern.

Zusammenfassung:

Art der Probe	Versuchsablauf	Eingestellte Parameter
Nicht-polymerisiertes Probenmaterial	Start — Beginn der Lichtpolymerisation nach 2min — 40sec Lichtpolymerisation — 2min Ruhephase — 40sec Lichtpolymerisation (+ 3x identische Zyklen)	Temp.: 37°C Schutzgasdurchfluss: 20 ml/min Nitrogen Referenzmasse: 0g

Tab 6: UV-DSC Versuchsparameter

Auswertung:

Bei der Auswertung der erhaltenen Kurven wurde zuerst das Peakmaximum P_{max} (Bezeichnung: P_{max}) in $Q1$ betrachtet und der jeweilige Wärmestromwert und die Temperatur bestimmt und die Zeit t_1 bis zum Erreichen desselben. Daraus wurde die maximale Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt (Bezeichnung: v_{max}). Sie errechnete sich aus dem Quotienten des Peakmaximums P_{max} in $Q1$ und der dafür benötigten Zeit t_1 . Die Geschwindigkeit am Peakmaximum entsprach somit der maximalen Geschwindigkeit.

Die Reaktionsenthalpie (Peak-Fläche) der Flächen $Q1$ bis $Q5$ wurde durch Integration des Wärmestroms gegen die Zeit ermittelt (Bezeichnung: Fläche $Q1$ bis $Q5$).

Zur Bestimmung der chemischen Wärmemenge wurde die Differenz von Peakfläche $Q1$ und dem Mittelwert der vier anderen Peakflächen $Q2$ bis $Q5$ gebildet (Bezeichnung: Fläche $Q1$ bis $Q5$).

Der daraus gewonnene Wert spiegelt die Vernetzungsreaktion und somit die Polymerisationswärme wieder.

Als nächstes wurde eine mögliche Nachpolymerisation bestimmt. Sie errechnet sich aus der Differenz der beiden Peakflächen $Q2$ und $Q5$ (Bezeichnung: $Q2$ - $Q5$). Je kleiner dieser Wert

ausfällt, desto vollständiger war die Polymerisation in den 40 sec und umso weniger konnte in den darauf folgenden Phasen nachreagieren.

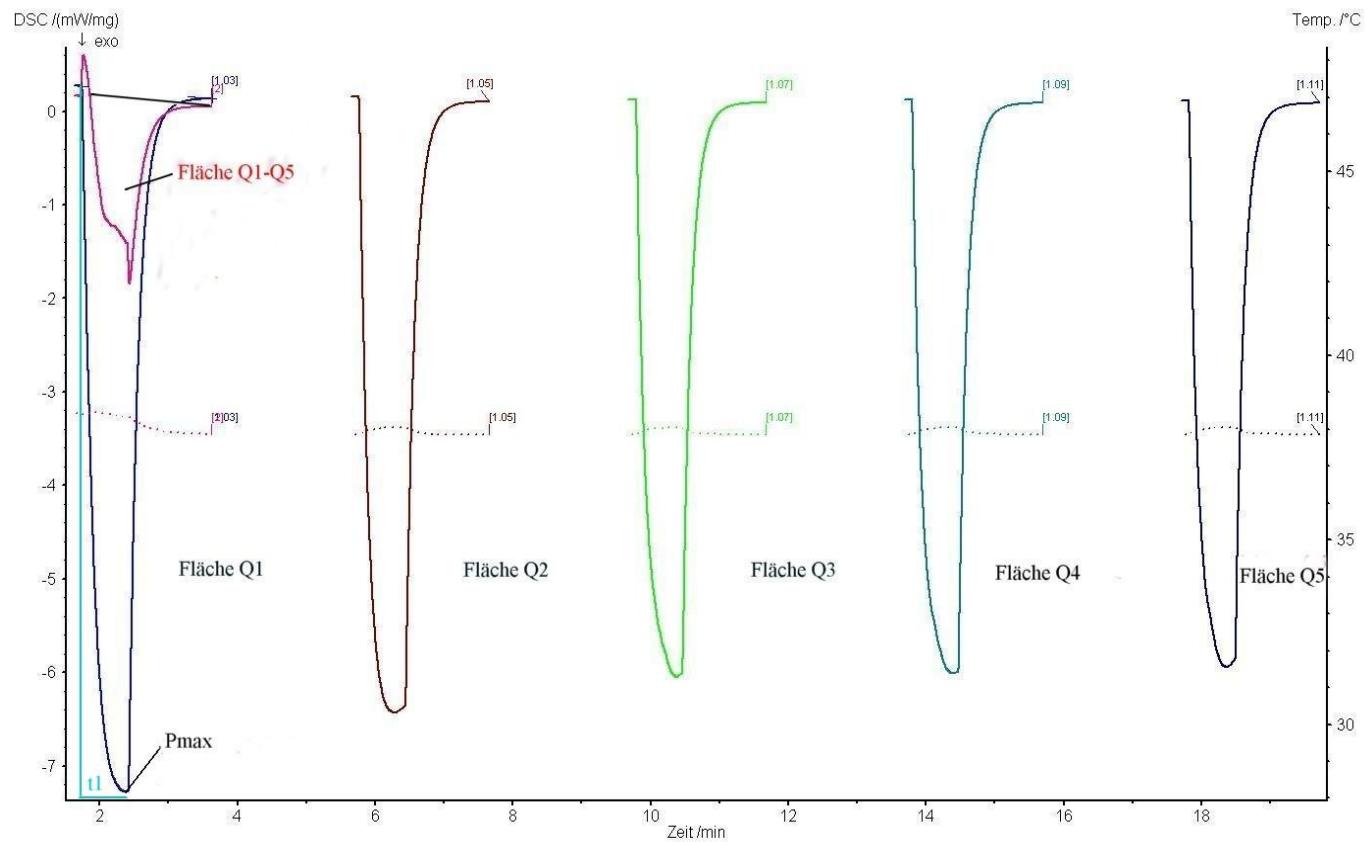


Abb. 39: Beispielkurve für die UV-DSC [Nicht-polymerisierte Probe in 5 Belichtungszyklen]

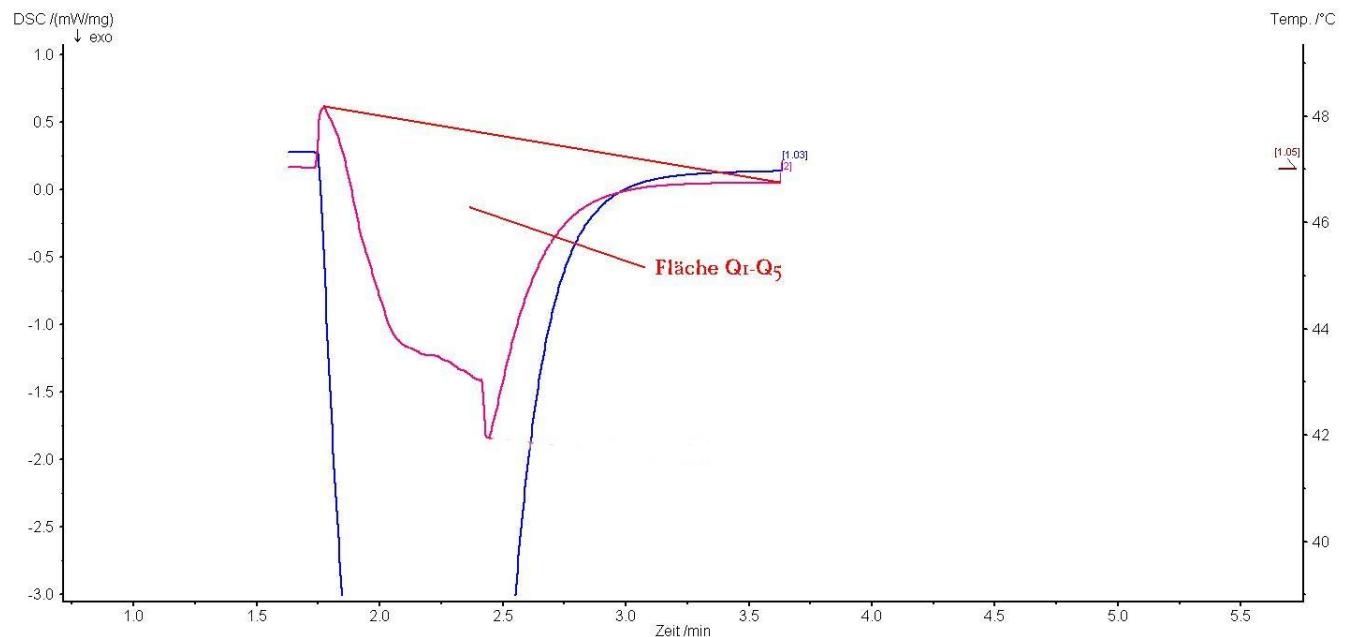


Abb.40: Subtraktionskurve aus Q1 und dem Durchschnittswert aus Q2-Q5

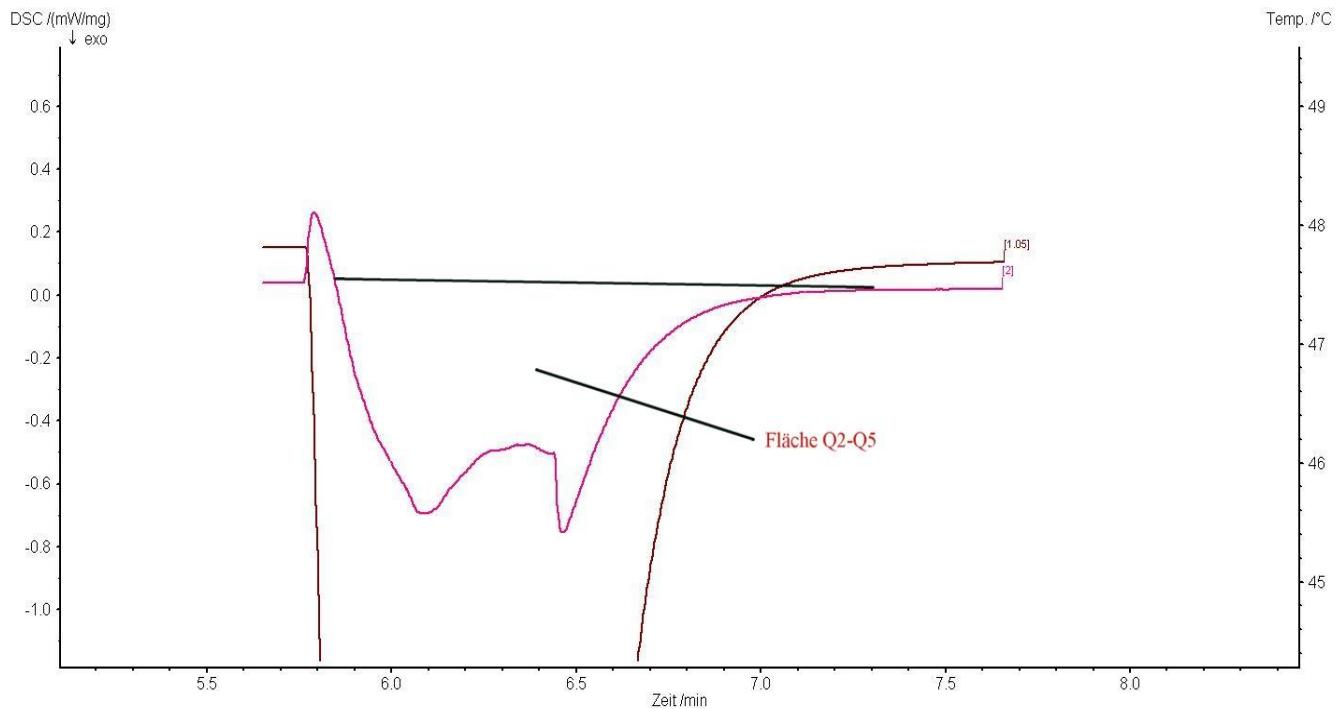


Abb. 41: Subtraktionskurve Q2-Q5

4.6 Dielektrische Analyse (DEA)

Die Versuche für die Dielektrische Analyse (DEA) wurden mithilfe eines Geräts vom Typ DEA 231/1 Epsilon Cure Analyzer durchgeführt. Für die Photopolymerisation der Proben wurde die Elipar-Trilight Lampe (3M ESPE) verwendet jeweils mit einer Bestrahlungsintensität von 650 mW/cm^2 für 40s (std= Standard).

Versuchsaufbau:

Eine Probe des jeweiligen Kompositen wurde auf einem IDEX-Mess-Sensor platziert, der auf 37°C temperiert wurde. Zum Schutz vor einer Sauerstoffinhibitionsschicht bedeckte eine dünne, durchsichtige Kunststofffolie der Dicke 0,5 mm die Probe. Die Polymerisationslampe wurde an einem Gestell über der Probe befestigt. Der Abstand von Lichtleiter (10 cm) und Folie betrug 5 mm.

30 sec nach Beginn des Versuches wurde die Lampe manuell eingeschaltet und die Probe bei 650 mW/cm^2 (std) und einem Proben-Lichtleichter-Abstand von ca. 5mm für 40 sec belichtet. Danach wurde die Lampe ausgeschaltet und die Daten des Versuches insgesamt 10 min aufgezeichnet. Alle Versuche wurden unter Gelblicht ausgeführt, das verhindert, dass eine unbeabsichtigte Polymerisation der Harzmischung auslöst wird. Jedes Material wurde insgesamt 3x untersucht.

Zusammenfassung:

Art der Probe	Versuchsablauf	Eingestellte Parameter
Unvernetzte Probe	Start – Lichtpolymerisation nach 30 sec – 40 sec Belichtung – Ende des Versuchs nach 10 min	Temp.: 37°C Lichtintensität: 650 mW/cm ²

Tab. 7: DEA-Veruchsparameter [5x5x2mm Probenform]

Auswertung:

Gemessene Werte:

Der Onset lag definitionsgemäß nach 30sec. Er wurde von allen gemessenen Zeiten abgezogen.

Auf den Onset folgte der Minimum-Peak der Kurve. Dieser Einbruch markiert das Minimum der Ionenviskositätskurve. Hier wurde wiederum der Absolutwert des Minimums (*Bezeichnung: Pmin*) und die Zeit vom Onset zum Minimum errechnet (*Bezeichnung: t_{min}*).

Desweiteren wurde der Wendepunkt des Anstiegs der Kurve vom Minimum zum Plateau 1 dargestellt.

Als nächstes wurde beim Erreichen des Plateau 1 der dazugehörige Absolutwert (*Bezeichnung: Plateau 1*) gemessen.

Als letzter Wert wurde der Peakwert des Plateaus 2 (*Bezeichnung: Plateau 2*) auch als Absolutwert bestimmt. Außerdem wurden die zugehörigen Zeiten für die Peakwerte *Plateau 1* und *Plateau 2* bestimmt und nach Subtraktion des Zeitwertes des Onsets als *t_{Plateau1}* und *t_{Plateau2}* bezeichnet.

Errechnete Werte:

Gesamtumsatz (*Bezeichnung: Gesamtumsatz*): Der Polymerisationsumsatz wurde ermittelt aus der Differenz von Maximum (*Plateau 2*) und Minimum (*Pmin*) der Ionenviskositätskurve.

Umsatz der Lichtpolymerisation (*Bezeichnung: Lichtpoly*): Ähnlich dem Gesamtumsatz wurde der Umsatz der Lichtreaktion ermittelt. Er ergibt sich aus einem Maximalwert bei Plateau 1 (*Plateau 1*) und dem Minimumwert (*Pmin*).

Umsatz der Dunkelreaktion (*Dunkelpoly*): errechnet aus der Differenz der Werte für Plateau 2 (*Plateau2*) und Plateau 1 (*Plateau 1*).

Bezeichnung	Formel
Gesamtumsatz	Plateau 2 - Pmin
Lichtpoly	Plateau 1 - Pmin
Dunkelpoly	Plateau 2 – Plateau 1

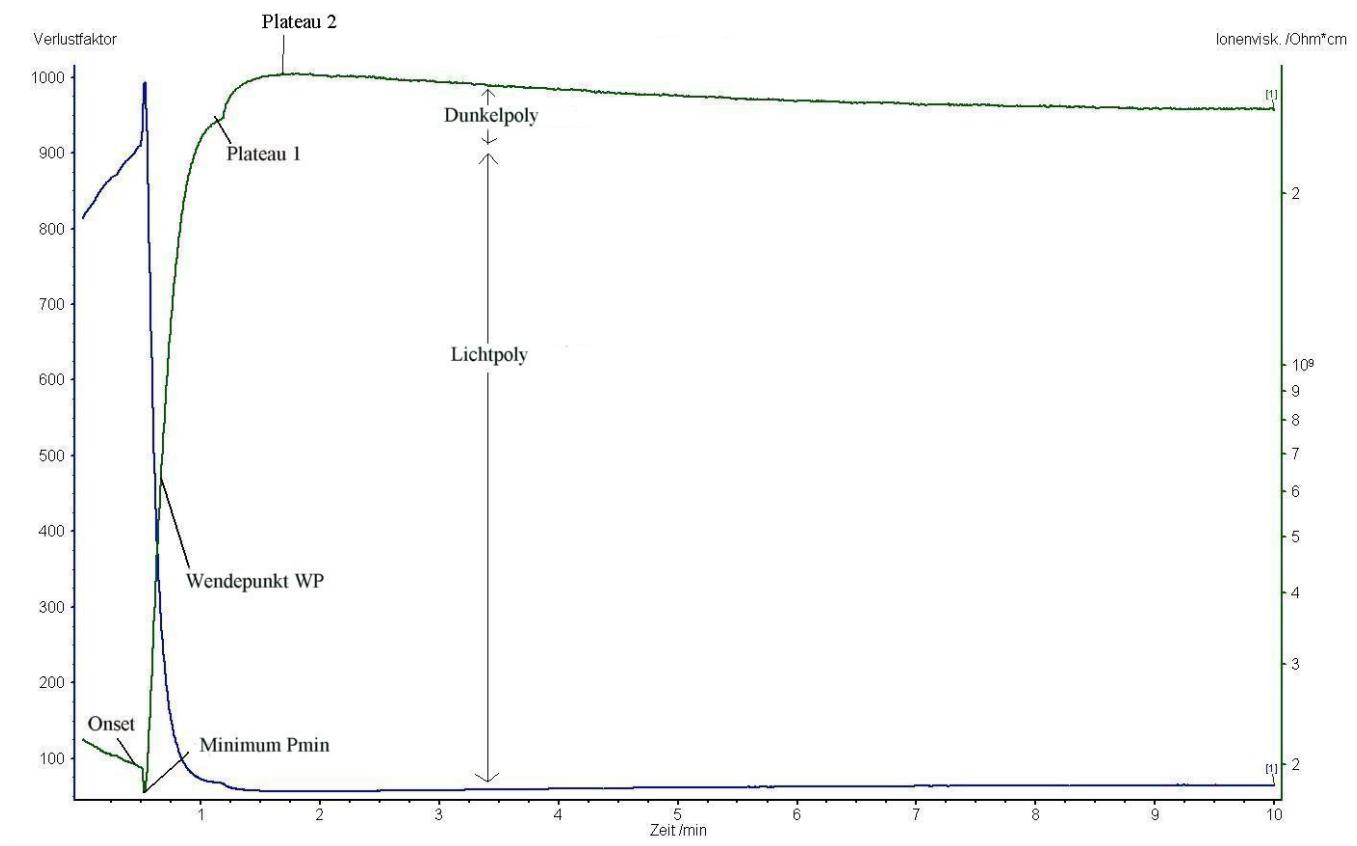


Abb. 42: Beispielkurve für DEA-Messung [nicht polymerisierte Probe]

4.7 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)

Die Versuche für die Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA) wurden mithilfe eines Geräts vom Typ DMA 242 durchgeführt. Für die Photopolymerisation der Proben wurde die Elipar-Trilight Lampe von 3M ESPE verwendet jeweils mit einer Bestrahlungsintensität von 650 mW/cm^2 für 40s (std). Durchgeführt wurde ein 3-Punkt-Biegeversuch.

Versuchsaufbau:

Die Probenkörper wurde mit einer Silikonform mit den Maßen 2x2x20mm, in der die flüssigen bis zähplastischen Harzmischungen mit einer Pipette eingebracht und mit einer Kunststofffolie gleichmäßig verstrichen wurden, hergestellt. Die Probe wurde 2x 40 sec lang mit einer Lichtintensität von 650 mW/cm^2 (std) belichtet – je einmal auf der linken und der rechten Seite des Balken. Der Abstand zwischen Probe und Lichtleiter betrug ca. 3mm. Die fertige Probe wurde der Silikonform entnommen und eventuelle dünne Kunststofffahnen an den Rändern beseitigt.

Der Balken wurde in das Photo-DMA 242 auf den Träger gelegt. Die Auflageflächen für den Balken besaßen einen Abstand von 2 cm. Der Stempel wurde so arretiert, dass er gerade Kontakt zur Probe hatte. Die Ofenkammer wurde geschlossen. Die Frequenz bei diesem Versuch wurde auf 1,67 Hz festgelegt. Des Weiteren betrug die statische Kraft 0,2 N und die dynamische Kraft 6 N. Die Amplitude lag bei 50 μm .

Die Probe wurde in einer 1. Aufheizung von 25°C Raumtemperatur auf 200°C erhitzt. Die Heizrate betrug 5 K/min. Mit der gleichen Kühlrate kühlte der Ofen wieder auf Raumtemperatur ab. In einer 2. Aufheizungsphase wurde die Probe auf 200°C erhitzt und wiederum abgekühlt auf Raumtemperatur. Der Versuch endete nach 140 min. Insgesamt wurde der Versuch für jedes Material 3x mit verschiedenen Proben wiederholt.

Zusammenfassung:

Art der Probe	Versuchsablauf	Eingestellte Parameter
2x belichtet 40sec mit 650 mW/cm^2 (std)	Start – Aufheizen von 25°C auf 200°C mit 5K/min – Abkühlen auf 25°C mit 5K/min – Aufheizen auf 200°C – Abkühlen auf 25°C	Frequenz: 1,67 Hz Statische Kraft: 0,2N Dynamische Kraft: 6N Amplitude: 50 μm

Tab.8: DMA Versuchsparameter [Probenbalken (2x2x20mm)]

Auswertung:

Bei der Auswertung wurde das Speichermodul E' der Komposite bestimmt und zwar bei 37°C (Mundtemperatur) (*Bezeichnung E'*).

Dazu kam die Bestimmung der Phasenübergänge der $\tan \delta$ Graphen und die dazugehörigen Temperaturen (*Bezeichnung der Temperaturen: tan1_C-tan5_C*). Die Übergänge stellten sich im Graphen als Maximum-Peak dar.

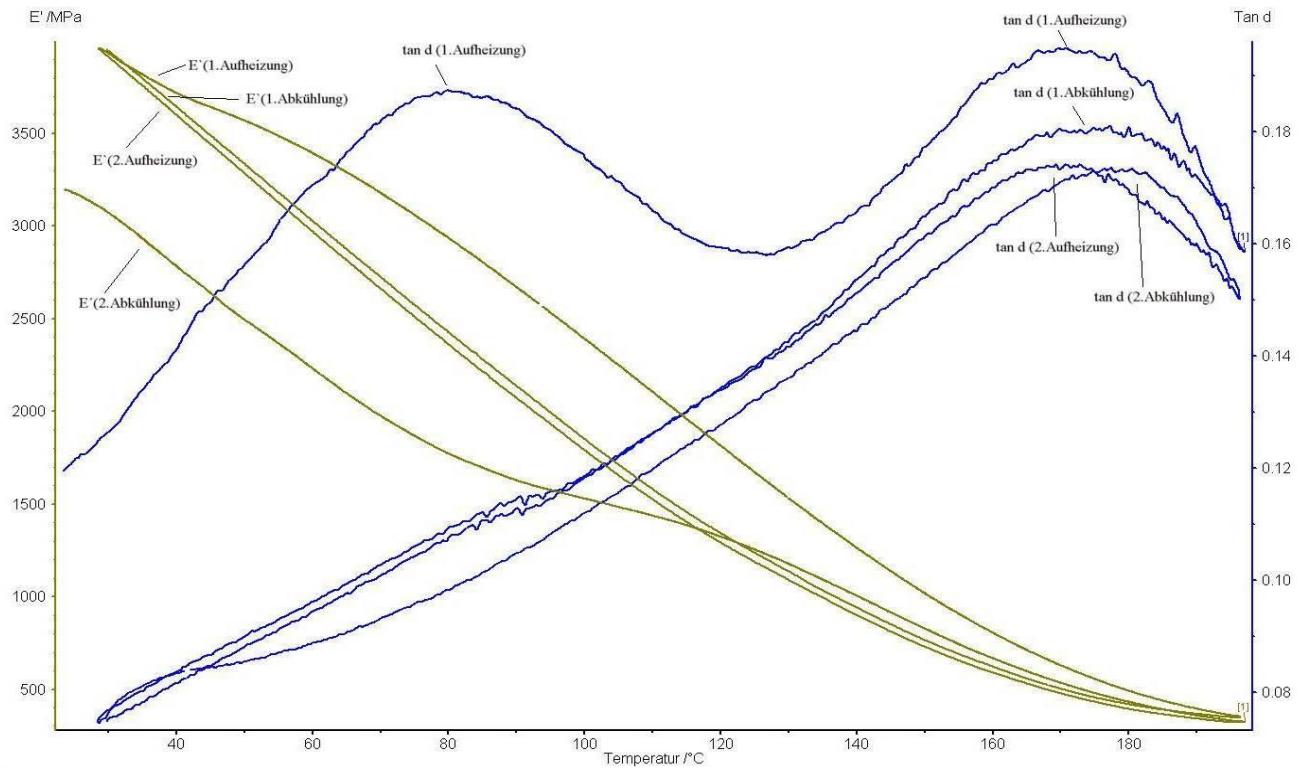


Abb. 43: Beispielkurve einer DMA-Messung [licht-polymerisierte Probe]

4.8 Thermogravimetrie (TG)

Mithilfe der Thermogravimetrie kann man Massen bzw. Massenänderungen eines Stoffes in Abhängigkeit von Zeit und/oder Temperatur messen. In diesem Versuch wurden die einzelnen Massenverluste und die Restmasse des Stoffes bei 600°C bestimmt. Die Versuche wurden mit Hilfe des TG 209 F3 Tarsus - Thermo-Mikrowaage der Firma NETZSCH durchgeführt.

Versuchsaufbau:

In einem Keramikriegel wurde die Probenmasse des zu untersuchenden Komposit abgewogen. Die Probenmasse betrug $14,2 \text{ mg} \pm 0,05 \text{ mg}$. Geschützt gegen das Umgebungslicht, um eine ungewünschte Polymerisation zu verhindern, wurde der Tiegel in die TG 209 eingebracht und das Temperaturprogramm gestartet. Die Aufheizung erfolgte von 20°C auf 600°C mit einer Heizrate von 10 K/min. Die Endtemperatur wurde 30 min lang gehalten.

Die Restmasse im Keramikriegel wurde ausgeglüht und der Tiegel mit Alkohol gereinigt. Insgesamt wurde der Versuch für die sechs Harzmischungen je 3x mit verschiedenen Proben durchgeführt.

Zusammenfassung:

Art der Probe	Versuchsablauf	Eingestellte Parameter
Nicht-polymerisiertes Probenmaterial	Start – Aufheizen von 20°C auf 600°C mit 10K/min – Halten der Temperatur für 30 min	Aufheizrate: 10 K/min Schutzgasdurchfluss: 250 ml/min Nitrogen

Tab. 9: TG-Versuchsparameter

Auswertung:

Bei der Auswertung wurden die einzelnen Massenverluste / -stufen (Bezeichnung: *Massenverlust 1* und *Massenverlust 2*) in Prozent gemessen. Außerdem wurde die Restmasse der Probe nach Durchlaufen des Temperaturprogramms bestimmt (Bezeichnung: *Restmasse*).

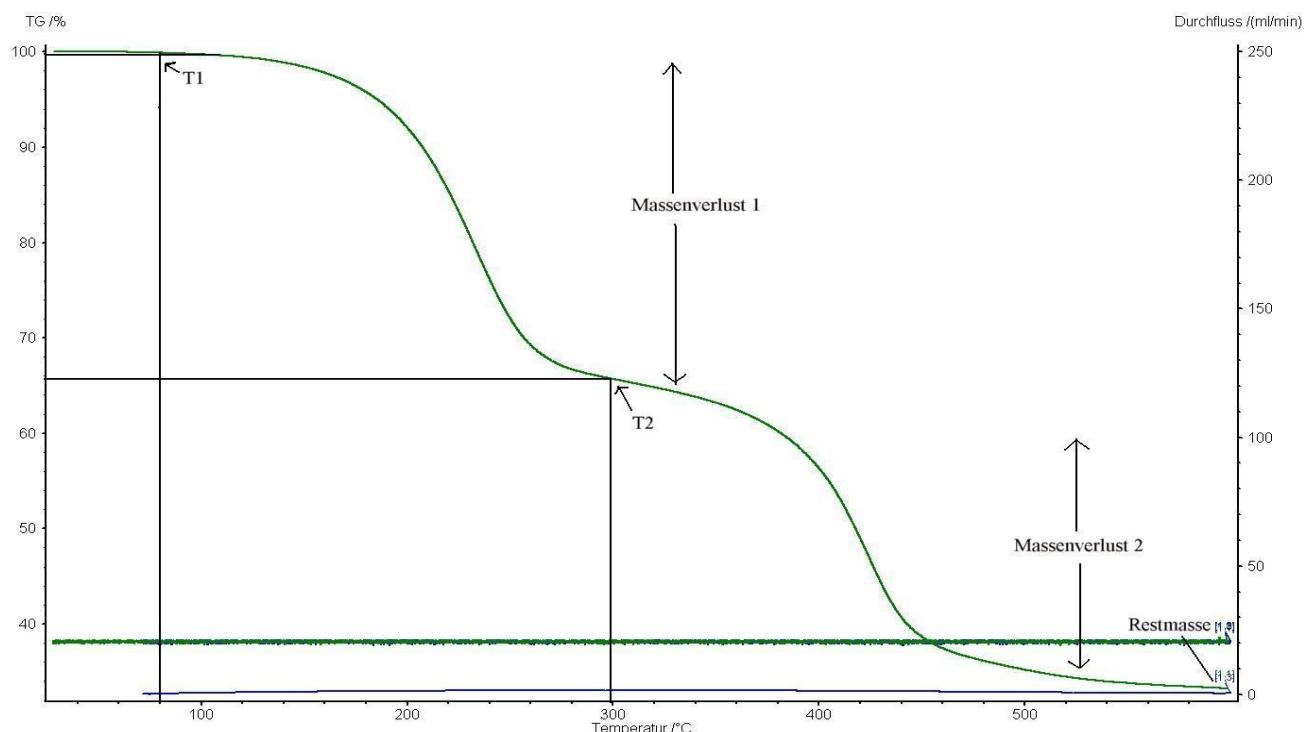


Abb. 44: Beispielkurve einer TG-Messung [nicht-polymerisierte Probe]

4.9 Vickershärte

Bei der Vickershärte wird das Eindringen eines pyramidenförmigen Diamanten in den Prüfkörper unter einer Lupe betrachtet und mit Hilfe der Länge der Eindringdiagonalen die Härte errechnet. Bei diesem Versuch wurde ein Härteprüfgerät der Firma Zwick Roell verwendet.

Versuchsaufbau:

Zuerst wurden Proben aus den sechs unterschiedlichen Harzmischungen hergestellt. Dazu wurden sie in vorgefertigte Silikonformen mit den Maßen 2x10x15 mm eingebracht und mit der Elipar Trilight für 2x 40 sec mit 650 mW/cm^2 (std) gehärtet. Eventuelle Kunststoff-Fahnen an den Probenkörpern wurden mit Hilfe eines Skalpells entfernt. Ein Abschnitt auf der Probe wurde nun mit einem schwarzen Filzstift markiert und auf das Vickersmessgerät gelegt. Der Diamant drückte langsam bis zum Anschlag mit einer Masse von 0,25 kg in die Probe. Nach 5 sec wurde der Diamant aus der Probe entfernt. Der daraus resultierende Pyramiden-Abdruck wurde unter einer Lupe betrachtet und die beiden Eindruckdiagonalen vermessen. Beide Werte wurden gemittelt und aus der in 2.6 abgebildeten Formel wurde die Vickershärte berechnet (*Bezeichnung: Mittelwert HV*). Dieser Vorgang wurde bei jeder Probe 3x an unterschiedlichen Stellen wiederholt. Aus den daraus resultierenden Werten wurde ein Mittelwert für jeden Komposit gebildet.

Zusammenfassung:

Art der Probe	Versuchsablauf	Eingestellte Parameter
2x polymerisiert 40sec mit 650 mW/cm^2 (std)	Markierung eines Abschnittes der Probe mit schwarzem Filzstift – Eindruck der Diamantpyramide	Eindruckmasse: 0,25kg

Tab.10: Versuchparameter der Vickershärte-Bestimmung [Probenkörper 2x10x15 mm]

4.10 Rauheit

Mit Hilfe eines Perthometers kann die Rauheit gemessen werden. Hierbei fährt eine Diamantenspitze über die Oberfläche des Probenkörpers und misst die Profilveränderungen.

Bei dieser Arbeit wurde der Arithmetische Mittenrauhwert R_a berechnet. Gemessen wurde mit einem Perthometer SP6, Fa- Feinprüf (Meßlänge 5mm, Auflösung 50 μm).

Versuchsaufbau:

Die in 4.9 hergestellten Probenkörper wurden auch für die Messung der Rauheit verwendet. Der unmarkierte Abschnitt der Probe wurde in das Perthometer gelegt. Die Diamantspitze wurde so eingestellt, dass sie locker auf der Probenoberfläche zum Liegen kam. Der Versuch wurde gestartet. Die Diamantspitze fuhr einen 5mm langen Abschnitt auf der Oberfläche ab. Das Perthometer errechnete den arithmetische Mittelrauhwert R_a (*Bezeichnung: Mittelwert R_a*). Insgesamt wurde bei jeder Probe 3x an verschiedenen Positionen der Probe gemessen.

Zusammenfassung:

Art der Probe	Versuchsablauf	Eingestellte Parameter
2x polymerisiert 40sec mit 650 mW/cm ² (std)	Lockeres Auffliegen der Diamantspitze auf der Probe – Abtasten einer Oberflächenstrecke	Abtaststrecke: 5mm R_a : Mittelwert aus 3 Taststrecken a 5mm

Tab.11: Versuchparameter der Rauheit-Bestimmung [Probenkörper 2x2x15 mm]

5. Ergebnisse

5.1 Differential Scanning Caliometry (DSC)

Glasübergang Tg:

Die ermittelten Werte lagen in einem engen Bereich zwischen $-61,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$) für **Kunsil** und $-59,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ für die beiden Komposite **Si150** und **Si40**. Für **Ba-Al-B-Silikat** ergab sich ein Wert von $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$), für **Ksil** von $60,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0,9$). Bei **Si50** lag Tg bei $-59,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0,8\text{ }^{\circ}\text{C}$). Abb. 45 zeigt eine Übersicht der Mittelwerte des Glasübergangs Tg. Statistisch gesehen zeigte sich beim Gruppenvergleich der Komposite ein signifikanter Unterschied ($p=0,038$). Beim Einzelvergleich der Materialien ergab sich jedoch kein signifikanter Unterschied ($p>0,157$).

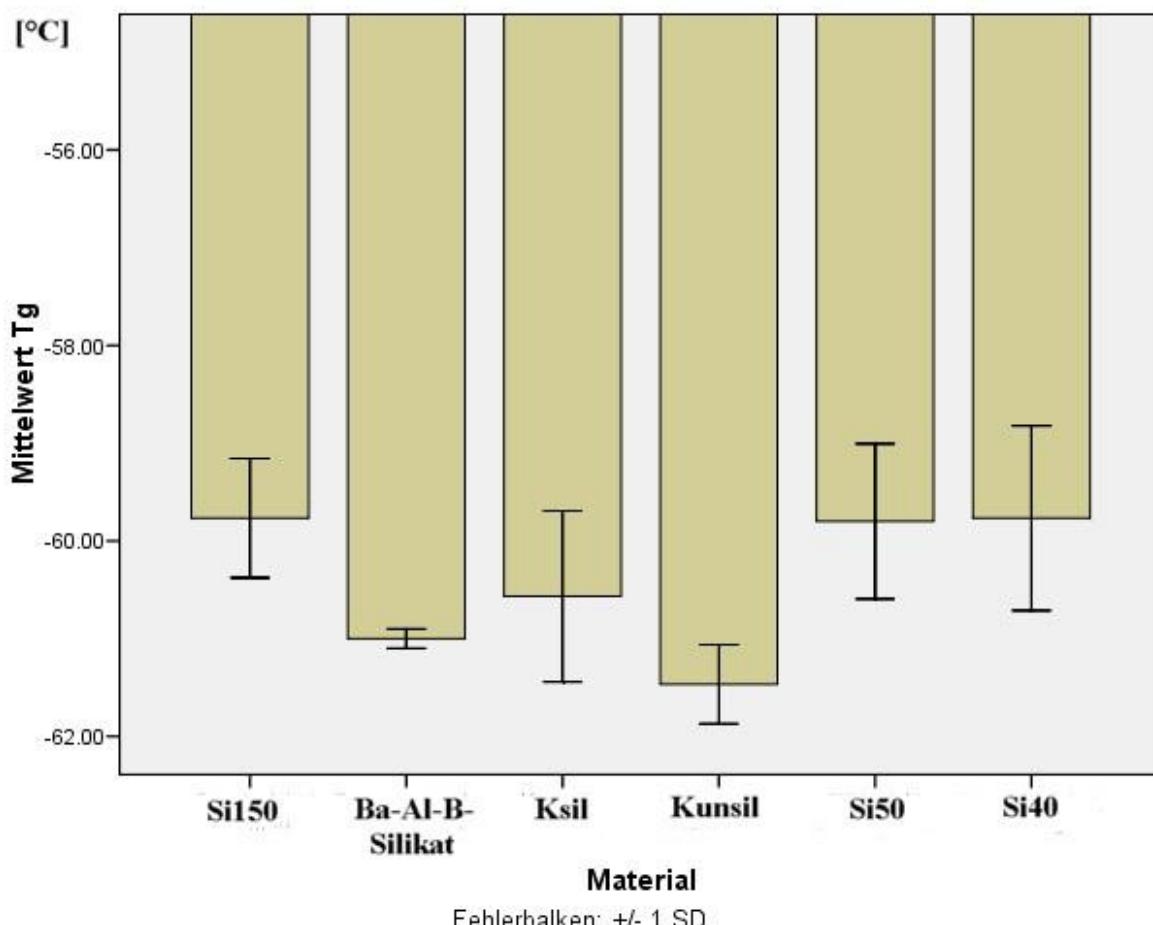


Abb. 45: Glasübergang Tg [°C]

Tg	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	1,000	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	1,000	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	0,724	0,806	0,724	-----	-----	-----
Kunsil	0,157	0,175	0,157	1,000	-----	-----
Ksil	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	-----

Tab. 12: Stat. Vergleich der Glasübergangstemperaturen [p-Werte]

Temperaturbeginn der Reaktionsflächen R1 und R2:

Bei der Untersuchung von bereits vorher polymerisierten Proben mithilfe der DSC zeigten sich im Verlauf des Versuches zwei Nachvernetzungen des Materials in bestimmten Temperaturbereichen. Diese Temperaturen lagen bei allen sechs Mischungen im selben Bereich. Um dies zu überprüfen wurden die Temperaturen der Anfangspeak der beiden exothermen Flächen R1 und R2 bestimmt ($R1_C$ und $R2_C$). Bei allen sechs Kompositen waren die Temperaturen identisch. Die Temperatur für R1 wurde mit ca. 45°C bestimmt und die zugehörige Temperatur von R2 war 150°C. Abb. 46 zeigt das Ergebnis graphisch.

Der Gruppenvergleich wies keine signifikanten Unterschiede auf ($p=0,996$ für $R1_C$ und $p=0,743$ für $R2_C$). Auch der Einzelvergleich der Materialien zeigte keine signifikanten Unterschiede ($p=1,000$). Bei einem p-Wert von 1,000 für alle Materialien im Einzelvergleich wie in diesem Fall wurde keine Tabelle zur Statistik angefertigt.

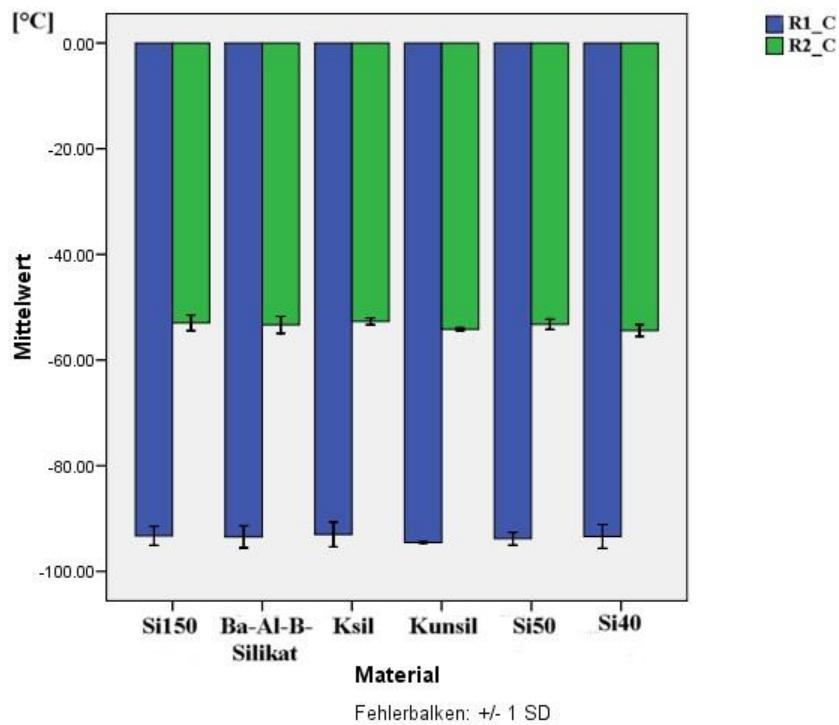


Abb. 46: Temperaturen bei R1 und R2 [°C]

Reaktionsfläche R1 und R2:

Weiterhin wurde die Reaktionsenthalpie (Fläche) innerhalb des exothermen Kurvenbereichs, also der beiden Nachpolymerisationsflächen, betrachtet (*Reaktionsfläche R1 und R2*). Auch hier ergaben sich nur geringe Unterschiede. Die Werte für die erste Nachpolymerisation waren: **Ba-Al-B-Silikat** mit -19,13 J/g ($\pm 3,7$ J/g), **Kunsil** mit -19,18 J/g ($\pm 3,7$ J/g), **Ksil** mit -18,3 J/g ($\pm 2,6$ J/g), **Si50** mit -18,2 J/g ($\pm 4,7$ J/g), **Si40** mit -17,9 J/g ($\pm 3,9$ J/g) und **Si150** mit 17,1 J/g (± 5 J/g). Für die zweite Nachpolymerisation lagen die Werte bei -3,3 J/g ($\pm 1,2$ J/g) für **Ba-Al-B-Silikat**, -4,5 J/g ($\pm 1,2$ J/g) für **Kunsil**, -5,5 ($\pm 2,9$ J/g), für **Ksil**, -4,6 J/g ($\pm 1,2$ J/g) für **Si50**, -5,7 J/g ($\pm 0,5$ J/g) und -4,7 J/g ($\pm 2,5$ J/g) für **Si40** und **Si150**. Beim Gruppenvergleich zeigten sich keine signifikanten Unterschiede ($p=0,987$ für Reaktionsfläche R1 und $p=0,650$ für Reaktionsfläche R2). Auch beim Einzelvergleich aller Materialien waren keine signifikanten Unterschiede festzustellen ($p=1,000$).

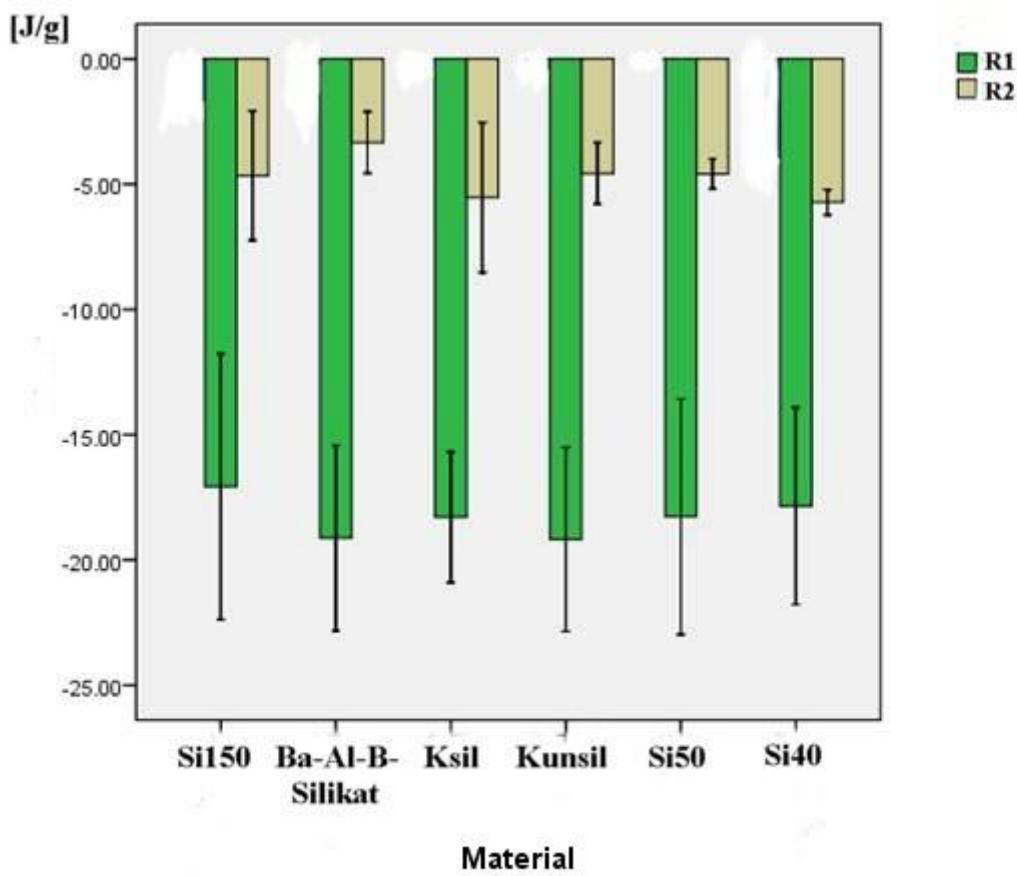


Abb. 47: Reaktionsflächen R1 und R2 [J/g]

Photo-DSC:

Peakmaximum Pmax:

Die Werte für das Peakmaximum (P_{max}) waren: für **Si150** $-6,8 \text{ mW/mg} (\pm 0,9 \text{ mW/mg})$, für **Ba-Al-B-Silikat** $-7,1 \text{ mW/mg} (\pm 0,2 \text{ mW/mg})$ und für **Ksil** $-6,9 \text{ mW/mg} (\pm 0,64 \text{ mW/mg})$. Des Weiteren waren die Mittelwerte für **Kunsil** $-7 \text{ mW/mg} (\pm 0,3 \text{ mW/mg})$, für **Si50** $-7,1 \text{ mW/mg} (\pm 0,8 \text{ mW/mg})$ und für **Si40** $-6,8 \text{ mW/mg} (\pm 0,5 \text{ mW/mg})$. Unter Abb. 48 ist P_{max} zusammen mit v_{max} nochmals graphisch dargestellt.

Bei P_{max} fiel der Gruppenvergleich ohne große Unterschiede aus ($p=0,963$). Auch die Einzelunterschiede zeigten keine signifikanten Unterschiede ($p=1,000$).

Maximale Reaktionsgeschwindigkeit v_{max} :

Die daraus resultierenden Geschwindigkeiten (v_{max}) wurden durch Division von Peakmaximum und Zeit bis zum Peakmaximum errechnet. Es zeigten sich keine signifikanten Unterschiede. **Si150** wies eine maximale Geschwindigkeit von $-38,8$ mW/mg/sec ($\pm 5,5$ mW/mg/sec) auf. Bei **Ba-Al-B-Silikat** lag sie bei -31 mW/mg/sec ($\pm 0,7$ mW/mg/sec). **Ksil** und **Kunsil** zeigten Werte von $-31,7$ mW/mg/sec ($\pm 0,95$ mW/mg/sec) und $-38,5$ mW/mg/sec (± 2 mW/mg/sec). **Si40** und **Si50** besaßen eine Geschwindigkeit von $-32,8$ mW/mg/sec ($\pm 0,85$ mW/mg/sec) und $-33,7$ mW/mg/sec ($\pm 0,7$ mW/mg/sec).

Hier zeigte sich beim Gruppenvergleich ein Unterschied ($p=0,006$). Die Komposite **Si150** zu **Ba-Al-B-Silikat** ($p=0,027$) und **Ba-Al-B-Silikat** zu **Kunsil** ($p=0,034$) wiesen beim Einzelvergleich Unterschiede auf. Ansonsten zeigten sich keine signifikanten Unterschiede ($p>0,063$) wie Tab. 13 zeigt.

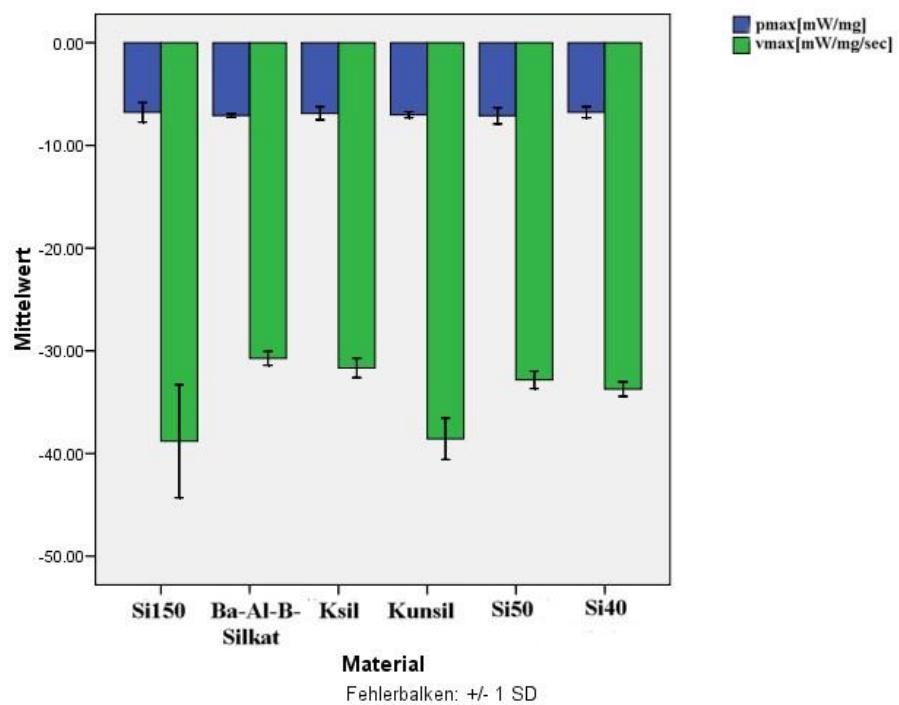


Abb. 48: P_{max} [mW/mg] und v_{max} [mW/mg/sec]

vmax	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	0,184	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	0,419	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	0,027	1,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	1,000	0,228	0,517	0,034	-----	-----
Ksil	0,063	1,000	1,000	1,000	0,078	-----

Tab 13.: Stat. Vergleich vmax [p-Werte]

Reaktionsflächen Q1-Q5:

Ein weiterer Punkt bei der Photo-DSC-Auswertung war die Fläche der Peaks Q1, Q2 und Q5. Sie verdeutlichen das Aushärtungsverhalten der Komposite bei der 1., 2. und 5. Belichtung und damit die Qualität der Lichthärtung der Materialien.

Zusammengefasst ergaben sich bei den Messungen folgende Werte für Q1, Q2 und Q5:

Für Q1 lagen die Werte für **Si150** bei -283,1 J/g ($\pm 40,9$ J/g) und für **Ba-Al-B-Silikat** bei -285,1 J/g ($\pm 34,8$ J/g). Bei **Ksil** und **Kunsil** ergaben sich Werte von -282,1 J/g ($\pm 18,2$ J/g) und -289,5 J/g (± 10 J/g). **Si40** und **Si50** wiesen eine Flächengröße von -281,9 J/g ($\pm 16,5$ J/g) bzw. -290,4 J/g (± 29 J/g) auf.

Bei der 2. Belichtung (Q2) wurde für **Si150** ein Wert von -275,1 J/g ($\pm 34,8$ J/g) gemessen. **Ba-Al-B-Silikat** lag bei -229,3 J/g ($\pm 11,3$ J/g), **Ksil** und **Kunsil** jeweils bei -227,4 J/g ($\pm 6,5$ J/g) und -267,2 ($\pm 23,1$ J/g). **Si40** zeigte eine Fläche von -252,1 J/g ($\pm 12,3$ J/g) und **Si50** von -238,4 J/g (± 11 J/g).

Die Werte bei der letzten Belichtung (Q5) waren für **Si150** -245,5 J/g ($\pm 35,8$ J/g), für **Ba-Al-B-Silikat** -212,6 J/g ($\pm 8,2$ J/g) und für **Ksil** -212,4 J/g ($\pm 9,8$ J/g). Für **Kunsil** ergab sich ein Wert von -246 J/g (± 12 J/g), für **Si40** von -234 J/g (± 7 J/g) und für **Si50** von -222,6 J/g ($\pm 4,6$ J/g).

Statistisch gesehen zeigte der Gruppenvergleich einen Unterschied bei Q2 ($p=0,043$). Q1 und Q5 zeigten keinen signifikanten Unterschied ($p=0,995$ und $p=0,086$). Bei den Einzelvergleichen der Materialien untereinander zeigten weder Q1 und Q2 noch Q5 signifikante Unterschiede (für Q1 $p=1,000$, für Q2 $p>0,148$ und für Q5 $p>0,439$). Für Q1 wurde keine Tabelle zum Einzelwertvergleich angefertigt, da $p=1,000$.

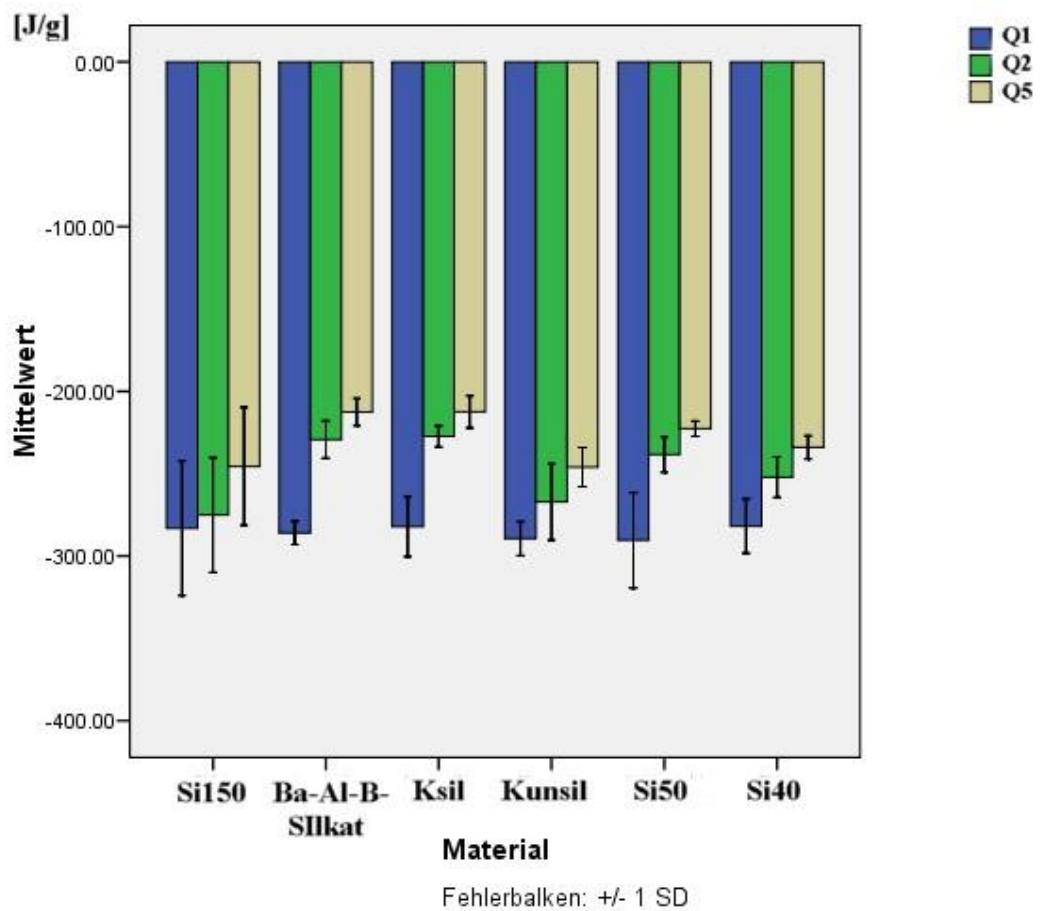


Abb. 49: Reaktionsflächen Q1, Q2, Q5 [J/g]

Q2	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	0,548	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	1,000	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	0,186	1,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	1,000	1,000	1,000	0,474	-----	-----
Ksil	0,148	1,000	1,000	1,000	0,379	-----

Tab. 14: Stat. Vergleich Q2 [p-Werte]

Q5	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	1,000	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	1,000	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	0,476	1,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	1,000	1,000	1,000	0,447	-----	-----
Ksil	0,468	1,000	1,000	1,000	0,439	-----

Tab. 15: Stat. Vergleich Q5 [p-Werte]

Chemische Wärmemenge, Fläche Q1-Q5:

Die Werte lagen für **Si150** bei einem Wert von -36,87 J/g (± 24.35 J/g). Bei **Ba-Al-B-Silikat** ergab sich ein Wert von -71 J/g (± 15.40 J/g) und bei **Kunsil** von -39,09 J/g (± 17.69 J/g). Für **Ksil** lag der Wert bei -61,16 J/g (± 10.94 J/g) und für **Si50** bei -62,09 J/g (± 23.22 J/g). **Si40** lag bei -45,93 J/g (± 13.17 J/g). Dies wird noch mal in Abb. 50 auf S. 69 verdeutlicht.

Statistisch zeigte der Gruppenvergleich keinen signifikanten Unterschied ($p=0,192$). Auch der Einzelvergleich führte keine Unterschiede auf ($p>0,598$). In Tab. 16 sind die Werte für den Einzelvergleich tabellarisch zusammengefasst.

Nachpolymerisation Q2-Q5::

Die Nachvernetzung des jeweiligen Materials ergab sich aus der Differenz von Q2 und Q5 ($Q2-Q5$).

Die Werte lagen in einem Bereich zwischen -14,93 J/g ($\pm 6,36$ J/g) für **Ba-Al-B-Silikat** und -29,57 J/g ($\pm 2,2$ J/g) für **Si150**.

Der Gruppenvergleich ergab ein Ergebnis von $p=0,413$. Beim Einzelvergleich der Materialien zeigten sich keine signifikanten Unterschiede ($p=1,000$). Wegen $p=1,000$ wurde für Q2-Q5 keine statistische Tabelle angelegt.

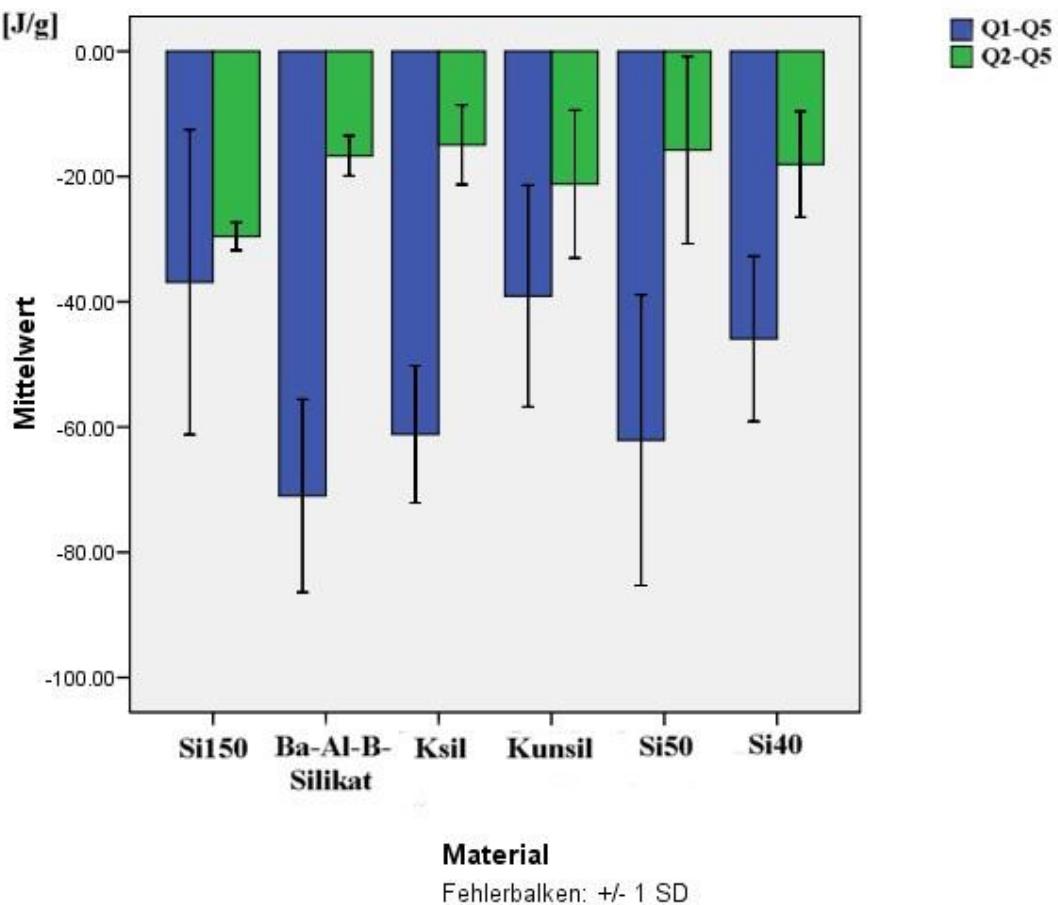


Abb. 50: Flächendifferenzen Q1-Q5 und Q2-Q5 [J/g]

Q1-Q5	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	1,000	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	1,000	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	0,598	1,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	1,000	1,000	1,000	0,783	-----	-----
Ksil	1,000	1,000	1,000	1,000	0,439	-----

Tab. 16: Stat. Vergleich Flächendifferenz Q1-Q5 [p-Werte]

5.2 Dielektrische Analyse (DEA)

Zeit bis Peakminimum t_{min} :

Die Zeitwerte am Minimum (t_{min}) lagen eng beieinander: **Si150** bei 3,5 sec ($\pm 0,6$), **Ba-Al-B-Silikat** bei 3,4 sec ($\pm 0,5$), **Ksil** 3,17 sec ($\pm 1,6$), **Kunsil** 2,9 sec ($\pm 1,7$), **Si50** 3,13 sec ($\pm 0,67$) und **Si40** bei 3,6 sec ($\pm 0,1$) nach Start der Lichtpolymerisation.

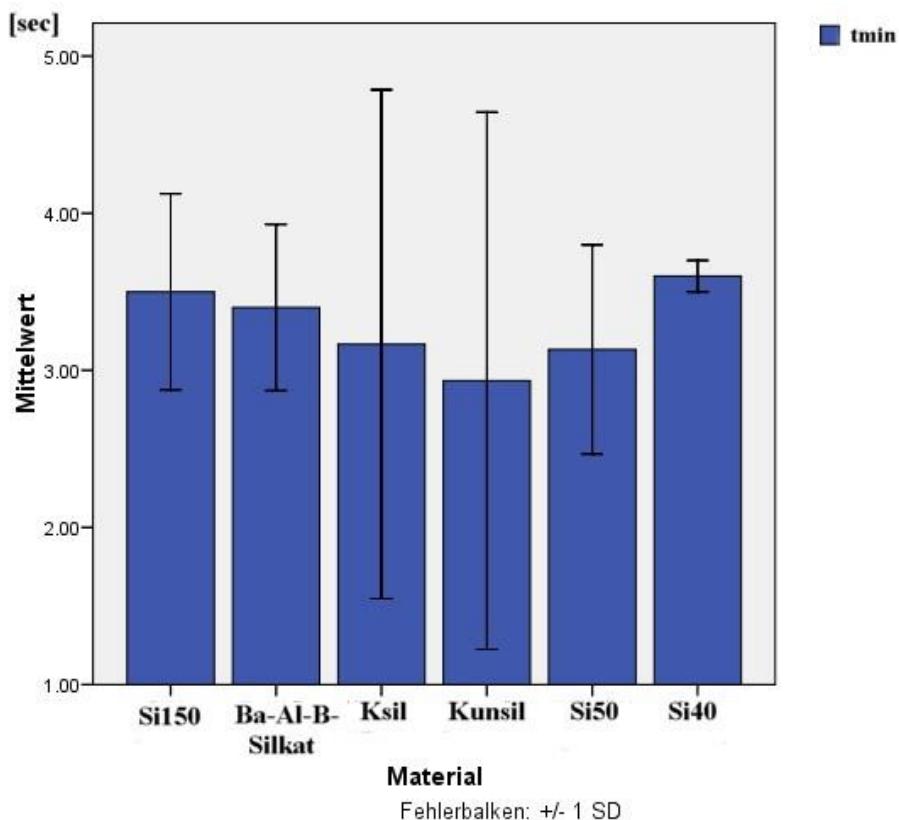


Abb. 51: Zeit bis Peakminimum t_{min} [sec]

Der Gruppenvergleich zeigte keine statistischen Unterschiede ($p=0,994$). Auch beim Einzelvergleich der Werte zeigten sich keine signifikanten Unterschiede ($p=1,000$). Es wurde keine statistische Tabelle für t_{min} angelegt, da $p=1,000$.

Zeit bis Plateau 1 $t_{Plateau\ 1}$:

Beim Erreichen des ersten Plateaus - dem Ende der Lichtpolymerisation - wurden außer bei **Ksil** ähnliche Werte für den Zeitpunkt des ersten Plateaus erreicht: Für **Kunsil** lagen die Werte bei 37,2 sec ($\pm 3,1$), für **Si150** 36,2 sec (± 5) und für **Si50** bei 34,8 sec ($\pm 0,55$). Bei **Ba-**

Al-B-Silikat wurde eine Zeit von 34,9 sec ($\pm 2,3$) und bei **Si40** eine Zeit von 34,57 sec ($\pm 1,39$) gemessen. Die längste Zeit lag bei **Ksil** mit 43,57 sec ($\pm 8,6$).

Statistisch gesehen zeigte der Gruppenvergleich keine signifikanten Unterschiede ($p=0,381$). Der Einzelnachweis ergab ebenfalls keine Unterschiede ($p>0,525$). Auf S. 72 sind die einzelnen p-Werte nochmals dargestellt.

Zeit bis Plateau 2 $t_{Plateau\ 2}$:

Nach Erreichen des Plateaus 1 stieg die Ionenviskosität auf Plateau 2 weiter an. Die Zeitwerte für dieses Plateau lagen weit auseinander und waren großen Schwankungen unterworfen: Das Plateau von **Ba-Al-B-Silikat** lag bei 129,7 sec (± 26 sec). Es folgten **Si40** mit 172,7 sec (± 93 sec), **Kunsil** mit 188 sec (± 4 sec), **Ksil** mit 205,4 sec (± 60 sec) und **Si150** mit 283,6 sec (± 32 sec). Den höchsten Wert wies **Si50** mit 320,4 sec (± 4 sec) auf.

Bei der Zeit bis zum Erreichen des Plateau 2 zeigten sich sowohl im Gruppenvergleich ($p=0,000$) als auch im Einzelnachweis ($p>0,000$) signifikante Unterschiede.

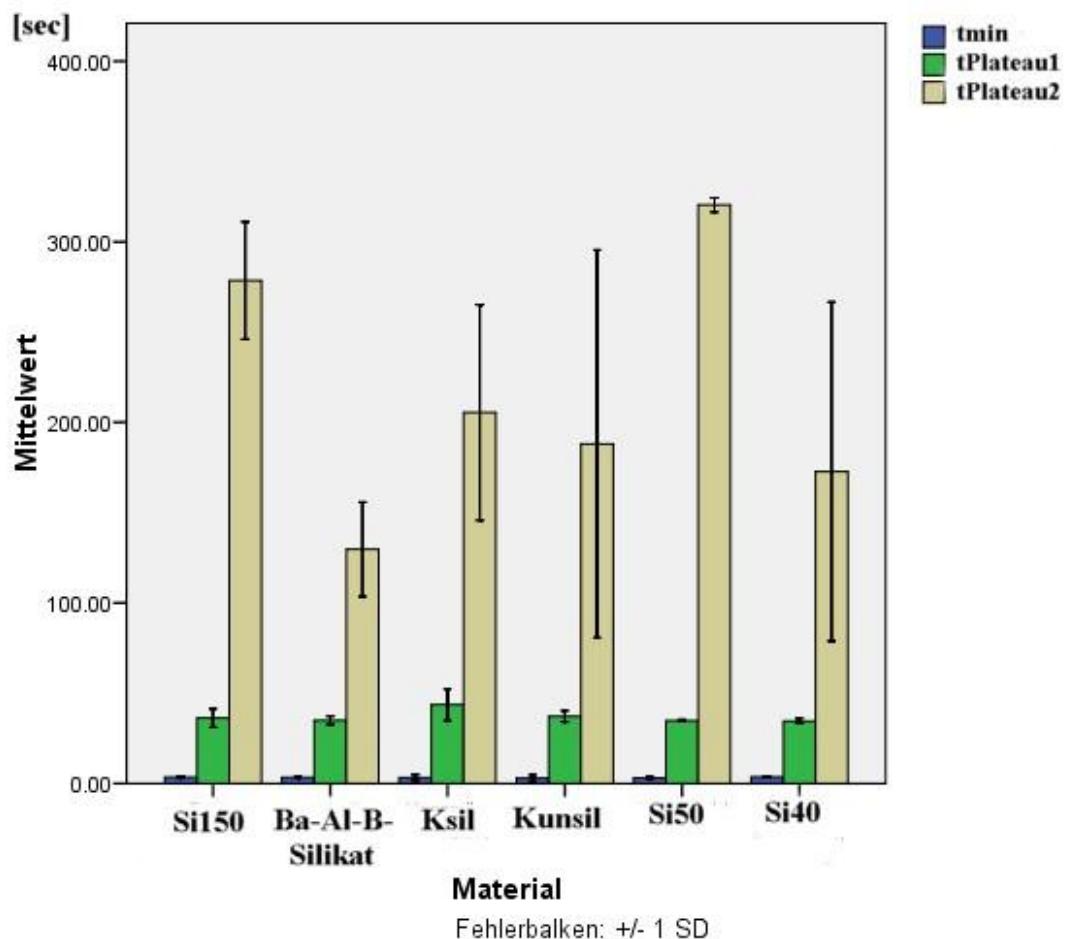


Abb. 52: Zeit bis Peakminimum tmin, Zeit bis Plateau1 tPlateau1, Zeit bis Plateau2 tPlateau2 [sec]

t_{Plateau1}	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	1,000	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	1,000	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	0,525	1,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	1,000	1,000	1,000	1,000	-----	-----
Ksil	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	-----

Tab. 17: Stat. Vergleich t_{Plateau1} [p-Werte]

t_{Plateau2}	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	0,320	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	0,008	0,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	0,000	0,000	0,123	-----	-----	-----
Kunsil	0,006	0,000	1,000	0,164	-----	-----
Ksil	0,539	0,005	0,562	0,002	0,425	-----

Tab. 18: Stat. Vergleich t_{Plateau2} [p-Werte]

Onset und Minimum P_{\min} :

Die Werte für Onset und Minimum bewegten sich in einem Bereich von $1,6 \times 10^7$ Ohm/cm bis 12×10^7 und von $1,6 \times 10^7$ Ohm/cm bis $10,7 \times 10^7$ Ohm/cm. Statistisch lag p beim Gruppenvergleich für den Onset-Wert und für P_{\min} bei 0,000. Im Einzelvergleich zeigten sich signifikante Unterschiede sowohl für den Onset-Wert ($p > 0,000$) als auch für P_{\min} ($p > 0,000$). In Tab. 19 und 20 sind die einzelnen p-Werte für Onset und P_{\min} nochmals zusammengefasst.

Gesamtumsatz, Lichtpolymerisation, Dunkelpolymerisation:

Hier zeigten sich signifikante Unterschiede. So lagen die Werte für die Lichtpolymerisation, die Dunkelreaktion, und des Gesamtumsatzes für die drei Komposite mit SiO_2 deutlich höher als für die Komposite mit Ba-Al-B-Füllkörpern. Die Werte für den Gesamtumsatz (*Gesamtumsatz*) waren $2,1 \times 10^8$ Ohm/cm ($\pm 1,3 \times 10^8$ Ohm/cm) für **Ba-Al-B-Silikat** $1,2 \times 10^8$ Ohm/cm ($\pm 1,1 \times 10^8$ Ohm/cm) für **Ksil** und 7×10^8 Ohm/cm ($\pm 4,1 \times 10^8$ Ohm/cm) für **Kunsil**. Die drei SiO_2 Komposite zeigten deutlich größere Werte: $14,6 \times 10^9$ ($\pm 3,4 \times 10^9$ Ohm/cm) für **Si150**, $12,3 \times 10^9$ ($\pm 3 \times 10^9$ Ohm/cm) für **Si50** und 4×10^9 ($\pm 3 \times 10^9$ Ohm/cm) für **Si40**.

Das gleiche galt für den Umsatz der Licht- und Dunkelpolymerisation. Hier lagen die Werte für **Ba-Al-B-Silikat** bei $1,3 \times 10^8$ Ohm/cm ($\pm 0,7 \times 10^8$ Ohm/cm) und $0,8 \times 10^8$ Ohm/cm ($\pm 0,5 \times 10^8$ Ohm/cm), für **Ksil** bei $0,6 \times 10^8$ Ohm/cm ($\pm 0,4 \times 10^8$ Ohm/cm) und $0,6 \times 10^8$ Ohm/cm ($\pm 0,6 \times 10^8$ Ohm/cm). Für **Kunsil** waren die Werte $2,4 \times 10^8$ Ohm/cm ($\pm 1,1 \times 10^8$ Ohm/cm) und $4,6 \times 10^8$ Ohm/cm ($\pm 3,1 \times 10^8$ Ohm/cm). Weit höher lagen wieder die SiO_2 Komposite. **Si150** erreichte Werte von $2,7 \times 10^9$ Ohm/cm ($\pm 1,9 \times 10^9$ Ohm/cm) und $11,8 \times 10^9$ Ohm/cm ($\pm 4 \times 10^9$ Ohm/cm). **Si50** lag bei $5,7 \times 10^9$ Ohm/cm ($\pm 1,2 \times 10^9$ Ohm/cm) und $6,5 \times 10^9$ Ohm/cm ($\pm 1,8 \times 10^9$ Ohm/cm). **Si40** erreichte Werte von $1,5 \times 10^9$ Ohm/cm ($\pm 5,8 \times 10^8$ Ohm/cm) und $2,4 \times 10^9$ Ohm/cm ($\pm 2,4 \times 10^9$ Ohm/cm).

Die Absolutwerte für Plateau1 und 2 zeigten große Schwankungen zwischen den beiden Füllkörperklassen. Für **Si150** lag der Wert für Plateau 1 bei $28,3 \times 10^8$ Ohm/cm ($\pm 19,3 \times 10^8$ Ohm/cm) und für Plateau 2 bei $14,7 \times 10^9$ Ohm/cm ($\pm 33,8 \times 10^8$ Ohm/cm). Bei **Si40** waren die Werte $15,6 \times 10^8$ Ohm/cm ($\pm 6 \times 10^8$ Ohm/cm) beim Plateau 1 und $40,4 \times 10^8$ Ohm/cm ($\pm 30 \times 10^8$ Ohm/cm) beim Plateau 2. **Si50** zeigte Werte von $58,8 \times 10^8$ Ohm/cm ($\pm 12,8 \times 10^8$ Ohm/cm) und $12,4 \times 10^9$ Ohm/cm ($\pm 30,7 \times 10^8$ Ohm/cm). Die Werte der Ba-Al-B-Silikat lagen wiederum niedriger in einem Bereich von $0,7 \times 10^8$ Ohm/cm bis $2,6 \times 10^8$ Ohm/cm für Plateau 1 und von $1,2 \times 10^8$ Ohm/cm bis $7,2 \times 10^8$ Ohm/cm.

Im Gruppenvergleich zum Gesamtumsatz zeigte sich ein signifikanter Unterschied ($p=0,004$). Auch Lichtpolymerisation ($p=0,000$) und Dunkelpolymerisation ($p=0,016$) wiesen diesen Unterschied auf. Beim Einzelvergleich zeigten sich sowohl beim Gesamtumsatz ($p>0,021$) als auch bei der Lichtpolymerisation ($p>0,000$) Unterschiede. Bei der Dunkelpolymerisation ($p>0,111$) war kein signifikanter Unterschied zu finden. Zusammengefasst sind die Einzelvergleich-Werte in Tab. 21-23.

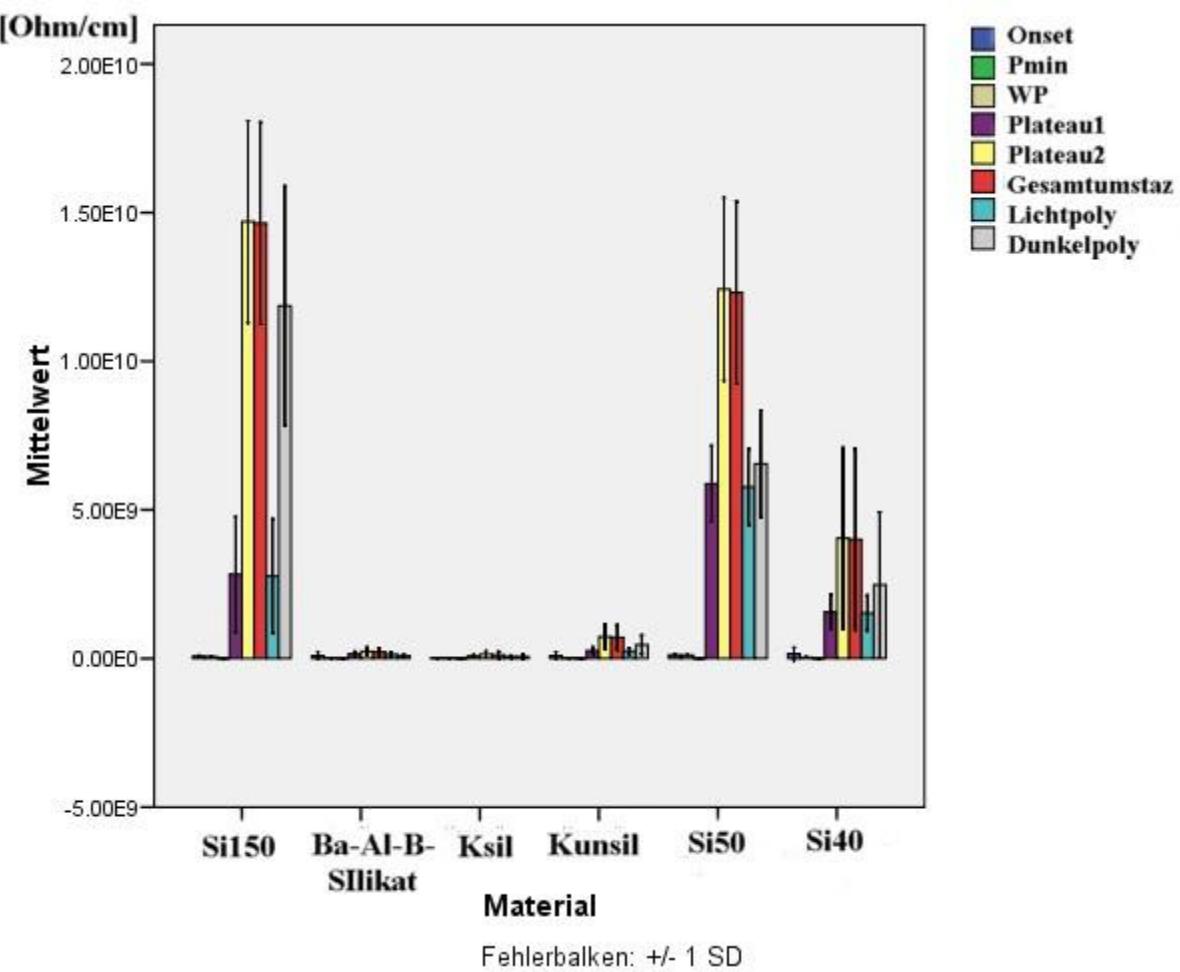


Abb. 53: Absolutwerte der DEA-Variablen [Ohm/cm]

Onset	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	0,010	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	0,116	0,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	0,004	0,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	0,012	0,000	1,000	1,000	-----	-----
Ksil	0,002	0,000	0,653	1,000	1,000	-----

Tab. 19: Stat. Vergleich Konzert [p-Werte]

P _{min}	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	0,002	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	0,232	0,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	0,009	0,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	0,022	0,000	1,000	1,000	-----	-----
Ksil	0,004	0,000	0,591	1,000	1,000	-----

Tab. 20: Stat. Vergleich P_{min} [p-Werte]

Gesamtumsatz	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	1,000	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	0,993	0,205	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	0,101	0,021	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	0,140	0,028	1,000	1,000	-----	-----
Ksil	0,095	0,019	1,000	1,000	1,000	-----

Tab. 21: Stat. Vergleich Gesamtumsatz [p-Werte]

Lichtpolymerisation	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	0,039	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	1,000	0,003	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	0,090	0,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	0,134	0,000	1,000	1,000	-----	-----
Ksil	0,075	0,000	1,000	1,000	1,000	-----

Tab. 22: Stat. Vergleich Lichtpolymerisation [p-Werte]

Dunkelpolymerisation	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	1,000	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	0,741	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	0,113	0,176	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	0,152	0,238	1,000	1,000	-----	-----
Ksil	0,111	0,173	1,000	1,000	1,000	-----

Tab. 23: Stat. Vergleich Dunkelpolymerisation [p-Werte]

5.3 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA): 3-Punkt-Biegeversuch

Ausgewertet wurde beim 3-Punkt-Biegeversuch die Speichermodul E' - Werte bei 37°C während der beiden Aufheizungen sowie der Abkühlungen. Zusätzlich wurde der Verlustfaktor $\tan \delta$ bestimmt.

Speichermodul E' bei 37°C:

Folgende Werte wurden für E' ermittelt:

E' bei der ersten Aufheizung war bei **Si50** am höchsten. Es betrug 4163 MPa (± 225). **Si150** (3715 MPa (± 206)), **Ksil** (3650 MPa (± 130)), **Kunsil** (3705 MPa (± 490)) und **Si40** (3907 MPa (± 233)) lagen auf demselben Niveau. Das niedrigste E' besaß **Ba-Al-B-Silikat** mit 3237 MPa (± 828).

Bei der ersten Abkühlung wies **Si50** mit bei 4120 (± 223) das höchste E' auf. Es folgten mit 3867 MPa (± 228) **Si40**, mit 3712 MPa (± 293) **Si150**, mit 3614 MPa (± 440) **Kunsil** und mit 3594 (± 129) **Ksil**. **Ba-Al-B-Silikat** besaß einen E' -Wert von 3176 MPa (± 807).

Bei der zweiten Aufheizung zeigte **Si50** wieder den höchsten Wert für E' mit 4078 MPa (± 230). **Si40** mit 3802 MPa (± 230), **Si150** mit 3656 MPa (± 290), **Kunsil** mit 3599 MPa (± 460) und **Ksil** mit 3543 MPa (± 129) zeigten ähnlich hohe Werte für E' . **Ba-Al-B-Silikat** lag bei 3144 MPa (± 796).

Bei der 2. Abkühlung wurden folgende Werte für E' gemessen:

Si150 bei 2772 MPa (± 806), **Ba-Al-B-Silikat** bei 2847 (± 878), **Ksil** bei 2906 (± 645), **Kunsil** bei 2615 MPa (± 133), **Si50** bei 2993 MPa (± 121) und **Si40** bei 3156 MPa (± 355).

Statistisch zeigte sich beim Speichermodul beim Gruppenvergleich der 1. Aufheizung bis zur 2. Kühlung kein signifikanter Unterschied (1. Aufheizung $p=0,246$, 1. Kühlung $p=0,238$, 2. Aufheizung $p=0,253$, 2. Kühlung $p=0,896$). Der Einzelvergleich der Speichermodule wies keine signifikanten Unterschiede auf (1. Aufheizung $p>0,310$, 1. Kühlung $p>0,311$, 2. Aufheizung $p>0,330$, 2. Kühlung $p=1,000$). Für die 2. Kühlung wurde keine statistische Tabelle angefertigt, da $p=1,000$.

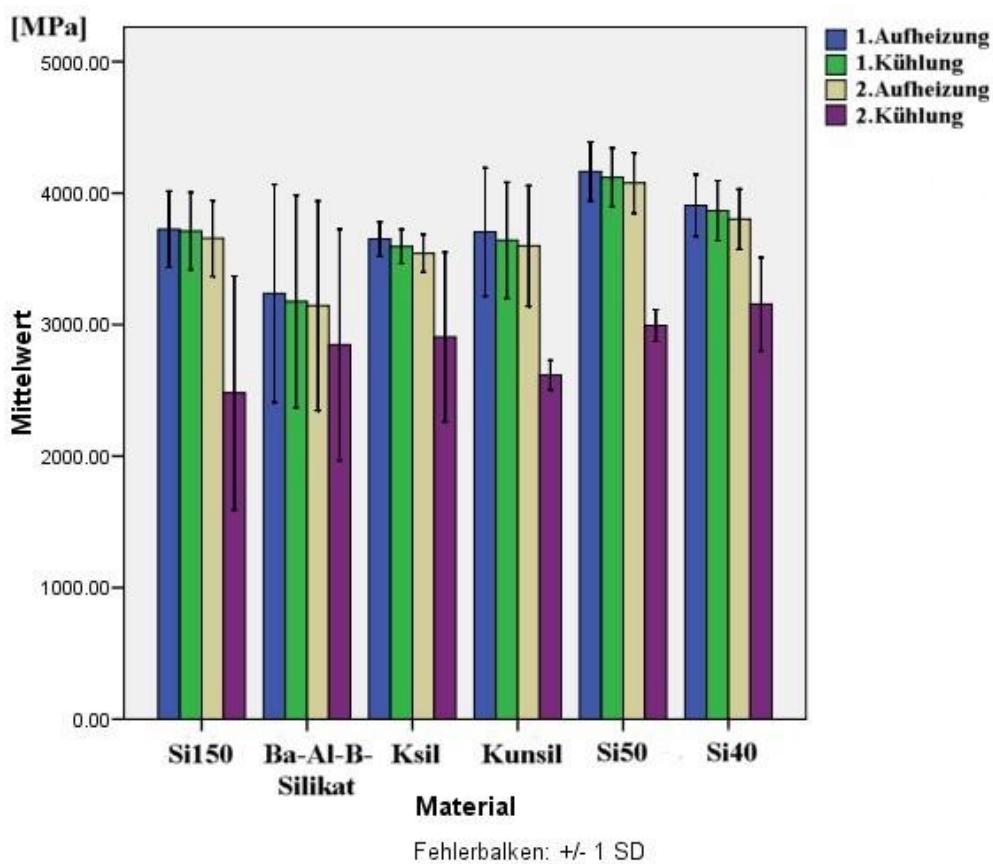


Abb. 54: Speichermodul E' bei 37°C [MPa]

1.Aufheizung	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	1,000	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	1,000	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	1,000	1,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	1,000	1,000	1,000	0,310	-----	-----
Ksil	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	-----

Tab. 24: Stat. Vergleich 1. Aufheizung [p-Werte]

1.Kühlung	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	1,000	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	1,000	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	1,000	1,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	1,000	1,000	1,000	0,311	-----	-----
Ksil	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	-----

Tab. 25: Stat. Vergleich 1. Kühlung [p-Werte]

2.Aufheizung	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	1,000	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	1,000	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	1,000	1,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	1,000	1,000	1,000	0,330	-----	-----
Ksil	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	-----

Tab. 26: Stat. Vergleich 2. Aufheizung [p-Werte]

Verlustfaktor tan δ:

Für den Verlustfaktor wurden bei dem Versuch folgende Werte gefunden:

Bei der ersten Aufheizung des Materials lagen zwei tan δ-Peaks vor (*1. Aufheizung blauer Balken und 1. Aufheizung grüner Balken*). Für **Si150** lagen die Peaks bei 0,19 (± 0) und 0,17 ($\pm 0,01$). Bei **Ba-Al-B-Silikat** waren sie 0,19 (± 0) und 0,19 (± 0). Es folgten **Ksil** mit 0,19 ($\pm 0,02$) und 0,2 ($\pm 0,01$), **Kunsil** mit 0,2 ($\pm 0,01$) und 0,21 ($\pm 0,01$), **Si50** mit 0,19 ($\pm 0,01$) und 0,18 ($\pm 0,01$) und **Si40** mit 2x 0,19 ($\pm 0,01$).

Während der ersten Abkühlung lag nur ein tan δ-Peak vor. Fünf Komposite zeigten nur geringe Unterschiede: **Ba-Al-B-Silikat** lag bei 0,17 (± 0), **Ksil** bei 0,18 ($\pm 0,01$), **Kunsil** 0,19 (± 0), **Si50** bei 0,17 ($\pm 0,01$) und **Si40** bei 0,18 ($\pm 0,01$). **Si150** zeigte einen niedrigeren Wert mit 0,15 ($\pm 0,01$).

Die Werte für die zweite Aufheizung waren ähnlich wie bei der Abkühlung:

Ba-Al-B-Silikat wies einen Wert von 0,17 (± 0) auf, **Ksil** von 0,18 ($\pm 0,01$), **Kunsil** von 0,19 (± 0), **Si50** von 0,17 (± 0) und **Si40** auch von 0,17 (± 0). **Si150** zeigte wieder den niedrigsten Wert von 0,15 ($\pm 0,01$).

Die letzten Werte wurden während der 2. Abkühlung gemessen. **Si150** wies mit 0,15 ($\pm 0,01$) den niedrigsten Wert auf. Die anderen Komposite zeigten keinen signifikanten Unterschied: **Ba-Al-B-Silikat** 0,17 (± 0), **Ksil** 0,18 (± 0), **Si50** 0,17 (± 0), und **Si40** 0,17 (± 0). Mit 0,19 (± 0) besaß **Kunsil** den höchsten Wert.

Statistisch zeigte sich beim ersten Peak der 1. Aufheizung im Gruppenvergleich kein Unterschied ($p=0,886$). Beim zweiten Peak der 1. Aufheizung bis zur 2. Kühlung waren beim Mittelwertvergleich signifikante Unterschiede zu erkennen (für 2. Peak der 1. Aufheizung $p=0,003$, für 1. Kühlung, 2. Aufheizung und 2. Kühlung $p=0,000$).

Im Einzelvergleich der Werte zeigte sich für den ersten Peak der 1. Aufheizung kein Unterschied ($p=1,000$). Beim zweiten Peak der 1. Aufheizung war ein signifikanter Unterschied zu erkennen ($p>0,002$). Bei der 1. Kühlung zeigten sich im Einzelvergleich Unterschiede ($p>0,000$). Auch die 2. Aufheizung zeigte signifikante Unterschiede im Einzelvergleich ($p>0,000$). Bei der 2. Kühlung zeigte der Einzelvergleich Unterschiede zwischen den Werten ($p>0,000$).

Tab. 27-30 zeigen zusammengefasst die p-Werte für die Peaks der Aufheizungen und Kühlungen. Für den 1. Peak der Aufheizung wurde keine Tabelle angefertigt, da $p=1,000$.

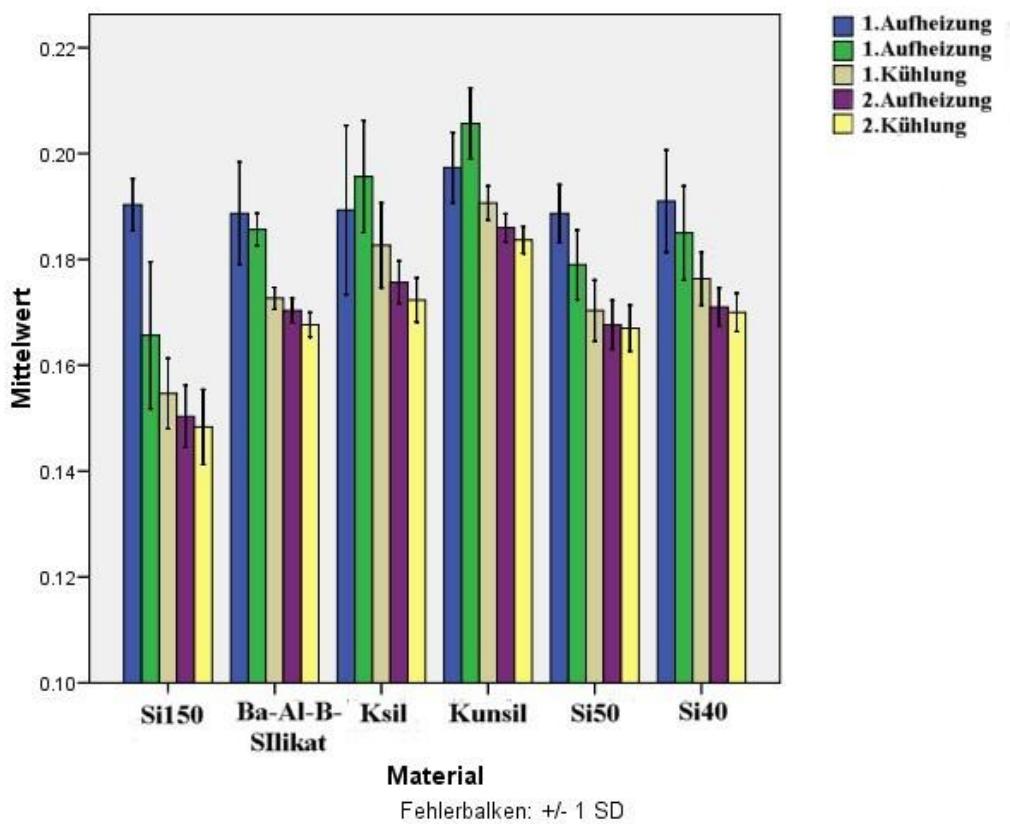


Abb. 55: Verlustfaktor $\tan \delta$

2.Peak der 1. Aufheizung	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	1,000	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	0,320	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	0,270	1,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	0,002	0,050	0,228	0,270	-----	-----
Ksil	0,022	0,624	1,000	1,000	1,000	-----

Tab. 27: Stat. Vergleich 2. Peak der 1. Aufheizung [p-Werte]

1. Kühlung	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	0,068	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	0,006	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	0,026	1,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	0,000	0,010	0,117	0,026	-----	-----
Ksil	0,001	0,268	1,000	0,692	1,000	-----

Tab. 28: Stat. Vergleich Peak der 1. Kühlung [p-Werte]

2. Aufheizung	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	0,003	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	0,001	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	0,001	1,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	0,000	0,002	0,010	0,007	-----	-----
Ksil	0,000	0,474	1,000	1,000	0,127	-----

Tab. 29: Stat. Vergleich Peak der 2. Aufheizung [p-Werte]

2. Kühlung	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	0,003	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	0,001	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	0,002	1,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	0,000	0,007	0,032	0,010	-----	-----
Ksil	0,000	1,000	1,000	1,000	0,110	-----

Tab. 30: Stat. Vergleich Peak der 2. Kühlung [p-Werte]

Temperatur der $\tan \delta$ -Peaks:

Zur Peaklage der einzelnen Temperaturphasen wurde die zugehörige Temperatur der einzelnen Peaks ermittelt. Die einzelnen Temperaturen der Peaks lagen bei den Kompositen auf ähnlichem Niveau. **Si150** zeigte bei den beiden $\tan \delta$ -Peaks eine Temperatur von 73,8°C ($\pm 13,4$) und 164,7°C ($\pm 12,5$). Die weiteren Werte bei der 1. Abkühlung, der 2. Aufheizung und der 2. Abkühlung lagen eng zusammen: 166,5°C ($\pm 6,6$), 158,5°C ($\pm 9,5$) und 162,6°C (± 15). **Si50** wies folgende Werte auf: 1. Aufheizung 73,2°C ($\pm 6,9$) und 170,8°C ($\pm 2,3$), 1. Abkühlung 166,9°C ($\pm 5,6$), 2. Aufheizung 166,9°C (± 4), 2. Abkühlung 174,2°C ($\pm 2,1$). Die Werte für die vier übrigen Komposite lagen im gleichen Temperaturbereich wie die der beiden aufgeführten. Sie sind in der Tabellarischen Zusammenfassung der Ergebnisse aufgeführt.

Statistische zeigte der Gruppenvergleich keinen Unterschied zwischen den Temperaturen ($\tan 1_C$ $p=0,794$, $\tan 2_C$ $p=0,441$, $\tan 3_C$ $p=0,545$, $\tan 4_C$ $p=0,357$, $\tan 5_C$ $p=0,458$). Beim Einzelvergleich der Temperaturwerte zeigte sich bei keinem der 5 Temperaturen ein signifikanter Unterschied ($\tan 1_C$, $\tan 2_C$, $\tan 3_C$, $\tan 5_C$: $p=1,000$; $\tan 4_C$: $p>0,882$). Tab. 31 fasst die p -Werte im Einzelvergleich für $\tan 4_C$ zusammen, für die anderen Temperaturen der $\tan \delta$ -Peaks wurde keine Tabelle erstellt, da $p=1,000$.

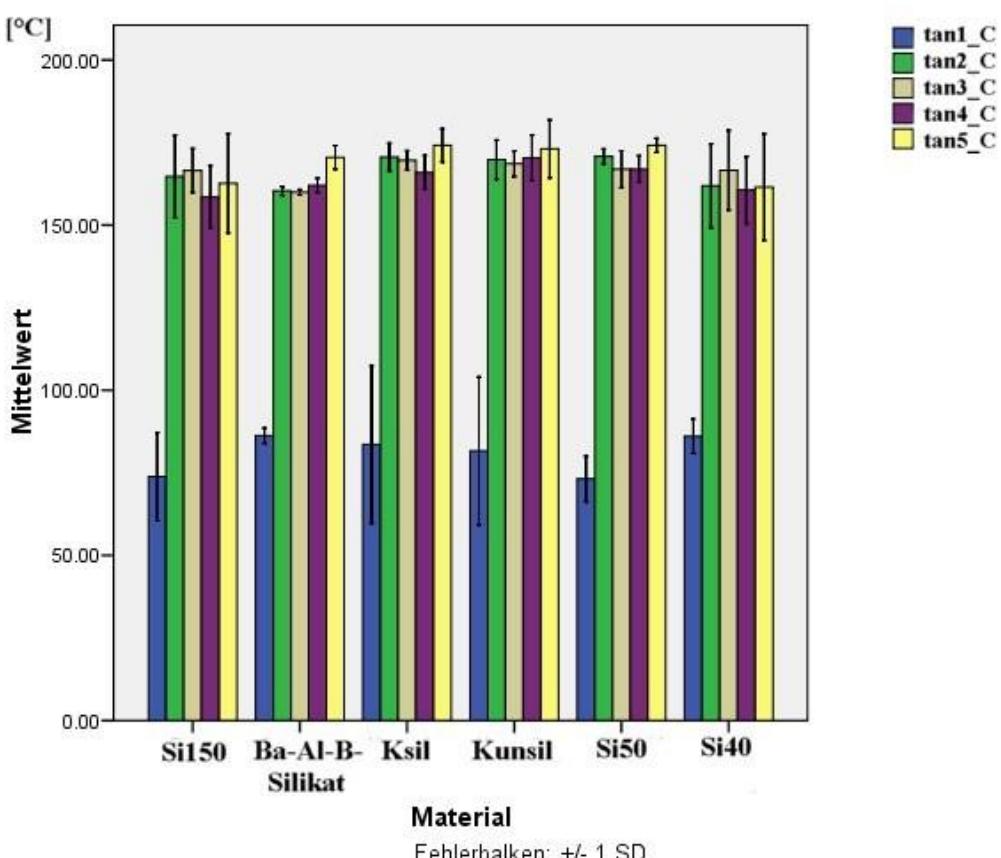


Abb. 56: Verlustfaktor $\tan \delta$ Temperaturen [°C]

Tan4_C	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	1,000	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	1,000	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	1,000	1,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	1,000	1,000	1,000	1,000	-----	-----
Ksil	1,000	0,882	1,000	1,000	1,000	-----

Tab. 31: Stat. Vergleich tan4_C [p-Werte]

5.4 Thermogravimetrie (TG)

Massenverlust 1:

Der erste Massenverlust trat im Temperaturbereich von 80°C auf. Fünf Komposite (**Si150**, **Ba-Al-B-Silikat**, **Si40**, **Kunsil** und **Si50**) zeigten alle einen ähnlichen Massenverlust. Bei **Ksil** war der Massenverlust mit 40,5% ($\pm 3,7$) signifikant höher als bei den übrigen Kompositen.

Die weiteren Massenverluste bei 80°C betrugen für **Si150** 35% ($\pm 2,5$), **Si40** 35,5% ($\pm 2,1$), **Si50** 37% ($\pm 2,4$), **Kunsil** 37% ($\pm 2,5$) und **Ba-Al-B-Silikat** 36,4% ($\pm 1,7$). Statistisch zeigte sich beim Gruppenvergleich kein signifikanter Unterschied ($p=0,183$). Auch der Einzelvergleich wies keine Unterschiede auf ($p>0,334$). In Tab. 32 ist das Ergebnis tabellarisch zusammengefasst.

Massenverlust 2:

Ein weiterer Massenverlust setzte bei 300°C ein: Auch hier waren die Unterschiede bei den fünf oben erwähnten Kompositen nicht signifikant. Der Massenverlust von **Ksil** lag wiederum höher als bei den anderen (36,2% ($\pm 3,8$)). **Si150** zeigte einen Massenverlust von 33,2% ($\pm 0,7$), **Si40** von 33,4% ($\pm 0,7$), **Si50** von 33% ($\pm 1,65$), **Kunsil** von 31,4% ($\pm 1,2$) und **Ba-Al-B-Silikat** von 32,2% ($\pm 0,2$). Beim 2. Massenverlust zeigte sich in der Statistik beim Gruppenvergleich kein signifikanter Unterschied ($p=0,096$). Im Einzelvergleich lag $p>0,105$. Tab. 33 zeigt eine Zusammenfassung der einzelnen p-Werte.

Restmasse:

Die Restmasse der sechs Komposite wurde bei 600°C ausgewertet. **Ksil** zeigte die niedrigste Restmasse mit 22,8% ($\pm 6,9$). **Si150** lag bei 31,15% ($\pm 3,9$), **Si40** bei 30,7% ($\pm 2,8$), **Si50** bei 35,5% ($\pm 2,1$), **Kunsil** bei 32,4% ($\pm 1,2$) und **Ba-Al-B-Silikat** bei 31,2% ($\pm 1,6$). Der Gruppenvergleich zeigte keinen signifikanten Unterschied ($p=0,112$). Im Einzelvergleich wurde $p>0,115$ bestimmt. Zusammengefasst finden sich die p-Werte in Tab. 34.

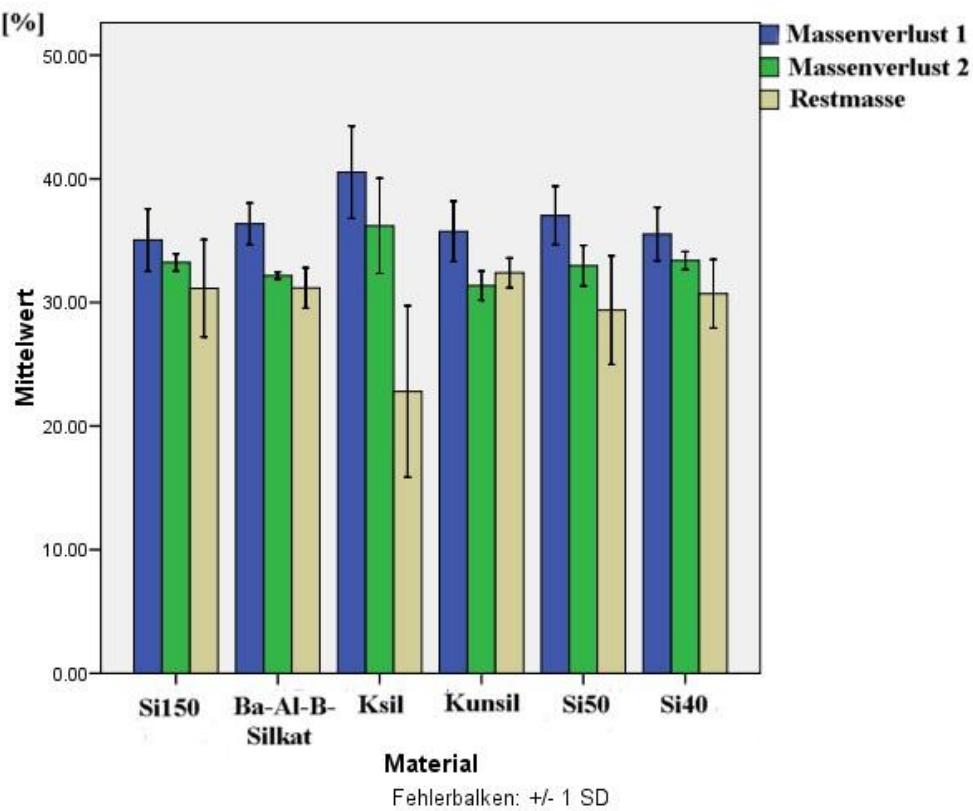


Abb. 57: Massenverluste [%]

Massenverlust 1	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	1,000	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	1,000	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	1,000	1,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	1,000	1,000	1,000	1,000	-----	-----
Ksil	0,334	1,000	0,508	1,000	0,616	-----

Tab. 32: Stat. Vergleich Massenverlust 1 [p-Werte]

Massenverlust 2	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	1,000	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	1,000	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	1,000	1,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	1,000	1,000	1,000	1,000	-----	-----
Ksil	0,773	1,000	1,000	0,290	0,105	-----

Tab. 33: Stat. Vergleich Massenverlust 2 [p-Werte]

Restmasse	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	1,000	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	1,000	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	1,000	1,000	1,000	-----	-----	-----
Kunsil	1,000	1,000	1,000	1,000	-----	-----
Ksil	0,367	0,981	0,470	0,362	0,180	-----

Tab. 34: Stat. Vergleich Restmasse [p-Werte]

5.5 Vickershärte

Si150 lag bei einer Vickershärte von 43,25 HV ($\pm 0,24$), **Si40** bei 42,15 HV($\pm 0,24$), **Si50** bei 42,3 HV ($\pm 0,23$), **Kunsil** bei 42,7 HV ($\pm 0,57$), **Ksil** bei 42,8 HV ($\pm 0,6$) und **Ba-Al-B-Silikat** bei 43,2 HV ($\pm 0,53$). Statistisch zeigte sich im Gruppenvergleich kein signifikanter Unterschied (p=1,000). Im Einzelvergleich der Materialien im Bezug auf die Vickershärte lag p=1,000. Weil p=1,000, wurde bei der Vickershärte keine statistische Tabelle angelegt.

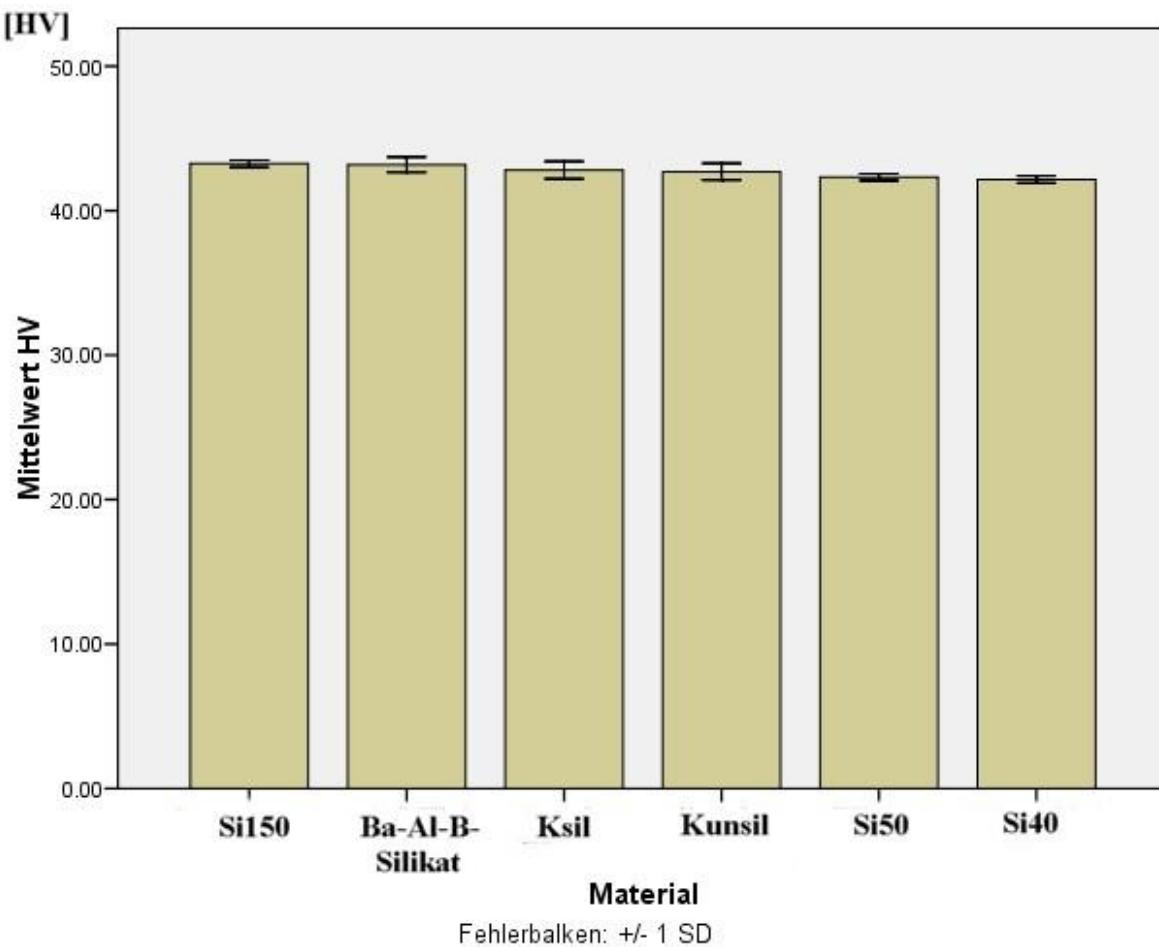


Abb. 58: Vickershärte [HV]

5.6 Rauheit

Bei der Auswertung der Daten der Rauheitsmessung zeigten sich signifikante Unterschiede. **Si40** zeigte die größte Rauheit mit einem Durchschnittswert von $0,50 \mu\text{m}$ ($\pm 0,07$). Darauf folgte **Ba-Al-B-Silikat** mit einem Mittelwert von $0,45 \mu\text{m}$ ($\pm 0,07$). **Si150**, **Ksil** und **Kunsil** besaßen mit $0,31 \mu\text{m}$ ($\pm 0,09$), $0,29 \mu\text{m}$ ($\pm 0,08$) und $0,33 \mu\text{m}$ ($\pm 0,02$) ähnliche Rauheitswerte. Mit $0,26 \mu\text{m}$ ($\pm 0,05$) wies **Si50** die geringste Rauheit der sechs untersuchten Komposite auf. Sowohl im Gruppenvergleich ($p=0,000$) als auch im Einzelvergleich ($p>0,000$) bei den Rauheitswerten zeigten sich signifikante Unterschiede.

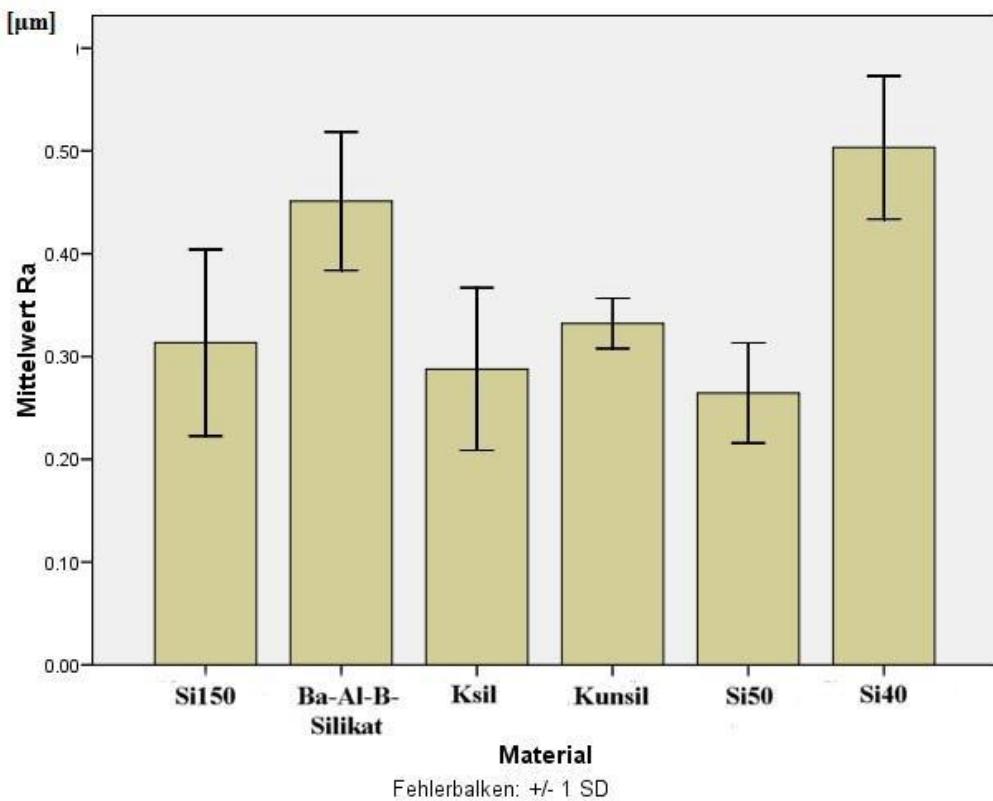


Abb. 59: Rauheit [μm]

Rauheit	Si150	Si50	Si40	Ba-Al-B-Silikat	Kunsil	Ksil
Si150	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Si50	0,001	-----	-----	-----	-----	-----
Si40	0,000	1,000	-----	-----	-----	-----
Ba-Al-B-Silikat	1,000	0,002	0,000	-----	-----	-----
Kunsil	0,140	1,000	0,176	0,332	-----	-----
Ksil	0,535	0,318	0,040	1,000	1,000	-----

Tab. 35: Stat. Vergleich Rauheit [p-Werte]

Die folgende Tab. 5.7 zeigt eine Zusammenfassung aller Ergebnisse und Tab. 5.8 eine Übersicht über die statistischen Werte.

5.7 Tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse

Parameter	Mittelwert	Abweichung	Parameter	Mittelwert	Abweichung
DSC:					
Glasübergang Tg			Ba-Al-B-Silikat	-31 mW/mg/sec	±0,7 mW/mg/sec
Si150	-59,7°C	±0,4°C	Kunsil	-31,7 mW/mg/sec	±0,9 mW/mg/sec
Si50	-59,8°C	±0,8°C	Ksil	-38,5 mW/mg/sec	±2 mW/mg/sec
Si40	-59,7°C	±0,4°C	Reaktionsfläche Q1		
Ba-Al-B-Silikat	-61°C	±0,1°C	Si150	-283,1 J/g	±40,9 J/g
Kunsil	-61,5°C	±0,4°C	Si50	-290,4 J/g	±29 J/g
Ksil	-60,5°C	±0,9°C	Si40	-281,9 J/g	±16,5 J/g
Temperaturbeginn R1			Ba-Al-B-Silikat	-285,1 J/g	±34,8 J/g
Si150	45°C	±0,4°C	Kunsil	-289,5 J/g	±10 J/g
Si50	44,6°C	±0,1°C	Ksil	-282,1 J/g	±18,2 J/g
Si40	45,3°C	±0,2°C	Reaktionsfläche Q2		
Ba-Al-B-Silikat	45,4°C	±0,4°C	Si150	-275,1 J/g	±34,8 J/g
Kunsil	45°C	±0,4°C	Si50	-238,4 J/g	±11 J/g
Ksil	44,9°C	±0,4°C	Si40	-252,1 J/g	±12,3 J/g
Temperaturbeginn R2			Ba-Al-B-Silikat	-229,3 J/g	±11,2 J/g
Si150	149,6°C	±0,5°C	Kunsil	-267,2 J/g	±23,1 J/g
Si50	149,8°C	±0,7°C	Ksil	-227,4 J/g	±6,5 J/g
Si40	150,2°C	±0,4°C	Reaktionsfläche Q5		
Ba-Al-B-Silikat	149,8°C	±0,3°C	Si150	-245,5 J/g	±35,8 J/g
Kunsil	149,7°C	±0,4°C	Si50	-222,6 J/g	±4,6 J/g
Ksil	150°C	±0,2°C	Si40	-234 J/g	±7 J/g
Reaktionsfläche R1			Ba-Al-B-Silikat	-212,6 J/g	±8,2 J/g
Si150	-17,1 J/g	±0,5 J/g	Kunsil	-246 J/g	±23,1 J/g
Si50	-18,2 J/g	±4,7 J/g	Ksil	-212,4 J/g	±9,8 J/g
Si40	-17,9 J/g	±5 J/g	Chemische Wärmemenge		
Ba-Al-B-Silikat	-19,13 J/g	±3,7 J/g	Q1-Q2		
Kunsil	-19,18 J/g	±3,7 J/g	Si150	-36,78 J/g	±24,35 J/g
Ksil	-18,3 J/g	±2,6 J/g	Si50	-62,09 J/g	±23,22 J/g
Reaktionsfläche R2			Si40	-45,93 J/g	±13,17 J/g
Si150	-4,7 J/g	±2,5 J/g	Ba-Al-B-Silikat	-71 J/g	±15,4 J/g
Si50	-5,7 J/g	±0,5 J/g	Kunsil	-39,09 J/g	±17,69 J/g
Si40	-4,7 J/g	±2,5 J/g	Ksil	-61,16 J/g	±10,94 J/g
Ba-Al-B-Silikat	-3,3 J/g	±1,2 J/g	Nachpolymerisation Q2-Q5		
Kunsil	-5,5 J/g	±2,9 J/g	Si150	-29,57 J/g	±2,20 J/g
Ksil	-4,6 J/g	±1,2 J/g	Si50	-15,77 J/g	±14,95 J/g
Photo-DSC:			Si40	-18,07 J/g	±8,43 J/g
Pmax			Ba-Al-B-Silikat	-16,70 J/g	±3,21 J/g
Si150	-6,8 mW/mg	±0,8 mW/mg	Kunsil	-21,20 J/g	±11,81 J/g
Si50	-7,1 mW/mg	±0,8 mW/mg	Ksil	-14,39 J/g	±6,36 J/g
Si40	-6,8 mW/mg	±0,5 mW/mg	DEA:		
Ba-Al-B-Silikat	-7,1 mW/mg	±0,2 mW/mg	Tmin		
Kunsil	-7 mW/mg	±0,3 mW/mg	Si150	3,5 sec	±0,6 sec
Ksil	-6,9 mW/mg	±0,6 mW/mg	Si50	3,13 sec	±0,67 sec
Vmax			Si40	3,6 sec	±0,1 sec
Si150	-38,8 mW/mg/sec	±5,5 mW/mg/sec	Ba-Al-B-Silikat	3,4 sec	±0,5 sec
Si50	-33,7 mW/mg/sec	±0,7 mW/mg/sec	Kunsil	2,9 sec	±1,7 sec
Si40	-32,8 mW/mg/sec	±0,8 mW/mg/sec	Ksil	3,17 sec	±1,6 sec

Parameter	Mittelwert	Abweichung	Parameter	Mittelwert	Abweichung
tPlateau1			DMA:		
Si150	36,2 sec	±5 sec	E` bei 37°C		
Si50	34,8 sec	±0,55 sec	-1. Aufheizung		
Si40	34,57 sec	±1,39 sec	Si150	3715 MPa	±206 MPa
Ba-Al-B-Silikat	34,9 sec	±2,3 sec	Si50	4163 MPa	±225 MPa
Kunsil	37,2 sec	±3,1 sec	Si40	3907 MPa	±233 MPa
Ksil	43,57 sec	±8,6 sec	Ba-Al-B-Silikat	3237 MPa	±828 MPa
tPlateau2			Kunsil	3705 MPa	±490 MPa
Si150	238,6 sec	±32 sec	Ksil	3650 MPa	±130 MPa
Si50	320 sec	±4 sec	-1. Kühlung		
Si40	172,7 sec	±93 sec	Si150	3712 MPa	±293 MPa
Ba-Al-B-Silikat	129,7 sec	±26 sec	Si50	4120 MPa	±223 MPa
Kunsil	188 sec	±4 sec	Si40	3867 MPa	±228 MPa
Ksil	205,4 sec	±60 sec	Ba-Al-B-Silikat	3176 MPa	±807 MPa
Konzert			Kunsil	3614 MPa	±440 MPa
Si150	7,5x10 ⁷ Ohm/cm	2,5x10 ⁷ Ohm/cm	Ksil	3594 MPa	±129 MPa
Si50	12,1x10 ⁷ Ohm/cm	1,4x10 ⁷ Ohm/cm	-2. Aufheizung		
Si40	16,1x10 ⁷ Ohm/cm	2x10 ⁷ Ohm/cm	Si150	3656 MPa	±290 MPa
Ba-Al-B-Silikat	9,1x10 ⁷ Ohm/cm	1,1x10 ⁷ Ohm/cm	Si50	4078 MPa	±340 MPa
Kunsil	9,8x10 ⁷ Ohm/cm	0,3x10 ⁷ Ohm/cm	Si40	3802 MPa	±230 MPa
Ksil	9,9x10 ⁷ Ohm/cm	1,2x10 ⁷ Ohm/cm	Ba-Al-B-Silikat	3144 MPa	±796 MPa
Pmin			Kunsil	3599 MPa	±460 MPa
Si150	6x10 ⁷ Ohm/cm	2,1x10 ⁷ Ohm/cm	Ksil	3543 MPa	±129 MPa
Si50	10,7x10 ⁷ Ohm/cm	1x10 ⁷ Ohm/cm	-2. Kühlung		
Si40	3,7x10 ⁷ Ohm/cm	0,2x10 ⁷ Ohm/cm	Si150	2772 MPa	±806 MPa
Ba-Al-B-Silikat	2,1x10 ⁷ Ohm/cm	0,36x10 ⁷ Ohm/cm	Si50	2993 MPa	±121 MPa
Kunsil	2,2x10 ⁷ Ohm/cm	0,4x10 ⁷ Ohm/cm	Si40	3156 MPa	±355 MPa
Ksil	1,6x10 ⁷ Ohm/cm	0,12x10 ⁷ Ohm/cm	Ba-Al-B-Silikat	2847 MPa	±878 MPa
Gesamtumsatz			Kunsil	2615 MPa	±133 MPa
Si150	14,6x10 ⁹ Ohm/cm	±3x10 ⁹ Ohm/cm	Ksil	2905 MPa	±645 MPa
Si50	12,3x10 ⁹ Ohm/cm	±3x10 ⁹ Ohm/cm	tanδ		
Si40	4x10 ⁹ Ohm/cm	±3x10 ⁹ Ohm/cm	-1. Aufheizung:		
Ba-Al-B-Silikat	2,1x10 ⁸ Ohm/cm	±1,3x10 ⁹ Ohm/cm	a) 1. Peak		
Kunsil	7x10 ⁸ Ohm/cm	±1,1x10 ⁸ Ohm/cm	Si150	0,19	±0
Ksil	1,2x10 ⁸ Ohm/cm	±4,1x10 ⁸ Ohm/cm	Si50	0,19	±0,01
Lichtpolymerisation			Si40	0,19	±0,01
Si150	2,7x10 ⁹ Ohm/cm	±1,9x10 ⁹ Ohm/cm	Ba-Al-B-Silikat	0,19	±0
Si50	5,7x10 ⁹ Ohm/cm	±1,2x10 ⁹ Ohm/cm	Kunsil	0,2	±0,01
Si40	1,5x10 ⁹ Ohm/cm	±5,8x10 ⁸ Ohm/cm	Ksil	0,19	±0,02
Ba-Al-B-Silikat	1,3x10 ⁸ Ohm/cm	±0,7x10 ⁸ Ohm/cm	b) 2. Peak		
Kunsil	4,6x10 ⁸ Ohm/cm	±1,1x10 ⁸ Ohm/cm	Si150	0,17	±0,01
Ksil	0,6x10 ⁸ Ohm/cm	±0,4x10 ⁸ Ohm/cm	Si50	0,18	±0,01
Dunkelpolymerisation			Si40	0,19	±0,01
Si150	11,8x10 ⁹ Ohm/cm	±4x10 ⁹ Ohm/cm	Ba-Al-B-Silikat	0,19	±0
Si50	6,5x10 ⁹ Ohm/cm	±1,8x10 ⁹ Ohm/cm	Kunsil	0,21	±0,01
Si40	2,4x10 ⁹ Ohm/cm	±2,4x10 ⁹ Ohm/cm	Ksil	0,2	±0,01
Ba-Al-B-Silikat	0,8x10 ⁸ Ohm/cm	±0,5x10 ⁸ Ohm/cm	-1. Kühlung		
Kunsil	2,4x10 ⁸ Ohm/cm	±3,1x10 ⁸ Ohm/cm	Si150	0,15	±0,01
Ksil	0,6x10 ⁸ Ohm/cm	±0,6x10 ⁸ Ohm/cm	Si50	0,17	±0,01
			Si40	0,18	±0,01
			Ba-Al-B-Silikat	0,17	±0

Parameter	Mittelwert	Abweichung	Parameter	Mittelwert	Abweichung
Kunsil	0,19	±0	Kunsil	173,07 °C	±8,76 °C
Ksil	0,18	±0,01	Ksil	174,13 °C	±5,01 °C
-2.Aufheizung			TG:		
Si150	0,15	±0,01	Massenverlust 1		
Si50	0,17	±0	Si150	35%	±2,5%
Si40	0,17	±0	Si50	37%	±2,4%
Ba-Al-B-Silikat	0,17	±0	Si40	35,5%	±2,1%
Kunsil	0,19	±0	Ba-Al-B-Silikat	36,4%	±1,7%
Ksil	0,18	±0,01	Kunsil	37%	±2,5%
-2.Kühlung			Ksil	40,5%	±3,7%
Si150	0,15	±0,01	Massenverlust 2		
Si50	0,17	±0	Si150	33,2%	±0,7%
Si40	0,17	±0	Si50	33%	±1,65%
Ba-Al-B-Silikat	0,17	±0	Si40	33,4%	±0,7%
Kunsil	0,19	±0	Ba-Al-B-Silikat	32,2%	±0,2%
Ksil	0,18	±0	Kunsil	31,4%	±1,2%
Temperatur tanδ:			Ksil	36,2%	±3,8%
- tan1_C			Restmasse		
Si150	73,8 °C	±13,4 °C	Si150	31,15%	±3,9%
Si50	73,2 °C	±6,9 °C	Si50	35,5%	±2,1%
Si40	86,03 °C	±5,23 °C	Si40	30,7%	±2,8%
Ba-Al-B-Silikat	86,23 °C	±2,28 °C	Ba-Al-B-Silikat	31,2%	±1,6%
Kunsil	81,63 °C	±22,38 °C	Kunsil	32,4%	±1,2%
Ksil	83,57 °C	±23,80 °C	Ksil	22,8%	±6,9%
- tan2_C			Vickershärte:		
Si150	164,7 °C	±12,5 °C	Si150	43,25 HV	±0,24 HV
Si50	170,8 °C	±2,3 °C	Si50	42,3 HV	±0,23 HV
Si40	161,87 °C	±12,72 °C	Si40	42,15 HV	±0,24 HV
Ba-Al-B-Silikat	160,33 °C	±1,33 °C	Ba-Al-B-Silikat	43,2 HV	±0,53 HV
Kunsil	169,80 °C	±5,97 °C	Kunsil	42,7 HV	±0,57 HV
Ksil	170,60 °C	±4,13 °C	Ksil	42,8 HV	±0,6 HV
- tan3_C			Rauheit:		
Si150	166,5 °C	±6,6 °C	Si150	0,31 µm	±0,09 µm
Si50	166,9 °C	±5,6 °C	Si50	0,26 µm	±0,05 µm
Si40	166,60 °C	±12,02 °C	Si40	0,5 µm	±0,07 µm
Ba-Al-B-Silikat	159,93 °C	±0,84 °C	Ba-Al-B-Silikat	0,45 µm	±0,07 µm
Kunsil	168,57 °C	±3,83 °C	Kunsil	0,33 µm	±0,02 µm
Ksil	169,60 °C	±2,94 °C	Ksil	0,29 µm	±0,08 µm
- tan4_C					
Si150	158,8 °C	±9,5 °C			
Si50	166,9 °C	±4 °C			
Si40	160,60 °C	±10,15 °C			
Ba-Al-B-Silikat	162,00 °C	±2,19 °C			
Kunsil	170,33 °C	±6,92 °C			
Ksil	165,93 °C	±5,12 °C			
- tan5_C					
Si150	162,6 °C	±15 °C			
Si50	174,2 °C	±2,1°C			
Si40	161,50 °C	±16,16 °C			
Ba-Al-B-Silikat	170,50 °C	±3,58 °C			

5.8 Tabellarische Zusammenfassung der Statistik

Parameter	Mittelwert	Abweichung	Parameter	Mittelwert	Abweichung
DSC:			- tan5_C	0,458	1,000
Glasübergang Tg	0,038	>0,157			
Temperaturbeginn R1	0,996	1,000	TG:		
Temperaturbeginn R2	0,743	1,000	Massenverlust 1	0,183	>0,334
Reaktionsfläche R1	0,987	1,000	Massenverlust 2	0,096	>0,105
Reaktionsfläche R2	0,650	1,000	Restmasse	0,112	>0,115
Photo-DSC:			Vickershärte:	1,000	1,000
P _{max}	0,963	1,000			
V _{max}	0,006	>0,027	Rauheit:	0,000	>0,000
Reaktionsfläche Q1	0,995	1,000			
Reaktionsfläche Q2	0,043	>0,148			
Reaktionsfläche Q5	0,086	0,439			
Chemische Wärmemenge Q1-Q5	0,192	>0,598			
Nachpolymerisation Q2-Q5	0,413	1,000			
DEA:					
t _{min}	0,994	1,000			
t _{Plateau1}	0,381	>0,525			
t _{Plateau2}	0,000	0,000			
Konzert	0,000	0,000			
P _{min}	0,000	0,000			
Gesamtumsatz	0,004	0,021			
Lichtpolymerisation	0,000	0,000			
Dunkelpolymerisation	0,016	0,111			
DMA:					
E [~] bei 37°C					
-1.Aufheizung	0,246	>0,310			
-1. Kühlung	0,238	>0,311			
-2.Aufheigung	0,253	>0,330			
-2.Kühlung	0,896	1,000			
tanδ					
-1.Aufheizung:					
a) 1. Peak	0,886	1,000			
b) 2. Peak	0,003	>0,002			
-1.Kühlung	0,000	>0,000			
-2.Aufheizung	0,000	>0,000			
-2.Kühlung	0,000	>0,000			
Temperatur tanδ:					
- tan1_C	0,794	1,000			
- tan2_C	0,441	1,000			
- tan3_C	0,545	1,000			
- tan4_C	0,357	>0,882			

5.9 Untersuchung unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM)

Zur weiteren Untersuchung der Oberfläche der verschiedenen Komposite wurden REM Aufnahmen der verwendeten Füllkörper angefertigt. Die folgenden Bilder zeigen die sechs Füller unter 20000x Vergrößerung. Als Parameter für die Aufnahmen wurden gewählt:

HV= 10,0 kV, WD= 10,8 mm. Aufgenommen wurden die Bilder mit einem Rasterelektronenmikroskop Typ Quanta FEG 400 der Firma FEI Company, NL.

SiO₂ gefüllte Komposite:

Si150:

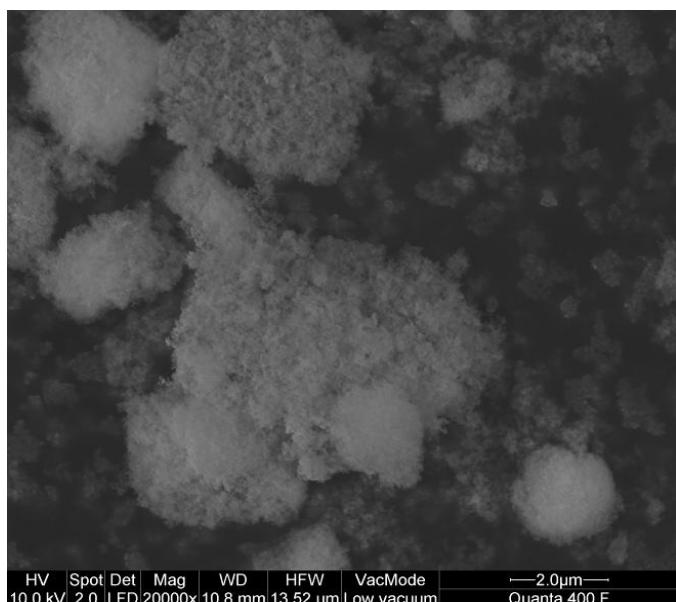


Abb. 60: REM-Aufnahme Si150

Si50:

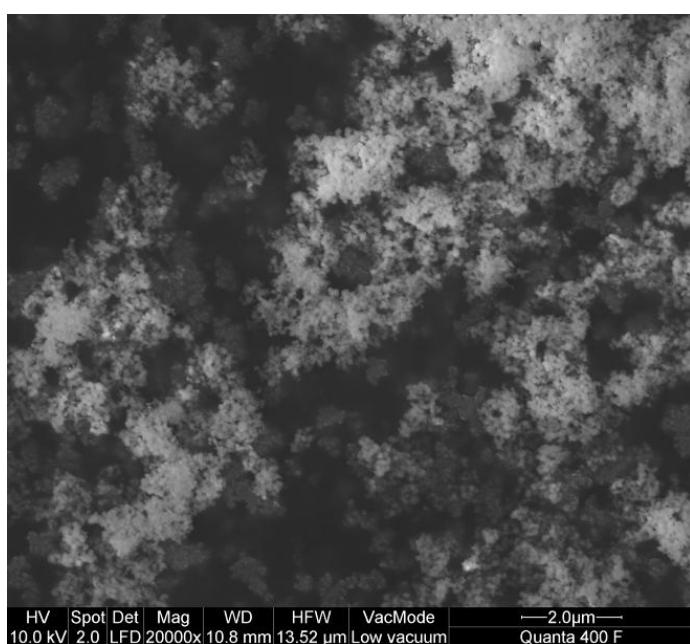


Abb. 61: REM-Aufnahme Si50

Si40:

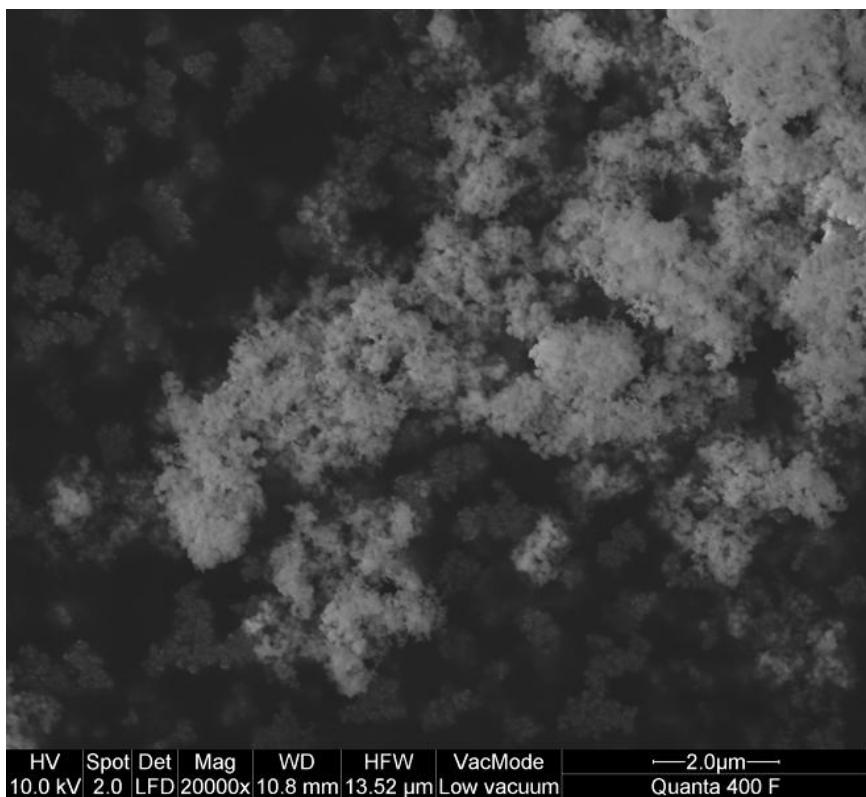


Abb. 62: REM-Aufnahme Si40

Ba-Al-B-Silikat gefüllte Komposite:

Ba-Al-B-Silikat:

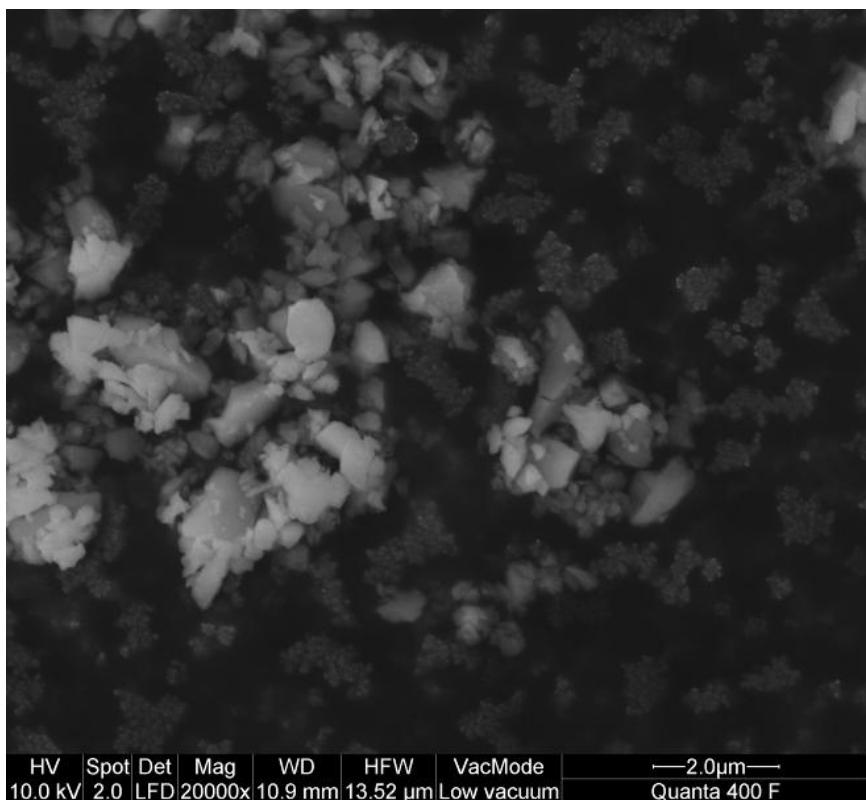


Abb. 63: REM-Aufnahme Ba-Al-B-Silikat

Ksil:

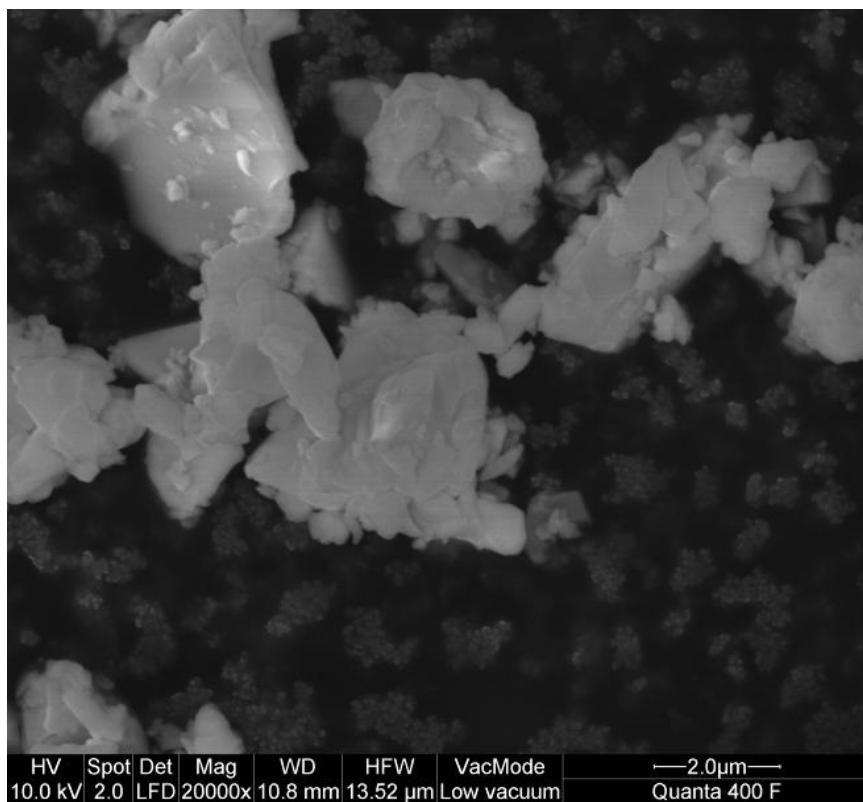


Abb. 64: REM-Aufnahme Ksil

Kunsil:

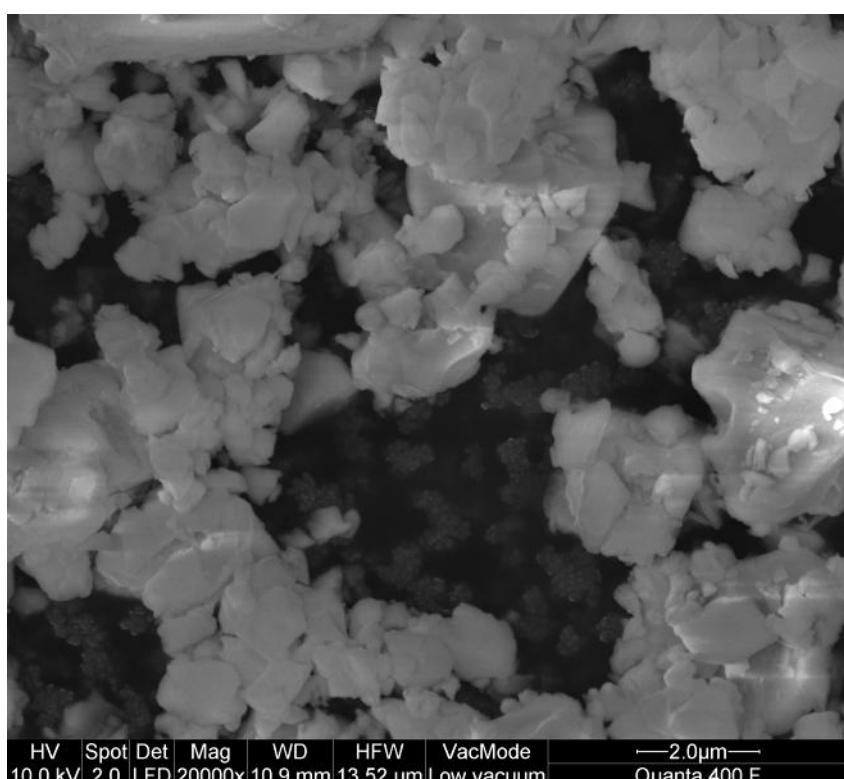


Abb. 65: REM-Aufnahme Kunsil

6. Diskussion

6.1 Differential Scanning Caliometry (DSC)

Zur Verifizierung des Materials, der Zusammensetzung und zur Untersuchung des Einflusses der Füllkörper auf das Material wurden Versuche mithilfe der DSC durchgeführt. Der erste untersuchte Wert bei der DSC war der Glasübergang. Er ist charakteristisch für einen Stoff und ist abhängig von der chemischen Struktur des Monomers. Zum Beispiel zeigt TEGDMA mit seinen flexiblen Ketten einen niedrigeren Glasübergang als das steifere Bis-GMA. Zur Bestimmung des Glasübergangs kann neben der DSC auch die DMA herangezogen werden. Mithilfe des in der DSC gewonnenen Glasübergangs werden Rückschlüsse über das Monomergemisch des zu untersuchenden Materials gewonnen. Es gilt: Je steifer und komplexer die Seitenketten eines Monomers und je höher damit das Molekulargewicht, desto höher fällt die Glasübergangstemperatur aus. Durch Polymerisation des Materials verschiebt sich der Glasübergang zu höheren Temperaturen bis er verschwindet, d.h. er tritt i.A. nur bei unpolymerisierten Proben auf. Dies liegt an der Abnahme der Doppelbindungen und der damit verbundenen Aushärtung des Materials, so dass kein Übergang mehr in den zähplastischen Bereich stattfindet [7]. Durch das Mixen von verschiedenen Monomeren kann es zu einer Vermischung der Einzelpeaks der jeweiligen Grundmonomere kommen, wodurch die Differenzierung der Monomerbestandteile deutlich schwieriger wird.

Betrachtet man die in dieser Arbeit untersuchten Komposite fällt auf, dass der Glasübergang in einem engen Bereich zwischen $-59,8^{\circ}\text{C}$ und $-61,5^{\circ}\text{C}$ lag. Die Ba-Al-B-Silikat gefüllten Komposite Kunsil, Ksil und Ba-Al-B-Silikat lagen alle über 60°C , die SiO_2 gefüllten Si150, Si50 und Si40 leicht darunter. Es konnte jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen den unterschiedlichen gefüllten Kompositen gefunden werden. Auch ein Zusammenhang zwischen der Füllkörpergröße und der Höhe des Glasüberganges war nicht zu erkennen. Weiterhin zeigte die Silanisierung der Füller keinen Einfluss auf den Glasübergang. Der Wert von $\sim -61^{\circ}\text{C}$ korreliert auch gut mit den in der Literatur angegeben Werten für Bis-GMA und TEGDMA, die in einem Bereich von -54°C bis -70°C liegen.

Die Werte für den Glasübergang zeigen, dass in jedem Komposit das gleiche Monomersystem zum Einsatz kommt und damit in allen sechs Kompositen die Matrix aus TEGDMA und BisGMA identisch war.

Eine zweite Messung innerhalb der DSC wurde mit vorher polymerisierten Proben durchgeführt, um wie schon beim Glasübergang Rückschlüsse auf das Monomersystem zu

erhalten. Bei dieser Untersuchung zeigte sich, dass alle sechs Materialien bei bestimmten Temperaturen Nachpolymerisationen aufwiesen. Diese Temperaturen wurden verglichen.

Die erste Nachpolymerisation trat bei einer Temperatur von $\sim 45^{\circ}\text{C}$ auf. Eine zweite Nachpolymerisation setzte bei $\sim 150^{\circ}\text{C}$ ein. Die Temperaturwerte für die beiden Nachpolymerisationen waren bei allen sechs Kompositen unabhängig von der Füllkörperart oder seiner mittleren spezifischen Oberfläche zu finden. So zeigte sich zwischen dem SiO_2 gefüllten Si150 mit einer mittleren spez. Oberfläche von $150 \text{ m}^2/\text{g}$ und dem Ba-Al-B-Silikat gefüllten Kunsil mit einer mittleren spez. Oberfläche von $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ein statistisch unbedeutender Unterschied von $0,4^{\circ}\text{C}$ ($149,6^{\circ}\text{C}$ zu 150°C).

Die Nachpolymerisationen weisen somit wie schon der Glasübergang auf ein identisches Monomersystem in den Materialien hin. Auch bei der Untersuchung des Absolutwertes der einzelnen Nachpolymerisationen wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Materialien gefunden. Einzig Ba-Al-B-Silikat zeigte mit $3,3 \text{ J/g}$ bei der 2. Nachpolymerisation einen leicht erniedrigten Wert, der statistisch aber unbedeutend war.

Ein weiterer charakteristischer Wert für die Zusammensetzung des Materials ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Photo-DSC angewandt. Zuerst wurde das Maximum der Reaktion nach dem Einschalten der Lampe gemessen. Eine kurze Zeit vom Beginn des Versuchs, in diesem Fall durch das Einschalten der Polymerisationslampe, bis zum Erreichen des Peakmaximums spricht für eine hohe Reaktivität des Materials. Die sechs untersuchten Komposite zeigten keine signifikanten Unterschiede in Bezug auf den Wert für das Peakmaximum. Wie schon bei den oben untersuchten Versuchen ist dies ein weiterer Beleg für das identische Monomersystem und den gleichen Anteil an Füllkörper in den Materialien. Denn je höher der Anteil an Monomer und umso geringer damit der Füllstoffanteil, desto niedriger der Wert für das Peakmaximum [64]. So zeigte die Art des Füllkörpers, dessen mittlere spez. Oberfläche oder der Silanisierungsgrad keinen Einfluss auf die Höhe des Peakmaximum. Die Werte lagen in einem Bereich um -7 mW/mg ($6,8-7,1 \text{ mW/mg}$).

Die aus dem Peakmaximum und der bis dahin verstrichenen Zeit errechneten Geschwindigkeit zeigte geringe Abweichungen. Leicht erhöhte Werte wurden für Si150 (SiO_2 gefüllt) und Kunsil (Ba-Al-B-Silikat gefüllt) mit $38,8$ und $38,5 \text{ mW/mg/sec}$ gemessen. Dies könnte auf einen leicht erniedrigten Füllkörpergehalt in der Probe von Kunsil und Si150 hinweisen. Die anderen vier Komposite lagen in einem engen Bereich von $\sim 32,5 \text{ mW/mg/sec}$ ($31-33,7 \text{ mW/mg/sec}$). Das Monomersystem und sein Anteil am Komposite bestimmte die Geschwindigkeit der Reaktion. Abweichungen zeigten sich nur bei erniedrigtem bzw.

erhöhtem Füllkörperanteil. Die Art des Füllkörpers beeinflusste allerdings nicht die Geschwindigkeit der Reaktion.

Ein weiterer Aspekt der Untersuchung ist die Qualität der Lichtpolymerisation. Sie zeigt an, wie stark das Material bereits bei der ersten Lichthärtung reagiert hat und wie es sich in den folgenden Lichtpolymerisationen verhalten hat. In diesem Versuch wurde das Material insgesamt 5-mal belichtet. Der erste Reaktionspeak war höher als die folgenden vier. Die Ursache hierfür ist, dass bei der ersten Lichtpolymerisation nicht nur die thermische Energie der Lampe sondern auch die exotherme Reaktionsenergie der Polymerisation auftritt. Bei einer vollständigen Polymerisation ist zu erwarten, dass bei optimaler Aushärtung des Materials nur noch die thermische Energie der Lampe gemessen wird. Die Flächenwerte der folgenden Belichtungen Q2 bis Q5 sollten sich daher einem gleichen Wert annähern solange keine Reaktionen von noch unreagierten Doppelbindungen weiterlaufen. Die Differenz aus dem 2. und dem 5. Peak gibt Aufschluss darüber, wie sehr das Material noch nachreagiert. Je geringer der Unterschied zwischen 2. und 5. Peak, desto stärker fiel die Polymerisationsreaktion des Materials beim ersten Belichten aus.

Für die erste Fläche Q1 wurden bei allen sechs Kompositen ähnliche Werte gemessen. Sie lagen in einem Bereich von 282-290 J/g. Ein Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen Füllkörpern und der exothermen Reaktionsenthalpie konnte nicht gezeigt werden.

Je geringer nun Q2 ausfiel, desto vollständiger war bereits die Aushärtung des Materials beim ersten Belichten. Es zeigten sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Kompositen. Si150 und Kunsil zeigten jedoch einen tendenziell höheren Q2-Wert als die übrigen Komposite. Ein Zusammenhang zwischen Füllkörperart und Q2 konnte jedoch nicht gefunden werden.

Für Q5 erreichten alle 6 Komposite wieder gleiche Werte, da nach fünfmaligem Belichten alle Monomere reagiert hatten und nur noch die Reflektionswärme des Tiegels gemessen wurde. Demzufolge zeigten sich bei den errechneten Werten für die chemische Wärmemenge (Q1-Q5) und der Nachpolymerisation (Q2-Q5) keine signifikanten Unterschiede.

Die Interpretation der DSC-Ergebnisse ist schwierig, da die Sensitivität der DSC-Verfahren durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Füllungsmaterialien stark eingeschränkt sein kann [62]. Auch geringe Abweichungen bei der Abmessung der Probenmasse können zu Variationen im Verlauf der Messkurven führen.

6.2 Dielektrische Analyse (DEA)

Die dielektrische Analyse (DEA) stellt eine Methode dar, um das Verarbeitungs- bzw. Vernetzungsverhaltens und die physikalische und chemische Struktur von Polymeren durch Messung der Änderung ihrer dielektrischen Eigenschaften zu messen. In dieser Arbeit wurde der Onset-Wert, das Minimum, das Plateau 1 und das Plateau 2 untersucht. Da DEA-Messungen sehr empfindlich gegenüber äußeren Einflüssen sind, können sich auch größere Schwankungen der Ergebnisse ergeben. Fehlerquelle bei der dielektrischen Untersuchung von Photopolymeren kann darüber hinaus generell eine unsachgemäße Vorbereitung der Messung sein.

Der Onset-Wert beschreibt die Ionenviskosität des Materials im unbehandelten Zustand und liefert somit Informationen über die Beweglichkeit der Ionen im jeweiligen Material. Die Werte lagen in einem Bereich von $\sim 10 \times 10^7$ Ohm/cm. Einzig Si40 wies mit 16×10^7 Ohm/cm einen signifikant höheren Wert auf. Grundsätzlich dürfte sich bei den sechs Komposite kein signifikanter Unterschied bei den Onset-Werten zeigen. Dieser Wert korreliert mit der Zusammensetzung des Materials und somit auch von dem Verhältnis von Monomer zu Füllkörper, das in allen sechs Kompositen – wie in der DSC untersucht – nahezu identisch war. Ein vergleichsweise hoher Onset-Wert weist z.B. auf einen hohen Monomergehalt hin, wobei auch der Typ des Monomers Einfluss auf die Lage des Onset-Wertes nehmen kann. Wie oben bereits erwähnt ist die DEA sehr anfällig für Störungen von außen, z.B. ein erhöhter Monomeranteil in der Probe durch Probenentnahme von der Oberfläche der Harzmischung ohne vorheriges Umrühren, die diese Schwankungen in den Werten erklären könnten. Eine andere Erklärung könnte eine mögliche Leitfähigkeit der Füllkörper sein, die den Onset-Wert entweder erhöhen bzw. erniedrigen würde. Ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Füllkörpergruppen konnte aber nicht gefunden werden.

Die Zeitdifferenz aus Onset-Wert bis zum Minimum spiegelt eine anfängliche Bereitschaft eines Materials wider, die Reaktion zu starten. Der Grund für das Absinken der Ionenviskosität am Anfang des Versuchs ist mit dem Einschalten der Polymerisationslampe und der daraus resultierenden thermischen Erwärmung des Materials zu erklären. Mit dem Start der Lichtreaktion gibt die Lampe thermische Wärme an die Umgebung ab, so auch an das Material. Dieses erwärmt sich und die Beweglichkeit der Ionen steigt kurzzeitig an, bevor die Kettenreaktion in Gang gesetzt wird. Daraus ergibt sich, dass die Ionenviskosität bis zum Einsetzen der Reaktion absinkt. Somit kann die Zeit zwischen dem Beginn der Lichtpolymerisation - dem Onset-Wert - und dem Minimum, nach dem die Ionenviskosität

wieder ansteigt, als ein mögliches Maß für die Reaktionsbereitschaft des Materials herangezogen werden. Je kürzer die Zeit zwischen Onset und Minimum desto höher ist die Reaktionsbereitschaft [29]. Die Werte für diese Zeit befanden sich bei diesem Versuch alle auf demselben Niveau ohne signifikante Unterschiede. Im Gegensatz zu den korrespondierenden Onset-Werten lagen sie in einem engen Bereich zwischen 2,9 sec für Kunsil und 3,6 sec für Si40. Es konnte kein Unterschied in Bezug auf die Reaktionsbereitschaft festgestellt werden. Dies zeigt, dass die sechs Composite alle aus derselben Monomermatrix und dem gleichen Anteil an Initiator und Füllkörper bestanden. Der anfängliche Abfall der Ionenviskosität durch die thermische Wärme der Lampe und die damit verbundene erhöhte Beweglichkeit der Moleküle wird nach kurzer Zeit kompensiert. Durch den Start der Reaktion und die dabei auftretenden Verknüpfungen der Moleküle untereinander kommt es zu einer erheblichen Beweglichkeitseinschränkung der einzelnen Moleküle. Die Ionenviskosität steigt nun stark an [29; 69]. Mit zunehmender Dauer und Aushärtungsgrad flachte die Ionenviskosität ab, da die verbliebenen unreagierten Moleküle schlechter einen Partner zur Kettenreaktion fanden als noch zu Beginn der Reaktion. Die Reaktivität nahm demzufolge ab. Nach Ende der Lichtpolymerisation bildete sich ein Plateau. Das entstandene erste Plateau ist abhängig vom Monomer-/Füllkörperverhältnis der Composite. Je eher das Plateau erreicht war, desto geringer war der Monomeranteil. Folglich sollte bei den sechs Kompositen mit der gleichen prozentualen Zusammensetzung aus Monomer und Füllstoff das Plateau zu einer ähnlichen Zeit erreicht werden. Es zeigte sich, dass die erreichten Werte für die SiO_2 gefüllten Komposite Si150, Si50 und Si40 keinen signifikanten Unterschied zu den Werten der Ba-Al-B-Silikat gefüllten Mischungen zeigten. Die Zeitwerte für das Plateau 1 nach der Lichtpolymerisation betrugen zwischen 34,9 sec für Ba-Al-B-Silikat und 37,2 sec für Kunsil. Die SiO_2 gefüllten Komposite lagen zwischen diesen Werten der Ba-Al-B-Silikat gefüllten Mischungen. Den einzige leicht erhöhten Wert wies Ksil auf. Dies korreliert mit der Messung aus der TG oder der DSC, aus der hervorging dass der Füllkörperanteil bei Ksil etwas niedriger lag und der Monomeranteil damit etwas höher. Ein Unterschied zwischen den beiden Füllkörperarten SiO_2 und Ba-Al-B-Silikat in Bezug auf die Aushärtung nach Lichtpolymerisation konnte wie schon bei der Photo-DSC somit nicht gezeigt werden.

Nach Abschluss der Lichtreaktion blieb die Ionenviskosität aber nicht konstant. Sie stieg vom Plateau 1 wieder an bis sie das Plateau 2 erreichte. Zeitlich war das Plateau 2 schwer zu bestimmen, da sich im Diagramm eine leicht steigende Grade zeigte. Dies erklärt auch die großen Schwankungen in den gemessenen Werten. Die Reaktion ging also unabhängig vom

Licht weiter. Die Differenz aus dem Maximum, das bei Plateau 2 erreicht wurde, und dem Minimum spiegelt den Gesamtumsatz des Materials wieder. D.h. dass die Durchhärtung des Materials umso höher ist je größer der Wert für den Umsatz ist.

Wie in der Auswertung bereits erwähnt, zeigten die Ba-Al-B-Silikat gefüllten Komposite deutlich geringere Werte für den Gesamtumsatz, den Umsatz der Licht- und der Dunkelreaktion. Die Werte der SiO_2 gefüllten Mischungen für den Umsatz lagen alle im Schnitt um eine 10er Potenz höher, wobei auffällig war, dass der Gesamtumsatz mit steigender mittlerer spezifischer Oberfläche der Füllkörper bei den SiO_2 gefüllten Mischungen anstieg. So zeigte sich ein Anstieg des Gesamtumsatzes von Si40 mit 4×10^9 Ohm/cm über Si50 mit $12,3 \times 10^9$ Ohm/cm zu Si150 mit über 14×10^9 Ohm/cm. Weiterhin zeigte sich, dass bei Si150 der Anteil der Dunkelpolymerisation am Gesamtumsatz höher lag als bei den beiden anderen SiO_2 -Mischungen und die Lichtpolymerisation geringer ausfiel als bei Si40 und Si50.

Da die Matrix und der Gewichtsanteil des Füllkörpers in allen sechs Fällen gleich waren, ist der Unterschied auf die Füllkörperart zurückzuführen. Grund für diesen großen Unterschied zwischen den verschiedenen Füllkörpern könnte sein, dass die Ba-Al-B-Silikat-Füllkörper in Kunsil, Ksil und Ba-Al-B-Silikat die Polymerisation der Matrix durch ihre Struktur oder -form gegenüber dem SiO_2 stärker behindern und damit die Ionenviskosität nicht im gleichen Maße zunimmt, da nach der Lichtpolymerisation noch mehr unreagierte Restmonomere vorlagen. Ein anderer Grund für die unterschiedlichen Werte könnte statt der Polymerisationsbehinderung durch die Füllkörper auch eine Behinderung der Leitfähigkeit des Materials durch die SiO_2 -Füller bei der DEA-Messung sein. Dies könnte auch die leicht erhöhten Onset-Werte der SiO_2 Komposite im Vergleich zu den Ba-Al-B-Silikaten erklären. Ausnahme beim Onset-Wert ist jedoch das Si150, das als SiO_2 -Vertreter den geringsten Onset-Wert von allen Kompositen aufwies und damit der Theorie konträr läuft.

6.3 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)

Die Dynamisch Mechanische Analyse liefert Informationen über den Verlauf mechanischer Eigenschaften unter dynamischer Belastung [64]. In dieser Arbeit wurde ein 3-Punkt-Biegeversuch durchgeführt, d.h. die Proben wurden periodisch auf Biegung belastet. Dieser Belastungsfall wird gerne bei steifen Körpern wie in diesem Fall eingesetzt. Das Verhalten von Kunststoffen unter Wärmeeinfluss kann in einem kontrollierten Temperaturprogramm beobachtet werden.

Zuerst wurde der Speichermodul bei 37°C betrachtet. Der Speichermodul stellt nach DIN EN ISO 6721-1 die Steifigkeit eines viskoelastischen Werkstoffes dar und ist proportional zur maximal gespeicherten Arbeit im Gegensatz zum Verlustmodul, das proportional zur verlorenen Energie z.B. in Wärme ist. Der Speichermodul kann somit zur Beurteilung der elastischen Eigenschaften verwendet werden.

Der Speichermodulwert bei der 1. Aufheizung zeigte bei jeder Harzmischung den höchsten Wert. Nach der 1. Aufheizung lagen die Werte niedriger. Auffallend ist, dass die SiO₂ gefüllten Komposite höhere Werte bei der 1. Aufheizung aufwiesen als die Ba-Al-B-Silikat gefüllten Mischungen. So zeigte z.B. Ba-Al-B-Silikat ein Speichermodul bei der 1. Aufheizung von 3237 MPa. Im Vergleich dazu lag das SiO₂ gefüllte Si40 fast 700 MPa höher. Dies könnte mit der Festigkeit der Füllkörper zusammenhängen.

Weiterhin zeigt sich, dass in den jeweiligen Füllkörpergruppen SiO₂ und Ba-Al-B-Silikat die beiden nicht silanisierten Komposite Si50 und Kunsil die höchsten Werte in ihrer Füllkörpergruppe erreichten. Si50 erreichte sogar einen Wert von über 4000 MPa. Auch Kunsil lag mit 3700 MPa höher als sein silanisiertes Pendant Ksil. Somit scheint eine Silanisierung des Materials zu einer Verringerung der elastischen Eigenschaften nach Polymerisation zu führen.

Bei der 1. Kühlung veränderten sich die Werte nur wenig. Bei allen sechs Mischungen lagen die Werte nur geringfügig unter denen der 1. Aufheizung. Auch die 2. Aufheizung führte nur zu geringen Veränderungen der elastischen Eigenschaften. So veränderte sich z.B. der Wert für Si50 innerhalb der 2 Aufheizungen nur um 82 MPa. Das leichte Absinken der Speichermoduln kann auf eine Materialermüdung unter unterschiedlichen Wärme- und Kältephasen zurückgeführt werden.

Der letzte gemessene Wert war der Speichermodul der 2. Abkühlung. Hier sank der Wert drastisch im Vergleich zu den beiden vorigen Werten ab. Auffällig war, dass die beiden nicht silanisierten Mischungen Si50 und Kunsil prozentual den größten Verlust des Speichermoduls zeigten. So zeigte Si50 einen Verlust des Speichermoduls von 29%, Kunsil von knapp 30%. Die silanisierten Komposite erfuhren einen Verlust von ~ 20-23%. Ein Unterschied durch die verschiedenen Füllkörper in den silanisierten Kompositen war nicht vorhanden. Somit scheinen die nicht silanisierten Komposite am Anfang höherer Speicherkapazität von Energie und geringerer Verformbarkeit zu besitzen, die aber im Vergleich zu den silanisierten Werten schneller abfällt. Eine Erklärung könnte sein, dass der Verbund von Füllkörper und Matrix im silanisierten Komposit besser ist und damit die höhere Speicherkapazität im Vergleich zu einem unsilanisierten Material auch nach einer eintretenden Materialermüdung nach 110

Minuten und unterschiedlichen Temperaturenschwankungen von 23°C auf 200°C und wieder auf 23°C gehalten werden kann.

Der Verlustfaktor beschreibt das Verhältnis von Realteil zu Imaginärteil also von Speichermodul zu Verlustmodul oder ist mit anderen Worten ein Maß für die Energieverluste bei einer Schwingung. Ein hoher Verlustfaktorwert deutet somit auf ein Material mit hohem nichtelastischen Verformungsanteil hin und ein niedriger Wert mehr auf ein elastisches Material [64]. Die Temperatur des Maximums des Verlustfaktors kann als Glasübergangstemperatur herangezogen werden also dem Übergang vom Glaszustand zum gummielastischen Zustandsbereich. Bei der ersten Aufheizung zeigten sich zwei Maxima für den Verlustfaktor. Die Temperaturen lagen bei den sechs Kompositen um die 75°C beim ersten Maximum und 165°C für das zweite Maximum. Si150 und Si50 zeigten leicht erniedrigte Temperaturen beim ersten Maximum, waren aber nicht signifikant unterschiedlich zu den übrigen. Bei den nachfolgenden Aufheizungen trat nur noch ein Maximum für den Verlustfaktor auf. Die Temperaturen der Verlustfaktoren blieben konstant und lagen wie schon beim zweiten Maximum der ersten Aufheizung bei ~ 165°C. Ein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Kompositen konnte nicht gefunden werden.

Weiterhin kann die absolute Höhe der einzelnen Peaks von $\tan \delta$ untersucht werden. Zeigt sich für den Verlustfaktor an seinen Maxima ein niedriger Wert, ist anzunehmen, dass es sich um ein hoch vernetztes und fast vollständig reagiertes Komposit mit hohem Füllkörperanteil handelt. Je steiler und höher der Wert für $\tan \delta$ ist, desto mehr Energie wird absorbiert, was im Umkehrschluss auf ein weniger hoch vernetztes und geringer gefülltes Polymer hinweist [47]. Grundsätzlich sank der Verlustfaktor im Laufe der verschiedenen Temperaturprogramme bei allen Kompositen. Sowohl Ba-Al-B-Silikat gefüllte Komposite als auch SiO_2 gefüllte zeigten eine Verringerung des Verlustfaktors nach Ablauf des Versuches. Auffällig war, dass der $\tan \delta$ -Wert der Ba-Al-B-Silikat gefüllten Komposite zwischen der 1. und der 2. Aufheizung gleich blieb oder sogar leicht anstieg, während er bei den SiO_2 gefüllten fiel. Die SiO_2 -gefüllten Komposite wiesen in den folgenden Aufheizungen und Abkühlungen einen leicht niedrigeren $\tan \delta$ auf als die Ba-Al-B-Silikat gefüllten. Dies deutet auf höher vernetzte SiO_2 Komposite hin. Dies war zu erwarten, da sich der $\tan \delta$ -Wert aus der Division von Verlustmodul und Speichermodul errechnet und die SiO_2 gefüllten Komposite bereits beim Speichermodul höhere Werte aufwiesen als die Ba-Al-B-Silikat Komposite.

Nach der 2. Aufheizung blieb der Wert jedoch konstant im Vergleich zum vorherigen Absinken der $\tan \delta$ -Werte. Grund dafür könnte sein, dass es bei höheren Temperaturen zu einer Erhöhung der Beweglichkeit der Moleküle kommt, die wiederum die Nachvernetzung

etwaiger nicht verbrauchter Doppelbindungen begünstigen würde und somit zu einem höher vernetzten Material nach der 1. Aufheizung führen würde. Dadurch würde der Wert für den Verlustfaktor auch geringer werden. Dies bestätigt sich in den Messungen. Der Wert für den Verlustfaktor sank im Verlauf des Versuches. Der danach konstant gebliebene Verlustfaktor zeigt, dass nun nach der 1. Aufheizung keine verbliebenen, oder zumindest weniger Doppelbindungen vorhanden sind, die noch zu einer Nachvernetzung und damit einer weiteren Verringerung des Verlustfaktors führen könnten. Durch dieses Verhalten lassen sich auch die beiden Peaks der 1. Aufheizung erklären. Nach der ersten Aufheizung zeigte sich nur noch ein Peak in den Messungen. Der weitere Peak bei der ersten Aufheizung steht auch für eine Nachvernetzung des Materials durch nicht reagierte Doppelbindungen, die bei der 2. Aufheizung verbraucht sind und zum Verschwinden des Peaks führen..

Ein weiterer Gesichtspunkt bei der Messung war, ob sich Unterschiede bei den Kompositen mit unterschiedlicher mittlerer spezifischer Oberfläche finden. In dieser Arbeit konnte kein signifikanter Unterschied in Bezug auf das Speichermodul festgestellt werden. Beim Verlustfaktor zeigte sich jedoch, dass mit abnehmender mittlerer spezifischer Oberfläche die Werte für $\tan \delta$ stiegen. Demzufolge zeigte Si150 mit $150 \text{ m}^2/\text{g}$ einen niedrigeren Verlustfaktor in allen Temperaturphasen als Ksil oder Kunsil mit $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Dies erscheint logisch, da mit abnehmender mittlerer spezifischer Oberfläche die Elastizität größer ist als bei den Füllkörpern mit großer mittlerer spezifischer Oberfläche. Dadurch weisen diese ein geringeres Speichermodul im Vergleich zum Verlustmodul auf, was wiederum zu einem erhöhtem Verlustfaktor führt, der sich aus dem Verhältnis von Verlustmodul zu Speichermodul errechnet.

Da die in dieser Arbeit vorliegenden Harzmischungen alle den gleichen Gew-%-Anteil an Füllkörper besaßen, kann im Hinblick auf den Füllkörpergehalt nicht gesagt werden, ob sich der Anteil an Füllkörper auf die viskoelastischen Eigenschaften des Komposita auswirkt oder nicht. Andere Arbeiten, z.B. Mesquita [2006] [46], belegen jedoch, dass der Füllkörperanteil eine entscheidende Rolle bei den mechanischen Eigenschaften spielt. So ist auch zu erklären, warum Füllungsmaterialien mit einem hohen Füllkörperanteil versehen werden, um gegen die Kaukräfte im Mund zu bestehen. Komposite, die nicht solchem mechanischen Stress ausgesetzt sind wie z.B. Versiegelungs-Komposite weisen auch einen geringeren Anteil an Füllkörpern auf.

6.4 Thermogravimetrie (TG)

Bei der Thermogravimetrie wird die Änderung der Masse einer Probe während eines Temperaturprogramms untersucht. In dieser Arbeit wurden die Proben einer Erhitzung von 20°C bis 600°C ausgesetzt. Das Ziel des Versuches war die Quantifizierung und Überprüfung der Werkstoffzusammensetzungen (Füllstoffgehalt, Monomeranteil).

Die Zusammensetzung der Komposite sollte identisch sein: 50 Gew.-% BisGMA, 50 Gew.-% TEGDMA, 30 Gew.-% Füllkörper, 1 Gew% Inhibitor.

Alle sechs Komposite wiesen zwei Massenverluststufen im Diagramm auf, einmal beginnend bei 80°C, das zweite Mal bei 300°C. Am Ende wurde die Restmasse der Probe gemessen.

Der erste Massenverlust der Harzmischungen trat ab 80°C auf. Bei fünf der sechs Komposite lag er um die 35%. Ksil besaß einen signifikant höheren Masseverlust als die übrigen (40%).

Der 2. Massenverlust setzte ab 300°C ein. Wiederum lagen die fünf Komposite Si40, Si50, Si150, Ba-Al-B-Silikat und Kunsil auf einer Ebene. Ihr Massenverlust betrug um die 32%.

Der Massenverlust von Ksil lag wiederum deutlich höher. Die Restmasse der einzelnen Komposite wurde bei 600°C gemessen. Der Durchschnitt der Restmasse der fünf Komposite Si40, Si50, Si150, Ba-Al-B-Silikat und Kunsil lag bei 31%. K6sil wies mit 22,6% eine signifikant geringere Restmasse auf.

Die beiden Stufen des 1. und 2. Massenverlusts deuten darauf hin, dass ein Teil des Komposit verloren gegangen ist. Man kann annehmen, dass es sich dabei um die beiden verschiedenen Monomersysteme in den Harzmischungen handelt. Bis-GMA hat einen Siedepunkt von 106°C, TEGDMA von über 200°C. Hiermit kann den beiden Massenverlusten – BisGMA für den ersten und TEGDMA für die zweiten Massenverlust - eindeutig die beiden Monomere zugeordnet werden, die bei diesen Temperaturen verdampft sind. In der übrig gebliebenen Restmasse von ~30% zeigt sich der Füllkörper, der auch bei Temperaturen von 600°C nicht zersetzt. Da die fünf Komposite Si40, Si50, Si150, Ba-Al-B-Silikat und Kunsil keine signifikanten Unterschiede bei den einzelnen Massenverlusten und bei der Restmasse zeigten, kann man folgern, dass das Mischungsverhältnis von Monomeren zu Füllkörper in diesen Kompositen identisch ist.

Ksil zeigte höhere Massenverluste bei den beiden Temperaturstufen und damit verbunden einen niedrigeren Restmasseanteil bei 600°C. Dies deutet darauf hin, dass sich hier das Mischungsverhältnis verschoben hat. Die höheren Massenverluste zeigen, dass in Ksil ein höherer Monomeranteil sowohl an Bis-GMA als auch an TEGDMA vorhanden ist, der bei der Verdunstung zu einem größeren Massenverlust führt. Die geringere Restmasse von 22,6% in

Ksil weist auf einen geringeren Füllkörperanteil in dieser Mischung hin. Im Gegensatz zu den fünf übrigen Materialien, bei denen die gemessene Restmasse mit dem angegebenen Anteil an Füllkörper übereinstimmte, ist der Anteil an Füllkörper in der Harzmischung Ksil deutlich geringer. Dies konnte in der DSC-wie oben bereits erwähnt- auch beobachtet werden.

Für dieses unterschiedliche Verhältnis von Monomeren zu Füllkörper kann eine fehlerhafte Herstellung der Harzmischung Ksil sein. Dabei wäre der Füllkörperanteil einfach nicht groß genug bemessen worden. Ein anderer Grund für die gemessenen Werte könnte sein, dass sich Füllkörper nach längerer Standzeit am Boden absetzen. Damit wäre eine vom oberen Anteil des Komposit gewonnene Probe für den TG-Versuch mit weniger Füllkörper versehen, eine Probe vom unteren Anteil, in der sich der Füllkörper abgesetzt hat, hätte einen größeren Füllkörperwert gehabt als die angegebenen 30 Gew%. Um diesen Risiko vorzubeugen, müssen die Proben aus den Behältern erst gut vermischt und durchgerührt werden, damit sich der Füllkörper wieder gleichmäßig verteilen kann. Bei jeder der drei Proben für den jeweiligen Komposit wurde deshalb die Harzmischung vorher gut durchmischt, um einen korrekten Füllkörperanteil der Probe zu erzielen und diese Fehlerquelle auszuschließen.

6.5 Vickershärte

Die Vickershärteprüfung stellt ein Verfahren zur Erfassung der plastischen Verformung dar. Die Härte von Kompositen wird häufig mithilfe dieser Methode erfasst [EN ISO 65071]. Sie ist zwar nicht Bestandteil der EN ISO 4049 für zahnärztliche Füllungsstoffe, aber wirkt ergänzend auf diese Untersuchungen [89].

Im Vickersversuch zeigten alle sechs Harzmischungen keine signifikanten Unterschiede. Alle sechs Komposite lagen in einem Bereich von 42,16 HV (Si40) und 43,25 (Si150). Dies zeigt, dass die Härte eines Komposit unabhängig von der Art des Füllkörpers ist. Entscheidend bei der Härtemessung scheint der Anteil des Füllkörpers im Komposit zu sein. Dies konnte in anderen Arbeiten bestätigt werden. Es zeigte sich zum Beispiel, dass Komposite mit einem hohen Füllkörperanteil, in diesem Fall SureFil mit 82 Gew% und Tetric Ceram HB mit 80,4 Gew% Anteil, mit 77 MPa bzw. 68 MPa eine höhere Härte aufwiesen als die 2. Gruppe mit 75 Gew%, zu der Herculite XRV und Solitaire 2 zählten. Diese Komposite weisen eine Härte zwischen 49 MPa und 55 MPa auf. Die niedrigsten Werte zeigte Tetric Flow mit 33 MPa. [80] Der Füllkörpergehalt in diesen *Flowables* genannten Gruppe von Kompositen wurde

um 20% im Vergleich zu den entsprechenden Hybridmaterialien verringert, um ein besseres Fließverhalten zu erreichen [89].

Die Messungen zeigen weiterhin, dass die Härte eines Komposita nicht nur abhängig ist vom Absolutanteil des Füllkörpers sondern vom Verhältnis Harzmatrix / Füllkörper. Durch neue Entwicklungen wie Nano-Füllkörper kann das Verhältnis Füllkörper: Harzanteil weiter erhöht werden. Bei Standard Hybridcompositen ist das Verhältnis Harz (ca. 20 Gew. %) zu Füllstoff (ca. 80 %) 1:4. Bei neueren Kompositen wie Grandio (Voco, D) liegt das Verhältnis bei 1:6,7. Durch diese Erhöhung des Füllstoffanteils kann eine deutliche Verbesserung aller physikalischen Parameter wie der Oberflächenhärte festgestellt werden.

Da in dieser Arbeit alle sechs zu untersuchenden Komposite das gleiche Verhältnis von Füllkörper zu Monomer besaßen und sich lediglich in der Art des Füllkörpers unterschieden, zeigte sich im Vickersversuch kein Unterschied im Bezug auf die Härte der Komposite.

6.6 Rauheit

Die Rauheit eines Stoffes bezeichnet die Unebenheit der Oberflächen. Gemessen wurde in dieser Arbeit die mittlere Rauheit. Sie gibt den mittleren Abstand eines Messpunktes, der auf der Oberfläche liegt, zur Mittellinie an. Sie entspricht also dem arithmetischen Mittel der Abweichung von der Mittellinie.

Die Werte der einzelnen Komposite lagen in Bezug auf die Rauheit in einem engen Bereich, der zwischen 0,5 μm und 0,26 μm lag. Die beiden unsilanisierten Proben Kunsil und Si50 zeigten wenig Unterschied zu dem silanisierten Material. Es konnte kein signifikanter Unterschied zwischen silanisiert und nicht silanisiert aufgewiesen werden. In Bezug auf die Füllkörperart (Siliziumdioxid oder Ba-Al-B-Silikat) ließ sich ebenfalls kein Zusammenhang feststellen. Mit Si40 und Ba-Al-B-Silikat war bei jeder Gruppe von Füllkörpern ein Komposit mit erhöhten Rauheitswerten auffindbar. Wenn man die mittlere spezifische Oberfläche betrachtet und mit den Rauheitswerten vergleicht, zeigt sich, dass bei der Gruppe der Ba-Al-B-Silikate Ba-Al-B-Silikat mit $13 \text{ m}^2/\text{g}$ als höchste mittlere spezifische Oberfläche auch den höchsten Rauheitswert besaß. Die beiden anderen Ba-Al-B-Silikate Kunsil und Ksil mit der gleichen mittleren spezifischen Oberfläche von $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ lagen auch bei den Rauheitswerten eng beieinander. Beim SiO_2 stellte sich ein anderes Bild dar. Si50 wies den deutlich niedrigsten Wert für die Rauheit auf. Si40 – silanisiert aber mit einer ähnlichen Oberfläche von $40 \text{ m}^2/\text{g}$ – lag bei fast doppelt so hohen Werten wie Si50. Dies deutet darauf hin, dass die Rauheit abhängig von der Oberfläche der Füllkörper sein könnte.

6.7 Untersuchungen unter dem REM

Zusätzlich zu den beschriebenen Versuchen wurde die Füllkörper der sechs Komposite im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Bei den Bildern wird zu allererst der Unterschied zwischen den SiO_2 - und Ba-Al-B-Silikat- Füllkörpern deutlich. Die SiO_2 Füllkörper sind enger gepackt und verzahnt aber auch poröser – ähnlich einem Schneeball- als die Ba-Al-B-Silikat Füller, bei denen gut die einzelnen Füllkörper voneinander unterscheidbar sind. Während beim Si150 große Kristalle vorhanden sind, besitzen Si50 und Si40 kleinere, aber dafür kompaktere Kristalle. Ein Unterschied zwischen Si50 mit $50 \text{ m}^2/\text{g}$ und Si40 mit $40 \text{ m}^2/\text{g}$ ist kaum erkennbar. Die Ba-Al-B-Silikat Füllkörper weisen eine deutlich schärfere und glätttere Struktur auf als die SiO_2 -Füllkörper. Man kann einzelne Strukturen beim Ba-Al-B-Silikat deutlich unterscheiden, während beim SiO_2 die Kristalle feiner und fest verbacken erscheinen. Wie in der DEA untersucht, zeigten die SiO_2 gefüllten Komposite eine deutliche höhere Umsatzrate als die Ba-Al-B-Silikat gefüllten Materialien. Während die poröseren Füllkörper beim SiO_2 scheinbar die Polymerisation des Materials nicht beeinflussen, beeinträchtigen die dichteren Kristalle der Ba-Al-B-Silikate die Reaktion. Hier scheinen Größe und Kompaktheit der kristallinen Struktur einen Einfluss zu haben. Die Porosität der SiO_2 Kristalle könnte wie bereits in bei der DEA erwähnt Einfluss auf die Leitfähigkeit des Materials haben.

Des Weiteren wurde bei der DMA ein deutlicher Speichermodulunterschied festgestellt. Die Werte für SiO_2 - gefüllte Komposite lagen durchweg höher als die der Materialien mit Ba-Al-B-Silikat-Füllkörpern. Dieser Unterschied im Modul der Komposite könnte auf die Kompaktheit und Größe, sowie der daraus resultierenden Verteilung der Füllkörper zurückzuführen sein.

7. Zusammenfassung

Durch den Einsatz kalorimetrischer, mechanischer und dielektrischer Analysenmethoden konnten in dieser Arbeit wichtige Erkenntnisse über den unterschiedlichen Einfluss von SiO_2 und Ba-Al-B-Silikat als Füllkörper auf das Vernetzungs- und Aushärtungsverhalten, den Umsatz und die Reaktionskinetik und damit auf die Eigenschaften der Komposite erzielt werden. Mittels verschiedener Verfahren wie der Differential Scanning Calorimetry (DSC), der Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA), der Vickershärteprüfung oder der Dielektrischen Analyse (DEA) konnten charakteristische Materialeigenschaften wie Zersetzungstemperaturen, Glasübergangstemperaturen, Nachvernetzungsreaktionen, Umsatzraten und Reaktionsgeschwindigkeiten sowie dynamisch-mechanische Eigenschaften der zu untersuchenden Komposite bestimmt werden und im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Füllkörpern betrachtet werden.

Mithilfe der DSC wurde zuerst die gleiche Zusammensetzung der Materialien durch Bestimmung des Glasüberganges und möglicher Nachpolymerisationen bestätigt. Bei der Photo-DSC zeigten sich keine Unterschiede der Materialien in Bezug auf eine 40sec Aushärtung. Auch die Nachpolymerisation bei mehrmaligem Belichten hintereinander wies keine signifikanten Unterschiede auf.

Auch bei der DEA wurde noch einmal die Zusammensetzung der Materialien verifiziert. Ksil zeigte wie auch in der TG einen höheren Monomeranteil als die übrigen Werkstoffe. Bei den Messungen wurde außerdem offensichtlich, dass nicht nur der Füllkörperanteil in einem Komposit sondern auch die Art der Füllkörpers Einfluss auf den Gesamtumsatz einer Polymerisation nehmen kann. Es wurden signifikante Unterschiede zwischen den beiden Füllkörperarten SiO_2 und Ba-Al-B-Silikat deutlich. SiO_2 gefüllte Polymere besaßen eine deutlich höhere Umsatzrate als Ba-Al-B-Silikat gefüllte Komposite. Gründe hierfür könnten die Beeinflussung der Polymerisation durch die Größe und Struktur der unterschiedlichen Füllkörper SiO_2 und Ba-Al-B-Silikat sein oder aber eine verbesserte Stromleitfähigkeit der SiO_2 Füllkörper. Einen Einfluss der Füllkörperart auf die Polymerisationsgeschwindigkeit oder den Glasübergang konnte nicht gezeigt werden. Diese Werte scheinen nur vom Monomer in einem Komposit abzuhängen und nicht von der Art des verwendeten Füllkörpers.

Weiterhin gab es in Bezug auf die Füllkörperart Unterschiede in der Dynamisch Mechanischen Analyse. Das Speichermodul der SiO_2 -gefüllten Harze lag höher als der Komposite mit Ba-Al-B-Silikat. Dies könnte in Zusammenhang gebracht werden mit der

Größe der Füllkörper, die beim SiO_2 im Gegensatz zu den Ba-Al-B-Silikate-Füllern zu einer erhöhten Festigkeit führen könnten. Auch gab es innerhalb der Messungen der DMA signifikanter Unterschiede zwischen silanisierten und unsilanisierten Kompositen. Zwar wiesen die unsilanisierten Komposite zu Beginn der Messung ein höheres Speichermodul als die jeweiligen silanisierten in ihrer Füllkörpergruppe auf, der Verlust an Speichermodul nach unterschiedlichen Temperaturbelastungen lag jedoch bei den unsilanisierten um ca. 10% höher als bei den silanisierten Materialien. Dies deutet darauf hin, dass der Verbund von Füllkörper und Matrix im silanisierten Komposit besser ist und zu einem geringeren Verlust der Speicherkapazität von Energie und geringerer Verformung führt.

Mithilfe des $\tan \delta$ -Wertes und der dazugehörigen Peak-Temperaturen wurde nochmals die Zusammensetzung des Materials wie schon in der DSC verifiziert. Außerdem zeigte sich, dass die SiO_2 gefüllten Komposite einen niedrigeren $\tan \delta$ -Wert besaßen, was auf ein höher vernetztes Material hindeutet. Auch hier zeigte sich eine gewisse Nachpolymerisation im Verlauf des Temperaturprogrammes. Dies führte zu einem Absinken der $\tan \delta$ -Werte bei allen Kompositen.

Bei der Untersuchung der Härte der Komposite nach Vickers zeigte sich, dass die Füllkörperart keinen Einfluss auf die Härte des Materials hat sondern nur vom Anteil an Füllkörper abhängig ist. Gleichzeitig wiesen die Komposite bei der Rauheitsmessung in Bezug auf ihre mittleren spezifischen Oberfläche Differenzen auf.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die SiO_2 gefüllten Komposite bessere Werte aufwiesen als Ba-Al-B-Silikat gefüllten. Sowohl beim Aushärtungsverhalten als auch bei Belastung unter Druck zeigten sie signifikant höhere Werte als die Ba-Al-B-Silikat gefüllten Komposite. Zudem erwies sich, dass eine Silanisierung des Materials unabhängig von der Füllkörperart zu einer dauerhaften Verbesserung der Festigkeitswerte unter Belastung führte. Unsilanierte Komposite zeigten einen signifikant höheren Verlust an Festigkeit nach unterschiedlichen Temperaturabläufen.

8. Literaturverzeichnis

- [1] Agarwall BW, Broutman LJ: *Analysis and performance of fiber composites*, New York City, John Wiley and Sons, 1980.
- [2] Bauer CM, Kunzelmann KH, Hickel R: *Simulierter Nahrungsabrieb von Kompositen und Ormoceren*, Dtsch Zahnärztl Z 50, 635 (1995).
- [3] Bayne SC, Heymann HO, Swift Jr. E: *Update on dental composite restorations*, J Am Dent Assoc 125 (1994) 687-701.
- [4] Behr M, Rosentritt M, Faltermeier A, Handel G: *Electron beam irradiation of dental composites*, Dent Mater 21 (2005) 804-810.
- [5] Behr M, Rosentritt M, Kolbeck C, Lang R, Handel G: *Fiber-Reinforced Composite Crowns and Fixed Partial Dentures. A Clinical Report*, Int. J Prosthodont 16 (2003) 239-243.
- [6] Behr M, Rosentritt M, Hagenbuch K, Faltermeier A, Handel G: *Experimental composites made of electron beam irradiated reinforced fillers*, J Mater Sci: Mater Med 19 (2008) 1891-1896.
- [7] Bischoff J: *Contributions to the Dynamic-mechanical Thermoanalysis of Adhesives*, Fraunhofer Publica (1992).
- [8] Bischoff J, Hennemann OD: *Thermoanalyse zur Bewertung von Klebstoffen: Kleben & Dichten, Adhäsion*, Forschung und Wissenschaft 36 (1992) 33-36.
- [9] Bowen RL, Marjenhoff WA: *Dental Composites/Glass Ionomers: the Materials*, Advances in Dental Research (1992) 44-49.
- [10] Braden M, Nicolsonb J: *Polymeric dental materials*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1997.
- [11] Brown M: *Introduction to Thermal Analysis*, Chapman Hall, 1988.
- [12] Brown, RP: *Taschenbuch Kunststoff-Prüftechnik*, Carl Hanser Verlag, München Wien (1984) 271-274.
- [13] Chen HY, Manhart J, Hickel R, Kunzelmann KH: *Polymerization contraction stress in light-cured packable composite resins*, Dent Mater 17 (2001) 253-259.
- [14] Chung KH, Greener EH: *Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resins*, Journal of Oral Rehabilitation 17 (1990) 487-494.
- [15] Condon JR, Ferracane JL: *Evaluation of composite wear with a new multi-mode oral wear simulator*, Dent Mater 12 (1996) 218-226.

- [16] Corbin SB, Kohn WG: *The benefits and risks of dental amalgam: current findings reviewed*, J Am Dent Assoc 125 (1994) 381-388.
- [17] Craig RG, Powers JM: *Restorative dental materials*, 11th ed. Mosby, St. Louis (2002) 237, 635-689.
- [18] Danebrock M: *Nano-Technologie in dentalen Füllungsmaterialien*, Cuxhaven, http://www.myresearch.de/board.php?company=1328&btype=7&cmd=show&partner_id=8 (Stand 11.01.2010)
- [19] Darvell BW, Powers JM: *Material Science for Dentistry*, 7th ed. Chap. 6, The University of Hong Kong (2002) 115.
- [20] Davidson RS, Orton SP: *Photo-induced electron-transfer reactions. Fragmentation of 2-aminoethanols*, J. Chem. Soc., Chem Comm (1974) 209.
- [21] Davis M, Doherty J, Godfrey AA, Green PN, Young JRA, Parrish MA: *The UV-curing behavior of some photoinitiators and photoactivators*, J Oil Col Chem Assoc 61 (1978) 256.
- [22] Ehrenstein GW, Bittmann E: *Duroplaste - Aushärtung, Prüfung, Eigenschaften*, Carl Hanser Verlag, München Wien (1997).
- [23] Ehrenstein GW, Riedel G, Trawiel P: *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, Carl Hanser Verlag, München Wien (2003).
- [24] Eichner K, Kappert H: *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung*, 7. unveränderte Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, New York (2000).
- [25] Ernst CP, Willershausen B: *Eine aktuelle Standortbestimmung zahnärztlicher Füllungskomposite*, Zahnäztl Mitt 7 (2003) 30-42.
- [26] Ferracane JL: *Materials in Dentistry – Principles and Applications*, Philadelphia, J.B. Lippincott Co (1995).
- [27] Ferrance JL: *Current Trends in dental Composites*, Crit Rev Oral Biol Med 6 (1995) 302.
- [28] Gauthier MA, Strangel I, Ellis TH, Zhu XX: *Oxygen Inhibition in Dental Resins*, J Dent Res 84 (2005) 725-729.
- [29] Gergs M: *Einfluss des Inhibitorgehaltes auf die Eigenschaften von Reaktivharzen zur Herstellung von Zahnfüllungskompositen*, Diplomarbeit, Fachhochschule Osnabrück (2007).
- [30] Groß A: *Kunststoffe in der Zahnmedizin*, Chem unserer Z 13 (1979) 142-146.
- [31] Hellwig E, Klimek J, Attin T: *Einführung in die Zahnerhaltung*, 5. Auflage, Deutscher Zahnärzteverlag (2009).

- [32] Hemminger WF, Cammenga HK: *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, 1989.
- [33] Hosseinalipour M, Javadpour J, Rezaie H, Dadras T, Nemati HA: *Investigation of Mechanical Properties of Experimental Bis-GMA/TEGDMA Dental Composite Resins Containing Various Mass Fractions of Silica Nanoparticles*, Int J Prosthodont 19 (2010) 112–117.
- [34] Ilie N, Kunzelmann KH, Hickel R: *Werkstoffkundliche Untersuchungen zu Kompositen*, Dtsch Zahnärztl Z 60 (2005) 321-334.
- [35] Janda R: *Kunststoffverbundsysteme. Grundlagen, Anwendung, Verarbeitung, Prüfung*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1990).
- [36] Janda R: *Stand der Entwicklung auf dem Gebiet der Zahnfüllungskunststoffe*, Quintessenz 39 (1988) 1067-1073, 1243-1253, 1393-1398.
- [37] Kalachandra S, Sankarapandian M, Shobha HK, Taylor DF, McGrath JE: *Influence of hydrogen bonding on properties of BIS-GMA analogues*, J Mater Sci Mater Med 8 (1997) 283-286.
- [38] Kalachandra S, Taylor DF, Deporter CD, Grubbs HJ, McGrath JE: *Polymeric materials for composite matrices in biological environments*, Polymer 34 (1993) 778-782.
- [39] Kim K-H, Ong JL, Okundo O: *The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites*, J Prosthet Dent 87 (2002) 642-649.
- [40] Kirchmayr R, Berner, Rist G: *Photoinitiatoren für die UV-Härtung von Lacken, Farbe + Lack* 86 (1980) 224.
- [41] Kournetas N, Chakmakchi M, Kakaboura A, Rahiotis C, Geis-Gerstorfer J: *Marginal and internal adaptation of Class II ormocer and hybrid resin composite restorations before and after load cycling*, Clin Oral Invest 8 (2004) 123-129.
- [42] Kunzelmann KH, Niheia T, Dabanoglu A, Teranakaa T, Kuratac S, Ohashia K, Kondo, Yoshino N, Hickel R: *Three-body-wear resistance of the experimental composites containing filler treated with hydrophobic silane coupling agents*, Dent Mater 24 (2008), 760-764.
- [43] Lang R, Groeger G, Rosentritt M, Handel G: *Adhesion of S. mutans to dental restorations*, CED (2005) Nr. 0426.
- [44] Leinfelder KF: *New developments in resin restorative systems*, J Am Dent Assoc 125 (1997) 573-581.

- [45] Leinfelder KF, Sluder TB, Santos JFF, Wall JT: *Five-Year Clinical Evaluation of Anterior and Posterior Restorations of Composite Resin*, Oper Dent 12 (1980) 52-78.
- [46] Mesquita RV, Axmann A, Geis-Gerstorfer J: *Dynamic visco-elastic properties of dental composite resins*, Dent Mater 22 (2006) 258–267.
- [47] Mesquita RV, Geis-Gerstorfer J: *Influence of temperature on the visco-elastic properties of direct and indirect dental composite resins*, Dent Mater 24 (2008) 623–632.
- [48] Ming T, Yi G, Yi L, Yiliang L, Nyle EH, Hao F: *Fabrication and evaluation of Bis-GMA/TEGDMA dental resins/composites containing nano fibrillar silicate*, Dent Mater 24 (2008) 235-243.
- [49] Musanje L, Ferracane JL: *Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite*, Biomaterials 25 (2004) 4065-4071.
- [50] Naumer H, Wolfgang H (Hrsg.), *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Georg Thieme Verlag, 1990.
- [51] Newesely H: *Chemie der Kunststoffe*, in Eichner, K.: *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung* Band 1:Grundlagen und Verarbeitung, 5. Auflage, 101-103 (1988).
- [52] Osborn CL: *Photoinitiation systems and their role in UV-curable coatings and inks*, J Rad Curing 3 (1976) 2-3, 5-11.
- [53] Palmer TM, Gessel TF, Christensen CC, Melonakos SJ, Ploeger BJ: *Volumetric Shrinkage of “Low Shrinkage” Composite Resins*, IADR, Baltimore, USA, AbstractNr. 0296 (2005).
- [54] Pappas SP: *Photochemical aspects of uv curing*, Progr Org Coatings 2 (1974) 333-347.
- [55] Pereira SG, Nunes TG, Kalchandra S: *Low viscosity dimethacrylate comonomer compositions [Bis-GMA and CH3Bis-GMA] for novel dental composites*, Biomaterials 23 (2002) 3799-3806.
- [56] Pereira SG, Osorio R, Toledano M, Nunes TG: *Evaluation of two Bis-GMA analogues as potential monomer diluents to improve the mechanical properties of light-cured composite resins*, Dent Mater 21 (2005) 823-830.
- [57] Perkin Elmer: *Thermal Analysis Newsletter*, www.thermal-instruments.com/Applications/petan053.pdf (Stand: 19.12.2009)
- [58] Piper B, Dulfer N, Kiljan G, Wolff S: *Thermodynamics of swelling in unfilled and filler-loaded networks*, Colloid & Polymer Science (1992) 29-39.

- [59] Pluedermann EG: *Silane Coupling Agents*, Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, New York City, John Wiley and Sons (1986).
- [60] Reed BB, Choi K, Dickens SH, Stansbury JW: *Effect of resin composition on kinetics of dimethacrylate polymerization*, Polym Prepr 38 (1997) 108-109.
- [61] Riesen R, Widmann G: *Thermoanalyse-Anwendung, Begriffe, Methoden*, Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg (1984).
- [62] Ruddle DE, Maloney MM, Thompson IY: *Effect of novel filler particles on the mechanical and wear properties of dental composites*, Dent Mater 18 (2002) 72-80.
- [63] Rüttermann S, Dluzhevskaya I, Großsteinbeck C, Raab WHM, Janda R: *Impact of replacing Bis-GMA and TEGDMA by other commercially available monomers on the properties of resin-based composites*, Dent Mater 26 (2010) 353–359.
- [64] Schießl C: *Thermische Analyse Möglichkeiten zur Untersuchung von dentalen Kunststoffen*, Dissertation, Universität Regensburg (2008).
- [65] Schultz S: *In-vitro-Verschleißfestigkeit und mechanisch-physikalische Werkstoffgrößen zahnärztlicher Füllungsmaterialien*, Dissertation, Universität Regensburg (2003).
- [66] Scarett DC: *Clinical challenges and the relevance of materials testing for posterior composite restorations*, Dent Mater 21 (2005) 9.
- [67] Shajil I, Santerre JP: *Effect of filler content on the profile of released biodegradation products in micro-filled BIS-GMA/TEGDMA dental composite resins*, Biomaterials 20 (1999) 1897-1908.
- [68] Stansbury JW: *Cyclopolymerizable Monomers for Use in Dental Resin Composites*, J Dent Res 69 (1990) 844.
- [69] Steinhaus J: *Untersuchung der Reaktionskinetik von Photopolymeren im Dentalbereich*, Diplomarbeit FH Bonn-Rhein-Sieg (2003).
- [70] Suzuki S, Suzuki SH, Cox CF: *Evaluating the antagonistic wear of restorative materials when placed against human enamel*, J Am Dent Assoc 127 (1996) 74-80.
- [71] Taylor DF, Kalachandra S, Sankarapandian M, McGrath JE: *Relationship between filler and matrix resin characteristics and the properties of uncured composite pastes*, Biomaterials 19 (1998) 197-204.
- [72] Tieke B: *Makromolekulare Chemie, Eine Einführung*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1997).
- [73] Van noort R: *Introduction to dental materials*, 2nd ed., St. Louis, Mosby (2002).

- [74] Wahlen A: *Die Wirkung verschiedener LED-Geräte auf die Durchhärtungstiefe und die Vickers-Härte verschiedener Composite*, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (2007).
- [75] Wagne DC, Derrick RB and Martin JT: *Structure and properties of methacrylate based dental restorative materials*, Biomaterials 6 (1985) 362-368.
- [76] Wayne TN, David RH, Dale EG, Lawrence JK: *Elastic Properties of Dental Resin Restorative Materials*, J Dent Res 53 (1974) 1121.
- [77] Weinmann W, Thalacker C, Guggenberger R: *Siloranes in dental composites*, Dent Mater 21 (2005) 6874.
- [78] Werner M, *Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie dentaler Komposite*, Dissertation, Universität Regensburg (2000).
- [79] Wolter H, Storch W, Ott H: *New inorganic/organic copolymers (Ormocers) for dental application*, Mat Res Soc Symp Proc 364 (1994) 146.
- [80] Xu HH, Martin TA, Antonucci JM, Eichmiller FC: *Ceramic Whisker Reinforcement of Dental Resin Composites*, J Dent Res 78 (1999) 706-712.
- [81] Yamazaki PCV, Bedran-Russo AKB, Pereira PNR, Swift EJ: *Microleakage Evaluation of a New Low-shrinkage Composite Restorative Material*, Oper Dent (2006) 670-676.
- [82] Zandinejad AA, Atai M, Pahlevan A: *The effect of ceramic and porous fillers on the mechanical properties of experimental dental composites*, Dent Mater, 22 (2006) 382-387.

Internetseiten:

- [83] Enthalpie, Universität Ulm: <http://www.pctheory.uni-ulm.de/didactics/thermodynamik/INHALT/ENTHALPI.HTM> (Stand 14.03.09)
- [84] Glasübergangstemperatur, FU Berlin: <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/glas.htm> (Stand 14.03.09)
- [85] Dynamisch Mechanische Analyse: www.mk-atomy.de/protokolle/mc/dma.pdf (Stand 15.03.09)
- [86] Härteprüfung, Charité Berlin:
http://www.charite.de/zwbfm/Praktikum/WWW_PDFSkripte/Skripte/Haerte.pdf
 (Stand 13.02.10)
- [87] Ormocere, Fraunhofer Institut: <http://www.ormocer.de/> (Stand 13.02.2010)
- [88] Dissertation, FU Berlin: http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000002343/06_dis

[kussion.pdf;jsessionid=F380FD6BFE029D7A5FBE685A4490A1CD?hosts=](#) (Stand 13.02.2010)

[89] Wissenschaftliche Informationen Grandio Flow Cuxhaven:
[http://www.voco.de/de/products/_products/grandio_flow/WI_DE_GrandioFlow_Rheologie.pdf](#) (Stand 13.02.2010)

[90] Thermogravimetrie, HS Merseburg: [http://www.hs-merseburg.de/~troedel/Kunststoffchemie%20\(M\)/MC%20II-5%20Thermogravimetrie.pdf](#) (Stand 15.03.09)

9. Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1: Ehrenstein, G.W, Riedel, G, Trawiel, P, Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag München Wien, 2003.
- Abb. 2: Ehrenstein, G.W, Riedel, G, Trawiel, P, Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag München Wien, 2003.
- Abb. 3: Ehrenstein, G.W, Riedel, G, Trawiel, P, Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag München Wien, 2003.
- Abb. 4: http://www.netzsch-thermal-analysis.com/data/produkte/3_technische_daten_1.jpg
- Abb. 5: erstellt mit Proteus® - Software für die Thermische Analyse – NETZSCH
- Abb. 6: <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/glas.htm>
- Abb. 7: Steinhaus J, *Untersuchung der Reaktionskinetik von Photopolymeren im Dentalbereich*, Diplomarbeit FH Bonn-Rhein-Sieg 2003, http://fb05.fh-bonn-rheinsieg.de/img/anna_/projekte/Dentalmassen/Funktionsprinzip_DSC_DMA_DEA.pdf
- Abb. 8: Ehrenstein, G.W, Riedel, G, Trawiel, P, Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag München Wien, 2003.
- Abb. 9: Steinhaus J, *Untersuchung der Reaktionskinetik von Photopolymeren im Dentalbereich*, Diplomarbeit FH Bonn-Rhein-Sieg 2003, http://fb05.fh-bonn-rheinsieg.de/img/anna_/projekte/Dentalmassen/Funktionsprinzip_DSC_DMA_DEA.pdf
- Abb. 10: http://www.netzsch-thermal-analysis.com/data/produkte/3_technische_daten_1.jpg
- Abb. 11: Steinhaus J, *Untersuchung der Reaktionskinetik von Photopolymeren im Dentalbereich*, Diplomarbeit FH Bonn-Rhein-Sieg 2003, http://fb05.fh-bonn-rheinsieg.de/img/anna_/projekte/Dentalmassen/Funktionsprinzip_DSC_DMA_DEA.pdf
- Abb. 12: Steinhaus J, *Untersuchung der Reaktionskinetik von Photopolymeren im Dentalbereich*, Diplomarbeit FH Bonn-Rhein-Sieg 2003, http://fb05.fh-bonn-rheinsieg.de/img/anna_/projekte/Dentalmassen/Funktionsprinzip_DSC_DMA_DEA.pdf
- Abb. 13: Ehrenstein, G.W, Riedel, G, Trawiel, P, Praxis der Thermischen Analyse von

- Kunststoffen, Carl Hanser Verlag München Wien, 2003.
- Abb. 14: Ehrenstein, G.W, Riedel, G, Trawiel, P, Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag München Wien, 2003.
- Abb. 15: Ehrenstein, G.W, Riedel, G, Trawiel, P, Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag München Wien, 2003.
- Abb. 16: Ehrenstein, G.W, Riedel, G, Trawiel, P, Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag München Wien, 2003.
- Abb. 17: <http://www.haerterei-lohoff.de/prufungen.html>
- Abb. 18: Eichner K, Kappert H: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, 7. unveränderte Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart- New York, 2000.
- Abb. 19: Eichner K, Kappert H: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, 7. unveränderte Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart- New York, 2000.
- Abb. 20: Eichner K, Kappert H: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, 7. unveränderte Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart- New York, 2000.
- Abb. 21 Eichner K, Kappert H: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, 7. unveränderte Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart- New York, 2000.
- Abb. 22: Eichner K, Kappert H: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, 7. unveränderte Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart- New York, 2000.
- Abb. 23: Eichner K, Kappert H: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, 7. unveränderte Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart- New York, 2000.
- Abb. 24: Hellwig E., Klimek J., Attin T.: Einführung in die Zahnerhaltung, 5. Auflage, Deutscher Zahnärzteverlag, 2009.
- Abb. 25: Eichner K, Kappert H: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, 7. unveränderte Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart- New York, 2000.
- Abb. 26: Eichner K, Kappert H: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, 7. unveränderte Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart- New York, 2000.
- Abb. 27: Eichner K, Kappert H: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, 7. unveränderte Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart- New York, 2000.
- Abb. 28: http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000003580/02_kapitel2.pdf;jsessionid=B18A272BA023118319E141E023843447?hosts=
- Abb. 29: Ferrance JL, Current Trends in dental Composites, Crit. Rev. Oral Biol. Med., 6 (1995) 302.
- Abb. 30: <http://web.uni-marburg.de/zahnmedizin/papers/MATERIALCOMP3-30.gif>

- Abb. 31: Eigene Bearbeitung
- Abb. 32: Krüger, Sören, Untersuchung der Polymerisationsschrumpfung und Quellung moderner Seitenzahnkomposite in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit, Dissertation Universität Düsseldorf, 2009.
- Abb. 33: Krüger, Sören, Untersuchung der Polymerisationsschrumpfung und Quellung moderner Seitenzahnkomposite in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit, Dissertation Universität Düsseldorf, 2009.
- Abb. 34: http://solutions.3mdeutschland.de/3MContentRetrievalAPI/BlobServlet?locale=de_DE&lmd=1204200126000&assetId=1180596611302&assetType=MMM_Image&blobAttribute=ImageFile
- Abb. 35: http://solutions.3mdeutschland.de/3MContentRetrievalAPI/BlobServlet?locale=de_DE&lmd=1204200126000&assetId=1180596611302&assetType=MMM_Image&blobAttribute=ImageFile
- Abb. 36: http://www.ormocer.de/fhg/Images/ormocere-d-klein_tcm262-87798.gif
- Abb. 37: erstellt mit Proteus® - Software für die Thermische Analyse – NETZSCH (Version 4.8.5, 01.02.2008)
- Abb. 38: erstellt mit Proteus® - Software für die Thermische Analyse – NETZSCH (Version 4.8.5, 01.02.2008)
- Abb. 39: erstellt mit Proteus® - Software für die Thermische Analyse – NETZSCH (Version 4.8.5, 01.02.2008)
- Abb. 40: erstellt mit Proteus® - Software für die Thermische Analyse – NETZSCH (Version 4.8.5, 01.02.2008)
- Abb. 41: erstellt mit Proteus® - Software für die Thermische Analyse – NETZSCH (Version 4.8.5, 01.02.2008)
- Abb. 42: erstellt mit Proteus® - Software für die Thermische Analyse – NETZSCH (Version 4.8.5, 01.02.2008)
- Abb. 43: erstellt mit Proteus® - Software für die Thermische Analyse – NETZSCH (Version 4.8.5, 01.02.2008)
- Abb. 44: erstellt mit PASW® Statistics 18, SPSS Inc (Version 18.0.0, 30.07.2009)
- Abb. 45: erstellt mit PASW® Statistics 18, SPSS Inc (Version 18.0.0, 30.07.2009)
- Abb. 46: erstellt mit PASW® Statistics 18, SPSS Inc (Version 18.0.0, 30.07.2009)
- Abb. 47: erstellt mit PASW® Statistics 18, SPSS Inc (Version 18.0.0, 30.07.2009)
- Abb. 48: erstellt mit PASW® Statistics 18, SPSS Inc (Version 18.0.0, 30.07.2009)
- Abb. 49: erstellt mit PASW® Statistics 18, SPSS Inc (Version 18.0.0, 30.07.2009)

- Abb. 50: erstellt mit PASW® Statistics 18, SPSS Inc (Version 18.0.0, 30.07.2009)
- Abb. 51: erstellt mit PASW® Statistics 18, SPSS Inc (Version 18.0.0, 30.07.2009)
- Abb. 52: erstellt mit PASW® Statistics 18, SPSS Inc (Version 18.0.0, 30.07.2009)
- Abb. 53: erstellt mit PASW® Statistics 18, SPSS Inc (Version 18.0.0, 30.07.2009)
- Abb. 54: erstellt mit PASW® Statistics 18, SPSS Inc (Version 18.0.0, 30.07.2009)
- Abb. 55: erstellt mit PASW® Statistics 18, SPSS Inc (Version 18.0.0, 30.07.2009)
- Abb. 56: erstellt mit PASW® Statistics 18, SPSS Inc (Version 18.0.0, 30.07.2009)
- Abb. 57: erstellt mit PASW® Statistics 18, SPSS Inc (Version 18.0.0, 30.07.2009)
- Abb. 58: erstellt mit PASW® Statistics 18, SPSS Inc (Version 18.0.0, 30.07.2009)
- Abb. 59: erstellt mit PASW® Statistics 18, SPSS Inc (Version 18.0.0, 30.07.2009)
- Abb. 60: REM-Aufnahme Si150 (30.03.2011)
- Abb. 61: REM-Aufnahme Si50 (30.03.2011)
- Abb. 62: REM-Aufnahme Si40 (30.03.2011)
- Abb. 63: REM-Aufnahme Ba-Al-B-Silikat (30.03.2011)
- Abb. 64: REM-Aufnahme Ksil (30.03.2011)
- Abb. 65: REM-Aufnahme Kunsil (30.03.2011)

10. Abkürzungen

BHT Butylhydroxitoluol

PMMA Polymethylmethacrylat

BisGMA Bisphenol-A-Glycidyl-Methacrylat

DWDK Dynamische-Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie

DLDK Dynamische-Leistungs-Differenz-Kalorimetrie

TEGDMA Triethylendimethacrylat

DDK Dynamische-Differenz-Kalorimetrie

UDMA Urethandimethacrylat

DMA Dynamisch-Mechanische Analyse

TOA Thermooptische Analyse

DEA Dielektrische Analyse

TA Thermische Analyse

DSC Differential Scanning Calorimetry

UV- Licht Ultraviolettes Licht (1-380nm)

TG Thermogravimetrie

Tg Glasübergangstemperatur

i.d.R. in der Regel

i.A. im Allgemeinen

sog. sogenannt

z.B. zum Beispiel

Abb. Abbildung

Tab. Tabelle

MW Mittelwert

LP Lichtpolymerisation

n. nicht

11. Danksagung

Herrn Professor Dr. Gerhard Handel möchte ich für die Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit sehr herzlich danken sowie für die gute prothetische Ausbildung in meiner Studienzeit in Regensburg.

Besonders danken möchte ich weiterhin Herrn Dr. Ing. Martin Rosentritt für die Betreuung bei dieser Arbeit, seinen immer geduldigen Rat und die tatkräftige Unterstützung bei jedem noch so kleinen Problem.

Mein Dank gebührt weiterhin dem ganzen prothetischen Forschungsteam, die mir alle Geräte geduldig erklärt haben und bei Störungen der Geräte immer sofort zur Stelle waren.

Als Letztes möchte ich meinem Vater Dr. Reinhard Proske für das Motivieren und unermüdliche Korrigieren von Rechtschreibfehlern danken.