

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

# Untersuchungen über das Reaktionsverhalten von zahnärztlichen Werkstoffen

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Zahnmedizin

der  
Fakultät für Medizin  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
Ramona Theurer

2012



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

# Untersuchungen über das Reaktionsverhalten von zahnärztlichen Werkstoffen

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Zahnmedizin

der  
Fakultät für Medizin  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
Ramona Theurer

2012

Dekan: Prof. Dr. Dr. Torsten E. Reichert

1. Berichterstatter: PD Dr. Dipl.-Ing. Martin Rosentritt

2. Berichterstatter: PD Dr. Andreas Faltermeier

Tag der mündlichen Prüfung: 25.01.2013

Meinem Ehemann gewidmet

Hinweis:

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

---

# Inhaltsverzeichnis

---

1	Einleitung	1
2	Werkstoffkundliche Grundlagen	4
2.1	Anforderungen an Füllungsmaterialien . . . . .	4
2.2	Aufbau der Komposite . . . . .	5
2.2.1	Organische Komponente . . . . .	6
2.2.2	Anorganische Komponente . . . . .	14
2.2.3	Verbindungsagentien der anorganischen und organischen Komponenten . . . . .	19
2.3	Aufbau der Hybridkomposite . . . . .	21
2.4	Aufbau der Kompomere . . . . .	22
2.5	Aufbau der Ormocere . . . . .	24
2.6	Aufbau der Silorane . . . . .	26
3	Polymerisationsreaktion	29
4	Grundlagen der Dynamische Differenzkalorimetrie	36
4.1	Anwendungen und Begriffserläuterungen . . . . .	37
4.1.1	Spezifische Wärme . . . . .	39
4.1.2	Schmelztemperatur . . . . .	40
4.1.3	Glasübergangstemperatur . . . . .	42
4.1.4	Reaktionskinetik . . . . .	45
4.1.5	Spezifische Wärmekapazität . . . . .	47
4.1.6	Reinheitsanalyse . . . . .	48
4.2	Messprinzipien . . . . .	48
4.2.1	Dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie (DWDK) . . . . .	49
4.2.2	Dynamische Leistungsdifferenzkalorimetrie (DLDK) . . . . .	49
4.3	Simultane Applikationen . . . . .	50

5	Material und Methode	51
5.1	Aufgabenstellung . . . . .	51
5.2	Versuchsdesign im Überblick . . . . .	51
5.3	Verwendete Materialien und Geräte . . . . .	52
5.4	Versuchsaufbau . . . . .	57
5.5	Probenvorbereitung . . . . .	57
5.6	Messung . . . . .	58
5.7	Erklärung der Messkurven anhand eines Beispiels . . . . .	59
5.8	Exemplarische Darstellung der Messergebnisse . . . . .	60
6	Ergebnisse	62
6.1	Polymerisationswärme (heat) hoch visköse Proben (20/40/60s im std- Modus) . . . . .	62
6.2	Polymerisationswärme (heat) niedrig visköse Proben (20/40/60s im std- Modus) . . . . .	65
6.3	Polymerisationszeit (time) hoch visköse Proben (20/40/60s im std- Modus) . . . . .	67
6.4	Polymerisationszeit (time) niedrig visköse Proben (20/40/60s im std- Modus) . . . . .	69
6.5	Polymerisationstemperatur (temperature) hoch visköse Proben (20/40/60s im std- Modus) . . . . .	71
6.6	Polymerisationstemperatur (temperature) niedrig visköse Proben (20/40/60s im std- Modus) . . . . .	74
6.7	Wärmestrom (heatflow) hoch visköse Proben (20/40/60s im std- Modus) . . . . .	75
6.8	Wärmestrom (heatflow) niedrig visköse Proben (20/40/60s im std- Modus) . . . . .	78
6.9	Polymerisationswärme (heat) hoch visköse Proben (40s im std-/med-/exp- Modus) . . . . .	80
6.10	Polymerisationswärme (heat) niedrig visköse Proben (40s im std-/med-/exp- Modus) . . . . .	82
6.11	Polymerisationszeit (time) hoch visköse Proben (40s im std-/med-/exp- Modus) . . . . .	84
6.12	Polymerisationszeit (time) niedrig visköse Proben (40s im std-/med-/exp- Modus) . . . . .	87

6.13	Polymerisationstemperatur (temperature) hoch visköse Proben (40s im std-/med-/exp- Modus)	88
6.14	Polymerisationstemperatur (temperature) niedrig visköse Proben (40s im std-/med-/exp- Modus)	90
6.15	Wärmestrom (heatflow) hoch visköse Proben (40s im std-/med-/exp- Modus)	92
6.16	Wärmestrom (heatflow) niedrig visköse Proben (40s im std-/med-/exp- Modus)	94
6.17	Monomerproben nach Polymerisation für jeweils 40s im std- Modus . . . . .	96
6.17.1	Polymerisationswärme (heat) . . . . .	96
6.17.2	Polymerisationszeit (time) . . . . .	97
6.17.3	Polymerisationstemperatur (temperature) . . . . .	98
6.17.4	Wärmestrom (heatflow) . . . . .	99
7	Diskussion . . . . .	101
7.1	Zur Methodik . . . . .	101
7.2	Zu den statischen und isothermen Versuchen . . . . .	102
7.3	Zur Ergebnisanalyse . . . . .	103
7.3.1	Versuchsreihe 20s/40s/60s im std- Modus . . . . .	104
7.3.2	Zusammenhang zwischen Polymerisationswärme, -zeit, -temperatur und Wärmestrom (20s/40s/60s std- Modus) . . . . .	115
7.3.3	Versuchsreihe std-/med-/exp- Modus 40s . . . . .	120
7.3.4	Zusammenhang zwischen Polymerisationswärme, -zeit, -temperatur und Wärmestrom (40s std-/med-/exp- Modus) . . . . .	128
7.3.5	Einfluss der Monomere auf die getesteten Kunststoffe . . . . .	133
8	Zusammenfassung . . . . .	136
9	Literaturverzeichnis . . . . .	139
10	Abbildungsverzeichnis . . . . .	151
11	Tabellenverzeichnis . . . . .	155
12	Abkürzungsverzeichnis . . . . .	156
13	Symbolverzeichnis . . . . .	158

## Inhaltsverzeichnis

---

Danksagung	161
Anhang	162

# KAPITEL 1

---

## Einleitung

---

Heutzutage stehen zahlreiche Materialien zur Verfügung, um kariös bedingte sowie durch Trauma erlittene Zahnhartsubstanzdefekte zu restaurieren. Der Wunsch nach zahnfarbenen, ästhetisch ansprechenden, biokompatiblen und lang haltenden Restaurierungen rückt dabei immer mehr in den Vordergrund. Vor allem in den sichtbaren Bereichen ist zahnfarbener Ersatz unabdingbar. Keramik und Kompositkunststoffe sind die klassischen Materialien die in diesen Fällen Anwendung finden. Doch auch in den Seitenzahnbereichen erfreuen sich die eben genannten Füllwerkstoffe immer größerer Beliebtheit und verdrängen das altbewährte Füllmaterial Amalgam.

Da nun für viele Patienten neben den ästhetischen Aspekten auch die damit verbundenen Kosten nicht unerheblich sind, haben Kompositkunststoffe einen hohen Stellenwert in der zahnärztlichen Versorgung eingenommen. Allerdings soll die etwas günstigere Variante ebenfalls mechanisch belastbar, biokompatibel und gute Dauergebrauchseigenschaften haben. Die Lebensdauer einer solchen Kunststoffversorgung hängt u. a. von ihrer Verarbeitung ab. Je einfacher die Verarbeitbarkeit des Werkstoffes ist, umso weniger Fehler schleichen sich beim Umgang mit diesem ein und die Langlebigkeit ist somit ebenfalls gewährleistet. Die Anforderungen an Kunststoffe in der Zahnmedizin sind also besonders hoch.

Der Vorteil gegenüber Restaurierungen mit Materialien, die über Retentionen am Zahn haften, liegt darin, dass bei den Präparationen für die Versorgung mit Kunststoffen i. A. weniger Zahnhartsubstanz geopfert werden muss. Die Haftung erfolgt über einen adhäsiven Verbund. Dabei wird die Kavität vorbehandelt und mit einem Spezialkleber benetzt. Die Füllmasse ist zunächst plastisch und wird, nachdem die ursprüngliche Zahnform wieder hergestellt wurde, durch eine UV-Lampe ausgehärtet.

Nachteilig dabei sind, im Gegensatz zu den herkömmlichen Füllungsmaterialien, der Volumenverlust während des Polymerisationsvorganges sowie die eher geringe Endhärte. Durch die Schwindung des Kunststoffs während der Vernetzung entstehen innere Spannungen. Diese können zu einem Versagen des adhäsiven Verbundes zwischen Kavität und Zahnfüllungsmaterial führen. Endhärte und Schwindung sind gleichermaßen vom Vernetzungsgrad abhängig. Deswegen ergibt sich zwingend ein Kompromiss zwischen dem Erreichen größtmöglicher Härte und einem noch erträglichen Maß an Schwindung.

Die Füllmasse in einer Schichttechnik in die Kavität einzubringen, ist eine gute Möglichkeit Zwischenräume, die durch Schwindung entstanden sind, aufzufüllen. Weiterhin wird dadurch gewährleistet, dass eine ausreichende UV-Dosis auch die untersten Zonen der jeweiligen Schicht erreicht. Diese Technik ist allerdings sehr zeitaufwendig und somit ist eine werkstoffliche Lösung dieser Problematik wünschenswert.

Eine Möglichkeit beide eben genannte Effekte positiv zu beeinflussen ist, das geeignete Verhältnis zwischen den einzelnen Bestandteilen der zahnärztlichen Kompositkunststoffe herauszufinden. Ein anderer Weg, die Anwendung dieser Füllungsmaterialien zu optimieren, liegt in einem verbesserten Verständnis der Vernetzungsprozesse während des Polymerisationsvorganges. Die Vernetzung von niedermolekularen Kunststoffverbindungen zu einem großen stabilen Netzwerk (Polymer) wird als Aushärtung eines Komposit verstanden.

Zur Charakterisierung von dentalen Kunststoffen werden häufig Methoden angewandt, die unzureichende Informationen darüber liefern, wie die Aushärtungsreaktion im Detail abläuft. Sie dienen eher dazu, die mechanischen Eigenschaften zu beschreiben, nachdem der Kunststoff bereits abgebunden hat, wie z.B. der Abrasionstest, die Härteprüfung sowie Druck- und Biegeversuche.

Diese untersuchten Materialeigenschaften sind jedoch das Ergebnis einer komplexen chemischen Reaktion. Deren Ablauf kann sowohl durch die Rezeptur des Materials als auch durch dessen Verarbeitung stark beeinflusst werden. Möchte man gewisse Eigenschaften eines Kunststoffsystems ändern, so ist es notwendig, bereits während der Aushärtung den Vernetzungsvorgang genau charakterisieren zu können. Zu diesem Zweck ist es sinnvoll, Analysemethoden anzuwenden, die den Aushärtungsprozess mitverfolgen.

Absicht dieser Doktorarbeit war es, das Abbindeverhalten von kommerziellen zahnärztlichen Kompositwerkstoffen mittels Wärmestromkalorimetrie (DSC) grundlegend zu charakterisieren.

# KAPITEL 2

---

## Werkstoffkundliche Grundlagen

---

Bereits vor etwa einem halben Jahrhundert setzte Dr. Michael G. Buonocore mit der Beschreibung der Schmelzätzung in der Adhäsivtechnik einen Meilenstein. Allerdings hat es viele Jahre gebraucht bis Komposite auch als Füllmaterial im Seitenzahnbereich allgemeine Akzeptanz erlangten, was vor allem mit den vielen Anforderungen zusammenhängt, die ein solches Material erfüllen muss.

### 2.1 Anforderungen an Füllungsmaterialien

Neben den allgemeinen Anforderungen, wie beispielsweise ein geringes toxikologisches Risiko, eine schnelle und leichte Verarbeitung, Biokompatibilität, Ästhetik und eine geringe Techniksensibilität, müssen Komposite auch bestimmte physikalische und chemische Kriterien erfüllen, um den Ansprüchen in der Mundhöhle zu genügen. Dazu gehören eine geringe Polymerisationsschrumpfung sowie geringe Wasserlöslichkeit aber auch eine geringe Wasseraufnahme. Außerdem müssen die Stoffe eine hohe Abrasions-, Druck- und Biegefestigkeit, Dimensionsstabilität, ein zahnähnliches E-Modul und Frakturresistenz aufweisen, um v. a. im Seitenzahnbereich Kaukräften von durchschnittlichen 50 N bis zu Kraftspitzen von etwa 500 N standhalten zu können, und das bei über 240000 Kauphasen pro Jahr [Kre90]. Des Weiteren sollten die Füllungsmaterialien eine geringe elektrische und thermische Leitfähigkeit besitzen, gut polierbar und frakturresistent sein. Die klinischen Anforderungen müssen dabei selbstverständlich ebenfalls berücksichtigt werden, wie u. a. Röntgenopazität, Fluoridabgabe und die Kombinierbarkeit der Komposite mit Bondingmaterialien.

Die nachfolgende Tabelle zeigt auf, welche Verwendungsmöglichkeiten von Kompositen, Kompomeren, Hybrid-Ionomeren und Glasionomerzementen es heutzutage bereits gibt.

Sie verdeutlicht ebenfalls, wie häufig mittlerweile diese dentalen Stoffe eingesetzt werden können und wieso es daher so wichtig war und immer noch ist Aufbau, Struktur und Reaktionsmechanismen der einzelnen Bestandteile immer besser zu analysieren und zu verstehen.

Typ	Verwendungsmöglichkeiten
Universal-Komposit	Klasse I, II, III, IV, V, Patienten mit geringerem Kariesrisiko
Mikrogefülltes Komposit	Klasse III, IV
Nanogefülltes Komposit	Klasse I, II, III, IV, V
Stopfbares Komposit	Klasse I, II (auch mod)
Fließfähiges Komposit	Zervikale Läsionen, pädiatrische Restaurationen, kleine, gering belastete Restaurationen
Labor-Komposit	Klasse II, dreigliedrige Brücke (mit Faserverstärkung)
Kompomer	Zervikale Läsionen, Klasse III, V, Milchzähne, Klasse I, II, Restaurationen bei Kindern, Sandwich-Technik (Klasse II), Patienten mit mittlerem Kariesrisiko
Hybrid-Ionomer	Zervikale Läsionen, Klasse III, V, Milchzähne, Klasse-I-Restaurationen bei Kindern, Sandwich-Technik (Klasse II), Patienten mit hohem Kariesrisiko
Glasionomerzement	Zervikale Läsionen, Klasse-V-Restaurationen bei Erwachsenen, denen Ästhetik weniger wichtig ist, Patienten mit hohem Kariesrisiko

**Tabelle 2.1:** Verwendungsmöglichkeiten von Kompositen, Kompomeren, Hybrid-Ionomeren und Glasionomerzementen [Cra06]

## 2.2 Aufbau der Komposite

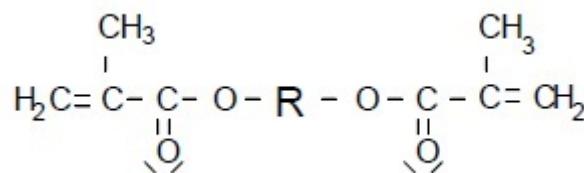
In der Zahnmedizin versteht man unter Kompositen zahnfarbene, plastische Werkstoffe. Sie werden aus einer anorganischen und organischen Komponente zusammengesetzt. Der Verbund zwischen diesen beiden Komponenten kommt durch ein „Kopplungsagens“ zustande. Nachdem das Material in die zu füllende Kavität eingebracht oder auf ein Verblendgerüst aufgebracht worden ist, kann es durch Energiezufuhr (Wärme, Licht) chemisch aushärteten [Hel99].

Dabei handelt es sich bei den anorganischen Komponenten hauptsächlich um Gläser, Quarze, Glaskeramiken und Silikate, bei den organischen um Initiatoren, Inhibitoren,

Co-Initiatoren, Monomere, Co-Monomere und Additiva wie beispielsweise Pigmente, Weichmacher und Photostabilisatoren. Silanverbindungen dienen als Kopplungsagens.

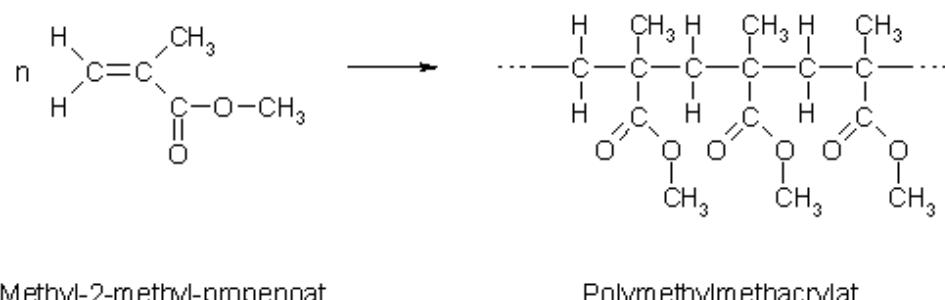
### 2.2.1 Organische Komponente

Wenn man sich die chemische Strukturformel der Monomere, die in der Zahnmedizin als Bestandteil der Composite Verwendung finden, genauer ansieht, dann erkennt man, dass es sich hauptsächlich um bifunktionelle Methacrylate (MA) handelt. Das hierbei organische Zwischenglied ( $R$ ) besteht beispielsweise aus Urethanpräpolymere, Polyether, aliphatischen Ketten oder aromatischen Ringen [Bat85a][Hel06]. Die Methacrylsäureesterreste weisen relativ gute physikalische Eigenschaften auf, besitzen eine hohe Reaktivität und sind in jedem Fall toxikologisch unbedenklicher als reine Methacrylate [Dom88][Men90]. Für die mechanischen Eigenschaften wie Schrumpfung, Wasseraufnahme, Viskosität und Polymerisationsgrad ist der organische Rest mitverantwortlich [Hel99].



**Abbildung 2.1:** Strukturformel eines bifunktionellen MA

Anfangs wurden in der Zahnmedizin kalthärtende ungefüllte Kunststoffe, z.B. Methylmethacrylate (MMA), eingesetzt. Die Monomerbausteine der Matrix, die ungesättigt und mehrfunktionell sind, werden während dem Polymerisationsvorgang zu Polymehrketten verknüpft. Dabei entstehen Polymethylmethacrylate (PMMA).

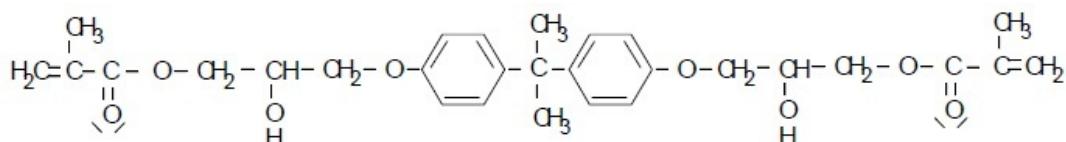


**Abbildung 2.2:** chemische Reaktion zur Entstehung des PMMA

Diese ersten Füllungsmaterialien auf PMMA-Basis sind hauptsächlich für die Ästhetikverbesserung im Frontzahnbereich synthetisiert worden. Sie waren zwar einfach und

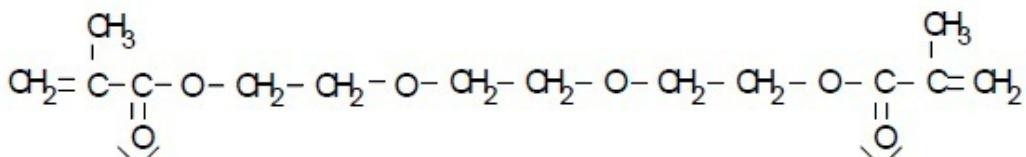
relativ kostengünstig herzustellen, hatten aber auch ihre Nachteile. Pulpentoxizität [Geu87], mangelnde Abrasionsfestigkeit [Hel99], exothermes Temperaturverhalten bei intraoraler Aushärtung [Pfa53] sowie starke Schrumpfung [Bow63] sind einige dieser schlechten Materialeigenschaften, weswegen so schnell wie möglich ein Ersatz gefunden werden musste. Zunächst sollte das bis dahin herkömmlich verwendete MMA gegen einen Kunststoff, basierend auf Epoxid, ausgetauscht werden. In feuchter Umgebung härten Epoxidharze jedoch schlecht. Hinzu kommt, dass sie als toxisch eingestuft werden und somit erst recht nicht als Ersatz in Frage kommen. Daher wurden MMA- basierende Restaurationsmaterialien immer weiterentwickelt und -geforscht.

1956 gelang, mit der Synthese des bifunktionellen Monomers Bis-phenol-A-glycidylmethacrylat (Bis-GMA) durch den amerikanischen Zahnarzt Bowen, die Entwicklung moderner Komposite [Bow63]. Vorerst ist das Additionsprodukt Bis-GMA aus Bis-phenol-A, einem Epoxidharz, und der Glycidylmethacrylsäure hergestellt worden. Später dann auch aus dem Diglycidylether des Bis-phenol-A und der Methacrylsäure [Bra97][Bow65].

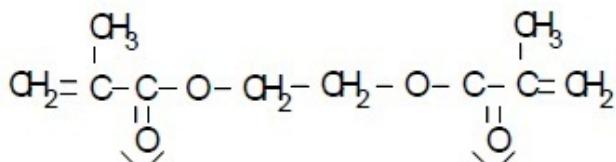


**Abbildung 2.3:** chemische Strukturformel von Bis-GMA

Bis-GMA ist ein Beispiel für hochmolekulare Monomere. Da mit steigender Molekülgröße und Molmasse der Siedepunkt stark ansteigt, verflüchtigen sich solche hochmolekularen Monomere weniger. Deswegen eignen sie sich gut zur Herstellung pastöser Kunststoffe mit langer Lagerstabilität. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass sich die Polymerisationsschrumpfung mit steigender Molmasse reduziert [Eic05]. Nachteilig ist, dass die Viskosität des Kunststoffes allein durch seine chemische Struktur schon sehr hoch ist. Die beiden zentralen Benzolringe verstärken den Mittelteil des Moleküls und die beiden OH- Gruppen gehen mit denen der angrenzenden Bis-GMA-Moleküle stabilisierende Wasserstoffbrückenbindungen ein. Mit dem Einbringen anorganischer Füllpartikel wird die Viskosität noch weiter erhöht. Damit die Anwendung dieses Kunststoffes wieder verbraucherfreundlicher wird, müssen sog. kurzkettige Verdünnungsmonomere wie beispielsweise Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) und Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) verwendet werden, welche fließfähiger sind, um die Viskosität des Kunststoffes wieder zu reduzieren. Ist die Viskosität deutlich herabgesetzt, so kann dann wiederum der Füllstoffgehalt erhöht werden [Sch05].



Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA)



Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA)

**Abbildung 2.4:** chemische Strukturformeln von Verdünnermonomeren TEGDMA und EGDMA

Da die Verdünnermonomere keine Hydroxylseitengruppen haben und zwei endständige funktionelle MA-Gruppen besitzen, ist die Ausbildung von van-der-Waals-Kräften geringer. Somit ist wiederum die Diffusionsfähigkeit der Moleküle gesteigert. Vergleicht man die beiden analog strukturierten Monomere miteinander, so ist auffällig, dass die Molekülkette von TEGDMA länger als die von EGDMA und damit auch der Abstand der MA-Gruppen zueinander dementsprechend größer ist. Dies hat zur Folge, dass auch die Reaktivität und Konversionsrate beim TEGDMA höher ist als beim EGDMA. Mit der Verringerung der Viskosität der Matrix steigt die Dichte der polymerisationsfähigen Doppelbindungen und nimmt das Molekulargewicht der Moleküle ab. Das hat wiederum den Nachteil zur Folge, dass die Polymerisationsschrumpfung ansteigt [Ell07].

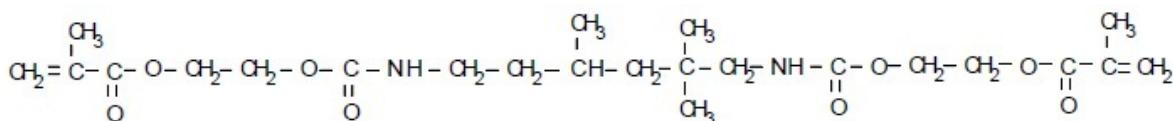
Der Abstand der Monomer-moleküle misst etwa 4 Å. Während der Polymerisation erhöht sich die Dichte, so dass sich der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen verringert und nur noch ca. 1.9 Å beträgt. Es kommt zu einer Volumenabnahme [Rou87]. In nachfolgender Tabelle sind diesbezüglich einige Werte aufgelistet.

Monomer	Volumenkontraktion %
Methylmethacrylat	21
Bis-GMA	5
Triethylenglycoldimethacrylat	13
Ethylenglycoldimethacrylat	16
Füllungskomposite	2,6 – 4,8

**Tabelle 2.2:** Polymerisationsschrumpfung einiger Methacrylate [Eic05]

Die Volumenschrumpfung kann anfangs, solange sich das Material in einem Prä-Gel-Zustand befindet, noch durch Fließvorgänge ausgeglichen werden. Wenn der Gelpunkt jedoch überschritten ist, ist kein Spannungsausgleich durch Nachfließen mehr möglich, da sich das Netzwerk währenddessen zu stark verdichtet. Innere Spannungen, die im Post-Gel-Zustand entstehen führen letztendlich zur Randspaltbildung.

1974 synthetisierten Forster und Walker zum ersten Mal das aliphatische Dimethacrylat Urethandimethacrylat (UDMA). Sie ließen dabei Hydroxyalkylmethacrylat mit aliphatischem Diisocyanat reagieren. Das dabei entstehende bifunktionelle, niedrig visköse Molekül UDMA ersetzt immer häufiger in modernen Feinpartikel-Hybridkompositen teilweise oder ganz das altbewährte Bis-GMA. Aufgrund der niedrigeren Viskosität, können UDMA-Derivate unverdünnt als dentale Monomere eingesetzt [Hop04] und der Füllstoffanteil kann auf bis zu 85 Gew.-% erhöht werden [Bra97].



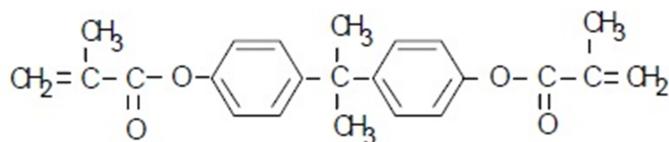
**Abbildung 2.5:** chemische Strukturformel des Urethandimethacrylat (UDMA)

Diese Polymerketten besitzen eine höhere Festigkeit und Flexibilität als das Bowmen-Monomer, da die Strukturformel von UDMA im Gegensatz zum Bis-GMA keine Phenylgruppen hat. Spannungen zwischen dem Komposit und der Kavitätenwand sollen durch die hygrokopische Expansion, der alle Monomersysteme mit einem Wert von 0,002 bis 0,06% unterliegen, reduziert werden. Das lässt sich damit erklären, dass alle Monomersysteme wegen der polaren Natur der Dimethacrylatkunststoffe aus dem umgebenden Milieu Wasser absorbieren [Peu97]. Nach Wasseraufnahme nimmt das

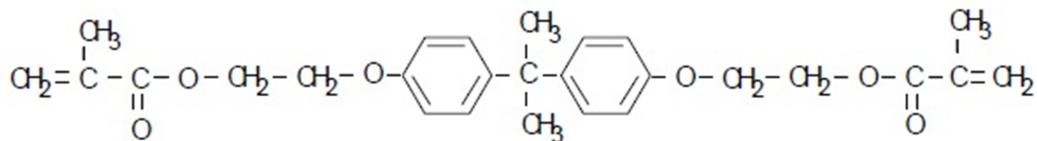
Volumen in folgender Reihenfolge zu: Bis-GMA>UDMA>TEGDMA [Sid08].

Ob diese Volumenzunahme der Polymerisationsschrumpfung entgegenwirken kann, ist noch umstritten. Dieser Vorgang schwächt aber gleichzeitig die Kunststoffmatrix, was wiederum zur Folge hat, dass es zum hydrolytischen Abbau der Silanisierungsschicht zwischen Matrix und Füller kommt. Dadurch werden mechanische Eigenschaften (z.B. Verschleißbeständigkeit) reduziert.

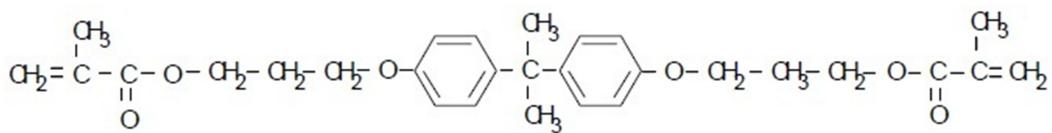
Des Weiteren versuchte man den hydrolytischen Abbau nach Wasseraufnahme und die Viskosität wegen den Wasserstoffbrückenbindungen zu vermindern, indem man u. a. die Hydroxylgruppen des Bis-GMA eliminiert hat [Bra97]. Dabei entstanden die so genannten hydroxylfreien Moleküle 2,2-Bis-4-(3-Methacryloyl)phenylpropan, 2,2-Bis-4-(3-Methacryloxyethoxy)phenylpropan und 2,2-Bis-4-(3-Methacryloxypropoxy)phenylpropan, auch unter den Abkürzungen Bis-MA, Bis-EMA und Bis-PMA bekannt. UDMA besitzt ebenfalls keine Hydroxylseitengruppen.



2,2-Bis-4-(3-Methacryloyl)phenylpropan (Bis-MA)



2,2-Bis-4-(3-Methacryloxyethoxy)phenylpropan (Bis-EMA)



2,2-Bis-4-(3-Methacryloxypropoxy)phenylpropan (Bis-PMA)

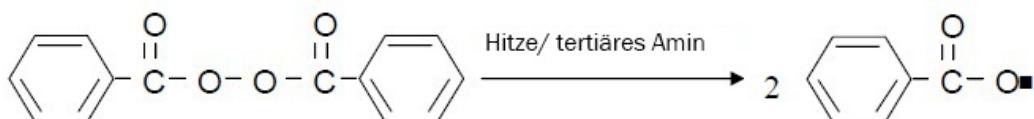
**Abbildung 2.6:** Strukturformeln der hydroxylfreien Moleküle Bis-MA, Bis-EMA und Bis-PMA

Neben den Monomeren zählen Initiatoren, Inhibitoren und auch Akzeleratoren, wie Eingangs bereits erwähnt wurde, ebenfalls zu den organischen Komponenten eines

Komposites. Bei den Initiatoren handelt es sich um reaktionsfreudige Matrixbestandteile. Werden sie chemophysikalisch aktiviert, dann zerfallen sie in Radikale und reagieren mit den Doppelbindungen der Monomere. Dabei verknüpfen sie diese zu dreidimensional vernetzten, langen Polymerketten. Initiatoren sind also sehr reaktionsfreudig, was vor allem für die vollständige Aushärtung (Polymerisationsgrad, Konversionsgrad der Doppelbindungen) entscheidend ist [Hel06]. Es gibt unterschiedliche Arten von Initiatoren, z.B. für die Selbsthärtung (Autopolymerisation bzw. Kalthärtung), für die Heißhärtung und für die Lichthärtung (Photopolymerisation bzw. -härtung).

Wie der Name schon sagt, polymerisieren kalthärtende Kunststoffe nach dem Vermischen der Produktkomponenten bei Raumtemperatur, heißhärtende Kunststoffe polymerisieren unter Hitzeeinwirkung (z.B. im Wärmeschrank oder in kochendem Wasser) und die Lichthärtenden beim Bestrahlen mit Licht einer bestimmten Wellenlänge [Eic05].

Ein typischer Vertreter der Heißhärtung ist Dibenzoylperoxid (DBPO). Es wird nicht nur für alle heißhärtenden Prothesenkunststoffe eingesetzt, sondern findet auch bei chemisch härtenden Systemen seine Anwendung. Das Dibenzoylperoxid zerfällt unter Hitzeeinwirkung (Heißhärtung) oder Anwesenheit eines tertiären Amins als Akzelerator (chemische Härtung) in zwei gleiche Radikale [Vio86]. Diese greifen dann die Doppelbindungen der Monomer moleküle an. Mit dem Öffnen der Doppelbindungen des Monomer moleküls beginnt die Polymerisationsreaktion [Eic96]. Nachteilig ist, dass bei diesem System zwei Pasten angemischt werden müssen, wobei Luftblasen eingeschlossen werden können, welche wiederum die Konversionsrate und Abrasionsfestigkeit verringern. Die dadurch entstehenden Poren fördern außerdem exogene Verfärbungen [Hel99]. Damit Porositäten vermieden werden, wird bei einigen heißhärtenden Systemen unter Druck polymerisiert [Hop04].



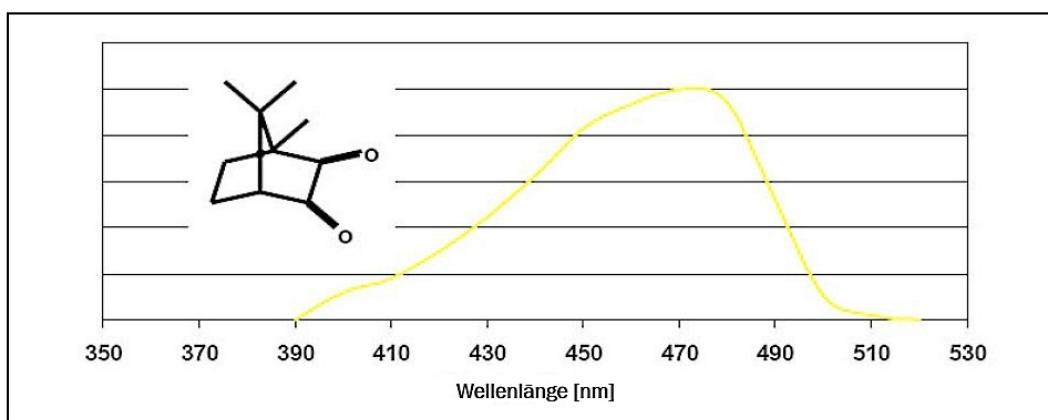
**Abbildung 2.7:** Zerfall des Dibenzoylperoxids in zwei Radikale

Während die Katalysatorpaste bei autopolymerisierenden Systemen (chemisch härtende Komposite) den Initiator in Form von beispielsweise aliphatischen Azoverbindungen, Benzpinakole, Persäuren oder Peroxide (oft Benzoylperoxide = BPO oder auch Hydroperoxide) enthält, ist in der Basispaste ein tertiäres Amin als Akzelerator (= Koinitiatorm

vorhanden [Bra97]. Neben dem Zwei-Pastensystem ist auch ein Pulver-Flüssigkeitssystem möglich. Initiator und Akzelerator dürfen erst unmittelbar vor Gebrauch gemischt und müssen bei selbsthärtenden Systemen bis dahin getrennt aufbewahrt werden [Cra06].

Durch die 1973 auf den Markt eingeführten UV- lichthärtenden Materialien wurde die Verarbeitung erheblich erleichtert [Buo73] und Fehler beim Anmischen konnten somit weitestgehend reduziert werden. Allerdings brachte das Einkomponentenmaterial nicht nur Erleichterungen mit sich. Zu Anfang stand man nämlich vor einem neuen Problem, da die Durchhärtungstiefe maximal 2,5 mm betrug. Mittels neuer Initiatoren, die bereits im sichtbaren Wellenbereich aktiviert werden können und dank stärkerer Halogenlampen, lichtemittierender Dioden (LED-Lampen) sowie neuartiger Laser- und Plasmalampen konnten jedoch bald Durchhärtungstiefen von bis zu 4 mm und mehr erreicht und somit dem neuen Problem entgegengewirkt werden [Rei79][JP08].

Ein solch neuartiger Initiator ist das am meisten verwendete  $\alpha$ -Diketon Campherchinon.



**Abbildung 2.8:** Molekularstruktur und Absorptionsspektrum von Campherchinon [Völ05]

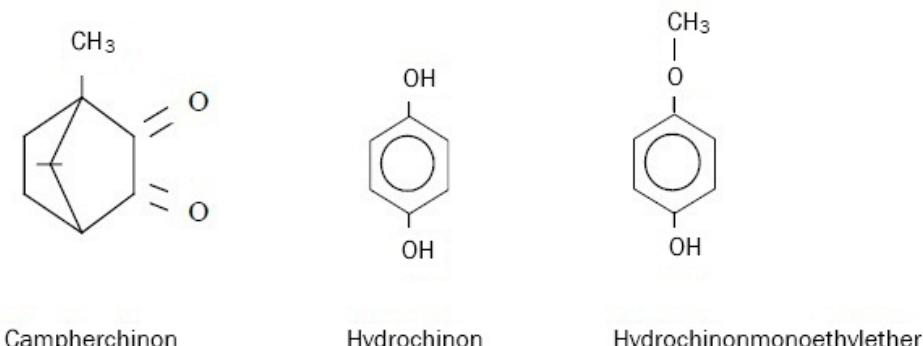
Campherchinon wird bereits durch Licht einer Wellenlänge von etwa 470 nm aktiviert [Wir93]. Da es bei dieser Wellenlänge am meisten Licht absorbiert, ist es gelb. Deshalb weisen die meisten lichthärtenden Komposite vor der Polymerisation einen Gelbstich auf. Allerdings geht dieser während der Polymerisation nahezu gänzlich verloren [Hop04].

Als reduzierendes Agens dient hierbei ebenfalls ein tertiäres Amin oder Phosphin, wie in der Basispaste des chemisch härtenden Zweikomponentenmaterials. Der dabei entstehende angeregte Komplex zerfällt in Radikale und startet die Vernetzungsreaktion [Hel99]. Der Polymerisationsgrad der Doppelbindungen hängt entscheidend von der Reaktivität der Radikale ab, d. h. dass die Initiatoren für den Umsetzungsgrad der Polymerisation

verantwortlich sind.

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Kompositen werden zum größten Teil mittels der Konversationsrate bestimmt [Fer86]. Es ist von großer Bedeutung, dass soviel Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen während dem Polymerisationsvorgang reagieren als möglich, da ungesättigte Kohlenstoffverbindungen die Matrix der Komposite negativ beeinflussen können (z.B. Anstieg der Anfälligkeit gegenüber Abbaureaktionen). Reduktion der Verschleißbeständigkeit und die Bildung von Abbauprodukten wie Formaldehyd oder Methacrylatsäure sowie deren Freisetzung sind die Folgen [Fer94][Oys88]. Nur wenn alle Kunststoffsichten ausgehärtet werden, können optimale Materialeigenschaften erreicht werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass an der frei erhärtenden Oberfläche die Polymerisation durch Sauerstoffeinwirkung bis zu einer Schichttiefe von bis zu 100 µm gestört wird [Fin76]. Diese sog. Sauerstoffinhibition kann verhindert werden, wenn die richtigen Schutzmaßnahmen, zu denen Überschussabtragung, die Verwendung von Schutzgas oder Gel gehören können, getroffen werden [Rei78][Van82].

Neben der Aktivierung der Lichtaushärtung ist es ebenso wichtig, eine vorzeitige Polymerisationsreaktion zu verhindern. Zu diesem Zweck werden Stabilisatoren oder Inhibitoren eingesetzt. Sie verlangsamen nicht nur die Härtungsreaktion sondern sorgen auch gleichzeitig für eine bessere Lagerfähigkeit der Komposite, da sie bereits mit vorzeitig entstehenden Radikalen reagieren. Dies hat zur Folge, dass dabei energiearme und demzufolge stabilere Radikale entstehen, die nicht mehr weiterreagieren können. Inhibitoren fungieren demnach also als Radikalfänger [Eic05][Hel06]. Als solche Stabilisatoren eignen sich beispielsweise manch sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinonmonoethylether, Hydrochinon, Antioxidantien wie Eugenol oder Butylhydroxytoluol (BHT).



**Abbildung 2.9:** Strukturformeln von Campherchinon, Hydrochinon und Hydrochinonmonoethylether

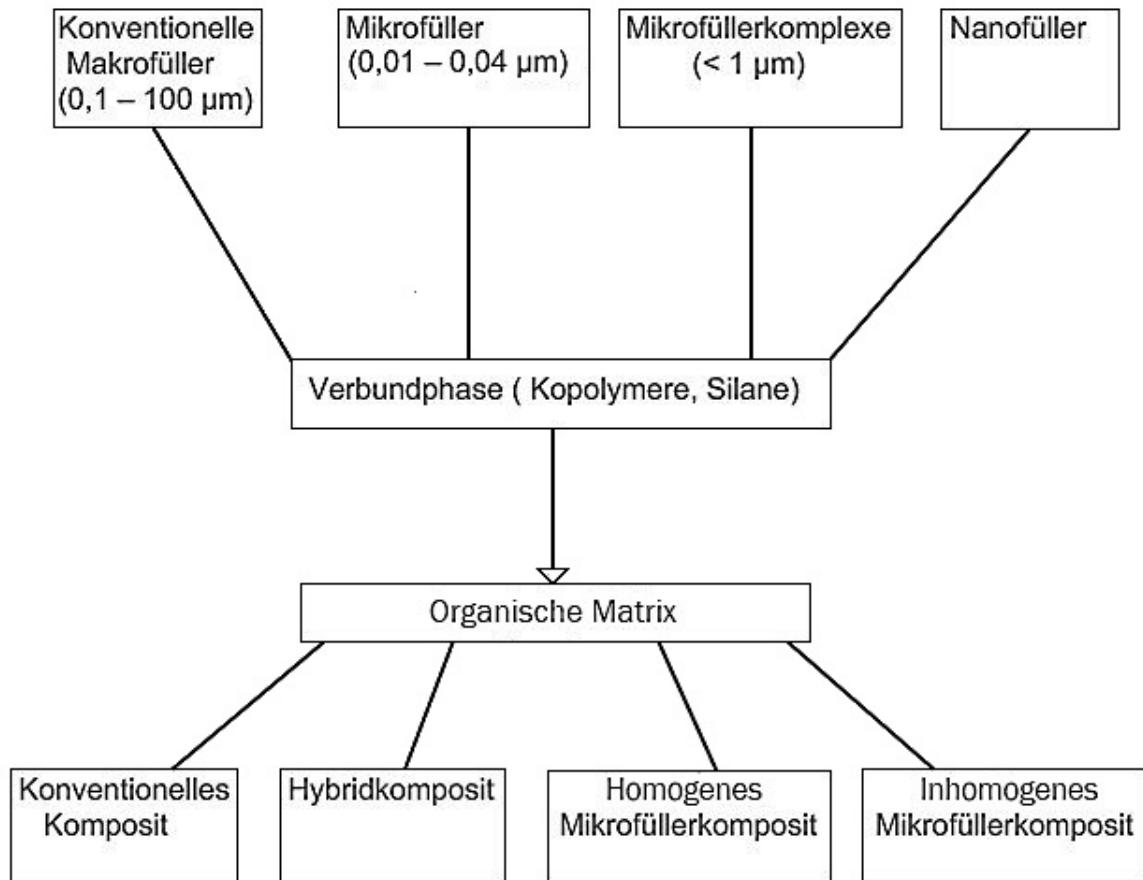
Letzten Endes lässt sich sagen, dass lichthärtende Produkte meistens einkomponentig sind, bei normalem Umgebungslicht sehr lange Verarbeitungszeiten haben und sehr farb- und lagerstabil sind [Eic05].

Organische und anorganische Pigmentzusätze wie Titan- oder Eisenoxide, die heute hauptsächlich ihre Anwendung finden, bestimmen die Farbgebung der Komposite. Als optische Aufheller werden den Kunststoffen fluoreszierende Agentien, überwiegend Metallverbindungen und weniger Erden, beigemengt, um den Füllungsmaterialien eine dem natürlichen Zahn ähnliche Fluoreszenz zu verleihen. Damit gelbliche Verfärbungen, durch UV- oder Tageslicht, vermieden werden können, müssen sog. Photostabilisatoren wie Hydroxymethylphenylbenzotriazol, Phenylsalizylat und Hydroxymethoxybenzophenon, verwendet werden. Sie besitzen die Eigenschaft, UV-Licht zu absorbieren und dieses in Wärme umzuwandeln. Dies wird durch ihre besondere chemische Struktur, die aus aromatischen Ringstrukturen und konjugierten Doppelbindungssystemen besteht, ermöglicht [Vio86].

### 2.2.2 Anorganische Komponente

Komposite werden in der Regel nach der Größe und Art ihrer Füllkörper eingeteilt [Lut83]. Gläser, Siliziumdioxide und Quarze sind die Hauptbestandteile dieser Füllstoffe. Ihnen werden außerdem noch Metalloxide zugesetzt (z.B.  $ZnO$ ,  $Li_2O$  oder  $Al_2O_3$ ). Die Teilchengrößen können zwischen 1 - 100  $\mu m$  betragen. Mittlerweile lassen sich aber noch viel feinere Teilchen herstellen. Hierbei können die Größen zwischen 2 - 4 nm variieren. Außerdem besteht auch die Möglichkeit, Zwischenformen herzustellen [Pow92].

Die nachstehende Abbildung soll einen Überblick über die Einteilung der Komposite nach der Größe der Füllkörper schaffen.



**Abbildung 2.10:** Kompositeinteilung (modif. nach [Lut83])

Viele Materialeigenschaften der Komposite werden durch die Füllstoffe beeinflusst, wie beispielsweise die Abrasions-, Zug- und Druckfestigkeit sowie deren chemische Beständigkeit. Sie sind daher ein wesentlicher Bestandteil der Komposite [Bra97][Men90]. Füllstoffgröße, -verteilung und -menge spielen für die physikalisch-chemischen Eigenschaften eine große Rolle [Vio86]. Man versucht mit der Verwendung von Füllstoffen die Polymerisationsschrumpfung und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu senken. Mit der Beimengung anorganischer Füllkörper mit unterschiedlicher Korngröße möchte man den Verschleiß der Komposite unterbinden. Die mechanische Belastung soll dabei von der schwächeren und weicheren Kunststoffmatrix auf die belastbarere Matrix der Füllstoffe übertragen werden. Des Weiteren werden durch den Füllgehalt die optischen Qualitäten und die Verarbeitungseigenschaften der Werkstoffe besonders stark beeinflusst [Mit95].

Man unterscheidet unter anderem Makro- von Mikrofüllern. Die letzteren besitzen eine Kornfeinheit von weniger als 0,1 µm. Im Durchschnitt liegt sie bei 0,01 - 0,04 µm. Die kleineren Füllpartikel haben eine höhere Packungsdichte. Somit wird eine höhere

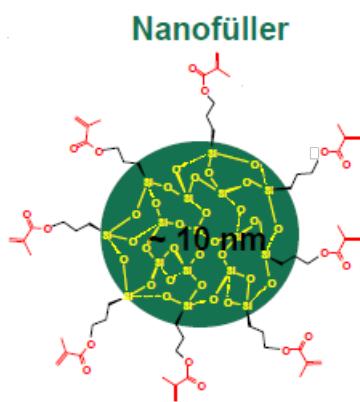
Druckfestigkeit erreicht und man erhält Vorteile im Verschleißverhalten. Allerdings sind gleichzeitig häufig ein niedrigeres E-Modul und eine geringere Biegefestigkeit feststellbar [Cal88]. Mikrofüller Komposite erzielen eine bessere Ästhetik. Sie bestehen hauptsächlich aus hochdispersen und kleinstteiligen  $\text{SiO}_2$ - Partikeln [Eic05]. Zur Röntgenopazitätssteigerung werden ihnen häufig hochatomige Elemente zugesetzt (z.B. Zirkonium, Zink oder Strontium).

Der Anteil direkt beigefügter, homogener Füllkörper wurde maximal zu 50% beigemengt. Das liegt daran, dass die extrem reduzierte Füllergröße eine starke Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Füllpartikel bedingte. Die Viskosität des Materials wurde dadurch enorm gesteigert und der praktische Umgang der Materialien bei der Verarbeitung erschwert. Dies führte zur Entwicklung inhomogener Mikrofüllerkomposite. Dadurch wurde ein Füllstoffanteil von 70 - 80% erreicht. Man zerkleinert dazu mikrogefüllte Vorpolymerisate und erhält, je nach Verfahrenstechnik, kugel- oder splitterförmige Präpolymere. Diese werden dann der Kunststoffmatrix mit weiteren Mikrofüllern der Größe 0,01 - 0,04  $\mu\text{m}$  zugesetzt. Die Viskosität erhöht sich dabei nicht, aber es kommt zu teilweise unvollständigen Bindungen zwischen der Matrix und den organischen Füllern. Die Erklärung dafür liegt darin, dass die heißpolymerisierten Füller bereits hochvernetzt sind. Eine Diffusion und Reaktion der Matrixmonomere mit noch unpolymerisierten Doppelbindungen wird dadurch wiederum erschwert und zum Teil unmöglich gemacht [Bra97].

Eine optimierte Packungsdichte der Füllkörper in der Matrix erhält man mit dem Zusatz sphärischer Füllkörper. Mechanische Eigenschaften und Polymerisationsschrumpfung werden dadurch positiv beeinflusst. Der Verbund kugelförmiger Füllkörper in der Matrix wird nicht durch mechanische Verzahnung unterstützt. Sie sind hauptsächlich über die Silanbeschichtung chemisch fixiert.

Die Oberflächentextur der Füllung wird über die Füllkörpergröße beeinflusst. Liegt die Füllkörpergröße bei 400 - 700 nm, entsprechen sie der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes und das Material kann hochglänzend poliert werden. Allerdings gibt es nur wenige Komposite, die bisher diese Bedingungen erfüllen und auch gute mechanische Eigenschaften aufweisen, was vor allem daran liegt, dass es immer schwieriger wird, die dafür erforderlich Füllkörpermenge in die Monomermatrix einzumischen, je kleiner die Füllkörper werden.

Nanofüller werden z.B. nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt. Dabei kommt es zur Bildung einer speziellen Oberflächenbeschichtung. Diese verhindert, dass sich die Primärpartikel während ihrer Entstehung aneinander anlagern können. Bei diesem Verfahren ist es allerdings auch möglich die Aggregation der Partikel zu fördern. Ab einer Größe von einem Mikrometer kann durch "Brennen" ihre Verfestigung erzielt werden. Die Nanofüller-Agglomerate werden beispielsweise von der Firma 3M ESPE als "Nanocluster" und die Nanofüller-Primärpartikel als "Nanomere" bezeichnet. Bei bestimmten Nanofüllerkompositen besteht die disperse Phase aus agglomerierten Nanoclustern (Clustergröße 0,6 bis 1,4 µm bei einer Einzelpartikelgröße von 5 bis 75 nm) und freien Nanomeren (20 bis 75 nm).



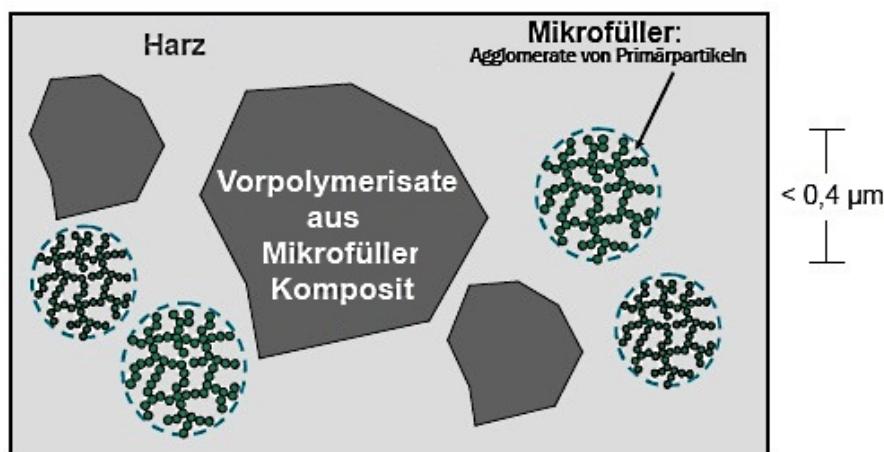
**Abbildung 2.11:** Schematische Darstellung eines Nanofüllers

Neben den Nanofüller-Primärpartikeln werden in anderen Materialien Glaskeramikfüller hinzugegeben, um den Füllgrad des Komposit zu erhöhen. Hochgefüllte Komposite haben die Vorteile, dass sie eine erhöhte Bruchfestigkeit, Oberflächenhärte und somit auch Abrasionsstabilität aufweisen. Die Polymerisationsschrumpfung wird dabei gleichzeitig vermindert. Die Nanofüller-Komposite konnten sich bereits in klinischen Studien bewähren. Es werden aber noch weitere Untersuchungen notwendig sein, um den langfristigen Erfolg dieser Materialien zu bestätigen [Ern06].

Splitterförmige Füllstoffe mit Korngrößen zwischen 0,1 und 100 µm aus gefällten Silikaten, zermahlenen Glaskeramiken, Glas oder Quarz zählen zu den Makrofüllern. Konventionelle Makrofüller haben durchschnittliche Korngrößen zwischen 1,5 und 5 µm [Hel06]. Zusätze von Stoffen wie Strontium, Barium oder Wismuth, die allesamt zu Schwermetallen gehören, dienen der Röntgenopazität. Vor allem wegen seines dem Bowen-Monomers Bis-GMA vergleichbaren Refraktionsindizes und seinen daher auch optischen Vorteilen, wird Quarz als Füllstoff gewählt.

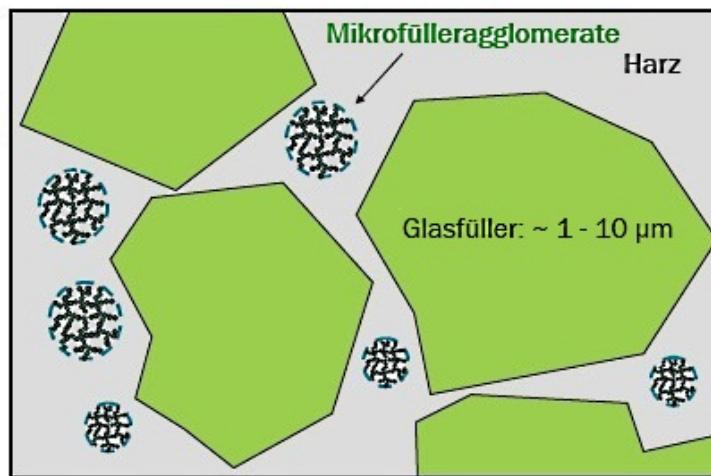
Komposite mit hohem Füllgehalt an Makrofüllern (60 - 70 Vol.-%) haben eine geringere Polymerisationsschrumpfung und Wasseraufnahme als mikrogefüllte. Außerdem besitzen sie auch einen geringen thermischen Expansionskoeffizienten. Allerdings sind solche Komposite schlecht polierbar und nicht ausreichend abrasionsstabil. Sie können daher den Anforderungen gerade im Seitenzahngebiet, wo die Anforderungen an Füllmaterialien was ihre Härte und Verschleißbeständigkeit betrifft höher sind, nicht standhalten. Mit der Einführung hochgefüllter Mikrofüller Komposite und dann auch Hybridkomposite mit feinsten Partikelgrößen erhielt man akzeptable Ergebnisse.

Mikrofüller Komposite haben sich wegen ihrer sehr guten ästhetischen Ergebnisse weiterhin bewährt und werden daher bis zum heutigen Tag (vor allem im Frontzahnbereich) angewendet. Sie enthalten nur Mikrofüller-Agglomerate einer mittleren Größe ( $d_{50}$ ) von  $< 0.4 \mu\text{m}$ . Üblicherweise werden Vorpolymerisate aus dem gleichen Mikrofüller Komposit hinzugefügt, um den Füllstoffanteil zu erhöhen.



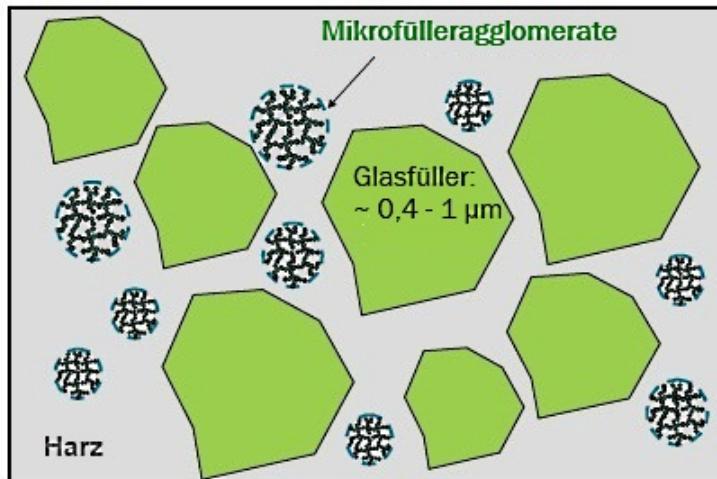
**Abbildung 2.12:** Schematische Darstellung eines mikrogefüllten Komposit

Um den Füllstoffanteil und die mechanischen Eigenschaften zu erhöhen, werden bei den Hybridkompositen neben den Mikrofüller-Agglomeraten anstelle der Vorpolymerisate Glaspartikel mit einer mittleren Füllergröße ( $d_{50}$ ) von ungefähr  $1 - 10 \mu\text{m}$  beigemengt.



**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung eines Hybridkomposit

Mikrohybridkomposite enthalten Glasfüller mit einer durchschnittlichen Füllkörpergröße ( $d_{50}$ ) von ungefähr  $0.4 - 1 \mu\text{m}$ .



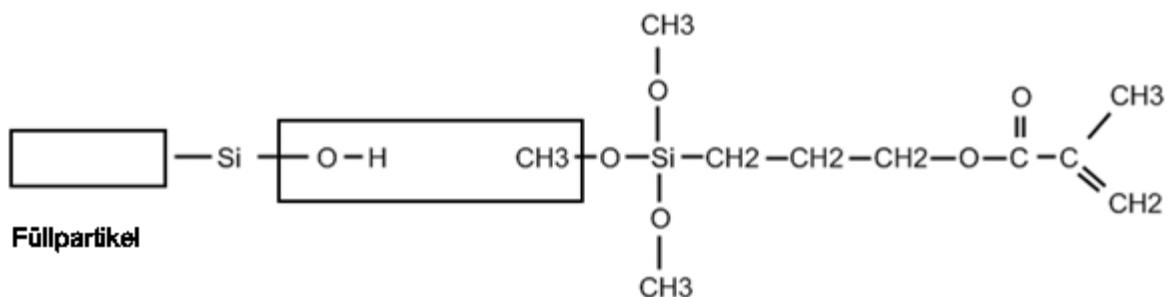
**Abbildung 2.14:** Schematische Darstellung eines Mikrohybridkomposit

### 2.2.3 Verbindungsagentien der anorganischen und organischen Komponenten

Verschiedene mechanische Retentionsmechanismen, wie die Nutzung entstandener Unterschnitte beim Sintervorgang, Oberflächenaufrauung oder das Anätzen der Partikel zur Oberflächenvergrößerung waren die ersten Versuche, die Füller in der Matrix zu

verankern, um eine schnelle Sedimentation in der Kunststoffmischung zu verhindern. Die organische Phase muss die Füllerpartikel benetzen, um eine mechanische und bzw. oder chemische Verbindung zu den Partikeln herstellen zu können. So ist eine gute Verbindung zwischen Füller und Matrix gewährleistet. Nur über ein Kopplungsagens ist die chemische Anbindung der anorganische Füllkörper an die organische Polymermatrix möglich. Dazu muss es sowohl hydrophile als auch hydrophobe Bauteile aufweisen.

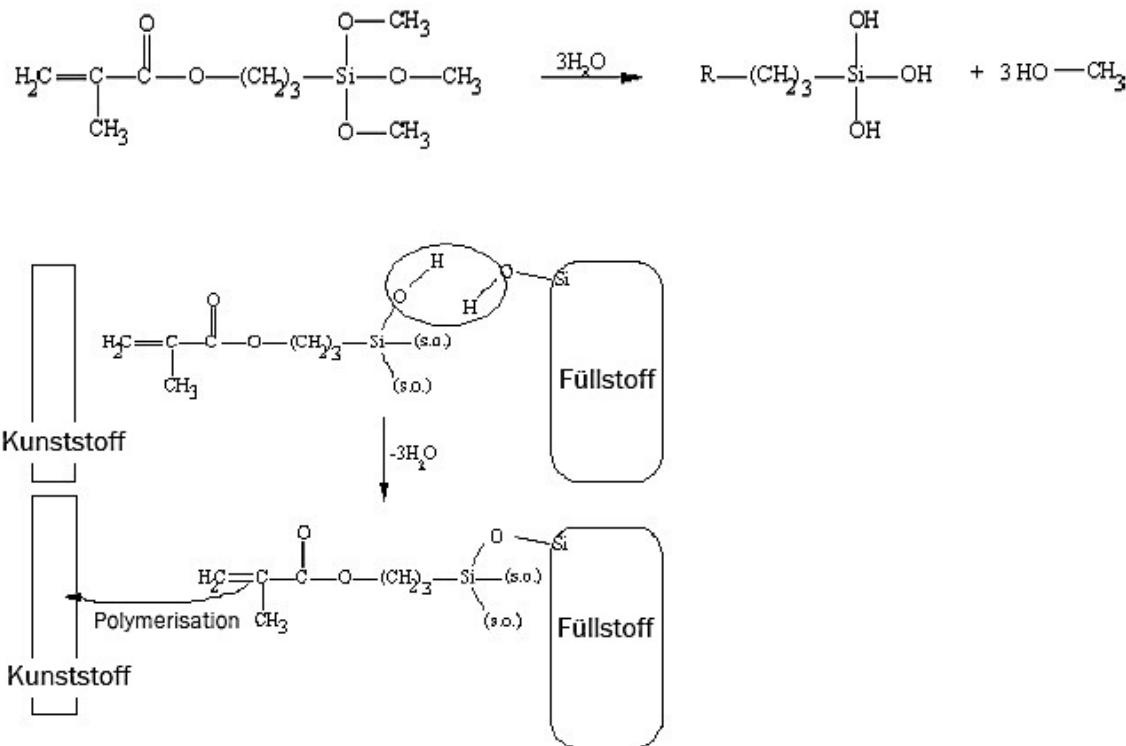
Monomere wie Bis-GMA sind hydrophob. Die Oberflächen der Füllkörper haben im wässrigen Milieu SiOH- Gruppen und sind somit hydrophil. Deswegen werden die SiOH- Oberflächen nicht ausreichend durch die Bis-GMA-Moleküle benetzt. Wenn man nun aber die Füllerpartikel mit einem trifunktionellen Organosilan behandelt, dann hydrophiliert die hydrophile SiOH- Oberfläche und adaptiert durch eine Esterreaktion chemisch an den Füllstoff über Si-O- Bindungen. Als ein solches trifunktionelles Organosilan eignet sich beispielsweise 3-Methacryloxypropyltrimethoxsilanol (MPS).



**Abbildung 2.15:** Reaktion des bifunktionellen Haftvermittlers MPS

Zunächst wird bei dieser Silanisierungsreaktion das Silan zum Silanol hydrolysiert. Über bestimmte Verteilungsarten wird dann das Silanol auf den anorganischen Füllstoff aufgebracht. Durch eine Wärmebehandlung wird Wasser abgespalten und zwischen der Füllstoffoberfläche und dem Silanol werden kovalente Sauerstoffbrückenbindungen aufgebaut [Bow63]. Das Silan kann in das Polymergeflecht eingebunden werden, da endständige freie Methacrylatgruppen des MPS-Moleküls mit dem Matrixkunststoff wiederum kovalente Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen eingehen können.

Die eben beschriebenen Vorgänge beeinflussen die mechanischen Eigenschaften erheblich, insbesondere die Zug- und Abrasionsfestigkeit der Komposite. Hydrolytische Abbauvorgänge werden in ihrer Beständigkeit erhöht [Bea95].



**Abbildung 2.16:** Mögliche Silanisierung [Sch08a]

## 2.3 Aufbau der Hybridkomposite

Hybridkomposite bestehen aus Mikro- und Makrofüller, wobei es sich bei ersteren um feinstteiliges  $\text{SiO}_2$  und beim letzteren um Quarze handelt. Der Gesamtfüllgehalt beträgt in etwa 85%. Davon sind wiederum ca. 10 - 15 Gew.-% Mikro- und 85 - 90 Gew.-% Makrofüller. Die mechanische Abrasionsstabilität eines Makrofüllers und die Eigenschaften des ästhetischen Glanzes eines Mikrofüllerkompositos sollen mit dieser Kombination miteinander verbunden werden.

Zusätzlich zu Kompakten Gläsern werden auch Fasern sowie poröse und ionenfreisetzende Füllkörper verwendet. Die Rheologie des Füllmaterials soll durch poröse Gläser begünstigt werden. Gleichzeitig zeigen aber solche Materialien eine herabgesetzte mechanische Festigkeit. Dies führt unter anderem zu ermüdungsbedingten Randfrakturen. Fluoridionen werden durch ionenfreisetzende Füllkörper, abhängig vom pH-Wert, abgegeben, was eine Progression möglicher Sekundärkaries hemmen soll. Die Polymerisationsschrumpfung bleibt weiterhin problematisch bei der Verwendung lichthärtender Kompositmaterialien. Zurzeit steht die Einbindung von Nanofüllkörpern im Vordergrund, um hochgefüllte schrumpfungsarme Materialien zu produzieren.

Bisher weisen moderne Kleinstpartikelhybride (Makrofüller < 2 µm) hervorragende physikalisch-chemische Eigenschaften wie einen geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten, reduzierte Wasseraufnahme und Polymerisationsschrumpfung sowie eine höhere Druckfestigkeit auf. Außerdem haben sie gute Oberflächeneigenschaften [Ger85]. Dies lässt sie auch für den Einsatz im okklusal belasteten Seitenzahnbereich geeignet erscheinen.

## 2.4 Aufbau der Kompomere

Folgende Tabelle soll zunächst einen Überblick von der chemischen Zusammensetzung der Kompomere schaffen.

Anorganische Füllstoffe	- Füller aus der Komposittechnologie - Aluminium- Fluorsilikatgläser
Organische Matrix	- Dicarbonsäure (Säure- Base- Reaktion) mit polymerisationsfähigen Doppelbindungen (Methacrylatgruppen) - Monomer mit freien Doppelbindungen (UDMA, ggf. weitere typische Kompositmonomere)
Additiva	- Pigmente - Photoinitiatoren (Campherchinon) - Stabilisatoren

**Tabelle 2.3:** chemische Zusammensetzung der Kompomere

Anfang des Jahres 1994 wurden Kompomere erstmals eingeführt. Sie wurden zu Beginn auch zum Teil Kompoionomer genannt und stellen eine Gruppe der Einkomponentenmaterialien dar, die sich aus Glasionomerzement-Komponenten und polyalkensäure-modifizierte Komposite zusammensetzen. Sie sollen somit sowohl die Vorteile von Glasionomerzementen als auch die Vorzüge von Kompositen vereinigen.

Kompomere besitzen, genauso wie Hybridkomposite, einen hohen Füllstoffanteil von bis zu 80 Gew.-% mit Partikelgrößen zwischen 0,1 und 10 µm [Hel06]. Im Allgemeinen setzt sich dieser aus dispersen Siliziumdioxidpartikeln und zum Teil aus silanisierten Fluorsilikatgläsern oder anderen Füllkörpern wie Strontium- und Ytterbiumfluorid zusammen [Eic05]. Durch den Zusatz von Amidfluorid im zugehörigen Primer und der Erhöhung des Anteils fluoridhaltiger Füllkörper wurden Verbesserungen bezüglich der Fluoridfreisetzung

erzielt, was zu einer verminderten Sekundärkariesrate führen soll [Hic97][Ern11].

Mit den neu eingeführten amphiphilen, adhäsionsfördernden Matrixmonomeren soll durch die Dicarbonsäuregruppen für den Verbund an die reaktiven Gläser und an die Zahnhartsubstanz sowie über die polymerisierbaren Methacrylatgruppen für die Anknüpfung an die Kompositmatrix gesorgt werden. Der Anteil der Matrixbestandteile ist bei den modernen Feinpartikelhybridkompositen, im Vergleich zu den Kompomeren, geringer.

Kompomere enthalten vor dem Abbinden kein Wasser. Die Säure-Base-Reaktion über die Carboxylatgruppen der modifizierten Monomere kann aber erst nach Wasseraufnahme des Materials stattfinden. Aus dieser Notwendigkeit kam unter den Zahnärzten schnell der Irrglaube auf, dass Kompomere "feuchtigkeitstoleranter" seien und daher eine speichelgeflutete Kavität während des Verlegens des Füllstoffs kein Problem sei. Der Werkstoff muss allerdings während der radikalischen Polymerisation, die durch Lichtzufuhr eingeleitet wird, vor Wasserzutritt geschützt werden. Erst während dem sekundären Härtungsmechanismus der beschriebenen Säure-Base-Reaktion wird Wasser als Katalysator benötigt. Das soll allerdings nach dem Legen, durch Feuchtigkeitsaufnahme aus der Mundhöhle, in das Material gelangen. Während der ersten fünf Minuten beträgt die Polymerisationsschrumpfung etwa 2 - 3 Vol.-%. Das Material quillt anschließend wegen der Wasseraufnahme während der Liegedauer im Mund. Ob dadurch die Schrumpfung ausgeglichen wird kann nicht bestätigt werden [Peu97][Ern11].

Werkstoffkundliche Analysen ergaben ähnliche mechanische Werte wie für die modernen Füllungskomposite [Hic97].

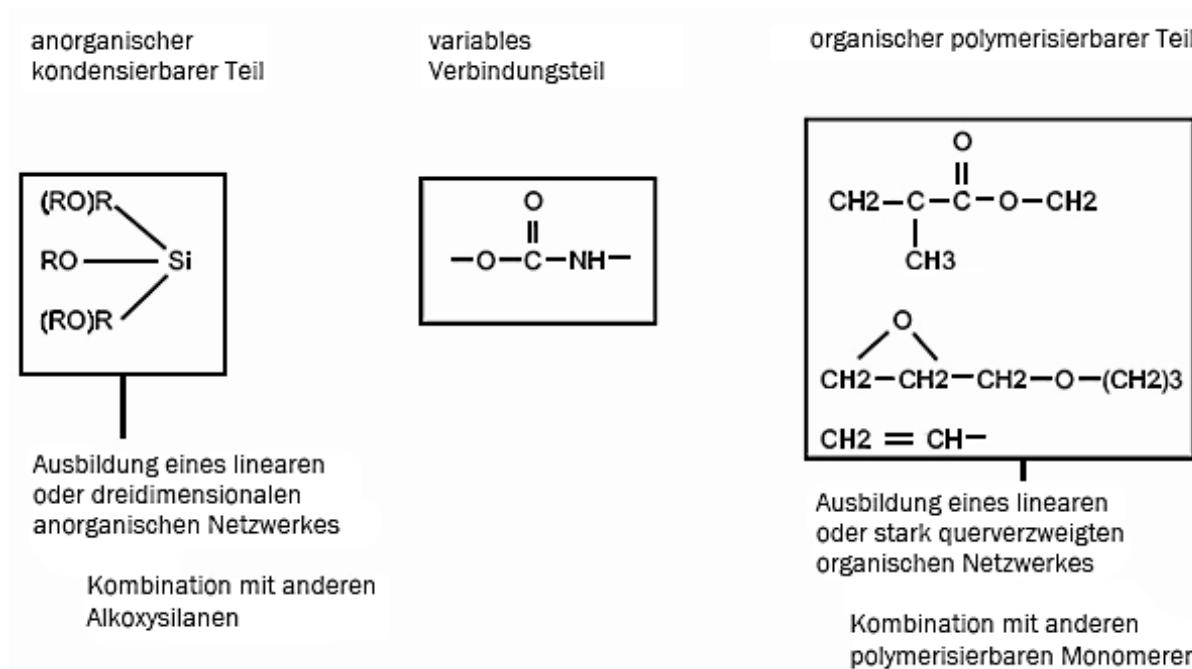
	Mikrofüllerkomposit	Hybridkomposit	Kompomer
Biegefestigkeit (MPa)	40 - 90	100 - 145	90 - 125
Dentinhaftung (MPa)	12 - 25	12 - 25	12 - 22
Druckfestigkeit (MPa)	350 - 500	280 - 480	200 - 260
E- Modul (GPa)	3 - 7	10 - 25	5 - 8
Schmelzhaftung (MPa)	18 - 25	20 - 28	14 - 22
Vickershärte (kg/mm <sup>2</sup> )	50 - 60	70 - 130	50 - 60
Zugfestigkeit (MPa)	35 - 45	35 - 60	35 - 40

**Tabelle 2.4:** physikalisch-chemische Eigenschaften nach [Hic97] und [Hel06]

Kompositähnliche Ergebnisse können, was die farbliche Adaption und die Oberflächenbearbeitung sowie die Biege- und Zugfestigkeit betrifft, erzielt werden [Att96]. Bei okklusionstragenden Füllungen weisen jedoch Kompomere eine geringere Abrasionsfestigkeit und niedrigere Druckfestigkeit auf [Hic97]. Vor allem in biegebeanspruchten Kavitäten, welche dentinbegrenzt und der Klasse V nach Black sind, ergab das Randverhalten zufriedenstellende Resultate [Loh97]. Kompomere werden heute hauptsächlich in der Kinderzahnheilkunde eingesetzt, sind aber sogar für den Kaudruck belasteten Seitenzahnbereich freigegeben [Ern11].

## 2.5 Aufbau der Ormocere

1998 kam mit einem Produkt der Degussa Hüls AG (Definite®) für die restaurative Zahnheilkunde der erste Vertreter dieser neuen Materialklasse auf den Markt. Ormocere waren schon vorher seit Jahren erfolgreich unter anderem in der Kunststoffveredelung, Mikrosystemtechnik, Korrosions- und Funktionsbeschichtung und in der Elektronik vertreten. Auch als kratzfeste, hochresistente Schutzbeschichtungen wurden sie bereits eingesetzt. Dann wurden die industriellen Ormocere zusammen mit Partnern der Dentalindustrie vom Fraunhofer-Institut für Silikatforschung, Würzburg weiterentwickelt und modifiziert. Fließfähige Ormocere sind als Bonding für Brackets in der Kieferorthopädie geeignet [Vic07].



**Abbildung 2.17:** Der chemische Aufbau von Ormoceren in einer schematischen Darstellung [Wol92][Man99]

Werkstoffkundlich können Dentalormocere (organically modified ceramics = Ormocere®) zwischen organischen und anorganischen Polymeren eingeordnet werden. Durch den Einsatz modifizierter Matrixbausteine unterscheiden sie sich von den klassischen Kompositen. Prinzipiell leitet sich der Matrixaufbau von der Netzstruktur des Kieselglases mit Si-O-Si- Bindungen ab [Wol94], in das teilweise Si-C- Bindungen eingebaut werden. Über ein vernetzbares kurzes Verbindungssegment wird an die Polysiloxane der Matrix ein polykondensierter organischer Anteil gebunden [Wol92]. Durch die organische Veränderung der Silanmoleküle wird das anorganische Rückgrat funktionalisiert. Die polymerisationsfähigen (Meth-)acrylatgruppen können mittels Lichtzufuhr radikalische Reaktionen durchlaufen und ergeben dann dreidimensionale Verbundpolymere, die sog. Ormocere.

Zusätzlich sind bei dentalen Ormoceren, in deren kreuzvernetzte organische und anorganische Netzwerkmatrix, Füllerpartikel inkorporiert. Das Füllkörpersystem wird nach photochemischer Aktivierung mit einer chemischen Verbundphase an die Matrix gekoppelt und entspricht weitgehend dem moderner Hybridkomposite.

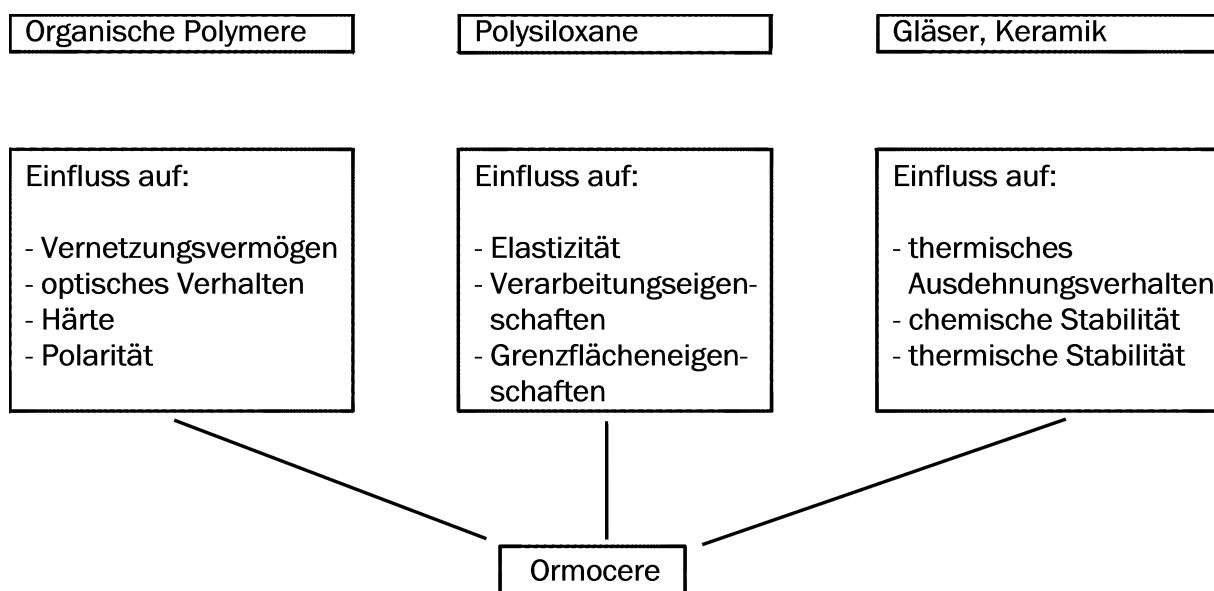
Erste Prototypen der Ormocere für den zahnärztlichen Anwendungsbereich, die mit Füllkörpern von bis zu 79 Gew.-% versetzt wurden, wiesen mit einem Elastizitätsmodul von 10 - 17 GPa wesentlich bessere Werte als verfügbare Komposite auf. Deren durchschnittliches E-Modul liegt bei etwa 10 GPa [Wol94]. Die E-Moduli der Zahnhartsubstanzen Schmelz und Dentin liegen vergleichsweise bei ca. 84 GPa bzw. 18 GPa.

Die Biokompatibilität der organischen Matrix der Kompomere sowie der Komposite ist wegen der potentiellen Abgabe von Restmonomeren nicht ganz unbedenklich. Da ist das Schädigungspotential der Ormocere höchstwahrscheinlich geringer zu bewerten, weil insbesondere die allergenen Methacrylate fest an die Struktur der Ormocermatrix gebunden sind. Nichtsdestotrotz kann es nicht völlig ausgeschlossen werden. Somit sind auch Ormocere, nicht als die Lösung für Patienten mit Allergien gegen Kompositbestandteile anzusehen. Da die Matrixstruktur aus konventionellen organischen ( $\text{CH}_2$ -Gruppen) sowie anorganischen (Si-O-Ketten) Komponenten besteht und auch Reaktivverdünner und Photopolymerisationsinitiatoren vorhanden sind, ist noch ausreichend potenziell allergenes Material in der Matrix vorhanden. Deswegen ist eine dermatologische Abklärung auch hier nach wie vor sinnvoll [Ern11].

Ormocere weisen niedrige Abrasionswerte auf, was die Eignung dieser Materialklasse

als Füllungsmaterial im Seitenzahnbereich unterstreicht [Bau95][Kun98][Tag04]. Eine geringe Wasseraufnahme, hohe Biegefestigkeit und geringe Schrumpfung sind weitere Vorteile [Man99]. Gegenüber herkömmlichen Feinsthybridkompositen ist die Polymerisationsschrumpfung mit 1 - 2,8% bei Ormoceren geringer. Dies wird durch die größeren Matrixmoleküle bedingt [Ger08]. Sie besitzen außerdem gute Oberflächeneigenschaften [Yap04].

Wie aus der nachfolgenden Abbildung zusammenfassend hervorgeht bestehen Ormocere also aus drei unterschiedlichen Bausteinen. Jedes dieser Elemente kann wiederum die Eigenschaften der Ormocere beeinflussen.



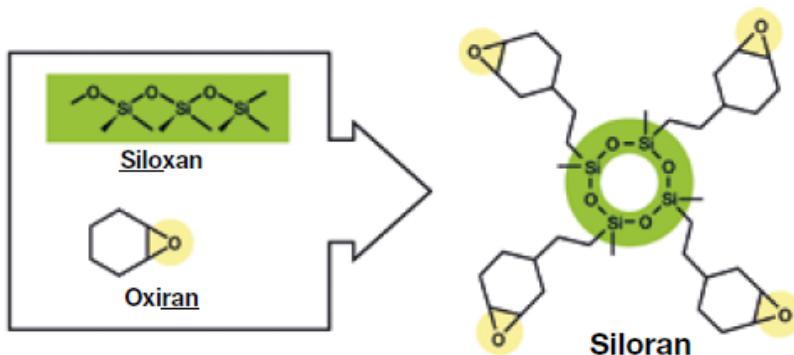
**Abbildung 2.18:** Eigenschaften der Ormocere modifiziert nach [Voc99] und [Koz02]

Mittlerweile wurde allerdings nachgewiesen, dass ein Ormocer zwar das Potenzial zur Reduktion der Polymerisationsschrumpfung hat, aber keines der am Markt befindlichen Ormocerfüllungsmaterialien dies wirklich umsetzen kann. Daher wurde die Neuentwicklung von Monomersystemen erforderlich, die beispielsweise über Ringöffnungen eine Volumenkontraktion ausgleichen [Ern11].

## 2.6 Aufbau der Silorane

Auf der Suche nach einem neuen Lösungsansatz, wie man die Polymerisationsschrumpfung minimieren könnte, entstand eine neue Materialgruppe - die Silorane. Die Namensgebung dieser Stoffklasse ergab sich durch ihre chemische Zusammensetzung aus **Siloxanen**

und **Oxiranen**. Neben der niedrigeren Schrumpfung sollen mit dieser Produktklasse auch eine längere Lichtbeständigkeit und weniger Randverfärbungen ermöglicht werden. Diese Ziele sollen erreicht werden, indem die kettenförmigen Monomere in der Kompositmatrix der Hybridkomposite durch ringförmige Monomerstrukturen der Silorane ersetzt werden. Die Siloxane verursachen die hydrophoben Eigenschaften des Materials, wodurch eine exogene Verfärbung und Wasseraufnahme reduziert werden [Ern11]. Bürgers et al. (2009) bewiesen, dass ein Zusammenhang zwischen der hydrophoben Eigenschaft von Siloranen und der dadurch geringeren bakteriellen Adhäsion von Streptokokken auf diesen Füllungsüberflächen besteht [Bür09]. Eine geringere Schrumpfung kommt durch die Oxiranringe zustande, welche allgemein die physikalischen Eigenschaften beeinflussen. Während sich die Methacrylate über Radikale miteinander verbinden, kommt es bei den Siloranen über Reaktionen der Kationen zu Vernetzungen [Ern11].



**Abbildung 2.19:** Siloranchemie

Das Photoinitiatorsystem der Silorane basiert auf drei Komponenten, zu denen ein Iodoniumsalz, das lichtabsorbierende Kampherchinon und ein Elektronendonator zählen. Zunächst wird das Kampherchinon durch das UV-Licht angeregt. Daraufhin reagiert es mit einem Elektronendonator, beispielsweise einem Amin. In einem Redoxprozess wandelt dieser dann das Iodoniumsalz in ein saures Kation um, welches die ringförmigen Monomerstrukturen der Oxirane auflöst. Da dieser Prozess der Ringöffnung während der Polymerisation geschieht, wird die Polymerisationsschrumpfung dabei teilweise kompensiert [Zim10]. Silorane gehören wegen dieser Vernetzungsart zur chemischen Gruppe der ringöffnenden Epoxide [Gär06].

Das experimentelle Siloran - Füllungsmaterial Hermes (3M Espe, Seefeld, D.) war in dieser Arbeit das einzige seiner Stoffklasse. Hermes war ein noch nicht kommerziell verfügbares lichthärtendes Füllungsmaterial und zeigte im Vergleich mit neuen und etablierten niedrigschrumpfenden Kompositen in einer Studie von Schattenberg et al. (2007) den geringsten Polymerisationsstress nach 24 Stunden [Sch07][ESP08]. Laut Ernst et al. (2004)

und Weinmann et al. (2005) gelingt Hermes durch Ringöffnung der Monomere während der Polymerisation die Reduktion der Polymerisationsschrumpfung auf < 1 Vol.%. Dieser Entfaltungseffekt der Monomer moleküle führt zu einer Kompensation der Volumenkontraktion und zu geringeren Kontraktionsspannungen [Ern04][Wei05][Gär06]. Kusgoz et al. (2011) verglichen in ihrer Studie auf Siloran basierende Komposite mit auf Methacrylat basierende Komposite bezüglich ihrer Aushärtetiefe, Konversionsrate, Härte und Randdichtigkeit miteinander. Die Konversionsrate und Aushärtetiefe waren bei den Siloranen etwas niedriger, daher sollten dickere Schichten beim Legen vom Behandler vermieden werden. Silorane bewiesen nichtsdestotrotz eine stabile Mundbeständigkeit bezüglich ihrer Härte und zeigten z. T. sogar eine bessere Randdichtigkeit. Demzufolge können Silorane alternativ angewandt zu Methacryl-Kompositen werden [Kus11].

Das Material Hermes entspricht dem Füllungsmaterial Filtek<sup>TM</sup> Silorane, welches seit 2008 von seinem Hersteller 3M Espe vermarktet wird. Da vorerst noch nur wenig Farben in einer Transluzenz erhältlich sind, ist die klinische Applikation auf das Seitenzahngebiet beschränkt [ESP08]. Nachteilig ist derzeit die schwache Radioopazität. Somit sind Füllungsbegrenzungen auf dem Röntgenfilm nicht klar zu erkennen. Außerdem müssen Silorane mit einem spezifischen Adhäsivsystem mit der Zahnhartsubstanz verbunden werden aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaften [Zim10]. Eine weitere Untersuchung von Buchgraber et al. (2011) zeigte auf, dass Silorane nach Politur eine durchschnittlich höhere Oberflächenrauhigkeit aufweisen als Nanofüllerkomposite [Buc11]. Hahnel et al. analysierten in einer in-vitro-Studie die Zwei-Körper Verschleißfestigkeit moderner direkter Zahnrestaurationsmaterialien. Dazu wurden u. a. auf Silorane und Ormocere basierende Zahnrestaurationsmaterialien miteinander verglichen. Die Vickershärte und das anorganische Füllstoffgewicht wurden bestimmt sowie Vertikaler Substanz- und Volumenverlust untersucht. Innerhalb der Grenzen einer in-vitro-Studie zeigten die Ergebnisse ähnliches Verschleißverhalten für Silorane und Ormocere. Die Korrelationen zwischen Vickershärte, Füllstoffgehalt, und Verschleißfestigkeit waren jedoch schlecht [Hah11]. Langfristige klinische Studien, welche die Überlegenheit dieser neuen Materialgruppen gegenüber moderner Hybridkomposite beweisen, stehen noch aus.

# KAPITEL 3

---

## Polymerisationsreaktion

---

Reagieren meist ungesättigte organische Verbindungen, sog. Monomere, unter Auflösung ihrer Mehrfachbindungen sowie unter Katalysatoreneinfluss miteinander zu Molekülen mit langen Ketten, so handelt es sich dabei um Polymere, die durch einen Polymerisationsvorgang entstehen. Diese sind in der heutigen Zeit für die Industrie sehr bedeutend, da Kunststoffe zum großen Teil durch Polymerisationen hergestellt werden.

Man unterscheidet hierzu zwei Polymerisationsarten. Während bei der Homo-Polymerisation nur eine Monomerart umgesetzt wird, so werden bei der Co-Polymerisation zwei oder mehr verschiedene Monomere zur Reaktion gebracht. Die Polymerisationsprodukte werden im Allgemeinen Polymerivate genannt.

Dem Chemiker Adolf von Baeyer (1835 - 1917) gelang es im Jahre 1872 erstmals Formaldehyd und Phenol miteinander polykondensieren zu lassen. Dabei entstand das sog. Bakelit. Die Grundlage für die heutzutage angewandte Polymerchemie war somit gelegt. Die Thesen, dass die Polymerisation letztendlich als Kettenreaktion vorstatten geht, wobei Makromoleküle entstehen, stellte Hermann Staudinger, der sich vor allem mit der Polymerchemie befasste, auf. Ohne erkennbare Stufen und Abspaltungen von Nebenprodukten wächst beim Polymerisationsvorgang das Polymerat. Daher wird dieser Vorgang während der eigentlichen Reaktion auch Wachstumsreaktion genannt. Ungesättigte Monomere enthalten mindestens eine Doppelbindung, mittels derer sie sich an die wachsende Polymerkette addieren [Lud05][Eic05].

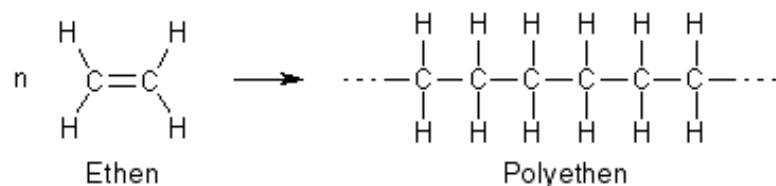
Dieser chemische Vorgang entspricht einer so genannten Polyreaktion, die man in folgende drei verschiedene Reaktionsarten unterscheiden kann: Polykondensation, Polyaddition und Polymerisation.

Um eine Polymerisationsreaktion zur Herstellung von Kunststoffen in Gang zu setzen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Welche Art der Polymerisation vorliegt, hängt davon ab, was für Teilchenarten miteinander reagieren und auf welche Weise die Reaktion eingeleitet wird. Die häufigsten Polymerisationsarten, die Anwendung finden, sind die radikalische und ionische Polymerisation, wobei sich die letztere Art wiederum in eine an- und kationische Polymerisation unterscheiden lässt. Des Weiteren gibt es auch noch die Ziegler-Natta-Polymerisation, die zur Synthese von Kunststoffen mit bestimmter Taktizität dient, was bedeutet, dass Kunststoffe mit einem bestimmten räumlichen Aufbau entstehen. Auch besteht die Möglichkeit der Ringöffnungspolymerisation, bei der ringförmige Moleküle miteinander zu Molekülketten reagieren.

Für die Chemie der Komposite-Füllungsmaterialien in der Zahnheilkunde wurde in den späten 1940er Jahren der Grundstein gelegt. Durch zahlreiche technologische Weiterentwicklungen hat sich die klinische Leistungsfähigkeit der dentalen Komposite seitdem erheblich verbessert. Die radikalische Polymerisation von Methacrylaten oder Acrylaten blieb dennoch die gemeinsame chemische Basis aller Komposite-Füllungsmaterialien.

Je nach Art des zur Polymerisation verwendeten Monomers lässt sich die Reaktion durch Erwärmen (thermische Polymerisation) oder Bestrahlung mit ultraviolettem und/oder sichtbarem Licht (Photopolymerisation) initiieren. Die radikalische Polymerisation kommt am häufigsten zur Anwendung. Werden Monomere nicht umgesetzt, so bleiben sie als Restmonomere im Kunststoff zurück. Diese gelten als zytotoxisch und können z.B. allergische Reaktionen auslösen [Gol08].

Das einfachste Beispiel für eine Polymerisationsreaktion ist die Herstellung von Polyethen, das auch Polyethylen genannt wird. Es entsteht durch die Polymerisation von Ethenmolekülen:



**Abbildung 3.1:** Herstellung von Polyethen durch Polymerisation

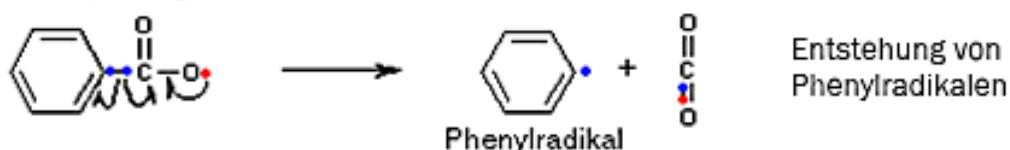
Die Kettenreaktion selbst lässt sich in folgende Abschnitte unterteilen:

Die **Initiation**, welche auch als Kettenstart oder Primärreaktion bezeichnet wird; dieser Vorgang bringt die Kettenreaktion und somit die Entstehung von Polymeren in Gang. Um die Reaktion einleiten zu können, bedarf es eines so genannten "Starters" (Initiatoren), der reaktive Moleküle (Radikale) liefert [Bra97]. Dazu häufig verwendete Starter sind beispielsweise Benzoylperoxid oder 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (AIBN), da diese Moleküle leicht zerfallen und dabei Radikale bilden [Dom88]. Diese energiereichen Verbindungen haben ein ungepaartes Elektron, welche sehr reaktionsfreudig sind und mit einem ungesättigten Monomermolekül schnell reagieren können [Radikalbildung mittels Initiator Radikal:  $R-R \rightarrow 2R$ ] [Eic05].

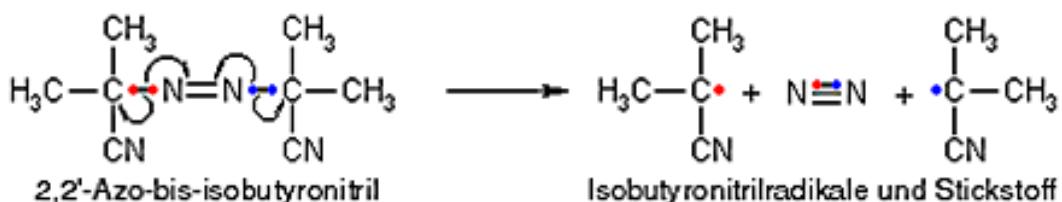
1) Zerfall von Benzoylperoxid:



2) Abspaltung von Kohlendioxid:



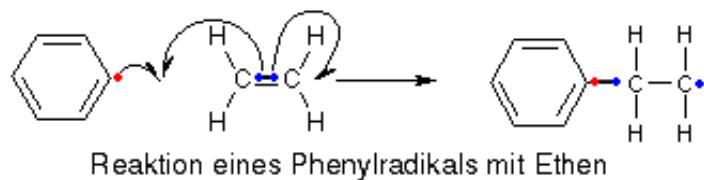
Zerfall von Azo-bis-isobutyronitril (AIBN)



**Abbildung 3.2:** Beispiel für die Initiation

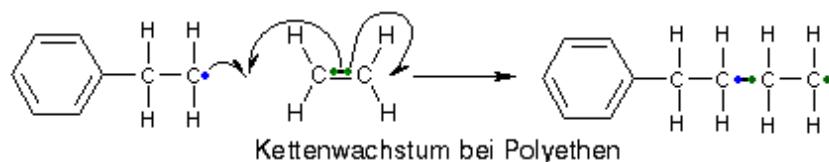
Die entstandenen Radikale versuchen nun mit ihren ungepaarten Elektronen, wiederum Elektronen zu finden, da sie mit ihrem einzelnen Elektron nochmals eine Bindung eingehen wollen, um wieder "vollständig" sein zu können [Bra97]. Angriffs punkt für das freie Radikal ist dabei die Doppelbindung des anderen Monomers [Kettenstart:  $R + C=C \rightarrow R-C-C$ ]. Dadurch entsteht erneut ein freies Radikal, welches in gleicher Weise eine weitere Doppelbindung angreift, das dabei entstehende Radikal eine weitere Bindung, und so weiter. Somit ergibt sich eine Aneinanderreihung des gleichen Reaktionstyps, die auch Kettenreaktion genannt wird [Kettenwachstum:  $R-C-C + C=C \rightarrow R-C-C-C-C$  usw.] [Dar02]. Gute Lieferanten für solche Elektronen

sind C=C-Doppelbindungen, wie sie z.B. in Ethen vorkommen. Diese sind leicht von Radikalen angreifbar. Wenn also ein Starterradikal in die Nähe eines, beispielsweise Ethenmoleküls, kommt, spaltet es ein Elektron der Doppelbindung ab und geht damit eine Bindung ein. In diesem Fall entsteht ein an Ethan gebundenes Radikal, da nach diesem Reaktionsvorgang ein ungepaartes Elektron übrig bleibt. Es ist also immer noch ein Radikal, auch wenn es nun ein größeres ist, das mit einem weiteren Molekül (in diesem Beispiel mit einem Ethenmolekül) reagieren kann, vorhanden. Somit hat die Kettenreaktion begonnen.



**Abbildung 3.3:** Beispiel für Reaktion eines Radikals

Die **Wachstumsreaktion**, welche auch Fortpflanzungs- bzw. Aufbaureaktion oder aber auch Propagation genannt wird; die Molekülketten werden in diesem Reaktionsabschnitt immer länger [Eic05]. Wie es der Name schon sagt, kommt es hier zum Wachstum der Moleküle. Im Falle der radikalischen Polymerisation, heißt das, dass das Radikal immer wieder mit Ethenmolekülen, um beim vorherigen Beispiel zu bleiben, reagieren wird und die Molekülkette somit länger und länger wird.



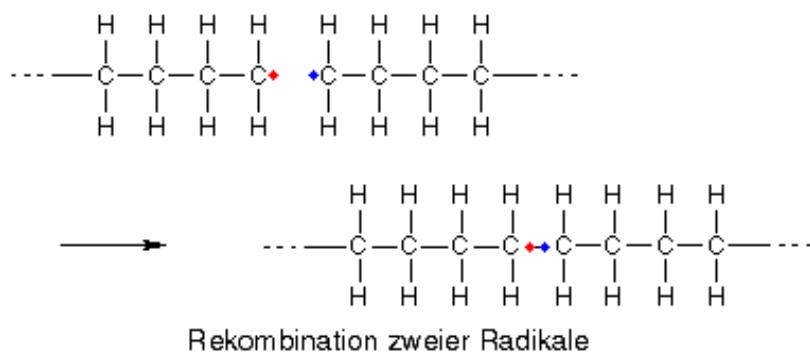
**Abbildung 3.4:** Beispiel für die Wachstumsreaktion

Eine solche Reaktion, die von sich aus stets weitergeht, sofern noch reaktionsfähige Teilchen vorhanden sind, wird "Kettenreaktion" genannt. Rein theoretisch könnte es immer so weiter gehen, wenn es nicht neben der Wachstumsreaktion auch noch andere Reaktionen gäbe, die ein weiteres Wachstum der Kette verhindern. Dazu werden die Radikale sozusagen "vernichtet" und ein sog. Kettenabbruch herbeigeführt.

Am häufigsten geschieht der **Kettenabbruch** einer radikalischen Kettenreaktion durch Rekombination oder Disproportionierung [IV90]. Es besteht aber auch die Möglichkeit sog. "Radikalfänger" (Inhibitoren) zum Reaktionsgemisch hinzu zu geben, die die

Radikale im wahrsten Sinne des Wortes weg fangen, sodass es ihnen nicht mehr möglich ist weiterzureagieren. Sie werden auch als Stabilisatoren oder Antioxidantien bezeichnet. [Kettenabbruch: Inhibierung mittels Biradikal:  $R + O-O \rightarrow R-O-O$ ].

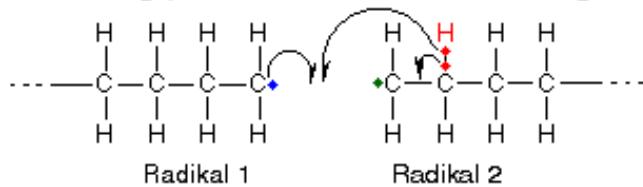
Bei der **Rekombination** hingegen bilden zwei Radikale aus ihren beiden ungepaarten Elektronen ein bindendes Elektronenpaar. Es entsteht dabei also aus zwei Teilchen eines. Dieses ist kein Radikal mehr und somit nicht mehr reaktiv. [Kettenabbruch: Rekombination:  $R + R \rightarrow R-R$ ] [Eic05].



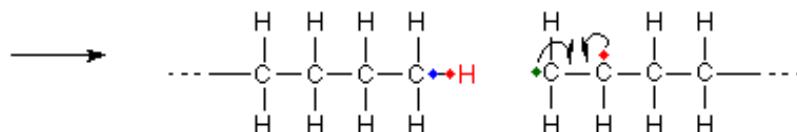
**Abbildung 3.5:** Beispiel für Kettenabbruch durch Rekombination

In diesem Vorgang kann sich ein Radikal, statt dem ungepaarten Elektron eines anderen Radikals, auch ein Elektron samt eines Wasserstoffatoms aus einer C-H- Bindung eines anderen Radikals heraus lösen, so dass es nun selbst dazu in der Lage ist, mit seinem ungepaarten Elektron und dem Wasserstoffatom eine C-H- Bindung auszubilden. Durch diesen Vorgang ist es kein Radikal mehr. Genau genommen, greift das Radikal genau dasjenige Wasserstoffatom mitsamt Elektron an, das mit ihm selbst benachbart ist. Das dadurch neu entstandene Radikal besitzt nun zwei ungepaarte Elektronen. Diese befinden sich allerdings an benachbarten C-Atomen. Sie schließen sich daher leicht zu einem bindenden Elektronenpaar zusammen, wodurch eine Doppelbindung entsteht.

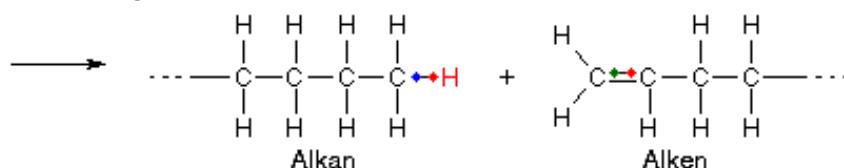
- 1) Radikal 1 nimmt Radikal 2 ein H-Atom weg und bildet mithilfe seines ungepaarten Elektrons eine C-H-Bindung aus:



- 2) Die beiden ungepaarten Elektronen, die Radikal 2 nun besitzt, bilden ein bindendes Elektronenpaar:



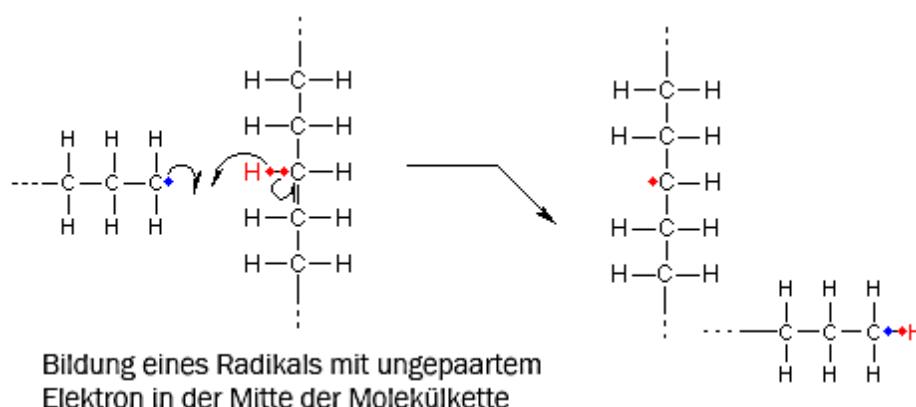
- 3) Radikal 1 ist zum Alkan geworden, Radikal 2 zum Alken, keines von beiden ist jetzt noch ein Radikal:



**Abbildung 3.6:** Beispiel für Kettenabbruch durch Disproportionierung

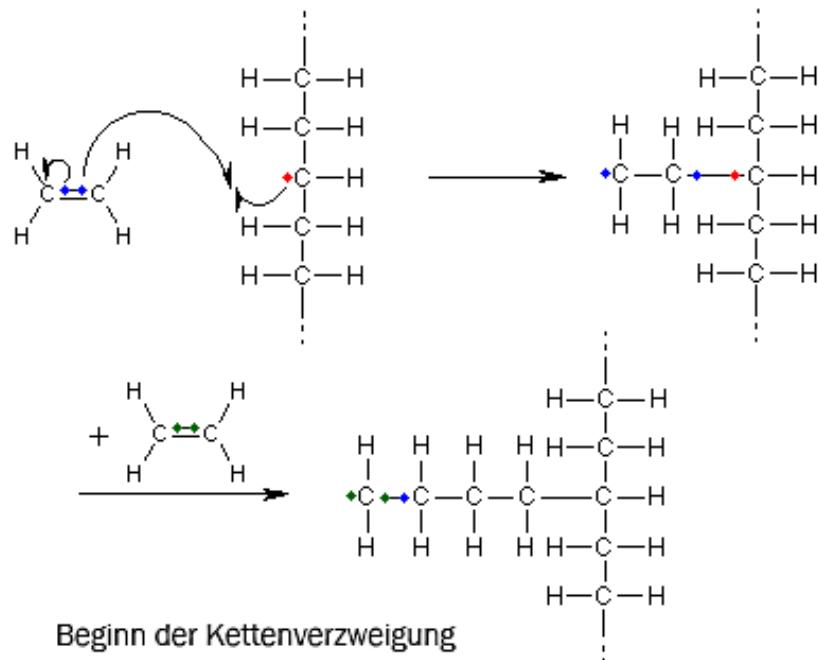
Wie in Abbildung 3.6 beschrieben, entstehen ein Alkan und ein Alken. Keiner der beiden besitzt noch ein ungepaartes Elektron, daher kommt die radikalische Kettenreaktion hier zum Ende.

Die **Disproportionierung** ist etwas komplexer, da das erste Radikal nicht dasjenige Wasserstoffatom samt Elektron nimmt, das dem Kohlenstoffatom mit dem ungepaarten Elektron benachbart ist, sondern irgendein Wasserstoffatom, welches auch mitten aus der Kette sein kann. Dadurch bleibt beispielsweise mitten in der Kette ein Kohlenstoffatom mit einem ungepaarten Elektron übrig.



**Abbildung 3.7:** Beispiel für Radikalbildung

Dabei ist diesmal am Nachbaratom nicht ebenfalls ein unpaariges Elektron vorhanden. Es kann auch diesmal keine Elektronenpaarbindung ausgebildet werden. Das Molekül hat dafür jetzt eine neue Möglichkeit, mit anderen Molekülen zu reagieren, hier mit Ethenmolekülen, um beim vorherigen Beispiel zu bleiben. Dadurch fängt eine neue Kette irgendwo in der Mitte der ursprünglichen Kette zu wachsen an und die Molekülkette beginnt sich somit zu verzweigen.



**Abbildung 3.8:** Beispiel für Kettenverzweigung

# KAPITEL 4

---

## Grundlagen der Dynamische Differenzkalorimetrie

---

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK/engl.: Differential Scanning Calorimetry → DSC) ist ein Verfahren zur Messung von abgegebener bzw. aufgenommener Wärmemenge einer Probe bei isothermer Arbeitsweise, Aufheizung oder Abkühlung.

Das Verfahren kann also in 3 Typen eingeteilt werden, auf die in folgender Tabelle näher eingegangen wird [Wer00][Sch08a]:

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

**Tabelle 4.1:** Typen der DSC

Herrschen verschiedene Wärmeströme zwischen Referenz und Probe, können mittels DDK bzw. DSC physikalische Umwandlungen untersucht werden. Wird auf diese Art und Weise ein kalorimetrischer Effekt einer Materialprobe im Vergleich zu einer Referenzsubstanz gemessen, so handelt es sich dabei um eine so genannte Thermoanalytische Methode [Wer00]. Dabei werden qualitativ und quantitativ chemische und physikalische Wärmeeffekte bestimmt, bei denen Wärmeenergie erzeugt oder verbraucht wird [Bis92]. Es können folgende Umwandlungen eines Materials mit Hilfe der DDK bestimmt werden [Ehr97]:

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

**Tabelle 4.2:** physikalische Umwandlungen

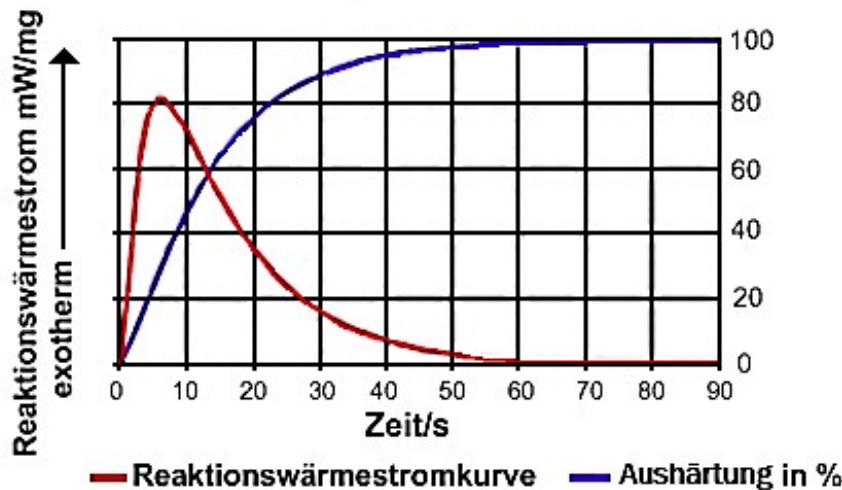
## 4.1 Anwendungen und Begriffserläuterungen

Es stehen prinzipiell folgende drei unterschiedliche Untersuchungsmethoden zur Verfügung, um die Reaktionskinetik von Dentalmaterialien auf Kunststoffbasis charakterisieren zu können [Ste09]:

1. **Dielektrische Analyse/Dielectrical Analysis (DEA)**, Messung der dielektrischen Eigenschaften in den ersten Sekunden der Aushärtungsreaktion (mittels DEA 231) sowie die Nachhärtung in den ersten Tagen (mittels DEA 230) in einem elektrischen Wechselfeld (10 - 10000 Hz).
2. **Dynamisch Mechanische Analyse/Dynamic Mechanic Analysis (DMA)**, Messung der Steifigkeit und des elastisch-plastischen Materialverhaltens unter schwingender Belastung; geeignet zur Charakterisierung der Nachhärtung/Dunkelhärtung die ersten Tage nach der Aushärtung
3. **Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)/Differential Scanning Calorimetry (DSC)**, Messung der Reaktionswärme über den gesamten Vernetzungsvorgang

Anwendungsgebiete für die DSC sind beispielsweise die Produktkontrolle, die Eingangs kontrolle, die Materialentwicklung sowie die Schadensanalyse.

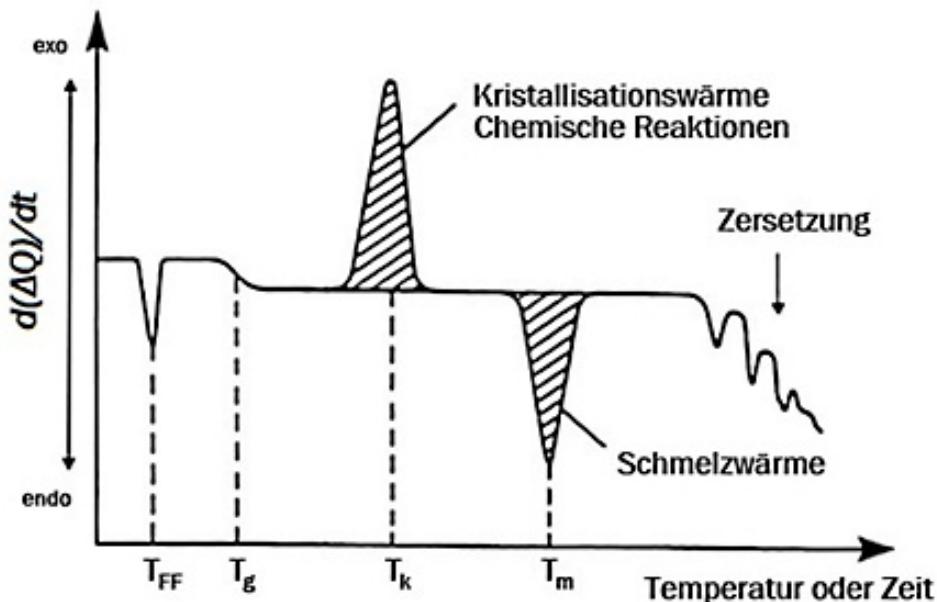
Die Messung der Wärmestromdifferenz mittels DSC zwischen dentalen Werkstoffen und Referenzprobe war Hauptbestandteil dieser Doktorarbeit.



**Abbildung 4.1:** Dieses Beispieldiagramm soll das Prinzip der Kurven wiedergeben, die mit der DSC-Methode ermittelt werden können. Sie zeigen die zeitliche Entwicklung der Reaktionswärme (rote Kurve) sowie der prozentualen Aushärtung (blaue Kurve) eines lichthärtenden Komposit.

Mit der DSC-Untersuchungsmethode kann der zeitliche Verlauf der freigesetzten Reaktionswärme exakt charakterisiert werden (Abb. 4.1, rote Kurve). Der Zeitpunkt, an dem das DSC-Signal die höchste Wärmeentwicklung anzeigt, kennzeichnet demzufolge die maximale Aushärterate. Die Aushärtung ist zum größten Teil vollendet, wenn keine Reaktionswärme mehr festgestellt wird. Es findet nur noch eine so genannte Nach- bzw. Dunkelhärtung statt. Die Fläche unter der DSC-Kurve ergibt die gesamte umgesetzte Reaktionswärme. Dadurch ist es möglich, für das jeweilige Komposit exakt vorherzusagen, wie viel Prozent der insgesamt möglichen Aushärtung je Belichtungsintervall erreicht worden ist (Abb. 4.1, blaue Kurve). Viele wichtige Kennwerte werden durch die Kenntnis des Aushärtungsablaufs bekannt. Dazu zählen beispielsweise die Belichtungsintensität sowie der Grad der Aushärtung in Abhängigkeit von Belichtungszeit. Des Weiteren ist eine Charakterisierung des Polymerisationsverhaltens je nach Art und Gehalt des Initiators und Füllstoffs möglich [Ste05].

Die Messergebnisse werden mittels Graphen ausgewertet, wie folgendes Beispiel zeigt.



**Abbildung 4.2:** Beispiel eines DSC-Thermogramms [Lec96], wobei:  $T_{FF}$  = Festkörperumwandlung;  $T_g$  = Glasübergangstemperatur;  $T_k$  = Kristallisationstemperatur und  $T_m$  = Schmelztemperatur

Die DSC-Messkurve gibt Auskunft über die Temperaturlage der jeweiligen Enthalpieänderung des Werkstoffs [Bis92]. Über die gemessenen Wärmemengen können zusätzliche charakteristische Materialeigenschaften wie Umwandlungs-, Schmelz-, Zersetzungsvorgänge bestimmt werden [Ehr97][Bis92]. Des Weiteren erhält man über die Ermittlung der Peakfläche die Enthalpie, die durch Vernetzen, Kristallisieren oder Schmelzen freigesetzt wird (jedoch nur bei einer zeitabhängigen Auftragung des Wärmestroms). Die Peakfläche wird durch die Basislinie begrenzt [Ste03].

$$E = \int Q dt$$

E := Enthalpie

Q := Reaktionswärme

#### 4.1.1 Spezifische Wärme

Die Wärmeleistung hat die Einheit Watt [W] und ist auch unter den Begriff Wärmestrom bekannt.

Den Wärmeumsatz erhält man, wenn man den Wärmestrom über die Zeit integriert. Daraus ergibt sich die Enthalpieänderung  $\Delta H$  einer Probe, welche in Millijoule [mJ]

gemessen wird [Rhe94].

DSC-Messungen können sowohl unter isothermen Bedingungen (d.h. die Temperatur bleibt stets konstant) als auch mit dynamischen Temperaturprogrammen (d. h. die Temperatur wird verändert) vollzogen werden [Ben82]. Der Temperaturunterschied zwischen der auf der Abszisse dargestellten Temperatur und der Temperatur der Probe resultiert aus dem Wärmewiderstand, nach dem Ohm'schen Gesetz (= Wärmestrom  $\times$  Wärmewiderstand) [D'A67][Gie89].

Die Enthalpie H (wird in Joule [J] gemessen) definiert sich als die sog. "innere Energie", welche der bestimmte Energiegehalt eines jeden Stoffes bei konstantem Druck ist [Hem79]. Während beim absoluten Nullpunkt die Enthalpie aller Stoffe Null ist, nimmt sie beim Erwärmen zu. Ein Vorgang, der die Enthalpie eines Stoffes verringert, wird laut International Community of Thermal Analysis (= ICTA) als exotherm (Wärmeabgabe) und einer, der die Enthalpie vergrößert, als endotherm (Wärmeaufnahme bzw. -verbrauch) benannt [Kai92]. Exotherme Prozesse liefern also Informationen über die Reaktionstemperatur und die Reaktionsenthalpie [Bis92].

#### 4.1.2 Schmelztemperatur

Die Temperatur, bei der ein Stoff vom festen in den flüssigen Aggregatzustand übergeht, also schmilzt, wird als Schmelztemperatur bezeichnet. Diese ist vom Stoff abhängig und sehr wenig vom Druck.

Unter Schmelzpunkt versteht man die Schmelztemperatur und den Druck zusammen, wobei dieser den Zustand eines Reinstoffes beschreibt. Der Schmelzpunkt ist außerdem ein Teil der Schmelzkurve im Phasendiagramm des Stoffes. Für reine Stoffe bleibt der Schmelzpunkt während des gesamten Schmelzvorganges konstant und ist mit dem Gefrierpunkt identisch.

Ist der Stoff verunreinigt bzw. liegt ein Gemisch vor, so wird die Schmelztemperatur in der Regel erniedrigt (Schmelzpunkterniedrigung). Des Weiteren kann die Temperatur während des Schmelzvorganges steigen. Dann hat man es mit einem Schmelz-Bereich zu tun. Diese Abweichungen der Schmelztemperatur kommen z.B. durch Faktoren wie Heizrate, Co-Polymerisation oder Probenmenge zustande [Wer00].

Bei amorphen Werkstoffen, wie beispielsweise Gläser und einigen Kunststoffen, ist auch

von der Übergangstemperatur die Rede. In einigen Fällen ist die Bestimmung einer Erweichungstemperatur möglich, da manche Stoffe nicht schmelzen können. Dies ist dann der Fall, wenn sie vorher chemisch zerfallen.

Die Schmelztemperatur zählt ebenso zu den Werkstoffeigenschaften eines Werkstoffes wie z.B. deren Dichte, Festigkeit oder Härte. Der Schmelzpunkt hängt, wie schon erwähnt, nur geringfügig vom Druck ab. Möchte man den Schmelzpunkt um lediglich 1 K ändern, dann müsste man den Druck um ca. 100 atm erhöhen. Während Änderungen des Atmosphärendrucks sich praktisch nicht auf den Schmelzpunkt auswirken würden, kann sich dadurch am Siedepunkt sehr wohl etwas merklich verändern.

Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung gilt für das Schmelzen genauso wie für andere Phasenumwandlungen. In guter Näherung ergibt sich für das Schmelzen, bei unterschiedlichen Drücken, folgende Temperaturänderung  $\Delta T$ :

$$\Delta T = \frac{T_M \Delta V \Delta p}{H_M}$$

$H_M$  = die Schmelenthalpie,  $\Delta p$  = die Differenz der betrachteten Drücke,  $T_M$  = der Schmelzpunkt,  $\Delta V$  = Volumenänderung beim Schmelzen;

Die Volumenänderungen  $\Delta V$  ist beim Schmelzen relativ klein, was bedingt, dass es sich auch mit der Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes ebenso verhält. Was die Copolymerisation, Probenmenge oder Heizrate angeht, so üben diese Faktoren mehr Einfluss auf die Schmelztemperatur aus [Möh79].

Genaue Messungen des Schmelzpunktes sind prinzipiell mit verschiedenen Methoden, die zur Verfügung stehen, erreichbar:

- Heiztischapparatur nach Kofler-Kofler Heizbank, Tottoli
- Apparatur nach Thiele
- Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Normalerweise wird die Schmelztemperatur, wenn sie mittels DSC gemessen wird, aus dem Onset des Schmelzpeaks berechnet. Bei Polymeren wird aber sehr häufig das Peakmaximum zur Berechnung hinzugezogen, weil man meistens keinen eindeutig

definierten Onsetwert erhält. Man kann auch einen Schmelzbereich bestimmen, da schließlich mit Abweichungen der Schmelztemperatur von etwa 3 °C gerechnet werden muss, aufgrund der Einflüsse der oben genannten Faktoren [Rie87].

Es wird die Schmelzwärme des zu 100% kristallinen Materials aus der Literatur mit der Schmelzenthalpie bzw. Schmelzwärme der Probe verglichen und somit der Kristallinitätsgrad bestimmt. Der Kristallinitätsgrad ist wiederum von vorhergegangenen thermischen Einflüssen abhängig (z.B. schnelles Abkühlen etc.) [Wer00][Rie87]:

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

Feste Stoffe können in drei unterschiedliche Zustände unterteilt werden: kristallin, teilkristallin und amorph. Die Kristallisationsneigung steigt mit zunehmendem Ordnungsgrad ihrer Molekülketten [Wer00][Sch08a].

#### 4.1.3 Glasübergangstemperatur

Die Temperatur, bei der ein Glas die größte Änderung der Verformungsfähigkeit aufweist, nennt man Glasübergangs- oder Erweichungstemperatur ( $T_g$ ). Die Glasübergangstemperatur gibt somit Auskunft über die Formbeständigkeit der Polymere unter Wärmeeinwirkung und damit auch über die Einsatztemperatur in der Praxis [Bar94][FIZ].

Gläser, bei denen es sich im Übrigen um erstarrte Flüssigkeiten handelt, können in anorganische (z.B. dem Fensterglas) und in organische, wie beispielsweise den amorphen Kunststoffen, unterteilt werden.

Der unterhalb liegende feste bzw. spröde energielastische Bereich (= Glasbereich) wird durch diesen sog. Glasübergang vom oberhalb liegenden flüssigen bzw. weichen entropielastischen Bereich (= gummielastischer Bereich) getrennt [Rie03][Fle10]. Der Übergang in den Fließbereich des amorphen Kunststoffs ist fließend. Durch die beginnende Beweglichkeit der Molekülketten von Polymeren, die bis zu 50 Kettenglieder besitzen können, wird die Glasumwandlung verursacht. Diese Bewegung ist die sog. mikrobrownsche Molekularbewegung [Hem79][Möh79][Rie87].

Die Polymerketten und Netzwerke sind bei tiefen Temperaturen zu Anfang in ihrer gegenseitigen Anordnung soweit fixiert, dass nur Wärmeschwingungen möglich sind.

Mit zunehmender Temperatur führen dann einzelne Seitenketten, Seitengruppen oder chemisch nicht abreagierte Kettenenden Umlagerungen aus (Nebenerweichungsbereich) [Bis92][Ehr78][Bat85b]. Kooperative Bewegungen ganzer Kettensegmente (30 - 50 Kettenglieder) setzen im Glasübergangsbereich (= Haupterweichungsbereich) ein. Die Größe des Umlagerungsbereichs beträgt einige nm<sup>3</sup> [Rie03][Fle10]. Das Elastizitätsmodul wird dadurch etwa um den Faktor 10 bis 100 bei Duroplasten und 1000 bei Thermoplasten reduziert [Bis92].

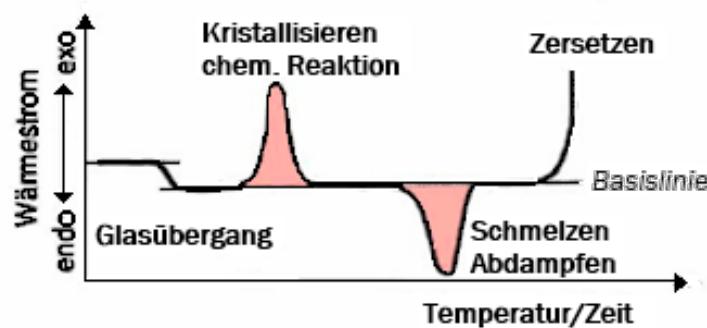
Man kann demnach sagen, dass der Glasübergang von der chemischen Monomer- bzw. Polymerstruktur der Molmasse, der Seitenkettenanzahl und der Flexibilität der Hauptketten abhängig ist [Cla89b][Bis92]. Der Glasübergang eines Moleküls ist umso niedriger und das Molekül an sich umso beweglicher, desto weniger Seitenketten es besitzt und desto flexibler dessen Hauptkette ist [Cla89b][Lec96]. Mit steigender Vernetzung und Molmasse [Bis92] sowie zunehmender Abkühlrate steigt jedoch auch die Glasübergangstemperatur.

Faktoren	Auswirkungen auf die Glasübergangstemperatur
Beweglichkeit der Hauptkette des Moleküls	T <sub>g</sub> sinkt mit zunehmender Beweglichkeit
Seitenketten des Moleküls	T <sub>g</sub> steigt mit zunehmender Anzahl und Polarität der Seitenketten
Molmasse	T <sub>g</sub> steigt mit zunehmender Molmasse
Vernetzungen	T <sub>g</sub> steigt mit zunehmender Vernetzung
Abkühlrate	T <sub>g</sub> steigt mit zunehmender Abkühlrate

**Tabelle 4.3:** Beeinflussende Faktoren und deren Auswirkung auf die Glasübergangstemperatur [Ger07]

Die Glasübergangstemperatur kann unter anderem mittels der Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA) oder auch unter Verwendung der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) gemessen werden. Eine weitere Möglichkeit die Messung zu erhalten, ist die dielektrische Relaxationsspektroskopie. Bei der DMA werden ein ausgeprägtes Maximum der Änderung der Dämpfung in einem engen Temperaturbereich sowie eine starke Änderung des G- und E-Moduls beobachtet. Die Wärmekapazität (cp) in Abhängigkeit von der Temperatur wird hingegen bei DSC-Messungen erfasst [Bis92]. Bei der Glastemperatur zeigt die Wärmekapazität einen deutlichen Sprung. Eine Zunahme der spezifischen Wärme ist kongruent zu einer endothermen Verschiebung der DSC-Kurve [Wer00][Sch08a]. Für die Glasübergangstemperatur wird oft ein Temperaturintervall

angegeben, weil sie von der Kühl- bzw. Heizrate während der Messung abhängt. Im Allgemeinen nimmt sie mit steigender Rate zu.



**Abbildung 4.3:** DSC-Messkurve mit charakteristischen Effekten

Man legt zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur Tangenten an. Eine an die Wendekurve und welche an die Basislinie, sowohl vor als auch nach der Umwandlung. Als Onset- und Offset-Temperaturen werden die Schnittpunkte der Tangenten ermittelt. Der Wendepunkt, welcher zwischen Onset- und Offset-Temperatur liegt entspricht der Glasumwandlungstemperatur  $T_g$  [Rie87].

Man unterscheidet zwischen Umwandlungen 1. und 2. Ordnung. Bei Umwandlungen 1. Ordnung ändern sich thermodynamische Größen, wie z.B. die Enthalpie, sprunghaft (= Peak in der DSC-Kurve) und bei Umwandlungen 2. Ordnung ändern sich nur die ersten Ableitungen dieser Eigenschaften. Hier ist dann der Glasübergang als Stufe in endothermer Richtung in der DSC-Kurve sichtbar. Sowohl die Stufenhöhe und -breite als auch deren Temperaturlage sind sehr von der Aufheizrate abhängig. Der Wendepunkt dieser Stufe ist als Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) definiert. [Tie97]. Demnach besitzt der Glasübergang, thermodynamisch betrachtet, Eigenschaften einer Phasenumwandlung 2. Ordnung.

Teilkristalline Kunststoffe besitzen sowohl eine Schmelztemperatur, als auch eine Glasübergangstemperatur. Unterhalb letzterer friert die amorphe Phase sozusagen ein, was wiederum eine Versprödung mit sich bringt, und bei ersterer löst sich die kristalline Phase auf. Der entropieelastische Bereich wird durch die Schmelztemperatur deutlich vom Fließbereich abgetrennt. Im Gegensatz dazu weisen kristalline Kunststoffe lediglich eine Schmelztemperatur auf. Die handelsüblichen Kunststoffe besitzen einen kristallinen Anteil von 20% bis 80%.

Ob der Kunststoff unterhalb oder oberhalb der Glasübergangstemperatur verwendet werden kann, entscheidet dessen Art. Allgemein lässt sich sagen, dass die Glasübergangstemperatur mit der Vernetzungsdichte des Kunststoffs steigt. Der Glasübergang ist demnach eine wichtige Erscheinung zur Charakterisierung von Kunststoffen [Rie03][Höh96].

- **Amorphe Thermoplaste:**

Einsatz unterhalb der Glasübergangstemperatur

- **Teilkristalline Thermoplaste:**

Einsatz über die Glasübergangstemperatur hinaus möglich (die Schmelztemperatur bildet jedoch meistens die obere Einsatzgrenze)

- **Elastomere:**

Einsatz oberhalb der Glasübergangstemperatur (die Zersetzungstemperatur bildet die obere Temperaturgrenze)

- **Duroplaste:**

Einsatz bis unterhalb  $T_c$  (= Cracktemperatur bzw. Zersetzungstemperatur)

In der Zahnheilkunde kommen Kunststoffe im harten, spröden Zustand zum Einsatz [Fle10].

#### 4.1.4 Reaktionskinetik

Kinetische Methoden finden Anwendung, um den Verlauf einer Reaktion vorherzusagen oder auch zur Simulation von thermoanalytischen Kurven mit konstanter Heizgeschwindigkeit. Reaktionsgeschwindigkeit, Aktivierungsenergie und der Präexponentialfaktor der Arrhenius-Gleichung werden für reaktionskinetische Untersuchungen ausgewertet [Cla92][vdP92].

Üblicherweise wird in der Chemie die Geschwindigkeit einer Reaktion als Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit definiert. Die Änderung des Umsatzes  $\alpha$  pro Zeiteinheit ist die Reaktionsgeschwindigkeit ( $R_p = \text{rate of polymerisation}$ ) bei der Thermodynamik [Möh79][Wer00]. Da der Umsatz, der während der Reaktion steigt, eine dimensionslose Zahl ist, hat die Geschwindigkeit die Einheit  $[1/\text{s}]$  [Rie84] und ist direkt proportional zur DSC-Auslenkung von der Basislinie [Wer00].

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit [NR05]:

$$R_p = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH / dt}{\Delta H}$$

wobei:  $dH/dt$  = Wärmestrom ab Basislinie [mW/mg]  
 $\Delta H$  = Peakfläche der Reaktion [J/g]

Am Anfang einer chemischen Reaktion beträgt der Reaktionsumsatz  $\alpha = \text{Null}$ , da die Reaktionsgeschwindigkeit gleich der Geschwindigkeitskonstanten ist. Je höher die Ordnung, umso langsamer wird die Reaktion bei höheren Umsätzen im weiteren Reaktionsverlauf [Möh79][Rhe94].

Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Umsatzes [Rhe94]:

$$d\alpha / dt = k (1 - \alpha)^n$$

$\alpha$  = Reaktionsumsatz (steigt von 0 gegen 1)

$d\alpha / dt$  = Reaktionsgeschwindigkeit in  $s^{-1}$

$k$  = Geschwindigkeitskonstante in  $s^{-1}$

$n$  = Reaktionsordnung

Auskunft über die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit gibt die Größe der Aktivierungsenergie  $E$ . Sehr stark temperaturabhängig ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Aktivierungsenergiwerten von ca. 300 - 400 [kJ/mol] und nur geringfügig bei niedrigen Werten von etwa 50 - 100 [kJ/mol] [Cla92][Rhe94].

Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Arrhenius-Gleichung):

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

$E$  = Aktivierungsenergie in [J/mol]

$e$  = Basis des natürlichen Logarithmus

$k_0$  = Präexponentiafaktor, Geschwindigkeitskonstante oder Frequenzfaktor bei unendlicher Temperatur in  $s^{-1}$

$k$  = Geschwindigkeitskonstante in  $s^{-1}$

$R$  = molare Gaskonstante ( $\approx 8,31$  [J/molK])

$T$  = Temperatur der Reaktionsmischung in K

Die Methode der Photo-DSC ist, wie bereits anfänglich erwähnt, eine Möglichkeit die Reaktionskinetik zu untersuchen sowie den zeitabhängigen Wärmeumsatz zu bestimmen. Die Messung erfolgt bei der Photo-DSC nach dem gleichen Prinzip wie die der Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie. Dazu wird das Probenmaterial in mehreren Belichtungsphasen mit zwischenzeitlichen Ruhephasen nacheinander bestrahlt. Die Messung liefert die DSC-Kurve, welche aus mehreren exothermen Peaks besteht. Sowohl die chemische Reaktionswärme als auch die Absorptionswärme des Probentiegels sind im ersten aller Peaks enthalten. Die weiteren Kurvenflächen enthalten einen gleich bleibenden Wert, wenn das Material nach der ersten Belichtungsphase vollständig polymerisiert wurde. Dieser gleich bleibende Wert setzt sich wiederum aus der Reflektions- und Absorptionswärme des Probentiegels zusammen.  $Q_{is}$  entspricht der isothermen Polymerisationswärme eines Komposites und wird durch die Differenz der Reaktionswärmen eines ersten Belichtungspeaks  $Q_1$  (= Integral der Fläche unter der Kurve) und dem Durchschnittswert der restlichen  $Q_i$  der Reaktionswärmen der folgenden Belichtungen berechnet [Sch08a]:

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

$n$ := Anzahl der Belichtungen insgesamt

#### 4.1.5 Spezifische Wärmekapazität

Mit der spezifischen Wärmekapazität wird ausgesagt, wie viel Energie benötigt wird, um 1 g von einem Stoff um 1 °C zu erwärmen.

Thermische Symmetrie herrscht dann, wenn die Wärmestromdifferenz zwischen einer Referenzsubstanz und einer Probe Null ergibt. Ist die Wärmekapazität der Probe beispielsweise größer als die der Referenzsubstanz, was wiederum bedeutet, dass überhaupt eine Wärmestromdifferenz vorliegt, dann verschiebt sich die DSC-Kurve proportional zur Wärmekapazität der Probe und zur Heizrate - in diesem Fall in die endotherme Richtung [Moo76][Rhe94][Wer00]. Die Analyse dieser DSC-Kurven erfolgt mittels einer speziellen Software.

#### 4.1.6 Reinheitsanalyse

Ein weiteres typisches Anwendungsgebiet ist die Bestimmung der Reinheit von Substanzen. Der Schmelzpunkt erniedrigt sich durch Verunreinigungen (van't-Hoff Gleichung). Für die meisten Anwendungen sollten Verunreinigungen nicht mehr als 1,5% betragen. Außerdem sollte die zu untersuchende Substanz über den Schmelzbereich hinaus thermisch beständig sein [Wer00].

### 4.2 Messprinzipien

Es werden ein verkapselter Behälter (sog. Tiegel) mit einer Probe (in dem Fall Kunststoff) und ein zweiter Behälter ohne Inhalt (Referenz) einem gleichartigen Temperaturprogramm ausgesetzt. Dabei kommt es aufgrund der Wärmekapazität der Probe und exothermen oder endothermen Prozessen bzw. Phasenänderungen, wie Schmelzen oder Verdampfen, zu Temperaturänderungen  $\Delta T$  im Vergleich zur leeren Probe ( $T_{Ref}$ ). Dies lässt sich damit erklären, dass thermische Energie in den oder aus dem entsprechenden Prozess fließt.

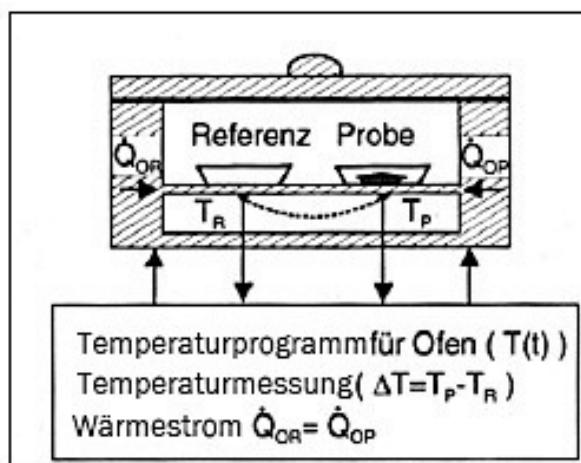
Die Probe und die Referenz befinden sich während der Messung in Tiegeln. Diese sind zugunsten der Wärmeleitfähigkeit meistens Aluminiumtiegel [Ste03]. Die Tiegel befinden sich in einem Ofenkörper auf Thermoelementen, welche definierte Wärmewiderstände besitzen. Der Referenzriegel ist in der Regel leer. Der Wärmestrom fließt über einen als Wärmewiderstand ausgebildeten Messfühler vom elektrisch beheizten Ofen zur Proben- und Referenzseite (gleiche Temperatur) [Wer00].

Ändert sich die Probentemperatur durch einen thermischen Effekt, dann ergibt sich eine Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzsubstanz, aus der die Wärmestromänderung ermittelt wird [Ste03]. Der vom Ofen zur Probe sich ändernde Wärmestromfluss ist direkt proportional zur gemessenen Temperaturdifferenz [Wer00]. Die Temperaturlösung kann isotherm oder mit definierter Heizrate erfolgen.

Im Gegensatz zur älteren Differential-Thermoanalyse (DTA) wird bei der DSC diese Temperaturdifferenz nicht direkt als Messsignal verwendet, sondern auf den Wärmestrom als Messgröße geschlossen. Dafür stehen zwei Verfahren zur Verfügung welche sich im Aufbau der Messkammer und in den Messgrößen unterscheiden.

#### 4.2.1 Dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie (DWDK)

Bei diesem auch sog. Heat flux DSC Typ, welche am häufigsten angewandt wird, werden die Enthalpieänderungen (Wärmestrom) durch Integration der  $\Delta T-T_{\text{Ref}}$ -Kurve berechnet. Die Stellflächen für Probe und Referenz befinden sich im Ofen auf einer Scheibe (Disk type measuring system). Diese besitzt eine gute Wärmeleitfähigkeit und unter ihr befinden sich außerdem die Temperaturfühler. Referenz- und Probentiegel unterliegen einem gemeinsamen Temperaturprogramm. Wenn nun der Ofen erhitzt wird, fließt die Wärme durch die Probe/Referenz in die Scheibe und kann dort mittels der Fühler abgenommen werden. Sind Probe und Referenz gleich, so fließen auch gleich große Wärmeströme durch die Scheibe. Damit ist die Wärmestromdifferenz = Null. Sollte sich aber während der Messung eine Probe verändern, z. B. durch Verdampfen, Schmelzen oder Umwandlung, dann würde eine Differenz im Wärmestrom ( $d(\Delta Q)/dt$  [mW]) entstehen, die proportional zur Temperaturdifferenz wäre. Bezogen auf die Masse würde sich die spezifische Wärmestromänderung [mW/mg] ergeben. Die Temperaturführung kann bei der Messung isotherm oder aber mit definierter Heizrate erfolgen. Probenmaterial und Referenz folgen solange der gleichen Basislinie, bis ein Abweichen von der Basislinie durch eine Enthalpieänderung gemessen wird.

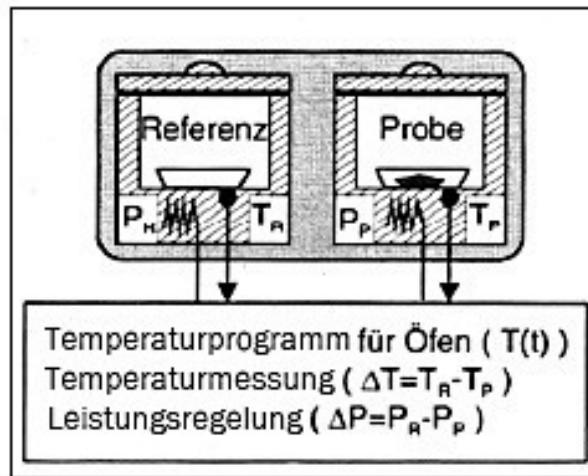


**Abbildung 4.4:** Schematischer Aufbau DWDK;  $T_P$  = Temperatur der Probe;  $T_R$  = Temperatur der Referenz;  $dQ_{OP}/dt$  = Wärmestrom vom Ofen zum Probetiegel;  $dQ_{OR}/dt$  = Wärmestrom vom Ofen zum Referenziegel

#### 4.2.2 Dynamische Leistungsdifferenzkalorimetrie (DLDK)

Dieser Typ wird auch Power compensating DSC genannt. Es werden Probe und Referenziegel in zwei von einander getrennten, thermisch isolierten Öfen gebracht. Durch

Wärmeeffekte werden Temperaturdifferenzen zwischen Proben- und Referenziegel hervorgerufen. Diese müssen nun durch eine elektrische Heizleistung so eingestellt werden, damit auf beiden Seiten stets die gleiche Temperatur herrscht. Der Heizleistungsunterschied ist proportional zur elektrischen Spannung, welche wiederum dem Wärmestrom zur Probe proportional ist. Die dafür notwendige elektrische Leistung wird als Funktion der Temperatur aufgezeichnet.



**Abbildung 4.5:** Schematischer Aufbau DLDK;  $T_P$ = Temperatur der Probe;  $T_R$ = Temperatur der Referenz;  $P_P$ = Heizleistung des Probenofens;  $P_R$ = Heizleistung des Referenzofens

### 4.3 Simultane Applikationen

Inzwischen kann man eine Probe für spezielle Untersuchungen auch während der DSC-Messung noch gravimetrisch untersuchen. Diese Kombination nennt man DSC-TG (Thermogravimetrie = TG) oder Simultane Thermoanalyse (= STA). Hierzu wird außer dem DSC-Signal noch der Massenverlust mit aufgezeichnet. Weiterhin können sogar die dabei abgegebenen Gase mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie oder der Massenspektrometrie analysiert werden [Hem89].

# KAPITEL 5

---

## Material und Methode

---

### 5.1 Aufgabenstellung

Das Thema dieser Arbeit lautete: Untersuchungen über das Reaktionsverhalten von zahnärztlichen Werkstoffen.

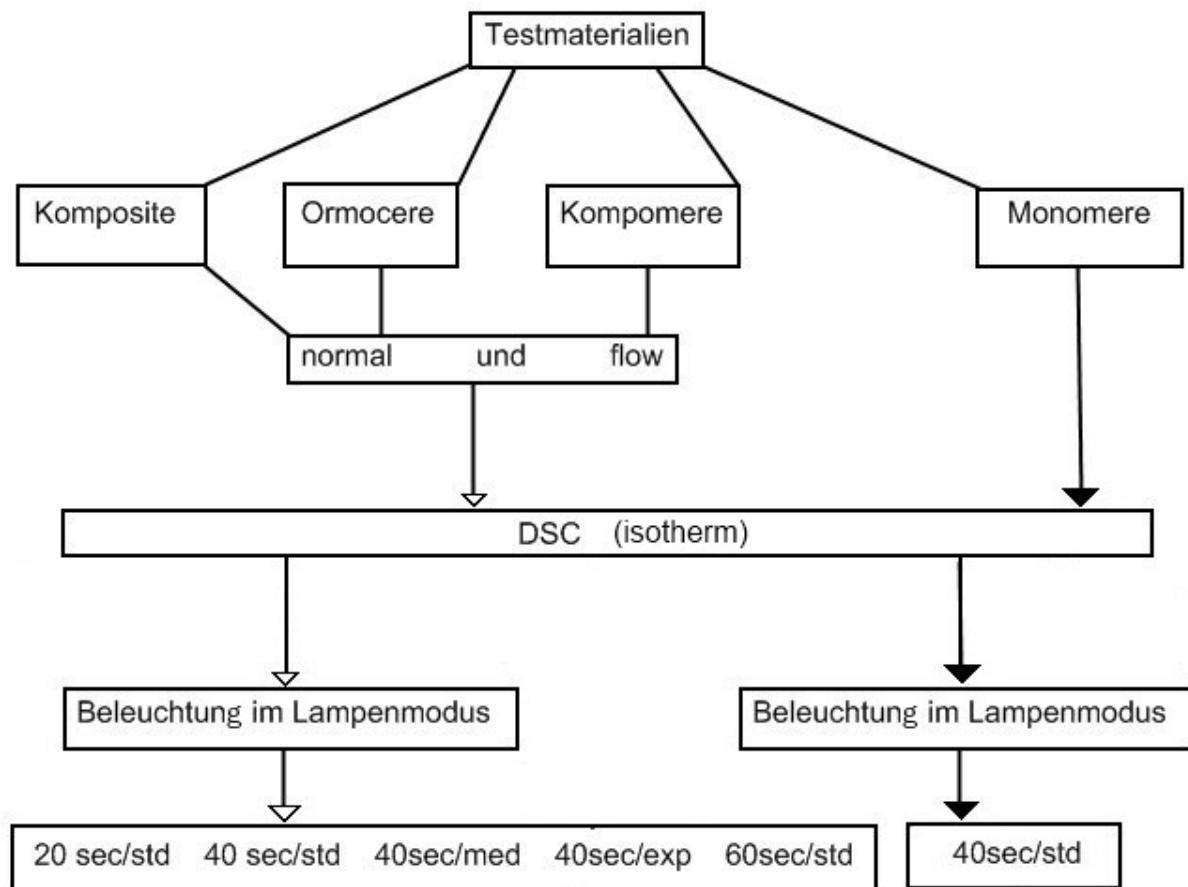
Das Ziel war, anhand der gemessenen Daten herauszufinden, in wiefern sich die untersuchten Materialproben in ihrem Reaktionsverhalten unterscheiden, bezüglich der unterschiedlichen Dauer der Belichtungsphasen sowie der verschieden eingestellten Lampenmodi, derer die Stoffe pro Versuchsdurchgang ausgesetzt waren.

### 5.2 Versuchsdesign im Überblick

Mittels Dynamischer Differenzialkalorimetrie (DDK, Differential Scanning Calorimetry, DSC) wurden 26 lichthärtende Materialien und 12 Monomere bezüglich ihrer Materialeigenschaften getestet.

Hierzu wurden die unterschiedlichen Materialproben in verschiedenen Lampenmodi und mit unterschiedlichen Belichtungszeiten polymerisiert. Es gab fünf Belichtungsphasen pro Versuchsdurchgang. Jedes Material wurde drei Mal vermessen. Als Referenz diente ein offener, leerer Aluminiumtiegel. Die Ergebnisse dieser Analysemethode wurden miteinander verglichen und in Zusammenhang gebracht.

Der genaue Ablauf der Versuche soll im folgendem schematisch dargestellt werden:



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

### 5.3 Verwendete Materialien und Geräte

In den nachfolgenden Tabellen sind alle Materialien, die für die Versuchsreihe zur Verfügung standen, aufgelistet. Bei der Materialauswahl wurde darauf geachtet, dass mehrere unterschiedliche Materialklassen abgedeckt wurden. Es handelte sich dabei um 26 kommerzielle zahnärztliche Kompositwerkstoffe bzw. um deren Modifikationen (Kompomere, Ormocere, Hybridkomposite u.s.w.) von unterschiedlichen Herstellern. Diese 26 lichthärtenden Materialien kann man wiederum im 20 hoch visköse [= normale] (Tab. 5.1) und 6 niedrig visköse [= flow] (Tab. 5.2) Materialien aufteilen.

Handelsname	Hersteller	Chargennummer	Farbe	Materialklasse
Admira	Voco (D)	24571	A3	Ormocer
Arabesk Top	Voco (D)	21753	A3	Mikrohybridkomposit
Compoglass F	Ivoclar-Vivadent (FL)	E 20433	A3	Kompomer
Enamel Plus HFO	GDF/Micerium (D)	2002001107	G.E.1 (Schmelz)	Mikrohybridkomposit
Esthet X	Dentsply DeTrey (D)	0204223	A2	Mikrofüllerkomposit
Hermes	3M Espe (D)	151174-2	k.A.	exp. Siloran
Filtek Supreme	3M Espe (D)	3CM	A3B	Nanofüllerkomposit
Filtek Z 250	3M Espe (D)	4GM	A3	Mikrofüllerkomposit
Heliomolar	Ivoclar-Vivadent (FL)	909365	A2	Mikrofüllerkomposit
Miris	Colténe Whaledent(CH)	LH 639	Neutral Trans	Mikrohybridkomposit
CeramX	Dentsply DeTrey (D)	0309001529	M2	Kompomer
Point 4	Kerr (USA)	101484	A2	Mikrofüllerkomposit
Sinfony	3M Espe (D)	166661	E3	Mikrofüllerkomposit
Spectrum TPH	Dentsply DeTrey (D)	0005000730	A3	Mikrohybridkomposit
Tetric Ceram	Ivoclar-Vivadent (FL)	F 61984	A2	Hybridkomposit
Voco Grandio	Voco (D)	480188	A3	Nanofüllerhybridkomposit
Tex 1	Ivoclar-Vivadent (FL)	F 38346	A3	Hybridkomposit
Artemis	Ivoclar-Vivadent (FL)	F 45485	A3	Hybridkomposit
Adamant	Ivoclar-Vivadent (FL)	F 56335	k.A.	Mikrohybridkomposit
Venus	Kulzer	070100	A3	Mikrohybridkomposit

**Tabelle 5.1:** Zusammenstellung der viskösen Testmaterialien

Handelsname	Hersteller	Chargennummer	Farbe	Materialklasse
Enamel Plus HFO Flow	GDF/Micerium (D)	2003003798	A2	Mikrohybridkomposit
Nanopaq Flow	GDF/Micerium (D)	P 2.33	A3	Nanofüllerhybridkomposit
Filtek Flow	3M Espe (D)	3 FJ	A3	Mikrofüllerkomposit
Grandio Flow	Voco (D)	380240	A3	Nanofüllerhybridkomposit
Admira Flow	Voco (D)	370362	A3	Ormocer
Tetric Flow	Ivoclar-Vivadent (FL)	F 48651	A3	Hybridkomposit

**Tabelle 5.2:** Zusammenstellung der Flow-Testmaterialien

Anhand der Sicherheitsdatenblätter aller getesteten Kunststoffe wurden die nachfolgenden Tabellen 5.3 und 5.4 erstellt, in denen alle untersuchten Materialien und ihre jeweilige bekannte Monomerzusammensetzung aufgelistet sind.

## 5 Material und Methode

---

Handelsname der hochviskosen Kunststoffe	Monomerzusammensetzung
Admira	Ormocer 10-20%, Bis-GMA 5-10%, UDMA 5-10%
Arabesk Top	Bis-GMA 10-25%, UDMA 10-25%
Compoglass F	UDMA 2,5-10%, cycloaliphatisches Dicarbonsäuredimethacrylat 2,5-10%, PEG-dimethacrylat 2,5-10%
Enamel Plus HFO	aromatische Dimethacrylate (Bis-GMA) aliphatische Dimethacrylate (UDMA) 1,4-Butandioldimethacrylat
Esthet X	Methacrylate 10-25%
exp. Siloran	Silorane, Epoxidharzbasis
Filtek Supreme	Aromatische Dimethacrylate (Bis-GMA) aliphatische Dimethacrylate (UDMA, bis-EMA)
Filtek Z 250	Diurethandimethacrylat 5-10%, Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat 1-8%, Triethylenglycoldimethacrylat < 3%, Bisphenol-A-bis(poly(oxyethylene)methacrylate) 5-8%
Heliomolar	Bis-GMA 10-25% UDMA 2,5-10% Decamethylendimethacrylat 2,5-10%
Miris	Bis-GMA 5-10%, TEGDMA 1-5%, UDMA 1-5%
CeramX	Methacrylate 10-25%
Point 4	4-Methoxyphenol < 0,01%, Methacrylatester-Monomere
Sinfony	(Octahydro – 4, 7- methano – 1H - indenyl) bis (methylen) diacrylat 15-30% 7,7,9(or 7,9,9)-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecane-1,16-diyi bismethacrylate 15-30% (1-Methylethylidene)bis(4,1-phenyleneoxy-3,1-propanediyl) bismethacrylate 0-15% UDMA < 20%
Spectrum TPH	Methacrylate 10-25%
Tetric Ceram	Bis-GMA 8%, UDMA 8%, Trimethylenglycoldimethacrylat 4%
Voco Grandio	Bis-GMA 2,5-5%
Tex 1	Methacrylate 10-25%
Artemis	Dimethacrylate 10-25%
Adamant	Bis-GMA < 8% TEGDMA < 4% UDMA < 7%
Venus	Bis-GMA, TEGDMA

**Tabelle 5.3:** Monomerzusammensetzung der hoch viskosen Kunststoffe

Handelsname der niedrigviskosen Kunststoffe	Monomerzusammensetzung
Enamel Plus HFO Flow	1,4-Butandioldimethacrylat, UDMA, Bis-GMA
Nanopaq Flow	1,4-Butandioldimethacrylat, UDMA, Bis-GMA
Filtek Flow	Bis-GMA, TEGDMA
Grandio Flow	Bis-GMA 2,5-5%, HEDMA 5-10%
Admira Flow	Ormocere, Dimethacrylate
Tetric Flow	Bis-GMA 13%, UDMA 12%, Trimethylenglycoldimethacrylat 6%

**Tabelle 5.4:** Monomerzusammensetzung der niedrig viskosen Kunststoffe

Des Weiteren wurden 12 verschiedene Monomere (Tab. 5.5 und 5.6) untersucht. Es handelt sich dabei ebenfalls um kommerzielle Stoffe. Diese sind Bestandteile der meisten dentalen Kunststoffe.

Markenname	Bezeichnung	Chem. Formel
TMPTMA	Trimethylopropan Trimethacrylat	<chem>CC(C)(C)C(OCC(C=O)C=CC)OC(=O)C=CC</chem>
RM3	Urethandimethacrylat	<p style="text-align: center;">allgemeine Formel</p>
SR 205	Triethylenglycol-dimethacrylat (TEGDMA)	<chem>CC(=O)OC(CCOC(=O)N(CC(C)(C)C)CC(C)C)CC(=O)C=CC</chem>
V224	2,2-Bis-p-(2-methacryloxypropoxy)-phenylpropan	<p style="text-align: center;">allgemeine Formel</p>

**Tabelle 5.5:** Zusammenstellung der getesteten Monomere Teil1

Markenname	Bezeichnung	Chem. Formel
SR 355	Ditrimethylolpropane Tetraacrylate	<p>The structure shows a central trimethylolpropane molecule with four acrylate side chains attached via ester bonds at its three hydroxyl groups. The acrylate group is -CH=CH-C(=O)O-</p>
RM3-Derivat	Urethandimethacrylat (Reaktionsprodukt v. Trimethylhexa- methylen-diisocyanat u. Hydroxyethylmeth- acrylat)	<p>The general formula shows a chain of repeating units. Each unit consists of a methylene group (-CH<sub>2</sub>-), followed by an isocyanato group (-NCO), then a methylene group (-CH<sub>2</sub>-), and finally an acryloyloxy group (-O-C(=O)-CH=CH<sub>2</sub>-).</p> <p style="text-align: center;">allgemeine Formel</p>
PEG 400	Polyethylenglykol	<p>The general formula shows the repeating unit of PEG: H-[O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-]n-H.</p> <p style="text-align: center;">allgemeine Formel</p>
HDDMA	1,6-Hexandioldi- methacrylat	<p>The structure shows a hexamethylene diimide core (-Me-C(=O)-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-O-C(=O)-C(=O)-Me) with two acryloyloxy groups (-O-C(=O)-CH=CH<sub>2</sub>-) attached to one of the carbonyl carbons.</p>
D3MA	Decandioldi- methacrylat	<p>The general formula shows the repeating unit of D3MA: -CH<sub>2</sub>-C(=O)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-C(=O)-CH=CH<sub>2</sub>-.</p> <p style="text-align: center;">allgemeine Formel</p>
HPMA	Hydroxypropyl Methacrylate	<p>The structure shows a propylidene group (-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>-) linked via an oxygen atom to a methacryloyloxy group (-O-C(=O)-CH=CH<sub>2</sub>-).</p>
HEMA	Hydroxyethyl Methacrylate	<p>The structure shows a methacryloyloxy group (-O-C(=O)-CH=CH<sub>2</sub>-) linked via an oxygen atom to a hydroxymethyl group (-CH<sub>2</sub>-OH).</p>
PEG 600	Polyethylenglykol	<p>The general formula shows the repeating unit of PEG: H-[O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-]n-H.</p> <p style="text-align: center;">allgemeine Formel</p>

**Tabelle 5.6:** Zusammenstellung der getesteten Monomere Teil2

Folgende Geräte und Software standen für die Untersuchung des Reaktionsverhaltens der Werkstoffe zur Verfügung:

- durch Zugabe von Peroxid (TBPEH), Amin (EPD) und Campherchinon wurden die Monomere polymerisierbar ausgestattet
- Analysewaage (Typ R160P, Fa. Satorius, Göttingen)
- offene Aluminiumprobetiegel (Höhe 2mm, Durchmesser 5mm, Fa. Rheometric Scientific, Bensheim)
- UV-Aushärtelampe (Espe Elipar Trilight; Lichtleistungen:  $\text{exp} = 100 - 800 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\text{med} \approx 450 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\text{std} = 800 \text{ mW/cm}^2$ ) [ESP97][Hen12]
- Differenzkalorimeter DSC Plus (Fa. Rheometric Scientific, Bensheim)
- Software TA Orchestrator V7.0.8.23 (Fa. Rheometric Scientific, GB)

## 5.4 Versuchsaufbau

In einer Messzelle befanden sich zwei Kontaktplatten, an denen Thermoelemente angebracht waren. Während der Messung befanden sich auf diesen Kontaktplatten jeweils der Referenz- und der Probentiegel. Eine UV-Aushärtelampe war mit Hilfe einer selbst konstruierten Halterung aus Silikon so installiert worden, dass der Abstand zwischen Lichtleiter und Probentiegeloberkante 1 cm betrug. Diese Lampe emittierte Licht im Wellenlängenbereich von 400 - 500 nm und eignete sich daher zur Polymerisation der verwendeten und getesteten Materialien. Für die Versuche wurde der Lichtleiter regelmäßig gereinigt. Das DSC-Gerät war u. a. mit einem Computer verbunden, auf dem die DSC-Software installiert wurde. Mittels dieser Software wurde der Wärmestrom graphisch dargestellt und dokumentiert.

## 5.5 Probenvorbereitung

Pro Versuch wurde darauf geachtet, dass in etwa die gleiche Menge Material aus den Originalpackungen entnommen und in einen offenen Probetiegel eingebracht sowie immer auf dieselbe Weise darin regelmäßig verteilt wurde. Für die Versuche sind Tiegel mit einem Eigengewicht von 1,83 mg aus Aluminium verwendet worden. Somit konnten Reaktionen zwischen Probe und Tiegel während der Messungen ausgeschlossen werden. Das Gewicht der verwendeten Mengen für die Versuche betrug in der Regel zwischen 9,05 mg und 15,20 mg. Unter Abzug des Taras der Probetiegel wurde das genaue Gewicht der getesteten Materialien vor Messbeginn mit einer Analysenwaage bestimmt. Die Probenmassen wurden außerdem vor Lichteinfall geschützt. Der Referenztiegel hingegen blieb immer leer.

## 5.6 Messung

Bei den Versuchsdurchläufen wurde auf isotherme Bedingungen geachtet. Die Umgebungs-temperatur lag zu Beginn jeder Versuchsreihe bei 28 °C. Proben- und Referenziegel setzte man nun in den DSC-Ofen. Der Deckel wurde geschlossen und der Lichteiter exakt zentral über den Tiegel positioniert.

Mess- und Probenparameter wurden in die DSC-Software eingegeben und abgespeichert. Das Programm wurde gestartet und die Probe konnte zum ersten Mal belichtet werden. Mit Hilfe der DSC-Software wurde die Messung der dabei auftretenden Wärmestromdifferenz bei gleich bleibender Umgebungstemperatur zeitgleich beobachtet und aufgezeichnet. Nach jedem Versuchsablauf wurden die Messergebnisse in eine DSC-interne Datei abgespeichert. Der entstandene Graph stellte den Wärmestrom (heatflow) als Funktion der Zeit dar.

Jedes Versuchsobjekt wurde innerhalb eines Versuchsablaufs gleichmäßig fünfmal nacheinander im selben Modus und mit gleicher Lichteinwirkzeit belichtet. Das heißt, wenn die Lampe beispielsweise auf 40 Sekunden im exp- Modus eingestellt war, dann wurde zunächst nach Ablauf der jeweiligen 40 Sekunden die daraus resultierende Kurvenaufzeichnung am Computerbildschirm beobachtet, solange, bis die Kurve im Grafen wieder gegen Null lief. Erst jetzt wurde die Probe im selben Modus ein weiteres Mal 40 Sekunden lang beleuchtet. Dies wurde mit derselben Probe im gleichen Lampenmodus und gleicher Belichtungszeit fünfmal nacheinander wiederholt. Jeder dieser Versuchsabläufe wurde insgesamt wiederum dreimal mit neuen Proben des gleichen Materials auf die gleiche Art und Weise durchgeführt. Dadurch konnte eine ausführliche Datenbank von DSC-Daten von allen getesteten Materialien erstellt werden.

Je nach Lichteinwirkzeit lag die durchschnittliche Versuchsdauer pro Durchlauf bei acht bis zwölf Minuten. Während jedes der insgesamt 26 kommerziellen zahnärztlichen Kompositwerkstoffe auf fünf unterschiedliche Arten beleuchtet wurde (40 sec/std = standard, 40 sec/med = medizinisch, 40 sec/exp = exponentiell, 20 sec/std, 60 sec/std), sind alle 12 Monomere, die für den Versuch zur Verfügung standen, in einem Modus getestet worden (40 sec/std).

## 5.7 Erklärung der Messkurven anhand eines Beispiels

Wie man im Beispiel der Abbildung 5.2 sehen kann, wurden die einzelnen Reaktionsenthalpien (= Peakflächen) durch Integration des Wärmestroms über die Zeit ermittelt. Die freigesetzte Wärmemenge der Absorption im Tiegel sowie der chemischen Reaktion wurde durch das Integral des ersten exothermen Peaks ( $Q_1$ ) dargestellt. Die Vernetzungsreaktion war bei gleich bleibender Wärmestromdifferenz bereits nach der zweiten Polymerisationsreaktion nahezu zum Erliegen gekommen.  $\Delta Q_2$  bis  $\Delta Q_5$  entsprach der freigesetzten Reflektions- bzw. Absorptionswärme des Tiegels und der polymerisierten Probe. Der zweite bis fünfte Peak war jeweils bei jeder Materialprobe beinahe identisch. Daran kann man erkennen, dass die Materialien nur minimal weiter reagierten. Anhand folgender Formel kann man sehen, wie die chemische Reaktionsenthalpie (Polymerisationswärme) der Polymerisationsreaktion aus der Differenz der ersten Peakfläche  $\Delta Q_1$  zum Mittelwert der Peakflächen  $\Delta Q_2$  bis  $\Delta Q_5$  errechnet wurde:

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

n:= Anzahl der Belichtungen insgesamt

Die auf diese Weise errechneten Ergebnisse der Polymerisationswärmen geben über den Effekt der Lichthärtung und über die entstehende Polymerisationswärme während der Lichtaktivierung bei Raumtemperatur Aufschluss [Vai92][Wer00][Sch08a].

Die folgende Abbildung zeigt ein Beispiel eines aufgezeichneten DSC-Diagramms (heatflow/time):

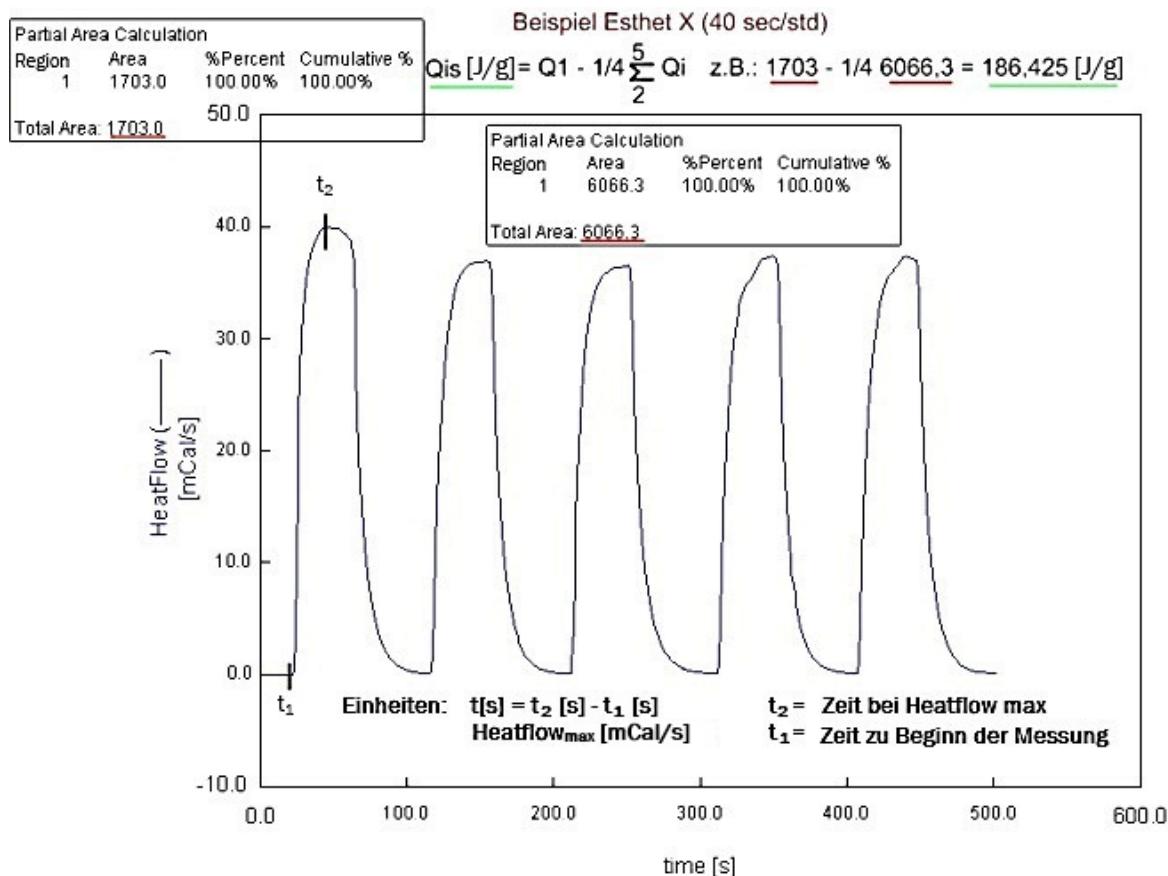


Abbildung 5.2: DSC-Kurve am Beispiel Esthet X

$Q_{is}$  ist dabei die isotherme Polymerisationswärme (= heat in [J/g]) und wird durch die Differenz der Reaktionswärmen des ersten Peaks  $Q_1$  (= Integral der Fläche unter der Kurve) sowie dem Durchschnittswert aus den  $Q_i$  der Reaktionswärmen der folgenden  $n$  Peaks berechnet. Da in dieser Arbeit die Probe fünf Mal belichtet wurde, entspricht  $n = 5$ . Somit erfolgt die Bestimmung von  $Q_{is}$  durch Rechnung.

Es wurde auch das Peakmaximum ( $\text{heatflow}_{\max}$ ), die Temperatur am Peakmaximum sowie die Zeit bis zum Erreichen des Peakmaximums ( $t$ ) bestimmt. Letzterer Wert ergibt sich aus der Differenz der Zeit am Peakmaximum ( $t_2$ ) und der Zeit zu Beginn der Belichtungsphase ( $t_1$ ):  $t = t_2 - t_1$

## 5.8 Exemplarische Darstellung der Messergebnisse

Die exemplarische Darstellung der Ergebnisse erfolgte anhand ausgewählter Kurven der DSC plus-Messungen. Alle Ergebnisse wurden im Dateiformat \*.dat auf CD-R gespeichert. Mit dem Programm TA Orchestrator Version V7.0.8.23 (Rheometric

Scientific®) konnten die Daten abgerufen werden. Anhand dieser zahlreichen Kurven (siehe Abb. 5.2 in 5.7 als Beispiel einer solchen Kurve) wurden folgende Werte für alle getesteten Proben bestimmt und mit Hilfe einer Excel-Tabelle zusammenfassend dargestellt:

- Zeit bis zum Erreichen des Peakmaximums (Polymerisationszeit: time in [s]  
 $t = t_2 - t_1$ )
- Temperatur am Peakmaximum (Polymerisationstemperatur: temperature in [ $^{\circ}$ C])
- Peakmaximum jeweils des ersten Peaks (Wärmestrom: heatflow<sub>max</sub> in [mcal/s])
- isotherme Polymerisationswärme Q<sub>is</sub> (heat in [J/g])

Die Mittelwerte und Standardabweichungen dieser Messwerte wurden in Tabellen aufgeführt und in entsprechenden Diagrammen dargestellt. Dabei wurden alle getesteten hoch bzw. niedrig viskosen Kunststoffe miteinander verglichen. Einmal bezüglich der verschiedenen Zeiten der Belichtungsphasen (20s, 40s und 60s) jeweils im std- Modus und einmal bezüglich der unterschiedlichen Modi (std, med und exp) bei einer Belichtungszeit von jeweils 40s.

Es wurden vier Grafiken im std- Modus bei 20s, 40s und 60s jeweils für die Mittelwerte heat [J/g] bzw. time [s] bzw. temperature [ $^{\circ}$ C] bzw. heatflow [mcal/s] erstellt, wobei zunächst nur alle hoch viskosen Kunststoffe betrachtet wurden. Danach wurden weitere vier Diagramme, nach demselben Prinzip, auf alle niedrig viskosen Kunststoffe bezogen. Die nächsten vier Diagramme wurden immer bei der Belichtungszeit von 40s pro Phase der unterschiedlichen Modi std, med und exp erstellt und dabei jeweils die Mittelwerte heat [J/g] bzw. time [s] bzw. temperature [ $^{\circ}$ C] bzw. heatflow [mcal/s] aller hoch viskosen Kunststoffe betrachtet. Das wurde dann ebenfalls für die niedrig viskosen wiederholt. Für die getesteten Monomere wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen der Meßwerte, welche alle bei einer Belichtungsdauer von 40s jeweils im std- Modus gemessen wurden, ausschließlich in Tabellen aufgeführt.

In den Diagrammen wurden die gemessenen Füllungskunststoffe unterschiedlicher Materialklassen unter den jeweiligen unterschiedlichen Versuchsbedingungen miteinander verglichen. Die Mittelwerte jedes gemessenen Kunststoffes wurden in drei nebeneinander und farblich unterschiedlich markierte Säulen dargestellt. Die statistische Datenanalyse erfolgte mit Hilfe der One-way-ANOVA und dem post-hoc Bonferroni-Test auf einem Signifikanzniveau  $\alpha = 0,05$ .

# KAPITEL 6

---

## Ergebnisse

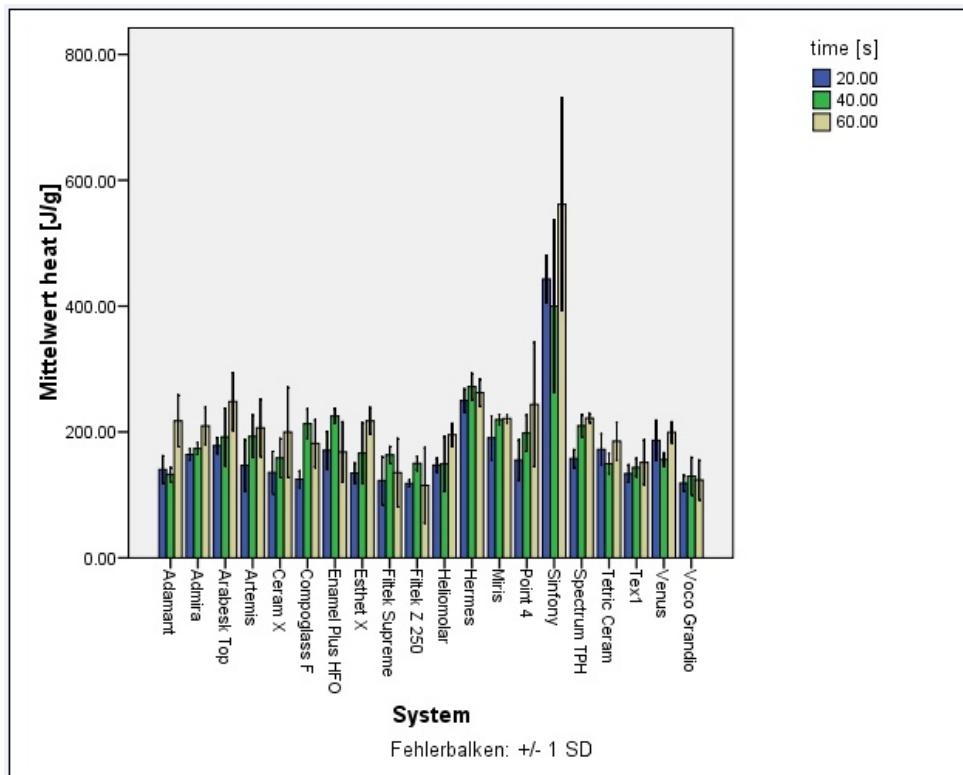
---

Alle Ergebnisse der jeweiligen Kunststoffe wurden nach ihren Messwerten gruppiert dargestellt, um genauere Kenntnisse darüber zu gewinnen, welche Kunststoffe zu welchen Versuchsbedingungen ein ähnliches Reaktionsverhalten aufgezeigt haben.

Es wird im nachfolgendem auf alle Mittelwerte der **Polymerisationswärme** (heat [J/g]), **Polymerisationszeit u. -temperatur** (time [s], temperature [ $^{\circ}$ C]) bzw. des **Wärmestroms** (heatflow [mcal/s]) mit Standardabweichungen, für alle hoch und niedrig viskösen Materialproben, die jeweils während der Polymerisation im std- Modus bei 20s, 40s, und 60s getestet wurden, eingegangen. Darüber hinaus sind die Ergebnisse der Polymerisation bei 40s in den std-, med- und exp- Modi dargestellt.

### 6.1 Polymerisationswärme (heat) hoch visköse Proben (20/40/60s im std- Modus)

In Abbildungen 6.1 und 6.2 ist die Polymerisationswärme (heat in [J/g]) der hoch viskösen Materialproben der Versuchsreihe 20s, 40s und 60s im std- Modus grafisch und tabellarisch dargestellt worden.



**Abbildung 6.1:** Polymerisationswärme (heat [J/g]) der hoch viskosen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

std 20s			std 40s			std 60s		
Material	heat [J/g]		Material	heat [J/g]		Material	heat [J/g]	
	Mittelwert	Standardabweichung		Mittelwert	Standardabweichung		Mittelwert	Standardabweichung
Admira	164,22	8,86	Admira	173,75	9,44	Admira	209,68	29,43
Arabesk Top	178,42	12,56	Arabesk Top	192,23	45,72	Arabesk Top	248,42	45,83
Compoglass F	124,80	12,96	Compoglass F	212,98	23,66	Compoglass F	181,70	37,34
Enamel Plus HFO	171,01	29,75	Enamel Plus HFO	225,38	12,04	Enamel Plus HFO	168,06	48,12
Esthet X	134,78	15,69	Esthet X	166,42	48,05	Esthet X	217,64	21,06
Hermes	249,99	18,44	Hermes	272,08	20,89	Hermes	262,59	21,74
Filtek Supreme	122,91	37,87	Filtek Supreme	163,67	13,09	Filtek Supreme	135,34	54,02
Filtek Z 250	118,15	5,59	Filtek Z 250	150,13	10,94	Filtek Z 250	115,08	59,96
Heliomolar	147,20	10,90	Heliomolar	149,10	43,64	Heliomolar	195,53	18,06
Miris	190,57	34,80	Miris	219,67	8,07	Miris	221,24	5,71
Ceram X	135,76	33,26	Ceram X	158,62	30,87	Ceram X	199,76	71,20
Point 4	155,43	32,24	Point 4	198,38	28,83	Point 4	243,87	98,85
Sinfony	443,10	38,08	Sinfony	399,98	137,01	Sinfony	561,74	169,10
Spectrum TPH	157,77	14,05	Spectrum TPH	209,97	17,77	Spectrum TPH	222,01	6,93
Tetric Ceram	172,18	24,67	Tetric Ceram	149,57	15,84	Tetric Ceram	185,31	29,89
Voco Grandio	118,74	12,60	Voco Grandio	129,87	29,68	Voco Grandio	123,68	31,35
Tex 1	133,80	13,70	Tex 1	143,65	14,40	Tex 1	151,78	35,49
Artemis	147,01	40,46	Artemis	193,03	33,76	Artemis	206,69	45,53
Adamant	140,40	21,62	Adamant	132,59	11,68	Adamant	217,59	41,07
Venus	186,87	31,81	Venus	156,32	10,61	Venus	199,43	16,63

**Abbildung 6.2:** Polymerisationswärme (heat [J/g]) der hoch viskosen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Die Mittelwerte der Polymerisationswärme dieser Kunststoffe wurden in drei Gruppen eingeteilt. Der ersten Gruppe wurden alle Kunststoffe mit Werten bis zu 150 [J/g]

zugeordnet. Zur zweiten Gruppe alle Werkstoffe, deren Messwerte zwischen 151 [J/g] und 200 [J/g] lagen. In der dritten Gruppe wurden die Materialien gebündelt, deren Werte  $> 200$  [J/g] waren. Im Gruppenvergleich konnten für alle Belichtungszeiten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden ( $p \leq 0,001$ ).

### **20s/std- Modus**

Die Werte lagen zwischen  $118,15 \pm 5,59$  [J/g] (Filtek Z 250) und  $443,10 \pm 38,08$  [J/g] (Sinfony). Im Bereich der ersten Gruppe bis 150 [J/g] befanden sich die Materialien Compoglass F, Esthet X, Filtek Supreme, Filtek Z 250, Heliomolar, Ceram X, Voco Grandio, Tex 1, Artemis und Adamant. Werte zwischen 151 [J/g] und 200 [J/g] konnten für die Werkstoffe Admira, Arabesk Top, Enamelplus HFO, Miris, Point 4, Spectrum TPH, Tetric Ceram und Venus gefunden werden. Die Materialien Hermes und Sinfony zeigten Werte  $> 200$  [J/g]. Zu den kleinsten Werten gehörten u. a. auch Voco Grandio mit  $118,74 \pm 12,60$  [J/g] und Compoglass F mit  $124,80 \pm 12,96$  [J/g]. Bei einer Belichtungsdauer von 20s traten im Allgemeinen eher niedrige bis mittlere Messwerte auf. Daher war der Wert für Hermes hierbei mit  $249,99 \pm 18,44$  [J/g] neben Sinfony ebenfalls auffällig hoch.

### **40s/std- Modus**

Hier lagen die Werte zwischen  $129,87 \pm 29,68$  [J/g] (Voco Grandio) und  $399,98 \pm 137,01$  [J/g] (Sinfony). Die Materialien Filtek Z 250, Heliomolar, Tetric Ceram, Voco Grandio, Tex 1 und Adamant zeigten eine Polymerisationswärme bis zu 150 [J/g]. Zwischen 151 [J/g] und 200 [J/g] lagen die Messwerte der Materialien Admira, Arabesk Top, Esthet X, Filtek Supreme, Ceram X, Point 4, Artemis und Venus. Die Ergebnisse von Compoglass F, Enamel Plus HFO, Hermes, Miris, Sinfony und Spectrum TPH waren über 200 [J/g] lokalisiert. Allgemein wurden mehr mittlere bis hohe Werte gemessen. Adamant mit  $132,59 \pm 11,68$  [J/g] und Tex 1 mit  $143,65 \pm 14,40$  [J/g] gehörten u. a. ebenfalls zu den kleinsten Ergebnissen, während neben Sinfony die Werkstoffprobe Hermes mit  $272,08 \pm 20,89$  [J/g] den höheren Messwerten zuzuordnen war.

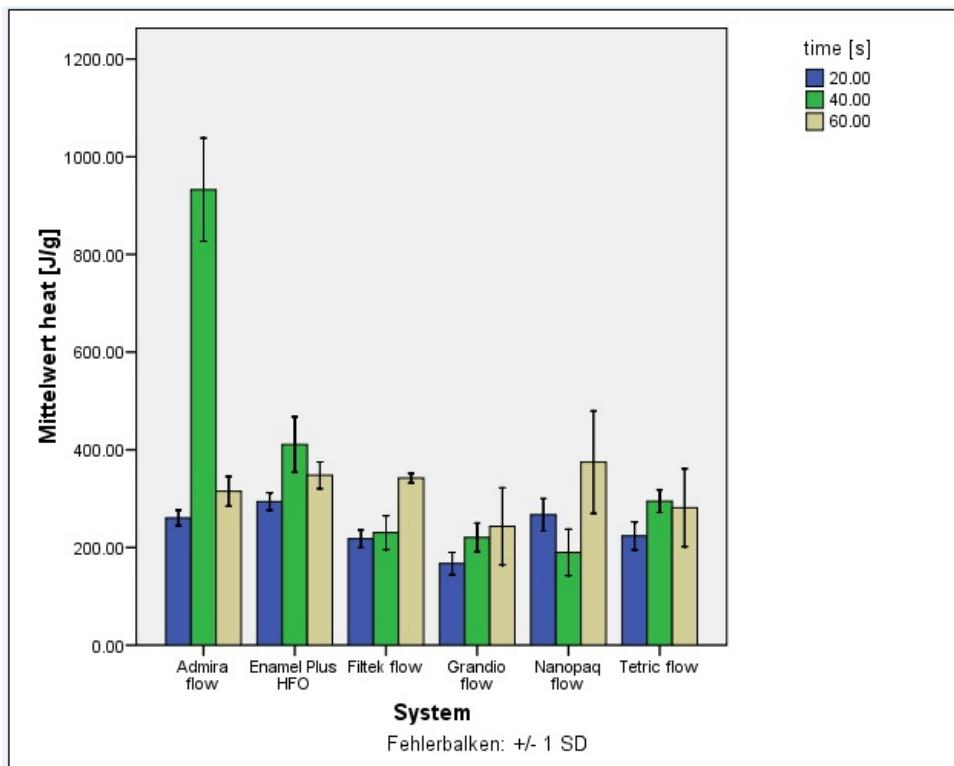
### **60s/std- Modus**

Die Ergebnisse lagen zwischen  $115,08 \pm 59,96$  [J/g] (Filtek Z 250) und  $561,74 \pm 169,10$  [J/g] (Sinfony). Im Bereich der ersten Gruppe bis 150 [J/g] lagen die Materialien Filtek Supreme, Filtek Z 250 und Voco Grandio. Werte zwischen 151 [J/g] und 200 [J/g] konnten für die Werkstoffe Compoglass F, Enamel Plus HFO, Heliomolar, Ceram X, Tetric Ceram, Tex 1 und Venus gefunden werden. Die Kunststoffproben Admira, Arabesk

Top, Esthet X, Hermes, Miris, Point 4, Sinfony, Spectrum TPH, Artemis und Adamant zeigten Messergebnisse  $>200$  [J/g]. Zu den Materialien mit höchsten Werten gehörten neben Sinfony auch Hermes mit  $262,59 \pm 21,74$  [J/g], Arabesk Top mit  $248,42 \pm 45,83$  [J/g] und Point 4 mit  $243,87 \pm 98,65$  [J/g]. Hier konnte man die Messwerte allgemein mehr hohen und mittleren zuordnen.

## 6.2 Polymerisationswärme (heat) niedrig visköse Proben (20/40/60s im std- Modus)

In Abbildungen 6.3 und 6.4 ist die Polymerisationswärme (heat in [J/g]) der niedrig viskösen Materialproben der Versuchsreihe 20s, 40s und 60s im std- Modus grafisch und tabellarisch dargestellt worden.



**Abbildung 6.3:** Polymerisationswärme (heat [J/g]) der niedrig viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)  
Fehlerbalken: +/- 1 SD

Material	std. 20s		std. 40s		std. 60s	
	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung
Enamel Plus HFO flow	293,94	17,85	410,97	56,49	347,91	27,24
Nanopaq flow	267,02	33,16	189,83	47,55	374,51	104,77
Filtek flow	217,64	18,00	230,33	34,45	341,97	9,58
Grandio flow	167,11	22,95	220,62	29,20	243,33	78,97
Admira flow	260,57	15,71	932,68	105,71	315,07	30,29
Tetric flow	223,67	28,63	294,68	23,05	281,52	79,77

**Abbildung 6.4:** Polymerisationswärme (heat [J/g]) der niedrig viskosen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Bei den niedrig viskosen Werkstoffen wurden die Mittelwerte der Polymerisationswärme ebenfalls in drei Gruppen eingeteilt. Zur ersten wurden alle Materialien mit Messwerten bis zu 200 [J/g] zugeordnet. In der zweiten Gruppe wurden die Proben mit Ergebnissen zwischen 200 [J/g] und 300 [J/g] zusammengefasst und in der dritten lagen alle Werte über 300 [J/g]. Auch für die niedrig viskosen Materialien wurden im Gruppenvergleich für die verschiedenen Belichtungszeiten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden ( $p < 0,000$ ). Der Einzelvergleich hat bei einer Lichteinwirkzeit von 20 und 40s ebenfalls keine nennenswerten Differenzen ergeben ( $p$  jeweils = 0,000). Nur bei einer Belichtungsdauer von 60s konnten Unterschiede im Einzelvergleich gefunden werden ( $p = 0,222$ ).

### 20s/std- Modus

Hier lagen die Messungen zwischen  $167,11 \pm 22,95$  [J/g] (Grandio flow) und  $293,94 \pm 17,85$  [J/g] (Enamel Plus HFO flow). Die Ergebnisse, die sich bei einer Belichtungszeit von 20s ergaben, waren allgemein eher den mittleren zuzuordnen, daher fiel der niedrige Wert für Grandio flow besonders auf, der hier als einzige Werkstoffprobe zur ersten Gruppe mit Messwerten bis zu 200 [J/g] zählte. Werte zwischen 200 [J/g] und 300 [J/g] konnten für alle anderen niedrig viskosen Proben dieser Messreihe gefunden werden.

### 40s/std- Modus

Die Messwerte waren hier zwischen  $189,83 \pm 47,55$  [J/g] (Nanopaq flow) und  $932,68 \pm 105,71$  [J/g] (Admira flow) zu finden. Admira flow war in diesem Fall allerdings auch durch seine hohe Standardabweichung auffällig. Nanopaq flow gehörte als einzige Werkstoffprobe zur ersten Gruppe mit Werten bis 200 [J/g]. Filtek flow, Grandio flow und Tetric flow zählten zu den Materialien der zweiten Gruppe mit Ergebnissen zwischen 200 [J/g] und 300 [J/g]. Neben Admira flow war die Probe Enamel Plus HFO flow mit

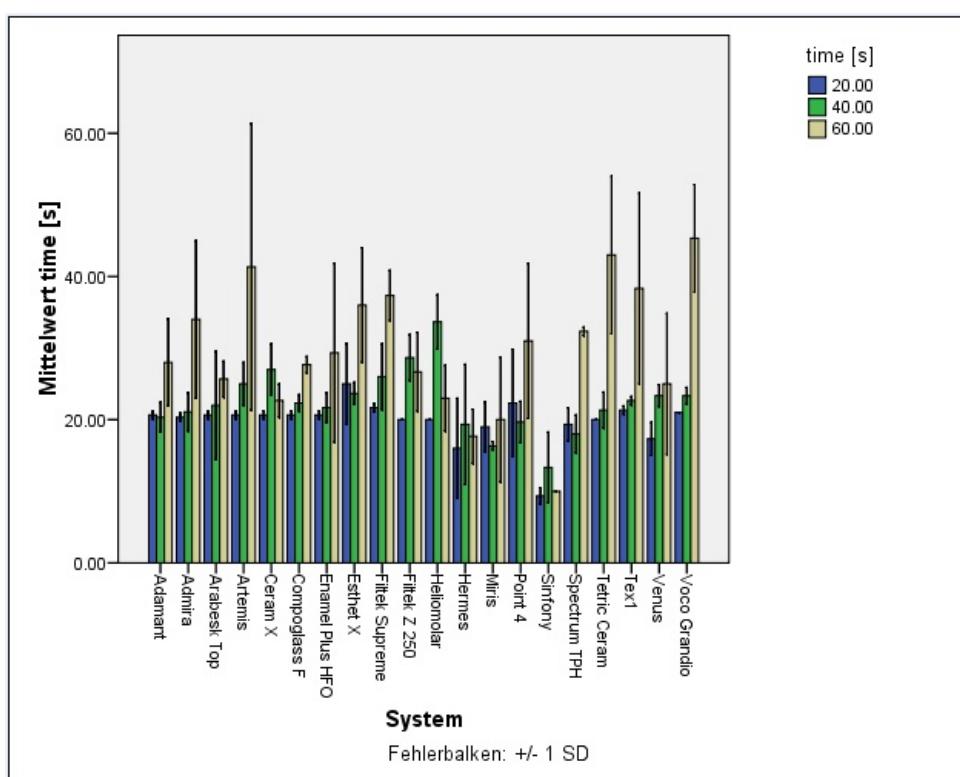
einem Messwert von  $410,97 \pm 56,49$  [J/g] ebenfalls der dritten Gruppe mit Werten über 300 [J/g] zuzuordnen. Im Allgemeinen fand man in dieser Messreihe eher Ergebnisse, die zur zweiten Gruppe gehörten, ebenso wie in der vorherigen Versuchsreihe mit einer Belichtungszeit von 20s.

### 60s/std- Modus

Die Messergebnisse lagen hier zwischen  $243,33 \pm 78,97$  [J/g] (Grandio flow) und  $374,51 \pm 104,77$  [J/g] (Nanopaq flow). Werte zwischen 200 [J/g] und 300 [J/g] wurden für die Werkstoffproben Grandio flow und Tetric flow gefunden. Alle anderen Materialien dieser Messreihe konnten der dritten Gruppe mit Werten  $> 300$  [J/g] zugeordnet werden. Es kamen hier allgemein mehr hohe Messwerte vor.

## 6.3 Polymerisationszeit (time) hoch visköse Proben (20/40/60s im std- Modus)

In Abbildungen 6.5 und 6.6 ist die Polymerisationszeit (time in [s]) der hoch viskösen Materialproben der Versuchsreihe 20s, 40s und 60s im std- Modus grafisch und tabellarisch dargestellt worden.



**Abbildung 6.5:** Polymerisationszeit (time [s]) der hoch viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

std. 20s			std. 40s			std. 60s		
Material	time [s]		Material	time [s]		Material	time [s]	
	Mittelwert	Standardab- weichung		Mittelwert	Standardab- weichung		Mittelwert	Standardab- weichung
Admira	20,33	0,58	Admira	21,08	2,70	Admira	34,00	11,00
Arabesk Top	20,67	0,58	Arabesk Top	22,00	7,55	Arabesk Top	25,67	2,52
Compoglass F	20,67	0,58	Compoglass F	22,33	1,15	Compoglass F	27,67	1,15
Enamel Plus HFO	20,67	0,58	Enamel Plus HFO	21,67	2,08	Enamel Plus HFO	29,33	12,50
Esthet X	25,00	5,66	Esthet X	23,67	1,53	Esthet X	36,00	8,00
Hermes	16,00	7,00	Hermes	19,33	8,39	Hermes	17,67	3,79
Filtek Supreme	21,67	0,58	Filtek Supreme	26,00	4,58	Filtek Supreme	37,33	3,51
Filtek Z 250	20,00	0,00	Filtek Z 250	28,67	3,21	Filtek Z 250	26,67	5,51
Heliomolar	20,00	0,00	Heliomolar	33,67	3,79	Heliomolar	23,00	4,58
Miris	19,00	3,46	Miris	16,33	0,58	Miris	20,00	8,72
Ceram X	20,67	0,58	Ceram X	27,00	3,61	Ceram X	22,67	2,31
Point 4	22,33	7,51	Point 4	19,67	2,89	Point 4	31,00	10,82
Sinfony	9,33	1,15	Sinfony	13,33	4,93	Sinfony	10,00	0,00
Spectrum TPH	19,33	2,31	Spectrum TPH	18,00	2,65	Spectrum TPH	32,33	0,58
Tetric Ceram	20,00	0,00	Tetric Ceram	21,33	2,52	Tetric Ceram	43,00	11,00
Voco Grandio	21,00	0,00	Voco Grandio	23,33	1,15	Voco Grandio	45,33	7,51
Tex 1	21,33	0,58	Tex 1	22,67	0,58	Tex 1	38,33	13,32
Artemis	20,67	0,58	Artemis	25,00	3,00	Artemis	41,33	20,01
Adamant	20,67	0,58	Adamant	20,33	2,08	Adamant	28,00	6,08
Venus	17,33	2,31	Venus	23,33	1,53	Venus	25,00	9,85

**Abbildung 6.6:** Polymerisationszeit (time [s]) der hoch viskosen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Die Mittelwerte der Polymerisationszeit dieser Kunststoffe wurden in drei Gruppen eingeteilt. Der ersten Gruppe wurden alle Kunststoffproben mit Werten bis zu 21,50 [s] zugeordnet. Zur zweiten Gruppe alle Werkstoffe, deren Messwerte zwischen 22 [s] und 31 [s] lagen. In der dritten Gruppe wurden die Materialien gebündelt, deren Werte > 32 [s] waren. Im Gruppenvergleich konnte für keine Belichtungszeit ein signifikanter Unterschied festgestellt werden ( $p \leq 0,001$ ).

### 20s/std- Modus

Die Messwerte lagen zwischen  $9,33 \pm 1,15$  [s] für Sinfony und  $25,00 \pm 5,66$  [s] für Esthet X. Im Bereich der ersten Gruppe bis 21,50 [s] lagen fast alle Materialien dieser Messreihe, ausgenommen Esthet X, Filtek Supreme und Point 4. Deren Werte konnten zwischen 22 [s] und 31 [s] gefunden werden. Auch den allgemein auffällig kleinsten Messwert dieser gesamten Messreihe fand man hier bei einer Belichtungszeit von 20s für Sinfony.

### 40s/std- Modus

Hier lagen die Werte zwischen  $13,33 \pm 4,93$  [s] für Sinfony und  $33,67 \pm 3,79$  [s] für Heliomolar, wobei dieser einen auffällig höchsten Messwert darstellte, und bei dieser Belichtungsphase als einziges Messergebnis der dritten Gruppe über 32 [s] zuzuordnen war. Die Materialien Admira, Hermes, Miris, Point 4, Sinfony, Spectrum TPH, Tetric

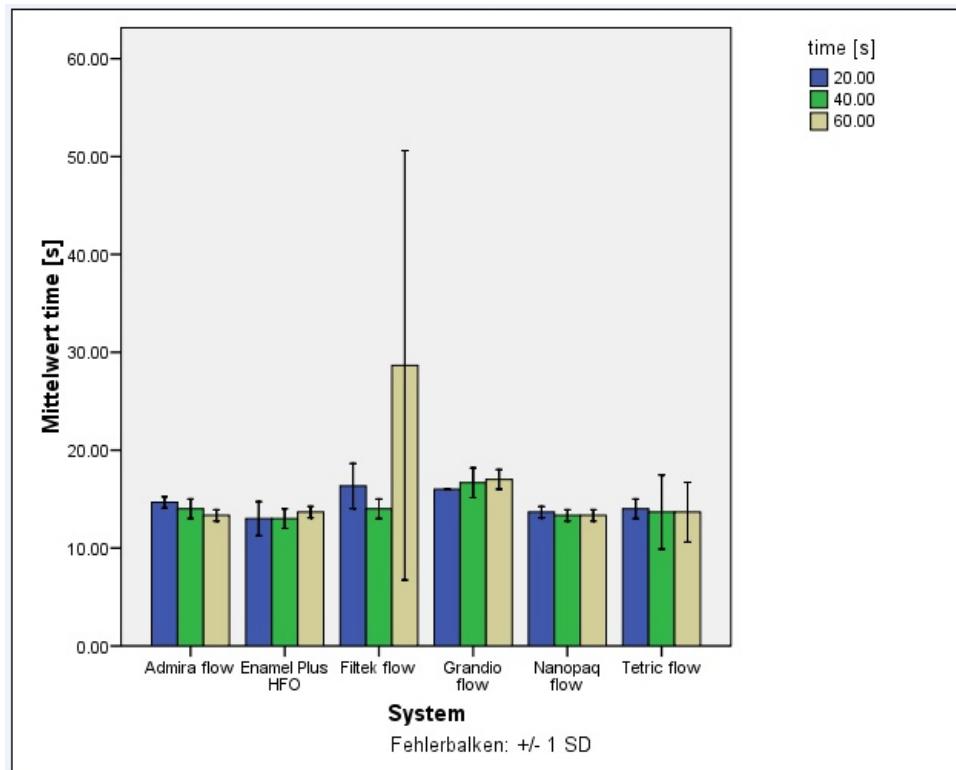
Ceram und Adamant zeigten eine Polymerisationszeit bis zu 21,50 [s]. Zwischen 22 [s] und 31 [s] lagen die Werte der Werkstoffproben Arabesk Top, Compoglass F, Enamel Plus HFO, Esthet X, Filtek Supreme, Ceram X, Voco Grandio, Tex 1, Artemis und Venus. Bei 40s waren im Allgemeinen etwas mehr Messwerte der zweiten Gruppe vertreten.

### **60s/std- Modus**

Die Ergebnisse lagen zwischen  $10,00 \pm 0,00$  [s] für Sinfony und  $45,33 \pm 7,51$  [s] für Voco Grandio. Diese beiden Werte waren auch jeweils der auffällig kleinste und auffällig höchste innerhalb dieser Belichtungszeit. Im Bereich der ersten Gruppe bis 21,50 [s] lagen die Materialien Hermes, Miris und Sinfony. Messungen zwischen 22 [s] und 31 [s] konnten für die Werkstoffe Arabesk Top, Compoglass F, Enamel Plus HFO, Filtek Z 250, Heliomolar, Ceram X, Point 4, Adamant und Venus gefunden werden. Die Materialien Admira, Esthet X, Filtek Supreme, Spectrum TPH, Tetric Ceram, Voco Grandio, Tex 1 und Artemis zeigten Ergebnisse  $>32$  [s]. Bei dieser Belichtungsdauer, konnten die Messwerte hauptsächlich der zweiten und dritten Gruppe zugeordnet werden.

## **6.4 Polymerisationszeit (time) niedrig visköse Proben (20/40/60s im std- Modus)**

In Abbildungen 6.7 und 6.8 ist die Polymerisationszeit (time in [s]) der niedrig viskösen Materialproben der Versuchsreihe 20s, 40s und 60s im std- Modus grafisch und tabellarisch dargestellt worden.



**Abbildung 6.7:** Polymerisationszeit (time [s]) der niedrig viskosen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

std 20s			std 40s			std 60s		
Material	time [s]		Material	time [s]		Material	time [s]	
	Mittelwert	Standardab- weichung		Mittelwert	Standardab- weichung		Mittelwert	Standardab- weichung
Enamel Plus HFO flow	13,00	1,73	Enamel Plus HFO flow	13,00	1,00	Enamel Plus HFO flow	13,67	0,58
Nanopaq flow	13,67	0,58	Nanopaq flow	13,33	0,58	Nanopaq flow	13,33	0,58
Filtek flow	16,33	2,31	Filtek flow	14,00	1,00	Filtek flow	28,67	21,94
Grandio flow	16,00	0,00	Grandio flow	16,67	1,53	Grandio flow	17,00	1,00
Admira flow	14,67	0,58	Admira flow	14,00	1,00	Admira flow	13,33	0,58
Tetric flow	14,00	1,00	Tetric flow	13,67	3,79	Tetric flow	13,67	3,06

**Abbildung 6.8:** Polymerisationszeit (time [s]) der niedrig viskosen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Die Mittelwerte der Polymerisationszeit dieser Kunststoffe wurden in zwei Gruppen eingeteilt. In der ersten wurden alle Werkstoffe mit Werten bis zu 15,50 [s] zusammengefasst und in der zweiten Gruppe lagen alle Messergebnisse zwischen 16 [s] und 20 [s]. Signifikante Unterschiede blieben bis auf eine Messung in der Versuchsreihe 60s/std- Modus aus, auf die in 6.4.3 noch eingegangen wird. Im Gruppenvergleich konnte ebenfalls für keine Belichtungszeit eindeutige Differenzen festgestellt werden ( $p < 0,000$ ). Der Einzelvergleich hat bei einer Lichteinwirkzeit von 20s auch noch keine nennenswerten Unterschiede ergeben ( $p \leq 0,048$ ). Bei einer Belichtungsdauer von 40

und 60s konnten hingegen im Einzelvergleich, sich stärker voneinander unterscheidende Messergebnisse gefunden werden (40s:  $p = 0,248$ ; 60s:  $p = 0,310$ ).

### **20s/std- Modus**

Die gemessenen Werte lagen hier zwischen  $13,00 \pm 1,73$  [s] (Enamel Plus HFO flow) und  $16,33 \pm 2,31$  [s] (Filtek flow). Die Materialien Enamel Plus HFO flow, Nanopaq flow, Admira flow und Tetric flow zeigten eine Polymerisationszeit bis zu 15,50 [s]. Ein weiterer leicht höherer Messwert ergab sich neben Filtek flow auch für Grandio flow mit  $16,00 \pm 0,00$  [s], womit beide Werkstoffe in der zweiten Gruppe mit Werten zwischen 16 [s] und 20 [s] lokalisiert waren.

### **40s/std- Modus**

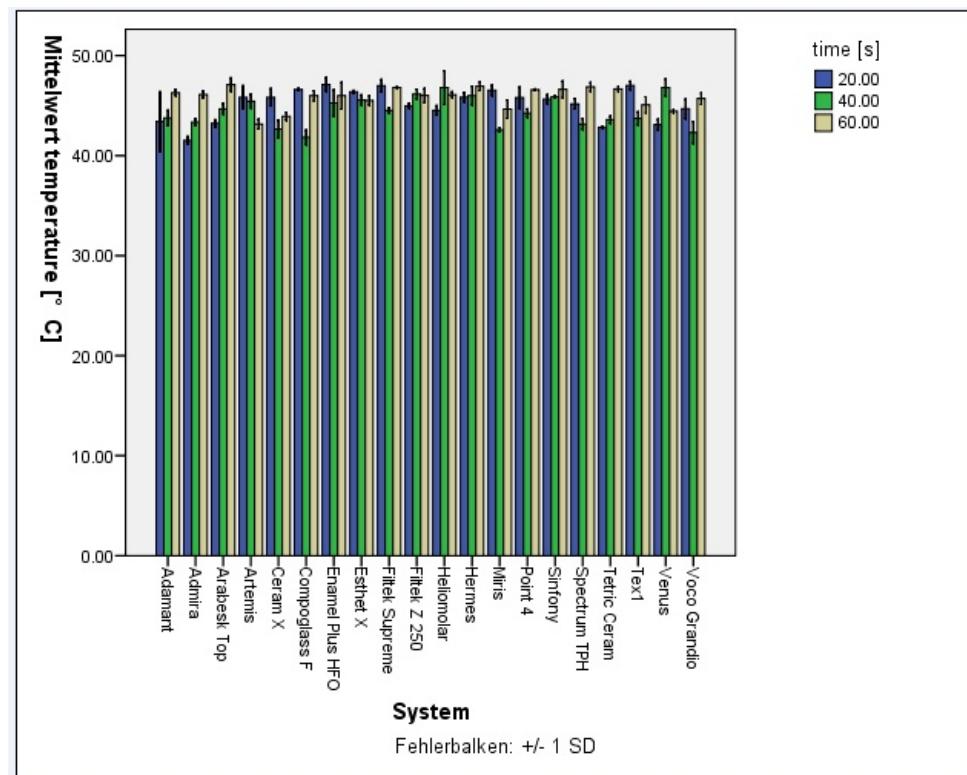
Hier fand man Ergebnisse zwischen  $13,00 \pm 1,00$  [s] (Enamel Plus HFO flow) und  $16,67 \pm 1,53$  [s] (Grandio flow), wobei dieser Messwert diesmal als einziger etwas höher lag als die anderen und daher dieses Material alleinig zur zweiten Gruppe mit Werten zwischen 16 [s] und 20 [s] zählte. Die restlichen Werkstoffproben konnten der ersten Gruppe zugeordnet werden, mit Messungen bis zu 15,50 [s]. Signifikante Unterschiede blieben jedoch auch bei dieser Belichtungszeit aus.

### **60s/std- Modus**

Die Messergebnisse lagen hier zwischen  $13,33 \pm 0,58$  [s] (Nanopaq flow, Admira flow) und  $28,67 \pm 21,94$  [s] (Filtek flow). Dieser Wert war als einziger auffällig hoch und bildete auch durch seine relativ hohe Standardabweichung eine Ausnahme. Neben Filtek flow wurde auch für Grandio flow mit  $17,00 \pm 1,00$  [s] ein etwas höherer Wert als für die restlichen Proben gemessen und war das einzige Material, das zur zweiten Gruppe mit Werten zwischen 16 [s] und 20 [s] zählte. Alle anderen Werkstoffproben zeigten eine Polymerisationszeit bis zu 15,50 [s].

## **6.5 Polymerisationstemperatur (temperature) hoch visköse Proben (20/40/60s im std- Modus)**

In Abbildungen 6.9 und 6.10 ist die Polymerisationstemperatur (temperature in  $^{\circ}\text{C}$ ) der hoch viskösen Materialproben der Versuchsreihe 20s, 40s und 60s im std- Modus grafisch und tabellarisch dargestellt worden.



**Abbildung 6.9:** Polymerisationstemperatur (temperature [°C]) der hoch viskosen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

std. 20s			std. 40s			std. 60s		
Material	temperature [°C]		Material	temperature [°C]		Material	temperature [°C]	
	Mittelwert	Standardabweichung		Mittelwert	Standardabweichung		Mittelwert	Standardabweichung
Admira	41,52	0,41	Admira	43,34	0,33	Admira	46,12	0,36
Arabesk Top	43,22	0,38	Arabesk Top	44,67	0,53	Arabesk Top	47,09	0,66
Compoglass F	46,61	0,10	Compoglass F	41,82	0,73	Compoglass F	45,99	0,51
Enamel Plus HFO	47,11	0,68	Enamel Plus HFO	45,26	1,32	Enamel Plus HFO	45,99	1,33
Esthet X	46,37	0,14	Esthet X	45,56	0,50	Esthet X	45,51	0,46
Hermes	45,83	0,47	Hermes	45,99	0,92	Hermes	46,93	0,43
Filtek Supreme	46,98	0,62	Filtek Supreme	44,52	0,27	Filtek Supreme	46,81	0,07
Filtek Z 250	44,98	0,24	Filtek Z 250	46,15	0,47	Filtek Z 250	46,01	0,70
Heliomolar	44,52	0,48	Heliomolar	46,79	1,68	Heliomolar	46,10	0,27
Miris	46,52	0,50	Miris	42,57	0,20	Miris	44,65	0,91
Ceram X	45,82	0,87	Ceram X	42,85	0,89	Ceram X	43,92	0,39
Point 4	45,79	1,06	Point 4	44,25	0,43	Point 4	46,58	0,09
Sinfony	45,65	0,44	Sinfony	45,89	0,11	Sinfony	46,62	0,84
Spectrum TPH	45,17	0,51	Spectrum TPH	43,15	0,53	Spectrum TPH	46,87	0,43
Tetric Ceram	42,83	0,09	Tetric Ceram	43,60	0,37	Tetric Ceram	46,66	0,23
Voco Grandio	44,68	0,96	Voco Grandio	42,30	1,09	Voco Grandio	45,70	0,57
Tex 1	47,01	0,43	Tex 1	43,72	0,66	Tex 1	45,08	0,81
Artemis	45,82	1,18	Artemis	45,44	0,68	Artemis	43,15	0,48
Adamant	43,40	2,98	Adamant	43,77	0,76	Adamant	46,28	0,30
Venus	43,09	0,54	Venus	46,80	0,86	Venus	44,44	0,16

**Abbildung 6.10:** Polymerisationstemperatur (temperature [°C]) der hoch viskosen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Die Mittelwerte der Polymerisationstemperatur dieser Kunststoffe wurden in zwei Gruppen eingeteilt. Der ersten Gruppe wurden alle Materialproben mit Werten bis zu 45,50 [°C] zugeordnet. Zur zweiten Gruppe alle Werkstoffe mit Messwerten > 45,50 [°C]. Im Gruppenvergleich konnten jedoch für keine Messreihe signifikante Differenzen verzeichnet werden ( $p \leq 0,001$ ).

### **20s/std- Modus**

Die Messergebnisse lagen hier zwischen  $41,52 \pm 0,41$  [°C] für Admira und  $47,11 \pm 0,68$  [°C] für Enamel Plus HFO. Dieser Wert war der höchste von allen gemessenen Polymerisationstemperaturen der hoch viskösen Werkstoffe. Die Ergebnisse der Materialien Admira, Arabesk Top, Filtek Z 250, Heliomolar, Tetric Ceram, Voco Grandio, Adamant und Venus lagen im Bereich der ersten Gruppe bis 45,50 [°C]. Die restlichen und somit meisten Proben konnten der zweiten Gruppe, mit Ergebnissen > 45,50 [°C] zugeordnet werden.

### **40s/std- Modus**

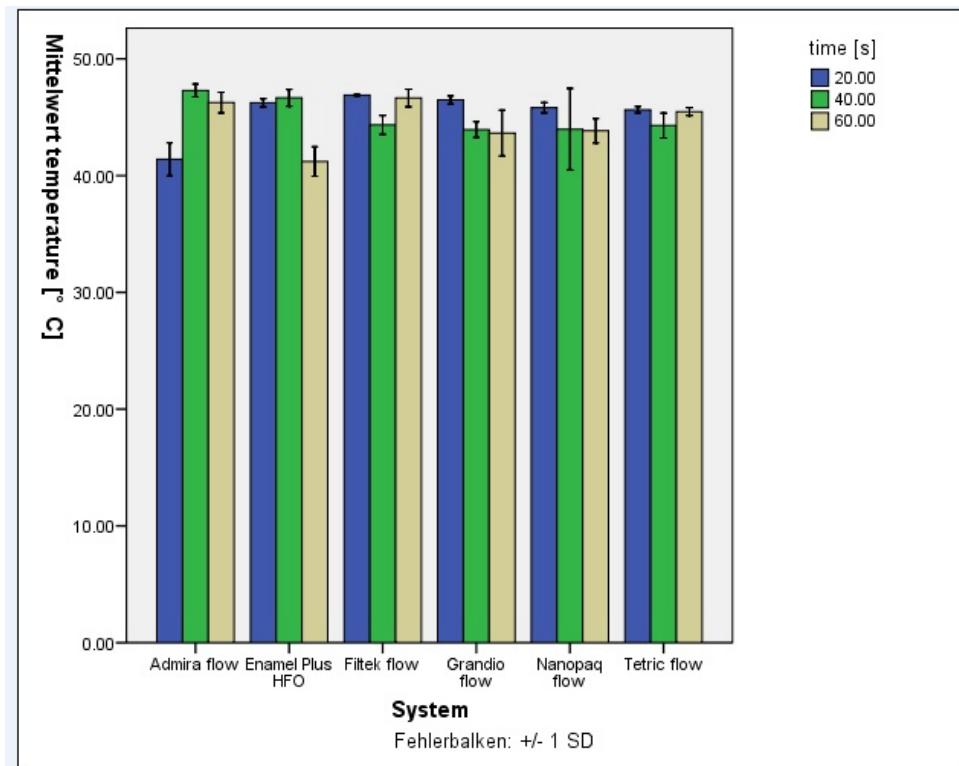
Hier lagen die Werte zwischen  $41,82 \pm 0,73$  [°C] für Compoglass F und  $46,80 \pm 0,86$  [°C] für Venus. Neben Venus waren auch Heliomolar und Filtek Z 250 Kunststoffproben mit etwas höheren Messwerten bei dieser Belichtungszeit und konnten wie Esthet X, Hermes und Sinfony in der zweiten Gruppe mit Ergebnissen > 45,50 [°C] lokalisiert werden. Die restlichen Werkstoffe zeigten Werte bis zu 45,50 [°C], von denen wiederum Ceram X, Miris und Voco Grandio neben Compoglass F ebenfalls Proben mit etwas niedrigeren Messergebnissen waren. Während dieser Versuchsreihe ergaben sich also hauptsächlich Werte der ersten Gruppe.

### **60s/std- Modus**

Bei dieser Belichtungszeit lagen die Messergebnisse zwischen  $43,15 \pm 0,48$  [°C] für Artemis und  $47,09 \pm 0,66$  [°C] für Arabesk Top. Die Probe Artemis stellte hierbei den einzigen relativ kleineren Wert dar und zählte, wie die Werkstoffe Miris, Ceram X, Tex 1 und Venus, zur ersten Gruppe mit Ergebnissen bis zu 45,50 [°C]. Bei allen anderen Proben waren die Werte > 45,50 [°C]. Davon wiederum hatten die Materialien Hermes, Filtek Supreme, Spectrum TPH, Sinfony und Tetric Ceram etwas höhere Messergebnisse.

## 6.6 Polymerisationstemperatur (temperature) niedrig visköse Proben (20/40/60s im std- Modus)

In Abbildungen 6.11 und 6.12 ist die Polymerisationstemperatur (temperature in [°C]) der niedrig viskosen Materialproben der Versuchsreihe 20s, 40s und 60s im std- Modus grafisch und tabellarisch dargestellt worden.



**Abbildung 6.11:** Polymerisationstemperatur (temperature [°C]) der niedrig viskosen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

std 20s			std 40s			std 60s		
Material	temperature [°C]		Material	temperature [°C]		Material	temperature [°C]	
	Mittelwert	Standardab- weichung		Mittelwert	Standardab- weichung		Mittelwert	Standardab- weichung
Enamel Plus HFO flow	46,24	0,35	Enamel Plus HFO flow	46,67	0,71	Enamel Plus HFO flow	41,21	1,26
Nanopaq flow	45,82	0,44	Nanopaq flow	43,98	3,49	Nanopaq flow	43,83	1,05
Flitek flow	46,89	0,06	Flitek flow	44,34	0,81	Flitek flow	46,64	0,75
Grandio flow	46,48	0,34	Grandio flow	43,94	0,68	Grandio flow	43,84	1,96
Admira flow	41,40	1,42	Admira flow	47,29	0,55	Admira flow	46,26	0,88
Tetric flow	45,64	0,27	Tetric flow	44,29	1,07	Tetric flow	45,47	0,34

**Abbildung 6.12:** Polymerisationstemperatur (temperature [°C]) der niedrig viskosen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Für die Mittelwerte der Polymerisationstemperatur der niedrig viskösen Kunststoffe erhielt man ebenfalls zwei Gruppen. Zur ersten wurden die Werkstoffe mit Ergebnissen bis zu 45 [°C] zugeordnet und zur zweiten alle, deren Werten über 45 [°C] lagen. Auch für diese Messreihe blieben im Gruppenvergleich signifikante Unterschiede aus ( $p < 0,000$ ). Der Einzelvergleich hat bei einer Lichteinwirkzeit von 20 und 60s ebenfalls keine nennenswerten Differenzen ergeben (20s:  $p = 0,000$ ; 60s:  $p = 0,001$ ). Nur bei einer Belichtungsdauer von 40s konnten deutliche Unterschiede im Einzelvergleich gefunden werden ( $p = 0,080$ ).

### **20s/std- Modus**

Hier lagen die Messungen zwischen  $41,40 \pm 1,42$  [°C] (Admira flow) und  $46,89 \pm 0,06$  [°C] (Filtek flow), wobei der Wert für Admira flow der einzige etwas niedrigere Wert bei dieser Belichtungszeit war, der sich in der ersten Gruppe befand. Polymerisationstemperaturen, die über 45 [°C] lokalisiert wurden, konnten für alle anderen Werkstoffe und somit, während dieser Versuchsreihe, auch überwiegend gefunden werden.

### **40s/std- Modus**

Bei dieser Belichtungsdauer lagen die Ergebnisse zwischen  $43,94 \pm 0,68$  [°C] (Grandio flow) und  $47,29 \pm 0,55$  [°C] (Admira flow), welches auch allgemein als der höchste Wert für die niedrig viskösen Proben gemessen wurde. Neben Grandio flow waren Nanopaq flow, Filtek flow und Tetric flow ebenfalls Proben mit Messwerten, die der ersten Gruppe zuzuordnen waren. Die Materialien Enamel Plus HFO flow und Admira flow zeigten hier als einzige eine Polymerisationstemperatur, die über 45 [°C] lag.

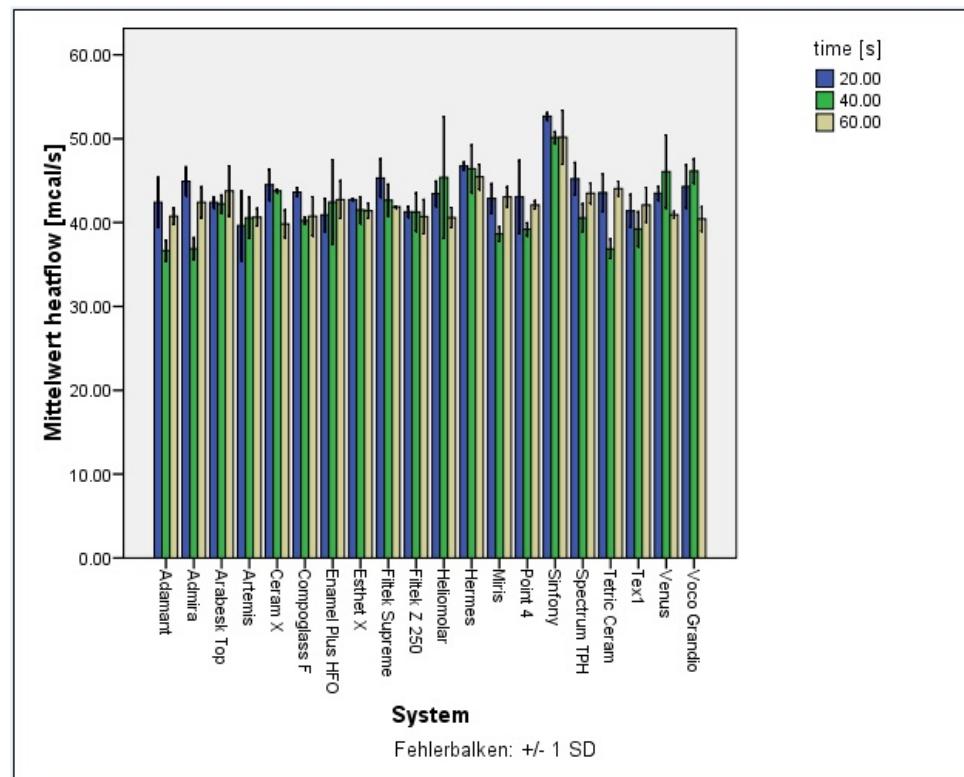
### **60s/std- Modus**

Hier lagen die Werte zwischen  $41,21 \pm 1,26$  [°C] (Enamel Plus HFO flow) und  $46,64 \pm 0,75$  [°C] (Filtek flow). Im Bereich der ersten Gruppe mit Messungen bis zu 45 [°C] wurden die Werkstoffe Enamel Plus HFO flow, Nanopaq flow und Grandio flow gebündelt. Die Materialien Admira flow und Tetric flow zeigten wie Filtek flow Werte über 45 [°C].

## **6.7 Wärmestrom (heatflow) hoch visköse Proben (20/40/60s im std- Modus)**

In Abbildungen 6.13 und 6.14 ist der Wärmestrom (heatflow in [mcal/s]) der hoch viskösen Materialproben der Versuchsreihe 20s, 40s und 60s im std- Modus grafisch und

tabellarisch dargestellt worden.



**Abbildung 6.13:** Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der hoch viskosen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

std 20s			std 40s			std 60s		
Material	heatflow [mcal/s]		Material	heatflow [mcal/s]		Material	heatflow [mcal/s]	
	Mittelwert	Standardabweichung		Mittelwert	Standardabweichung		Mittelwert	Standardabweichung
Admira	44,93	1,69	Admira	36,87	1,30	Admira	42,40	1,86
Arabesk Top	42,40	0,64	Arabesk Top	42,22	1,07	Arabesk Top	43,76	3,01
Compoglass F	43,64	0,55	Compoglass F	40,26	0,40	Compoglass F	40,76	2,32
Enamel Plus HFO	40,91	1,97	Enamel Plus HFO	42,44	5,05	Enamel Plus HFO	42,74	2,25
Esthet X	42,73	0,08	Esthet X	41,51	1,58	Esthet X	41,41	0,88
Hermes	46,74	0,45	Hermes	46,42	2,82	Hermes	45,45	1,47
Filtek Supreme	45,32	2,27	Filtek Supreme	42,67	1,90	Filtek Supreme	41,88	0,11
Filtek Z 250	41,28	0,62	Filtek Z 250	41,26	2,25	Filtek Z 250	40,70	2,04
Heliomolar	43,45	1,50	Heliomolar	45,37	7,25	Heliomolar	40,59	1,19
Miris	42,86	1,78	Miris	38,64	0,88	Miris	43,06	1,19
Ceram X	44,50	1,84	Ceram X	43,78	0,17	Ceram X	39,84	1,64
Point 4	43,05	4,35	Point 4	39,20	0,76	Point 4	42,10	0,49
Sinfony	52,67	0,43	Sinfony	50,15	0,69	Sinfony	50,16	3,22
Spectrum TPH	45,23	1,92	Spectrum TPH	40,57	1,68	Spectrum TPH	43,50	1,19
Tetric Ceram	43,55	2,24	Tetric Ceram	36,87	1,16	Tetric Ceram	44,05	0,87
Voco Grandio	44,31	2,56	Voco Grandio	46,15	1,43	Voco Grandio	40,43	1,46
Tex 1	41,40	1,95	Tex 1	39,22	2,05	Tex 1	42,10	2,08
Artemis	39,64	4,18	Artemis	40,57	2,47	Artemis	40,64	1,05
Adamant	42,40	2,97	Adamant	36,85	1,25	Adamant	40,76	0,96
Venus	43,50	0,81	Venus	46,07	4,35	Venus	40,93	0,38

**Abbildung 6.14:** Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der hoch viskosen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Die Mittelwerte des Wärmestroms dieser Kunststoffe wurden in drei Gruppen eingeteilt. Der ersten Gruppe wurden alle Kunststoffe mit Werten  $\leq 41$  [mcal/s] zugeordnet. Zur zweiten Gruppe alle Werkstoffe, deren Messwerte  $> 41$  [mcal/s] und  $\leq 46$  [mcal/s] waren. In der dritten Gruppe wurden die Materialien gebündelt, deren Werte über 46 [mcal/s] lagen. Im Gruppenvergleich konnte für keine Belichtungszeit ein signifikanter Unterschied festgestellt werden ( $p \leq 0,001$ ).

### **20s/std- Modus**

In dieser Versuchsreihe lagen die Ergebnisse zwischen  $39,64 \pm 4,18$  [mcal/s] (Artemis) und  $52,67 \pm 0,43$  [mcal/s] (Sinfony), wobei dieser Messwert bei den hoch viskosen Proben allgemein den Höchstwert darstellte. Artemis und Enamel Plus HFO waren hier die einzigen Proben mit einem Wert bis zu 41 [mcal/s]. Da bei dieser Belichtungszeit die meisten Ergebnisse der gemessenen Materialien zwischen 41 [mcal/s] und 46 [mcal/s] lagen, war der Wert für Sinfony auffällig hoch. Neben Sinfony konnte auch der Messwert von Hermes mit  $46,74 \pm 0,45$  [mcal/s] der dritten Gruppe zugeordnet werden.

### **40s/std- Modus**

Hier lagen die Messergebnisse zwischen  $36,65 \pm 1,25$  [mcal/s] (Adamant) und  $50,15 \pm 0,69$  [mcal/s] (Sinfony). Die Materialien Admira, Compoglass F, Miris, Point 4, Spectrum TPH, Tetric Ceram, Tex 1, Artemis und Adamant zeigten einen Wärmestrom von  $\leq 41$  [mcal/s]. Neben Adamant ergaben sich auch für die Proben Admira mit  $36,87 \pm 1,30$  [mcal/s] und Tetric Ceram mit  $36,87 \pm 1,16$  [mcal/s] etwas kleinere Werte. Zwischen 41 [mcal/s] und 46 [mcal/s] lagen die Ergebnisse der Materialien Arabesk Top, Enamel Plus HFO, Esthet X, Filtek Supreme, Filtek Z 250, Heliomolar und Ceram X. Die Messwerte von Hermes, Sinfony, Voco Grandio und Venus konnten über 46 [mcal/s] lokalisiert werden. Der höhere Wert für Sinfony war etwas auffälliger, da die anderen Messungen der dritten Gruppe alle knapp über 46 [mcal/s] lagen. Allgemein ergaben sich deutlich mehr niedrige bis mittlere Ergebnisse während dieser Messreihe.

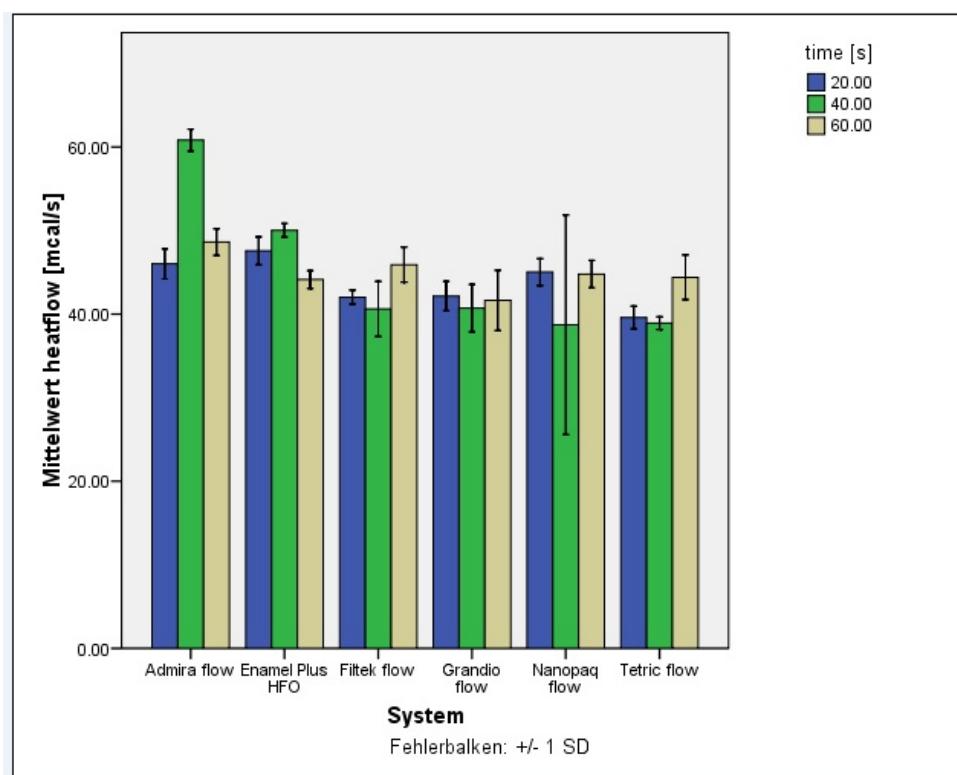
### **60s/std- Modus**

Die Messwerte lagen hier zwischen  $39,84 \pm 1,64$  [mcal/s] (Ceram X) und  $50,16 \pm 3,22$  [mcal/s] (Sinfony). Im Bereich der ersten Gruppe bis 41 [mcal/s] lagen die Materialien Compoglass F, Filtek Z 250, Heliomolar, Ceram X, Voco Grandio, Artemis, Adamant und Venus. Das Material Sinfony zeigte als einzige Probe einen Wert, der weit über 46 [mcal/s] lag und war somit auffällig hoch. Ergebnisse zwischen 41 [mcal/s] und 46 [mcal/s] konnten für die restlichen und somit meisten Werkstoffe gefunden werden.

Neben Sinfony lagen auch die Werte für Hermes mit  $45,45 \pm 1,47$  [mcal/s] und Tetric Ceram mit  $44,05 \pm 0,87$  [mcal/s] etwas höher.

## 6.8 Wärmestrom (heatflow) niedrig viskose Proben (20/40/60s im std- Modus)

In Abbildungen 6.15 und 6.16 ist der Wärmestrom (heatflow in [mcal/s]) der niedrig viskosen Materialproben der Versuchsreihe 20s, 40s und 60s im std- Modus grafisch und tabellarisch dargestellt worden.



**Abbildung 6.15:** Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der niedrig viskosen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

std 20s			std 40s			std 60s		
Material	heatflow [mcal/s]		Material	heatflow [mcal/s]		Material	heatflow [mcal/s]	
	Mittelwert	Standardabweichung		Mittelwert	Standardabweichung		Mittelwert	Standardabweichung
Enamel Plus			Enamel Plus			Enamel Plus		
HFO flow	47,58	1,67	HFO flow	50,03	0,82	HFO flow	44,13	1,06
Nanopaq flow	45,03	1,62	Nanopaq flow	38,72	13,14	Nanopaq flow	44,79	1,64
Filtek flow	42,03	0,83	Filtek flow	40,63	3,29	Filtek flow	45,92	2,10
Grandio flow	42,18	1,78	Grandio flow	40,71	2,83	Grandio flow	41,64	3,60
Admira flow	46,01	1,79	Admira flow	60,82	1,32	Admira flow	48,62	1,59
Tetric flow	39,60	1,36	Tetric flow	38,92	0,76	Tetric flow	44,40	2,66

**Abbildung 6.16:** Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der niedrig viskosen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Die Mittelwerte des Wärmestroms dieser Kunststoffe konnten ebenfalls in drei verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Bei der ersten Gruppe lagen die Ergebnisse  $\leq 40$  [mcal/s]. Die Messwerte der Werkstoffe der zweiten Gruppe lagen zwischen  $> 40$  [mcal/s] und  $\leq 50$  [mcal/s]. In der letzten Gruppe befanden sich die Proben, deren Werte  $> 50$  [mcal/s] waren. Wieder konnten im Gruppenvergleich für keine Belichtungszeit eindeutige Differenzen festgestellt werden ( $p < 0,000$ ). Der Einzelvergleich hat bei einer Lichteinwirkzeit von 20 und 40s auch noch keine nennenswerten Unterschiede ergeben (20:  $p = 0,000$ ; 40s:  $p = 0,002$ ). Bei einer Belichtungsdauer von 60s konnten hingegen im Einzelvergleich Messergebnisse gefunden werden, die sich etwas stärker voneinander unterschieden haben ( $p = 0,051$ ).

## 20s/std- Modus

Die Ergebnisse lagen zwischen  $39,60 \pm 1,36$  [mcal/s] (Tetric flow) und  $47,58 \pm 1,67$  [mcal/s] (Enamel Plus HFO flow). Im Bereich der ersten Gruppe bis 40 [mcal/s] lag hierbei ausschließlich das Material Tetric flow. Werte zwischen 40 [mcal/s] und 50 [mcal/s] konnten für alle restlichen gemessenen niedrig viskosen Werkstoffe gefunden werden. Signifikante Unterschiede ergaben sich innerhalb dieser Belichtungszeit nicht.

## 40s/std- Modus

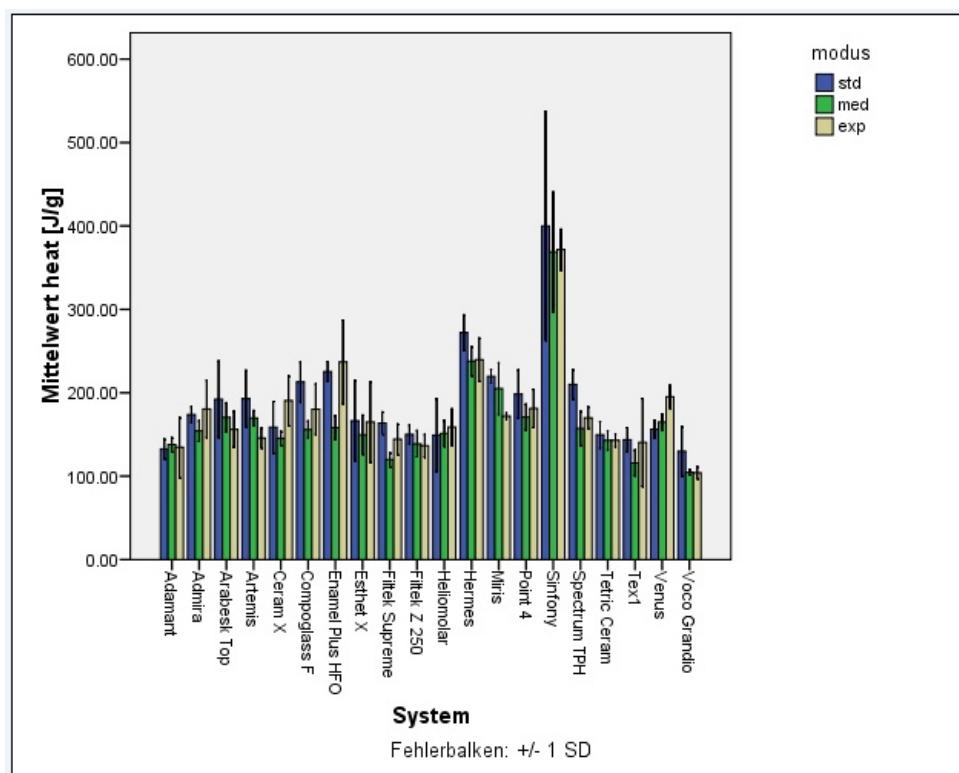
Hier lagen die Messungen zwischen  $38,72 \pm 13,14$  [mcal/s] (Nanopaq flow) und  $60,82 \pm 1,32$  [mcal/s] (Admira flow). Die Materialien Nanopaq flow und Tetric flow zeigten einen Wärmestrom bis zu 40 [mcal/s]. Zwischen 40 [mcal/s] und 50 [mcal/s] lagen die Werte der Materialien Filtek flow und Grandio flow. Die Messwerte von Enamel Plus HFO flow und Admira flow waren über 50 [mcal/s] lokalisiert, wobei das Ergebnis von Admira flow ein auffällig hohen Wert darstellte.

## 60s/std- Modus

Die Messergebnisse lagen zwischen  $41,64 \pm 3,60$  [mcal/s] (Grandio flow) und  $48,62 \pm 1,59$  [mcal/s] (Admira flow). Die meisten Werte der niedrig viskosen Proben lagten bei etwa  $44 - 45$  [mcal/s]. Alle gemessenen Werkstoffe dieser Belichtungszeit, wurden folglich der zweiten Gruppe zugeordnet.

## 6.9 Polymerisationswärme (heat) hoch visköse Proben (40s im std-/med-/exp- Modus)

In Abbildungen 6.17 und 6.18 ist die Polymerisationswärme (heat in [J/g]) der hoch viskösen Materialproben der Versuchsreihe std-, med- und exp- Modus bei jeweils 40s Belichtungszeit grafisch und tabellarisch dargestellt worden.



**Abbildung 6.17:** Polymerisationswärme (heat [J/g]) der hoch viskösen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

std 40s			med 40s			exp 40s		
Material	heat [J/g]		Material	heat [J/g]		Material	heat [J/g]	
	Mittelwert	Standardab- weichung		Mittelwert	Standardab- weichung		Mittelwert	Standardab- weichung
Admira	173,75	9,44	Admira	154,22	12,30	Admira	180,49	34,39
Arabesk Top	192,23	45,72	Arabesk Top	170,57	17,29	Arabesk Top	156,18	21,62
Compoglass F	212,98	23,66	Compoglass F	155,89	9,98	Compoglass F	180,22	30,29
Enamel Plus HFO	225,38	12,04	Enamel Plus HFO	158,23	14,02	Enamel Plus HFO	236,90	50,16
Esthet X	166,42	48,05	Esthet X	149,75	23,41	Esthet X	164,93	48,20
Hermes	272,08	20,89	Hermes	237,85	17,59	Hermes	239,60	25,89
Filtek Supreme	163,67	13,09	Filtek Supreme	119,99	8,54	Filtek Supreme	144,25	18,11
Filtek Z 250	150,13	10,94	Filtek Z 250	138,86	15,79	Filtek Z 250	136,46	13,45
Heliomolar	149,10	43,64	Heliomolar	151,14	15,52	Heliomolar	158,84	21,82
Miris	219,67	8,07	Miris	205,02	30,82	Miris	171,92	3,43
Ceram X	158,62	30,87	Ceram X	145,58	8,42	Ceram X	190,52	30,09
Point 4	198,38	28,83	Point 4	170,72	15,60	Point 4	181,23	22,85
Sinfony	399,98	137,01	Sinfony	368,73	71,99	Sinfony	371,50	24,59
Spectrum TPH	209,97	17,77	Spectrum TPH	157,25	20,73	Spectrum TPH	170,01	13,06
Tetric Ceram	149,57	15,84	Tetric Ceram	142,90	11,18	Tetric Ceram	143,04	7,37
Voco Grandio	129,87	29,68	Voco Grandio	104,53	3,42	Voco Grandio	104,13	7,20
Tex 1	143,65	14,40	Tex 1	115,90	15,25	Tex 1	140,32	52,59
Artemis	193,03	33,76	Artemis	169,63	9,10	Artemis	145,72	11,97
Adamant	132,59	11,68	Adamant	137,92	8,24	Adamant	134,67	36,18
Venus	156,32	10,61	Venus	164,91	9,50	Venus	195,13	13,79

**Abbildung 6.18:** Polymerisationswärme (heat [J/g]) der hoch viskosen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Die Mittelwerte der Polymerisationswärme dieser Kunststoffe wurden in drei Gruppen eingeteilt. Der ersten Gruppe wurden alle Kunststoffe mit Werten bis zu 150 [J/g] zugeordnet. Zur zweiten Gruppe alle Werkstoffe, deren Messwerte zwischen 151 [J/g] und 200 [J/g] lagen. In der dritten Gruppe wurden die Materialien gebündelt, deren Ergebnisse > 200 [J/g] waren. Im Gruppenvergleich konnten für die verschiedenen Moduseinstellungen signifikante Unterschiede festgestellt werden ( $p = 0,113$ ).

### 40s/std- Modus

Hier lagen die Messungen zwischen  $129,87 \pm 29,68$  [J/g] (Voco Grandio) und  $399,98 \pm 137,01$  [J/g] (Sinfony), wobei dieser Wert auch mit seiner relativ hohen Standardabweichung auffällig war. Die Materialien Filtek Z 250, Heliomolar, Tetric Ceram, Voco Grandio, Tex 1 und Adamant zeigten eine Polymerisationswärme bis zu 150 [J/g]. Zwischen 151 [J/g] und 200 [J/g] lagen die Messwerte der Kunststoffproben Admira, Arabesk Top, Esthet X, Filtek Supreme, Ceram X, Point 4, Artemis und Venus. Die Ergebnisse von Compoglass F, Enamel Plus HFO, Hermes, Miris, Sinfony und Spectrum TPH waren über 200 [J/g] lokalisiert. Allgemein wurden mehr mittlere bis hohe Werte gemessen. Adamant mit  $132,59 \pm 11,68$  [J/g] und Tex 1 mit  $143,65 \pm 14,40$  [J/g] gehörten u. a. ebenfalls zu den kleinsten Werten, während neben Sinfony die Werkstoffprobe Hermes mit  $272,08 \pm 20,89$  [J/g] den höheren Messwerten zuzuordnen war.

### **40s/med- Modus**

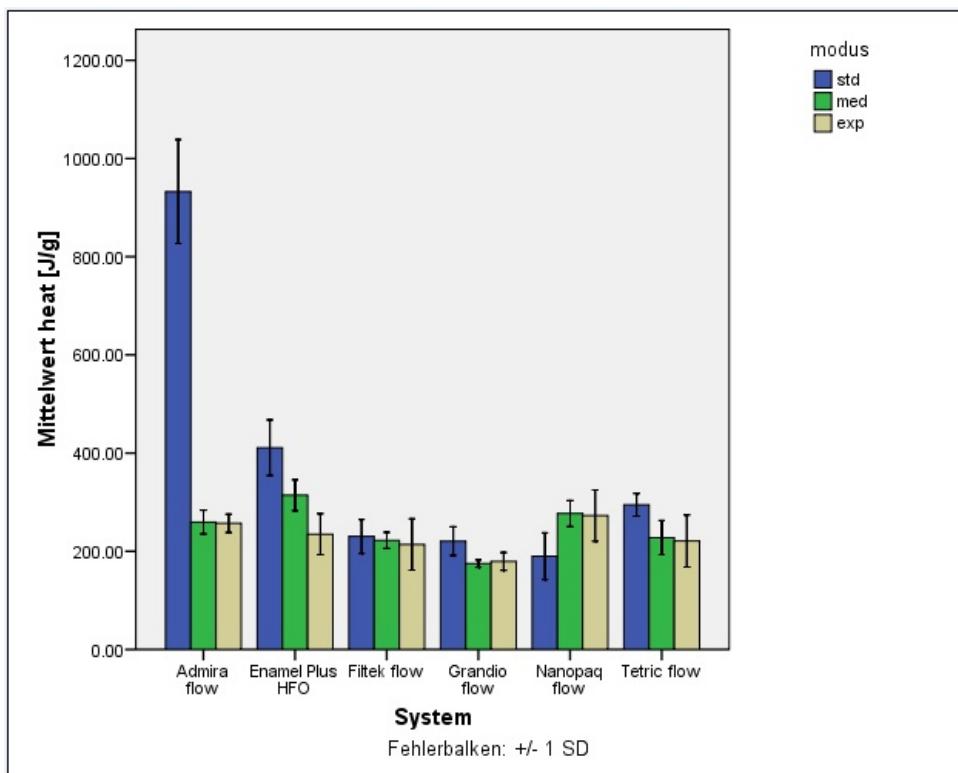
Die Werte lagen zwischen  $104,53 \pm 3,42$  [J/g] (Voco Grandio) und  $368,73 \pm 71,99$  [J/g] (Sinfony). Im Bereich der ersten Gruppe bis 150 [J/g] lagen die Materialien Esthet X, Filtek Supreme, Filtek Z 250, Ceram X, Tetric Ceram, Voco Grandio, Tex 1 und Adamant. Ergebnisse zwischen 151 [J/g] und 200 [J/g] konnten für die Werkstoffe Admira, Arabesk Top, Compoglass F, Enamel Plus HFO, Heliomolar, Point 4, Spectrum TPH, Artemis und Venus gefunden werden. Hermes, Miris und Sinfony zeigten Werte  $> 200$  [J/g], wobei die Materialprobe Sinfony auch in diesem Modus mit ihrem Höchstwert und ihrer relativ hohen Standardabweichung auffiel. Neben Voco Grandio hatten die Werkstoffe Tex 1 mit  $115,90 \pm 15,25$  [J/g] und Filtek Supreme mit  $119,99 \pm 8,54$  [J/g] ebenfalls eher kleine Werte. In diesem Modus wurden allgemein mehr mittlere und niedrige Werte gemessen.

### **40s/exp- Modus**

Hier lagen die Messwerte zwischen  $104,13 \pm 7,20$  [J/g] (Voco Grandio) und  $371,50 \pm 24,59$  [J/g] (Sinfony). Filtek Supreme, Filtek Z 250, Tetric Ceram, Voco Grandio, Tex 1, Artemis und Adamant zeigten eine Polymerisationswärme bis zu 150 [J/g]. Zwischen 151 [J/g] und 200 [J/g] lagen die Ergebnisse der Materialien Admira, Arabesk Top, Compoglass F, Esthet X, Heliomolar, Miris, Ceram X, Point 4, Spectrum TPH und Venus. Die Werte von Enamel Plus HFO, Hermes und Sinfony waren über 200 [J/g] lokalisiert. Die Werkstoffprobe Sinfony stellte mit Abstand einen Höchstwert dar. In dieser Messreihe kamen am häufigsten Werte der zweiten und ersten Gruppe vor.

## **6.10 Polymerisationswärme (heat) niedrig visköse Proben (40s im std-/med-/exp- Modus)**

In Abbildungen 6.19 und 6.20 ist die Polymerisationswärme (heat in [J/g]) der niedrig viskösen Materialproben der Versuchsreihe std-, med- und exp- Modus bei jeweils 40s Belichtungszeit grafisch und tabellarisch dargestellt worden.



**Abbildung 6.19:** Polymerisationswärme (heat [J/g]) der niedrig viskösen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

std 40s			med 40s			exp 40s		
Material	heat [J/g]		Material	heat [J/g]		Material	heat [J/g]	
	Mittelwert	Standardabweichung		Mittelwert	Standardabweichung		Mittelwert	Standardabweichung
Enamel Plus HFO flow	410,97	56,49	Enamel Plus HFO flow	314,12	31,39	Enamel Plus HFO flow	234,66	41,77
Nanopaq flow	189,83	47,55	Nanopaq flow	276,91	26,38	Nanopaq flow	272,84	52,18
Filtek flow	230,33	34,45	Filtek flow	222,23	16,16	Filtek flow	213,94	52,13
Grandio flow	220,62	29,20	Grandio flow	175,01	7,42	Grandio flow	179,31	18,06
Admira flow	932,68	105,71	Admira flow	259,54	24,13	Admira flow	256,94	18,61
Tetric flow	294,68	23,05	Tetric flow	227,74	34,84	Tetric flow	220,95	52,87

**Abbildung 6.20:** Polymerisationswärme (heat [J/g]) der niedrig viskösen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Bei den niedrig viskösen Werkstoffen wurden die Mittelwerte der Polymerisationswärme ebenfalls in drei Gruppen eingeteilt. Zur ersten wurden alle Materialien mit Messwerten bis zu 200 [J/g] zugeordnet. In der zweiten Gruppe wurden die Materialien mit Messwerten zwischen 200 [J/g] und 300 [J/g] zusammengefasst und in der dritten lagen alle Werte über 300 [J/g]. Für diese Messreihe blieben im Gruppenvergleich signifikante Unterschiede allerdings aus ( $p = 0,013$ ).

### **40s/std- Modus**

Die Messwerte waren hier zwischen  $189,83 \pm 47,55$  [J/g] (Nanopaq flow) und  $932,68 \pm 105,71$  [J/g] (Admira flow) zu finden. Admira flow war auch durch seine hohe Standardabweichung auffällig. Nanopaq flow gehörte als einzige Werkstoffprobe zur ersten Gruppe mit Werten bis 200 [J/g]. Die Materialien Filtek flow, Grandio flow und Tetric flow befanden sich in der zweiten Gruppe mit Ergebnissen zwischen 200 [J/g] und 300 [J/g]. Neben Admira flow konnte auch Enamel Plus HFO flow mit einem Messwert von  $410,97 \pm 56,49$  [J/g] in der dritten Gruppe lokalisiert werden. Im Allgemeinen fand man in dieser Messreihe eher Werte, die der zweiten Gruppe zuzuordnen waren.

### **40s/med- Modus**

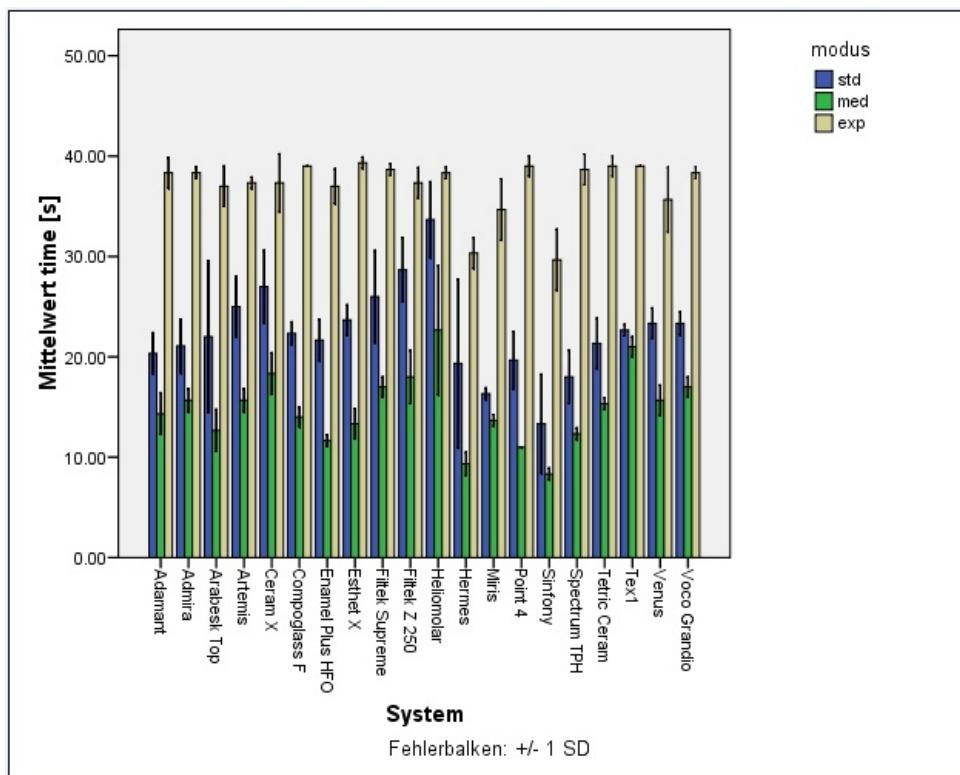
Die Ergebnisse lagen hier zwischen  $175,01 \pm 7,42$  [J/g] (Grandio flow) und  $314,12 \pm 31,39$  [J/g] (Enamel Plus HFO flow). Der kleinste Messwert war auch der einzige unter 200 [J/g] und der größte der einzige über 300 [J/g]. Mittlere Werte zwischen 200 [J/g] und 300 [J/g] wurden für alle restlichen niedrig viskosen Werkstoffproben gefunden und kamen somit im med- Modus allgemein am häufigsten vor.

### **40s/exp- Modus**

Hier lagen die Werte zwischen  $179,31 \pm 18,06$  [J/g] (Grandio flow) und  $272,84 \pm 52,18$  [J/g] (Nanopaq flow). Die Ergebnisse, die sich im exp- Modus ergaben, waren, bis auf eine Ausnahme, den mittleren zuzuordnen. Der niedrige Wert für Grandio flow war daher auffällig und der einzige, der in der ersten Gruppe mit Werten bis zu 200 [J/g] lokalisiert wurde.

## **6.11 Polymerisationszeit (time) hoch visköse Proben (40s im std-/med-/exp- Modus)**

In Abbildungen 6.21 und 6.22 ist die Polymerisationszeit (time in [s]) der hoch viskösen Materialproben der Versuchsreihe std-, med- und exp- Modus bei jeweils 40s Belichtungszeit grafisch und tabellarisch dargestellt worden.



**Abbildung 6.21:** Polymerisationszeit (time [s]) der hoch viskösen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

std 40s			med 40s			exp 40s		
Material	time [s]		Material	time [s]		Material	time [s]	
	Mittelwert	Standardab- weichung		Mittelwert	Standardab- weichung		Mittelwert	Standardab- weichung
Admira	21,08	2,70	Admira	15,67	1,15	Admira	38,33	0,58
Arabesk Top	22,00	7,55	Arabesk Top	12,67	2,08	Arabesk Top	37,00	2,00
Compoglass F	22,33	1,15	Compoglass F	14,00	1,00	Compoglass F	39,00	0,00
Enamel Plus HFO	21,67	2,08	Enamel Plus HFO	11,67	0,58	Enamel Plus HFO	37,00	1,73
Esthet X	23,67	1,53	Esthet X	13,33	1,53	Esthet X	39,33	0,58
Hermes	19,33	8,39	Hermes	9,33	1,15	Hermes	30,33	1,53
Filtek Supreme	26,00	4,58	Filtek Supreme	17,00	1,00	Filtek Supreme	38,67	0,58
Filtek Z 250	28,67	3,21	Filtek Z 250	18,00	2,65	Filtek Z 250	37,33	1,53
Heliomolar	33,67	3,79	Heliomolar	22,67	6,43	Heliomolar	38,33	0,58
Miris	16,33	0,58	Miris	13,67	0,58	Miris	34,67	3,06
Ceram X	27,00	3,61	Ceram X	18,33	2,08	Ceram X	37,33	2,89
Point 4	19,67	2,89	Point 4	11,00	0,00	Point 4	39,00	1,00
Sinfony	13,33	4,93	Sinfony	8,33	0,58	Sinfony	29,67	3,06
Spectrum TPH	18,00	2,65	Spectrum TPH	12,33	0,58	Spectrum TPH	38,67	1,53
Tetric Ceram	21,33	2,52	Tetric Ceram	15,33	0,58	Tetric Ceram	39,00	1,00
Voco Grandio	23,33	1,15	Voco Grandio	17,00	1,00	Voco Grandio	38,33	0,58
Tex 1	22,67	0,58	Tex 1	21,00	1,00	Tex 1	39,00	0,00
Artemis	25,00	3,00	Artemis	15,67	1,15	Artemis	37,33	0,58
Adamant	20,33	2,08	Adamant	14,33	2,08	Adamant	38,33	1,53
Venus	23,33	1,53	Venus	15,67	1,53	Venus	35,67	3,21

**Abbildung 6.22:** Polymerisationszeit (time [s]) der hoch viskösen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Die Mittelwerte der Polymerisationszeit dieser Kunststoffe wurden in drei Gruppen eingeteilt. Der ersten Gruppe wurden alle Proben mit Werten bis zu 20 [s] zugeordnet.

Zur zweiten Gruppe alle Werkstoffe, deren Messwerte zwischen 20 [s] und 30 [s] lagen. In der dritten Gruppe wurden die Materialien gebündelt, deren Werte  $> 30$  [s] waren. Für die einzelnen Moduseinstellungen konnten im Gruppenvergleich keine signifikanten Differenzen festgestellt werden ( $p = 0,000$ ).

#### **40s/std- Modus**

Die Messwerte lagen zwischen  $13,33 \pm 4,93$  [s] für Sinfony und  $33,67 \pm 3,79$  [s] für Heliomolar. Diese beiden Werte waren jeweils der auffällig kleinste und auffällig höchste innerhalb dieses Modus. Im Bereich der ersten Gruppe bis 20 [s] konnten neben Sinfony auch die Materialien Hermes, Miris, Point 4 und Spectrum TPH lokalisiert werden. Das Ergebnis von Heliomolar lag als einziges über 30 [s]. Die Messwerte der restlichen Werkstoffe konnten zwischen 20 [s] und 30 [s] gefunden werden. Somit befanden sich die Messungen hauptsächlich im Bereich der mittel hohen Werte.

#### **40s/med- Modus**

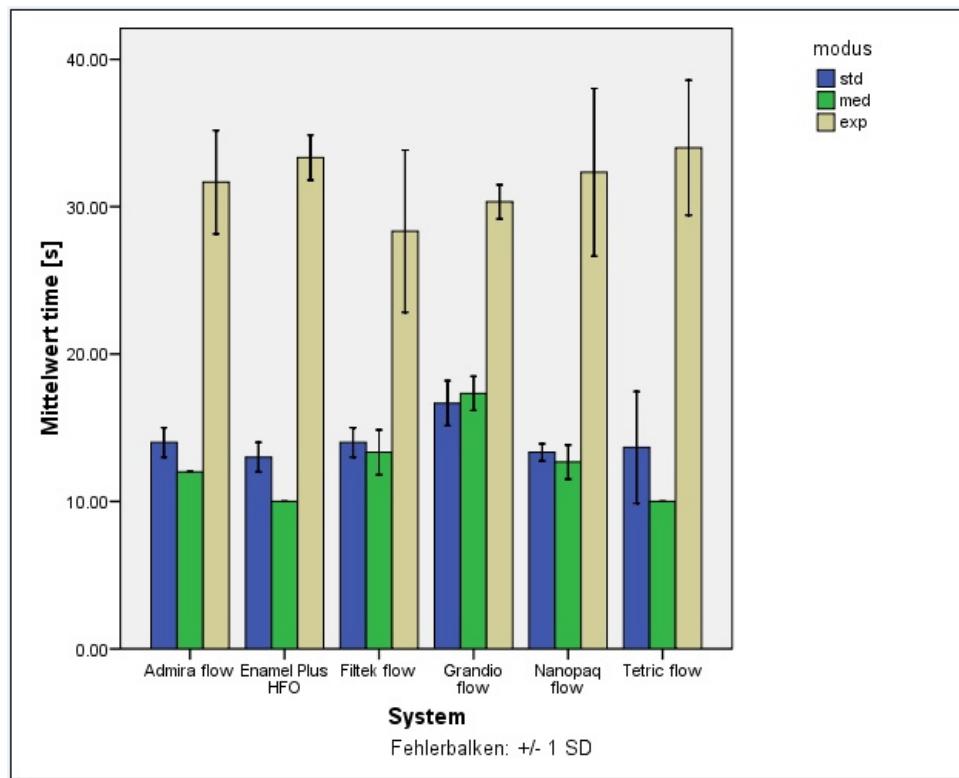
Die Messungen lagen zwischen  $8,33 \pm 0,58$  [s] für Sinfony und  $22,67 \pm 6,43$  [s] für Heliomolar. Im Bereich der ersten Gruppe bis 20 [s] lagen alle Materialien außer Heliomolar und Tex 1. Diese beiden Werkstoffe konnten anhand ihrer Ergebnisse der zweiten Gruppe zugeordnet werden. Im med- Modus kamen somit fast nur niedrige Polymerisationszeiten vor. Innerhalb dieser ergab sich neben Sinfony auch für die Kunststoffprobe Hermes mit  $9,33 \pm 1,15$  [s] ein auffällig kleiner Wert.

#### **40s/exp- Modus**

Hier lagen die Werte zwischen  $29,67 \pm 3,06$  [s] für Sinfony und  $39,33 \pm 0,58$  [s] für Esthet X. Das Ergebnis für Sinfony war innerhalb dieser Messreihe auffallend klein und konnte, als einziges, noch in der zweiten Gruppe lokalisiert werden. Alle anderen getesteten Materialien zeigten Polymerisationszeiten, die über 30 [s] lagen. Im exp- Modus waren daher im Allgemeinen hauptsächlich Werte der dritten Gruppe vertreten. Innerhalb dieser höheren Werte gehörten die Proben Hermes mit  $30,33 \pm 1,53$  [s], Miris mit  $34,67 \pm 3,06$  [s] und Venus mit  $35,67 \pm 3,21$  [s] wiederum zu den etwas kleineren Messergebnissen und fielen dadurch in der grafisch Darstellung auf.

## 6.12 Polymerisationszeit (time) niedrig visköse Proben (40s im std-/med-/exp- Modus)

In Abbildungen 6.23 und 6.24 ist die Polymerisationszeit (time in [s]) der niedrig viskösen Materialproben der Versuchsreihe std-, med- und exp- Modus bei jeweils 40s Belichtungszeit grafisch und tabellarisch dargestellt worden.



**Abbildung 6.23:** Polymerisationszeit (time [s]) der niedrig viskösen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

std 40s			med 40s			exp 40s		
Material	time [s]		Material	time [s]		Material	time [s]	
	Mittelwert	Standardab- weichung		Mittelwert	Standardab- weichung		Mittelwert	Standardab- weichung
Enamel Plus HFO flow	13,00	1,00	Enamel Plus HFO flow	10,00	0,00	Enamel Plus HFO flow	33,33	1,53
Nanopaq flow	13,33	0,58	Nanopaq flow	12,67	1,15	Nanopaq flow	32,33	5,69
Filtek flow	14,00	1,00	Filtek flow	13,33	1,53	Filtek flow	28,33	5,51
Grandio flow	16,67	1,53	Grandio flow	17,33	1,15	Grandio flow	30,33	1,15
Admira flow	14,00	1,00	Admira flow	12,00	0,00	Admira flow	31,67	3,51
Tetric flow	13,67	3,79	Tetric flow	10,00	0,00	Tetric flow	34,00	4,58

**Abbildung 6.24:** Polymerisationszeit (time [s]) der niedrig viskösen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Die Mittelwerte der Polymerisationszeit dieser Kunststoffe wurden in drei Gruppen eingeteilt. In der ersten wurden alle Werkstoffe mit Ergebnissen bis zu 15 [s] gebündelt

und in der zweiten Gruppe lagen alle Messwerte zwischen 15 [s] und 25 [s]. Zu der dritten Gruppe wurden die Materialien zusammengefasst, deren Werte  $> 25$  [s] waren. Auch hier konnten im Gruppenvergleich für alle Modi keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden ( $p = 0,000$ ).

#### **40s/std- Modus**

Hier fand man Werte zwischen  $13,00 \pm 1,00$  [s] (Enamel Plus HFO flow) und  $16,67 \pm 1,53$  [s] (Grandio flow). Das Messergebnis von Grandio flow lag als einziges etwas höher als die anderen und war somit der alleinige Wert, der zwischen 15 [s] und 25 [s] einzuordnen war. Die restlichen Werkstoffproben konnten mit ihren Ergebnissen der ersten Gruppe, mit Werten bis zu 15 [s], zugeordnet werden.

#### **40s/med- Modus**

Die Messungen lagen während dieser Versuchsreihe zwischen  $10,00 \pm 0,00$  [s] (Enamel Plus HFO flow, Tetric flow) und  $17,33 \pm 1,15$  [s] (Grandio flow). Auch hier bildete das Ergebnis für Grandio flow, mit seinem etwas höheren Wert, eine Ausnahme. Diese Kunststoffprobe wurde als einzige in der zweiten Gruppe, mit Werten zwischen 15 [s] und 25 [s], lokalisiert. Alle anderen Werkstoffe zeigten in diesem Modus eine Polymerisationszeit bis zu 15 [s]. Im med- Modus ergaben sich somit allgemein eher niedrige Polymerisationszeiten, wie bereits im std- Modus.

#### **40s/exp- Modus**

Die gemessenen Werte lagen hier zwischen  $28,33 \pm 5,51$  [s] (Filtek flow) und  $34,00 \pm 4,58$  [s] (Tetric flow). Alle gemessenen Proben zeigten ausnahmslos eine Polymerisationszeit von über 25 [s]. Im exp- Modus fand man also ausschließlich hohe Ergebnisse.

### **6.13 Polymerisationstemperatur (temperature) hoch visköse Proben (40s im std-/med-/exp- Modus)**

In Abbildungen 6.25 ist die Polymerisationstemperatur (temperature in  $^{\circ}\text{C}$ ) der hoch viskösen Materialproben der Versuchsreihe std-, med- und exp- Modus bei jeweils 40s Belichtungszeit tabellarisch dargestellt worden.

std 40s			med 40s			exp 40s		
Material	temperature [°C]		Material	temperature [°C]		Material	temperature [°C]	
	Mittelwert	Standardabweichung		Mittelwert	Standardabweichung		Mittelwert	Standardabweichung
Admira	43,34	0,33	Admira	33,64	0,29	Admira	42,94	0,21
Arabesk Top	44,67	0,53	Arabesk Top	36,84	0,65	Arabesk Top	42,74	0,56
Compoglass F	41,82	0,73	Compoglass F	38,64	0,24	Compoglass F	42,47	0,59
Enamel Plus HFO	45,26	1,32	Enamel Plus HFO	36,60	0,25	Enamel Plus HFO	40,59	0,76
Esthet X	45,56	0,50	Esthet X	37,77	0,44	Esthet X	42,38	0,37
Hermes	45,99	0,92	Hermes	39,18	0,20	Hermes	43,69	0,13
Filtek Supreme	44,52	0,27	Filtek Supreme	38,54	0,04	Filtek Supreme	43,62	0,69
Filtek Z 250	46,15	0,47	Filtek Z 250	38,38	0,23	Filtek Z 250	42,57	0,29
Heliomolar	46,79	1,68	Heliomolar	38,24	0,24	Heliomolar	43,26	0,25
Miris	42,57	0,20	Miris	34,87	0,66	Miris	41,39	0,50
Ceram X	42,65	0,89	Ceram X	38,72	0,15	Ceram X	42,60	0,35
Point 4	44,25	0,43	Point 4	39,03	0,48	Point 4	43,65	0,54
Sinfony	45,89	0,11	Sinfony	40,67	0,56	Sinfony	42,36	0,58
Spectrum TPH	43,15	0,53	Spectrum TPH	36,37	0,45	Spectrum TPH	42,37	0,23
Tetric Ceram	43,60	0,37	Tetric Ceram	35,13	0,69	Tetric Ceram	42,55	0,18
Voco Grandio	42,30	1,09	Voco Grandio	35,85	0,45	Voco Grandio	42,60	0,66
Tex 1	43,72	0,66	Tex 1	36,46	0,36	Tex 1	41,02	0,60
Artemis	45,44	0,68	Artemis	38,35	0,13	Artemis	42,49	0,18
Adamant	43,77	0,76	Adamant	37,60	0,34	Adamant	43,09	0,32
Venus	46,80	0,86	Venus	38,52	0,15	Venus	42,33	0,49

**Abbildung 6.25:** Polymerisationstemperatur (temperature [°C]) der hoch viskosen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Die Mittelwerte der Polymerisationstemperatur dieser Kunststoffe wurden in drei Gruppen eingeteilt. Der ersten Gruppe wurden alle Materialien mit Werten bis zu 39 [°C] zugeordnet. Zur zweiten Gruppe alle Werkstoffe, deren Messwerte zwischen 39 [°C] und 45,5 [°C] lagen. In der dritten Gruppe wurden die Kunststoffproben gebündelt, deren Ergebnisse über 45,5 [°C] waren. Es konnten jedoch für keine Messreihe im Gruppenvergleich nennenswerte Unterschiede verzeichnet werden ( $p = 0,000$ ).

### 40s/std- Modus

Hier lagen die Werte zwischen  $41,82 \pm 0,73$  [°C] für Compoglass F und  $46,80 \pm 0,86$  [°C] für Venus. Bei dieser Moduseinstellung hatten neben Venus auch die Kunststoffproben Heliomolar und Filtek Z 250 etwas höhere Werte und konnten, wie Esthet X, Hermes und Sinfony, in der dritten Gruppe lokalisiert werden mit Polymerisationstemperaturen  $> 45,5$  [°C]. Die restlichen Werkstoffe zeigten Messwerte zwischen 39 und 45,5 [°C]. Die Proben Ceram X, Miris und Voco Grandio wiesen wie Compoglass F etwas niedrigere Ergebnisse auf. Im std- Modus waren die Werte überwiegend in der zweiten Gruppe lokalisiert.

### 40s/med- Modus

Die Messungen lagen hier zwischen  $33,64 \pm 0,29$  [°C] für Admira und  $40,67 \pm 0,56$  [°C] für Sinfony. Die Polymerisationstemperaturen der Materialien Hermes, Point 4 und

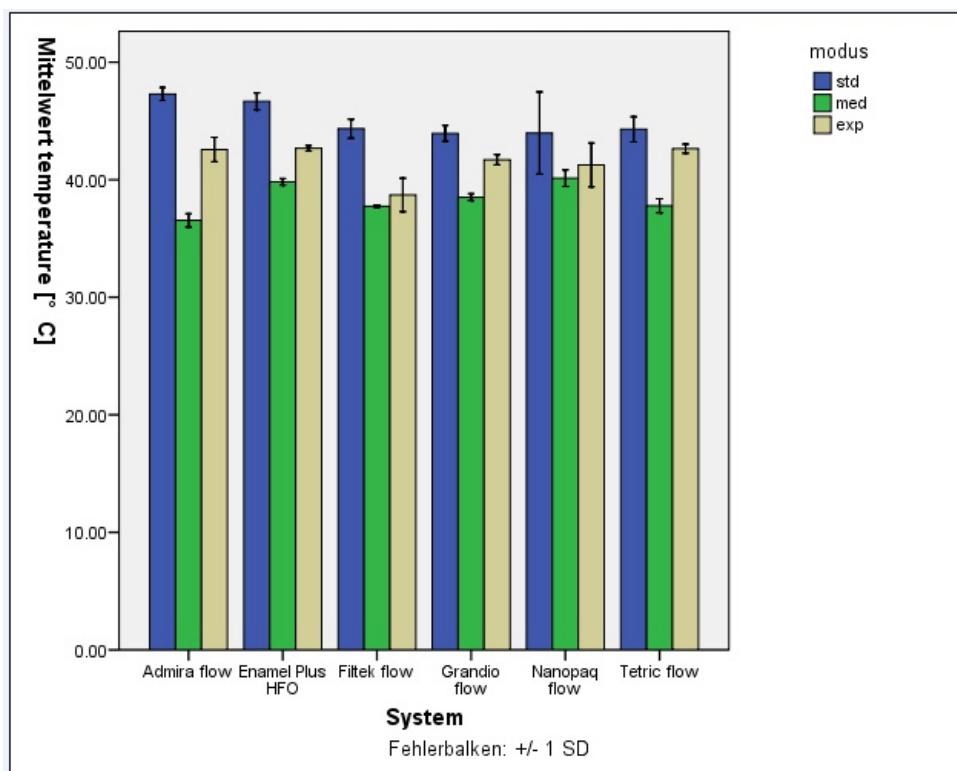
Sinfony lagen im Bereich der zweiten Gruppe mit Ergebnissen zwischen 39 [°C] und 45,5 [°C]. Die restlichen und somit meisten Proben wurden der ersten Gruppe, mit Messwerten bis 39 [°C], zugeordnet.

### 40s/exp- Modus

Bei dieser Moduseinstellung lagen die Messergebnisse zwischen  $40,59 \pm 0,76$  [°C] für Enamel Plus HFO und  $43,69 \pm 0,13$  [°C] für Hermes. Innerhalb dieser Versuchsreihe waren die Werte aller Werkstoffproben somit zwischen 39 [°C] und 45,5 [°C] lokalisiert.

## 6.14 Polymerisationstemperatur (temperature) niedrig viskose Proben (40s im std-/med-/exp- Modus)

In Abbildungen 6.26 und 6.27 ist die Polymerisationstemperatur (temperature in [°C]) der niedrig viskosen Materialproben der Versuchsreihe std-, med- und exp- Modus bei jeweils 40s Belichtungszeit grafisch und tabellarisch dargestellt worden.



**Abbildung 6.26:** Polymerisationstemperatur (temperature [°C]) der niedrig viskosen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

std 40s			med 40s			exp 40s		
Material	temperature [°C]		Material	temperature [°C]		Material	temperature [°C]	
	Mittelwert	Standardab- weichung		Mittelwert	Standardab- weichung		Mittelwert	Standardab- weichung
Enamel Plus HFO flow	46,67	0,71	Enamel Plus HFO flow	39,82	0,27	Enamel Plus HFO flow	42,67	0,23
Nanopaq flow	43,98	3,49	Nanopaq flow	40,13	0,70	Nanopaq flow	41,25	1,86
Filtek flow	44,34	0,81	Filtek flow	37,74	0,08	Filtek flow	38,71	1,43
Grandio flow	43,94	0,68	Grandio flow	38,52	0,29	Grandio flow	41,70	0,43
Admira flow	47,29	0,55	Admira flow	36,54	0,56	Admira flow	42,57	1,04
Tetric flow	44,29	1,07	Tetric flow	37,79	0,60	Tetric flow	42,64	0,39

**Abbildung 6.27:** Polymerisationstemperatur (temperature [°C]) der niedrig viskosen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Für die Mittelwerte der Polymerisationstemperatur der niedrig viskosen Kunststoffe erhält man zwei Gruppen. Zur ersten wurden die Werkstoffe mit Ergebnissen bis zu 41 [°C] zugeordnet und zur zweiten alle, deren Werte über 41 [°C] lagen. Auch hier blieben für jede Moduseinstellung signifikante Unterschiede im Gruppenvergleich aus ( $p = 0,000$ ).

#### 40s/std- Modus

Bei dieser Moduseinstellung lagen die Messungen zwischen  $43,94 \pm 0,68$  [°C] (Grandio flow) und  $47,29 \pm 0,55$  [°C] (Admira flow). Alle Polymerisationstemperaturen waren somit in Gruppe zwei, mit Werten über 41 [°C], lokalisiert. Der Messwert für Admira flow war hierbei der höchste, der für die niedrig viskosen Proben gemessen wurde.

#### 40s/med- Modus

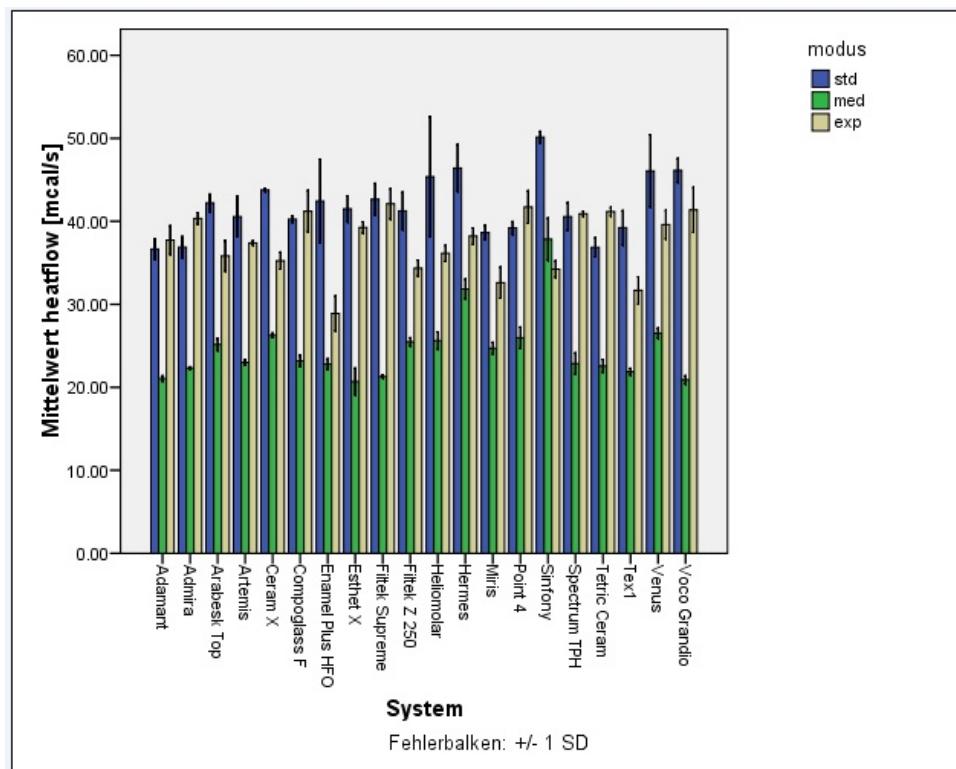
Hier lagen die Ergebnisse zwischen  $36,54 \pm 0,56$  [°C] (Admira flow) und  $40,13 \pm 0,70$  [°C] (Filtek flow). Im med- Modus konnten alle Messwerte der ersten Gruppe zugeordnet werden.

#### 40s/exp- Modus

Während dieser Moduseinstellung lagen die Messungen zwischen  $38,71 \pm 1,43$  [°C] (Filtek flow) und  $42,67 \pm 0,23$  [°C] (Enamel Plus HFO flow). Im Bereich der ersten Gruppe mit Werten bis zu 41 [°C] lag alleinig die Werkstoffprobe Filtek flow. Ergebnisse über 41 [°C] ergaben sich für alle anderen niedrig viskosen Kunststoffe. Es kamen daher, wie bereits in der std- Moduseinstellung, hauptsächlich Polymerisationstemperaturen der zweiten Gruppe vor.

## 6.15 Wärmestrom (heatflow) hoch visköse Proben (40s im std-/med-/exp- Modus)

In Abbildungen 6.28 und 6.29 ist der Wärmestrom (heatflow in [mcal/s]) der hoch viskösen Materialproben der Versuchsreihe std-, med- und exp- Modus bei jeweils 40s Belichtungszeit grafisch und tabellarisch dargestellt worden.



**Abbildung 6.28:** Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der hoch viskösen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

std 40s			med 40s			exp 40s		
Material	heatflow [mcal/s]		Material	heatflow [mcal/s]		Material	heatflow [mcal/s]	
	Mittelwert	Standardab- weichung		Mittelwert	Standardab- weichung		Mittelwert	Standardab- weichung
Admira	36,87	1,30	Admira	22,33	0,15	Admira	40,34	0,70
Arabesk Top	42,22	1,07	Arabesk Top	25,15	0,73	Arabesk Top	35,83	1,85
Compoglass F	40,26	0,40	Compoglass F	23,17	0,71	Compoglass F	41,22	2,51
Enamel Plus HFO	42,44	5,05	Enamel Plus HFO	22,79	0,64	Enamel Plus HFO	28,90	2,12
Esthet X	41,51	1,58	Esthet X	20,70	1,61	Esthet X	39,25	0,68
Hermes	46,42	2,82	Hermes	31,85	1,18	Hermes	38,21	0,99
Filtek Supreme	42,67	1,90	Filtek Supreme	21,31	0,18	Filtek Supreme	42,11	1,83
Filtek Z 250	41,26	2,25	Filtek Z 250	25,48	0,50	Filtek Z 250	34,36	0,96
Heliomolar	45,37	7,25	Heliomolar	25,63	1,04	Heliomolar	36,15	0,97
Miris	38,64	0,88	Miris	24,70	0,71	Miris	32,61	1,88
Ceram X	43,78	0,17	Ceram X	26,27	0,28	Ceram X	35,26	1,03
Point 4	39,20	0,76	Point 4	25,98	1,29	Point 4	41,73	1,96
Sinfony	50,15	0,69	Sinfony	37,86	2,53	Sinfony	34,24	1,01
Spectrum TPH	40,57	1,68	Spectrum TPH	22,87	1,28	Spectrum TPH	40,90	0,30
Tetric Ceram	36,87	1,16	Tetric Ceram	22,56	0,79	Tetric Ceram	41,16	0,51
Voco Grandio	46,15	1,43	Voco Grandio	20,90	0,50	Voco Grandio	41,37	2,69
Tex 1	39,22	2,05	Tex 1	21,87	0,41	Tex 1	31,67	1,65
Artemis	40,57	2,47	Artemis	23,00	0,33	Artemis	37,39	0,25
Adamant	36,65	1,25	Adamant	21,06	0,34	Adamant	37,73	1,73
Venus	46,07	4,35	Venus	26,52	0,60	Venus	39,60	1,71

**Abbildung 6.29:** Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der hoch viskosen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Die Mittelwerte des Wärmestroms dieser Kunststoffe wurden in drei Gruppen eingeteilt. Der ersten Gruppe wurden alle Proben mit Werten  $\leq 36$  [mcal/s] zugeordnet. Zur zweiten Gruppe alle Werkstoffe, deren Messwerte zwischen 36 [mcal/s] und 41 [mcal/s] waren. In der dritten Gruppe wurden die Materialien gebündelt, deren Ergebnisse über 41 [mcal/s] lagen. Allerdings gab es für alle Modi im Gruppenvergleich keine signifikanten Differenzen ( $p = 0,000$ ).

#### 40s/std- Modus

Hier lagen die Messungen zwischen  $36,65 \pm 1,25$  [mcal/s] (Adamant) und  $50,15 \pm 0,69$  [mcal/s] (Sinfony). Die Werte der Materialien Admira, Compoglass F, Miris, Point 4, Spectrum TPH, Tetric Ceram, Tex 1, Artemis und Adamant waren zwischen 36 [mcal/s] und 41 [mcal/s] lokalisiert. Über 41 [mcal/s] lagen die Ergebnisse der Werkstoffproben Arabesk Top, Enamel Plus HFO, Esthet X, Filtek Supreme, Filtek Z 250, Heliomolar und Ceram X. Die Messwerte von Hermes, Sinfony, Voco Grandio und Venus fand man ebenfalls in der dritten Gruppe. Mit Ergebnissen über 46 [mcal/s] waren diese Materialproben jedoch etwas auffälliger, da die anderen Werte der dritten Gruppe alle knapp über 41 [mcal/s] lagen. Neben Adamant ergaben sich auch für die Kunststoffe Admira mit  $36,87 \pm 1,30$  [mcal/s] und Tetric Ceram mit  $36,87 \pm 1,16$  [mcal/s] etwas kleinere Werte. Allgemein fand man im std- Modus mehr hohe und mittlere Messwerte.

### **40s/med- Modus**

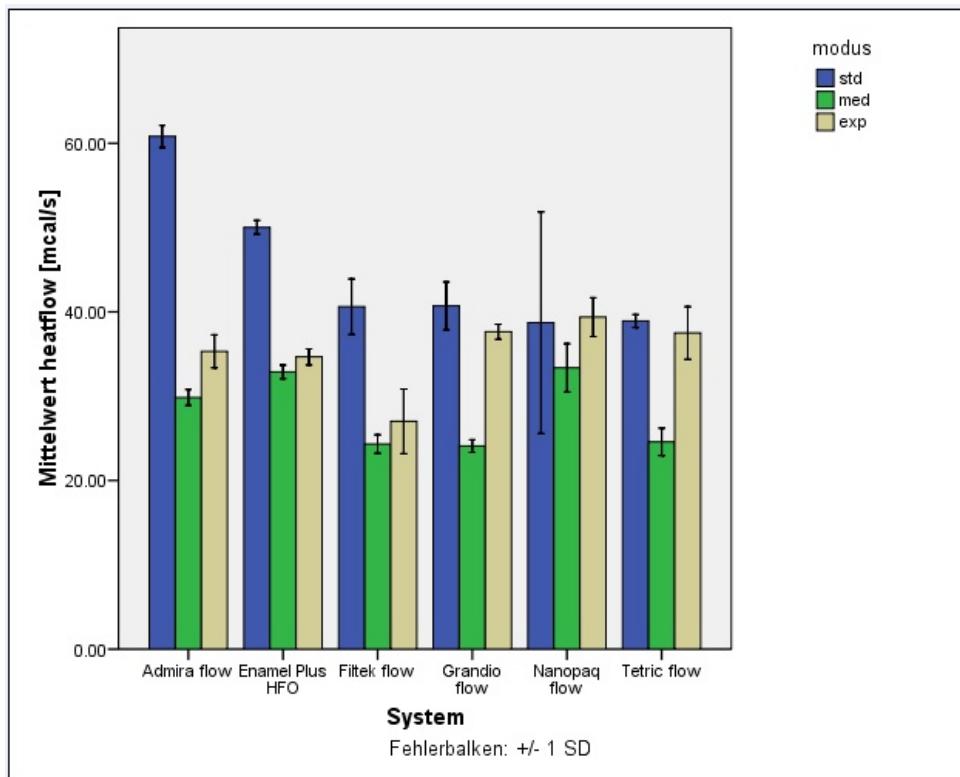
In diesem Versuchsdurchgang lagen die gemessenen Wärmeströme zwischen  $20,70 \pm 1,61$  [mcal/s] (Esthet X) und  $37,86 \pm 2,53$  [mcal/s] (Sinfony). Während dieser Moduseinstellung konnten nahezu alle Messwerte unter 36 [mcal/s] lokalisiert werden, bis auf den, der Werkstoffprobe Sinfony. Da die meisten Ergebnisse knapp über 22 [mcal/s] lagen, hatte Hermes mit  $31,85 \pm 1,18$  [mcal/s] einen etwas höheren Wert innerhalb seiner Gruppe und fiel dadurch auf. Das Material Sinfony bildete demzufolge eine Ausnahme und wurde der zweiten Gruppe zugeordnet. Im med- Modus kamen somit hauptsächlich niedrige Werte der ersten Gruppe vor.

### **40s/exp- Modus**

Die Ergebnisse lagen zwischen  $28,90 \pm 2,12$  [mcal/s] (Enamel Plus HFO) und  $42,11 \pm 1,83$  [mcal/s] (Filtek Supreme). Im Bereich der ersten Gruppe bis 36 [mcal/s] konnten die Materialien Arabesk Top, Enamel Plus HFO, Filtek Z 250, Miris, Ceram X, Sinfony und Tex 1 gebündelt werden. Werte zwischen 36 [mcal/s] und 41 [mcal/s] wurden für die Werkstoffe Admira, Esthet X, Hermes, Heliomolar, Spectrum TPH, Artemis, Adamant und Venus gefunden. Die Kunststoffproben Compoglass F, Filtek Supreme, Point 4, Tetric Ceram und Voco Grandio zeigten Messwerte  $> 41$  [mcal/s]. Im exp- Modus kamen allgemein mehr mittlere und niedrige Messergebnisse in etwa im gleichen Verhältnis vor.

## **6.16 Wärmestrom (heatflow) niedrig visköse Proben (40s im std-/med-/exp- Modus)**

In Abbildungen 6.30 und 6.31 ist der Wärmestrom (heatflow in [mcal/s]) der niedrig viskösen Materialproben der Versuchsreihe std-, med- und exp- Modus bei jeweils 40s Belichtungszeit grafisch und tabellarisch dargestellt worden.



**Abbildung 6.30:** Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der niedrig viskosen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

std 40s			med 40s			exp 40s		
Material	heatflow [mcal/s]		Material	heatflow [mcal/s]		Material	heatflow [mcal/s]	
	Mittelwert	Standardabweichung		Mittelwert	Standardabweichung		Mittelwert	Standardabweichung
Enamel Plus HFO flow	50,03	0,82	Enamel Plus HFO flow	32,89	0,80	Enamel Plus HFO flow	34,66	0,96
Nanopaq flow	38,72	13,14	Nanopaq flow	33,36	2,86	Nanopaq flow	39,38	2,31
Filtek flow	40,63	3,29	Filtek flow	24,32	1,10	Filtek flow	27,02	3,83
Grandio flow	40,71	2,83	Grandio flow	24,09	0,74	Grandio flow	37,65	0,89
Admira flow	60,82	1,32	Admira flow	29,85	0,95	Admira flow	35,31	1,96
Tetric flow	38,92	0,76	Tetric flow	24,59	1,62	Tetric flow	37,50	3,12

**Abbildung 6.31:** Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der niedrig viskosen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Die Mittelwerte des Wärmestroms dieser Kunststoffe konnten ebenfalls in drei verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Bei der ersten Gruppe lagen die Ergebnisse unter 30 [mcal/s]. Die Messwerte der Werkstoffe der zweiten Gruppe lagen zwischen 30 [mcal/s] und 40 [mcal/s]. In der letzten Gruppe befanden sich die Materialproben, deren Werte über 40 [mcal/s] waren. Auch hier konnten für jede Moduseinstellung im Gruppenvergleich keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden ( $p = 0,000$ ).

### **40s/std- Modus**

Hier lagen die Messungen zwischen  $38,72 \pm 13,14$  [mcal/s] (Nanopaq flow) und  $60,82 \pm 1,32$  [mcal/s] (Admira flow). Die Materialien Nanopaq flow und Tetric flow zeigten einen Wärmestrom bis zu 40 [mcal/s]. Über 40 [mcal/s] lagen die Werte der Werkstoffe Enamel Plus HFO flow, Filtek flow und Grandio flow und Admira flow. Die Ergebnisse von Enamel Plus HFO flow und Admira flow waren wiederum durch ihre besonders hohen Messwerte, die hierbei über 50 [mcal/s] lagen, auffällig. Somit ergaben sich in dieser Moduseinstellung hauptsächlich hohe Werte.

### **40s/med- Modus**

Die gemessenen Wärmeströme lagen zwischen  $24,09 \pm 0,74$  [mcal/s] (Grandio flow) und  $33,36 \pm 2,86$  [mcal/s] (Nanopaq flow). Im Bereich der ersten Gruppe bis 30 [mcal/s] konnten die Materialien Filtek flow, Grandio flow, Admira flow und Tetric flow lokalisiert werden. Werte zwischen 30 [mcal/s] und 40 [mcal/s] konnten für die Proben Enamel Plus HFO flow und Nanopaq flow gemessen werden. Allgemein traten im med- Modus eher niedrige Messwerte auf. Größere Unterschiede gab es nicht.

### **40s/exp- Modus**

Die Ergebnisse lagen zwischen  $27,02 \pm 3,83$  [mcal/s] (Filtek flow) und  $39,38 \pm 2,31$  [mcal/s] (Nanopaq flow). Filtek flow befand sich mit seinem Wert als einzige Werkstoffprobe unter 30 [mcal/s]. Die Messwerte der restlichen niedrig viskosen Proben konnten alle zwischen 30 [mcal/s] und 40 [mcal/s] lokalisiert werden. Signifikante Unterschiede blieben auch hier aus.

## **6.17 Monomerproben nach Polymerisation für jeweils 40s im std- Modus**

### **6.17.1 Polymerisationswärme (heat)**

In Abbildung 6.32 ist die Polymerisationswärme (heat in [J/g]) der Monomerproben der Versuchsreihe 40s im std- Modus tabellarisch dargestellt worden.

Material	std 40s	
	Mittelwert	Standardabweichung
TMPTMA	379,33	99,03
RM3	330,32	31,63
SR 205	257,58	68,75
V 224	389,42	67,67
SR 355	927,61	77,31
RM3-Derivat	532,51	114,58
PEG 400	562,32	123,87
HDDMA	155,62	12,27
D3MA	148,42	37,80
HPMA	110,83	14,18
HEMA	37,12	12,96
PEG 600	161,49	27,33

**Abbildung 6.32:** Polymerisationswärme (heat [J/g]) der Monomerproben bei 40s/std-Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Die Mittelwerte der Polymerisationswärme dieser Monomere wurden in drei Gruppen eingeteilt. Der ersten Gruppe wurden alle Stoffproben mit Werten bis zu 200 [J/g] zugeordnet. Zur zweiten Gruppe alle Materialproben, deren Messwerte zwischen 200 [J/g] und 400 [J/g] lagen. In der dritten Gruppe wurden die Monomere gebündelt, deren Ergebnisse > 400 [J/g] waren. Es konnten keine signifikanten Differenzen während dieser Messreihe festgestellt werden ( $p = 0,000$ ).

Die Messungen lagen zwischen  $37,12 \pm 12,96$  [J/g] (HEMA) und  $927,61 \pm 77,31$  [J/g] (SR 355). Im Bereich der ersten Gruppe bis 200 [J/g] lagen die Materialien HDDMA, D3MA, HPMA, HEMA und PEG 600. Werte zwischen 200 [J/g] und 400 [J/g] konnten für die Proben TMPTMA, RM3, SR 205 und V 224 gefunden werden. Die Monomere SR 355, RM3-Derivat und PEG 400 zeigten Ergebnisse > 400 [J/g]. Sowohl HEMA als auch SR 355 hatten beide einen auffälligen niedrigsten bzw. höchsten Messwert. Allgemein ergaben sich in dieser Versuchsreihe mehr niedrige und mittlere Ergebnisse.

### 6.17.2 Polymerisationszeit (time)

In Abbildung 6.33 ist die Polymerisationszeit (time in [s]) der Monomerproben der Versuchsreihe 40s im std- Modus tabellarisch dargestellt worden.

Material	std 40s	
	time [s] Mittelwert	Standardab- weichung
TMPTMA	19,42	0,72
RM3	13,33	1,15
SR 205	40,33	0,58
V 224	13,67	1,15
SR 355	9,67	0,58
RM3-Derivat	10,00	0,00
PEG 400	35,67	0,58
HDDMA	38,00	2,00
D3MA	38,00	3,46
HPMA	40,67	0,58
HEMA	40,67	0,58
PEG 600	40,00	1,73

**Abbildung 6.33:** Polymerisationszeit (time [s]) der Monomerproben bei 40s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Die Mittelwerte der Polymerisationszeit dieser Monomere wurden in zwei Gruppen eingeteilt. Der ersten Gruppe wurden alle Materialien mit Werten bis zu 20 [s] zugeordnet. Zur zweiten Gruppe alle Stoffproben, deren Ergebnisse über 20 [s] lagen. Auch hier konnten keine nennenswerten Unterschiede aufgezeigt werden ( $p = 0,000$ ).

Die Ergebnisse lagen zwischen  $9,67 \pm 0,58$  [s] (SR 355) und  $40,67 \pm 0,58$  [s] (HPMA und HEMA). Neben SR 355 hatte auch RM3-Derivat mit  $10,00 \pm 0,00$  [s] einen auffällig kleinen Wert. Des Weiteren zeigten die Materialien TMPTMA, RM3 und V 224 eine Polymerisationszeit bis zu 20 [s]. Die Werte von SR 205, PEG 400, HDDMA, D3MA, HPMA, HEMA und PEG 600 waren über 20 [s] lokalisiert. Während dieser Messreihe kamen demzufolge häufiger Werte der zweiten Gruppe vor.

### 6.17.3 Polymerisationstemperatur (temperature)

In Abbildung 6.34 ist die Polymerisationstemperatur (temperature in  $^{\circ}\text{C}$ ) der Monomerproben der Versuchsreihe 40s im std- Modus tabellarisch dargestellt worden.

Material	std 40s	
	Mittelwert	Standardabweichung
TMPTMA	45,37	0,89
RM3	46,65	0,62
SR 205	46,29	0,87
V 224	46,07	0,71
SR 355	54,15	0,57
RM3-Derivat	44,33	0,41
PEG 400	48,03	0,62
HDDMA	42,82	1,00
D3MA	44,64	0,71
HPMA	46,03	0,16
HEMA	45,92	0,55
PEG 600	46,64	0,41

**Abbildung 6.34:** Polymerisationstemperatur (temperature [°C]) der Monomerproben bei 40s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Die Mittelwerte der Polymerisationstemperatur dieser Monomere wurden in zwei Gruppen eingeteilt. Der ersten Gruppe wurden alle Stoffproben mit Werten bis zu 45,50 [°C] zugeordnet. Zur zweiten Gruppe zählten alle Materialien, deren Ergebnisse über 45,50 [°C] lagen. Eindeutige Differenzen konnten innerhalb dieser Messreihe wieder nicht festgestellt werden ( $p = 0,000$ ).

Die Messungen lagen zwischen  $42,82 \pm 1,00$  [°C] (HDDMA) und  $54,15 \pm 0,57$  [°C] (SR 355). Im Bereich der ersten Gruppe bis 45,50 [°C] konnten die Monomerproben TMPTMA, RM3-Derivat, HDDMA und D3MA gebündelt werden. Werte über 45,50 [°C] wurden für die Materialien RM3, SR 205, V 224, SR 355, PEG 400, HPMA, HEMA und PEG 600 gefunden. Im Allgemeinen kamen hier vermehrt Polymerisationstemperaturen über 45,50 [°C] vor.

#### 6.17.4 Wärmestrom (heatflow)

In Abbildung 6.35 ist der Wärmestrom (heatflow in [mcal/s]) der Monomerproben der Versuchsreihe 40s im std- Modus tabellarisch dargestellt worden.

Material	heatflow [mcal/s]	
	Mittelwert	Standardabweichung
TMPTMA	46,31	2,93
RM3	43,18	2,63
SR 205	42,88	2,05
V 224	47,89	2,37
SR 355	71,14	0,04
RM3-Derivat	51,99	2,55
PEG 400	48,21	2,54
HDDMA	43,53	0,31
D3MA	42,87	1,19
HPMA	43,74	1,34
HEMA	41,23	0,59
PEG 600	43,05	0,88

**Abbildung 6.35:** Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der Monomerproben bei 40s/std-Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)

Die Mittelwerte des Wärmestroms der untersuchten Monomere wurden in zwei Gruppen eingeteilt. In der ersten Gruppe waren die Proben gebündelt, deren Werte unter 45 [mcal/s] lagen. In der zweiten Gruppe wurden die Materialien lokalisiert, deren Werte über 45 [mcal/s] waren. Es waren während dieser Messreihe wieder keine signifikanten Unterschiede feststellbar ( $p = 0,000$ ).

Die Ergebnisse lagen zwischen  $41,23 \pm 0,59$  [mcal/s] (HEMA) und  $71,14 \pm 0,04$  [mcal/s] (SR 355). Die Monomere RM3, SR 205, HDDMA, D3MA, HPMA, HEMA und PEG 600 zeigten einen Wärmestrom bis zu 45 [mcal/s]. Neben SR 355 hatte auch die Materialprobe RM3-Derivat mit  $51,99 \pm 2,55$  [mcal/s] einen auffällig hohen Messwert. Die Monomere TMPTMA, V 224 und PEG 400 hatten ebenfalls Werte, die sich über 45 [mcal/s] befanden. Während dieser Versuchsreihe wurde öfter ein Wärmestrom unter 45 [mcal/s] gemessen.

# KAPITEL 7

---

## Diskussion

---

### 7.1 Zur Methodik

Der Rechner geschützte, rasche Messablauf, die simple Probenvorbereitung und automatische Auswerteroutine sind Vorteile der DSC. Sie ist vielfältig anwendbar und dient hauptsächlich als Prüfverfahren zur Auswertung von Polymerisationsgraden und des Vernetzungsgrades von Kunststoffen. Die DSC-Methode kann auch zur Klassifikation der Werkstoffe (Glasübergangspunkt, Schmelzpunkt), zur Reinheitsbestimmung sowie zur Auswertung von Kristallisationsbeginn und -verlauf eingesetzt werden. Sie dient sowohl der Auswertung von physikalischen und chemischen Eigenschaften, welche mit einer Wärmeänderung verbunden sind, als auch der Prüfung von Oxidationsbeständigkeit und Relaxationseffekten. Des Weiteren kann sie zur Analyse der Qualität und des Härtungsgrades von Kunststoffen angewandt werden. Mit Hilfe der DSC ist es auch möglich, die Nachhärtung als Funktion von beispielsweise Temperatur- bzw. Lichteinfluss auszuwerten [Ros99]. Unter isothermen Versuchsbedingungen sind Gleichgewichtsgrößen messbar [Rie87]. Die DSC-Analysemethode liefert also Ergebnisse, die bestimmte Aussagen über den Vernetzungsprozess und die Reaktionskinetik der Proben erlauben.

Es wurde bereits in anderen Arbeiten gezeigt, dass die DSC für die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen von Duromeren eindeutig definierte Ergebnisse liefert [Cla89a]. Sekundäreffekte, wie das Absinken der Enthalpie unterhalb der Glasübergangstemperatur, können jedoch den Glasübergangsbereich der DSC-Messung überlagern [Bis92][Sch08a]. Anhand dessen wird es verständlich, warum eine exakte Interpretation der thermoanalytischen Kurven, vor allem von DSC-Kurven, dem Thermoanalytiker vorbehalten ist. Es ist ebenfalls schwierig Effekte, die nicht durch die Probe verursacht worden sind, in

einer Kurve zu erkennen. Diese so genannten Artefakte können beispielsweise durch Netzstörungen, Druckschwankungen, mechanische Erschütterungen, starke Zugluft oder Änderungen der Umgebungstemperatur entstehen [Rie87][Wer00][Sch08a]. Wenn solche Artefakte in einer Messkurve nicht als Fehler erkannt werden, kann dies zu einer falschen oder verfälschten Interpretation des Ergebnisses führen. Weitere Fehlerquellen können sich bei der Versuchsvorbereitung einschleichen, wenn z.B. Probenmaterial verunreinigt oder der Probetiegel falsch gewählt wird (Kupfer statt Aluminium) und es dadurch zu ungewünschten Reaktionen zwischen Probenmaterial und Tiegel kommt. Außerdem kann es zu Fehlern bei der Einwaage des Probenmaterials oder bei der Eingabe, die für die Computerberechnung notwendigen Grundeingaben kommen. Auch die nicht herstellergemäße Behandlung der Proben sind nicht zu unterschätzende Gefahrenquellen, die zu Abweichungen in den Ergebnissen führen können. Während der Probenzubereitung, wie die Portionierung der Probe, deren Einwaage und Positionierung im Gerät, kann gegebenenfalls eine Vorpolymerisation der lichthärtenden Kunststoffe durch das vorhandene Raumlicht stattfinden, was sich möglicherweise ebenfalls auf die Ergebnisse auswirkt.

Letzten Endes kann man sagen, dass neben der Möglichkeit der sofortigen Auswertung und Darstellung der Messdaten und dem hohen Bedienungskomfort nicht vergessen werden darf, dass die Unsicherheit des Messergebnisses vom mangelhaften Wissen darüber bestimmt wird, welche Auswirkungen verschiedene Parameter auf die Probenreaktion und auf die Qualität des eigentlichen Messsystems haben [Hem89]. Nur mit gründlichen Kenntnissen des speziellen Messsystems und des Messprinzips ist die souveräne Nutzung der digitalen Datenerfassung und deren Bearbeitung möglich.

## 7.2 Zu den statischen und isothermen Versuchen

Es sollte mit den statischen, isothermen Versuchen geklärt werden, inwiefern und ob sich der Polymerisationsgrad von lichthärtenden Kunststoffen, die in der Zahnmedizin Anwendung finden, durch die unterschiedlichen Polymerisationszeiten bzw. Polymerisationsmodi beeinflussen lässt. Die Kunststoffproben wurden dabei mit einer vom Hersteller empfohlenen Polymerisationslampe belichtet, um die Aktivierungsenergien und die Polymerisationswärme zu erhalten.

Neben drei unterschiedlichen Belichtungszeiten von 20, 40 und 60 Sekunden im jeweiligen Lampenmodus std (standard) wurden bei den Versuchsabläufen mit 40 Sekunden Belich-

tungszeit anschließend noch zwei weitere Modi eingestellt und Messungen durchgeführt, nämlich mit der Einstellung med (medizinisch) und exp (exponentiell). Mit der jeweiligen Moduseinstellung konnte die Lampenleistung variiert werden (std:  $800 \text{ mW/cm}^2$ , med:  $450 \text{ mW/cm}^2$ , exp: Leistungsanstieg von 100 bis  $800 \text{ mW/cm}^2$  [ESP97][Hen12]). Jede Probe wurde jeweils fünf Mal der jeweiligen Belichtung in gleichmäßigen Zyklen ausgesetzt. Die ausgewählten Modi und Belichtungszeiten entsprachen praxisüblichen Herstellervorgaben bzw. Verfahrensweisen. Es wurde genau darauf geachtet möglichst breite und flache Probekörper mit Schichtdicken  $< 2 \text{ mm}$  zu verwenden, um die Effekte der Lichtabsorption durch zu große Schichtdicken zu minimieren, und einen Temperaturanstieg aufgrund der exothermen Natur der Polymerisationsreaktion zu verhindern [Ros99]. Die Ergebnisse bezüglich der Polymerisationswärme, -zeit, -temperatur sowie die gemessenen Wärmeströme wurden tabellarisch erfasst und graphisch dargestellt, um sie besser auswerten zu können.

Schwierig zu beeinflussende Faktoren waren die Raumtemperatur sowie der Schutz der Messproben vor Tageslichteinfall und Zugluft, da deren Veränderungen während des Versuchsablaufs genau registriert werden müssten.

### 7.3 Zur Ergebnisanalyse

Bei Betrachtung der Ergebnisse lassen sich Zusammenhänge und Abhängigkeiten beobachten, die nun diskutiert werden sollen. Dabei wurden alle Messergebnisse der hoch und niedrig viskosen Kunststoffe jeder Versuchsreihe unter folgenden Aspekten analysiert.

- Wie viele der getesteten Kunststoffe hatten allgemein einen Wertanstieg, -abfall oder relativ gleich bleibende Messwerte zwischen zwei unterschiedlichen Belichtungszeiten bzw. Moduseinstellungen
- Wie oft kam es zu einem gleichen Reaktionsverhalten, also sich steigernden, vermindernden oder zu relativ gleich bleibenden Ergebnissen, unter Betrachtung aller möglichen verschiedenen Belichtungsphasen bzw. Moduseinstellungen
- Wie viele der Stoffproben hatten um wie viel Prozent eine Wertänderung zwischen zwei unterschiedlichen Belichtungszeiten bzw. Moduseinstellungen

Anschließend werden die hoch und niedrig viskosen Kunststoffe miteinander verglichen und dann der Zusammenhang zwischen Polymerisationswärme, -zeit, -temperatur und Wärmestrom der jeweiligen Versuchsreihen (20s/40s/60s im std- Modus bzw. 40s im

std-/med-/exp- Modus) diskutiert. Letzten Endes werden die Ergebnisse der Monomere sowie deren Einfluss auf die getesteten Kunststoffe analysiert. Es soll herausgefunden werden, ob anhand der Daten ein Zusammenhang besteht.

### 7.3.1 Versuchsreihe 20s/40s/60s im std- Modus

#### ▪ **Polymerisationswärme (heat) hoch visköse Kunststoffe**

Betrachtet man die Ergebnisse bei einer Belichtungsphase von 20s und 40s ließ sich bei 3/4 der Stoffproben ein Wertanstieg erkennen. Im Vergleich der Messwerte zwischen 40 und 60s Lichteinwirkzeit zeigten 2/3 der Ergebnisse eine Erhöhung. In ebenfalls 2/3 der Fälle kam es zu einer Steigerung der Polymerisationswärmewerte, wenn man sich die zwischen 20 und 60s Belichtungsdauer anschaut.

Bei knapp 1/5 der Proben kamen stets relativ gleich hohe Werte während den verschiedenen Belichtungszeiten vor. Diese Materialien polymerisierten bereits nach 20s Lichteinwirkung optimal. Eine Verlängerung der Belichtungsphase nahm also keinen weiteren Einfluss auf deren Reaktionsverhalten. 1/5 der Kunststoffe zeigten in ihren Messwerten keine merklichen Unterschiede zwischen 20 und 40s. Erst ein Anstieg der Belichtungszeit auf 60s brachte eine Veränderung. Aufgrund der erhöhten Lichtzufuhr veränderte sich offensichtlich das Fließverhalten der Materialien, so dass die reaktiven Gruppen verstärkt weiter reagierten. Dadurch stieg die dabei entstehende Polymerisationswärme ebenfalls an. Bei fast 1/5 der Materialien kam es zwischen 20 und 40s noch zu einer Erhöhung der Polymerisationswärmewerte aber zwischen 40 und 60s konnten dann keine bedeutenden Unterschiede mehr verzeichnet werden. Das heißt, dass ein Anstieg der Belichtungsdauer um 20s noch Einfluss auf das Reaktionsverhalten dieser Proben genommen hatte. Eine weitere Verlängerung um nochmals 20s konnte jedoch keine weiteren Polymerisationsvorgänge mehr hervorbringen. Diese Materialien benötigten also eine Belichtungszeit von 40s, um optimal reagieren zu können. In 1/4 der Fälle kam es zwischen 20 und 60s zu keiner Veränderung der Ergebnisse. Davon wiederum hatten 3/5 ihre optimalen Polymerisationsbedingungen und somit höchsten Werte bei einer Belichtung von 40s. Die restlichen 2/5 hatten bei 40s den niedrigsten Messwert. Das Fließverhalten mancher Materialien wurde wahrscheinlich durch vermehrte Lichteinwirkzeit negativ beeinflusst, so dass die Polymerisation einiger Kunststoffproben schlechter verlief. Als Folge nahm die gemessene Polymerisationswärme zunächst ab. Wahrscheinlich reagieren in diesen Fällen Inhaltsstoffe und inhibierten die reaktiven Gruppen zunächst. Erst eine weitere Verlängerung der

Lichtzufuhr optimierte die Reaktionsbedingungen wieder. Insgesamt hatte eine Zufuhr von 40s vermehrter Belichtungszeit jedoch keinen größeren Effekt auf diese Proben. Von allen hoch viskösen Stoffproben hatten  $\frac{2}{5}$  ihren deutlich größten Wert während einer Belichtungsphase von 60s und nur  $\frac{1}{5}$  bei 40s. Einige Materialien erreichten also ihre maximal mögliche Vernetzung bereits nach 40s Belichtung während andere 60s dazu benötigten. In fast  $\frac{1}{5}$  der Fälle kam es zu einem steten Wertanstieg zwischen den Belichtungszeiten um durchschnittlich je 25%.

Die maximal auftretende Differenz zwischen den verschiedenen Belichtungsphasen lag bei etwa 70%. Diese höchste Zunahme an Polymerisationswärme ergab sich zwischen 20 und 40s Lichteinwirkung für den Kunststoff Compoglass F.

Weiterhin kam es während dieser Versuchsreihe bei  $\frac{3}{5}$  der Proben zu einer Wertänderung um weniger als 20%, wovon bei ca.  $\frac{2}{3}$  ein Anstieg der Ergebnisse beobachtet werden konnte. Etwa  $\frac{1}{3}$  der Kunststoffe zeigten eine Erhöhung der Messwerte um 20 - 30%. Zwischen 40 und 60s konnte bei ca.  $\frac{1}{3}$  der Materialien eine Änderung um < 20% gemessen werden, wovon wiederum etwa  $\frac{2}{3}$  einen Anstieg zeigten. Bei etwa der Hälfte der Kunststoffe lag die gemessene Differenz bei 20 - 30%. Hier kam es bei über  $\frac{2}{3}$  der Proben zu einer Erhöhung der Ergebnisse. Für  $\frac{1}{10}$  der Materialien konnte ein Wertsteigerung um  $\geq 40\%$  verzeichnet werden. Bei fast der Hälfte der Stoffproben kam es zu einer Änderung der Messwerte um weniger als 20% zwischen 20 und 60s, wobei es in ca.  $\frac{4}{5}$  der Fälle zu einer Zunahme der Polymerisationswärme kam.  $\frac{1}{5}$  der Werkstoffe zeigten einen Wertanstieg um 30 - 40% und fast  $\frac{1}{3}$  der Materialien eine Erhöhung um  $\geq 40\%$ .

Mit verlängerter Lichteinwirkzeit konnte in den meisten Fällen eine erhöhte Polymerisationswärme gemessen werden. Diese vermehrte Lichtzufuhr änderte das Fließverhalten demnach meistens positiv, so dass nun vermehrt Polymerisationsreaktionen ablaufen konnten. Das Reaktionsverhalten wurde somit oftmals begünstigt, da zum Einen nun auch reaktionsträgere Gruppen innerhalb des Moleküls zur Polymerisation angeregt wurden und zum Anderen bis dahin noch nicht initiierte reaktive Gruppen jetzt polymerisierten. Dadurch wurde wiederum mehr Polymerisationswärme frei.

- **Polymerisationswärme (heat) niedrig visköse Kunststoffe**

Vergleicht man die Ergebnisse nach einer Belichtungszeit von 20s und 40s lässt sich bei etwa  $\frac{4}{5}$  der Stoffproben ein Wertanstieg erkennen. Auch hier veränderte sich

durch erhöhte Lichtzufuhr das Fließverhalten des Materials, so dass die Moleküle verstärkt weiter reagierten und die Polymerisationsvorgänge gesteigert werden konnten. Eine weitere Zunahme der Belichtungsdauer auf insgesamt 60s bewirkte bei der Hälfte der Materialien einen weiteren Anstieg der gemessenen Polymerisationswärme. Bei diesen Kunststoffen waren noch einige reaktive Gruppen vorhanden, welche lediglich eine längere Initiationsphase benötigten, um bestmöglich reagieren zu können. Die restlichen Stoffproben hatten ihre optimalen Reaktionsbedingungen bereits während einer Belichtungsdauer von 40s. Betrachtet man die Werte zwischen 20 und 60s Lichteinwirkzeit, so konnte bei allen Materialien eine Wertsteigerung gemessen werden. Eine Lichtinitiation von 20s reichte also in keinem Fall aus, um eine höchstmögliche Polymerisationsreaktion zu erreichen. Demnach entwickelte sich allgemein bei einer länger anhaltenden Belichtungsphase bei allen niedrig viskosen Kunststoffen mehr Polymerisationswärme.

Die maximal auftretende Differenz zwischen den verschiedenen Belichtungsphasen lag bei etwa 260%. Dieser höchste Unterschied ergab sich für die Stoffprobe Admira flow zwischen 20 und 40s Belichtung. Allerdings fiel neben dem Messwert auch die Standardabweichung sehr hoch aus. Daher liegt der Verdacht nahe, dass es sich hierbei um einen Messfehler handeln könnte. Bei einer Zeiteinwirkung von 60s hatte die Hälfte der niedrig viskosen Kunststoffe etwas höhere Standardabweichungen, aber die Messwerte an sich zeigten keine außergewöhnlichen Schwankungen im Vergleich. Trotzdem könnte auch hierfür die Ursache zumindest teilweise in Messfehlern liegen. Es wäre auch möglich, dass die Reaktion eines unbekannten Inhaltsstoffes für diese Diskrepanzen verantwortlich war.

Von allen niedrig viskosen Stoffproben hatte die eine Hälfte ihren deutlich größten Wert während einer Belichtungsphase von 60s und die andere Hälfte bei 40s, wobei hiervon zwei Mal außergewöhnlich hohe Messwerte mit relativ hohen Standardabweichungen vorkamen.

2/3 der Proben hatten zwischen 20 und 40s eine Wertänderung um ca. 30 - 40%, wovon wiederum 3/4 einen Anstieg zeigten. Zwischen 40 und 60s wurde bei der Hälfte der Materialien eine Differenz um weniger als 20% gemessen, wobei diesmal 3/4 der Proben eine Abnahme der Polymerisationswärme aufwiesen. Bei der anderen Hälfte der Kunststoffe konnte eine Änderung der Messwerte um 50 - 100% verzeichnet werden (davon erhöhten sich bei 2/3 die Ergebnisse und bei 1/3 nahmen sie ab). Die Hälfte der Stoffproben hatte einen verhältnismäßig gleich hohen Wertanstieg

zwischen 20 und 60s um etwa 55 [J/g] bzw. um durchschnittlich 20 - 25%. Bei der anderen Hälfte der Proben konnte hierbei eine Zunahme der Ergebnisse um 40 - 60% gemessen werden.

Je mehr reaktive Gruppen durch Vernetzung miteinander reagierten, umso mehr Polymerisationswärme wurde freigesetzt. Allgemein hat eine Verlängerung der Belichtungsphase um 20s bei den meisten niedrig viskosen Stoffproben eine höhere Polymerisationswärme bewirkt. Es polymerisierte nun auch der Anteil reaktiver Gruppen, der nach nur 20s Belichtungszeit übrig geblieben war. Eine Erhöhung der Lichteinwirkzeit um nochmals 20s zeigte hingegen nur noch bei der Hälfte der Proben einen weiteren Wertanstieg. Offensichtlich konnten nun auch reaktionsträgere Gruppen durch eine Verlängerung der Lichtinitiationsphase aktiviert und die Polymerisation somit optimiert werden. Bei der anderen Hälfte der Kunststoffe kam es jedoch wieder zu einer Senkung der Ergebnisse. Diese Kunststoffproben hatten also bereits bei einer Lichteinwirkzeit von 40s ideale Polymerisationsbedingungen. Bei einer Belichtungsdauer von 60s wurden wahrscheinlich diverse Inhaltsstoffe angeregt, welche die Vernetzungsreaktionen negativ beeinflusst haben. Eine weitere Veränderung des Fließverhaltens könnte auch träge reaktive Gruppen nun blockiert haben, welche aber bei einer Lichteinwirkzeit von nur 40s aktiviert worden waren und da noch reagierten.

- **Vergleich zwischen hoch und niedrig viskosen Proben**

Allgemein betrachtet kann man erkennen, dass die Werte der Polymerisationswärme bei den niedrig viskosen Kunststoffen prinzipiell höher sind, als die der hoch viskosen. Die meisten getesteten niedrig viskosen Materialien bestehen offensichtlich aus Molekularstrukturen mit mehr reaktiven Gruppen, als es bei den meisten hoch viskosen Kunststoffen der Fall zu sein scheint. Beim Polymerisationsvorgang reagieren diese reaktiven Gruppen miteinander und verbinden sich dabei durch Vernetzung. Aus fließfähigen bzw. zähen Materialien entstehen feste Füllmassen, wobei u. a. Energie in Form von Polymerisationswärme frei wird. Je mehr reaktive Gruppen reagierten desto höhere Ergebnisse wurden gemessen. Sowohl bei den hoch als auch bei den niedrig viskosen Proben hat eine längere Belichtungsphase bei den meisten Kunststoffen einen positiven Effekt auf die Vernetzungsreaktionen ergeben, was sich in einem Anstieg der Polymerisationswärme messen ließ. Es gibt wohl in beiden Fällen neben den reaktionsfreudigen auch reaktionsträge Gruppen, die eine längere Lichteinwirkzeit benötigten, um reagieren zu können. Durch die Verlängerung der

Belichtung können nun auch noch gar nicht aktivierte Gruppen polymerisieren. Bei den hoch viskösen Proben hat sich bei jeder Belichtungsphase stets für Sinfony mit Abstand der Höchstwert ergeben. Neben Sinfony hatte oftmals das exp. Siloran ebenfalls relativ hohe Messwerte gezeigt.

- **Polymerisationszeit (time) hoch visköse Kunststoffe**

Es hatten sich bei der Hälfte der Proben zwischen 20 und 40s kaum Änderungen in den Messwerten ergeben. Erst eine Zunahme der Belichtungszeit auf 60s bewirkte bei den meisten Proben eine eindeutig erhöhte Polymerisationszeit. Bei  $\frac{2}{5}$  der Kunststoffe kam es bereits durch die Verlängerung der Lichteinwirkzeit um 20s zu einem deutlichen Anstieg der Ergebnisse. Aufgrund der jeweils erhöhten Lichtzufuhr reagierten jedenfalls manche Materialien weiter. Offensichtlich konnten bis dahin noch nicht aktivierte bzw. reaktionsträgere Gruppen nun polymerisieren, was dann etwas mehr Zeit in Anspruch nahm. Im Vergleich der Werte zwischen 40 und 60s Belichtung zeigten gut  $\frac{2}{3}$  der Ergebnisse einen Anstieg. Wenn man die Werte zwischen 20 und 60s Lichteinwirkzeit betrachtet, dann kam es sogar in  $\frac{4}{5}$  der Fälle zu einer Erhöhung der Messwerte. Je länger die Belichtungsphase anhielt, umso länger dauerte es meistens, bis das Maximum der Polymerisation erreicht wurde. Bei den restlichen Materialien ergab sich zwischen 20 und 60s keine merkliche Veränderung der Ergebnisse. Davon wiederum hatten  $\frac{3}{4}$  der Proben ihre höchsten Werte bei einer Belichtung von 40s. Die Verlängerung der Lichteinwirkzeit auf insgesamt 60s beeinflusste jedenfalls die Reaktion mancher Materialien sehr positiv, so dass die Polymerisation rascher und effizienter verlief als nach 40s Belichtung.

Von allen hoch viskösen Stoffproben hatten fast  $\frac{2}{3}$  ihren deutlich größten Wert während einer Belichtungsphase von 60s und nur knapp  $\frac{1}{5}$  bei 40s. Die meisten Materialien polymerisierten also während einer Lichteinwirkzeit von 60s am langsamsten. Möglicherweise hat sich das Fließverhalten entsprechend verändert, so dass es zwar wieder zur optimalen Vernetzung reichte, aber diesmal länger dauerte.

Die maximal auftretende Differenz zwischen den verschiedenen Belichtungsphasen lag bei etwa 100%.

Allgemein ergab sich zwischen 20 und 40s in fast  $\frac{1}{5}$  der Fälle ein Wertanstieg um ca. 20% und bei  $\frac{1}{5}$  der Proben eine Erhöhung um ca. 30 - 45%. Zwischen 40 und 60s konnte ebenfalls bei knapp  $\frac{1}{5}$  der Materialien ein Anstieg um etwa 20 - 25% und bei  $\frac{1}{5}$  der Kunststoffe eine Erhöhung der Ergebnisse um 30 - 50% verzeichnet werden.

$\frac{1}{4}$  der Proben zeigten eine Wertsteigerung um ca. 55 - 80% und  $\frac{1}{10}$  sogar um ca. 100%. Vergleicht man die Messwerte zwischen 20 und 60s, so ergaben sich für knapp  $\frac{1}{3}$  der Kunststoffe ein Wertanstieg um ca. 35 - 45% und für  $\frac{1}{5}$  der Materialien eine Erhöhung um etwa 50 - 70%. Ein weiteres Fünftel der Werkstoffe hatte eine Wertsteigerung um 80 - 100%.

Mit Zunahme der Lichteinwirkzeit erhöhte sich in den meisten Fällen sowohl die Polymerisationszeit als auch die Zeitspanne an sich.

- **Polymerisationszeit (time) niedrig visköse Kunststoffe**

Betrachtet man die Ergebnisse zwischen 20 und 40s hatten sich bei etwa  $\frac{4}{5}$  der Proben kaum Änderungen ergeben. Allein die Probe Filtek flow wies eine Verminderung ihres Wertes um etwa 15% auf. Zwischen 40 und 60s Belichtung kam es ebenfalls bei etwa  $\frac{4}{5}$  der Messwerte zu keinen wesentlichen Veränderungen. Auch hier fiel nur Filtek flow mit ihrer extrem langen Polymerisationszeit auf. Die sich dadurch ergebende Differenz lag bei ca. 100%. Da die Standardabweichung diesmal recht hoch ausfiel, lässt sich ein Fehler während dieser Messung vermuten. Vergleicht man die Messwerte zwischen 20 und 60s Lichteinwirkzeit, so ergaben sich auch hier in den meisten Fällen keine signifikanten Unterschiede.

Bei den niedrig viskösen Materialien wurde das Maximum der Polymerisation immer relativ schnell erreicht, ganz gleich wie viele der reaktiven Gruppen je Lichteinwirkzeit reagierten.

- **Vergleich zwischen hoch und niedrig viskösen Proben**

Im Allgemeinen liegen die Werte der hoch viskösen Kunststoffe prinzipiell etwas höher als die der niedrig viskösen. Bei den niedrig viskösen Materialproben sind bei jeder Belichtungszeit meistens eher niedrige Messergebnisse feststellbar. Mittlere und hohe Werte sind hier eher die Ausnahme, zu denen Filtek flow und Grandio flow zählen. Bei der Polymerisationszeit für Filtek flow nach einer Belichtungszeit von 60s handelt es sich zudem höchstwahrscheinlich um einen Messfehler, da hier auch die Standardabweichung außergewöhnlich hoch ausfiel. Nichtsdestotrotz haben diese beiden Proben, unter den niedrig viskösen Kunststoffen, bei jeder Belichtungsdauer etwas höhere Werte und reagierten somit etwas langsamer. Im Großen und Ganzen scheint allerdings die Dauer der Lichteinwirkzeit wenig Einfluss auf die Polymerisationszeit der niedrig viskösen Materialien auszuüben.

Bei den hoch viskösen Proben steigen hingegen die Werte mit längerer Belichtungsdauer eher an. Die signifikantesten Unterschiede gibt es am häufigsten bei einer Belichtungsdauer von 60s. Hier gibt es die meisten auffällig höheren Messergebnisse

u. a. für Voco Grandio, Tetric Ceram und Artemis. Diese Proben reagieren somit am trägesten. Sinfony ist hierbei stets die Kunststoffprobe mit den niedrigsten Messwerten bei jeder Belichtungszeit, gefolgt vom exp. Siloran und Miris. Diese Materialien zeigen somit ähnliche Werte, wie die niedrig viskosen Proben und sind ebenso reaktionsfreudig, was einen relativ ähnlichen Aufbau bezüglich der Molekularstruktur vermuten lässt. Zudem hatte beispielsweise Sinfony während einer Belichtung von 40s die schlechtesten Polymerisationsbedingungen gezeigt und reagierte somit hier am schwächsten und langsamsten. Durch die verlängerte Belichtungszeit um 20s kam es wahrscheinlich zu einem anderen Fließverhalten und das inhibierte womöglich zunächst die reaktiven Gruppen. Dies führte wiederum zu einer entsprechenden Verzögerung des Reaktionsablaufs. Vielleicht reagierten in diesem Fall auch bestimmte andere Inhaltsstoffe, welche zunächst die reaktionsträgeren bzw. übrig gebliebenen reaktiven Gruppen blockierten. Erst eine weitere Verlängerung der Lichtzufuhr optimierte die Reaktionsbedingungen wieder.

- **Polymerisationstemperatur (temperature) hoch visköse Kunststoffe**

Vergleicht man die Polymerisationstemperaturen zwischen 20 und 40s, dann unterschieden sich die Ergebnisse bei etwas mehr als  $\frac{2}{3}$  der Stoffproben kaum voneinander. Bei  $\frac{1}{4}$  der Materialien nahmen die Messwerte ab. Zwischen 40 und 60s Belichtung zeigte ca. die Hälfte der Kunststoffe etwa gleich hohe Polymerisationstemperaturen. In  $\frac{2}{5}$  der Fälle kam es zu einem etwas deutlicheren Temperaturanstieg. Betrachtet man die Werte zwischen 20 und 60s Belichtungsdauer, so kamen in  $\frac{4}{5}$  der Fälle relativ gleichbleibende Ergebnisse vor. Die übrigen Materialien zeigten einen Wertanstieg.

$\frac{2}{5}$  aller Materialien zeigten nahezu keine Temperaturschwankungen, ganz gleich bei welcher Belichtungszeit. In etwa  $\frac{1}{3}$  der Fälle ergab sich die niedrigste Polymerisationstemperatur mit einer Differenz von 2,5 - 5 [°C] bei 40s Lichteinwirkung, während sie bei 20 und 60s relativ gleich hoch war. Bei  $\frac{1}{5}$  der Kunststoffe kam es zwischen 20 und 40s Belichtungszeit kaum zu Unterschieden bezüglich der Ergebnisse, jedoch stieg der Wert ab 60s an. Hier kam es auch zum ersten Mal zu einem Anstieg der Polymerisationswärme. Offenbar polymerisierten nun mehr reaktive Gruppen als während einer 20 und 40s Belichtung. Dabei wurde ein Teil der Energie in Form von Wärme frei, was wiederum einen Temperaturanstieg hervorbrachte.

Die maximal auftretende Differenz zwischen den verschiedenen Belichtungsphasen lag bei 5 [°C].

Es ergab sich bei etwa 1/3 der Stoffproben zwischen 20 und 40s Belichtungszeit eine Änderung der Ergebnisse um ca. 2,5 - 5 [°C], wovon wiederum bei ca. 85% ein Temperaturabfall vorkam. Wenn man die Werte zwischen 40 und 60s Lichteinwirkung vergleicht, dann kommt bei knapp der Hälfte der Materialien eine Wertänderung um 2,5 - 4 [°C] vor. Davon wiederum zeigten fast 90% einen Temperaturanstieg. Zwischen einer Belichtungsphase von 20 und 60s kam es bei 1/5 der Fälle zu einem Anstieg der Polymerisationstemperatur um ca. 2,5 - 5 [°C].

Die verschiedenen Belichtungszeiten nahmen insgesamt eher weniger Einfluss auf die gemessenen Polymerisationstemperaturen. Vielmehr scheinen die Reaktionsabläufe innerhalb der Molekularstruktur für einen Anstieg bzw. ein Absenken der Temperatur verantwortlich zu sein. Bestimmte Inhaltsstoffe bewirkten wahrscheinlich, dass ein Teil der entstehenden Energie anders genutzt, anstatt in Form von Wärme frei gegeben wird.

- **Polymerisationstemperatur (temperature) niedrig visköse Kunststoffe**

Die Hälfte der Stoffproben hatte zwischen 20 und 40s in ihren Ergebnissen eine Temperaturabnahme gezeigt. Bei 1/3 der Materialien gab es kaum einen Unterschied. Zwischen 40 und 60s Belichtung wiesen 2/3 keine wesentlichen Schwankungen in den Polymerisationstemperaturen auf. Vergleicht man die Werte zwischen 20 und 60s Belichtungsdauer, so kam bei der Hälfte der Fälle eine Temperaturabnahme vor und bei einem Drittel zeigte sich hierbei keine nennenswerte Differenz.

Die Lichteinwirkzeit scheint keinen sehr starken Einfluss auf die Polymerisationstemperatur gehabt zu haben. Dennoch konnte mit zunehmender Belichtungsphase eher ein Absenken der Polymerisationstemperatur gemessen werden.

Die maximal auftretende Differenz zwischen den verschiedenen Belichtungsphasen lag bei maximal 6 [°C]. Dieser Wertanstieg ergab sich für den Kunststoff Admira flow zwischen 20 und 40s.

Es zeigte sich bei der Hälfte der Stoffproben zwischen 20 und 40s Belichtungszeit eine Temperaturabnahme der Ergebnisse um ca. 2 - 3 [°C]. Wenn man die Werte zwischen 40 und 60s Lichteinwirkung vergleicht, dann kam bei einem Drittel der Materialien eine Wertänderung um etwa 3 [°C] und 5,5 [°C] vor (davon 50 : 50 = Temperaturerhöhung : Temperaturabfall). Zwischen einer Belichtungsdauer von 20 und 60s wiesen 2/3 der Kunststoffproben eine Differenz um 2 - 5,5 [°C] auf (davon 3/4 : 1/4 = Temperaturabfall : Temperaturerhöhung).

- **Vergleich zwischen hoch und niedrig viskösen Proben**

Es gibt zwischen den hoch und niedrig viskösen Kunststoffproben allgemein keine merklichen Unterschiede, was die Höhe der erreichten Polymerisationstemperaturen betrifft. Auffällig ist nur, dass der Höchstwert bei den hoch viskösen Kunststoffen bereits bei einer Belichtungszeit von 20s (für Enamel Plus HFO) und der bei den niedrig viskösen Kunststoffen erst bei einer Belichtungsdauer von 40s (für Admira flow) auftritt. Die erlangten Höchstwerte an sich unterscheiden sich jedoch ebenfalls nicht signifikant voneinander.

Sowohl bei den hoch als auch den niedrig viskösen Kunststoffen kamen bei einer Belichtungszeit von 40s am häufigsten die niedrigeren Polymerisationstemperaturen vor. Während bei den hoch viskösen Proben die Anzahl der höher vorkommenden Temperaturen mit Zunahme der Belichtungsphase um 40s ebenfalls anstieg, nahm sie bei den niedrig viskösen Proben eher ab. Demnach kamen bei einer Lichteinwirkzeit von 60s bei den hochviskösen Proben häufiger etwas höhere Temperaturen vor als bei den niedrig viskösen. Die hoch und niedrig viskösen Kunststoffe unterscheiden sich also darin, dass bei bestimmten Belichtungszeiten unterschiedlich hohe Energie Mengen entstehen, die in Form von Wärme frei werden, was wiederum durch einen entsprechenden Temperaturanstieg messbar wird.

- **Wärmestrom (heatflow) hoch visköse Kunststoffe**

Zwischen einer 20 und 40s langen Lichteinwirkung hatten sich bei knapp der Hälfte der Proben kaum Änderungen in den Ergebniswerten ergeben. Bei der anderen Hälfte kam es zu einer deutlichen Verminderung des Wärmestroms. Im Vergleich der Messwerte zwischen 40 und 60s Belichtungszeit zeigte ebenfalls fast die Hälfte der Kunststoffe relativ gleich hohe Ergebnisse. Etwa  $\frac{1}{3}$  der Materialien hatten eindeutig steigende Wärmestromwerte. Nach der ersten Verlängerung der Belichtungsphase um 20s konnte also zunächst allgemein eher eine Abnahme der gemessenen Wärmeströme festgestellt werden. Nach 60s Lichteinwirkzeit stiegen einige Messwerte wieder etwas an. Bei  $\frac{3}{5}$  der Proben gab es kaum Unterschiede in den Messwerten, vergleicht man diese zwischen 20 und 60s Belichtungsdauer. Die restlichen  $\frac{2}{5}$  der untersuchten Materialien zeigten einen eindeutigen Wertabfall. Demzufolge wurden allgemein nach 20s Belichtungszeit relativ gleich hohe Wärmemengen und somit auch Wärmeströme gemessen wie nach 60s. Die übrigen Proben hatten nach 20s Lichteinwirkung höhere Ergebnisse. Je länger also die Lichteinwirkung bei diesen Kunststoffen anhielt, umso weniger Wärmestrom wurde während des Polymerisationsvorganges gemessen.

Bei knapp einem Drittel der Proben konnte insgesamt immer ein gleich hoher Wärmestrom während jeder Belichtungsphase gemessen werden. Eine Verlängerung der Lichteinwirkzeit nahm somit keinen weiteren Einfluss auf die erzeugte Wärmemenge. Fast  $\frac{1}{5}$  der Kunststoffe zeigten in ihren Messwerten keine merklichen Unterschiede zwischen 20 und 40s Belichtungsdauer. Erst ein Anstieg auf 60s brachte eine Vermindeung des Wärmestroms mit sich. Bei ebenfalls knapp  $\frac{1}{5}$  der Materialien konnte zwischen 40 und 60s keine bedeutende Differenz im Messergebnis verzeichnet werden. Hier hatte ein Anstieg der Belichtungsdauer um 20s zunächst eine Abnahme des Wärmestroms zur Folge. Eine Verlängerung um nochmals 20s ergaben keine weiteren Veränderungen mehr. In fast einem Drittel der Fälle konnte sowohl bei einer 20s als auch bei einer 60s Lichteinwirkzeit ein gleich hoher Wärmestrom gemessen werden. Hierbei waren die Werte während einer Belichtung von 40s am niedrigsten. Insgesamt hatten von allen Proben  $\frac{1}{3}$  ihren niedrigsten Wärmestrom bei einer 40s langen Belichtungsphase und  $\frac{1}{5}$  bei 60s.  $\frac{2}{5}$  der Materialien hatten nach 20s Belichtung und  $\frac{1}{5}$  nach 40s einen höheren Wert als nach 60s.

Die maximal auftretende Differenz zwischen den verschiedenen Belichtungsphasen lag bei etwa 8 [mcal/s].

Allgemein ergab sich zwischen 20 und 40s Belichtungszeit bei etwa  $\frac{1}{3}$  der Proben eine Änderung des Wertes um  $> 2$  [mcal/s] und  $\leq 4$  [mcal/s], wovon sich wiederum für ca. 85% eine Verringerung des Wärmestroms zeigte. Eine Verminderung der gemessenen Wärmeströme um  $\geq 5$  [mcal/s] und  $\leq 8$  [mcal/s] konnte für  $\frac{1}{5}$  der Kunststoffe verzeichnet werden. Zwischen 40 und 60s Lichteinwirkzeit konnte bei knapp  $\frac{1}{3}$  der Materialien eine Änderung der Ergebnisse um  $> 2$  [mcal/s] und  $\leq 4,5$  [mcal/s] (davon ca.  $\frac{4}{5}\uparrow$ ) und in  $\frac{1}{4}$  der Fälle um  $> 4,5$  [mcal/s] und  $\leq 7,5$  [mcal/s] (davon ca.  $\frac{3}{5}\downarrow$ ) gemessen werden. Bei  $\frac{2}{5}$  der Stoffproben kam es zwischen einer Belichtungsphase von 20 und 60s zu einem Absenken der Messwerte um  $> 2$  [mcal/s] und  $\leq 4,6$  [mcal/s].

#### ▪ **Wärmestrom (heatflow) niedrig visköse Kunststoffe**

Betrachtet man die gemessenen Wärmeströme zwischen einer 20 und 40s langen Lichteinwirkung, dann hat sich bei  $\frac{1}{3}$  der Proben ein Anstieg der Ergebniswerte ergeben. Bei der Hälfte der Kunststoffe kam es hier zu keinen eindeutigen Differenzen. Im Vergleich der Messwerte zwischen 40 und 60s Belichtungszeit zeigte die Hälfte der Materialien eine Erhöhung und  $\frac{1}{3}$  eine Verminderung der Ergebnisse. Zwischen einer 20 und 60s Belichtungsdauer konnte für  $\frac{1}{3}$  der Stoffproben nur eine geringfügige

gige Änderung verzeichnet werden und für die Hälfte wurden eindeutig zunehmende Wärmeströme gemessen.

Nach der ersten Verlängerung der Belichtungsphase um 20s konnte bei den niedrig viskösen Materialien zunächst eher gleich bleibende bis steigende Wärmeströme verzeichnet werden. Nach 60s Lichteinwirkzeit stiegen die meisten Messwerte nochmals an.

Allein bei der Probe Grandio flow ergaben sich stets relativ gleich hohe Wärmeströme. Eine Verlängerung der Belichtungsphase nahm somit keinen Einfluss auf die erzeugte Wärmemenge während der jeweiligen Polymerisation dieses Kunststoffes.  $\frac{1}{3}$  der Materialien zeigten in ihren Messwerten keine merklichen Unterschiede zwischen 20 und 40s Belichtungszeit. Erst ein Anstieg auf 60s brachte eine Erhöhung der Ergebnisse mit sich. Bei einem weiteren Drittel konnte während einer Belichtung von 40s die höchsten Wärmeströme gemessen werden. Diese Ergebnisse waren mit Abstand die größten während dieser Messreihe. Da sich die Standardabweichungen hierbei unauffällig zeigten, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesen auffällig hohen Werten um keine Messfehler handelt.

Die maximal auftretende Differenz zwischen den verschiedenen Belichtungsphasen lag bei etwa 15 [mcal/s].

Allgemein ergab sich zwischen 20 und 40s Belichtungszeit bei einem Drittel der Proben eine eindeutige Wertsteigerung um etwa 2,5 [mcal/s] und 15 [mcal/s]. Zwischen 40 und 60s Lichteinwirkzeit konnte bei der Hälfte der niedrig viskösen Materialien ein Anstieg der Ergebnisse um 5 [mcal/s] bis 6 [mcal/s] und in einem Drittel der Fälle eine Wertsenkung um 6 [mcal/s] und 12 [mcal/s] gemessen werden.

Auch zwischen einer Belichtungsphase von 20 und 60s kam es bei der Hälfte der Stoffproben zu einer Erhöhung der Messwerte, diesmal um 2,5 [mcal/s] bis 5 [mcal/s].

#### ▪ **Vergleich zwischen hoch und niedrig viskösen Proben**

Im allgemeinen Vergleich zwischen den hoch und niedrig viskösen Kunststoffproben gab es zwischen den etwas niedrigeren Werten, die jeweils vorkamen, kaum einen Unterschied. Bei den Ergebnissen, die jeweils der zweiten bzw. dritten Gruppe zugeordnet wurden fällt auf, dass die der niedrig viskösen Kunststoffe prinzipiell etwas höher lagen, als die der hoch viskösen. Während der Höchstwert bei den hoch viskösen Proben bereits nach einer Belichtungszeit von 20s vorkam (Sinfony), konnte er bei den niedrig viskösen Materialien erst nach 40s gemessen werden (Admira flow). Beim Material Sinfony fanden somit trotz kürzerer Belichtungszeit mehr Wärmeüber-

tragungsvorgänge statt, was wiederum für seine besondere Molekularstruktur spricht.

Generell wurden während dieser Versuchsreihe meistens Werte der zweiten Gruppe gemessen. Sowohl für die hoch als auch für die niedrig viskösen Kunststoffe ergaben sich tendenziell bei einer Lichteinwirkzeit von 40s mehr niedrigere Messwerte als bei 20s. Während einer 60s langen Belichtungszeit stiegen die Werte eher wieder an. Die maximal mögliche Differenz ergab sich jeweils zwischen 20 und 40s für die Kunststoffe Admira und Admira flow.

### 7.3.2 Zusammenhang zwischen Polymerisationswärme, -zeit, -temperatur und Wärmestrom (20s/40s/60s std- Modus)

Lichthärtende Kunststoffe benötigen zum Start ihrer Polymerisation sog. Initiatoren. Hierbei handelt es sich um reaktionsfreudige Bestandteile, die durch Lichtaktivierung in Radikale zerfallen. Diese knüpfen sich an die Doppelbindungen der Monomere an und es kommt zur Ausbildung dreidimensionaler vernetzter langer Polymerketten [Hel06]. Die Untersuchung hat ergeben, dass sich das Polymerisationsverhalten durch die Zunahme der Lichteinwirkzeit allgemein positiv beeinflussen hat lassen. Je länger die Lichtinitiation angehalten hat, desto mehr reaktive Gruppen gingen, zumindest in den meisten Fällen, eine Vernetzungsreaktion ein. Dies spiegelte sich in den höheren Ergebnissen bezüglich der Polymerisationswärme wieder, da Polymerisationsreaktionen exotherm sind und die dabei entstehende Reaktionswärme messbar ist [Ste05]. Sowohl bei den hoch als auch bei den niedrig viskösen Proben kam es bereits am häufigsten zu einer erhöhten Reaktion, sobald die Belichtung um 20s erhöht wurde. Als die Lichtinitiation nochmals um 20s verlängert wurde, polymerisierten immerhin  $\frac{2}{3}$  der hoch viskösen Kunststoffe nochmals verstärkt. Bei den niedrig viskösen Proben zeigte zumindest noch die Hälfte erhöhte Werte. Diese Unterschiede im Polymerisationsverhalten können verschiedene Gründe haben. Primär sind die einzeln vorkommenden Molekularstrukturen sowie organischen Komponenten aller Materialproben (Initiatoren, Inhibitoren, Monomere usw.) u. a. für deren Polymerisationsgrad und Viskosität verantwortlich [Hel06]. Man unterscheidet zwischen einem molekularen Aufbau aus unvernetzten oder linearen und vernetzten Polymeren [Pet04]. Je vernetzter der räumliche Aufbau ist, umso mehr nimmt der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen ab und umso viskoser ist der Kunststoff [Rou87]. Die Beweglichkeit der Moleküle ist daher bereits eingeschränkter. Somit wird die Diffusion und Reaktion der Matrixmonomere mit noch unpolymerisierten Doppelbindungen erschwert [Bra97]. Die Zusammensetzung der Kunststoffe ist dabei ebenfalls entscheidend,

da diese auch differieren kann. Der Anteil an Verdünnermonomeren und Füllstoffen bestimmen beispielsweise wie viskos ein Material beschaffen ist [Sch05]. Die Füllstoffart, -menge und -form kann die Vernetzungsreaktionen entsprechend beeinflussen. Es macht für die chemischen Reaktionsvorgänge sehr wohl einen Unterschied, ob bereits hochvernetzte Vorpolymerisate die Diffusions- und Polymerisationsvorgänge erschweren oder andere chemische Verbindungen wie Silanbeschichtungen vorhanden sind und das Polymerisationsverhalten entsprechend beeinflussen, ob die Füllkörper kugel- oder splitterförmig bzw. hochdispers sind und es sich um Makro-, Mikro- oder Nanofüller handelt [Bra97][Ste05]. Auch die Art der reaktiven Seitengruppen, ob reaktionsfreudig oder -träge, spielt eine wesentliche Rolle für die Polymerisationsbereitschaft [Ell07]. Die Versuche haben außerdem gezeigt, dass es auch hoch visköse Kunststoffe gab, die beispielsweise nach 20s Belichtungsdauer ebenso viel Polymerisationswärme erzeugten wie nach 60s, nun allerdings langsamer reagierten. Neben den Initiatoren gibt es außerdem auch noch Inhibitoren bzw. Stabilisatoren, die eine vorzeitige Polymerisation unter Tageslichteinwirkung verhindern sollen. Die Polymerisationsreaktionen verlangsamen sich, wenn beispielsweise solche energieärmeren und stabileren Radikale entstehen [Eic05]. Betrachtet man die Moleküle, so weisen diese eine bestimmte Beweglichkeit auf, was sich innerhalb der Reaktionsvorgänge verändern kann [Fle10]. Durch die verlängerte Lichtinitiation veränderte sich möglicherweise das Fließverhalten oder Stabilisatoren reagierten nun, wodurch die reaktionsfreudigen funktionellen Gruppen in ihrer Molekularstruktur temporär inhibiert worden sein könnten. Daher benötigten sie jetzt mehr Polymerisationszeit als bei 20s langer Belichtung. Im Endeffekt reagierten in diesen Fällen allerdings nicht mehr reaktive Gruppen als vorher. Es wäre aber auch denkbar, dass diese Blockade dauerhaft war und dadurch weniger reaktionsfreudige und dafür mehr reaktionsträger Gruppen polymerisierten, dabei aber die gleiche Menge an Polymerisationswärme frei wurde. Wenn Proben bei 40s langer Belichtung weniger Polymerisationswärme erzeugten als bei 20s und bei 60s wieder deutlich mehr ( $40s < 20s < 60s$ ), dann wurden wahrscheinlich die reaktiven Gruppen, durch eine Verlängerung der Belichtungszeit um 20s, zunächst in ihrem Polymerisationsverhalten beeinträchtigt. Erst durch eine weitere Erhöhung der Lichteinwirkzeit kam es bei diesen Materialien wieder zu Reaktionen und der Messwert vergrößerte sich sogar. Man kann also davon ausgehen, dass eine längere Belichtungsdauer nun zusätzlich das Reaktionsverhalten von reaktionsträgeren Gruppen innerhalb des Moleküls begünstigte. Diese brauchten nur eine längere Lichtinitiationsphase, um ebenfalls reagieren zu können.

Auch der Wertanstieg selbst steigerte sich häufiger. Je mehr reaktive Gruppen nach kürzerer Lichteinwirkzeit übrig blieben, um so mehr von diesen Gruppen konnten durch

eine längere Belichtungsphase nun ebenfalls initiiert werden und reagierten. Die hoch viskösen Materialien benötigten dafür meistens auch mehr Zeit. Während einer Belichtung von 60s brauchten diese Kunststoffe mit Abstand am längsten, um optimal zu reagieren. Bei den niedrig viskösen Stoffproben hingegen schwankten die Ergebnisse der Polymerisationszeit in der Regel nicht sonderlich stark. Die längere Lichteinwirkzeit scheint die Reaktion der meisten niedrig viskösen Materialien allgemein so positiv beeinflusst zu haben, dass mehr reaktive Gruppen entsprechend schneller miteinander reagieren konnten. Daher benötigten diese Proben auch nicht mehr Zeit dafür. Das könnte an deren Zusammensetzung bzw. Molekularstruktur liegen. Die Monomerbausteine sind vor Reaktionsbeginn ungesättigt und mehrfunktionell [Hel06]. Je mehr reaktionsfreudige funktionelle Gruppen vorliegen, umso schneller können die Initiatoren diese zur Polymerisation bewegen. Es gab hoch visköse Kunststoffe, bei denen sich nach einer Zunahme der Belichtungszeit von 20s kaum etwas an den Ergebnissen änderte. Eine erhöhte Polymerisationswärme und -zeit zeigte sich bei diesen Proben erst nach einer Verlängerung der Lichteinwirkzeit von insgesamt 40s. Deren funktionelle Gruppen waren wohl eher reaktionsträge und benötigten daher etwas mehr Lichtinitiation und auch mehr Zeit, um polymerisieren zu können. In diesen Fällen stieg auch die Polymerisationstemperatur zum ersten Mal etwas an. Insgesamt bewirkte eine Verlängerung der Belichtungsphase von 20 auf 60s bei den meisten getesteten Kunststoffen eine erhöhte Polymerisationsbereitschaft und somit verstärkte Reaktionen. Bei den hochviskösen Proben blieben dabei die Polymerisationstemperaturen am häufigsten eher unverändert. Zwischen 40 und 60s konnte für immerhin  $\frac{2}{5}$  dieser Kunststoffe ein Anstieg der Messwerte verzeichnet werden, doch für die restlichen Kunststoffe änderten sich auch hier die Ergebnisse nicht erheblich. Die niedrig viskösen Materialien zeigten zwischen 20 und 40 bzw. 60s eher einen Temperaturabfall und zwischen 40 und 60s änderten sich die meisten Messwerte nicht wesentlich. Prinzipiell wird durch Lichteinwirkung eine bestimmte Energiemenge an die Molekularstruktur der Materialproben gegeben, um reaktive Gruppen zur Polymerisationsreaktion anzuregen. Die Lichtenergie, die dazu genutzt werden kann, wird entsprechend in Polymerisationswärme umgewandelt und als solche messbar. Manchmal blieb ein Teil dieser Energie ungenutzt oder wurde durch Zusätze wie Photostabilisatoren absorbiert. Dabei wurde das UV-Licht in Wärme umgewandelt, was durch deren chemische Struktur ermöglicht wird [Vio86]. Eine erhöhte freigesetzte Wärme zeigte sich in einem Anstieg der Polymerisationstemperatur wieder. Für einige hoch viskösen Proben würde das bedeuten, dass nach 20 bzw. 40s seltener Energieumwandlungen stattfanden als nach 60s. Bei den meisten niedrig viskösen Stoffproben hingegen war wohl der Anteil an Energie, der zu Polymerisationsreaktionen genutzt wurde, nach 20s

kleiner als nach 40 bzw. 60s. Mit Zunahme der Belichtungszeit wurde hier also mehr dieser Energie in Polymerisationsreaktionen umgesetzt. In der Regel änderte sich die Polymerisationstemperatur nicht sehr stark, was auch gewünscht ist. Andernfalls könnte die Pulpa beim Polymerisationsvorgang überhitzt werden und so einen irreparablen Schaden davontragen. Nach Exkavation liegen in der zu befüllenden Kavität angeschnittene Dentinkanälchen und verletzten Odontoblastenfortsätze vor, die als Wunde anzusehen sind. Das Dentin und die Pulpa bilden eine biologische Einheit. Ein Hitzetrauma führt zu entsprechenden Reaktionen des Pulpagewebes. Dies gilt es unbedingt zu vermeiden. Immerhin kann eine Hitzeapplikation von über 50 °C in ungeschütztem Gewebe bereits eine Proteindenaturierung und eine Koagulationsnekrose verursachen. Erwärmt man die periphere Pulpa auf über 45°C, dann können ebenfalls derartige irreversible Zell- und Gewebsschäden entstehen [Mot96][Sch06].

Die Polymerisationstemperatur wurde nur an einem Punkt, und zwar am Maximum des Reaktionsablaufs, gemessen. Daher sagen diese Werte nur etwas über die Menge der Wärmeabgabe zu einem bestimmten Zeitpunkt aus. Der Wärmestrom erfasst die Menge an Wärmeübertragungsvorgänge, die stets während eines gesamten Versuchsablaufes gemessen wurden und ist somit zeitabhängig [Ste05]. Immer wenn es zu physikalischen oder chemischen Umwandlung eines Stoffes kommt, kann dabei eine bestimmte Wärmemenge entstehen bzw. muss dafür aufgebracht werden. Findet also ein Energieaustausch mit der Umgebung statt, dann ändert sich die innere Energie des Stoffes, die aus der Summe aller potentiellen und kinetischen Energiebeiträge aller Atome, Moleküle und Ionen im Stoffsysteum resultiert. Bei konstantem Druck wird diese innere Energie eines Stoffes auch als Enthalpie bezeichnet, deren Änderung der zugeführten bzw. abgegebenen Wärmemenge entspricht [Bud06]. Die Versuche liefen alle unter isothermen Bedingungen bei 28°C ab. Das in Aluschälchen eingebrachte Material lag auf dem Temperatursensor im DSC-Ofen. Dadurch konnten die Temperaturänderungen der Stoffproben, die sich durch die Belichtungsphasen ergeben haben, direkt erfasst werden. Laufen die lichtinitiierten Reaktionsvorgänge so ab, dass dabei Energie abgegeben wird, handelt es sich um einen exothermen Effekt, der als Peak im Kurvenverlauf gekennzeichnet ist. Kommt es dabei eher zur Energieaufnahme, verläuft die Reaktion endotherm ab, was durch eine Stufe dargestellt wird. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen bzw. physikalischen Eigenschaften der einzelnen Bestandteile der dentalen Kunststoffe kommt es zu individuellen Enthalpiereaktionen und zu entsprechend charakteristischen Kurvenverläufen [Haa07]. Innerhalb der Versuchsdurchläufe kam es stets zu Polymerisationsvorgängen also exothermen Reaktionen [Ros99]. Demnach kam es letzten Endes immer zu einer Energieabgabe, also einer Erniedrigung der Enthalpien der getesteten Materialien,

was durch die Aufzeichnung sprunghafter Peaks in der Wärmestrom-Differenz-Kurve festgehalten wurde. Für die Hälfte der hoch viskösen Materialien ergab sich mit einer Zunahme der Lichteinwirkzeit um 20s zunächst eine Abnahme der Wärmestromwerte. Die Ergebnisse fast aller anderen Proben blieben nahezu unverändert. Eine Verlängerung der Belichtungsphase von 20 auf 40s brachte eine erhöhte Energiezufuhr mit sich. Dies führte zu einem zu erhöhten Polymerisationsvorgängen und zum anderen wohl auch zu mehr endothermen Reaktionen, so dass sich die Energieabgabe nach 40s Belichtung im Vergleich zu den Werten nach 20s insgesamt verminderte bzw. unverändert blieb. Mit einer Verlängerung der Belichtung um weitere 20s konnte bei einem Drittel eine Erhöhung der Wärmeströme beobachtet werden. Durch eine weitere Verlängerung der Lichtinitiation konnte durch erhöhte Energiezufuhr nochmals mehr reaktive Gruppen zur Polymerisation angeregt werden. Somit wurde in diesen Fällen letzten Endes mehr Energie abgegeben und messbar. Möglicherweise reagierten hier aber nun auch andere Inhaltsstoffe, die Energie erzeugten, was ebenfalls zur Erhöhung des Wärmestroms beigetragen haben könnte. Für fast alle anderen hoch viskösen Proben konnten zwischen 40 und 60s Belichtungszeit relativ gleich hohe Wärmeströme gemessen werden, obwohl sich durch die erhöhte Energiezufuhr meistens mehr Polymerisationsvorgänge ergaben. Auch insgesamt betrachtet gab es zwischen 20 und 60s meistens keine wesentlichen Unterschiede in den Messergebnissen der Wärmeströme der hoch viskösen Kunststoffe. Eine Zunahme der Lichteinwirkzeit um 20s führte zwar bei fast allen niedrig viskösen Proben ebenfalls zu deutlich mehr Polymerisationsvorgängen, aber bei der Hälfte von ihnen konnten auch hier keine merklichen Veränderungen der Wärmestromwerte festgestellt werden. Trotz erhöhter Energiezufuhr veränderte sich die Abnahme der Enthalpie der meisten Proben in diesen Fällen insgesamt nicht, da womöglich interne endotherme Reaktionsvorgänge den Exothermen entsprechend entgegenwirkten. Zwischen 20 bzw. 40 und 60s Belichtungsdauer nahmen mit Verlängerung der Energieeinwirkzeit im Vergleich nicht nur die Polymerisationsvorgänge sondern auch die Wärmestromwerte der niedrig viskösen Proben am häufigsten zu. Während der Polymerisation kommt es nicht nur zu Vernetzungsreaktionen bei denen Energie entsteht sondern auch zu Reaktionsvorgängen zwischen den anderen Komponenten bei denen ebenfalls welche erzeugt aber auch aufgebraucht werden kann. Somit muss immer das ganze System betrachtet werden. Die erhöhte Energiezufuhr hatte, entsprechend der unterschiedlichen Zusammensetzung der Komposite, einen anderen Einfluss auf die niedrig viskösen Materialien als auf die hoch viskösen.

### 7.3.3 Versuchsreihe std-/med-/exp- Modus 40s

#### ▪ **Polymerisationswärme (heat) hoch visköse Kunststoffe**

Betrachtet man die Ergebnisse im std- und med- Modus, dann lässt sich bei 4/5 der Stoffproben ein Wertabfall erkennen. Im Vergleich zwischen dem med- und exp- Modus ergab sich für knapp die Hälfte der Materialien ein Anstieg. Bei ca. 1/3 der Messungen kam es zu keinen nennenswerten Unterschied. Zwischen dem std- und exp- Modus wies etwa die Hälfte der Kunststoffe eine Verminderung der Messwerte auf. Auch hier zeigten sich in ca. 1/3 der Ergebnisse keine wesentlichen Differenzen. Die geringsten Polymerisationswärmen traten demnach im med- Modus auf. Während des exp- Modus steigerte sich das Reaktionsverhalten. Optimal polymerisierten die meisten Kunststoffe jedoch im std- Modus.

Bei knapp 1/5 der Proben kamen stets relativ gleich hohe Werte während den verschiedenen Moduseinstellungen vor. Diese Materialien polymerisierten bereits bei halber Lampenleistung optimal. Eine Steigerung der Lichtintensität nahm also keinen weiteren Einfluss auf deren Reaktionsverhalten. 1/5 der Kunststoffe zeigten in ihren Messwerten keine merklichen Unterschiede zwischen std- und exp- Modus. Ob nun die Lichtinitiation von Beginn an mit ganzer Leistung auf diese Proben einwirkte oder sich erst nach und nach steigerte, machte keinen großen Unterschied. Nur eine Reduktion der Lampenleistung auf die Hälfte brachte eine Veränderung. Aufgrund der verminderten Intensität der Lichtinitiation wurden offensichtlich nicht alle reaktiven Gruppen aktiviert, so dass diese Kunststoffe nun schwächer reagierten und somit kleinere Polymerisationswärmewerte messbar waren. Bei 1/4 der Materialien konnte zwischen der med- und exp- Einstellung kein bedeutender Unterschied im Messergebnis verzeichnet werden. Die Lampenleistung stufenweise zu steigern führte also zu beinahe gleichen Ergebnissen wie eine permanente Lichtintensität der halben Stärke. Diese Stoffproben polymerisierten ausschließlich während der std- Einstellung am effektivsten. Nur fast 1/5 der Kunststoffe zeigten ein Reaktionsverhalten, wie man es wohl am ehesten erwartet hätte. Diese polymerisierten nämlich am meisten während einer konsequent hohen Lampenleistung. Außerdem kam es zu etwas weniger Reaktionsvorgängen, wenn sich die Intensität der Lampe allmählich steigerte und die geringsten Vernetzungsreaktionen ergaben sich bei nur halber Leistung. In weiteren knapp 1/5 der Fälle kam es zu einer Reduktion der Messwerte im Verhältnis std > med > exp. Wahrscheinlich reagierten im exp- Modus bestimmte Inhaltsstoffe bereits bei schwächster Leistung und inhibierten dadurch einige reaktive Gruppen. Von allen

hoch viskosen Stoffproben hatte immerhin gut die Hälfte ihren deutlich größten Wert im std- Modus und nur  $\frac{1}{10}$  im exp- Modus. Insgesamt  $\frac{2}{5}$  der Materialien gingen im med- Modus die wenigsten Polymerisationsreaktionen ein. Diese Kunststoffe hatten offensichtlich noch einige unpolymerisierte reaktionsträgere Gruppen übrig, die etwas mehr Lichtintensität benötigten, um initiiert werden zu können.

Die maximal auftretende Differenz zwischen den verschiedenen Belichtungsphasen lag bei etwa 50%. Diese Zunahme des Polymerisationswärmewertes kam für Enamel Plus HFO zwischen dem med- und exp- Modus vor.

Allgemein ergab sich zwischen der std- und med- Lampeneinstellung bei der Hälfte der Proben eine Verringerung der Ergebnisse um  $> 6\%$  und  $\leq 15\%$ . Bei fast  $\frac{1}{5}$  der Kunststoffe verminderte sich der Wert um  $> 15\%$  und  $\leq 25\%$  und bei weiteren knapp  $\frac{1}{5}$  nahm der Messwert um  $> 25\%$  und  $\leq 30\%$  ab. Zwischen dem med- und exp- Modus konnte bei  $\frac{1}{4}$  der Materialien eine Änderung um  $> 6\%$  und  $\leq 15\%$  verzeichnet werden, wovon  $\frac{3}{5}$  einen Anstieg zeigten. Bei fast  $\frac{1}{3}$  der Proben ergab sich eine Differenz der Ergebnisse um  $> 15\%$  und  $\leq 30\%$ . Davon hatten wiederum etwa  $\frac{4}{5}$  eine Steigerung ihrer Werte. Bei knapp einem Drittel der Stoffproben kam es zwischen dem std- und exp- Modus zu einer Verminderung der Ergebnisse um  $> 6\%$  und  $\leq 15\%$ . In einem weiteren Drittel der Fälle ergab sich ein Unterschied in den Messwerten um  $> 15\%$  und  $\leq 25\%$ . Davon wiederum hatten ca.  $\frac{2}{3}$  abfallende Ergebnisse gezeigt.

Mit einer konstant hohen Lichtleistung konnte in den meisten Fällen die höchste Polymerisationswärme gemessen werden. Hierbei konnten wohl oftmals auch reaktionsträgere Gruppen innerhalb des Moleküls initiiert werden, was das Reaktionsverhalten insgesamt begünstigte. Mit Halbierung der Lampenleistung nahmen die meisten Werte ab. Die Lichtintensität scheint für viele reaktive Gruppen zu wenig Anreiz zum Polymerisieren zu liefern, so dass diese in der Regel erst durch eine Steigerung der Leistung entsprechend reagieren. Daher nimmt die gemessene Polymerisationswärme im exp- Modus wieder zu. Je mehr reaktive Gruppen nach schwächerer Belichtung übrig blieben, um so mehr von diesen Gruppen konnten durch eine zunehmende Lampenleistung nun ebenfalls initiiert werden. Diese vermehrte Lichtzufuhr änderte das Fließverhalten meistens positiv, so dass nun vermehrt Polymerisationsreaktionen ablaufen konnten und dadurch wiederum mehr Polymerisationswärme frei wurde.

- **Polymerisationswärme (heat) niedrig visköse Kunststoffe**

Vergleicht man die Ergebnisse zwischen dem std- und med- Modus, so ergab sich für 2/3 der Stoffproben eine Verringerung der Werte. Zwischen dem med- und exp- Modus kam es in 4/5 der Fälle zu keinen nennenswerten Differenzen. Betrachtet man die Messwerte zwischen dem std- und exp- Modus, so wiesen 2/3 der Materialien eine Verminderung auf. Letzten Endes kann man erkennen, dass die meisten niedrig viskösen Proben eindeutig am besten im std- Modus polymerisierten. Davon hatte die Hälfte niedrigere Ergebnisse im med- bzw. exp- Modus und jeweils im relativ gleichen Ausmaß. Sobald die Leistung der Lampe halbiert wurde oder erst nach und nach anstieg, wurden weniger reaktive Gruppen initiiert. Offensichtlich benötigten diese Materialien insgesamt eine Belichtung mit beständig hoher Leistung, um optimal reagieren zu können.

Die maximal auftretende Differenz zwischen den verschiedenen Belichtungsphasen lag bei etwa 70%. Dieser höchste Unterschied ergab sich für die Stoffprobe Admira flow zwischen std- und med- bzw. exp- Modus. Allerdings fiel dabei neben dieser hohen Diskrepanz auch die Standardabweichung im std- Modus sehr viel höher aus. Daher liegt der Verdacht nahe, dass es sich bei dieser Messung um einen Fehler handeln könnte. Zwischen dem std- und med- Modus zeigte 1/3 der Proben eine Wertänderung um etwa 45% und 70% (davon nahmen 50% der Ergebnisse ab und 50% zu). Für die Hälfte der Messwerte ergab sich eine Verminderung der Werte um 20 - 25%. Zwischen dem med- und exp- Modus konnte bei 16,66% ein Wertabfall um 25% gemessen werden. Vergleicht man die Ergebnisse während der Belichtung im std- und exp- Modus, dann hatten 16,66% sinkende Werte um 70%. Für 1/3 der Proben ergab sich eine Änderung um ca. 45% (davon nahmen 50% der Ergebnisse ab und 50% zu). Ein weiteres Drittel der Kunststoffe zeigte ein Absenken der Ergebnisse um 20 - 25%.

- **Vergleich zwischen hoch und niedrig viskösen Proben**

Die gemessenen Polymerisationswärmewerte waren bei den hoch viskösen Kunststoffen im Allgemeinen etwas kleiner als die der niedrig viskösen Materialien. Die Materialprobe Sinfony und das exp. Siloran fielen mit ihren stets auffälligen Höchstwerten auch während dieser Versuchsreihe auf. Wieder kann anhand der Polymerisationswärmewerte ein Rückschluss auf den ähnlichen Molekularaufbau, entsprechend der niedrig viskösen Proben, gezogen werden. Sie zeigten während der Belichtung im med- bzw. exp- Modus, wie die meisten niedrig viskösen Kunststoffe, relativ gleich bleibende aber

kleinere Werte als im std- Modus. Für eine optimale Polymerisation benötigten sie also ebenfalls eine kontinuierlich hohe Lichtintensität. Die meisten getesteten Materialien bestehen offensichtlich aus Molekularstrukturen mit reaktiven Gruppen, die eine hohe Lampenleistung für Ihre Initiationsreaktion brauchen. Auch bei diesem Versuchsablauf galt, je mehr reaktive Gruppen reagierten, desto höhere Ergebnisse wurden gemessen. Sowohl bei den hoch als auch bei den niedrig viskösen Proben hat eine stärkere Lampenleistung bei den meisten Kunststoffen einen positiven Effekt auf die Vernetzungsreaktionen ergeben, was sich in einem Anstieg der Polymerisationswärme messen ließ. Reaktionsfreudige Gruppen polymerisierten bereits bei geringer Lichtintensität und die reaktionsträgen benötigten eine stärkere Lampenleistung, um reagieren zu können.

#### ▪ **Polymerisationszeit hoch visköse Kunststoffe**

Zwischen dem std- und med- Modus nahmen mit Ausnahme einer Probe alle Werte ab. Bei halber Leistung waren die Polymerisationszeiten demnach kürzer. Zu einer deutlichen Verlängerung aller Polymerisationszeiten kam es, vergleicht man jeweils die Ergebnisse, die zwischen dem med- bzw. std- und exp- Modus gemessen wurden. Stieg die Leistung Stufe für Stufe bis zur größtmöglichen an, dann dauerte es somit in den meisten Fällen am längsten, bis das Maximum der Polymerisation erreicht wurde. Demzufolge reagierten die Proben im med- Modus am schnellsten und benötigten im exp- Modus fast immer mehr als das Doppelte an Zeit. Dieses prinzipiell gleiche Reaktionsverhalten zeigten nahezu alle hoch viskösen Kunststoffe.

Die maximal auftretende Differenz zwischen den verschiedenen Belichtungsphasen lag bei etwa 260%. Sie ergab sich für die Probe Sinfony zwischen dem med- und exp- Modus. Allgemein ergab sich zwischen dem std- und med- Modus bei fast  $\frac{2}{3}$  der Proben ein Absenken der Werte um 20 - 40% und bei  $\frac{1}{4}$  um 40 - 55%. Zwischen dem med- und exp- Modus konnte bei  $\frac{1}{10}$  der Materialien eine Wertsteigerung um  $> 50\% < 100\%$ , bei  $\frac{2}{5}$  um  $> 100\% \leq 150\%$ , bei  $\frac{1}{4}$  um  $> 150\% \leq 200\%$  und bei  $\frac{1}{5}$  um  $> 200\% < 250\%$  verzeichnet werden. Bei knapp  $\frac{1}{5}$  der Stoffproben kam es zu einer Erhöhung der Ergebnisse um  $> 10\% < 40\%$  zwischen dem std- und exp- Modus. Fast die Hälfte der Kunststoffe zeigten hier eine Wertzunahme um  $> 40\% \leq 70\%$ ,  $\frac{1}{5}$  um  $> 70\% < 100\%$  und ein weiteres Fünftel der Materialien hatten eine Steigerung ihrer Polymerisationszeiten um  $> 100\% < 130\%$ .

#### ▪ **Polymerisationszeit niedrig visköse Kunststoffe**

Zwischen dem std- und med- Modus hat die Hälfte der Proben eine Abnahme in

den Ergebniswerten gezeigt. Für die übrigen Kunststoffe haben sich sowohl im std- als auch im med- Modus relativ gleich hohe Polymerisationszeiten ergeben. Somit benötigte die eine Hälfte der Materialien während der med- Moduseinstellung am wenigsten Zeit, um das Maximum der Polymerisation zu erreichen. Die restlichen Stoffproben reagierten, sowohl im std- als auch im med- Modus, nahezu gleich schnell. Zwischen dem med- bzw. std- und exp- Modus konnte immer eine deutliche Steigerung der Ergebnisse verzeichnet werden. Ausnahmslos alle niedrig visköse Kunststoffe brauchten demnach im exp- Modus am längsten, um ihre optimale Reaktion zu erreichen.

Die maximal auftretende Differenz zwischen den verschiedenen Belichtungsphasen lag bei etwa 240%. Sie kam für die Materialprobe Tetric flow zwischen dem med- und exp- Modus vor. Zwischen dem std- und med- Modus ergab sich für die Hälfte der Kunststoffe eine Verringerung der Messwerte um  $> 10\% < 30\%$ . Vergleicht man die Polymerisationszeiten zwischen dem med- und exp- Modus, so nahmen jeweils bei einem Drittel der Stoffproben die Ergebnisse um mehr als 70% und weniger als 120%, um mehr als 150% und weniger als 170% sowie um mehr als 220% und weniger als 250% zu. Betrachtet man die Werte zwischen dem std- und exp- Modus, so konnte für  $\frac{1}{3}$  der Kunststoffe ein Wertanstieg um  $> 50\% \leq 100\%$  und für  $\frac{2}{3}$  um mehr als 100% und weniger als 155% verzeichnet werden.

#### ▪ **Vergleich zwischen hoch und niedrig viskösen Proben**

Prinzipiell lagen die Werte der hoch viskösen Kunststoffe meistens etwas höher als die der niedrig viskösen. Innerhalb eines Modus hatten fast alle Proben jeweils den gleichen Zeitaufwand gebraucht, um optimal zu reagieren. Von allen hoch viskösen Kunststoffen ähnelten nur die Werte für Sinfony, Miris und für das exp. Siloran, denen der niedrig viskösen Proben in jeder Lampeneinstellung. Auch dieses Mal lässt sich durch die Ähnlichkeiten im Reaktionsverlauf ein Rückschluss auf einen relativ gleichen Aufbau der Molekularstruktur zwischen diesen Stoffproben ziehen.

Allgemein ergaben sich sowohl für die niedrig als auch für die hoch viskösen Stoffproben die längsten Polymerisationszeiten im exp- Modus. Im med- Modus konnten meistens die niedrigsten Werte gemessen werden und im std- Modus hingegen, sind meist die der zweiten Gruppe zu finden. Somit sind zwischen den einzelnen Modi signifikantere Unterschiede zu sehen, aber das Reaktionsverhalten an sich ist hierbei meistens gleichbleibend. Bei halber Leistung benötigten fast alle Proben wesentlich weniger Zeit, um ihre maximale Polymerisation zu erreichen als im std- Modus. Stieg

die Lichtintensität stufenweise an, brauchten sie mit Abstand am längsten dafür.

#### ▪ **Polymerisationstemperatur hoch visköse Kunststoffe**

Zwischen dem std- und med- Modus nahmen bei allen Stoffproben die Ergebnisse deutlich ab. Mit Ausnahme einer Probe zeigten alle anderen Kunststoffe zwischen dem med- und exp- Modus eine eindeutige Zunahme der Polymerisationstemperaturen. Demnach hatten nahezu alle Materialien ihre eindeutig kleinste Temperatur am Punkt ihrer maximalen Polymerisation bei halber Lampenleistung, nämlich im med- Modus. Bei  $\frac{2}{5}$  der Proben sank die Polymerisationstemperatur zwischen dem std- und exp- Modus. Für die restlichen Materialien änderten sich die Messwerte hierbei nicht nennenswert. Somit ergaben sich für  $\frac{2}{5}$  der Kunststoffe die höchsten Temperaturen während der optimalen Polymerisation bei einer konstant hohen Lichtintensität, entsprechend dem std- Modus. Für die übrigen und demnach meisten Stoffproben entstand, sowohl bei konstanter Lichtleistung, als auch während der Belichtung mit stetig steigender Lichtintensität, eine relativ gleich hohe Temperatur am Peakmaximum.

Die maximal auftretende Differenz zwischen den verschiedenen Lampeneinstellungen lag bei  $10\text{ }[^\circ\text{C}]$ , welche sich für den Kunststoff Admira zwischen dem std- und med- Modus ergab.

Es zeigte sich bei etwa  $\frac{1}{3}$  der Stoffproben zwischen dem std- und med- Modus eine Verringerung der Ergebnisse um  $> 5\%$  und  $< 15\%$ . Bei den übrigen  $\frac{2}{3}$  kam es ebenfalls zu einem Absenken der Polymerisationstemperatur, diesmal um  $\geq 15\%$  und  $< 25\%$ .

Wenn man die Werte zwischen dem med- und exp- Modus vergleicht, dann stiegen sie bei  $\frac{3}{5}$  der Materialien um mehr als  $5\%$  aber weniger als  $15\%$  und bei ca.  $\frac{1}{3}$  um  $\geq 15\%$  und  $< 30\%$  an. Zwischen dem std- und exp- Modus konnte in  $\frac{2}{5}$  der Fälle eine Abnahme der Polymerisationstemperatur um mehr als  $5\%$  und weniger als  $15\%$  festgestellt werden. Die restlichen Proben unterlagen kaum Temperaturschwankungen.

Die verschiedenen Lichtintensitäten nahmen einwenig Einfluss auf die gemessenen Polymerisationstemperaturen. Wurden die Kunststoffe letzten Endes oder stets mit der maximalen Lampenleistung von  $800\text{ mW/cm}^2$  belichtet, dann unterschieden sich meistens die dabei entstandenen Temperaturen kaum voneinander. Bei insgesamt halber zugefügter Lichtintensität entstanden auch die geringsten Polymerisationstemperaturen zum Zeitpunkt der effizientesten Reaktion.

- **Polymerisationstemperatur niedrig visköse Kunststoffe**

Betrachtet man die Ergebnisse zwischen dem std- und med- Modus, dann zeigten alle Stoffproben eine Temperaturabnahme. Im Vergleich der Messwerte zwischen dem med- und exp- Modus ergab sich für  $\frac{2}{3}$  aller Materialien ein Anstieg. Die restlichen Proben wiesen keine wesentlichen Differenzen auf. Zwischen dem std- und exp- Modus konnten für ebenfalls  $\frac{2}{3}$  der Kunststoffe Temperaturänderungen gemessen werden. Diesmal nahmen die Polymerisationstemperaturen wieder ab. Auch hier kamen für die übrigen Materialien keine nennenswerten Unterschiede vor. Insgesamt hatten demnach  $\frac{2}{3}$  der Kunststoffe ihre eindeutig kleinste Polymerisationstemperatur im med- und ihre deutlich höchste im std- Modus.

Die Lichtintensität scheint etwas mehr Einfluss auf die Polymerisationstemperatur gehabt zu haben als die Belichtungszeit.

Die maximal auftretende Differenz zwischen den verschiedenen Belichtungsphasen lag bei  $10,5 [^{\circ}\text{C}]$ . Diese ergab sich für Admira flow zwischen dem std- und med- Modus.

Bei einem Drittel der Stoffproben zeigte sich zwischen den Lampeneinstellungen std und med eine Temperaturabnahme der Ergebnisse um mehr als 5% und weniger als 15%. Die übrigen  $\frac{2}{3}$  hatten eine Senkung um  $\geq 15\%$  und  $< 25\%$ . Wenn man die Werte zwischen dem med- und exp- Modus vergleicht, dann kam bei der Hälfte der Materialien eine Temperaturerhöhung um mehr als 5% und weniger als 15% vor. Zwischen den Lampeneinstellungen std und exp nahmen in  $\frac{2}{3}$  der Fälle die Ergebnisse um mehr als 5% und weniger als 15% ab.

- **Vergleich zwischen hoch und niedrig viskösen Proben**

Allgemein gab es keine merklichen Unterschiede in den Polymerisationstemperaturen zwischen den hoch und niedrig viskösen Kunststoffen. Auffällig ist nur, dass die größtmögliche Differenz jeweils zwischen dem std- und med- Modus für die Stoffproben Admira und Admira flow zu finden war.

Letzten Endes lässt sich für die hoch und die niedrig viskösen Materialproben sagen, dass im std- Modus eher die hohen, im med- Modus hauptsächlich die niedrigeren und im exp- Modus fast immer die mittleren Messwerte vorkamen. Innerhalb eines gewählten Modus konnten keine größeren Temperaturunterschiede verzeichnet werden.

- **Wärmestrom hoch visköse Kunststoffe**

Zwischen dem std- und med- Modus sanken die Wärmeströme aller Materialien.

Im Vergleich der Messwerte zwischen dem med- und exp- Modus zeigten, mit Ausnahme einer Probe, alle Kunststoffe einen deutlichen Anstieg. Demnach konnte bei fast allen Materialien der niedrigste Wärmestrom im med- Modus gemessen werden. Bei  $\frac{3}{5}$  der Proben verminderten sich die Messwerte, vergleicht man diese zwischen den Belichtungen im std- und exp- Modus. Für  $\frac{1}{5}$  der Kunststoffe kamen hierbei keine wesentlichen Unterschiede in ihren Ergebnissen vor. Somit konnte nach Halbierung der Lichtintensität zunächst allgemein eher eine Abnahme der gemessenen Wärmeströme festgestellt werden. Nahm die Lampenleistung wieder schrittweise zu, stiegen die Messwerte wieder etwas an. Nichtsdestotrotz wurden meistens während der Versuchsreihe mit konstanter maximaler Lichteinwirkung höhere Wärmemengen und somit auch höhere Wärmeströme gemessen als im exp- Modus, in dem sich die Leistung stetig bis zum Maximalwert steigerte. Je höher die Lichtintensität beim Belichtungsvorgang war, umso mehr Wärmestrom wurde während des Polymerisationsvorganges demzufolge gemessen.

Die maximal auftretende Differenz zwischen den verschiedenen Belichtungsphasen lag bei etwa 100%.

Allgemein ergab sich zwischen dem std- und med- Modus bei  $\frac{3}{5}$  der Proben eine Verminderung des Wertes um  $\geq 40\%$  und  $< 50\%$ , bei  $\frac{1}{5}$  um  $\geq 50\%$  und  $< 60\%$  und bei einem weiteren Fünftel um  $\geq 25\%$  und  $< 40\%$ .

Zwischen dem med- und exp- Modus konnte bei ca. der Hälfte der Materialien eine Steigerung der Ergebnisse um  $\geq 50\% \leq 100\%$  und für etwa  $\frac{2}{5}$  um  $\geq 20\% < 50\%$  gemessen werden. Vergleicht man die Werte zwischen dem std- und exp- Modus, so kam es für  $\frac{2}{5}$  der Kunststoffe zu einem Absenken der Messwerte um  $\geq 15\% \leq 30\%$  und für  $\frac{1}{5}$  um mehr als 5% aber weniger als 15%. Des Weiteren wiesen  $\frac{1}{5}$  der Stoffproben eine Zunahme ihrer Wärmeströme um  $> 5\% \leq 15\%$  auf.

#### ■ **Wärmestrom niedrig visköse Kunststoffe**

Zwischen dem std- und med- Modus hatte sich für ausnahmslos alle Materialien eine Verringerung der Ergebnisse ergeben. Betrachtet man die Wärmeströme zwischen dem med- und exp- Modus, dann erhöhten sich etwa  $\frac{4}{5}$  aller Messwerte wieder. Demnach wurde bei einer Belichtung mit halber Lichtintensität auch hier meistens die kleinste Wärmemenge gemessen. In  $\frac{2}{3}$  der Fälle kam es zu einer eindeutigen Verringerung der Wärmeströme, vergleicht man sie zwischen der std- und exp- Moduseinstellung. Die übrigen Proben wiesen hierbei einen relativ gleich hohen Messwert auf. Bei diesen Kunststoffen ließ sich somit, sowohl bei einer permanent

hohen Lichtintensität, als auch bei einer stets steigenden Lampenleistung, eine nahezu gleich hohe Wärmemenge messen. Für die meisten Materialien ergab sich jedoch die höchste Wärmestrommessung bei einer Lichteinwirkung mit konstant maximaler Lampenleistung. Eine stufenweise Erhöhung der Lichtintensität erzeugte demnach eine geringere Wärmemenge während der jeweiligen gesamten Belichtung dieser Kunststoffe.

Die maximal auftretende Differenz zwischen den verschiedenen Belichtungsphasen lag bei etwa 55%.

Allgemein ergab sich zwischen dem std- und med- Modus bei der Hälfte der Proben eine eindeutige Verminderung der Werte um mehr als 10% und weniger als 40%. Für die andere Hälfte nahmen die gemessenen Wärmeströme um ca. 40 - 50% ab. Zwischen dem med- und exp- Modus konnte bei der Hälfte der niedrig viskösen Materialien ein Anstieg der Ergebnisse um etwa 10 - 20% und in 1/3 der Fälle um ca. 50 - 55% gemessen werden. Betrachtet man die Werte zwischen dem std- und exp- Modus, so nahmen bei der Hälfte der Stoffproben die Messwerte um  $\geq 30 < 45\%$  ab.

#### ▪ **Vergleich zwischen hoch und niedrig viskösen Proben**

Zwischen den Messergebnissen der jeweils ersten und zweiten Gruppen gab es im Vergleich kaum einen Unterschied. Für die dritte Gruppe gilt, dass die Werte für die niedrig viskösen Kunststoffe prinzipiell etwas höher lagen, als die der hoch viskösen. Der Höchstwert wurde beide Male im std- Modus gemessen.

Wie schon bei den Mittelwerten der Polymerisationstemperatur und -zeit ist auch hier auffällig, dass sich innerhalb einer Moduseinstellung, sowohl bei den hoch als auch den niedrig viskösen Stoffproben, sich deren Ergebnisse meistens nicht sonderlich unterschiedlich zueinander verhalten. Zwischen den verschiedenen Modi sind jeweils schon eher Unterschiede in den Messwerten erkennbar. Die Wahl des Modus scheint also bei allen Proben im gleichen Maße Einfluss auf die jeweiligen Reaktionen genommen zu haben.

#### 7.3.4 Zusammenhang zwischen Polymerisationswärme, -zeit, -temperatur und Wärmestrom (40s std-/med-/exp- Modus)

Beim Vorgang der Lichtpolymerisation entspricht die dabei entstehende chemische Reaktionswärme der Reaktionsenergie  $Q_{is}$  [J/g], welche über die Fläche der Reaktionskurve

definiert wird. Der Umsatz verhält sich direkt proportional zur Reaktionsenthalpie. Wie viel Reaktionswärme entsteht, hängt vom Anteil der vorhandenen Reaktionspartner im gemessenen Werkstoff ab. Enthält also ein Kunststoff einen sehr hohen Monomergehalt so fällt die Reaktionswärme auch höher aus [Ger07][Sch08a][Wer00]. Als Starter dieser Polymerisationsreaktionen dienen Diketone (z.B. Kampferchinon) und Benzoinalkylether. Das Benzoyloxyradikal entsteht durch die homolytische Spaltung des Dibenzoylperoxids [Vio86]. Das Diketon wird durch die Energie der Lichtquanten angeregt und geht mit einem Reduktionsagens (aliphatisches Amin) eine Reaktion ein. Es entsteht ein angeregter Komplex, der in Radikale zerfällt und die Reaktion startet [Hel99]. Da die Lichtquelle einen wesentlichen Faktor bei der Lichtpolymerisation darstellt, wurde der Einfluss der unterschiedlichen Lampeneinstellungen auf die Polymerisationsvorgänge untersucht. Im std- Modus hat die Polymerisationslampe eine beständige Leistung von  $800 \text{ mW/cm}^2$  und ist somit am Leistungsstärksten. Während im exp- Modus die Aushärtelampe Schritt für Schritt ihren maximalen Wert von ebenfalls  $800 \text{ mW/cm}^2$  erreicht, hat sie im med- Modus von Anfang bis Ende nur die Hälfte an Kraft. Ihre Leistung liegt daher stets bei nur  $450 \text{ mW/cm}^2$ . Da die Polymerisationslampe im exp- Modus nur anfangs eine noch schwächere Leistung für wenige Sekunden erbrachte, wurde den Materialien demzufolge sowohl im std- als auch im exp- Modus insgesamt mehr Lichtleistung, also auch mehr Lichtenergie hinzugefügt als im med- Modus [Hen12].

Die Untersuchungen haben ergeben, dass sich das Polymerisationsverhalten durch die Zunahme der Lampenleistung allgemein positiv beeinflussen hat lassen. Je stärker sie kontinuierlich von Beginn der Lichtinitiation war, desto mehr reaktive Gruppen gingen, zumindest in den meisten Fällen, eine Vernetzungsreaktion ein. Dies spiegelte sich in den höheren Ergebnissen bezüglich der Polymerisationswärme während des std- Modus wieder. Ob die niedrig viskösen Proben nur der halben Lichtleistung während der gesamten Belichtungsphase ausgesetzt waren oder sich diese nach und nach auf  $800 \text{ mW/cm}^2$  steigerte machte in der Regel keinen großen Unterschied. Erst bei einer permanent hohen Lampenleistung entsprechend dem std- Modus kam es bei  $2/3$  der Kunststoffe zu häufigeren Vernetzungsreaktionen. Es gab offensichtlich noch einige reaktionsträgere Gruppen, die erst durch länger andauernde hohe Lichtintensität Verbindungen eingingen. Im Gegensatz dazu hatten mehr hoch visköse Proben ihre eindeutig kleinsten Polymerisationswärmewerte während einer Belichtung mit halber Lampenleistung. Unter den hoch viskösen Proben hat sich in jedem Modus stets für Sinfony mit Abstand der Höchstwert ergeben. Neben Sinfony ergab sich auch für das exp. Siloran stets ein relativ hoher Wert. Somit bestätigt auch diese Arbeit, mit ihren Ergebnissen, dass unter anderem Sinfony zu den Proben mit einem höheren Monomergehalt zählt. Die Ursache hierfür

ist die spezielle chemische Zusammensetzung dieser Substanzgruppe. Diese Kunststoffe enthalten viele aktive Gruppen, die während dem Polymerisationsvorgang reagieren, wodurch dementsprechend eine hohe Umsetzung erfolgt [Sch08a][Sch03][ESP07]. Für die Werkstoffproben Tex1, Filtek Z 250 und Voco Grandio ergaben sich hingegen, unter den hoch viskösen Kunststoffen, in jedem Modus relativ kleine Werte und gehören zu den Kompositen mit weniger aktiven Gruppen. Unter den niedrig viskösen Materialproben hatten stets Enamel Plus HFO flow sowie Admira flow hohe und Grandio flow eher kleinere Ergebnisse.

Es ist nicht möglich den Konversionsgrad eines jeden Komposites abzuschätzen, wenn man nicht die exakten Herstellerangaben der Monomerformeln kennt. Die unterschiedlich starken Polymerisationswärmen sind nach Meinung von Vaidyanathan et al. [Vai92] von der freiwerdenden Polymerisationswärme vom Füllermaterial des Kunststoffes abhängig. Geht man von dieser These aus, dann würde sich die gemessene Polymerisationswärme umgekehrt proportional zum Füllergehalt des Kunststoffes verhalten, was heißen würde, dass die freiwerdende Wärmemenge nur von der Härtung der Kunststoffphase des Komposites abhängig ist. Dabei nimmt die Kunststoffphase bei zunehmendem Fülleranteil mit dem Gesamtgewicht des Komposites ab. Ein hoher exothermer Peak würde somit einen niedrigen Fülleranteil voraussetzen. Aus der Dichte des Kunststoffes lässt sich der Füllstoffanteil berechnen und wird in Gew.-% angegeben [Sch08b].

Die Zeit bis zum Erreichen des Peakmaximums des jeweils ersten Peaks ( $t = t_2 - t_1$  [s]) spiegelt wieder, wie schnell die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Auf diese Weise lässt sich gleich erkennen wie träge die Polymerisationsreaktion verlief [Sch08a]. Es ist mit Hilfe der Photo-DSC Messkurve also auch möglich, die Geschwindigkeit der Lichtpolymerisation zu ermitteln. Je schlechter die Reaktivität des Materials ist, desto länger braucht es, bis es das Peakmaximum erreicht. Man kann daher sagen, dass es einen Zusammenhang zwischen der Reaktivität sowie der Viskosität eines Kunststoffes und dessen erreichbaren Peakmaximum gibt, welches wiederum den Geleffekt kennzeichnet [Ger07].

Die Moduswahl scheint einen Einfluss auf die Messwerte der hoch viskösen Proben gehabt zu haben, da in dieser Arbeit stets im med- Modus die maximale Reaktionsgeschwindigkeit am schnellsten erreicht wurde. Hier polymerisierten auch noch am häufigsten die wenigsten reaktiven Gruppen und offensichtlich die reaktionsfreudigeren unter ihnen. Im exp- Modus dauerte es hingegen immer am längsten, obwohl hier insgesamt meistens weniger reaktive Gruppen reagierten als im std- Modus. Wahrscheinlich reagierten zu Anfang bei schwächerer Lichtintensität auch noch andere Komponenten, die womöglich einige reaktive Gruppen etwas länger inhibierten, wie Photostabilisatoren

oder Comonomere. Dadurch könnte aber auch das Fließverhalten negativ beeinflusst worden sein, so dass es insgesamt zu weniger und langsameren Polymerisationsvorgängen kam als während einer permanent hohen Lampenleistung. Bei den hoch viskösen Materialien fiel wieder Sinfony besonders auf, gefolgt vom exp. Siloran. Mit ihren allgemein niedrigsten Werten gehörten diese dentalen Kunststoffe zu den Proben, die recht schnelle Polymerisationsreaktionen zeigten. Ihr hoher Anteil an Monomeren bringt viele reaktionsfreudige reaktive Gruppen mit sich, die rasch polymerisierten. Das exp. Siloran hat außerdem durch seine neuartige Chemie, der kationischen ringöffnenden Polymerisation, und seinem dafür speziell entwickelten Photoinitiatorsystem (s. Kapitel 2.6) die besten Voraussetzungen schnell zu reagieren [ESP07][ESP08]. Bei den niedrig viskösen Kunststoffen zeigte die Hälfte der Proben das gleiche Reaktionsverhalten wie die hoch viskösen Materialien. Die andere Hälfte reagierte bei halber Lampenleistung genauso schnell wie bei stets höchst möglicher Lichtintensität. Nur im exp- Modus benötigten auch diese Materialien wesentlich mehr Zeit bis zum Erreichen ihrer optimalen Polymerisation. Auch hier könnten vorab Reaktionen stattgefunden haben, die in den anderen beiden Modi nicht zustande kamen und zu Verzögerungen der Polymerisation geführt haben. Die niedrig viskösen Kunststoffe reagierten in den meisten Fällen prinzipiell etwas schneller als die hoch viskösen und brauchten daher allgemein etwas weniger Zeit, um das Peakmaximum zu erreichen. Mit steigender Viskosität und zunehmendem Molekulargewicht vermindert sich offensichtlich die Polymerisationsgeschwindigkeit [Sch08a][Müh01].

Neben Licht emittieren die Lampen auch Wärmestrahlen. Je höher die Lampenleistung, desto mehr Licht- und Wärmeenergie wurde an die Materialien abgegeben. Diese Energieformen werden für die Reaktionsvorgänge während der Polymerisation genutzt. Da die Polymerisationsreaktion exothermer Natur ist, entsteht dabei auch zusätzliche Energie, sodass letzten Endes immer mehr Energie vorhanden ist, als zuvor hinzugefügt wurde. Diese kann ebenso wie ungenutzte Energie in Form von Wärme freigesetzt werden, was sich entsprechend als Temperaturanstieg bemerkbar macht [Ros99][Sch06]. Bei den hoch viskösen Proben konnten in den meisten Fällen im std- und exp- Modus gleich hohe Polymerisationstemperaturen gemessen werden, obwohl bei maximaler konstanten Lichtleistung öfters mehr Polymerisationsvorgänge stattfanden als bei stufenweise steigender Lampenleistung. Das könnte daran liegen, dass die anderen Reaktionsvorgänge, die während des exp- Modus zur Inhibition der Polymerisation führten, Energie erzeugten, welche in Form von Wärme abgegeben wurde. Die im exp- Modus freigesetzte Wärme entsprach somit etwa derselben Wärmeenergie, welche im std- Modus durch die vermehrten Polymerisationsreaktionen entstanden ist, was wiederum zu den relativ

gleich hohen Temperaturmessungen führte. Im med- Modus polymerisierten meistens deutlich weniger funktionelle Gruppen als in den anderen Moduseinstellungen. Somit wurden bei halber Lampenleistung auch am häufigsten die niedrigeren Temperaturen gemessen. Je höher die Energiezufuhr insgesamt während der Belichtungszeit von 40s war, desto stärker polymerisierten die meisten niedrig viskosen Proben und umso höhere Polymerisationstemperaturen konnten am Peakmaximum im std- Modus gemessen werden. Bei halber sowie stetig ansteigender Lichtleistung reagierten etwa gleich viele funktionelle Gruppen, aber deutlich weniger als im std- Modus. Im med- Modus wurde den Materialien allerdings weniger Wärme- und Lichtenergie zugefügt als im exp- Modus. Zum Zeitpunkt der optimalen Reaktionsvorgänge wurde daher im med- Modus in der Regel am wenigsten Energie in Form von Wärme frei und somit am häufigsten die niedrigsten Temperaturen gemessen. Die Mittelwerte der Temperatur am jeweils ersten Peakmaximum zeigten jedoch allgemein nie extrem große Unterschiede auf, was auch gewünscht ist. Beim Legen und Aushärten der Kunststoffe werden die dabei erzeugten Temperaturspitzen schließlich auf das Nervengewebe des Zahnes übertragen. Um keine dauerhaften Schäden der Pulpa zu gewährleisten, müssen lang anhaltende Temperaturerhöhungen dringend vermieden werden. Laut Schmalz et al. konnte bereits in einer Studie aus dem Jahre 1965 nachgewiesen werden, dass in 15 Prozent aller Fälle eine intrapulpäre Temperaturerhöhung von 5,5 [°C] zu irreversiblen Schäden des Nervengewebes geführt haben. Heutzutage werden auch LED- und Halogenlampen am Markt angeboten, die deutlich mehr als  $800 \text{ mW/cm}^2$  Leistung aufweisen. Man sollte daher bei allen Lichtgeräten vor ihrer Anwendung darauf achten, ob der Hersteller Daten vorlegt, die belegen, dass keine hitzebedingten Veränderungen am Gewebe auftreten [Sch06].

Während den Polymerisationsvorgängen entsteht immer eine bestimmte Wärmemenge. Dabei findet ein Energieaustausch mit der Umgebung statt, wodurch sich die innere Energie des Stoffes verändert [Bud06]. Die Menge an Wärmeübertragungsvorgängen, die sich durch die Einwirkung der unterschiedlichen Lampenleistungen auf die Materialien entsprechend ergeben haben, wird als Wärmestromwert erfasst [Ste05]. Polymerisationsreaktionen sind stets exotherme Reaktionsabläufe, was als Peak im Kurvenverlauf gekennzeichnet wird. Je nach Zusammensetzung der dentalen Kunststoffe kommt es zu individuellen Enthalpiereaktionen und zu entsprechend charakteristischen Kurvenverläufen [Ros99][Haa07]. Sowohl für die hoch als auch für die niedrig viskosen Proben konnten meistens die höchsten Wärmeströme im std- Modus und die kleinsten Werte im med- Modus gemessen werden. Je mehr Lichtleistung insgesamt auf die hoch viskosen Proben während 40s Belichtungszeit einwirkt, umso mehr Polymerisationswärme und

Wärmestrom konnte verzeichnet werden. Obwohl bei den niedrig viskosen Kunststoffen in den meisten Fällen im med- und exp- Modus etwa gleich viele Polymerisationsvorgänge stattfanden, konnten bei exponentiell ansteigender Lampenleistung wesentlich höhere Wärmeströme gemessen werden. Im exp- Modus wird insgesamt mehr Licht- und Wärmeenergie emittiert als bei halber Lampenleistung. Da eine Belichtung bei permanent 800 mW/cm<sup>2</sup> zu vermehrten Polymerisationsreaktionen beiträgt könnten im exp- Modus andere Reaktionen stattgefunden haben, welche die Polymerisationsvorgänge zum einen inhibiert haben und zum anderen dabei zusätzlich Wärmeenergie erzeugt haben, was sich letzten Endes in höhere Wärmestrommessungen bemerkbar macht.

### 7.3.5 Einfluss der Monomere auf die getesteten Kunststoffe

Neben den anorganischen Füllstoffen besitzen dentale Kunststoffe eine organische Matrix. Hauptbestandteil der organischen Komponente eines Komposit sind Monomere, Comonomere, Initiatoren, Akzeleratoren, Inhibitoren, Pigmente und andere Additiva. Um den Einfluss der Monomere auf das Polymerisationsverhalten der getesteten Kunststoffe und somit deren Zusammensetzung zu verstehen, wurden 12 Monomere 40s im std- Modus belichtet und deren Messwerte bezüglich ihrer Polymerisationswärme, -zeit, -temperatur und Wärmeströme erfasst. Darunter waren die Methacrylate Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Hydroxypropylmethacrylat (HPMA) sowie das Trimethacrylat Trimethylopropantrimethacrylat (TMPTMA). Des Weiteren wurden die Dimethacrylate Urethandimethacrylat (RM3), Decandioldimethacrylat (D3MA), 1,6-Hexandioldimethacrylat (HDDMA) und Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA = SR 205) untersucht. Außerdem wurde noch das Monomer 2,2-Bis-p-(2-methacryloxypropoxy)-phenylpropan (V224), das Tetraacrylat Ditrimethylolpropan (SR 355) und die Polyethylenglykole PEG 400 und PEG 600 untersucht.

Die Monomerzusammensetzungen aller in dieser Arbeit getesteten Kunststoffe sind in Kapitel 5 in den Tabellen 5.5 und 5.6 aufgelistet.

TEGDMA und Bis-GMA sind beispielsweise so genannte Basismonomere und Mischungsbestandteile in den untersuchten dentalen Kunststoffen. Sie unterscheiden sich in ihrer Reaktionskinetik, da Bis-GMA chemisch betrachtet aus Platz fordernden und steifen aromatischen Ringen aufgebaut ist. Daher ist dieses Monomer im direkten Vergleich zu TEGDMA relativ unflexibel und besitzt dadurch auch eine höhere Glasübergangstemperatur [Sch08a]. Die Verwendung von dünnflüssigen Acrylaten, wie beispielsweise den Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA), führt zu einer Steigerung der Molekül-

beweglichkeit und kann eine Erhöhung der Konversionsrate auf bis zu 70% bewirken. Bis-GMA-Moleküle haben keine OH-Gruppen aber Phenolringe wodurch die Viskosität gesenkt wird. In den Monomerketten der Urethandimethacrylate (UDMA) hingegen fehlen die Phenolringe. Dies führt zu einer höheren Flexibilität und Zähigkeit im Vergleich zu Bis-GMA [Ili05].

Bei den dentalen Kunststoffen handelt es sich meistens um difunktionelle Monomere mit einem hohen Vernetzungsgrad. Allgemein unterscheidet man zwischen einem molekularen Aufbau aus mono- und multifunktionellen Monomeren. Bei den einen handelt es sich um unvernetzte bzw. lineare und bei den anderen um vernetzte Polymere. Während es bei den ersteren wegen ihrer Struktur zu keinen Verknüpfungen zwischen den einzelnen Polymerketten kommen kann bestehen bei den anderen viele Verbindungen zwischen den einzelnen Ketten [Pet04]. Mehrfunktionelle Methacrylate, sog. Vernetzer, bilden beispielsweise ein dreidimensionales Polymernetzwerk aus [Eic05]. Diese verflochtene, netzartige Matrix kann dem Einsetzen kooperativer Bewegungen mehr Widerstand leisten als Kettenmoleküle. Ausgeprägte Quervernetzungen reduzieren die Beweglichkeit der Moleküle und nehmen dadurch auf weitere mögliche Polymerisationsreaktionen entsprechenden Einfluss.

Die Glasübergangstemperatur sollte umso höher liegen, je höher das Molekulargewicht und starrer die Hauptketten sind. Weiterhin gilt, je mehr Doppelbindungen umgesetzt werden, desto höher wird der Aushärtungsgrad ausfallen. Somit steigt auch die Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen bzw. verschwindet ganz [Bis92]. Daher ist also anzunehmen, dass die Glasübergangstemperatur evtl. einen Rückschluss auf die Monomerbestandteile der gemessenen Materialien zulässt. Die Differenzierung nach Monomerbestandteilen wird aber erheblich schwieriger, wenn die unterschiedlichen Monomere (Oligomere) vermischt werden, da es dann in der Regel zum Verwischen der Einzelpeaks kommt [Wer00].

Bei Betrachtung der jeweiligen Ergebnisse der 12 getesteten Monomere fällt folgender Zusammenhang auf. Je mehr funktionelle Gruppen das Monomer hatte und je größer und vernetzter es war, desto höher waren die Messergebnisse bezüglich ihrer Polymerisationswärme und umso weniger Zeit benötigten sie, um das Peakmaximum zu erreichen. Zudem stieg in den meisten Fällen die Polymerisationstemperatur an und die jeweiligen Wärmeströme waren ebenfalls höher. Demnach müssten z.B. die Proben von Sinfony und dem exp. Siloran, welche unter jeglichen Versuchbedingungen durch ihre günstigen

Messwerte als besonders reaktionsfreudig auffielen, besonders große Monomere mit vielen reaktiven Gruppen enthalten. Dies lässt sich mit Hilfe der Tabelle 7.1 zumindest für Sinfony bestätigen. Die hervorragenden Ergebnisse vom exp. Siloran, lassen sich hauptsächlich durch die Besonderheiten seiner Chemie erklären [ESP08].

Vergleicht man die Ergebnisse der Monomere mit den entsprechenden Werten der dentalen Kunststoffe, so kann also ein Zusammenhang, zumindest zum Teil, erkannt werden. Die einzelnen Hersteller geben nicht alle Inhaltsstoffe preis, doch diese können auf das Reaktionsverhalten der Monomere ebenfalls Einfluss nehmen, was sich wiederum entsprechend auf die Ergebnisse auswirkt. Auf jeden Fall lässt sich mit diesen durchgeführten Untersuchungen anhand der Messwerte meistens sagen, ob der Kunststoff eher große, komplexe und mehrfunktionelle oder eher einfache, kleine, lineare Monomere enthält. Allerdings lässt sich allein durch den Vergleich der Ergebniswerte von den Monomeren mit denen der Kunststoffe keine Aussage darüber treffen, um exakt welches Monomer es sich in den Proben handelt.

# KAPITEL 8

---

## Zusammenfassung

---

Um das Reaktionsverhalten zahnärztlicher Werkstoffe zu untersuchen, wurde mittels DSC das allgemeine Polymerisationsverhalten von 26 lichthärtenden dentalen Kunststoffen und von 12 darin üblicherweise vorkommenden Monomeren unter isothermen Bedingungen analysiert. Dabei wurden die dentalen Komposite unterschiedlichen Belichtungszeiten von 20, 40 und 60s jeweils im std- Modus ausgesetzt. In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Lampeneinstellung variiert und die Belichtungsdauer konstant bei 40s gehalten. Durch die Moduswahl konnte die Lichtleistung auf permanent 800 mW/cm<sup>2</sup> (std- Modus) bzw. 450 mW/cm<sup>2</sup> (med- Modus) oder so eingestellt werden, dass die Leistung bis maximal 800 mW/cm<sup>2</sup> exponentiell anstieg (exp- Modus). Demnach wurden die Proben im std- Modus am intensivsten und im med- Modus am schwächsten belichtet [Hen12]. Die Monomere wurden ausschließlich im std- Modus bei einer Belichtungszeit von 40s vermessen. Anschließend sind die Ergebnisse bezüglich ihrer Polymerisationswärme, -zeit, -temperatur und deren gemessenen Wärmeströme ausgewertet worden. Es sollte anhand der Daten festgestellt werden, inwiefern sich das Polymerisationsverhalten der Proben durch die Veränderung der Versuchspараметer Belichtungszeit und Moduseinstellung beeinflussen haben lassen. Außerdem wurde versucht, einen Zusammenhang zwischen den reinen Monomeren und den dentalen Kunststoffen zu erkennen.

Mit Verlängerung der Belichtungsdauer nahmen die Polymerisationswärmewerte meistens zu. Im Vergleich zwischen den hoch und niedrig viskösen Proben war dies bei den hoch viskösen sogar etwas häufiger der Fall, v. a. zwischen 40 und 60s Lichteinwirkzeit. Je stärker die Lampenleistung insgesamt war, die auf die hoch viskösen Materialien einwirkte, umso höher waren die Ergebnisse. Die meisten niedrig viskösen Stoffproben reagierten im med- und exp- Modus relativ gleich schwach. Die Wahl des Modus sowie die Länge der Belichtungsphase scheint bei den hoch viskösen dentalen Kunststoffen stets einen

bedeutsamen Einfluss auf das Reaktionsverhalten ausgeübt zu haben. Bei den niedrig viskösen Kompositen hingegen, zeigte sich durch die Änderung der Belichtungszeiten öfters ein Unterschied in den Messdaten als beim Wechsel der Moduseinstellung. Die Ergebnisse der isothermen Polymerisationswärme der hoch viskösen Kunststoffe waren im Allgemeinen etwas niedriger, als die der niedrig viskösen, ganz gleich bei welcher Belichtungszeit bzw. bei welcher Moduseinstellung. Die niedrig viskösen Proben konnten also in der Regel mehr Polymerisationsreaktionen eingehen.

Je länger die Belichtungsdauer anhielt, desto mehr hoch visköse Komposite reagierten in der Regel langsamer. Die Polymerisationszeiten der niedrig viskösen Materialien änderten sich hingegen meist nicht wesentlich. Die Moduswahl hatte insgesamt einen stärkeren Einfluss auf die Reaktionszeit. In dieser Arbeit reagierten die meisten hoch viskösen Kunststoffe im med- Modus am schnellsten. Die Hälfte der niedrig viskösen Stoffproben benötigten zum erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit im std- und med- Modus etwa gleich viel Zeit. Für die andere Hälfte konnten ebenfalls bei stets halber Lampenleistung die kürzesten Polymerisationszeiten gemessen werden. Im exp- Modus dauerte es immer am längsten. Insgesamt verliefen die Polymerisationsreaktionen der hoch viskösen Proben in jeder Versuchsreihe träger als die der niedrig viskösen.

Bei den hoch viskösen Kunststoffen blieben die Polymerisationstemperaturen meistens relativ gleich hoch, ganz gleich wie lang die Belichtungsphase anhielt. Zwischen 40 und 60s Lichteinwirkzeit konnte dies auch für die niedrig viskösen Materialien beobachtet werden. Ansonsten zeigte sich mit Zunahme der Belichtungszeit eher ein leichter Temperaturabfall. Mit Änderung der Lampenleistung kam es sowohl bei den hoch als auch bei den niedrig viskösen Kunststoffen öfters zu Temperaturunterschieden. Je schwächer die Lichtintensität insgesamt war, desto weniger stieg die Polymerisationstemperatur in den meisten Fällen an. Nur bei den hoch viskösen Materialien blieb eine Temperaturänderung Die Moduseinstellung hatte so gesehen mehr Einfluss auf die Höhe der Polymerisationstemperatur als die Dauer der Belichtung. Hoch und niedrig visköse Stoffproben erreichten jeweils etwa gleich hohe Temperaturen am Punkt ihrer maximalen Polymerisation.

Bei der Hälfte der hoch viskösen Werkstoffe konnten nach einer Belichtungszeit von 40s kleinere Wärmeströme gemessen werden als nach 20s. Ansonsten blieben mit Zunahme der Belichtungsdauer immer häufiger die Messwerte unverändert. Bei den niedrig viskösen Proben ergaben sich hingegen nur nach 20 und 40s für die Hälfte der Materialien etwa gleich hohe Messungen. Mit weiterer Zunahme der Lichteinwirkzeit konnte nun eher ein Anstieg der Wärmeströme verzeichnet werden. Die Moduseinstellung beeinflusste die Ergebnisse der meisten hoch und niedrig viskösen Kunststoffe viel deutlicher. Je

höher die Lampenleistung insgesamt war, desto höhere Wärmestromwerte konnten stets gemessen werden. Sowohl die hoch als auch die niedrig viskösen Proben erreichten meistens relativ gleich hohe Messwerte.

Bei der Untersuchung der Resultate der 12 getesteten Monomere fiel auf, dass mit zunehmender Größe und Vernetzung der Proben die Messergebnisse bezüglich ihrer Polymerisationswärme anstiegen, da in diesen Fällen auch mehr reaktive Gruppen für Polymerisationsvorgänge zur Verfügung standen. Kleinere Monomere mit weniger funktionellen Gruppen benötigten stets mehr Zeit, um das Peakmaximum zu erreichen. Meistens stieg die Polymerisationstemperatur an und die jeweiligen Wärmeströme waren ebenfalls höher, wenn Monomere mit größerer Molekularstruktur reagierten. Vergleicht man die Ergebnisse mit den Kunststoffen, die denselben Reaktionsbedingungen ausgesetzt waren, so lässt sich ein Zusammenhang erkennen. Composite mit ähnlich großen Monomeren wiesen stets entsprechend gleich hohe Messergebnisse auf. Die hoch viskösen Proben von Sinfony (Mikrofüllerkomposit) und dem experimentellen Siloran fielen beispielsweise stets mit ihren Messwerten auf, da sie prinzipiell eher zu denen der niedrig viskösen Materialien passten. Vergleicht man diese Ergebnisse auch mit denen, der komplexeren und größeren Monomere so können ebenfalls Gemeinsamkeiten im Reaktionsverhalten festgestellt werden. Betrachtet man die Herstellerangaben bezüglich der Monomerzusammensetzung von Sinfony, so wird der Verdacht eines strukturellen Aufbaus mit besonders großen mehrfunktionellen Molekülen bestätigt. Die Messergebnisse von Hermes hingegen, welche ebenfalls auf konstant hervorragende und effiziente Reaktionsabläufe während dessen Polymerisation hinweisen, lassen sich mit deren neuartigeren Siloranchemie erklären. Im Vergleich zu Sinfony und dem exp. Siloran fielen z.B. die Proben Voco Grandio, Tex1 und Grandio flow eher mit gegenteiligen Ergebnissen auf. Diese Materialien sind auch aus kleineren und einfacheren Monomeren aufgebaut. Dementsprechend korrelieren deren Messwerte ebenfalls mit denen von kurzkettigen linearen Monomeren.

Alles in allem hat diese Arbeit aufgezeigt, dass die Wahl der Lampenleistung sowie der Belichtungszeit einen Einfluss auf das Reaktionsverhalten der dentalen Komposite genommen hat. Die Moduseinstellung, scheint etwas mehr Auswirkungen auf die Polymerisationstemperaturen und Wärmeströme aller Kunststoffe sowie auf die Polymerisationswärmewerte und Polymerisationszeiten der niedrig viskösen Proben gehabt zu haben. Anhand der Zusammenhänge, die sich zwischen den getesteten Monomeren und Kompositen ergeben haben, lässt sich sagen, dass je größer die Monomere in den Materialien waren und je mehr reaktive Gruppen diese besaßen, desto schneller kam es zu optimalen Polymerisationsreaktionen.

# KAPITEL 9

---

## Literaturverzeichnis

---

- [Att96] ATTIN, T.; VATASCHKI, M. und HELLWIG, E.: Properties of resin-modified glass ionomer restorative materials and two polyacid-modified resin composite materials. *Quintessence Int* (1996), Bd. 27:S. 203–209 (Zitiert auf Seite 24)
- [Bar94] BARGEL, H.-J. und SCHULZE, G.: *Werkstoffkunde*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 6. Aufl. (1994) (Zitiert auf Seite 42)
- [Bat85a] BATH, P.: *Polymerisationsschrumpfung, Wasseraufnahme und Quellung von ausgewählten Composite-Füllungsmaterialien*, Dissertation, Freiburg (1985) (Zitiert auf Seite 6)
- [Bat85b] BATZER, H.: *Polymere Werkstoffe, Band 1 Chemie und Physik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1. Aufl. (1985) (Zitiert auf Seite 43)
- [Bau95] BAUER, C. M.; KUNZELMANN, K.-H. und HICKEL, R.: Simulierter Nahrungsabrieb von Kompositen und Ormoceren. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* (1995), Bd. 50:S. 635 (Zitiert auf Seite 26)
- [Bea95] BEATTY, M. W.; SCHWARTZ, M. L.; MOORE, B. K.; PHILLIPS, R. W. und ROBERTS, T. A.: Effects of microfiller fraction and silane treatment on resin composite properties. *J. Biomed Mater Res* (1995), Bd. 40:S. 12–23 (Zitiert auf Seite 20)
- [Ben82] BENZLER, B.: *Thermische Analysen Teil I: Grundlagen und Definitionen, CLB Chemie für Labor und Betrieb*, Umschau Verlag, Frankfurt/Main, 1 Aufl. (1982) (Zitiert auf Seite 40)

- [Bis92] BISCHOFF, J. und HENNEMANN, O. D.: Thermoanalyse zur Bewertung von Klebstoffen. Kleben und Dichten, Adhäsion. *Forschung und Wissenschaft* (1992), Bd. 36:S. 33–36 (Zitiert auf Seiten 36, 39, 40, 43, 101 und 134)
- [Bow63] BOWEN, R. L.: Properties of a silicia-reinforced polymer for dental restorations. *I Am Dent Ass* (1963), Bd. 66:S. 57 (Zitiert auf Seiten 7 und 20)
- [Bow65] BOWEN, R. L.: US Patent 3179783 (1965) (Zitiert auf Seite 7)
- [Bür09] BÜRGERS, R.; SCHNEIDER-BRACHERT, W.; HAHNEL, S.; ROSENTRITT, M. und HANDEL, G.: Streptococcal adhesion to novel low-shrink silorane-based restorative. *Dental Materials* (2009), Bd. 25:S. 269–275 (Zitiert auf Seite 27)
- [Bra97] BRADEN, M.; CLARKE, R. L.; NICHOLSON, J. und PARKER, S.: *Polymeric Dental Materials*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1997) (Zitiert auf Seiten 7, 9, 10, 12, 15, 16, 31, 115 und 116)
- [Buc11] BUCHGRABER, B.; KQIKU, L.; ALLMER, N.; JAKOPIC, G. und STÄDTLER, P.: Surface roughness of one nanofill and one silorane composite after polishing. *Coll Antropol* (2011), Bd. 35:S. 879–883 (Zitiert auf Seite 28)
- [Bud06] BUDER, A.: Vorlesung Chemie III, Instrumentelle Analytik für Restauratoren, 10. Thermoanalytik (DDK/DSC-OIT/TG), S. 2-5, HOCHSCHULE FÜR ANGEWANDTE WISSENSCHAFT UND KUNST, Fachhochschule Hildesheim / Holzminden / Göttingen (2006) (Zitiert auf Seiten 118 und 132)
- [Buo73] BUONOCORE, M. und DAVILLA, J.: Restoration of fractured anterior teeth with ultraviolet-light-polymerized bonding Materials. *I Am Dent Ass* (1973), Bd. 86:S. 1349–1354 (Zitiert auf Seite 12)
- [Cal88] CALAIS, J. G. und SÖDERHOLM, K.-J. M.: Influence of filler type and water exposure on flexural strength of experimental composite resins. *I Dent Res* (1988), Bd. 67:S. 836–840 (Zitiert auf Seite 16)
- [Cla89a] CLARKE, R. L.: Dynamic mechanical thermal analysis of dental polymers, I. Heat-cured poly(methyl methacrylate)-based materials. *Biomaterials* (1989), Bd. 10 Sept (Zitiert auf Seite 101)
- [Cla89b] CLARKE, R. L.: Dynamic mechanical thermal analysis of dental polymers, II. Bis-phenol A-related Resins. *Biomaterials* (1989), Bd. 10 Okt (Zitiert auf Seite 43)

- [Cla92] CLARKE, R. L. und BRADEN, M.: Modified Arrhenius equation for the frequency dependence of the transition temperature of polymers - a note on some further observations. *Biomaterials* (1992), Bd. 3:S. 191 (Zitiert auf Seiten 45 und 46)
- [Cra06] Zahnaerztliche Werkstoffe, Eigenschaften und Verarbeitung, Urban & Fischer Verlag, München (2006) (Zitiert auf Seiten 5, 12 und 155)
- [D'A67] D'ANS, J. und LAX, E.: *D'Ans Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 3. Aufl. (1967) (Zitiert auf Seite 40)
- [Dar02] DARWELL, B. W.: Materials Science for Dentistry, 7. Auflage, Hong Kong (2002) (Zitiert auf Seite 31)
- [Dom88] DOMININGHAUSL, H.: *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, VDI-Verlag, Düsseldorf (1988) (Zitiert auf Seiten 6 und 31)
- [Ehr78] EHRENSTEIN, G. W.: *Polymer-Werkstoffe: Struktur und mechanisches Verhalten*, Carl Hanser Verlag, München, 1. Aufl. (1978) (Zitiert auf Seite 43)
- [Ehr97] EHRENSTEIN, G. W. und BITTMANN, E.: *Duroplaste-Aushärtung, Prüfung, Eigenschaften*, Carl Hanser Verlag, München, Wien (1997) (Zitiert auf Seiten 36 und 39)
- [Eic96] EICHNER, K.: *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Band 1. Grundlagen und Verarbeitung*, Hüthig Verlag, Heidelberg, D, 6. Aufl. (1996) (Zitiert auf Seite 11)
- [Eic05] EICHNER, K. und KAPPERT, H. F.: *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Band 1. Grundlagen und Verarbeitung*, Thieme Verlag, Stuttgart, 8. Aufl. (2005) (Zitiert auf Seiten 7, 9, 11, 13, 14, 16, 22, 29, 31, 32, 33, 116, 134 und 155)
- [Ell07] ELLAKWA, A.; CHO, N. und LEE, I. B.: The effect of resin matrix composition on the polymerization shrinkage and rheological properties of experimental dental composites. *Dental Materials* (2007), Bd. 23:S. 1229–1235 (Zitiert auf Seiten 8 und 116)
- [Ern04] ERNST, C. P.; MEYER, G. R.; KLÖCKER, K. und WILLERSHAUSEN, B.: Determination of Polymerisation shrinkage stress by means of a photoelastic investigation. *Dental Materials* (2004), Bd. 20:S. 313–321 (Zitiert auf Seite 28)

- [Ern06] ERNST, C. P.; BRANDENBUSCH, M.; MEYER, G.; CANBECK, K.; F. GOTTSCHALK und WILLERSHAUSEN, B.: Two year clinical performance of a nanofiller vs a fine-particle hybrid resin composite. *Clin Oral Invest* (2006), Bd. 10:S. 119–125 (Zitiert auf Seite 17)
- [Ern11] ERNST, C. P.: Eine Einteilung der Kompositmaterialien, Update Komposite: Einführung - Teil 3. *zmk-aktuell* (2011) (Zitiert auf Seiten 23, 24, 25, 26 und 27)
- [ESP97] ESPE, 3M: Elipar TriLight, The intelligent light curing unit! (1997) (Zitiert auf Seiten 57 und 103)
- [ESP07] ESPE, 3M: Filtek Silorane: Broschüre zu Filtek Silorane (2007) (Zitiert auf Seiten 130 und 131)
- [ESP08] ESPE, 3M: Filtek Silorane Studienbroschüre Niedrigschrumpfendes Seitzahn-Composite, Eine Zusammenstellung wissenschaftlicher Ergebnisse (2008) (Zitiert auf Seiten 27, 28, 131 und 135)
- [Fer86] FERRACANE, J. L. und GREENER, E. H.: The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *Journal of Biomedical Material Research* (1986), Bd. 20:S. 121–131 (Zitiert auf Seite 13)
- [Fer94] FERRACANE, J. L.: Elution of leachable components from composites. *J Oral Rehabil* (1994), Bd. 21:S. 441–452 (Zitiert auf Seite 13)
- [Fin76] FINGER, W. und DREYER-JORGENSEN, K.: Polymerisationsinhibition durch Sauerstoff bei Composite-Füllungsmaterialien und Schmelzversiegeln. *Schweizer Monatsschrift für Zahnheilkunde* (1976), Bd. 86:S. 812–824 (Zitiert auf Seite 13)
- [FIZ] FIZ, D. Kunzmann, Chemie Berlin (Fachinformationszentrum Chemie Berlin); NUYKEN, O. und SAMARIAN, H.: [http://www.chemgapedia.de/vsengine/popup/vsc/de/glossar/g/g1/glas\\_00252bergangstemperatur.glos.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/popup/vsc/de/glossar/g/g1/glas_00252bergangstemperatur.glos.html) (Zitiert auf Seite 42)
- [Fle10] FLEISCHMANN, V.: *Dynamisch Mechanische Analyse an dentalen kunststoffbasierten Werkstoffen*, Dissertation, Universität Regensburg (2010) (Zitiert auf Seiten 42, 43, 45 und 116)

- [Ger85] GERMAIN, H. St.; SWARTZ, M. L.; PHILLIPS, R. W.; MOORE, B. K. und ROBERTS, T. A.: Properties of microfilled composite resins as influenced by filler content. *J Dent Res* (1985), Bd. 64:S. 155–160 (Zitiert auf Seite 22)
- [Ger07] GERGS, M.: Einfluss des Inhibitorgehaltes auf die Eigenschaften von Reaktivharzen zur Herstellung von Zahnfüllungskompositen, Diplomarbeit an der Fachhochschule Osnabrück (Fakultät Ingenieurwissenschaften und Informatik) (2007) (Zitiert auf Seiten 43, 129, 130 und 155)
- [Ger08] GERDOLLE, D. A.; MORTIER, E. und DROZ, D.: Microleakage and polymerization shrinkage of various polymer restorative materials. *J Dent Child (Chic)* (2008), Bd. 75:S. 125–133 (Zitiert auf Seite 26)
- [Geu87] GEURTSEN, W.: Untersuchungen zur subzellulären Schädigung durch die ungefüllten Einzelsysteme eines Kompositos. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* (1987), Bd. 42:S. 580–583 (Zitiert auf Seite 7)
- [Gie89] GIECK, K.: *Technische Formelsammlung*, Gieck Verlag, Heilbronn (1989) (Zitiert auf Seite 40)
- [Gol08] GOLDBERG, M.: In vitro an in vivo studies on the toxicity of dental resin composites: a review. *Clin Oral Investig* (2008), Bd. 12:S. 1 (Zitiert auf Seite 30)
- [Gär06] GÄRTNER, A.: *Untersuchung des Randschlussverhaltens von Füllungen aus Kompositmaterialien in approximal dentinbegrenzten Klasse-II-Kavitäten, eine In-vitro-Studie*, Dissertation, Universität des Saarlandes Homburg / Saar (2006) (Zitiert auf Seiten 27 und 28)
- [Haa07] HAACKER, A. und CORDS, A.: Dynamische-Differenz-Kalorimetrie (DDK), engl. Differential Scanning Calorimetry (DSC) (2007) (Zitiert auf Seiten 118 und 132)
- [Hah11] HAHNEL, S.; SCHULTZ, S.; TREMLER, C.; ACH, B.; HANDEL, G. und ROSENTRITT, M.: Two-body wear of dental restorative materials. *J Mech Behav Biomed Mater* (2011), Bd. 4:S. 237–244 (Zitiert auf Seite 28)
- [Hel99] HELLWIG, E.; KLIMEK, J. und ATTIN, T.: *Einführung in die Zahnerhaltung*, Urban & Fischer, 2. Aufl. (1999) (Zitiert auf Seiten 5, 6, 7, 11, 12 und 129)

- [Hel06] HELLWIG, E.; KLIMEK, J. und ATTIN, T.: *Einführung in die Zahnerhaltung*, Urban & Fischer Verlag, München, 4. Aufl. (2006) (Zitiert auf Seiten 6, 11, 13, 17, 22, 23, 115, 117 und 155)
- [Hem79] HEMMINGER, W. und HÖHNE, G.: *Grundlagen der Kalorimetrie*, Verlag Chemie, Weinheim (1979) (Zitiert auf Seiten 40 und 42)
- [Hem89] HEMMINGER, W. F. und CAMMENGA, H. K.: *Methoden der thermischen Analyse*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1989) (Zitiert auf Seiten 50 und 102)
- [Hen12] HENKEL, M.: *Untersuchung des Aushärteverhaltens lichthärtender Füllungskomposite mittels dielektrischer Analyse (DEA)*, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2012) (Zitiert auf Seiten 57, 103, 129 und 136)
- [Höh96] HÖHNE, G.; HEMMINGER, W. und FLAMMERSHEIM, H. J.: *Differential Scanning Calorimetry, Chapter 6.2.3 The Glass Transition Process*, Springer Verlag, Berlin, 1. Aufl. (1996) (Zitiert auf Seite 45)
- [Hic97] HICKEL, R.: Moderne Füllungswerkstoffe. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* (1997), Bd. 52:S. 9 (Zitiert auf Seiten 23, 24 und 155)
- [Hop04] HOPFAUF, S.: SR Adoro-Ein modernes indirektes Komposit. *SR Adoro® im Fokus, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein* (2004), Bd. In Report Nr. 15 (Zitiert auf Seiten 9, 11 und 12)
- [Ili05] ILIE, N.; KUNZELMANN, K. H. und HICKEL, R.: Werkstoffkundliche Untersuchungen zu Kompositen. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* (2005), Bd. 60:S. 321–324 (Zitiert auf Seite 134)
- [IV90] IVOCLAR-VIVADENT: Composite-, Füllungsmaterialien. *Buch- und Verlagsdruckerei AG, Vaduz, Schaan, Lichtenstein* (1990), Bd. Report Nr. 5 (Zitiert auf Seite 32)
- [JP08] JIMÉNEZ-PLANA, A.; MARTIN, J.; ABALOS, C. und LLAMAS, R.: Developments in polymerization lamps. *Quintessence International: Journal of Practical Dentistry* (2008), Bd. 39:S. 74–84 (Zitiert auf Seite 12)

- [Kai92] KAISERSBERGER, E.; KNAPPE, S.; MÖHLER, H. und RAHNER, S.: *TA für die Polymertechnik DSC-TG-DMA-TMA, Netzschatz- Jahrbuch für Wissenschaft und Praxis*, Bd. 2, NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb (1992) (Zitiert auf Seite 40)
- [Koz02] KOZLOWSKI, A.: *Qualitative und quantitative Untersuchung zum Einfluss fließfähiger Füllungswerkstoffe auf die Dentinhaftung neuer Komposite und Ormocere- eine in vitro Untersuchung*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2002) (Zitiert auf Seiten 26 und 151)
- [Kre90] KREJCI, I. und LUTZ, F.: In vitro-Testverfahren zur Evaluation dentaler Restaurationssysteme, 3. Korrelation mit in vivo-Resultaten. *Schweizer Monatsschrift für Zahnheilkunde* (1990), Bd. 100:S. 1445 (Zitiert auf Seite 4)
- [Kun98] KUNZELMANN, K.-H.: *Verschleißanalyse und Quantifizierung von Füllungsmaterialien in vivo und in vitro*, Shaker Verlag, Aachen (1998) (Zitiert auf Seite 26)
- [Kus11] KUSGOZ, A.; ÜLKER, M.; YESILYURT, C.; YOLDAS, O. H.; OZIL, M. und TANRIVER, M.: Silorane-Based Composite: Depth of Cure, Surface Hardness, Degree of Conversion, and Cervical Microléakage in Class II Cavities. *JERD* (2011), Bd. 23:S. 324–337 (Zitiert auf Seite 28)
- [Lec96] LECHNER, M. D.; GEHRKE, K. und NORDMEIER, E. H.: *Makromolekulare Chemie, Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Material-wissenschaftler und Verfahrenstechniker*, Birkhäuser Verlag Basel, Boston, Berlin, 2. Aufl. (1996) (Zitiert auf Seiten 39, 43 und 152)
- [Loh97] LOHER, C.; KUNZELMANN, K.-H. und HICKEL, R.: Klinische Studie mit Hybridglasionomerzement, Kompomer- und Kompositfüllungen in Klasse-V-Kavitäten. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* (1997), Bd. 52:S. 525 (Zitiert auf Seite 24)
- [Lud05] LUDWIG, K.: *Lexikon der zahnmedizinischen Werkstoffkunde*, Quintessenz-Verlags-GmbH, Berlin, 1. Aufl. (2005) (Zitiert auf Seite 29)
- [Lut83] LUTZ, F. und PHILLIPS, R. W.: A classification and evaluation of composite resins. *I Dent Res* (1983), Bd. 50:S. 480 (Zitiert auf Seiten 14, 15 und 151)

- [Man99] MANHART, J.: Werkstoffkundliche Charakterisierung eines Füllungsmaterials auf Ormocer-Basis. *ZMK* (1999), Bd. 12:S. 807–812 (Zitiert auf Seiten 24, 26 und 151)
- [Men90] MENGES, G.: *Werkstoffkunde der Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag, München, D, 3. Aufl. (1990) (Zitiert auf Seiten 6 und 15)
- [Möh79] MÖHLER, H. und MATHIAS, E.: Angewandte chemische Thermodynamik und Thermoanalytik. *Experientia Supplementum* (1979), Bd. 37 (Zitiert auf Seiten 41, 42, 45 und 46)
- [Müh01] MÜH, E.: *Organisch-anorganische Hybridionomere, Makromonomere und Polyelektrolyte für Anwendungen in der Dentalchemie*, Dissertation, Freiburg (2001) (Zitiert auf Seite 131)
- [Mit95] MITCHELL, L. und MITCHELL, D. A.: *Oxford Kompendium der Zahnheilkunde*, Carl Hanser Verlag, München, Wien (1995) (Zitiert auf Seite 15)
- [Moo76] MOORE, J. E.: Photopolymerization of Multifunctional Acrylates and Methacrylates. *American Chemistry Society Coating Plastics Preprints* (1976), Bd. 36:S. 747–753 (Zitiert auf Seite 47)
- [Mot96] MOTSCH, A.: Das Präparationstrauma, Auswirkungen der Kavitätenpräparation auf die Pulpa. *Neue Gruppe* (1996), Bd. 9:S. 13 – 20 (Zitiert auf Seite 118)
- [NR05] NÚÑEZ-REGUEIRA, L.; GARCIA-FERNÁNDEZ, C. und GÓMEZ-BARREIRO, S.: Use of rheology, dielectric analysis and differential scanning calorimetry for gel time determination of a thermoset. *Polymer* (2005), Bd. 46 (Zitiert auf Seite 46)
- [Oys88] OYSAED, H.; RUYTER, I. E. und KLEVEN, I. J. Sjovik: Release of Formaldehyd from dental composites. *J Dent Res* (1988), Bd. 67:S. 1289–1294 (Zitiert auf Seite 13)
- [Pet04] PETERS, M.: *Einfluß verschiedener Parameter auf die Polymerisation von Befestigungskompositen*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität zu München (2004) (Zitiert auf Seiten 115 und 134)
- [Peu97] PEUTZFELDT, A.; GARCIA-GODOY, F. und ASMUSSEN, E.: Surface hardness and wear of glassionomers and compomers. *Am J Dent* (1997), Bd. 10:S. 15–17 (Zitiert auf Seiten 9 und 23)

- [Pfa53] PFAFFENBERGER, G. C.; NELSON, R. J. und SWEENEY, W. T.: Direct and indirect filling resins, A review of some physical and chemical properties. *I Am Dent Assoc* (1953), Bd. 47:S. 516–524 (Zitiert auf Seite 7)
- [Pow92] POWELL, L.V.: Composite resin materials and techniques in dentistry. *Int J Periodontics Restorative Dent* (1992), Bd. 4:S. 128 (Zitiert auf Seite 14)
- [Rei78] REINHARDT, K.-J. und VAHL, J.: Einfluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit auf polymerisierbare Versiegelungsmaterialien. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* (1978), Bd. 33:S. 384–387 (Zitiert auf Seite 13)
- [Rei79] REINHARDT, K.-J. und VAHL, J.: Ein Vergleich lichthärtender und UV-polymerisierender Versiegler und Komposite. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* (1979), Bd. 34:S. 245–250 (Zitiert auf Seite 12)
- [Rhe94] Workshop für die Thermische Analyse, Kursanleitung. *Rheometric Scientific* (1994) (Zitiert auf Seiten 40, 46 und 47)
- [Rie84] RIESEN, R. und WIDMANN, G.: *Thermoanalyse-Anwendung, Begriffe, Methoden*, Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg (1984) (Zitiert auf Seite 45)
- [Rie87] RIESEN, R. und WIDMANN, G.: *Thermoanalyse-Anwendung, Begriffe, Methoden*, Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg (1987) (Zitiert auf Seiten 42, 44, 101 und 102)
- [Rie03] RIESEN, R. und SCHAUER, J.: Die Glasübergangstemperatur gemessen mit verschiedenen TA-Techniken, Teil 1: Übersicht. *UserCom* (2003), Bd. 1 (Zitiert auf Seiten 42, 43 und 45)
- [Ros99] ROSENTRITT, M.; BEHR, M.; LEIBROCK, A. und HANDEL, G.: Veneering composites - a thermoanalytical examination. *Journal of Materials and Science: Materials in Medicine* (1999), Bd. 10 (Zitiert auf Seiten 101, 103, 118, 131 und 132)
- [Rou87] ROULET, J. F.: *Degradation of dental polymers*, Karger Verlag, München-Basel (1987) (Zitiert auf Seiten 8 und 115)
- [Sch03] SCHULTZ, S.: *In-vitro-Verschleißfestigkeit und mechanisch-physikalische Werkstoffgrößen zahnärztlicher Füllungsmaterialien*, Dissertation, Medizinischen Fakultät der Universität Regensburg (2003) (Zitiert auf Seite 130)

- [Sch05] SCHMALZ, G. und ARENHOLT-BINDSLEV, D.: *Biokompatibilität zahnärztlicher Werkstoffe*, Bd. 1, Urban & Fischer Verlag, München (2005) (Zitiert auf Seiten 7 und 116)
- [Sch06] SCHMALZ, G.; GEURTSEN, W. und ARENHOLT-BINDSLEV, D.: Die Biokompatibilität von Komposit-Kunststoffen. *ZM* (2006), Bd. 3:S. 2 f.f. (Zitiert auf Seiten 118, 131 und 132)
- [Sch07] SCHATTENBERG, A.; MEYER, G. R.; WILLERSHAUSEN, B. und ERNST, C. P.: Shrinkage stress of new experimental low shrinkage resin composites. *IADR, New Orleans, USA* (2007) (Zitiert auf Seite 27)
- [Sch08a] SCHIESSL, C.: *Thermische Analyse Möglichkeiten zur Untersuchung von dentalen Kunststoffen*, Dissertation, Medizinischen Fakultät der Universität Regensburg (2008) (Zitiert auf Seiten 21, 36, 42, 43, 47, 59, 101, 102, 129, 130, 131, 133 und 151)
- [Sch08b] SCHMIDSEDER, J. und MUNZ, T.: *Farbatlanten der Zahnmedizin; Ästhetische Zahnmedizin*, Bd. 2, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart (2008) (Zitiert auf Seite 130)
- [Sid08] SIDERIDOU, I. D.; KARABELA, M. M. und VOUVOUDI, E. Ch.: Volumetric dimensional changes of dental light-cured dimethacrylate resins after sorption of water or ethanol. *Dental Materials* (2008), Bd. 24:S. 1131–6 (Zitiert auf Seite 10)
- [Ste03] STEINHAUS, J.: Untersuchung der Reaktionskinetik von Photopolymeren im Dentalbereich, Diplomarbeit an der Fachhochschule Bonn-Rhein-Sieg (2003) (Zitiert auf Seiten 39 und 48)
- [Ste05] STEINHAUS, J.: Echtzeitanalyse des Aushärtverhaltens von Dentalmassen. [http://fb05.h-bonn-rhein-sieg.de/projekte\\_dentalmassen-path-8,39,7429.html](http://fb05.h-bonn-rhein-sieg.de/projekte_dentalmassen-path-8,39,7429.html) (Januar 2005) (Zitiert auf Seiten 38, 115, 116, 118 und 132)
- [Ste09] STEINHAUS, J.; MÖGINGER, B.; FRENTZEN, M. und ROSENTRITT, M.: Dielectric real-time analysis of the photo-curing and post curing behaviour of dental composite fillings. *Transcom 2009, Proceedings, Sec* (2009), Bd. 5:S. 197–200 (Zitiert auf Seite 37)

- [Tag04] TAGTEKIN, D. A.; YANIKOGLU, F. C.; BOZKURT, F. O.; KOLOGLU, B. und SUR, H.: Selected characteristics of an Ormocer and a conventional hybrid resin composite. *Dental Materials* (2004), Bd. 20:S. 487 (Zitiert auf Seite 26)
- [Tie97] TIEKE, B.: *Makromolekulare Chemie, Eine Einführung*, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim (1997) (Zitiert auf Seite 44)
- [Vai92] VAIDYANATHAN, J.; VAIDYANATHAN, T. K.; WANG, Y. und VISWANADHAN, T.: Thermoanalytical characterization of visible light cure dental composites. *Journal of Oral Rehabilitation* (1992), Bd. 19:S. 49–64 (Zitiert auf Seiten 59 und 130)
- [Van82] VANKERCKHOVEN, H.; LAMBRECHTS, P.; VAN BAYLEN, M.; DAVIDSON, C. und VANHERLE, G.: Unreacted methacrylates groups on the surface of composite resins. *Journal of Dental Research* (1982), Bd. 61:S. 791–795 (Zitiert auf Seite 13)
- [vdP92] VAN DER PLAATS, G.: *Die Praxis der Thermischen Analyse*, Mettler Toledo GmbH, Giessen, Firmenschrift 11 (1992) (Zitiert auf Seite 45)
- [Vic07] VICENTE, A. und BRAVO, L. A.: The use of flowable ormocer for bonding brackets. *Am J Dent* (2007), Bd. 20:S. 292–4 (Zitiert auf Seite 24)
- [Vio86] VIOHL, J.: *Die Chemie zahnärztlicher Füllungswerkstoffe*, Carl Hanser Verlag, München - Wien (1986) (Zitiert auf Seiten 11, 14, 15, 117 und 129)
- [Völ05] VÖLKEL, T.: Wissenschaftliche Dokumentation bluephase Familie der Firma Ivoclar Vivadent (Juli 2005) (Zitiert auf Seiten 12 und 151)
- [Voc99] VOCO, D, Cuxhaven: Voco Admira: Gebrauchsinformation (1999) (Zitiert auf Seiten 26 und 151)
- [Wei05] WEINMANN, W.; THALACKER, C. und GUGGENBERGER, R.: Siloranes in dental composites. *Dental Materials* (2005), Bd. 21:S. 68–74 (Zitiert auf Seite 28)
- [Wer00] WERNER, M.: *Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie dentaler Komposite*, Dissertation, Medizinischen Fakultät der Universität Regensburg (2000) (Zitiert auf Seiten 36, 40, 42, 43, 45, 47, 48, 59, 102, 129 und 134)

- [Wir93] WIRZ, J.: *Klinische Material- und Werkstoffkunde*, Bd. 1., Quintessenz Verlags-GmbH, Berlin (1993) (Zitiert auf Seite 12)
- [Wol92] WOLTER, H.; GLAUBITT, G. und ROSE, K.: Multifunctional (meth-)acrylate alcoxysilanes - A new type of reactive compounds. *Mat Res Soc Proc* (1992), Bd. 271:S. 719 (Zitiert auf Seiten 24, 25 und 151)
- [Wol94] WOLTER, H.; STORCH, W. und OTT, H.: New inorganic/organic copolymers (Ormocers) for dental application. *Mat Res Soc Symp Proc* (1994), Bd. 346:S. 146 (Zitiert auf Seite 25)
- [Yap04] YAP, S. H.; YAP, A. U.; TEO, C. K. und NG, J. J.: Polish retention of new aesthetic restorative materials over time. *Singapore Dent J* (2004), Bd. 26:S. 39–43 (Zitiert auf Seite 26)
- [Zim10] ZIMMERLI, B.; STRUB, M.; JEGER, F.; STADLER, O. und LUSSI, A.: Kompositmaterialien: Zusammensetzung, Eigenschaften und klinische Anwendung. *Schweiz Monatsschr Zahnmed* (2010), Bd. 120:S. 980–986 (Zitiert auf Seiten 27 und 28)

# KAPITEL 10

---

## Abbildungsverzeichnis

---

2.1 Strukturformel eines bifunktionellen MA . . . . .	6
2.2 chemische Reaktion zur Entstehung des PMMA . . . . .	6
2.3 chemische Strukturformel von Bis-GMA . . . . .	7
2.4 chemische Strukturformeln von Verdünnermonomeren TEGDMA und EGDMA . . . . .	8
2.5 chemische Strukturformel des Urethandimethacrylat (UDMA) . . . . .	9
2.6 Strukturformeln der hydroxylfreien Moleküle Bis-MA, Bis-EMA und Bis-PMA . . . . .	10
2.7 Zerfall des Dibenzoylperoxids in zwei Radikale . . . . .	11
2.8 Molekularstruktur und Absorptionsspektrum von Campherchinon [Völ05]	12
2.9 Strukturformeln von Campherchinon, Hydrochinon und Hydrochinon-monoethylether . . . . .	13
2.10 Kompositeinteilung (modif. nach [Lut83]) . . . . .	15
2.11 Schematische Darstellung eines Nanofüllers . . . . .	17
2.12 Schematische Darstellung eines mikrogefüllten Komposit . . . . .	18
2.13 Schematische Darstellung eines Hybridkomposit . . . . .	19
2.14 Schematische Darstellung eines Mikrohybridkomposit . . . . .	19
2.15 Reaktion des bifunktionellen Haftvermittlers MPS . . . . .	20
2.16 Mögliche Silanisierung [Sch08a] . . . . .	21
2.17 Der chemische Aufbau von Ormoceren in einer schematischen Darstellung [Wol92][Man99] . . . . .	24
2.18 Eigenschaften der Ormocere modifiziert nach [Voc99] und [Koz02] . . . . .	26
2.19 Siloranchemie . . . . .	27
3.1 Herstellung von Polyethen durch Polymerisation . . . . .	30

3.2 Beispiel für die Initiation . . . . .	31
3.3 Beispiel für Reaktion eines Radikals . . . . .	32
3.4 Beispiel für die Wachstumsreaktion . . . . .	32
3.5 Beispiel für Kettenabbruch durch Rekombination . . . . .	33
3.6 Beispiel für Kettenabbruch durch Disproportionierung . . . . .	34
3.7 Beispiel für Radikalbildung . . . . .	34
3.8 Beispiel für Kettenverzweigung . . . . .	35
 4.1 Dieses Beispieldiagramm soll das Prinzip der Kurven wiedergeben, die mit der DSC-Methode ermittelt werden können. Sie zeigen die zeitliche Entwicklung der Reaktionswärme (rote Kurve) sowie der prozentualen Aushärtung (blaue Kurve) eines lichthärtenden Komposit . . . . .	38
4.2 Beispiel eines DSC-Thermogramms [Lec96], wobei: $T_{FF}$ = Festkörperumwandlung; $T_g$ = Glasübergangstemperatur; $T_k$ = Kristallisationstemperatur und $T_m$ = Schmelztemperatur . . . . .	39
4.3 DSC-Messkurve mit charakteristischen Effekten . . . . .	44
4.4 Schematischer Aufbau DWDK; $T_P$ = Temperatur der Probe; $T_R$ = Temperatur der Referenz; $dQ_{OP}/dt$ = Wärmestrom vom Ofen zum Probetiegel; $dQ_{OR}/dt$ = Wärmestrom vom Ofen zum Referenzetiegel . . . . .	49
4.5 Schematischer Aufbau DLDK; $T_P$ = Temperatur der Probe; $T_R$ = Temperatur der Referenz; $P_P$ = Heizleistung des Probenofens; $P_R$ = Heizleistung des Referenzofens . . . . .	50
 5.1 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus . . . . .	52
5.2 DSC-Kurve am Beispiel Esthet X . . . . .	60
 6.1 Polymerisationswärme (heat [J/g]) der hoch viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)	63
6.2 Polymerisationswärme (heat [J/g]) der hoch viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)	63
6.3 Polymerisationswärme (heat [J/g]) der niedrig viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)	65
6.4 Polymerisationswärme (heat [J/g]) der niedrig viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)	66
6.5 Polymerisationszeit (time [s]) der hoch viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . .	67

6.6	Polymerisationszeit (time [s]) der hoch viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	68
6.7	Polymerisationszeit (time [s]) der niedrig viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	70
6.8	Polymerisationszeit (time [s]) der niedrig viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	70
6.9	Polymerisationstemperatur (temperature [ $^{\circ}$ C]) der hoch viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	72
6.10	Polymerisationstemperatur (temperature [ $^{\circ}$ C]) der hoch viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	72
6.11	Polymerisationstemperatur (temperature [ $^{\circ}$ C]) der niedrig viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	74
6.12	Polymerisationstemperatur (temperature [ $^{\circ}$ C]) der niedrig viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	74
6.13	Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der hoch viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	76
6.14	Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der hoch viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	76
6.15	Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der niedrig viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	78
6.16	Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der niedrig viskösen Materialproben bei 20s, 40s und 60s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	79
6.17	Polymerisationswärme (heat [J/g]) der hoch viskösen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	80
6.18	Polymerisationswärme (heat [J/g]) der hoch viskösen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	81
6.19	Polymerisationswärme (heat [J/g]) der niedrig viskösen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	83
6.20	Polymerisationswärme (heat [J/g]) der niedrig viskösen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	83
6.21	Polymerisationszeit (time [s]) der hoch viskösen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	85

6.22 Polymerisationszeit (time [s]) der hoch viskosen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)	85
6.23 Polymerisationszeit (time [s]) der niedrig viskosen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)	87
6.24 Polymerisationszeit (time [s]) der niedrig viskosen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)	87
6.25 Polymerisationstemperatur (temperature [ $^{\circ}$ C]) der hoch viskosen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	89
6.26 Polymerisationstemperatur (temperature [ $^{\circ}$ C]) der niedrig viskosen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	90
6.27 Polymerisationstemperatur (temperature [ $^{\circ}$ C]) der niedrig viskosen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	91
6.28 Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der hoch viskosen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)	92
6.29 Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der hoch viskosen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)	93
6.30 Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der niedrig viskosen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)	95
6.31 Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der niedrig viskosen Materialproben bei 40s/std-, med-, exp- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung)	95
6.32 Polymerisationswärme (heat [J/g]) der Monomerproben bei 40s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	97
6.33 Polymerisationszeit (time [s]) der Monomerproben bei 40s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	98
6.34 Polymerisationstemperatur (temperature [ $^{\circ}$ C]) der Monomerproben bei 40s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	99
6.35 Wärmestrom (heatflow [mcal/s]) der Monomerproben bei 40s/std- Polymerisation (Mittelwert, Standardabweichung) . . . . .	100

# KAPITEL 11

---

## Tabellenverzeichnis

---

2.1	Verwendungsmöglichkeiten von Kompositen, Kompomeren, Hybrid-Ionomeren und Glasionomerzementen [Cra06] . . . . .	5
2.2	Polymerisationsschrumpfung einiger Methacrylate [Eic05] . . . . .	9
2.3	chemische Zusammensetzung der Kompomere . . . . .	22
2.4	physikalisch-chemische Eigenschaften nach [Hic97] und [Hel06] . . . . .	23
4.1	Typen der DSC . . . . .	36
4.2	physikalische Umwandlungen . . . . .	37
4.3	Beeinflussende Faktoren und deren Auswirkung auf die Glasübergangstemperatur [Ger07] . . . . .	43
5.1	Zusammenstellung der viskösen Testmaterialien . . . . .	53
5.2	Zusammenstellung der Flow-Testmaterialien . . . . .	53
5.3	Monomerzusammensetzung der hoch viskösen Kunststoffe . . . . .	54
5.4	Monomerzusammensetzung der niedrig viskösen Kunststoffe . . . . .	54
5.5	Zusammenstellung der getesteten Monomere Teil1 . . . . .	55
5.6	Zusammenstellung der getesteten Monomere Teil2 . . . . .	56

# KAPITEL 12

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

<i>Abb.</i>	Abbildung
<i>AIBN</i>	2,2'-Azo-bis-isobutyronitril
<i>BHT</i>	Butylhydroxytoluol
<i>Bis-EMA</i>	2,2-Bis-4-(3-Methacryl-oxyethoxy)phenylpropan
<i>Bis-GMA</i>	Bisphenol-A-glycidylmethacrylat
<i>Bis-MA</i>	2,2-Bis-4-(3-Methacryloyl)phenylpropan
<i>Bis-PMA</i>	2,2-Bis-4-(3-Methacryloxypropoxy)phenylpropan
<i>BPO</i>	Benzoylperoxid
<i>DBPO</i>	Dibenzoylperoxid
<i>DDK</i>	Dynamische Differenzkalorimetrie
<i>D3MA</i>	Decandioldimethacrylat
<i>DEA</i>	Dielektrische Analyse (= Dielectrical Analysis)
<i>DLDK</i>	Dynamische Leistungsdifferenzkalorimetrie
<i>DMA</i>	Dynamisch Mechanischen Analyse
<i>DSC</i>	Differential Scanning Calorimetry
<i>DTA</i>	Differential-Thermoanalyse
<i>DWDK</i>	Dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie
<i>EGDMA</i>	Ethylenglycoldimethacrylat
<i>E-Modul</i>	Elastizitätsmodul, auch: Zugmodul (= Materialkennwert, beschreibt Zusammenhang zw. Spannung u. Dehnung bei Verformung eines festen Körpers bei linear elastischem Verhalten)

<i>Fa.</i>	Firma
<i>G-Modul</i>	Gleitmodul, auch: Schubmodul, Schermodul oder Torsionsmodul (= Materialkonstante, gibt Auskunft über lineare elastische Verformung eines Bauteils infolge einer Scherkraft oder Schubspannung)
<i>HDDMA</i>	1,6-Hexandioldimethacrylat
<i>HEMA</i>	Hydroxyethyl Methacrylate
<i>HPMA</i>	Hydroxypropyl Methacrylate
<i>ICTA</i>	International Community of Thermal Analysis
<i>LED</i>	lichtemittierender
<i>MMA</i>	Methyldimethacrylate
<i>MPS</i>	3- Methacryloxypropyltrimethoxysilanol
<i>PEG 400</i>	Polyethylenglykol
<i>PEG 600</i>	Polyethylenglykol
<i>PMMA</i>	Polymethyldimethacrylate
<i>RM3</i>	Urethandimethacrylat
<i>RM3-Derivat</i>	Urethandimethacrylat-Derivat (= Reaktionsprodukt v. Trimethylhexamethylendiisocyanat u. Hydroxyethylmethacrylat)
<i>SR 205</i>	Triethylene Glycol Dimethacrylate
<i>SR 355</i>	Ditrimethylolpropane Tetraacrylate
<i>STA</i>	Simultane Thermoanalyse
<i>Tab.</i>	Tabelle
<i>TEGDMA</i>	Triethylenglycoldimethacrylat
<i>TG</i>	Thermogravimetrie
<i>TMPTMA</i>	Trimethylolpropan Trimethacrylat
<i>UDMA</i>	Urethandimethacrylat
<i>UV</i>	ultraviolet (das ultraviolette Spektrum umfasst Wellenlängen von 1 - 380 nm)
<i>V 224</i>	2,2-Bis-p-(2-methacryloxypro-poxy)-phenylpropan

# KAPITEL 13

---

## Symbolverzeichnis

---

$\alpha$	Reaktionsumsatz
$\Delta H$	Enthalpieänderung bzw. Peakfläche der Reaktion
$\Delta p$	Differenz der betrachteten Drücke
$\Delta Q$	Differenz im Wärmestrom
$\Delta Q_1$	Differenz der ersten Peakfläche
$\Delta T$	Temperaturänderung
$\Delta T_{\text{Ref}}$	Temperaturänderung der Referenzprobe
$\Delta V$	Volumenänderung beim Schmelzen
$\mu m$	Mikrometer, Längeneinheit
$1/s$	Einheit der Geschwindigkeit
$\%$	Prozentzeichen
$\text{\AA}$	Maßeinheit für Abstand
$atm$	Atmosphäre, Maßeinheit für den Druck
$cp$	spezifische Wärmekapazität
$d$	Schichtdicke bzw. Durchmesser
$d\alpha/dt$	Reaktionsgeschwindigkeit
$dH/dt$	Wärmestrom ab Basislinie
$dQ_{OP}/dt$	Wärmestrom vom Ofen zum Probetiegel
$dQ_{OR}/dt$	Wärmestrom vom Ofen zum Referenziegel
$dt$	Temperaturdifferenz
$E$	Aktivierungsenergie
$E$	Enthalpie
$e$	Basis des natürlichen Logarithmus
$exp$	exponentiell

---

<i>g</i>	Gramm, Gewichtseinheit
<i>Gew.-%</i>	Gewichtsprozent
<i>GPa</i>	Gigapascal, Druckeinheit
<i>H<sub>M</sub></i>	Schmelzenthalpie
<i>heat</i>	Polymerisationswärme
<i>heatflow</i>	Wärmestrom
<i>heatflowmax</i>	maximaler Wärmestrom bzw. Peakmaximum
<i>Hz</i>	Hertz, Maßeinheit für Frequenz
<i>J</i>	Joule, Einheit für Wärme, Wärmemenge bzw. Energie
<i>K</i>	Kelvin, Temperatureinheit, absolute Temperatur
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante
<i>k<sub>o</sub></i>	Präexponentialfaktor, Geschwindigkeitskonstante oder Frequenzfaktor bei unendlicher Temperatur
<i>kg</i>	Kilogramm, Gewichtseinheit
<i>kJ</i>	Kilojoule, Einheit für Wärme, Wärmemenge bzw. Energie
<i>kJ/mol</i>	Einheit der Aktivierungsenergiwerte
<i>MPa</i>	Megapascal, Druckeinheit
<i>mcal</i>	Wärmeeinheit
<i>med</i>	medizinisch
<i>mg</i>	Milligramm, Gewichtseinheit
<i>mJ</i>	Millijoule, Einheit für Wärme, Wärmemenge bzw. Energie
<i>mm</i>	Millimeter, Längenmaßeinheit
<i>mol</i>	Mol, Stoffmenge
<i>mW</i>	Milliwatt, Einheit für Wärmestrom bzw. Leistung
<i>mW/mg</i>	Einheit der spezifischen Wärmestromänderung
<i>N</i>	Newton, Einheit der Kraft
<i>n</i>	Anzahl bzw. Reaktionsordnung
<i>nm</i>	Nanometer, Längenmaßeinheit
<i>P<sub>P</sub></i>	Heizleistung des Probenofens
<i>P<sub>R</sub></i>	Heizleistung des Referenzofens
<i>Q</i>	Formelzeichen für Wärme, Wärmemenge bzw. Reaktionswärme
<i>Q<sub>1</sub></i>	erster Belichtungsspeak bzw. Integral der Fläche unter der Kurve
<i>Q<sub>is</sub></i>	isotherme Polymerisationswärme
<i>Q<sub>i</sub></i>	restliche Reaktionswärmen
<i>R</i>	molare Gaskonstante ( $\approx 8,31 \text{ [J/molK]}$ )

$R$ -	Radikal
$R_p$	Reaktionsgeschwindigkeit (= rate of polymerisation)
$s$	Sekunde, Zeiteinheit
$std$	standard
$T$	Temperatur
$t$	Zeit bis zum Erreichen des Peakmaximums
$t_1$	Zeit zu Beginn der Belichtungsphase
$t_2$	Zeit am Peakmaximum
$T_c$	Cracktemperatur bzw. Zersetzungstemperatur
$T_{FF}$	Festkörperumwandlung
$T_g$	Glasübergangstemperatur bzw. Glasumwandlungstemperatur
$T_k$	Kristallisationstemperatur
$T_M$	Schmelzpunkt
$T_m$	Schmelztemperatur
$T_P$	Temperatur der Probe
$T_R$	Temperatur der Referenz
$T_{Ref}$	Temperatur der leeren Probe
<i>temperature</i>	Polymerisationstemperatur
<i>time</i>	Polymerisationszeit
<i>Vol.-%</i>	Volumenprozent
$^{\circ}C$	Grad Celsius, Temperatureinheit

---

## Danksagung

---

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. Gerhard Handel für die gute prothesische Ausbildung sehr herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gebührt Herrn PD Dr. Dipl.-Ing. Martin Rosentritt für die Überlassung des Themas, seine unermüdliche Betreuung und sein sehr hilfreiches Engagement bei der Betreuung und Erstellung der Arbeit.

Ohne die Arbeit der biologischen Werkstatt der Universität Regensburg und der freundlichen Betreuung derer Mitarbeiter hätte ich die Versuchsaufbauten sowie -durchführung ebenfalls nicht bewältigen können - danke vielmals.

Des Weiteren möchte ich noch meinem Ehemann für seine liebevolle Unterstützung, schon während meiner gesamten Studienzeit, von Herzen danken.

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

## Anhang

Material	std_20s							
	heat [J/g]		time [s]		temperature [°C]		heatflow [mcal/s]	
	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung
Admira	164,22	8,86	20,33	0,58	41,52	0,41	44,93	1,69
Arabesk Top	178,42	12,56	20,67	0,58	43,22	0,38	42,4	0,64
Compoglass F	124,8	12,96	20,67	0,58	46,61	0,1	43,64	0,55
Enamel Plus HFO	171,01	29,75	20,67	0,58	47,11	0,68	40,91	1,97
Esthet X	134,78	15,69	25	5,66	46,37	0,14	42,73	0,08
Hermes	249,99	18,44	16	7	45,83	0,47	46,74	0,45
Filtek Supreme	122,91	37,87	21,67	0,58	46,98	0,62	45,32	2,27
Filtek Z 250	118,15	5,59	20	0	44,98	0,24	41,28	0,62
Heliomolar	147,2	10,9	20	0	44,52	0,48	43,45	1,5
Miris	190,57	34,6	19	3,46	46,52	0,5	42,86	1,76
Ceram X	135,76	33,26	20,67	0,58	45,82	0,87	44,5	1,84
Point 4	155,43	32,24	22,33	7,51	45,79	1,06	43,05	4,35
Sinfony	443,1	38,08	9,33	1,15	45,65	0,44	52,67	0,43
Spectrum TPH	157,77	14,05	19,33	2,31	45,17	0,51	45,23	1,92
Tetric Ceram	172,18	24,67	20	0	42,83	0,09	43,55	2,24
Voco Grandio	118,74	12,6	21	0	44,68	0,96	44,31	2,56
Tex 1	133,8	13,7	21,33	0,58	47,01	0,43	41,4	1,95
Artemis	147,01	40,46	20,67	0,58	45,82	1,18	39,64	4,18
Adamant	140,4	21,62	20,67	0,58	43,4	2,98	42,4	2,97
Venus	186,67	31,81	17,33	2,31	43,09	0,54	43,5	0,81
Enamel Plus HFO flow	293,94	17,85	13	1,73	46,24	0,35	47,58	1,67
Nanopaq flow	267,02	33,16	13,67	0,58	45,82	0,44	45,03	1,62
Filtek flow	217,64	18	16,33	2,31	46,89	0,06	42,03	0,83
Grandio flow	167,11	22,95	16	0	46,48	0,34	42,16	1,76
Admira flow	260,57	15,71	14,67	0,58	41,4	1,42	46,01	1,79
Tetric flow	223,67	28,63	14	1	45,64	0,27	39,6	1,36

Mittelwerte und Standardabweichungen aller hoch und niedrig viskoser Proben der Versuchsreihe: 20s Belichtungszeit im std- Modus

std_40s								
Material	heat [J/g]		time [s]		temperature [°C]		heatflow [mcal/s]	
	Mittelwert	Standardabw eichung	Mittelwert	Standardabw eichung	Mittelwert	Standardabw eichung	Mittelwert	Standardabw eichung
Admira	173,75	9,44	21,08	2,7	43,34	0,33	36,87	1,3
Arabesk Top	192,23	45,72	22	7,55	44,67	0,53	42,22	1,07
Compoglass F	212,98	23,66	22,33	1,15	41,82	0,73	40,26	0,4
Enamel Plus								
HFO	225,38	12,04	21,67	2,08	45,26	1,32	42,44	5,05
Esthet X	166,42	48,05	23,67	1,53	45,56	0,5	41,51	1,58
Hermes	272,08	20,89	19,33	8,39	45,99	0,92	46,42	2,82
Filtek Supreme	163,67	13,09	26	4,58	44,52	0,27	42,67	1,9
Filtek Z 250	150,13	10,94	28,67	3,21	46,15	0,47	41,26	2,25
Heliomolar	149,1	43,64	33,67	3,79	46,79	1,68	45,37	7,25
Miris	219,67	8,07	16,33	0,58	42,57	0,2	38,64	0,88
Ceram X	158,62	30,87	27	3,61	42,65	0,89	43,78	0,17
Point 4	198,38	28,83	19,67	2,89	44,25	0,43	39,2	0,76
Sinfony	399,98	137,01	13,33	4,93	45,89	0,11	50,15	0,69
Spectrum TPH	209,97	17,77	18	2,65	43,15	0,53	40,57	1,68
Tetric Ceram	149,57	15,84	21,33	2,52	43,6	0,37	36,87	1,16
Voco Grandio	129,87	29,68	23,33	1,15	42,3	1,09	46,15	1,43
Tex 1	143,65	14,4	22,67	0,58	43,72	0,66	39,22	2,05
Artemis	193,03	33,76	25	3	45,44	0,68	40,57	2,47
Adamant	132,59	11,68	20,33	2,08	43,77	0,76	36,65	1,25
Venus	156,32	10,61	23,33	1,53	46,8	0,86	46,07	4,35
Enamel Plus HFO flow	410,97	56,49	13	1	46,67	0,71	50,03	0,82
Nanopaq flow	189,83	47,55	13,33	0,58	43,98	3,49	38,72	13,14
Filtek flow	230,33	34,45	14	1	44,34	0,81	40,63	3,29
Grandio flow	220,62	29,2	16,67	1,53	43,94	0,68	40,71	2,83
Admira flow	932,68	105,71	14	1	47,29	0,55	60,82	1,32
Tetric flow	294,68	23,05	13,67	3,79	44,29	1,07	38,92	0,76

Mittelwerte und Standardabweichungen aller hoch und niedrig viskoser Proben der Versuchsreihe: 40s Belichtungszeit im std- Modus

std_60s								
	heat [J/g]		time [s]		temperature [°C]		heatflow [mcal/s]	
Material	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung
Admira	209,68	29,43	34	11	46,12	0,36	42,4	1,86
Arabesk Top	248,42	45,83	25,67	2,52	47,09	0,66	43,76	3,01
Compoglass F	181,7	37,34	27,67	1,15	45,99	0,51	40,76	2,32
Enamel Plus HFO	168,06	48,12	29,33	12,5	45,99	1,33	42,74	2,25
Esthet X	217,64	21,06	36	8	45,51	0,46	41,41	0,88
Hermes	262,59	21,74	17,67	3,79	46,93	0,43	45,45	1,47
Filtek Supreme	135,34	54,02	37,33	3,51	46,81	0,07	41,88	0,11
Filtek Z 250	115,08	59,96	26,67	5,51	46,01	0,7	40,7	2,04
Heliomolar	195,53	18,06	23	4,58	46,1	0,27	40,59	1,19
Miris	221,24	5,71	20	8,72	44,65	0,91	43,06	1,19
Ceram X	199,76	71,2	22,67	2,31	43,92	0,39	39,84	1,64
Point 4	243,87	98,65	31	10,82	46,58	0,09	42,1	0,49
Sinfony Spectrum	561,74	169,1	10	0	46,62	0,84	50,16	3,22
TPH	222,01	6,93	32,33	0,58	46,87	0,43	43,5	1,19
Tetric Ceram	185,31	29,89	43	11	46,66	0,23	44,05	0,87
Voco Grandio	123,68	31,35	45,33	7,51	45,7	0,57	40,43	1,46
Tex 1	151,78	35,49	38,33	13,32	45,08	0,81	42,1	2,08
Artemis	206,69	45,53	41,33	20,01	43,15	0,48	40,64	1,05
Adamant	217,59	41,07	28	6,08	46,28	0,3	40,76	0,96
Venus	199,43	16,63	25	9,85	44,44	0,16	40,93	0,38
Enamel Plus HFO flow	347,91	27,24	13,67	0,58	41,21	1,26	44,13	1,06
Nanopaq flow	374,51	104,77	13,33	0,58	43,83	1,05	44,79	1,64
Filtek flow	341,97	9,58	28,67	21,94	46,64	0,75	45,92	2,1
Grandio flow	243,33	78,97	17	1	43,64	1,96	41,64	3,6
Admira flow	315,07	30,29	13,33	0,58	46,26	0,88	48,62	1,59
Tetric flow	281,52	79,77	13,67	3,06	45,47	0,34	44,4	2,66

Mittelwerte und Standardabweichungen aller hoch und niedrig visköser Proben der Versuchsreihe: 60s Belichtungszeit im std- Modus

med_40s								
Material	heat [J/g]		time [s]		temperature [°C]		heatflow [mcal/s]	
	Mittelwert	Standardabw eichung	Mittelwert	Standardabw eichung	Mittelwert	Standardabw eichung	Mittelwert	Standardabw eichung
Admira	154,22	12,3	15,67	1,15	33,64	0,29	22,33	0,15
Arabesk Top	170,57	17,29	12,67	2,08	36,84	0,65	25,15	0,73
Compoglass F	155,89	9,98	14	1	38,64	0,24	23,17	0,71
Enamel Plus HFO	158,23	14,02	11,67	0,58	36,6	0,25	22,79	0,64
Esthet X	149,75	23,41	13,33	1,53	37,77	0,44	20,7	1,61
Hermes	237,85	17,59	9,33	1,15	39,18	0,2	31,85	1,18
Filtek Supreme	119,99	8,54	17	1	38,54	0,04	21,31	0,18
Filtek Z 250	138,86	15,79	18	2,65	38,38	0,23	25,48	0,5
Heliomolar	151,14	15,52	22,67	6,43	38,24	0,24	25,63	1,04
Miris	205,02	30,82	13,67	0,58	34,87	0,66	24,7	0,71
Ceram X	145,58	8,42	18,33	2,08	38,72	0,15	26,27	0,28
Point 4	170,72	15,6	11	0	39,03	0,48	25,98	1,29
Sinfony Spectrum	368,73	71,99	8,33	0,58	40,67	0,56	37,86	2,53
TPH	157,25	20,73	12,33	0,58	36,37	0,45	22,87	1,28
Tetric Ceram	142,9	11,18	15,33	0,58	35,13	0,69	22,56	0,79
Voco Grandio	104,53	3,42	17	1	35,85	0,45	20,9	0,5
Tex 1	115,9	15,25	21	1	36,46	0,36	21,87	0,41
Artemis	169,63	9,1	15,67	1,15	38,35	0,13	23	0,33
Adamant	137,92	8,24	14,33	2,08	37,6	0,34	21,06	0,34
Venus	164,91	9,5	15,67	1,53	38,52	0,15	26,52	0,6
Enamel Plus HFO flow	314,12	31,39	10	0	39,82	0,27	32,89	0,8
Nanopaq flow	276,91	26,38	12,67	1,15	40,13	0,7	33,36	2,86
Filtek flow	222,23	16,16	13,33	1,53	37,74	0,08	24,32	1,1
Grandio flow	175,01	7,42	17,33	1,15	38,52	0,29	24,09	0,74
Admira flow	259,54	24,13	12	0	36,54	0,56	29,85	0,95
Tetric flow	227,74	34,84	10	0	37,79	0,6	24,59	1,62

Mittelwerte und Standardabweichungen aller hoch und niedrig visköser Proben der Versuchsreihe: 40s Belichtungszeit im med- Modus

exp_40s									
	heat [J/g]		time [s]		temperature [ °C ]		heatflow [mcal/s]		
Material	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung	
Admira	180,49	34,39	38,33	0,58	42,94	0,21	40,34	0,7	
Arabesk Top	156,18	21,62	37	2	42,74	0,56	35,83	1,85	
Compoglass F	180,22	30,29	39	0	42,47	0,59	41,22	2,51	
Enamel Plus HFO	236,9	50,16	37	1,73	40,59	0,76	28,9	2,12	
Esthet X	164,93	48,2	39,33	0,58	42,38	0,37	39,25	0,68	
Hermes	239,6	25,89	30,33	1,53	43,69	0,13	38,21	0,99	
Filtek Supreme	144,25	18,11	38,67	0,58	43,62	0,69	42,11	1,83	
Filtek Z 250	136,46	13,45	37,33	1,53	42,57	0,29	34,36	0,96	
Heliomolar	158,84	21,82	38,33	0,58	43,26	0,25	36,15	0,97	
Miris	171,92	3,43	34,67	3,06	41,39	0,5	32,61	1,88	
Ceram X	190,52	30,09	37,33	2,89	42,6	0,35	35,26	1,03	
Point 4	181,23	22,85	39	1	43,65	0,54	41,73	1,96	
Sinfony	371,5	24,59	29,67	3,06	42,36	0,58	34,24	1,01	
Spectrum TPH	170,01	13,06	38,67	1,53	42,37	0,23	40,9	0,3	
Tetric Ceram	143,04	7,37	39	1	42,55	0,18	41,16	0,51	
Voco Grandio	104,13	7,2	38,33	0,58	42,6	0,66	41,37	2,69	
Tex 1	140,32	52,59	39	0	41,02	0,6	31,67	1,65	
Artemis	145,72	11,97	37,33	0,58	42,49	0,18	37,39	0,25	
Adamant	134,67	36,18	38,33	1,53	43,09	0,32	37,73	1,73	
Venus	195,13	13,79	35,67	3,21	42,33	0,49	39,6	1,71	
Enamel Plus HFO flow	234,66	41,77	33,33	1,53	42,67	0,23	34,66	0,96	
Nanopaq flow	272,84	52,18	32,33	5,69	41,25	1,86	39,38	2,31	
Filtek flow	213,94	52,13	28,33	5,51	38,71	1,43	27,02	3,83	
Grandio flow	179,31	18,06	30,33	1,15	41,7	0,43	37,65	0,89	
Admira flow	256,94	18,61	31,67	3,51	42,57	1,04	35,31	1,96	
Tetric flow	220,95	52,87	34	4,58	42,64	0,39	37,5	3,12	

Mittelwerte und Standardabweichungen aller hoch und niedrig viskoser Proben der Versuchsreihe: 40s Belichtungszeit im exp- Modus

Material/ Mittelwerte (alle im std-Modus)	heat [J/g]						temperature [°C]						heatflow [mcal/s]					
	20s	40s	60s	20s	40s	60s	20s	40s	60s	20s	40s	60s	20s	40s	60s	20s	40s	60s
<b>Ormocere</b> (Admira, Admira flow)	164,22 <b>260,57</b>	173,75 <b>932,68</b>	209,68 315,07	20,33 14,67	21,08 <b>14</b>	34 13,33	41,52 41,4	43,34 47,29	46,12 46,26	44,93 46,01	36,87 47,58	42,4 48,62						
<b>Mikrohybridkomposite</b> (Arabesek Top, Enamel plus HFO, Miris, Spectrum TPH, Adamant, Venus, Enamel flow)	140,4- 190,57 293,94	132,59- 225,38 <b>410,97</b>	168,06- 248,42 347,91	17,33- 20,67 13	16,33- 23,33 <b>16,67</b>	20- 32,33 13,67	43,09- 47,11 <b>46,24</b>	42,57- 46,8 46,67	44,44- 47,09 41,21	40,91- 45,23 47,58	36,65- <b>46,07</b> <b>50,03</b>	40,76- 43,76 44,13						
<b>Nanofüllerhybridkomposite</b> (Voco Grandio, Nanopaq flow, Grandio flow)	118,74 267,02 167,11	129,87 189,83 220,62	123,68 374,51 243,33	21 13,67 <b>16</b>	23,33 13,33 <b>16,67</b>	45,33 45,82 <b>17</b>	44,68 43,98 46,48	42,3 43,94 43,94	45,7 43,83 43,94	44,31 45,03 42,16	<b>46,15</b> 38,72 40,71	<b>40,43</b> 44,79 41,64						
<b>Mikrofüllerkomposite</b> (Esthet X, Hermes, Sirfony, Filtek Z250, Heliomolar, Point 4, Filtek flow)	118,15- <b>443,1</b> 217,64	149,1- <b>399,98</b> 230,33	115,08- <b>561,74</b> 341,97	9,33- 25 <b>16,33</b>	13,33- <b>33,67</b> 14	10- <b>36</b> <b>28,67</b>	44,52- 46,37 46,89	44,25- 46,79 44,34	45,51- 46,93 46,64	41,28- <b>52,67</b> <b>42,03</b>	39,21 <b>50,16</b> 40,63	40,7- <b>50,16</b> <b>45,92</b>						
<b>Nanofüllerkomposite</b> (Filtek Supreme)																		
<b>Hybridkomposite</b> (Tetric Ceram, Tex1, Artemis, Tetric flow)	133,8- <b>223,67</b>	143,65- <b>294,68</b>	151,78- <b>281,52</b>	20- 21,33 <b>14</b>	21,33- 25 <b>13,67</b>	<b>38,33-</b> <b>43</b> <b>13,67</b>	42,83- 47,01 <b>45,64</b>	43,6- 45,44 <b>44,29</b>	43,15- 46,86 <b>45,47</b>	<b>39,64-</b> <b>39,6</b> <b>39,47</b>	36,87- 40,57 38,92	40,64- 44,05 44,4						
<b>Kompomere</b> (Compoglass F, CeramX)	124,8 135,76	212,98 158,62	181,7 199,76	20,67 20,67	22,33 27	27,67 22,67	41,82 45,82	45,99 43,92	43,64 44,5	40,26 43,78	40,76 <b>39,84</b>							

Übersicht der Mittelwerte der hoch und niedrig viskosen Materialproben, die in ihre Stoffklassen und Versuchsanordnung sortiert wurden, hier jeweils im std-Modus für 20s, 40s und 60s; die stark markierten Zahlen waren auffällige Höchst- bzw. Tiefstwerte. Die Zahlen, die zusätzlich noch mit Kursivschrift und unterstrichen in dieser Tabelle aufgeführt sind, gehörten zu den relativ wenig vorkommenden, aber besonders hohen bzw. niedrigen Werten innerhalb deren Messreihe

Material/ Mittelwerte (alle bei 40s-Phase)	heat [J/g]						time [s]						temperature [°C]			heatflow [mcal/s]		
	std	med	exp	std	med	exp	std	med	exp	std	med	exp	std	med	exp	std	med	exp
<b>Ormocere</b> (Admira, Admira flow)	173,75 <b>932,68</b>	154,22 259,54	180,49 256,94	21,08 14	15,67 <b>12</b>	38,33 31,67	43,34 47,29	33,64 36,54	42,94 42,57	36,87 <b>60,82</b>	22,33 29,85	40,34 35,31						
<b>Mikrohybridkomposite</b> (Arabesk Top, Enamel plus HFO, Mins, Spectrum IPH, Adamant, Venus, Enamel flow)	132,59- 225,38	137,92- 205,02	134,67- 236,9	16,33- 23,33	11,67- 15,67	34,67- 38,67	42,57- 46,8	34,87- 38,52	40,59- 43,09	36,65- <b>46,07</b>	21,06- 26,52	28,9- 40,9						
<b>Nanofüllerhybridkomposite</b> (Voco Grandio, Nanopaq flow, Grandio flow)	129,87 189,83 220,62	104,53 276,91 <b>175,01</b>	104,13 272,84 <b>179,31</b>	23,33 13,33 <b>16,67</b>	17 12,67 <b>17,33</b>	38,33 32,33 30,33	42,3 43,98 43,94	35,85 40,13 38,52	42,6 41,25 41,7	<b>46,15</b> 38,72 40,71	20,9 33,36 24,09	41,37 39,38 37,65						
<b>Mikrofüllerkomposite</b> (Esthet X, Hermes, Sinfony, Filtek Z250, Heliomolar, Point 4, Filtek flow)	149,1- <b>399,98</b> 230,33	138,86- <b>368,73</b> 222,23	136,46- <b>371,5</b> 213,94	13,33- <b>33,67</b> 14	8,33- <b>22,67</b> 13,33	29,67- 39,33 28,33	44,25- 46,79 <b>44,34</b>	37,77- <b>40,67</b> <b>37,74</b>	42,36 43,69 38,71	39,2- <b>50,15</b> <b>40,63</b>	20,7- <b>37,86</b> <b>24,32</b>	34,24- 41,73 27,02						
<b>Nanofüllerkomposite</b> (Filtek Supreme)																		
<b>Hybridkomposite</b> (Tetric Ceram, Tex1, Artemis, Tetric flow)	143,65- <b>294,68</b>	115,9- 169,63	140,32- 145,72	21,33- 25	15,33- <b>21</b> <b>10</b>	37,33- 39 <b>34</b>	43,6- 45,44 <b>44,29</b>	35,13- 38,35 <b>37,79</b>	41,02- 42,55 <b>42,64</b>	36,87- 40,57 <b>38,92</b>	21,87- 23 <b>24,59</b>	31,67- 41,16 <b>37,5</b>						
<b>Kompomere</b> (Compoglass F, CeramX)	212,98 158,62	155,89 145,58	180,22 190,52	22,33 27	14 18,33	39 37,33	41,82 42,65	38,64 38,72	42,47 42,6	40,26 43,78	23,17 26,27	41,22 35,26						

Übersicht der Mittelwerte der hoch und niedrig viskosen Materialproben, die in ihre Stoffklassen und Versuchsanordnung sortiert wurden, hier jeweils 40s im std-, med- und exp-Modus; die stark markierten Zahlen waren auffällige Höchst- bzw. Tiefstwerte. Die Zahlen, die zusätzlich noch mit Kursivschrift und unterstrichen in dieser Tabelle aufgeführt sind, gehörten zu den relativ wenig vorkommenden, aber besonders hohen bzw. niedrigen Werten innerhalb deren Messreihe