Aus dem CharitéCentrum 3 für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
Abteilung für Zahnerhaltungskunde und Parodontologie
der Medizinischen Fakultät Charité - Universitätsmedizin Berlin

DISSERTATION

Evaluation potenzieller Infiltrationskunststoffe für Schmelzkaries durch Bestimmung des Penetrationskoeffizienten

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor medicinae dentariae (Dr. med. dent.)

vorgelegt der Medizinischen Fakultät
Charité - Universitätsmedizin Berlin

von

Sandra Cathrin Ehrhardt

aus Berlin

Gutachter: 1. Prof. Dr. A. M. Kielbassa

2. Prof. Dr. K.-R. Jahn

3. Prof. Dr. H. Schaller

Datum der Promotion: 21.11.2008

Meiner Familie

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1	**EINLEITUNG**	1
2	**LITERATURÜBERSICHT**	2
2.1.	Zahnschmelz	2
2.2.	Karies	3
2.2.1.	Ätiologie und Pathogenese	3
2.2.2.	Histologie der Schmelzkaries	5
2.3.	Therapieformen der Karies	6
2.3.1.	Herkömmliche Verfahren	6
2.3.2.	Kariesinfiltration	7
2.4.	Physikalische Beschreibung der Vorgänge bei der Penetration von Flüssigkeiten in kapilläre Strukturen	9
2.4.1.	Oberflächenspannung	9
2.4.2.	Kontaktwinkel	11
2.4.3.	Viskosität	14
2.4.4.	Kapillarwirkung	16
3	**FRAGESTELLUNG**	19
4	**MATERIAL UND METHODEN**	20
4.1.	Einleitung	20
4.2.	Herstellung der experimentellen Kunststoffe	21
4.3.	Bestimmung der Dichte	24
4.4.	Bestimmung der Oberflächenspannung	24
4.5.	Bestimmung des Kontaktwinkels	25
4.6.	Bestimmung der Viskosität	27
4.7.	Aushärten der experimentellen Kunststoffe	29
5	**ERGEBNISSE**	30
5.1.	Oberflächenspannung	30

Seite

5.2. Kontaktwinkel 33
5.3. Viskosität 34
5.4. Penetrationskoeffizienten 35
5.4.1. Einfluss von Ethanol auf den Penetrationskoeffizienten 39
5.5. Festigkeit der experimentellen Kunststoffe nach dem Lichthärten 39

6 DISKUSSION 40

6.1. Diskussion von Material und Methoden 40
6.1.1. Modell vom System offener Kapillaren 40
6.1.2. Herstellung der experimentellen Kunststoffe 42
6.1.3. Messung der Oberflächenspannung 42
6.1.4. Kontaktwinkelmessung 43
6.1.5. Viskositätsmessung 44
6.1.6. Einfluss der Temperatur 45
6.2. Diskussion der Ergebnisse 46

7 SCHLUSSFOLGERUNGEN 51

8 ZUSAMMENFASSUNG 52

9 SUMMARY 53

10 LITERATURVERZEICHNIS 54

11 ANHANG 59

11.1. Selbstständigkeitserklärung 59
11.2. Danksagung 60
11.3. Curriculum Vitae 61

1 EINLEITUNG

Die Kariesentstehung ist ein dynamischer Prozess, in dem Phasen der Demineralisation und Remineralisation einander abwechseln. Daher besteht die Möglichkeit, dass initiale Kariesläsionen, die durch ein erhöhtes Porenvolumen des Zahnschmelzes gekennzeichnet sind, ausheilen können. Diese Erkenntnis führte in den letzten Jahrzehnten zu neuen Ansatzpunkten für die Therapie der Karies. Der Schwerpunkt verlagerte sich von der invasiven Therapie zu protektiven Maßnahmen wie der lokalen Fluoridierung. Diese nicht-invasive Therapieform ist jedoch von der Compliance des Patienten abhängig und insbesondere bei approximalen Läsionen nur erfolgreich, so lange noch keine Kavitation besteht. Ist es bereits zu einem Einbruch der Läsionsoberfläche gekommen, ist eine invasive Therapie, die auch mit einem Verlust gesunder Zahnhartsubstanz einhergeht, unumgänglich.

Einen neuartigen, viel versprechenden Therapieansatz stellt die Infiltration von Schmelzkaries mit niedrig viskösen, lichthärtenden Kunststoffen dar. Diese penetrieren in die poröse Struktur der kariösen Zahnhartsubstanz und härten dort aus. Die Diffusionswege für Säuren und Mineralien könnten dadurch obturiert werden. Somit könnte auch bei einem Fortbestehen des kariogenen Milieus in der Mundhöhle die Läsion arretiert werden. Diese mikro-invasive Methode hätte den Vorteil, dass sie unabhängig von möglichen Mikrokavitationen und unabhängig von der Compliance des Patienten zum Erfolg führen könnte.

Derzeit stehen für diesen neuartigen Therapieansatz noch keine geeigneten Materialien kommerziell zur Verfügung. In bisherigen Studien wurden Fissurenversiegler und Haftvermittler untersucht, welche jedoch nicht für eine Infiltration optimiert wurden. Daher penetrierten sie nur oberflächlich in natürliche Karies und erzielten keine ausreichende Infiltration.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, durch die experimentelle Bestimmung der physikalischen Größen Oberflächenspannung, Kontaktwinkel und Viskosität, die Penetrationskoeffizienten von kommerziell erhältlichen Haftvermittlern und Fissurenversieglern sowie von experimentellen Infiltranten zu ermitteln.

2 LITERATURÜBERSICHT

2.1. Zahnschmelz

Ausgereifter Zahnschmelz ist die härteste Substanz des menschlichen Körpers. Seine Härte liegt zwischen 250 und 390 KHN (Knoop-Härtenummern). Er wird von Ameloblasten gebildet. Diese scheiden während der Amelogenese eine Schmelzmatrix aus, welche anschließend mineralisiert und ausreift. Die Reifung besteht aus einer präeruptiven und posteruptiven Phase. Während der ersten kommt es zur Kristallisation von Kalzium-Phosphat-Verbindungen mit einem anschließenden Wachstum der Kristalle. Hierbei entstehen Mikroporositäten zwischen den Kristallen und Ionendefekte in der Gitterstruktur. Nach dem Durchbruch werden diese Fehlstellen durch die Aufnahme von Kalzium und Phosphat aus dem Speichel oder der Nahrung während der posteruptiven Schmelzreifung ausgeglichen (Hellwig et al. 2003, Pilz et al. 1987). Ausgereifter Schmelz besteht zu 95 Gewichtsprozent aus anorganischen Substanzen. Davon bilden die Elemente Kalzium und Phosphor die Hauptbestandteile und liegen in Form von Hydroxylapatit [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] vor. Darüber hinaus findet man Natrium-, Magnesium- und Karbonationen sowie zahlreiche Spurenelemente. Circa 1 % der Matrix wird von organischen Bestandteilen, wie Proteinen und Lipiden gebildet. Die restlichen 4 % sind Wasser. Der größte Teil davon liegt an Apatitkristalle gebunden, als Hydratationsschale vor; der andere Teil ist frei in der organischen Substanz verfügbar (Schroeder 2000). Gesunder Zahnschmelz hat ein Porenvolumen von etwa 0,1 % (Hellwig et al. 2003).

Der ausgereifte Schmelz tauscht mit seiner Umgebung Stoffe aus und ist dadurch bedingt reparaturfähig. Austauschprozesse zwischen dem Schmelz und Speichel- sowie Nahrungsbestandteilen finden ständig statt. So kann durch eine Substitutionsreaktion Fluorapatit entstehen, das größere Kristalle bildet, ein reduziertes Porenvolumen aufweist und stabiler ist als Hydroxylapatit.

Die Kristalle im Schmelz haben Stäbchenform und einen annähernd hexagonalen Querschnitt. Ihr Durchmesser beträgt etwa 50 nm und ihre Länge oft mehr als 100 µm (Berkovitz et al. 1992; Ten Cate et al. 2003). Die gebündelten Kristalle bilden Schmelzprismen, die einen wellenförmigen Verlauf aufweisen und sich zu Prismenverbänden zusammenschließen. Diese stellen sich bei der elektronenmikroskopischen Betrachtung je nach Anschnitt verschiedenartig dar (Pferdehuftyp, zylindrischer Typ). Die Kristalle innerhalb der Prismen sind mit ihrer

Längsachse parallel zur Längsachse der Prismen ausgerichtet. Die Prismen liegen scheinbar eingebettet in interprismatische Substanz, welche aus ungeordneten Kristallen besteht und deren Längsachse etwa im rechten Winkel zu den Prismen ausgerichtet ist. Die oberste Schicht des Schmelzes (20-30 µm) ist gelegentlich prismenfrei.

Bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung des Schmelzes ist häufig eine aufeinander folgende dunkle und helle Streifung der inneren Hälfte des Schmelzmantels erkennbar (Hunter-Schreger-Streifung). Sie resultiert aus optischen Phänomenen, die durch den wellenförmigen Verlauf der Prismenstäbe im dreidimensionalen Raum verursacht werden. Darüber hinaus findet man so genannte Rezius-Streifen. Dies sind meist hypomineralisierte Zonen, welche Ausdruck des periodischen Wachstums des Schmelzes sind und aus Ruhephasen der Ameloblasten zwischen zwei aktiven Sekretionsphasen resultieren (Schroeder 2000).

Direkt nach dem Zahndurchbruch besteht aus der Restsubstanz des Schmelz bildenden Epithels ein primäres Schmelzoberhäutchen (cuticula dentis). Dieses geht schnell durch die mechanische Beanspruchung der Zähne verloren. Im Folgenden lagern sich Proteine aus dem Speichel an die Zahnoberfläche an und bilden einen Film (acquired pellicle, erworbenes Schmelzoberhäutchen), der den Schmelz vor schädigenden Einflüssen schützt (Pilz et al. 1987).

2.2. Karies

2.2.1. Ätiologie und Pathogenese

Die Kariesentstehung ist ein multifaktorielles Geschehen (Sanderink et al. 2004, Hellwig et al. 2003). Primäre Faktoren sind hierbei das Vorhandensein von Mikroorganismen, Substrat, Zeit und einem Wirt. Unter den Mikroorganismen nimmt vor allem Streptokokkus mutans eine herausragende Stellung in der Kariesätiologie ein. Er gilt mit seinen azidogenen und säuretoleranten Eigenschaften als Initiator der Kariesentstehung (Sanderink et al. 2004, Hellwig et al. 2004). Im späteren Verlauf spielen auch vermehrt Laktobazillen eine Rolle. Neben den vier Hauptfaktoren gibt es zahlreiche sekundäre Faktoren, wie Zahnstellung, Morphologie, Speichel-zusammensetzung, Speichelmenge und sozioökonomische Einflüsse, die sich auf die Entstehung und Progression kariöser Läsionen auswirken (Menaker 1980).

Werden den kariogenen Mikroorganismen in der Mundhöhle vergärbare Kohlenhydrate zur Verfügung gestellt, bilden diese organische Säuren (vor allem Milchsäure), welche die Zahnhartsubstanz demineralisieren. In der gesunden Mundhöhle wirkt der Speichel, als kalzium- und phosphatübersättigte Lösung, mit seiner neutralisierenden und puffernden Schutzfunktion dem Geschehen durch Remineralisation entgegen (Weber 2003).

Die allgemeingültige chemoparasitäre Theorie zur Ätiologie der Karies wurde erstmalig 1898 von Miller vorgestellt (Triebel 2004). Sie besagt, dass bei häufigem Verzehr von niedermolekularen Kohlenhydraten Säuren in so großer Menge produziert werden, dass die Pufferkapazität des Speichels nicht ausreicht, um die Säuren zu neutralisieren und es zur Störung des ökologischen Gleichgewichts kommt. Liegt der pH-Wert in der Mundhöhle längere Zeit unter einem kritischen pH-Wert (Schmelz 5,5; Dentin 6,5) wird die Zahnhartsubstanz entmineralisiert (Sanderink et al. 2004). Später wurde Millers Theorie verifiziert und erweitert. Es zeigte sich, dass ohne direkten Kontakt von Stoffwechselprodukten mit der Zahnoberfläche die Entstehung von Karies nicht möglich ist (Fejerskov 1997). Qualität und Quantität der menschlichen Nahrung sowie die Häufigkeit der Zufuhr sind ebenfalls wichtige Faktoren bei der Kariesentstehung (Städtler 1990). Es besteht eine deutliche Korrelation zwischen der Frequenz der Aufnahme von Kohlenhydraten und der Höhe des Kariesbefalls (Gustafsson 1954, Krasse 1989, Newbrun 1989). Klebrige Nahrung verweilt lange in der Mundhöhle, bis sie vollständig eliminiert ist und weist daher eine hohe Kariogenität auf.

Bei der Entstehung kariöser Läsionen kommt es zunächst zu einer Demineralisation des Zahnschmelzes, welche sich später bis in das Dentin fortsetzt. Kann die Karies ungehindert fortschreiten, breitet sie sich weiter aus und kann beim Erreichen der Pulpa eine Pulpitis auslösen.

Karies ist die häufigste Erkrankung der Zahnhartsubstanz und zeichnet sich durch fortschreitenden Mineralverlust aus. In einem gesunden Gebiss entwickelt sie sich vorwiegend an so genannten Prädilektionsstellen (Hellwig et al. 2004). Dies sind Bereiche, die schwer zugänglich sind und sich der Selbstreinigung der Mundhöhle entziehen (Fissuren, Grübchen, Approximalkontakte, Zahnhälse). Die Plaqueretention ist dort gegenüber Glattflächen begünstigt. Somit ist die Zahnmorphologie von großer Bedeutung für die Kariesanfälligkeit der Zähne (Städtler 1990).

2.2.2. Histologie der Schmelzkaries

Bei der initialen Schmelzkaries handelt es sich um eine Demineralisation unter einer scheinbar intakten Oberfläche (Pilz et al. 1987). Polarisationsmikroskopisch ist eine charakteristische Schichtung erkennbar (Gustafson 1961, Sauerwein 1974). Diese lässt sich in vier Zonen aufteilen (Abb. 1).

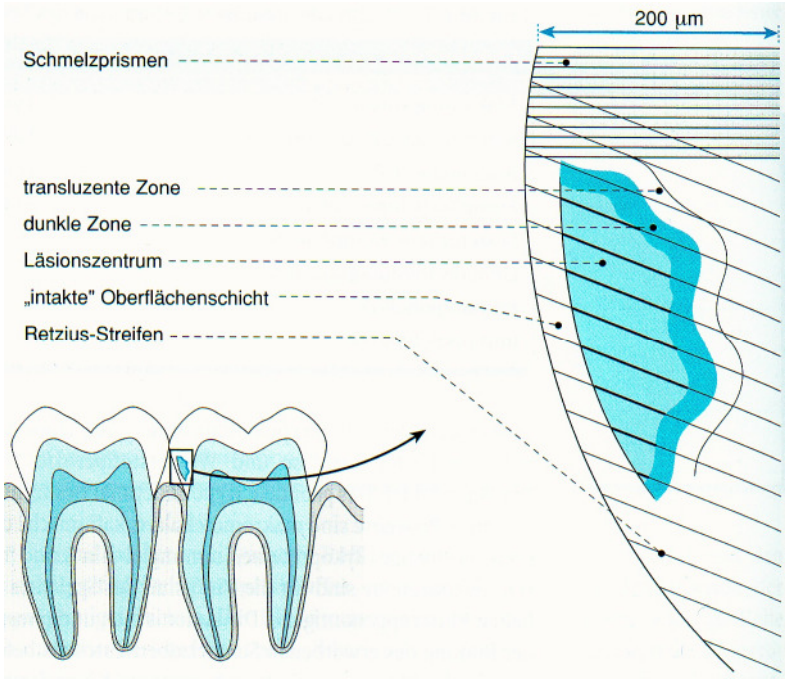


Abb. 1: Aufbau einer Schmelzkaries (aus: Hellwig, 2003)

Transluzente Zone

Diese Zone der fortschreitenden Demineralisation grenzt im Innern an die gesunde Zahnhartsubstanz. Es finden sich erste Auflösungserscheinungen in der Prismenperipherie. Durch das Herauslösen von leicht löslichem Karbonat aus dem Apatitgitter kommt es zur Entstehung bzw. Vergrößerung vorhandener Poren. Das Porenvolumen beträgt etwa 1 % (Klimm 1997). Die Kristalle in dieser Schicht sind kleiner (25-30 nm) als in gesundem Schmelz.

Dunkle Zone

Die sich nach außen anschließende dunkle Zone weist ein Porenvolumen von etwa 2-4 % auf. Durch Remineralisationserscheinungen an den Apatitkristallen sind die

Poren kleiner als in der transluzenten Zone. In der dunklen Zone beträgt der Mineralverlust etwa 6 % (Klimm 1997). Die Kristalle in dieser Zone sind aufgrund von Remineralisationsvorgängen zum Teil größer als im gesunden Schmelz (Hellwig et al. 2003).

Läsionskörper

Diese Zone nimmt den größten Bereich der Läsion ein und liegt zwischen der dunklen Zone und der Oberflächenschicht. Sie weist mit 30-50 % den größten Mineralverlust auf (Kidd und van Amerongen 2003). Das Porenvolumen beträgt zwischen 5 % und 25 %. Mikroskopisch treten die Retzius-Streifen und die Querstreifung der Prismen deutlicher in Erscheinung und die Kristalle sind kleiner als im gesunden Schmelz (10-30 nm).

Oberflächenschicht

Die äußerste 20-50 µm dicke Schicht der initialen Schmelzkaries steht direkt in Kontakt mit dem Mundhöhlenmilieu. Sie ist ein Produkt remineralisierender Prozesse (Silverstone 1973). Durch einen Mineralverlust von durchschnittlich 1-10 % sind die interkristallinen Räume vergrößert. Das Porenvolumen beträgt zwischen 1 % und 5 % und ist somit gegenüber gesundem Schmelz erheblich vergrößert. Jedoch erscheint die Oberflächenschicht mikroskopisch intakt, weshalb sie auch als „pseudointakte Oberflächenschicht“ bezeichnet wird.

2.3. Therapieformen der Karies

2.3.1. Herkömmliche Therapieansätze

Bei der Therapie dentaler Karies wird zwischen nicht-invasiven präventiven Maßnahmen und invasiven restaurativen Maßnahmen unterschieden. Die Erkenntnis, dass initiale Schmelzläsionen bei regelmäßiger lokaler Fluoridanwendung mittels Mundspüllösungen, Zahnpasta und/ oder Fluoridlacken remineralisieren können (von der Fehr et al. 1970; Hollender & Koch 1976), rechtfertigt oftmals eine abwartende, beobachtende Haltung und die Anwendung sekundär-präventiver Maßnahmen. Hierbei wird auf ein invasives Vorgehen verzichtet und die natürliche Remineralisierung der geschädigten Zahnhartsubstanz unterstützt. Die vier tragenden Pfeiler der

Kariesprävention sind: Ernährungsumstellung, Fluoridierung, Fissurenversiegelung und Optimierung der Mundhygienemaßnahmen (Hellwig et al. 2003). Bei approximalen Läsionen ist eine Kavitation der Oberfläche ein Kriterium, um invasive Maßnahmen durchzuführen (Kidd 1984). Außerdem sollte in jedem Fall die individuelle Kariesaktivität berücksichtigt werden. Sekundär-präventive Maßnahmen sind nur bei guter Compliance des Patienten indiziert.

Dem gegenüber steht die tertiär-präventive traumatische Alternative der restaurativen Füllungstherapie. Bei diesem Therapieansatz wird die infizierte Zahnhartsubstanz unter Schonung der Restsubstanz vollständig entfernt und die Kavität mit einer die Kontur des Zahnes wiederherstellenden Füllung versorgt. Dieses Vorgehen wird häufig bei Läsionen empfohlen, welche die Schmelz-Dentin-Grenze bereits überschritten haben (Pilz et al. 1987) und daher als nicht mehr remineralisierbar eingestuft werden. Die erstmals von Black (1908) aufgestellten Präparationsregeln, die sehr substanzopfernd waren, sind heute aufgrund neuer Eigenschaften der Füllungswerkstoffe (adhäsive Befestigung, hohe mechanische Belastbarkeit) in vielen Punkten nicht mehr zu berücksichtigen (Hunt 1990). Vielmehr sind heute minimalinvasive Präparationen möglich.

2.3.2. Kariesinfiltration

Erste Therapieansätze zur Verhinderung von Kariesentstehung und -progression richteten sich auf Prädilektionsstellen, wie Fissuren und Grübchen. Dünnfließende Kunststoffe, so genannte Fissurenversiegler, wurden nach dem Anätzen des Schmelzes auf die Fissuren aufgetragen und die Entwicklung der Karies beobachtet. Es zeigte sich, dass die versiegelten Oberflächen geschützt waren und sich die Tiefe der Karies über einen Zeitraum von ein bis zwei Jahren nicht oder nur geringfügig änderte (Mertz-Fairhurst et al. 1979). Man konnte sogar eine Arretierung der unter Fissurenversieglern belassenen Karies von bis zu zehn Jahren feststellen, solange die Versiegelungsschicht intakt war (Going et al. 1978; Mertz-Fairhurst et al. 1998). Die Versiegelung ist eine verbreitete und effektive kariesprotektive Methode für Fissuren und Grübchen (Horowitz et al. 1977).

Aufgrund des Erfolgs der Methode sollte diese später auch bei White-spot-Läsionen der Glattflächen (Croll 1987) und approximalen Läsionen angewendet werden (Martignon et

al. 2006). Eine neuere In-vitro-Studie belegte, dass die Progression dieser Läsionen nach Versiegelung geringer war als die unversiegelter Läsionen (García-Godoy et al. 1997). Obwohl in diesen Untersuchungen eine Penetration der Kunststoffe in die kariösen Läsionen beobachtet werden konnte, wurde oberflächlich analog zur Fissurenversiegelung eine Kunststoffschicht belassen.

In einer weiteren Studie fand man heraus, dass neben der oberflächlichen Versiegelung vor allem die Penetration des Kunststoffes in den Schmelz von Bedeutung ist, da diese die Porosität des Schmelzes ändert (Robinson et al. 1976). Die in den porösen Schmelz penetrierten Kunststoffe verhinderten dessen weitere Demineralisierung (Davila et al. 1975; Robinson et al. 1976). Man stellte fest, dass Resorcinol-Formaldehyd-Harz das Porenvolumen signifikant reduzierte (Robinson et al. 1976). Dieses Material war jedoch toxisch und somit nicht für eine klinische Anwendung geeignet. Daher wurden alternativ dentale Adhäsive verwendet, die im ausgehärteten Zustand keine Gefahr für die Gesundheit darstellten. Es wurden zahlreiche In-vitro-Studien durchgeführt, in denen künstliche Läsionen erzeugt und die Penetration der Adhäsive getestet wurde. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Materialien in künstliche Läsionen penetrierten (Davila et al. 1975, Schmidlin et al. 2003, Garcia-Godoy et al. 1997, Gray and Shellis 2002). Die Penetration des Adhäsivs konnte gesteigert werden, indem man die pseudointakte Oberflächenschicht des Schmelzes zuvor anätzte. Hierbei wurden bei künstlichen Läsionen die besten Ergebnisse bei Verwendung von 36prozentiger Phosphorsäure und einer Einwirkzeit von 5 Sekunden erzielt (Gray and Shellis 2002). Zweimaliges Auftragen des Adhäsivs auf die künstlichen Läsionen erhöhte die Effektivität durch tiefere Penetration und größere Reduktion des Porenvolumens (Gray and Shellis 2002).

Natürliche Läsionen sind durch Remineralisationsvorgänge häufig oberflächlich stärker mineralisiert. Eine neuere Studie zeigte, dass das Anätzen von natürlichen Läsionen mit 37prozentiger Phosphorsäure nur zu geringen Penetrationstiefen eines anschließend aufgebrachten Adhäsivs führte, während mit 15prozentiger Salzsäure angeätzte Läsionen wesentlich bessere Werte erreichten (Paris et al. 2007).

In jüngster Zeit wurde versucht, kariöse Läsionen mittels einer Diffusionsbarriere innerhalb der Schmelzläsion zu arretieren. Initiale Schmelzläsionen weisen im Vergleich zu gesundem Schmelz ein erhöhtes Porenvolumen auf. Diese Poren stellen Diffusionswege für Säuren und Mineralien dar. Das Ziel des Therapieansatzes der Infiltration ist es, die Poren mittels dünnfließender Kunststoffe, die anschließend aushärten, zu verringern und somit die Diffusionswege für Säuren zu verschließen.

Dadurch soll die Progression der Karies inhibiert und zusätzlich die mechanische Stabilität des fragilen demineralisierten Schmelzes erhöht werden (Paris et al. 2007).
In den Studien wurden die Poren künstlicher Schmelzläsionen mit niedrigviskösen Kunststoffen infiltriert. Vor dem Aushärten wurden Überschüsse an der Oberfläche entfernt, um eine oberflächliche Kunststoffschicht zu vermeiden (Meyer-Lueckel et al. 2006). Es konnte gezeigt werden, dass infiltrierte Läsionen in einer demineralisierenden Lösung langsamer fortschritten als unbehandelte Läsionen. Weiterhin zeigten vollständig infiltrierte Läsionen weniger Progression als lediglich oberflächlich infiltrierte (Paris et al. 2007; Mueller et al. 2006).
In den meisten Studien wurden kommerziell erhältliche Adhäsive und Fissurenversiegler verwendet (Meyer-Lueckel et al. 2005; Meyer-Lueckel et al 2006). Diese sind entwickelt und optimiert worden, um eine möglichst starke Adhäsion zur Zahnhartsubstanz zu zeigen, nicht jedoch eine tiefe Infiltration. Daher überrascht es nicht, dass diese Materialien wenig geeignet sind, um eine schnelle und vollständige Infiltration des Läsionskörpers natürlicher Karies zu erreichen, sondern lediglich oberflächlich penetrieren (Paris et al. 2007). Demnach scheint die Entwicklung spezieller Kunststoffe, so genannte Infiltranten, mit optimiertem Penetrationsvermögen für die Infiltrationsmethode sinnvoll zu sein.

2.4. Physikalische Beschreibung der Vorgänge bei der Penetration von Flüssigkeiten in kapilläre Strukturen

Demineralisierter Schmelz kariöser Läsionen kann vereinfachend als poröser Festkörper angesehen werden. Die Penetration einer Flüssigkeit durch ein derartiges Gebilde wird vornehmlich von den physikalischen Parametern Oberflächenspannung, Kontaktwinkel und Viskosität beeinflusst (Buckton 1995).

2.4.1. Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung ist eine an Grenzflächen (insbesondere an der Oberfläche von Flüssigkeiten) auftretende physikalische Erscheinung. Zwischen den Molekülen der Flüssigkeit herrschen Kohäsionskräfte. Sie wirken auf Teilchen, die sich innerhalb der Flüssigkeit befinden, isotrop, das heißt in allen Richtungen gleich und heben sich

gegenseitig auf. Teilchen an der Oberfläche hingegen erfahren nur Kräfte von Molekülen „unter“ bzw. „neben“ ihnen. Es fehlt also ein Teil der Wechselwirkungen mit anderen Teilchen. Zwar findet eine Wechselwirkung mit den Molekülen des darüber liegenden Gases statt; diese sind im Allgemeinen aber wesentlich geringer, so dass auf ein sich an der Oberfläche befindenden Molekül immer eine ins Innere gerichtete Kraft F wirkt (Dorn et al. 1980) (Abb. 2). Die Teilchen an der Oberfläche sind daher energiereicher als jene im Innern der Flüssigkeit. Da der thermodynamisch stabilste Zustand eines Systems derjenige mit der geringsten freien Energie ist, hat jedes System das Bestreben, Oberflächen mit hoher Oberflächenenergie zu minimieren. Daher nehmen Flüssigkeiten, auf die keine weiteren Kräfte wirken, wie zum Beispiel in der Schwerelosigkeit oder im freien Fall im Vakuum, eine Kugelform und damit die kleinstmögliche Oberfläche an (Callen 1985).

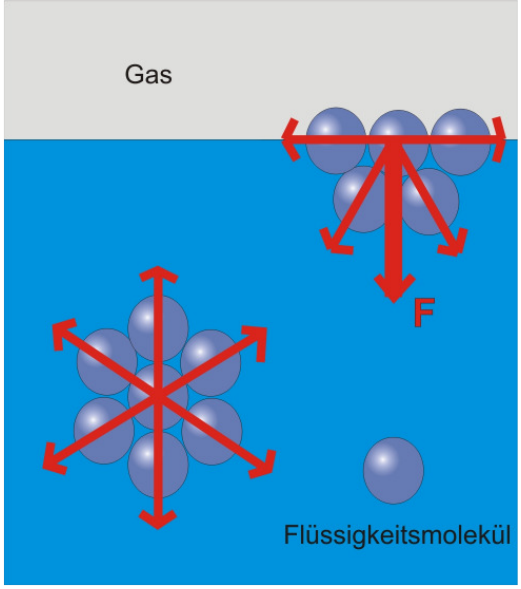


Abb. 2: Schema der Kräfte auf ein Teilchen (Molekül, Atom oder Ion) in der Flüssigkeit und seiner Oberfläche

Die Oberflächenspannung γ entspricht bei Flüssigkeiten der Oberflächenenergie. Sie ist definiert als Quotient aus der Arbeit W, die bei konstantem Druck und konstanter Temperatur erforderlich ist, um die Flüssigkeitsoberfläche um den Betrag A zu vergrößern, und der Änderung der Fläche A selbst (Tipler 2000). Die Einheit ist N/m (Gl. 1):

$$\gamma = \frac{\Delta W}{\Delta A} \qquad \text{(Gleichung 1)}$$

Die beim Vergrößern der Flüssigkeitsoberfläche aufgebrachte Oberflächenenergie wird im Sinne des Energieerhaltungssatzes gespeichert und beim Verkleinern der Oberfläche wieder frei. Die Oberflächenspannung ist eine Materialkonstante, die stark von Verunreinigungen beeinflusst wird. Verschmutzungen, aber auch der Zusatz von Netzmitteln (so genannten Tensiden), setzen die Oberflächenspannung herab (Tipler 2000). Die Oberflächenspannung ist temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur ab (Haas 2002).

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung gibt es sehr viele Verfahren. Man unterscheidet zwischen statischen und dynamischen Messverfahren. Zu den statischen Verfahren gehören die Ringmethode und die Plattenmethode. Häufig angewandte dynamische Verfahren sind die Messung der Steighöhe in Kapillaren, das Tropfenvolumentensiometer sowie die Methode des hängenden und des liegenden Tropfens (Gebhardt 1982).

2.4.2. Kontaktwinkel

An Kontaktbereichen zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen kommt es zu Grenzflächeneffekten. Hierbei treten Kohäsionskräfte (anziehende Kräfte zwischen den Molekülen einer Flüssigkeit) und Adhäsionskräfte (Kräfte, die zwischen den Molekülen zwei verschiedener Substanzen wirken) auf. Die Oberflächenspannung ist für das Geschehen an Grenzflächen, das heißt für Benetzungsvorgänge, Adhäsion und Adsorption, entscheidend. Materialien hoher Oberflächenenergie können leicht durch Materialien geringerer Oberflächenenergie bedeckt werden (Benetzung), aber nicht umgekehrt. Überwiegen die Adhäsionskräfte gegenüber den Kohäsionskräften, so breitet sich ein Tropfen auf der festen Phase aus und benetzt die Oberfläche. Zwischen der Grenzfläche des Festkörpers und der Atmosphäre, sowie der Tangentialebene der Flüssigkeit bildet sich ein Randwinkel, der Kontaktwinkel θ. Dieser ist ein Maß für die Benetzbarkeit einer Oberfläche. Der Kontaktwinkel ergibt sich aus den Grenzflächenspannungen der drei Phasen zueinander und kann mit der Young´schen Gleichung (Gl. 2) beschrieben werden (Buckton 1995, Abb. 3):

$$\cos\theta = \frac{\sigma_S - \sigma_{LS}}{\sigma_L} \qquad \text{(Gleichung 2)}$$

σ_{LS} = Grenzflächenspannung Festkörper – Flüssigkeit

σ_S = Grenzflächenspannung Festkörper – Gas = Oberflächenspannung Festkörper

σ_L = Grenzflächenspannung Flüssigkeit – Gas = Oberflächenspannung Flüssigkeit

θ = Kontaktwinkelwinkel

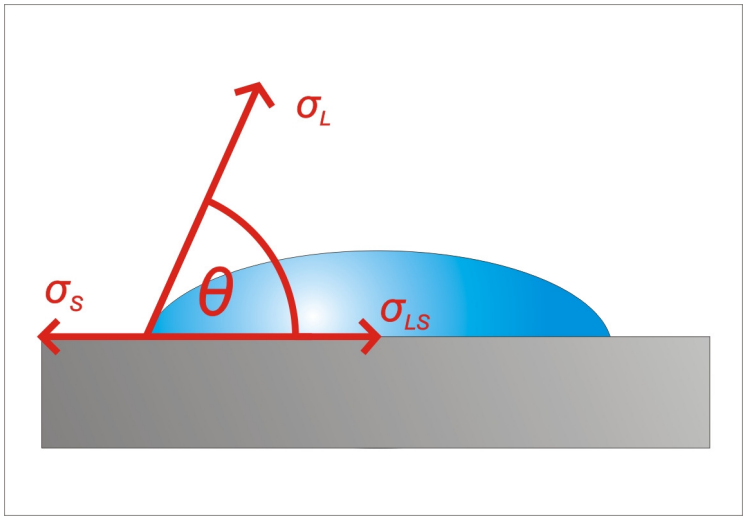


Abb. 3: Kontaktwinkelbildung eines Flüssigkeitstropfens auf einer Festkörperoberfläche nach

Der Winkel für benetzende Flüssigkeiten liegt zwischen 0° und 90°. Ist der Kontaktwinkel annähernd 0°, spricht man von einer spreitenden Flüssigkeit: Die Oberfläche wird vollständig benetzt. Der Tropfen zerfließt und ist nicht mehr als solcher erkennbar. Findet keine Benetzung statt, beträgt der Winkel zwischen 90° und 180°. Der Tropfen bleibt erhalten oder perlt ab. Man spricht von einer nicht-benetzenden Flüssigkeit. Je größer also der Kontaktwinkel, desto schlechter ist die Benetzbarkeit (Abb. 4).

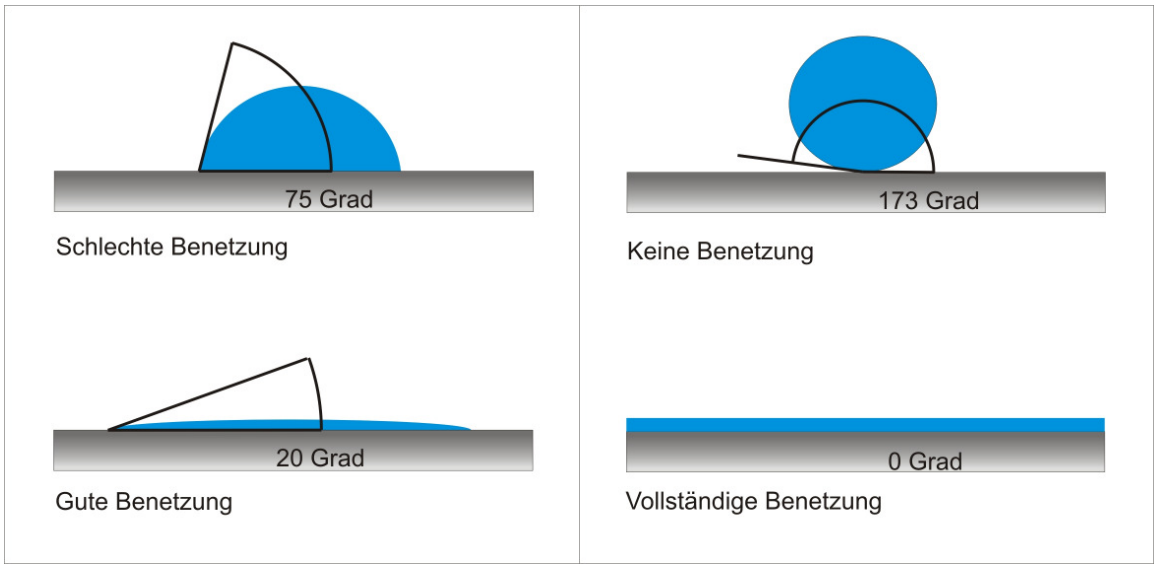


Abb. 4: Beispiele von Benetzung bei verschiedenen Kontaktwinkeln

Kohäsions- und Adhäsionskräfte sind theoretisch schwer zu berechnen; der Kontaktwinkel lässt sich jedoch leicht messen (Tipler 2000). Neben der Messung des statischen Kontaktwinkels eines liegenden Tropfens zu einem bestimmten Zeitpunkt mit einer bestimmten Größe kann man auch den dynamischen Kontaktwinkel bestimmen. Hierbei unterscheidet man den Fortschreitewinkel, der bei fortschreitender Dosierung eines Tropfens gemessen wird, von dem Rückzugswinkel, der beim Zurückziehen eines bereits liegenden Tropfens auf einer Oberfläche entsteht (Petrov 1996).

Der Kontaktwinkel ist von verschiedenen Parametern abhängig. So ändert sich zum Beispiel mit der Größe des Tropfens auch der Kontaktwinkel (Tropfengrößeneffekt). Um die Benetzungsfähigkeit verschiedener Flüssigkeiten auf einer Oberfläche zu untersuchen, müssen die Tropfen von annähernd gleicher Größe sein. Entscheidend für den Kontaktwinkel sind zudem die chemische Zusammensetzung der Oberfläche sowie deren Topografie. Der Kontaktwinkel ist ein Messwert, der auf sehr feine Veränderungen der Oberfläche reagiert. Porositäten, Unebenheiten und Staubkörnchen des Untergrundes führen zu einer schlechteren Benetzbarkeit des Festkörpers bei gleicher Zusammensetzung der Flüssigkeit (Good 1993). Die sehr schlechte Benetzbarkeit von rauen Oberflächen hydrophober Materialien wird „Lotuseffekt“ genannt.

2.4.3. Viskosität

Die Viskosität η ist ein Maß für die Zähigkeit eines flüssigen oder gasförmigen Mediums. Sie resultiert aus den zwischenmolekularen Kräften in einer Flüssigkeit und wird durch den Reibungswiderstand definiert, den eine Flüssigkeit einer Deformation durch eine Druck- oder Schubspannung entgegensetzt. Daher wird sie auch als innere Reibung bezeichnet (Atkins 2002). Zur Veranschaulichung dienen zwei parallele Platten mit dem Abstand x, zwischen denen sich eine Flüssigkeit befindet. Der Raum zwischen den Platten wird gedanklich in Flüssigkeitsschichten zerlegt. Bewegt man nun Platte 1 mit konstanter Geschwindigkeit, wird sich die ihr anhaftende Schicht mit gleicher Geschwindigkeit v bewegen. Die direkt an die ruhende Platte 2 angrenzende Schicht ruht und alle Schichten dazwischen werden sich mit einem Geschwindigkeitsgefälle (v_1, v_2, v_3, v_4, …), das im einfachsten Fall linear ist, von der bewegten zu der ruhenden Platte hin bewegen (Wagner 2004) (Abb. 5). Die Kraft F, die nötig ist, um die Platte zu bewegen, ist proportional ihrer Fläche A und ihrer Geschwindigkeit v und umgekehrt proportional dem Abstand x der Platten:

$F \sim A$ und $F \sim v$ und $F \sim 1/x$.

Daraus folgt: $$F \sim \frac{A \cdot v}{x}$$ (Gleichung 3)

Als Gleichung resultiert dann: $$F = \eta \cdot \frac{A \cdot v}{x}$$ (Gleichung 4)

Die in Gleichung 4 eingeführte Viskositätskonstante η bezeichnet man als dynamische Viskosität (Wagner 2004). Sie hat die Einheit Ns/m² und wird auch als absolute Viskosität bezeichnet. Je größer η desto dickflüssiger, also weniger fließfähig ist ein Fluid. Die Viskosität hängt wesentlich von der Temperatur ab. Bei Flüssigkeiten sinkt η mit steigender Temperatur. Die Viskosität wird auch durch Verunreinigungen der Flüssigkeit beeinflusst. Ist die Viskosität unabhängig von der Fließ- oder Schubgeschwindigkeit v, so wird die Flüssigkeit als Newtonsche Flüssigkeit bezeichnet.

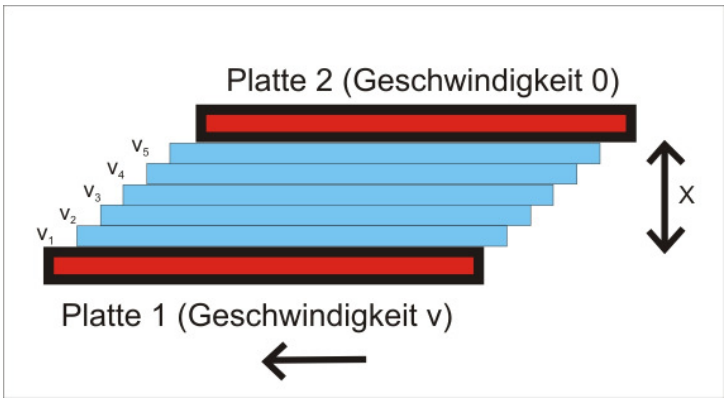


Abb. 5: Flüssigkeitsschichten

Von der dynamischen Viskosität unterscheidet man die kinematische Viskosität *v*. Sie hat die Einheit m²/s. Die Viskosität kann mit einem Viskosimeter bestimmt werden. Ein häufig angewendetes Verfahren zur Messung der kinematischen Viskosität ist das Kapillarviskosimeter nach Ubbelohde (Wilke et al. 1995). Mit dem Ubbelohde-Viskosimeter wird die Zeit gemessen, die ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen benötigt, um eine Kapillare zu passieren. Mithilfe des Hagen-Poiseuille´schen Gesetzes kann daraus die Viskosität *v* errechnet werden (Durst 2006) (Gl. 5):

$$v = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \qquad \text{(Gleichung 5)}$$

Dabei ist r der Innenradius der Kapillare, Δp die Druckdifferenz zwischen Anfang und Ende der Kapillare, t die benötigte Zeit, l die Länge der Kapillare und V das Volumen der Flüssigkeit. Aus dem Produkt von kinematischer Viskosität v und der Dichte ρ der Flüssigkeit kann die dynamische Viskosität η berechnet werden.
Weitere Methoden für die Bestimmung der Viskosität stellen das Fallkörperviskosimeter und das Rotationsviskosimeter dar. Dem Messverfahren des Fallkörperviskosimeters liegt das Gesetz von Stokes zugrunde (Oertel et al. 2006) (Gl. 6):

$$F_R = 6\,\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \qquad \text{(Gleichung 6)}$$

Die Formel beschreibt die Reibungskraft F_R, die eine Newtonsche Flüssigkeit der dynamischen Viskosität η auf eine stationär umströmte Kugel des Radius r bei der Strömungsgeschwindigkeit v ausübt.

Die zu messende Flüssigkeit befindet sich in einem Messzylinder mit Radius R. Zur Messung fällt eine Kugel mit Radius $r < R$ durch die Flüssigkeit. Da sich bei einer von der Viskosität abhängigen Geschwindigkeit v der Kugel ein Gleichgewicht zwischen der auf die Kugel wirkenden Gravitationskraft, der Auftriebskraft und der Reibungskraft einstellt, sinkt die Kugel mit konstanter Geschwindigkeit zu Boden. Mithilfe des Stokesschen Reibungsgesetzes (Gl. 6) kann dann die dynamische Viskosität der Flüssigkeit η berechnet werden (Atkins 2002; Oertel et al. 2006). Beim Rotationsviskosimeter wird durch einen Motor ein Körper in der Flüssigkeit gedreht. Während des Drehens wird das benötigte Drehmoment gemessen. Daraus sowie aus der exakten Geometrie des verwendeten Drehkörpers und der Drehgeschwindigkeit kann dann die Viskosität der Flüssigkeit bestimmt werden.

2.4.4. Kapillarwirkung

Benetzende Flüssigkeiten erfahren in einer offenen Röhre (Kapillaren) eine Kapillarwirkung, die sie dazu antreibt, an der Wand der Röhre entlang zu wandern. Das Bestreben der Flüssigkeit die Kapillarwände zu benetzen und gleichzeitig eine möglichst kleine Oberfläche zu bilden, um einen energetisch günstigen Zustand anzunehmen, ist die treibende Kraft für das Entlangwandern von Flüssigkeiten in Kapillaren. In stehenden Röhren steigt die Flüssigkeit solange auf, bis die durch die Oberflächenspannung verursachte aufwärts gerichtete Kraft durch die entgegengesetzt wirkende Gewichtskraft ausgeglichen wird (Tipler 2000) (Abb. 6). Der treibenden Kraft wirkt die Viskosität der Flüssigkeit entgegen, welche die Kapillarwirkung hemmt. Je höher die Viskosität, desto geringer ist die Kapillarwirkung.

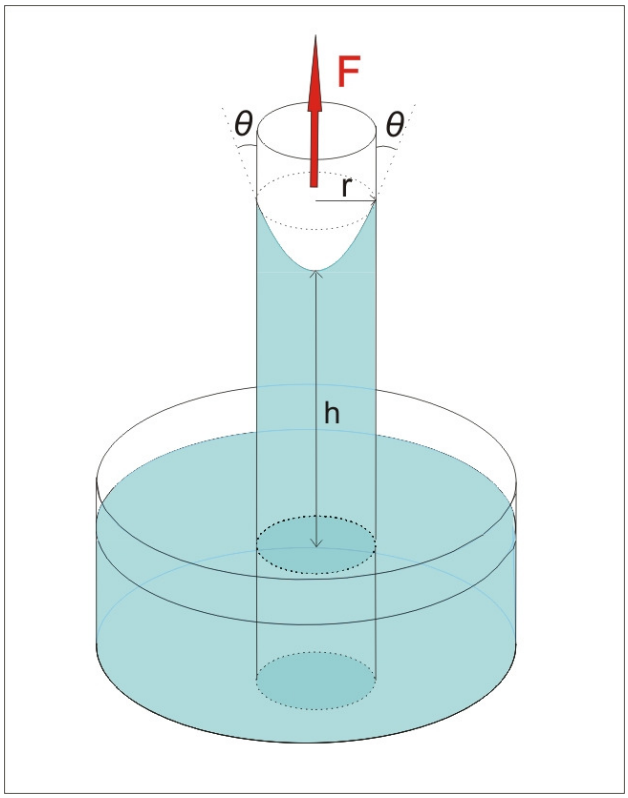


Abb. 6: Schema der Kapillarwirkung. Die Flüssigkeit steigt mit der treibenden Kraft *F*, um die Höhe *h*, in Abhängigkeit vom Radius *r* und dem Kontaktwinkel *θ* in der Kapillare auf.

Die Penetrationsrate einer Flüssigkeit durch ihre eigene Kapillarkraft in einer offenen horizontalen Kapillare kann mithilfe der Poiseuille´schen Gleichung hergeleitet werden (Gl. 7) (Fan et al. 1974).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\gamma \cdot \cos\theta}{2\eta} \cdot \frac{r}{2x} \qquad \text{(Gleichung 7)}$$

Dabei ist x der Weg, den die Flüssigkeit mit der Oberflächenspannung γ und der Viskosität η in der Zeit t in einer Kapillare mit dem Radius r zurücklegt. θ ist der Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Kapillarwand.

Sind die Flüssigkeitsparameter unabhängig von der Zeit, dann kann man die Gleichung 7 integrieren und erhält die Washburn-Gleichung (Gl. 8) (Buckton 1995).

$$x^2 = \left(\frac{\gamma \cdot \cos\theta}{2\eta}\right) \cdot r \cdot t \qquad \text{(Gleichung 8)}$$

Die Washburn-Gleichung beschreibt die Kapillarbewegung der Flüssigkeit. Dabei gilt:

$$PK = \left(\frac{\gamma \cdot \cos\theta}{2\eta} \right) \qquad \text{(Gleichung 9)}$$

Der in Gleichung 9 dargestellte Term wird als Penetrationskoeffizient (PK) der Flüssigkeit bezeichnet (O´Brien 1973, Fan et al. 1974) und ist ein Maß für die Penetrationsfähigkeit.

Ändert sich der PK einer Flüssigkeit abhängig von der Zeit, wie zum Beispiel bei selbsthärtenden Kunststoffen, hat Gleichung 6 weiterhin Gültigkeit. Die Penetrationsrate ist dann mithilfe der Gleichung 7 ermittelbar (Fan et al. 1975).

3 FRAGESTELLUNG

Bis heute stehen für die Infiltration kariöser Läsionen mit lichthärtenden Kunststoffen keine hinsichtlich einer schnellen und vollständigen Penetration optimierten Materialien (so genannte „Infiltranten“) zur Verfügung. Das Ziel dieser explorativen Studie war es, die eine Penetration in kariöse Läsionen bestimmenden physikalischen Eigenschaften (Kontaktwinkel zum Schmelz, Oberflächenspannung und Viskosität) von fünf kommerziell erhältlichen Haftvermittlern und einem Fissurenversiegler, sowie von 66 experimentellen Monomerkombinationen zu ermitteln. Ein weiteres Ziel bestand darin, zu untersuchen, welchen Einfluss die verschiedenen physikalischen Größen auf den Penetrationskoeffizienten ausüben. Über die Berechnung des Penetrationskoeffizienten sollten potenzielle Infiltrationskunststoffe (Infiltranten) identifiziert und charakterisiert werden.

4 MATERIAL UND METHODEN

4.1. Einleitung

Für die Ermittlung der Penetrationskoeffizienten der konventionellen Haftvermittler Adper Prompt L-Pop, Heliobond, Resulcin Monobond, Excite und Solobond M sowie des Fissurenversieglers Helioseal (Tab. 1) und der 66 experimentell hergestellten Monomerkombinationen wurden jeweils die Oberflächenspannung, der Kontaktwinkel und die kinematische Viskosität bestimmt. Die Messung der Oberflächenspannung und des Kontaktwinkels erforderte zusätzlich die Bestimmung der Dichte der Materialien.

Tab. 1: Zusammensetzung der Materialien

Material	Hersteller	Zusammensetzung	LOT-Nr.
Adper Prompt L-POP (selbstkonditionierendes, lichthärtendes Adhäsiv)	3M Espe, Seefeld, Deutschland	Methacrylat-Phosphorester, BisGMA, Wasser, HEMA, Polyalkensäure, Initiatoren, Stabilisatoren	205676
Excite (lichthärtendes Adhäsiv)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Lichtenstein	Phosphonsäureacrylat, HEMA, BisGMA, Dimethacrylate, Alkohol, Siliziumdioxid, Initiatoren, Stabilisatoren	H08949
Heliobond (lichthärtendes Adhäsiv)	Ivoclar Vivadent	BisGMA, TEGDMA, Initiatoren, Stabilisatoren	F62415
Helioseal (lichthärtender Fissurenversiegler)	Ivoclar Vivadent	BisGMA, TEGDMA, Titandioxid, Initiatoren, Stabilisatoren	H10325
Resulcin Monobond (lichthärtendes Adhäsiv)	Merz Dental, Lütjenburg, Deutschland	BisGMA, TEGDMA, Polymethacryloligomalein-säure	545239
Solobond M (lichthärtendes Adhäsiv)	Voco, Cuxhaven, Deutschland	Aceton, BisGMA, TEGDMA, HEMA, säuremodifizierte Methacrylate, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, Campherchinon, Fluorid	520218

4.2. Herstellung der experimentellen Kunststoffe

Als Ausgangsstoffe für die Herstellung der experimentellen Kunststoffe wurden die vier Monomere Bisphenol-α-glycerolat-dimethacrylat (BisGMA), Triethylenglycidyl-methacrylat (TEGDMA), 2-Hydroxyethyl-methacrylat (HEMA) und Diurethan-dimethacrylat (UDMA) (Abb. 7 und Tab. 2) sowie Ethanol als Lösungsmittel verwendet.

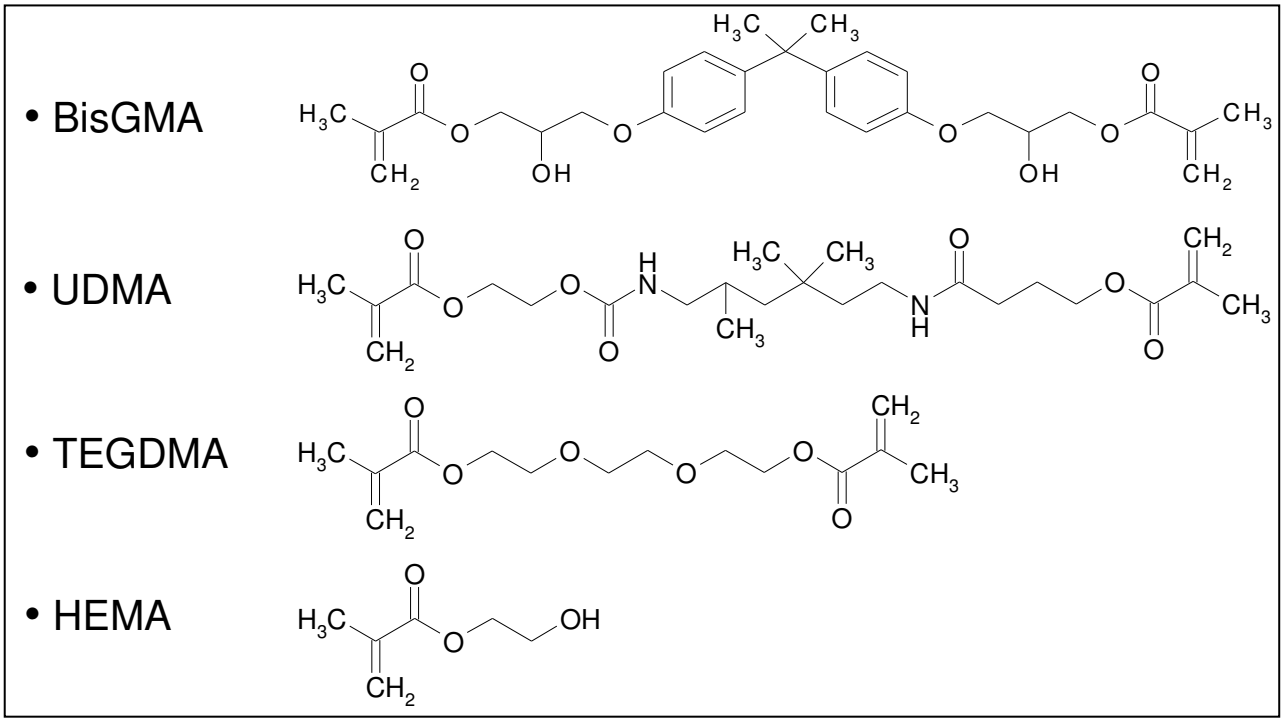


Abb. 7: Strukturformeln der verwendeten Monomere

Tab. 2: Verwendete Monomere und Stabilisatoren

Material	CAS-Nr.	LOT-Nr.
BisGMA (Bisphenol-α-glycerolat-dimethacrylat)	1565-94-2	0900CC
TEGDMA (Triethylenglycidyl-methacrylat)	109-16-0	09004BC-434
HEMA (2-Hydroxyethyl-methacrylat)	868-77-9	103K3723
UDMA (Diurethan-dimethacrylat)	72869-86-4	06324EC
BHT (2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol)	128-37-0	S21965-454
DABE (Ethyl 4-(dimethylamino)benzoat)	10287-53-3	90909001-394
Kampferchinon	10373-78-1	S12442-304

Alle Materialien sind von Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland bezogen.

Es wurden jeweils 20 g der experimentellen Kunststoffe hergestellt. Dazu wurden je zwei der Monomere im Verhältnis 0:100, 25:75, 50:50, 75:25 und 100:0 gemischt. So entstanden Monomerkombinationen aus BisGMA und TEGDMA, BisGMA und HEMA, BisGMA und UDMA, TEGDMA und HEMA, TEGDMA und UDMA sowie aus HEMA und UDMA. Diese Gemische wurden zum Teil mit 10 % oder 20 % Ethanol versetzt (Tab. 3). Zusätzlich wurde jeder Probe 10 mg 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) als Stabilisator hinzugefügt. Zum Homogenisieren der Monomerkombinationen wurden die Proben 15 min mit einem Magnetrührer (IKA-Combimag RCT; Victor Recker, Berlin, Deutschland) durchmischt. Die Lagerung erfolgte bei 4 °C in braunen, luftdicht verschlossenen Glasgefäßen, um die Lichteinwirkung auf die Kunststoffe zu minimieren. Vor jeder Messung wurden die Kunststoffe erneut 15 min durchmischt, um vollständige Homogenität zu garantieren.

Tab. 3: Zusammensetzung der experimentellen Komposite

Probe	BisGMA (%)	TEGDMA (%)	HEMA (%)	UDMA (%)	Ethanol (%)
1	100				
2		100			
3			100		
4				100	
5	75	25			
6	50	50			
7	25	25			
8	75		25		
9	50		50		
10	25		75		
11	75			25	
12	50			50	
13	25			75	
14		75	25		
15		50	5		
16		25	75		
17		75		25	
18		50		50	
19		25		75	
20			75	25	
21			50	50	
22			25	75	
23	90				10
24	67,5	22,5			10
25	45	45			10
26	22,5	67,5			10
27		90			10
28	67,5		22,5		10
29	45		45		10
30	22,5		67,5		10
31			90		10
32	67,5			22,5	10
33	45			45	10
34	22,5			67,5	10
35				90	10
36		67,5	22,5		10
37		45	45		10
38		22,5	67,5		10
39		67,5		22,5	10
40		45		45	10
41		22,5		67,5	10
42			67,5	22,5	10
43			45	45	10
44			22,5	67,5	10
45	80				20
46	60	20			20
47	40	40			20
48	20	60			20
49		80			20
50	60		20		20
51	40		40		20
52	20		60		20
53			80		20
54	60			20	20
55	40			40	20
56	20			60	20
57				80	20
58		60	20		20
59		40	40		20
60		20	60		20
61		60		20	20
62		40	,	40	20
63		20		60	20
64			60	20	20
65			40	40	20
66			20	60	20

4.3. Bestimmung der Dichte

Um die Oberflächenspannung, den Kontaktwinkel und die dynamische Viskosität bestimmen zu können, wurde die Dichte der Kunststoffe ermittelt. Für die konventionellen Haftvermittler und den Fissurenversiegler erfolgte die Bestimmung der Dichte mit dem Density Meter DMA 5000 (Anton Paar, Graz, Österreich). Hierbei wird ein u-förmiges Glasrohr mit der Probe befüllt und elektronisch über Piezoelemente zur Schwingung in seiner Eigenfrequenz (f) angeregt. Optische Messwertaufnehmer messen dabei die Schwingungsperiode P (P=1/f). Die Eigenfrequenz verhält sich zu der Dichte der Probe indirekt proportional: Je höher die Dichte der Probe, desto niedriger ist die Frequenz (Gl. 10):

$$\rho = A \times P^2 - B \qquad \text{(Gleichung 10)}$$

ρ = Dichte der Probe
P = Periode
A, B = Gerätekonstanten

Die Dichte der experimentellen Kunststoffe wurde mithilfe der vom Hersteller angegebenen Dichtewerte und dem prozentualen Massenanteil der einzelnen Bestandteile errechnet.

4.4. Bestimmung der Oberflächenspannung

Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte mit einem Prozessor Tensiometer (K12/T; KRÜSS, Hamburg, Deutschland) (Abb. 8) bei 25 °C. Das Messprinzip beruht auf folgender Methode: Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in einem mit Teflon beschichteten Gefäß. In die Flüssigkeit taucht ein Ring (RI12; KRÜSS) aus einer Platin-Iridium-Legierung ein und wird dann langsam wieder herausgezogen, wobei eine Flüssigkeitslamelle im Ring hängen bleibt. Dabei wird gemessen, wie viel Kraft notwendig ist, um die Lamelle herauszulösen; darüber wird dann die Oberflächenspannung ermittelt (Gl. 11).

$$\sigma = \sigma^* \cdot F = \frac{P}{2\pi \cdot (R_i + R_a)} \cdot F \qquad \text{(Gleichung 11)}$$

σ = tatsächliche Oberflächenspannung
σ^* = gemessene Oberflächenspannung
F = Korrekturfaktor
P = maximale am Ring angreifende Kraft
R_i = Radius der Ringinnenseite
R_a = Radius der Ringaußenseite

Für jede Messung wurden 5 ml des jeweiligen Kunststoffes in das Gefäß gefüllt und der Ring wenig oberhalb des Kunststoffspiegels platziert. Dann wurde der Messvorgang gestartet und bis zu 20-mal wiederholt, wobei bei hoher Übereinstimmung der Messergebnisse das Programm die Messreihe automatisch frühzeitig beendete.

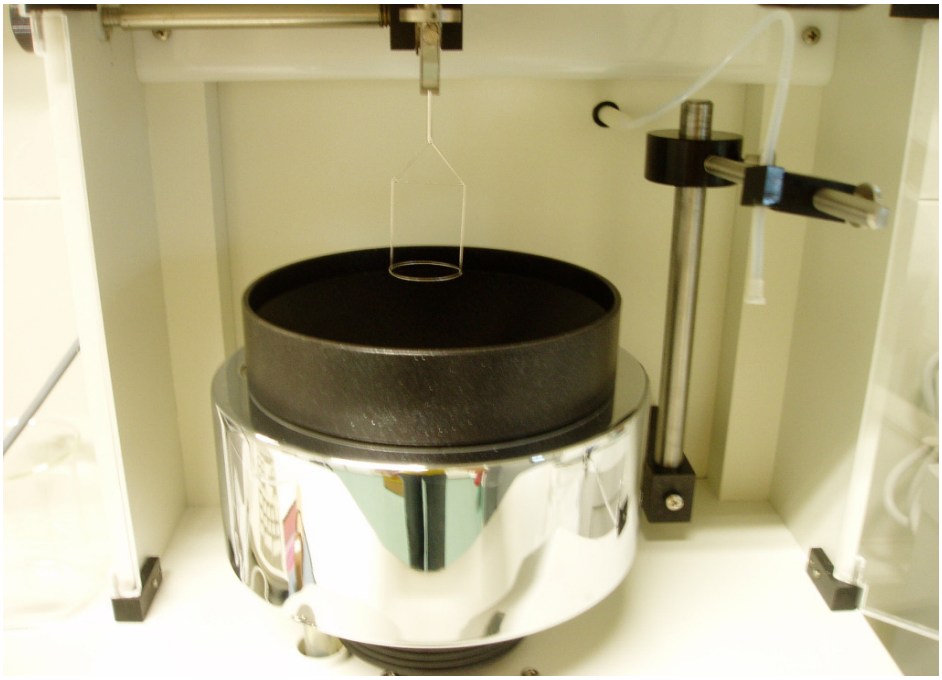


Abb. 8: Tensiometer

4.5. Bestimmung des Kontaktwinkels

In dieser Studie wurde der statische Kontaktwinkel ermittelt. Die Messung erfolgte mit dem Tropfenkonturanalyse-System (DSA 10; KRÜSS, Abb. 9). Die Basiseinheit des Messsystems bildet das Kontaktwinkelmessgerät (G10; KRÜSS), welches die exakte Abbildung von Tropfenprofilen ermöglicht. Zur Messung wurden Flüssigkeitstropfen

mittels einer Kanüle auf die zu untersuchende Oberfläche platziert. Die Kontur des Tropfens wurde mit einer Videokamera erfasst, über eine Frame-Grabber-Karte auf einen PC übertragen und mithilfe der Software DSA 10 analysiert. Die Analyse lieferte schließlich den statischen Kontaktwinkel.

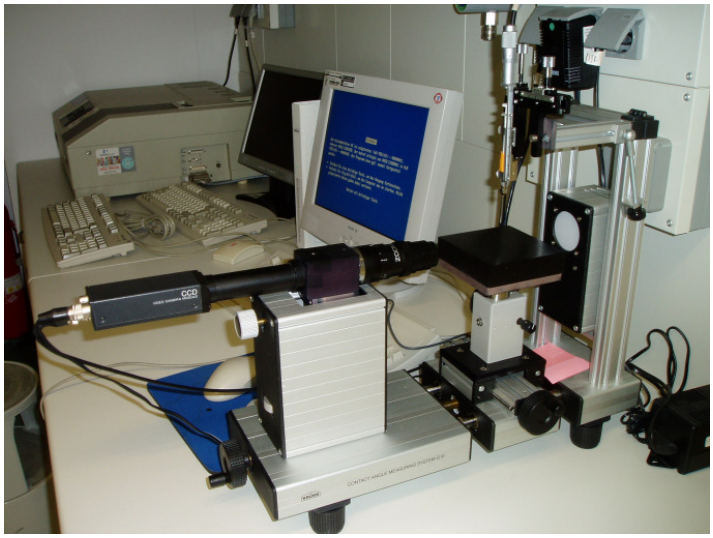


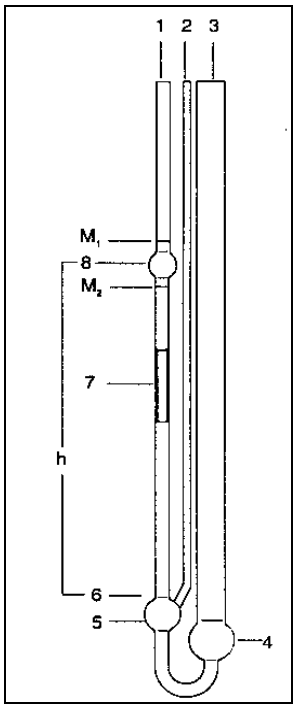
Abb. 9: Tropfenkonturanalysesystem

Zunächst wurde im Rahmen eines Vorversuches der Kontaktwinkel von Wasser auf polierten humanen und bovinen Schmelzproben gemessen, um zu vergleichen, ob hohe Übereinstimmungen oder große Differenzen zwischen den Messwerten auf humanem und bovinem Schmelz bestehen. Die Kontaktwinkelbestimmung des Hauptversuches erfolgte auf bovinen Schmelzproben. Dazu wurden aus den Labialflächen von 20 bovinen Frontzähnen mittels einer Bandsäge (Bandsäge 300cl; Exakt Apparatebau, Norderstedt, Deutschland) unter ständiger Wasserkühlung jeweils sechs Schmelzproben von ca. $2 \times 3 \times 3$ mm^3 herausgesägt. Diese Schmelzproben wurden mit Hilfe von Silikonformen einzeln in eine Kunststoffmatrix (Technovit 4071; Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland) eingebettet und anschließend mit einer Poliermaschine (Phoenix Alpha; Buehler, Düsseldorf, Deutschland) und Schleifpapier aufsteigender Körnung (Schleifpapier Körnung 400, 1200, 1800, 2500, 4000; Exakt Apparatebau) parallelisiert und poliert, um eine zum Objektträgertisch parallele, glatte Schmelzoberfläche zu schaffen. Die humanen Schmelzproben für den Vorversuch wurden aus den Glattflächen humaner Molaren in gleicher Weise hergestellt.

Die Proben wurden sorgfältig mit Ethanol gereinigt, um die Oberfläche von möglichen Kontaminationen zu befreien. Für lösungsmittelhaltige Kunststoffe erfolgte die Messung in einer Kammer, in der sich ein offenes Gefäß mit dem jeweiligen Lösungsmittel befand, um eine gesättigte Atmosphäre zu schaffen und dem Verdampfen des Lösungsmittels der Proben entgegenzuwirken.
Die Messungen erfolgten bei 25 °C. Für jede Messung wurde jeweils ein Tropfen (ca. 0,5 – 1,5 µl) auf die Schmelzprobe aufgebracht. Nach 5 s wurde ein Bild des Tropfens aufgenommen. Für jeden Kunststoff wurden drei Messungen auf unterschiedlichen Schmelzproben durchgeführt.

4.6. Bestimmung der Viskosität

Die Messung der kinematischen Viskosität erfolgte mit einem Ubbelohde Viskosimeter (Mikro-Ubbelohde; Schott-Geräte GmbH, Mainz, Deutschland; Abb. 10). Dieses beruht auf folgendem Prinzip: Durch einen vom Gerät erzeugten Unterdruck wird die zu messende Flüssigkeit angesaugt, wodurch sich nacheinander das Niveaugefäß, die Kapillare und das Messgefäß bis etwa 10 mm über der Ringmessmarke M1 füllen. Danach fällt der Unterdruck ab und die Flüssigkeitssäule sinkt wieder. Dabei wird gemessen, wie lange die Flüssigkeitssäule benötigt, um von der oberen Kante der Ringmessmarke M1 zur oberen Kante der Ringmessmarke M2 abzusinken (Abb. 10).



1	Kapillarrohr
2	Belüftungsrohr
3	Befüllrohr
4	Vorratsgefäß
5	Niveaugefäß
6	Kugelkalotte
7	Kapillare
8	Messgefäß
M1	obere Ringmessmarke
M2	untere Ringmessmarke
h	mittlere Druckhöhe

Abb. 10: Schematischer Aufbau einer Kapillare (aus: Schott 2003)

Abhängig von der Viskosität der zu testenden Flüssigkeiten wurden Kapillaren mit verschiedenen Durchmessern ausgewählt. So wurden die niedrigviskösen Monomerkombinationen (Viskosität $\eta < 55$ mPa·s) in Kapillaren mit einer Kapillarkonstante von 0,1 $mm^2 \cdot s^{-2}$ und die hochviskösen ($\eta > 55$ mPa·s) bei Kapillarkonstanten von 10 $mm^2 \cdot s^{-2}$ gemessen. Durch das Befüllungsrohr wurden jeweils 5 ml (bzw. 15 ml für die großen Kapillaren) des Kunststoffes in die Kapillare gefüllt und im Wasserbad auf 25 °C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur startete die Messung.

Die Messung wurde für jede Probe dreimal hintereinander durchgeführt und aus den drei ermittelten Zeiten der Mittelwert gebildet. Anschließend errechnete die Software aus der ermittelten Durchflusszeit (t), der Hagenbach-Couette-Korrektionen (y) und der Kapillarkonstante (K) die kinematische Viskosität (v) der Probe (Gl. 12).

$$v = K\,(t-y) \qquad \text{(Gleichung 12)}$$

Die kinematische Viskosität wurde in der Einheit mm^2/s ermittelt, welche mithilfe der Dichte (p) in die dynamische Viskosität (η) mit der Einheit in mPa·s umgerechnet werden kann (Gl. 13).

$$\eta = p \cdot v \qquad \text{(Gleichung 13)}$$

Die Hagenbach-Couette Korrektur berücksichtigt, dass ein Teil der frei werdenden potenziellen Energie der Flüssigkeit beim Eintritt in die Kapillare in Beschleunigungsarbeit umgewandelt wird. Die Hagenbach-Korrektur äußert sich in einer Verminderung der Ausflusszeit. Hagenbach-Couette-Korrektionen sind kapillarspezifische Werte, die angeben, um wie viele Sekunden die gemessenen Zeiten korrigiert werden. Die Korrekturwerte sind mitgelieferten Tabellen zu entnehmen. Sie sind abhängig von der Durchflusszeit und müssen innerhalb eines vorgegebenen Wertebereichs liegen, um den für die Zeitmessung zugelassenen Fehler nicht zu überschreiten.

4.7. Aushärten der experimentellen Kunststoffe

Um das Aushärtevermögen der experimentellen Kunststoffe zu testen, wurden diese mit 0,5 % DABE und 0,5 % Kampferchinon (Tab. 2, S. 28) versetzt und in standardisierte Formen ($7\times4\times2$ mm^3) eingefüllt. Die Proben wurden mit 400 mW/cm^2 für 60 s lichtgehärtet (Translux CL; Heraeus Kulzer). Anschließend wurde die Konsistenz der Polymere qualitativ beurteilt und in die Kategorien „hart“, „biegsam“, „gummiartig“, „zähflüssig“ oder „flüssig“ eingeteilt (Tab. 4).

5 ERGEBNISSE

5.1. Oberflächenspannung

Die höchste Oberflächenspannung der kommerziell erhältlichen Kunststoffe zeigte der Haftvermittler Heliobond mit 37,1 ± 0,0 mN/m. Ähnliche Werte zeigten Helioseal (36,9 ± 0,0 mN/m) und Resulcin Monobond (36,4 ± 0,0 mN/m). Der niedrigste Wert wurde für Solobond M gemessen (24,9 ± 0,1 mN/m). Mittlere Werte ergaben sich für Adper Prompt L-Pop (27,0 ± 0,0 mN/m) und Excite (30,5 ± 0,2 mN/m) (Abb. 11). Die Oberflächenspannungen der drei Haftvermittler, die ein Lösungsmittel enthielten (Adper Prompt L-Pop: Wasser, Solobond M: Azeton, Excite: Ethanol), waren deutlich niedriger, als die derjenigen Produkte ohne Lösungsmittel.

Bei den experimentell hergestellten Kunststoffen konnte für fünf Kombinationen die Oberflächenspannung nicht ermittelt werden, da die Monomerkombinationen zu viskös für die gewählte Messanordnung waren. Den höchsten Wert zeigte die Zusammensetzung aus 90 % BisGMA und 10 % Ethanol. Ein ähnlich hoher Wert ergab sich für 67,5 % BisGMA, 22,5 % UDMA und 10 % Ethanol. Allgemein wurden die höchsten Werte in den Kombinationen aus BisGMA, UDMA und Ethanol gefunden. In diese Gruppe fielen auch die 5 Proben, die aufgrund zu hoher Viskosität nicht messbar waren. Die geringste Oberflächenspannung zeigte die Mischung aus 80 % TEGDMA und 20 % Ethanol (Tab. 4).

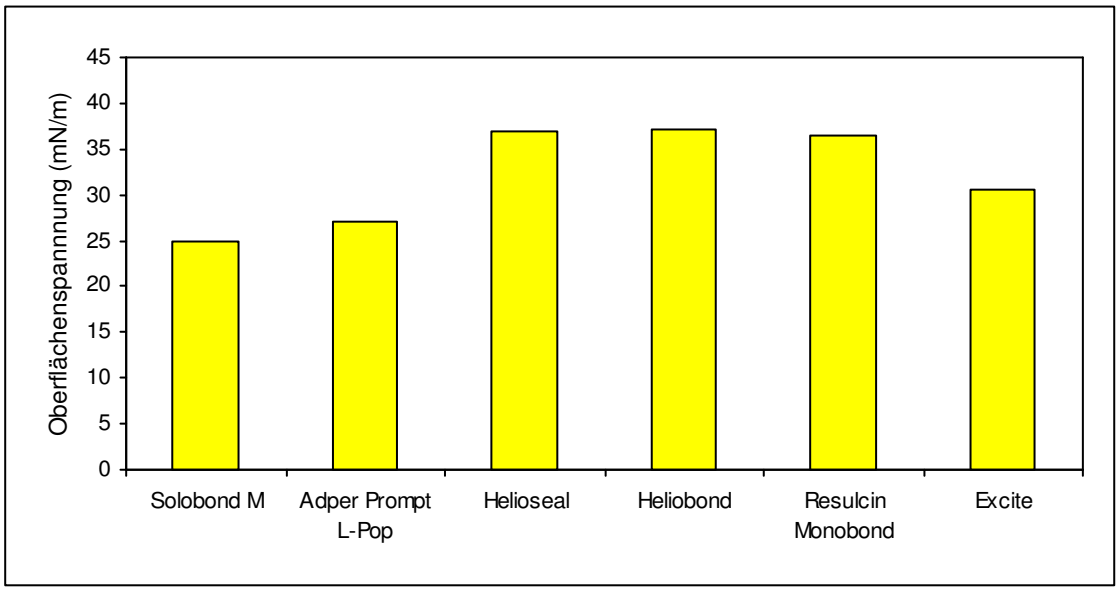


Abb. 11: Oberflächenspannung der kommerziell erhältlichen Kunststoffe

Tab. 4: Zusammensetzung und gemessene Ergebnisse der experimentellen Kunststoffe

Nr.	BisGMA	TEGDMA	HEMA	UDMA	Ethanol	Kontaktwinkel θ		Viskosität η	Oberflächen Spannung γ	PK	Konsistenz nach Lichthärten
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(°)	(cos)	(mPa s)	(mN/m)	(cm/s)	
1	100					*	*	*	*	*	hart
2	90				10	54.2 (2.5)	0.58	6637.0 (1.2)	40.6 (0.1)	0.2	hart
3	80				20	47.8 (0.9)	0.67	750.3 (2.3)	34.7 (0.1)	1.6	hart
4		100				7.0 (0.4)	0.99	8.4 (0.0)	34.7 (0.0)	204.1	hart
5		90			10	3.7 (0.1)	1.00	5.8 (0.0)	31.5 (0.0)	273.1	hart
6		80			20	3.2 (0.1)	1.00	3.6 (0.0)	28.0 (0.0)	390.7	hart
7			100			11.0 (0.6)	0.98	5.2 (0.0)	34.6 (0.0)	326.8	hart
8			90		10	7.5 (0.5)	0.99	4.0 (0.0)	32.1 (0.0)	393.8	zähflüssig
9			80		20	4.2 (0.4)	1.00	3.2 (0.0)	30.2 (0.0)	474.9	flüssig
10				100		44.9 (3.2)	0.71	*	*	*	hart
11				90	10	33.6 (0.6)	0.83	412.0 (9.7)	35.4 (0.0)	3.6	hart
12				80	20	32.5 (1.0)	0.84	84.5 (0.0)	33.3 (0.0)	16.6	hart
13	75	25				30.5 (1.2)	0.86	3345.7 (4.0)	38.4 (0.0)	0.5	hart
14	67.5	22.5			10	23.8 (0.8)	0.91	272.2 (0.3)	35.5 (0.0)	6.0	hart
15	60	20			20	17.0 (0.5)	0.96	59.0 (0.0)	30.1 (0.1)	24.4	hart
16	50	50				26.1 (2.9)	0.90	186.4 (0.1)	36.5 (0.0)	8.8	hart
17	45	45			10	20.8 (1.6)	0.93	31.4 (0.0)	33.2 (0.0)	49.4	hart
18	40	40			20	10.1 (0.1)	0.98	16.4 (0.0)	30.3 (0.0)	91.1	hart
19	25	75				16.9 (0.9)	0.96	26.9 (0.0)	35.5 (0.0)	63.3	hart
20	22.5	67.5			10	5.1 (0.7)	1.00	12.7 (0.0)	33.0 (0.0)	129.3	hart
21	20	60			20	5.0 (0.9)	1.00	7.8 (0.0)	29.1 (0.0)	185.4	hart
22	75		25			33.2 (1.2)	0.84	2344.1 (2.4)	38.3 (0.0)	0.7	hart
23	67.5		22.5		10	29.7 (1.1)	0.87	243.5 (0.2)	34.9 (0.0)	6.2	hart
24	60		20		20	28.6 (2.2)	0.88	60.8 (0.2)	30.5 (0.0)	22.1	hart
25	50		50			14.4 (0.2)	0.97	52.4 (0.2)	36.3 (0.0)	33.6	hart
26	45		45		10	12.4 (0.8)	0.98	37.2 (0.0)	33.3 (0.0)	43.6	hart
27	40		40		20	5.5 (0.8)	1.00	17.7 (0.0)	30.8 (0.0)	86.7	hart
28	25		75			14.4 (1.9)	0.97	18.5 (0.0)	35.4 (0.0)	92.7	hart
29	22.5		67.5		10	8.9 (1.0)	1.00	10.9 (0.0)	32.5 (0.0)	149.3	hart
30	20		60		20	5.1 (0.3)	1.00	7.0 (0.0)	30.4 (0.0)	216.5	gummiartig
31	75			25		53.9 (2.2)	0.59	*	*	*	hart
32	67.5			22.5	10	49.1 (3.0)	0.65	1919.8 (26.4)	38.7 (0.0)	0.7	hart
33	60			20	20	44.7 (0.7)	0.71	238.1 (0.2)	30.8 (0.0)	4.6	hart

Die mit * gekennzeichneten Messungen waren aufgrund zu hoher Viskosität der Proben nicht möglich.

Fortsetzung Tab. 4: Zusammensetzung und gemessene Ergebnisse der experimentellen Kunststoffe

Nr.	BisGMA	TEGDMA	HEMA	UDMA	Ethanol	Kontaktwinkel θ		Viskosität η	Oberflächen Spannung γ	PK	Konsistenz nach Lichthärten
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(°)	(cos)	(mPa s)	(mN/m)	(cm/s)	
34	50			50		52.2 (3.4)	0.61	*	*	*	hart
35	45			45	10	41.3 (1.0)	0.75	1350.4 (2.4)	36.9 (0.1)	1.0	hart
36	40			40	20	38.9 (0.2)	0.78	156.3 (0.2)	30.6 (0.0)	7.6	hart
37	25			75		48.0 (3.0)	0.67	*	*	*	hart
38	22.5			67.5	10	39.1 (1.3)	0.78	737.3 (0.7)	35.8 (0.0)	1.9	hart
39	20			60	20	35.6 (5.6)	0.81	123.8 (0.1)	30.8 (0.0)	10.1	hart
40		75	25			7.5 (0.1)	0.99	7.2 (0.0)	34.5 (0.0)	237.9	hart
41		67.5	22.5		10	4.8 (1.0)	1.00	4.9 (0.0)	32.3 (0.0)	332.1	hart
42		60	20		20	3.6 (0.9)	1.00	3.4 (0.0)	30.0 (0.0)	433.0	hart
43		50	50			8.3 (0.5)	0.99	6.6 (0.0)	34.6 (0.0)	259.6	hart
44		45	45		10	4.9 (0.6)	1.00	4.4 (0.0)	32.0 (0.0)	363.8	hart
45		40	40		20	4.1 (0.9)	1.00	3.5 (0.0)	30.0 (0.0)	429.9	gummiartig
46		25	75			9.1 (0.9)	0.99	6.1 (0.0)	34.6 (0.0)	277.6	hart
47		22.5	67.5		10	7.1 (0.7)	0.99	4.2 (0.0)	32.2 (0.0)	382.4	hart
48		20	60		20	4.1 (0.2)	1.00	3.3 (0.0)	30.0 (0.0)	456.5	biegsam
49		25		75		33.3 (1.2)	0.84	603.3 (2.0)	34.9 (0.0)	2.4	hart
50		22.5		67.5	10	28.5 (1.1)	0.88	83.4 (0.4)	33.6 (0.0)	17.7	hart
51		20		60	20	19.8 (0.7)	0.94	29.5 (0.1)	29.8 (0.1)	47.5	hart
52		50		50		27.0 (1.6)	0.89	80.9 (5.9)	35.2 (0.3)	19.4	hart
53		45		45	10	11.4 (0.7)	0.98	25.5 (0.1)	32.3 (0.0)	62.0	hart
54		40		40	20	6.1 (0.5)	0.99	13.0 (0.0)	29.4 (0.0)	112.5	hart
55		75		25		9.2 (9.2)	0.99	21.4 (0.0)	35.2 (0.0)	81.0	hart
56		67.5		22.5	10	7.8 (0.5)	1.00	9.3 (0.1)	31.8 (0.0)	171.0	hart
57		60		20	20	5.9 (1.2)	0.99	6.9 (0.0)	29.2 (0.0)	211.6	hart
58			25	75		32.3 (1.5)	0.84	357.4 (0.2)	36.5 (0.0)	4.3	hart
59			22.5	67.5	10	11.7 (0.4)	0.98	71.7 (0.1)	33.2 (0.0)	22.7	hart
60			20	60	20	9.0 (1.4)	0.99	33.6 (0.0)	30.6 (0.0)	45.0	hart
61			50	50		12.1 (1.2)	0.98	52.5 (0.0)	36.0 (0.0)	33.5	hart
62			45	45	10	10.3 (1.5)	0.98	20.3 (0.0)	32.6 (0.0)	79.1	hart
63			40	40	20	4.3 (0.3)	1.00	10.8 (0.0)	30.2 (0.0)	139.9	gummiartig
64			75	25		11.3 (1.2)	0.98	12.9 (0.0)	35.2 (0.1)	134.3	hart
65			67.5	22.5	10	8.1 (1.0)	0.99	9.1 (0.0)	32.5 (0.0)	177.9	hart
66			60	20	20	4.4 (0.1)	1.00	6.3 (0.0)	30.4 (0.0)	239.5	gummiartig

Die mit * gekennzeichneten Messungen waren aufgrund zu hoher Viskosität der Proben nicht möglich.

5.2. Kontaktwinkel

Die gemessenen Kontaktwinkel von Wasser auf humanen Schmelzproben (51,0° ± 0,4°) zeigten eine große Übereinstimmung mit den Kontaktwinkeln auf bovinen Schmelzproben (52,3° ± 0,1°). Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung ließen sowohl große Unterschiede zwischen den verschiedenen konventionellen Kunststoffen als auch zwischen den experimentell hergestellten erkennen. Den geringsten Wert der konventionellen Kunststoffe zeigte Solobond M mit 2,8° ± 0,3°. Den höchsten Wert zeigte Adper Prompt L-Pop mit 24,0° ± 0,2°. Bei den vier anderen Kunststoffen zeigten drei von ihnen untereinander nur geringe Unterschiede (Helioseal 16,4° ± 0,1°, Heliobond 18,5° ± 0,2°, Resulcin Monobond 16,1° ± 0,3° und Excite 9,9° ± 0,2°) (Abb. 12).

Bei den experimentellen Kunststoffen zeigten sich die höchsten Werte für die Mischung aus 90 % BisGMA und 10 % Ethanol sowie für die Zusammensetzung aus 75 % BisGMA und 25 % UDMA. Die niedrigsten Werte zeigten Mischungen aus 80 % TEGDMA und 20 % Ethanol sowie 60 % TEGDMA, 20 % HEMA und 20 % Ethanol (Tab. 4).

Tendenziell hatten steigende Anteile an TEGDMA in den Proben niedrigere Kontaktwinkel zur Folge. Mit steigendem Anteil an BisGMA wurde der Kontaktwinkel größer (Tab. 4).

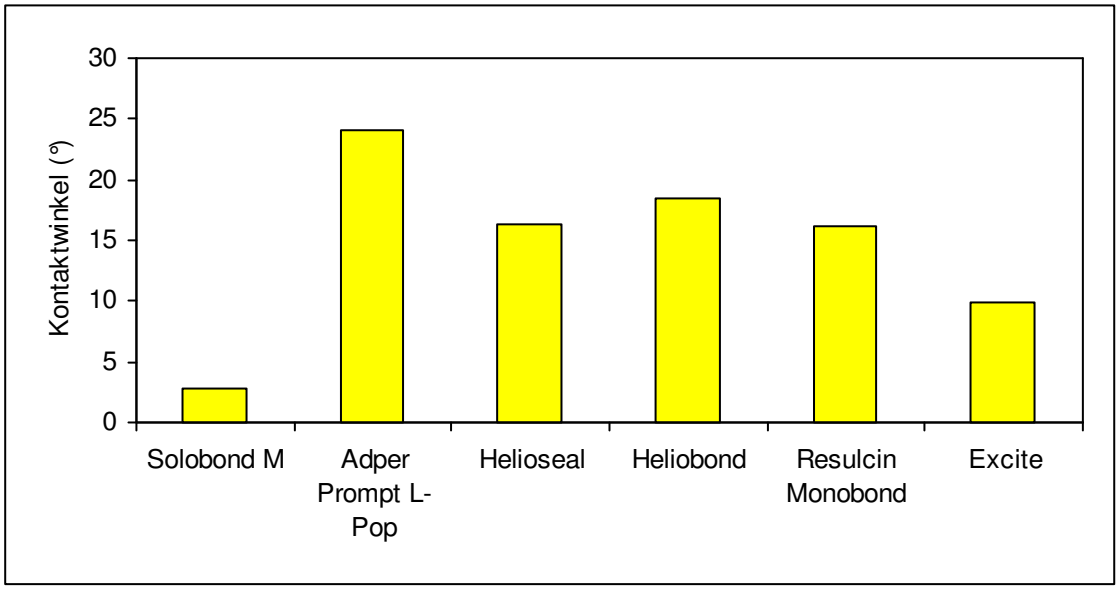


Abb. 12: Kontaktwinkel der kommerziell erhältlichen Kunststoffe

5.3. Viskosität

Bei der Bestimmung der Viskosität ergaben die Messungen der kommerziell erhältlichen Produkte den niedrigsten Wert für Solobond M (4,5 mPa·s ± 0,0) und höchste Werte für Helioseal (438,6 mPa·s ± 4,4) und Heliobond (404,3 mPa·s ± 1,5). Mittlere Werte fanden sich für Resulcin Monobond (225,5 mPa·s ± 0,5), Adper Prompt L-Pop (86,0 mPa·s ± 1,7) und Excite (48,0 mPa·s ± 0,1). Lösungsmittelhaltige Materialien (Solobond M: Azeton, Excite: Ethanol, Adper Prompt L-Pop: Wasser), zeigten niedrigere Werte als die lösungsmittelfreien Kunststoffe (Abb. 13).

Bei den experimentell hergestellten Kunststoffen konnten für fünf Proben mit hohem BisGMA- und UDMA-Gehalt keine Messungen erhoben werden, da sie zu viskös für die gewählte Versuchsanordnung waren. Die anderen 61 Mixturen zeigten eine Bandbreite von 3,2 bis 6637,0 mPa·s. Hierbei waren die kleinsten Werte für die Kombinationen aus TEGDMA und HEMA zu finden. Die höchsten Viskositäten fanden sich für Monomerkombinationen aus BisGMA und UDMA. Hier wurden Werte zwischen 123,8 ± 0,1 mPa·s und 1919,8 ± 26,4 mPa·s ermittelt. Die Viskosität stieg mit zunehmendem Anteil an BisGMA und UDMA und sank mit zunehmendem Anteil an HEMA und TEGDMA (Tab. 4).

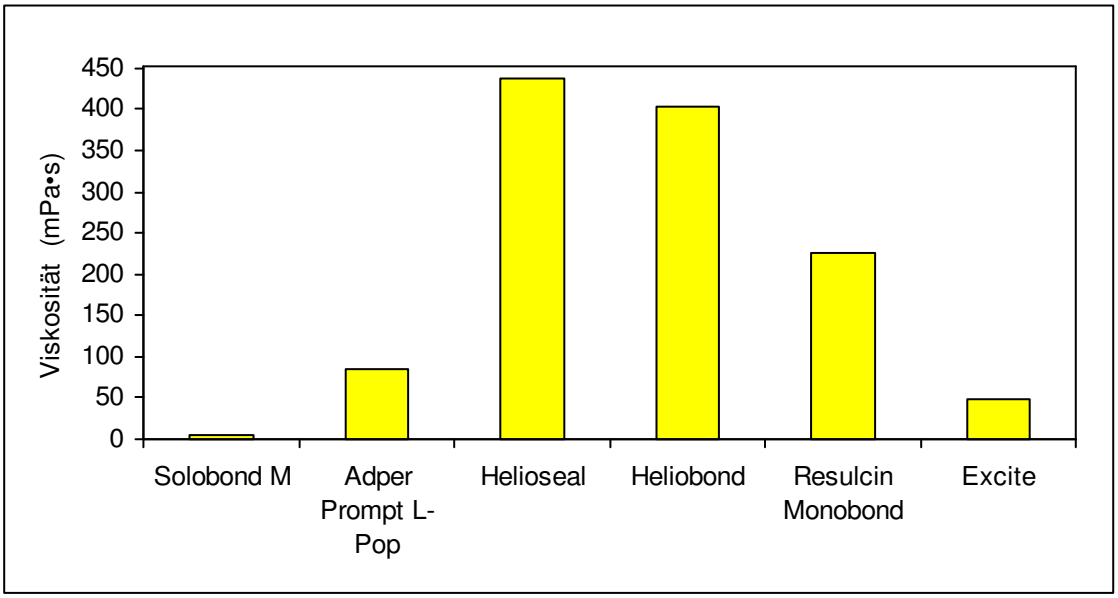


Abb. 13: Viskositäten der kommerziell erhältlichen Kunststoffe

5.4. Penetrationskoeffizienten

Abbildung 14 zeigt die errechneten Penetrationskoeffizienten für die Haftvermittler und den Fissurenversiegler. Die niedrigsten Penetrationskoeffizienten zeigten Helioseal (4,0 cm/s) und Heliobond (4,3 cm/s), der höchste ergab sich für Solobond M (278,9 cm/s). Mittlere Werte zeigten Resulcin Monobond mit 7,8 cm/s, Adper Prompt L-Pop mit 14,3 cm/s und Excite mit 31,3 cm/s. Die höchsten Penetrationskoeffizienten wurden für die lösungsmittelhaltigen Produkte ermittelt (Abb. 14).

Die Penetrationskoeffizienten der Monomere nahmen in folgender Reihenfolge ab: HEMA > TEGDMA > UDMA > BisGMA. Die experimentellen Monomerkombinationen zeigten Penetrationskoeffizienten zwischen 0,2 cm/s (90 % BisGMA und 10 % Ethanol) und 474,9 cm/s (80 % HEMA und 20 % Ethanol). Kombinationen aus TEGDMA und HEMA wiesen hohe Penetrationskoeffizienten auf, während für Monomerkombinationen aus BisGMA und UDMA niedrige Koeffizienten ermittelt wurden (Abb. 15-20, Tab. 4). Die höchsten Penetrationskoeffizienten wurden für Monomergemische gefunden, die TEGDMA, HEMA und 20 % Ethanol enthielten.

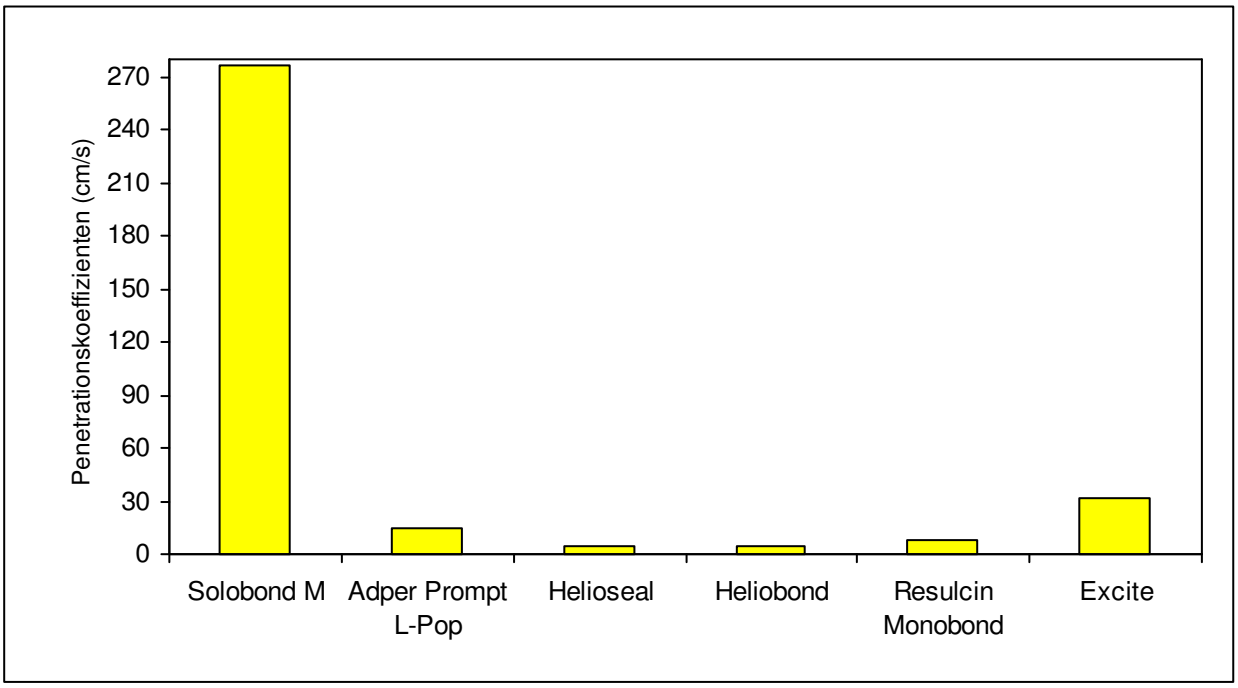


Abb. 14: Penetrationskoeffizienten der konventionellen Bondings und des Fissurenversieglers

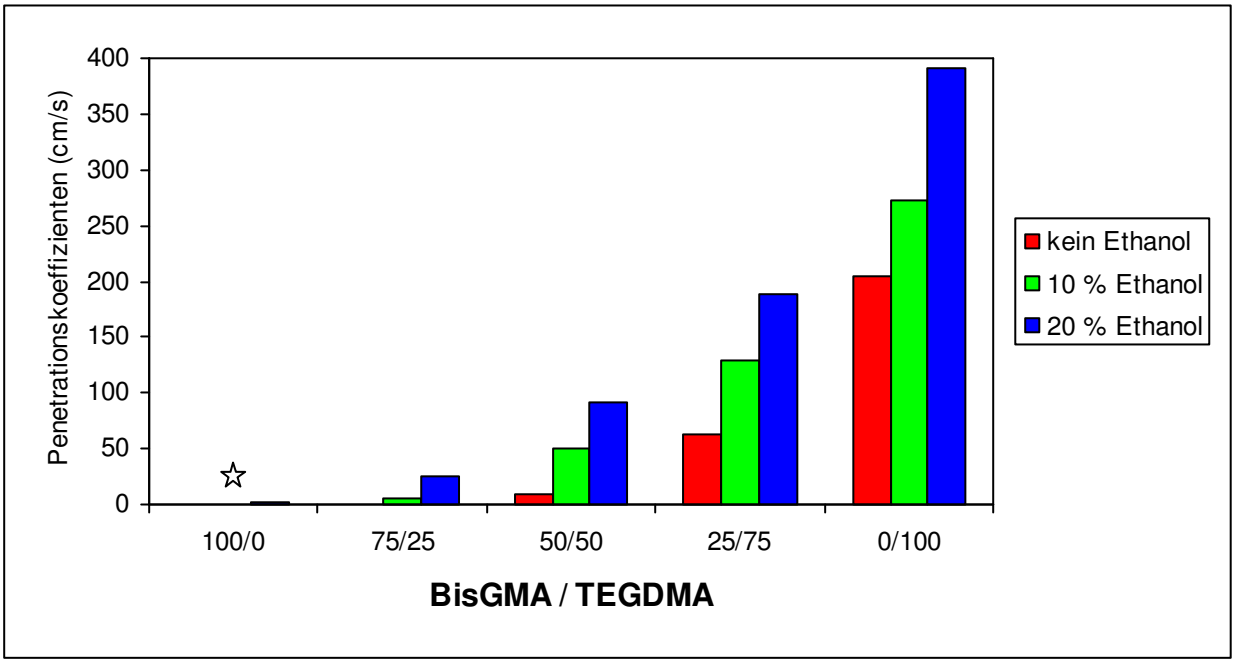


Abb. 15: Penetrationskoeffizienten der experimentellen Kunststoffe aus den Monomeren BisGMA und TEGDMA .

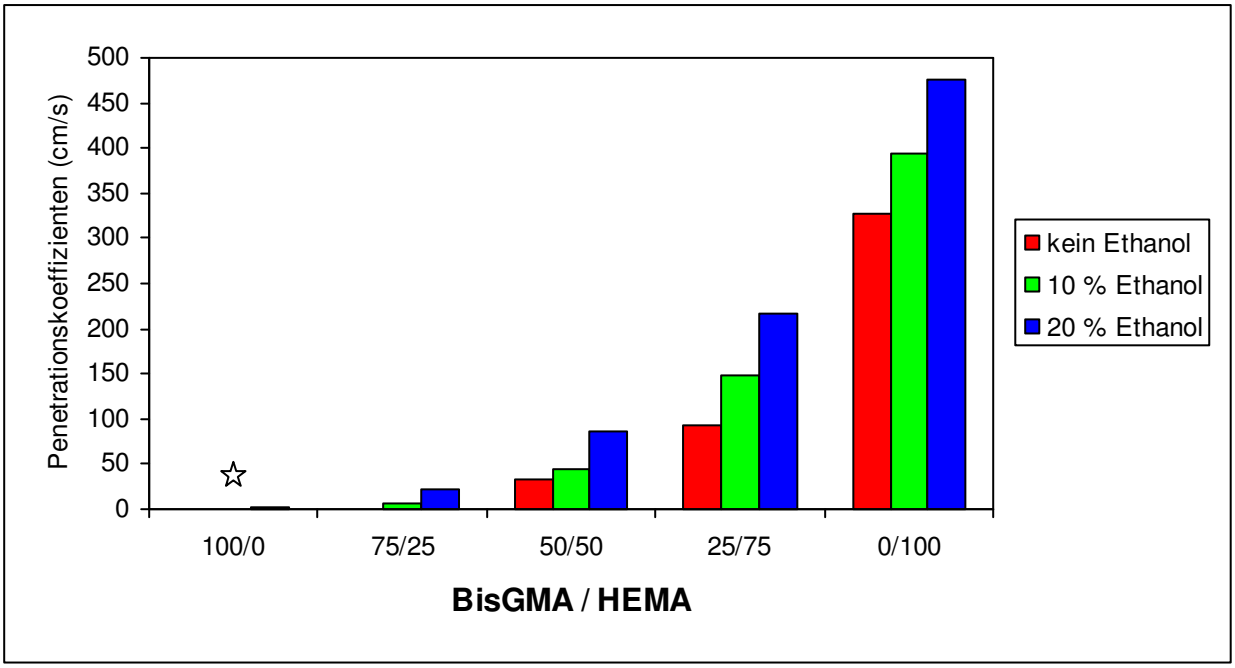


Abb. 16: Penetrationskoeffizienten der experimentellen Kunststoffe aus den Monomeren BisGMA und HEMA

☆ nicht messbar

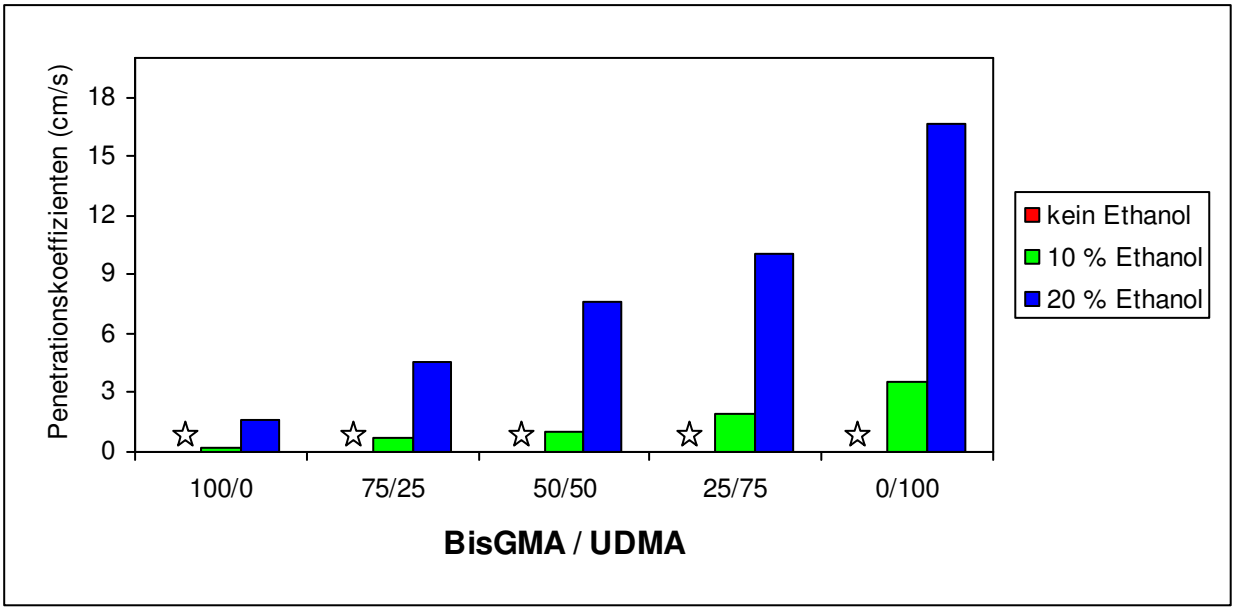


Abb. 17: Penetrationskoeffizienten der experimentellen Kunststoffe aus den Monomeren BisGMA und UDMA

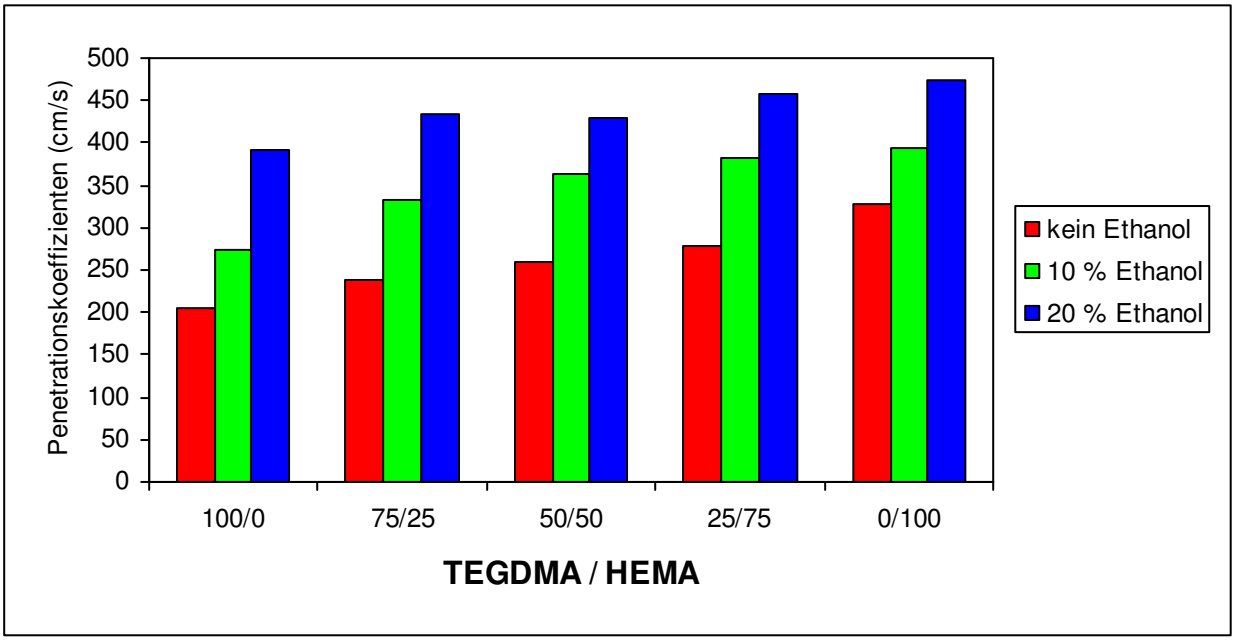


Abb. 18: Penetrationskoeffizienten der experimentellen Kunststoffe aus den Monomeren TEGDMA und HEMA

☆ nicht messbar

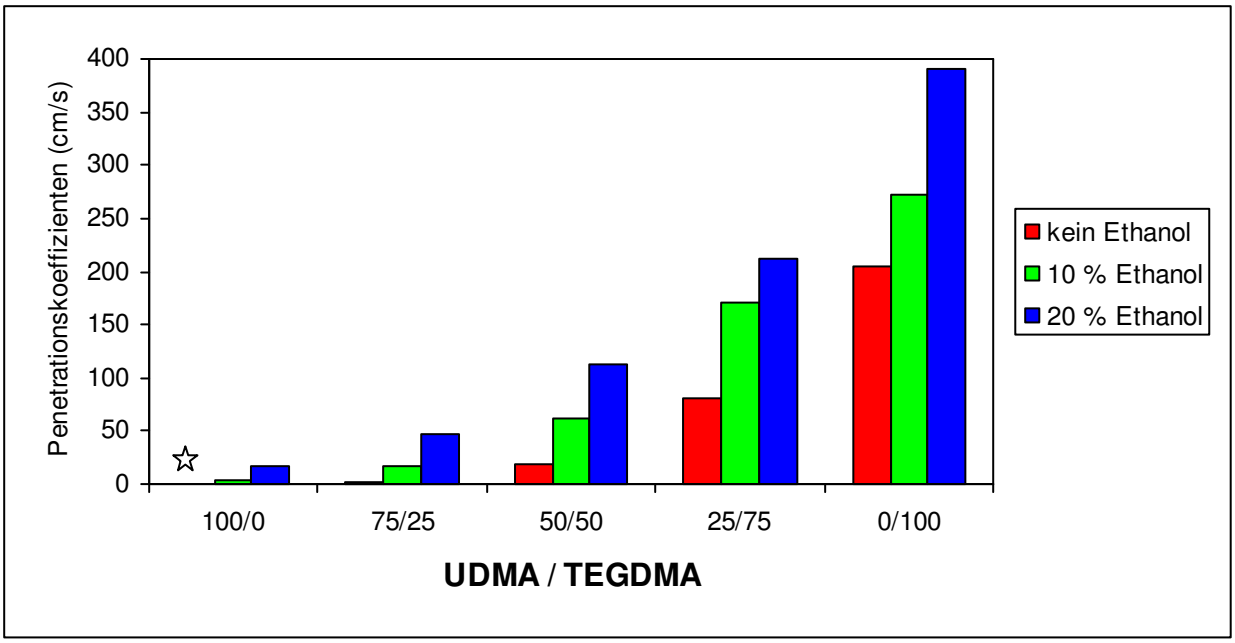


Abb. 19: Penetrationskoeffizienten der experimentellen Kunststoffe aus den Monomeren UDMA und TEGDMA

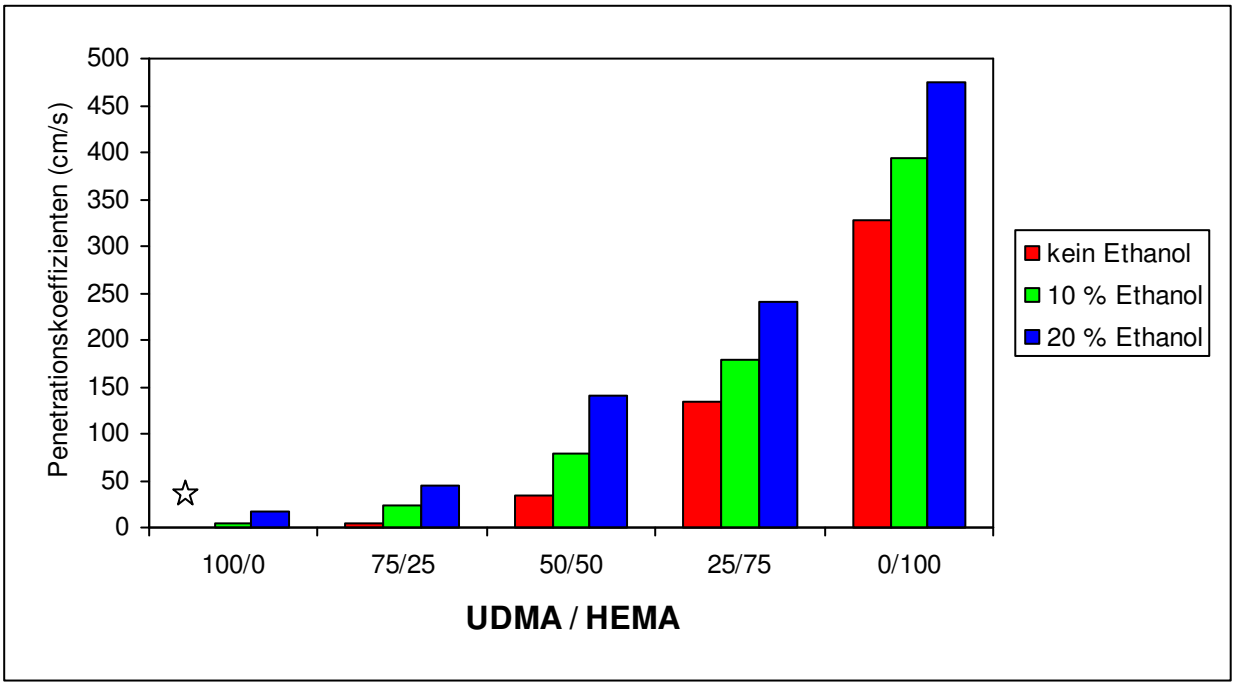


Abb. 20: Penetrationskoeffizienten der experimentellen Kunststoffe aus den Monomeren UDMA und HEMA

☆ nicht messbar

5.4.1. Einfluss von Ethanol auf den Penetrationskoeffizienten

Mit steigendem Anteil von Ethanol an den experimentellen Kunststoffen wurden im Vergleich zu den entsprechenden Monomerkombinationen, die kein Lösungsmittel enthielten, geringere Werte für Oberflächenspannung, Kontaktwinkel und Viskosität gemessen. Da die Unterschiede bei der Oberflächenspannung wesentlich geringer waren, als die Unterschiede bei Kontaktwinkel und Viskosität, führte der Zusatz von Ethanol jeweils zu einer Steigung des Penetrationskoeffizienten (Abb. 15-20).

5.5. Festigkeit der experimentellen Kunststoffe nach dem Lichthärten

59 der insgesamt 66 experimentellen Kunststoffe konnten durch Licht vollständig ausgehärtet werden. Sieben Monomerkombinationen zeigten auch nach 60 s Bestrahlung mit blauem Licht keine vollständige Aushärtung. Diese Kunststoffe enthielten alle das Monomer HEMA. Sechs davon waren zusätzlich mit Ethanol versetzt (Tab. 4).

6 DISKUSSION

6.1. Diskussion von Material und Methoden

In der vorliegenden Studie wurden fünf konventionelle Haftvermittler, ein Fissurenversiegler sowie 66 experimentelle Kunststoffe auf ihre physikalischen Eigenschaften, welche die Penetration in kariösen Schmelz bestimmen, untersucht. Zu diesem Ziel wurden die Oberflächenspannung, die Viskosität und der Kontaktwinkel der jeweiligen Proben ermittelt, um über diese Werte die Penetrationskoeffizienten der Materialien zu berechnen.

6.1.1. Modell vom System offener Kapillaren

Schmelzkaries ist ein poröser Festkörper, und weist je nach Zone ein Porenvolumen von 1-25 % auf (Hellwig et al. 2003). Die Poren stellen eine Art Netzwerk dar und stehen miteinander in Verbindung. Der Läsionskörper kann vereinfachend mit einem lose gepackten pulverartigen Festkörper verglichen werden. Die Penetration von lichthärtenden Kunststoffen in Schmelzkaries kann daher als Penetration einer Flüssigkeit durch ein solches lose gepacktes, nicht komprimiertes poröses Gebilde beschrieben werden. Dieses lässt sich vereinfachend als ein Bündel paralleler offener Kapillaren mit gleichem Radius betrachten. Die Penetration von Flüssigkeiten in derart poröse Festkörper wird durch die Washburn-Gleichung (Gl. 7) beschrieben (Buckton 1995). Die Oberflächenspannung und die Viskosität der Flüssigkeit, der Kontaktwinkel sowie der Kapillarradius sind dabei die Parameter, mit deren Hilfe die pro Zeit zurückgelegte Penetrationsstrecke der Flüssigkeit ermittelt werden kann. In der vorliegenden Studie wurde die Schmelzkaries daher vereinfachend als ein solches System offener Kapillaren betrachtet, in dem die Penetration des Infiltrationskunststoffes durch Kapillarkräfte angetrieben wird.

Allerdings ist davon auszugehen, dass das Kapillarsystem einer Schmelzläsion komplexer strukturiert ist. Die Kapillaren sind zur Schmelzoberfläche hin offen, setzen sich aber im Innern in Richtung Dentin fort und sind zum gesunden Schmelz oder zum Dentin nicht geöffnet. Somit könnte während der Penetration des Kunststoffes Luft in den „Kapillaren“ eingeschlossen werden, die eventuell nicht entweichen kann. Da der Luftdruck dem Penetrationsdruck entgegenwirkt, könnte die Penetration durch die eingeschlossene Luft behindert werden (Asmussen 1977). Ein komplettes Auffüllen der

Läsion könnte dadurch verhindert werden. Bei Flüssigkeiten mit hoher Oberflächenspannung ist ein Entweichen der Luft unwahrscheinlicher, da damit eine Expansion der Flüssigkeit-Gas-Grenze verbunden und ein gravierender Anstieg an Energie im System die Folge wäre. Bei Flüssigkeiten mit geringer Oberflächenspannung ist ein Entweichen der Luft daher eher zu erwarten, da dabei der Energieanstieg wesentlich geringer ist.

Da die verschiedenen Zonen der Schmelzkaries unterschiedliche Porenvolumina aufweisen (Klimm 1997), kann auch der angenommene Kapillardurchmesser nicht als konstant betrachtet werden. Dadurch könnte ebenfalls das Penetrationsverhalten beeinflusst werden, welches vom Radius der Kapillare abhängt (Buckton 1995). Die Penetrationsgeschwindigkeit kann daher in verschiedenen Tiefen der Läsion von der vorhergesagten mittleren Geschwindigkeit differieren. Zudem können Remineralisation und Einlagerung von organischem Material die Porosität in white-spot-Läsionen reduzieren (Davila et al. 1975). Dadurch können initiale Läsionen Unregelmäßigkeiten und Verdichtungen der Struktur aufweisen, die trotz eines hohen Penetrations-koeffizienten zu verminderten Penetrationstiefen führen.

Diese Differenzen zum vereinfachten Modell der offenen Kapillaren könnten *in vivo* zu abweichenden Penetrationseigenschaften als theoretisch vorhergesagt führen. Jedoch ist anzunehmen, dass ein Kunststoff mit einem hohen Penetrationskoeffizienten auch in dem komplizierter strukturierten Kapillarsystem des Schmelzes besser penetriert, als ein Kunststoff mit einem niedrigen Penetrationskoeffizienten. In einer kürzlich veröffentlichten Studie wurde die Infiltration von künstlich hergestellten Kariesläsionen mit experimentellen Kunststoffen untersucht. Dabei konnte eine gute lineare Korrelation zwischen der Penetrationstiefe der Kunststoffe in die Läsion und der Quadratwurzel aus dem Produkt aus dem Penetrationskoeffizienten (*PK*) und der Penetrationszeit (*t*) beobachtet werden ($\sqrt{PK \cdot t}$)(Paris et al. 2007). Die Ergebnisse zeigten, dass trotz des vermeintlichen Widerspruchs des vereinfachten Modells zur tatsächlichen Schmelzstruktur die Washburn-Gleichung geeignet ist, um die Penetration eines Kunststoffes in eine Schmelzkaries vorherzusagen.

6.1.2. Herstellung der experimentellen Kunststoffe

Als Ausgangsstoffe für die experimentell hergestellten Kunststoffe wurden die Monomere BisGMA, TEGDMA, HEMA und UDMA verwendet. Diese Stoffe sind häufig verwendete Grundbestandteile vieler konventioneller Adhäsive und Fissurenversiegler. Es wurden jeweils zwei Monomere in unterschiedlichen Verhältnissen gemischt. Um den Einfluss eines Lösungsmittels auf die gemessenen Parameter zu evaluieren, wurde den Kunststoffen jeweils 0 %, 10 % und 20 % Ethanol beigemengt. Ethanol ist ein häufig in Dentinadhäsiven verwendetes Lösungsmittel.
Die Monomerkombinationen wurden mit einem Stabilisator (BHT) versetzt, um die Haltbarkeit der Proben über die Versuchsdauer zu steigern und zu gewährleisten, dass die Mixturen während der Lagerung nicht autopolymerisierten. Die Proben wurden in dunkel eingefärbten, luftdicht verschlossenen Glasgefäßen bei 4 °C gelagert, um die experimentellen Kunststoffe vor Temperatur-, Licht- oder Lufteinflüssen zu schützen. Dadurch sollte ebenfalls eine frühzeitige Polymerisation vor der Versuchsdurchführung verhindert werden. Die Proben wurden bei der Herstellung mit einem Magnetrührer homogenisiert. Dieser Vorgang wurde vor den jeweiligen Messreihen wiederholt, damit sich alle Bestandteile, die sich eventuell während der Lagerung voneinander getrennt oder abgesetzt hatten, wieder durchmischt wurden und die Homogenität der Proben sichergestellt war.

6.1.3. Messung der Oberflächenspannung

Zur Messung der Oberflächenspannung (OFS) wurde in dieser Studie die Ringmessmethode gewählt. Die OFS ist als statische Messgröße definiert. Somit ist es sinnvoll für absolute Bestimmungen der OFS eine statische Methode zu verwenden, da diese nur auf die Oberflächenspannung selbst hinzielt (Isenberg 1978). Bei dynamischen Messmethoden, wie dem Tropfenvolumen-Tensiometer, beeinflusst die Viskosität die Messung, so dass die Oberflächenspannung nicht als unabhängige, absolute Größe gemessen werden kann. Die Ringmethode liefert sehr exakte Werte und ist nicht wie die Messung der Steighöhe in Kapillaren vom Anwender abhängig. Bei letzterer ist schon das Ablesen subjektiv beeinflusst und kann zu Fehlern führen. Ein weiterer Vorteil der Ringmethode ist, dass diese auch bei schwierigen

Benetzungsverhältnissen gut funktioniert und relativ exakte Werte liefert (Isenberg 1978).

6.1.4. Kontaktwinkelmessung

Für die Kontaktwinkelmessung wurden Schmelzproben aus bovinen Schneidezähnen hergestellt. Im Vergleich zu menschlichen Zähnen sind diese wesentlich einfacher in den erforderlichen Mengen erhältlich und weisen eine relativ große und flache Oberfläche auf (Mellberg 1992). Sie eignen sich daher besonders gut für experimentelle Zwecke. Humane Schmelzproben weisen hingegen nur sehr kleine Areale von glatten Schmelzoberflächen auf, die für die Kontaktwinkelmessung mit den gegebenen Materialien und Geräten nicht geeignet sind. Die großen bovinen Schmelzproben ließen es zu, den Tropfen bei der Messung vollständig auf dem Schmelzareal zu platzieren, ohne dass es zu einer Ausbreitung auf den Kunststoff kam, in den die Proben eingebettet waren. So war es möglich, auch die Kontaktwinkel von gut benetzenden Kunststoffen, die sich schnell über die Oberfläche ausbreiten, zu messen.
Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung besteht eine sehr gute Kompatibilität zwischen humanem und bovinem Schmelz (Esser 1998). Es bestehen jedoch einige strukturelle Unterschiede in der Prismengröße, interprismatischer Substanz sowie dem Hunter-Schreger-Muster (Whittaker et al. 1983). Zudem ist boviner Schmelz poröser (Featherstone et al. 1981; Edmunds et al. 1988).
Vorversuche mit Wassertropfen auf humanen und bovinen Schmelzproben ergaben jedoch annähernd gleiche Werte für die Kontaktwinkel (humaner Schmelz 51 °, boviner Schmelz 52 °). Diese Ergebnisse unterstützen die Annahme, dass die auf bovinem Schmelz gemessenen Werte relativ gut auf humanen Schmelz übertragbar sind.
Die Schmelzproben wurden parallelisiert und poliert, um einheitliche Oberflächen zu schaffen. Unebenheiten in der Oberfläche und strukturelle Unterschiede konnten somit ausgeglichen werden. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten, wurden ausschließlich gesunde Schmelzoberflächen verwendet, da die Messung auf porösen Oberflächen, wie sie bei initialen Läsionen vorzufinden sind, sehr schwierig ist (Buckton, 1995) und zu Unterschieden des Kontaktwinkels führen.
Bis zur Durchführung der Versuche wurden die Schmelzproben in destilliertem Wasser gelagert, um einer Austrocknung des Schmelzes vorzubeugen. Da die

Kontaktwinkelmessung anfällig auf kleinste Verschmutzungen reagiert (Fraunhofer IGB, 2001), wurden die Proben vor der Messung mit Ethanol gereinigt. Somit konnten Verunreinigungen der Oberfläche (zum Beispiel durch Fett oder Staub) beseitigt werden.

Die Messung der Kontaktwinkel erfolgte mit einem computergestützten Tropfenkonturanalyse-System und der Methode des liegenden Tropfens. Für die vorliegende Studie wurde dieses statische Verfahren gewählt, da hiermit die am besten reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden konnten. Der Fortschreitwinkel eines dynamischen Kontaktwinkels wäre aufgrund der begrenzten Größe der Schmelzproben nicht messbar gewesen. Ein weiterer Vorteil der Messung statischer Kontaktwinkel besteht darin, dass die Spritzennadel während der Messung nicht im Tropfen bleibt und dadurch die Verzerrung des Tropfens verhindert wird. Dies ist besonders bei kleinen Tropfen, wie sie in der vorliegenden Studie verwendet wurden, von Bedeutung. Ein Nachteil der Methode des liegenden Tropfens ist, dass der statische Kontaktwinkel immer an derselben Stelle auf der Probe gemessen wird. Daher wird die Messung weitaus stärker von lokalen Unregelmäßigkeiten (Verschmutzung, inhomogene Oberfläche) beeinflusst als bei den dynamischen Verfahren, bei denen dieser Fehler über die Zeit ausgeglichen werden kann (Petrov 1996). Die computergestützte Erfassung der Kontaktwinkel hat gegenüber der manuellen Bestimmung den Vorteil, dass subjektive Faktoren ausgeschlossen werden und damit eine höhere Reproduzierbarkeit erreicht werden kann. Somit handelt es sich um ein sehr präzises Verfahren.

Für jeden Kunststoff wurden die Kontaktwinkel auf drei verschiedenen Schmelzproben gemessen. Durch die Standardisierung der Proben ergaben sich für die drei Messungen annähernd gleiche Werte. Die geringen Abweichungen sind durch minimale strukturelle Unterschiede der Schmelzoberflächen zu erklären, da der Kontaktwinkel nicht nur von den Eigenschaften der verwendeten Flüssigkeit, sondern auch von der Oberfläche des Festkörpers abhängig ist.

6.1.5. Viskositätsmessung

Die Viskositätsmessung mittels eines Kapillarviskosimeters ist eine sehr präzise Methode (Wilke et al. 1995). Da auch sie computergestützt ist, zeigt sie gegenüber der

Messung mit einem Kugelfallviskosimeter den Vorteil, dass subjektiv bedingte Ablesefehler ausgeschlossen werden können. Durch die Verwendung unterschiedlich großer Messkapillaren konnte in der vorliegenden Studie ein sehr großer Messbereich abgedeckt werden. Dennoch war für fünf Proben mit einem hohen Anteil an BisGMA und UDMA keine Messung möglich, da ihre Viskosität zu hoch war. Flüssigkeiten mit geringer Viskosität konnten ebenso untersucht werden, wie Proben von hoher Viskosität. Je nach Zähigkeit wurden entsprechende Kapillargrößen ausgewählt. Der weite Messbereich war ein Vorteil gegenüber der Gillmore-Methode, welche auf mechanischer Spannungsmessung beruht und ausschließlich für hoch- und höchstvisköse Materialien geeignet ist (Breitwieser 2006).

Das Kapillarviskosimeter bot die Möglichkeit, die kinematische oder dynamische Viskosität zu messen (Wilke et al. 1995). In der vorliegenden Untersuchung wurde die kinematische Viskosität bestimmt, da dieses Verfahren exakter und einfacher war. Die dynamische Viskosität wurde anschließend über die Dichte und die kinematische Viskosität der Flüssigkeit errechnet.

Als Nachteil des Kapillarviskosimeters ist zu nennen, dass die Auswahl der richtigen Kapillargröße für Proben mit mittlerer Viskosität schwierig war. Flüssigkeiten, die in kleinen Kapillaren gerade nicht mehr messbar waren, durchliefen die nächstgrößere Kapillare relativ schnell, was zu Ungenauigkeiten in den Ergebnissen geführt haben könnte.

6.1.6. Einfluss der Temperatur

Die drei in der vorliegenden Studie gemessenen Flüssigkeitseigenschaften „Oberflächenspannung“, „Kontaktwinkel“ und „Viskosität“ sind temperaturabhängig. Die Oberflächenspannung sinkt mit steigender Temperatur und beeinflusst den Kontaktwinkel (Young´sche Gleichung, Gl. 2). Auch die Viskosität nimmt mit steigender Temperatur ab. Somit hatte die Temperatur, bei der die Messungen durchgeführt wurden, einen entscheidenden Einfluss auf die Ergebnisse.

Die Kariesinfiltration findet *in vivo* unter der Anwendung von Kofferdam statt, um eine absolute Trockenlegung der zu therapierenden Schmelzoberfläche zu erreichen. In der vorliegenden Studie wurden die Messungen bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt, da diese bei angelegtem Kofferdam in der Mundhöhle angenommen

werden kann. Schon in vorherigen Studien wurde diese Temperatur gewählt (van Pelt et al. 1983, van de Rijke et al. 1989). In einer Studie wurde für den Fissurenversiegler Nuva Seal bei 37 °C ein 2,5fach höherer Penetrationskoeffizient als bei 25 °C ermittelt (Fan et al. 1975). Dieses war vor allem auf die verringerte Viskosität bei steigender Temperatur zurückzuführen. Diese Ergebnisse zeigen, dass es zu Änderungen der ermittelten Penetrationskoeffizienten kommen kann, wenn die tatsächliche Temperatur in der Mundhöhle von der angenommenen Temperatur abweicht. Die Infiltration der Läsion kann zum Beispiel bei niedrigeren Temperaturen, durch die damit verbundene erhöhte Viskosität und den erniedrigten Penetrationskoeffizienten, behindert werden. Höhere Temperaturen könnten dagegen zu einer besseren Penetration führen.

6.2. Diskussion der Ergebnisse

In der vorliegenden Studie wurden die Penetrationskoeffizienten verschiedener Kunststoffe ermittelt. Da der Penetrationskoeffizient von der Oberflächenspannung, dem Kontaktwinkel und der Viskosität abhängt, wurden diese drei physikalischen Größen mithilfe computergestützter Verfahren bestimmt.

Bereits in einer früheren Studie wurden die Oberflächenspannung, der Kontaktwinkel und die Viskosität von verschiedenen Monomerkombinationen (BisGMA und TEGDMA) sowie von Sealern zur Bestimmung der Penetrationskoeffizienten gemessen (Asmussen 1977). Da die Monomerzusammensetzungen anders gewählt wurden als in der vorliegenden Studie, sind die Werte nicht absolut miteinander vergleichbar. Trotzdem kann man bei sehr ähnlichen Monomerkombinationen relativ große Unterschiede feststellen, die wohl nicht nur allein auf die abweichende Zusammensetzung zurückzuführen sind. Während für die Oberflächenspannung sowie für die Kontaktwinkelmessung in der damaligen Studie (bei 23 °C) sehr ähnliche Werte wie in der vorliegenden (bei 25 °C) gefunden wurden, zeigten die Viskositäten deutliche Unterschiede. So wurden in der damaligen Studie wesentlich höhere Werte ermittelt als in der vorliegenden. Dies könnte durch die damals ungenauere Messmethode (Hake-Kugelfallviskosimeter) erklärt werden. Zudem sind auch die unterschiedlichen Temperaturen (23 °C und 25 °C), bei denen die Messungen in den beiden Studien vorgenommen wurden, ein Erklärungsansatz. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit

der Viskosität können die voneinander abweichenden Temperaturen zu unterschiedlichen Messwerten führen.

In einer anderen Studie wurde der Fissurenversiegler Helioseal untersucht (Lekka et al. 1989). Hierbei wurde mit 1,72 cm/s ein geringerer Penetrationskoeffizient als in der vorliegenden Studie (4 cm/s) gefunden. Die Abweichung kann auf die verschiedenen Messmethoden zurückgeführt werden. In der früheren Studie wurden für die Messungen Glaskapillaren verwendet, während in der vorliegenden Studie der Penetrationskoeffizient über die Oberflächenspannung, den Kontaktwinkel und die Viskosität ermittelt wurde. Da die zu untersuchenden Parameter von einem Kunststoff zu Glas anders sind als zu Schmelz, war es in der vorliegenden Studie möglich, genauere Werte zu ermitteln. Dennoch ist der Unterschied der Ergebnisse beider Studien in Relation zur Spannbreite der Ergebnisse gering, so dass von einer relativ guten Übereinstimmung der Ergebnisse ausgegangen werden kann.

Stellt man die Ergebnisse der vorliegenden Studie mit den Penetrationstiefen, die diese Materialien in einer vorangegangenen Studie (Meyer-Lueckel et al. 2005) zeigten, gegenüber, kann man mit Ausnahme der Produkte Solobond M und Adper Prompt L-Pop einen Zusammenhang zwischen Penetrationskoeffizienten und Penetrationstiefen feststellen. Die beiden genannten Materialien zeigten (verglichen mit ihren Penetrationskoeffizienten) zu geringe Penetrationstiefen. Ein möglicher Erklärungsansatz für diese abweichenden Ergebnisse ist, dass das sehr flüchtige Lösungsmittel Azeton, welches in Solobond M enthalten ist, während der Penetration verdunstet ist und somit die Penetrationsfähigkeit der Materialien herabgesetzt wurde. Die Verdunstung wurde während der Messungen in der vorliegenden Studie verhindert, indem die Versuche in einer mit dem Lösungsmittel gesättigten Atmosphäre durchgeführt wurden.

Die Ergebnisse für die experimentell hergestellten Kunststoffe dieser Studie zeigten, dass die höchsten Penetrationskoeffizienten für Monomerkombinationen mit hohen Anteilen an HEMA und TEGDMA gemessen wurden und diese mit dem Zusatz von Ethanol als Lösungsmittel noch steigerungsfähig waren. Die Penetrationskoeffizienten wurden vor allem von den Viskositäten der jeweiligen Bestandteile beeinflusst, da hier eine große Bandbreite der Ergebnisse ermittelt wurde und eine direkte Abhängigkeit zwischen dem Penetrationskoeffizienten und der Viskosität besteht. Die Oberflächenspannung und der Kontaktwinkel beeinflussen den Penetrations-koeffizienten weniger. Die Monomere BisGMA und UDMA wiesen hohe Viskositäten

auf, was mit ihren im Vergleich zu HEMA und TEGDMA großen Molekülen zu erklären ist. Hierdurch erhalten die Materialien eine hohe Festigkeit und Zähigkeit. Im Gegensatz dazu bestehen TEGDMA und HEMA aus kurzen, weniger komplexen Ketten, infolge dessen die beiden Monomere bei der Temperatur von 25 °C in einem wesentlich flüssigeren und damit niedrigvisköseren Zustand vorliegen.

Auch das Aushärten der Kunststoffe ist von der Struktur der Monomere abhängig. Die Proben, die nach Lichthärten nicht fest wurden, enthielten alle HEMA. Die mangelnde Festigkeit ist dadurch zu erklären, dass es sich bei HEMA um ein monofunktionelles Molekül handelt, während die anderen untersuchten Monomermoleküle bifunktionell sind. Das heißt, dass HEMA immer nur an ein einziges anderes Molekül anknüpfen kann, wodurch keine Vernetzungsmöglichkeiten bestehen, was in einem erhöhten Restmonomergehalt und weniger vernetzten Polymerketten resultiert.

Die Ergebnisse der vorliegenden Studie zeigten einen positiven Einfluss von Ethanol auf den Penetrationskoeffizienten. Zusätze von 10 % Ethanol steigerten das Penetrationsvermögen der Kunststoffe erheblich; Zusätze von 20 % Ethanol zu den Mixturen führten zum Teil zu mehr als doppelt so hohen Penetrationskoeffizienten im Vergleich zu entsprechenden Monomerkombinationen ohne Ethanol. Jedoch ist der Zusatz an Ethanol limitiert. Da es sich bei Ethanol um ein Lösungsmittel handelt, verdampft dieses mit der Zeit, wodurch sich das Volumen verringert und die Läsion nicht mehr vollständig mit Kunststoff ausgefüllt werden kann. Dies hat eine erhöhte Porosität des infiltrierten Gebildes zur Folge. Ein anderer limitierender Faktor besteht darin, dass Ethanol nicht zur Vernetzung der Monomere untereinander beiträgt, so dass mit deutlich steigendem Anteil an Ethanol die mechanische Festigkeit sinkt oder gar nicht zustande kommt. Der Kunststoff würde also nicht aushärten.

In weiteren Studien könnte untersucht werden, wie hoch der Anteil an Ethanol maximal sein kann, um noch eine Aushärtung zu gewährleisten. Hierbei sind jedoch auch die verschiedenen Anteile der Monomere von Bedeutung, da eine Kombination aus TEGDMA, HEMA und Ethanol schlechter aushärten wird, als beispielsweise die Kombination von BisGMA, TEGDMA und Ethanol. Ursächlich sind dafür die schon genannten strukturellen Eigenschaften der einzelnen Monomere, die eine Vernetzung untereinander ermöglichen. Weiterhin könnte untersucht werden, ob der Zusatz von Ethanol als Lösungsmittel vollkommen verzichtbar ist. Dadurch könnte die negative Beeinflussung der Infiltration durch das Ethanol (geringere Vernetzung des Kunststoffes

und erhöhter Volumenverlust durch Verflüchtigen des Lösungsmittels) ausgeschlossen werden.

Alle Versuche dieser Studie wurden mit computergestützten Methoden durchgeführt. Dadurch konnten sehr präzise Messungen vorgenommen und gleichzeitig subjektive Fehler minimiert werden. Die Standardabweichung der Ergebnisse war sehr gering, so dass bewusst auf eine statistische Auswertung verzichtet wurde.

Trotz dieser präzisen Messungen und reproduzierbaren Ergebnisse ist zu bedenken, dass die Versuche unter idealen Bedingungen durchgeführt wurden. So wurden die Oberflächen der Schmelzproben durch die Politur standardisiert und gründlich gereinigt, um jegliche Veränderungen der Ergebnisse durch Verschmutzung auszuschließen. *In vivo* ist dies jedoch kaum möglich.

Die Infiltration von initialen Läsionen in der Mundhöhle wird wahrscheinlich durch den Speichel beeinflusst. So könnten die dort enthaltenen Proteine zu anderen Oberflächeneigenschaften des Schmelzes führen und somit einen Einfluss auf den Kontaktwinkel und die Oberflächenspannung haben, wodurch eine Infiltration erschwert werden könnte. Die freie Oberflächenenergie wird durch das auf der Schmelzoberfläche vorhandene Pellikel herabgesetzt (van Pelt et al. 1983). Durch das Anätzen des Schmelzes wird das Pellikel jedoch größtenteils entfernt, so dass der Penetrationskoeffizient des aufgetragenen Kunststoffes dadurch unbeeinflusst bleibt. Es ist aber wahrscheinlich, dass die im Speichel enthaltenen Proteine auch in die Poren der Läsionen eindringen und dort die Infiltration erschweren können. Die Beeinflussung der Infiltration durch Kontamination von in der Mundhöhle vorhandenen Faktoren zeigt, dass auch die Vorbehandlung der Schmelzoberfläche durch Konditionierung und absolute Trockenlegung mittels Kofferdam wichtig ist, um die Kontamination möglichst gering zu halten und eine schnelle und vollständige Infiltration zu ermöglichen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die experimentellen Monomerkombinationen Penetrationskoeffizienten mit bis zu 15-facher Höhe gegenüber Excite haben. Daher ist zu vermuten, dass diese besser zur Infiltration von Initialläsionen geeignet sind, als herkömmliche auf dem Markt existierende Adhäsive, die für einen anderen Einsatzbereich hergestellt wurden.

In einer kürzlich veröffentlichten Studie konnte dieser Zusammenhang bestätigt werden. Die experimentellen Monomerkombinationen zeigten zum Teil bedeutend höhere Penetrationstiefen in Schmelzläsionen als Excite. Während vor allem TEGDMA-basierte

Kunststoffe den Läsionskörper vollständig penetrierten, erreichte Excite nur eine Penetration von bis zu 40 % der Läsionstiefe (Paris et al. 2007).
In einer früheren Studie wurde festgestellt, dass TEGDMA-basierte Komposite mit 10 % bzw. 20 % Ethanol neben hohen Penetrationskoeffizienten auch zufrieden stellende Härtegrade nach dem Lichthärten erreichten (Meyer-Lueckel et al. 2006). Diese Monomerkombinationen sind Erfolg versprechend und sehr effizient für die neue Methode der Infiltration von initialen Schmelzläsionen.

7 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Washburn-Gleichung beschreibt die Penetration von Flüssigkeiten in poröse Festkörper. Mittels der physikalischen Parameter der Kunststoffe (Oberflächenspannung, Kontaktwinkel zum Schmelz, Viskosität) können die Penetrationskoeffizienten potenzieller Infiltrationskunststoffe ermittelt werden.

Die experimentell hergestellten Infiltranten zeigten bis zu 15-fach höhere Penetrationskoeffizienten als die getesteten kommerziellen Kunststoffe. Von den getesteten experimentellen Kunststoffen scheinen vor allem Monomerkombinationen aus TEGDMA und HEMA aufgrund ihrer hohen Penetrationskoeffizienten für die Kariesinfiltration geeignet zu sein.

Das in der vorliegenden Studie verwendete Verfahren zur Ermittlung der Penetrationskoeffizienten ist durch die computergestützten Messungen sehr präzise und die Ergebnisse sind reproduzierbar. Zudem ist der experimentelle Aufbau verglichen mit In-vivo-Untersuchungen relativ einfach. Somit scheint das Verfahren geeignet zu sein, potenzielle Infiltrationskunststoffe auf ihre (theoretisch vorhersagbaren) Penetrationskoeffizienten zu prüfen. Dadurch kann in Zukunft das Finden von geeigneten Infiltranten erleichtert werden.

8 ZUSAMMENFASSUNG

Die Arretierung von Schmelzkaries durch Infiltration mit lichthärtenden niedrigviskösen Kunststoffen stellt einen viel versprechenden Therapieansatz der mikroinvasiven Zahnheilkunde dar. Bisher stehen jedoch keine für eine Infiltration von Karies entwickelten und optimierten Kunststoffe, so genannte Infiltranten, zur Verfügung.

Das Ziel der vorliegenden Studie war, die theoretisch eine Penetration in Schmelzkaries beeinflussenden physikalischen Parameter von fünf kommerziell erhältlichen dentalen Adhäsiven, einem Fissurenversiegler sowie von 66 experimentellen Kunststoffen zu ermitteln und somit potenzielle Zusammensetzungen für optimierte Infiltranten zu evaluieren.

Der Penetrationskoeffizient wird von den Parametern Oberflächenspannung, Viskosität und Kontaktwinkel beeinflusst. Zur Beschreibung der Zusammenhänge kann die Washburn-Gleichung herangezogen werden. Mit Hilfe von computergestützten Verfahren wurden die drei physikalischen Größen der unterschiedlichen Materialien bestimmt, wobei der Kontaktwinkel direkt zu Schmelz gemessen werden konnte. Anschließend konnten die Penetrationskoeffizienten der Kunststoffe berechnet und, soweit möglich, mit den in anderen Studien experimentell ermittelten Penetrationsgeschwindigkeiten verglichen werden. Der Einfluss des Lösungsmittels Ethanol auf die Penetrationskoeffizienten, sowie das Aushärtevermögen der Kunststoffe durch Lichtbehandlung wurden überprüft.

Für die experimentellen Kunststoffe konnten bis zu 15-fach höhere Penetrationskoeffizienten als bei den kommerziell erhältlichen Präparaten gefunden werden. Steigende Anteile an TEGDMA und HEMA sowie die Zugabe von Ethanol als Lösungsmittel führten bei den experimentellen Kunststoffen zu einer Erhöhung der Penetrationskoeffizienten. Der Zusatz von Ethanol wirkte sich negativ auf das Aushärtevermögen der Kunststoffe aus.

9 SUMMARY

The arrest of enamel carious lesions by infiltration with light curing low viscous resins is a promising approach of micro invasive dentistry. However, up to now there are no existing resins specially developed for infiltrating carious lesions, so-called infiltrants.

The aim of the present study was to determine the physical parameters of five commercially available dental adhesives, a fissure sealant, and sixty-six experimental resins which theoretically influence the penetration in enamel caries and thereby to evaluate potential compositions for optimised infiltrants.

The penetration coefficient is influenced by the physical parameters surface tension, viscosity, and contact angle. The coherences are described by the Washburn equation. The three physical parameters of the different materials were determined by computer-aided methods. The contact angle was measured to enamel. Subsequently, the penetration coefficients were calculated, and as far as possible compared with their penetration rate found in other studies. The influence of the solvent ethanol on the penetration coefficients was also studied as well as the influence on the hardening capacities of the resins by light-curing.

The experimental resins showed up to fifteen times higher penetration coefficients compared to the commercially available materials. Increasing the ratio of TEGDMA and HEMA as well as the addition of ethanol as a solvent resulted in enhanced penetration coefficients. The admixture of ethanol had an adverse effect on the hardening capacities of the resins.

10 LITERATURVERZEICHNIS

Asmussen E: Penetration of restorative resins into acid etched enamel. I. Viscosity, surface tension and contact angle of restorative resin monomers. Acta Odont Scand 1977; 35: 175-182.

Asmussen E: Penetration of restorative resins into acid etched enamel. II. Dissolution of entrapped air in restorative resin monomers. Acta Odont Scand 1977; 35: 183-191.

Atkins PW: Physikalische Chemie. Wiley-UCH, Weinheim, 2002.

Berkovitz BKB, Holland GR, Moxham BJ: Oral Anatomy. Mosby-Wolfe, London, 1992.

Breitwieser M: Viskosität, Rheologie. MSB Breitwieser Messsysteme, Augsburg, 2006.

Buckton G: Interfacial phenomena in drug delivery and targeting. Harwood Academic Publishers, Chur, 1995.

Callen HB: Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. Wiley Text Books, New York, 1985.

Croll TP: Bonded resin sealant for smooth surface enamel defects: new concepts in “microrestorative” dentistry. Quintessence Int 1987; 18: 5-10.

Davila JM, Buonocore MG, Greeley CB, Provenza DV: Adhesive penetration in human artificial and natural white spots. J Dent Res 1975; 54: 999-1008.

Dorn F, Bader F: Physik. Schroedel Verlag, Hannover, 1980.

Durst F: Grundlagen der Strömungsmechanik. Eine Einführung in die Theorie der Strömung von Fluiden. Springer Verlag, Berlin, 2006.

Edmunds DH, Whittaker DK, Green RM: Suitability of human, bovine, equine, and ovine tooth enamel for studies of artificial bacterial carious lesions. Caries Res 1988; 22: 327-336.

Esser M: Materialkennwerte der Zahnhartsubstanz des Rindes im Vergleich zur humanen Zahnhartsubstanz. Dtsch Zahnarztl Z 1998; 53: 713-717.

Fan PL, Seluk LW, O`Brien WJ: Penetrativity of sealants. J Dent Res 1974; 54: 262-264.

Featherstone JD, Mellberg JR: Relative rates of progress of artificial carious lesions in bovine, ovine and human enamel. Caries Res 1981; 15: 109-114.

Fejerskov O: Concepts of dental caries and their consequences for understanding the disease. Community Dent Oral Epidemiol 1997; 25: 5-12.

Fejerskov O, Kidd EA: Dental Caries, The disease and its clinical management. Blackwell Munksgaard, Oxford, 2003.

Fraunhofer IGB: Kontaktwinkel und Oberflächeneigenschaften. Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 2001.

García-Godoy F, Summitt JB, Donly KJ: Caries progression of white spot lesions sealed with an unfilled resin. J Clin Pediatr Dent 1997; 21: 141-143.

Gebhardt: Grundlagen der physikalischen Chemie von Grenzflächen und Methoden zur Bestimmung grenzflächenenergetischer Größen. Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 1982.

Going RE, Loesche WJ, Grainger DA, Syed SA: The viability of microorganisms in carious lesions five years after covering with a fissure sealant. J Am Dent Assoc 1978; 97: 455-462.

Good RJ: Contact angle, wetting and adhesion: a critical review. VSP, Utrecht,1993.

Gray GB, Shellis P: Infiltration of resin into white spot caries-like lesions of enamel: An in vitro study. Eur J Prosthodont Restor Dent 2002; 10: 27-32.

Gustafson G: Human dental enamel in polarized light and contact micro-radiography. Acta Odontol Scand 1961; 19: 259-287.

Gustafsson BE: The Vipeholm dental caries study: survey of the literature on carbohydrates and dental caries. Acta Odontol Scand 1954; 11: 207-231.

Haas U: Physik für Pharmazeuten und Mediziner. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 2002.

Hahn P, Hellwig E: An in vitro investigation of penetration depth of dentine bonding agents into carious dentine, J Oral Rehabil 2004; 31: 1053-1060.

Handelman, SL, Buonocore MG, Schoute PC: Progress report on the effect of a fissure sealant on bacteria in dental caries. J Am Dent Assoc 1973; 87: 1189.

Handelman SL, Washburn F, Wopperer P: Two-year report of sealant effect on bacteria in dental caries. J Am Dent Assoc 1976; 93: 967-970.

Hellwig E, Klimek J, Attin T: Einführung in die Zahnerhaltung. Urban & Fischer, München, 2003.

Hicks MJ, Silverstone LM: The effect of sealant application and sealant loss on caries-like lesion formation in vitro. Pediatr Dent 1982; 4: 111-114.

Hollender L, Koch G: Effect of local application of fluoride on initial demineralization of buccal surface of maxillary incisors. Clinical assessment from colour slides. Sven Tandlak Tidskr 1976; 69: 1-5.

Horowitz HS, Heifetz SB, Poulsen S: Retention and effectiveness of a single application of an adhesive sealant in preventing occlusal caries: final report after five years of a study in Kalispell, Montana. J Am Dent Assoc 1977; 95: 1133.

Hunt PR: Microconservative restorations for approximal carious lesions. JADA 1990; 120: 37-40.

Isenberg C: The Science of Soap Films and Soap Bubbles. Tieto, Clevedou, 1978.

Kidd EA: The diagnosis and management of the early caries lesion in permanent teeth. Dent Update 1984; 11: 69-70, 72-74, 76-78 passim.

Klimm W: Kariologie. Carl Hanser Verlag, München Wien, 1997.

Krasse B: Specific microorganisms and dental caries in children. Pediatrician 1989; 16: 156-160.

Lekka MP, Papagiannoulis L, Eliades GC, Caputo AA: A comparative in vitro study of visible light-cured sealants. J Oral Rehabil 1989; 16: 287-299.

Martignon S, Ekstrand KR, Ellwood R: Efficacy of sealing proximal early active lesions: an 18-month clinical study evaluated by conventional and subtraction radiography. Caries Res 2006; 40: 382-388.

Mellberg JR: Hard-tissue substrates for evaluation of cariogenic and anti-cariogenic activity in situ. J Dent Res 1992; 71: 913-919.

Menaker L: The biologic basis of dental caries. Harper & Row, Hagerstown, 1980.

Mertz-Fairhurst EJ, Curtis JW Jr, Ergle JW, Rueggeberg FA, Adair SM: Ultraconservative and cariostatic sealed restorations: results at year 10. J Am Dent Assoc 1998; 129: 55-66.

Mertz-Fairhurst EJ, Fairhurst CW, Williams JE et al. A comparative clinical study of two pit and fissure sealants: 7-year results in Augusta, GA. J Am Dent Assoc 1984; 109: 252-255.

Mertz-Fairhurst EJ, Schuster GS, Williams JE, Fairhurst CW: Clinical progress of sealed and unsealed caries. Part I: Depth changes and bacterial counts. J Prosthet Dent 1979; 42: 521-526.

Meyer-Lueckel H, Mueller J, Paris S, Hummel M, Kielbassa AM: The penetration of various adhesives into early enamel lesions in vitro. Schweiz Monatsschr Zahnmed 2005; 115: 316-323.

Meyer-Lueckel H, Paris S, Mueller J, Cölfen H, Kielbassa AM: Influence of the application time on the penetration of different dental adhesives and a fissure sealant into artificial subsurface lesions in bovine enamel. Dent Mater 2006; 22: 22-28.

Newbrun E: Dental research: problems, progress, and prognosis. J Dent Res 1989; 68: 1377-1378.

O`Brien WJ, Fan PL, Apostolides A: Penetrativity of sealants and glazes. The effectiveness of sealant depends on its ability to penetrate into fissures. Oper Dent 1978; 3: 51-56.

Oertel H, Böhle M, Dohrmann U: Strömungsmechanik. Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden, 2006.

Paris S, Meyer-Lueckel H, Cölfen H, Kielbassa AM: Penetration coefficients of commercially available and experimental composites intended to infiltrate enamel carious lesions. Dent Mater 2007; 23: 742-748.

Paris S, Meyer-Lueckel H, Cölfen H, Kielbassa AM: Resin Infiltration of Artificial Enamel Caries Lesions with Experimental Light Curing Resins. Dent Mater 2007; 26: 582-588.

Paris S, Meyer-Lueckel H, Kielbassa AM: Resin Infiltration of Natural Caries Lesions. J Dent Res 2007; 86: 662-666.

Petrov JG, Petrov EE: Comparison of the static and dynamic contact angle hysteresis at low velocities of the three-phase contact line. Colloids and Surfaces 1996; 61: 227-240.

Pilz MEW, Binus W, Stiefel A: Initialkaries. Präventiv-therapeutische Alternativen eines pathobiologischen Phänomens. Zahnärztliche Fortbildung Neue Folge, Bd.1, J.A. Barth, Leipzig, 1987.

Robinson C, Brookes SJ, Kirkham J, Wood SR, Shore RC: In vitro studies of the penetration of adhesive resins inro artificial caries-like lesions. Caries Res 2001; 35: 136-141.

Robinson C, Hallsworth AS, Weatherell JA, Kunzel W: Arrest and control of carious lesions: A study based on preliminary experiments with resorcinol-formaldehyde resin. J Dent Res 1976; 55: 812-818.

Sanderink RBA, Bernhardt H, Knoke M, Meyer J, Weber C, Weiger R: Curriculum. Orale Mikrobiologie und Immunologie. Quintessenz Verlags-GmbH, Berlin, 2004.

Schmidlin PR, Besek MJ: Atraumatic tooth separation and proximal sealing: Fillig the gap between preventive and restorative dentistry. Pract Proced Aesthet Dent 2003; 15(1): 65-69.

Schmidlin PR, Zehnder M, Pasqualetti T, Imfeld T, Besek MJ: Penetration of a bonding agent into de- and remineralized enamel in vitro. J Adhes Dent 2004; 6: 111-115.

Schott-Geräte GmbH: Mikro-Ubbelohde-Viskosimeter, Mainz, 2003.

Schroeder H: Orale Strukturbiologie. Thieme, Stuttgart, 2000.

Silverstone LM: Structure of carious enamel, including the early lesion. Oral Sci Rev 1973; 3: 100-160.

Städtler P: Fluoridprophylaxe bei Kindern. Z Stomatol 1990; 87: 481-492.

Ten Cate JM, Keizer S, Arends J: Polymer adhesion to enamel. The influence of viscosity and penetration. J Oral Rehabil 1977; 4:149-156.

Ten Cate JM, Larsen MJ, Pearce EIF, Fejerskov O: Chemical interactions between the tooth and oral fluids. Dental Caries. Blackwell Munksgaard, Oxford, 2003.

Tipler PA: Physik. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2000.

Triebel D: Der Fluoridgehalt in der Plaque des Approximalraumes, seine Beeinflussbarkeit und Eignung als Kariesrisiko-Prädiktor, Deutsche Nationalbibliothek, Jena, 2004.

Van de Rijke JW, Busscher HJ, Ten Bosch JJ, Perdok JF: Surface tension and contact angle on enamel of surfactant solutions for caries diagnosis with dyes. J Dent Res 1989; 68: 1205-1209.

Van Pelt AWJ, de Jong HP, Busscher HJ, Arends J: Dispersion and polar surface free energies of human enamel. J Biomed Mater Res 1983; 17: 637-641.

Von der Fehr FR, Loe H, Theilade E: Experimental caries in man. Caries Res 1970; 4: 131-148.

Wagner J: Physikalisches Anfängerpraktikum der Universität Heidelberg, 2004.

Weber T: Memorix Zahnmedizin. Thieme, Stuttgart, 2003.

Whittaker DK, Green RM, Edmunds DH: Structural characteristics of bovine enamel. J Dent Res 1983; 62: 439.

Wilke J, Kryk H, Hartmann J, Wagner D: Theorie und Praxis der Kapillarviskosimetrie - Eine Einführung. Schott Geräte GmbH, Hofheim, 1995.

11 ANHANG

11.1. Selbstständigkeitserklärung

Erklärung

„Ich, Sandra Cathrin Ehrhardt, erkläre, dass ich die vorgelegte Dissertationsschrift mit dem Thema: „*Evaluation potenzieller Infiltrationskunststoffe für Schmelzkaries durch Bestimmung des Penetrationskoeffizienten*“ selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, ohne die (unzulässige) Hilfe Dritter verfasst und auch in Teilen keine Kopien anderer Arbeiten dargestellt habe.“

Berlin, den 30.04.2008

11.2. Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. A. M. Kielbassa danke ich sehr herzlich für die Bereitstellung des interessanten Themas meiner Arbeit.

Bei Herrn Oberarzt Dr. H. Meyer-Lückel möchte ich mich dafür bedanken, dass er das Thema an mich herangetragen hat.

Herrn Dr. S. Paris danke ich ganz herzlich für die ausgezeichnete Betreuung und Unterstützung beim Erstellen dieser Arbeit.

Herrn Dr. H. Cölfen (Max-Planck-Institut Golm) gilt mein Dank für die Möglichkeit der Nutzung der Messgeräte.

Bei Frau M. Barth (MPI Golm) möchte ich mich ganz herzlich für die freundliche Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei den Kontaktwinkel- und Viskositätsmessungen bedanken.

Frau I. Shekova (MPI Golm) danke ich sehr herzlich für die Hilfestellung bei der Messung der Oberflächenspannungen.

11.3. Curriculum Vitae

„Mein Lebenslauf wird aus datenschutzrechtlichen Gründen in der elektronischen Version meiner Arbeit nicht veröffentlicht.“