

Entwicklung einer geeigneten Methode und Messung der Normalkräfte während der Kompositpolymerisation

aus der Zahnklinik 1 – Zahnerhaltung und Parodontologie

Direktor: Prof. Dr. med. dent. Anselm Petschelt

der Medizinischen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität

Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades Dr. med. dent.

vorgelegt von

Daniel Argauer

aus Weiden i. d. OPf.

Als Dissertation genehmigt
von der Medizinischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 15. März 2022

Vorsitzender des Promotionsorgans: Prof. Dr. med. Markus Neurath

Gutachter/in: Prof. Dr. Ulrich Lohbauer

Prof. Dr. Renan Belli

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	1
2. Summary	3
3. Einleitung	5
4. Literaturübersicht	6
4.1. Entwicklung der Komposite	6
4.2. Zusammensetzung der Komposite	7
4.2.1. Organische Phase	7
4.2.2. Anorganische Phase	9
4.2.3. Verbundphase	10
4.3. Polymerisationsreaktion	11
4.4. Polymerisationsschrumpfung	13
4.5. Polymerisationsschrumpfungsspannung	14
4.6. Methoden der Messung der Polymerisationsschrumpfungsspannung	15
5. Fragestellung	19
6. Material und Methode	20
6.1. Kompositmaterialien	20
6.2. Vergleich der Kompositmaterialien	24
6.3. Versuchsaufbau	25
6.4. Vorversuche	27
6.5. Versuchsdurchführung	29
6.6. Statistische Analyse	31
7. Ergebnisse	31
8. Diskussion	36
8.1. Diskussion der Ergebnisse	36
8.2. Diskussion der Methode	39
8.2.1. Compliance des Testaufbaus	39
8.2.2. Verwendung von Acrylstäben als Trägermaterial	40
8.2.3. Photopolymerisation	41

8.2.4. Probenhöhe	42
8.3. Klinische Korrelation	43
9. Schlussfolgerung	44
10. Literaturverzeichnis	45
11. Abbildungsverzeichnis	53
12. Tabellenverzeichnis	54
13. Danksagung	55
14. Lebenslauf	56

1. Zusammenfassung

Zielsetzung

Eine Weiterentwicklung im Bereich der dentalen Füllungsmaterialien sind die Bulk-Fill Komposite. Laut Hersteller sollen diese Werkstoffe bei der Füllungs-therapie in größeren Inkrementen als konventionelle Füllungsmaterialien eingebracht werden können und dabei weniger Polymerisations-schrumpungsstress erzeugen. Das Ziel dieser Arbeit ist einen geeigneten Versuchsaufbau zur Messung des Polymerisationsschrumpungsstress (PSS) zu entwickeln und die Spannungskräfte von verschiedenen Kompositmaterialien während der Lichtpolymerisation zu erfassen und zu vergleichen.

Material und Methode

In Vorversuchen wurde die Reproduzierbarkeit und Haftkraft der getesteten Materialien an Glasstäben und PMMA- Stäben mit unterschiedlicher Vorbehandlung untersucht. Dabei zeigten diejenigen Stäbe, die mit Sandstrahlen mit Aluoxid, Silan und Bonding vorbereitet wurden die zuverlässigsten und besten Ergebnisse. Getestet wurden die folgenden elf Komposite: Ceram X Mono (CXM, Dentsply, Konstanz), Clearfil Majesty Esthetic (CME, Kuraray, Japan), Clearfil Majesty Posterior (CMP, Kuraray, Japan), Estelite Sigma Quick (ESQ, Tokuyama, Japan), Filtek Supreme XTE (FIS, 3M ESPE, Seefeld), Grandio SO (GRA, Voco, Cuxhafen), Kalore (KAL, GC, Japan), SDR (SDR, Dentsply, Konstanz), Tetric EvoCeram (TEC, Ivoclar Vivadent, Lichtenstein), Tetric EvoCeram Bulk Fill (TEB, Ivoclar Vivadent, Lichtenstein), Venus Diamond (VED, Heraeus, Dormagen). Die Messung der PSS (n=10) der genannten Kompositmaterialien erfolgte in einer universellen Prüfmaschine mit Hilfe der vorbehandelten PMMA Stäbe (Ø 5mm), die einen Probenraum von 1mm Höhe begrenzen. Eine Kraftmessdose zeichnete die auftretenden Kräfte während der Lichtpolymerisation (40 s, 20 J/ cm² Lichtleistung) auf, während ein Dehnungsaufnehmer den Probenraum konstant bei 1mm hielt. Zur statistischen Analyse wurden eine einfache und zweifache

ANOVA und ein Kolmogorov- Smirnov- Anpassungstest durchgeführt (S-N-K, $\alpha=0.05$).

Ergebnisse

Die gemessenen Schrumpfungskräfte waren bei Clearfil Majesty Posterior mit 0,94 MPa am geringsten, hingegen bei Tetric EvoCeram Bulk Fill mit 1,56 MPa am größten. Es konnte eine negative Korrelation zwischen vorliegendem Füllergehalt der zu untersuchenden Komposite und entstehender Schrumpfungsspannung beobachtet werden. Die initiale Steigungsrate des Spannungsaufbaus lässt Rückschlüsse auf das zu erwartende Ergebnis zu. So erzielten die Materialien mit schnellem Spannungsaufbau höhere Endwerte, wogegen die Materialien mit einem langsamen Spannungsaufbau kleinere Endwerte vorweisen konnten.

Schlussfolgerungen

In der Zusammenschau der Untersuchungsergebnisse kann festgehalten werden, dass Kompositmaterialien mit einem geringeren Fülleranteil zu einer höheren Polymerisationsschrumpfungsspannung führen. Das zu untersuchende Bulk-Fill Material konnte keine geringere Schrumpfungsspannung aufweisen. Es erzielte dagegen den größten gemessenen Wert. Kompositmaterialien zur Füllungstherapie sollten eine geringe Steigungsrate des Spannungsaufbaus während der Photopolymerisation aufweisen. Solange die Datenlage der Bulk Fill Komposite uneindeutig ist, sollte die Indikation vorsichtig gestellt werden. Um das Risiko der Desintegration des Adhäsivverbundes zur Kavität zu minimieren, sollten besonders im Seitenzahnbereich Materialien mit einem hohen Füllstoffgehalt und niedriger Polymerisationsschrumpfungsspannung eingesetzt werden. Die Inkrementtechnik kann bei der Kontrolle des Volumens und des C- Faktors bei der Minimierung der Schrumpfungsspannung helfen.

2. Summary

Objectives

Bulk-fill composites are a further development in the field of dental filling materials. According to the manufacturer, these materials can be placed in larger increments than conventional filling materials during the filling therapy and generate less polymerization shrinkage stress. The aim of the present study is to develop a suitable method to measure and compare the polymerization shrinkage stress (PSS) of different composite materials.

Materials and Methods

Reproducibility and attachment of the tested materials on different kinds of pretreated glass- or pmma-rods were investigated in preliminary tests. The pmma-rods that were sandblasted with aluminium oxide and treated with silane and bonding material showed the best results. 11 composites were tested: Ceram X Mono (CXM, Dentsply, Konstanz), Clearfil Majesty Esthetic (CME, Kuraray, Japan), Clearfil Majesty Posterior (CMP, Kuraray, Japan), Estelite Sigma Quick (ESQ, Tokuyama, Japan), Filtek Supreme XTE (FIS, 3M ESPE, Seefeld), Grandio SO (GRA, Voco, Cuxhafen), Kalore (KAL, GC, Japan), SDR (SDR, Dentsply, Konstanz), Tetric EvoCeram (TEC, Ivoclar Vivadent, Lichtenstein), Tetric EvoCeram Bulk Fill (TEB, Ivoclar Vivadent, Lichtenstein), Venus Diamond (VED, Heraeus, Dormagen). The measurement of the PSS (n=10) was realized with the aid of pmma rods (Ø 5 mm) defining a 1 mm high testing space in a low-compliance universal testing machine. All specimens were polymerized for 40 s (20 J/ cm²), while a strain transducer kept the height constant at 1 mm. Data were analyzed using one and two-way ANOVA (S-N-K, $\alpha=0.05$).

Results

The results showed the lowest PSS for Clearfil Majesty Posterior (0,94MPa) and highest PSS for Tetric Evo Ceram Bulkfill (1,56MPa). A negative correlation between filler content of the tested materials and the measured PSS was found. Composites with higher filler load showed lower PSS. The initial rate of increase in stress build-up allows conclusions to be drawn about the expected result. The materials with fast stress build-up achieved higher final values of PSS, whereas the materials with a slow stress build-up showed lower final values.

Conclusions

Concluding the findings, composite materials with higher filler content showed lower PSS. The tested bulkfill material could not present itself with low PSS. Instead, it achieved the highest measured value. Composite materials for filling therapy should have a high proportion of filler. In addition, the rate of increase in stress build-up should be as low as possible during photopolymerization. As long as the data situation of the bulk fill composites is ambiguous, the indication should be made carefully. In order to minimize the risk of disintegration of the adhesive bond to the cavity, materials with a high filler content and low polymerization shrinkage stress should be used, especially in the posterior region. The increment technique can help control the volume and the C factor while minimizing the shrinkage stress.

3. Einleitung

Zahnfarbene Kompositmaterialien sind in der modernen Zahnheilkunde nicht mehr wegzudenken. Der Wunsch nach direkten Restaurationsmöglichkeiten im Frontzahnbereich, die von der natürlichen Zahnhartsubstanz nicht mehr zu unterscheiden sind und die den ästhetischen Ansprüchen der Patienten entsprechen, förderte die Entstehung dieser neuen Werkstoffklasse. Seit Mitte des 20. Jahrhunderts wird daher an der Weiterentwicklung dieser Materialien gearbeitet, um dessen Eigenschaften zu verbessern (Stein, et al., 2005). Diese Komposite sollen sich randspaltlos adaptieren lassen und in Farbe und Transluzenz den Zähnen ähnlich sein. Weiterhin sollen diese Materialien den vorherrschenden mechanischen, chemischen und thermischen Bedingungen in der Mundhöhle widerstehen und möglichst langlebig sein (LeSage, 2007). Des Weiteren sollen sich diese Komposite gut polieren lassen. Dies erhöht die optische Wirkung, senkt die Retention von Bakterien oder Speiseresten und wirkt sich zudem positiv auf den Antagonistenkontakt aus. Weitere erwünschte Materialeigenschaften sind eine gute Röntgenopazität zur besseren Diagnostik und eine hohe Biokompatibilität bzw. das Fehlen von Noxen (Ilie & Hickel, 2011). Durch die Entwicklung von geeigneten Adhäsivsystemen konnte die Haftung der Komposite an der Zahnhartsubstanz verbessert werden (Buonocore, 1955, Buonocore, 1963, Gwinnett, 1988, Green and Banerjee, 2011).

Industrielle Entwicklungen konnten die oben genannten Forderungen bereits zu einem annehmbaren Ergebnis erfüllen. Ein dem Werkstoff inhärentes Problem stellt allerdings die Volumenschrumpfung infolge der Polymerisation dar (Smith & Schoonover, 1953). Wenn das Komposit adhäsiv in der Kavität befestigt wird, ergibt sich aus der Polymerisationsschrumpfung eine Kraft, die auf diesen Verbund wirkt (Davidson, et al., 1984). Bei ausreichend großem Adhäsiv-Verbund zur Zahnhartsubstanz kann diese Schrumpfung zu einer Deformation der Höcker und dadurch zu Rissen oder Mikrofrakturen führen (Pearson & Hegarty, 1987). Durch einen schwachen Verbund zur Hartsubstanz kann dies

das Ablösen des Haftverbundes und eine Spaltbildung am Kavitätenrand nach sich ziehen, die das Auftreten von Sekundärkaries, Hypersensibilitäten und Verfärbungen begünstigen (Eick & Welch, 1986).

Um diese negativen Auswirkungen, die häufig zum Versagen der Restauration führen, zu verringern, verfolgen industrielle Hersteller verschiedene Ansatzpunkte dem entstehenden Polymerisationsschrumpungsstress zu begegnen.

4. Literaturübersicht

4.1. Entwicklung der Komposite

In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts standen Zahnmediziner für Füllungen im Frontzahnbereich Silikatzemente zur Verfügung. Diese waren aber weder genügend kantenstabil noch polierbar und konnten wegen ihren auftretenden Verfärbungen ästhetischen Ansprüchen nicht genügen. Zudem wirkten sie durch Abgabe von Säuren pulpentoxisch. Die Entwicklung der autopolymerisierenden Polyacrylate, vor allem des Polymethylmethacrylat, in den 1930er Jahren u.a. durch Walter Bauer/Otto Röhm kann als Geburtsstunde einer neuen Werkstoffklasse, die später Einzug in die Zahnmedizin halten soll, angesehen werden. Bis heute wird PMMA als Basis für Prothesen oder Aufbißschienen verwendet. Versuche dieses PMMA als Basis für Füllungsmaterialien zu verwenden scheiterten an dessen werkstoffkundlichen Eigenschaften. So machten es die geringe Abriebfestigkeit, die Farbinstabilität und die hohe Polymerisationsschrumpfung als zahnärztliches Restaurationsmittel unbrauchbar (Eames et al., 1974, Nuckles and Fingar, 1975). 1962 gelang Bowen durch die Herstellung des Bisphenol A-glycidyl methacrylat (Bis- GMA) und 1963 durch die Modifizierung mit gemahlenem Quarz, das mit einem „Haftvermittler“ überzogen war, die Grundlage moderner Komposite (Bayne, 2013). Durch die Einbindung von Füllstoffen in die

organische Matrix konnten unter anderem Verbesserungen hinsichtlich der Abrasionsbeständigkeit und Polymerisationsschrumpfung erzielt werden (Bowen, 1963). Seit über 50 Jahren wird nun an der Weiterentwicklung gearbeitet, um dem Behandler ein Material an die Hand zu geben mit dem er in der Lage ist Kavitäten möglichst naturgetreu zu restaurieren.

4.2. Zusammensetzung von Kompositen

Komposit leitet sich vom lateinischen componere (=zusammenfügen) ab. Dabei unterscheidet man eine anorganische Phase (Füllkörper) und eine organische Phase (Matrix). Die Füllkörper werden über eine Verbundschicht (Silan) durch chemische Bindungen in die Matrix eingebunden. Die Zusammensetzung dieser Bestandteile beeinflusst die Eigenschaften der Komposite.

4.2.1. Organische Phase

Die organische Phase setzt sich aus Monomeren, Initiatoren, Farbstoffen, Stabilisatoren und weiteren Zusätzen zusammen. Hauptbestandteile der Matrix sind multifunktionelle Methacrylate. Diese können mit der Grundformel MA- R- MA vereinfacht dargestellt werden. R bezeichnet ein Molekülskelett und MA stellt die funktionellen Methacrylsäureesterreste dar, die für die Polymerbildung wichtig sind. Das meistverwendete Monomer ist das Bis- GMA (Bisphenol A-Glycidylmethacrylat, MW = 512 g/mol). Daneben findet auch das Urethandimethacrylat (UDMA, MW = 470 g/mol) oder das Bis-EMA (Bisphenol A-Diethylmethacrylat, MW = 540 g/mol) Verwendung. Die Länge des verwendeten Molekülskelettes beeinflusst u.a. die Viskosität der Komposite (Ilie & Hickel, 2011). So erhöht sich mit der Größe des Monomermoleküls die Viskosität der Matrix. Um Composite mit einem annehmbaren Anteil an Füllerstoffen verarbeitbar zu machen und eine höhere Konversionsrate zu erzielen, werden Komonomere wie das Triethylen-Glycol-Dimethacrylat (TEGDMA, MW= 286 g/mol) oder das Ethylen-Glycol-Dimethacrylat (EGDMA, MW= 198 g/mol) herangezogen um die Viskosität der Komposite zu beeinflussen (Peutzfeldt, 1997). Mit vermehrter Zugabe dieser Ko-monomere

verschlechtern sich aber wiederum die mechanischen Eigenschaften und die Farbstabilität (Gajewski, et al., 2012). Folgende Abbildung zeigt die Struktur der gebräuchlichsten Monomere.

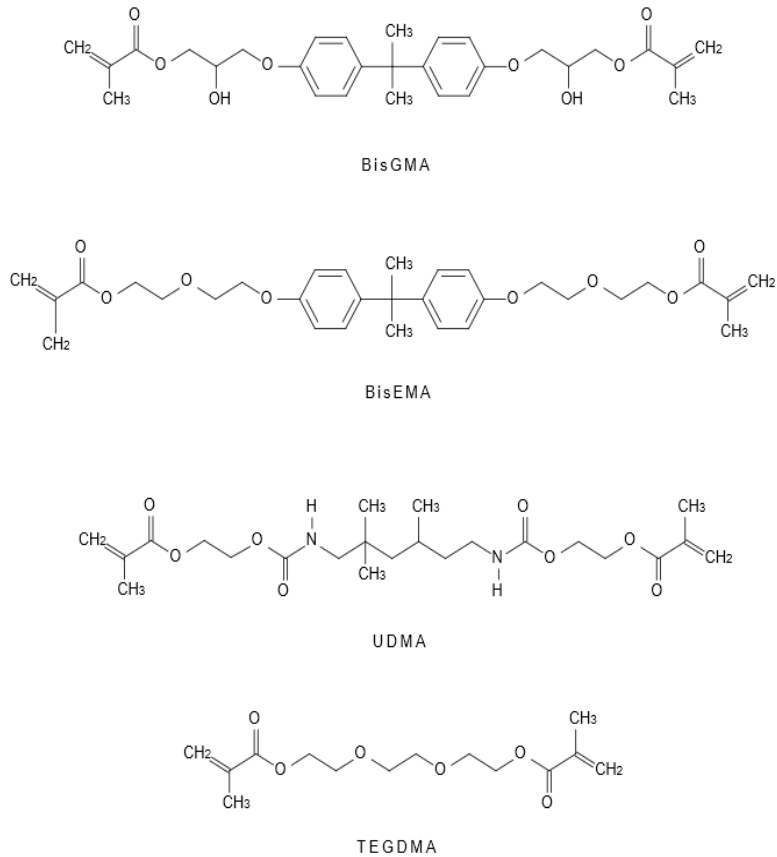


Abbildung 1: Strukturformeln der Monomere BisGMA, BisEMA, UDMA und TEGDMA, (Gajewski, et al., 2012) modifiziert

Initiatoren werden jene Stoffe genannt, die durch chemische oder physikalische Aktivierung in Radikale zerfallen und mit den funktionellen Doppelbindungen der Monomere reagieren, welche dadurch Polymerketten bilden. Diesen Prozess beschreibt die Polymerisationsreaktion. Die Beigabe von unterschiedlichen Farbstoffen ermöglicht die Produktion von Kompositen in verschiedenen Farbabstufungen, welche eine ästhetische, zahnähnliche Restauration möglich machen. Stabilisatoren wie z.B. Hydrochinomonomethylether erhöhen die Lagerfähigkeit, da sie die vorzeitige

Polymerisation verhindern, indem sie freigewordene Radikale binden. Weitere Zusätze können Weichmacher, Lichtschutzmittel und optische Aufheller sein (Hellwig, et al., 2007).

4.2.2 Anorganische Phase

Zur Verbesserung der Materialeigenschaften der Komposite werden Füllkörper aus Quarz, Glas, Keramik oder Präpolymerisaten beigemischt. Diese beeinflussen je nach Größe, Verteilung und Form die mechanischen und physikalischen Parameter der Komposite. So sinkt mit Erhöhung des Füllkörpergehaltes die Polymerisationsschrumpfung, die Wasseraufnahme und der thermische Expansionskoeffizient (Puckett, et al., 2007). Weiterhin steigt mit einem höheren Fülleranteil neben dem Elastizitätsmodul, die Druck-, Biege-, Zug-, und Abrasionsfestigkeit (Li, et al., 1985).

Komposite lassen sich anhand der Viskosität unterteilen. So unterscheidet man zwischen hochviskösen, stopfbaren (Condensables) Kompositen mit einem hohem Füllkörpergehalt und jenen niedrigviskösen, fließfähigen (Flowables) mit reduziertem Anteil an Füllern (Ferracane, 2011). Condensables werden bevorzugt bei größeren Kavitäten, vor allem im kaulasttragenden Seitenzahnbereich herangezogen. Hingegen verwendet man Flowables für kleinere Füllungen, wie etwa bei einer erweiterten Fissurenversiegelungen.

Unter Berücksichtigung der Größe der Füllkörper erfolgt eine Unterteilung in Makro-, Mikro-, Hybrid- oder Nanofüller. Makrofüller weisen eine Teilchengröße von 0,1 bis 100 μm , bei einer durchschnittlichen Größe von 5 bis 10 μm , auf. Der Füllergehalt beträgt bis zu 75 Gew.-%. Diese konventionellen Makrofüller finden heutzutage kaum mehr Verwendung. Durch den Härteunterschied von Matrix und Füllern kommt es bei gleichzeitiger Schwächung der Verbundphase zu einem Herausbrechen der Füller. Dies bedingt die schlechte Polierbarkeit dieser Kompositklasse. Die Oberflächenrauigkeit begünstigt zudem die Plaqueanlagerung. Als Folge des Herauslösen von Füllern führt die so zur Mundhöhle exponierte weiche Matrixfläche zu einer größeren Abrasion und somit zu höherem Verschleiß. Mikrofüller bestehen aus Siliziumdioxid und

besitzen eine Partikelgröße von 0,007 bis 0,04 μm . Die durchschnittliche Größe beträgt 0,05 μm . Durch die große spezifische Oberfläche dieser Füller, erhöht sich die Viskosität mit ansteigendem Füllergehalt sehr schnell. So lassen sich bei homogenen Mikrofüllerkompositen etwa 50 % Füllstoffgehalt erreichen. Davon zu unterscheiden sind die inhomogenen Mikrofüllerkomposite. Um den Füllstoffgehalt zu erhöhen setzt man gemahlene Vorpolymerisate zu. Dies ermöglicht die Erhöhung des Füllstoffgehalts auf 70 bis 80 %, ohne dass das Material zu zähflüssig wird. Da die Mikrofüller kleiner sind als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, behalten diese Komposite ihren Glanz nach der Politur. Durch den hohen Matrixanteil bei homogenen Mikrofüllern kommt es zur vermehrten Polymerisationsschrumpfung. Wegen weiteren negativen physikalischen Eigenschaften, wie die geringere Biegefestigkeit, Vickershärte und E-Modul sind diese Komposite im Seitenzahnbereich weniger geeignet. Hybridkomposite finden heutzutage am meisten Verwendung. Sie verbinden die positiven Eigenschaften beider bisher beschriebenen Kompositarten. Hybridkomposite bestehen zu etwa 85 % aus Makrofüllern und 15 % aus Mikrofüllern. Der Füllstoffgehalt erreicht hier etwa 90 %. Wegen der hervorragenden physikalischen Eigenschaften dieser Kompositklasse finden diese sowohl im Front- als auch im Seitenzahnbereich Anwendung. Eine Unterteilung innerhalb der Hybridkomposite ist die Einteilung nach der mittleren Korngröße in Feinpartikelhybrid (<5 μm Korngröße), Feinstpartikelhybrid (<3 μm Korngröße) und Submikrometerhybrid (<1 μm Korngröße). Die Abgrenzung zu Nanohybridkompositen verläuft schleichend (Hellwig, et al., 2007).

4.2.3. Verbundphase

Zur chemischen Einbindung der hydrophilen Füllkörper in die hydrophobe Matrix wird ein Haftvermittler benötigt. Dafür wird in der Regel 3-Methacryloyloxypropyltrimetoxisilan verwendet. Dieses Silan besitzt einen hydrophilen Molekülanteil der über eine hydrolyisierbare Siliziumverbindung mit der Oberfläche der Füllkörper reagiert.

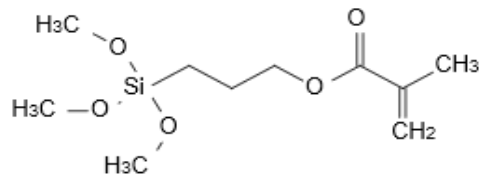


Abbildung 2: Strukturformel des 3-Methacryloyloxypropyltrimetoxisilan

Es kommt so zu einer Hydrophobierung des Füllstoffes. Über den Methacrylsäurerest des Silans wird der Verbund zur organischen Matrix hergestellt (Rosentritt et al., 2018). Durch die chemische Einbindung der Füllkörper erhöhen sich die mechanischen Werte, wie zum Beispiel die Biegefestigkeit, die Druckfestigkeit oder die Vickershärte. Speichel oder saure Nahrungsbestandteile können durch hydrolytische Spaltung der Siliziumverbindung (saure Hydrolyse) zu einer Desintegration der Füllkörper im Matrixverbund führen. Dadurch können sich Füllkörper an der Oberfläche lösen. Dies hat negative Auswirkungen auf die Widerstandsfähigkeit und führt zu höherem Verschleiß der Komposite (Hellwig, et al., 2007).

4.3. Polymerisationsreaktion

Die Monomere der organischen Phase verbinden sich unter Aufspaltung von Doppelbindungen zu einem Polymer. Dafür werden bei der radikalischen Polymerisation Initiatormoleküle wie das Benzoylperoxid durch Energiezufuhr, z.B. Licht, in freie Radikale gespalten.

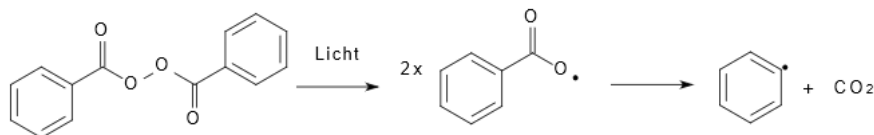


Abbildung 3: Bildung von Initiatormolekülen durch Zerfall des Benzoylperoxid

Diese Radikale besitzen ein freies Elektronenpaar und greifen an den Doppelbindungen der Monomere an, wobei ein wachstumsfähiges Primärradikal mit einem aktiven Zentrum entsteht (Roulet, 1987). An dieses aktive Zentrum werden in der weiteren Polymerisationsreaktion, während der Wachstumsphase, weitere Monomere durch Aufspaltung der Doppelbindungen und Übertragung des freien Elektrons angelagert. So wachsen diese Moleküle bis es zum Abbruch der Reaktion durch die Anlagerung eines weiteren aktiven Zentrums (Rekombination) oder durch die Bildung einer weiteren Doppelbindung innerhalb des Moleküls (Disproportionierung) kommt (Rosentritt et al., 2018). Um eine unerwünschte Polymerisationsreaktion während der Lagerzeit zu verhindern werden Stabilisatoren beigemischt, welche spontan entstehende Radikale binden und eine vorzeitige Polymerisation verhindern.

Startreaktion

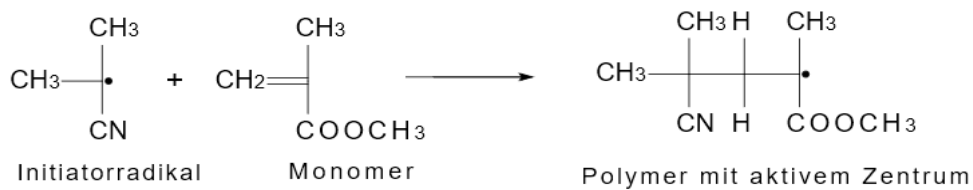
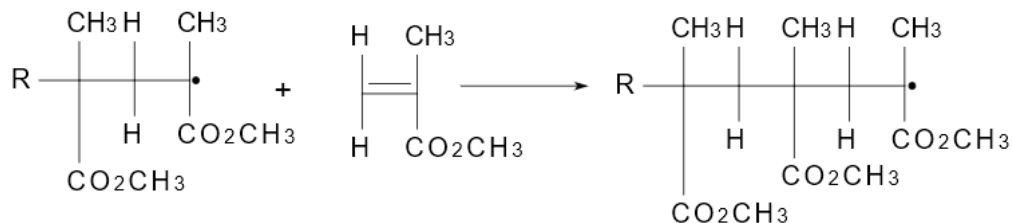


Abbildung 4: Startreaktion der radikalischen Polymerisation

Abbildungen 4-6 zeigen die ablaufenden Reaktionen der radikalischen Polymerisation.

Kettenwachstum



Reduktion des intermolekularen Abstandes in der Wachstumsphase

Abbildung 5: Verknüpfung der Monomere in der Wachstumsphase

Abbruchreaktionen

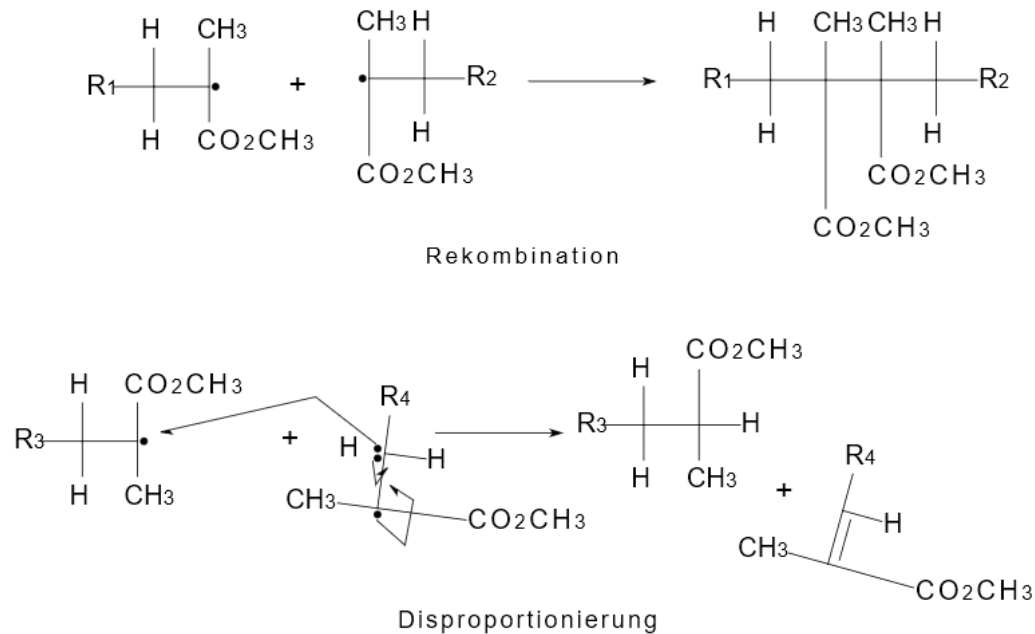


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Rekombination und der Disproportionierung

4.4. Polymerisationsschrumpfung

Während der Polymerisation der Komposite kommt es wegen des Gehalts an polymerisierbaren Monomeren zu einer Volumenkontraktion. Dabei bedingt die Vernetzung der Monomere zu Polymeren eine Verringerung des intermolekularen Abstandes von 4 Å auf 1,9 Å. Die Bildung von kovalenten Bindungen zwischen den Monomeren während der Wachstumsphase zeichnet sich für die Schrumpfung verantwortlich (Roulet, 1987). Der Grad der Polymerisationsschrumpfung ist abhängig von der Art der verwendeten Monomeren. So führen Monomere mit einer höheren Molmasse zu einer geringeren Schrumpfung (Rosentritt et al., 2018). Des Weiteren kann durch eine Erhöhung des Füllergehaltes das Ausmaß der Schrumpfung positiv beeinflusst werden (Braga, et al., 2005). Die Polymerisationsschrumpfung lässt sich in einen Prä-gel und Post-gel Zustand unterteilen (Sakaguchi, et al., 1992). In der Prä-gel-Phase kann zu Beginn der Polymerisation ungebundenes Material nachfließen und so einen Teil der Schrumpfung kompensieren (Davidson & Feilzer, 1997). Mit zunehmendem Grad der Vernetzung der

organischen Matrix ist dies nicht mehr möglich. Der Gel-punkt beschreibt den Übergang eines plastisch-viskösen Zustandes zu einem starr-elastischen. In der Post-Gel Phase kommt es dann zum Aufbau von Spannungen, da durch die zunehmende Konversionsrate eine Neuordnung der Moleküle oder ein Nachfließen (Flow) von Material nicht mehr möglich ist (Davidson, et al., 1984).

4.5. Polymerisationsschrumpungsstress

Ungebundenes Komposit schrumpft während der Polymerisation zur eigenen Mitte hin, während Komposit, das an Flächen gebunden ist, in Richtung dieser Flächen hin schrumpft. Der C-Faktor (Configuration-Factor) beschreibt das Verhältnis von gebundener zu ungebundener Fläche. In der Praxis ist das das Verhältnis der adhäsiv an der Zahnhartsubstanz befestigten Flächen zu den freien, nicht befestigten Flächen (Feilzer, et al., 1987). Bei Kavitätenformen, die einen hohen C-Faktor aufweisen, steht weniger freies Material zur Verfügung, welches durch den Flow zur initialen Kompensation der Schrumpfung verwendet werden kann. Spannungen innerhalb des Komposits, die sich vor allem in der Post-Gel-Phase aufbauen, üben Belastungen auf die Integrität des Haftverbundes aus. Das Ausmaß dieser Belastung hängt von verschiedenen Faktoren, wie der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit (Bicalho, et al., 2015) oder dem Belichtungsprotokoll ab (Clifford, et al., 2009). Dieser Polymerisationsschrumpungsstress gefährdet den Erfolg der Kompositrestauration, da es zur Ablösung des Haftverbundes und zur Bildung von Randspalten kommen kann. So wurde bei Kompositen mit höherer Schrumpfkraft vermehrt Spaltbildung beobachtet (Ferracane & Mitchem, 2003). Ebenso wurde gezeigt, dass hohe Schrumpfungsspannungen die Haftkraft des Komposits an der Zahnhartsubstanz negativ beeinflussen (Ilie, et al., 2006). Übertrifft die Schrumpfkraft die Haftkraft des Komposit-Zahnhartsubstanz-Verbundes, bilden sich Spalten, die das Auftreten von postoperativen Hypersensibilitäten und Sekundärkaries begünstigen (Brannstrom et al., 1984, Eick and Welch, 1986). Frakturen innerhalb der Kompositfüllung sind eine weitere Ursache für das Versagen der Restauration (Brunthaler, et al., 2003).

Kann das Bonding der Schrumpfkraft standhalten, können Höckerdeformationen (Alomari, et al., 2001) oder Schmelzsprünge/-frakturen entstehen (Jörgensen, et al., 1975). Obwohl kein direkter Beweis für den Zusammenhang von entstehendem Polymerisationsschrumpfstress und dem klinischen Versagen einer Restauration vorhanden ist, kann aus einer Vielzahl von In-Vitro Studien geschlossen werden, dass dieser Zusammenhang besteht und klinisch relevant ist (Ferracane & Hilton, 2016)

4.6. Methoden der Messung des Polymerisationsschrumpfstresses

In der Literatur sind einige Verfahren zur Messung der Polymerisationsschrumpfungsspannung beschrieben. Den mechanischen Methoden (Tensilometer, Stress-Strain-Analyzer, Bioman- Instrument, Messung in einer Universal-Prüfmaschine) liegt dasselbe Prinzip der Spannungsmessung mittels einer Lastmessdose zugrunde. Der Versuchsaufbau der einzelnen Apparaturen unterscheidet sich dennoch, teils auch von Autor zu Autor. Daneben werden Untersuchungen auch mit Hilfe von elektrischen Dehnungsmessstreifen, der Spannungsoptik und der Finite-Element Methode durchgeführt. Im Folgenden sollen die verschiedenen Methoden kurz vorgestellt und diskutiert werden.

Tensilometer: 1987 bestimmten Davidson, de Gee und Feilzer die bei der Polymerisation auftretenden Spannungen mit einem sogenannten 'Tensilometer'. Die Anordnung besteht aus 2 identischen, gegenüberliegenden, parallelen Stahlscheiben, von denen eine mit einer Lastmessdose und die andere mit dem Tragarm eines Tensiometers verbunden ist. Selbsthärtende Kompositproben wurden zwischen die silanisierten Scheiben platziert und auftretende Spannungen mit der Lastmessdose gemessen. Jegliche Veränderungen des Abstands der Stahlscheiben zueinander wurde durch einen Wegaufnehmer registriert und die ursprüngliche Entfernung wiederhergestellt. Durch Veränderung der Scheibendurchmesser oder der Entfernung dieser zueinander konnten verschiedene C-Faktoren ($C = d / 2h$; C = C-Faktor, d =

Scheibendurchmesser, h = Höhe) berücksichtigt werden. Die Kontrolle des Abstandes der Probenträger zueinander verringert den Effekt der Nachgiebigkeit des Messsystems auf die Ergebnisse, welcher dadurch aber nicht ganz ausgeschlossen werden kann (Feilzer, et al., 1987).

Stress Strain Analyzer: Der von Dullin 1999 entwickelte Stress Strain Analyzer wird in der Literatur von mehreren Autoren (Chen et al., 2003, Cadenaro et al., 2008, Marchesi et al., 2010) zur Bestimmung der Polymerisationsspannung eingesetzt. Der Messaufbau besteht aus 2 gegenüberliegenden, identischen, parallelen Aluminium-Stützen, wobei einer mit einer Lastmessdose der andere mit einer Piezostelleinheit verbunden ist. Um den Verbund der Probenkörper mit den Aluminiumhalterungen zu gewährleisten, wird diese mit dem Rocatec-Verfahren und einer Silanschicht vorbehandelt. Eine Plastikschale, die mit einer dünnen Teflonfolie ausgelegt ist, wird zwischen die Aluminiumstützen platziert und formt so einen Probenraum von 4 mm(L)x 4 mm(B) x 2 mm(H). Die Kompositproben werden in den Probenraum verbracht und nach Entfernung von Überschüssen mit einer Matrize bedeckt und für 40 sec polymerisiert. Ein mit dem Aufbau verbundener Computer zeichnet die bei der Polymerisation auftretenden Kräfte kontinuierlich auf. Der erzeugte Schrumpfungstress wird durch den Quotient aus der gemessenen Kraft und der gebondeten Fläche bestimmt. Als Problem bei dieser Methode wird die Nachgiebigkeit des Messsystems als solches betrachtet. Sobald sich die Bauteile der Messvorrichtung im Zuge der Polymerisationsschrumpfung aufeinander zu bewegen, können die Ergebnisse verfälscht werden. Die bei diesem Aufbau verwendete Piezostelleinheit ist in der Lage auf Veränderungen des Abstandes der Halterungen zu reagieren und so möglichst konstant zu halten. H.Y. Chen et al. konnten dennoch 2003 keinen Unterschied in den erzielten Mittelwerten mit und ohne Verwendung der Stelleinheit feststellen, was auf den starren Versuchsaufbau zurückgeführt wurde.

Bioman-Instrument: Das Bioman-Instrument wurde an der Universität von Manchester entwickelt und zur Messung der Polymerisationsschrumpfungsspannung unter anderem von Watts (Watts & Satterthwaite, 2008) verwendet.

Der Messaufbau besteht aus einer 2 cm dicken Basisplatte aus rostfreiem Stahl auf der ein Ausleger befestigt wird, an dessen freiem Ende einen Differentialtransformator angebracht wurde, der einen Belastungsstab aus Stahl hält. Unterhalb des Stahlstabes wird eine 3 mm dicke Glasplatte angebracht, die zur Beladung mit einer Kompositprobe entfernt werden kann. Der Abstand dieser beiden Materialien bestimmt sogleich die Höhe des Prüfkörpers. Sowohl der Stahlstab, als auch die Glasplatte wurden sandgestrahlt, um die Retention des Komposits zu erhöhen. Eine Lichtquelle zur Polymerisation wurde unterhalb der Glasplatte befestigt. Ein angeschlossener Computer zeichnet die Signale des Differentialtransformators während der Lichtpolymerisation kontinuierlich auf. Die Autoren erhielten reproduzierbare Ergebnisse deren Werte, denen früherer Studien entsprachen. Das Bioman-Instrument bietet die Möglichkeit Stressmessungen schnell und, durch Alteration des Durchmessers der Stahlstäbe, unter Berücksichtigung verschiedener C-Faktoren durchzuführen. Dennoch kann auch hier die Compliance des Systems den Erfolg der Messungen negativ beeinflussen.

Elektrische Dehnungsmessstreifen: Sakaguchi et al. nahmen 1992 Messungen mit elektrischen Dehnungsmessstreifen vor. Dafür verwendeten sie einen Methylmethacrylatring (innerer Durchmesser: 6,5 mm, äußerer Durchmesser: 9,0 mm, Höhe: 2,0 mm), an dessen Außenfläche ein Dehnungsmessstreifen angebracht wurde. Die innere Fläche des Ringes wurde mit Chloroform konditioniert und mit einem Bond behandelt. Eine Kompositprobe wurde in den Ring verbracht, der auf einer mit Vaseline benetzten Glasplatte lag. Ein zweiter Dehnungsmessstreifen wurde auf die Oberfläche des Komposits platziert und beide mit einem Signaleingabegerät verbunden. Während die Proben lichtgehärtet wurden, konnten die Messungen der Verformung kontinuierlich vorgenommen werden und hielten darüber hinaus 14min an, bis sich ein konstanter Wert einstellte. Spannungen als Resultat der Polymerisationsschrumpfung konnten nach dem Gesetz von Hooke durch Multiplikation des Verformungswertes des Acrylringes und dem Wert des E-Moduls berechnet werden (Sakaguchi, et al., 1992).

Spannungsoptische Analyse: Mit dieser Methode können Spannungsverteilungen in lichtdurchlässigen Körpern mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops untersucht werden. Durch die Anordnung von hellen und dunklen Streifen in polarisiertem Licht können Rückschlüsse auf die Größe und Verteilung von mechanischen Spannungen an allen Stellen des Prüfkörpers gezogen werden. Von Interesse sind hierbei erscheinende Isochromaten (Linien konstanter Spannungsdifferenz) und Isoklinen (Spannungstrajektoren). Kinomoto Y. und Torii M. prüften 1998 mit diesem Verfahren die Spannungen, die in Komposit nach Lichtpolymerisation auftreten. Hierfür wurden Kavitäten in Rinderzähnen und Kunststoffblöcken der Größe 5 mm(L) x 2 mm(B) x 2 mm(H) angelegt. Die Kavitäten der Rinderzähne wurden für 30 Sekunden mit 40-%iger Phosphorsäure behandelt, mit Wasserspray gesäubert und getrocknet. Anschließend wurden beide Kavitäten mit Bond behandelt, das Komposit eingebracht, mit einem Celluloidstreifen abgedeckt und lichtgehärtet. Nach 30 minütiger Lagerung in 37°C warmen Wasser wurden mit einer wassergekühlten, diamantbesetzten Säge 2 mm dicke Querschnitte der Kavität hergestellt und danach poliert. Mit Hilfe von Eichmaßnahmen wurden die Isochromaten und Isoklinen, deren Darstellung mit einem Polarisationsmikroskop erzielt und auf Schwarz-Weiß bzw. Farbfilm festgehalten wurde, ausgewertet und die vorliegenden Spannungen bestimmt. Als Nachteil kann die Tatsache betrachtet werden, dass nur ein Teil der Kompositprobe untersucht werden kann. Ebenso können Artefakte, die durch den Herstellungsprozess der Querschnitte entstehen können, das Ergebnis beeinträchtigen (Kinomoto & Torii, 1998).

Finite-Element-Methode: Die Finite-Elemente-Methode wurde zuerst in den 1950er Jahren zur Berechnung der Flügelstruktur von der Luftfahrtindustrie eingesetzt. Schnell erkannten auch andere Industriezweige den Wert dieser Methode durch Simulation das Verhalten von Körpern vorherzusagen. Dabei handelt es sich um ein numerisches Verfahren zur Lösung von Differentialgleichungen. Ein Körper wird in endliche (finite) Teilgebiete (Elemente) unterteilt und innerhalb dieser Elemente Ansatzfunktionen definiert. Mit Hilfe von speziellen Computerprogrammen kann das Verhalten des Körpers

unter Berücksichtigung physikalischer Parameter simuliert werden. Eine genauere Behandlung dieses Gebietes würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen. Diese Methode wurde unter anderem von (Barink, et al., 2003) und (Li, et al., 2008) zur Untersuchung der Stressverteilung angewendet. Es kann hierbei nur eine Annäherung der Realität durch Simulation stattfinden, die ihre Limitation in der Feinheit der gewählten Elementmatrix und der Berücksichtigung verschiedener Parameter besitzt.

Universal-Prüfmaschine: Messungen der Polymerisationsschrumpfungsspannung werden auch mit Universal-Prüfmaschinen verschiedener Firmen durchgeführt. 2010 benutzten Marchesi et al. eine Maschine der Fa. Galdabini. Die Anordnung bestand aus 2 sandgestrahlten Zylinder (\varnothing 2 mm und 25 mm hoch) aus rostfreiem Stahl, von denen jeweils eine an die obere und eine an die untere Halterung der Prüfmaschine befestigt wurde. Diese wurden an den zugewandten Seiten mit Bond benetzt und dieses lichtgehärtet. Um den unteren Zylinder wurde dann eine PET- Folie gelegt und eine Kompositprobe darin platziert. Danach wurde der obere Zylinder abgesenkt und der Abstand zum unteren Zylinder auf 2 mm eingestellt. Ein Längen-Änderungs-Messgerät, das an den Zylindern angebracht wurde, bot die Möglichkeit den Abstand durch elektronisches Feedback konstant zu halten. Das Komposit wurde lichtgehärtet und eine Lastmessdose zeichnete die Kraft auf, die nötig war die Höhe des Prüfkörpers konstant zu halten. Die Schrumpfungsspannung wurde sodann als die gemessene Kraft geteilt durch die gebondete Fläche berechnet (Marchesi, et al., 2010).

5. Fragestellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es eine geeignete Methode zu entwickeln, mit der es möglich ist, die auftretenden Spannungen während der Kompositpolymerisation aufzuzeichnen und verschiedene handelsübliche Kompositmaterialien auf deren Polymerisationsschrumpfungsspannung hin zu testen.

Als Arbeitshypothese wurde formuliert, dass das Komposit Tetric EvoCeram Bulk Fill geringere Spannungskräfte entwickelt, als konventionelle Komposite.

6. Material und Methode

6.1. Kompositmaterialien

Es wurden 11 Kompositmaterialien getestet, wovon 10 als Condensables bezeichnet werden können. Nur das hochvisköse Komposit SDR bedarf intraoral einer Deckschicht, da es sonst nicht genügend abrasionsstabil wäre. Tetric Evo Ceram Bulk Fill kann laut Herstellerangaben in 4 mm großen Inkrementen verwendet werden. Im folgendem sollen die untersuchten Materialien kurz zusammengefasst vorgestellt werden.

a, **Ceram X Mono® (Dentsply, Konstanz)**: Ceram X ist ein lichthärtendes, röntgenopakes nanokeramisches Füllungsmaterial. Barium-Aluminium-Borosilikat-Gläser (1,1-1.5 µm) werden als Füllstoffe mit Methacrylatfunktionalisierten Siliziumdioxid-Nanofüller (10 nm) und Nanopartikel (2,3 nm) kombiniert. 76 Gew.-% bzw. 57 Vol.-% werden als Füllstoffgehalt angegeben. Als Matrix dienen Dimethacrylate und methacrylat-modifiziertes Polysiloxan. (Dentsply DeTrey GmbH, 2014)

b, **Clearfil Majesty Esthetic® (Kuraray, Japan)**: Clearfil Majesty Esthetic ist ein lichthärtendes, röntgenopakes Feinstpartikelkomposit, das besonders für den Frontzahnbereich geeignet ist. Bariumgläser und organische Vorpolymerisate kommen als Füllstoffe vor. Die mittlere Größe der Füllkörper beträgt 0.7 µm. Der Füllgehalt liegt bei 78 Gew.-% bzw. 66 Vol.-%. Die organische Matrix besteht aus Bis-GMA und aromatischen Dimethacrylaten. (Kuraray Noritake Dental Inc., 2011)

c, **Clearfil Majesty Posterior® (Kuraray, Japan)**: Clearfil Majesty Posterior ist ein lichthärtendes, röntgenopakes Komposit, das besonders für den kaulasttragenden Seitenzahnbereich geeignet ist. Silanisierte Glaskeramikkfüller (1,5 µm) und Aluminiumoxidpartikel (20 nm) werden als Füllstoffe verwendet. Der Füllstoffgehalt beträgt 92 Gew.-% (82 Vol.-%). Als Matrix kommen neben Bis-GMA, aromatische Dimethacrylate und TEGDMA vor. (Kuraray Noritake Dental Inc., 2011)

d, **Estelite Sigma Quick® (Tokuyama, Japan)**: Estelite Σ Quick ist ein lichthärtendes, röntgenopakes Kompositharz mit einem Füllkörper im Submikrometerbereich. Sphärisches Siliziumdioxid und Zirkoniumdioxid (mittlere Partikelgröße: 0,2 µm, Partikelgrößenbereich: 0,1 bis 0,3 µm) werden als Füllkörper verwendet. Der Füllergehalt beträgt 82 Gew.-% (71 Vol.-%). Die Monomermatrix enthält Bis-GMA und Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA). (Tokuyama Dental Corporation, 2011)

e, **Filtek Supreme XTE® (3M ESPE, Seefeld)**: Filtek Supreme XTE ist ein lichthärtendes, röntgenopakes Nanokomposit. Als Füllstoffe werden einzelne Silizium und Zirkoniumpartikel (4-11 nm) und Cluster in einer Größe von 0,6-10 µm verwendet. Der Füllgehalt des Füllmaterials entspricht 78,5 Gew.-%, bzw. 63,3 Vol.-%. Die Monomermatrix besteht aus Bis-GMA, UDMA, TEGDMA, Bis-EMA(6) und PEGDMA. (3M Espe, 2010)

f, **Grandio SO® (Voco, Cuxhafen)**: Grandio SO ist ein lichthärtendes, röntgenopakes Nano-Hybrid Komposit. Als Füllstoffe werden Glaskeramikkfüller mit einer mittleren Partikelgröße von 1 µm und funktionalisierte Siliziumdioxid Nanopartikel mit einer Größe von 20- 40 nm verwendet. Der Füllgehalt beträgt 89 Gew.-% (73 Vol.-%). Die Monomermatrix besteht aus Bis-GMA, Bis-EMA und TEGDMA. (VOCO GmbH, 2010)

g, **Kalore® (GC, Japan)**: Kalore ist ein lichthärtendes, röntgenopakes NanoHybrid- Komposit. Als Füllstoffe werden 17 µm große Vorpolymerisate aus

Strontiumglas (400 nm) und Lanthanoid Fluorid (100 nm), 700 nm große Strontiumglas und Fluoraluminiumsilikatglas- Teilchen und 16 nm große monodisperse Siliziumdioxid Partikel verwendet. Der Füllstoffgehalt beträgt 82 Gew-%. Die Matrix besteht aus Urethandimethacrylat (UDMA), Dimethacrylat-Comonomern und dem eigens entwickelten DX- 511 Monomer. Auf die Verwendung von Bis-GMA wurde verzichtet. (GC Europe, 2007)

h, **SDR® (Dentsply, Konstanz)**: SDR ist ein lichthärtendes, röntgenopakes, "fließfähiges" Komposit. Zum Einsatz kommt es als Unterfüllungsmaterial bei Klasse I und II Kavitäten. Als Füllstoffe werden 4 µm große Barium- und Strontium- aluminofluorosilikat-Gläser verwendet. Der Füllergehalt beträgt 68 Gew.-%, bzw. 45 Vol.-%. Als Matrix dienen modifiziertes Urethandimethacrylat (UDMA), ethoxylated Bisphenol- ADimethacrylat (EBPADMA) und Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA). (Dentsply DeTrey GmbH, 2009)

i, **Tetric EvoCeram® (Ivoclar Vivadent, Lichtenstein)**: Tetric EvoCeram ist ein lichthärtendes, röntgenopakes Nanohybridkomposit für die Füllungstherapie. Als Füllkörper werden Bariumglas, Ytterbiumtrifluorid, Mischoxid und Präpolymerisate verwendet. Die Partikelgrößen liegen zwischen 40 nm und 3000 nm bei einer mittleren Größe von 550 nm. Der Füllstoffgehalt beträgt 76 Gew.-% bzw. 55 Vol.-%. Die Monomermatrix besteht aus Bis- GMA, UDMA und ethoxyliertem Bis- EMA. (Ivoclar Vivadent AG, 2010)

j, **Tetric EvoCeram Bulkfill® (Ivoclar Vivadent, Lichtenstein)**: Die Monomermatrix besteht aus Dimethacrylaten (20–21 Gew-%). Die Füllstoffe bestehen aus Bariumglas, Ytterbiumtrifluorid, Mischoxid und Copolymer (79-81 Gew-%). Zusätzlich enthalten sind Additive, Initiatoren, Stabilisatoren und Pigmente (<1.0 Gew-%). Der Gesamtgehalt an anorganischem Füller beträgt 76–77 Gew-% bzw. 53–54 Vol-%. Die Partikelgröße der anorganischen Füllstoffe liegt zwischen 40 nm und 3 µm. (Ivoclar Vivadent AG, 2010)

k, **Venus Diamond® (Heraeus, Dormagen)**: Venus Diamond von Heraeus ist ein lighthärtendes, röntgenopakes, universelles Nanohybridkomposit. Als Füllkörper werden Barium-Aluminium-Fluorid-Glas (20 µm) und diskrete Siliziumoxidpartikel (5nm) verwendet. Der Füllergehalt liegt bei 78 Gew.-% bzw. 64 Vol.-%. Die Matrix besteht aus TCD-DI-HEA und UDMA. (Kulzer GmbH, 2012)

Folgende Tabelle 1 zeigt die verwendeten Materialien laut Herstellerangaben in der Übersicht. Abbildung 7 stellt die Füllstoffanteile in Gew.% und Vol.% gegenüber.

Produkt	Füllkörper	Füllkörpergröße	Füllstoffgehalt	Matrixbestandteile
Ceram X Mono (Dentsply)	Barium- Aluminium-Boro-Silikat, Funktionalisierte Siliziumdioxid-Nanfüller/-partikel	1,1- 1,5µm 10nm 2,3nm	76 Gew.% 57 Vol.%	Dimethacrylate, Methacrylat-modifiziertes Polysiloxan
Clearfil Esthetic (Kuraray)	Barium-Gläser, organische Vorpolymerisate	0,7µm (mittlere Größe)	78 Gew.% 66 Vol.%	Aromatische Dimethacrylate, Bis-GMA
Clearfil Posterior (Kuraray)	Silanisierte Glaskeramikfüller, Aluminiumoxid-Partikel	1,5µm 20nm	92 Gew.% 82 Vol.%	Aromatische Dimethacrylate, Bis- GMA, TEGDMA
Estelite Sigma (Tokuyama)	Sphärisches Siliziumdioxid, Aluminiumdioxid	0,2µm	82 Gew.% 71 Vol.%	Bis- GMA, TEGDMA
Filtek Supreme (3M ESPE)	Silizium- und Zirkonium- Cluster/-partikel	0,6- 10µm 4- 11nm	78,5 Gew.% 63,3 Vol.%	UDMA, Bis- GMA, Bis- EMA, TEGDMA, PEGDMA
Grandio SO (Voco)	Glaskeramikfüller, funktionalisierte Siliziumdioxid-partikel	1µm 20- 40nm	89 Gew.% 73 Vol.%	Bis- GMA, Bis- EMA, TEGDMA
Kalore (GC)	Vorpolymerisate aus Strontiumglas und Lanthanoid, Strontiumglas, Fluoraluminium-silikat, monodisperses Siliziumdioxid	17µm 0,7µm 16nm	82 Gew.% 69 Vol.%	UDMA, Dimethacrylat-Comonomere, DX- 511
SDR (Dentsply)	Barium- und Strontium-aluminiofluoro-silikat	4µm	68 Gew.% 45 Vol.%	UDMA, EBPADMA, TEGDMA
Tetric Evo Ceram (Ivoclar Vivadent)	Bariumglas, Ytterbium-trifluorid, Mischoxid, Vorpolymerisate	40nm - 3000nm Mittlere Partikelgröße: 550nm	76 Gew.% 55 Vol.%	UDMA, Bis- GMA, ethoxyliertes Bis- EMA
Venus Diamond (Heraeus)	Barium-Aluminium-Fluorid-Gläser, Siliziumoxid-partikel	20µm 5nm	78 Gew.% 64 Vol.%	UDMA, TCD- DI- HEA
Tetric Evo Bulk Fill (Ivoclar Vivadent)	Bariumglas, Ytterbiumtri-fluorid, Mischoxid, Vorpolymer	40nm – 3000nm	77 Gew.% 54 Vol.%	UDMA, Bis- GMA, ethoxyliertes Bis- EMA

Tabelle 1: Auflistung der verwendeten Komposite

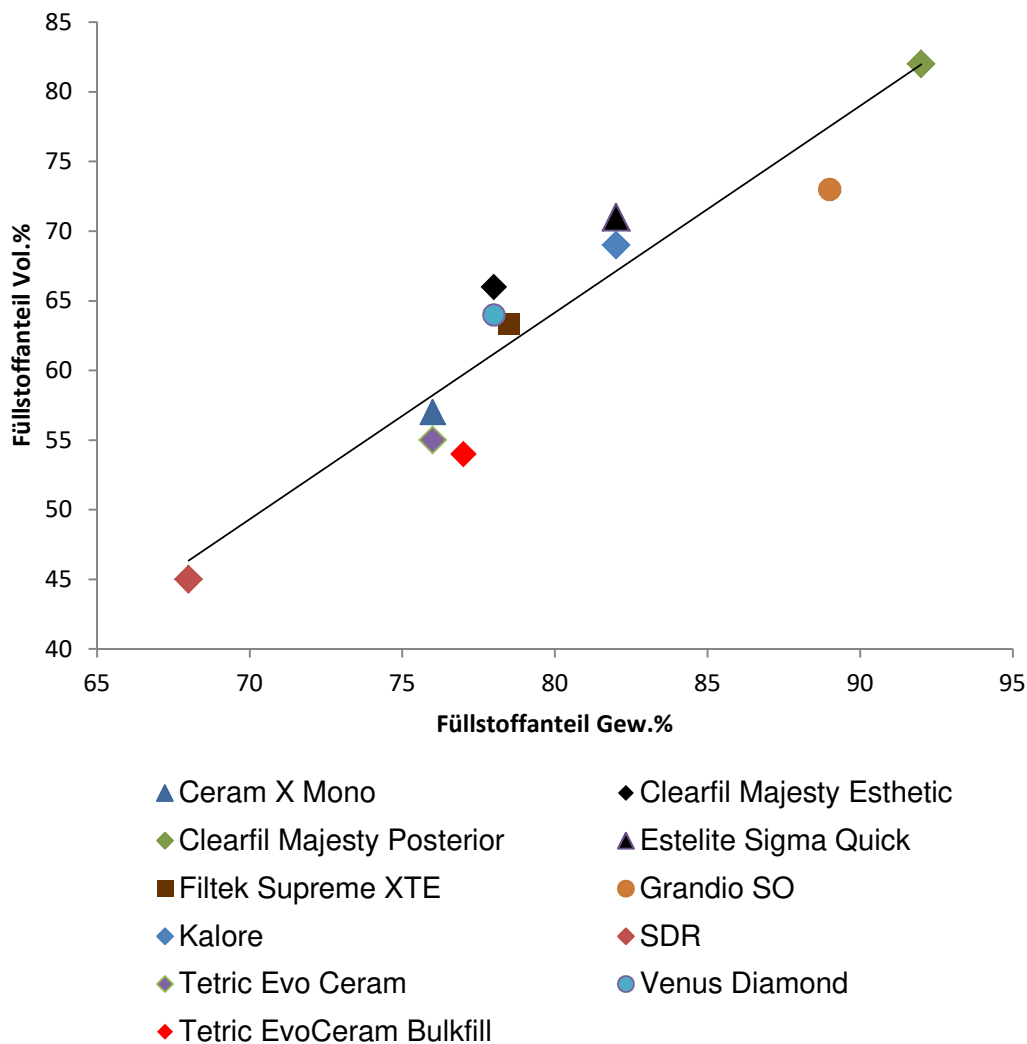


Abbildung 7: Grafik mit der Gegenüberstellung der Füllstoffanteile in Vol.% und Gew.%

6.2. Vergleich der Kompositmaterialien:

Wenn man die Füllungsmaterialien im Testfeld vergleichend betrachtet, fällt auf, dass die Hersteller auf unterschiedliche Art und Weise versuchen der Polymerisationsschrumpfung und/oder der Schrumpfungsspannung entgegen zu wirken. Vorpolymerisate, wie sie bei Tetric Evo Ceram /-Bulk Fill, Kalore und Clearfil Majesty Esthetic verwendet werden, sind bereits laborseitig polymerisierte und gemahlene Materialien. Somit kann ein Teil der Polymerisationsschrumpfung bereits außerhalb der Mundhöhle stattfinden. Durch den geringeren Anteil an Matrixmolekülen, die für die

Polymerisationsschrumpfung verantwortlich sind, konnte bei Grandio SO mit der Erhöhung des Füllergehalts (89 Gew.-%), durch die Integration von Nanopartikeln, eine Reduktion der Schrumpfung erzielt werden. Analog ist bei Clearfil Majesty Posterior der hohe Füllstoffgehalt von 92 Gew.-% Grundlage einer reduzierten Schrumpfung. Andere Materialien wie Venus Diamond, Ceram X Mono, Tetric Evo Ceram /-Bulk Fill, Kalore und Clearfil Majesty Esthetic werden ohne den Zusatz von TEGDMA in der Matrix hergestellt. TEGDMA, ein Matrixmolekül, das meist zur Einstellung der Viskosität zugefügt wird, ist der Matrixbestandteil mit dem kleinsten Molekulargewicht und besitzt, verglichen mit Bis-GMA und UDMA, die größte Polymerisationsschrumpfung. Die Matrix von Kalore beinhaltet das eigens entwickelte DX- 511, ein Molekül, das neben einem langen, starren Kern, flexible Arme besitzt, welche die Reaktivität des großen Monomers verbessern. Das Molekulargewicht von DX- 511 (Mw 895) ist zudem annähernd doppelt so hoch, wie das von Bis-GMA (Mw 512) oder UDMA (Mw 471) und wirkt durch die kleinere Anzahl an Kohlenstoffdoppelbindungen der Schrumpfung entgegen. Ebenso wird in Venus Diamond das neue Monomer TCD- DI- HEA verwendet, das niedrigen Schrumpfung mit niedriger Viskosität verbinden soll und so für niedrigere Schrumpfkraften sorgen soll. Der Zusatz des hochreaktiven Initiators Ivocerin soll bei Tetric Evo Ceram Bulk Fill eine effiziente Polymerisation bei Schichtstärken von bis zu 4 mm gewährleisten. Dem Komposit SDR, welches als fließfähiges Unterfüllungsmaterial in 4 mm großen Inkrementen verwendet werden kann, wurde ein Polymerisationsmodulator zugesetzt. Dieser Modulator agiert synergistisch mit dem Photoinitiator Campherchinon und sorgt so für einen langsameren Anstieg des Elastizitätsmoduls und damit für eine Stressreduzierung ohne Beeinträchtigung der Polymerisationsgeschwindigkeit oder Konversionsrate.

6.3. Versuchsaufbau

Zur Messung der Polymerisationsschrumpfungsspannung wurde eine Universalprüfmaschine (Härteprüfmaschine Z 2.5, Zwick/Roell, Ulm) verwendet.

Eine Kraftmessdose (V=500N, Typ KAP-Z, Angewandte System Technik GmbH, Dresden), die sich zwischen der Traverse der Maschine und der oberen Haltevorrichtung befindet, soll die entstehenden Kräfte während der Polymerisation der Komposite registrieren. Zeitgleich sorgt ein Ansetzwegaufnehmer (Mini MFA 2, MF Mess- und Feinwerktechnik GmbH, Velbert) im Sinne eines Low- Compliance Systems dafür, dass der Probenraum konstant gehalten wird. Vorbehandelte Rundstäbe (\varnothing 5 mm) aus PMMA wurden in den Haltevorrichtungen senkrecht aufeinander befestigt. Die untere Haltevorrichtung besitzt einen Einlass für den Lichtleiter der Polymerisationslampe (Epilar TriLight, 3M Espe). Die beiden PMMA Stäbe bilden einen 1mm hohen Probenraum, der mit Komposit gefüllt wird. Mit Hilfe der Prüfsoftware testXpert (V. 11.11.-A.Master, Zwick/Roell, Ulm) wurden die Tests gestartet und aufgezeichnet. Alle Proben wurden für 40 s und einer Gesamtlichtleistung von 20 J/cm^2 polymerisiert. Abbildung 8 zeigt den gesamten Versuchsaufbau. Eine vergrößerte Aufnahme des Prüfsetups zeigt Abbildung 9.

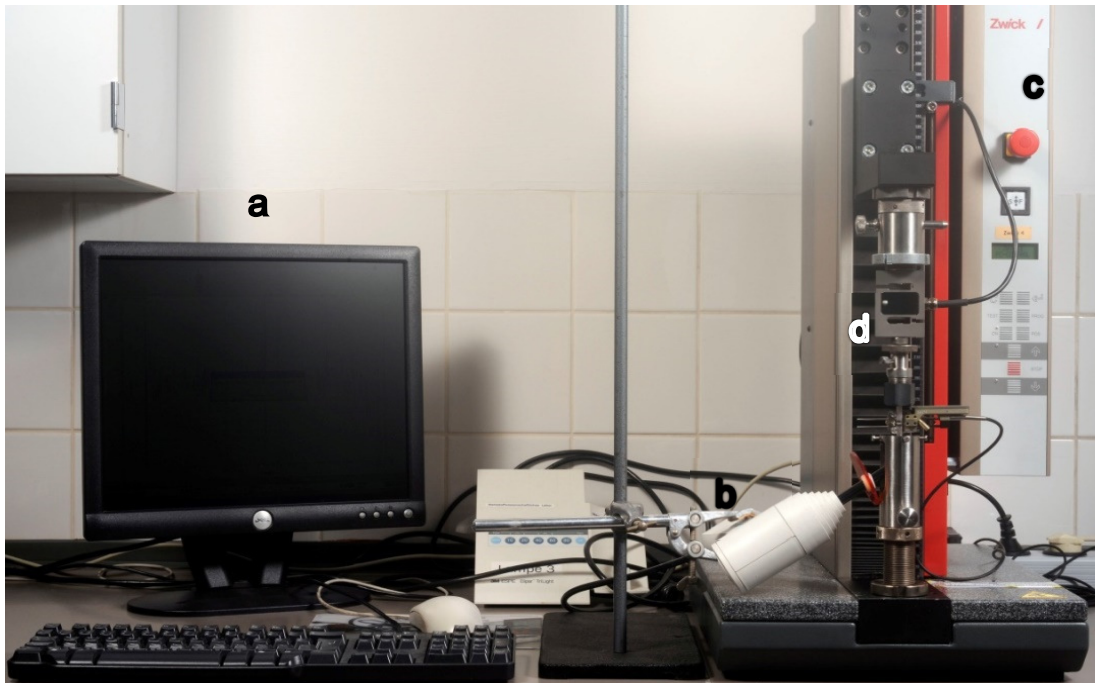


Abbildung 8: Gesamter Versuchsaufbau. a: PC zur Datenverarbeitung, b: Polymerisationslampe, c: Universalprüfmaschine, d: Probenraumkonfiguration, siehe Abbildung 9.

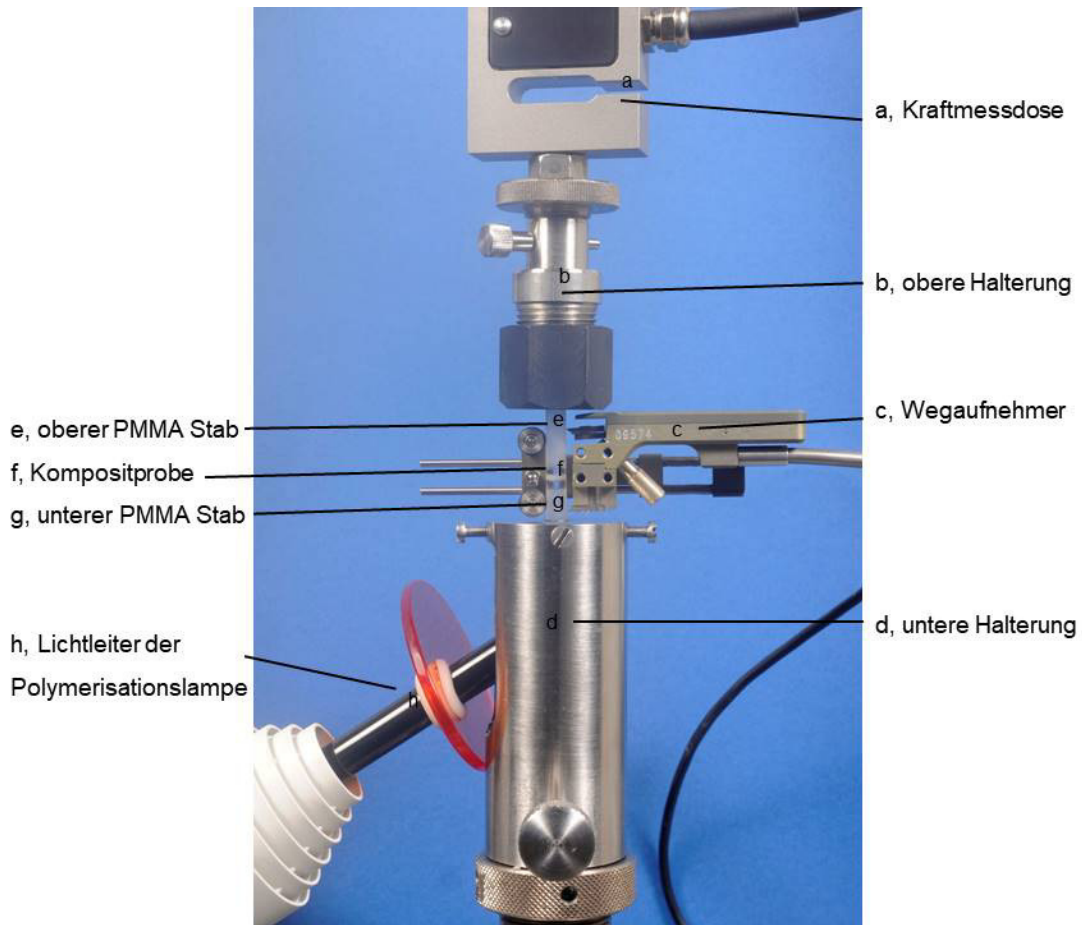


Abbildung 9: detaillierter Versuchsaufbau des Probenraumes

6.4. Vorversuche

Im Vorfeld der Messungen wurden Vorversuche unternommen, um das bestmögliche Medium zur Begrenzung des Probenraums zu ermitteln. Zunächst wurde aus bautechnischen Gegebenheiten der Maschine, die Länge der Stäbe bestimmt. Dabei wurde darauf geachtet, dass der untere Stab möglichst kurz ist, um den Weg, den das Licht zurücklegen muss, möglichst gering zu halten. Des Weiteren war die Baugröße des Ansetzwegaufnehmers entscheidend für die Länge der Stäbe. Für die untere Haltevorrichtung wurde so eine Länge von 15 mm und für die obere Haltevorrichtung eine Länge von 45 mm bestimmt. Zur Ermittlung des geeigneten Materials für die Begrenzung des Probenraumes wurden Rundstäbe ($\text{Ø}5 \text{ mm}$) aus Glas und PMMA, mit jeweils unterschiedlichen

Vorbehandlungen hergestellt und einem Probelauf (N=5) unterzogen. Tabelle 2 und 3 zeigen die Ergebnisse der Probelläufe mit Augenmerk auf die Adhäsion des Komposits an den Rundstäben über einen Zeitraum von 300 Sekunden.

PMMA	Vorbehandlungen		Adhäsion über 200s	Adhäsion über 300s
PMMA, poliert			0 von 5	0 von 5
PMMA, poliert	Silan		0 von 5	0 von 5
PMMA, poliert	Silan	Bond	5 von 5	4 von 5
PMMA, Al ² O ³			0 von 5	0 von 5
PMMA, Al ² O ³	Silan		0 von 5	0 von 5
PMMA, Al ² O ³	Silan	Bond	5 von 5	5 von 5
PMMA, Rocatec			0 von 5	0 von 5
PMMA, Rocatec	Silan		0 von 5	0 von 5
PMMA, Rocatec	Silan	Bond	5 von 5	5 von 5

Tabelle 2: Ergebnis der Vorversuche der PMMA Stäbe mit unterschiedlicher Vorbehandlung

Dabei zeigte sich, dass die Stäbe aus PMMA, die wie folgt vorbehandelt wurden, eine durchweg zuverlässige Adhäsion der Komposite an die, den Probenraum begrenzenden, Kontaktflächen gewährleisten und eine Messung über einen Zeitraum von 300 s ermöglichen.

Glas	Vorbehandlungen		Adhäsion über 200s	Adhäsion über 300s
Glas, poliert			0 von 5	0 von 5
Glas, poliert	Silan		0 von 5	0 von 5
Glas, poliert	Silan	Bond	0 von 5	0 von 5
Glas, Al ² O ³			0 von 5	0 von 5
Glas, Al ² O ³	Silan		0 von 5	0 von 5
Glas, Al ² O ³	Silan	Bond	4 von 5	1 von 5
Glas, Vita Etch			0 von 5	0 von 5
Glas, Vita Etch	Silan		3 von 5	1 von 5
Glas, Vita Etch	Silan	Bond	3 von 5	1 von 5

Tabelle 3: Ergebnisse der Vorversuche der Glasstäbe mit unterschiedlicher Vorbehandlung

PMMA besitzt zum einen eine höhere Lichtdurchlässigkeit als Glas und zum anderen eine im Vergleich leichtere Bearbeitbarkeit. PMMA ist zudem bruchsfester als Glas.

Die Stäbe aus PMMA wurden zunächst in 15 mm bzw. 45 mm lange Stücke gesägt. Die Enden wurden daraufhin mit Schleifpapier der Körnung #2500 und #4000 geglättet, um Unebenheiten zu beseitigen. Die dem Probenraum zugewandten Enden wurden anschließend mit Al_2O_3 (35 μm) bestrahlt, um die Oberfläche zu erhöhen. Ebenso wurden die Seitenflächen bestrahlt, um die Retention des Ansetzwegaufnehmers an den Stäben zu verbessern. Es folgte eine Beschichtung nach Herstellerangaben mit einem Silan (Monond S, Ivoclar Vivadent). Danach wurden die Kontaktflächen mit einem Bondingmaterial (Heliobond, Ivoclar Vivadent) benetzt, verblasen und für 40 s lichtgehärtet. Aus wirtschaftlichen Gründen wurde der Vorbehandlung mit Al_2O_3 der Vorzug vor dem Rocatecverfahren gegeben, wobei dieses als gleichwertig angesehen werden kann.

6.5. Versuchsdurchführung

Zur Messung der Polymerisationsschrumpfungsspannung wurden die vorbehandelten PMMA Stäbe in den Haltevorrichtungen ausgerichtet und befestigt. Hierbei wurde darauf geachtet, dass der untere Stab in der Halterung bündig abschließt, um einen guten Kontakt mit dem Lichtleiter der Polymerisationslampe zu gewährleisten (Abb.10). Anschließend wurde über die Prüfsoftware der Referenzpunkt (Nullpunkt) mit einer Kraft von 1 N angefahren, um aus dieser Position den Probenraum von 1 mm zu erstellen (Abb.11). Nachdem eine ausreichende Menge der Kompositproben in den vergrößerten Probenraum verbracht wurde, konnte durch das Absenken des Traversenarms auf die voreingestellte Höhe von 1 mm die Kompositprobe komprimiert werden (Abb.12).



Abbildung 10: Anbringen der PMMA Stäbe



Abbildung 11: Erstellen des Nullpunktes



Abbildung 12: Einbringen der Kompositprobe

Überschüsse wurden vorsichtig mit einem Skalpell entfernt und mit Hilfe einer Kunststoffmatritze adaptiert (Abb.13). Der Lichtleiter der Polymerisationslampe wurde daraufhin in den vorgesehenen Einlass der unteren Halterung platziert, wobei auf einen bündigen Kontakt zum unteren PMMA Stäbchen geachtet wurde. Zuletzt wurde der Dehnungswegaufnehmer an den PMMA Stäbchen angebracht (Abb.14).

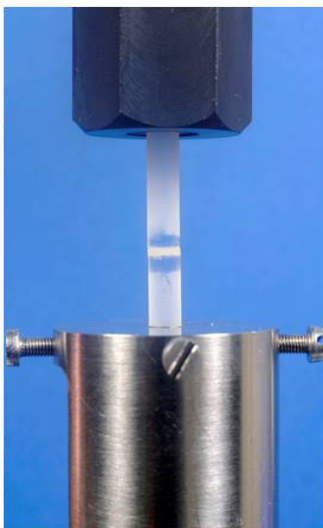


Abbildung 13: Überschussentfernung und Adaption

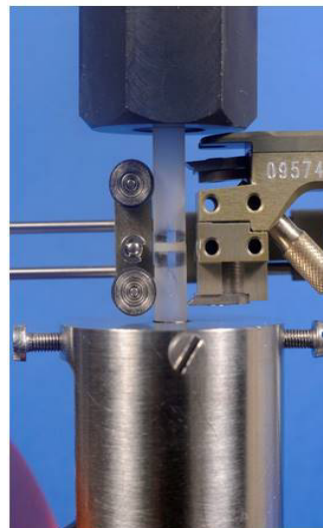


Abbildung 14: angebrachter Wegaufnehmer

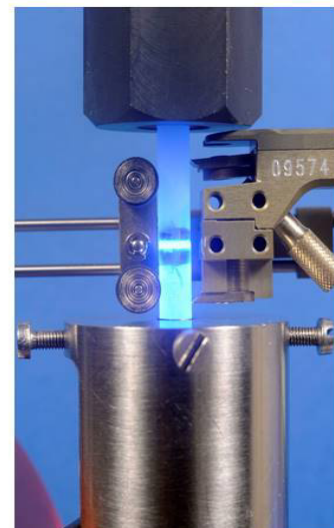


Abbildung 15: Setup während der Belichtung

Der Versuch wurde gestartet indem die Prüfsoftware, die den Spannungsaufbau registriert, aktiviert und kurz darauf die Polymerisationslampe eingeschaltet wurde (Abb.15). Das Setup der Versuchsanordnung des gesamten Probenraumes zeigt Abbildung 9. Über einen Zeitraum von 300 s und einer initialen Belichtungsdauer von 40 s bei 20 J/ cm² Gesamtlichtleistung konnte so der Kraftaufbau, während der Polymerisationsreaktion aufgezeichnet werden. Je Kompositmaterial wurden 10 Messungen durchgeführt.

6.6. Statistische Analyse

Nach Erhebung der Meßdaten wurden die Ergebnisse mit Hilfe des Programmes *SPSS® for Windows, IBM Corp.*, statistisch ausgewertet. Anhand des Kolmogorov-Smirnov-Anpassungstests wurden die Ergebnisse auf ihre Normalverteilung hin überprüft. Im Anschluß wurde die einfaktorielle Varianzanalyse (ONEWAY ANOVA) durchgeführt. Mittels des Post-Hoc-Tests (Student-Newman-Keuls-Prozedur) konnten homogene Untergruppen gefunden werden. Das Signifikanzniveau wurde auf $\alpha = 0,05$ festgelegt.

7. Ergebnisse

Das Komposit Clearfil Majesty Posterior wies mit im Mittel 0,94 MPa die signifikant ($p < 0,05$) geringste Polymerisationsschrumpfungsspannung im Testfeld auf. Tetric EvoCeram Bulk Fill dagegen mit 1,56 MPa den höchsten Wert. Gefolgt von Ceram X Mono mit 1,50 MPa. Die Materialien Estelite Sigma Quick, Filtek Supreme XTE, Venus Diamond, Clearfil Majesty Esthetic, Kalore, Tetric EvoCeram und Grandio SO bilden eine homogene Untergruppe hinter Clearfil Majesty Posterior mit Werten zwischen 1,13 MPa und 1,26 MPa. SDR liegt in einer eigenen Untergruppe mit einer gemessenen Schrumpfungsspannung von 1,36 MPa dahinter. Nachfolgendes Diagramm visualisiert die gemessenen Werte mit Standardabweichung im Überblick.

Polymerisationsschrumpfungsspannung

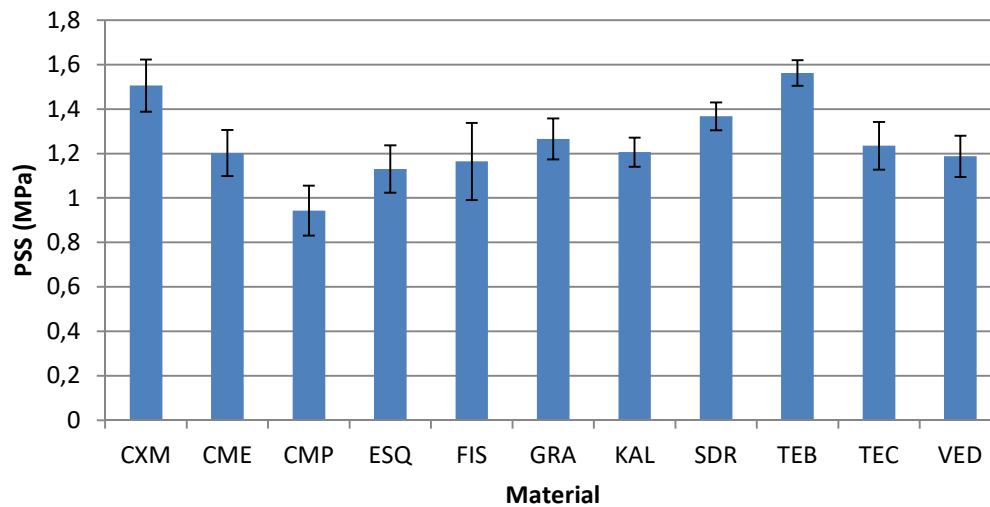


Abbildung 16: Mittelwerte der Messungen der Polymerisationsschrumpfungsspannung der verschiedenen Materialien mit Standardabweichung in MPa; CXM =Ceram X Mono, CME = Clearfil Majesty Esthetic, CMP = Clearfil Majesty Posterior, ESQ = Estelite Sigma Quick, FIS = Filtek Supreme XTE, GRA = Grandio SO, KAL = Kalore, SDR = SDR (Smart Dentin Replacement), TEB = Tetric EcoCeram Bulk Fill, TEC = Tetric EvoCeram, VED = Venus Diamond

Die einzelnen Mittelwerte mit Standardabweichung und Darstellung der homogenen Untergruppen werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Material	PSS (MPa) (Mittelwerte)	Standard- abweichung	Homogene Untergruppen
CXM	1,5055	,11687	D
CME	1,2020	,10346	B
CMP	0,9434	,11259	A
ESQ	1,1302	,10669	B
FIS	1,1646	,17348	B
GRA	1,2653	,09191	B
KAL	1,2063	,06545	B
SDR	1,3672	,06278	C
TEB	1,5623	,05784	D
TEC	1,2349	,10710	B
VED	1,1877	,09288	B

Tabelle 4: Mittelwerte mit Standardabweichung der gemessenen Polymerisationsschrumpfungsspannung und Einteilung der Ergebnisse in homogene Untergruppen ($p < 0,05$)

Abbildungen 17 und 18 zeigen eine gewisse Korrelation, wenn man den Füllstoffanteilen der getesteten Kompositmaterialien die erzielten Spannungswerte gegenüberstellt.

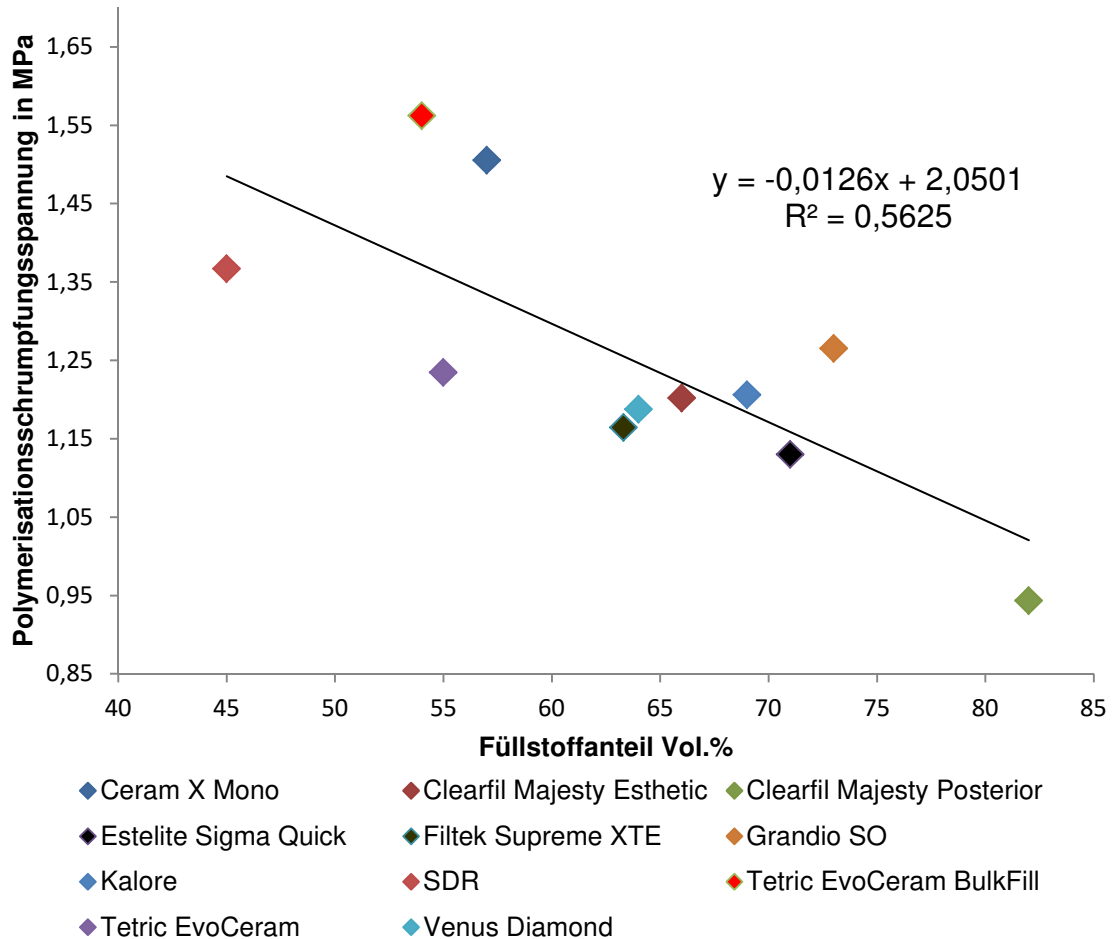


Abbildung 17: Gegenüberstellung der Füllstoffanteile in Vol.% und der erzielten Spannungswerte mit der linearen Regressionsgerade $y = -0,0126x + 2,0501$ und dem Bestimmtheitswert $R^2 = 0,56$

Mit Hilfe der linearen Regressionsgeraden $y = a + b * x$ lässt sich ein abhängiger Zusammenhang der erzielten Spannungswerte von den prozentualen Füllstoffanteilen darstellen. Das Bestimmtheitsmaß R^2 gibt an, wie viel Streuung der Daten durch das vorliegende Regressionsmodell erklärt werden kann. Der Wert von R^2 liegt zwischen 0 und 1, wobei 1 einen sehr sicheren Zusammenhang anzeigt.

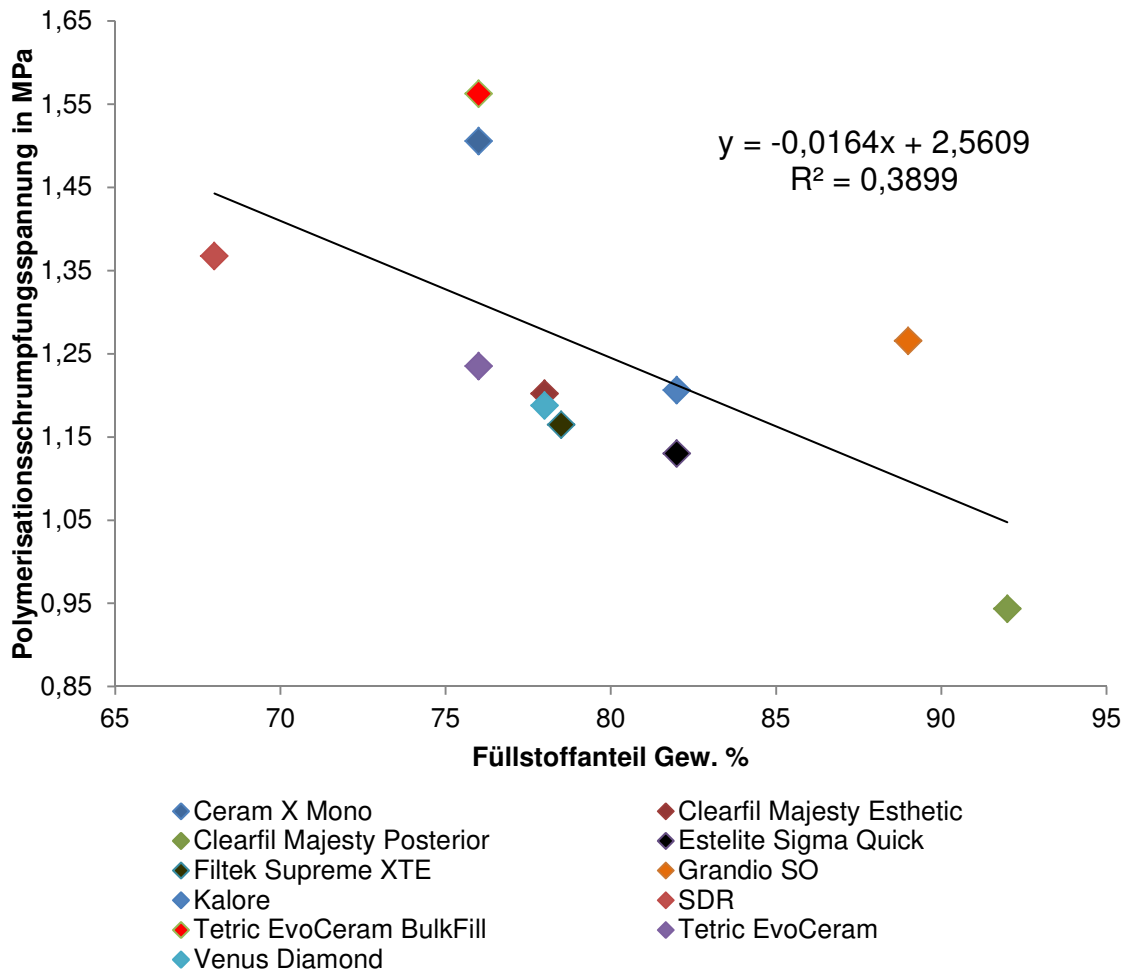


Abbildung 18: Gegenüberstellung der Füllstoffanteile in Gew.% und der erzielten Spannungswerte mit der linearen Regressionsgeraden $y = -0,0164x + 2,5609$ und dem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,39$

Da der Vorgang der Polymerisationsschrumpfungsspannung ein multifaktorieller ist und bei diesem Modell nur eine Variable betrachtet wird, sind die Werte von $R^2 = 0,56$ bzw. $0,39$ durchaus aussagekräftig und deuten auf einen Zusammenhang hin. Erstellt man aus dem gewonnen Datensatz über die Zeit ein Diagramm der Mediane der einzelnen Messreihen, so lässt sich der zeitliche Verlauf des Spannungsaufbaues darstellen. Abbildung 19 zeigt diesen Spannungsaufbau während der getesteten 5 min.

Zeitverlauf des Spannungsaufbaus

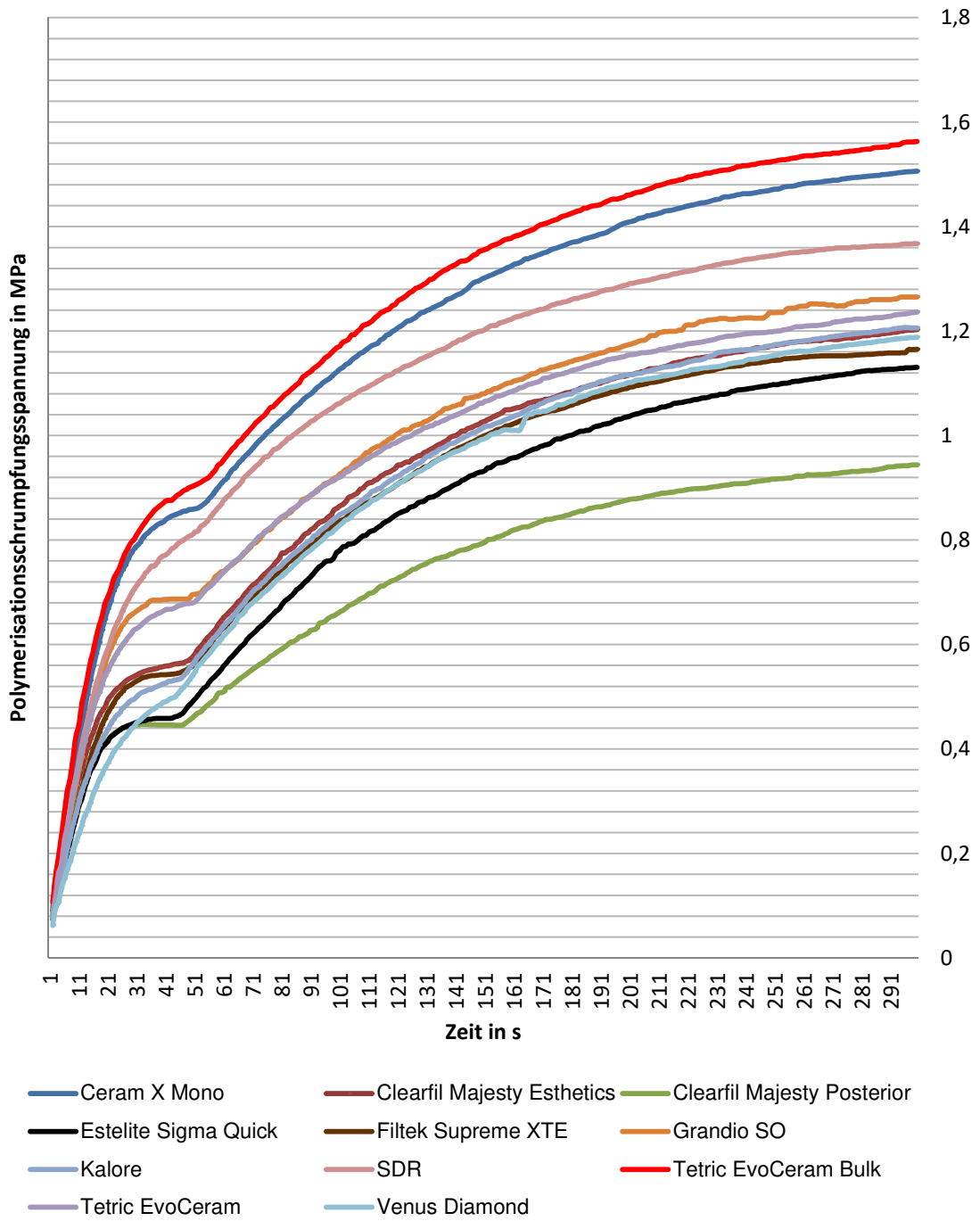


Abbildung 19: Darstellung der Medianwerte der einzelnen Messreihen über die Zeit

8. Diskussion

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Entwicklung einer geeigneten Methode und der Messung der Polymerisationsschrumpfungsspannung verschiedener Kompositmaterialien. Im Folgenden werden die Ergebnisse und die angewandte Methode diskutiert.

Die Arbeitshypothese, dass das Bulk Fill Material geringere Spannungswerte als konventionelle Komposite erzielt, konnte nicht bestätigt werden.

8.1. Diskussion der Ergebnisse

In der vorliegenden Untersuchung konnte das Bulkfill Komposit keinen geringeren Polymerisationsschrumpfungstress vorweisen. Tetric EvoCeram Bulkfill weist vielmehr die höchste gemessene Spannung auf. Die Arbeitshypothese konnte somit nicht bestätigt werden. Vielmehr zeigt sich ein Zusammenhang bezüglich der erzielten Spannungswerte und dem Füllstoffanteil der getesteten Komposite. So erzielten diejenigen Kompositmaterialien, die einen geringeren Füllstoffanteil aufweisen, die höchsten Spannungswerte und umgekehrt. Verschiedene Untersuchungen bekräftigen diesen Zusammenhang (Goncalves et al., 2010a, Goncalves et al., 2011). Die Autoren führten dies auf die verringerte Schrumpfung bei hochgefüllten Kompositen zurück, da der Anteil an Matrixbestandteilen, der maßgeblich für die Schrumpfung verantwortlich ist, geringer ist (Baroudi, et al., 2007). Diese Aussage lässt sich aber nicht pauschalisieren, wie an den erzielten Werten der Komposite Tetric EvoCeram Bulkfill, Tetric EvoCeram und Ceram X Mono zu beobachten ist. Alle 3 Materialien besitzen den nahezu gleichen prozentualen Füllstoffanteil, unterscheiden sich aber in den erzeugten Spannungswerten, da auch die Komposition der restlichen Bestandteile maßgeblich daran beteiligt ist, wie hoch die Spannungswerte ausfallen (Gonçalves, et al., 2008). Die Beobachtung des Zusammenhanges von

prozentualem Füllstoffanteil und gemessenem Schrumpfungstress muss als indirekter Zusammenhang verstanden werden. PSS kann stark vereinfacht als Produkt von Schrumpfung und E-Modul angesehen werden (Kim, et al., 2015). Die Schrumpfung der Kompositmaterialien während der Polymerisation hängt vor allem von dem Anteil der organischen Matrix, bzw. dem Anteil der Füllstoffe ab (Braga, et al., 2005). Hochgefülltes Komposit schrumpft geringer als Komposit mit wenig Füllstoffanteil. Somit wird dieser Faktor bei Kompositmaterialien mit hohem Füllstoffanteil klein und folglich das Produkt kleiner. Mit höherem Füllstoffanteil steigt aber auch das E-Modul des Komposits (Braem, et al., 1989). Welcher Faktor wichtiger für die Größe des Polymerisationsschrumpfungssresses ist, ist noch nicht abschließend geklärt. In einer kürzlich durchgeführten Studie wird der Schrumpfung der größere Anteil zugeschrieben (Rizzante, et al., 2019). Mit Hinblick auf die Diagramme 17 und 18 sind Komposite mit einem höheren Füllstoffanteil zu bevorzugen.

Die Polymerisationsschrumpfungsspannung kann nicht als Materialeigenschaft angesehen werden, da dessen Entstehung oder Dimension von mehreren Faktoren, wie z.B. dem E-Modul des Materials oder dem Vernetzungsgrad der Monomere abhängig ist (Pfeifer et al., 2008, Braga et al., 2005). Clearfil Esthetic Posterior, welches in dieser Testreihe am besten abgeschnitten hat, verwendet in seiner Monomermatrix TEGDMA zur Viskositätseinstellung. Dieses wird allgemein aufgrund seiner geringen molaren Masse, für den größten Beitrag zur Schrumpfung verantwortlich gemacht (Goncalves et al., 2010b, Goncalves et al., 2008). Somit kann aufgrund der Testergebnisse allein die Forderung nach einer Monomermatrix, die kein TEGDMA beinhaltet, um Spannungen zu reduzieren, nicht gestellt werden. Dies spiegelt das komplexe Zusammenspiel der Komponenten moderner Kompositmaterialie und deren Dynamik während der Polymerisation wider. Die Entstehung von Schrumpfungsspannungen ist ein multifaktorieller Prozess. Die Schrumpfung entsteht während der Lichthärtung gleichzeitig mit einer Zunahme der E-Modul, während die Vernetzung (degree of conversion) innerhalb der Matrixmoleküle zunimmt (Peutzfeldt, 1997, Dauvillier et al., 2000). Ebenso sind die weiteren Zusätze, wie Inhibitoren und Initiatoren für die Reaktionsrate der Polymerisation

oder der C- Faktor entscheidend für das Ausmaß der entstehenden Schrumpfungsspannung (Watts & Satterthwaite, 2008). Die Komposite Kalore und Venus Diamond rangieren im Mittelfeld der Testreihe. Beide haben speziell entwickelte Monomerbestandteile wie das DX-511 bzw. TCD- DI- HEA, welche Spannungen verringern sollen. Durch Modifikation der Monomerbestandteile kann es möglich sein dem Spannungsaufbau entgegenzutreten (Meereis, et al., 2018). So konnte gezeigt werden, dass durch den Zusatz von Thio-urethan zur Matrix, die Schrumpfungsspannung signifikant gegenüber den Kontrollgruppen gesenkt werden konnte, ohne die anderen Materialeigenschaften negativ zu beeinflussen (Bacchi et al., 2014, Bacchi et al., 2016).

Verschiedene Untersuchungen zeigten auch, dass die Entwicklung des Spannungsaufbaues noch einige Stunden nach der Photopolymerisation weiter voranschreitet, wenn auch in immer weiter abnehmender Geschwindigkeit (Taubock et al., 2019, Kalliecharan et al., 2016, Yamamoto et al., 2015). Die Messwerte in dieser Untersuchung zum Ende des Beobachtungszeitraumes von 5min sind annähernd doppelt so hoch wie zum Ende der ersten Plateauphase nach etwas 40 s. Dies verdeutlicht einen großen Anteil der nach der Photopolymerisation entwickelten Spannung an der Gesamtspannung.

Wie in Abbildung 19 ersichtlich erreichen alle Materialien sehr schnell den Gelpunkt, d.h. den Moment, an welchen entstehende Spannungen nicht mehr durch nachfließendes Material abgefangen werden kann und bauen zügig Spannungen auf. Anhand der einzelnen Graphen wird die Geschwindigkeit des Spannungsaufbaues ersichtlich. Tetric EvoCeram Bulkfill zeigt die stärkste Steigung und somit den schnellsten Spannungsaufbau im Testfeld und ist zum Zeitpunkt der ersten Plateauphase annähernd doppelt so groß wie Clearfil Majesty Posterior. Die erste Plateauphase kann dadurch erklärt werden, dass während der Photopolymerisation die Temperatur des Komposits durch die Wärme der Lichtquelle und die exotherme Reaktion der Polymerisation ansteigt (Lloyd, et al., 1986). Dies führt zu einer zeitweiligen Ausdehnung des Materials und wirkt dem Spannungsaufbau entgegen. Der Knick um den Zeitpunkt von 40 s auf der X-Achse markiert das Ende der Aktivität der Polymerisationslampe.

Ausgelöst durch das Erkalten der Proben, bzw. durch den Wärmeentzug der ausgeschalteten Photopolymerisationslampe entwickelt sich eine zusätzliche Materialkontraktion, infolge dessen es erneut zu einem kurzzeitigen steileren Anstieg des Spannungsaufbaues kommt. Es konnte auch gezeigt werden, dass der initiale Spannungsaufbau, bzw. die initiale Steigungsrate des Spannungsaufbaues der unterschiedlichen Kompositmaterialien während der Photopolymerisation bereits absehen lässt, welches Material den höchsten Wert erzielt (Kinomotoa, et al., 1999). So zeigt auch in dieser Untersuchung Tetric EvoCeram BulkFill die höchste Steigungsrate und erzielte auch die höchste Endspannung, wogegen diejenigen die Materialien, mit einer geringeren Steigungsrate auch die geringsten Endspannungen aufweisen konnten. Der Zusatz des eigens entwickelten Initiatorzusatzes Ivocerin, welches die Reaktivität bei der Photopolymerisation steigert, könnte bei Tetric EvoCeram BulkFill die höhere initiale Steigungsrate des Spannungsaufbaues erklären. In Anbetracht dieser Umstände, sollten Kompositmaterialien eine initial langsame Reaktionskinetik vorweisen, ohne die anderen Materialeigenschaften negativ zu beeinflussen.

8.2. Diskussion der Methode

8.2.1. Compliance des Testaufbaus

Vergleiche der Ergebnisse unterschiedlicher Autoren zur Evaluation der Polymerisationsschrumpfungsspannung verschiedener Kompositmaterialien sind oftmals schwer möglich. Ein Punkt, der die nominell erzielte Spannungskraft beeinflusst ist die sogenannte Test-System-Compliance (Gonçalves, et al., 2012). Um ein möglichst aussagekräftiges Ergebnis zu erzielen, sollte ein Testverfahren mit einer so hohen Systemcompliance gewählt werden, die in etwa die Nachgiebigkeit der Kavitätenwände widerspiegeln, wie sie in der Natur vorkommt, wenn ein Zahn mit einer dentinadhäsiven Füllung rekonstruiert wird (Lee, et al., 2007). Testsysteme können mit einem Wegaufnehmer ausgestattet werden, der der Messapparatur Feedback über

Verwindungen (Compliance) im Probenraum gibt. Mittels dieser Feedbackschleife kann der Probenraum konstant gehalten werden und die Ergebnisse werden nicht durch die Nachgiebigkeit des Testaufbaus beeinflusst. Zudem sind die erzielten Ergebnisse bei Testsystemen ohne Feedbackschleife hauptsächlich auf das Schrumpfverhalten während der Photopolymerisation zurückzuführen, wohingegen bei Vorrichtungen mit Feedbackschleife neben der Schrumpfung auch das E-Modul eine Rolle spielt (Watts et al., 2003, Min et al., 2010). Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Untersuchung ein Low-Compliance Testsystem, mit Feedbackschleife angewandt, welches Verwindungen ausgleicht, um diesen Sachverhalt zu berücksichtigen.

8.2.2. Verwendung von Acrylstäben als Trägermaterial.

In den der Messung vorausgehenden Vorversuchen zeigten sich die vorbehandelten Acrylstäbe als zuverlässiges Medium zur Begrenzung des Probenraums. PMMA ist mit einem E-Modul von etwa 3 GPa elastischer als Glas mit einem E-Modul von etwa 65 GPa. Die mit Aluminiumoxid sandgestrahlten, Silan und Bonding behandelten Stäbe gewährleisteten eine Versuchsdurchführung, ohne dass ein Abreißen der Kompositproben von den Trägerstäben beobachtet werden konnte. Die vorbehandelten Glasstäbe hingegen konnten der einwirkenden Kraft am Interface zur Kompositprobe nicht statthalten und zeigten dort vermehrt Abbrüche während der Versuchsdurchführung. Dies deckt sich mit Untersuchungen, bei denen gezeigt wurde, dass bei Glasstäben als Trägermaterial, die höchste Krafteinwirkung am Interface stattfand, wohingegen bei Acryl die höchste Spannung in der Mitte der Kompositprobe gemessen wurde. Die Wahl des Trägermaterials hat Auswirkungen auf das Messergebnis. Bei der Verwendung von PMMA als Substrat für die Begrenzung des Probenraums wurde beobachtet, dass die entstehenden Spannungen höher waren, je größer die Schrumpfung und je kleiner das E-Modul des Materiales war. Bei Glas waren die Spannungen größer, je größer die Schrumpfung und je größer das E-Modul waren. (Meira, et al., 2010). Neben der geringen Verlustrate durch Debonding von Acryl-

Komposit Probenkörpern, kann auch eine bessere Übereinstimmung der Ergebnisse aus Mikroleakage Untersuchungen als positiv gewertet werden. (Boaro, et al., 2010)

8.2.3. Photopolymerisation.

In der Literatur sind verschiedenen Untersuchungen bezüglich des Effektes der Belichtungsdauer beziehungsweise der Belichtungsmodi auf Parameter der Polymerisation der Komposite beschrieben. (Bouschlicher & Rueggeberg, 2000) zeigten, dass eine langsam ansteigende Belichtungsstärke von 150 mW/cm² auf 800 mW/cm² über 15 s und die anschließende Belichtung von 800 mW/cm² über 25 s zu einem signifikant geringeren Schrumpfungstress im Vergleich zu einer Belichtung von 800 mW/cm² über 40 s führt, ohne die mechanischen Eigenschaften des Komposits zu kompromittieren, da annähernd gleiche Durchhärtingsgrade festgestellt werden konnten. Ähnliches konnten (Tauböck, et al., 2014) zeigen. Einen Vorteil in der Verwendung eines ‚Soft-Start‘- Belichtungsmodus hinsichtlich der Reduzierung des Polymerisationsstresses fand auch (Oliveira, et al., 2012). Dabei zeigte sich aber eine geringere Durchhärtingstiefe verglichen mit anderen Belichtungsmodi. Als Vorteil der ‚Soft-Start‘- Methode und der daraus resultierenden kleineren Schrumpfungsspannung wird die im Vergleich zu einem Belichtungsmodus mit gleichbleibender, hoher Intensität verlängerte Gel-Phase angesehen (Lim et al., 2002, Ilie et al., 2011). Aus bautechnischen Gegebenheiten wurde der Belichtung der Kompositproben im ‚high-intensity‘-Modus der Vorzug gegeben. Durch die Distanz von 15 mm von der Lichtquelle zum Probenmaterial sollte genügend Energie zur Verfügung stehen, um eine suffiziente Durchhärting nach Herstellerangaben zu erreichen. Um die vorliegende Arbeit zu ergänzen, sollten die Versuche mit unterschiedlichen Belichtungsmodi in einer gesonderten Untersuchung wiederholt werden, um die positiven Auswirkungen der ‚Soft-Start‘- Methode auf den entstehenden Polymerisationsstress zu verifizieren.

8.2.4. Probenhöhe

Konventionelle Kompositmaterialien können laut Herstellerangaben in 2 mm großen Inkrementen verwendet werden. Dagegen sollen Bulkfill- Komposite auch in 4mm großen Inkrementen verarbeitet werden können. Dies soll zu einer Verkürzung der Behandlungsdauer führen (Chesterman, et al., 2017). In dieser Untersuchung wurden alle Kompositproben mit einer Probenhöhe von 1 mm hinsichtlich der Entwicklung der Schrumpfkraft betrachtet. Um beide Kompositklassen objektiver behandeln zu können, sollten in einer weiteren Studie zusätzlich Probenhöhen von 2 mm und 4 mm untersucht werden. Dabei sollte besonderes Augenmerk auf deren weiteren werkstoffkundlichen Eigenschaften, wie der Konversionsrate, der Vickershärte oder die Volumenschrumpfung gelegt werden, um die Materialien und deren Eigenschaften unter Einhaltung der Verarbeitungsvorgaben der Hersteller vergleichen zu können und das Argument ‚Zeitersparnis‘ in Relation zu setzen. Hinsichtlich der Stressentwicklung bei zunehmender Probenhöhe konnte bereits gezeigt werden, dass sowohl eine Zunahme des Volumens einer Kompositprobe, als auch eine Zunahme des C- Faktors zu höheren Schrumpfungsspannungen führt (Boaro et al., 2014, Braga et al., 2013, Rizzante et al., 2019). Somit kann eine Zunahme der zu beobachtenden Spannungen erwartet werden, wenn die Probenhöhe vergrößert wird.

(Flury, et al., 2014) zeigte, dass Bulk-Fill Füllungsmaterialien bei Betrachtung der Vickershärte und der Scherhaftfestigkeit an Dentin geringere, aber konstante Werte in Schichttiefen von 2 mm, 4 mm und 6 mm lieferten als ein konventionelles Komposit. So schnitt das ebenfalls hier getestete Tetric EvoCeram Bulk-Fill nur in Tiefen von 6 mm etwas besser ab, als das ebenfalls hier getestete Filtek Supreme XTE. Dies zeigt, wie wichtig die richtige Schichttechnik bei konventionellen Kompositen ist, um ein befriedigendes Ergebnis zu erlangen. Es konnte aber auch gezeigt werden, dass selbst in 4 mm tiefen Inkrementen, das konventionelle Komposit bessere Werte erzielte, als das Bulk-Fill Komposit.

8.3. Klinische Korrelation

Bislang sind vergleichbare Ergebnisse von Bulk-Fill Komposite mit Inkrementtiefen von 4 mm gegenüber Inkrementtiefen von 2 mm bei konventionellen Kompositen in Hinblick auf deren 5- Jahres- Überlebensrate in der Literatur beschrieben (van Dijken & Pallesen, 2016). Dennoch ist die Datenlage von Bulk-Fill Materialien hinsichtlich des entstehenden Polymerisationsstress nicht eindeutig und weitere Untersuchungen notwendig (Van Ende, et al., 2017).

Das Auftreten von Imperfektionen am Füllungsrand/ -boden korreliert mit der Größe des entstehenden Polymerisationsschrumpungsstress. Zudem treten diese häufiger auf, je höher der C- Faktor der Kavität ist (Han et al., 2016, Kim et al., 2014). Kavitäten der Klasse I haben einen Flächen- C-Faktor von 5 (5/1). In Bulk-Fill Technik versorgt, haben diese Füllungsklassen das höchste Risiko für entstehende Imperfektionen. Mit Inkrementtechnik versorgt, kann eine Alteration des C- Faktors erreicht werden und so diesem Phänomen begegnet werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass das Auftreten von höheren Schrumpfungsspannungen stark mit dem Auftreten von Debonding am Interface vergesellschaftet ist (Kim, et al., 2015). In-Vitro Untersuchungen zeigten, dass die Verarbeitung mit einem konventionellen, hochgefüllten Komposit in Inkrementtechnik bessere Ergebnisse hinsichtlich der Randqualität erzielte, als ein Bulk-Fill Komposit (Fronza et al., 2018, Soares et al., 2013).

9. Schlussfolgerungen

Die von der Industrie beworbene positive Eigenschaft der Bulk-Fill Komposite hinsichtlich einer geringeren Polymerisationsschrumpfungsspannung konnten in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Vielmehr zeigte das getestete Material die höchste gemessene Schrumpfkraft. Dahingehend erzielten die konventionellen Kompositwerkstoffe bessere Ergebnisse. Eine initial geringe Steigungsrates des Spannungsaufbaus während der Photopolymerisation wirkt sich positiv auf die erzielten Endwerte aus. Solange die Datenlage der Bulk-Fill Komposite nicht eindeutig ist, sollte die Indikation vorsichtig gestellt werden. Um das Risiko der Desintegration des Adhäsivverbundes zur Kavität zu minimieren, sollten besonders im Seitenzahnbereich Materialien mit einem hohen Füllstoffgehalt und niedriger Polymerisationsschrumpfungsspannung eingesetzt werden. Die Inkrementtechnik kann bei der Kontrolle des Volumens und des C- Faktors bei der Minimierung der Schrumpfungsspannung helfen.

10. Literaturverzeichnis

1. 3M Espe. Gebrauchsanweisung Filtek™ Supreme XTE 2010, 3M Espe, Seefeld, Germany
2. Alomari, Q., Reinhardt, J. & Boyer, D. Effect of Liners on Cusp Deflection and Gap Formation in Composite Restorations. *Operative Dentistry* 2001;26(4):406-11.
3. Bacchi, A., Consani, R., Martim, G. & Pfeifer, C. Thio-urethanes Improve Properties of Dual-Cured Composite Cements. *Journal of Dental Research* 2014;93(12):1320-5.
4. Bacchi, A., Nelson, M. & Pfeifer, C. Characterization of Methacrylate-Based Composites Containing Thio-Urethane Oligomers. *Dental Materials* 2016;32(2):233-9.
5. Barink, M.; Van der Mark, P.C.; Fennis, W.M.; Kuijs, R.H.; Kreulen, C.M. & Verdonschot, N. A Three-Dimensional Finite Element Model of the Polymerization Process in Dental Restorations. *Biomaterials* 2003;24(8):1427-35.
6. Baroudi, K., Saleh, A., Silikas, N. & Watts, D. Shrinkage Behaviour of Flowable Resin-Composites Related to Conversion and Filler-Fraction. *Journal of Dentistry* 2007;35(8):651-5.
7. Bayne, S. Beginnings of the Dental Composite Revolution. *Journal of the American Dental Association* 2013;144(8):880-4.
8. Bicalho, A.; de Souza, S.J.; de Rosatto, C.M.; Tantbirojn, D.; Versluis, A. & Soares, C.J. Effect of Temperature and Humidity on Post-Gel Shrinkage, Cusp Deformation, Bond Strength and Shrinkage Stress - Construction of a Chamber to Simulate the Oral Environment. *Dental Materials* 2015;31(12):1523-32.
9. Boaro, L.; Brandt, W.C.; Meira, J.B.C.; Rodrigues, F.P.; Palin, W.M. & Braga, R.R. Experimental and FE Displacement and Polymerization Stress of Bonded Restorations as a Function of the C-Factor, Volume and Substrate Stiffness. *Journal of Dentistry* 2014;42(2):140-8.
10. Boaro, L., Gonçalves, F. & Braga, R.R. Influence of the Bonding Substrate in Dental Composite Polymerization Stress Testing. *Acta Biomaterialia* 2010;6(2):547-51.
11. Bouschlicher, M. & Rueggeberg, F. Effect of Ramped Light Intensity on Polymerization Force and Conversion in a Photoactivated Composite. *Journal of Esthetic Dentistry* 2000;12(6):328-39.
12. Bowen, R. Properties of a Silica-Reinforced Polymer for Dental Restorations. *Journal of the American Dental Association* 1963;66:57-64.

13. Braem, M.; Finger, W.; Van Doren, V.E.; Lambrechts, P.; Vanherle, G. Mechanical Properties and Filler Fraction of Dental Composites. *Dental Materials* 1989;5(5):346-348.
14. Braga, R.R., Ballester, R. & Ferracane, J. Factors Involved in the Development of Polymerization Shrinkage Stress in Resin-Composites: A Systematic Review. *Dental Materials* 2005;21(10):962-70.
15. Braga, R.R.; Koplín, C.; Yamamoto, T.; Tyler, K.; Ferracane, J.L.; Swain, M.V. Composite Polymerization Stress as a Function of Specimen Configuration Assessed by Crack Analysis and Finite Element Analysis. *Dental Materials* 2013;29(10):1026-33.
16. Brännström, M., Torstenson, B. & Nordenvall, K. The Initial Gap Around Large Composite Restorations in Vitro: The Effect of Etching Enamel Walls. *Journal of Dental Research* 1984;63(5):681-4.
17. Brunthaler, A.; König, F.; Lucas, T.; Sperr, W.; Schedle, A. Longevity of Direct Resin Composite Restorations in Posterior Teeth. *Clinical Oral Investigations* 2003;7(2):63-70.
18. Buonocore, M. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *Journal of Dental Research* 1955;34(6):849-53.
19. Buonocore, M. Principles of Adhesive Retention and Adhesive Restorative Materials. *Journal of the American Dental Association* 1963;67:382-91.
20. Cadenaro, M.; Biasotto, M.; Scuor, N.; Breschi, L.; Davidson, C.L.; Di Lenarda, R. Assessment of Polymerization Contraction Stress of Three Composite Resins. *Dental Materials* 2008;24(5):681-5.
21. Chen, H., Manhart, J., Kunzelmann, K. & Hickel, R. Polymerization Contraction Stress in Light-Cured Compomer Restorative Materials. *Dental Materials* 2003;19(7):597-602.
22. Chesterman, J., Jowett, A., Gallacher, A. & Nixon, P. Bulk-fill Resin-Based Composite Restorative Materials: A Review. *British Dental Journal* 2017;222(5):337-44.
23. Clifford, S., Roman-Alicea, K., Tantbiroj, D. & Versluis, A. Shrinkage and Hardness of Dental Composites Acquired With Different Curing Light Sources. *Quintessence International* 2009;40(3):203-14.
24. Dauvillier, B., Feilzer, A., De Gee, A. & Davidson, C. Visco-elastic Parameters of Dental Restorative Materials During Setting. *Journal of Dental Research* 2000;79(3):818-23.
25. Davidson, C., De Gee, A. & Feilzer, A. The Competition Between the Composite-Dentin Bond Strength and the Polymerization Contraction Stress. *Journal of Dental Research* 1984;63(12):1396-9.

26. Davidson, C. & Feilzer, A. Polymerization Shrinkage and Polymerization Shrinkage Stress in Polymer-Based Restoratives. *Journal of Dentistry* 1997;25(6):435-40.
27. Dentsply DeTrey GmbH, Wissenschaftliches Kompendium Ceram X™ 2016, Dentsply DeTrey GmbH, Konstanz, Germany
28. Dentsply DeTrey GmbH, SDR™ Gebrauchsanweisung 2009, Dentsply DeTrey GmbH, Konstanz, Germany
29. Eames, W., Strain, J., Weitman, R. & Williams, A. Clinical Comparison of Composite, Amalgam, and Silicate Restorations. *Journal of the American Dental Association* 1974;89(5):1111-7.
30. Eick, J. & Welch, F. Polymerization Shrinkage of Posterior Composite Resins and Its Possible Influence on Postoperative Sensitivity. *Quintessence International* 1986;17(2):103-11.
31. Feilzer, A., De Gee, A. & Davidson, C. Setting Stress in Composite Resin in Relation to Configuration of the Restoration. *Journal of Dental Research* 1987;66(11):1636-9.
32. Ferracane, J. Resin Composite--State of the Art. *Dental Materials* 2011;27(1):29-38.
33. Ferracane, J. & Hilton, T. Polymerization Stress--Is It Clinically Meaningful?. *Dental Materials* 2016;32(1):1-10.
34. Ferracane, J. & Mitchem, J. Relationship Between Composite Contraction Stress and Leakage in Class V Cavities. *American Journal of Dentistry* 2003;16(4):239-43.
35. Flury, S., Peutzfeldt, A. & Lussi, A. Influence of Increment Thickness on Microhardness and Dentin Bond Strength of Bulk Fill Resin Composites. *Dental Materials* 2014;30(10):1104-12.
36. Fronza, B.; Abuna, G.F.; Braga, R.R.; Rueggeberg, F.A.; Giannini, M. Effect of Composite Polymerization Stress and Placement Technique on Dentin Micropermeability of Class I Restorations. *The Journal of Adhesive Dentistry* 2018;20(4):355-63.
37. Gajewski, V.E.; Pfeifer, C.S.; Fróes-Salgado, N.R.; Boaro, L.C.; Braga, R.R. Monomers Used in Resin Composites: Degree of Conversion, Mechanical Properties and Water Sorption/Solubility. *Brazilian Dental Journal* 2012;23(5):508-14.
38. GC, Technical Manual Kalore™ 2007, GC Corporation, Tokyo, Japan

39. Gonçalves, F., Azevedo, C., Ferracane, J. & Braga, R.R. BisGMA/TEGDMA Ratio and Filler Content Effects on Shrinkage Stress. *Dental Materials* 2011;27(6):520-6.
40. Gonçalves, F., Boaro, L., Ferracane, J. & Braga, R.R. A Comparative Evaluation of Polymerization Stress Data Obtained With Four Different Mechanical Testing Systems. *Dental Materials* 2012;28(6):680-6.
41. Gonçalves, F., Kawano, Y. & Braga, R.R. Contraction Stress Related to Composite Inorganic Content. *Dental Materials* 2010;26(7):704-9.
42. Gonçalves, F., Pfeifer, C., Ferracane, J. & Braga, R.R. Contraction Stress Determinants in Dimethacrylate Composites. *Journal of Dental Research* 2008;87(4):367-71.
43. Gonçalves, F.; Pfeifer, C.C.; Stansbury, J.W.; Newman, S.M. & Braga, R.R. Influence of Matrix Composition on Polymerization Stress Development of Experimental Composites. *Dental Materials* 2010;26(7):697-703.
44. Green, D. & Banerjee, A. Contemporary Adhesive Bonding: Bridging the Gap Between Research and Clinical Practice. *Dental Update* 2011;38(7):439-40, 443-6, 449-50.
45. Gwinnett, A. Bonding of Restorative Resins to Enamel. *International Dental Journal* 1988;38(2):91-6.
46. Han, S.-H., Sadr, A., Tagami, J. & Park, S.-H. Internal Adaptation of Resin Composites at Two Configurations: Influence of Polymerization Shrinkage and Stress. *Dental Materials* 2016;32(9):1085-94.
47. Hellwig, E., Klimek, J. & Attin, T., 2007. *Einführung in die Zahnerhaltung*. 2007;4.Auflage, Hrsg. s.l.:Urban und Fischer. München.
48. Ilie, N. & Hickel, R. Resin composite restorative materials. *Australian Dental Journal* 2011;(56)1:59-66.
49. Ilie, N., Jelen, E. & Hickel, R. Is the Soft-Start Polymerisation Concept Still Relevant for Modern Curing Units? *Clinical Oral Investigations* 2011;15(1):21-9.
50. Ilie, N., Kunzelmann, K. & Hickel, R. Evaluation of Micro-Tensile Bond Strengths of Composite Materials in Comparison to Their Polymerization Shrinkage. *Dental Materials* 2006;22(7):593-601.
51. Ivoclar Vivadent AG, Gebrauchsinformation Tetric EvoCeram® 2010, Ivoclar Vivadent AG, FL-9494 Schaan, Lichtenstein.
52. Ivoclar Vivadent AG, Gebrauchsinformation Tetric EvoCeram Bulk Fill® 2010, Ivoclar Vivadent AG, FL-9494 Schaan, Lichtenstein.

53. Jørgensen, K., Asmussen, E. & Shimokobe, H. Enamel Damages Caused by Contracting Restorative Resins. *Scandinavian Journal of Dental Research* 1975;83(2):120-2.
54. Kalliecharan, D.; Germscheid, W.; Price, R.B.; Stansbury, J.; & Labrie, D. Shrinkage Stress Kinetics of Bulk Fill Resin-Based Composites at Tooth Temperature and Long Time. *Dental Materials* 2016;32(11):1322-31.
55. Kim, R.-Y., Choi, N.-S., Ferracane, J. & Lee, I.-B. Acoustic Emission Analysis of the Effect of Simulated Pulpal Pressure and Cavity Type on the Tooth-Composite Interfacial De-Bonding. *Dental Materials* 2014;30(8):876-83.
56. Kim, R., Kima, Y.-J., Choib, N.-S. & Lee, I.-B. Polymerization Shrinkage, Modulus, and Shrinkage Stress Related to Tooth-Restoration Interfacial Debonding in Bulk-Fill Composites. *Journal of Dentistry* 2015;43(4):430-9.
57. Kinomotoa, Y., Toriib, M., Takeshigea, F. & Ebisua, S. Comparison of Polymerization Contraction Stresses Between Self- and Light-Curing Composites. *Journal of Dentistry* 1999;27(5):383-9.
58. Kinomoto, Y. & Torii, M. Photoelastic Analysis of Polymerization Contraction Stresses in Resin Composite Restorations. *Journal of Dentistry* 1998;26(2):165-71.
59. Kulzer GmbH, Gebrauchsanweisung Venus® Diamond 2009, Hereaus Kulzer GmbH, Hanau, Germany
60. Kuraray Noritake Dental Inc., Scientific Product Information Clearfil Majesty™ Esthetic 2008, Kuraray Europe GmbH, Frankfurt, Germany
61. Kuraray Noritake Dental Inc., Scientific Product Information Clearfil Majesty™ Posterior 2008, Kuraray Europe GmbH, Frankfurt, Germany
62. Lee, S., Chang, J., Ferracane, J. & Lee, I. Influence of Instrument Compliance and Specimen Thickness on the Polymerization Shrinkage Stress Measurement of Light-Cured Composites. *Dental Materials* 2007;23(9):1093-100.
63. LeSage, B. Aesthetic Anterior Composite Restorations: A Guide to Direct Placement. *Dental Clinics of North America* 2007;51(2):359-78.
64. Li, J., Li, H. & Fok, S. A Mathematical Analysis of Shrinkage Stress Development in Dental Composite Restorations During Resin Polymerization. *Dental Materials* 2008;24(7):923-31.
65. Lim, B., Ferracane, J., Sakaguchi, R. & Condon, J. Reduction of Polymerization Contraction Stress for Dental Composites by Two-Step Light-Activation. *Dental Materials* 2002;18(6):436-44.

66. Li, Y.; Swartz, M.L.; Phillips, R.W.; Moore, B.K. & Roberts, T.A. Effect of Filler Content and Size on Properties of Composites. *Journal of Dental Research* 1985;64(12):1396-401.
67. Lloyd, C., Joshi, A. & McGlynn, E. Temperature Rises Produced by Light Sources and Composites During Curing. *Dental Materials* 1986;2(4):170-4.
68. Marchesi, G.; Breschi, L.; Antonioli, F.; Di Lenarda, R.; Ferracane, J. & Cadenaro, M. Contraction Stress of Low-Shrinkage Composite Materials Assessed With Different Testing Systems. *Dental Materials* 2010;26(10):947-53.
69. Meereis, C.; Münchow, E.; de Oliveira da Rosa, W.L.; da Silva, A.F. & Piva, E. Polymerization Shrinkage Stress of Resin-Based Dental Materials: A Systematic Review and Meta-Analyses of Composition Strategies. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2018;82:268-81.
70. Meira, J.; Braga, R.R.; Ballester, R.Y.; Tanaka, C.B. & Versluis, A. Understanding Contradictory Data in Contraction Stress Tests. *Journal of Dental Research* 2010;90(3):365-70.
71. Min, S.-H., Ferracane, J. & Lee, I.-B. Effect of Shrinkage Strain, Modulus, and Instrument Compliance on Polymerization Shrinkage Stress of Light-Cured Composites During the Initial Curing Stage. *Dental Materials* 2010;26(10):1024-33.
72. Nuckles, D. & Fingar, W. Six-month and One-Year Clinical Evaluation of a Composite Resin for Class II Restorations. *Journal of the American Dental Association* 1975;91(5):1017-22.
73. Oliveira, K., Lancellotti, A., Ccahuana-Vásquez, R. & Consani, S. Shrinkage Stress and Degree of Conversion of a Dental Composite Submitted to Different Photoactivation Protocols. *Acta Odontologica Latinoamericana* 2012;25(1):115-22.
74. Pearson, G. & Hegarty, S. Cusp Movement in Molar Teeth Using Dentine Adhesives and Composite Filling Materials. *Biomaterials* 1987;8(6):473-6.
75. Peutzfeldt, A. Resin Composites in Dentistry: The Monomer Systems. *European Journal of Oral Sciences* 1997;105(2):97-116.
76. Pfeifer, C., Ferracane, J., Sakaguchi, R. & Braga, R.R. Factors Affecting Photopolymerization Stress in Dental Composites. *Journal of Dental Research* 2008;87(11):1043-7.
77. Puckett, A., Fitchie, J., Kirk, P. & Gamblin, J. Direct Composite Restorative Materials. *Dental Clinics of North America* 2007;51(3):659-75.

78. Rizzante, F.; Mondelli, R.; Furuse, A.; Borges, A.; Mendonça, G.; Ishikiriama, S. Shrinkage Stress and Elastic Modulus Assessment of Bulk-Fill Composites. *Journal of Applied Oral Sciences (online)* 2019;27:e20180132.
79. Rosentritt, M.; Ilie, N.; Lohbauer, U.; Behr, M.; Belli, R.; Boccaccini, A. R.; Forstreuter, J.; Frankenberger, R. & Gbureck, U. *Werkstoffkunde in der Zahnmedizin*. 2018; Stuttgart, Georg Thieme Verlag.
80. Roulet, J. *Degradation of Dental Polymers*. 1987; Basel, Karger-Verlag.
81. Sakaguchi, R.; Peters, M.C.; Nelson, S.R.; Douglas, W.H. & Poort, H.W. Effects of Polymerization Contraction in Composite Restorations. *Journal of Dentistry* 1992;20(3):178-82.
82. Smith, D. & Schoonover, I. Direct Filling Resins: Dimensional Changes Resulting From Polymerization Shrinkage and Water Sorption. *Journal of the American Dental Association* 1953;46(5):540-4.
83. Soares, C., Bicalho, A., Tantbirojn, D. & Versluis, A. Polymerization Shrinkage Stresses in a Premolar Restored With Different Composite Resins and Different Incremental Techniques. *Journal of Adhesive Dentistry* 2013;15(4):341-50.
84. Stein, P., Sullivan, J., Haubenreich, J. & Osborne, P. Composite Resin in Medicine and Dentistry. *Journal of Long-Term Effects of Medical Implants* 2005;15(6):641-54.
85. Tauböck, T.; Feilzer, A.J.; Buchalla, W.; Kleverlaan, C.J.; Krejci, I. & Attin, T. Effect of Modulated Photo-Activation on Polymerization Shrinkage Behavior of Dental Restorative Resin Composites. *European Journal of Oral Sciences* 2014;122(4):293-302.
86. Tauböck, T., Jäger, F. & Attin, T. Polymerization Shrinkage and Shrinkage Force Kinetics of High- And Low-Viscosity Dimethacrylate- And Ormocer-Based Bulk-Fill Resin Composites. *Odontology* 2019;107(1):103-110.
87. Tokuyama Dental Corporation, Gebrauchsanweisung Estelite Sigma Quick 2011, Tokuyama Dental Corporation, Tokyo, Japan
88. van Dijken, J. & Pallesen, U. Posterior Bulk-Filled Resin Composite Restorations: A 5-year Randomized Controlled Clinical Study. *Journal of Dentistry* 2016;51:29-35.
89. Van Ende, A., De Munck, J., Lise, D. & Van Meerbeek, B. Bulk-Fill Composites: A Review of the Current Literature. *The Journal of Adhesive Dentistry* 2017;19(2):95-109.
90. VOCO GmbH, Grandio SO Wissenschaftliche Produktinformation 2010, VOCO GmbH, Cuxhaven, Germany

91. Watts, D., Maroufa, A. & Al-Hindi, A. Photo-polymerization Shrinkage-Stress Kinetics in Resin-Composites: Methods Development. *Dental Materials* 2003;19(1):1-11.
92. Watts, D. & Satterthwaite, J. Axial Shrinkage-Stress Depends Upon Both C-factor and Composite Mass. *Dental Materials* 2008;24(1):1-8.
93. Yamamoto, T., Hanabusa, M., Yasuko, M. & Sakaguchi, R. Polymerization Stress of Dental Resin Composite Continues to Develop 12 Hours After Irradiation. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* 2015;27(1):44-54.

11. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturformeln der Monomere BisGMA, BisEMA, UDMA und TEGDMA, (Gajewski, et al., 2012) modifiziert.....	8
Abbildung 2: Strukturformel des 3-Methacryloyloxypropyltrimetoxisilan.....	11
Abbildung 3: Bildung von Initiatormolekülen durch Zerfall des Benzoylperoxid.	11
Abbildung 4: Startreaktion der radikalischen Polymerisation.....	12
Abbildung 5: Verknüpfung der Monomere in der Wachstumsphase.....	12
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Rekombination und der Disproportionierung.....	13
Abbildung 7: Grafik mit der Gegenüberstellung der Füllstoffanteile in Vol.% und Gew.%.....	24
Abbildung 8: Gesamter Versuchsaufbau. a: PC zur Datenverarbeitung, b: Polymerisationslampe, c: Universalprüfmaschine, d: Probenraumkonfiguration, siehe Abbildung 9.....	26
Abbildung 9: detaillierter Versuchsaufbau des Probenraumes.....	27
Abbildung 10: Anbringen der PMMA Stäbe.....	30
Abbildung 11: Erstellung des Nullpunktes	30
Abbildung 12: Einbringen des Kompositprobe.....	30
Abbildung 13: Überschussentfernung und Adaption.....	30
Abbildung 14: angebrachter Wegaufnehmer.....	30
Abbildung 15: Setup während der Belichtung.....	30
Abbildung 16: Mittelwerte der Messungen der Polymerisationsschrumpfungsspannung der verschiedenen Materialien mit Standardabweichung in MPa.....	32
Abbildung 17: Gegenüberstellung der Füllstoffanteile in Vol.% und der erzielten Spannungswerte mit der linearen Regressionsgerade $y = -0,0126x + 2,0501$ und dem Bestimmtheitswert $R^2 = 0,56$	33
Abbildung 18: Gegenüberstellung der Füllstoffanteile in Gew.% und der erzielten Spannungswerte mit der linearen Regressionsgeraden $y = -0,0164x + 2,5609$ und dem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,39$	34
Abbildung 19: Darstellung der Medianwerte der einzelnen Messreihen über die Zeit.....	35

12. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auflistung der verwendeten Komposite	23
Tabelle 2: Ergebnis der Vorversuche der PMMA Stäbe mit unterschiedlicher Vorbehandlung	28
Tabelle 3: Ergebnisse der Vorversuche der Glasstäbe mit unterschiedlicher Vorbehandlung	28
Tabelle 4: Mittelwerte mit Standardabweichung der gemessenen Polymerisationsschrumpfungsspannung und Einteilung der Ergebnisse in homogene Untergruppen ($p < 0,05$)	32

13. Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Ing. U. Lohbauer, für die Möglichkeit zur Promotion zu diesem Thema, der tatkräftigen Unterstützung während der Versuchsdurchführung, sowie den wertvollen Ratschlägen während der Erstellung dieser Arbeit.

Für die große Hilfsbereitschaft bei der Vorbereitung und Durchführung der Versuchsprogramme möchte ich mich ebenfalls bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des werkstoffkundlichen Labors der Zahnklinik 1 recht herzlich bedanken.