

Mechanischer und hydrolytischer Abbau einesOrmocer®-basierten Bis-GMA-freien Komposits

Zahnklinik 1 – Zahnerhaltung und Parodontologie

Direktor: Prof. Dr. A. Petschelt

Der Medizinischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades Dr. med. dent.

vorgelegt von

Elena Romena Klauer

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

Vorsitzender des Promotionsorgans:	Prof. Dr. Markus F. Neurath
Gutachter:	Prof. Dr. Ulrich Lohbauer
Gutachter:	Prof. Dr. Anselm Petschelt
Tag der mündlichen Prüfung:	3. Dezember 2019

Meiner lieben Familie gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	1
2. Summary	3
3. Einordnung in den fachwissenschaftlichen Kontext	5
3.1. Geschichte – Füllungsmaterialien im Wandel der Zeit	5
3.2. Dentale Füllungsmaterialien – Aufbau	8
3.3. Diverse Füllungsmaterialien	11
3.3.1. Ormocer®e	11
3.3.2. Compomere	13
3.3.3. Giomere	14
3.3.4. Silorane	15
3.3.5. Amalgame	15
3.4. Physikalische Parameter der Werkstoffkunde	16
3.4.1. Wasseraufnahme → Swelling	16
3.4.2. Biegefestigkeit 4-Punkt-Biegeversuch → Flexural strength	17
3.4.3. Ermüdung → Flexural fatigue strength	18
3.4.4. Bruchzähigkeit → Fracture toughness	18
3.4.5. E-Modul → Youngs modulus	19
3.5. Resümee	19
3.6. Literaturverzeichnis	21
4. Publikation	30
5. Abkürzungsverzeichnis	31
6. Tabellenverzeichnis	32
6.1. Einordnung in den fachwissenschaftlichen Kontext	32
6.2. Publikation	32
7. Abbildungsverzeichnis	33
7.1. Einordnung in den fachwissenschaftlichen Kontext	33
7.2. Publikation	33
8. Danksagung	34

1. Zusammenfassung

Zielsetzung: Das Ziel der Studie war es zu ermitteln, ob dasOrmocer® basierte Komposit ähnliche mechanische Eigenschaften wie ein Bis-GMA basiertes Füllungsmaterial aufweist und wie sich die Eigenschaften und die Wassersättigung mit zunehmender Wasserlagerung verhalten.

Material und Methoden: Die getesteten Materialien waren Admira Fusion, ein rein Ormocer®-basiertes Komposit, und das Bis-GMA-haltige Grandio SO (Voco, Cuxhafen, Germany).

Um die Wassersättigung zu testen, wurden scheibenförmige Prüfkörper mit einem Durchmesser von 15 mm von beiden Kompositmaterialien hergestellt. Diese wurden in destilliertem Wasser gelagert und nach definierten Zeitabständen (1 Stunde bis zu 60 Tagen) gewogen, um die absorbierte Wassermenge zu ermitteln.

Zudem wurden Teststäbchen beider Materialien nach ISO 4049 hergestellt, die sowohl 24 Stunden trocken als auch für 14 bzw. 60 Tage in destilliertem Wasser bei konstanten 37 °C gelagert wurden. Anschließend wurde in einem 4-Punkt-Biegeversuch die initiale Festigkeit (Flexural Strength, FS) unter einer statischen Belastung von 0,75 mm/min und die Biegefestigkeit (Flexural Fatigue Strength, FFS) unter zyklischer Belastung von 0,5 Hertz bei 10^4 Zyklen gemessen. Zur Berechnung der Ermüdung wurde die Staircase-Approach Methode gewählt.

Für die Ermittlung der Bruchzähigkeit (Fracture Toughness, FT) wurden Prüfkörper nach ISO 13586 angefertigt. Diese wurden unter denselben Lagerungsbedingungen trocken und in destilliertem Wasser gelagert und unter Verwendung der SEVNB-Technik im 3-Punkt-Biegeversuch gebrochen. Die SEVNB-Technik sieht vor, dass die Prüfkörper an der vorhandenen Einkerbung zusätzlich mit einer Rasierklinge um eine definierte Länge geschlitzt werden, damit von dort die Rissbildung starten kann.

Ergebnisse: Admira Fusion und Grandio SO haben beide während der zweimonatigen Wasserlagerung an Gewicht zugenommen. Vor allem in den ersten 14 Tagen wurde

wesentlich mehr Wasser aufgrund der Absorption aufgenommen, danach war bis zum 60. Tag eine asymptotische Annäherung an den Maximalwert sichtbar. Jedoch hat Admira Fusion mit $16,78 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ deutlich mehr Wasser aufgenommen als Grandio SO mit $14,05 \mu\text{g}/\text{mm}^3$.

Bei Betrachtung der initialen Festigkeit (FS) von Grandio SO lässt sich nach 14 tägiger Lagerung keine mechanische Veränderungen erkennen, wohingegen eine signifikante Abnahme der mechanischen Eigenschaften bei Admira Fusion beobachtet wurde. Zudem wurde in dieser Zeit das meiste Wasser aufgenommen. Nach zweiwöchiger Lagerung fielen die Werte nicht mehr signifikant ab.

Die Biegefestigkeit (FFS) für Grandio SO war nach 2 Monaten Wasserlagerung nicht reduziert, jedoch konnte man bei Admira Fusion im zyklischen Versuch nach bereits 2 Wochen Wasserlagerung einen signifikanten Einbruch registrieren.

Die Bruchzähigkeit (FT) von Admira Fusion sank signifikant nach 2 Wochen sowie nach 2 Monaten Lagerung, bei Grandio SO nur nach 2 Wochen Lagerung.

Schlussfolgerung: Die vermehrte Wasseraufnahme desOrmocer®-basierten Materials hat eine signifikant stärkere Reduktion der mechanischen Eigenschaften, vor allem in den ersten beiden Wochen, zur Folge. Deshalb lässt sich festhalten, dass die Wasseraufnahme einen sehr ausgeprägten negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften desOrmocer®-basierten dentalen Komposits, im Gegensatz zu dem Bis-GMA-basierten Material hat.

2. Summary

Objectives: The aim of the study was to determine whether theOrmocer® resin has similar mechanical properties to a Bis-GMA based filling material and how the properties and the water saturation behave with increasing water storage.

Material and Methods: The materials tested in this study were Admira Fusion, a pure Ormocer®-based composite and Grandio SO containing Bis-GMA (Voco, Cuxhafen, Germany).

In order to test the water saturation, disc-shaped specimens with a diameter of 15 mm of both composite materials were fabricated. These were stored in distilled water and weighed after pre-determined times (1 hour up to 60 days) to measure the amount of absorbed water.

In addition, bend bars of both materials were produced according to ISO 4049, which were stored in dry conditions for 24 hours as well as in distilled water for 14 and 60 days at a constant 37 °C. Subsequently, the initial strength (FS) was measured in a 4-point bending test under a static load of 0.75 mm/min, while the flexural fatigue strength (FFS) was measured under a cyclic load of 0.5 Hertz at 10^4 cycles. The Staircase Approach method was used to determine fatigue.

To determine fracture toughness (FT), specimens were fabricated according to ISO 13586. These were stored dry and in distilled water under the same storage conditions and fractured using the SEVNB-technique in a 3-point bending. The SEVNB-technique provides that the test specimens are additionally slit at the existing notch by a defined length with a razor blade so that crack formation can start from there.

Results: Admira Fusion and Grandio SO have both lost significant weight during two months of water storage. Particularly in the first 14 days, significantly more water was absorbed, after which an asymptotic approach to the maximum value was visible until the 60th day. However, Admira Fusion absorbed $16.78 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ of water, significantly more than Grandio SO with $14.05 \mu\text{g}/\text{mm}^3$.

When the initial strength (FS) of Grandio SO is measured, no mechanical changes can be observed after 14 days of storage, whereas a significant decrease in mechanical properties is observed for Admira Fusion. In addition, most of the water is absorbed during this time. After two weeks of storage, the values did not decrease significantly.

The flexural strength (FFS) for Grandio SO was not reduced after 2 months of water storage, but Admira Fusion showed a significant decrease after 2 weeks of water storage.

The fracture toughness (FT) of Admira Fusion decreased significantly after 2 weeks as well as after 2 months storage, while the fracture toughness of Grandio SO decreased only significantly after 2 weeks of water storage.

Conclusion: The increased water absorption especially after two weeks results in a significant reduction of the mechanical properties of theOrmocer®-based material. Therefore, it seems that the water absorption has a much more pronounced negative influence on the mechanical properties of the Ormocer®-based dental composite in comparison to the Bis GMA-based material.

3. Einordnung in den fachwissenschaftlichen Kontext

3.1. Geschichte – Füllungsmaterialien im Wandel der Zeit

Der Erfolgsweg der modernen Komposite in der Zahnmedizin startete ab den 1940er Jahren, nachdem Otto Röhm 1933 Polymethacrylsäuremethylester erfunden hat, welches hierzulande auch unter dem Namen Plexiglas bekannt ist [1, 2]. Die Verwendung von PMMA barg für Füllungen den Nachteil, dass diese Schrumpfungen unterliegen [2] und zudem schlecht am Zahn haften.

Einen besseren Halt der Füllungen am Zahn erzielte Michael Bounocore 1955 durch die Verwendung von Phosphorsäure zur Ätzung der Schmelzoberfläche [3]. Dies sorgte dafür, dass Schmelzprismen aus der organischen Matrix herausgelöst wurden und resultierte in einer neuen, vergrößerten Haftungsoberfläche für das Füllungsmaterial [3, 4].

Maßgebend, auch für heutige Füllungsmaterialien, war die Entwicklung von duroplastischem Bisphenol A-Glycidyl Methacrylat (Bis-GMA) durch Raphael Bowen im Jahr 1962 [4-6]. Im selben Jahr entstand ein Füllungsmaterial, bei dem mit Vinylsilan beschichtete Siliziumpartikel durch Bis-GMA vernetzt wurden [6]. Durch die Füllungspartikel wollte man die Druckfestigkeit und die Steifigkeit erhöhen sowie die thermische Ausdehnung und die Schrumpfung während der Polymerisation reduzieren [6]. Nachteilig an dem PMMA - Material war die Aushärtungszeit von 3 – 60 Minuten, welche jedoch durch die Beimengung von Aktivatoren wie Benzoylperoxid auf 3 – 10 Minuten reduziert werden konnte [6]. Durch die Erfindung des Lichthärtungsprinzips mittels ultraviolettem Licht Ende der 1960er Jahre [7], konnte eine wesentlich schnellere und gezielt ablaufende Lichthärtung stattfinden. Zusätzlich ergab sich der Vorteil, dass die Komponenten auch nicht mehr ad hoc angemischt werden mussten [7]. Bis zur Einführung von Campherchinon, welches bei einer Wellenlänge von 468 nm aktiviert wird und für eine schnelle Aushärtung sorgt, wurden dem Komposit Benzoylperoxid und andere UV- aktive Photoinitiatoren beigemischt [6-8].

Diese Betrachtung der Füllungsmaterialien verdeutlicht die ständig stattfindende Weiterentwicklung und Verbesserungen der Materialien, um den sich wandelnden

Ansprüchen der Patienten gerecht zu werden. Früher war es den Herstellern wichtig, ein Füllungsmaterial zu entwickeln, welches mit der Kavität des Zahnes einen mechanischen und chemischen Haftverbund eingeht, überaus langlebig ist und wenig Tendenz entwickelt, die Entstehung von Sekundärkaries zu fördern. Darüber hinaus war es den Patienten wichtig, dass Zähne schnell versorgt und erhalten werden können, anstatt extrahiert zu werden. Zusätzlich ist es den Patienten heutzutage wichtig, dass Füllungen allergenreduzierte Inhaltsstoffe aufweisen, schnell legbar und zahnfarben sind.

Durch die Verwendung von Kompositfüllungen können „Löcher“ innerhalb einer Sitzung behandelt und gefüllt werden. Dieser Prozess ist sehr viel zeitsparender, als zum Beispiel die Anfertigung eines Gold- oder Keramikinlays. Abhängig von der Art des Komposits werden dabei unterschiedliche Techniken zur Einbringung des Füllungsmaterials gewählt. Bei normalem Komposit wird die Inkrementtechnik favorisiert, wobei mehrere Schichten von jeweils 2 mm aufgetragen werden, damit eine Polymerisation in der Tiefe ermöglicht wird. Durch dieses Schichtvorgehen wird der C-Faktor reduziert, welcher das Verhältnis von gebundener zu ungebundener Fläche bezeichnet [9]. Dadurch versucht man den Schrumpfstress zu verringern [9, 10]. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist das gehäufte Auftreten von Blasen zwischen den einzelnen Schichten [11]. Des Weiteren gibt es die Bulk-Fill-Technik, benutzbar bei Bulk-Fill-Materialien. Hierbei können Schichten bis zu einer Schichtdicke von 4 mm gelegt werden [12]. Dies erzielt man durch erhöhte Materialtransluzenz, vergrößerte Füllkörper, verringerten Füllkörpergehalt oder die Beimengung von anderen oder mehreren Initiatoren [11, 13, 14]. So wurde beispielsweise Ivocerin bei Ivocerin Tetric Evo Ceram Bulk Fill (Ivoclar Vivadent, Lichtenstein), welches bei einer Wellenlänge von 370 – 460 nm aktiviert wird, beigemischt oder Monomere mit erhöhtem Molekulargewicht verwendet [13]. Jedoch sollte man erwähnen, dass Bulk-Fill-Komposite lange Zeit nur in einer Universalfarbe vorhanden waren, da dunklere Farbtöne aufgrund der reduzierten Transluzenz zu Aushärtungsproblemen bei erhöhter Schichtstärke führen können [11].

Ein bereits genanntes, kritisches Anliegen von Patienten sind die allergenreduzierten Inhaltsstoffe des Füllungsmaterials. Hierzu lässt sich festhalten, dass bei der Polymerisationsreaktion kein einhundertprozentiger Umsatz von Monomere zu

Polymeren stattfindet. Dadurch verbleiben 25 - 50 % der Methacrylatgruppen unreaktiert [15]. Die Anzahl der verbleibenden freien Monomere ist abhängig von der Zugänglichkeit der Doppelbindungen zwischen den Monomeren und dadurch, wie stark sich die Monomere gegenseitig sterisch behindern. Diese freien Monomere können durch das Solvent, zum Beispiel in vitro durch destilliertes Wasser oder in vivo durch Speichel, aus dem Material herausgelöst werden. Der Anteil liegt hier bei weniger als 10% [15]. Ausgetretene Monomere, wie zum Beispiel Bis-GMA, welches vor allem teratogen und embryotoxisch sein kann [16], sind zudem verantwortlich für allergische Reaktionen wie Hautausschläge, ein Anschwellen von Gesicht, Rachen, Lippen oder innerhalb des Mundes und können intraoral zu Mundbrennen (21,3 % der Fälle), Nekrose der Mukosa und / oder Pulpazellen führen [17-19]. Michael Goldberg fasst in seinem Review die im Hintergrund ablaufenden Vorgänge hierfür zusammen [19]. Jedoch waren diese Reaktionen, die vor allem dermal begrenzt waren, 24 Stunden nach der zahnärztlichen Behandlung abgeklungen [18].

Bisphenol-A (BPA), welches in Bis-GMA enthalten ist, stand in den letzten Jahren häufig wegen negativer Erscheinungen im Auge der Öffentlichkeit. So wurde durch Untersuchungen festgestellt, dass BPA in Zusammenhang mit der Molar-Inzisivi-Hypomineralisationsstörung (MIH) stehen könnte [20]. Bisphenol-A, welches auch zu den endokrin-zerstörenden Chemikalien gehört, zerstört bestimmte steroidale Achsen [21]. Hierbei fand die Forschungsgruppe um Katia Jedeon 2013 heraus, dass die Zähne von Ratten, welche mit BPA kontaminiert waren, den Zähnen im Aussehen und nach biochemischer Analyse denen von Menschen ähneln, welche eine MIH haben [20]. Durchschnittlich haben ca. 15 - 18 % [22] der 6-9 Jahre alten Kinder diese Störung [21] mit einer weltweit steigenden Tendenz [23], wobei dessen Grund noch nicht vollständig erforscht ist. So kann auch ein Zusammenhang mit einer Medikamenteneinnahme insbesondere Antibiotika im ersten Lebensjahr [24], Atemnot, Hypokalziämie, Kaiserschnitt, Fieber, virale und bakterielle Kinderkrankheiten wie Mittelohrentzündung, Bronchitis und Asthma bestehen [25].

Neben der Anwendung in dentalen Füllungsmaterialien ist Bisphenol-A auch in einer Vielzahl von Lebensmittelverpackungen, Konserven, Plastikgeschirr oder auch in Thermopapier enthalten. Dieser endokrine Disruptor wurde in Deutschland zum 01.03.2018 in die reproduktionstoxische Kategorie 1B eingeordnet [26]. Stoffe dieser

Gruppe, welche auch krebserregende oder erbgutverändernde Stoffe umfasst [26], sind in der Lage sich an die steroidalen Rezeptoren zu binden [21]. Dadurch ist die Bindungsstelle für das dort bindende Hormon entsprechend belegt [21]. Es werden schädliche Auswirkungen auf Leber, Nieren und Brustdrüsen vermutet, wie die EFSA schreibt [27]. Ein Eingriff in den Stoffwechsel, das Immunsystem, das Herzkreislaufsystem, das Nervensystem und ein negativer Einfluss auf die Fortpflanzungsorgane können nach momentaner Studienlage nicht ausgeschlossen werden [27]. Ebenso sind negative Auswirkungen auf die Spermienzahl laut BUND belegbar [26]. Aus diesen Gründen wurde 2014 der TDI-Wert (tolerable daily intake) von 50 µg/kg (bezogen auf das Körpergewicht) auf 4 µg/kg herabgesetzt, wobei die aggregierte Aufnahmemenge oral und dermal bei 1 - 1,5 µg/kg liegt [27]. Zudem ist die Verwendung von BPA in Baby-Schnullern und Kinderlebensmittelverpackungen verboten und auf vielen Plastikgetränkeflaschen findet man inzwischen den Hinweis „BPA-frei“. Aufgrund der Gesundheitsrisiken durch BPA hat die französische Regierung 2015 ein Verbot für alle Lebensmittelverpackungen mit BPA erlassen und Japan untersagt bereits seit 20 Jahren die Verwendung von BPA in Konserven [26]. Dagegen ist der Einsatz von BPA -Kompositen in der Zahnmedizin allerdings noch die Regel.

Neben den allergenreduzierten Inhaltsstoffen legen Patienten hierzulande oftmals großen Wert auf die Zahnfarbe. Während in einigen Ländern Goldfüllungen im Frontzahnbereich noch als Statussymbol gelten, ist es in Deutschland wichtig, dass der Patient oder dessen Gegenüber die Füllung nicht erkennen kann und diese sich unauffällig in die vorhandene Mundsituation eingliedert. Folglich versucht man wie beispielsweise Dr. Lorenzo Vanini, durch geeignete Farben und Schichttechniken sowie die Einbringung von Halo-Effekten, Fissuren, Schmelzsprünge, Hypomineralisationen, die neue Füllung an den zu bearbeitenden Zahn oder Nachbarzahn anzupassen [28].

3.2. Dentale Füllungsmaterialien - Aufbau

Zu den drei Hauptbestandteilen eines dentalen Komposits gehören Matrix, Füllstoffe und Silane. Weitere Nebenbestandteile sind Photoinitiatoren sowie Zusatzstoffe.

Bei näherer Betrachtung der organischen Matrix unterteilt man diese in unterschiedliche Matrixmonomere. Diese sind Bisphenol A-Glycidyl Methacrylat (Bis-GMA), Ethoxy-Bisphenol-Dimethacrylate (Bis-EMA), Urethandimethacrylate (UDMA), Hydroxy-Ethyl-Methacrylat (HEMA), Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA). Jedes Monomer weist dabei unterschiedliche Charaktereigenschaften auf, wie zum Beispiel kurzkettig oder langkettig, hochviskös oder niedrigviskös, toxisch oder biokompatibel und hydrophil oder hydrophob. Je nach Zusammensetzung und Konzentrationsrate der diversen Monomere besitzt das Komposit deshalb andere Eigenschaften in Bezug auf zum Beispiel Viskosität, Biokompatibilität, Hygroskopie und mechanischer Eigenschaften. Poly-TEGDMA bildet beispielsweise ein sehr dicht vernetztes, flexibles, stark heterogenes Netzwerk, welches durch diese Struktur ein hohes Wasseraufnahmevermögen aufweist, dabei jedoch wenige freie Monomere entlassen kann [29]. Bis-GMA bildet im Gegensatz ein starres, weniger hygroskopisches Netzwerk, in welchem jedoch keine einhundertprozentige Polymerisationsrate während der Polymerisationsreaktion erreicht wird und zusätzlich durch einen hohen Verlust von Monomeren gekennzeichnet ist [29]. Wenn man jedoch beide Monomere miteinander vermischt, ergibt sich ein starres Netzwerk zwischen den kurzen TEGDMA-Molekülen und den relativ langen Bis-GMA-Molekülen. Dadurch können die gewünschten Eigenschaften beider kombiniert werden, wie zum Beispiel eine geringere Wasseraufnahme sowie eine hohe Doppelbindungsumsatzrate [29].

Keramische Füllstoffe, wie beispielsweise Siliziumoxid oder Zirkonoxid geben dem Material wichtige physikalische Eigenschaften. Sie beeinflusst Biegefestigkeit, Abrasionsbeständigkeit, Schrumpfung, thermische Ausdehnung, aber auch Farbe, E-Modul, Polierbarkeit, Fließfähigkeit und Plaqueretention. Diese Eigenschaften sind zusätzlich nicht nur von der Materialkomposition sondern auch von der Partikelgröße abhängig. Hierbei unterscheidet man verschiedene Gruppen. Eine Einteilung wurde bereits 1983 von Lutz und Philipps unternommen [30]. Jedoch ist diese 36 Jahre alte Einteilung nicht mehr ganz zeitgemäß und das Hauptaugenmerk liegt heutzutage auf den Bereichen der Hybridkomposite, Nanokomposite und Nanohybride [31, 32]. Hybridkomposite, ein Gemisch aus unterschiedlichen Füllkörpergrößen, wurden entwickelt um einen guten Kompromiss zwischen Makrokompositen, schlecht polierbar aber gute mechanische Eigenschaften, und Mikrokompositen, gut polierbar

jedoch schlechte mechanische Eigenschaften, zu ermöglichen. Eine Übersicht über die gängigen Partikelgrößen ist in Tabelle 1 dargestellt.

Name	Partikelgröße
Makrofüllstoffe	10 - 50 μm
Mikrofüllstoffe	40 - 50 nm
Hybridfüllstoffe	Mix aus Makro und Mikrofüllern 10 - 20 μm und 10 - 50 nm
Midifüllstoffe	1 – 10 μm und 40 nm
Minifüllstoffe	0,6 – 1 μm und 40 nm
Nanofüllstoffe	1 – 100 nm
Nanohybride	Gemisch aus Nanofüllern und Mikrofüllern 5 – 100 nm und 40 – 50 nm
Nanomere	5 – 75 nm; monodispers, nicht aggregiert
Nanocluster	1 μm und 2 - 20 nm; aggregiert

Tabelle 1: Einteilung der Füllstoffgrößen [5, 30-35].

Um während der Polymerisationsreaktion eine mechanisch stabile und hermetisch dichte Verbindung zwischen Polymermatrix und Füllstoff zu gewährleisten, wird ein Haftvermittler benötigt. Hierzu werden Silane verwendet. Das am häufigsten verwendete Silan ist das 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (γ -MPS) [36]. Die Silanisierung der Füllstoffe findet in einem vorangeschalteten Schritt statt.

Um die Polymerisationsreaktion zu starten ist eine Lampe mit ca. 800 mW/cm² notwendig. Hierbei wird durch das einfallende Licht der Initiator zu einem Radikal umgewandelt, welcher anschließend die Doppelbindung eines Monomers öffnet, an dieses anbindet. Das Monomer wird dadurch selbst zu einem Radikal und geht wiederum eine Doppelbindung mit einem anderen Monomer ein. Dieser Vorgang wird erst durch die abschließende Doppelbindung oder die sterische Behinderung der entstandenen Monomerketten beendet.

Photoinitiatoren oder Autoinitiatoren, Katalysatoren, Akzeleratoren und Farbpigmente sind Zusatzstoffe, welche dem Material beigemischt werden. Zu den Photoinitiatoren kann man zum Beispiel das Campherchinon zählen, ein tertiäres Amin, welches bei einer Wellenlänge von 468 nm aktiviert wird [7, 8] und eine gelbliche Farbe aufweist

[8], sowie Lucirin, das bei einer Wellenlänge um 400 nm [37] und Ivocerin, das bei einer Wellenlänge im Bereich von 370 – 460 nm aktivierbar ist, wobei der Maximalwert von Ivocerin bei 410 nm liegt [13, 38]. Bei den Autoinitiatoren wäre das di-Benzoylperoxid zu nennen.

3.3. Diverse Füllungsmaterialien

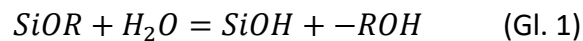
Der klassische Aufbau der Füllungsmaterialien wird heutzutage oft abgewandelt, um ein Material mit noch besseren mechanischen und chemischen Eigenschaften zu generieren. Man vermengt beispielsweise Komposit mitOrmocer®Harz und erhält ein Dimethacrylat-Ormocer®, oder mischt das Komposit mit Glasionomerzement und erhält ein Compomer. Glasionomerderivate und Komposit ergeben Giomere. Silorane entstehen bei der Vermengung von Siloxanen oder Oxiranen. Auf diese genannten Füllungsmaterialien und auf das altbekannte Amalgam wird im Folgenden eingegangen.

3.3.1. Ormocer®e

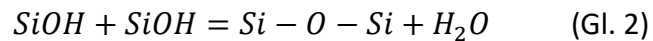
Ormocer® ist eine Stoffklasse, welche im Jahr 1984 von dem Fraunhofer Institut für Silikatforschung in Würzburg entwickelt wurde [39, 40]. Admira Fusion gehört zu dieser Stoffklasse und wird im vorliegenden Paper untersucht. Zunächst wurde es „Ormosil“ genannt, welches auf die drei Wörter „organisch modifizierte Silikate“ zurückzuführen ist, da dieses Material hauptsächlich auf Silikat (Silizium) basiert [41, 42]. Jedoch wurde es später in Ormocer®, „organisch modifizierte Keramik“ umbenannt [41, 42]. Das Material besteht aus 2 Hauptkomponenten, einer anorganischen und organischen. Zur anorganischen Komponente zählen die Siliziummoleküle Si-O-Si, welche das Rückgrat bilden und durch Hydrolyse und Kondensation gebildet werden. Zur organischen Komponente gehören Acrylate, welche in der Polymerisationsreaktion miteinander reagieren können.

Den genauen Herstellungsprozess des Ormocer®s haben Haas und Wolter im Jahre 1999 beschrieben und in die zwei nacheinander ablaufende Reaktionen unterteilt [39].

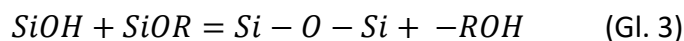
Im ersten Schritt wird das anorganische Netzwerk durch einen Sol-Gel-Prozess gebildet. Hierbei findet zunächst eine Hydrolysereaktion statt [39]:



Im Anschluss daran folgt die Polykondensationsreaktion [39]:



Oder [39]:



Der zweite Schritt findet während der Lichthärtung statt. Hierbei verknüpfen sich die einzelnen Bestandteile des Materials miteinander und es entsteht ein fester Werkstoff. Abhängig des $-R$ kann diese Reaktion zu einem linearen oder dreidimensionalen Netzwerk resultieren. Unabhängig davon sind die kovalenten Bindungen mechanisch und chemisch äußerst stabil. Durch die Verwendung dieser zwei Komponenten werden ihre unterschiedlichen Eigenschaften miteinander vereint [32, 39]. Die organische Komponente des Ormocer[®]-Harzes besitzt eine hohe Härte sowie sehr gute Funktionalität und Verarbeitbarkeit [39]. Die anorganische Komponente weist auch eine hohe Härte sowie mechanische und chemische Stabilität auf [39]. Zudem sollten die Eigenschaften der Polysiloxane berücksichtigt werden, welche die Elastizität, die Verarbeitbarkeit und die Oberfläche beeinflussen [32, 39]. Ormocer[®]e sind transparent, duroplastisch und amorph mit homogenen Eigenschaften [39]. Sie finden aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften deshalb in diversen Bereichen auch außerhalb der Zahnmedizin Verwendung. So werden sie beispielsweise in den technischen Bereichen der Oberflächenbeschichtung, Membran- und Folienherstellung und Fasertechnologie verwendet [32, 39]. Das erste Ormocer[®]-basierte Füllungsmaterial *Admira* wurde 1999 durch das Unternehmen Voco (Cuxhafen, Germany) auf den Markt gebracht. Hier soll jedoch der große Unterschied vermerkt werden, da *Admira* sowohl eine Ormocer[®]-Matrix wie auch Dimethacrylatgruppen enthält (z.B. TEGDMA und UDMA) [43]. Entsprechend stellt *Admira* eine Mischung mit einer herkömmlichen Dimethacrylatmatrix dar [43]. Weitere Dimethacrylat-Ormocer[®]e sind *Definite* (Degussa, Deutschland) [44] und *Ceram X / Ceram X DUO* (Dentsply DeTrey, Deutschland) [45, 46]. Das erste rein Ormocer[®]-basierte Füllungsmaterial kam

2015 nach enger Zusammenarbeit zwischen dem Würzburger Fraunhofer Institut und Voco auf den Markt. Das Material nennt sich Admira Fusion und ist inzwischen auch als Flowable und Bulk-Fill Material verfügbar.

3.3.2. Compomere

Ein weiteres, seit den 1990er Jahren gut auf dem dentalen Markt etabliertes Füllungsmaterial sind die Compomere [47]. Erfunden wurden sie 1972 von Wilson und Kent [48]. Diese werden durch Kombination von Kompositen und Glasionomerzementen (GIZ) hergestellt und vereinen deshalb die Vorteile von beiden Materialien [49]. So enthält das Compomer Fluoridionen, ähnlich wie der GIZ, wodurch ein Remineralisierungseffekt erzielt werden kann sobald die Fluoridionen austreten [48-52], um das Risiko einer Sekundärkaries zu minimieren. Ein durch Farrugia und Camilleri durchgeführter Studienvergleich betreffend der Länge der Fluoridabgabe konnte diesen lediglich auf einen Zeitraum von wenigen Stunden bis Tagen eingrenzen [53], wohingegen in der Literatur auch Werte von 300 Tagen erreicht werden können [50]. Dadurch kann unter anderem die Bakterienaktivität beeinflusst werden [51]. Compomere zeigen einem dem Zahn ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten [48]. Jedoch muss das Material durch die GIZ-Komponente in Bezug auf die Volumenschrumpfung (mehr als 3%) und die mechanischen Eigenschaften, insbesondere bei der Bruchzähigkeit, der Druckfestigkeit und der Knoop-Härte, Abstriche machen [54]. Die Festigkeit wird laut Nicholson durch eine erhöhte Wasseraufnahme deutlich reduziert [49]. Aus diesen Gründen sollte das Material eher für Füllungen bei Milchzähnen, für Klasse I, II und V Kavitäten sowie für kieferorthopädische Befestigungsapparaturen verwendet werden [47, 49]. Des Weiteren weist das Material durch die starke Opazität des GIZ eine dem Zahn unähnliche Transluzenz und Transparenz auf. Ein sehr großer Vorteil der Compomere ist, dass es nicht wie GIZ aus einer Flüssigkeit und einem Pulver zuerst angemischt werden muss, sondern als fertige Mischung in Caps käuflich zu erwerben ist. Somit entstehen keine Anmischfehler und das Material ist blasenfreier [52]. Enthalten sind in dem Material verschiedene Mono-, Di, oder Multimethacrylatmonomere wie Bis-GMA, UDMA und TEGDMA, Polycarboxylate oder Methacrylate wie der Tetracarbonsäure-

Hydroxyethylmethacrylat-Ester, welche mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen wie Carboxyl-, Phosphor- oder Säuregruppen versehen sind [55, 56]. Deswegen wird das Material auch polysäurenmodifiziertes Komposit genannt [52]. Zudem sind silanisierte Füllpartikel wie Quarz und Silikate enthalten [55, 56], welche bei der zuerst stattfindenden Polymerisationsreaktion, gemäß der Reaktion bei Kompositen, reagieren können [32, 48, 52]. Im Anschluss startet die Säure-Basen-Reaktion, welche typisch für Glasionomerzemente ist [32, 48, 52]. Hierzu wird Wasser aufgenommen [32, 47], welches als Neutralisator bei der Reaktion wirkt [49]. Dieses kann unter anderem zu einer Farbveränderung der Füllung führen [32].

3.3.3. Giomere

Diese ebenfalls erst kürzlich verfügbaren Füllmaterialien gehören auch zur Klasse der Fluoridionen-abgebenden Füllungsmaterialien [57]. Es ist eine Kombination aus Glasionomerderivaten und Kompositen [58]. Eine bemerkenswerte Eigenschaft der Giomere ist die Fähigkeit, Fluoridionen kontrolliert abzugeben [59]. Diese Fluoridionen werden nicht als Boost zu Beginn, sondern über einen andauernden Zeitraum von ungefähr einer Woche gleichmäßig abgegeben [59]. Bei rasterelektronenmikroskopischer Betrachtung fällt das Fehlen der GIZ-Matrixphase auf [57]. Diese fehlt aufgrund der nicht stattfindenden Säure-Basen-Reaktion, da die Partikel bereits in einem vorangegangenen Schritt zu vorreagiertem Glasionomer (F-PRG) umgewandelt worden sind [60]. Zum anderen verfügt das Material über die guten ästhetischen Eigenschaften der Komposite [58]. Bezüglich der mechanischen Eigenschaften lässt sich im Vergleich zu Resin-Based-Composites festhalten, dass das Material in Bezug auf Bruchzähigkeit und Elastizitätsmodul ähnlich gut, in Bezug auf die Volumenschrumpfung schlechter abschneidet [58]. Das erste verfügbare Material war Beautifil von der Firma Shofu (Japan) und ergab bei Tests (als Bulk-Fill) eine stark erhöhte Füllstoffkonzentration [58]. Dadurch weist es eine geringere Lichtdurchlässigkeit und bei gleicher Polymerisationszeit eine geringere Durchhärtung auf [58], welches zur Folge eine erhöhte Konzentration von freien Monomeren hat.

3.3.4. Silorane

Silorane werden aus einer Mischung von Siloxanen und Oxiranen hergestellt [32]. Ein Entwicklungsziel war hierbei die Verringerung der Polymerisationsschrumpfung [32, 61, 62]. Silorane öffnen bei der kationischen Polymerisationsreaktion ihren Oxiranring, welcher die stattfindende Polymerisationsschrumpfung kompensiert [32]. Durch die geringere Schrumpfung und die hydrophoben Materialeigenschaften [45] erhält man geringere Wasseraufnahmewerte [32, 45], einen höheren Widerstand gegenüber Ausbleichen [32] und geringere Verfärbungstendenzen [32, 45]. Trotzdem ist das Material eher für den Seitenzahnbereich vorgesehen, da es nur geringe Transluzenz aufweist [32]. Die Ergebnisse einer 5 Jahres in Vivo-Studie waren, dass eine verminderte Schrumpfung nicht der Grund für den klinischen Erfolg darstellt und die Silorane mit den modernen Hybridkompositen gut mithalten können [62]. Leider weisen sie wie viele andere Komposite ähnliche zelltoxische Eigenschaften auf [63].

3.3.5. Amalgame

Bereits im 7. Jahrhundert war es in China bekannt, dass man aus Silber-, Zinn- und Kupferlegierungen vermischt mit Quecksilber eine Amalgamfüllung herstellen kann [4]. Jedoch erst im 19. Jahrhundert fand dieses Wissen Einzug in Deutschland [4]. Seit dem gab es an den einzelnen Bestandteilen kaum Änderungen. So gab es Gamma-2-haltige Amalgame oder Kupferamalgame, die von Gamma-2-freien Amalgamen abgelöst wurden [64]. Diese sind korrosionsbeständiger, da Zinn an Kupfer gebunden ist und somit auch über keine merkuroskopische Expansion mehr verfügen [64]. Das Material ist in den letzten Jahren zunehmend in Verruf geraten, nicht zuletzt aufgrund der toxischen Eigenschaften. Zum einen werden beim Legen der Amalgamfüllung Dämpfe frei, welche inhaliert werden können [65, 66]. Des Weiteren besteht ein dauerhafter Abrieb des Amalgams durch Mastikation, wie auch beim Legen oder Herausschleifen der Füllung [65, 66]. Diese Amalgamfragmente können verschluckt werden. Zudem fördert der Speichel durch seine korrosiven Elemente die Freisetzung des Amalgams [65]. Wenn der Antagonist oder der Nachbarzahn mit einer Goldkrone/-inlay/-teilkronen versorgt ist, kann ein galvanisches Element entstehen, welches zur Korrosion des unedleren führt, wodurch sich die Goldkrone dann schwarz färbt. All dies führt

dazu, dass das aufgenommene Quecksilber in den Blutkreislauf und von dort in das Gewebe gelangt sowie die Blut-Hirn-Schranke passiert, bevor es zu Hg^{2+} umgewandelt wird [66]. Abgelagert wird es vor allem in den Nieren [66-68], durch welche es wieder ausgeschieden wird [66]. Des Weiteren findet man Ablagerungen in etlichen Bereichen des Körpers wie dem frontalem Kortex [68] und den exokrinen Drüsen wie Schilddrüse und Hypophyse [68]. Studien an Affen ergab eine Anhäufung von Amalgam in sämtlichen Organen wie Leber, Magen-Darm und Galle [69]. Hierbei kann es die kognitiven Fähigkeiten, das Immunsystem und den Magendarmtrakt einschränken [70]. Des Weiteren sind allergische Reaktionen wie Stomatitis, Dermatitis und Gingivitis, wie auch der Lichen möglich [66, 71]. Durch thermische Ausdehnung können zudem Zähne gesprengt werden. Neben funktionalen Aspekten ist ein wichtiger Patientenwunsch die Ästhetik, wobei hierbei Amalgam aufgrund der metallischen silbernen Farbe für den Front- und Seitenzahnbereich bei etlichen Patienten heutzutage ausscheidet. In Deutschland ist das Material noch erlaubt, jedoch wurde am 1. Juli 2018 durch das Europäische Parlament im L137, Artikel 10 eine neue Quecksilberverordnung beschlossen [72]. Darin ist festgehalten, dass kein Amalgam mehr bei Schwangeren, Stillenden und Kindern unter 15 Jahren verwendet werden darf [72]. Trotzdem sollte auf die Vorteile dieses Materials hingewiesen werden, wie die Langlebigkeit und die verminderte Rate an Sekundärkariesbildung [73].

3.4. Physikalische Parameter der Werkstoffkunde

3.4.1. Wasseraufnahme → Swelling

Scheibenförmige Prüfkörper mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Dicke von 1,0 mm werden für die Tests der Wasseraufnahme verwendet. Gelagert werden sie für 24 Stunden bei 37 °C in einem Exsikkator und im Anschluss gewogen. Dieser Wert ist m_1 . Anschließend erneut für 1, 2, 4, 6, 24, 30, 48, 54, 72, 96 Stunden und 7, 10, 14, 21, 60 Tage gelagert und gewogen. Diese Werte sind m_2 . Der Massengewinn (*Mass gain*) wird berechnet durch:

$$\text{Mass gain} = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (\text{Gl. 4})$$

3.4.2. Biegefestigkeit 4-Punkt-Biegeversuch → Flexural strength

Die Biegefestigkeit eines Prüfkörpers kann man in einem 4-Punkt-Biegeversuch gemäß ISO 4049 testen. Es werden Prüfkörper der Maße 2 mm x 2 mm x 25 mm in einer Matrize aus Wolframcarbid und zwei Plexiglasplatten hergestellt, welcher von der oberen und unteren Seite jeweils fünf Mal für 20 Sekunden mit einer Polymerisationslampe mit 800 mW/cm² lichtgehärtet wird. Im Anschluss werden die Prüfkörper gelagert - trocken oder in destilliertem Wasser bei 37 °C. Zur Prüfung benötigt man eine Universalprüfmaschine, welche den Prüfkörper mit einer Prüfgeschwindigkeit von 0,75 mm/min belastet, bis dieser versagt. Hierbei beträgt der Abstand der unteren Finnen 10 mm, der der oberen 20 mm. Berechnet wird es aus der Beziehung:

$$\sigma_f = \frac{3Pd}{bw^2} \quad (\text{Gl. 5})$$

wobei P die maximale Belastung beim Ausfall ist, d der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der unteren und oberen Stützrollen (5 mm), b die Höhe und w die Breite der Probe ist.

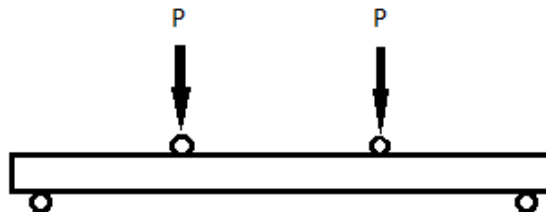


Bild 1: Schematische Darstellung des 4-Punkt-Biegeversuchs.

Die Biegefestigkeit kann man zudem in einem 3-Punkt-Biegeversuch testen. Die Stäbchenproportionen liegen bei 2 mm x 2 mm x 16 mm. Der Versuch läuft analog zum 4-Punkt-Biegeversuch ab.

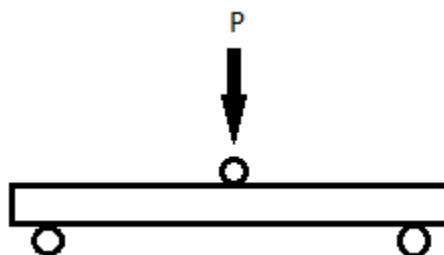


Bild 2: Schematische Darstellung des 3-Punkt-Biegeversuchs.

3.4.3. Ermüdung → Flexural fatigue strength

Für die Ermüdungsprüfung von Werkstoffen werden dieselben Prüfkörper wie bei der Biegefestigkeit verwendet. Nach Lagerung werden die Stäbchen in einem 4-Punkt-Biegeversuch für 10^4 Zyklen bei einer Frequenz von 0,5 Hz getestet. Die Staircase-Methode wird hierbei angewandt. Für jeden Zyklus wechselt die Spannung zwischen 1 MPa und der maximal angelegten Spannung. Nach jedem Zyklus wird die nachfolgende Probe um einen festen Spannungszuwachs erhöht oder verringert, je nachdem ob die vorherige Probe überlebt hat oder gebrochen ist. Gestartet wird bei einer Kraft von ungefähr 0,5 f() der statischen Biegefestigkeit.

Die Ermüdung (σ_{ff}) und die Standardabweichung (SD) werden berechnet durch,

$$\sigma_{ff} = X_0 + d \left(\frac{\sum in_i}{\sum n_i} \pm 0.5 \right) \quad (\text{Gl. 6})$$

$$SD = 1.62d \left(\frac{\sum ni \sum i^2 ni - (\sum ini)^2}{(\sum ni)^2} + 0.029 \right) \quad (\text{Gl. 7})$$

wobei X_0 das niedrigste in der Analyse berücksichtigte Spannungsniveau und d das feste Spannungsinkrement ist. Um ff zu bestimmen, basiert die Analyse der Daten auf dem seltensten Ereignis (Ausfälle versus Überlebende). Das negative Vorzeichen in der oberen Gleichung wird verwendet, wenn die Analyse auf Fehlern basiert, ansonsten das positive Vorzeichen. Das niedrigste betrachtete Spannungsniveau wird als $i = 0$ bezeichnet, das nächste $i = 1$, und so weiter, und n_i ist die Anzahl der Ausfälle oder Überlebenden bei dem gegebenen Spannungsniveau.

3.4.4. Bruchzähigkeit → Fracture toughness

Für die Testung der Bruchzähigkeit werden spezielle Einkanten-V-Kerbträger-Prüfkörper (Single-Edge-Notched-Bend, SEVNB) der Maße 2,5 mm x 5 mm x 25 mm gemäß ISO 13586 in einem ähnlichen Aufbau wie bei der Biegefestigkeit hergestellt. Diese Prüfkörper werden kurz vor der Prüfung an der V-Seite mit 0,2 mm dicken Diamantscheiben vorgesägt und im Anschluss mit einer Rasierklinge sowie einer 1 - 9 μm gekörnten Aluminiumoxidpaste bis zu einer Kerbenlänge von 150 μm geschlitzt. Gebrochen werden diese in einem 3-Punkt-Biegeversuch bei 10 mm/min

Belastungsgeschwindigkeit. Die Bruchlänge wird an drei unterschiedlichen Punkten entlang der Kerbenbreite unter einem Stereomikroskop gemessen. Die Bruchzähigkeit wird errechnet durch,

$$K_{Ic} = \frac{P_{max}}{w\sqrt{b}} f(a/w) \quad (\text{Gl. 8})$$

wobei P_{max} die Last beim Bruch, b die Probenhöhe, w die Probenbreite und $f(a/w)$ der geometrische Faktor, bestimmt durch,

$$f(a/w) = 6(a/w)^{1/2} \times \frac{1.99 - (a/w)[1 - (a/w)][2.15 - 3.93(a/w) + 2.7(a/w)^2]}{[1 + 2(a/w)][1 - (a/w)]^{3/2}} \quad (\text{Gl. 9})$$

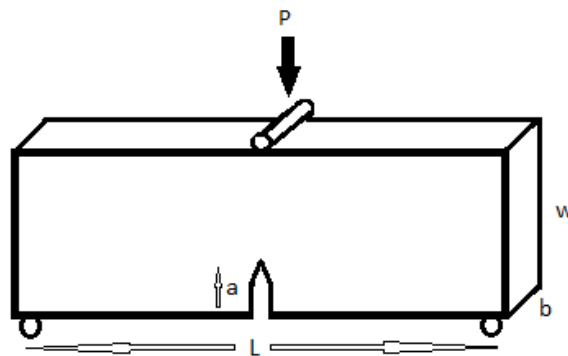


Bild 3: Schematische Darstellung des Prüfkörpers des Bruchzähigkeitsversuchs.

3.4.5. E-Modul → Youngs modulus

Der Elastizitätsmodul ist definiert als der Widerstand eines festen Objekts gegenüber der elastischen Verformung. Er ist ein Materialkennwert. Bei einer linearen-elastischen Verformung beschreibt er den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung und ist die Steigung im Spannung-Dehnungsdiagramm [74, 75].

3.5. Resümee

Es kann zusammengefasst werden, dass eine Vielzahl von unterschiedlichen Materialklassen mit zusätzlich verschiedenen Füllungsmaterialien in der Zahnmedizin existieren. Zudem werden fortlaufend neue, innovative Materialien verfügbar. Die Frage ist nur, ob die neuen Materialien auch in lang angelegten in vitro und in vivo

Studien mit den jetzt auf dem Markt gut etablierten Materialien konkurrieren können. Doch dies wird die Zeit und die Patienten- und Zahnarztzufriedenheit mit dem jeweiligen Material zeigen. So ist die Akzeptanz des Materials Admira Fusion von Voco bei Zahnärzten und Patienten abzuwarten. Als bis dato einziges Bis-GMA freies Material erscheint es zunächst sehr vielversprechend, doch wird im vorliegenden Paper das Material auf das physikalische Verhalten hin getestet und mit dem Bis-GMA haltigen Grandio SO von Voco verglichen. Hierbei zeigt sich, dass Admira Fusion nach ungefähr zwei Wochen Lagerung in destilliertem Wasser deutlich höhere Wasseraufnahmewerte als die Referenz Grandio SO aufweist, wodurch als Folge die mechanischen Eigenschaften deutlich reduziert werden.

3.6. Literaturverzeichnis

- [1] Ziegler L, Simon F, Boldt R, Reuter U, Janke A and Zimmerer C (2018) Novel Concept to Endow Poly(Methyl Methacrylate) Surfaces with Reactive Surface Groups. *Chemistry Select* 3:10943–10950.
- [2] Groß A (1979) Kunststoffe in der Zahnmedizin. *Chemie in unserer Zeit* 13:142–146.
- [3] Buonocore MG (1955) A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *Journal of Dental Research* 34:849–853.
- [4] American-Dental-Association; History of Dentistry Timeline.
<https://www.ada.org/en/about-the-ada/ada-history-and-presidents-of-the-ada/ada-history-of-dentistry-timeline> [Stand: 19.02.2018].
- [5] Ferracane JL (2011) Resin composite--state of the art. *Dental Materials* 27:29–38.
- [6] Bowen RL (1962) Dental Filling Material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bis phenol and glycidyl acrylate.
<http://www.freepatentsonline.com/3066112.pdf> [Stand: 23.09.2018].
- [7] Stansbury JW (2000) Curing Dental Resins and Composites by Photopolymerization. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* 12:300–308.
- [8] Cramer NB, Stansbury JW and Bowman CN (2011) Recent advances and developments in composite dental restorative materials. *Journal of Dental Research* 90:402–416.
- [9] Feilzer AJ, Gee AJd and Davidson CL (1987) Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration. *Journal of Dental Research* 66:1636–1639.
- [10] Davidson CL and Feilzer AJ (1997) Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives. *Journal of Dentistry* 25:435–440.

- [11] Ilie N (2016) Bulk-Fill-Komposite: Eigenschaften und Perspektiven. *Der junge Zahnarzt* 7:14–21.
- [12] Benetti AR, Havndrup-Pedersen C, Honoré D, Pedersen MK and Pallesen U (2015) Bulk-fill resin composites: Polymerization contraction, depth of cure, and gap formation. *Operative Dentistry* 40:190–200.
- [13] van Ende A, Munck Jd, Lise DP and van Meerbeek B (2017) Bulk-Fill Composites: A Review of the Current Literature. *The Journal of Adhesive Dentistry* 19:95–109.
- [14] Hickel R (2012) Neueste Komposite - viele Behauptungen. *Bayerisches Zahnärzteblatt* 11:50-53.
- [15] Ferracane JL (1994) Elution of leachable components from composites. *Journal of Oral Rehabilitation* 21:441–452.
- [16] Schwengberg S, Bohlen H, Kleinsasser N, Kehe K, Seiss M, Walther UI, Hickel R and Reichl FX (2005) In vitro embryotoxicity assessment with dental restorative materials. *Journal of Dentistry* 33:49–55.
- [17] Gupta SK, Saxena P, Pant VA and Pant AB (2012) Release and toxicity of dental resin composite. *Toxicology International* 19:225–234.
- [18] Tillberg A, Stenberg B and Berglund A (2009) Reactions to resin-based dental materials in patients--type, time to onset, duration, and consequence of the reaction. *Contact Dermatitis* 61:313–319.
- [19] Goldberg M (2008) In vitro and in vivo studies on the toxicity of dental resin components: A review. *Clinical Oral Investigations* 12:1–8.

[20] Jedeon K, La Dure-Molla Md, Brookes SJ, Loiodice S, Marciano C, Kirkham J, Canivenc-Lavier M-C, Boudalia S, Bergès R, Harada H, Berdal A and Babajko S (2013) Enamel defects reflect perinatal exposure to bisphenol A. *The American Journal of Pathology* 183:108–118.

[21] Babajko S, Jedeon K, Houari S, Loiodice S and Berdal A (2017) Disruption of Steroid Axis, a New Paradigm for Molar Incisor Hypomineralization (MIH). *Frontiers in Physiology* 8:Article 343:1-5 doi: 10.3389/fphys.2017.00343.

[22] Babajko S, Bui AT, Houari S and Berdal A (2018) Disruption of amelogenesis by Adult Exposure to Di(2-ethylhexyl) Phthalate in Mice. *Endocrine Abstracts* 56:615 doi:10.1530/endoabs.56.P615.

[23] Americano GCA, Jacobsen PE, Soviero VM and Haubek D (2017) A systematic review on the association between molar incisor hypomineralization and dental caries. *International Journal of Paediatric Dentistry* 27:11–21.

[24] Laisi S, Ess A, Sahlberg C, Arvio P, Lukinmaa P-L and Alaluusua S (2009) Amoxicillin may cause molar incisor hypomineralization. *Journal of Dental Research* 88:132–136.

[25] Lygidakis NA, Dimou G and Marinou D (2008) Molar-Incisor-Hypomineralisation (MIH). A retrospective clinical study in Greek children. II. Possible medical aetiological factors. *European Archives of Paediatric Dentistry* 9:207–217.

[26] BUND: Friends-of-the-Earth-Germany; Bisphenol A – Gefahren und Risiken des hormonellen Schadstoffs.

<https://www.bund.net/chemie/hormonelle-schadstoffe/bisphenol-a/>

[Stand: 25.03.2018].

[27] EFSA: European-Food-Safety-Authority; Bisphenol A | Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit.

<https://www.efsa.europa.eu/de/topics/topic/bisphenol> [Stand: 05.03.2018].

- [28] Vanini L (2010) Conservative Composite Restorations that Mimic Nature: A Step-by-Step Anatomical Stratification Technique. *Journal of Cosmetic Dentistry* 26:80–110.
- [29] Sideridou I (2003) Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 24:655–665.
- [30] Lutz F and Phillips RW (1983) A classification and evaluation of composite resin systems. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 50:480–488.
- [31] Randolph LD, Palin WM, Leloup G and Leprince JG (2016) Filler characteristics of modern dental resin composites and their influence on physico-mechanical properties. *Dental Materials* 32:1586–1599.
- [32] Zimmerli B, Strub M, Jeger F, Stadler O and Lussi A (2010) Composite materials: Composition, properties and clinical applications. A literature review. *Schweizer Monatsschrift für Zahnmedizin* 120:972–986.
- [33] Sideridou ID, Karabela MM and Vouvoudi EC (2011) Physical properties of current dental nanohybrid and nanofill light-cured resin composites. *Dental Materials* 27:598–607.
- [34] Curtis AR, Palin WM, Fleming GJP, Shortall ACC and Marquis PM (2009) The mechanical properties of nanofilled resin-based composites: Characterizing discrete filler particles and agglomerates using a micromanipulation technique. *Dental Materials* 25:180–187.
- [35] Mitra SB, Wu D and Holmes BN (2003) An application of nanotechnology in advanced dental materials. *The Journal of the American Dental Association* 134:1382–1390.
- [36] Sideridou ID and Karabela MM (2009) Effect of the amount of 3-methacyloxypropyltrimethoxysilane coupling agent on physical properties of dental resin nanocomposites. *Dental Materials* 25:1315–1324.

- [37] Leprince JG, Hadis M, Shortall AC, Ferracane JL, Devaux J, Leloup G and Palin WM (2011) Photoinitiator type and applicability of exposure reciprocity law in filled and unfilled photoactive resins. *Dental Materials* 27:157–164.
- [38] Radebner J, Eibel A, Leypold M, Gorsche C, Schuh L, Fischer R, Torvisco A, Neshchadin D, Geier R, Moszner N, Liska R, Gescheidt G, Haas M and Stueger H (2017) Tetraacylgermane: Hochwirksame Photoinitiatoren für die radikalische Polymerisation mit sichtbarem Licht. *Angewandte Chemie* 129:3150–3154.
- [39] Haas K-H and Wolter H (1999) Synthesis, properties and applications of inorganic–organic copolymers (ORMOCER®s). *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4:571–580.
- [40] Schmidt H (1984) Organically Modified Silicates by the Sol-Gel Process. *Materials Research Society* 32:327-335.
- [41] Schmidt H (1994) Inorganic-organic composites by sol-gel techniques. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1:217–231.
- [42] Hickel R, Dasch W, Janda R, Tyas M and Anusavice K (1998) New direct restorative materials*. *International Dental Journal* 48:3–16.
- [43] Başeren M (2004) Surface roughness of nanofill and nanohybrid composite resin and ormocer-based tooth-colored restorative materials after several finishing and polishing procedures. *Journal of Biomaterials Applications* 19:121–134.
- [44] Chen HY, Manhart J, Hickel R and Kunzelmann K-H (2001) Polymerization contraction stress in light-cured packable composite resins. *Dental Materials* 17:253–259.
- [45] Gregor L, Krejci I, Di Bella E, Feilzer AJ and Ardu S (2016) Silorane, ormocer, methacrylate and compomer long-term staining susceptibility using ΔE and ΔE_{00} colour-difference formulas. *Odontology* 104:305–309.

- [46] Schirrmeister JF, Huber K, Hellwig E and Hahn P (2006) Two-year evaluation of a new nano-ceramic restorative material. *Clinical Oral Investigations* 10:181–186.
- [47] Meyer JM, Cattani-Lorente MA and Dupuis V (1998) Compomers: Between glass-ionomer cements and composites. *Biomaterials* 19:529–539.
- [48] Hes KMY, Leung SK and Wei SHY (1999) Resin-ionomer restorative materials for children: A review. *Australian Dental Journal* 44:1–11.
- [49] Nicholson JW (2007) Polyacid-modified composite resins ("compomers") and their use in clinical dentistry. *Dental Materials* 23:615–622.
- [50] Grobler SR, Rossouw RJ and Van Wyk Kotze TJ (1998) A comparison of fluoride release from various dental materials. *Journal of Dentistry* 26:259-265.
- [51] Imazato S (2003) Antibacterial properties of resin composites and dentin bonding systems. *Dental Materials* 19:449–457.
- [52] Brackett WW, Gunnin TD, Gilpatrick RO and Browning WD (1998) Microleakage of Class V compomer and light-cured glass ionomer restorations. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 79:261–263.
- [53] Farrugia C and Camilleri J (2015) Antimicrobial properties of conventional restorative filling materials and advances in antimicrobial properties of composite resins and glass ionomer cements-A literature review. *Dental Materials* 31:e89-99.
- [54] Lien W and Vandewalle KS (2010) Physical properties of a new silorane-based restorative system. *Dental Materials* 26:337–344.
- [55] Ferracane JL, Stansbury JW and Burke FJT (2011) Self-adhesive resin cements - chemistry, properties and clinical considerations. *Journal of Oral Rehabilitation* 38:295–314.

- [56] Eliades G, Kakaboura A and Palaghias G (1998) Acid–base reaction and fluoride release profiles in visible light-cured polyacid-modified composite restoratives (compomers). *Dental Materials* 14:57–63.
- [57] Bhattacharya A, Vaidya S, Tomer AK, Mangat P and Raina AA (2017) Evaluation and comparison of physical properties and fluoride release of newly introduced ceramic reinforced glass-ionomer restorative material with other glass ionomer cements - An in vitro study. *International Journal of Applied Dental Sciences* 3:486–492.
- [58] Tsujimoto A, Barkmeier WW, Takamizawa T, Latta MA and Miyazaki M (2017) Depth of cure, flexural properties and volumetric shrinkage of low and high viscosity bulk-fill giomers and resin composites. *Dental Materials Journal* 36:205–213.
- [59]. Garoushi S, Vallittu PK and Lassila L (2018) Characterization of fluoride releasing restorative dental materials. *Dental Materials Journal* 37:293–300.
- [60] Tay FR, Pashley EL, Huang C, Hashimoto M, Sano H, Smales RJ and Pashley DH (2001) The glass-ionomer phase in resin-based restorative materials. *Journal of Dental Research* 80:1808–1812.
- [61] Marques IP, Oliveira FBSd, Souza JGS, Ferreira RC, Magalhães CS, França FMG and Popoff DAV (2018) Influence of surface treatment on the performance of silorane-based composite resin in class I restorations: A randomized clinical trial. *Clinical Oral Investigations* 22:2989-2996.
- [62] Schmidt M, Dige I, Kirkevang L-L, Vaeth M and Hørsted-Bindslev P (2015) Five-year evaluation of a low-shrinkage Silorane resin composite material: A randomized clinical trial. *Clinical Oral Investigations* 19:245–251.

[63] Longo DL, Paula-Silva FWG, Faccioli LH, Gatón-Hernández PM, Queiroz AMd and Silva LABd (2016) Cytotoxicity and cytokine expression induced by silorane and methacrylate-based composite resins. *Journal of Applied Oral Science: revista FOB* 24:338–343.

[64] Arnold WH (2010) *Konservierende Zahnheilkunde und Parodontologie*, 3. unveränderte Auflage, Thieme, Stuttgart; 172-177.

[65] Uçar Y and Brantley WA (2011) Biocompatibility of dental amalgams. *International Journal of Dentistry* 2011: Article ID 981595: pages 7 doi: 10.1155/2011/981595.

[66] Hellwig E, Klimek J and Attin T (1995) *Einführung in die Zahnerhaltung*. Urban & Schwarzenberg; 175-195.

[67] Barregard L, Fabricius-Lagging E, Lundh T, Mölne J, Wallin M, Olausson M, Modigh C and Sallsten G (2010) Cadmium, mercury, and lead in kidney cortex of living kidney donors: Impact of different exposure sources. *Environmental Research* 110:47–54.

[68] Guzzi G, Grandi M, Cattaneo C, Calza S, Minoia C, Ronchi A, Gatti A and Severi G (2006) Dental amalgam and mercury levels in autopsy tissues: Food for thought. *The American Journal of Forensic Medicine and Pathology* 27:42–45.

[69] Hahn LJ, Kloiber R, Leininger RW, Vimy MJ and Lorscheider FL (1990) Whole-body imaging of the distribution of mercury released from dental fillings into monkey tissues. *The FASEB Journal* 4:3256–3260.

[70] WHO: World-Health-Organization; (2017) Mercury and health.
<http://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>
[Stand: 29.09.2018].

[71] Dunsche A, Kastel I, Terheyden H, Springer ING, Christophers E and Brasch J (2003) Oral lichenoid reactions associated with amalgam: Improvement after amalgam removal. *British Journal of Dermatology* 148:70–76.

[72] Union AdE (2017) Rechtsvorschriften, Lex 137. Amtsblatt der Europäischen Union 60:1-48

<https://eur-lex.europa.eu/legal->

[content/DE/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2017:137:FULL&from=PL](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2017:137:FULL&from=PL) [Stand: 23.07.2018].

[73] Moraschini V, Fai CK, Alto RM and Dos Santos GO (2015) Amalgam and resin composite longevity of posterior restorations: A systematic review and meta-analysis. *Journal of Dentistry* 43:1043–1050.

[74] Ilie N, Kunzelmann KH and Hickel R (2005) Werkstoffkundliche Untersuchungen zu Kompositen - Investigation on material properties of resin composites. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 60:321–334.

[75] Ilie N, Hilton TJ, Heintze SD, Hickel R, Watts DC, Silikas N, Stansbury JW, Cadenaro M and Ferracane JL (2017) Academy of Dental Materials guidance-Resin composites: Part I-Mechanical properties. *Dental Materials* 33:880–894.

4. Publikation

Clinical Oral Investigations 23, 2019, pp 2113–2121

Published: 28. September 2018

DOI: <https://doi.org/10.1007/s00784-018-2651-3>

Mechanical and hydrolytic degradation of anOrmocer®-based Bis-GMA-free resin composite

Elena Klauer¹ & Renan Belli¹ & Anselm Petschelt¹ & Ulrich Lohbauer¹

¹Zahnklinik 1 - Zahnerhaltung und Parodontologie, Forschungslabor für dentale Biomaterialien, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Glueckstrasse 11, 91054 Erlangen, Germany

5. Abkürzungsverzeichnis

FS	Flexural Strength, Biegefestigkeit
FFS	Flexural Fatigue Strength, Ermüdung
FT	Fracture Toughness, Bruchzähigkeit
SD	Standard Deviation, Standardabweichung
SEVNB	Einkanten-V-Kerbträger-Prüfkörper
σ_{f0}	Weilbul Skalenparameter
m	Weilbul Formparameter
σ_f	Flexural Strength
σ_{ff}	Flexural Fatigue Strength
K_{ic}	Fracture Toughness
$\sigma_{f, dry} - \sigma_{ff, (dry or wet)}$	Verschlechterung der relative Festigkeit durch den ursprünglichen Zustand
$\sigma_{f, wet} - \sigma_{ff, wet}$	Verschlechterung der relative Festigkeit durch einen hydratisierten Zustand

6. Tabellenverzeichnis

6.1. Einordnung in den fachwissenschaftlichen Kontext

Tabelle 1: Seite 10

Einteilung der Füllstoffgrößen

6.2. Publikation

Table 1: page 2

Materials tested in this study

Table 2: page 5

Weibull scale parameter (σ_{f0}) and shape parameter (m), mean and standard deviations (SD) of flexural strength (σ_f), flexural fatigue strength (σ_{ff}) after 10^4 cycles, fracture toughness (K_{Ic}), and relative strength degradation from the pristine (dry) condition ($\sigma_{f, dry} - \sigma_{ff}$) and from a hydrated state ($\sigma_{f, wet} - \sigma_{ff, wet}$)

7. Abbildungsverzeichnis

7.1. Einordnung in den fachwissenschaftlichen Kontext

Bild 1: Seite 17

Schematische Darstellung des 4-Punkt-Biegeversuchs

Bild 2: Seite 17

Schematische Darstellung des 3-Punkt-Biegeversuchs

Bild 3: Seite 19

Schematische Darstellung des Prüfkörpers des Bruchzähigkeitsversuchs

7.2. Publikation

Figure 1: page 4

Results of the water saturation experiment in this study

Figure 2: page 5

σ_{f0} , σ_{ff} , K_{IC} , and standard deviations of the two materials investigated in the present study

8. Danksagung

Recht herzlich bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Anselm Petschelt, Direktor der Zahnklinik 1 – Zahnerhaltung und Parodontologie, der mir die Chance gegeben hat, diese Dissertation zu schreiben.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Lohbauer möchte ich danken für sein Feedback, die Anregungen und seine Denkanstöße, die schnelle Überarbeitung meiner Arbeit und sein umfassendes Wissen.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Betreuer Dr. Renan Belli für seine tatkräftige Unterstützung, Motivation, Überarbeitung meiner Dissertation und seinem großen Engagement bei der Veröffentlichung.

Dem gesamten Laborteam möchte ich danken für die einzigartige angenehme Atmosphäre im 4. Stock der Zahnklinik und die freundliche Hilfe bei Fragen. Hierbei möchte ich besonders Frau Martina Schachtner für die Unterstützung bei den Versuchen und den Auseinandersetzungen mit der Zwick danken und Frau Gudrun Amberger für die Durchführung der REM-Bilder. An Frau Grit Stein, Herrn Michael Riedl und Dr. Michael Wendler auch ein großes Dankeschön.

Der Firma Voco danke ich, dass sie mir das Material zur Verfügung gestellt haben.

Zu guter Letzt spreche ich ein großes Dankeschön meinen Eltern und meinem Bruder aus, die mich während des Studiums und der Dissertation stets ermutigt, unterstützt und mir diesen Weg erst ermöglicht haben.