

Aus dem Universitätsklinikum Münster
Poliklinik für Kieferorthopädie des
Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
- Direktorin: Univ.- Prof. Dr. Ehmer -

**Wasseraufnahme und Polymerisationsschrumpfung verschiedener
licht- und autopolymerisierender Kunststoffe zur Herstellung von
intermaxillären Splinten im Rahmen der orthognathen Chirurgie**

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des doctor medicinae dentium
der Medizinischen Fakultät der
Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Moiseenko, Tatjana Desiree
aus
Berlin
2007

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Westfälischen
Wilhelms-Universität Münster

Dekan: Univ.-Prof. Dr. V. Arolt

1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. G. Danesh

2. Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr. Dr. Piffko

Tag der mündlichen Prüfung: 14.09.07

Aus dem Universitätsklinikum Münster
Poliklinik für Kieferorthopädie des Zentrums für Zahn-, Mund- und
Kieferheilkunde

- Direktorin: Univ.-Prof. Dr. Ehmer -
Referent: Priv.-Doz. Dr. Gholamreza Danesh
Korreferent: Univ.-Prof. Dr. Dr. Piffko

Zusammenfassung

Wasseraufnahme und Polymerisationsschrumpfung verschiedener licht- und
autopolymerisierender Kunststoffe zur Herstellung von intermaxillären Splinten
im Rahmen der orthognathen Chirurgie

Moiseenko, Tatjana Desiree

Für die interdisziplinäre Therapie von Dysgnathien werden vor und nach der chirurgischen Lagekorrektur der Kiefer intermaxilläre Splinte aus Kunststoff benötigt, welche als referenzgebende Elemente zur definitiven Positionierung der Kiefersegmente hohe Anforderungen an die Passgenauigkeit stellen. Die Passgenauigkeit korreliert unmittelbar mit der Dimensionstreu die wiederum von den Materialeigenschaften der Kunststoffe abhängt. Als solche sind vordergründig die Polymerisationsschrumpfung und die Wasseraufnahme zu nennen. Die Polymerisationsschrumpfung, welche auf der chemischen Umwandlung der Monomermoleküle zu Polymerketten beruht, führt zu einer Volumenabnahme des Materials bei steigender Dichte. Die Wasseraufnahme verursacht durch Wassereinlagerung eine Gewichtszunahme und durch Quellungsprozesse eine Volumenzunahme. Überdies werden Löslichkeitseffekte beobachtet. Um der klinischen Relevanz der Passgenauigkeit Rechnung zu tragen, war das Ziel dieser Arbeit sechs Kunststoffe aus zwei Materialgruppen (Lichtpolymerisate und Autopolymerisate) miteinander hinsichtlich der Polymerisationsschrumpfung und der Wasseraufnahme zu vergleichen, um daraus Rückschlüsse auf die Passgenauigkeit zu ziehen und eine Empfehlung für die klinische Verwendbarkeit auszusprechen. Zur Erfassung des volumetrischen Langzeitverhaltens wurde eine Messung mittels hydrostatischer Wägung an 60 Proben durchgeführt, welche insgesamt 28 Tage in Wasser gelagert waren. Die Untersuchung zur Wasseraufnahme erfolgte nach der Richtlinien der Europäischen Norm ISO 1567 für Prothesenkunststoffe. Bei der volumetrischen Langzeitstabilität wurden für die Lichtpolymerisate signifikant bessere Ergebnisse erzielt, da sie eine signifikant niedrigere initiale Schrumpfung aufweisen. Hinsichtlich der Passgenauigkeit scheint das Lichtpolymerisat Primosplint® im Besonderen zur klinischen Verwendung geeignet. Bezüglich der Wasseraufnahme überschritten die Lichtpolymerisate Triad® TS Colorless und Triad® TS Pink den Grenzwert deutlich, zeigten jedoch im volumetrischen Langzeittest ebenfalls eine gute Stabilität. Aus der Gruppe der Autopolymerisate kann Palapress® für die Splintherstellung empfohlen werden. Die Autopolymerisate Orthocryl® und Steady Resin® erfüllten zwar die Vorgaben hinsichtlich der Wasseraufnahme, zeigen jedoch ein inkonstantes Materialverhalten im Langzeittest.

Tag der mündlichen Prüfung: 14.09.07

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Literaturübersicht	4
2.1	Entwicklung der Werkstoffe	4
2.1.1	Grundmonomere und Comonomere	4
2.1.2	Anorganische Füller	9
2.1.3	Verbundphase und Silanisierung	10
2.1.4	Aktivierungssystem bei Autopolymerisaten	13
2.1.5	Aktivierungssystem bei Lichthärtung	14
2.1.6	Additiva	16
2.2	Polymerisation	17
2.3	Dimensionsverhalten	20
2.3.1	Polymerisationschrumpfung	20
2.3.2	Wasseraufnahme	22
2.3.3	Quellung	23
2.3.4	Wassereinlagerung	24
2.4	Methoden zur Messung des Dimensionsverhaltens	24
2.4.1	Volumetrische Messung des Dimensionsverhaltens	25
2.4.2	Lineare Messung des Dimensionsverhaltens	28
2.4.3	Verfahren zur Langzeitmessung des Dimensionsverhaltens	30
2.4.4	Methoden zur Messung der Wasseraufnahme	31
3	Fragestellung	34
4	Material und Methoden	36
4.1	Materialien	36
4.2	Methode	42
4.2.1	Volumetrische Langzeitmessung mittels hydrostatischen Prinzips	42
4.2.2	Untersuchungen zur Messung der Wasseraufnahme	44
4.2.2.1	Herstellung der Proben	44

Inhaltsverzeichnis

4.2.2.2	Konditionierung der Proben.....	45
4.2.2.3	Wiegen der Proben	45
4.3	Statistik	47
5	Ergebnisse	48
5.1	Volumetrische Langzeitmessung	48
5.1.1	Polymerisationsschrumpfung nach 20 Minuten.....	48
5.1.2	Polymerisationsschrumpfung nach 24 Stunden	50
5.1.3	Volumenänderung nach 7 Tagen Wasserlagerung	53
5.1.4	Volumenänderung nach 28 Tagen und Wasserlagerung	55
5.1.5	Totale Volumenänderung.....	58
5.2	Wasseraufnahme.....	61
6	Diskussion.....	66
6.1	Polymerisationsschrumpfung.....	68
6.2	Wasseraufnahme.....	76
6.2.1	Volumetrische Langzeitänderung und Wasseraufnahme im Zusammenhang	81
7	Zusammenfassung	86
8	Literaturverzeichnis.....	88
9	Anhang	I
9.1	Tabellenverzeichnis	I
9.2	Abbildungsverzeichnis	II
9.3	Lebenslauf	III
9.4	Danksagung.....	IV

1 Einleitung

Im Rahmen der orthognathen Chirurgie werden zur Positionierung und Fixation der Kiefersegmente während des chirurgischen Eingriffs und zur postoperativen Retention lagestabilisierende Elemente benötigt. [59, 63; 67, 76, 95]. Präoperativ erfolgt die Festlegung der neuen Kieferrelation nach dem kalibrierten Doppelsockel-Münsteraner-Modelloperationssystem (KDMMS) [113]. Anhand dessen werden die Splinte aus Kunststoff labortechnisch hergestellt.

Die Anzahl der benötigten Splinte hängt von der Art des Eingriffs ab; ein Einkiefereingriff erfordert einen definitiven farblosen Splint für die postoperative Fixation, ein Zweikiefereingriff braucht zusätzlich einen farbigen Splint für die intraoperative Kontrolle der Kieferposition; bei bimaxillären Eingriffen (insbesondere ausgeprägte skelettale Klasse II) kann zusätzlich ein dritter Splint (= Zentrik-Splint) dem Operateur die präoperativ bestimmte Zentrik vermitteln.

Die höchste Relevanz für den Therapieerfolg hat die Passgenauigkeit und die Stabilität der Splinte [25, 63]. Treten in diesem Zusammenhang Mängel auf, so erfolgt möglicherweise eine fehlerhafte chirurgische Lageeinstellung der Kieferrelation oder postoperativ eine Destabilisierung noch nicht verknöchertes Kiefersegmente aufgrund mangelnder okklusaler Abstützung.

Als Ursachen für mangelnde Passgenauigkeit kommen zunächst verfahrensimmanente Fehler in Betracht, die jedoch durch einen sorgfältigen Umgang mit den Materialien und die Verarbeitung gemäß den Herstellerangaben minimiert werden können [50].

Weniger beeinflussbar sind die Mängel, welche ursächlich den Materialeigenschaften der Kunststoffe zuzuordnen sind. Um der Relevanz der Passgenauigkeit Rechnung tragen zu können, müssen diese materialimmanenten Faktoren bei der Materialauswahl bekannt sein, damit das Material den Anforderungen genügen kann [11].

Konventionell werden Splinte aus Autopolymerisat [31] hergestellt. Die Autopolymerisate unterscheiden sich in Zusammensetzung und hinsichtlich der Verarbeitung von den Lichtpolymerisaten; das manuelle Anteigen des Zweikomponentensystems entfällt und die Darreichungsform von gängigen Lichtpolymerisaten in Platten und Strangform soll ein zeitsparenderes und bequemes Arbeiten ermöglichen [24, 64, 80]; darüber hinaus wird eine Monomerinhalation durch den Techniker vermieden [78].

Die bereits fertig gestellte präoperative Modellsituation ist während der Herstellung von Splinten aus Autopolymerisat einer hohen Belastung ausgesetzt. Da die Autopolymerisate meist im Überschuss aufgetragen werden und die Polymerisation mit dem Artikulator im Drucktopf erfolgen muss, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit einer Beschädigung. Dann ist eine Duplikation der Modelle notwendig, die zusätzliche Zeit erfordert [24; 95]. Bei der Verwendung von Lichtpolymerisaten kann der Artikulator komplett in den Lichtofen gestellt werden, was die Modellsituation nicht beeinträchtigt.

Im Weiteren ist die leichte Entflammbarkeit [33] und der relativ hohe Restmonomergehalt des Werkstoffs, welcher somit ein Allergiepotezial birgt [97], als nachteilig für die Autopolymerisate zu nennen.

Demgegenüber scheinen sich die Lichtpolymerisate teilweise werkstoffkundlich unbefriedigend zu verhalten; es wird über eine erhöhte Brüchigkeit des Materials [50] und über die Entstehung feinsten Stäube beim Bearbeiten, die für den Techniker sehr unangenehm sind, berichtet [50]. Neuere Untersuchungen zeigen jedoch, dass die lichthärtenden Kunststoffe durchaus die Werkstoffeigenschaften der Autopolymerisate hinsichtlich der Biegefestigkeit, des E-Moduls, der Wasseraufnahme und der Polymerisationsschrumpfung erreichen oder sogar übertreffen können [23].

In Bezug auf die Beurteilung der beiden Materialgruppen hinsichtlich der Passgenauigkeit stellt sich die Frage nach dem Dimensionsverhalten der Kunststoffe, das sich wie folgt beschreiben lässt: Als volumenverändernde Effekte, welche die Dimensionstreuung und damit die Passgenauigkeit beeinträchtigen, stehen nach heutigen Untersuchungen die

Polymerisations Schrumpfung und die Wasseraufnahme bzw. die Quellung im Mittelpunkt der Diskussion [11, 12, 25, 26, 22, 61, 101]

Die Polymerisations Schrumpfung ist als eine der ungünstigsten Materialeigenschaften der Kunststoffe zu beschreiben und beruht auf der chemischen Umwandlung von Monomermolekülen zu Polymerketten unter Ausbildung von kovalenten Bindungen [5, 11, 43, 86, 99]. Die durch Schrumpfung verursachte Volumenänderung ist für Lichtpolymerisate generell kleiner als für Autopolymerisate. Die Angaben bezüglich ihres Ausmaßes variieren je nach Materialgruppe und Autor [11, 25, 86, 115].

Wird das Verhalten von Kunststoffproben in wässrigem Milieu untersucht, sind verschiedene Tendenzen erkennbar: Zum einen führt die Kontamination mit Feuchtigkeit zum Auflockern des Materialgefüges und zum Herauslösen von freien ungebundenen Monomerteilchen [37, 49]; weitere Schrumpfung und Gewichtsverlust ist die Folge; auf der anderen Seite führt die Absorption von Wasser zu einer Materialquellung und zu einer Gewichtszunahme [15, 21, 37, 71, 80].

Vor diesem Hintergrund, der für die Auswahl des Materials eine entscheidende Rolle spielt, soll der Aspekt der Passgenauigkeit und die sich daraus ergebenden Konsequenzen, die die klinische Verwendbarkeit beeinflussen, diskutiert werden.

2 Literaturübersicht

Um den Ansatz der Überlegungen verständlich zu machen und die theoretische Fragestellung zu begründen, müssen im folgenden die Materialgruppen beschrieben und die chemischen und physikalischen Prozesse, die dem materialspezifischen Verhalten zugrunde liegen, erläutert werden.

2.1 Entwicklung der Werkstoffe

2.1.1 Grundmonomere und Comonomere

Die heute in der Zahnmedizin gebräuchlichen Kunststoffe sind überwiegend Modifikationen der sogenannten Methylmethacrylate, die bereits in den 30er Jahren des vorigen Jahrhunderts verwendet wurden. Das Prinzip der Herstellung beruht auf der Synthese von Polymethylacrylat (PMMA) aus Methylacrylat (MMA). Die klinische Verwendbarkeit wurde stark eingeschränkt durch die große Polymerisationsschrumpfung und dem hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Hier hat die Firma Heraeus Kulzer (Wehrheim, Deutschland) durch die Zugabe bereits vorpolymerisierter Kunststoffteilchen (PMMA), die zum Monomer (MMA) hinzugefügt wurden, eine erhebliche Verbesserung im Hinblick auf Verarbeitung und Polymerisationschrumpfung des Materials erreichen können [31].

Diese frühen Kunststoffe waren allesamt Heisspolymerisate [106]. Durch die Zugabe von tertiären aromatischen Aminen, die die Polymerisation durch Bildung von Initiatorradikalen starten, kann die chemische Reaktion auch unter niedrigen Temperaturen ablaufen, was die Entwicklung der Kalt- bzw. Autopolymerisate einleitete. Damit während der Lagerung und der Herstellung keine vorzeitige Polymerisation abläuft, wurden dem Material Stabilisatoren beigefügt. Laut Hersteller sollen Kaltpolymerisate in einer teigigen Konsistenz verarbeitet werden, wobei das Mischverhältnis zu beachten ist. Die Aushärtung erfolgt unter Druck (2,2-2,4 bar) im Wasserbad bei einer Temperatur zwischen 35 °C und 45 °C für 15-20 Minuten.

Modifikationen am Initiator-Akzeleratorkomplex und an der Monomerphase führten zu Kunststoffen, die für die Streutechnik verwendet werden konnten. Das erste Produkt dieser Art war der prothetische Kunststoff Palapress® der Firma Kulzer [31]. Um das Spektrum auch in Hinblick auf Füllungskunststoffe zu erweitern, wurden zahlreiche Anstrengungen unternommen, die Werkstoffeigenschaften zu verbessern.

Bereits Anfang der Fünfziger Jahre des letzten Jahrhunderts entwickelte sich die Idee, die nach wie vor große Polymerisationsschrumpfung und den thermischen Expansionskoeffizienten von Kunststoffen durch die Beimischung von anorganischen Füllkörpern zu reduzieren. Diese neuartigen Materialien waren die ersten so genannten Komposite. Nach den bisher gültigen Normen werden nur diejenigen Füllungskunststoffe als Komposite bezeichnet, die im erhärteten Zustand mindestens 50 % Masse eines anorganischen Füllstoffs enthalten.

Der Begriff „Komposite“ stammt vom englischen Verb „to compose“ (= sich zusammensetzen). Im technischen Sprachgebrauch handelt es sich bei einem „Komposit“ um eine Kombination von mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Materialien (z. B. Monomer und Füllungsstoff) Diese Kombination weist physikalische und chemische Eigenschaften auf, die von keiner der Komponenten allein erreicht wird.

Der in diesem Zusammenhang wohl bekannteste Wissenschaftler Bowen entwickelte 1962 am National Bureau of Standards ein neues Monomer, welches als Grundstein der heutigen modernen Kunststoffe bezeichnet werden darf. Um der für die Methacrylsäuremethylester der PMMA Materialien charakteristischen Polymerisationschrumpfung, die durch erhebliches Aneinanderrücken der vorher getrennt liegenden Einzelmoleküle zu Kettenmolekülen verursacht wird, zu begegnen, entwickelte er Monomere mit einem sehr großen Molekül: Es handelt sich hierbei um Bisphenol-A-Derivate aus der großen Gruppe der aromatischen Diacrylate, speziell das Bisphenol-A-Glycidylmethacrylat, abgekürzt „Bis-GMA“. Bis-GMA entsteht entweder durch

Addition von 2 GMA-Molekülen (Glycidylmethacrylat = 2,3-Epoxypropylethacrylat) an Bisphenol-A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan) oder durch Addition von 2 Methacrylsäure-Molekülen an den Bisphenol.-A-Diglycidylether (Abbildung 1) [56]. Bowen fügte dieser Matrix nun anorganische Füllpartikel zu, die mit einer Silanverbindung überzogen waren, um einen Verbund zwischen Matrix und Füllpartikeln zu gewährleisten. Diese neuartige Materialverbindung war der Grundstein für die heute verwendeten Komposite und Lichtpolypolymerisate [83]. Sie bestehen aus drei Bausteinen; der organischen Matrix, welcher Pigmente, Stabilisatoren, Inhibitoren und Initiatoren beigegeben sind; der dispersen Phase (anorganische Füllkörper) und der Verbundphase (Silanverbindungen).

Die Matrix moderner Komposite besteht heute durchweg aus aromatischen Diacrylaten. Der am häufigsten verwendete Stoff ist das bereits oben erwähnte Bis-GMA [56, 66].

Die modernen lichthärtenden Kunststoffe basieren zu einem großen Teil auch auf UDMA.

Das Bis-GMA (Abbildung 1) ist eine fast farblose visköse Flüssigkeit mit einem hohen Molekulargewicht. Es enthält zwei reaktive Doppelbindungen, die für eine Additionsvernetzung mit Hilfe eines Peroxid-Initiators und/oder Amin-Akzelerator genutzt werden können. Ist ein entsprechender Katalysator vorhanden (z.B. Kampferchinon) kann der Polymerisationsvorgang auch durch eine Lichtquelle gestartet werden.

Das polymerisierte Bis-GMA zeigt eine ausgeprägte Vernetzung, weil das Ausgangsmolekül zwei Doppelbindungen aufweist. Es ist dadurch den reinen Acrylaten nicht nur bezüglich mechanischer Eigenschaften, sondern auch im Hinblick auf die Polymerisationschrumpfung überlegen [89].

Als Nachteile dieser neuentwickelten chemischen Struktur sind die Wasserabsorption fördernden OH-Seitengruppen zu nennen [53]. Zugrunde liegt dem folgendes Problem: Damit die Materialien in der zahnärztlichen Praxis bzw. im zahntechnischen Labor verarbeitbar sind, muss die zu hohe Viskosität

durch niedrigvisköseren Monomere herabgesetzt werden [56]. Als so genannte Comonomere werden in der Regel aliphatische und azyklische Mono-, Di- oder Trimethacrylate bis zu 50 Gew% dem sog. Bowen-Harz zugegeben.

Diese so genannten "Verdünner" sind u. a. für die mechanischen und physikalischen Eigenschaften der Kunststoffe verantwortlich [53, 77]. Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Molekülgröße, Viskosität und Mischbarkeit mit Bis-GMA. Der Verdünnertyp und seine Konzentration beeinflussen die Polymerisationschumpfung ganz erheblich [6, 48, 56, 66] Der am häufigsten verwendete „Verdünner“ ist Tri-Ethylen-Glycol-Dimethacrylat (TEGDMA) [66] und UDMA (Abbildung 1).

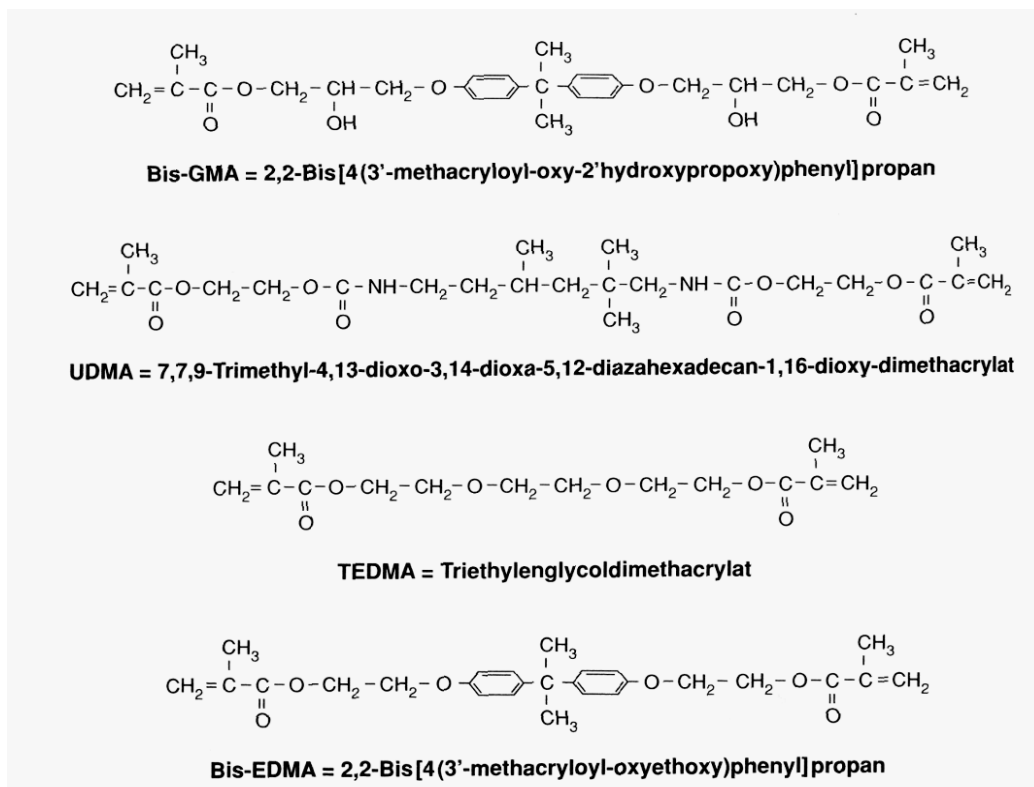


Abbildung 1: Bis-GMA, UDMA, TEDMA und Bis-EDMA Strukturformel.

Durch die Beigabe dieser Comonomere ergeben sich folgende Konsequenzen:

- Art und Konzentration des Comonomers beeinflussen die physikalischen Eigenschaften des organischen Anteils des Kunststoffes [6, 66, 77].
- Viskosität und Oberflächenspannung der organischen Matrix nehmen mit abnehmender Konzentration und zunehmenden Molekulargewicht des Comonomers zu.
- Prinzipiell ist es wünschenswert, ein Comonomer mit niedriger Viskosität zu verwenden, damit die Bestandteile des Kunststoffes besser vermischt werden können und damit ein Maximum an Füllkörpern in das Komposit eingearbeitet werden kann. Hat die organische Matrix eine niedrigere Oberflächenspannung, so werden die anorganischen Füllkörper besser angefeuchtet. Auf diese Weise kann mehr Pulver verwendet werden und die mechanischen Eigenschaften des Komposits verbessern sich [14, 48].
- Die Aushärtezeit des Materials verringert sich, wenn die Zahl von Methacrylgruppen im Comonomer zunimmt.
- Die Festigkeit des Kunststoffes ist in gewissem Umfang vom Comonomer abhängig. Die Druckfestigkeit nimmt normalerweise zu, wenn der Comonomeranteil gesenkt wird [48].
- Durch den Comonomeranteil wird das Dimensionsverhalten des Kunststoffes stark beeinflusst [6, 66].
- Kunststoffe, die Comonomere mit zwei und mehr Methacrylgruppen enthalten, nehmen wenig Wasser auf. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass bei der Polymerisation eine bessere Vernetzung entsteht. Laut Lovell et al. [66] zeigten Mixturen von 50 Gew%-70 Gew% Bis-GMA und dem verbleibenden Gew% an TEGDMA die höchste Polymerisationsrate.

Trotz der durch die Beigabe von Comonomeren erreichten Vorteile sind auch gewisse Nachteile beschrieben worden. Obwohl der erhöhte Vernetzungsgrad zu einer verringerten Wasseraufnahme führt, geben die bei der Addition gebildeten Hydroxylgruppen sowohl dem Monomer als auch dem gehärteten Kunststoff eine nicht unerhebliche Hydrophilie, welche zu einer vermehrten Wasseraufnahme führt [53].

2.1.2 Anorganische Füller

Die Idee, die organische Matrix durch anorganische Füller zu verstärken, geht auf den Anfang dieses Jahrhunderts zurück. Damals wurde die Abriebfestigkeit von Autoreifen durch Beimischungen von anorganischen Füllstoffen zum Kautschuk gesteigert. Ein entscheidender Schritt gelang Bowen, indem er aus der Polymerchemie die Verstärkung von Kunstharzen durch anorganische Füllstoffe übertrug. In seiner Originalarbeit verwendete Bowen feingemahlene Quarzsand mit einer Partikelgröße von etwa 30 μm [14]. Erst durch den Zusatz von anorganischen, chemisch Füllstoffen in einer Menge von über 50 Gew% wurde das Kompositfüllungsmaterial den herkömmlichen Füllungswerkstoffen überlegen.

Diese neue Entwicklung brachte folgende Vorteile:

- Verringerung der Polymerisationschrumpfung
- Verringerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten
- Verbesserung der Zug- und Druckfestigkeit
- Erhöhung der Härte
- Verbesserung der Abrasionsfestigkeit
- Röntgenopazität durch spezielle Füllkörper

Ganz generell sollte ein Füllstoff folgende Anforderungen erfüllen:

- Keine Wasseraufnahme
- Wasser- und chemikalienbeständig
- Geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient
- Hohe Verschleißfestigkeit
- Toxikologisch unbedenklich
- Verstärkende Wirkung auf das Polymer

Es sind nur wenige Füllstoffe bekannt, die diesen Anforderungen in weiten Teilen gerecht werden:

- Gläser bzw. Glaskeramiken
- Einige Silikate
- Siliziumoxide

2.1.3 Verbundphase und Silanisierung

Allen diesen Füllstoffen ist gemein, dass sie Siliziumoxid enthalten. Über das Siliziumoxid, bzw. den an der Oberfläche vorhandenen Silanolgruppen, lässt sich relativ leicht mit Hilfe von Silanen ein guter Verbund zur Matrix herstellen (Abbildung 2). Ein guter Verbund zur Matrix ist entscheidend, denn nur dadurch erhält ein Füllstoff eine verstärkende Wirkung [48].

Die Einteilung der Füllstoffe erfolgt nach ihrer Größe in Mikro- und Makrofüller. Makrofüller sind Füllstoffe mit einer Kornfeinheit von mehr als 1 μm . Hauptsächlich handelt es sich um gemahlene Gläser bzw. Glaskeramiken. Die durchschnittliche Makrofüllergröße beträgt heute weniger als 10 μm . Mikrofüller werden Füllstoffe genannt, wenn die Korngröße unter 1 μm liegt. Hier werden hauptsächlich hochdisperse Kieselsäuren verwendet mit einer Größe von 7-40 nm. Sie bestehen aus amorphem Siliciumoxid.

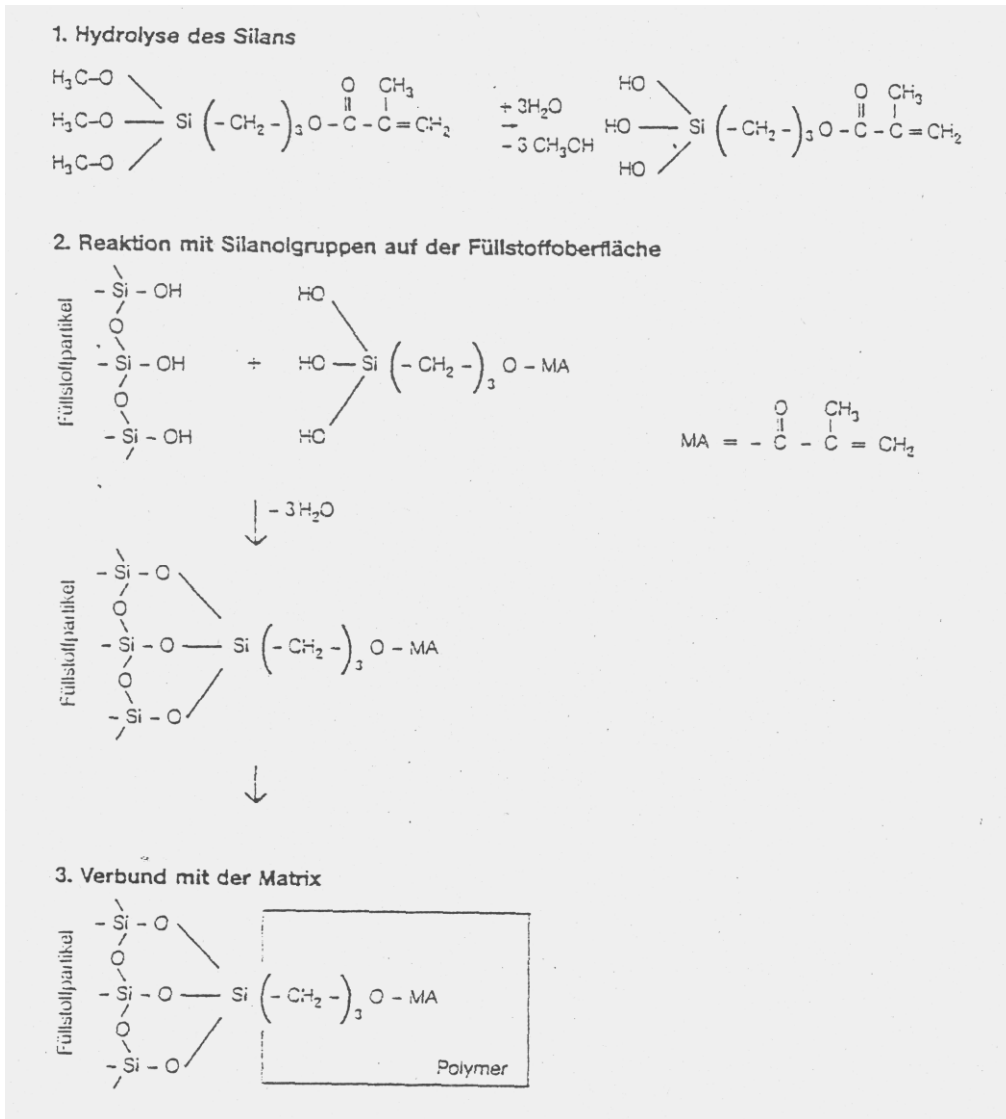


Abbildung 2: Silanisierung: Reaktionsschema

Die Silanisierung von Füllstoffen verbessert die mechanischen Eigenschaften (Biegefestigkeit, Druckfestigkeit, Vickershärte) eines Kompositwerkstoffes auf zwei Wegen:

1. Es bewirkt eine Hydrophobierung des Füllstoffes, wodurch eine bessere Einarbeitbarkeit der anorganischen Füllstoffe in die organische Monomermatrix erreicht wird.
2. Sie vermittelt die Haftung zwischen Füllkörper und Kunststoffmatrix über einen hydrolysierbaren Bindungsmechanismus.

Es wurde beobachtet, daß silanisierte Oberflächen unter bestimmten Bedingungen wenig resistent sind und vor allem unter Feuchtigkeitseinfluss eine geringe Stabilität zeigen [48]. Das ist Untersuchungen zufolge darauf zurückzuführen, dass die Silanbindung an der Kunststoff-Füllergrenze hydrolysiert wird. Deshalb verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften bei allen Kompositen nach einer Lagerung in Wasser [34, 81]. Weitere Aspekte der Füllstoffe, die Einfluß auf die Wasseraufnahme haben, wurden untersucht: Füllstoffkonzentration, Partikelgröße, Oberflächenbeschaffenheit, und Verbundmöglichkeit der Füllpartikel mit der organischen Matrix sind überdies Parameter, die die Wasseraufnahme eines Kunststoffes verändern können [16, 109]. Braden und Clarke [16] definierten die Wasseraufnahme als einen diffusionsvermittelten Prozess, was bedeutet, dass Wasser durch die Kunststoffmatrix hindurchdiffundiert und an der Matrix-Füller-Verbindung mit den Füllstoffen interagiert [16, 51].

2.1.4 Aktivierungssystem bei Autopolymerisaten

Bei den Autopolymerisaten wird Dibenzoylperoxid, welches in einer der beiden Phasen enthalten ist (Abbildung 3) durch Amin-Akzeleratoren aktiviert, welche sich in der jeweils anderen Phase befindet. Ausgelöst wird die Aktivierung durch das Vermischen des Zwei-Komponenten-Systems.

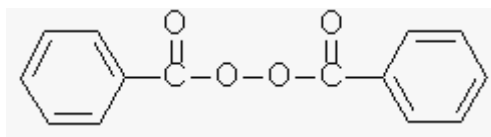


Abbildung 3: Dibenzoylperoxid

Der Initiator Dibenzoylperoxid wird durch den Akzelerator in zwei Hälften gespalten. Die eine Hälfte wird zum Benzoat-Anion reduziert, die andere Hälfte startet die Radikalkettenpolymerisation. Das freie Radikal reagiert mit einem Monermolekül, indem die ungesättigte Doppelbindung geöffnet und ein freies Elektron an das Ende der gebildeten Kette übertragen wird. Das Monermolekül wird aktiviert und ist nun imstande, ein anderes Monermolekül zu binden, indem das freie Elektron an das Ende der wachsenden Kette transportiert wird. Aromatische Amin-Akzeleratoren leiten sich von den Stammverbindungen Anilin oder Aminobenzol ab. Als tertiäre aromatische Amine werden Verbindungen bezeichnet, bei denen drei Wasserstoffatome des Stickstoffatoms durch drei organische Reste ersetzt sind. In den meisten kieferorthopädisch verwendeten Kunststoffen wird Dimethyl-p-Toluidin als Akzelerator eingesetzt [1, 90].

2.1.5 Aktivierungssystem bei Lichthärtung

Im Gegensatz zu den Autopolymerisaten, bei denen Initiator und Akzelerator in zwei getrennten Phasen untergebracht sind, bestehen lichthärtende Kunststoffe aus nur einer Phase. Sie enthält bereits alle erforderlichen Bestandteile. So können sie über einen längeren Zeitraum modelliert und auch problemlos schichtweise aufgetragen und polymerisiert werden.

Fotopolymerisierende Kunststoffe besitzen kein übliches Initiator-Akzelerator-System, sondern ein Foto-Initiatorsystem, das durch Einwirkung von Licht bestimmter Wellenlänge Radikale für den Polymerisationstart freisetzt.

Die Lichtpolymerisation beruht auf einer fotochemischen Reaktion, bei der die von einer Lichtquelle emittierte Strahlungsenergie von einem fotosensiblen Molekül absorbiert und in chemische Energie umgesetzt wird. Initiatorkonzentration und Lichtintensität beeinflussen ganz wesentlich das Ergebnis einer Fotopolymerisation [34, 42].

Frühere Lichtpolymerisationssysteme verwendeten Benzoinalkylether als Initiatoren, die unter Einfluss von Ultraviolett-Licht bei einer Wellenlänge von 365 nm freie Radikale generierten [20]. Heute arbeiten die Fotopolymerisationssysteme mit sichtbarem Licht in einem Wellenlängenbereich von 400-500 nm [64]. Als lichthärtende Füllungsmaterialien werden praktisch nur noch solche eingesetzt, die bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht erhärten [47]. UV-härtende Materialien werden wegen der gesundheitlichen Risiken nicht mehr eingesetzt [54]; zudem waren die aushärtbaren Schichtdicken nur sehr gering [48]. Die effektivsten Wellenlängen liegen in einem Bereich zwischen 450 und 490 nm. Das nicht ausgefilterte Licht im Bereich zwischen 400 und 450 nm ist ebenfalls relevant, da kurzwelliges Licht deutlich energiereicher ist und die Fotopolymerisation noch anzuregen vermag [68]. Langwelligeres Licht über 520 nm trägt zur Fotopolymerisation nichts mehr bei. Hier entsteht nur noch unerwünschte Wärme [116].

Bezeichnung	Wellenlänge [nm]
Kurzwelliges Ultraviolett(UVC)	<280
Mittelwelliges Ultraviolett(UVB)	280-315
Langwelliges Ultraviolett(UVA)	315-400
Sichtbares Licht	400-780
Violettes Licht	400-430
Blaues Licht	430-500
Grünes Licht	500-560
Gelbes Licht	560-600
Oranges Licht	600-650
Rotes Licht	650-780
Nutzlicht Photopolymerisation	400-520
Kurzwelliges Infrarot	780-1500
Mittelwelliges Infrarot	1500-3000
Langwelliges Infrarot	>3000

Tabelle 1: Lichtspektrum: Wellenlängenbereiche der verschiedenen Lichtarten und des Nutzlichtes für die Fotopolymerisation.

Fotoinitiatoren wie Kampherchinon (Abbildung 4) stammen aus der Gruppe der Ketoäther und 1,2-Diketone. Es handelt sich hierbei um Diketone, die bei Bestrahlung mit Licht aus dem blauen Bereich (430-500 nm) in Radikale zerfallen.

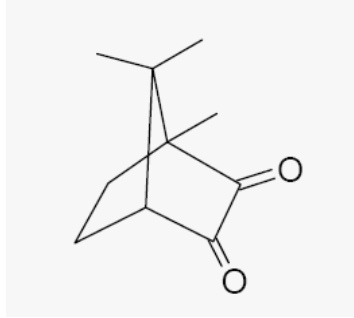


Abbildung 4: Kampherchinonmolekül

2.1.6 Additiva

Weitere Additiva, die dem Kunststoffmaterial zugesetzt werden, sind:

- Inhibitoren
- Polymerisationsstabilisatoren
- UV-Stabilisatoren
- Pigmente

Als Inhibitoren werden hauptsächlich substituierte Phenole oder Hydrochinone in sehr kleinen Mengen (300-1000 ppm) zu gesetzt. Sie verhindern eine vorzeitige Polymerisation der Materialien. UV-Stabilisatoren werden hauptsächlich zugesetzt, um Verfärbungen durch UV-Licht vorzubeugen [96].

Ob ein Material farbstabil ist oder nicht, wird entscheidend von der chemischen Struktur des Initiators bestimmt. Bei den selbsthärtenden Kompositen trägt beispielsweise das tertiäre aromatische Amin (N, N-bis (2-hydroxyäthyl)-p-Toluidin) zur schlechteren Farbstabilität dieser Materialien gegenüber den lichthärtenden Kunststoffen bei. Während der Reaktion der tertiären aromatischen Amine bilden sich Nebenprodukte, die unter Wärmeeinfluss sowie starker Sonneneinstrahlung ausgeprägte Gelbfärbungen hervorrufen können. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die in diesem System eingesetzten

aromatischen oder aliphatischen Amine in geringerer Konzentration verwendet werden und nicht so reaktiv sind.

Allerdings kann bei lichthärtenden Materialien das Kampferchinon die Farbkonzanz beeinflussen. Es besitzt eine starke Absorptionsbande bei 460 nm, weshalb die Eigenfarbe intensiv gelb ist. Aus diesem Grund ist ein Füllungskunststoff, der Kampferchinon enthält, vor der Aushärtung gelber als danach. Nach der Bestrahlung setzt sich das Kampferchinon zu ungefärbten Verbindungen um und der Kunststoff wird heller [68].

Als Farbpigmente werden heute vielfach Eisenoxide verwendet. Auch an die Pigmente müssen hohe Anforderungen betreffend Farbstabilität und Mundbeständigkeit gestellt werden.

2.2 Polymerisation

Der chemische Vorgang der Polymerisation kann in drei Schritten beschrieben werden (Abbildung 5):

- Startreaktion durch Radikale
- Wachstumsreaktion
- Abbruchreaktion

Die Startreaktion für eine radikalische Polymerisation lässt sich wiederum in zwei Schritte unterteilen:

- Bildung eines Radikals
- Addition des ersten Monomermoleküls an ein Radikal

Die Geschwindigkeit der Startreaktion hängt von der Anzahl der zum Start befähigten Radikale bzw. der Art und Menge des verwendeten Initiators sowie von anderen Bedingungen wie der Temperatur ab, d.h. mit erhöhter Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit [88].

Die eigentliche Startreaktion wird durch Inhibitoren und molekularen Sauerstoff verzögert [48]. Der Sauerstoff ist verantwortlich für die Ausbildung einer inhibierten Oberflächenschicht einer Dicke von ca. 50 μm bei Photopolymerisation und 100-300 μm , abhängig von der Verarbeitungszeit bei Autopolymerisaten. Diese oberflächliche Schicht imponiert weich und schmierig und wird normalerweise durch Ausarbeitung und Polieren des Werkstoffes entfernt.

Die Wachstumsreaktion führt zur Bildung eines Makroradikals, dessen Lebensdauer nur wenige Sekunden beträgt. In dieser Zeit addieren sich tausende Moleküle aneinander.

Die Abbruchreaktion erfolgt durch die Beseitigung des Radikalzustandes, was durch folgende Mechanismen ermöglicht wird:

- Kombination zweier Radikalen
- Disproportionierung
- Zusammentreffen des Makroradikals mit einem Initiatorradikal

Aufgrund der Zufälligkeit der Abbruchreaktion entstehen Polymerketten von ganz unterschiedlicher Länge, genannt Makromoleküle. Das mittlere Gewicht dieser Makromoleküle entspricht einem Mittelwert, der das mittlere Molekulargewicht genannt wird und der primär von der Menge des verwendeten Initiators abhängt.

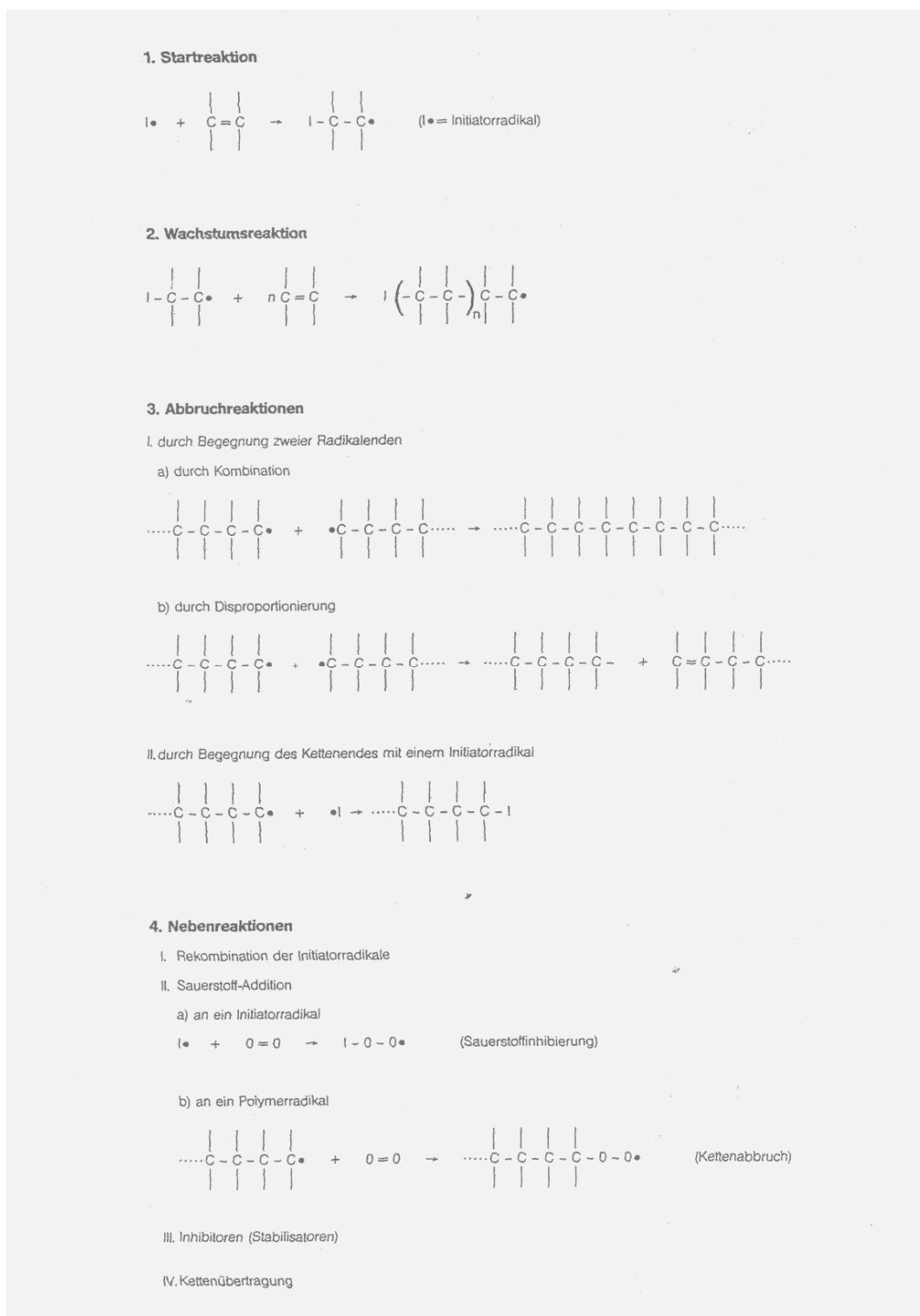


Abbildung 5: Radikalkettenpolymerisation: Reaktionsschema

Im Wesentlichen kann zwischen vernetzten und unvernetzten bzw. linearen Polymermolekülen unterschieden werden; bei letzteren besteht keinerlei Verbindung zwischen den einzelnen Polymerketten. Bei vernetzten Polymeren bestehen Verknüpfungen in alle Raumrichtungen zwischen den einzelnen Polymerketten. Diese Vernetzung wird durch Verwendung von multifunktionellen Monomeren oder durch Mischungen dieser mit monofunktionellen Monomeren variiert [5]. Auf diese Weise können verschiedene Vernetzungsgrade erreicht werden, die wiederum die Eigenschaften, d.h. die Härte und Steifigkeit des Endprodukts beeinflussen [41, 112].

Laut Khatri et al. [85] steigt die Anzahl der Doppelbindungen bei der Zugabe von TEGDMA zu Bis-GMA auf 60-75% im Vergleich zu unverdünntem Bis-GMA mit einem Prozentsatz von 40-50%.

In den jüngsten Untersuchungen von Lu et al [90] wurde das Comonomer TEGDMA durch ein neuartiges hochreaktives Monomethylacrylat ersetzt, was zur Folge hatte, dass eine höhere Umsetzungsrate in kürzerer Zeit korrespondierend mit abnehmender Polymerisationschrumpfung war.

Die in der Zahnmedizin gebräuchlichen Kunststoffe weisen fast ausschließlich multifunktionelle, meist difunktionelle Monomere auf, was einen extrem hohen Vernetzungsgrad und damit akzeptable Materialeigenschaften gewährleistet.

2.3 Dimensionsverhalten

2.3.1 Polymerisationschrumpfung

Die Polymerisationschrumpfung ist als eine der ungünstigsten Materialeigenschaften der Kunststoffe zu beschreiben [11]. Die Angaben bezüglich ihres Ausmaßes variieren je nach Materialgruppe, Messmethode und Autor. Die Schrumpfung ist für Lichtpolymerisate generell kleiner als für Autopolymerisate, was allgemein auf die unterschiedliche Monomerkomposition, auf die Beimischung von anorganischen Füllstoffen bei den Lichtpolymerisaten

und auf das Zweikomponentensystem und dem damit verbundenen manuellen Dosieren und Vermischen bei den Autopolymerisaten zurückzuführen ist. Ein Überblick über die von verschiedenen Autoren ermittelten Werte findet sich im Kapitel „Methoden zur Messung des Dimensionsverhaltens“. Die Schrumpfung beruht auf der chemischen Umwandlung, bei der die Monomermoleküle zueinander kovalente Bindungen eingehen. Zunächst sind die Methylmethacrylat-Moleküle durch den van der Waals-Abstand von ca. 4 Å: getrennt. Während der Reaktion zum Polymer entstehen kovalente Bindungen mit einem Atomabstand von nur 1,9 Å; d. h. die Ausgangsmoleküle rücken näher aneinander [54, 62, 108]. Diese Schrumpfung des Materials ist schon im makroskopischen Bereich sichtbar; allerdings verändert sich die Masse des Materials nicht; was auf das Prinzip der radikalischen Polymerisation zurückzuführen ist, bei der im Gegensatz zur Polykondensation keine Nebenprodukte freigesetzt werden. Proportional zur Schrumpfung nimmt die Dichte des Materials zu. Der Vorgang der Schrumpfung endet erst, wenn alle reaktionsfähigen Doppelbindungen aufgebraucht sind; der Begriff "Konversionsrate" beschreibt diesen Aspekt.

In welchem Ausmaß ein Material schrumpft, hängt von der Zahl der neugebildeten Bindungen pro Volumeneinheit ab [108]. Diese Bindungen widerum sind auf das Molekulargewicht und den Anteil des enthaltenen Monomers zurückzuführen. Die Polymerisations Schrumpfung eines Kunststoffes ist also umso größer, je kleiner die Ausgangsmoleküle, die Monomere sind.

Um für eine bessere Verarbeitbarkeit eine niedrigere Viskosität zu erreichen, werden dem hochmolekularen Bis-GMA niedrigmolekulare Verdüner wie z.B. TEGDMA zugesetzt. Mit steigendem Gehalt an solchen Verdünnern steigt das Ausmaß der Polymerisations Schrumpfung [7, 53].

Eine Reduktion der Schrumpfung im verfahrensimmanenten Sinne kann über die herstellergemäße Dosierung und Verarbeitung erreicht werden.

Im Hinblick auf die Verarbeitung von Kompositen als Füllungswerkstoff sollte die sogenannte „Inkrementtechnik“, ein schichtweises Einbringen und Aushärten

des Materials, angewandt werden, da sie das Ausmaß der Schrumpfung reduzieren kann [45].

Das Ausmaß der Schrumpfung ist bezüglich ihrer Dynamik initial am größten, danach lässt sich eine betragsmäßig kleinere Langzeitschrumpfung beobachten [11, 115].

2.3.2 Wasseraufnahme

Da dentale Kunststoffe kontinuierlich einer Feuchtigkeitskontamination ausgesetzt sind, ist die Wasseraufnahme bzw. die daraus folgende Quellung des Materials Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Zwei Parameter gelten als signifikant verantwortlich für das Maß der Wasseraufnahme; zum einen ist es die Zusammensetzung der organischen Matrix, zum anderen Art und Gehalt der anorganischen Füllstoffe, bzw. die Verbundweise zwischen beiden [16, 51, 65, 109].

Die chemische Zusammensetzung und die Molekülstruktur der Kunststoffe wurden im vorhergehenden Abschnitt beschrieben. Chemisch gesehen beruht die Tendenz zur Wasseraufnahme auf der Polarität der Makromoleküle. Je mehr hydrophile Gruppen (OH-Gruppen) in einem Polymer enthalten sind (z.B. Estergruppen im Polymethylmethacrylat), umso mehr Wassermoleküle können mit ihm Wasserstoffbrücken und andere polare Bindungen eingehen. Sie treten an die Stelle von intermolekularen Wechselwirkungen und führen zu Auflockerung und zu einer Aufweitung der Polymerkettenstruktur.

Die Abhängigkeit zwischen dem hydrophilen Grundcharakter und der Tendenz zur Wasseraufnahme bei Methymethacrylat wurde von Ito et al. [98] beschrieben. Zum Vergleich wurden Kunststoffproben mit zunehmendem Hydrophiliegrad nach einer Lagerung sowohl in Öl als auch in Wasser auf ihre Dimensionsänderung hin untersucht. Daraus resultierte, dass erstere keine signifikanten Änderungen in ihrer Dimension aufwiesen, die wassergelagerten Proben jedoch mit steigender Polarität auch mehr Wasser aufnahmen. Das

Material mit dem höchsten Hydrophiliegrad zeigte eine Wasserabsorption von 12,8 Gew.-% und das am wenigsten hydrophile Material 0,55 Gew.-%.

Die durch die Wasseraufnahme verursachte Gefügauflockerung kann allerdings nicht unendlich fortschreiten, da mit zunehmender Dehnung des Polymernetzes so genannte "Rückstellkräfte" wirksam werden. Auch die Anzahl der polaren Gruppen ist begrenzt, so dass ab einem bestimmten Sättigungsgrad keine weiteren Wassermoleküle mehr eindringen können. Hier ist das Bestreben der Wasserteilchen in das Material einzudringen genau so groß wie dasjenige des enthaltenen Wassers, das polymere Netz wieder zu verlassen. Braden und Clark [16] beschreiben die Wasseraufnahme von Kompositmaterialien als "diffusionsvermittelten Prozess", wobei das Wasser durch die Kunststoffmatrix hindurchdiffundiert und an der Matrix-Füller-Verbindung mit den Füllstoffen interagiert [51, 16]. Martin et al. [71] zeigten, dass der Zeitpunkt der Sättigung bezüglich der einzelnen Kunststoffmaterialien stark variieren kann und dass signifikante Änderungen in der Wasseraufnahme auch noch nach 90 Tagen für konventionelle Komposite und nach bis zu 150 Tagen für untersuchtes Kompomer zu beobachten sind.

2.3.3 Quellung

Der Begriff der Quellung kann als unmittelbare Folge der Wasseraufnahme beschrieben werden und bezeichnet die Volumenzunahme des Materials. Auch die Quellung ist ein begrenzter Wert und zeigt in der Dynamik einen ähnlichen Verlauf wie die Wasseraufnahme [11]. Wie oben beschrieben besitzen die Wassermoleküle eine Affinität zu polaren Gruppen der organischen Matrix und bilden im Verlauf Wasserstoffbrücken aus. Innerhalb des Polymernetzes bestehen neben den kovalenten Bindungen auch intermolekulare Van-der-Waalsche Wechselwirkungen, die auch Nebervalenz-, oder Dispersionskräfte genannt werden [111]. Diese Verbindungen zeichnen sich durch nur geringe Bindungsenergien aus und bieten den Wassermolekülen ebenfalls Möglichkeiten zur Assoziation. Dringen die Wassermoleküle in das Polymernetz ein, so lockert sich dieses etwas labile Bindungsgefüge auf und die Bindungen

werden zerstört. Die weitere Folge ist die Aufweitung der Polymernetzstruktur und die Volumenzunahme.

2.3.4 Wassereinlagerung

Eine weitere Möglichkeit wie sich Wasser in Kunststoffproben formieren kann, bieten Porositäten und Lufteinschlüsse in Form von Bläschen. Hierbei kommt es zu keiner chemischen Interaktion, sondern lediglich zu einer Wassereinlagerung in die präformierten Hohlräume. Im Besonderen sind davon Zwei-Komponenten-Kunststoffe betroffen, da die Homogenität des Materials durch das Anmischen beeinträchtigt wird. Dieser Aspekt war Gegenstand einer Untersuchung von Roulet und Besançon [92]. Da die Wassereinlagerung nicht mit einer Quellung verbunden ist, verändert sich das Volumen einer Probe nicht; jedoch steigen Gewicht und Dichte.

2.4 Methoden zur Messung des Dimensionsverhaltens

Es sind in der Literatur verschiedene Methoden zur Erfassung der Dimensionänderung von Kunststoffen im Hinblick auf Polymerisationsschrumpfung und Wasseraufnahme beschrieben worden; die verschiedenen grundsätzlichen Prinzipien dienen als Einteilung für die folgende Übersicht.

- Volumetrische Messung des Dimensionsverhaltens
- Lineare Messung des Dimensionsverhaltens

2.4.1 Volumetrische Messung des Dimensionsverhaltens

Viele Studien orientieren sich an der sehr populären, aber auch aufwendigen Methode von Smith et al. [101] aus dem Jahr 1953; sie verwendeten ein Wärmeausdehnungsmeßgerät (Dilatometer) für Flüssigkeiten. Hierbei es handelt sich um ein Glasgefäß, welches in verschlossenem Zustand nur über eine Kapillare mit der Umwelt in Verbindung steht. Während der gesamten Versuchsdurchführung ist das Gefäß vollständig mit Quecksilber gefüllt. Befindet sich nun zusätzlich eine Materialprobe im Gefäßlumen, so wird deren Dimensionsänderung auf die Quecksilbersäule in der Kapillare übertragen. Eine Schrumpfung oder Expansion der Probe wird aus der Wandung des Kapillarmeniskus messbar. Bowen [14] Macchi et al. [70] und Dennison et al. [28] haben diese Methode in der Folgezeit für weitere Versuche benutzt. Da das Meßmedium Quecksilber sehr anfällig gegenüber Temperaturschwankungen [27] und zudem unter gesundheitlichen Aspekten bedenklich ist [86], suchte man nach Alternativen. Bandyopadhyay [10] vereinfachte die Handhabung der Apparatur, indem er das Messmedium Quecksilber durch destilliertes Wasser ersetzte. Vorher wurde belegt, dass die Beeinflussung der Materialprobe durch das Messmedium Wasser während der Messdauer von einer halben Stunde nur sehr gering und damit vernachlässigbar ist. Goldmann verwendete 1983 [43] ebenfalls diese Apparatur zur Messung der Schrumpfung.

Die dilatometrische Methode mittels destilliertem Wasser wurde von Hay et al. [47], Rees et al. [86], Suliman et al. [107] ebenfalls angewandt. Wie das Quecksilbermedium ist auch destilliertes Wasser Temperaturschwankungen unterworfen, wenn auch nicht im selbem Maße wie ersteres.

Trotzdem wurde das Messmedium Quecksilber nicht völlig verworfen, sondern von De Gee et al [26] für eigene Studien modifiziert. Das sogenannte „Modified Dilatometer“ ermöglicht eine kontinuierliche Messwertregistrierung. Das Messgefäß aus Acrylat steht über eine vertikale Bohrung von 5 mm Durchmesser mit der Umgebung in Verbindung. In dieser Röhre befindet sich, wenn das Gefäß mit Quecksilber gefüllt ist, eine Flüssigkeitssäule. Auf deren

Oberfläche schwimmt ein Zapfen, der in der Bohrung durch Spielpassung beweglich gelagert ist. Dieser Zapfen überträgt einen Anstieg oder Abfall des Quecksilberspiegels auf eine elektronische Wegmesseinrichtung. Als Wegaufnehmer dient ein Rauheitsmesser mit geringer Auflagekraft (0,003 N). Zusätzlich ist in der Wand des Messgefäßes eine Stahlschraube angebracht, die zur Kalibrierung in das Lumen der Messkammer eingedreht werden kann. Die Temperatur von Quecksilber und Kammer wird durch ein Wasserbad bei 29 °C konstant gehalten.

Bausch et al [12] übernahmen die weiterentwickelte Apparatur für eine Langzeitmessung von 10 Stunden. Auch neuere Studien orientieren sich an dieser modifizierten Methode: Kleverlaan und Feilzer 2005 [55] untersuchten 17 kommerziell erhältliche Komposite auf diese Weise im Hinblick auf ihre Polymerisationsschrumpfung.

Eine besondere Methode entwickelten Cook et al [19]: Bei der Messung mittels einem Gaspyknometers ersetzen sie ein liquides Medium durch Heliumgas, wobei der sich ändernde Druck zur Dimensionsänderung der Materialproben korrelierte. Der besondere Vorteil der Methode liegt darin, dass kein flüssiges Medium verwendet wird, welches die feuchtigkeitsempfindlichen lichtpolymerisierenden Kunststoffe kontaminiert. Allerdings kann nur die totale Schrumpfung erfasst werden.

Die zweite große Gruppe der volumetrischen Meßmethoden kommt bei Mabie et al. [69] Puckett et al. [85], Attin et al. [8] und Danesh et al. [25] zur Anwendung: die hydrostatische Wägung. Nach dem Archimedisches Prinzip erfährt ein Körper in einer Flüssigkeit einen Auftrieb, der dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeit entspricht. Aus deren Dichte und dem Auftrieb läßt sich das Volumen des Körpers bestimmen. Der Auftrieb wiederum wird als Differenz von Trockengewicht und dem so genannten „Tauchgewicht“ des Körpers berechnet. Bei Mabie et al. [69] wurde die Probe über einen Platinhaken am Waagbalken einer elektronischen Halbmikrowaage aufgehängt und vollständig

in destilliertes Wasser eingetaucht. Die Messung erfolgte kontinuierlich von 90 Sekunden bis 30 Minuten nach Anmischbeginn.

Bei Attin et al [8] und Danesh et al [25] wurde zum Schutz der einzelnen Proben vor Feuchtigkeit die initiale Messung mit Polyethylenbeuteln einer Größe von 10 x 10 mm durchgeführt. Dieses ist sowohl sehr vorteilhaft für die Lichtpolymerisate, da sie feuchtigkeitsempfindlich [19] sind als auch für die Autopolymerisate, die aufgrund der gelartigen Konsistenz im angeteigten Zustand sehr schwierig zu einer Materialprobe zu formen sind. Die Proben wurden an einem Polyamidfaden, welcher in das Material einpolymerisiert worden war, an dem Waagbalken aufgehängt. Zuvor wurden die Beutel unter Vakuum befüllt und mit einer speziellen Vorrichtung versiegelt. Es erfolgte eine Messung direkt nach dem Befüllen im unpolymersierten Zustand. Bei Attin et al.[8] wurde die Schrumpfung 5 min und 24 h nach Polymerisation gemessen. Zusätzlich erfolgte eine volumetrische Messung nach 14 und 28 Tagen Wasserlagerung. Nach 28 Tagen wurde außerdem die totale Volumenänderung berechnet.

Für die vorliegende Arbeit dienten diese beiden Arbeiten bezüglich Material und Methoden als Orientierung für die volumetrische Messung. Im Vergleich zu den ebenfalls beschriebenen Methoden ist diese Vorgehensweise mit erheblich weniger technischem Aufwand verbunden und leicht durchführbar. Zudem erlaubt diese Methode eine Aussage über den Verlauf der Schrumpfung und im Weiteren über die volumetrische Veränderung durch Wasseraufnahme und Quellung indem intervallmäßige Messungen durchgeführt werden. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Methodik und die Ergebnisse verschiedener Autoren zur Messung der Polymerisationsschrumpfung.

Autor	Methode	Material	Meßintervall	Polymerisations- -chrumpfung
Bandyopopahyay (1982)	Dilatometer (H ₂ O)	Komposit Adaptic® Johnson & Johnson	90 s 30 min	2,59 Vol.-%
De Gee et al.(1981)	Dilatometer (Hg)	Komposit Fotofil® Johnson & Johnson	90 s- 9 min	2,03 Vol.-%
Lewis et al. (1988)	Lineare Methode	Triad® VLC, Dentsply	nicht bekannt	0,22% linear
Danesh et al (2005)	Hydrostatische Wägung	Primosplint® Primotec Bad Homburg	10 min nach Polymerisation	5,1 Vol.-%
Danesh et al (2005)	s.o.	Triad® Tran Sheet Colorless, Dentsply	10 min nach Polymerisation	4,7 Vol.-%
Danesh et al (2005)	s.o.	Triad® Tran Sheet Pink, Dentsply	10 min nach Polymerisation	5,0 Vol.-%
Danesh et al (2005)	s.o.	Palapress® Hereaus Kulzer, Wehrheim	10 min nach Polymerisation	6,1 Vol.-%

Tabelle 2: Ergebnisse verschiedener Autoren zur Messung der Polymerisationsschrumpfung

2.4.2 Lineare Messung des Dimensionsverhaltens

Ausgehend von der Hypothese, daß sich ein Prüfkörper in seinen Materialeigenschaften dreidimensional in gleicher Weise verhält; d.h. in alle Raumrichtungen um einen gleichen Betrag schrumpft bzw. expandiert, kann ausgehend von dem linear gemessenen Ausgangswert auf das dreidimensionale Verhalten des Materials geschlossen werden. Rein geometrisch ist der Vorgang der Schrumpfung als der Abstand eines Körpers zwischen zwei Flächen oder Punkten beschrieben, welcher entsteht, wenn das Material aushärtet. Praktisch umgesetzt werden zwei Kontaktflächen benötigt,

die in Größe und Form variieren können. Der bei der Schrumpfung entstehende Abstand zwischen beiden kann mit Hilfe unterschiedlicher Apparaturen erfasst werden. Technisch lässt sich eine solche Apparatur wie folgt beschreiben:

Es besteht eine starre mechanische Kopplung zwischen Prüfkörper und Messeinrichtung über zwei flächige Kontaktareale. Während der Schrumpfung des untersuchten Materials bewegen sich diese aufeinander zu. Die Messapparatur registriert den mechanischen Weg und setzt ihn in der Regel über einen elektromechanischen Wegaufnehmer in eine elektrische Spannungsänderung um. Aus dieser kann nach Eichung auf den Weg zurückgeschlossen werden [11].

Lee et al. [30] verwendeten in ihrer Arbeit von 1969 ein Glasrohrdilatometer. Ein solches Gerät wird zur Wärmeausdehnungsmessung bei Festkörpern verwendet. Ein einseitig verschlossenes Glasrohr von 6,35 mm Innendurchmesser wird auf einer Länge von 9,5 mm mit Komposit befüllt. Innerhalb von 45 s nach dem Anmischbeginn wird der im Rohrlumen verlaufende Messstempel der Wegmesseinrichtung auf die noch plastische, zylindrische Probe gepresst und die Apparatur kalibriert. Danach wird der durch die Polymerisationsschrumpfung bedingte Weg des Stempels bis 18 h nach Anmischbeginn registriert.

In einer ähnlichen Methode erweiterten Kollmansperger und Venz [57] das Messintervall auf 24 h und verzichteten auf die Messung während der initialen Aushärtephase. Die Registrierung der Messwerte erfolgte 10 min nach Anmischbeginn an zylindrischen Proben, welche in das Quarzrohr der Apparatur eingelegt wurden. Um die absolute Quellung zu erfassen wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt, wobei Quarzrohr, Probe und Stempel in destilliertes Wasser eingetaucht waren.

Die Nachteil dieser linearen Meßmethoden liegt im Prinzip selbst: Genaueste Ergebnisse sind nur dann zu erwarten, wenn sich die Materialprobe in ihrer dreidimensionalen Schrumpfung tatsächlich in der Weise verhält wie theoretisch beschrieben. Da das Verhalten des Materials nicht an jeder Stelle kontrolliert

und gemessen werden kann, haben die Ergebnisse eine eingeschränkte Aussagefähigkeit. Darüber hinaus können Messungenauigkeiten aufgrund des Schwerkrafteffektes auftreten [104].

2.4.3 Verfahren zur Langzeitmessung des Dimensionsverhaltens

In diesem Abschnitt werden Verfahren beschrieben, die die Untersuchung der Materialien innerhalb eines deutlich längeren Messintervalls ermöglichen.

Die Proben können dazu nicht mehr in der Messeinrichtung verbleiben, sondern werden zu verschiedenen Zeitpunkten einzeln vermessen. Nur auf diese Weise können neben Schrumpfungsvorgängen auch Quellungsvorgänge, welche sich erst nach einer gewissen Wässerungszeit einstellen, untersucht werden.

In der Arbeit von Smith et al. [101] wurden zylindrisch dimensionierte Probekörpern, welche mit einem Liniengitternetzwerk versehen worden waren, vermessen. Gemessen wurde der Abstand zwischen den definierten Linien mittels Messmikroskop. Auch Söderholm et al. [103] verwendeten ein ähnliches Prinzip. Die Proben wurden mit einem scharfen Instrument markiert und ebenfalls mit einem Mikroskop vermessen. Dixon et al. [30] untersuchten auf diese Weise Veränderungen an Prothesenkunststoffen. Die standardisierten Prüfkörper, welche bereits bei der Herstellung durch Einsenkungen in der Form Referenzpunkte erhielten, wurden sowohl in der Wachsvorform als auch nach Überführung in Kunststoff und einer Wasserlagerung von 30, 60 und 90 Tagen mit einem Mikroskop vermessen.

Bowen et al. [15] bedienten sich einer indirekten, linearen Meßmethode, bei der ein kegelstumpfförmiger Probenkörper unter standardisierten Bedingungen in eine Negativstahlform eingepresst wird, die nur der Kegelmantelfläche anliegt. Verändert sich das Volumen, so verändert sich korrelierend auch die Einpresstiefe, welche mit einem Mikroskop erfasst wird.

2.4.4 Methoden zur Messung der Wasseraufnahme

Hinsichtlich der Methodik zur Bestimmung der Wasseraufnahme herrscht eine nicht so große Ansatzbreite wie bei der Erfassung der Polymerisationsschrumpfung. Die Wasseraufnahme der Kunststoffe wird bei sämtlichen Autoren durch Wägung bestimmt [25, 71, 99, 100, 109]. Materialproben werden vor und nach einer standardisierten Lagerung in destilliertem Wasser gewogen. Hierbei betrug die Wässerungszeit bei Sideridou et al. 7 Tage [100] ebenso bei Danesh et al. [25]. Sideridou et al. [99] führten solange eine intervallmäßige Messung durch, bis sich hinsichtlich der Gewichtszunahme keine signifikante Änderung mehr ergab. Bei den getesteten Kompositproben dauerte dies 30-40 Tage, bei den verglichenen Methacrylacrylaten nur 7 Tage, was die Vorgabe der Europäischen ISO-Norm 1567 [36] in Bezug auf die Wasseraufnahme der Prothesenkunststoffe unterstützt. Dagegen zeigen die Untersuchungen von Martin et al. [71], die eine Gesamtmessperiode von 24 Monaten zugrunde legten, dass signifikante Änderungen in der Wasseraufnahme auch noch nach 90 Tagen für konventionelle Komposite und nach bis zu 150 Tagen für untersuchtes Kompomer zu beobachten sind.

Die Gewichts Differenz der Proben vor und nach der Lagerung in Wasser gilt als Maß für die aufgenommene Flüssigkeitsmenge. Sowohl bei der Lagerungsdauer als auch in Bezug auf die Dimension der Probekörper und die physikalischen Einheiten zur Angabe der ermittelten Wasseraufnahme gibt es keine komplett vergleichbaren Arbeiten. Um einen aussagekräftigen Vergleich zu bekommen, müssten die Probekörper eine ähnliche Dimension haben und auch die Zeiträume, in denen die Prüfkörper gewässert werden, müssten vergleichbar sein. Die Wasseraufnahme wird entweder in Vol.- % oder Gew.- % angegeben; auch finden sich Autoren, die die aufgenommene Wassermenge in mg/cm^3 beschreiben. Hier mangelt es an einer Normierung, die den Vergleich und die Interpretation der Versuchsergebnisse ermöglicht.

Um mit dieser Arbeit aussagefähige und vergleichbare Werte zu erzielen, wurden die Untersuchungen zur Wasseraufnahme nach den Richtlinien der Europäischen Norm für Prothesenkunststoffe EN ISO 1567 [36] durchgeführt. Diese europäische Richtlinie gibt sowohl die Dimension der Prüfkörper als auch die Versuchsbedingungen und die Lagerungszeit in Wasser vor. Der Grenzwert für die Wasseraufnahme bei Prothesenkunststoffen liegt derzeit bei $32 \mu\text{g}/\text{mm}^3$

In der Literatur finden sich nur vereinzelte Arbeiten, deren Untersuchungen sich an dieser Norm orientieren.

Es findet sich nur eine Studie, die sowohl nach EN ISO 1567 [36] arbeitet und in der die gleichen Kunststoffe wie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Ottil et al. [80] testeten unter anderem die Autopolymerisate Orthocryl[®] und Palapress[®] auf ihre Wasseraufnahme.

Autor	Kunststoff	Hersteller	Verfahren	Werte für Wasseraufnahme	Anzahl der Proben	Lagerungsdauer
Ottl et al. 1995	Palapress®	Hereaus Kulzer	ISO 1567	20,0 µg/mm ³	n = 10	7 Tage
Ottl et al. 1995	Orthocryl®	Dentaurum	ISO 1567	16,2 µg/mm ³	n = 10	7 Tage
Miettinen et al 1999	Palapress® mit Fiberglasverstärkung	Heraeus Kulzer	ISO 1567**	23.2 µg/mm ³ 1,9 Gew%	n = 10	7 Tage
Pfeiffer und Rosenbauer 2004	Paladon 65® (Heißpolymerisat)	Heraeus Kulzer	ISO 1567	23,04 µg/mm ³	n = 10	7 Tage
Danesh et al. 2005	Palapress®	Hereaus Kulzer	ISO 1567*	2,0 Gew.-%	n = 10	7 Tage
Danesh et al. 2005	Primosplint®	Hereaus Kulzer	ISO 1567*	3,6 Gew.-%	n = 10	7 Tage
Danesh et al. 2005	Triad® Tran Sheet Colorless	Hereaus Kulzer	ISO 1567*	2,2 Gew.-%	n = 10	7 Tage
Danesh et al. 2005	Triad® Tran Sheet Pink	Hereaus Kulzer	ISO 1567*	2,2 Gew.-%	n = 10	7 Tage

Tabelle 3: Ergebnisse verschiedener Autoren zur Wasseraufnahme nach EN ISO 1567 (* Angabe der Ergebnisse erfolgt in Gew.-%) (Dimension der Probekörper entspricht nicht den Vorgaben)**

Miettinen et al. [72] untersuchten in ihrer Studie verschiedene Materialien auf ihre Wasseraufnahme, die vorher mit Fiberglas verstärkt worden waren. Als Autopolymerisat wurde Palapress® verwendet. Die Durchführung entsprach der EN ISO 1567 [36], jedoch nicht die Größe und Dicke der Prüfkörper.

Pfeiffer und Rosenbauer [84] testeten Prothesenkunststoffe, die als hypoallergen eingestuft sind, nach denselben Vorgaben und benutzten das Heißpolymerisat Paladon 65® als Kontrollgruppe.

3 Fragestellung

Ziel dieser Arbeit war die materialspezifischen Eigenschaften der Kunststoffe hinsichtlich Polymerisationsschrumpfung und Wasseraufnahme zu untersuchen.

Werden Polymerisationsschrumpfung und Wasseraufnahme als dimensionsverändernde Prozesse nebeneinander betrachtet, so wird deutlich, dass die Dynamik beider Vorgänge unterschiedlich ist: Initial ist eine signifikante Änderung der Dimension auf die Polymerisationschrumpfung zurückzuführen [11, 104] während die Wasseraufnahme und die damit verbundene Quellung des Materials als diffusionsvermittelter Prozess erst nach einiger Zeit an Bedeutung gewinnt [15, 16, 21, 71, 65, 99].

Da die beiden Vorgänge nebeneinander ablaufen und sich folglich in ihrem Effekt überlagern [11], ergibt sich für den Ansatz der Untersuchung, dass diese auf das volumetrische Langzeitverhalten der Proben bezogen sein muss und dass am Ende im Hinblick auf die Passgenauigkeit die totale Volumenänderung betrachtet werden muss.

In dieser Arbeit soll untersucht werden,

- wie sich die Lichtpolymerisate im Vergleich zu den Autopolymerisaten in Hinblick auf Schrumpfung und Wasseraufnahme verhalten, bzw. wie groß die tatsächliche betragsmäßige volumetrische Änderung der Proben nach einer Lagerung in Wasser zu verschiedenen Messzeitpunkten ausfällt und welche Aussage nach Versuchsende über die totale Volumenänderung gemacht werden kann, wenn die unterschiedliche Dynamik der Vorgänge und die Überlagerung der Effekte berücksichtigt wird.
- ob und in welchem Maße die Polymerisationsschrumpfung als volumenminierender Effekt durch die Quellung infolge Wasseraufnahme als volumenmaximierender Effekt in gewisser Hinsicht zu einem Ausgleich führt.

-
- welche Rückschlüsse daraus hinsichtlich der Passgenauigkeit für die Splinte gezogen werden können
 - ob die laut EN DIN 1567 angegebenen Grenzwerte für Prothesenkunststoffe eingehalten werden können und welche Tendenz im Verhalten der Kunststoffe infolge Wasseraufnahme erkennbar ist
 - welchen Einfluss die Resultate auf die klinische Anwendung haben könnten.

4 Material und Methoden

4.1 Materialien

Die zu untersuchenden Kunststoffe aus der Gruppe der Autopolymerisate waren Palapress[®] (Hereaus Kulzer, Germany), Steady Resin[®] (Scheu Dental, Germany) und Orthocryl[®] (Dentaurum, Ispringen). Als lichthärtende Kunststoffe wurden Triad[®] TranSheet Colorless, Triad[®] TranSheet Pink (Dentsply) und Primosplint[®] (Primotec, Deutschland) ausgewählt.

Entsprechend den Herstellergaben wurden die Proben der Autopolymerisate manuell gemischt und nach dem Anteigverfahren mit anschließender Polymerisation im Drucktopf (Palamat[®], Hereaus Kulzer) hergestellt. Die Lichtpolymerisate wurden aus der lichtundurchlässigen Verpackung entnommen und im Anschluss im Lichtofen (Targis Power[®]) entweder mit UVA Licht oder mit Halogenbestrahlung ausgehärtet. Bei dem Targis Power[®] Lichtofen der Firma Ivoclar handelt es sich um einen geschlossenes Lichtofensystem mit integrierter Heizung zur gleichzeitigen Materialvergütung, die wahlweise eingesetzt werden kann. Das Gerät kann entweder mit Lampen des UVA Spektrums (Dulux L[®] 18W/2G11 78) oder mit Halogenlampen (Dulux L[®] 18W/2G11 71) der Firma Osram betrieben werden.

Materialbeschreibung

Primosplint® (Primotec; Bad
Homburg, Germany)

LOT 042349



Oligomere Acrylharze	40- 60 %
THF-MA	5-15 %
TPGDA	< 1,5 %
Organische und anorganische Füllstoffe	ca. 33 %
Katalysatorensystem	< 1 %
Stabilisatoren	< 1 %
Modus	Lichthärtend (UVA Spektrum)
Empfohlene Belichtungszeit	10 min
Darreichungsform	Vorgefertigte Stränge

Materialbeschreibung Triad® TS

Pink bzw. Colorless

(DeTrey; Dentsply International
Inc. N.Y.)

LOT 030429 B

LOT 020205 A



Urethandimethacrylat (alliphatisch)	ca. 50 %
Urethandimethacrylat (Polyester)	ca. 5 %
Copolymer (Methylmethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Ethylmethacrylat, Styrol)	ca. 25 %
Aerosil	ca.15 %
Andere Bestandteile, Füllstoffe	ca. 5 %
Modus	Lichthärtend (Halogenspektrum)
Empfohlene Belichtungszeit	10 min
Darreichungsform	Vorgefertigte Platten

Materialbeschreibung

Palapress® (Hereaus Kulzer,
Hanau; Germany)

LOT Polymer 022214

LOT Monomer 031001



PMMA/MMA (Methacrylat)

80 %

PMMA/BUA (Butacrylat)

20 %

Modus

Kaltpolymerisat

Empfohlene Polymerisation:

15 min bei 2,2 bar

Darreichungsform:

Pulver-Flüssigkeitsystem

Materialbeschreibung
 Orthocryl® (Dentaurum,
 Ispringen; Germany)
 LOT Polymer 0305776
 LOT Monomer 120495



Flüssigkeit

Methylmethacrylat	ca. 92 %
Vernetzermomomer	ca. 7 %
Farbstoffe	ca. 0,01 %
Initiatorkomponente	ca. 0,5-1 %

Pulver

Polymethylmethacrylat	ca. 98 %
Farbstoffe	ca. 0,01 %
Initiatorkomponente	ca. 0,5-1 %

Modus Kaltpolymerisat

Empfohlene Polymerisationszeit 20 min bei 2 bar

Darreichungsform Pulver-Flüssigkeitsystem

Materialbeschreibung Steady Resin® (Scheu Dental, Iserlohn; Germany)

LOT Polymer 1303 A

LOT Monomer 3503 A



Flüssigkeit

Methylmethacrylat	>90%
Vernetzer; Initiator	>5%

Pulver

Polymethymethacrylat (PMMA)- Perlpolymer	30 %
Polymethylmethacrylat (PMMA)-Copolymer	70%

Modus Kaltpolymerisat

Empfohlene Polymerisationszeit 15-20 min bei 2 bar, bei 45-48 °C

Darreichungsform Pulver-Flüssigkeitsystem

4.2 Methode

4.2.1 Volumetrische Langzeitmessung mittels hydrostatischen Prinzips

Angefertigt wurden jeweils 10 Proben eines jeden Materials. 60 luft- und wasserundurchlässige Polyethylenbeutelchen (10 x 10 mm) und 60 Polyamidfäden wurden mit einer Waage (Sartorius, Göttingen, Deutschland) gewogen. Die Beutel wurden unter Vakuum mit dem jeweiligen Material befüllt. Um ein Vakuum zu erzeugen, wurde ein spezieller Aufsatz benutzt, der an eine Wasserpumpe angeschlossen war. Danach wurden die Beutel mit einer speziellen Vorrichtung verschweißt. (G 100[®], Joisten & Kettenberg, Bensberg-Herkenrath, Deutschland) Der Polyamidfaden wurde sowohl in der Kunststoffprobe als auch in der Schweißnaht des Beutels verankert. Um die Proben in der Luft und in Wasser getaucht zu wiegen, diente ein Haken in der Waage als Aufhängevorrichtung für den Polyamidfaden. Als Medium für die Wägung in Flüssigkeit wurde 23 °C warmes destilliertes Wasser verwendet. Zwischen den einzelnen Wägungen wurde die Temperatur des Wassers kontrolliert und bei Bedarf ausgetauscht.

Die Zeitspanne zwischen dem Befüllen der Beutel und der Wägung betrug 20 Sekunden. Vor der Polymerisation wurden die Proben in Luft und Wasser gewogen. 20 Minuten nach der Polymerisation wurde die Wägung in Luft und in Wasser getaucht wiederholt und die Ergebnisse notiert. Danach wurden die Proben aus den Polyethylenbeuteln entnommen.

Danach wurden die Proben 24 h bei 37 °C in einem Plexiglasständer aufbewahrt und erneut gewogen. Für die Wasserlagerung wurden die Proben vollständig in destilliertes Wasser eingetaucht und so für 7 Tage gelagert, erneut gewogen und danach nochmals für eine Dauer von 14 Tagen gewässert. Die Gesamtwässerungsdauer betrug somit 28 Tage. Während der Wässerung verblieben die Proben im Wärmeschrank. Um die Proben nach der Wässerung zu wiegen erfolgte eine Trocknung mittels eines Zellulosestreifens.

Der Wert für die absolute Schrumpfung (CS) in Vol.-% wurde nach folgender Formel berechnet:

$$CS(\text{Vol.-%}) = \frac{m_{wa} - m_w}{m_a - m_w + km_{e,a}} 100$$

CS: absolute Schrumpfung in Vol.-%
 Mw = Gewicht des gefüllten Beutels in Wasser vor Polymerisation
 Mwa = Gewicht des gefüllten Beutels in Wasser 20 min (24h) nach Polymerisation
 Ma = Gewicht des gefüllten Beutels an der Luft vor Polymerisation
 Mea = Gewicht des ungefüllten Beutels an der Luft
 K = DichtevARIABLE

Die DichtevARIABLE wurde wie nachfolgend berechnet:

$$k = \frac{\delta_p - \delta_w}{\delta_p} - 1$$

δ_p = Dichte des Polyethylens (0,940 g/cm³)
 δ_w = Dichte des Wassers (0,998 g/cm³)

Die volumetrische Veränderung (VC) in Vol.-% nach Wasserlagerung wurde nach folgender Formel berechnet:

$$VC(\text{Vol.-%}) = \left(\frac{m_{c,t} - m_{b,t}}{m_c - m_b} - 1 \right) 100$$

m_b = Gewicht der Proben in Wasser vor Wasserlagerung
 $m_{c,t}$ = Gewicht der Proben in Luft nach 7(28) Tagen
 $m_{b,t}$ = Gewicht der Proben im Wasser nach 7(28) Tagen
 m_c = Gewicht der Proben in Luft vor Wasserlagerung

Die Berechnung der totalen Volumenänderung nach 28 Tagen Wasserlagerung bezieht sich auf t = 24 h.

$$TVC(\text{Vol.-%}) = \frac{(100 - CS)VC}{100} - CS$$

CS = absolute Schrumpfung in Vol.-%
 VC = volumetrische Änderung nach 28 Tagen Wasserlagerung

4.2.2 Untersuchungen zur Messung der Wasseraufnahme

4.2.2.1 Herstellung der Proben

Die Verarbeitung der Materialien erfolgte nach Herstellerangaben. Um die Probekörper in Art und Ausdehnung gleich zu dimensionieren, wurden spezielle Plexiglasformen für die Herstellung der Lichtpolymerisate und solche aus Aluminium für die Autopolymerisate angefertigt. Die runde Form bestand jeweils aus zwei Teilen von denen jeweils eine Hälfte eine runde Einsenkung von 0,5 mm mit einem Durchmesser von 50 mm besaß und die andere ergänzend den Deckel darstellte. Alle Oberflächen wurden so glatt wie möglich gestaltet, um eine ebene Oberfläche zu gewährleisten. Die Formen wurden mit einer sehr dünnen Schicht Vaseline [Apotheke des Universitätsklinikums Münster, Deutschland] isoliert, die Materialien nach der Entnahme aus der Verpackung oder dem Anmischen in einem Anmischbecher in die eine Hälfte der Form eingebracht und verschlossen. Um die Materialdicke entsprechend zu reduzieren, wurde eine hydraulische Handpresse verwendet [BEGO, Hydrofix®]. Diese Formen wurden entweder im Lichtofen oder im Drucktopf ausgehärtet. Triad® TranSheet Colorless und Pink wurden mit Halogenlicht ausgehärtet, Primosplint® mit UVA Licht.

Die Aushärtezeiten waren vom Hersteller vorgegeben.

Danach wurden die Probekörper entnommen mit Hilfe des Mikrometers und der Schieblehre mit Skala daraufhin überprüft, ob jeder Probekörper einen Durchmesser von 50 ± 1 mm und eine Dicke von $0,5 \pm 0,1$ mm aufwies. War dies nicht der Fall, wurde die Probe verworfen. Pro Material wurden 5 Prüfkörper angefertigt.

4.2.2.2 Konditionierung der Proben

Im Weiteren erfolgte die so genannte Konditionierung der Probekörper. Hierzu wurden die Proben markiert, auf ein Milligramm genau gewogen und auf einem Gestell in einem Exsikkator (Schott[®]-Duran Glas, Mainz, Deutschland), der mit Silikagel als Trocknungsmedium gefüllt war, bei 37 °C für jeweils 24 Stunden gelagert. Hierbei wurde als besonders wichtig erachtet, dass die Exsikkatoren immer frisch getrocknetes Silikagel enthielten, das zuvor vorschriftsmäßig bei 130 ± 5 °C für die Dauer von 300 ± 10 Minuten getrocknet worden war.

Um die Proben im Vakuum aufzubewahren und so einer möglichen Luftfeuchtigkeitsaufnahme entgegenzuwirken, wurde der Exsikkator jedes Mal mit Hilfe einer Vakuumpumpe verschlossen. Der Exsikkator wurde im Wärmeschrank bei einer Temperatur von 37 ± 1 °C für die Dauer von 24 Stunden aufbewahrt und dann wieder aus dem Wärmeschrank entnommen.

4.2.2.3 Wiegen der Proben

Die Probekörper auf dem Gestell gelangten, ebenfalls unter Vakuum, direkt in den zweiten Exsikkator, der mit frisch getrocknetem Silikagel gefüllt war. Der zweite Exsikkator wies eine Temperatur von 23 ± 1 °C auf. Dort verblieben die Proben 60 ± 10 Minuten und konnten dann gewogen werden. Mit einer Analysenwaage wurden die Proben mit einer Genauigkeit von 0,2 mg gewogen. Nach dem Wiegen aller Proben wurde das Silikagel im ersten Exsikkator durch frisch getrocknetes Gel ersetzt und der Exsikkator wieder für einen Zeitraum von 24 Stunden in den Wärmeschrank gebracht. Dieser Trocknungs- und Wägezyklus wurde solange wiederholt, bis eine konstante Masse m_1 , die sog. konditionierte Masse, erreicht war, d.h. bis der Massenverlust jedes Probekörpers nicht mehr als 0,2 mg zwischen den aufeinanderfolgenden Wägevorgängen betrug.

War dieser Zeitpunkt erreicht, wurde das Volumen V für jeden Probekörper aus dem Mittelwert aus fünf Messungen der Dicke und dem Mittelwert von drei

Messungen des Durchmessers berechnet. Die Dickenmessungen erfolgten in der Mitte und in vier gleichen Abständen am Rand.

Die so konditionierten Probekörper wurden nun in destilliertem Wasser [Qualität 2 nach ISO 3696] im Wärmeschrank bei einer Temperatur von $37 \pm 1^\circ \text{C}$ für $7 \text{ Tage} \pm 2 \text{ Stunden}$ aufbewahrt. Danach wurden die Probekörper mit einer kunststoffbeschichteten Pinzette aus dem Wasser entnommen und mit einem sauberen Handtuch abgetrocknet, bis keine Feuchtigkeitsspuren mehr sichtbar waren. An der Luft wurden sie $15 \pm 1 \text{ Sekunden}$ hin und her bewegt und $60 \pm 10 \text{ s}$ nach der Entnahme aus dem Wasser mit einer Genauigkeit von $0,2 \text{ mg}$ gewogen. Diese Masse stellte m_2 dar.

Nach dem Wiegen wurden die Probekörper auf eine konstante Masse mit Hilfe des oben beschriebenen Trocknungszyklus rekonditioniert. Diese Masse wurde als "rekonditionierte" Masse m_3 angegeben. Die Ergebnisse wurden wie folgt berechnet:

Der Wert der Wasseraufnahme W_{sp} wird für jeden Probekörper nach der folgenden Gleichung [36] berechnet und in Mikrogramm je Kubikmillimeter (μ/mm^3) angegeben.

$$W_{sp} = \frac{m_2 - m_3}{V}$$

$m_2 =$ Masse des Probekörpers, in Mikrogramm (μg) nach der Wasserlagerung

$m_3 =$ Masse des wiedergetrockneten Probekörpers, in Mikrogramm (mg)

$V =$ Volumen des Probekörpers in Kubikmillimeter (μ/mm^3)

Die Umrechnung in Gewichtsprozent erfolgte nach folgender Formel [25]:

$$W_{sp} \% = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \times 100$$

$m_2 =$ Masse des Probekörpers, in Mikrogramm (μg) nach der Wasserlagerung

$m_3 =$ Masse des wiedergetrockneten Probekörpers, in Mikrogramm (mg)

4.3 Statistik

Für die deskriptive Statistik wurden die folgenden Parameter angelegt: Mittelwert, Standardabweichung, Minimum und Maximum und 95 % Konfidenzintervall.

Mittelwert: Der Mittelwert ist das arithmetische Mittel der Messwerte und berechnet sich daher aus der Summe der Messwerte geteilt durch ihre Anzahl.

Standardabweichung: Die Standardabweichung ist ein Maß für die Streuung der Messwerte. Sie ist die Quadratwurzel aus der Varianz. Trägt man die Standardabweichung zu beiden Seiten des Mittelwertes auf, so liegen bei normal verteilten Werten ca. 67 % der Werte in diesem Intervall.

- Minimum: Das Minimum bezeichnet den kleinsten gemessenen Wert.
- Maximum: Das Maximum bezeichnet den größten gemessenen Wert.

95 % Konfidenzintervall: Das 95 %-Konfidenzintervall bezeichnet die 95 %ige Wahrscheinlichkeit, dass die errechneten Intervallgrenzen den wahren Wert umgeben. Wenn sich die Balken des Konfidenzintervalls der beiden Mittelwerte nicht überschneiden, sind die Mittelwerte signifikant unterschiedlich.

Boxplot: Der Boxplot besteht aus einer Box, die vom ersten und dritten Quartil (25. bzw. 75. Perzentil) begrenzt wird und deren innere Linie den Median repräsentiert. Ferner werden der kleinste und größte Wert markiert, sofern sie keine Ausreißer sind.

T-Test: Der T-Test ist ein Vergleich von zwei abhängigen Stichproben. Man kann mit ihm signifikante Veränderungen feststellen.

Für die Signifikanzermittlung wurde der T-Test und die Student-Newman-Keuls-Prozedur mit einem Signifikanzniveau von $p < 0.05$ angewandt.

5 Ergebnisse

5.1 Volumetrische Langzeitmessung

5.1.1 Polymerisationsschrumpfung nach 20 Minuten

Die deskriptiven Statistiken für die Polymerisationsschrumpfung nach 20 Minuten sind in Tabelle 4 und die Ergebnisse der Student-Newman-Keuls-Prozedur in Tabelle 5 dargestellt.

Die grafische Darstellung erscheint im Boxplot in Abbildung 6. Palapress[®] schrumpft initial um -6,64 Vol.-%, Orthocryl[®] um -8,50 Vol.-% und Steady Resin[®] zeigt in der Gruppe der Autopolymerisate den höchsten Schrumpfungswert von -9,75 Vol.-%. In der Gruppe der Lichtpolymerisate schrumpft Triad[®] TS Colorless[®] um -4,70 Vol.-%, Triad[®] TS Pink um -4,82 Vol.-% und Primosplint[®] um -4,27 Vol.-%.

Nach der Student-Newman-Keuls-Prozedur zeigen sich statistisch signifikante ($p < 0,05$) Unterschiede zwischen den Autopolymerisaten und den Lichtpolymerisaten und innerhalb der Gruppe der Autopolymerisate.

Bei den Autopolymerisaten zeigt Steady Resin[®] mit dem höchsten Wert für die initiale Schrumpfung einen signifikanten ($p < 0,05$) Unterschied zu Orthocryl[®]. Palapress[®] zeigt verglichen mit Orthocryl[®] eine signifikant ($p < 0,05$) geringere Schrumpfung und damit die signifikant ($p < 0,05$) geringste Schrumpfung in der Gruppe der Autopolymerisate.

Für die Lichtpolymerisate ergeben sich innerhalb der Materialgruppe keine signifikanten ($p > 0,05$) Unterschiede.

	Mittelwert	STAB	95%-Konfidenzintervall für den Mittelwert		Min	Max
			Untergrenze	Obergrenze		
Palapress	6,64	1,62	5,48	7,80	4,34	9,45
Orthocryl	8,50	1,21	7,63	9,37	5,96	9,79
Steady-Resin	9,75	,95	9,07	10,43	8,20	10,76
Triad TS Colorless	4,70	,67	4,22	5,18	3,83	6,10
Triad TS Pink	4,82	,52	4,45	5,19	3,96	5,84
Primosplint	4,27	,81	3,69	4,86	2,93	5,35

Tabelle 4: Deskriptive Statistik für Polymerisationsschrumpfung nach 20 Minuten

Polymerisationsschrumpfung nach 20 min
Student-Newman-Keuls-Prozedur ^a

Material	Untergruppe für Alpha = .05.			
	1	2	3	4
Primosplint	4,27			
Triad TS Colorless	4,70			
Triad TS Pink	4,82			
Palapress		6,64		
Orthocryl			8,50	
Steady-Resin				9,75

Tabelle 5: T Student Newman-Keuls-Test für Polymerisationsschrumpfung nach 20 Minuten

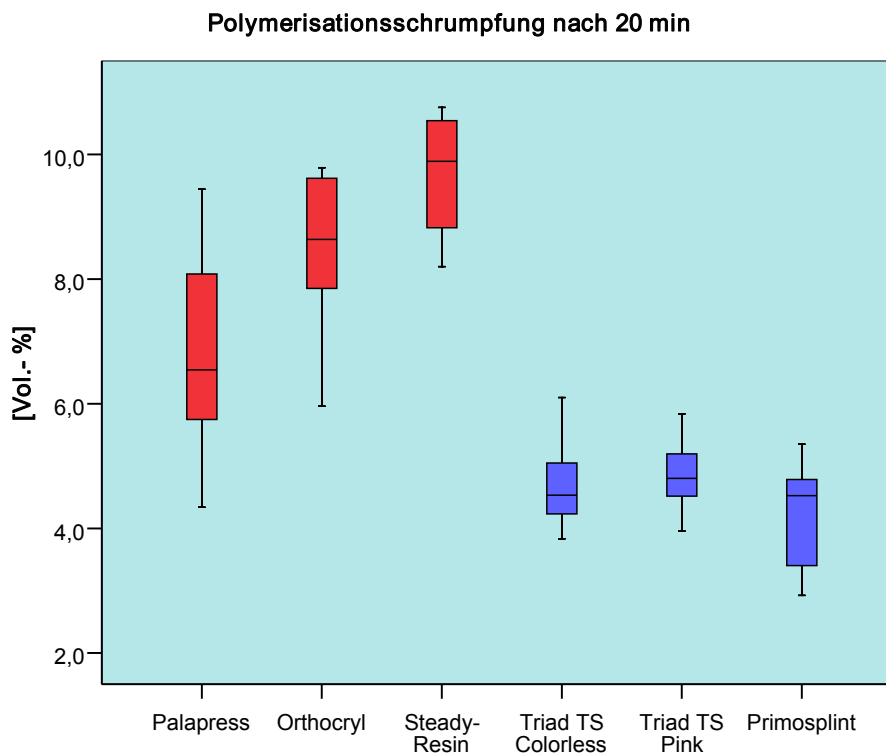


Abbildung 6: Boxplot für die Polymerisationsschrumpfung nach 20 Minuten

5.1.2 Polymerisationsschrumpfung nach 24 Stunden

Die deskriptiven Statistiken sind in Tabelle 6 dargestellt; die Ergebnisse aus dem Student-Newman-Keuls-Test zur Signifikanzermittlung in Tabelle 7. Die grafische Darstellung erscheint im Boxplot in Abbildung 7.

Palapress[®] zeigt eine Volumenzunahme mit -6,56 Vol.-%; ebenso Steady Resin[®] mit -9,33 Vol.-% Orthocryl[®] verliert mit einem Wert von -8,85 Vol.-% an Volumen.

In der Gruppe der Lichtpolymerisate zeigen Triad[®] TS Colorless[®] mit -4,25 Vol.-% und Triad[®] TS Pink[®] mit -4,62 Vol.-% eine Volumenzunahme und Primosplint[®] mit -4,5 Vol.-% eine Volumenabnahme.

Nach der Student-Newman-Keuls-Prozedur ergibt sich für die volumetrische Veränderung nach 24 h ein statistisch signifikanter ($p < 0,05$) Unterschied zwischen den Licht- und den Autopolymerisaten. Innerhalb der Gruppe der Lichtpolymerisate besteht kein signifikanter ($p > 0,05$) Unterschied. In der Gruppe der Autopolymerisate unterscheidet sich Palapress[®] signifikant ($p < 0,05$) von Orthocryl[®] und Steady Resin[®].

Der T-Test erbrachte für kein Material signifikante ($p < 0,05$) Unterschiede zwischen $t = 20$ min und $t = 24$ h.

	Mittelwert	STAB	95%-Konfidenzintervall für den Mittelwert		Min	Max
			Untergrenze	Obergrenze		
Palapress	6,56	1,65	5,38	7,75	4,36	9,46
Orthocryl	8,85	1,38	7,86	9,84	6,75	10,96
Steady Resin	9,33	1,62	8,17	10,49	6,22	12,63
Triad TS Colorless	4,25	1,38	3,26	5,23	1,04	6,10
Triad TS Pink	4,62	,70	4,13	5,12	3,61	5,84
Primosplint	4,50	,61	4,07	4,94	3,04	5,32

Tabelle 6: Deskriptive Statistik zur Polymerisationsschrumpfung nach 24 Stunden

Polymerisationsschrumpfung nach 24 h

Student-Newman-Keuls-Prozedur ^a

Material	Untergruppe für Alpha = .05.		
	1	2	3
Triad TS Colorless	4,25		
Primosplint	4,50		
Triad TS Pink	4,62		
Palapress		6,56	
Orthocryl			8,85
Steady-Resin			9,33

Tabelle 7: Student-Newman-Keuls-Test für die Polymerisationsschrumpfung nach 24 Stunden

Polymerisationsschrumpfung nach 24 h

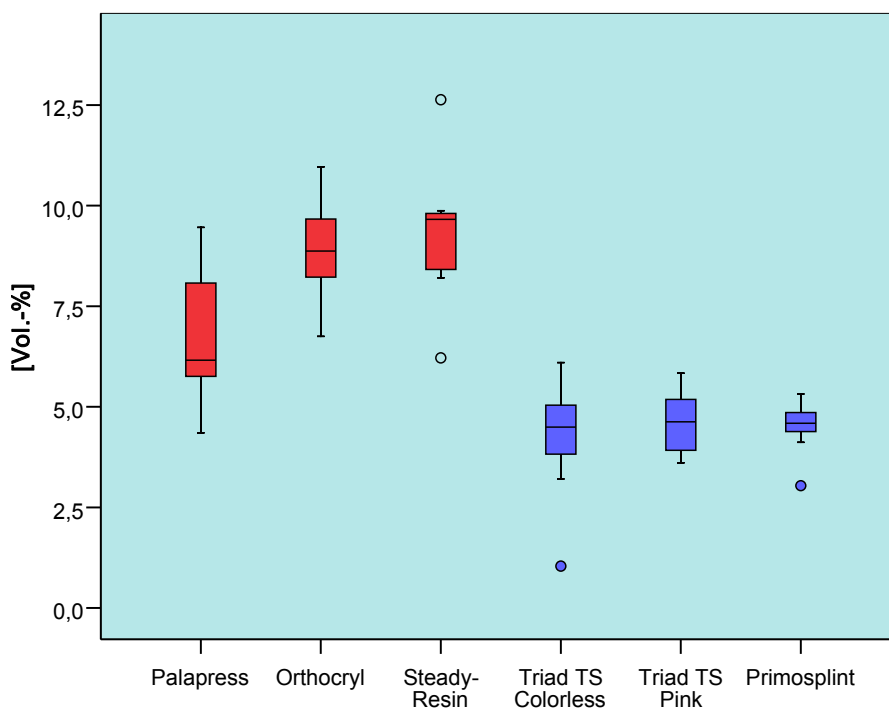


Abbildung 7: Boxplot für Polymerisationsschrumpfung nach 24 Stunden

5.1.3 Volumenänderung nach 7 Tagen Wasserlagerung

Die deskriptive Statistik für die Volumenänderung nach 7 Tagen Wasserlagerung erscheint in Tabelle 8; die Ergebnisse des Student-Newman-Keuls-Tests in Tabelle 9.

Die grafische Darstellung erscheint im Boxplot in Abbildung 8.

Die Volumenänderung nach 7 d zeigt eine Volumenzunahme für Palapress[®] mit -6,43 Vol.-% und für Steady Resin[®] mit -9,12 Vol.-%. Für Orthocryl[®] wird eine Volumenabnahme mit -9,55 Vol.-% verzeichnet. Triad TS Colorless[®] zeigt eine Volumenabnahme mit -4,9 Vol.-%. Der Wert für Triad TS Pink[®] verändert sich zum vorhergehenden Messzeitpunkt $t = 24$ h nicht. Primosplint[®] zeigt eine Volumenabnahme mit -4,61 Vol.-%.

Nach der Student-Newman-Keuls-Prozedur ergibt sich ein signifikanter ($p < 0,05$) Unterschied zwischen den Materialgruppen. Innerhalb der Gruppe der Lichtpolymerisate besteht kein signifikanter ($p > 0,05$) Unterschied. In der Gruppe der Autopolymerisate besteht hinsichtlich der Volumenänderung nach 7 Tagen ein signifikanter ($p < 0,05$) Unterschied zwischen Palapress[®] und den anderen Autopolymerisaten.

Mittels T-Test konnte kein statistisch signifikanter ($p > 0,05$) Unterschied zwischen $t = 24$ h und $t = 7$ d gefunden werden.

	Mittelwert	STAB	95%-Konfidenzintervall für den Mittelwert		Min	Max
			Untergrenze	Obergrenze		
Palapress	6,43	1,86	5,10	7,77	3,65	9,45
Orthocryl	9,55	1,04	8,81	10,30	7,50	11,08
Steady Resin	9,12	2,34	7,44	10,80	3,75	12,63
Triad TS Colorless	4,90	,77	4,35	5,45	3,86	6,17
Triad TS Pink	4,62	,58	4,20	5,03	3,88	5,56
Primosplint	4,61	,98	3,91	5,31	3,04	5,83

Tabelle 8: Deskriptive Statistik für die Volumenänderung nach 7 Tagen

Volumenänderung nach 7 d

Student-Newman-Keuls-Prozedur ^a

Material	Untergruppe für Alpha = .05.		
	1	2	3
Primosplint	4,61		
Triad TS Pink	4,62		
Triad TS Colorless	4,90		
Palapress		6,43	
Steady-Resin			9,12
Orthocryl			9,55

Tabelle 9: Student-Newman-Keuls-Test für die Volumenänderung nach 7 Tagen

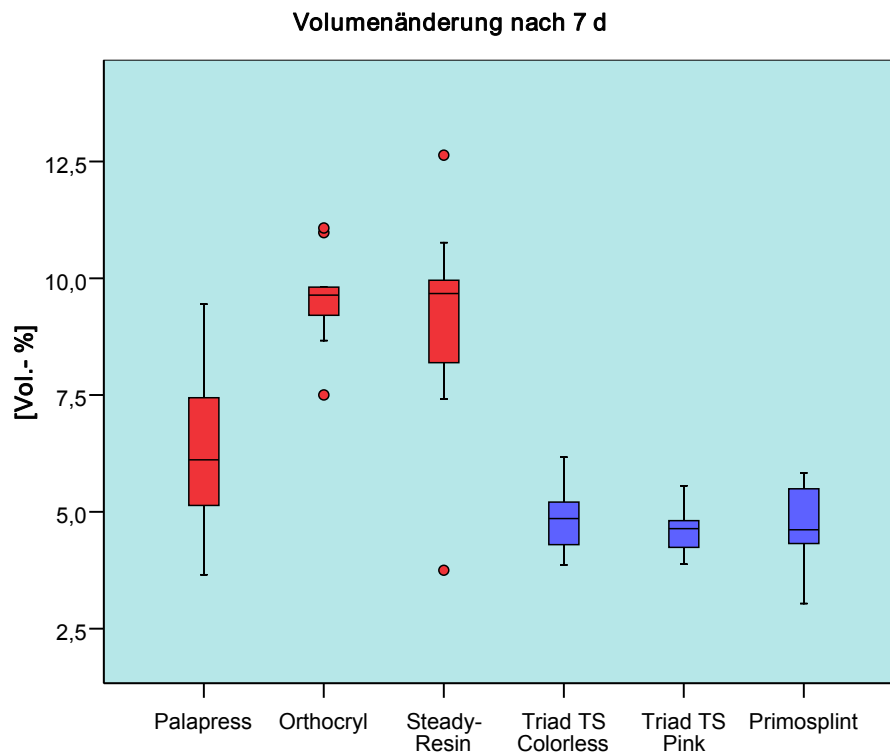


Abbildung 8: Boxplot für die Volumenänderung nach 7 Tagen

5.1.4 Volumenänderung nach 28 Tagen und Wasserlagerung

Die deskriptive Statistik ist in Tabelle 10 dargestellt. Tabelle 11 zeigt den Student-Newman-Keuls-Test zur Signifikanzermittlung. Abbildung 9 zeigt die grafische Darstellung im Boxplot.

Die Volumenänderung nach 28 Tagen und Wasserlagerung lässt erkennen, dass Palapress[®] mit -6,13 Vol.-% seine Tendenz zur Volumenzunahme bestätigt und Orthocryl[®] mit -9,72 Vol.-% weiterhin an Volumen verliert. Steady Resin[®] verliert mit -9,66 Vol.-% ebenfalls an Volumen.

Triad[®] TS Colorless und Triad[®] TS Pink[®] lassen mit -4,64 Vol.-% und -4,19 Vol.-% eine Volumenzunahme erkennen. Primosplint[®] verliert mit -4,66 Vol.-% an Volumen.

Nach der Student-Newman-Keuls-Prozedur bestehen signifikante ($p < 0,05$) Unterschiede sowohl zwischen als auch innerhalb der Materialgruppen. Triad[®] TS Pink unterscheidet sich signifikant ($p < 0,05$) von den anderen Lichtpolymerisaten. Die Lichtpolymerisate unterscheiden sich signifikant ($p < 0,05$) von den Autopolymerisaten und innerhalb dieser Gruppe unterscheidet sich Palapress[®] signifikant ($p < 0,05$) von Palapress[®] und Orthocryl[®].

Durch den T-Test konnte ein statistisch signifikanter ($p < 0,05$) Unterschied nur für Palapress[®] zwischen $t = 7$ d und $t = 28$ d ermittelt werden.

	Mittelwert	STAB	95%-Konfidenzintervall für den Mittelwert		Min	Max
			Untergrenze	Obergrenze		
Palapress	6,13	1,59	4,99	7,27	3,62	8,78
Orthocryl	9,72	1,18	8,88	10,56	7,51	11,06
Steady Resin	9,66	1,31	8,73	10,60	8,02	12,62
Triad TS Colorless	4,64	,70	4,13	5,14	3,76	6,08
Triad TS Pink	4,19	,60	3,76	4,62	3,04	4,81
Primosplint	4,66	2,66	2,76	6,57	3,04	12,04

Tabelle 10: Deskriptive Statistik für die Volumenänderung nach 28 Tagen

Volumenänderung nach 28 d

Student-Newman-Keuls-Prozedur ^a

Material	Untergruppe für Alpha = .05.		
	1	2	3
Triad TS Pink	4,19		
Triad TS Colorless	4,64	4,64	
Primosplint	4,66	4,66	
Palapress		6,13	
Steady Resin			9,66
Orthocryl			9,72

Tabelle 11: Student-Newman-Keuls-Test für die Volumenänderung nach 28 Tagen

Volumenänderung nach 28 Tagen

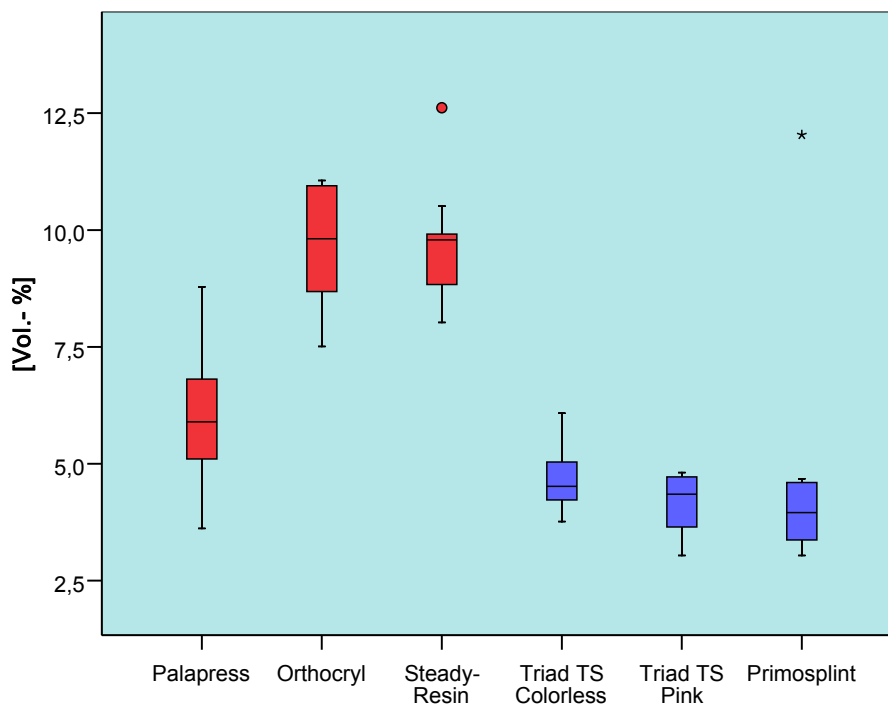


Abbildung 9: Boxplot für die Volumenänderung nach 28 Tagen

5.1.5 Totale Volumenänderung

Die deskriptive Auswertung zeigt Tabelle 12; Tabelle 13 zeigt die Auswertung des Student-Newman-Keuls-Test. Der Boxplot ist in Abbildung 10 dargestellt. Abbildung 11 zeigt das Verlaufsdiagramm für alle Materialien über den gesamten Messzeitraum.

Der Zusammenhang der volumetrischen Änderung zwischen $t = 24 \text{ h}$ und $t = 28 \text{ d}$ wird in Abbildung 12 dargestellt.

Die geringste totale Volumenänderung zeigt Triad[®] TS Colorless mit -4,05 Vol.-% gefolgt von Primosplint[®] mit -4,29 Vol.-% und Triad[®] TS Pink mit -4,43 Vol.-%.

Palapress[®] zeigt in der Gruppe der Autopolymerisate mit -6,14 Vol.-% die geringste totale Volumenänderung; danach folgen Orthocryl[®] mit -7,98 Vol.-% und Steady Resin[®] mit -8,41 Vol.-%.

Nach der Student-Newman-Keuls-Prozedur wurde für die Lichtpolymerisate untereinander kein statistisch signifikanter ($p > 0,05$) Unterschied ermittelt. Sie unterscheiden sich jedoch signifikant ($p < 0,05$) von der Gruppe der Autopolymerisate.

Palapress[®] unterscheidet sich nicht signifikant ($p > 0,05$) von Orthocryl[®], welches jedoch einen signifikant ($p < 0,05$) niedrigeren Wert für die totale Volumenänderung als Steady Resin[®] aufweist.

Alle Materialien zeigten im T-Test statistisch höchst signifikante ($p < 0,001$) Unterschiede zwischen dem Wert für $t = 24 \text{ h}$ und dem Wert nach 28 Tagen Wasserlagerung.

	Mittelwert	STAB	95%-Konfidenzintervall für den Mittelwert		Min	Max
			Untergrenze	Obergrenze		
Palapress	6,14	1,45	5,11	7,17	4,20	8,63
Orthocryl	7,98	1,21	7,12	8,85	6,05	9,76
Steady Resin	8,41	1,35	7,45	9,38	5,72	11,04
Triad TS Colorless	4,05	1,30	3,12	4,97	1,00	5,73
Triad TS Pink	4,43	,66	3,96	4,90	3,45	5,56
Primosplint	4,29	,57	3,88	4,69	2,95	5,09

Tabelle 12: Deskriptive Statistik für die totale Volumenänderung nach 28 Tagen

Totale Volumenänderung

Student-Newman-Keuls-Prozedur ^a

Material	Untergruppe für Alpha = .05.		
	1	2	3
Triad TS Colorless	4,05		
Primosplint	4,29		
Triad TS Pink	4,43		
Palapress		6,14	
Orthocryl			7,98
Steady Resin			8,41

Tabelle 13: Student-Newman-Keuls-Test für die totale Volumenänderung

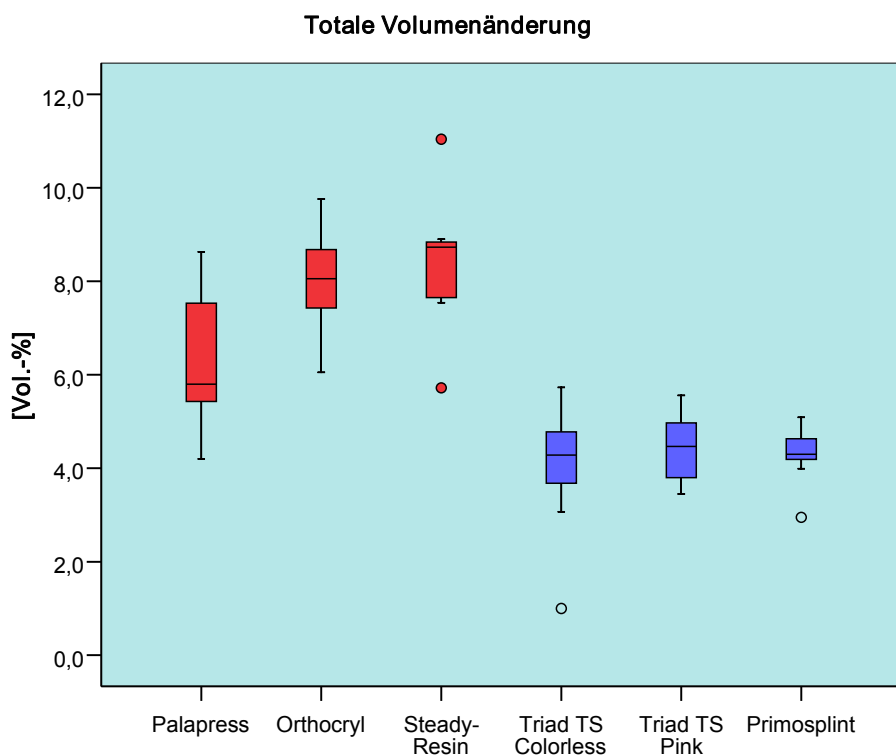


Abbildung 10: Boxplot für die totale Volumenänderung

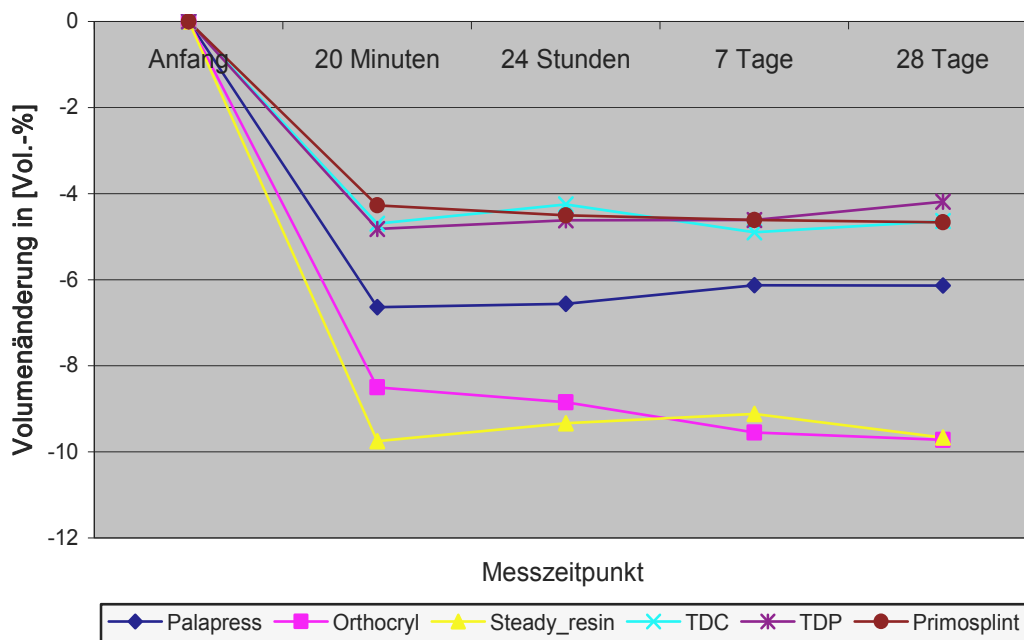


Abbildung 11: Verlaufsdigramm für alle Materialien über die gesamte Messdauer

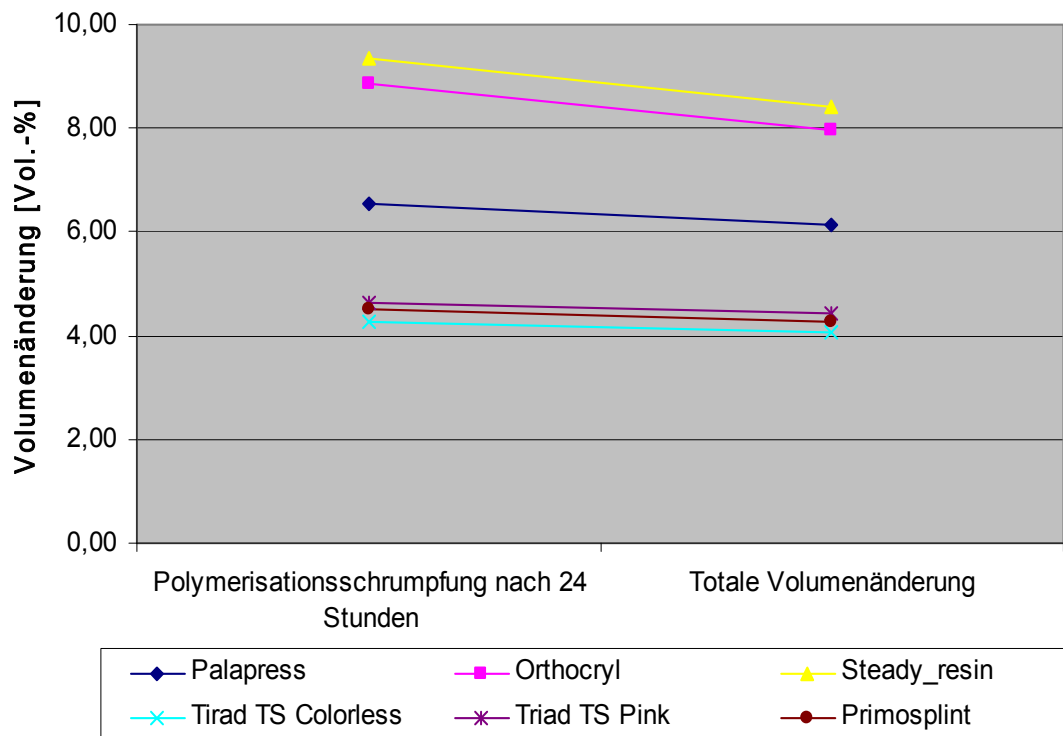


Abbildung 12: Totale Volumenänderung zwischen t = 24 h und t = 28 d in Vol.- %

5.2 Wasseraufnahme

Die Berechnung der Wasseraufnahme erfolgte in $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ und zusätzlich in Gewichtsprozent (Wsp%). Tabelle 14 zeigt die deskriptive Statistik; in Tabelle 15 erscheinen die Ergebnisse des Student-Newman-Keuls-Tests. Der Boxplot ist in Abbildung 13 dargestellt.

Die grafische Darstellung als Säulendiagramm findet sich in Abbildung 14.

Die niedrigste Wasseraufnahme zeigt Primosplint[®] mit $21,97 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. Triad[®] TS Colorless weist den höchsten Wert für die Wasseraufnahme mit $35,37 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ auf.

Nach der Student-Newman-Keuls-Prozedur gibt es keinen signifikanten ($p < 0,05$) Unterschied zwischen den Materialgruppen. Den signifikant ($p < 0,05$) niedrigsten Wert für die Wasseraufnahme weist Primosplint[®] auf; es besteht

jedoch kein signifikanter ($p > 0,05$) Unterschied zu Palapress[®] und Steady Resin[®]. Orthocryl[®] unterscheidet sich signifikant ($p < 0,05$) zu Steady Resin[®].

Triad[®] TS Pink und Triad[®] TS Colorless unterscheiden sich nicht signifikant ($p > 0,05$) untereinander.

ONEWAY deskriptive Statistiken

$\mu\text{g}/\text{mm}^3$

	Mittelwert	Standardabweichung	95%-Konfidenzintervall für den Mittelwert		Minimum	Maximum
			Untergrenze	Obergrenze		
Triad TS Colorless	35,37	1,39	33,65	37,09	34,03	37,60
Triad TS Pink	34,57	2,41	31,57	37,57	32,28	38,02
Primosplint	21,97	7,81	9,55	34,40	11,64	29,33
Palapress	22,39	,63	21,61	23,17	21,74	23,43
Orthocryl	31,70	,46	27,60	35,80	31,38	32,02
Steady Resin	23,55	1,71	21,42	25,67	21,63	25,49

Tabelle 14: Deskriptive Statistik für die Wasseraufnahme in $\mu\text{g}/\text{mm}^3$

$\mu\text{g}/\text{mm}^3$

		Untergruppe für Alpha	
		1	2
Student-Newman-Keuls-Prozedur	Primosplint	21,97	
	Palapress	22,39	
	Steady Resin	23,55	
	Orthocryl		31,70
	Triad TS Pink		34,57
	Triad TS Colorless		35,37

Tabelle 15: Student-Newman-Keuls-Test für die Wasseraufnahme in $\mu\text{g}/\text{mm}^3$

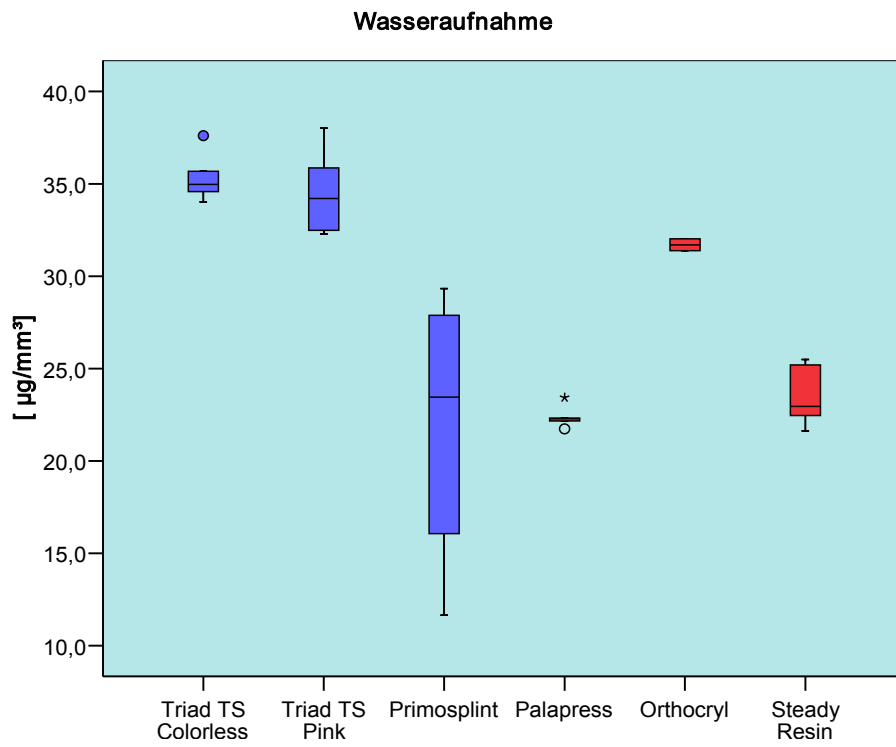


Abbildung 13: Boxplot für die Wasseraufnahme in $\mu\text{g}/\text{mm}^3$

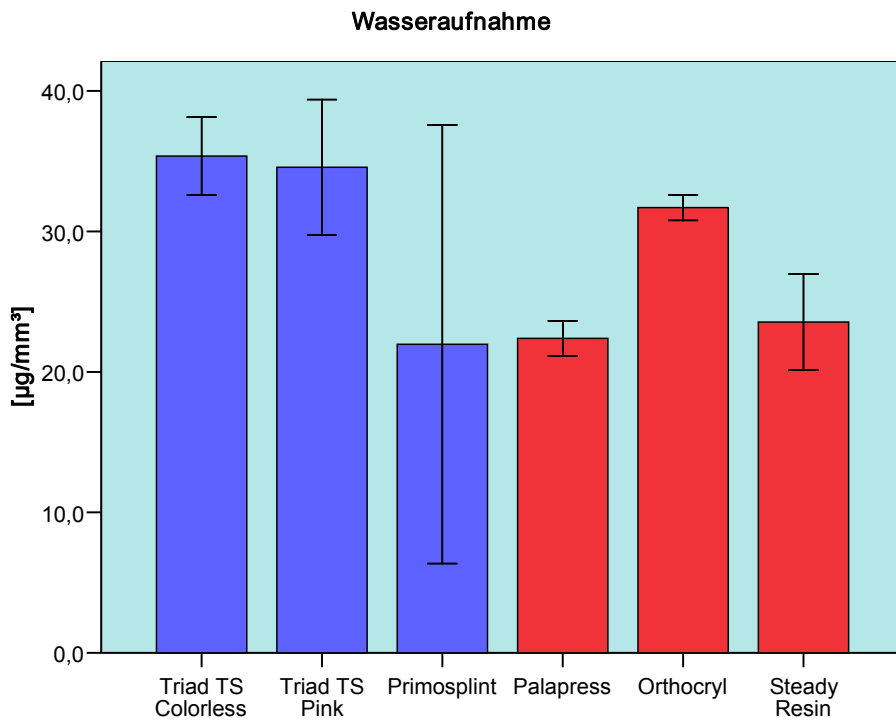


Abbildung 14: Säulendiagramm für die Wasseraufnahme in $\mu\text{g}/\text{mm}^3$

Die deskriptive Statistik erscheint in Tabelle 16; die Ergebnisse des Student-Newman-Keuls-Test in Tabelle 17 und die grafische Darstellung im Boxplot in Abbildung 15. Abbildung 16 zeigt das Säulendiagramm.

Den signifikant niedrigsten Wert erzielt Steady Resin[®] mit 2,05 Wsp.-%.

Bei der Darstellung der Ergebnisse in Gewichtsprozent zeigt Primosplint[®] den signifikant ($p < 0,05$) höchsten Wert für die Wasseraufnahme. Orthocryl[®], Triad[®] TS Colorless bzw. Pink finden sich in derselben Signifikanzgruppe, die sich signifikant ($p < 0,05$) unterschiedlich zu Steady Resin[®] und Palapress[®] verhält.

ONEWAY deskriptive Statistiken

Wsp in %

	Mittelwert	Standardabweichung	95%-Konfidenzintervall für den Mittelwert		Minimum	Maximum
			Untergrenze	Obergrenze		
Triad TS Colorless	2,69	,19	2,46	2,93	2,49	2,92
Triad TS Pink	2,81	,13	2,65	2,97	2,66	2,96
Primosplint	3,82	,51	3,19	4,45	3,40	4,68
Palapress	2,69	,04	1,89	1,99	1,90	1,99
Orthocryl	2,61	3,81	-2,12	7,34	-,67	8,81
Steady Resin	2,05	,12	1,90	2,20	1,92	2,22

Tabelle 16: Deskriptive Statistik für die Wasseraufnahme in Wsp.-%

Wsp in %

	Materialien	Untergruppe für Alpha = .05.		
		1	2	3
Student-Newman-Keuls-Prozedur	Palapress	1,94		
	Steady Resin	2,05		
	Orthocryl		2,62	
	Triad TS Colorless		2,69	
	Triad TS Pink		2,81	
	Primosplint			3,82

Tabelle 17: Student-Newman-Keuls-Test für die Wasseraufnahme in Wsp.-%

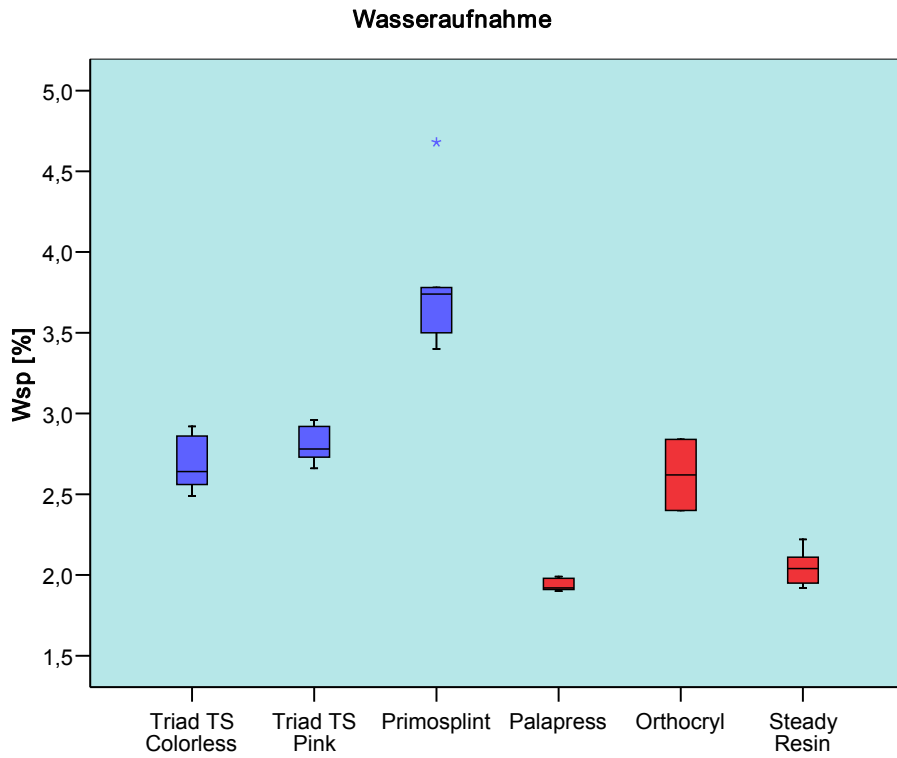


Abbildung 15: Boxplot für die Wasseraufnahme in Wsp.-%

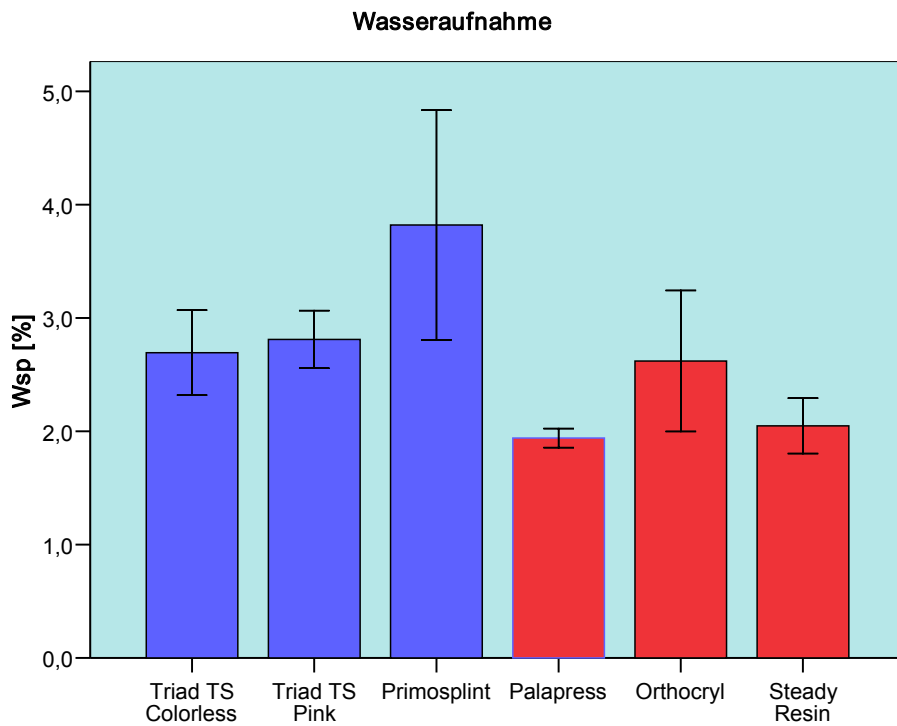


Abbildung 16: Säulendiagramm für die Wasseraufnahme in Wsp.-%

6 Diskussion

Im Dentalbereich verwendete Kunststoffe sind seit ihrer Entwicklung in den 30er Jahren des vorigen Jahrhunderts Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen [31]. Ihr Anwendungsbereich ist als fast uneingeschränkt zu bezeichnen [59, 64, 78, 90] und je nach Aufgabe und Funktion in der Zahnheilkunde erfolgten Weiterentwicklungen [18] und deutliche Verbesserungen hinsichtlich der Materialeigenschaften [14] und der biologischen Verträglichkeit. Neben letztgenanntem Aspekt, der hier nicht näher untersucht werden soll, steht in dieser Arbeit die langfristige Dimensiongenauigkeit der Materialien im Bezug auf die Polymerisationsschrumpfung und die Wasseraufnahme im Vordergrund.

Da die Ursache der Materialschrumpfung während und nach der Aushärtephase durch die chemische Grundstruktur der Matrix bedingt und somit materialimmanent ist, wurden zahlreiche Anstrengungen unternommen, das Ausmaß der Schrumpfung volumetrisch zu erfassen [10, 43, 12, 15] und zu verringern. Hier ist die Entwicklung der Lichtpolymerisate zu nennen, welche aufgrund der Zugabe anorganischer silanisierter Füllstoffe [14] eine signifikant niedrigere Polymerisationsschrumpfung als die bisher verwendeten Autopolymerisate aufwiesen.

Daß der Aspekt der Wasseraufnahme in Untersuchungen zur Dimensionsgenauigkeit Beachtung finden muss, liegt ursächlich im Anwendungsbereich der Kunststoffe: Sowohl definitive als auch provisorisch im Mund verbleibende Restaurationen aus Komposit [11] wie auch herausnehmbarer Zahnersatz [103] und kieferorthopädische Apparaturen [35] unterliegen im feuchten Milieu der Mundhöhle Veränderungen, die die Dimensionsgenauigkeit des Materials und damit in der Konsequenz den Therapieerfolg beeinträchtigen können [15, 21, 37, 71, 80].

Den bereits genannten Anwendungsbereichen wurde im Hinblick auf die Dimensiontreue und der damit zusammenhängenden Passgenauigkeit in zahlreichen Studien Rechnung getragen. Sowohl Komposite [11], Kompomere,

Glasionomerelemente [8] als auch Licht- und Autopolymerisate zur Prothesenherstellung [21, 60, 61, 64, 78] wurden bezüglich der Polymerisationsschrumpfung und der Wasseraufnahme untersucht und beurteilt.

Zum Anwendungsbereich von Aufbissschienen findet sich in der Literatur eine Vielzahl von Arbeiten, die den Einsatz und das Indikationsspektrum sowie Therapieformen dieser herausnehmbaren Elemente beschreiben [63, 67, 76]. Neben der interdisziplinären Therapie von Funktionsstörungen des Kauorgans sind die so genannten Splinte unverzichtbarer Bestandteil im Rahmen der orthognathen Chirurgie zur Positionierung und Fixation der Kiefersegmente während des chirurgischen Eingriffs und zur postoperativen Retention im Sinne der kieferorthopädischen Nachbehandlung [63]. Erfüllt das verwendete Material nicht die hohen Anforderungen an Passgenauigkeit und Stabilität, erfolgt möglicherweise eine fehlerhafte chirurgische Lagekorrektur oder postoperativ eine Destabilisierung der noch nicht verknöcherten Kieferposition.

Obwohl die werkstoffkundliche Relevanz in Bezug auf die Verwendung der Materialien in der orthognathen Chirurgie zweifelsohne erkennbar ist, findet man in der Literatur nur wenige entsprechende Untersuchungen zur Beurteilung sowohl der verschiedenen Kunststoffgruppen [25, 80], als auch der Materialeigenschaften im Hinblick auf die Passgenauigkeit.

So erhebt diese Arbeit den Anspruch, das volumetrische Langzeitverhalten und die Wasseraufnahme von üblicherweise für die Splintherstellung verwendeten Autopolymerisaten dem der Lichtpolymerisate gegenüberzustellen und am Ende eine Beurteilung auszusprechen, die die klinische Relevanz der Passgenauigkeit berücksichtigt.

Zur Erfassung der Polymerisationsschrumpfung und der Wasseraufnahme von Licht- und Autopolymerisaten existiert eine Vielfalt an Methoden und Möglichkeiten.

Um die dimensionsverändernden Prozesse erfassen zu können und aussagefähige Ergebnisse zu erzielen, müssen bei der Auswahl der Methodik

sehr sorgfältig die chemischen und physikalischen Grundlagen und die Dynamiken der Materialeigenschaften betrachtet werden.

6.1 Polymerisationsschrumpfung

Die Polymerisationsschrumpfung beruht auf der chemischen Umwandlung der Monomermoleküle, die dabei kovalente Bindungen eingehen und näher aneinanderrücken [108], wobei sich die Dichte des Materials vergrößert. Diese Schrumpfung ist schon im makroskopischen Bereich sichtbar und endet erst, wenn alle reaktionsfähigen Doppelbindungen aufgebraucht sind. Das Ausmaß der Schrumpfung ist hinsichtlich ihrer Dynamik initial am größten, danach lässt sich eine betragsmäßig kleinere Langzeitschrumpfung beobachten [53]. Obwohl die Masse des Materials konstant bleibt, verringert sich das Volumen; die Schrumpfung ist als volumenminimierender Effekt zu beschreiben.

In der vorliegenden Arbeit wurde die volumetrische Veränderung verschiedener Licht- und Autopolymerisate mittels Archimedischem Prinzip erfasst. Die Entscheidung gegen eine lineare Meßmethode liegt im theoretischen Ansatz derselben begründet: Der linearen Meßmethode liegt die Annahme zugrunde, dass der Prüfkörper dreidimensional in allen Raumrichtungen um denselben Betrag schrumpft bzw. expandiert, so dass von einem zweidimensionalen Messwert auf das dreidimensionale Verhalten des Materials geschlossen wird, was die Aussagefähigkeit der Ergebnisse einschränkt [104]. Wird die Messung mittels einer Apparatur (z. B. eines kapazitiven Wegaufnehmers), dessen Prinzip vorangehend bereits beschrieben wurde, durchgeführt, sind aufgrund der plastischen Verformbarkeit des Materials im unpolymerisierten Zustand Messfehler möglich. Dies ist wie folgt zu erklären: Bei jeder Messung findet ein mechanischer Kontakt zwischen Messeinrichtung und Probe statt, der das Probenmaterial je nach Aushärtegrad in unterschiedlichem Ausmaß verformen kann und demnach Einsenkungen im Material zurücklässt. Wird anschließend die entstandene Strecke zwischen zwei Punkten gemessen, die zur dreidimensionalen Schrumpfung korrelieren soll, können sich nicht berechenbare Ungenauigkeiten ergeben.

Erfolgt eine Messung nach dem hydrostatischen Prinzip, sind Messfehler solcher Art nicht zu erwarten.

Eine Messung im Sinne des hydrostatischen Prinzips ist unterschiedlich durchführbar. Die dilatometrische Messung nach Smith et al. [101] ist sicherlich die populärste, wenn auch aufwendigste Methode, was nicht zuletzt an der Verwendung von Quecksilber als Messmedium liegt. Quecksilber ist sehr anfällig gegen Temperaturschwankungen [27], was nicht unerhebliche Messungenauigkeiten bedingen kann. Zudem ist der Umgang mit Quecksilber unter gesundheitlichen Aspekten bedenklich [86], was somit auch die Verwendung des „Modified Dilatometer“ nach De Gee et al. [26] ausschließt, obwohl hier die Temperaturschwankungen durch ein Wasserbad bei einer konstanten Temperatur verringert werden sollten.

Auch der Ersatz des Quecksilbers durch destilliertes Wasser als Messmedium, wie in den Arbeiten von Bandyopadhyay [10], Goldman [43], Hay et al [47], Rees et al. [86] und Suliman et al. [107] beschrieben, überzeugte nicht, die Messung mit einem Dilatometer vorzunehmen, da die Messapparatur technisch aufwändig zu bedienen und nicht zuletzt nur wenig geeignet ist, Langzeitmessungen über Wochen durchzuführen. Überdies birgt sie keine befriedigende Lösung für die feuchtigkeitsempfindlichen Lichtpolymerisate. In dem Zusammenhang entwickelten Cook et al. [19] das so genannte Gaspyknometer bei dem ein liquides Messmedium durch Heliumgas ersetzt wird und somit keinerlei Flüssigkeit die Lichtpolymerisate kontaminiert. Als entscheidender Nachteil ist hier zu nennen, dass Untersuchungen zu verschiedenen Messzeitpunkten nicht möglich sind und nur die absolute Schrumpfung erfasst werden kann.

Unter der Prämisse, dass die Untersuchung in erster Linie genau und leicht durchführbar sein sollte, als auch geeignet, Schrumpfung und Quellung gleichermaßen zu verschiedenen Zeitpunkten zu untersuchen und zudem der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Lichtpolymerisate im unpolymerisierten Zustand Rechnung tragen sollte, wurde die vorliegende Messung analog dem Versuchsaufbau von Attin et al. [8] durchgeführt.

Die Methode erfüllt die genannten Voraussetzungen indem die Messungen mit einer Halbmikrowaage und destilliertem Wasser (23 °C) durchgeführt wurden. Die beschriebene Anordnung besitzt folgende Vorteile: Da die exakte Probengeometrie keinen Einfluss auf die Messung hat, ist es zur Standardisierung der Proben ausreichend, ihr Volumen und ihre Oberfläche ungefähr konstant zu halten. Die Herstellung von standardisierten Prüfkörpern mithilfe einer Form oder Ähnlichem entfällt. Zum Schutz der Lichtpolymerisate vor Feuchtigkeit im unpolymerisierten Zustand wurden durchsichtige wasserdichte Polyethylenbeutel verwendet, die sich weiterhin als vorteilhaft bei der Formung der Materialproben aus Autopolymerisat erwiesen, da angeteigtes Autopolymerisat relativ niedrig viskös ist und sich daher schwer zu einer Materialprobe formen lässt. Insgesamt werden die Proben vor exogener Verunreinigung und Trocknung während des Polymerisationsvorgangs geschützt. Außerdem haben sie keinen Einfluss auf die Polymerisationsreaktion. Die Beutel wurden luftleer verschlossen, um eine Veränderung der Ergebnisse bei der Messung durch Luftzutritt zu vermeiden. Eingeschlossene Luft könnte zu Messungenauigkeiten führen. Es dauerte nicht länger als 20 Sekunden, um ein Vakuum in den gefüllten Beuteln zu erzeugen. Deswegen ist es ebenso unwahrscheinlich, dass größere Mengen von flüchtigen Bestandteilen entfernt wurden. Jedoch wäre es möglich, dass der reduzierte Druck in den Beuteln die Stabilität der Zusammensetzung beeinflusst haben könnte.

Der in der Probe verankerte Polyamidfaden ermöglichte die problemlose Aufhängung in der Waage und die Messung sowohl in Luft als auch in Wasser. Während der experimentellen Phase wurden die Proben bei 37 °C im Wärmeschrank gelagert, um die klinische Situation zu simulieren.

Das Zeitintervall für die Messung wurde größtenteils von Attin et al. [8] übernommen. Die initiale Messung erfolgte in vorliegender Arbeit jedoch nach 20 min, da die Autopolymerisate teilweise diese Zeitdauer für die Polymerisation benötigen. Weitere Messzeitpunkte wurden auf 24 h nach Anmischbeginn und auf 7 d und 28 d nach Wasserlagerung festgesetzt. Die Wahl von $t = 20$ min und $t = 24$ h zur Erfassung der Schrumpfung ohne Wasserlagerung wurde auch

übereinstimmend mit den Vorgaben von Feilzer et al. [38] gewählt, die für Füllungskunststoffe keine signifikante Schrumpfung mehr nach 24 h messen konnten.

Wird das volumetrische Verhalten der Autopolymerisate mit dem der Lichtpolymerisate verglichen, so ist klar erkennbar, daß sich die Ergebnisse erwartungsgemäß weitestgehend mit denen in der Literatur gefundenen Aussagen decken [25]. Die Lichtpolymerisate weisen bezüglich der initialen Schrumpfung signifikant ($p < 0,05$) geringere Schrumpfungswerte auf als die Autopolymerisate.

Die niedrigere Schrumpfung der lichthärtenden Kunststoffe erklärt sich einerseits durch den Einbau organischer Zwischenglieder (Verlängerung der Molekularstruktur des Monomers z. B. durch Verwendung des Monomers Urethandimethylacrylat = UDMA), andererseits hängt das Ausmaß der Schrumpfung neben den Arbeitsbedingungen, den Absorptionseigenschaften und dem Streuverhalten von Größe, Menge und dem Typ der Füllkörper ab. [107]. Demgegenüber resultierte bei den Autopolymerisaten die höhere Schrumpfung aus den fehlenden Fülleranteilen und der niedrigeren Molmasse der Monomere, da die Schrumpfung umso größer ist, je kleiner die Ausgangsmoleküle sind [35].

Die Werte für die initiale Polymerisationsschrumpfung nähern sich ungefähr den Werten von Danesh et al. [25] an, die Untersuchungen an teilweise denselben Kunststoffen durchführten. Ein direkter Vergleich des gefundenen Wertes für das Lichtpolymerisat Triad[®] mit anderen Studien ist nicht möglich, da zur Ermittlung des Schrumpfungswertes in der Studie von Lewis et al. [78] eine lineare Meßmethode verwendet wurde. Allerdings untermauerte die Studie ebenfalls die Überlegenheit des Lichtpolymerisates in Bezug auf die Schrumpfungseigenschaften verglichen mit den Heiß-, und Autopolymerisaten.

Für die Gruppe der Autopolymerisate findet sich nur Palapress[®] als vergleichbarer Kunststoff; auch hier wurden annähernd gleiche Werte gefunden [25]. Palapress[®] zeigte von allen getesteten Autopolymerisaten die signifikant

($p < 0,05$) niedrigste initiale Schrumpfung, gefolgt von Orthocryl[®]. Die signifikant höchste Schrumpfung wies Steady Resin[®] auf.

Die signifikanten ($p < 0,05$) Unterschiede innerhalb der Gruppe der Autopolymerisate lassen sich mit der unterschiedlichen Zusammensetzung des Materials erklären.

Als möglicher Faktor kann das Initiatorsystem die Polymerisationsschrumpfung beeinflussen. Ein effizientes Initiatorsystem kann die Ausbreitung der Kettenbildung während der Polymerisation verbessern und die dreidimensionale Vernetzung der Polymerketten erhöhen, was wiederum eine geringere Schrumpfung zur Folge hat [116].

Bei der Fotopolymerisation hängt das Ergebnis auch ganz entscheidend von der Initiatorkonzentration und der Lichtintensität sowie der Belichtungszeit ab [39].

Werden die Ergebnisse des Weiteren im Rahmen des volumetrischen Langzeitverhaltens betrachtet, so bestätigt sich ebenfalls das Resultat zahlreicher vorhergehender Studien über die Schrumpfungsdynamik: Initial ist die Schrumpfung betragsmäßig am größten, um innerhalb des sich anschließenden Zeitintervalls von 24 Stunden auf einen Bruchteil des gemessenen Ausgangswertes zu sinken [11, 38, 104, 115].

Dieses Ergebnis bezüglich der Dynamik im Schrumpfungsprozess deckt sich mit vorgehenden Untersuchungen an Kompositmaterialien, deren Messreihe sich ebenfalls in mehrere Zeitintervalle gegliedert hatte [11]. Auch in der Arbeit von Soltesz et al. [38] wurde postuliert, dass die stärksten Änderungen bezüglich der Schrumpfung initial auftreten.

Genaue Vergleichswerte fehlen, da Danesh et al. [25] das Messintervall auf die initiale Messung beschränkt hatten und sich in der Literatur zu einem längeren Zeitintervall lediglich Studien zu Glasinomerkementen [8] und Kompositen [11] finden.

Bei der Messung nach 24 Stunden besteht ein signifikanter ($p < 0,05$) Unterschied zwischen den beiden Materialgruppen, jedoch kann keine ausschließliche Tendenz im Materialverhalten ausgemacht werden. Palapress[®].

Triad[®] TS Pink, Triad[®] TS Colorless und Steady Resin[®] kehren die Tendenz zur Volumenabnahme um und zeigen eine Volumenzunahme, welche sich jedoch nach Auswertung des T-Tests als nicht signifikant ($p > 0,05$) unterschiedlich niederschlägt.

Da die Lagerung der Proben nicht unter Vakuum, trocken und bei einer Temperatur von 37 °C im Wärmeschrank erfolgte, liegt die Vermutung nahe, dass möglicherweise flüchtige Bestandteile aus der Luft in die Proben aufgenommen wurden und zu einer Volumenzunahme geführt haben.

Orthocryl[®] und Primosplint[®] zeigen eine Volumenabnahme, die entweder mit einer Nachschrumpfung zu erklären oder auf einen Verlust an niedermolekularen Bestandteilen bei trocken gelagerten Proben zurückzuführen ist. Laut Reinhardt und Vahl [87] handelt es sich bei niedermolekularen Bestandteilen vornehmlich um Methylmethacrylat und TEGDMA.

Die Volumenänderung 7 Tage nach Wasserlagerung zeigt unterschiedliche Tendenzen im Dimensionsverhalten. Zwischen den Materialgruppen besteht ein signifikanter ($p < 0,05$) Unterschied bei der volumetrischen Änderung. Innerhalb der Gruppe der Lichtpolymerisate ist ein signifikanter ($p < 0,05$) Unterschied nicht nachweisbar.

Die Volumenabnahme von Orthocryl[®], Triad[®] TS Colorless und Primosplint[®] lässt sich neben der Langzeitschrumpfung mit dem Effekt der Löslichkeit erklären, welcher charakterisiert ist durch einen oberflächlichen Substanzverlust durch Flüssigkeitseinwirkung, Aufgrund von polaren oder apolaren Wechselwirkungen schieben sich die Teilchen des "Lösungsmittels" zwischen die des Festkörpers und trennen die äußersten Schichten aus dem Gitterverband. Weiterhin wird angenommen, dass es sich bei den gelösten Bestandteilen um ungebundenes Monomer handelt [11]. Aus einer Untersuchung von Stafford und Brooks [106] resultierte, dass insbesondere Orthocryl[®] während der ersten 24 Stunden Wasserlagerung im Vergleich zu anderen kieferorthopädischen Heiß- und Autopolymerisaten einen erhöhten Anteil an Monomerausschwemmung aufweist. Auch Rose et al. [90] fanden

heraus, dass Orthocryl[®] im Vergleich zu Palapress[®] eine erhöhte Menge an Restmonomer eluiert hatte. Auch die Eluation von UDMA aus Triad[®] wurde untersucht und erreichte im Vergleich deutlich geringere Eluationswerte. Diese Ergebnisse könnten als Interpretationsansatz für die stetige Volumenabnahme von Orthocryl bzw. das relativ konstante Volumenbild von Triad[®] TS Colorless bzw. Pink während der gesamten Langzeitmessung dienen.

Der konstante Wert von Triad[®] TS Pink läßt vermuten, dass das Material nach einer Wasserlagerung von 7 Tagen weder Wasser aufgenommen hat bzw. gequollen ist, noch eine erhöhte Löslichkeit aufweist.

Steady Resin[®] und Palapress[®] zeigen nach 7 Tagen Wasserlagerung eine Volumenzunahme, was vermutlich auf dem Quellungseffekt zurückzuführen ist.

Die Volumenzunahme von wassergelagerten Proben beruht auf der Wasseraufnahme bzw. der Quellung des Materials. Ursächlich für die Quellung ist die Konstitution der organischen Matrix, welche über die polaren Gruppen der Comonomere oder über die intermolekularen Van-der Waalschen Kräfte als Nebenvalenzen Wasser absorbieren kann. Die lichthärtenden Kunststoffe, die Füllkörper enthalten, können zudem über die hydrolysierbaren Silanverbindungen Wasser aufnehmen [102].

Da eine Volumenzunahme und eine Volumenabnahme in beiden Materialgruppen zu verzeichnen ist, läßt sich für dieses Messintervall keine eindeutige Zuordnung von Effekt und Materialtyp in Zusammenhang mit einer Wasserlagerung belegen.

Die Inhomogenität des Verhaltens innerhalb der Materialgruppen läßt sich auch nach einer Wasserlagerung von 28 Tagen beobachten. Während Orthocryl[®] und Primosplint[®] die Tendenz zur Volumenabnahme und Palapress[®] die Tendenz zur Volumenzunahme weiterhin bestätigen, ändert sich das Verhalten von Triad[®] TS Colorless und Triad[®] TS Pink hin zu einer Volumenzunahme und das Verhalten von Steady Resin[®] zur Volumenabnahme.

Die über den gemessenen Zeitraum relativ konstante Volumenabnahme von Orthocryl[®] und Primosplint[®] läßt sich im Kausalzusammenhang nicht ursächlich differenzieren. Nach 28 Tagen Wasserlagerung ist jedoch der Löslichkeitseffekt

als Ursache wahrscheinlicher als ein Volumenverlust durch Langzeitschrumpfung. In der Literatur [11, 38] wird das Ausmaß der Langzeitschrumpfung betragsmässig als ein Bruchteil des Wertes für die initiale Schrumpfung angegeben. Da jedoch keine vergleichende Untersuchung an trocken gelagerten Proben durchgeführt wurde, lässt sich über das genaue Ausmaß einer möglichen Langzeitschrumpfung keine sichere Aussage machen.

Wird das Verhalten von Steady Resin[®] zu $t = 7$ d mit $t = 28$ d verglichen, liegt die Vermutung nahe, dass für dieses Material zu $t = 7$ d bereits der Zeitpunkt der Sättigung erreicht wurde und aufgenommenes Wasser das polymere Netz wieder verlassen hat.

Die gleichbleibende Tendenz zur Volumenzunahme bei Palapress[®] scheint die Einschätzung gegenüber dem Messzeitpunkt $t = 7$ Tage zu bestätigen. Die mittels T-Test ermittelte signifikante ($p < 0,05$) Volumenzunahme von Palapress[®] zwischen $t = 7$ d und $t = 28$ d lässt sich vermutlich mit einer erfolgten Quellung durch Wasseraufnahme begründen.

Das Materialverhalten von Triad[®] TS Colorless bzw. Pink bestätigt die Ergebnisse von Martin et al. [71], die in ihrer Arbeit das Zeitintervall für die Tests zur Wasseraufnahme verlängert hatten, da sie der Meinung waren, dass ein Zeitintervall von 7 Tagen dem lichthärtenden Kunststoff nicht ausreichend Gelegenheit gebe, Wasser bis zum einem bestimmten Sättigungsgrad aufzunehmen. Laut Martin et al. [71] benötigen Autopolymerisate weniger Zeit als Komposite und Kompomere, um einen Zustand zu erreichen, in dem die durch die Wasserlagerung und Quellung resultierenden Effekte sich nicht mehr signifikant auswirken, was vermutlich auf die fehlenden Fülleranteile im Vergleich zu den lichthärtenden Kunststoffen zurückzuführen ist.

Schlußendlich lässt sich aufgrund der errechneten totalen Volumenänderung erkennen, daß die Lichtpolymerisate, allen voran Triad[®] TS Colorless, die signifikant ($p < 0,05$) geringste totale Volumenänderung nach 28 Tagen Wässerung aufweisen. Innerhalb der Materialgruppe bestehen keine signifikanten ($p > 0,05$) Unterschiede, was vermutlich auf eine ähnliche Materialzusammensetzung zurückzuführen ist.

Die in der Abbildung 12 dargestellte totale Volumenänderung lässt im Besonderen die konstante volumetrische Größe der Lichtpolymerisate im Vergleich zu den Autopolymerisaten erkennen, da zu Berechnung der Bezugszeitpunkt $t = 24$ h bestimmt wurde und somit die stark differierenden initialen Schrumpfungswerte die Gesamtbeurteilung nicht beeinflussen.

6.2 Wasseraufnahme

Wird das Verhalten des Materials in Wasser beobachtet, so wird deutlich, daß zwei unterschiedliche Tendenzen erkennbar sind: Zum einen führt die Kontamination mit Feuchtigkeit zum Auflockern des Materialgefüges wobei freie ungebundene Monomerteilchen nach außen diffundieren und zu Schrumpfung und Gewichtsverlust führen [37, 49]; auf der anderen Seite bedingt die Absorption von Wasser eine Materialquellung oder eine Wassereinlagerung und damit eine Gewichtszunahme [11, 15, 21, 37, 71, 80]. Ab einem bestimmten Sättigungsgrad ist das Bestreben der Wasserteilchen in das Material einzudringen genauso groß, wie das des bereits aufgenommenen Wassers das Polymernetz wieder zu verlassen; es handelt sich um einen diffusionsvermittelten Prozess [16, 51].

Die Expansion des Materials infolge Wasseraufnahme wird als Quellung bezeichnet und ist in ihrem betragsmäßig größten Ausmaß vom Zeitpunkt der oben beschriebenen Sättigung abhängig [11]. Es wird deutlich, dass die Quellung des Materials infolge von Wasseraufnahme als volumenmaximierender Effekt zu beschreiben ist.

Neben der Quellung besteht für aufgenommenes Wasser zudem die Möglichkeit sich in Porositäten und Lufteinschlüssen einzulagern. Insbesondere Zwei-Komponenten-Mischsysteme gewährleisten nicht immer eine absolut homogene Materialverarbeitung was eine Wassereinlagerung begünstigt [92]. Jedoch kommt es nicht automatisch zu einer chemischen Interaktion mit dem Materialbestandteilen und somit zu keinem Quellungsprozess. Das Ausmaß der Wassereinlagerung kann mit einer volumetrischen Messung nicht erfasst

werden, da keine Volumenexpansion sondern eine Gewichtszunahme stattfindet

Da die volumetrische Untersuchung nicht darauf angelegt war, den reinen Effekt der Quellung zu erfassen und somit eine Aussage über die Gesamtwasseraufnahme zu treffen, wurden die beiden Materialgruppen bezüglich der Wasseraufnahme zusätzlich im Sinne der Europäischen Norm ISO 1567 [36] für Prothesenkunststoffe getestet, um daraus Rückschlüsse auf ihr Verhalten in wässrigen Milieu ziehen zu können und diese Ergebnisse in die Diskussion des volumetrischen Langzeitverhaltens einzubeziehen. Für Kunststoffe, die zur Herstellung von Splinten verwendet werden, existieren noch keine nationalen oder internationalen Normen mit einem Katalog von Mindestanforderungen und Beschreibungen von standardisierten Werkstoffprüfungen. Da jedoch teilweise die gleichen Kunststoffe wie zur Herstellung von Prothesen verwendet werden, orientiert sich diese Untersuchung an den Kriterien für Prothesenkunststoffe.

Die Wasseraufnahme wird bei sämtlichen Autoren durch Wägung bestimmt. Hierin jedoch herrscht keine Einigkeit in Bezug auf Größe und Dimension der Prüfkörper und auf die Lagerungszeit in Wasser. Weiterhin erschweren die unterschiedlichen physikalischen Einheiten den Vergleich der Ergebnisse. Es gibt nur wenige Studien die sich an der Europäischen Norm ISO 1567 [36] orientieren und in denen dieselben Kunststoffe untersucht wurden wie in der vorliegenden Arbeit. Die Gründe dafür liegen unter Umständen in der technisch schwierigen Anfertigung der Probekörper, an deren Dimensionierung genaue Anforderungen bestehen. Im Zuge der Vorversuche wurde deutlich, welche Schwierigkeiten bestehen, einen Prüfkörper mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Dicke von 0,5 mm herzustellen. Es besteht eine erhöhte Bruchgefahr beim Entformen der Proben aufgrund der geringen Dickenanforderung. Zudem mussten Formen aus unterschiedlichem Material entwickelt werden, um die Lichtpolymerisate im Lichtofen aushärten zu können bzw. Formen, die dem Druck der hydraulischen Presse standhalten können, um die Proben möglichst dünn zu gestalten.

In welcher theoretischen Überlegung die Anforderung an die Dimension der Probekörper begründet liegt, kann vermutlich wie folgt erklärt werden: Werden Prüfkörper aus unterschiedlichen Materialien untersucht, so können diese eine bestimmte Menge Wasser aus ihrer Umgebung aufnehmen. Das Wasser wird an der Oberfläche absorbiert und diffundiert in Richtung der oberflächenfernen Bezirke. Bezüglich der Geschwindigkeit ist anzunehmen, dass diese sich zunächst linear zur Ausdehnung der Angriffsfläche verhält, sich jedoch bald danach verlangsamt, da die bereits aufgenommenen Wassermoleküle die neu hinzutretenden behindern. Die Dynamik verlangsamt sich bis zu dem Zeitpunkt, an dem die Wasserkonzentration in der Probe einen bestimmten Grenzwert, Sättigung genannt, erreicht hat. Es stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein, wobei das Bestreben der Wasserteilchen, in das Material einzudringen, genau so groß ist wie das der enthaltenen Wassermoleküle, das Polymernetz wieder zu verlassen [11]. Hieraus folgt, dass die Probenoberfläche die initiale Diffusionsgeschwindigkeit und die Probengeometrie die Dauer bis zur Sättigung beeinflusst [11]. Daraus resultiert vermutlich die Forderung nach einem geringen Wert für die Dicke und in Relation dazu nach einem großen Wert für die Probenoberfläche, was wiederum in Bezug zu der geforderten Lagerungsdauer in Wasser gesetzt werden kann. Offenbar ist für Probekörper einer solchen Dimension der Zeitpunkt der Sättigung nach 7 Tagen erreicht [71, 100].

Die Proben wurden, wie in "Material und Methoden" beschrieben, konditioniert und in bestimmten Messzyklen vermessen. Die Trocknung und die Aufbewahrung erfolgte unter Vakuum, um den Zutritt von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Die Konditionierung der Prüfkörper auf einen sich nicht mehr signifikant verändernden Wert gewährleistet relativ genaue Werte für die Wasseraufnahme, da trocken gelagerte Kunststoffproben einem Massenverlust unterliegen, welcher dadurch zustande kommt, dass Inhaltsstoffe mit niedrigem Molekulargewicht, die nicht in das polymere Netz eingebunden sind, an die Materialoberfläche und von hier aus in die Umgebung diffundieren. Dazu gehören in erster Linie Restmonomere [87].

Über die unter "Material und Methoden" beschriebene Gleichung wurde die aufgenommene Wassermenge berechnet und in Mikrogramm pro Kubikmillimeter angegeben. Diese Maßeinheit entspricht den Vorgaben und hat eine höhere Aussagefähigkeit als die Angabe der Wasseraufnahme in Gewichtsprozent, da das aufgenommene Wasser tatsächlich mengenmäßig angegeben wird. Deshalb erfolgte die Angabe der Messwerte sowohl in $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ als auch in Gewichtsprozent (Wsp.-%), um eine bessere Vergleichbarkeit zu erzielen. Unter wissenschaftlichen Aspekten sind jedoch die Ergebnisse, welchen die physikalische Bezugsgröße $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ zugrunde liegt, genauer und damit aussagefähiger.

Nach den Richtlinien der Europäischen ISO-Norm 1567 [36] darf die Wasseraufnahme des Materials den Grenzwert von $32 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ nicht überschreiten.

Primosplint[®], Palapress[®], Orthocryl[®] und Steady Resin[®] entsprechen den Anforderungen für die Wasseraufnahme.

Triad[®] TS Colorless[®] und Triad TS Pink[®] jedoch weisen einen höheren Gesamtwassergehalt auf, als der Grenzwert es zulässt.

Insgesamt wird den Lichtpolymerisaten in der Literatur eine höhere Wasseraufnahme zugesprochen als den Methylmethacrylaten, was primär an den enthaltenen Füllstoffen zu liegen scheint [73].

Vergleichbare Werte in derselben Maßeinheit ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) finden sich in der Literatur bei Ottl et al. [80] für die Kunststoffe Palapress[®] und Orthocryl[®]. Miettinen et al. [72] verstärkten Palapress[®] für ihre Untersuchungen mit Fiberglas; jedoch stimmt der ermittelte Wert für die Wasseraufnahme mit denjenigen von Ottl et al. [80] und den gefundenen Werten gut überein. Dagegen divergieren die Werte für den Kunststoff Orthocryl[®] zu der Studie von Ottl et al. [80] in erheblichem Maße, was unter Berücksichtigung der großen Standardabweichung in vorliegender Untersuchung interpretiert werden muss. Ottl et al. [80] arbeiteten überdies mit der doppelten Probenanzahl, was jedoch in der EN ISO 1567 [36] nicht gefordert war.

Für das Autopolymerisat Steady Resin[®] findet sich in der Literatur kein vergleichbarer Wert. Jedoch fügt sich das Ergebnis gut in das beobachtete Materialverhalten der Autopolymerisate ein, wobei sich der in vorliegender Untersuchung ermittelte Wert deutlich unter dem Grenzwert bewegt und damit die Anforderungen erfüllt.

Die Lichtpolymerisate mit Ausnahme von Primosplint[®] lassen eine vergleichsweise höhere Wasseraufnahme erkennen und überschreiten den angegebenen Grenzwert von 32 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ deutlich. Allerdings muss der niedrige Wert für Primosplint[®] unter Berücksichtigung des großen Standardfehlers interpretiert werden.

Bei der Interpretation kann anhand der Ergebnisse nicht differenziert werden durch welchen Effekt die erhöhte Wasseraufnahme bei den Lichtpolymerisaten verursacht wurde. Besonders die Autopolymerisate als Zwei-Komponenten Systeme enthalten aufgrund ihrer teilweise inhomogenen Materialstruktur möglicherweise präformierte Hohlräume, in denen Wasser eingelagert werden könnte. Da aber die Lichtpolymerisate alle als Einkomponentensystem verarbeitet wurden, ist es unwahrscheinlich, dass Lufteinschlüsse und Porositäten im Material dafür in hohem Maße verantwortlich sind.

Somit scheint die Ursache für die Gewichtszunahme bei den Lichtpolymerisaten nicht mit einer Wassereinlagerung sondern in der tatsächlichen Wasseraufnahme bzw. Quellung des Materials begründet zu sein. Es seien die Mechanismen, welche zu einer Wasseraufnahme und der damit verbundenen Quellung führen, nochmalig im Zusammenhang erläutert.

Zum einen weisen bestimmte Monomere, vor allem Comonomere wie TEGDMA und UDMA, die zur Verminderung der Viskosität in die organische Matrix eingearbeitet werden, eine erhöhte Anzahl von polaren OH-Gruppen auf, die die Hydrophilie des Moleküls erheblich steigern. Sie sind in der Lage mit den Wassermolekülen Wasserstoffbrücken auszubilden. Zusätzlich werden auch intermolekulare van-der-Waalsche Wechselwirkungen mit geringen Bindungsenergien beschrieben, die den Wassermolekülen die Möglichkeit zur

Assoziation geben [111]. Alle getesteten Lichtpolymerisate enthalten als Bestandteil der organischen Matrix UDMA.

Desweiteren enthalten die Lichtpolymerisate im Unterschied zu den Autopolymerisaten anorganische silanisierte Füllstoffe, um die Polymerisationsschrumpfung zu verringern und die mechanischen Eigenschaften zu verbessern [14]. Die Silanverbindung zwischen der organischen Matrix und den Füllstoffen ist Untersuchungen zufolge nicht sehr stabil und kann bei Feuchtigkeitskontamination hydrolysiert werden, was zu einer erhöhten Wasseraufnahme und als unmittelbare Folge davon zur Quellung des Materials führt [102].

Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen anderer Studien wird die Darstellung der Ergebnisse in Gewichtsprozent betrachtet. Dabei zeigen sich Unterschiede zur Darstellung in $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ und Übereinstimmungen mit den Werten von Danesh et al. [25]. Unter Berücksichtigung dessen, dass bei Danesh et al. [25] ausschließlich ein Autopolymerisat Gegenstand der Untersuchung war, schneidet Palapress[®] dort am besten von allen getesteten Kunststoffen ab, wenn die Angabe der Werte in Gewichtsprozent erfolgt.

In vorliegender Untersuchung erzielt Palapress[®] als Autopolymerisat ebenfalls das signifikant ($p < 0,05$) beste Ergebnis im Vergleich zu den anderen Autopolymerisaten und den Lichtpolymerisaten. Die Wasseraufnahme von Primosplint[®] ist bei Danesh et al. [25] signifikant ($p < 0,05$) höher als bei Triad[®] TS Colorless und Triad[®] TS Pink. In vorliegender Auswertung ist die Wasseraufnahme von Primosplint[®] bei der Auswertung in Gewichtsprozent signifikant ($p < 0,05$) am höchsten.

6.2.1 Volumetrische Langzeitänderung und Wasseraufnahme im Zusammenhang

Obwohl der Versuchsaufbau im Ansatz unterschiedlich ist, scheint die synoptische Betrachtung von volumetrischer Langzeitänderung und Wasseraufnahme nach 7 Tagen für die Beurteilung der Materialien im

Zusammenhang von Bedeutung. An dieser Stelle soll diskutiert werden, ob sich im Ergebnis der Untersuchungen ein Hinweis zur kritischen Betrachtung der Zeitvorgaben für die Messdauer seitens der Literatur findet und ob trotz des unterschiedlichen Versuchsprinzips Kongruenzen im Materialverhalten bestehen.

Die Ergebnisse der Langzeituntersuchung scheinen die in der Literatur vertretenen Überlegungen zur Dynamik der Wasseraufnahme zu bestätigen. Laut Martin et al. [71] benötigen Autopolymerisate einen ungefähren Messzeitraum von 7 Tagen, um einen Zustand zu erreichen, in dem die durch die Wasserlagerung und Quellung resultierenden Effekte sich nicht mehr signifikant auswirken. Aus den Untersuchungen von Sideridou et al. [99] resultierte ebenfalls, dass eine Zeitdauer von 7 Tagen den Kunststoffen genügend Zeit gibt, Wasser bis zu einem bestimmten Sättigungsgrad aufzunehmen.

Auch die hier gewählten Vorgaben zu Material und Methode nach EN ISO1567 [36] definierten einen Zeitraum von 7 Tagen als ausreichend, um die Wasseraufnahme für Autopolymerisate zu beurteilen.

Die getesteten Autopolymerisate scheinen in der Langzeitmessung diese Annahme zu bestätigen, da im Verlaufsdiagramm erkennbar ist, dass zwischen $t = 7 \text{ d}$ und $t = 28 \text{ d}$ keine signifikanten Volumenänderungen mehr stattfinden. Palapress[®] scheint über $t = 7$ Tage hinaus weiterhin geringfügig Wasser aufzunehmen, während Orthocryl[®] über die gesamte Lagerung in Wasser keine Volumenzunahme erkennen lässt. Hier stellt sich die Frage, ob und in welcher Form letztgenannte Proben Wasser aufgenommen haben.

Im Vergleich dazu jedoch nahmen alle Kunststoffe im Wasseraufnahmetest nach 7 Tagen Wasserlagerung an Gewicht zu, was als Beweis für eine Wasseraufnahme gelten kann.

Zum einen besteht die Möglichkeit, dass die Proben lediglich Wasser eingelagert haben, was sich in einer volumetrischen Messung nicht niederschlagen würde, da dieser Effekt keine Quellung und somit keine Expansion des Volumens verursacht. Bei einer Messung des Gewichts jedoch

drückt sich das eingelagerte Wasser in einer Gewichtszunahme aus. Zum anderen wurden die Proben für den Test nach EN ISO 1567 [36] im Vorfeld auf eine konstante Masse konditioniert, was bedeutet, dass eine bestimmte Menge niedermolekularer Substanzen wie Restmonomere bereits entfernt wurden und sich somit nicht mehr in einer Messung nach Wasserlagerung niederschlagen. Werden in einer Untersuchung keine konditionierten Probekörper verwendet, muß die Auswirkung des Löslichkeitseffekts der niedermolekularen Substanzen berücksichtigt werden.

Legt man diesen Effekt für die Interpretation der Langzeitmessung zugrunde, stellt sich die Frage, ob möglicherweise der Verlust an niedermolekularen Substanzen und der Löslichkeitseffekt den erwarteten Quellungseffekt überkompensiert haben. Wird diese Überlegung weitergeführt, so wäre es theoretisch denkbar, dass nicht konditionierte Autopolymerisatproben auch noch zu einem späteren Zeitpunkt signifikante Quellungswerte zeigen.

Das Verlaufsdiagramm zeigt auch für die lichthärtenden Kunststoffe, dass Triad® TS Colorless und Triad® TS Pink sowie Primosplint® nach 7 Tagen in der Langzeitmessung keine großen Volumenänderungen mehr zeigen. Da auch die lichthärtenden Proben nicht konditioniert wurden, besteht auch hier die Möglichkeit, dass eine signifikante Änderung im Volumen weiterhin möglich ist. Primosplint® lässt während der gesamten Messdauer keine Volumenzunahme erkennen.

Nach Sideridou et al. [99] benötigen lichthärtende Komposite, die ebenfalls anorganische Füllstoffe enthalten, 30-40 Tage bis zur Sättigung. Allerdings ist der Füllstoffgehalt bei Füllungskunststoffen deutlich höher als bei den verwendeten Lichtpolymerisaten. Dieses Resultat bestätigt den Ansatz vorliegender Studie zur einer Langzeitmessung mit füllstoffhaltigen Materialien.

Abschließend sei im Rahmen der Diskussion betont, daß die Ergebnisse und Beobachtungen hinsichtlich des Materialverhaltens von Autopolymerisaten und lichthärtenden Kunststoffen nur vor dem Hintergrund einer In-vitro-Studie beurteilt werden können. Die Übertragung auf intraorale Verhältnisse erscheint schwierig, auch wenn Gradienten existieren, welche die Diffusion von Molekülen

im Speichel beschreiben. Untersuchungen zufolge ist die Wasseraufnahme im Speichel schneller und stärker als in destilliertem Wasser [74].

Es seien die einzelnen Materialien zur Beurteilung noch einmal zusammengefasst.

Primosplint®

Das volumetrische Langzeitverhalten von Primosplint® ist charakterisiert durch eine relative Konstanz. Das Material nimmt geringfügig Wasser auf. Diese Tendenz ist auch noch nach 28 Tagen zu beobachten. Vor diesem Hintergrund sollte der signifikant niedrige Wert bei der Wasseraufnahme nach 7 Tagen kritisch betrachtet werden. Insgesamt scheint das Material im Vergleich am besten für die Herstellung von Splinten geeignet zu sein.

Palapress®

Aus der Gruppe der Autopolymerisate weist Palapress® die signifikant niedrigste initiale Schrumpfung auf, um im Verlauf über 7 Tage geringfügig an Volumen zuzunehmen, bzw. es erfolgt eine Quellung des Materials infolge von Wasseraufnahme. Nach 7 Tagen scheint die Sättigung des Materials erreicht; eine Volumenabnahme wird verzeichnet. Bei der Testung der Wasseraufnahme schneidet Palapress® am besten ab; es nimmt signifikant am wenigsten Wasser auf und erfüllt hiermit die Vorgaben der EN 1567 [18]. Als Material für Splinte kann Palapress® trotz der initial höheren Schrumpfung empfohlen werden.

Orthocryl®

Orthocryl® zeigt nach der initial signifikant höheren Schrumpfung ausschließlich die Tendenz zur Volumenabnahme zu allen Meßzeitpunkten, weshalb eine hohe Löslichkeit infolge eines erhöhten Anteils niedermolekularer Bestandteile vermutet werden darf. Weiterhin wird vermutet, dass aufgrund von Porositäten und Lufteinschlüssen im Material eher eine Wassereinlagerung statt einer Quellung erfolgt ist. Die Wasseraufnahme des Materials liegt im Rahmen der Vorgaben; in der Gruppe der Autopolymerisate weist Orthocryl® jedoch den signifikant höchsten Wert für die Wasseraufnahme auf. Da eine erhöhte

Monomerausschwemmung vermutet wird und die Polymerisationsschrumpfung im Vergleich relativ hoch ist, scheint das Material für den speziellen Indikationsbereich weniger geeignet.

Steady Resin®

Unter den Autopolymerisaten verhält sich Steady Resin® bezüglich der Dynamik ähnlich wie Orthocryl®; es hat die signifikant höchste initiale Schrumpfung und zeigt während der Wasserlagerung eine Volumenzunahme. Der Wert für die Wasseraufnahme liegt etwas über dem Wert für Palapress®, bleibt jedoch weit unter dem Grenzwert. Aufgrund der großen Schrumpfung scheint Steady Resin® nur bedingt für die Verwendung in der Splintherstellung geeignet zu sein.

Triad® TS Colorless

Triad® TS Colorless zeigt von allen Materialien die geringste totale Volumenänderung und erweist sich im Langzeittest als das volumenstabilste Material. Im Langzeitversuch ist weder ist eine erhöhte Löslichkeit noch eine signifikante Quellung zu beobachten.

Hinsichtlich der Wasseraufnahme werden allerdings die Vorgaben für den Grenzwert nicht erreicht.

Triad® TS Pink

Das Materialverhalten von Triad® TS Pink ähnelt dem von Triad® TS Colorless; geringfügige volumetrische Veränderungen über die Lagerungsdauer in Wasser stellen sich als nicht signifikant heraus,

Bezüglich der Tests für die Wasseraufnahme werden die Anforderungen nicht erfüllt.

Die Lichtpolymerisate scheinen trotzdem für die Splintherstellung geeignet.

7 Zusammenfassung

Für die interdisziplinäre Therapie von Dysgnathien werden während und nach der chirurgischen Lagekorrektur der Kiefer intermaxilläre Splinte aus Kunststoff benötigt. Ohne diese referenzgebenden Elemente kann intraoperativ keine definitive Positionierung der osteotomierten Kiefersegmente erfolgen. Deshalb stellen die Splinte hohe Anforderungen an Stabilität und Passgenauigkeit.

Die Passgenauigkeit korreliert unmittelbar mit der Dimensionstreuung, die wiederum von den Materialeigenschaften der Kunststoffe abhängt. Hier sind die Polymerisationsschrumpfung und die Quellung infolge Wasseraufnahme vordergründig zu nennen. Die Schrumpfung beruht auf der chemischen Umwandlung von Monomermolekülen zu Polymerketten unter Ausbildung kovalenter Bindungen. Hierbei steigt die Dichte des Materials bei abnehmendem Volumen.

Bezüglich des Verhaltens in Wasser lassen sich zwei gegensätzliche Tendenzen beobachten: Die Wassermoleküle lockern das Materialgefüge auf und begünstigen eine erhöhte Löslichkeit, was zu einer Volumenabnahme führt. Kommt es zu einer chemischen Interaktion der Wassermoleküle mit den polaren Gruppen der Matrix oder ergeben sich Van-der-Waalsche Wechselwirkungen werden die Bindungen in der Polymernetzstruktur zerstört und es kommt zu einer Zunahme an Volumen.

Hinsichtlich der Dimensionsstabilität bzw. Passgenauigkeit scheint besonders das Lichtpolymerisat Primosplint[®] zur klinischen Verwendung in der interdisziplinären Therapie von Dysgnathien geeignet. Für Triad[®] TS Pink bzw. Colorless zeigt die volumetrische Langzeituntersuchung, dass neben der signifikant geringeren Polymerisationsschrumpfung gegenüber den Autopolymerisaten auch die Langzeitstabilität während Wasserlagerung als hinreichend gut beurteilt werden kann, obwohl der Grenzwert für die Wasseraufnahme nicht eingehalten werden konnte.

Das Autopolymerisat Palapress[®] unterscheidet sich hinsichtlich der Schrumpfung um ca. 2 Vol.-% von den Lichtpolymerisaten und nähert sich

ihnen im Langzeitverhalten an. Deshalb darf Palapress® unter werkstoffkundlichen Aspekten an zweiter Stelle nach den Lichtpolymerisaten als geeignet für die Herstellung von Splinten für die orthognathe Chirurgie bezeichnet werden. Allerdings erscheinen im Hinblick auf den aufwendigeren labortechnischen Herstellungsprozess und das Zeitmanagement in Labor und Praxis die Lichtpolymerisate optimiertere Arbeitsabläufe zu garantieren.

Die Autopolymerisate Orthocryl® und Steady Resin® dürfen nur als bedingt geeignet bezeichnet werden. Zwar kann Steady Resin® als genügend stabil im Langzeitversuch betrachtet werden, jedoch beeinträchtigt die signifikant erhöhte initiale Schrumpfung die Passgenauigkeit von interokklusalen Splinten erheblich. Im Hinblick auf die klinische Relevanz dieses Parameters ist die Anwendung von Steady Resin® in dieser Indikation zu überdenken.

Der kieferorthopädische Kunststoff Orthocryl® erscheint hinsichtlich des volumetrischen Langzeitverhaltens bedenklich. Unter Einbezug der Studien für die Restmonomerausscheidung stellt sich auch unter diesem Aspekt die Frage nach der Verwendbarkeit. Postoperativ sollte die Mundschleimhaut nicht zusätzlich durch eine erhöhte chemische Irritation belastet werden.

8 Literaturverzeichnis

1. Albrecht WN, Stephenson RL (1988) Health hazards of tertiary amine catalysts. *Scand J Work Environ Health* 14:209-219
2. Antonopoulos A (1978) Dimensional and occlusal changes in fluid resin dentures. *J Prosth Dent* 39: 605-615
3. Asmussen E (1977) Marginal adaption of restorative resins in acid etched cavities. *Acta Odont Scand* 35:125-134
4. Asmussen E, Jörgensen KD (1972) A microscopic investigation of the adaption of some plastic filling materials to dental cavity walls. *Acta Odont Scand* 3-21
5. Asmussen E, Peutzfeldt A ((2001) Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. *Eur J Oral Sci* 108:282-285
6. Asmussen E, Peutzfeldt A (1998) Influence of UDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater* 14:51-56
7. Asmussen, E (1975) Composite restorative resins-composition versus wall-to-wall polymerization contraction. *Acta Odont Scand* 33:337-344
8. Attin T, Buchalla W, Kielbassa AM , Hellwig E (1995) Curing shrinkage and volumetric changes of resin-modified glass ionomer restorative materials. *Dent Mater* 11:359-362
9. Baharloo D, Moore DL (1974) Effect of acid etching on marginal penetration of composite resin restorations. *J Prosth Dent* 32:152-156
10. Bandyophyay S (1982) A study of the volumetric setting shrinkage of some dental materials. *J Biomed Mat Res* 16:135-144
11. Bath P, Soltesz U, Klaiber B (1985) Polymerisationschrumpfung, Wasseraufnahme und Quellung von ausgewählten Komposit-Füllungsmaterialien. Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik, Freiburg

12. Bausch J R, Lange K, Davidson CL, Peters A, de Gee A.J (1982) Clinical significans of polymerization shrinkage of composite resins. J Prosthet Dent 48:59-67
13. Blazic L, Markovic D, Duric M (2004) Light induced polymerization of resin composite restorative materials. Med Preg 157:556-560
14. Bowen R L (1963) Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. J Amer Dent Ass 66:57-64
15. Bowen RL, Rapson JE, Dickinson G (1982) Hardening shrinkage and hygroscopic expansion of composite resins. J Dent R 61:654-658
16. Braden D, Clarke E (1984) Water absorption characteristics of dental micro fine composite filling materials. Biomaterials 5:369-372
17. Braden M, Pearson GJ (1981) Analysis of aqueous extract from filled resins. J Dent 9:141-143
18. Buanocore, MG (1963) Principles of adhesive retention and adhesive restorative materials. J Amer Dent Ass 67:382-389
19. Cook W, Forrest M, Goodwin AA (1999) A simple method for the measurement of polymerization shrinkage in dental composites. Dent Mater 15:447-449
20. Craig RG (1988) Chemistry, composition and properties of composite resins. Dental Clinics of North America 25:219-239
21. Cucci AL, Vergani CE, Giampaolo ET, Afonso MC (1998) Water sorption, solubility and bond strength of two autopolymerizing acrylic resins and one heat-polymerizing acrylic resin. J Prosthet Dent 80:434-438
22. Da Breo E.L.; Herman P. (1991) A new method of measuring dimensional change. J Prosth Dent 65:718-722
23. Danesh et al. (2006) In- vitro Untersuchungen- Untersuchungen zur Eignung lichthärtender Kunststoffe für interokklusale Aufbissschienen. J Orofac Orthop 67:127-137

24. Danesh G, Lippold C, Joos U, Meyer U (2006) Technical and clinical assessment of the use of a new material-based splint in orthognathic surgery. *J Oral Maxillofac Surg* 35:796-799
25. Danesh G, Lippold C, Mischke K-L, Varzideh B, Reinhardt K-J, Dammaschke T, Schäfer E (2005) Polymerization characteristics of light- and auto-curing resins for individual splints. *Dent Mater* 20:1-8
26. De Gee A J, Davidson CL, Smith A (1981) A modified dilatometer for continuous recording of volumetric polymerization shrinkage of composite restoration materials. *J Dentistry* 9:36-42
27. De Gee AF, Feilzer AJ, Davidson CL (1993) True linear polymerization shrinkage of unfilled resins and composites determined with a linometer. *Dent Mater* 9:11-14
28. Dennison J B, Craig, RG (1971) Physical properties and finished surface texture of composite restorative resins. *J Amer Dent* 85:101-108
29. Dickinson G (1979) Physical and chemical properties and wear. *J Dent Res* 58:1535-1543
30. Dixon D, Breeding L, Ekstrand K (1992) Linear dimensional variability of three denture base resins after processing and in water storage. *J Prosth Dent* 68:196-200
31. Dos S J Jr, Gurklis M. (1994) Immediate fabrication of occlusal bitesplints using visible light- curing materia. *Compend Contin Educ Dent* 5:228-232
32. DRP 737 058 Kulzer & Co (1936)
33. Eden SE, Kerr WJS, Brown J (2002) A clinical trial of light cure acrylic resin for orthodontic use. *J Orthod* 29:51-55
34. El-Hadary A, Drummond JL (2000) Comparative study of water sorption, solubility, and tensile bond strength of two soft lining materials. *J Prosth Dent* 83:365-61

35. Emami N, Soderholm KJ, Berglund LA (2003) Effect of filler content of light power density variations on bulk curing properties of dental composites. *J Dent* 31:189-96
36. Europäische Norm ISO 1567
37. Fan PL, Edahl A, Leung RL, Stanford JW (1985) Alternative interpretation of water sorption values of composite resins. *J Dent Res* 64:78-80
38. Feilzer AJ, De Gee AJ, Davidson CL (1988) Curing shrinkage of composites and glass- ionomer cements. *J Proth Dent* 59 297-300
39. Feilzer AJ, Dooren LH, De Gee AJ (1995). Influence of light density on polymerization shrinkage and integrity of restoration cavity interface. *Eur J Oral Sci* 103: 322- 326
40. Feilzer AJ, Gee AJ, Davidson CL (1990) Relaxation of polymerization contraction shear stresss by hygroscopic expansion. *J Dent Res* 69:36-39
41. Ferracane JL, Greener EH (1986) The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res* 20:121-131
42. Foussaier JP (1995) Photoinitiation, photopolymerization and photocuring: fundamentals and applications. Munich: Hanser
43. Goldman M (1983) Polymerization shrinkage of resin-based restorative materials. *Austr Dent J* 28:156-161
44. Hansel C, Leyhausen G, Mai UEH, Geurtsen W (1998) Effects of various resin composite comonomers and extracts on to caries-associated micro-organism in vitro. *Dent Mater* 1998 60-67
45. Hansen EK (1986) Effect of cavity depth and application technique on marginal adaptation of resins in dentin cavities. *J Dent Res* 65:1319-1321

46. Hansen EK, Asmussen E (1989) Marginal adaption of posterior resins: Effect of dentin-bonding agent and hygroscopic expansion. *Dent Mater* 5:122-26
47. Hay JN , Shorthall AC (1988) Polymerization contraction and reaction kinetics of three chemically activated restorative materials. *J Dent* 16:172-76
48. Hellwig, Klimek, Attin (2003) Einführung in die Zahnerhaltung. Urban & Fischer, 3. Auflage
49. Hermann D (1989) Allergien auf zahnärztliche Werkstoffe: Voss, Meiners (Hrsg): Fortschritte der zahnärztlichen Prothetik und Werkstoffkunde, Bd. 4, München: Hanser 17-62
50. Janda R., Greiner K. (2000) Kunststoffe für herausnehmbare kieferorthopädische Apparate. http://www.dentaurum.de/files/pub_orthocryl.pdf
51. Kalachandra S, Wilson TW (1992) Properties of composite tooth restorative materials. *Biomaterials* 13:105-09
52. Khan Z, Fraunhofer JA, Razavi R (1987) The straining characteristics, transverse strength, and microhardness of a visible-light –cured denture base materia. *I J Proth Dent* 57:384-6
53. Khatri C, Stansbury J, Schultheisz C, Antonucci J (2003) Synthesis, characterization and evaluation of urethane derivatives of Bis-GMA. *Dent Mater* 19: 584-88
54. Kim Y, Kim CK., Cho BH, Son HH., Um CM., Kim OY (2004) A new resin Matrix for dental composite having low volumtric shrinkage. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 70:82-90
55. Kleverlaan CJ, Feilzer AJ (2005) Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. *Dent Mater* 20:1-8
56. Kloosterboer JG (1988) Network formation by chain crosslinking photopolymerization: fundamentals and its applications in electronics. *Adv Polym Sci* 84:1-61

-
57. Kollmannsperger P, Venz S (1980) Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Kompositen und polierbaren Füllungswerkstoffen. Dtsch Zahnärztl Z 35:934-38
 58. Kullmann W, Pötters G (1984) Vergleichende Untersuchungen zum thermischen Expansionskoeffizienten an 50 verschiedenen Kunststoff-Füllungsmaterialien. Dtsch Zahnärztl Z 39:96-100
 59. Landes C (2001) Photocure acrylic individual splints in orthognathic surgery. Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod 92: 601
 60. Lassila LVJ, Vallittu PK (2001) Denture base polymer Alldent Sinomer: Mechanical properties, water sorption and release of residual compounds. J Or Rehab 28:607-13
 61. Latta GH, Bowles WF 3rd, Conkin JE(1990) Three-dimensional stability of new dentures base resin systems. J Prosth Dent 63:654-61
 62. Lee IB., Cho, BH., Son HH., Um, CM (2005) A new method to measure the polymerization shrinkage kinetics of light cured composites. J Oral Rehab32:304-14
 63. Lee RT (1991) A splint for immediate surgical orthognathic fixation and release during orthodontic treatment. Eur J Orthod 3:209-211
 64. Lewis E, Ogle R, Sorensen S, Zysik D (1988) Clinical and laboratory evaluation of visible light-cured denture base resin and their application to orthodontics. Am J Orthod Dentofacial Orthop 94:207
 65. Pearson M (1979) Long term water sorption and solubility of composite filling materials. J Dent 7:64-8
 66. Lovell LG, Newman SM, Bowman CN (1999) The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins J Dent Res 78:1469-1476

67. Luhr HG, Kubein-Meesenburg, D, Schwestka-Polly, R (1991) The importance and technique of temporomandibular joint positioning the sagittal splitting of the mandibular Fortschr Kieferorthop 52:66-72
68. Lutz F, Krejci I, Frischknecht A (1992) Lichtpolymerisation, Grundlagen und Tipps für die korrekte Anwendung Schweiz Monatsschr Zahnmedizin 102:588-99
69. Mabie CP, Menis DL (1978) Microporous glassy fillers for dental composite J Biomed Mat Res 12:435-72
70. Macchi R. L, Craig R G (1969) Physical and mechanical properties of composite restorative materials J Amer Dent Ass 78:328-334
71. Martin N, Jedynakiewicz N (1998) Measurement of water sorption in dental composites Biomaterials 19:77-83
72. Miettinen V, Narva K, Vallitu P (1999) Water sorption, solubility and effect of post-curing of glas fibre reinforced polymers Biomaterials 20:1187-94
73. Miyazaki M, Hinoura K, Moore BK (1991) Effect of filler content of light-cured composites on bond strength to bovine dentine. J Dent 19: 301-3
74. Musanje L, Darvell BW (2003) Aspects of water sorption from the air, water and artificial saliva in resin composite restorative materials. Dent Mater 19:414-422.
75. Nelson M, Kotwal K, Sevegde S (1991) Changes in vertical dimension of occlusion in conventional and microwave processing of complete dentures. J Prosth Dent 65:306-8
76. Nespeaca JA, Trammell GW, Downs RH (1986) A platform splint for orthognathic surgery. Oral Surg Oral Med Oral Pathol 62:7-9
77. Nie J, Lovell L, Bowman C N (2001) Synthesis and characterization of N-isopropyl, N-Methacryloxyethylmethacrylamide as a possible dental resin. Biomaterials 22:535-40
78. Ogle RE, Sorensen SE, Lewis EA (1986) A new visible light-cured resin system applied to removable prosthodontics. J Prosth Dent 56:497-506

79. Olszewski R, Reychler H (2004) Limitations of orthognathic model surgery: theoretical and practical implications. *Rev Stomatolo Chir Maxillofac* 105:165-69
80. Ottl P, Schmitz C, Janda R, Weigl P (1995) Vergleichende werkstoffkundliche Untersuchungen licht-, heiß- und autopolymerisierender Kunststoffe für Aufbißschienen. *Dtsch Zahnärztl Z* 50:471-74
81. Oysaed H, Ruyter IE (1986) Composites for use in posterior teeth mechanical properties tested under dry and wet conditions. *Journal of Biomedical Materials Research* 20:261-71
82. Penn RW (1986) A recording dilatometer for measuring polymerization shrinkage. *Dent Mater* 2:78-79
83. Peutzfeldt A (1997) Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci* 105: 97-116
84. Pfeiffer P, Rosenbauer E (1992). Residual methylmethacrylate monomer, water sorption and water solubility of hypoallergenic denture base materials. *J Prosthet Dent* 1:72-78
85. Puckett A, Smith R (1992) Method to measure the polymerization shrinkage of light-cured composites. *J Prosthet Dent* 68:56-8
86. Rees JS, Jacobsen PH (1989) The polymerization shrinkage of composite resins. *Dent Mater* 5:41-44
87. Reinhardt K-J, Vahl J (1980) Restmonomergehalt und Wasseraufnahme UV-polymerisierbarer Adhäsive und Füllungskunststoffe. *Dtsch Zahnärztl Z* 35:564-70
88. Reinhardt, K-J (1991). Der Einfluß der Lichtquelle auf die Randständigkeit von Kompositfüllungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 46:132- 34
89. Roffey CG (1997) Photogeneration of reactive species for UV curing. Chichester:Wiley

90. Rose E, Bumann J, Jonas I, Kappert H (2000) Contribution to the Biological Assessment of Orthodontic Acrylic Materials. *J Orofac Orthop* 61:264-57
91. Rosswall B, Newesely N, Bartels R (1984) Verarbeitung und Bewertung von KFO-Autopolymerisaten. *Fortschr Kieferorthop* 45:403-13
92. Roulet, JF, Besancon H (1983) Die Porosität des Komposits. *Schweiz Mschr Zahnheilk* 93:953- 59
93. Roulet, J-F (1976) Untersuchungen über den Randschluß von Kompositen. *Schw Mschr Zahnheilk* 86:699-712
94. Salim S, Sadamori S, Hamada T (1992) The dimensional accuracy of rectangular acrylic resin specimens cured by three denture processing methods. *J Prosthet Dent* 67:879-81.
95. Scuba JR, McLaughlin JP (1990) Simplified splint construction with light-cured resin. *J Oral Maxillofac Surg* 48: 1341-43
96. Seher J, Viohl J (1992) In-vitro-Verfärbungen von Kunststoffen durch Farbstoffe und UV-Strahlung. *Dtsch Zahnärztl Z* 47:634-36
97. Seppäläinen AM, Rajaniemi R (1984) Local neurotoxicity of methyl-methacrylate among dental technicians. *Am J Ind Med*:471- 77
98. Shuichi I, Hashimoto M, Wadgaonkar B, Svizero N, Carvalho RM, Yiu C, Rueggeberg FA, Foulger S, Saito T, Nishitani Y, Yoshiyama M, Tay FR, Pashley DH (2005) Effect of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity. *Biomaterials* 26:6449-59
99. Sideridou D, Achilias C, Spyroudi M, Karabela M (2004) Water sorption characteristics of light-cured dental resins and composites based on Bis-EMA/PCDMA. *Biomaterials* 25:367-76
100. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G (2003) Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 24:655- 65

101. Smith DL, Schoonover IC (1953) Direct filling resins: Dimensional changes resulting from polymerizationshrinkage and water sorption. J Amer Dent Ass 46:540 –44
102. Söderholm KJ, Zigan M, Ragan M, Fischlschweiger W, Bergman M (1984) Hydrolytic degradation of dental composites. J Dent Res 63:1248-54
103. Söderholm, KJ (1984) Water sorption in a bis GMA/TEGDMA resin. J Biomed Mat Res 18:271-79
104. Soltesz U (1998). Polymerisationsschrumpfung einiger neuerer Komposit-Füllungswerkstoffe. Zahnärztl Mit 11:1404-06
105. Spahl W, Budzikikiewicz H, Geursten W (1994) Extractable residual monomers from various resin materials. J Dent Research 73:295-99
106. Stafford GD, Brooks SC (1985). The loss of residual monomer from acrylic orthodontic resins. Dent Mater 1985:135-38
107. Suliman AH, Boyer DB, Lakes RS (1994). Polymerization shrinkage of composite resins: comparison with tooth deformation. J Prosth Dent 71:712-16
108. Thompson VP, Williams EF WF. Bailey WF (1979). Dental Resins with reduced shrinkage durin hardening. J Dent Res 58:1522-1532
109. Toledano M, Osorio R, Osorio E, Fuentes V, Prati C, Garcia-Godoy F (2003) Sorption and solubility of resin-based restorative dental materials. J Dent 31:43-50
110. Torstenson B, M. Brannstrom (1988) Contraction gap under composite resin restoration: Effect of hygroscopic expansion and thermal stress. Oper Dent 13:24-31
111. Vollmert B, (1980) Grundriss der makromolekularen Chemie. Vollmert, Karlsruhe, Band IV
112. Watts D, (2005) Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerized networks. Dent Mater 21:27-35

-
113. Wiechmann D, Ehmer U, Joos U, Dörr-Neudeck K (1997) A prefabricated, calibrated double-base procedure--KDMMS. For the simulation and 3-dimensional planning using an articulator in orthognathic surgery. *Rev Stomatol Chir Maxillofac* 98:91-5
 114. Wong D; Cheng L, Chow T, Clark R (1999) Effect of processing method on the dimensional accuracy and water sorption of acrylic resin dentures. *J Prosth Dent* 81:300-4
 115. Yap AUJ, Wang HB, Siow KS, Gan LM (2000) Polymerization Shrinkage of Visible Light-Cured Composites. *Oper Dent* 25:98-103
 116. Yearn JA (1985) Factors affecting cure of visible light activated composites. *Int Dent J* 35:218-25

9 Anhang

9.1 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Lichtspektrum: Wellenlängenbereiche der verschiedenen Lichtarten und des Nutzlichtes für die Fotopolymerisation.	15
Tabelle 2: Ergebnisse verschiedener Autoren zur Messung der Polymerisationsschrumpfung	28
Tabelle 3: Ergebnisse verschiedener Autoren zur Wasseraufnahme nach EN ISO 1567 (* Angabe der Ergebnisse erfolgt in Gew.-%) (** Dimension der Probekörper entspricht nicht den Vorgaben)	33
Tabelle 4: Deskriptive Statistik für Polymerisationsschrumpfung nach 20 min	49
Tabelle 5: T Student Newman-Keuls-Test für Polymerisationsschrumpfung nach 20 min	49
Tabelle 6: Deskriptive Statistik zur Polymerisationsschrumpfung nach 24 Stunden	51
Tabelle 7: Student-Newman-Keuls-Test für die Polymerisationsschrumpfung nach 24 Stunden	52
Tabelle 8: Deskriptive Statistik für die Volumenänderung nach 7 Tagen	54
Tabelle 9: Student-Newman-Keuls-Test für die Volumenänderung nach 7 Tagen	54
Tabelle 10: Deskriptive Statistik für die Volumenänderung nach 28 Tagen	56
Tabelle 11: Student-Newman-Keuls-Test für die Volumenänderung nach 28 Tagen.....	57
Tabelle 12: Deskriptive Statistik für die totale Volumenänderung nach 28 Tagen.....	59
Tabelle 13: Student-Newman-Keuls-Test für die totale Volumenänderung.....	59
Tabelle 14: Deskriptive Statistik für die Wasseraufnahme in $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	62
Tabelle 15: Student-Newman-Keuls-Test für die Wasseraufnahme in $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	62
Tabelle 16: Deskriptive Statistik für die Wasseraufnahme in Wsp.-%	64
Tabelle 17: Student-Newman-Keuls-Test für die Wasseraufnahme in Wsp.-%	64

9.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bis-GMA, UDMA, TEDMA und Bis-EDMA Strukturformel.	7
Abbildung 2: Silanisierung: Reaktionsschema.....	11
Abbildung 3: Dibenzoylperoxid	13
Abbildung 4: Kampherchinonmolekül	16
Abbildung 5: Radikalkettenpolymerisation: Reaktionsschema	19
Abbildung 6: Boxplot für die Polymerisationsschrumpfung nach 20 min	50
Abbildung 7: Boxplot für Polymerisationsschrumpfung nach 24 Stunden	52
Abbildung 8: Boxplot für die Volumenänderung nach 7 Tagen	55
Abbildung 9: Boxplot für die Volumenänderung nach 28 Tagen	57
Abbildung 10: Boxplot für die totale Volumenänderung.....	60
Abbildung 11: Verlaufsdiagramm für alle Materialien über die gesamte Messdauer	60
Abbildung 12: Totale Volumenänderung zwischen $t = 24 \text{ h}$ und $t = 28 \text{ d}$ in Vol.- %	61
Abbildung 13: Boxplot für die Wasseraufnahme in $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	63
Abbildung 14: Säulendiagramm für die Wasseraufnahme in $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	63
Abbildung 15: Boxplot für die Wasseraufnahme in Wsp.-%	65
Abbildung 16: Säulendiagramm für die Wasseraufnahme in Wsp.-%	65

9.3 Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Name: Tatjana Moiseenko

Staatsangehörigkeit: deutsch

Geburtsdatum: 27.09.1979

Geburtsort: Berlin

Familienstand: ledig

Vater: Walter Moiseenko

Mutter: Christel Moiseenko, geb. Zadka

Schulische Ausbildung:

1986-1990 Grundschule Dankersen, Minden

1990-1999 Ratsgymnasium, Minden

Juni 1999 Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

Ausbildung:

Dezember 1999–April 2000

Zahntechnikerausbildung bei Fa. Ceradent, Minden

Studium:

2000 Beginn des Studiums an der Westfälischen Wilhelms-Universität

Münster

2001 Naturwissenschaftliche Vorprüfung

2003 Zahnärztliche Vorprüfung

2006 Staatsexamen an der Westfälischen Wilhelms-Universität

August 06 Approbation als Zahnärztin

Weiterbildung:

Seit November 2006 Weiterbildungsassistentin an der Poliklinik für

Kieferorthopädie des ZMK Münster

9.4 Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich für die freundliche Überlassung des Themas bei Herrn OA Priv.-Doz. Dr. Gholamreza Danesh bedanken, der durch seine überaus großzügige und hilfsbereite Art und durch seine hervorragende Betreuung diese Arbeit ermöglicht hat.

Im Besonderen danke ich Frau Univ.-Prof. Dr. Ulrike Ehmer für die Möglichkeit, in der Poliklinik für Kieferorthopädie promovieren zu dürfen.

Für die Unterstützung in werkstoffkundlichen Fragen möchte ich Herrn Prof. K.-J. Reinhardt danken.

Ein herzliches Dankeschön gebührt den Technikern des zahntechnischen Labors des UKM, namentlich Herrn Dieter Rau und Herrn Uwe Knospe, für die Unterstützung bei der Durchführung der labortechnischen Arbeiten.

Herrn OA Priv.-Doz. Dr. Carsten Lippold möchte ich für seine fortwährende Motivation und Unterstützung danken.

Nur an dieser Stelle zuletzt danke ich meiner Familie, im Besonderen meiner Mutter, für ihre Unterstützung in allen Bereichen während des gesamten Studiums und in allen Lebenslagen.