Aus der Klinik für Zahnärztliche Prothetik, Propädeutik und Werkstoffkunde
(Direktor: Prof. Dr. med. dent. Matthias Kern)
im Universitätsklinikum Schleswig-Holstein, Campus Kiel
an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Die Wirksamkeit der Reinigung von Zirkonoxidkeramik-Oberflächen mittels Plasmabehandlung und enzymatischer Reinigung nach verschiedenen Formen der Oberflächenkontamination

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde der Zahnheilkunde
der Medizinischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Philipp Christoph Güers
aus Bochum

Kiel 2021

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Matthias Kern

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. Anton Dunsche

Tag der mündlichen Prüfung: 06.12.2022

Zum Druck genehmigt, Kiel, den 24.08.2022

gez.: Prof. Dr. Matthias Kern
(Vorsitzender der Prüfungskommission)

Inhaltsverzeichnis

NOMENKLATUR UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS IV

1. EINLEITUNG 1

1.1 Rolle der Zirkonoxidkeramik in der modernen Zahnmedizin 1

1.2 Adhäsive Befestigung von Zirkonoxidkeramikrestaurationen 2

1.3 Problemstellungen bei der adhäsiven Befestigung 3

1.4 Bisherige Reinigungsmethoden 4

1.5 Plasmabehandlung 5
1.5.1 Nicht-thermische Plasma zur Oberflächenbehandlung 5
1.5.2 Plasma-Oberflächenmodifikation in der dentalen Werkstoffkunde 7

1.6 Alkoholische Fixierung und enzymatische Reinigungsmethoden 8

1.7 Fragestellung und Zielsetzung 9

2. MATERIAL UND METHODEN 10

2.1 Keramik-Probekörper 10

2.2 Plexiglastuben 10

2.3 Füllmaterial 11

2.4 Befestigungskomposit 11

2.5 Plasmakammer 12

2.6 Enzymatischer Reiniger 12

2.7 Chargennummern der verwendeten Materialien 13

2.8 Studiendesign 14

2.9 Vorbereitung der Keramikprobekörper 15

2.10 Kontamination der Probekörper 16
2.10.1 Kontamination mit Speichel 16
2.10.2 Kontamination mit Fließsilikon 17

2.11 Reinigung der Klebeflächen 17
2.11.1 Vorreinigung mit Isopropanol 18
2.11.2 Reinigung mit Plasmabehandlung 18
2.11.3 Reinigung mit dem enzymatischen Reiniger 18

2.12 Verklebung 19
2.12.1 Befüllen der Plexiglastuben 19
2.12.2 Klebevorrichtung 19

2.12.3 Herstellung des Komposit-Keramik-Verbundes 20

2.13 Lagerung und künstliche Alterung 21

2.14 Zuordnung der Testgruppen 21

2.15 Analyseverfahren 22
2.15.1 Prüfung der Verbundfestigkeit 22
2.15.2 Quantitative lichtmikroskopische Bruchflächenanalyse 23
2.15.3 Rasterelektronenmikroskopische Bruchflächenanalyse 23
2.15.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie 24
2.15.5 Laser-Scanning-Oberflächenanalyse 24
2.15.6 Statistische Verfahren der Versuchsauswertung 26

3. ERGEBNISSE 27

3.1 Ergebnisse der Verbundfestigkeit 27
3.1.1 Einfluss der Kontamination auf den Klebeverbund 28
3.1.2 Einfluss der Reinigungsmethode auf den Klebeverbund 29
3.1.3 Einfluss der Lagerung auf den Klebeverbund 30

3.2 Betrachtung der Bruchmodi 30

3.3 Ergebnisse der XPS-Untersuchung 32

3.4 Oberflächenanalyse mittels Laser-Scanning 34

4. DISKUSSION 36

4.1 Diskussion der Methoden 36
4.1.1 Herstellung und Konditionierung der Probekörper 36
4.1.2 Kontamination der Keramikoberfläche 36
4.1.3 Bisherige Reinigungsmethoden 37
4.1.4 Bisherige Plasmabehandlung von Keramikoberflächen 38
4.1.5 Anspruch an die verwendete Plasmabehandlung 38
4.1.6 Oberflächenreinigung mit einem nicht-fixierenden enzymatischen Reinigungsmittel .. 39
4.1.7 Verklebung 40
4.1.8 Lagerungsbedingungen 40
4.1.9 Axiale Zugversuche 41
4.1.10 Bruchflächenanalyse 41
4.1.11 XPS-Oberflächenanalyse 41
4.1.12 Oberflächenanalyse mit der Laser-Scanning-Mikroskopie 42

4.2 Diskussion der Ergebnisse 43
4.2.1 Einfluss der Kontaminationen auf den Klebeverbund 43
4.2.2 Einfluss der Reinigungsmethode auf den Klebeverbund 44
4.2.2.1 Ohne Kontamination 44
4.2.2.2 Kontamination mit Speichel 46
4.2.2.3 Kontamination mit Fließsilikon 47
4.2.3 Einfluss der Lagerung auf den Klebeverbund 47
4.2.4 Betrachtung der Bruchmodi 48
4.2.5 Laser-Scanning-Oberflächenanalyse 49

4.3 Schlussfolgerung und klinische Relevanz 49

5. ZUSAMMENFASSUNG 51

6. SUMMARY 52

7. LITERATURVERZEICHNIS 53

8. ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....60

9. TABELLENVERZEICHNIS 61

10. ANHANG.....63

11. DANKSAGUNGEN.....91

Nomenklatur und Abkürzungsverzeichnis

Bis-GMA – Bisphenol-Glycidylmethacrylat

cps – Zählimpulse pro Sekunde *(Counts per second)*

DIN – Deutsche Industrienorm

HV10 – Vickershärte mit 10 Kilopond Prüfkraft

MDP – 10-Methacryloyloxydecylhydrogenphosphat

ND – Neutraldichte

NTP – nicht-thermische Plasma

p – Signifikanzwert

PSM – Plasma-Oberflächenmodifikation *(Plasma-surface Modification)*

R_a – Mittelrauheit

REM – Rasterelektronenmikroskop

R_t – Rautiefe

SA – Standardabweichung

TBS – Zugfestigkeit *(Tensile bond strength)*

UV – ultraviolett

WAK – Wärmeausdehnungskoeffizienten

XPS – Röntgenphotoelektronenspektroskopie *(X-ray photoelectron spectroscopy)*

$\overline{X}$ – Durchschnittwert

1. Einleitung

1.1 Rolle der Zirkonoxidkeramik in der modernen Zahnmedizin

Vollkeramische Restaurationen sind in den letzten Jahren ein zentraler Bestandteil der modernen zahnmedizinischen Prothetik geworden. Insbesondere Oxidkeramiken finden in Form von polykristallinen tetragonalen Zirkonoxidkeramiken (aus dem Englischen: *tetragonal zirconia polycrystal;* TZP) aufgrund großer technischer Fortschritte in der Werkstoffkunde und Materialforschung immer mehr Verwendung in der Zahnmedizin [19, 55, 64]. Die Zirkonoxidkeramiken zeichnen sich durch ausgezeichnete thermische Isolationseigenschaften, hohe Biegefestigkeiten, gute Abrasionsfestigkeiten, Hydrolysebeständigkeit und Biokompatibilität als eine herausragende dentale Werkstoffgruppe aus [24, 32, 62, 81]. Aufgrund ihrer lichtbrechenden Eigenschaften und der weißen Farbe übertreffen die Zirkonoxidkeramiken die dentalen Legierungen in ihren ästhetischen Eigenschaften [8, 24, 62]. Die geringe relative Festigkeit gegenüber Zugspannung und die damit eingehende Sprödigkeit ist als Nachteil aller Zirkonoxidkeramiken zu nennen [62, 99]. Aufgrund der genannten Eigenschaften findet die Zirkonoxidkeramik Verwendung als Gerüstmaterial für festsitzenden Zahnersatz, für Implantate oder Implantat-Abutments und für monolithische Kronen bis hin zu weitspannigen Brücken [55, 94, 95, 99].
Während des zahntechnischen Herstellungsprozesses, in der die Zirkonoxidkeramik (Zirconium(IV)-oxid, ZrO_2) in eine dentale Restauration verarbeitet wird, ist es bei der sogenannten Sinterung notwendig, die Keramik auf hohe Temperaturen zu erhitzen [55, 62]. Während des Abkühlprozesses durchläuft die reine Zirkonoxid-Schmelze durch Neuausrichtung der Kristallstrukturen eine kubische, eine tetragonale und schließlich eine monokline Phase [39]. Die Umwandlungen von der tetragonalen in die monokline Phase ist mit einer Volumenzunahme von 3-4 % begleitet [81]. Die Volumenzunahme führt bei der Verarbeitung von reiner Zirkonoxidkeramik zu Spannungen und Rissbildungen. Daher muss reine Zirkonoxidkeramik zur Nutzung als dentaler Werkstoff ausgeschlossen werden [25, 81].
Dentalen Zirkonoxidkeramiken werden aus diesem Grund stabilisierende Oxide beigefügt, um der schädigenden Volumenausdehnung entgegen zu wirken [99]. Das Beifügen von Yttriumoxid in einer Menge von 3 mol% ermöglicht hierbei eine Stabilisierung der tetragonalen Phase (3Y-TZP-Zirkonoxidkeramiken) bei

Raumtemperatur [24, 33]. 3Y-TZP-Keramiken zeichnen sich durch eine hohe Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit aus [16, 97]. Die 3Y-TZP-Keramiken sind in sehr kleinen kristallinen Gefügen strukturiert, die neben dem ohnehin sehr hohen Lichtberechnungsindex zu einer starken Brechung des einfallenden Lichtes und damit zu einer hohen Opazität führen [93].

Für die Anpassung der Zirkonoxidkeramiken an die natürliche Optik der Zähne sind mittels Optimierung der Sintertemperaturen und der Beifügung von Farbpigmenten in den letzten Jahren neue Verarbeitungsverfahren entwickelt worden [93-95]. Ebenso ist es durch die Erhöhung des Yttriumoxid-Anteils möglich, die Transluzenz der Zirkonoxidkeramiken zu erhöhen. Eine Erhöhung des Yttriumoxid-Anteils auf 4 mol% beziehungsweise 5 mol% bedingt dabei eine Stabilisierung in ein kubisch-tetragonales Mischgefüge [87]. Im Gegensatz zur tetragonalen Phase sind die Kristalle der kubischen Phase verhältnismäßig größer und gleichförmiger angeordnet (isotroper). Dies führt zu weniger Lichtbrechung und damit zu einer höheren Transluzenz dieser Keramiken [96, 97].

Die höhere Transluzenz und das Angleichen der Farbe an das natürliche Aussehen der Zähne ermöglicht den Einsatz von Zirkonoxidkeramik auch als vollanatomische, monolithische Restauration in ästhetischen Zahnbereichen [94, 95]. Diese Entwicklungen eröffnen nicht nur ein größeres Anwendungsfeld des Werkstoffs, sondern wirken auch dem Abplatzen oder Bruch des weniger stabileren Gefüges, der mit Glaskeramik verblendendeten Zirkonoxidkeramik, entgegen [42, 100]. Als Nachteil der optisch angepassten Keramiken ist die durch Erhöhung der Sintertemperatur beziehungsweise kubisch-tetragonalen Stabilisierung auftretende geringere Bruchfestigkeit und Bruchzähigkeit zu nennen [16, 96, 97, 116].

1.2 Adhäsive Befestigung von Zirkonoxidkeramikrestaurationen

Neben der konventionellen Form der Zementierung spielt die Verwendung von adhäsiven Befestigungssystemen bei der Befestigung von keramischen Restaurationen eine immer größer werdende Rolle [11, 55, 69]. Die heute auf dem Markt erhältlichen Adhäsivsysteme gehören vornehmlich der Gruppe der Bisphenol-Glycidylmethacrylat-(Bis-GMA)-haltigen Kompositklebern an. Bei diesen Systemen findet beim Aushärten eine radikalische Polymerisation der endständigen

Methacrylatgruppen der Bis-GMA-Moleküle untereinander oder mit den funktionellen Methacrylatgruppen der verwendeten Haftvermittler statt [13, 23, 107].
Mittels Anwendung der Säure-Ätz-Technik und der Verwendung von Dentinhaftvermittlern ist ein mikroretentiver Klebeverbund von 26 MPa zu Schmelz beziehungsweise 25 MPa zu Dentin möglich [54, 61, 63]. Die adhäsive Befestigung von Zirkonoxidrestaurationen beruht auf einer Kombination von mikroretentivem und chemischem Klebeverbund. Um ein Mikrorelief und eine Vergrößerung der Klebefläche zu erzielen, wird die Keramik vor dem Verkleben mit Korundpulver (Aluminiumoxidpulver: Korngröße 50 µm) bei 0,1 MPa abgestrahlt [2, 3, 6, 52]. Der zwischen der Zirkonoxidoberfläche und einem Bis-GMA-haltigen Befestigungskomposits entstehende chemische Klebeverbund wird mithilfe eines Haftvermittlers (MDP Monomer), der aus einer Methacrylatgruppe, sowie einer funktionellen Phosphatgruppe aufgebaut ist, erreicht [70, 107]. Die Verbundfestigkeit kann dabei über 40 MPa betragen [56, 83].
Keramische Restaurationen benötigen bei adhäsiver Befestigung aufgrund dessen geringere strukturelle Stabilität und damit weniger Schichtstärke. Eine minimalinvasive und stärker indikationsbezogene Präparationsform kann somit angestrebt werden [29, 53]. Allerdings ist die adhäsive Befestigung eine technisch sensible Prozedur, welche im Vergleich zur konventionellen Zementierung höhere praktische und theoretische Ansprüche stellt [55]. Besonders groß ist dabei die Gefahr einer Haftminderung des chemischen Verbundes, die durch die Kontamination der Klebeflächen mit biologischen und synthetischen Materialien zustande kommen kann [59, 80, 86, 101, 113, 115, 117].

1.3 Problemstellungen bei der adhäsiven Befestigung

Vor der Eingliederung einer festsitzenden, prothetischen Arbeit ist es unerlässlich eine Anprobe im Mund des Patienten vorzunehmen, um Passung, Ästhetik und Funktion zu überprüfen [99]. Die Restauration kommt dabei häufig mit Speichel, Blut oder Dentinliquor in Berührung. Diese Kontamination mit organischen Stoffen und Feuchtigkeit führt zu einer Trennschicht zwischen Keramik und Adhäsiv, die zu einer drastischen Minderung des Klebeverbundes führen kann [59, 80, 105, 107, 113, 114, 117].

Während der Anprobe ist es üblich, die Passung der Restauration mit einem dünnfließenden, autopolymerisierenden Silikon zu überprüfen. Störstellen, welche die Präzision der Restauration beeinträchtigen könnten, werden so sichtbar gemacht. Das Silikon wird vor der Anprobe in flüssiger Form auf die Restauration appliziert und härtet nach dem Einsetzen zwischen Restauration und Zahn aus. Der Behandler kann anschließend anhand der Schichtstärke des Silikons mögliche Störstellen erkennen und korrigieren. Es zeigt sich jedoch, dass trotz einer vollständigen Entfernung des ausgehärteten Silikons ein Ölfilm zurückbleibt, der den chemischen Verbund zwischen Restauration und Kleber in Form einer Inhibitionsschicht stark mindern kann [67, 86, 101, 107, 110, 114].

1.4 Bisherige Reinigungsmethoden

Die Minderung des Klebeverbundes durch Kontamination stellt eine große Problematik bei der adhäsiven Befestigung von festsitzenden, prothetischen Restaurationen dar. Daher wurden bereits zahlreiche Studien durchgeführt, in denen Ansätze zur Reinigung oder Vermeidung von Kontaminationen untersucht wurden.

In der Praxis gängige Methoden, wie dem Abspülen der Keramikoberfläche mit Leitungswasser oder dem Einlegen in hochprozentigem Alkohol, zeigten keinen oder einen nur schlechten Reinigungseffekt [86, 107, 113-115]. Aceton und Alkohole gehören zudem zu der Gruppe der Reinigungsmittel mit fixierenden Eigenschaften und sind daher in der Lage, in Speichel gelöste Proteine zu konservieren [22, 82]. Eine weitere Methode die Klebefläche mit Phosphorsäuregel zu behandeln, zeigte nur einen mäßigen Reinigungseffekt [80, 86, 113-115, 117]. Eine für diesen Zweck speziell entwickelte Reinigungspaste (Ivoclean, Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) wies gute Reinigungseigenschaften gegen Speichelkontaminationen auf, zeigte jedoch keinen ausreichenden Effekt bei Fließsilikonkontaminationen [1, 34, 66, 107, 111]. Des Weiteren wurde in einer *In-vitro*-Studie ein Schutzlack erprobt, welcher nach der Konditionierung auf die Keramik aufgetragen wurde, um die Restauration bei Anprobe vor Kontaminationen zu schützen. Mit dem Schutzlack war es allerdings nicht möglich, die Keramik ausreichend vor Kontaminationen abzuschirmen [58, 107].

Das zur Oberflächenkonditionierung angewandte Korundstrahl-Verfahren mit Aluminiumoxidpulver schnitt im Vergleich zu den anderen Reinigungsmethoden am besten ab, sodass nach Kontamination erneut konditionierte Proben vergleichbare

Verbundwerte wie nicht-kontaminierte Proben erreichten [86, 113-115, 117]. Ostermann *et al.* beschreiben jedoch, dass trotz dieser Erkenntnisse die Konditionierung der Keramik mit Korundstrahlung in vielen Zahnarztpraxen nicht nach der Anprobe vorgenommen wird, sondern dass Restaurationen meist vorkonditioniert aus dem Dentallabor kommen [74].
Wünschenswert wäre ein effektives Reinigungsverfahren zur Entfernung von Kontaminationen aller Art, das einen starken Klebeverbund zwischen Kleber und Keramik ermöglicht. Zudem sollte es ein oberflächenschonendes, sauberes und in der Zahnarztpraxis anwendbares Verfahren sein. Eine mögliche Alternative könnte dabei die Verwendung von Plasmagas zur Reinigung und zusätzlichen Konditionierung von keramischen Restaurationen sein. Das Behandlungsverfahren mit Plasma findet bereits in vielen medizinischen und nicht-medizinischen Sparten der Industrie eine Anwendung [20, 26, 36, 60, 68, 71, 78, 98].

1.5 Plasmabehandlung

1.5.1 Nicht-thermische Plasma zur Oberflächenbehandlung

Plasma ist eine vollständig oder teilweise ionisierte Gasatmosphäre und wird als der vierte Aggregatzustand beschrieben [50]. Wenn eine Plasma-Atmosphäre mit der Oberfläche eines Materials interagiert, kann diese durch physikalische und chemische Effekte auf unterschiedlichste Weise beeinflusst werden. Dabei kann es zur Entfernung von organischen Stoffen, Molekülvernetzung durch aktive Spezies, Bildung polarer Gruppen, chemischen Umstrukturierung der Oberfläche und zum Materialabtrag durch Ionenbeschuss kommen [36, 78]. All diese Eigenschaften werden unter dem Begriff Plasma-Oberflächenmodifikation (aus dem Englischen: *Plasma-surface Modification;* PSM) zusammengefasst und sind heute aufgrund ihrer Wirtschaftlichkeit und Zuverlässigkeit Standard in vielen großindustriellen Fertigungsprozessen [20, 36].
Für die Nutzung von PSM wird nicht-thermisches Plasma (NTP) verwendet, das durch das nicht eintretende thermische Gleichgewicht zwischen Elektronen und der restlichen Gasatmosphäre bei beliebiger Prozessgas-Temperatur erzeugt werden kann [20, 50]. Durch die individuelle Adaption der Prozessgas-Temperatur können die oben beschriebenen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Plasmas

auch an thermisch empfindlichen Oberflächen angewendet werden, ohne von einer thermischen Belastung oder Schädigung begleitet zu werden [31, 60, 78].

Eine gängige Methode zur Erzeugung einer nicht-thermischen Plasmaatmosphäre ist die Nutzung von elektrischer Hochfrequenzspannung [36]. Das Plasma wird dabei zwischen 2 Elektroden erzeugt, die in sehr hoher Frequenz umgepolt werden. Die im Prozessgas enthaltenen Elektronen müssen sich bei jeder Umpolung erneut ihren Weg zur Anode bahnen und kollidieren dabei mit der schweren Spezies (Atome oder Moleküle), welche sich aufgrund ihrer hohen Masse vergleichsweise langsam bewegt. Durch die Zusammenstöße werden wiederum Ionen und Elektronen erzeugt. Dieser Prozess schreitet als Kettenreaktion so weit fort, bis eine vollständige Ionisierung zur Bildung einer Plasmaatmosphäre führt oder dem System keine Energie mehr zugeführt wird [36, 50]. Dieser Prozess wird in der Abbildung 1 schematisch dargestellt. Nicht-thermisches Plasma kann sowohl bei einem stetigen Gasstrom und atmosphärischem Druck in einem Plasmastrahler als auch in einer Kammer bei beliebigem Druck und Gasfluss erzeugt werden [36, 50].

Durch die Weiterentwicklungen in der Plasmatechnologie, die kleine, günstige und benutzerfreundliche Plasmageräte hervorgebracht haben, liegen seit den letzten Jahren Studien zur Untersuchung von PSM in der Zahnmedizin vor [26, 36, 44, 68, 71, 83, 92, 103]. Ein wachsendes Interesse für medizinische Plasmaanlagen wird auch dadurch deutlich, dass diese seit 2014 mit einer eigenen DIN-Norm im Medizinproduktegesetz vertreten sind und bereits von verschiedenen Herstellern auf dem freien Markt angeboten werden [48, 68, 71].

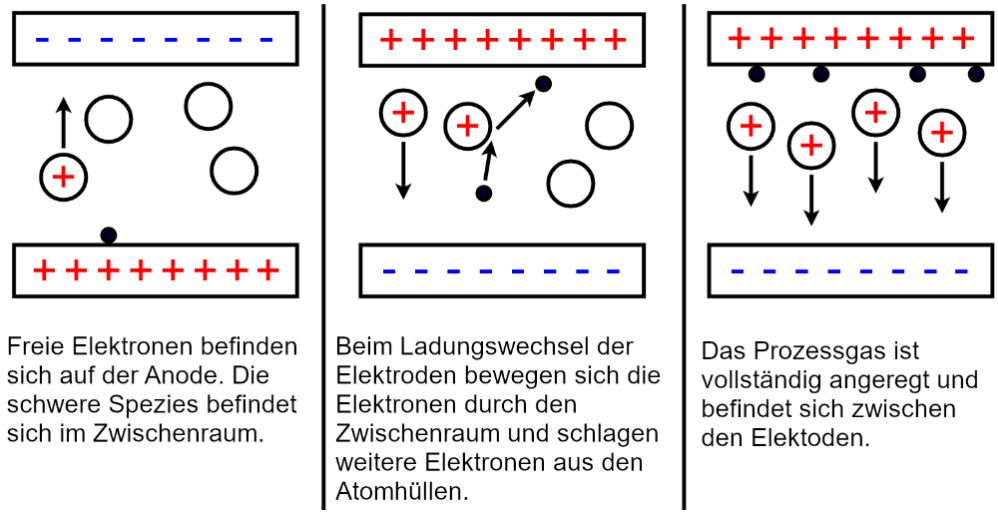

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Bildung einer nicht-thermischen Plasmaatmosphäre mittels Hochfrequenzspannung.

1.5.2 Plasma-Oberflächenmodifikation in der dentalen Werkstoffkunde

Die Nutzung von nicht-thermischem Plasma wurde aufgrund der beschriebenen oberflächenmodifizierenden Eigenschaften bereits im Zusammenhang mit dentalen Werkstoffen untersucht [83, 91, 92]. Wie auch in der Großindustrie basiert die Anwendung auf dem Prinzip der PSM durch Auflagerung von polaren Sauerstoffgruppen auf der Materialoberfläche [36, 50, 78]. Studien über die Oberflächenaktivierung von dentalen Implantaten zeigen bereits erhöhte Osteointegration und somit ein potenziell schnelleres Anwachsen am Kieferknochen [89, 108]. Zudem wurde der Effekt von NTP auf verschiedene dentale Materialien und adhäsive Befestigungen evaluiert. Dabei konnte eine Verbesserung der Hydrophilie und eine Vermehrung von Sauerstoffbrücken auf den Oberflächen von Schmelz, Dentin, Komposit und Zirkonoxidkeramik nach einer Plasmabehandlung nachgewiesen werden, was für eine Oberflächenaktivierung an diesen Materialien spricht [18, 91]. Außerdem kann eine Plasmabehandlung vor der adhäsiven Befestigung zu einer signifikanten Verbesserung des Klebeverbundes zwischen Dentalkeramik und Kompositkleber führen [44, 103].

Kürzlich wurden die Reinigungseigenschaften von NTP gegenüber Dentalkeramiken in weiteren Studien untersucht [66, 83]. Die Reinigungseigenschaften von Plasma basieren sowohl auf der chemischen Reaktivität freier Radikale, des ionisierten Gases und der freigesetzten UV-Strahlung, als auch auf mechanischem Abtrag, der durch die Kollision der schweren Spezies mit Molekülen an der Materialoberfläche zustande kommt. Die hochreaktive Plasmaatmosphäre ist in der Lage, große Molekülketten in kleinere Partikel zu teilen und von der Materialoberfläche in das Gas zu lösen. Stabile Molekülstrukturen, wie sie in einer Keramik vorliegen, sind theoretisch weniger beeinflusst als aufgelagerte Kontaminationen [36, 50, 60, 78, 82].

In einer vorangegangenen Studie wurde der Reinigungseffekt von Argon-, Sauerstoff- und Luft-Plasma, in Form eines in einer Niederdruckplasmakammer erzeugten NTPs, evaluiert [83]. Die Zirkonoxidproben wurden zuvor mit Speichel oder Fließsilikon kontaminiert. Bei den axialen Zugversuchen stellte sich heraus, dass die mit Fließsilikon kontaminierten und mit Plasma gereinigten Proben nach unterzogener künstlicher Alterung keinen Klebeverbund mehr aufwiesen. Bei der mit Speichel kontaminierten Gruppe erreichten die Proben bei einer Reinigung mit Luft-Plasma eine Verbundfestigkeit von bis zu 35 MPa in den Zugversuchen. Ein mäßiger

Reinigungseffekt gegenüber einer Speichelkontamination konnte gezeigt werden, auch wenn dieser niedriger als beim erneuten Korundstrahlen nach Kontamination ausfiel [83]. In einer weiteren Studie wurde der Reinigungseffekt von Argon-Plasma, das ebenfalls in einer Niederdruckplasmakammer erzeugt wurde, mit einer Reinigungspaste (Ivoclean, Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) verglichen. In der Untersuchung erreichten die mit Speichel kontaminierten und mit Plasma gereinigten Zirkonoxidproben nach der künstlichen Alterung signifikant geringere Verbundwerte, als die im Anschluss mit der Reinigungspaste behandelten Proben [66].
Der alleinige Reinigungseffekt von NTP ist damit nicht ausreichend. Eine Kombination von Plasmareinigung und einer zweiten Reinigungsmethode könnte hier lösungsführend sein, wurde bisher jedoch noch in keiner Untersuchung evaluiert.

1.6 Alkoholische Fixierung und enzymatische Reinigungsmethoden

Ein weiteres Problem der Kontamination ist die Fixierung von Proteinen unter Verwendung gängiger alkohol- oder aldehydhaltiger Reinigungs- und Desinfektionsmittel [22, 82]. Unter Betrachtung der eher mäßigen Reinigungswirkung von Isopropanol bei der Behandlung von durch Speichel kontaminiertem Zirkonoxid können direkte Parallelen zur Aufbereitung von medizinischen Instrumenten gezogen werden [113]. Die Behandlung von speichel- oder bluthaltigen Instrumenten mit einer hochalkoholischen Lösung führt zur Denaturierung und chemischen Fixierung von Proteinresten. Eine chemische Fixierung kommt zustande, wenn die hydrophoben Anteile eines Proteins von Alkohol aufgelöst werden und dadurch seine tetragonale Form kollabiert. Dabei kommt es zu regelrechten Verklumpungen. Die denaturierten Rückstände sind weitaus schwerer von Oberflächen zu entfernen und können einen Biofilm von überlebenden Bakterien und Viren bilden. Nach heutigem Stand werden daher nicht-fixierende Reinigungsmittel für die manuelle Instrumentenaufbereitung empfohlen. Die Reinigungsfähigkeit dieser Wirkstoffe beruht auf einer Kombination von Enzymen, die in der Lage sind, organische und anorganische Substanzen aufzulösen und abzubauen [17, 22, 65, 84, 85].
Aufgrund einer vergleichbaren Art der Kontamination könnten enzymatische Reiniger zur manuellen Instrumentenaufbereitung auch zur Reinigung von Zahnrestaurationen vor dem Verkleben verwendet werden. Die Verwendung eines enzymatischen

Reinigungsmittels zur Entfernung von organischen Kontaminationen auf Zirkonoberflächen wurde bisher noch nicht evaluiert.

1.7 Fragestellung und Zielsetzung

Da aktuell noch keine Untersuchungen zu einem kombinierten Reinigungsverfahren von Isopropanol und Plasmabehandlung vorliegen, ist es von wissenschaftlichem Interesse, die Wirksamkeit dieses Verfahrens als möglichen neuen Ansatz zur Oberflächenreinigung, vor allem unter dem Gesichtspunkt des Klebeverbundes auf einer keramischen Oberfläche, zu prüfen. Darüber hinaus liegen bislang keine Untersuchungen vor, die eine gleichzeitige Reinigung von kontaminierten keramischen Oberflächen in Kombination mit einer Plasma-Oberflächenmodifikation zur zusätzlichen Steigerung des Klebeverbundes evaluieren. Dies gilt auch für die Anwendung von enzymatischen Reinigungsmitteln zur Reinigung von Keramikoberflächen vor der Verklebung.
Ziel dieser Arbeit war es daher, die Effektivität der kombinierten Reinigungsmethoden gegenüber einer Kontamination durch Speichel und Fließsilikon auf Zirkonoxidkeramik zu untersuchen. Insbesondere sollte die Auswirkung der erprobten Reinigungsmethoden auf den Klebeverbund der adhäsiven Befestigung zur Keramik mittels experimenteller Verklebungen und anschließenden axialen Zugversuchen untersucht werden.

Folgende Nullhypothesen wurden formuliert:

1. Die Plasmabehandlung sorgt für keine Plasma-Oberflächenmodifikation, die durch eine messbare Oxidschicht oder durch einen verbesserten Klebeverbund nachweisbar ist.
2. Die zusätzlich angewandten Reinigungsmethoden haben keinen Einfluss auf die Oberflächenverunreinigung und damit auf den Klebeverbund zu der Keramik.
3. Die Plasmabehandlung verursacht keine relevanten Veränderungen an der Mikromorphologie der konditionierten Keramik.

2. Material und Methoden

2.1 Keramik-Probekörper

In dieser Studie wurden 228 scheibenförmige, zylindrische Yttriumoxid stabilisierte Zirkonoxid-(3Y-TZP)-Probekörper (ICE Zirkon Transluzent; Zirkonzahn, Gais, Italien) mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Höhe von 3,4 mm verwendet. Laut Herstellerangabe ist die Keramik für die Herstellung von Kronen, Brücken, Gerüsten und Implantat-Abutments geeignet. Im Folgenden sind die physikalischen Eigenschaften der Keramik (Herstellerangaben) zusammengefasst:

- Dichte: ~ 6 g/cm^3
- Biegefestigkeit: 1200 - 1400 MPa
- Vickershärte (HV10): 1250 HV10
- Weibull-Modul: ~ 15
- Wärmeausdehnungskoeffizient: ~ 10,6 x10^{-6}K^{-1}

2.2 Plexiglastuben

Die verwendeten Plexiglastuben wiesen standardisierte Maße mit einer Länge von 15,5 mm und einen Innendurchmesser von 3,2 mm auf. Beide Tubusenden bildeten zur Tubuslängsachse einen rechten Winkel, was eine axiale Verklebung mit dem Probekörper ermöglichte. Auf der zu verklebenden Seite besaß der Tubusrand eine Anschrägung von 45°, die in einer 0,2 mm breiten Auflagekante auslief. Um eine Retention des verwendeten Füllmaterials zu gewährleisten, wurden 2 sich gegenüberliegende Retentionslakunen auf der Innenseite etwa 3 mm von dem Tubusende auf der Seite der großen Öffnung mit einem Rosenbohrer von 2 mm Durchmesser eingearbeitet. Die Plexiglastuben wurden anschließend mit ölfreier Luft von möglichen Plexiglasspänen gesäubert [57]. Die Maße der Plexiglastuben können aus Abbildung 2 entnommen werden.

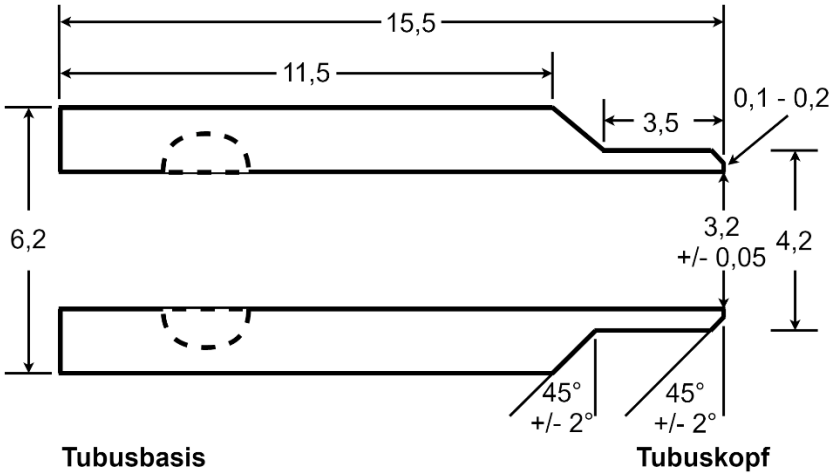

Abbildung 2: Querschnittzeichnung eines Plexiglastubus. Bis auf die Winkelmaße sind alle Angaben in mm.

2.3 Füllmaterial

Die Plexiglastuben wurden mit einem autopolymerisierenden Kompositmaterial (Clearfil DC Core New Bond, Kuraray Medical, Osaka, Japan) für Stumpfaufbauten gefüllt. Das Material besteht aus einer Basis- und einer Katalysatorpaste. Die Pasten wurden händisch in einem Mischverhältnis 1:1 dosiert und mit Hilfe von Anmischblock und Spatel vermengt.

2.4 Befestigungskomposit

In dieser Studie wurde ein röntgenopakes, niedrigviskoses, autopolymerisierndes Befestigungskomposit (Panavia 21 TC, Kuraray Medical, Osaka, Japan) verwendet. Es besteht aus einer Basis- und einer Katalysatorpaste, die in einer Dosierkartusche geliefert werden. Das Komposit enthält das aktive Haftmonomer MDP (10-Methacryloyloxydecyl-Dihydrogenphosphat), das eine Bindung des Befestigungskomposits an die Oberflächenoxide einer Oxidkeramik ermöglicht [70]. Die beiliegende Applikationsspritze mit einem Glyceringel (Oxyguard II, Kuraray Medical, Osaka, Japan) soll bei Applikation auf die Klebefuge eine Sauerstoffinhibitionsschicht an der Oberfläche des Komposits während der Polymerisation verhindern [10].

2.5 Plasmakammer

Für die Erzeugung der in dieser Studie verwendeten Plasmaatmosphären wurde eine nicht-thermische Niederdruckplasmaanlage (Femto PCCE Zahntechnik, Diener electronic GmbH und Co. KG, Ebhausen, Deutschland) eingesetzt (Abbildung 3). Laut Hersteller eignet sich das Gerät für die Oberflächenbehandlung und Konditionierung von zahnmedizinischen Werkstoffen.
Die Plasmaanlage ist mit einer Vakuumkammer aus Edelstahl mit 103 mm x 103 mm x 285 mm Innenmaß und einem nutzbaren Kammervolumen von 2 l ausgestattet. Der Hochfrequenz-Generator erreicht 100 kHz bei einer maximalen Leistung von 200 W. Die Anlage ist mit einer automatischen Prozess-Steuerung und einer integrierten Vakuumpumpe ausgestattet (Herstellerangaben).

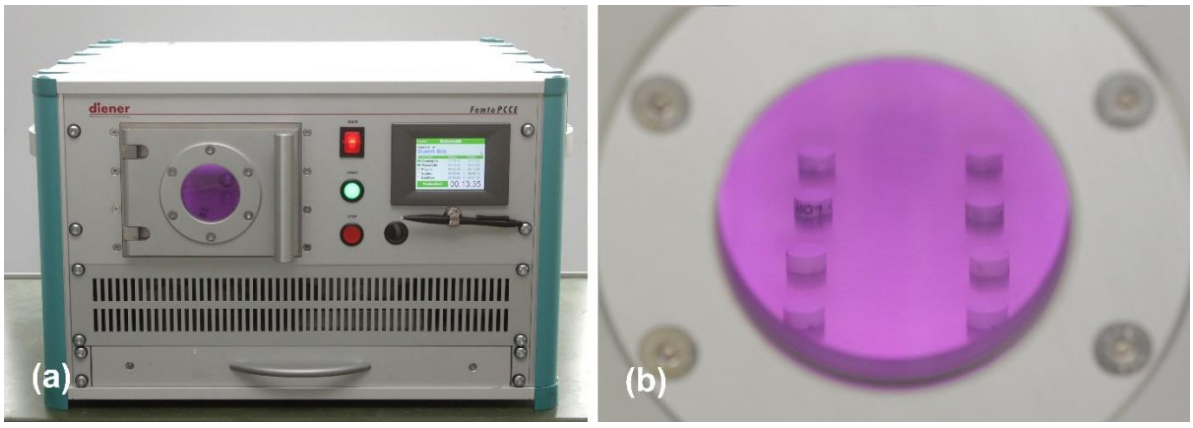

Abbildung 3: (a) Gesamtübersicht der Plasmaanlage ohne Gasflaschen, (b) Nahaufnahme Betrachtungsfenster zur Plasmakammer im laufenden Betrieb. Fotos: Detlev Gostomsky.

2.6 Enzymatischer Reiniger

Der verwendete enzymatische Reiniger (Sekusept MultiEnzyme P, Ecolab Deutschland GmbH, Monheim am Rhein, Deutschland) ist für die Anwendung bei der manuellen Aufbereitung medizinischen Instrumentariums entwickelt worden. Er wird in Form eines Flüssigkonzentrats geliefert und soll vor Anwendung durch die Beigabe von Wasser in eine 0,3 bis 2 %-ige Anwendungsemulsion gebracht werden. Das Reinigungsmittel enthält eine Kombination aus 4 enzymatischen Bestandteilen und Tensiden. Es ist für eine Ultraschallanwendung geeignet und besitzt eine Einwirkzeit von 5 bis 15 Minuten, je nach Verschmutzungsgrad.

2.7 Chargennummern der verwendeten Materialien

Die Bestandteile und LOT-Nummern der in der Studie verwendeten Materialien sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Auflistung der Inhaltsstoffe und LOT-Nummern aller verwendeten Materialien. Angaben in Gewichtsprozent.

Material	Firma	Inhaltsstoffe	LOT-Nummer
GC Fit Checker white advanced Base	GC Germany GmbH, Bad Homburg, Deutschland	Siliziumdioxid 30 – 60 %, Vinyldimethylpolysiloxan 30 – 50 %, Polyetherverbindungen 30 – 60 %, Methylhydrogen-Dimethylpolysiloxan 10 – 25 %	1407291 1610121
GC Fit Checker white advanced Catalyst	GC Germany GmbH, Bad Homburg, Deutschland	Vinyldimethylpolysiloxan 50 – 90 %, Siliziumdioxid 10 – 30 %, Titandioxid 0,5 – 1 %	1407291 1610121
Clearfil Core New Bond Universal	Kuraray Medical, Osaka, Japan	Bis-GMA, TEGDMA, Silanierter Kieselerdefüller, Kolloidale Kieselerde, Akzeleratoren, Pigmente	000041
Clearfil Core New Bond Katalysator	Kuraray Medical, Osaka, Japan	Bariumsulfat, Bis-GMA, TEGDMA, Silanisierte Glasfaser, Kolloidale Kieselerde, Katalysatoren	000041
Panavia 21 TC Basispaste	Kuraray Medical, Osaka, Japan	Hydrophobes aromatisches Dimethylacrylat, hydrophobes aliphatisches Dimethylacrylat, hydrophiles aliphatisches Dimethylacrylat, silanisiertes Titandioxid, silanisiertes Bariumglas-Füllmittel, Katalysatoren, Beschleuniger, Pigmente	000019 000024
Panavia 21 TC Katalysatorpaste	Kuraray Medical, Osaka, Japan	hydrophobes aromatisches Dimethylacrylat, hydrophobes aliphatisches Dimethylacrylat, silanierter Kieselerdefüller, kolloidale Kieselerde, MDP, Katalysatoren	000019 000024
Oxyguard II	Kuraray Medical, Osaka, Japan	Glycerin 50 – 70 %, Polyethyleglycol, Katalysatoren, Akzeleratoren, Beschleuniger, Farbstoffe	000019 000024
Sekusept MultiEnzyme P	Ecolab Deutschland GmbH, Monheim am Rhein, Deutschland	Proteasen, Amylase, Lipase, Tenside, Korrosionsinhibitoren, Lösemittel, Hilfsstoffe, Emulgatoren, Parfüm	4376AP0911
ICE Zirkon Transluzent	Zirkonzahn, Gais, Italien	Zirconium(IV)-oxid > 90 %, Yttrium(III)-oxid 4 – 6 %, Aluminium(III)-oxid 1 %, Natriummonoxid 0,04 %, Siliziumdioxid 0,02 %, Eisen(III)-oxid 0,01 %	-
Bis-GMA: Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat, TEGDMA: Triethylen-glycol-dimethacrylat			

2.8 Studiendesign

Das Studiendesign ist in Abbildung 4 in Form eines Fließdiagramms und in Abbildung 5 als eine Schemazeichnung dargestellt. In den folgenden Kapiteln 2.9-2.15.6 sind die Versuchsdurchführung und die dazu angewandten Methoden detailliert beschrieben. Das Studiendesign ist an denen vorangegangener Studien angelehnt und wurde für die aktuellen Fragestellungen modifiziert [6, 37, 82, 107, 112].

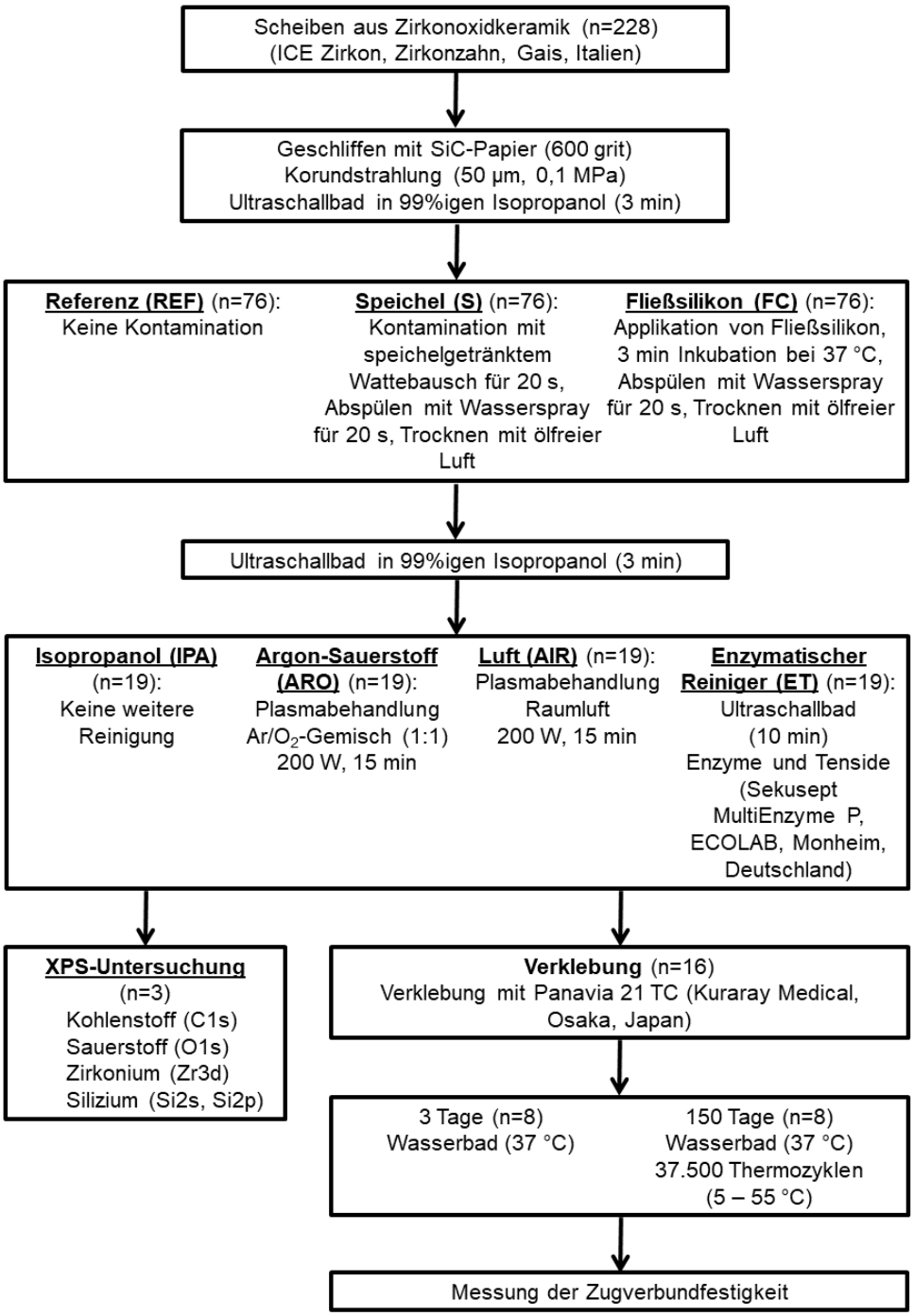

Abbildung 4: Übersicht des Studiendesigns in einem Fließdiagramm.

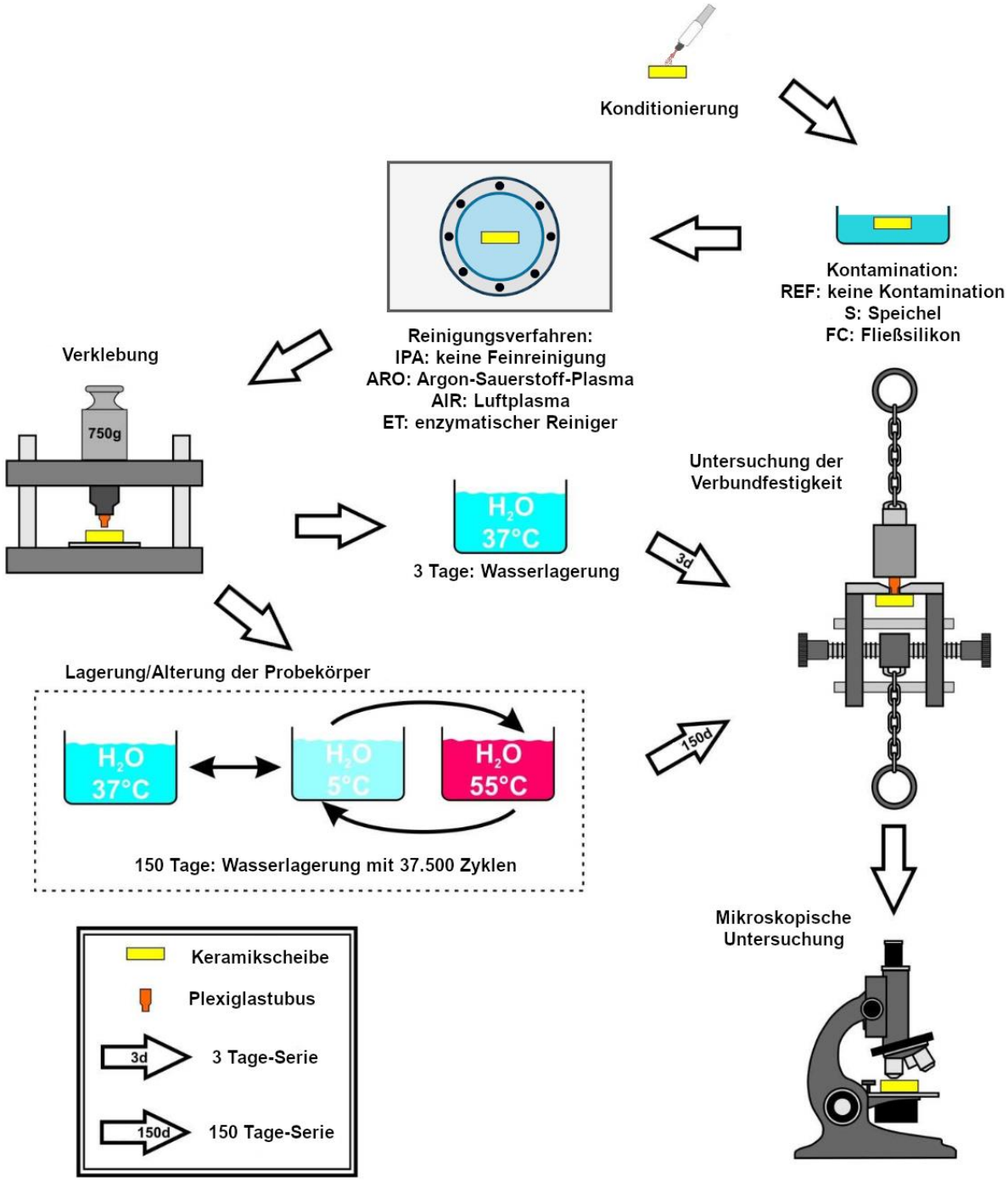

Abbildung 5: Schemazeichnung der Experimente zur Untersuchung des Klebeverbundes modifiziert nach Fuhrmann *et al.* [37].

2.9 Vorbereitung der Keramikprobekörper

Die Klebeflächen der Probekörper wurden vor Verwendung mit Schleifpapier (CariMet Grit 360 [P600], Buehler, ITW Test & Measurement GmbH, Esslingen am Neckar, Deutschland) ausgeschliffen. Die Keramikscheiben wurden hierfür in die

Parallelometervorrichtung einer Schleifmaschine (AutoMet 250, Buehler, ITW Test & Measurement GmbH, Esslingen am Neckar, Deutschland) gespannt, um eine standardisierte, zur Auflageebene parallele Klebefläche zu erzeugen. Der Schleifvorgang erfolgte bei 180 Umdrehungen pro Minute mit Wasserkühlung [75].
Die zu verklebenden Oberflächen der Probekörper wurden anschließend mit 50 µm Al_2O_3-Partikeln (Edelkorund weiß 50 µm, 99,8 % Al_2O_3, Pluradent, Offenbach, Deutschland) in einem dentalen Korundstrahlgerät (Punktstrahlgerät P-G 400, Harnisch + Rieth GmbH, Winterbach, Deutschland) abgestrahlt. Der Strahldruck betrug 0,1 MPa, der Abstand zu den Probekörpern 10 mm und der am Gerät eingestellte Strahlmittelanteil war auf den Wert 6 eingestellt [2].
Die Probenoberflächen wurden zuvor mit einem wasserfesten Marker geschwärzt. Die Bearbeitung der Oberfläche erfolgte in regelmäßigen Bahnen systematisch mit dem Korundstrahlgerät, bis die schwarze Farbe vollständig abgetragen war. Danach wurden die Proben mit ölfreier Druckluft für 20 Sekunden von losen Partikeln befreit und 3 Minuten lang in einem Ultraschallbad (Elmasonic S 30 H, Elma Schmidbauer GmbH, Singen, Deutschland), welches mit frischem 99%-igem Isopropanol befüllt war, gereinigt [51]. Das Isopropanol wurde nach jeder Versuchsgruppe erneuert. Die Proben lagen mit der zu verklebenden Seite nach unten. Die Alkoholrückstände wurden anschließend mit ölfreier Luft abgeblasen.

2.10 Kontamination der Probekörper

Die Probekörper wurden randomisiert 3 Hauptgruppen (n=76) zugeordnet, welche sich in der Art der Kontamination unterschieden. In dieser Studie erfolgte die Probenkontamination mit Fließsilikon und Speichel. Die dritte Gruppe wurde als Referenzgruppe nicht kontaminiert.

2.10.1 Kontamination mit Speichel

Für die Kontamination der Proben einer Hauptgruppe wurde ein speichelgetränkter Wattebausch für 30 Sekunden auf die zu verklebende Fläche gelegt. Anschließend wurden die Probenoberflächen 20 Sekunden mit Wasserspray abgespült und mit ölfreier Luft getrocknet. Der Speichel stammte von einem gesunden männlichen Probanden, der 90 Minuten vor der Speichelabgabe den Verzehr von Nahrungsmitteln

und Getränken eingestellt hatte. Der Speichel wurde hierzu in einem Becherglas gesammelt und bis zur Verwendung in einem Wärmeschrank (Mikrobiologischer Brutschrank VWR INCU-Line IL 115, VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland) bei 37 °C gelagert, um die Kontamination bei Körpertemperatur durchzuführen.

2.10.2 Kontamination mit Fließsilikon

Die Kontamination einer Versuchsgruppe wurde mit einem Vinyl-Polyether-Fließsilikon (Fit Checker weiß advanced, GC Germany GmbH, Bad Homburg, Deutschland) vorgenommen, das in der Praxis für die Passungskontrolle von dentalen Restaurationen Verwendung findet. Hierfür wurde die Basis- und Katalysatorpaste des Silikons in einem 1:1 Verhältnis auf einen Anmischblock gegeben und für 20 Sekunden von Hand gemischt. Das Silikon wurde auf eine Plexiglasplatte gegeben und gleichmäßig ausgestrichen. Die Probekörper wurden anschließend mit der zu verklebenden Fläche voran in das ausgestrichene Silikon gedrückt. Die Plexiglasplatte samt Probekörper wurde danach für 3 Minuten in einem auf 37 °C geheizten Wärmeschrank inkubiert, um die Polymerisation in einer klinischen Situation zu simulieren. Nach Ablauf der Polymerisationszeit wurden die Proben von der Plexiglasplatte abgehoben und das ausgehärtete Silikon an einem Stück von der Oberfläche entfernt. Schließlich wurden die Probenoberflächen für 20 Sekunden mit Wasserspray abgespült und mit ölfreier Luft getrocknet.

2.11 Reinigung der Klebeflächen

Die Proben der beiden auf unterschiedliche Weise kontaminierten Gruppen und der nicht-kontaminierten Referenzgruppe wurden randomisiert 4 Untergruppen (n=19) zugeordnet, die sich in der angewandten Reinigungsmethode unterschieden. Alle Proben wurden in einem isopropanolhaltigen Ultraschallbad vorgereinigt. Anschließend wurde eine Plasmaatmosphäre aus Raumluft, aus einem 1:1 Argon-Sauerstoffgemisch oder ein enzymatisches Reinigungsmittel zur Feinreinigung der Proben angewendet. Die vierte Untergruppe wurde als Referenzgruppe keiner Feinreinigung unterzogen.

2.11.1 Vorreinigung mit Isopropanol

Die Vorreinigung aller Proben fand in einem 3-minütigen Ultraschallbad statt, welches mit frischem 99%-igem Isopropanol befüllt war. Das Isopropanol wurde nach jeder Versuchsgruppe erneuert. Die Proben lagen mit den zu verklebenden Seiten nach unten. Schließlich wurden die Alkoholrückstände mit ölfreier Luft abgeblasen.

2.11.2 Reinigung mit Plasmabehandlung

Die Proben einer Untergruppe wurden einer 15-minütigen Reinigung in einer Argon-Sauerstoff-Plasmaatmosphäre (1:1) unterzogen. Für die Reinigung einer weiteren Untergruppe wurde eine Raumluft-Plasmaatmosphäre mit der gleichen Behandlungszeit angewendet. Es handelte sich dabei um nicht-thermische Niederdruck-Plasmaatmosphären, die in einer Niederdruckplasmaanlage erzeugt wurden.
Es wurden dazu folgende Programmeinstellungen gewählt:

- Abpumpdruck: 200 Pa
- Max. Abpumpdauer: 30 Minuten
- Solltemperatur: 70 °C
- Dauer der Gaszufuhr: 1 Minute
- Druckregelung über Gaszufuhr: Abweichung +/- 5 sccm
- Prozessdruck: Solldruck 50 Pa; max. Abweichung +/- 20 Pa; Druck über Gaszufuhr geregelt
- Leistung: Soll-Leistung 100%; max. Abweichung 5%
- Spüldauer: 10 Sekunden
- Belüftungsdauer: 1 Minute

2.11.3 Reinigung mit dem enzymatischen Reiniger

Die Proben wurden einer 10-minütigen Ultraschallreinigung mit dem enzymatischen Reinigungsmittel unterzogen. Das Reinigungsmittel wurde unmittelbar vor der Verwendung aus Konzentrat und Leitungswasser in einer 1,5%-igen Emulsion hergestellt. Das Reinigungsmittel wurde nach jeder Versuchsgruppe erneuert. Die Proben lagerten erneut mit den zu verklebenden Seiten nach unten. Anschließend

wurden die Probenoberflächen 20 Sekunden mit Wasserspray abgespült und mit ölfreier Luft getrocknet. Schließlich wurden die Proben mit einer der Vorreinigung identischen Behandlung mit Isopropanol unterzogen (Kapitel 2.11.1).

2.12 Verklebung

Die Probekörper der Testgruppen wurden unmittelbar hintereinander verklebt. Die Verklebungen wurden bei einer konstanten Raumtemperatur von 21 °C durchgeführt.

2.12.1 Befüllen der Plexiglastuben

Unmittelbar vor dem Beginn der Verklebung wurden die Plexiglastuben mit einem autopolymerisierenden Füllungskomposit befüllt. Hierfür wurde die Basis- und Katalysatorpaste des Komposits in einem 1:1 Mischverhältnis für 20 Sekunden händisch auf einem Anmischblock angemischt. Anschließend erfolgte das Ausstreichen der verarbeitungsbereiten Kompositmasse auf dem Anmischblock in einer gleichmäßig dicken Schicht. Der 2-minütige Befüllvorgang mit Komposit fand immer an 2 Plexiglastuben hintereinander statt. Dafür wurden die Plexiglastuben mit dem Tubuskopf voran in das ausgestrichene Komposit gedrückt und mit leicht drehender Abziehbewegung von der Oberfläche des Anmischblocks entfernt. Dieser Vorgang musste mehrmals bis zur vollständigen Hohlraumfüllung des Tubus wiederholt werden. Das Äußere des Tubus wurde anschließend von möglichen Überschüssen gereinigt und die Klebeoberfläche gleichmäßig mit einer kreisenden Bewegung über einen sauberen Anmischblock abgezogen, um eine zur Tubusachse orthogonale Klebefläche zu gewährleisten. Für die 7-minütige Polymerisationszeit wurden die Tuben mit der Klebefläche nach oben aufrecht ausgerichtet [82].

2.12.2 Klebevorrichtung

Um für einen immer gleichen Verklebungsvorgang zu garantieren, wurde eine Verklebeapparatur verwendet, die es ermöglichte, die Proben axial mit identischer Anpresskraft zu fügen. Die Verklebeapparatur bestand aus einem Basisteil und einem über 2 lineare Führungsarme verbundenen Schlitten. An der zur Basis gerichteten Seite des Schlittens befand sich eine zylindrische Halterung für die Plexiglastuben.

Gegenüber auf der Basis befand sich ein Silikonkissen, das als Ablagebett für die Keramikprobekörper diente. Durch die Verwendung der Führungsarme konnte der bewegliche Schlitten orthogonal zur Auflagefläche der Probenhalterungen auf die Basis abgesenkt werden, sodass der eingespannte Plexiglastubus und der Keramikprüfkörper mit ihren zu verklebenden Flächen axial gefügt werden konnten. Die 750 g Gewicht des Schlittens lastete dabei auf den Proben und gewährleistete eine einheitliche Anpresskraft von ca. 7,5 N [54].

2.12.3 Herstellung des Komposit-Keramik-Verbundes

Das Verkleben der Tuben erfolgte unmittelbar nach der Auspolymerisierung des Füllungskomposits in den Plexiglastuben. Es wurden zunächst die Basis- und Katalysatorpaste aus der Dosierkartusche des Befestigungskomposits entnommen und auf den mitgelieferten Anmischblock gegeben. Der 20-sekündige Mischvorgang wurde mit einem Kunststoffspatel von Hand vorgenommen. Durch großzügiges Ausstreichen wurde eventuell auftretende Blasenbildung in der Masse des Befestigungskomposits verhindert. Nach dem Mischvorgang konnte die Masse mit der Spitze des Spatels aufgenommen und auf die Kompositfläche der Tuben aufgetragen werden.
Die beiden vorbereiteten Tuben wurden zuvor in die Probenhaltungen der auf den Kopf gestellten Verklebeapparaturen gespannt, sodass die Kompositflächen nach oben gerichtet waren. Nach dem Auftragen des Befestigungskomposits wurden die Verklebeapparaturen umgedreht und auf die Füße der Basisplatten gestellt. Anschließend konnten die zu verklebenden Keramik-Probekörper zentral auf die Silikonkissen der Basisplatten platziert werden. Die Schlitten wurden daraufhin langsam abgesenkt, bis die Flächen von Keramikprüfkörper und Plexiglastubus aufeinander auflagen. Die Überschüsse des Befestigungskomposits, welche an den Rändern der Klebeflächen beim Fügen austraten, wurden mit Schaumstoffpellets entfernt. Zur Vermeidung einer Sauerstoffinhibitionsschicht wurde an den Rändern der Klebeflächen ein Glyceringel aufgetragen [10]. Anschließend wurden die gefügten Proben zusammen mit den Verklebeapparaturen für 10 Minuten in einen auf 37 °C geheizten Wärmeschrank eingelagert. Schließlich wurden die Proben aus den Verklebeapparaturen entnommen, mit Wasserspray von dem Glyceringel befreit und sofort in 37 °C warmes Wasser überführt [82].

2.13 Lagerung und künstliche Alterung

Es wurden 2 Formen der Probenlagerung unterschieden, wobei die Proben der 3-Tage-Serie oder der 150-Tage-Serie zugeordnet wurden. Die Zuordnung der Proben in die 2 Zeitserien (n=8) erfolgte dabei randomisiert. Die Proben der 3-Tage-Serie wurden nach der Verklebung 3 Tage lang in einem 37°C warmen Wasserbad gelagert. Bei den Proben der 150-Tage-Serie betrug die Lagerungszeit im Wasserbad 150 Tage. Zusätzlich wurden die Proben der 150-Tage-Serie einer künstlichen Alterung in Form von einer Temperaturwechselbelastung (*Thermocycling*) unterzogen. Die Temperaturwechselbelastung bestand aus 37.500 Zyklen. Ein Zyklus umfasste dabei 2 einzelne Wechselbelastungen von 55 °C auf 5 °C und von 5 °C auf 55 °C Wassertemperatur. Die Proben wurden für jeweils 30 Sekunden in dem jeweiligen Wasserbad belassen. Der Wechsel der Bäder dauerte 6 Sekunden. Die Temperaturwechselbelastung fand in 5 Etappen mit jeweils 7.500 Zyklen statt. Die Proben wurden hierfür aus der Wasserlagerung entnommen und in den Probenkorb einer Thermocyclingtestapparatur (THE-1100, SD Mechatronik GmbH, Feldkirchen-Westerham, Deutschland) gelegt [6, 54, 107, 109].

2.14 Zuordnung der Testgruppen

In dieser Studie wurden 2 Formen der Probenkontamination unterschieden, die durch eine Referenzgruppe ergänzt wurden. Alle Gruppen wurden 4 verschiedenen Arten der Reinigung unterzogen. Insgesamt ergab sich eine Anzahl von 12 Testgruppen, die wiederum 2 verschiedenen Zeitserien zugeordnet wurden. Im Folgenden gibt die Tabelle 2 einen Überblick über die genaue Probenzuordnung mit den entsprechenden Gruppencodes.

Tabelle 2: Die Zuordnung der Gruppencodes bezogen auf die Art der Kontamination, der angewandten Reinigungsmethode und der Lagerungszeit in Tagen (bei 150 Tagen wurde eine künstliche Alterung durchgeführt) aller Gruppen.

Gruppencode	Art der Kontamination	Reinigungsmethode	Lagerung
REF-IPA3	Keine Kontamination	Nur Vorreinigung	3
REF-IPA150	Keine Kontamination	Nur Vorreinigung	150
REF-ARO3	Keine Kontamination	Argon-Sauerstoff-Plasma	3
REF-ARO150	Keine Kontamination	Argon-Sauerstoff-Plasma	150
REF-AIR3	Keine Kontamination	Luft-Plasma	3
REF-AIR150	Keine Kontamination	Luft-Plasma	150
REF-ET3	Keine Kontamination	Enzymatischer Reiniger	3
REF-ET150	Keine Kontamination	Enzymatischer Reiniger	150
S-IPA3	Speichel	Nur Vorreinigung	3
S-IPA150	Speichel	Nur Vorreinigung	150
S-ARO3	Speichel	Argon-Sauerstoff-Plasma	3
S-ARO150	Speichel	Argon-Sauerstoff-Plasma	150
S-AIR3	Speichel	Luft-Plasma	3
S-AIR150	Speichel	Luft-Plasma	150
S-ET3	Speichel	Enzymatischer Reiniger	3
S-ET150	Speichel	Enzymatischer Reiniger	150
FC-IPA3	Fließsilikon	Nur Vorreinigung	3
FC-IPA150	Fließsilikon	Nur Vorreinigung	150
FC-ARO3	Fließsilikon	Argon-Sauerstoff-Plasma	3
FC-ARO150	Fließsilikon	Argon-Sauerstoff-Plasma	150
FC-AIR3	Fließsilikon	Luft-Plasma	3
FC-AIR150	Fließsilikon	Luft-Plasma	150
FC-ET3	Fließsilikon	Enzymatischer Reiniger	3
FC-ET150	Fließsilikon	Enzymatischer Reiniger	150

2.15 Analyseverfahren

2.15.1 Prüfung der Verbundfestigkeit

Die Haftfestigkeit der Verklebung wurde unmittelbar nach Ablauf der Probenlagerung mittels eines Abzugsversuches, mit der Vorgabe DIN 53288 (Lösen der Klebung mittels Zugkraft axial senkrecht zur Klebefläche), geprüft. Hierbei wurden die Proben in eine speziell angefertigte, frei adjustierbare Abzugsvorrichtung einer Universalprüfmaschine (Zwick Z010/TN2A, ZwickRoell, Ulm, Deutschland) eingespannt. Die mit einer Kettenaufhängung versehene Abzugsvorrichtung

ermöglichte einen momentfreien, zur Klebefläche senkrechten Abzugsvorgang bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 2 mm/min [6, 27, 54]. Die Verbundfestigkeit in MPa wurde mittels eines Computerprogramms (testXpert II, ZwickRoell, Ulm, Deutschland) aus dem Quotienten aus der Zugkraft in N und der Gesamtklebefläche, die bei allen Proben 8,04 mm^2 betrug, errechnet.

2.15.2 Quantitative lichtmikroskopische Bruchflächenanalyse

Nach Durchführung der Abzugsversuche erfolgte die visuelle Untersuchung der Bruchflächen bei 25-facher Vergrößerung unter einem Stereolichtmikroskop (Wild M420, Wild Heerbrugg, Heerbrugg, Deutschland). Es wurden 3 verschiedene Formen von Bruchmodi unterschieden: Ein Bruchmodus wurde als rein adhäsiv eingestuft, wenn keinerlei Reste von Kleber oder Füllungskomposit auf der Keramik zu sehen waren. Bei einem rein kohäsiven Bruch waren auf der gesamten Klebefläche Rückstände von Kleber oder Füllungskomposit zu sehen. In diesem Fall verlief der Bruch nicht zwischen Keramik und Kleber, sondern innerhalb des Klebers oder des Füllungskomposits. Am häufigsten lag eine Mischform aus adhäsiven und kohäsiven Bruchmodus vor. Bei einem Mischbruch wurden die prozentualen Anteile der beiden Bruchmodi an der gesamten Klebefläche ermittelt. Ein Fadenkreuz innerhalb der Mikroskopoptik diente als optisches Messinstrument. Für die Auswertung wurden die prozentualen Mittelwerte der Bruchmodi jeder Versuchsgruppe gebildet [6, 56, 112].

2.15.3 Rasterelektronenmikroskopische Bruchflächenanalyse

An ausgewählten Proben wurde stichprobenartig eine rasterelektronenmikroskopische (REM) Bruchflächenanalyse durchgeführt. Hierfür wurden aus beiden Zeitserien jeder Gruppe jeweils 2 Proben gewählt, die bemessen am Anteil der Bruchmodi, für ihre Gruppen repräsentativ waren. Vor der REM-Untersuchung wurden die Proben nach dem Prinzip der Kathodenzerstäubung in einer Sputter-Beschichtungsanlage (Leica EM QSG 100, Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Deutschland) mit einer etwa 15 nm dicken Goldschicht beschichtet. Die REM-Aufnahmen (SEM, XL 30 CP, Philips, Kassel, Deutschland) erfolgten in 4 Vergrößerungen (50-fach, 250-fach, 750-fach und 2000-fach, bezogen auf den Computermonitor), bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Abstand von 10 mm [6, 56, 112].

2.15.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy* [XPS]) wurde an 3 zufällig ausgewählten Proben jeder Versuchsgruppe angewendet, um die Auswirkungen von Kontamination und Reinigung auf die atomare Zusammensetzung der Probenoberfläche zu analysieren. Für die Messungen wurde ein Omicron Full Lab (Omicron NanoTechnology GmbH, Taunusstein, Deutschland) verwendet. Das Gerät war mit einer Al Kα Röntgenquelle und einem VSW 125 Halbkugelanalysator mit 5 Channeltrons, die auf konstanter Analysatorspannung (*constant analyer energy* [CAE]) eingestellt waren, ausgestattet. Die Scans erfolgten mit einer Photonenenergie von 1486,6 eV und einer konstanten Passenergie von 100 eV. Während der Messung im Übersichtsspektrum wurden im Speziellen die Messspitzen der Elemente Kohlenstoff (C 1s), Sauerstoff (O 1s), Zirconium (Zr 3d) und Silizium (Si 2s, Si 2p) gemessen und analysiert. Hierfür fand die Analysesoftware CasaXPS Version 2.3.1 (Casa Software Ltd, Teignmouth, Vereinigtes Königreich) Verwendung [45, 82, 112].
Die XPS-Untersuchung wurde auch mit den gleichen Parametern in der Vorstudie dieser Arbeit eingesetzt (Tabelle A6). Die Untersuchung erfolgte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Materialverbunde der technischen Fakultät der Christian-Albrecht-Universität zu Kiel. Für eine Vermeidung von eventuellen Kontaminationen wurden die Proben nach der Konditionierung für den Transport in staubabgeschlossenen Behältern gelagert.

2.15.5 Laser-Scanning-Oberflächenanalyse

Ziel der Laser-Scanning-Mikroskopie war die Sichtbarmachung von möglichen Modifikationen des Oberflächenreliefs in Form von Zugewinn oder Verlust der Tiefenrauigkeit auf der Probenoberfläche, welche durch die Plasmabehandlung verursacht werden kann. Diese Modifikationen könnten sich auf den Klebeverbund und auf die Passgenauigkeit von Keramikrestaurationen auswirken.
Für die Studie wurden 2 Arten der Oberflächenkonditionierung durchgeführt, wobei jede Versuchsgruppe aus jeweils 3 Proben bestanden. Die Proben der ersten Gruppe wurden mit Schleifpapier (P600) geebnet, mit feinem Schleifpapier (CariMet P1200, P2500, P4000, Buehler, ITW Test & Measurement GmbH, Esslingen am Neckar, Deutschland) geglättet und mit Diamantsuspension (MetaDi Diamantsuspension,

Buehler, ITW Test & Measurement GmbH, Esslingen am Neckar, Deutschland) hochglanzpoliert. Die Proben der zweiten Gruppe wurden wie die Probekörper der Zugversuche mit Schleifpapier (P600) und anschließend mit Korundpulver der Körnung 50 µm (0,1 MPa, Volumenstrom 6, Abstand 10 mm) bis zu einer gleichmäßigen Tiefenrauigkeit der Oberfläche abgestrahlt.

Die zu untersuchenden Oberflächen der Probekörper wurden vor der Plasmareinigung zur Hälfte mit einer Plastikfolie bedeckt. Es wurde besonders darauf geachtet, dass zwischen Folienrand und Keramikoberfläche kein Spalt entstand. Dies wurde mit einer lichtmikroskopischen Untersuchung überprüft. Anschließend folgte die 15-minütige Behandlung mit einer Argon-Sauerstoff-Plasmaatmosphäre. Danach wurde die Grenze zwischen bedeckter und unbedeckter Seite mittels eines Filzstiftes an den äußeren Rändern der Probe markiert. Nach dem Entfernen der Folie wurde jeweils eine Probe auf den Objektträger gelegt. Die Probe wurde so platziert, dass der Sucher des Mikroskops genau auf die Grenze zwischen behandelter und unbehandelter Seite zeigte. Die Grenze war dabei parallel zur Y-Achse des Verfahrtisches, damit sie in der Aufnahme möglichst gerade verlief. Es wurde mit einer Übersichtsaufnahme begonnen, die hauptsächlich der optischen Kontrolle der Versuchsoberfläche auf mögliche Verunreinigungen diente. Für die Messung wurde ein Untersuchungsfeld von 12 Clustern im Übersichtsbild ausgewählt. Diese wurden hintereinander in einer Reihe angeordnet. Die Ausrichtung der Reihe erfolgte orthogonal zur Grenze der behandelten und unbehandelten Seite. Die Streckenhalbierende der Reihe lag zudem auf der Grenze, um beide Seiten der Probe gleichermaßen abbilden zu können.

Der Scanvorgang wurde mit dem Laser-Scanning-Mikroskop (VK-X100, KEYENCE Deutschland GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland) mit folgenden Parametern durchgeführt:

- Höhenbereichseinstellung: Auto
- Einstellung Laser Helligkeit: Auto
- Doppelter Scan
- ND-Filter 100%
- Messwerteinstellungen: Modus Oberflächenprofil
- Bereich: Extrafein 2048x1536
- Qualität: hohe Genauigkeit
- *Real Peak Detect*: an
- Schrittweite: 0,27 µm

Die Auswertung erfolgte mittels einer Analyse-Software (VK-H1XME/XR, KEYENCE Deutschland GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland). Es wurde der Mittelrauwert (R_a) und die maximale Rautiefe (R_t) der Linienrauigkeit ermittelt. Zur Vermeidung von Messfehlern durch mögliche Verunreinigungen wurde auf dem Untersuchungsfeld ein Areal über eine Länge von 1 mm 61-mal parallel abgescannt.

2.15.6 Statistische Verfahren der Versuchsauswertung

In den Versuchsreihen zur Messung der Verbundfestigkeit aller Probekörper lagen 3 verschiedene Einflussgrößen vor: Unterschiedliche Kontaminationen (3 Parameter), verschiedene Reinigungsmethoden (4 Parameter) und die beiden Lagerungsformen (2 Parameter) (Abbildung 4). Deskriptiv wurden für jede Versuchsgruppe Median, Mittelwert und die Standardabweichung als Streumaß ermittelt. Die Auswertung erfolgte mithilfe einer Statistiksoftware (SPSS Version 20, IBM, Armonk, NY, USA).
Die Gruppen wurden mit dem Shapiro-Wilk-Test hinsichtlich ihrer Normalverteilung überprüft. Anschließend folgte die Durchführung des Kruskal-Wallis-Tests, um zu bestimmen, ob statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Ergebnissen der einzelnen Gruppen bestanden. Da in einzelnen Gruppen keine Normalverteilung vorlag, erfolgte im Anschluss ein nicht-parametrischer Test. Hierfür wurden die Auswertung der statistisch signifikanten Unterschiede im paarweisen Vergleich aller Versuchsgruppen mit dem Mann-Whitney-U-Test (Signifikanzniveau: $p \leq 0{,}05$) vorgenommen. Mit der Bonferroni-Holm-Prozedur wurde die Korrektur des Alpha-Fehlers bei multiplen Testen durchgeführt [46].

3. Ergebnisse

3.1 Ergebnisse der Verbundfestigkeit

Die Auswertung des Shapiro-Wilk-Tests ergab, dass in den Gruppen S-IPA150, S-ET3 und FC-AIR3 keine Normalverteilung der Messergebnisse vorlag. Der Kruskal-Wallis-Test zeigte eine asymptotische Signifikanz von p≤0,001 zwischen den Versuchsgruppen. Während der künstlichen Alterung kam es in der mit Speichel kontaminierten und nur mit Isopropanol gereinigten Gruppe (S-IPA150) bei 6 von 8 Probekörpern zwischen Keramik und Füllungskomposit zur spontanen Auflösung des Klebeverbundes. Diese Probekörper gingen mit einer Verbundfestigkeit von 0 MPa in die Berechnung der Mittel- und Medianwerte ein. Alle übrigen Proben wiesen auswertbare Messungen in den Zugversuchen auf.

In Tabelle 3 sind Median, Mittelwert, Standardabweichung (SA) und die statistische Auswertung der axialen Zugversuche dargestellt (Einzelwerte der Zugversuche: Tabelle A7, Auszug aus der statistischen Auswertung: Tabellen A8, Tabellen A9 und Tabellen A10). Abbildung 6 zeigt die Verbundfestigkeiten in Form von Diagrammen, die die Streuung der Messwerte veranschaulichen.

Tabelle 3: Median, Mittelwert und Standardabweichung (SA) der Verbundfestigkeit aus den axialen Zugversuchen aller untersuchten Gruppen (n=8) in MPa. Statistisch signifikante Unterschiede (p≤0,05) in der Verbundfestigkeit im Einfluss von folgenden Parametern: Art der Reinigung (Großbuchstabe, hochgestellt, in einer Spalte [Tabellen A9]); Art der Kontamination bei gleicher Lagerung (Kleinbuchstabe, tiefgestellt, in einer Zeile [Tabellen A8]); Art der Lagerung bei gleicher Kontamination (griechischer Buchstabe, hochgestellt, paarweise [Tabellen A10]).

Reinigungsmethode		Referenz		Speichel		Fließsilikon	
		3 d	150 d	3 d	150 d	3 d	150 d
Nur Vorreinigung	Median	$40,9^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$	$37,5^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$	$19,8^{C}{}_{b}{}^{\alpha}$	$0,0^{C}{}_{b}{}^{\beta}$	$39,4^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$	$39,6^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$
	Mittelwert	40,2	36,7	19,7	1,8	38,6	39,5
	SA	3,3	7,9	3,2	3,3	3,7	5,7
Argon-Sauerstoff-Plasma	Median	$45,5^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$	$44,6^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$	$40,9^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$	$39,3^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$	$45,7^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$	$38,0^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$
	Mittelwert	46,3	45,8	40,5	39,0	43,5	39,1
	SA	5,0	6,9	5,7	5,7	7,2	6,6
Luft-Plasma	Median	$46,3^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$	$48,8^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$	$40,3^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$	$41,2^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$	$49,9^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$	$44,6^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$
	Mittelwert	45,2	48,5	40,7	39,9	48,6	43,9
	SA	6,7	7,5	5,6	7,7	10,1	5,7
Enzymatischer Reiniger	Median	$41,7^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$	$20,5^{B}{}_{ab}{}^{\beta}$	$29,4^{B}{}_{b}{}^{\alpha}$	$13,6^{B}{}_{b}{}^{\beta}$	$40,2^{A}{}_{a}{}^{\alpha}$	$22,6^{B}{}_{a}{}^{\beta}$
	Mittelwert	40,0	19,8	28,9	13,8	40,2	23,3
	SA	4,9	5,3	3,5	3,4	6,4	4,8

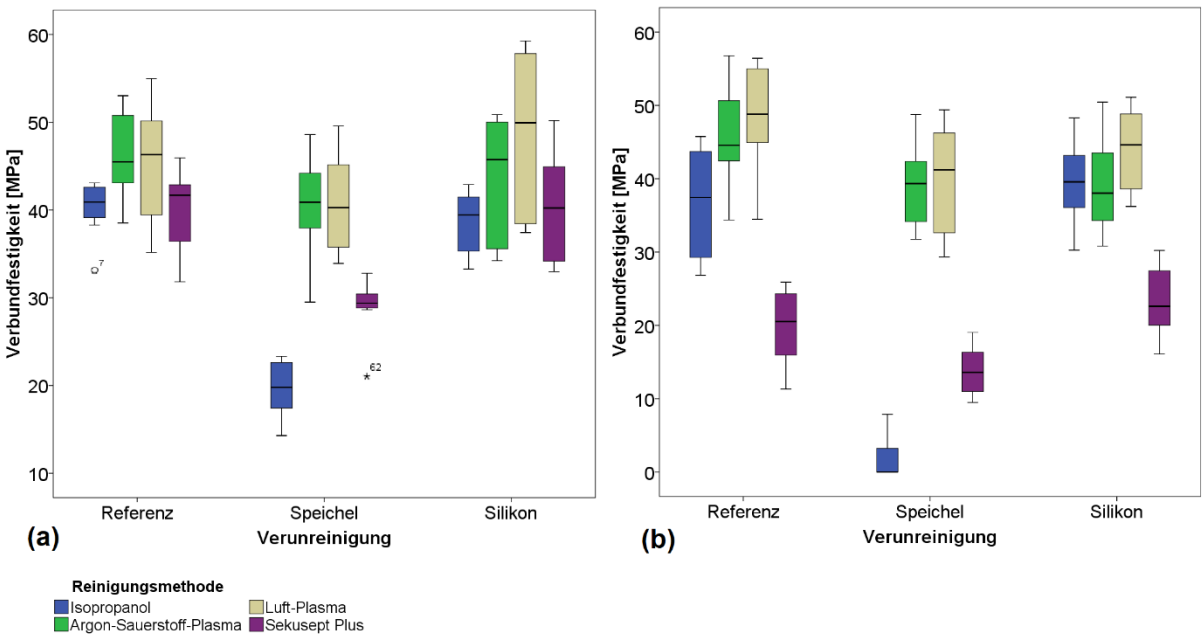

Abbildung 6: Boxplots der gemessenen Verbundfestigkeit aus den Zugversuchen aller Testgruppen nach 3-tägiger Wasserlagerung (a) und nach 150-tägiger Wasserlagerung mit künstlicher Alterung (b). Auffällig sind die konstant hohen Verbundwerte bei den mit Plasma gereinigten Gruppen nach langer Lagerzeit mit künstlicher Alterung.

3.1.1 Einfluss der Kontamination auf den Klebeverbund

Betrachtet man die Referenzgruppe, die keiner Kontamination unterzogen wurde, sowie die beiden Formen der Kontamination, konnten in den mit Argon-Sauerstoff- und Luft-Plasma gereinigten Gruppen keine signifikanten Unterschiede ($p>0,05$) in der gemessenen Verbundfestigkeit zwischen den Gruppen festgestellt werden. Beide Formen der Plasmareinigung erreichten damit vergleichbar hohe Verbundwerte bei vorheriger Kontamination mit Speichel (S-ARO3, S-ARO150, S-AIR3, S-AIR150) oder Fließsilikon (FC-ARO3, FC-ARO150, FC-AIR3, FC-AIR150) oder bei keiner vorherigen Kontamination (REF-ARO3, REF-ARO150, REF-AIR3, REF-AIR150).

Anders verhielt es sich in den Gruppen, die ausschließlich mit Isopropanol vorgereinigt wurden. Bei einer alleinigen Isopropanolreinigung von Speichelkontaminationen (S-IPA3, S-IPA150) wurden signifikant niedrigere Verbundwerte ($p\leq0,001$) gegenüber der Reinigung von Fließsilikon (FC-IPA3 und FC-IPA150) oder bei der Behandlung von nicht kontaminierten Proben (REF-IPA3, REF-IPA150) festgestellt. Vergleicht man wiederum die nicht kontaminierten (REF-IPA3, REF-IPA150) und die mit Fließsilikon kontaminieren Probekörper (FC-IPA3, FC-IPA150) in beiden Lagerungsformen und nach einer ausschließlichen Isopropanolreinigung miteinander, so lagen keine

signifikanten Unterschiede in den Verbundwerten vor (p>0,05).
Ähnlich verhielt es sich in den Gruppen, die mit dem enzymatischen Reiniger gereinigt wurden. Es zeigte sich, dass bei der 3-tägigen Lagerung eine enzymatische Reinigung nach Speichelkontamination (S-ET3) zu signifikant niedrigeren Verbundwerten (p≤0,001) führte, als bei einer Reinigung nach einer Kontamination mit Fließsilikon (FC-ET3) oder wenn zuvor keine Kontamination (REF-ET3) vorlag. Im Vergleich zwischen den Verbundwerten der enzymatisch gereinigten und zuvor nicht-kontaminierten (REF-ET3) oder mit Fließsilikon kontaminieren Probekörpern (FC-ET3) lagen bei einer 3-tägigen Lagerung keine signifikanten Unterschiede vor (p>0,05). Betrachtet man die 150 Tage gelagerten und künstlich gealterten Gruppen, so führte die enzymatische Reinigung von Speichelkontaminationen (S-ET150) zu signifikant niedrigeren Verbundwerten (p=0,001) gegenüber der enzymatischen Reinigung von Fließsilikonkontaminationen (FC-ET150). Die enzymatische Reinigung der nicht-kontaminierten Referenzgruppe (REF-ET150) führte zu Verbundwerten, die zwischen den Ergebnissen der beiden anderen enzymatisch gereinigten Gruppen (S-ET150, FC-ET150) lagen. Für diese beiden enzymatisch gereinigten Gruppen lagen keine signifikanten Unterschiede im Klebeverbund vor (p>0,05).

3.1.2 Einfluss der Reinigungsmethode auf den Klebeverbund

Vergleicht man die verschiedenen Reinigungsmethoden miteinander, konnten in der nicht-kontaminierten Referenzgruppe und der mit Fließsilikon kontaminierten Versuchsgruppe bei einer 3-tägigen Lagerung keine signifikanten Unterschiede (p>0,05) zwischen den Ergebnissen der Zugversuche festgestellt werden. Nach 150 Tagen Lagerung mit künstlicher Alterung fielen in denselben Gruppen die Verbundwerte bei einer enzymatischen Reinigung von Fließsilikon (FC-ET150) und von nicht-kontaminierten Probekörpern der Referenzgruppe (REF-ET150) signifikant niedriger aus (p≤0,001) als bei den anderen Reinigungsmethoden. Unter Betrachtung der Speichelkontamination in beiden Lagerungsformen, fiel die Verbundfestigkeit bei einer Reinigung mit Argon-Sauerstoff- (S-ARO3, S-ARO150) und Luft-Plasma (S-AIR3, S-AIR150) im Vergleich mit den anderen Reinigungsmethoden am höchsten aus. Dabei lagen keine signifikanten Unterschiede (p>0,05) zwischen den beiden Plasmareinigungsverfahren vor. Die enzymatische Reinigung (S-ET3, S-ET150) resultierte in signifikant niedrigeren Verbundwerten (p≤0,05) als die Anwendung der

beiden Plasmareinigungsverfahren. Die geringsten Verbundwerte nach Speichelkontamination lagen bei einer alleinigen Isopropanolreinigung (S-IPA3, S-IPA150) vor. Bei beiden Formen der Lagerung zeigten diese Gruppen signifikant geringere Verbundwerte ($p \leq 0{,}05$) gegenüber den plasmabehandelten und enzymatisch gereinigten Gruppen.

3.1.3 Einfluss der Lagerung auf den Klebeverbund

Unter Betrachtung der beiden Lagerungsformen führte die enzymatische Reinigung von Speichel- und Fließsilikonkontaminationen, sowie die Behandlung von nicht-kontaminierten Probekörpern zu signifikanten Abfällen in den Verbundwerten ($p \leq 0{,}001$) nach 150 Tagen Wasserlagerung mit künstlicher Alterung (REF-ET150, S-ET150, FC-ET150), wenn man diese mit einer nur 3-tägigen Lagerung (REF-ET3, S-ET3, FC-ET3) vergleicht. Der gleiche Effekt ist bei einer einfachen Isopropanolreinigung von Speichelkontaminationen zu beobachten, wobei die bereits geringen Verbundwerte bei einer 3-tägigen Lagerung (S-IPA3) bei der künstlichen Alterung (S-IPA150) weiter signifikant abfielen ($p \leq 0{,}001$). In den restlichen Gruppen blieben die Verbundwerte nach 150 Tagen Wasserlagerung und künstlicher Alterung stabil ($p > 0{,}05$).

3.2 Betrachtung der Bruchmodi

Die nicht-kontaminierte Referenzgruppe, die mit Fließsilikon kontaminierte, sowie die plasmagereinigte und mit Speichel kontaminierten Versuchsgruppen wiesen vornehmlich kohäsive Bruchmodi auf. Dabei war ein Großteil der Klebeflächen mit Rückständen von Befestigungs- oder Füllungskomposit bedeckt. Die enzymatische Reinigung von Speichel- (S-ET3) und Fließsilikonkontaminationen (FC-ET3), sowie die Behandlung von nicht kontaminierten Probekörpern (REF-ET3) führte bei einer Lagerung von 3 Tagen zu gemischten Bruchmodi mit höheren Anteilen adhäsiver Bruchmodi. Das gleiche galt für die einfache Isopropanolreinigung von Speichelkontaminationen (S-IPA3), die ebenfalls zu einem gemischten Bruchmodus führte. Durch 150 Tage Lagerung mit künstlicher Alterung stieg der Anteil der adhäsiven Bruchmodi in diesen Versuchsgruppen weiter an. Die künstliche Alterung führte bei einer enzymatischen Reinigung von Speichelkontaminationen (S-ET150) zu

einem adhäsiven Anteil von über 70%. Bei einer einfachen Isopropanolreinigung von Speichelkontaminationen (S-IPA150) lag nach künstlicher Alterung ein fast ausschließlich adhäsiver Bruchmodus vor. Die Ergebnisse der lichtmikroskopischen Untersuchung der Klebeflächen der Probekörper sind in Abbildung 7 dargestellt (Einzelwerte Tabelle A7). Repräsentative Beispiele für einen rein adhäsiven Bruchmodus, einen rein kohäsiven Bruchmodus und einer Mischform sind in den REM-Bildern in Abbildung 8 dargestellt.

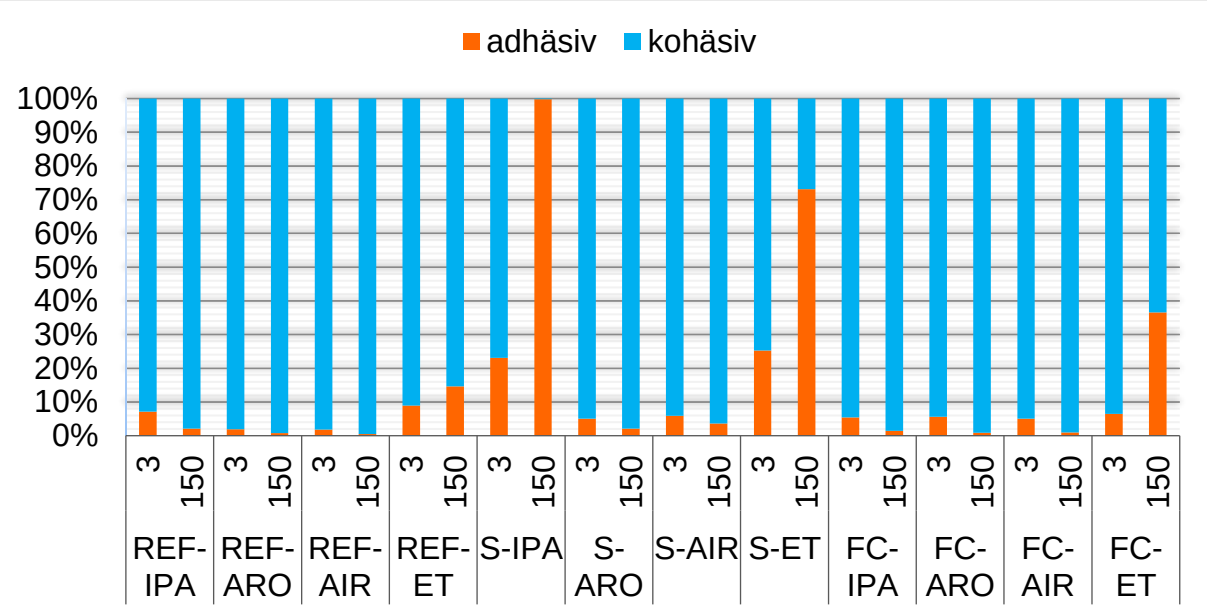

Abbildung 7: Prozentuale Durchschnittswerte der lichtmikroskopisch gemessenen Bruchmodi auf den Probenoberflächen jeder Gruppe nach den axialen Zugversuchen nach 3 und 150 Tagen. Adhäsiver Bruchmodus: Bruch entlang der Zirkonoxidkeramik-Oberfläche. Kohäsiver Bruchmodus: Bruch durch den Befestigungs- oder Füllungskomposit. Gruppencodes siehe Tabelle 2.

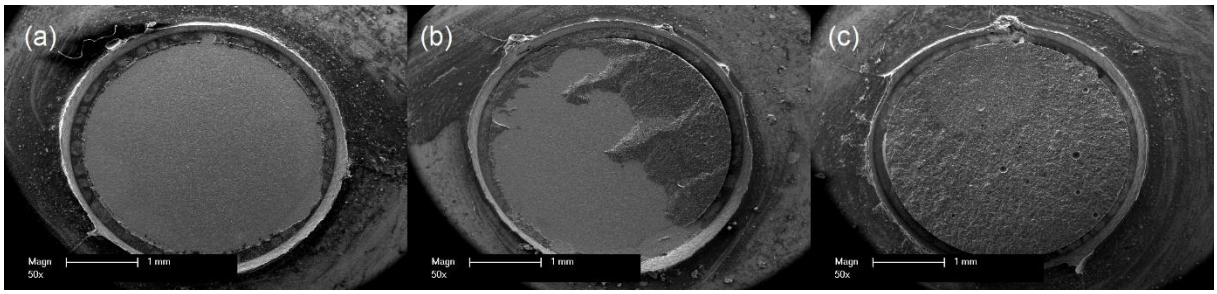

Abbildung 8: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Bilder (50-fache Vergrößerung). (a) Beispiel für einen ausschließlich adhäsiven Bruchmodus (S-IPA150), (b) Beispiel für einen gemischten Bruchmodus (S-ET150), (c) Beispiel für einen ausschließlich kohäsiven Bruchmodus (REF-AIR150).

3.3 Ergebnisse der XPS-Untersuchung

Die Ergebnisse der XPS-Untersuchung sind in Form einer Grafik des Übersichtsspektrums in Abbildung 9 dargestellt. Neben den untersuchten Messspitzen der Elemente C 1s (Kohlenstoff), O 1s (Sauerstoff) und Zr 3d (Zirconium), wurden auch kleinere Ausschläge der Elemente Y 3d (Yttrium), Na 1s (Natrium) und Al 2p (Aluminium) auf allen Probekörpern gemessen. Zusätzlich wurden kleinere Ausschläge an F 1s (Fluor) in den plasmabehandelten Gruppen festgestellt. Diese Gruppen zeigten zudem erhöhte Al 2p (Aluminium) Werte. In den Gruppen S, S-ARO, S-AIR und FC konnten zudem minimale Zn 2p3/2 (Zink) Ausschläge gemessen werden. Messbare Mengen von Silizium (Si 2s, Si 2p) konnten auf keiner der untersuchten Proben nachgewiesen werden.

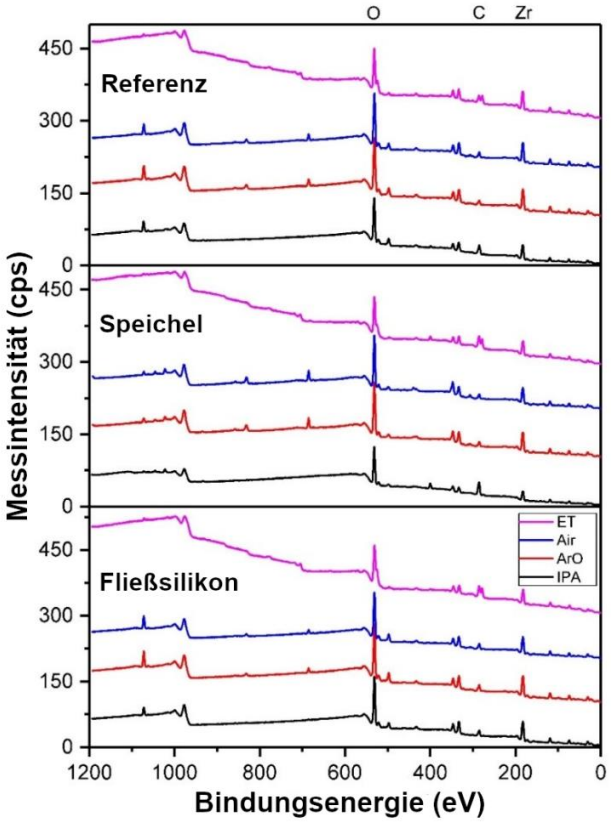

Abbildung 9: Die XPS-Untersuchung im Übersichtsspektrum. Der Mittelwert jeder gemessenen Gruppe ist dargestellt. Die Graphen der Untergruppen wurden zur besseren Darstellung jeweils um 100 cps verschoben. Zuordnung Untergruppen: (IPA) ausschließliche Vorreinigung mit Isopropanol, (ARO) Argon-Sauerstoff-Plasma, (AIR) Luft-Plasma, (ET) Enzymatischer Reiniger.

Die relativen Mengenverhältnisse von Kohlenstoff zu Sauerstoff (C/O), Kohlenstoff zu Zirconium (C/Zr) und Sauerstoff zu Zirconium (O/Zr) werden durch die Intensitätsverhältnisse, die durch die jeweiligen Empfindlichkeitskoeffizienten korrigiert wurden, in Tabelle 4 dargestellt. Dabei zeigte sich, dass die zusätzlich durch Plasma gereinigten Probekörper geringere C/O- und C/Zr-Verhältnisse aufwiesen als die ausschließlich mit Isopropanol gereinigten Proben. In den Referenzgruppen und den mit Speichel kontaminierten Gruppen fiel das O/Zr-Verhältnis bei den plasmagereinigten Proben geringer aus als bei denen, die ausschließlich mit Isopropanol gereinigt wurden.

Die Beobachtung war bei den Gruppen mit Silikonkontamination gegenläufig. Die mit Argon-Sauerstoff- und Raumluft-Plasma behandelten Gruppen zeigten vergleichbare Werte in den C/O-, C/Zr- und O/Zr-Verhältnissen. Die mit dem enzymatischen Reiniger behandelten Probekörper zeigten in allen Gruppen vergleichbar hohe Werte in den C/O- und C/Zr-Verhältnissen.

Tabelle 4: Relative Mengenverhältnisse der Mittelwerte der Elemente Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O) und Zirconium (Zr) für alle Gruppen aus den Messungen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Gruppencodes siehe Tabelle 2.

Testgruppe	C/O	C/Zr	O/Zr
REF-IPA	0,72	5,05	7,05
REF-ARO	0,26	1,59	6,07
REF-AIR	0,31	1,89	6,11
REF-ET	0,82	5,93	7,23
S-IPA	1,14	10,46	9,15
S-ARO	0,27	1,71	6,32
S-AIR	0,28	2,11	7,50
S-ET	1,22	10,71	8,78
FC-IPA	0,39	2,20	5,65
FC-ARO	0,35	2,16	6,20
FC-AIR	0,37	2,33	6,34
FC-ET	1,01	9,67	9,55

3.4 Oberflächenanalyse mittels Laser-Scanning

Die Oberflächenanalyse mittels Laser-Scanning zeigte, dass beide Rauheitsparameter auf der plasmabehandelten Seite der korundgestrahlten Gruppe minimal kleiner ausfielen als auf der mit Plasma unbehandelten Seite. In der Gruppe mit polierten Proben lag kein deutlicher Unterschied in der Rauheit der mit und ohne Plasma behandelten Seite vor. Im Vergleich zwischen der korundgestrahlten und polierten Gruppe kann ein deutlicher Unterschied in der Oberflächenmorphologie in Form der maximalen Rautiefe erkannt werden. Lag der Unterschied bei den korundgestrahlten Probekörpern im unteren einstelligen Mikrometerbereich, so wurde dieser bei fast allen polierten Probekörpern mit 0,06 µm maximaler Rautiefe gemessen. Die Ergebnisse der Mittelrauwerte und der maximalen Rautiefen beider Gruppen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Messergebnisse der Laser-Scanning-Untersuchung des Mittelrauwertes (R_a) und der maximalen Rautiefe (R_t) in µm, gemessen auf der behandelten und unbehandelten Oberfläche mit und ohne Plasmabehandlung. Zusätzliche wurden die Durchschnittswerte ($\bar{X}$) jeder Untergruppe ermittelt.

Probennummer		**unbehandelt**		**behandelt**	
		R_a	**R_t**	**R_a**	**R_t**
korundgestrahlt	1	0,33	2,70	0,32	2,63
	2	0,33	2,69	0,32	2,70
	3	0,35	2,81	0,32	2,62
	$\bar{X}$	0,34	2,73	0,32	2,65
poliert	4	0,01	0,06	0,01	0,06
	5	0,01	0,06	0,01	0,06
	6	0,01	0,06	0,01	0,07
	$\bar{X}$	0,01	0,06	0,01	0,06

4. Diskussion

4.1 Diskussion der Methoden

4.1.1 Herstellung und Konditionierung der Probekörper

Für diese Studie wurden Probekörper aus 3Y-TZP-Zirkonoxidkeramik gewählt. Zirkonoxidkeramiken finden aufgrund herausragender physikalischer und chemischer Eigenschaften, einer guten Ästhetik und Biokompatibilität ein breites Anwendungsfeld in der zahnmedizinischen Prothetik [11, 24, 55, 62, 94, 95]. In vorangegangenen Studien wurde dieser Werkstoff bereits aus diesem Grund eingesetzt und ermöglicht somit auch eine Vergleichbarkeit zwischen den Studien [58, 80, 83, 86, 111, 113-115]. Zunächst wurde das Ebnen und Parallelschleifen der Probekörper mit Schleifpapier (P600) vorgenommen, um eine exakte axiale Verklebung zu ermöglichen [75]. Anschließend folgte die Konditionierung der Oberflächen mit Korundpulver, um die Retention durch die Erzeugung eines Oberflächenreliefs zu begünstigen und die Keramikoberfläche zu reinigen und zu aktivieren. Der Strahldruck von 0,1 MPa wurde auf Basis der aktuellen Studienlage gewählt und unterscheidet sich daher von älteren Studien [1-3, 51, 52, 83, 115].

4.1.2 Kontamination der Keramikoberfläche

In dieser Studie wurden 2 unterschiedliche Kontaminationen miteinander verglichen. Dabei diente eine weitere nicht kontaminierte Gruppe als Referenz. Die Kontamination mit Speichel, welche sich bei Anprobe von Keramikrestaurationen im Mund des Patienten ereignet, führt zu einer Ablagerung von organischen Bestandteilen. Diese wurde bereits in vorangegangenen XPS-Untersuchungen gezeigt [83, 113, 115]. Die abgelagerten Speichelbestandteile agieren als Inhibitionsschicht bei dem chemischen Verbund zwischen Keramik und Kleber und führen zu einer drastischen Minderung des Klebeverbundes [30, 58, 59, 80, 105, 113, 115, 117].
Fließsilikon wurde zur Kontamination der Keramik gewählt, da es in der Praxis als ein gängiges Material zur Überprüfung der Passgenauigkeit von festsitzenden Restaurationen eingesetzt wird. Analog zur Speichelkontamination hinterlässt das Silikon ölhaltige, schwierig zu entfernende Rückstände auf der Keramik, die den

Klebeverbund deutlich verschlechtern. Der negative Einfluss auf den Klebeverbund wurde ebenfalls mehrfach untersucht [35, 67, 86, 101, 107, 110, 114].
Hersteller entwickeln seit der Markteinführung ihre Produkte stetig weiter. Man unterscheidet hierbei zwischen Fließsilikonen mit einem hohen Polydemetylsiloxan- (Fit Checker black, GC Germany GmbH, Bad Homburg, Deutschland) und hohen Vinyldimethylpolysiloxan-Anteil (Fit Checker II, GC Germany GmbH, Bad Homburg, Deutschland), die eine kondensations- beziehungsweise additionsvernetzende Polymerisation durchlaufen, sowie weiterentwickelte Vinyl-Polyether-Silikone (Fit Checker weiß advanced, GC Germany GmbH, Bad Homburg, Deutschland) [35, 40, 111]. Eine vorangegangene Studie zeigte, dass kein signifikanter Unterschied im Kontaminationsgrad zwischen kondensations- und additionsvernetzenden Silikonen besteht [111]. Ebenso liegt auch nach der Verwendung eines Vinyl-Polyether-Silikons eine Kontamination der Keramikoberfläche vor, die eine adhäsive Befestigung deutlich negativ beeinflusst [35, 83]. Um eine intraorale Situation beim Polymerisationsprozess besser zu simulieren, wurde im Gegensatz zu früheren Studien die mit Fließsilikon kontaminierten Probekörper während der Polymerisation in einem 37 °C vorgeheizten Wärmeschrank gelagert.

4.1.3 Bisherige Reinigungsmethoden

In vorangegangene Studien konnte gezeigt werden, dass die in der Praxis gängigen Reinigungsmethoden eine mäßige bis schlechte Reinigungsfähigkeit gegenüber einer oder mehrerer der untersuchten Kontaminationen aufweisen [34, 80, 86, 107, 111, 113-115, 117]. Speziell entwickelte Schutzlacke zur Kontaminationsprävention zeigten ebenfalls keine hinreichende Wirkung und haben daher nie die Marktreife erreicht [58, 119]. Ausschließlich mittels einer erneuten Konditionierung der Keramik durch Korundstrahlung war ein Klebeverbund, der mit dem von nicht-kontaminierten Keramikoberflächen vergleichbar ist, zu erreichen [86, 114, 117]. Eine Umfrage aus dem Jahr 2019 zeigte, dass trotz einer eindeutigen Datenlage 76 % der befragten Zahnärzte nach der Anprobe der Keramikrestaurationen keine erneute Konditionierung vornahmen. Die Autoren gehen davon aus, dass dabei nicht etwa mangelndes Fachwissen aufseiten der Zahnärzte, sondern eher finanzielle und zeitliche Aspekte im Vordergrund stehen. Durch den vergleichsweise hohen Anschaffungspreis ist ein Korundstrahlgerät in vielen Praxen nicht vorhanden [74].

Darüber hinaus führt die vor Verklebung durchgeführte Konditionierung mittels Korundstrahlen bei Silikatkeramiken zur Minderung des Klebeverbundes [21]. Dies spricht gegen einen universellen Einsatz des Verfahrens [107].

4.1.4 Bisherige Plasmabehandlung von Keramikoberflächen

Bisherige Ansätze zur Behandlung von Dentalkeramikoberflächen mit nicht-thermischem Plasma zeigen, dass die Anwendung einer sauerstoffhaltigen Plasmaatmosphäre zu einer Verbesserung des Klebeverbundes mit dentalen Kompositen führen kann [44, 103]. Dieser Effekt beruht unter anderem auf der Verbesserung der Hydrophilie, die anhand von Kontaktwinkelmessungen und XPS-Untersuchungen nachgewiesen werden konnte [72, 82, 91].
Darüber hinaus wurde die Behandlung mit NTP als mögliche Reinigungsmethode kontaminierter Keramikoberflächen erprobt. Der Reinigungseffekt von NTP basiert dabei auf der chemischen Reaktivität der im Plasmagas enthaltenen ionisierten Partikeln, freien Radikalen und der Freisetzung von UV-Strahlung. Zusätzlich kann es durch die Kollision der im Plasma enthaltenen schweren Spezies mit der Materialoberfläche zu einer mechanischen Reinigung kommen [36, 50, 78, 82]. Es zeigt sich allerdings, dass es bei einer alleinigen Behandlung mit NTP zu keinem hinreichenden Reinigungseffekt kommt [66, 83]. Eine Kombination aus einer Vorreinigung und einer anschließenden Plasmabehandlung wurde bis zu diesem Zeitpunkt nicht untersucht.

4.1.5 Anspruch an die verwendete Plasmabehandlung

Der Anspruch an eine Plasmabehandlung war es, einen schonenden und effektiven Reinigungseffekt bei einer gleichzeitigen Oberflächenaktivierung der Keramikoberfläche zu erzielen, die zu einer signifikanten Verbesserung des Klebeverbundes führt. Darüber hinaus war es Ziel dieser Arbeit, die Versuchsdurchführung möglichst praxisnah zu gestalten und damit den finanziellen, zeitlichen und technischen Aufwand im Verhältnis zum tatsächlichen Nutzen so gering wie möglich zu halten. Das verwendete Plasmagerät ist auf dem Markt frei erhältlich und ist speziell für die Behandlung kleiner Objektchargen zugeschnitten. Damit ist es für die Anwendung in einer Zahnarztpraxis oder einem Dentallabor geeignet [26]. Die

Verwendung einer Argon-Sauerstoff-Plasmaatmosphäre (1:1) basierte auf der in Kapitel 4.1.4 beschriebenen, vorangegangen Studienlage. Die Raumluftatmosphäre wurde zusätzlich ausgewählt, da für die Anwendung keine Gasflaschen, die im Praxisalltag zusätzliche Kosten verursachen würden, notwendig sind. Die Verwendung von Isopropanol zur Reinigung der Keramikrestaurationen wird in vielen Praxen vor dem Verkleben durchgeführt und wurde daher als Vorreinigung vor der Plasmabehandlung gewählt [74].
Um die effizienteste Programmeinstellung der Plasmaanlage für die Hauptversuche zu ermitteln, wurde in einer Vorstudie dieser Arbeit die Reinigungsleistung verschieden langer Plasmabehandlungen evaluiert. Hierzu wurden Proben mit Fließsilikon und Speichel kontaminiert und mit verschiedenen Reinigungszeiten erst einer Vorreinigung mit Isopropanol, dann einer Plasmabehandlung unter Verwendung eines Sauerstoff-Argon-Gemisches (1:1) unterzogen (Tabelle A6).
Bereits nach 5-minütiger Plasmareinigung zeigte sich eine komplette Entfernung der Stickstoffrückstände und eine starke Minderung der Kohlenstoffrückstände auf der mit Speichel kontaminierten Probenoberfläche. In der Gruppe der mit Fließsilikon kontaminierten Probekörpern wurde eine effiziente Reinigung des Kohlenstoffanteils nach 15-minütiger Plasmabehandlung festgestellt. Da eine 30-minütige Plasmabehandlung keinen relevanten zusätzlichen Reinigungseffekt gegenüber Kohlenstoff zeigte, wurde eine 15-minütige Behandlungszeit für die Hauptversuche der Studie gewählt.

4.1.6 Oberflächenreinigung mit einem nicht-fixierenden enzymatischen Reinigungsmittel

Der verwendete enzymatische Reiniger ist für die manuelle Aufbereitung medizinischer Instrumente ausgelegt und unterliegt dem Medizinproduktegesetz. Der Reiniger wird als Flüssigkonzentrat geliefert, wobei die Herstellung der Emulsion anwenderfreundlich ist. Das Mittel ist für die Anwendung im Ultraschallbad geeignet und besitzt eine kurze Einwirkzeit von 5-15 Minuten [28]. Die Reinigung kontaminierter Keramikoberflächen mit einem nicht-fixierenden tensidischen Reinigungsmittel wurde bisher in keiner Studie durchgeführt und ist damit mit keinem vorangegangen Verfahren vergleichbar. Es wurde erwartet, dass der enzymatische Reiniger im Gegensatz zu fixierenden Reinigungs- und Desinfektionsmitteln einer Fixierung von

organischen Bestandteilen des Speichels entgegenwirken kann. Parallelen können dabei zur Aufbereitung medizinischer Instrumente gezogen werden. Hierbei zeigt sich, dass die in der Zahnmedizin häufig verwendeten alkohol- oder aldehydhaltigen Reinigungsmittel zu einer Denaturierung von Proteinen führen können. Die denaturierten Rückstände sind wiederum schwerer zu entfernen und können sogar Grundlage für einen bakteriellen Biofilm sein [17, 22, 65, 84, 85].

4.1.7 Verklebung

Die Verklebung der Versuchsgruppen (n=16) wurde mit der in Kapitel 2.12.2 beschriebenen Verklebeapparatur in einem standardisierten Verfahren durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit der gemessenen Werte zu garantieren. Bereits geringere Abweichungen in der Versuchsdurchführung können die Qualität der erhobenen Messungen negativ beeinflussen [73, 90, 104, 107]. Die Verklebeapparatur ermöglicht eine verkantungsfreie axiale Fügung mit einem definierten Anpressdruck von ca. 7,5 N [54]. In zahlreichen vorhergehenden Studien wurde dieses Verklebungsverfahren bereits erfolgreich verwendet [5, 6, 38, 47, 52, 57, 58, 63, 83, 109, 115]. Die Wahl des Tubus-Füllmaterials und Befestigungskomposits basierte auf einer vorangegangenen Studie und begünstigte eine Vergleichbarkeit der Studien untereinander [83].

4.1.8 Lagerungsbedingungen

Nach dem Verklebungsvorgang wurden die Probekörper randomisiert in 2 Untergruppen (n=8) aufgeteilt. Die Probekörper der ersten Untergruppe wurden für 3 Tage in einem 37 °C warmen Wasserbad gelagert. Diese Untergruppe diente zur Messung der initialen Verbundfestigkeit, die in jeder Gruppe erreicht werden konnte. Sie gab jedoch keine Rückschlüsse über die Dauerfestigkeit des Klebeverbundes [37, 109]. Die zweite Untergruppe wurde neben der 150 Tage Lagerung im 37 °C warmen Wasserbad auch einer thermischen Wechselbelastung unterzogen, die zwischen 5 °C und 55 °C lag. Diese Temperaturen entsprechen dabei der durchschnittlichen Spanne, die in der Mundhöhle bei der Nahrungsaufnahme auftreten kann [79]. Die 150 Tage Lagerung mit einschließlich 5 Phasen je 7.500 Zyklen Temperaturwechselbelastung entspricht einer künstlichen Alterung von 4 bis 5 Jahren unter intraoralen Bedingungen [49, 107].

Der Einfluss der thermischen Wechselbelastung wird durch die Wärmeausdehnungs-Koeffizienten der verwendeten Materialien stark beeinflusst. Bei ständigen Temperaturwechseln entstehen durch unterschiedliche Ausdehnung und Kontraktion Spannungen auf der Klebefuge [79]. Dieser Prozess findet zusätzlich innerhalb des Klebers zwischen Füllkörper und Matrix statt und kann zu strukturellen Schwächungen des Komposits führen [15]. Die künstliche Alterung hat somit einen weitaus stärkeren Einfluss auf den Klebeverbund, als lediglich die längere Lagerzeit bei konstanter Temperatur und begünstigt zusätzliche hydrolytische Prozesse [109]. Die Lagerungsbedingungen der Probekörper wurden bereits erfolgreich in vorgegangenen Studien angewandt [4-6, 38, 47, 58, 63, 82, 83, 107, 113].

4.1.9 Axiale Zugversuche

Die Zugversuche wurden mithilfe einer Universalprüfmaschine mit einer Zuggeschwindigkeit von 2 mm/s durchgeführt. Die verwendete Einspannvorrichtung mit einer Kettenaufhängung gewährleistete eine drehmomentfreie, rein axiale Belastung des Klebeverbundes [6, 27, 54]. Das Verfahren der axialen Zugbelastung wurde in vorangegangenen Studien erfolgreich eingesetzt [5, 37, 38, 58, 63, 83, 114].

4.1.10 Bruchflächenanalyse

Um den Anteil der adhäsiven und kohäsiven Bruchmodi in den unterschiedlichen Versuchsgruppen zu betrachten, wurde nach den Zugversuchen jeder Probekörper lichtmikroskopisch untersucht. Die quantitative Messung erfolgte mithilfe einer in der Mikroskopoptik integrierten Fadenkreuzmatrix. In jeder Gruppe wurden 2 für die Bruchmodi repräsentative Probekörper mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. In vorangegangenen Studien konnte bereits ein Zusammenhang zwischen gemessener Verbundfestigkeit und dem Verhältnis von adhäsivem zu kohäsivem Bruchmodus festgestellt werden. Mit dieser Untersuchung waren folglich weitere Aussagen über die Qualität des Klebeverbundes möglich [38, 52, 56, 58, 59, 82, 83].

4.1.11 XPS-Oberflächenanalyse

Eine XPS-Oberflächenanalyse wurde an zufällig ausgewählten Probekörpern (n=3)

aller Versuchsgruppen durchgeführt. Mit dem Verfahren ist es sowohl möglich, eine qualitative Elementanalyse der Oberfläche eines Feststoffs durchzuführen, als auch den chemischen Bindungszustand der Atome zu ermitteln. Durch die Nutzung energiereicher Röntgenstrahlung werden Elektronen aus den kernnahen Orbitalen der auf der Oberfläche liegenden Atome des Probekörpers gelöst und als Photoelektronen freigesetzt. Die für jedes Element charakteristische Bindungsenergie kann anschließend anhand der kinetischen Energie der Photoelektronen in ihrer Intensität in sogenannten Peaks gemessen und berechnet werden [14, 45, 106]. Aufgrund einer durchschnittlichen Messtiefe von 10 nm ist die XPS-Untersuchung sehr oberflächensensitiv und ist damit für die Untersuchung von oberflächlichen Kontaminationen besser geeignet als andere gängige Verfahren wie beispielsweise die REM-Untersuchung [14, 102, 106].
Bei der Auswertung des Übersichtsspektrums wurden die Peaks von Kohlenstoff, Sauerstoff und Zirconium analysiert. Zirconium und Sauerstoff sind in der Keramik vorkommende Elemente. Zirconium diente als Referenz, da es in diesem Versuchsaufbau ausschließlich in der Keramik vorgekommen ist. Sauerstoff hingegen konnte durch Plasmaaktivierung oder Kontamination beeinflusst werden, da es Bestandteil von Speichel und Silikon ist. Kohlenstoffatome sind vor allem in den organischen Bestandteilen des Speichels und in den Molekülketten von Silikonen vorhanden [36, 112]. Zusätzlich wurden die Übersichtsspektren hinsichtlich unregelmäßig auftretender Peaks untersucht. Für die Analyse von möglichen Oberflächenmodifikationen oder Kontaminationen, wurden bereits in vorangegangenen Studien die relativen Mengenverhältnisse von Kohlenstoff, Sauerstoff und Zirconium mithilfe der XPS-Oberflächenanalyse auf Probekörpern untersucht [83, 115].

4.1.12 Oberflächenanalyse mit der Laser-Scanning-Mikroskopie

Für die Untersuchung des Einflusses der Plasmabehandlung auf die Oberflächenstruktur der Keramik, wurden 6 Probekörper einer Oberflächenanalyse mit einem Laser-Scanning-Mikroskop unterzogen. Durch den Ablauf vieler unterschiedlicher chemischer und mechanischer Prozesse während der Plasmabehandlung war unklar, ob eine für den Klebeverbund relevante Modifizierung des Oberflächenreliefs stattgefunden hat. In der Industrie werden diese

oberflächenmodifizierenden Prozesse in Form der sogenannten Plasmaätzung erfolgreich genutzt [36, 50, 77].
Um eine mögliche Modifikation der Oberflächenstruktur als Nebeneffekt der Plasmareinigung zu untersuchen, wurden hochglanzpolierte (n=3) und korundgestrahlte Probekörper (n=3) mit Argon-Sauerstoff-Plasma behandelt. Zuvor wurden die Proben halbseitig verdeckt, wobei die verdeckte Seite als unbehandelte Referenz diente. Eine durch die Behandlung zunehmende Rauheit konnte auf den hochglanzpolierten Proben sowie eine abnehmende Rauheit auf den korundgestrahlten Proben evaluiert werden. Der Mittelrauwert (R_a) und die maximale Rautiefe (R_t) wurden in Form der Linienrauigkeit gemessen [9, 76, 88].

4.2 Diskussion der Ergebnisse

4.2.1 Einfluss der Kontaminationen auf den Klebeverbund

Frühere Untersuchungen haben bereits gezeigt, dass Rauheit, Hydrophilie und Kontamination der Keramikoberfläche einen wesentlichen Einfluss auf den Klebeverbund haben [3, 12, 30, 41, 43, 52, 80, 86, 101, 105, 113-115, 117, 118]. Die erhobenen Daten der axialen Zugversuche bestätigten, dass sich die Kontamination mit Speichel, wie sie bei Anprobe keramischer Restaurationen auftreten kann, deutlich negativ auf den Klebeverbund auswirkt. Spontane Lösungen des Klebeverbundes bei den Probekörpern während des künstlichen Alterungsprozesses bewiesen außerdem eine für die Praxis inakzeptable Reduzierung der Haftung. Die XPS-Messungen bestätigten anhand eines deutlich erhöhten Kohlenstoffanteils auf der Klebefläche, dass eine alleinige Reinigung mit Isopropanol unzureichend war.
Im Gegensatz zu vergleichbaren Studien [86, 101, 111, 114, 115] hatte die Kontamination mit Fließsilikon keinen signifikanten Einfluss auf den Klebeverbund. Auch die XPS-Messungen zeigten in diesen Gruppen keine signifikanten Siliziumpeaks, wie sie in vorangegangenen Studien gemessen worden sind [83, 114, 115]. Eine mögliche Erklärung ist eine andere Vorgehensweise beim Auftragen der Silikonpaste. Bei der modifizierten Vorgehensweise wurden die mit Silikon beschichteten Proben 3 Minuten lang in einem Inkubator gelagert, um die klinische Einprobe mit intraoraler Temperatur zu simulieren. Es ist anzunehmen, dass die Inkubation zu einer vollständigen Polymerisation des Silikons geführt haben könnte,

bei der viel weniger Rückstände auf der Keramikoberfläche zurückgeblieben sind. Daraus resultierten höhere Verbundwerte als in einer vergleichbaren Studie, in der das gleiche Silikon verwendet wurde [83]. Eine weitere Erklärung könnte die Verwendung eines aktualisierten und dadurch modifizierten Produkts im Vergleich zu älteren Studien sein. Im Gegensatz zu vorangegangenen Studien, in denen Produkte mit hohem Polydemetylsiloxan- (Fit Checker black, GC Germany GmbH, Bad Homburg, Deutschland) beziehungsweise Vinyldimethylpolysiloxan-Anteil (Fit Checker II, GC Germany GmbH, Bad Homburg, Deutschland) verwendet wurden, war in dieser Untersuchung ein Vinyl-Polyether-Silikon (Fit Checker weiß advanced, GC Germany GmbH, Bad Homburg, Deutschland) in Verwendung [35, 40, 83, 86, 101, 111, 114, 115]. Wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, kann dies aber als Ursache ausgeschlossen werden, da nach Benutzung jeder dieser Produkte ein hoher Kontaminationsgrad auf keramischen Oberflächen festgestellt werden konnte [35, 83, 86, 101, 111, 114, 115].

4.2.2 Einfluss der Reinigungsmethode auf den Klebeverbund

4.2.2.1 Ohne Kontamination

Vergleicht man die Verbundwerte der nicht-kontaminierten, mit Plasma behandelten Versuchsgruppen mit der ausschließlich mit Isopropanol gereinigten Referenzgruppe, so sind keine statistisch signifikanten Unterschiede erkennbar. Eine Steigerung der Verbundfestigkeit durch eine Oberflächenmodifizierung mittels Plasmabehandlung konnte also nicht festgestellt werden. Betrachtet man die XPS-Untersuchung unter diesem Gesichtspunkt, war in den plasmabehandelten Gruppen ein Rückgang der C/O- und C/Zr-Verhältnisse mit einem jedoch nur geringen Rückgang des O/Zr-Verhältnisses zu erkennen. Eine Bildung von zusätzlichen polaren Sauerstoffgruppen auf der Keramikoberfläche, wie sie bei einer Plasmakonditionierung zu erwarten ist, war entgegen der Annahme somit nicht feststellbar. Durch den verhältnismäßig geringen Anteil von Kohlenstoffatomen auf den Oberflächen der plasmabehandelten Probekörpern, konnte zwar ein leichter Effekt der Plasmabehandlung auf molekularer Ebene nachgewiesen werden, dieser hatte jedoch keinen positiven Einfluss auf den Klebeverbund. Der in vorangegangenen Untersuchungen beobachtete positive Einfluss der Plasmakonditionierung auf die Verbundfestigkeit von Verklebungen konnte also nicht bestätigt werden [44, 103]. Damit kann die erste Nullhypothese, dass

durch die Plasmabehandlung keine Oberflächenmodifizierung erzeugt wird, die sich positiv auf die Verbundfestigkeit der Verklebung auswirkt, bestätigt werden.
Ursache für diese Ergebnisse könnte die Tatsache sein, dass bereits in der nicht-plasmabehandelten Referenzgruppe ein fast ausschließlich kohäsiver Bruchmodus vorlag. Damit war der Klebeverbund auch ohne Plasmabehandlung höher als die kohäsive Festigkeit des Klebers und wurde nicht durch den Verbund zwischen Keramik und Kleber limitiert. Somit ist die Verbundfestigkeit in diesem Versuchsaufbau durch Plasma-Oberflächenmodifizierung gegenüber der nicht-kontaminierten Referenzgruppe nicht steigerbar. Bei der XPS-Untersuchung könnte die große Zeitspanne zwischen Plasmabehandlung und der Oberflächenmessung ursächlich für die Ergebnisse sein. Da mehrere Tage zwischen Plasmabehandlung und XPS-Messung lagen, ist es wahrscheinlich, dass der Effekt einer Oberflächenmodifizierung bereits komplett abgeklungen und damit auf molekularer Ebene nicht mehr messbar war [7, 83].
Probekörper, welche mit dem enzymatischen Reiniger behandelt wurden, zeigten bei einer 3-tägigen Lagerung keinen signifikanten Unterschied zu der Referenzgruppe. Damit hatte der enzymatische Reiniger keinen Einfluss auf die initiale Verbundfestigkeit. Nach 150 Tagen Lagerung mit künstlicher Alterung war eine signifikante Schwächung des Klebeverbundes zu beobachten, wobei sich die Verbundwerte über diesen Zeitraum halbiert haben. Somit verschlechtert die Anwendung des enzymatischen Reinigers die Dauerfestigkeit der Verklebung deutlich. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, dass die gelösten Inhaltstoffe des Reinigers, wie z.B. Amylasen, Lipasen oder Tenside, zu einer Kontamination der Keramikoberflächen geführt haben, die durch die anschließende Reinigung mit Isopropanol nicht entfernt werden konnte. Die XPS-Untersuchung zeigte in diesem Zusammenhang im Vergleich zu den anderen Reinigungsmethoden eine Erhöhung der C/O- und C/Zr-Verhältnisse, was für diese mögliche Erklärung spricht. Damit kann die zweite Nullhypothese, dass die zusätzlich angewandten Reinigungsmethoden keinen Einfluss auf die Oberflächenverunreinigung und damit auf den Klebeverbund der Keramik haben, in diesem Punkt widerlegt werden. Der enzymatische Reiniger hatte einen maßgeblich negativen Effekt auf die Oberflächenreinheit, wobei zu vermuten ist, dass die Anwendung selbst zu einer Kontamination geführt hat. Das Produkt ist somit für die Reinigung von Keramikoberflächen vor dem Verkleben ungeeignet.

4.2.2.2 Kontamination mit Speichel

Die Ergebnisse der mit Speichel kontaminierten Referenzgruppe zeigen einen negativen Effekt der Kontamination auf den Klebeverbund. Dies bestätigt, dass eine Reinigung mit Isopropanol allein unzureichend ist [86, 113-115]. Im Vergleich dazu ist bei den plasmabehandelten Gruppen eine deutliche Verbesserung der Verbundfestigkeit bei vorangegangener Speichelkontamination zu beobachten. Beide plasmabehandelten Versuchsgruppen erreichten dabei Verbundwerte, die auch in der nicht-kontaminierten Referenzgruppe gemessen worden sind. Der Klebeverbund blieb darüber hinaus auch nach der künstlichen Alterung stabil. Bei der XPS-Untersuchung zeigte sich eine deutliche Reduktion des Kohlenstoffanteils, was auf eine Reduktion von organischen Stoffen auf der Keramikoberfläche hindeutet. Die Daten sprechen dafür, dass sowohl die Behandlung mit Argon-Sauerstoff-Plasma als auch mit Luft-Plasma in Kombination mit einer vorgängigen Isopropanolreinigung als kombinierte Reinigungsmethode einen sehr guten Reinigungseffekt gegenüber einer Speichelkontamination aufweist. Es ist somit denkbar, dass die kombinierte Reinigungsmethode aus Isopropanol- und Plasmareinigung als sauberes und effizientes Reinigungsverfahren nach Anprobe von Keramikrestaurationen vor der Verklebung gegen Speichelkontaminationen angewendet werden kann. Die Restauration könnte dafür vorkonditioniert aus dem Labor kommen und müsste somit nicht mehr in der Praxis korundgestrahlt werden.

Im Gegensatz dazu erreichte die mit dem enzymatischen Reiniger behandelte Versuchsgruppe eine nur mäßige Verbundfestigkeit. Nach der künstlichen Alterung reduzierten sich die Verbundwerte dieser Gruppe um die Hälfte. Ähnlich wie in der mit Speichel kontaminierten Referenzgruppe konnte in der XPS-Untersuchung ein erhöhter Kohlenstoffanteil auf der Oberfläche der Probekörper festgestellt werden. Zusammenfassend ist davon auszugehen, dass der Einsatz des enzymatischen Reinigers nicht ausreichte, um die Kontamination von den Keramikoberflächen zu entfernen. Dieser weist somit eine unzureichende Reinigungsleistung gegenüber Speichel auf. Gleichzeitig kann vermutet werden, dass es zu einer zusätzlichen Kontamination mit den Inhaltsstoffen des Reinigers gekommen ist (siehe Kapitel 4.2.2.1). Die zweite Nullhypothese, die aussagte, dass die zusätzlich angewendeten Reinigungsmethoden keinen Einfluss auf die Oberflächenverunreinigung und damit auf den Klebeverbund der Keramik haben, konnte in diesem Punkt daher auch

widerlegt werden.

4.2.2.3 Kontamination mit Fließsilikon

Aufgrund der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen ausbleibenden Kontamination durch das verwendete Fließsilikon, konnte die Reinigungsfähigkeit der angewandten Methoden nicht für die Verunreinigung mit Silikonölresten überprüft werden. Trotz allem können anhand dieser Gruppen darüber hinaus Aussagen über die Auswirkungen der Reinigungsmethoden auf den Klebeverbund der Probekörper getroffen werden.
So sind keine signifikant erhöhten Verbundwerte in den plasmabehandelten Gruppen gegenüber der Referenzgruppe gemessen worden. Es ist somit kein positiver Effekt durch Oberflächenkonditionierung mit Plasma auf den Klebeverbund zu der Keramik festgestellt worden. Zudem ist eine verschlechterte Dauerfestigkeit bei den mit dem enzymatischen Reiniger behandelten Probekörpern beobachtet worden. Die Ergebnisse aus der Referenzgruppe wurden damit reproduziert und bestätigt. Zudem untermauern diese Daten, dass keine Kontaminationen an den Probekörpern in dieser Gruppe vorhanden waren (siehe Kapitel 4.2.1).

4.2.3 Einfluss der Lagerung auf den Klebeverbund

Wie bereits in vorangegangenen Studien untersucht, zeigte die 150 Tage Lagerung mit künstlicher Alterung, wie sich hydrolytische Prozesse und thermischer Stress auf die Dauerfestigkeit von Klebeverbunden auswirken [5, 47, 58, 63, 83, 113]. Es wurde beobachtet, dass bei der mit Speichel kontaminierten und enzymatisch gereinigten Versuchsgruppe (S-ET), die bereits initial mäßige Verbundwerte aufwies, es nach künstlicher Alterung zu einer weiterführend starken Reduktion der Verbundfestigkeit gekommen war. Der Klebeverbund in dieser Versuchsgruppe war somit nicht hydrolysestabil. Des Weiteren kam es bei der mit Speichel kontaminierten und mit Isopropanol gereinigten Versuchsgruppe (S-IPA150) sogar zu einer Zerstörung des Klebeverbundes. Dabei lösten sich die Verklebung bei 6 der 8 Probekörper spontan während der künstlichen Alterung. Diese Beobachtung zeigt deutlich, dass vor der Verklebung kontaminierte Probekörper auf hydrolytische und thermische Prozesse sensibler reagieren, die während der künstlichen Alterung auf sie einwirken. Der

adhäsive Verbund kontaminierter Proben hat unter diesen Bedingungen also eine vielfach schlechtere Dauerfestigkeit. [15, 79, 109].
Die mit Fließsilikon kontaminierten, sowie die nicht-kontaminierten und enzymatisch gereinigten Proben (Versuchsgruppen REF-ET, FC-ET) blieben trotz guter initialer Verbundfestigkeit nicht hydrolysestabil und wiesen nach künstlicher Alterung signifikant niedrigere Verbundwerte auf. Es wurde festgestellt, dass auch augenscheinlich solide gefügte Verklebungen durch kleinste mögliche Verunreinigungen durch Kontamination oder Reinigungsmittel an Dauerfestigkeit des Klebeverbundes einbüßen.
In den restlichen Versuchsgruppen waren keine signifikanten Abweichungen zwischen den beiden Lagerungsformen zu beobachten. Damit blieb der Klebeverbund in diesen Versuchsgruppen während der 150 Tagen Lagerung mit künstlicher Alterung hydrolysestabil. Diese Versuchsgruppen dienten als positive Referenz und zeigen, dass eine technisch gut durchgeführte Verklebung, die auf einer ausreichend gereinigten Keramikoberfläche vorgenommen wurde, eine sehr gute Dauerfestigkeit aufweisen kann.

4.2.4 Betrachtung der Bruchmodi

Analog zum spontanen Auflösen des Klebeverbundes von 6 Proben während der künstlichen Alterung waren in der Gruppe S-IPA150 ausschließlich adhäsive Bruchmodi bei der Bruchflächenanalyse zu erkennen. Der Klebeverbund zur Keramik war in diesen Fällen der strukturellen Stabilität des Befestigungs- und Füllungskomposit unterlegen. Betrachtet man die Gruppen S-IPA3, S-ET3, S-ET150 und FC-ET150, die in den axialen Zugversuchen mäßige Verbundwerte aufwiesen, waren bei der Bruchflächenanalyse primär Mischbrüche zu beobachten. In den Restgruppen, welche eine verhältnismäßig hohe Verbundfestigkeit erreichten, konnten primär kohäsive Bruchmodi festgestellt werden. Der Klebeverbund zur Keramik war damit durch den hohen chemischen und mikroretentiven Verbund in letztgenannten Gruppen stärker als die strukturelle Stabilität der verwendeten Kompositkunststoffe [2, 52, 56, 70].
Wie bereits in vorangegangenen Studien beobachtet, spiegelt das Verhältnis zwischen adhäsivem und kohäsivem Bruchmodus die in den axialen Zugversuchen gemessenen Verbundwerte wider: Der Anteil des kohäsiven Bruchmodus steigt mit einer größer

werdenden, gemessenen Verbundfestigkeit [52, 56, 58, 83, 113-115]. Die angewandten Kontaminations- und Reinigungsmethoden hatten dabei keinen unvorhergesehenen Einfluss auf die Zusammensetzung der Bruchmodi.

4.2.5 Laser-Scanning-Oberflächenanalyse

Bei der Laser-Scanning-Oberflächenanalyse konnten keine relevanten Unterschiede in der maximalen Rautiefe und dem Mittelrauwert zwischen der mit Plasma behandelten und unbehandelten Seite der Keramikoberflächen festgestellt werden. Die gleichbleibenden Rauheitswerte auf den korundgestrahlten Oberflächen zeigten, dass keine messbare Absenkung oder Einebnung des konditionierten Oberflächenreliefs stattgefunden hat. Darüber hinaus zeigten die auf den polierten Flächen gemessenen statischen Werte, dass keine messbare oberflächenstrukturelle Modifikation, wie sie beispielsweise bei einer Plasmaätzung angestrebt wird (siehe Kapitel 4.1.12), aufgetreten ist. Die Plasmabehandlung verursacht damit keine relevanten mikromorphologischen Veränderungen an der Oberflächentopografie der konditionierten Keramik. Das für die Verklebung durch Korundstrahlen erzeugte Mikrorelief der Klebefläche bleibt somit unversehrt. Gleichzeitig führt das kombinierte Reinigungsverfahren von Isopropanol- und Plasmareinigung auf molekularer Ebene zu einer effektiven Entfernung von Speichelkontaminationen (siehe Kapitel 4.2.2.2). Das kombinierte Reinigungsverfahren stellt somit eine saubere, oberflächenschonende Alternative zum erneuten Korundstrahlen zur Entfernung von Speichelkontaminationen auf Keramikoberflächen dar.
Somit kann die dritte Nullhypothese, dass die in dieser Studie angewandte Plasmabehandlung keine relevanten Veränderungen an der Mikromorphologie der konditionierten Keramik verursachte, bestätigt werden. Die aus vorangegangenen Studien entstandene Annahme, bei der Oberflächenbehandlung mit NTP handele es sich um ein schonendes Verfahren, kann somit bestätigt werden [66, 78, 83, 103].

4.3 Schlussfolgerung und klinische Relevanz

Während der Passungskontrolle von keramischen Restaurationen ist die Kontamination durch Fließsilikone oder Speichel unvermeidlich. Kontaminationen dieser Art haben einen deutlichen negativen Einfluss auf die Dauerfestigkeit von

adhäsiv verklebten Restaurationen. Gängige Reinigungsmethoden, sowie untersuchte Möglichkeiten zur Prävention von vor dem Verkleben auftretenden Kontaminationen sind unzureichend, um gegen die Oberflächenkontamination vorzugehen. Bisher war es nur mit einer erneuten Konditionierung der Klebefläche durch Korundstrahlen mit Aluminiumoxidpulver möglich, eine gute Reinigungsleistung zu erzielen.

Das untersuchte nicht-fixierende enzymatische Reinigungsmittel wies eine mäßige Reinigungsleistung gegenüber Speichel auf. Darüber hinaus wurden Anzeichen beobachtet, dass die Inhaltsstoffe des Reinigungsmittels zu einer zusätzlichen Kontamination der Keramik führen. Die Nachteile des Reinigungsmittels sind einer möglichen Fixierung von Speichelproteinen durch gängige alkohol- und aldehydhaltige Reinigungsmittel gegenüberzustellen. Das enzymatische Reinigungsmittel eignet sich somit in der untersuchten Methode nicht als effektive Alternative zur Reinigung von Zirkonoxidkeramiken.

Die Kombination aus einer Vorreinigung mit Isopropanol und der anschließenden Behandlung mit nicht-thermischen Plasma stellte sich als eine effektive und schonende Methode zur Entfernung von Speichelkontaminationen auf Zirkonoxidkeramik-Oberflächen dar. Die Behandlung mit Luft- und Argon-Sauerstoff-Plasma (Gemisch 1:1) schnitten als Reinigungsverfahren gleichermaßen effektiv ab.

Es war im Zuge dieser Studie nicht möglich die Reinigungsmethoden auf eine Kontamination mit Fließsilikon zu evaluieren, da durch Modifizierung der Kontaminationsmethode keine Verunreinigung auf den Keramikoberflächen aufgetreten war. Es wäre daher sinnvoll in zukünftigen Untersuchungen den Einfluss von Temperatur auf die Abgabe von Silikonölen des Fließsilikons während der Polymerisation zu evaluieren. Außerdem wäre es erstrebenswert eine erneute Untersuchung die Reinigungswirkung von einer kombinierten Isopropanol- und Plasmabehandlung bei einer Silikonkontamination mit der ursprünglichen Kontaminationsmethode vorzunehmen. Es wäre zudem erdenklich, die entwickelte Reinigungsmethode mit weiteren gängigen zahnmedizinischen Werkstoffen zu erproben und eventuell zu verfeinern.

Aufgrund der Ergebnisse dieser Studie wäre es denkbar, die kombinierte Behandlung von Isopropanol- und Plasmareinigung in der Praxis nach Speichelkontamination einzusetzen. Die angewandte Methode ist aus Sicht des zeitlichen und technischen Aufwandes in ein Behandlungskonzept integrierbar. Ein kompakter Plasmagenerator wäre aus wirtschaftlichen Aspekten bereits für eine Zahnarztpraxis finanzierbar.

5. Zusammenfassung

Zielsetzung: Ziel der Studie war es, den Einfluss von Kontaminationen und verschiedenen Reinigungsverfahren auf die Verbundfestigkeit der Verklebung von Zirkonoxidkeramik zu untersuchen.

Material und Methoden: Nach der Kontamination mit Speichel und Fließsilikon wurden 228 Zirkonoxidkeramikscheiben in einem 99%-igen Isopropanolbad ultraschallgereinigt. In einem zweiten Schritt wurden die Probekörper entweder mit Argon-Sauerstoff-Plasma, Luft-Plasma oder einem enzymatischen Reiniger behandelt oder durchliefen keinen weiteren Reinigungsprozess. Nicht-kontaminierte Probekörper dienten als Referenzgruppe. XPS-Untersuchungen an Proben jeder Gruppe wurden zur atomaren Oberflächenanalyse der Klebeflächen durchgeführt. Mit Komposit gefüllte Plexiglastuben wurden mithilfe eines adhäsiven Befestigungskomposits mit den Probekörpern verklebt. Die Untersuchung des Klebeverbundes erfolgte mithilfe des axialen Zugversuches nach einer Wasserlagerung von 3 Tagen oder 150 Tagen mit einer zusätzlichen künstlichen Alterung durch Thermocycling. Nach den Zugversuchen folgte eine lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Bruchflächenanalyse. Zusätzlich wurde ein Laser-Scanning-Mikroskop genutzt, um die Auswirkungen der Plasmabehandlung auf die morphologische Mikrostruktur der Keramikoberflächen zu untersuchen.

Ergebnisse: Die XPS-Untersuchungen zeigten eine Minderung des Kohlenstoff/Sauerstoff-Verhältnisses nach der Plasmabehandlung und eine Erhöhung nach der Behandlung mit dem enzymatischen Reiniger. Die kontaminierten Probekörper zeigten konstant hohe Verbundwerte nachdem sie einer der beiden Plasmabehandlungen unterzogen wurden. Nach der Behandlung mit dem enzymatischen Reiniger wurde in allen Gruppen eine signifikante Reduzierung des Klebeverbundes durch die künstliche Alterung beobachtet. Die lichtmikroskopische Bruchflächenanalyse zeigte, dass der kohäsive Anteil am Bruchmodus mit einer hohen Verbundfestigkeit anstieg. Die Plasmabehandlung verursachte keine relevanten morphologischen Veränderungen an der Keramikoberfläche.

Zusammenfassung: Die kombinierte Isopropanol-Plasmareinigung war ein effektives Verfahren, um Speichelkontaminationen von der Keramikoberfläche zu entfernen. Der enzymatische Reiniger brachte nur eine mäßige Reinigungsleistung und zeigte einen negativen Effekt bei der Verbundfestigkeit der nicht-kontaminierten Proben.

6. Summary

Objectives: The aim of the study was to evaluate the influence of contamination and different cleaning methods on the tensile bond strength of a phosphate monomer containing luting resin to zirconia ceramic.

Material and Methods: After the contamination with saliva or silicone disclosing agent, 228 zirconia discs were all ultrasonically cleaned with 99% isopropanol. In a second step, the specimens were either treated with argon-oxygen plasma, air plasma, enzymatic cleaning agent or did not undergo any additional cleaning process. Uncontaminated zirconia specimens served as a reference group. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used for chemical analysis of the bonding surfaces of specimens. Plexiglass tubes filled with composite resin were bonded to zirconia specimens using a phosphate monomer containing luting resin. Tensile bond strength (TBS) was tested after 3 days or 150 days water storage with 37,500 thermal cycles for artificial aging. TBS testing was followed by an optical microscopic and scanning electron microscopic fracture analysis to determine the portions of failure modes of the debonded specimens. Additionally, laser scanning microscopic surface analysis was used to evaluate the influence of plasma treatment on the morphological microstructure of the ceramic surfaces.

Results: XPS revealed a decrease of the carbon/oxygen ratio after plasma treatment and an increase after treatment with an enzymatic cleaning agent in all groups. All contaminated specimens showed high and durable TBS after cleaning with a combination of isopropanol and a non-thermal plasma. After the cleaning with enzymatic cleaning agent the TBS was significantly reduced in all groups after 150 days with thermal cycling. The light microscopic examination showed increased portions of cohesive failure mode with an increase of TBS. Plasma treatment did not influence the morphology of the ceramic surface.

Conclusion: The combination of isopropanol and plasma cleaning was effective in removing salvia contamination. The enzymatic clearing agent provided only moderate cleaning performance for the contaminations tested and had a negative impact on the TBS of non-contaminated specimens.

7. Literaturverzeichnis

[1] Al-Dobaei E, Al-Akhali M, Polonskyi O, Strunskus T, Wille S, Kern M. Influence of cleaning methods on resin bonding to contaminated translucent 3Y-TZP ceramic. J Adhes Dent 2020; 22: 383-391.
[2] Al-Shehri EZ, Al-Zain AO, Sabrah AH, Al-Angari SS, Al Dehailan L, Eckert GJ, Özcan M, Platt JA, Bottino MC. Effects of air-abrasion pressure on the resin bond strength to zirconia: a combined cyclic loading and thermocycling aging study. Res Dent Endod 2017; 42: 206-215.
[3] Attia A, Kern M. Effect of cleaning methods after reduced-pressure air abrasion on bonding to zirconia ceramic. J Adhes Dent 2011; 13: 561-567.
[4] Azimian F. Beständigkeit des Klebeverbundes eines experimentellen Universalprimers zu verschiedenen prothetischen Restaurationsmaterialien. Zahnmed Diss. Kiel: CAU Kiel; 2019.
[5] Azimian F, Klosa K, Kern M. Evaluation of a new universal primer for ceramics and alloys. J Adhes Dent 2012; 14: 275-282.
[6] Barloi AC. Klebeverbundfestigkeit zu Zirkoniumdioxidkeramik in Abhängigkeit von Oberflächenkonditionierung und Kompositkleber. Zahnmed Diss. Kiel: CAU Kiel; 2009.
[7] Barquete CG, Simão RA, Fonseca SSA, Elias AB, Guimarães JGA, Herrera EZ, Mello A, da Silva EM. Effect of cementation delay on bonding of self-adhesive resin cement to yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal ceramic treated with nonthermal argon plasma. J Prosthet Dent 2021; 125: 693.e1-693.e7.
[8] Bello A, Jarvis RH. A review of esthetic alternatives for the restoration of anterior teeth. J Prosthet Dent 1997; 78: 437-440.
[9] Bennett JM. Recent developments in surface roughness characterization. Meas Sci Technol 1992; 3: 1119-1127.
[10] Bergmann P, Noack M, Roulet J. Marginal adaptation with glass-ceramic inlays adhesively luted with glycerine gel. Quintessence Int 1991; 22: 739-744.
[11] Blatz MB, Sadan A, Kern M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature. J Prosthet Dent 2003; 89: 268-274.
[12] Bock T, Meier F, Salz U. Non-abrasive decontamination method for saliva-contaminated ceramics. J Dent Res 2010; 89: Abstr No 1327.
[13] Bowen RL. Synthesis of silica-resin filling material: progress report. J Dent Res 1958; 37: 90.
[14] Briggs D, Seah MP. Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. 2. Auflage. Chichester: John Wixley & Sons; 1990.
[15] Calais JG, Söderholm K-JM. Influence of filler type and water exposure on flexural strength of experimental composite resins. J Dent Res 1988; 67: 836-840.
[16] Carrabba M, Keeling AJ, Aziz A, Vichi A, Fonzar RF, Wood D, Ferrari M. Translucent zirconia in the ceramic scenario for monolithic restorations: A flexural strength and translucency comparison test. J Dent 2017; 60: 70-76.
[17] Chan-Myers H, McAlister D, Antonoplos P. Natural bioburden levels detected on rigid lumened medical devices before and after cleaning. Am J Infect Control 1997; 25: 471-476.
[18] Chen M, Zhang Y, Driver MS, Caruso AN, Yu Q, Wang Y. Surface modification of several dental substrates by non-thermal, atmospheric plasma brush. Dent Mater 2013; 29: 871-880.

[19] Christensen GJ. The all-ceramic restoration dilemma: where are we? J Am Dent Assoc 2011; 142: 668-671.
[20] Chu PK, Chen J, Wang L, Huang N. Plasma-surface modification of biomaterials. Mater Sci Eng: R: Reports 2002; 36: 143-206.
[21] Colares RCR, Neri JR, Souza AMBd, Pontes KMdF, Mendonca JS, Santiago SL. Effect of surface pretreatments on the microtensile bond strength of lithium-disilicate ceramic repaired with composite resin. Braz Dent J 2013; 24: 349-352.
[22] de Melo Costa D, de Oliveira Lopes LK, Hu H, Tipple AFV, Vickery K. Alcohol fixation of bacteria to surgical instruments increases cleaning difficulty and may contribute to sterilization inefficacy. Am J Infect Control 2017; 45: e81-e86.
[23] de Souza G, Hennig D, Aggarwal A, Tam LE. The use of MDP-based materials for bonding to zirconia. J Prosthet Dent 2014; 112: 895-902.
[24] Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. Dent Mater 2008; 24: 299-307.
[25] Deville S, Guénin G, Chevalier J. Martensitic transformation in zirconia: part II: martensite growth. Acta materialia 2004; 52: 5709-5721.
[26] Diener electronic. FEMTO: Low pressure plasma system. Diener electronic GmbH + Co. KG 2019; 1-2
[27] DIN-Taschenbuch. DIN 53288 Prüfung von Metallklebstoffen und Metallklebungen: Zugversuch Kunststoffe. 1. Auflage. Berlin: Beuth Verlag; 1980.
[28] Ecolab. Reinigen kann so einfach und effektiv sein: Sekusept® MultiEnzyme P. Ecolab Deutschland GmbH 2019; 1-2
[29] Edelhoff D, Horstkemper T, Richter E, Spiekermann H, Yildirim M. Adhäsiv und konventionell befestigte Empress 1-Kronen. Dtsch Zahnärztl Z 2000; 5: 326-330.
[30] Eiriksson SO, Pereira PN, Swift EJ, Heymann HO, Sigurdsson A. Effects of saliva contamination on resin–resin bond strength. Dent Mater 2004; 20: 37-44.
[31] Ermolaeva SA, Varfolomeev AF, Chernukha MY, Yurov DS, Vasiliev MM, Kaminskaya AA, Moisenovich MM, Romanova JM, Murashev AN, Selezneva II. Bactericidal effects of non-thermal argon plasma in vitro, in biofilms and in the animal model of infected wounds. J Med Microbiol 2011; 60: 75-83.
[32] Esquivel-Upshaw J, Kim M, Hsu S, Abdulhameed N, Jenkins R, Neal D, Ren F, Clark A. Randomized clinical study of wear of enamel antagonists against polished monolithic zirconia crowns. J Dent 2018; 68: 19-27.
[33] Evans AG, Cannon R. Toughening of brittle solids by martensitic transformations. Acta metallurgica 1986; 34: 761-800.
[34] Feitosa S, Patel D, Borges A, Alshehri E, Bottino M, Özcan M, Valandro L, Bottino M. Effect of cleansing methods on saliva-contaminated zirconia—an evaluation of resin bond durability. Oper Dent 2015; 40: 163-171.
[35] Fraga S, Oliveira SC, Pereira G, Beekman P, Rippe MP, Kleverlaan CJ. Silicone disclosing material used after ceramic surface treatment reduces bond strength. J Adhes Dent 2016; 18: 545-554.
[36] Fridman A. Plasma chemistry. 1. Auflage. New York: Cambridge University Press; 2008.
[37] Fuhrmann G. Klebeverbund zu Polyetherketonketonen-Einfluss der Konditionierungsverfahren und Hydrolysebeständigkeit. Zahnmed Diss. Kiel: CAU Kiel; 2015.
[38] Fuhrmann G, Steiner M, Freitag-Wolf S, Kern M. Resin bonding to three types of polyaryletherketones (PAEKs)—durability and influence of surface conditioning. Dent Mater 2014; 30: 357-363.

[39] Garvie RC, Hannink R, Pascoe R. Ceramic steel? Nature 1975; 258: 703-704.
[40] GC Germany. GC Fit Checker Silikon zur Paßgenauigkeitsprüfung. GC Germany GmbH 1-2
[41] Guess P, Zhang Y, Kim J-W, Rekow E, Thompson V. Damage and reliability of Y-TZP after cementation surface treatment. J Dent Res 2010; 89: 592-596.
[42] Guess PC, Kuliš A, Witkowski S, Wolkewitz M, Zhang Y, Strub JR. Shear bond strengths between different zirconia cores and veneering ceramics and their susceptibility to thermocycling. Dent Mater 2008; 24: 1556-1567.
[43] Hallmann L, Ulmer P, Wille S, Polonskyi O, Köbel S, Trottenberg T, Bornholdt S, Haase F, Kersten H, Kern M. Effect of surface treatments on the properties and morphological change of dental zirconia. J Prosthet Dent 2016; 115: 341-349.
[44] Han G-J, Chung S-N, Chun B-H, Kim C-K, Oh K-H, Cho B-H. Effect of the applied power of atmospheric pressure plasma on the adhesion of composite resin to dental ceramic. J Adhes Dent 2012; 14: 461-469.
[45] Hollas JM. Modern spectroscopy. 4. Auflage. Chichester: John Wiley & Sons; 2004.
[46] Holm S. A simple sequentially rejective multiple test procedure. Scand J Statist 1979; 6: 65-70.
[47] Hummel M, Kern M. Durability of the resin bond strength to the alumina ceramic Procera. Dent Mater 2004; 20: 498-508.
[48] INP Greifwald. Plasmamedizinische Forschung am Leibniz-Institut für Plasma-Forschung und Technologie e.V. Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (INP) 2019; 1-2
[49] Kappert HF, Schreck U, Prünte H, Barucha A, Erpelding E, Banholzer M. Prüfung von Metall-Kunststoff-Verbundsystemen durch Scher-, Biege- und axialen Zugversuch. Dtsch Zahnärztl Z 1989; 44: 879-881.
[50] Kegel WH. Plasmaphysik: Eine Einführung. 1. Auflage. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2013.
[51] Kern M. Controlled airborne-particle abrasion of zirconia ceramic restorations. J Prosthet Dent 2010; 103: 127-128.
[52] Kern M, Barloi A, Yang B. Surface conditioning influences zirconia ceramic bonding. J Dent Res 2009; 88: 817-822.
[53] Kern M, Passia N, Sasse M, Yazigi C. Ten-year outcome of zirconia ceramic cantilever resin-bonded fixed dental prostheses and the influence of the reasons for missing incisors. J Dent 2017; 65: 51-55.
[54] Kern M, Thompson V. Eine einfache Versuchsanordnung zur universellen Prüfung des Klebeverbundes im axialen Zugtest. Dtsch Zahnärztl Z 1993; 48: 769-772.
[55] Kern M, Thompson VP, Beuer F, Frankenberger R, Kohal RJ, Kunzelmann KH, Pospiech P, Reiss N. All-ceramics at a glance. 3. Auflage. Ettlingen: Society for Dental Ceramics; 2017.
[56] Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. Dent Mater 1998; 14: 64-71.
[57] Klosa K. Untersuchung zur Klebeverbundfestigkeit einer neuen Presskeramik nach Kontamination und Reinigung. Zahnmed Diss. Kiel: CAU Kiel; 2007.
[58] Klosa K, Warnecke H, Kern M. Effectiveness of protecting a zirconia bonding surface against contaminations using a newly developed protective lacquer. Dent Mater 2014; 30: 785-792.

[59] Klosa K, Wolfart S, Lehmann F, Wenz H-J, Kern M. The effect of storage conditions, contamination modes and cleaning procedures on the resin bond strength to lithium disilicate ceramic. J Adhes Dent 2009; 11: 127-135.
[60] Laroussi M. The biomedical applications of plasma: A brief history of the development of a new field of research. IEEE Transactions Plasma Sci 2008; 36: 1612-1614.
[61] Lehmann KM, Hellwig E. Einführung in die restaurative Zahnheilkunde: ein Lehrbuch für den propädeutischen Studienabschnitt. 8. Auflage. München: Urban & Schwarzenberg; 1998.
[62] Ludwig K. Lexikon der zahnmedizinischen Werkstoffkunde. 1. Auflage. Berlin: Quintessenz Verlag GmbH; 2005.
[63] Maaßen M, Wille S, Kern M. Bond strength of adhesive luting systems to human dentin and their durability. J Prosthet Dent 2021; 125: 182-188.
[64] Makhija SK, Lawson NC, Gilbert GH, Litaker MS, McClelland JA, Louis DR, Gordan VV, Pihlstrom DJ, Meyerowitz C, Mungia R. Dentist material selection for single-unit crowns: Findings from the National Dental Practice-Based Research Network. J Dent 2016; 55: 40-47.
[65] Malchesky PS, Chamberlain VC, Scott-Conner C, Salis B, Wallace C. Reprocessing of reusable medical devices. ASAIO J 1995; 41: 146-151.
[66] Martínez-Rus F, Rodríguez C, Salido MP, Pradíes G. Influence of different cleaning procedures on the shear bond strength of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate-containing self-adhesive resin cement to saliva contaminated zirconia. J Prosthodont Res 2021; 65: 1-6.
[67] Millstein PL, Ho JC, Naim W, Nathanson D. Effect of a silicone fit-indicator on crown retention in vitro. J Prosthet Dent 1989; 62: 510-511.
[68] MIOInternational Ozonytron. Mit der Natur - für den Mensch. MIOInternational Ozonytron GmbH 2016; 1-12
[69] Mourshed B, Samran A, Alfagih A, Samran A, Abdulrab S, Kern M. Anterior cantilever resin-bonded fixed dental prostheses: A review of the literature. J Prosthodont 2018; 27: 266-275.
[70] Nagaoka N, Yoshihara K, Feitosa VP, Tamada Y, Irie M, Yoshida Y, Van Meerbeek B, Hayakawa S. Chemical interaction mechanism of 10-MDP with zirconia. Sci Rep 2017; 7: 45563.
[71] neoplas tools Medical Plasma. kINPen® MED: Mit dem Plasma-Jet zur Wundheilung. neoplas tools GmbH 2019; 1-2
[72] Noronha MdS, Fronza BM, André CB, de Castro EF, Soto-Montero J, Price RB, Giannini M. Effect of zirconia decontamination protocols on bond strength and surface wettability. J Esthet Restor Dent 2020; 32: 521-529.
[73] Øilo G. Bond strength testing - what does it mean? Int Dent J 1993; 43: 492-498.
[74] Ostermann F, Meyer G, Kern M. Survey of clinically used adhesive ceramic bonding methods–follow up after 12 years. Dent Mater 2021; 37: e195-e200.
[75] Özdemir H, Yanikoğlu N, Sağsöz N. Effect of MDP-based silane and different surface conditioner methods on bonding of resin cements to zirconium framework. J Prosthodont 2017; 28: 79-84.
[76] Pawley JB. Fundamental limits in confocal microscopy: Handbook of biological confocal microscopy. 3. Auflage. Boston: Springer; 2006.
[77] Pearton S, Shul R, Ren F. A review of dry etching of GaN and related materials. Mater Res Soc Internet J Nitride Semicondutor Res 2000; 5: 1-38.

[78] Petasch W, Kegel B, Schmid H, Lendenmann K, Keller H. Low-pressure plasma cleaning: a process for precision cleaning applications. Surf Coatings Technol 1997; 97: 176-181.
[79] Pfeiffer P, Marx R. Temperaturbelastung von Adhäsivbrücken und ihre Auswirkung auf die Verbundfestigkeit der Klebeverbindung. Schweiz Monatsschr Zahnmed 1989; 99: 782-786.
[80] Phark J-H, Duarte S, Kahn H, Blatz MB, Sadan A. Influence of contamination and cleaning on bond strength to modified zirconia. Dent Mater 2009; 25: 1541-1550.
[81] Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomater 1999; 20: 1-25.
[82] Piest C. Studie zur Wirksamkeit der Oberflächenreinigung von ZrO2-Keramiken mittels Plasmabehandlung Zahnmed Diss. Kiel: CAU Kiel; 2019.
[83] Piest C, Wille S, Strunskus T, Polonskyi O, Kern M. Efficacy of plasma treatment for decontaminating zirconia. J Adhes Dent 2018; 20: 289-297.
[84] Popovic J, Gasic J, Zivkovic S, Petrovic A, Radicevic G. Evaluation of biological debris on endodontic instruments after cleaning and sterilization procedures. Int Endod J 2010; 43: 336-341.
[85] Prior F, Fernie K, Renfrew A, Heneaghan G. Alcoholic fixation of blood to surgical instruments-a possible factor in the surgical transmission of CJD? J Hosp Infect 2004; 58: 78-80.
[86] Quaas AC, Yang B, Kern M. Panavia F 2.0 bonding to contaminated zirconia ceramic after different cleaning procedures. Dent Mater 2007; 23: 506-512.
[87] Rosentritt M, Ilie N, Lohbauer U. Werkstoffkunde in der Zahnmedizin. 1. Auflage. Stuttgart: Georg Thieme Verlag; 2018.
[88] Semwogerere D, Weeks ER. Confocal microscopy: Encyclopedia of biomaterials and biomedical engineering. 2. Auflage. Boca Raton: CRC Press; 2005.
[89] Shon WJ, Chung SH, Kim HK, Han GJ, Cho BH, Park YS. Peri-implant bone formation of non-thermal atmospheric pressure plasma–treated zirconia implants with different surface roughness in rabbit tibiae. Clin Oral Implants Res 2014; 25: 573-579.
[90] Sickfeld J. Pull-off test, an internationally standardized method for adhesion testing. Assessment of the relevance of the test results: Adhesion Aspects of Polymeric Coatings. 1. Auflage. New York: Plenum Press; 1983.
[91] Silva NR, Coelho PG, Valverde GB, Becker K, Ihrke R, Quade A, Thompson VP. Surface characterization of Ti and Y-TZP following non-thermal plasma exposure. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 2011; 99: 199-206.
[92] Singh S, Chandra R, Tripathi S, Rahman H, Tripathi P, Jain A, Gupta P. The bright future of dentistry with cold plasma—review. IOSR J Dent Med Sci 2014; 13: 6-13.
[93] Stawarczyk B, Emslander A, Roos M, Sener B, Noack F, Keul C. Zirconia ceramics, their contrast ratio and grain size depending on sintering parameters. Dent Mater J 2014; 33: 591-598.
[94] Stawarczyk B, Keul C, Eichberger M, Figge D, Edelhoff D, Lümkemann N. Three generations of zirconia: From veneered to monolithic. Part I. Quintessence Int 2017; 48: 369-380.
[95] Stawarczyk B, Keul C, Eichberger M, Figge D, Edelhoff D, Lümkemann N. Three generations of zirconia: From veneered to monolithic. Part II. Quintessence Int 2017; 48: 441-450.

[96] Stawarczyk B, Keul C, Eichberger M, Figge D, Edelhoff D, Lümkemann N. Werkstoffkunde-Update: Zirkonoxid und seine Generationen von verblendet bis monolithisch. Quintessenz Zahntech 2016; 42: 740-765.
[97] Stawarczyk B, Özcan M, Hallmann L, Ender A, Mehl A, Hämmerlet CH. The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio. Clinic Oral Investig 2013; 17: 269-274.
[98] Stoffels E, Kieft IE, Sladek RE, van der Laan EP, Slaaf DW. Gas plasma treatment: a new approach to surgery? Crit Rev Biomed Eng 2004; 32: 427-460.
[99] Strub JR, Kern M, Türp J, Wittkowski S, Heydecke G, Wolfart S. Curriculum Prothetik II. Artikulatoren - Ästhetik - Werkstoffkunde - Festsitzende Prothetik. 4. Auflage. Berlin: Quintessenz; 2011.
[100] Swain M. Unstable cracking (chipping) of veneering porcelain on all-ceramic dental crowns and fixed partial dentures. Acta Biomater 2009; 5: 1668-1677.
[101] Szep S, Schmid C, Weigl P, Hahn L, Heidemann D. Effect of the silicone disclosing procedure on the shear bond strength of composite cements to ceramic restorations. J Prosthet Dent 2003; 89: 60-65.
[102] Ul-Hamid A. A Beginners' guide to scanning electron microscopy. 1. Auflage. Basel: Springer International Publishing; 2018.
[103] Valverde GB, Coelho PG, Janal MN, Lorenzoni FC, Carvalho RM, Thompson VP, Weltemann K-D, Silva NR. Surface characterisation and bonding of Y-TZP following non-thermal plasma treatment. J Dent 2013; 41: 51-59.
[104] Van Noort R, Noroozi S, Howard IC, Cardew G. A critique of bond strength measurements. J Dent 1989; 17: 61-67.
[105] van Schalkwyk JH, Botha FS, van der Vyver PJ, de Wet FA, Botha SJ. Effect of biological contamination on dentine bond strength of adhesive resins. Sadj 2003; 58: 143-147.
[106] Vickerman JC, Gilmore IS. Surface analysis: the principal techniques. 2. Auflage. Chichester, UK: John Wiley and Sons, Ltd.; 2011.
[107] Warnecke HC. Wirksamkeit der Ethylcellulosebeschichtung von Keramikoberflächen zum Schutz vor Kontamination. Zahnmed Diss. Kiel: CAU Kiel; 2015.
[108] Watanabe H, Saito K, Kokubun K, Sasaki H, Yoshinari M. Change in surface properties of zirconia and initial attachment of osteoblastlike cells with hydrophilic treatment. Dent Mater J 2012; 31: 806-814.
[109] Wegner SM, Gerdes W, Kern M. Effect of different artificial aging conditions on ceramic/composite bond strength. Int J Prosthodont 2002; 15: 267-272.
[110] White S, Sorensen J, Kang S. Improved marginal seating of cast restorations using a silicone disclosing medium. Int J Prosthodont 1991; 4: 323-326.
[111] Wille S, van Broeck V, Strunskus T, Faupel F, Kern M. Quantitative evaluation of contamination on dental zirconia ceramic by silicone disclosing agents after different cleaning procedures. Mater 2015; 8: 2650-2657.
[112] Yang B. Adhesion of adhesive resin cements to dental zirconia ceramic and human dentin. Ingenieurwissensch Diss. Kiel: CAU Kiel; 2008.
[113] Yang B, Lange-Jansen H, Scharnberg M, Wolfart S, Ludwig K, Adelung R, Kern M. Influence of saliva contamination on zirconia ceramic bonding. Dent Mater 2008; 24: 508-513.
[114] Yang B, Scharnberg M, Wolfart S, Quaas AC, Ludwig K, Adelung R, Kern M. Influence of contamination on bonding to zirconia ceramic. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 2007; 81: 283-290.

[115] Yang B, Wolfart S, Scharnberg M, Ludwig K, Adelung R, Kern M. Influence of contamination on zirconia ceramic bonding. J Dent Res 2007; 86: 749-753.
[116] Zhang F, Inokoshi M, Batuk M, Hadermann J, Naert I, Van Meerbeek B, Vleugels J. Strength, toughness and aging stability of highly-translucent Y-TZP ceramics for dental restorations. Dent Mater 2016; 32: e327-e337.
[117] Zhang S, Kocjan A, Lehmann F, Kosmač T, Kern M. Influence of contamination on resin bond strength to nano-structured alumina-coated zirconia ceramic. Eur J Oral Sci 2010; 118: 396-403.
[118] Zhang Y, Lawn BR, Malament KA, Thompson VP, Rekow ED. Damage accumulation and fatigue life of particle-abraded ceramics. Int J Prosthodont 2006; 19: 442-448.
[119] Zothner A, Moss, C., Hopp, M., Friedrich, R., Hoppe, U., Blöcker, T.O., Mitrovic, M., Biffar, R. Die zeitlich unbegrenzte Konservierung von konditionierten Keramikflächen. Quintessenz Zahntech 2009; 35: 874-886.

8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Bildung einer nicht-thermischen Plasmaatmosphäre mittels Hochfrequenzspannung. 6
Abbildung 2: Querschnittzeichnung eines Plexiglastubus. Bis auf die Winkelmaße sind alle Angaben in mm. 11
Abbildung 3: (a) Gesamtübersicht der Plasmaanlage ohne Gasflaschen, (b) Nahaufnahme Betrachtungsfenster zur Plasmakammer im laufenden Betrieb. Fotos: Detlev Gostomsky. 12
Abbildung 4: Übersicht des Studiendesigns in einem Fließdiagramm. 14
Abbildung 5: Schemazeichnung der Experimente zur Untersuchung des Klebeverbundes modifiziert nach Fuhrmann et al. [37]. 15
Abbildung 6: Boxplots der gemessenen Verbundfestigkeit aus den Zugversuchen aller Testgruppen nach 3-tägiger Wasserlagerung (a) und nach 150-tägiger Wasserlagerung mit künstlicher Alterung (b). Auffällig sind die konstant hohen Verbundwerte bei den mit Plasma gereinigten Gruppen nach langer Lagerzeit mit künstlicher Alterung. 28
Abbildung 7: Prozentuale Durchschnittswerte der lichtmikroskopisch gemessenen Bruchmodi auf den Probenoberflächen jeder Gruppe nach den axialen Zugversuchen nach 3 und 150 Tagen. Adhäsiver Bruchmodus: Bruch entlang der Zirkonoxidkeramik-Oberfläche. Kohäsiver Bruchmodus: Bruch durch den Befestigungs- oder Füllungskomposit. Gruppencodes siehe Tabelle 2. 31
Abbildung 8: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Bilder (50-fache Vergrößerung). (a) Beispiel für einen ausschließlich adhäsiven Bruchmodus (S-IPA150), (b) Beispiel für einen gemischten Bruchmodus (S-ET150), (c) Beispiel für einen ausschließlich kohäsiven Bruchmodus (REF-AIR150)..... 32
Abbildung 9: Die XPS-Untersuchung im Übersichtsspektrum. Der Mittelwert jeder gemessenen Gruppe ist dargestellt. Die Graphen der Untergruppen wurden zur besseren Darstellung jeweils um 100 cps verschoben. Zuordnung Untergruppen: (IPA) ausschließliche Vorreinigung mit Isopropanol, (ARO) Argon-Sauerstoff-Plasma, (AIR) Luft-Plasma, (ET) Enzymatischer Reiniger. 33

9. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auflistung der Inhaltsstoffe und LOT-Nummern aller verwendeten Materialien. Angaben in Gewichtsprozent. 13
Tabelle 2: Die Zuordnung der Gruppencodes bezogen auf die Art der Kontamination, der angewandten Reinigungsmethode und der Lagerungszeit in Tagen (bei 150 Tagen wurde eine künstliche Alterung durchgeführt) aller Gruppen. 22
Tabelle 3: Median, Mittelwert und Standardabweichung (SA) der Verbundfestigkeit aus den axialen Zugversuchen aller untersuchten Gruppen (n=8) in MPa. Statistisch signifikante Unterschiede (p≤0,05) in der Verbundfestigkeit im Einfluss von folgenden Parametern: Art der Reinigung (Großbuchstabe, hochgestellt, in einer Spalte [Tabellen A9]); Art der Kontamination bei gleicher Lagerung (Kleinbuchstabe, tiefgestellt, in einer Zeile [Tabellen A8]); Art der Lagerung bei gleicher Kontamination (griechischer Buchstabe, hochgestellt, paarweise [Tabellen A10]) 27
Tabelle 4: Relative Mengenverhältnisse der Mittelwerte der Elemente Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O) und Zirconium (Zr) für alle Gruppen aus den Messungen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Gruppencodes siehe Tabelle 2. 34
Tabelle 5: Messergebnisse der Laser-Scanning-Untersuchung des Mittelrauwertes (R_a) und der maximalen Rautiefe (R_t) in µm, gemessen auf der behandelten und unbehandelten Oberfläche mit und ohne Plasmabehandlung. Zusätzliche wurden die Durchschnittswerte ($\bar{X}$) jeder Untergruppe ermittelt. 35
Tabelle A6: Ergebnisse XPS-Untersuchung Vorstudien-Zeitserie: FC: Kontamination mit Fließsilikon, S: Kontamination mit Speichel, REF: nicht kontaminierte Referenzprobe, Zx: Dauer der Plasmabehandlung in Minuten, Ergebnisse als atomare Konzentration in Prozent. Auffällig ist, dass bereits nach 5-minütiger Plasmareinigung kein Stickstoffanteil auf der mit Speichel kontaminierten Probenoberfläche gemessen wurde und der Kohlenstoffanteil unter dem Messwert der Referenzprobe liegt. In der Gruppe der mit Fließsilikon kontaminierten Probekörper kann eine starke Reduktion des Kohlenstoffanteils nach 15-minütiger Plasmabehandlung festgestellt werden. In beiden Gruppen konnte nach einer 30-minütigen Plasmabehandlung kein signifikanter zusätzlicher Reinigungseffekt gegenüber Kohlenstoff beobachtet werden. 63
Tabelle A7: Einzelmessungen der axialen Zugversuche und der lichtmikroskopischen Auswertung der Bruchmodi: Verbundfestigkeit in MPa (auf die erste Dezimalstelle gerundet), adhäsiver und kohäsiver Bruchmodus anteilig in Prozent. 64
Tabellen A8.1-A8.24: Evaluierung des Signifikanznachweises für die Einflussgröße der Kontamination. Der paarweise Vergleich der Gruppen wurde mit dem Mann-Whitney-Test durchgeführt und ist ein Auszug aus dem *SPSS Statistics Output*. 71
Tabellen A9.1-A9.36: Evaluierung des Signifikanznachweises für die Einflussgröße der zusätzlichen Reinigung. Der paarweise Vergleich der Gruppen wurde mit dem Mann-Whitney-Test durchgeführt und ist ein Auszug aus dem SPSS Statistics Output. 77
Tabellen A10.1-A10.12: Evaluierung des Signifikanznachweises für die Einflussgröße der Lagerungsbedingungen. Der paarweise Vergleich der Gruppen

wurde mit dem Mann-Whitney-Test durchgeführt und ist ein Auszug aus dem SPSS Statistics Output. 86
Tabelle A11: Ergebnisse der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Übersichtspektrum) als Mittelwerte der gemessenen relativen Intensität der Elemente Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), Zirconium (Zr), Yttrium (Y), Aluminium (Al), Natrium (Na), Fluor (F) und Zink (Zn) mit Standardabweichung in Prozent..... 90

10. Anhang

Tabelle A6: Ergebnisse XPS-Untersuchung Vorstudien-Zeitserie: FC: Kontamination mit Fließsilikon, S: Kontamination mit Speichel, REF: nicht kontaminierte Referenzprobe, Zx: Dauer der Plasmabehandlung in Minuten, Ergebnisse als atomare Konzentration in Prozent. Auffällig ist, dass bereits nach 5-minütiger Plasmareinigung kein Stickstoffanteil auf der mit Speichel kontaminierten Probenoberfläche gemessen wurde und der Kohlenstoffanteil unter dem Messwert der Referenzprobe liegt. In der Gruppe der mit Fließsilikon kontaminierten Probekörper kann eine starke Reduktion des Kohlenstoffanteils nach 15-minütiger Plasmabehandlung festgestellt werden. In beiden Gruppen konnte nach einer 30-minütigen Plasmabehandlung kein signifikanter zusätzlicher Reinigungseffekt gegenüber Kohlenstoff beobachtet werden.

Gruppen	Y 3d	Zr 3d	Na 1s	O 1s	C 1s + K 2p	Al 2p	Zn 2p3/2	N 1s	Si 2p
FCZ0	0,59	9,76	1,00	48,07	18,86	17,11	0,67	-	3,94
FCZ5	0,49	8,04	0,92	46,10	23,45	16,45	0,28	-	4,27
FCZ15	0,50	9,00	1,84	54,38	10,63	18,12	0,46	-	5,08
FCZ30	0,58	9,42	1,24	53,53	12,07	18,60	0,31	-	4,25
SZ0	0,26	4,17	0,30	36,11	40,80	9,28	0,41	7,03	1,63
SZ5	0,58	8,63	1,37	53,12	13,20	18,71	1,12	-	3,27
SZ15	0,62	8,39	1,27	53,08	12,94	17,37	1,06	-	-
SZ30	0,56	8,34	1,67	54,22	12,06	18,31	0,89	-	-
REFZ0	0,72	10,06	3,44	50,29	16,35	19,15	-	-	-

Tabelle A7: Einzelmessungen der axialen Zugversuche und der lichtmikroskopischen Auswertung der Bruchmodi: Verbundfestigkeit in MPa (auf die erste Dezimalstelle gerundet), adhäsiver und kohäsiver Bruchmodus anteilig in Prozent.

Gruppencode	Verbundfestigkeit (MPa)	Adhäsiver Bruch (%)	Kohäsiver Bruch (%)
REF-IPA3	43,1	8	92
	42,4	10	90
	41,7	2	98
	38,3	5	95
	40,0	10	90
	33,2	5	95
	40,2	10	90
	42,8	7	93
REF-IPA150	42,0	1	99
	44,4	2	98
	30,7	3	97
	45,8	3	97
	32,9	3	97
	26,8	3	97
	27,9	1	99
	43,0	1	99
REF-ARO3	42,3	2	98
	38,5	2	98
	52,1	1	99
	43,9	2	98
	53,0	3	97
	49,4	2	98
	44,8	2	98
	46,2	1	99
REF-ARO150	43,2	0	100
	34,4	2	98

	48,3	0	100
	53,0	0	100
	45,6	1	99
	56,8	1	99
	43,5	1	99
	41,7	1	99
REF-AIR3	46,2	3	97
	35,2	1	99
	55,0	2	98
	38,9	2	98
	50,4	2	98
	46,4	2	98
	49,9	1	99
	40,0	1	99
REF-AIR150	49,4	1	99
	56,2	0	100
	56,4	1	99
	53,8	1	99
	41,9	0	100
	48,2	0	100
	47,9	0	100
	34,5	1	99
REF-ET3	33,6	10	90
	31,8	10	90
	45,9	5	95
	42,6	7	93
	42,4	15	85
	39,3	10	90
	41,0	4	96
	43,1	10	90

REF-ET150	22,6	10	90
	25,9	10	90
	13,7	12	88
	18,2	15	85
	23,8	10	90
	11,3	20	80
	24,8	20	80
	18,5	20	80
S-IPA3	14,3	5	95
	22,0	40	60
	17,6	15	85
	23,2	25	75
	18,9	30	70
	17,2	10	90
	23,3	45	55
	20,6	15	85
S-IPA150	0,0	100	0
	0,0	100	0
	0,0	100	0
	7,9	98	2
	0,0	100	0
	0,0	100	0
	0,0	100	0
	6,4	100	0
S-ARO3	48,6	3	97
	37,7	7	93
	38,2	10	90
	45,0	3	97
	43,4	7	93
	29,5	3	97

	41,2	2	98
	40,6	5	95
S-ARO150	38,6	3	97
	48,8	3	97
	40,0	2	98
	41,2	2	98
	43,6	2	98
	35,4	2	98
	31,7	1	99
	32,9	2	98
S-AIR3	35,0	5	95
	36,6	7	93
	46,4	10	90
	40,2	3	97
	40,4	2	98
	49,6	2	98
	33,9	10	90
	43,9	8	92
S-AIR150	34,0	3	97
	44,7	4	96
	43,6	3	97
	29,3	5	95
	49,4	3	97
	38,8	3	97
	31,3	5	95
	47,8	3	97
S-ET3	29,5	25	75
	31,4	20	80
	29,5	12	88
	29,3	30	70

	21,0	35	65
	28,6	30	70
	29,0	30	70
	32,8	20	80
S-ET150	12,8	85	15
	15,2	55	45
	14,3	45	55
	17,5	80	20
	9,6	70	30
	12,4	90	10
	19,0	75	25
	9,5	85	15
FC-IPA3	37,1	5	95
	38,5	7	93
	42,9	5	95
	40,8	5	95
	42,2	5	95
	33,6	3	97
	40,3	5	95
	33,3	8	92
FC-IPA150	38,9	2	98
	48,3	1	99
	45,7	1	99
	40,7	0	100
	40,2	1	99
	35,9	0	100
	36,2	5	95
	30,3	1	99
FC-ARO3	50,6	5	95
	45,4	5	95

	36,3	5	95
	50,9	10	90
	46,1	5	95
	49,4	5	95
	34,2	3	97
	34,9	7	93
FC-ARO150	30,8	2	98
	32,4	1	99
	45,4	0	100
	36,1	1	99
	50,5	0	100
	41,6	1	99
	36,8	1	99
	39,2	1	99
FC-AIR3	37,5	5	95
	37,4	7	93
	43,1	3	97
	39,4	5	95
	57,2	5	95
	58,4	7	93
	59,3	3	97
	56,8	5	95
FC-AIR150	36,2	1	99
	48,8	2	98
	36,4	1	99
	48,9	1	99
	51,1	0	100
	40,9	1	99
	45,4	1	99
	43,8	1	99

FC-ET3	43,2	7	93
	33,0	10	90
	50,2	5	95
	34,3	10	90
	37,8	5	95
	34,0	7	93
	42,7	5	95
	46,7	3	97
FC-ET150	26,8	20	80
	28,1	25	75
	21,5	10	90
	30,2	7	93
	23,7	6	94
	16,1	70	30
	19,8	70	30
	20,2	85	15

Tabellen A8.1-A8.24: Evaluierung des Signifikanznachweises für die Einflussgröße der Kontamination. Der paarweise Vergleich der Gruppen wurde mit dem Mann-Whitney-Test durchgeführt und ist ein Auszug aus dem *SPSS Statistics Output*.

Tabellen A8.1a und A8.1b:

Reinigung: Isopropanol, Lagerung: 3-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Referenz	8	12,50	100,00
	Speichel	8	4,50	36,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,361
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A8.2a und A8.2b:

Reinigung: Isopropanol, Lagerung: 150-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Referenz	8	12,50	100,00
	Speichel	8	4,50	36,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,451
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A8.3a und A8.3b:

Reinigung: Argon-Sauerstoff-Plasma, Lagerung: 3-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Referenz	8	10,88	87,00
	Speichel	8	6,13	49,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	13,000
Wilcoxon-W	49,000
Z	-1,995
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,046
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,050

Tabellen A8.4a und A8.4b:

Reinigung: Argon-Sauerstoff-Plasma, Lagerung: 150-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Referenz	8	10,75	86,00
	Speichel	8	6,25	50,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	14,000
Wilcoxon-W	50,000
Z	-1,890
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,059
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,065

Tabellen A8.5a und A8.5b:

Reinigung: Luft-Plasma, Lagerung: 3-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Referenz	8	10,13	81,00
	Speichel	8	6,88	55,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	19,000
Wilcoxon-W	55,000
Z	-1,365
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,172
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,195

Tabellen A8.6a und A8.6b:

Reinigung: Luft-Plasma, Lagerung: 150-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Referenz	8	11,00	88,00
	Speichel	8	6,00	48,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	12,000
Wilcoxon-W	48,000
Z	-2,100
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,036
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,038

Tabellen A8.7a und A8.7b:

Reinigung: Sekusept Plus, Lagerung: 3-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Referenz	8	12,38	99,00
	Speichel	8	4,63	37,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	1,000
Wilcoxon-W	37,000
Z	-3,256
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A8.8a und A8.8b:

Reinigung: Sekusept Plus, Lagerung: 150-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Referenz	8	11,00	88,00
	Speichel	8	6,00	48,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	12,000
Wilcoxon-W	48,000
Z	-2,100
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,036
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,038

Tabellen A8.9a und A8.9b:

Reinigung: Isopropanol, Lagerung: 3-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Referenz	8	9,38	75,00
	Silikon	8	7,63	61,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	25,000
Wilcoxon-W	61,000
Z	-,735
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,462
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,505

Tabellen A8.10a und A8.10b:

Reinigung: Isopropanol, Lagerung: 150-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Referenz	8	7,88	63,00
	Silikon	8	9,13	73,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	27,000
Wilcoxon-W	63,000
Z	-,525
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,600
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,645

Tabellen A8.11a und A8.11b:

Reinigung: Argon-Sauerstoff-Plasma, Lagerung: 3-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Referenz	8	9,25	74,00
	Silikon	8	7,75	62,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	26,000
Wilcoxon-W	62,000
Z	-,630
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,529
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,574

Tabellen A8.12a und A8.12b:

Reinigung: Argon-Sauerstoff-Plasma, Lagerung: 150-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Referenz	8	10,75	86,00
	Silikon	8	6,25	50,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	14,000
Wilcoxon-W	50,000
Z	-1,890
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,059
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,065

Tabellen A8.13a und A8.13b:

Reinigung: Luft-Plasma, Lagerung: 3-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Referenz	8	7,63	61,00
	Silikon	8	9,38	75,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	25,000
Wilcoxon-W	61,000
Z	-,735
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,462
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,505

Tabellen A8.14a und A8.14b:

Reinigung: Luft-Plasma, Lagerung: 150-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Referenz	8	10,00	80,00
	Silikon	8	7,00	56,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	20,000
Wilcoxon-W	56,000
Z	-1,260
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,208
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,234

Tabellen A8.15a und A8.15b:

Reinigung: Sekusept Plus, Lagerung: 3-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Referenz	8	8,00	64,00
	Silikon	8	9,00	72,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	28,000
Wilcoxon-W	64,000
Z	-,420
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,674
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,721

Tabellen A8.16a und A8.16b:

Reinigung: Sekusept Plus, Lagerung: 150-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Referenz	8	7,13	57,00
	Silikon	8	9,88	79,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	21,000
Wilcoxon-W	57,000
Z	-1,155
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,248
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,279

Tabellen A8.17a und A8.17b:

Reinigung: Isopropanol, Lagerung: 3-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Speichel	8	4,50	36,00
	Silikon	8	12,50	100,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,361
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A8.18a und A8.18b:

Reinigung: Isopropanol, Lagerung: 150-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Speichel	8	4,50	36,00
	Silikon	8	12,50	100,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,451
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A8.19a und A8.19b:

Reinigung: Argon-Sauerstoff-Plasma, Lagerung: 3-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Speichel	8	7,38	59,00
	Silikon	8	9,63	77,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	23,000
Wilcoxon-W	59,000
Z	-,945
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,345
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,382

Tabellen A8.20a und A8.20b:

Reinigung: Argon-Sauerstoff-Plasma, Lagerung: 150-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Speichel	8	8,50	68,00
	Silikon	8	8,50	68,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	32,000
Wilcoxon-W	68,000
Z	,000
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	1,000
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	1,000

Tabellen A8.21a und A8.21b:

Reinigung: Luft-Plasma, Lagerung: 3-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Speichel	8	6,75	54,00
	Silikon	8	10,25	82,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	18,000
Wilcoxon-W	54,000
Z	-1,470
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,141
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,161

Tabellen A8.22a und A8.22b:

Reinigung: Luft-Plasma, Lagerung: 150-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Speichel	8	7,13	57,00
	Silikon	8	9,88	79,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	21,000
Wilcoxon-W	57,000
Z	-1,155
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,248
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,279

Tabellen A8.23a und A8.23b:

Reinigung: Sekusept Plus, Lagerung: 3-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Speichel	8	4,50	36,00
	Silikon	8	12,50	100,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,361
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A8.24a und A8.24b:

Reinigung: Sekusept Plus, Lagerung: 150-Tage-Serie				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Speichel	8	4,75	38,00
	Silikon	8	12,25	98,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	2,000
Wilcoxon-W	38,000
Z	-3,151
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,002
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,001

Tabellen A9.1-A9.36: Evaluierung des Signifikanznachweises für die Einflussgröße der zusätzlichen Reinigung. Der paarweise Vergleich der Gruppen wurde mit dem Mann-Whitney-Test durchgeführt und ist ein Auszug aus dem SPSS Statistics Output.

Tabellen A9.1a und A9.1b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Referenz				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	5,63	45,00
	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	11,38	91,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	9,000
Wilcoxon-W	45,000
Z	-2,415
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,016
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,015

Tabellen A9.2a und A9.2b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Speichel				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	4,50	36,00
	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	12,50	100,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,361
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A9.3a und A9.3b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Silikon				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	6,75	54,00
	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	10,25	82,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	18,000
Wilcoxon-W	54,000
Z	-1,470
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,141
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,161

Tabellen A9.4a und A9.4b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Referenz				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	6,13	49,00
	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	10,88	87,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	13,000
Wilcoxon-W	49,000
Z	-1,995
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,046
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,050

Tabellen A9.5a und A9.5b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Speichel				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	4,50	36,00
	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	12,50	100,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,451
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A9.6a und A9.6b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Silikon				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	8,63	69,00
	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	8,38	67,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	31,000
Wilcoxon-W	67,000
Z	-,105
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,916
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,959

Tabellen A9.7a und A9.7b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Referenz				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	6,75	54,00
	Luft-Plasma	8	10,25	82,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	18,000
Wilcoxon-W	54,000
Z	-1,470
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,141
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,161

Tabellen A9.8a und A9.8b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Speichel				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	4,50	36,00
	Luft-Plasma	8	12,50	100,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,361
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A9.9a und A9.9b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Silikon				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	6,25	50,00
	Luft-Plasma	8	10,75	86,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	14,000
Wilcoxon-W	50,000
Z	-1,890
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,059
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,065

Tabellen A9.10a und A9.10b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Referenz				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	5,50	44,00
	Luft-Plasma	8	11,50	92,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	8,000
Wilcoxon-W	44,000
Z	-2,521
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,012
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,010

Tabellen A9.11a und A9.11b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Speichel				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	4,50	36,00
	Luft-Plasma	8	12,50	100,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,451
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A9.12a und A9.12b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Silikon				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	6,50	52,00
	Luft-Plasma	8	10,50	84,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	16,000
Wilcoxon-W	52,000
Z	-1,680
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,093
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,105

Tabellen A9.13a und A9.13b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Referenz				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	8,25	66,00
	Sekusept Plus	8	8,75	70,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	30,000
Wilcoxon-W	66,000
Z	-,210
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,834
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,878

Tabellen A9.14a und A9.14b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Speichel				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	4,88	39,00
	Sekusept Plus	8	12,13	97,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	3,000
Wilcoxon-W	39,000
Z	-3,046
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,002
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,001

Tabellen A9.15a und A9.15b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Silikon				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	7,75	62,00
	Sekusept Plus	8	9,25	74,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	26,000
Wilcoxon-W	62,000
Z	-,630
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,529
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,574

Tabellen A9.16a und A9.16b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Referenz				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	12,50	100,00
	Sekusept Plus	8	4,50	36,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,361
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A9.17a und A9.17b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Speichel				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	4,50	36,00
	Sekusept Plus	8	12,50	100,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,451
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A9.18a und A9.18b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Silikon				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Isopropanol	8	12,50	100,00
	Sekusept Plus	8	4,50	36,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,361
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A9.19a und A9.19b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Referenz				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	8,50	68,00
	Luft-Plasma	8	8,50	68,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	32,000
Wilcoxon-W	68,000
Z	,000
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	1,000
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	1,000

Tabellen A9.20a und A9.20b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Speichel				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	8,75	70,00
	Luft-Plasma	8	8,25	66,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	30,000
Wilcoxon-W	66,000
Z	-,210
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,834
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,878

Tabellen A9.21a und A9.21b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Silikon				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	7,00	56,00
	Luft-Plasma	8	10,00	80,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	20,000
Wilcoxon-W	56,000
Z	-1,260
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,208
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,234

Tabellen A9.22a und A9.22b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Referenz				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	7,50	60,00
	Luft-Plasma	8	9,50	76,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	24,000
Wilcoxon-W	60,000
Z	-,840
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,401
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,442

Tabellen A9.23a und A9.23b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Speichel				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	8,13	65,00
	Luft-Plasma	8	8,88	71,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	29,000
Wilcoxon-W	65,000
Z	-,315
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,753
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,798

Tabellen A9.24a und A9.24b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Silikon				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	6,88	55,00
	Luft-Plasma	8	10,13	81,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	19,000
Wilcoxon-W	55,000
Z	-1,365
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,172
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,195

Tabellen A9.25a und A9.25b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Referenz				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	11,00	88,00
	Sekusept Plus	8	6,00	48,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	12,000
Wilcoxon-W	48,000
Z	-2,100
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,036
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,038

Tabellen A9.26a und A9.26b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Speichel				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	12,25	98,00
	Sekusept Plus	8	4,75	38,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	2,000
Wilcoxon-W	38,000
Z	-3,151
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,002
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,001

Tabellen A9.27a und A9.27b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Silikon				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	9,88	79,00
	Sekusept Plus	8	7,13	57,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	21,000
Wilcoxon-W	57,000
Z	-1,155
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,248
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,279

Tabellen A9.28a und A9.28b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Referenz				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	12,50	100,00
	Sekusept Plus	8	4,50	36,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,361
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A9.29a und A9.29b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Speichel				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	12,50	100,00
	Sekusept Plus	8	4,50	36,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,361
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A9.30a und A9.30b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Silikon				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Argon-Sauerstoff-Plasma	8	12,50	100,00
	Sekusept Plus	8	4,50	36,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,361
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A9.31a und A9.31b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Referenz				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Luft-Plasma	8	10,38	83,00
	Sekusept Plus	8	6,63	53,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	17,000
Wilcoxon-W	53,000
Z	-1,575
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,115
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,130

Tabellen A9.32a und A9.32b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Speichel				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Luft-Plasma	8	12,50	100,00
	Sekusept Plus	8	4,50	36,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,361
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A9.33a und A9.33b:

Lagerung: 3-Tage-Serie, Verunreinigung: Silikon				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Luft-Plasma	8	10,38	83,00
	Sekusept Plus	8	6,63	53,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	17,000
Wilcoxon-W	53,000
Z	-1,575
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,115
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,130

Tabellen A9.34a und A9.34b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Referenz				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Luft-Plasma	8	12,50	100,00
	Sekusept Plus	8	4,50	36,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,361
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A9.35a und A9.35b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Speichel				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Luft-Plasma	8	12,50	100,00
	Sekusept Plus	8	4,50	36,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,361
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A9.36a und A9.36b:

Lagerung: 150-Tage-Serie, Verunreinigung: Silikon				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	Luft-Plasma	8	12,50	100,00
	Sekusept Plus	8	4,50	36,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,361
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A10.1-A10.12: Evaluierung des Signifikanznachweises für die Einflussgröße der Lagerungsbedingungen. Der paarweise Vergleich der Gruppen wurde mit dem Mann-Whitney-Test durchgeführt und ist ein Auszug aus dem SPSS Statistics Output.

Tabellen A10.1a und A10.1b:

Verunreinigung: Referenz, Reinigung: Isopropanol				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	3-Tage-Serie	8	9,00	72,00
	150-Tage-Serie	8	8,00	64,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	28,000
Wilcoxon-W	64,000
Z	-,420
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,674
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,721

Tabellen A10.2a und A10.2b:

Verunreinigung: Referenz, Reinigung: Argon-Sauerstoff-Plasma				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	3-Tage-Serie	8	8,88	71,00
	150-Tage-Serie	8	8,13	65,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	29,000
Wilcoxon-W	65,000
Z	-,315
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,753
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,798

Tabellen A10.3a und A10.3b:

Verunreinigung: Referenz, Reinigung: Luft-Plasma				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	3-Tage-Serie	8	7,38	59,00
	150-Tage-Serie	8	9,63	77,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	23,000
Wilcoxon-W	59,000
Z	-,945
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,345
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,382

Tabellen A10.4a und A10.4b:

Verunreinigung: Referenz, Reinigung: Sekusept Plus				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	3-Tage-Serie	8	12,50	100,00
	150-Tage-Serie	8	4,50	36,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,361
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A10.5a und A10.5b:

Verunreinigung: Speichel, Reinigung: Isopropanol				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	3-Tage-Serie	8	12,50	100,00
	150-Tage-Serie	8	4,50	36,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,451
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A10.6a und A10.6b:

Verunreinigung: Speichel, Reinigung: Argon-Sauerstoff-Plasma				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	3-Tage-Serie	8	9,06	72,50
	150-Tage-Serie	8	7,94	63,50
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	27,500
Wilcoxon-W	63,500
Z	-,473
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,636
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,645

Tabellen A10.7a und A10.7b:

Verunreinigung: Speichel, Reinigung: Luft-Plasma				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	3-Tage-Serie	8	8,88	71,00
	150-Tage-Serie	8	8,13	65,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	29,000
Wilcoxon-W	65,000
Z	-,315
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,753
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,798

Tabellen A10.8a und A10.8b:

Verunreinigung: Speichel, Reinigung: Sekusept Plus				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	3-Tage-Serie	8	12,50	100,00
	150-Tage-Serie	8	4,50	36,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,361
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabellen A10.9a und A10.9b:

Verunreinigung: Silikon, Reinigung: Isopropanol				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	3-Tage-Serie	8	8,38	67,00
	150-Tage-Serie	8	8,63	69,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	31,000
Wilcoxon-W	67,000
Z	-,105
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,916
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,959

Tabellen A10.10a und A10.10b:

Verunreinigung: Silikon, Reinigung: Argon-Sauerstoff-Plasma				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	3-Tage-Serie	8	9,88	79,00
	150-Tage-Serie	8	7,13	57,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	21,000
Wilcoxon-W	57,000
Z	-1,155
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,248
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,279

Tabellen A10.11a und A10.11b:

Verunreinigung: Silikon, Reinigung: Luft-Plasma				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	3-Tage-Serie	8	9,63	77,00
	150-Tage-Serie	8	7,38	59,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	23,000
Wilcoxon-W	59,000
Z	-,945
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,345
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,382

Tabellen A10.12a und A10.12b:

Verunreinigung: Silikon, Reinigung: Sekusept Plus				
Verunreinigung		N	Mittlerer Rang	Rangsumme
Verbundkraft	3-Tage-Serie	8	12,50	100,00
	150-Tage-Serie	8	4,50	36,00
	Gesamt	16		

	Verbundkraft
Mann-Whitney-U	,000
Wilcoxon-W	36,000
Z	-3,361
Asymptotische Signifikanz (2-seitig)	,001
Exakte Signifikanz [2*(1-seitig Sig.)]	,000

Tabelle A11: Ergebnisse der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Übersichtspektrum) als Mittelwerte der gemessenen relativen Intensität der Elemente Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), Zirconium (Zr), Yttrium (Y), Aluminium (Al), Natrium (Na), Fluor (F) und Zink (Zn) mit Standardabweichung in Prozent.

Gruppen	C	O	Zr	Y	Al	Na	F	Zn
REF-IPA	32,42 ± 1,47	45,23 ± 1,35	6,42 ± 0,14	0,55 ± 0,01	13,78 ± 0,78	1,26 ± 0,02	-	-
REF-ARO	13,51 ± 1,08	51,57 ± 0,68	8,49 ± 0,26	0,51 ± 0,05	19,02 ± 0,49	4,11 ± 0,18	4,20 ± 0,16	-
REF-AIR	15,65 ± 1,51	50,65 ± 1,20	8,29 ± 0,30	0,52 ± 0,05	18,41 ± 0,34	2,95 ± 0,31	3,51 ± 0,14	-
REF-ET	35,93 ± 1,38	43,81 ± 1,29	6,06 ± 0,31	1,06 ± 0,00	13,43 ± 0,77	0,35 ± 0,02	-	-
S-IPA	44,99 ± 3,42	39,34 ± 1,20	4,30 ± 0,26	0,27 ± 0,05	10,13 ± 1,85	0,46 ± 0,04	-	0,51 ± 0,10
S-ARO	14,02 ± 1,51	51,86 ± 1,17	8,21 ± 0,04	0,53 ± 0,03	17,41 ± 0,76	1,29 ± 0,09	6,23 ± 0,24	0,45 ± 0,04
S-AIR	15,06 ± 1,65	53,46 ± 1,96	7,13 ± 0,19	0,47 ± 0,06	15,33 ± 0,31	1,08 ± 0,06	6,83 ± 0,37	0,64 ± 0,09
S-ET	46,61 ± 2,78	38,18 ± 1,89	4,35 ± 0,46	0,30 ± 0,07	10,33 ± 0,38	0,27 ± 0,04	-	-
FC-IPA	19,72 ± 3,05	50,69 ± 2,14	8,97 ± 0,32	0,64 ± 0,08	17,31 ± 0,47	2,57 ± 0,34	-	0,27 ± -
FC-ARO	17,52 ± 2,39	50,26 ± 1,21	8,10 ± 0,27	0,38 ± 0,04	16,89 ± 0,33	4,35 ± 0,43	2,50 ± 0,31	-
FC-AIR	18,53 ± 3,19	50,35 ± 1,75	7,94 ± 0,56	0,55 ± 0,09	15,88 ± 1,16	4,28 ± 0,29	2,48 ± 0,22	-
FC-ET	43,14 ± 2,90	42,59 ± 1,79	4,46 ± 0,51	0,39 ± 0,03	8,92 ± 1,31	0,49 ± 0,08	-	-

11. Danksagungen

Zu Beginn möchte ich Herrn Prof. Dr. Matthias Kern, Direktor der Klinik für Zahnärztliche Prothetik, Propädeutik und Werkstoffkunde der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, für die kompetente wissenschaftliche Betreuung und die freundliche Überlassung meines Forschungsthemas danken.

Mein außerordentlicher Dank gilt Herrn Dr. Sebastian Wille, der mich durch sein starkes Engagement und sein großes Fachwissen in allen Phasen meiner Arbeit kompetent betreute und freundschaftlich unterschützte.

Ebenso danke ich Herrn Dipl. Ing. Frank Lehmann für die ausgezeichnete Einweisung an diversen Geräten und Versuchsanordnungen und der bereitwilligen Lösung von technischen Problemen.

Dem Team der Arbeitsgruppe Materialverbunde der technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität und im Besonderen Herrn Dr. Thomas Strunskus danke ich für die großartige und unkomplizierte Kooperation bei der Untersuchung und Auswertung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie.

Des Weiteren danke ich Detlev Gostomsky für das Fotografieren der Plasmaanlage und Rüdiger Möller für die Hilfe bei allen handwerklichen Fragen.

Aus tiefsten Herzen möchte ich meiner Familie danken: Meiner jüngeren Schwester Caroline, als meine größte Inspirationsquelle. Meinem Vater Ralf, der mich immer ermutigt hat, meine Träume und Ziele zu verfolgen. Meiner Mutter Heidi für all die aufopfernde Liebe, die sie mir mein gesamtes Leben entgegengebracht hat und mich in allem unterstützt hat, was mir wichtig war.

Zuletzt möchte ich meinen besten Freunden Marius Maaßen und Stefan Schwarz danken, die zeitgleich auch an ihrer Dissertation gearbeitet haben und die mir daher immer Verständnis, Gleichgesinnung und positiven Zuspruch, auch in stresserfüllten Zeiten, entgegenbrachten.