

Aus der Klinik für Zahnmedizinische Prothetik, Propädeutik und  
Werkstoffkunde

(Direktor: Prof. Dr. med. dent. Maximiliane Schlenz-Helmke)

im Universitätsklinikum Schleswig-Holstein, Campus Kiel

an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

**Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von polymer-infiltriertem  
tetrapodalen Zinkoxid in verschiedenen Varianten**

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde der Zahnmedizin

der Medizinischen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

**Franziska Elisabeth Scherer**

aus Bielefeld

Kiel 2024

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Hans-Jürgen Wenz, Klinik für Zahnmedizinische Prothetik
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Christian Greatz, Klinik für Zahnerhaltungskunde und Parodontologie

Tag der mündlichen Prüfung: 10.03.2026

Zum Druck genehmigt, Kiel, den 10.12.2025

gez.: Prof. Dr. Hans-Jürgen Wenz

(Vorsitzende/r der Prüfungskommission)

# Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur und Abkürzungsverzeichnis.....	III
Abbildungsverzeichnis.....	IV
Tabellenverzeichnis.....	V
<b>1. Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1. Konventionelle Komposite.....	1
1.2. Polymerinfiltrierte keramische Netzwerke.....	2
1.3. Tetrapodales Zinkoxid.....	4
1.4. Phosphatmonomerhaltiger Primer.....	6
1.5. Fragestellung.....	7
<b>2. Material und Methoden.....</b>	<b>8</b>
2.1. Material- und Gerätenachweis.....	8
2.2. Vorversuch.....	10
2.2.1 Vorbereitung der Proben.....	10
2.2.2 Verklebung.....	11
2.2.3 Prüfung der Verbundfestigkeit.....	12
2.2.4 Bruchflächenanalyse.....	13
2.2.5 Ergebnisse der Vorstudie.....	14
2.3. Herstellung der Vorläuferpartikel.....	14
2.4. Probenherstellung.....	15
2.4.1 Übersicht über die Prüfkörper.....	15
2.4.2 Sintern der Vorläuferpartikel.....	16
2.4.3 Vorbehandlung mit dem phosphatmonomerhaltigen Primer.....	16
2.4.4 Infiltrieren der Prüfkörper.....	17
2.4.5 Bearbeitung der Prüfkörper.....	18
2.5 Analyseverfahren.....	19
2.5.1 Querschnittsaufnahmen.....	19
2.5.2 3-Punkt-Biegeversuch.....	19
2.5.3 Abrasion und Rauheit.....	20
2.5.3.1 Vorbereitung der Proben.....	20
2.5.3.2 Kausimulation.....	21
2.5.3.3 Laserrastermikroskopie.....	22
2.6 Statistische Auswertung.....	22

<b>3. Ergebnisse.....</b>	<b>23</b>
3.1 Ergebnisse der Querschnittsaufnahmen.....	23
3.2 Ergebnisse des 3-Punkt-Biegeversuch.....	25
3.3 Ergebnisse zur Abrasion und Rauheit.....	28
<b>4. Diskussion.....</b>	<b>33</b>
4.1 Diskussion von Material und Methoden.....	34
4.2 Diskussion der Ergebnisse.....	35
4.3 Schlussfolgerung und klinische Anwendung.....	38
<b>5. Zusammenfassungen.....</b>	<b>40</b>
<b>6. Summary.....</b>	<b>41</b>
<b>7. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>42</b>
<b>8. Anhang.....</b>	<b>47</b>
<b>9. Eidesstattliche Versicherung.....</b>	<b>54</b>
<b>10. Publikation.....</b>	<b>55</b>
<b>11. Danksagung.....</b>	<b>56</b>

## **Nomenklatur und Abkürzungsverzeichnis**

°C - Grad Celsius

Bis-GMA - Bisphenol-A-Glycidylmethacrylat

GPa - Gigapascal

Gew.-% - Gewichtsprozent

M - Mittelwert

Med - Median

mm - Millimeter

MPa - Megapascal

nm - Nanometer

N - Newton

p – statistische Signifikanz

PICN - Polymer infiltriertes Ceramic Netzwerk

SD - Standardabweichung

Segel-tZnO – PhiStone Zinkoxid

TEGDMA - Triethylen-glycol-dimethacrylat

tZnO - tetrapodales Zinkoxid

UDMA - Urethan-Dimethacrylat

Vol,-% Volumenprozent

ZnO - Zinkoxid

## **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1 - Übersicht über die Verklebeapparatur für den Vorversuch

Abbildung 2 - Übersicht über die Vorrichtung zur Prüfung der Verbundfestigkeit

Abbildung 3 - REM-Abbildungen von tetrapodalem Zinkoxid

Abbildung 4 - In eine laborinterne Vorrichtung eingespannter Stab mit noch groben Maßen

Abbildung 5 - Übersicht über den 3-Punkt-Biegeversuch an einem positionierten Stab

Abbildung 6 - In einer Kammer des Kausimulators positionierte Probe ohne Wasser

Abbildung 7 - REM-Bilder von Querschnitten einer Probe jeder Gruppe

Abbildung 8 - Biegemodule als Grafik

Abbildung 9 - Biegefestigkeiten als Grafik

Abbildung 10 - Höhenverluste als Grafik

Abbildung 11 - Ra-Werte der Rauheiten in  $\mu\text{m}$  vor und nach Kausimulation

Abbildung 12 - Rz-Werte der Rauheiten in  $\mu\text{m}$  vor und nach Kausimulation

Abbildung 13 - Rt-Werte der Rauheiten in  $\mu\text{m}$  vor und nach Kausimulation

## **Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1 - Auflistung der Produkte und LOT-Nummern aller verwendeten Materialien

Tabelle 2 - Auflistung aller verwendeten Geräte

Tabelle 3 - Ergebnisse der Bruchmodi in den Testgruppen

Tabelle 4 - Gruppencodierungen

Tabelle 5 - Volumina der gesinterten und nicht infiltrierten ZnO-Körper

Tabelle 6 - Ergebnisse der Biegemodule

Tabelle 7 - Ergebnisse der Biegefestigkeiten

Tabelle 8 - Ergebnisse der Höhenverluste

Tabelle 9 - Ergebnisse der Rauheiten vor Kausimulation

Tabelle 10 - Ergebnisse der Rauheiten vor Kausimulation

Tabelle 11 - alle Werte der Biegemodule und Biegefestigkeiten aller Gruppen

Tabelle 12 - Werte der Höhenverluste der Proben aller Gruppen nach Kausimulation

Tabelle 13 - alle Werte der Abrasionen vor und nach Kausimulation

## **1. Einleitung**

Zahnersatzmaterialien befinden sich in einer ständigen Entwicklung, um ihre Eigenschaften so zu optimieren, dass sie möglichst nah an die des natürlichen Zahnes heranreichen. Bei allen Restaurationsmaterialien werden die strukturellen und mechanischen Eigenschaften des menschlichen Zahnschmelzes als ideal angesehen [8, 39]. Das Material sollte im oralen Bereich biokompatibel sein, keine Toxizität aufweisen und keine allergischen Reaktionen auslösen [18]. Ästhetische Ansprüche erfordern besonders im Frontzahnbereich ein möglichst zahnfarbenes, lichtdurchlässiges und metallfreies Material [41]. Um den vielfältigen Anforderungen gerecht zu werden, werden häufig Keramiken und Komposite verwendet. Dabei verfügen Keramiken über bessere mechanische und ästhetische Eigenschaften, während dentale Komposite besser verarbeitbar und intraoral besser reparierbar sind [42]. Allerdings weist keines der beiden Materialien optimale Werte in Bezug auf Abrasion auf. Keramiken verhalten sich spröde und zeigen geringen Materialverschleiß, während Komposite einen zu hohen Materialverschleiß aufweisen, um einer großflächigen Kaubelastung dauerhaft standhalten zu können [15]. Derzeit gibt es kein Material, das die geforderten Materialeigenschaften in allen Bereichen optimal erfüllt.

### **1.1 Konventionelle Komposite**

In der bisherigen Entwicklung von Dentalkompositen lassen sich grob drei Hauptperioden unterscheiden: (1) Mitte der 1960er bis Ende der 1970er Jahre, geprägt durch signifikante Veränderungen der Aushärtungseigenschaften (von selbsthärtenden und lichthärtenden Kompositen mit verschiedenen Wellenlängen bis hin zu dualhärtenden Kompositen); (2) Ende der 1970er bis Mitte der 2000er Jahre, gekennzeichnet durch unterschiedliche Füllstoffmodifikationen (von makro- und mikrogefüllten bis hin zu hybrid- und nanogefüllten Verbundwerkstoffen); und (3) Mitte der 2000er bis Mitte der 2010er Jahre, mit wichtigen Kunststoffmodifikationen (von Methacrylaten zu hochmolekularen modifizierten Methacrylaten, Siloranen und selbstklebenden Verbundwerkstoffen) [32].

Dentale Komposite bestehen aus einer organischen Matrix, in die anorganische Füllpartikel eingelagert sind [54]. Der organische Anteil setzt sich aus Monomeren, Initiatoren und Inhibitoren zusammen. Als Monomere kommen Dimethacrylate wie Bisphenol-A-Glycidyl-Methacrylat (Bis-GMA) oder Urethandimethacrylate (UDMA) zum Einsatz. Des Weiteren werden Comonomere wie Diethylenglycoldimethacrylat (DEGDMA) oder

Triethylglycoldimethacrylat (TEGDMA) als Vernetzer und zur Senkung der Viskosität beigemischt. Initiatoren starten die Polymerisation, indem sie in Radikale zerfallen und sich an eine Doppelbindung eines Monomers binden. Für lichthärtende Komposite werden Initiatoren wie Campherchinon und Benzoin-Methylether verwendet. Bei selbsthärtenden Kompositen kommen Verbindungen zum Einsatz, die Benzoylperoxid enthalten, oder das tertiäre Amin NN-Bis-(2-Hydroxyethyl)-p-toluidin. Bei einer Härtemessung in Bezug auf die Initiatoren konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Systemen festgestellt werden [44]. Um eine vorzeitige Polymerisation zu verhindern, fangen Inhibitoren (z.B. Hydrochinon-Monomethylether) freie Radikale ab. Die anorganischen Füllpartikel bestehen aus kleinen Glas-, Keramik- und Quarzteilchen, vermischt mit feinen Siliziumdioxid Partikeln. Schwächen von Dentalkompositen, wie eine gute Bakterienanhaftung [54] und unzureichende Verschleißfestigkeit [27] versucht man durch Anpassung der einzelnen Komponenten des Materials zu beseitigen, wobei insbesondere Nanofüllstoffe die Materialeigenschaften verbessern. So führt die Verstärkung dentaler Komposite mit Siliziumdioxid-Nanopartikeln zu höheren mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu herkömmlichen Kompositen [16]. Supra-Nano-Komposite haben in einer Studie zur Oberflächenrauigkeit im Vergleich zu Komposit mit größeren Füllpartikeln die geringeren Rauheitswerte erzielt [2].

## **1.2 Polymerinfiltrierte keramische Netzwerke**

CAD/CAM-Materialien in der Zahnmedizin können in Metalllegierungen, Keramik, Kunststoff und Polymermatrixkeramik unterteilt werden [10]. Duale Netzwerke (eine Mischung aus Kunststoff und Keramik) sind eine neue Kategorie von CAD/CAM-Materialien am Behandlungsstuhl, wie das "polymer-infiltrierte Keramik-Netzwerk (PICN)" und Hochleistungspolymere (HPP) [10]. Polymerinfiltrierte keramische Netzwerke, kurz PICN, bieten eine Möglichkeit in der restaurativen Zahnheilkunde, da sie die Materialeigenschaften von Keramik in Form eines Netzwerkes und Kunststoff kombinieren. Um die werkstofflichen Eigenschaften wie das Abrasionsverhalten und die Bruchfestigkeit weiter zu optimieren, wird die Zusammensetzung der PICN variiert und Modifikationen bezüglich der Art und der Gewichtsverhältnisse der Keramikmatrix und des Kunststoffes getestet [21].

Eine beispielhaft ausgewählte PICN besteht aus einer mit Monomergemisch infiltrierten Feldspatmatrix. Es wird als CAD/CAM-Block verarbeitet und für Einzelzahnrestorationen wie Kronen, Veneers, Onlays und Inlays eingesetzt. Die keramische Feldspatmatrix ist porös, komprimiert und besteht aus Siliziumdioxid, Aluminium-, Natrium- und Kaliumoxid. Diese

Feldspatmatrix wird mit einer Monomermischung, bestehend aus UDMA/TEGDMA oder BisGMA/TEGDMA, infiltriert [21]. Bei dieser PICN beträgt der anorganische Zinkoxidanteil 86 Gew.-% und der organische Monomeranteil, bestehend aus UDMA und TEGDMA, 14 Gew.-% [6].

Untersuchungen zeigen, dass dieses Material eine Biege- und Bruchfestigkeit hat, die mit einem Biegemodul von 30 GPa geeignete Werte für Anwendungen im dentalen Bereich aufweist und ein schonendes Abrasionsverhalten am Antagonisten bietet. Das Material ist biokompatibel und passt optisch zu den natürlichen Farben der Zähne [6]. PICN weisen eine hohe mechanische Kompatibilität und ein ähnliches Abnutzungsverhalten wie menschlicher Zahnschmelz auf [52]. In einer Studie zur Kantenbruchfestigkeit und Martens-Härte verschiedener Komposite erzielte eine PICN aus mit Aluminiumoxid angereicherter Feldspatkeramik und Glaskeramik im Härtetest höhere Werte als konventionelles Komposit, aber niedrigere als Lithium-basierte Glaskeramiken. In Bezug auf die Kantenbruchfestigkeit verhielten sich die Ergebnisse umgekehrt: die höchsten Werte erzielte Komposit, gefolgt von der PICN und der Keramik [13].

PICN verursachen keine starke Abrasion am Antagonisten [37]. Die Verschleißfestigkeit und der Abrieb von dentalen Zahnersatzmaterialien wurden mittels eines Kausimulators mit Thermozyklen untersucht. Lithiumdisilikat, zirkonoxidverstärktes Lithiumdisilikat und PICN wurden in Form von Kronen in einen Kausimulator eingesetzt, wobei jeweils eine Steatit-Kugel als Antagonist verwendet wurde. Nach mehrfachen Messungen wurde an den Kronen kein bedeutender Unterschied in der Abrasion festgestellt. An der Steatit-Kugel konnte bei Lithiumdisilikat und PICN als Antagonist ein etwas größerer Volumenverlust gemessen werden als bei der zirkonoxidverstärkten Lithiumsilikat, wobei dennoch alle drei Materialien zur Anwendung geeignet sein könnten [51].

In einer weiteren Studie zur Verschleißfestigkeit und Abrasivität von Zahnersatzmaterialien wurden polymerinfiltrierte Keramik, nanogefülltes Komposit, Resin-Nanokeramik, Glaskeramik und Zirkonoxidkeramik untersucht. Alle verwendeten Materialproben fungierten dabei jeweils als Abrasoren und Antagonisten. Dabei verursachte unter anderem die PICN den geringsten Verschleiß der Antagonisten, wies jedoch mit der Resin-Nanokeramik die höchste Oberflächenrauigkeit auf [29]. Eine Siliziumdioxid-Basis wurde mit einem Monomergemisch aus UDMA/TEGDMA infiltriert und auf die Vickershärte untersucht. Die Biegefestigkeit dieser PICN lag mit Werten von 107,8-153,7 MPa im Bereich handelsüblicher Komposite auf einer Basis aus UDMA/TEGDMA. Die Vickershärte (204,8-299,2) lag im

Bereich von Zahnschmelz und das Biegemodul mit Werten von 13,0-22,2 GPa im Bereich von Dentin. Es zeigte sich, dass die Vickershärte mit Erhöhung der Sinterungszeit ebenfalls anstieg [22].

In den letzten Jahren wurde immer wieder versucht, neuartige PICN herzustellen, die den Anforderungen an ein Restaurationsmaterial im dentalen Bereich entsprechen. In einer Studie wurde die Herstellung einer funktionell abgestuften PICN beschrieben. Dafür wurde Glaskeramikpulver aufgeschlämmt, zentrifugiert und gesintert. Anschließend erfolgte unter hohem Druck die Infiltration und Polymerisation mit UDMA. Dieses Material wies einen günstigen Gradienten der Biegefestigkeit ( $372,7 \pm 27,8$  MPa) und des Biegemoduls ( $41,9 \pm 5,1$  an der Oberfläche und  $28,6 \pm 2,0$  in der Tiefe) auf [9]. Ein 3D-druckbares PICN, bestehend aus gesinterten Siliziumdioxid-Nanopartikeln, die mit einem Monomergemisch infiltriert wurden, wies eine ähnliche Vickershärte wie Zahnschmelz und ein ähnliches Biegemodul wie Dentin auf [43]. In einer weiteren Studie zum Verschleiß von PICNs wurde eine experimentelle PICN hergestellt, indem ein poröses Siliziumdioxid-Keramiknetzwerk mit einem Monomergemisch auf Methacrylatbasis infiltriert wurde. Diese experimentelle PICN zeigte mit einer Vickershärte von  $301 \pm 36$  HV<sub>0,2</sub> einen ähnlichen Wert wie Zahnschmelz ( $317 \pm 17$  HV<sub>0,2</sub>), einen höheren volumetrischen Verschleißverlust im Vergleich zu Zirkonoxid und ein ähnliches Verschleißverhalten wie Zahnschmelz [45].

Die Studien zeigen, dass PICN sehr vielversprechende Eigenschaften haben, es aber noch weitere Entwicklungen gibt. Durch Veränderung der Materialbestandteile, zum Beispiel der Struktur des Keramiknetzwerkes und der Verwendung einer anderen Keramik, resultieren unterschiedliche Materialeigenschaften.

### **1.3 Tetrapodales Zinkoxid**

Mit einem durchschnittlichen Biegemodul von 40 GPa [31] hat Zinkoxid einen Wert, der mit dem von Zahnschmelz vergleichbar ist [36]. Inzwischen gibt es neue Ansätze für eine PICN mit tetrapodalem Zinkoxid als zu infiltrierendes Netzwerk. Zinkoxid liegt als weißes, geruchsneutrales Pulver vor und besteht aus einer chemischen Verbindung von Zink- und Sauerstoffatomen. Zinkoxid-Nanopartikel werden in der medizinischen Anwendung immer beliebter [48], da sie ein großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, eine starke antibakterielle Aktivität und hohe Biokompatibilität aufweisen [30]. Darüber hinaus zeigen sie krebshemmende, antivirale und osteogene Eigenschaften und können relativ umweltfreundlich und kostengünstig hergestellt werden [28].

Erste Versuche, sich Zinkoxidnanostrukturen in der restaurativen Zahnheilkunde zunutze zu machen, gab es bereits 2014. Dabei wurden ZnO-Partikel in unterschiedlicher Größe und Struktur (kurze Fasern, Kugeln und Tetrapoden) in Silikonkautschuk eingebracht, um das Verhalten der Füllstoffe in Polymerkompositen zu untersuchen. Es stellte sich heraus, dass tetrapodales Zinkoxid sich hinsichtlich der verbesserten Materialeigenschaften am besten eignet. Ein besonders großer Vorteil ist, dass die Tetrapoden-Struktur des Zinkoxids ein Zusammenklumpen im Material vermeidet und sich gleichmäßig verteilt [20]. Ein Zufügen von ZnO-Nanopartikeln in Prothesenbasiskunststoff, Polymethylmethacrylat (PMMA), sollte eine bessere Biegefestigkeit herbeiführen. Es wurden Zinkoxidnanopartikel in verschiedenen Anteilen in das Prothesengrundmaterial eingebracht, um anschließend den Dreipunkt-Biegetest und eine Oberflächenanalyse mit einem Rasterelektronenmikroskop durchzuführen. Die Werte des Biegeversuchs erhöhten sich im Vergleich zu herkömmlichem PMMA und die REM-Bilder zeigten eine gleichmäßige Verteilung der Partikel ohne Hohlräume zu bilden [46].

Um speziell die Tetrapodenstruktur von ZnO zu untersuchen, wurde anisotrop verzweigtes ZnO in ein faserförmiges Gerüst eingearbeitet. Die verzweigten Partikel ragten dabei teilweise aus den Fasern heraus und ähnelten strukturell Rosenstielen. Dies beeinflusste sowohl die physikochemischen und biologischen Aktivitäten als auch die mechanische Belastung und Festigkeit. Die Dreidimensionalität der tetrapodalen ZnO-Partikel ermöglicht eine gleichmäßige Kristallisation der Polymermatrix und bietet eine höhere Stabilität des Verbundgerüsts [35].

In einer Studie zur antibakteriellen Aktivität von tetrapodalem Zinkoxid verschiedener Partikelgrößen hatten kleinere Partikel eine höhere Bioaktivität und waren somit beim Abtöten der Bakterien aktiver [37]. Bezüglich der antiviralen Wirkung, speziell gegenüber dem Herpes-Simplex-Virus, konnte tetrapodales Zinkoxid dank seiner Oberflächenstruktur eine gute Abwehrreaktion des Körpers herbeiführen [33].

Nanostrukturiertes ZnO kann mit seiner antibakteriellen Wirkung auch in der Zahnmedizin von Bedeutung sein. Es zeigte antibakterielle Aktivität gegen den häufigsten Erreger der Zahnkaries, das anaerobe orale Pathogen *Streptococcus mutans*, und wies eine geringe Zytotoxizität auf. Die Störung der Membranfunktion und die Oxidation von Biomakromolekülen spielen bei dieser antibakteriellen Wirkung eine wichtige Rolle [47].

Die Struktur der Füllpartikel hat großen Einfluss auf die Compositeigenschaften. Eine Verzahnung von tetrapodalen Zinkoxidteilchen, bei Verwendung eines Kunststoffes auf

Acrylatbasis (am besten in einem Verhältnis von 60:40, Bis-GMA: TEGDMA), erhöht die Biegefestigkeit erheblich [49]. Die Verzahnung der tetrapodalen Zinkoxidpartikel und damit eine Verstärkung des Gerüsts wird durch die besondere Struktur der Tetrapoden ermöglicht [49].

Tetrapodales Zinkoxid erwies sich in vielen Studien als ein wirkungsvolles Mittel, um die Materialeigenschaften zu verbessern. Da sich die PICN in der Praxis als vielversprechend erwiesen haben, soll versucht werden, ein Material nach ähnlichem Prinzip mit weiter verbesserten physikochemischen Eigenschaften herzustellen, indem als Netzwerk tetrapodales Zinkoxid verwendet wird. Es gibt bisher weder Studien zur Abrasionsbeständigkeit eines Komposites gefüllt mit tZnO, was für eine dauerhafte Verwendung als Zahnersatz unerlässlich ist, noch Versuche, das auf tZnO-Netzwerk basierte PICN in seiner Zusammensetzung zu variieren, um es zu optimieren.

#### **1.4 Phosphatmonomerhaltiger Primer**

Um die Haftung einer Monomermischung auf einem keramischen Netzwerk zu verstärken, können Primer als Haftvermittler eingesetzt werden. Dies wird z. B. bei der Verklebung von Zirkonoxid in der dentalen Anwendung genutzt [50]. Die Verwendung von Primern, die ein Phosphonsäuremonomer oder ein Phosphatestermonomer enthalten, verbessert die Haftung von Monomer auf zu Oxid-Keramik, indem sie zusätzlich zur mechanischen Haftung auch eine chemische Haftung zwischen den Komponenten bewirken [26]. In einer anderen Studie wurde ebenfalls gezeigt, dass durch einen phosphatmonomerhaltigen Primer die Haftfestigkeit von Kompositklebern auf Zirkonoxid-Keramikscheiben erhöht werden kann [1].

Es gibt bisher keine Studien zu der Frage, wie sich eine Grundierung von gesinterten Zinkoxid-Gerüsten mit einem phosphatmonomerhaltigen Primer vor der Infiltration mit einem Monomergemisch auf die mechanischen Eigenschaften des hergestellten Materials auswirkt.

## **2.5. Fragestellung**

In dieser Studie wird die Eignung von tetrapodalem Zinkoxid in verschiedenen Varianten als Keramiknetzwerk bei der Herstellung von PICN für den dentalen Bereich untersucht.

Ziel dieser Dissertation ist es, relevante Eigenschaften wie das Biegemodul, die uniaxiale Biegefestigkeit und das Abrasionsverhalten der hergestellten PICN so zu optimieren, dass die Anforderungen an ein restauratives Material in der Zahnmedizin erfüllt werden und eine praktische Anwendung denkbar wäre. Ein weiteres Ziel ist die Untersuchung, ob durch Veränderungen der Strukturen der Ausgangspartikel diese Materialeigenschaften verbessert werden können. Zusätzlich wird getestet, welchen Einfluss ein phosphatmonomerhaltiger Primer hat, der neben dem mechanischen Haftverbund der tZnO-Tetrapoden mit dem Polymer auch einen chemischen Haftverbund zwischen den tZnO-Tetrapoden und dem Polymer erzeugt.

## 2. Material und Methoden

### 2.1 Material- und Gerätenachweis

Eine Übersicht über die in der Studie verwendeten Materialien zeigt Tabelle 1. Die genutzten Geräte sind in Tabelle 2 aufgelistet.

**Tabelle 1:** Auflistung der Produkte und LOT-Nummern aller verwendeten Materialien

<b>Material</b>	<b>Produktname</b>	<b>Hersteller</b>	<b>LOT-Nummer</b>
Zinkoxid	Tetrapodales Zinkoxid	Institut für Materialwissenschaften der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität	---
Zinkoxid	Tetrapodales Zinkoxid	Phi-Stone AG, Kiel, Deutschland	G19023
Bis-GMA	Bisphenol A-glycidilmethacrylat	Sigma-Aldrich, USA-St. Louis Missouri	MKCR4401
TEGDMA	Triethylen glycol Dimethacrylat	Sigma-Aldrich, USA-St. Louis Missouri	STBD8159V
Photoinitiator	Campherchinone 97%	Sigma-Aldrich, USA-St. Louis Missouri	S12442
Photoinitiator	Ethyl-4-dimethyl Aminobenzoat	Sigma-Aldrich, USA-St. Louis Missouri	MKCF4294
Phosphatmonomerhaltiger Primer	Alloy Primer	Kurary Noritake Dental Inc., J-Okayama	1K0120
Kaltpolymerisierender Kunststoff	Technovit 4000	Kulzer GmbH, D-Wehrheim	K010209
ZnO-Pellets	ZnO, 99,9% Pure	Kurt J. Lesker Company, USA-Jefferson Hills PA	CB2003 14-0202/ VPU232487

**Tabelle 2:** Auflistung aller verwendeten Geräte

<b>Geräte</b>	<b>Gerätename</b>	<b>Firma</b>
Feinwaage	MC-1 Analytic AC 210S	Sartorius, Göttingen, Deutschland
Magnetrührer	Color squid (white)	IKA, Staufen im Breisgau, Deutschland
Schleifpapier	CariMet Grit 360 [P600]	Buehler, Lake Bluff, IL, USA
Schleifmaschine	AutoMet 250	Buehler, Lake Bluff, IL, USA
Vakuumpumpe	MV 10 Vario select	Vacuubrand, Wertheim, Deutschland
Sinterofen	L 3/12/B180	Nabertherm GmbH, Lilienthal/Bremen, Deutschland
Pipette	Eppendorf Research plus	Eppendorf, Hamburg, Deutschland
Presse	PW	Paul-Otto Weber Laborpresstechnik, Remshalden, Deutschland
Lichthärtelampe	Radii-cal LED curing light (440-480 nm)	SDI, Australia-Bayswater, Viktoria
Poliermotor	KaVo EWL	KaVoo Dental, Biberach/Riß, Deutschland
Laser-Scanning-Mikroskop	VK-X 100	Keyence Deutschland GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland
Universalprüfmaschine	Zwick Z010/TN2A	ZwickRoell, Ulm, Deutschland
Kausimulator	Cs4	Sd-Mechatronik, Feldkirchen-Westerham, Deutschland

Sputter-Beschichtungsanlage	Leica EM QSG 100	Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Deutschland
Rasterelektronenmikroskop	Supra 55 VP	Zeiss, Jena, Deutschland

## 2.2 Vorversuch

Um den Einfluss eines phosphatmonomerhaltigen Primers (Alloy Primer; Kurary Noritake Dental Inc., J-Okayama) auf den Verbund zwischen Zinkoxid und Monomer zu ermitteln, wurde eine Verklebung mit anschließendem Abzug der verklebten Proben durchgeführt. In diesem Vorversuch wurden 4 Gruppen von jeweils 10 Proben bei einer konstanten Raumtemperatur von 21°C getestet.

### 2.2.1 Vorbereitung der Proben

ZnO-Pellets (ZnO 99,9% Pure; Kurt J. Lesker Company, USA-Jefferson Hills PA) wurden sowohl ungesintert als auch bei 1150 °C für 10 Stunden in einem Ofen (L 3/12/B180; Nabertherm GmbH, D-Lilienthal/Bremen) gesintert und getestet. Bei je einer Probengruppe der ungesinterten und gesinterten Proben wurde ein phosphatmonomerhaltiger Primer als Tropfen auf die ZnO-Pellets gegeben, bei den anderen Proben nicht. Alle ZnO-Tabletten wurden mit einem Plexiglastubus verklebt, die mit einem Monomergemisch aus BisGMA und TEGDMA im Verhältnis 60 Gew.-%/40 Gew.-% und den Photoinitiatoren Campherchinon (0,25 Gew.-%) und Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (0,25 Gew.-%) befüllt war. Die Tuben hatten standardisierte Maße mit einer Länge von 15,5 mm und einem Innendurchmesser von 3,2 mm. Um die Tuben zu befüllen, wurde das Gemisch 30 Minuten lang im Dunkelabzug mit einem Magnetrührer verrührt und danach in einer Vakuumpumpe für 30 Minuten bei 10 hPa ebenfalls im Dunkelabzug entgast. Anschließend wurde das Monomergemisch mit einer handelsüblichen Plastikspritze möglichst ohne Lufteinschlüsse in die Tuben gefüllt und für eine Minute bei 440-480 nm mit einer Lichthärtelampe (Radii-cal LED curing light, SDI, Australia-Bayswater, Victoria) mit einer Leistung von 1200 mW/cm<sup>3</sup> von allen Seiten ausgehärtet. Vor dem Verkleben wurden die ZnO-Pellets mit einem Schleifpapier (CariMet Grit 360 [P600], Buehler, ITW Test & Measurement GmbH, Esslingen am Neckar, Deutschland) an beiden Stirnflächen per Hand bearbeitet und die losen Partikel mit ölfreier Druckluft entfernt.

### 2.2.2 Verklebung

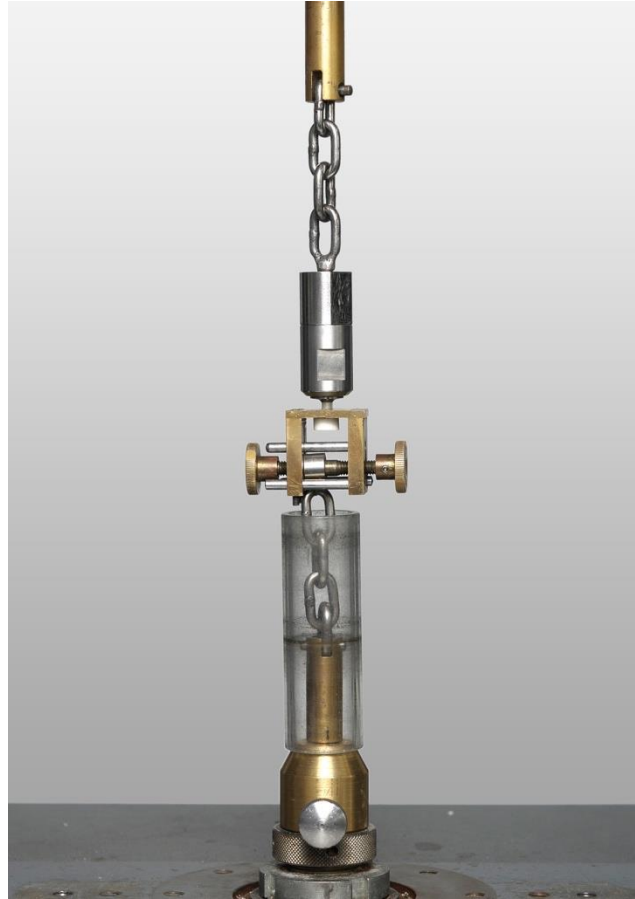
Um die befüllten Plexiglastuben mit den Zinkoxid-Pellets zu verkleben, wurde eine Klebeapparatur verwendet (Abbildung 1). Diese Apparatur ermöglichte einen immer gleichen Verklebungsvorgang, bei dem die ZnO-Pellets mit den befüllten Plexiglastuben axial mit identischer Anpresskraft zusammengefügt wurden. Die Verklebeapparatur bestand aus einem Schlitten, der über zwei lineare Führungsarme mit dem Basisteil verbunden war [24]. Die Plexiglastuben wurden in der zylindrischen Halterung an der zur Basis gerichteten Seite des Schlittens befestigt. Auf der gegenüberliegenden Basis befand sich ein Silikonkissen, das als Ablage für die Zinkoxid-Pellets diente. Durch die seitlichen Führungsarme konnte der bewegliche Schlitten senkrecht zur Auflagefläche der Probenhalterung auf die Basis abgesenkt werden, sodass der eingespannte Plexiglastubus und das Zinkoxid-Pellet mit den zu verklebenden Flächen axial zusammengefügt werden konnten. Eine einheitliche Anpresskraft von 7,5 N wurde dabei durch das Eigengewicht des Schlittens gewährleistet [24]. Die Verklebeapparatur wurde auf den Kopf gestellt und der Tubus darin eingespannt, sodass die Stirnfläche nach oben gerichtet war. Dasselbe Monomergemisch wie zum Befüllen des Tubus, wurde mit einer Plastikspritze mit einer dünnen Ausflusskanüle so auf die mit Kunststoff gefüllten Tubus aufgetragen, dass eine sichtbare Wölbung des Monomergemisches am Tubeneingang entstand. Danach wurde die Verklebeapparatur zügig auf die Basisplatte gestellt und eine ZnO-Tablette mittig auf das Silikonkissen platziert. Der Schlitten wurde langsam abgesenkt, bis der Tubus mit dem Monomergemisch auf die Tablette traf. Das Monomergemisch wurde dann, wie der Inhalt der Plexiglastube, von allen Seiten bei 440-480 nm und einer Leistung von 1200 mW/cm<sup>3</sup> lichtgehärtet.



**Abbildung 1** Übersicht über die Verklebeapparatur für den Vorversuch

### **2.2.3 Prüfung der Verbundfestigkeit**

Die Haftfestigkeit der unterschiedlichen Probengruppen wurde anschließend in einem Abzugsversuch mit der Universalprüfmaschine (Zwick Z010/TN2A, ZwickRoell, Ulm, Deutschland) getestet. Die Abzugsvorrichtung mit Kettenaufhängung (Abbildung 2) ermöglichte einen senkrechten, drehmomentfreien Abzug mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 2 mm/min [24] von basal bis zum Versagen des Verbundes. Die Belastung, bei der der Verbund versagte, wurde mittels eines Computerprogramms (testXpert II, ZwickRoell, Ulm, Deutschland) in MPa aufgezeichnet.



**Abbildung 2** Übersicht über die Vorrichtung zur Prüfung der Verbundfestigkeit

#### **2.2.4 Bruchflächenanalyse**

Nach Durchführung der Abzugsversuche wurden die Bruchflächen visuell beurteilt. Dabei wurden drei verschiedene Bruchmodi unterschieden: kohäsiv im Kunststoff, kohäsiv im ZnO und adhäsiv. Bei einem kohäsiven Bruch im Kunststoff war auf dem ZnO-Pellet Kunststoff zu sehen, wobei der Bruch innerhalb des Kunststoffes an der Verbindungsstelle oder im Kunststoff in dem Tubus verlief. Bei einem kohäsiven Bruch im ZnO hingegen waren auf dem ZnO-Pellet keine Kunststoffrückstände erkennbar, da der Bruch komplett innerhalb des ZnO-Pellet verlief. Beim adhäsiven Bruchmodus war weder Kunststoff auf dem Pellet zu sehen, noch war ZnO aus dem Pellet gerissen, sodass die Oberflächen optisch intakt blieben. Der prozentuale Anteil der Bruchmodi wurde abgeschätzt, um einen groben Überblick über die mögliche Auswirkung des phosphatmonomerhaltigen Primers auf die Verbundfestigkeit zu gewinnen.

### 2.2.5 Ergebnisse der Vorstudie

Die Ergebnisse des Abzugsversuchs zeigten, dass die mit phosphatmonomerhaltigem Primer behandelten Proben einen besseren Haftverbund aufwiesen als diejenigen ohne diesen Primer (siehe Tab. 3). Bei der visuellen Bruchflächenanalyse zeigte sich hauptsächlich eine Mischform aus kohäsivem und adhäsivem Bruchmodus. Eine Übersicht über die im Mittelwert benötigte Abzugskraft und die Bruchmodi der Proben ist in Tabelle 3 aufgeführt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass ein phosphatmonomerhaltiger Primer den Verbund zwischen Zinkoxid und dem Polymer verstärkt. Deshalb wurde im weiteren Verlauf der Studie ein Teil der Proben mit dem phosphatmonomerhaltigen Primer vorbehandelt.

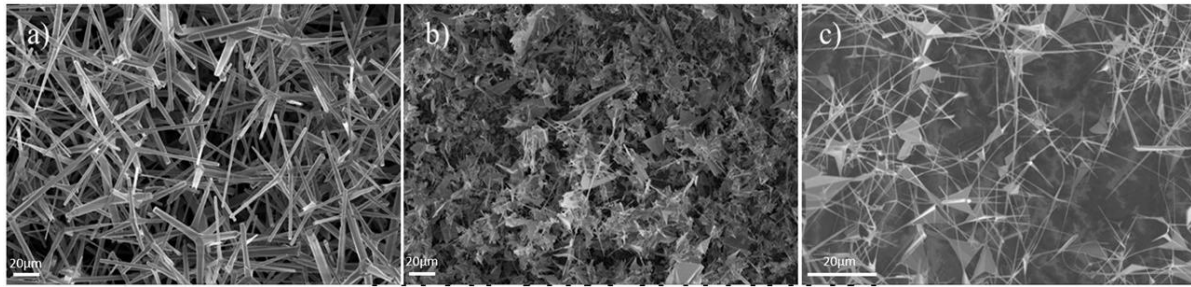
**Tabelle 3:** Mittelwerte (Standardabweichungen) des Klebeverbundes (N=10), sowie prozentualer Anteil des Bruchmodus in den Testgruppen.

	<b>Gesintert ohne Primer</b>	<b>Gesintert mit Primer</b>	<b>Ungesintert ohne Primer</b>	<b>Ungesintert mit Primer</b>
<b>F<sub>max/a</sub> (MPa)</b>	7,5 (1,6)	9,3 (3,9)	6,2 (2,8)	6,7 (1,4)
<b>Kohäsiv-Kunststoff (%)</b>	29	68	23	10
<b>Kohäsiv-ZnO (%)</b>	0	21	28	75
<b>Adhäsiv (%)</b>	71	11	50	15

### 2.3 Herstellung der Vorläuferpartikel

Die Tetrapodenstruktur von Zinkoxid wird durch die Flammen-Transport-Synthese (engl.: flame transport synthesis, FTS) erzielt. Dabei werden Zinkpartikel mit Polyvinylbutyral (PVB) und Ethanol gemischt und in einem atmosphärischen Muffelofen auf über 800°C erhitzt. Ab einer Temperatur von etwa 500°C entsteht eine intensive Flamme, in der teils laminare, teils turbulente Aufwärtsströmungen die Partikel mitreißen. Durch Wachstumsprozesse verwandeln sich die Partikel in kristalline Nanostrukturen, einschließlich Tetrapoden. Die Partikel sinken nach unten, sammeln sich im Ofen und können als Pulver aufgefangen werden [25, 34]. Die Struktur des Zinkoxids weist eine hexagonale Wurtzit-Kristallstruktur auf, die vier tetrapodale, konkave Ausläufer besitzt, die in einem energetisch günstigen Winkel von 109,5° zueinander angeordnet sind [25, 34]. Verschiedene Strukturen von tetrapodalem Zinkoxid können erzeugt werden. Eine Erhöhung des Zinkoxidanteils in der Mischung führt zu einer Veränderung der Größe der Tetrapoden. Bei höheren

Zinkoxidanteilen weisen die Partikel längere und dünnere Arme auf, und es kommt zu einer Art "Segelbildung". Beispielhafte Aufnahmen sind in Abbildung 3 zu sehen.



**Abbildung 3:** REM-Abbildungen von tetrapodalem Zinkoxid in unterschiedlichen Strukturen: Der Maßstab von 20 µm ist in jeder Aufnahme unten links abgebildet. a) tZnO und b/c) Segel-tZnO

## 2.4 Herstellung der Prüfkörper

### 2.4.1 Übersicht über die Prüfkörper

Die Proben wurden an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität Kiel hergestellt. Insgesamt wurden acht Gruppen mit jeweils 22 Proben angefertigt. In dieser Studie wurden zwei verschiedene Zinkoxidpartikel in jeweils zwei unterschiedlichen Dichten als gesintertes Netzwerk verwendet. Zusätzlich wurde die Hälfte der Proben vor dem Infiltrieren mit einem Monomergemisch mit einem phosphatmonomerhaltigen Primer vorbehandelt. Für die Tests wurden zwei Arten von genormten Probekörpern verwendet: Stäbe mit den Maßen 2 mm x 2 mm x 25 mm für den Dreipunktbiegeversuch (N=10) und Scheiben mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Dicke von 1,2 mm für alle anderen Versuche (N=12).

Zur besseren Übersicht der Ergebnisse und zur Erleichterung der Diskussion wurde in Tabelle 4 eine Gruppencodierung für alle hergestellten Proben eingeführt.

**Tabelle 4:** Gruppencodierungen

Vorläuferpartikel	Funktionalisierung mit Primer	Dichte: 1,3 g/cm <sup>3</sup> 60 Gew.-%	Dichte: 2,3 g/cm <sup>3</sup> 75 Gew.-%
Segel-tZnO	nein	S-60-N	S-75-N
Segel-tZnO	ja	S-60-P	S-75-P
tZnO	nein	T-60-N	T-75-N
tZnO	ja	T-60-P	T-75-P

#### **2.4.2 Sintern der Vorläuferpartikel**

Aus den beiden unterschiedlichen tZnO-Pulvern wurden die Prüfkörper hergestellt, wobei für beide Pulver jeweils zwei verschiedene Dichten verwendet wurden. Es wurden einmal  $1,3 \text{ g/cm}^3$  als niedrige Dichte, was einem Gewichtswert von 60 % entspricht, und  $2,3 \text{ g/cm}^3$  als hohe Dichte, was einem Gewichtswert von 75 % entspricht, verwendet. Das tZnO-Pulver wurde bei Raumtemperatur auf einer Feinwaage abgewogen. Um das Pulver in die entsprechende Probenform zu bringen, wurde es in einen selbstgebauten Stempel eingefüllt und anschließend in einer Presse auf die gewünschte Dichte komprimiert. Für die Scheiben wurde das Pulver auf einen Durchmesser von 12 mm und eine Höhe von 1,4 mm gepresst. Für die Proben mit einer Dichte von  $1,3 \text{ g/cm}^3$  wurden  $0,2205 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$  Pulver verwendet, während für die Proben mit einer Dichte von  $2,3 \text{ g/cm}^3$   $0,3902 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$  Pulver verwendet wurden. Zum Pressen kamen Formen der Technischen Fakultät aus eigener Herstellung zum Einsatz, und die Presse wurde mit einem Druck von 10 N betätigt. Für die Stäbe wurden Platten mit den Maßen  $2,1 \times 10 \times 54 \text{ mm}$  gepresst, die später von Hand in Stäbe mit den Maßen  $2 \times 2 \times 25 \text{ mm}$  gefräst und geschliffen wurden. Für die Platten mit einer Dichte von  $1,3 \text{ g/cm}^3$  wurde  $1,4742 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$  Pulver verwendet, während für die Platten mit einer Dichte von  $2,3 \text{ g/cm}^3$  jeweils  $2,6082 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$  Pulver verwendet wurden. Die in Form gepressten Proben wurden vorsichtig auf einer feuerfesten Keramikplatte platziert und in einem Sinterofen für 5 Stunden bei  $1150^\circ\text{C}$  gesintert. Nach dem Sinterprozess wurden die Proben bei Raumtemperatur gelagert, bis sie abgekühlt waren, und anschließend mit einem Monomergemisch und teilweise auch mit Primer infiltriert.

#### **2.4.3 Vorbehandlung mit dem phosphatmonomerhaltigen Primer**

Bei der Hälfte der Proben wurde nach dem Sintern und vor dem Infiltrieren mit dem Monomergemisch ein phosphatmonomerhaltiger Primer in das Netzwerk eingebracht. Hierzu wurde der Hohlraum der Proben berechnet. Die Werte der gesinterten Proben, wie das Volumen der Proben, der ZnO-Anteil und das freie Volumen, sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Proben wurden auf einen Tisch auf eine Papierserviette gelegt, und die entsprechende Menge phosphatmonomerhaltigen Primers wurde mit einer Pipette gleichmäßig auf die plane Oberfläche geträufelt. Die Papierserviette saugte dabei überschüssigen Primer auf und diente gleichzeitig als visuelle Kontrolle, um sicherzustellen, dass der Primer den Prüfkörper vollständig benetzt hat. Die Proben wurden etwa 30 Minuten liegen gelassen, um den Überschuss des Primers verdunsten zu lassen. Anschließend wurden alle Proben, sowohl die

mit Primer vorbehandelten als auch die ohne Primer behandelten, mit einem Monomergemisch infiltriert.

**Tabelle 5:** Volumina der gesinterten und nicht infiltrierten ZnO-Körper

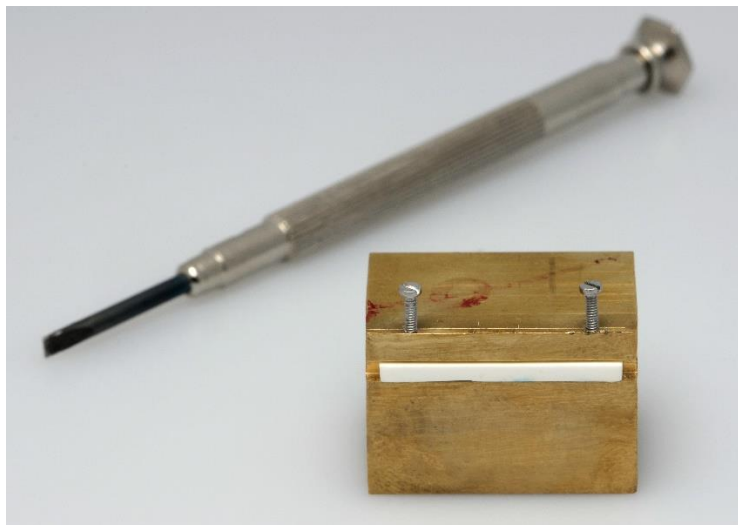
Werte → Maße der Prüfkörper ↓	Volumen Prüfkörper (cm <sup>3</sup> )	Menge ZnO (g)	Volumen ZnO (cm <sup>3</sup> )	Freies Volumen (cm <sup>3</sup> )
12x1,5mm 1,3 g/cm <sup>3</sup>	0,17	0,22	0,04	0,13
12x1,5mm 2,3 g/cm <sup>3</sup>	0,17	0,39	0,07	0,10
2,1x10x54mm 1,3 g/cm <sup>3</sup>	1,13	1,47	0,263	0,87
2,1x10x54mm 2,3 g/cm <sup>3</sup>	1,13	2,61	0,47	0,67

#### 2.4.4 Infiltrieren der Prüfkörper

Nach dem Sintern und der teilweise erfolgten Vorbehandlung mit dem phosphatmonomerhaltigen Primer wurden alle Prüfkörper mit einem Monomergemisch infiltriert. Dazu wurde eine Mischung aus Bis-GMA und TEGDMA im Verhältnis 60:40 angerührt. Die beiden Komponenten wurden auf einer Feinwaage abgewogen, gemischt und mit den Photoinitiatoren Campherchinon und Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (jeweils 0,25 Gew.-%) versetzt. Die Mischung wurde 30 Minuten lang im Dunkelabzug gerührt, um ein vorzeitiges Aushärten zu verhindern. Anschließend wurden die Proben in die Mischung getaucht und für 30 Minuten bei einem Druck von 10 hPa im Dunkelabzug unter Vakuum gesetzt, um eine gleichmäßige Eindringung des Monomergemisches zu gewährleisten. Nach dem Entfernen der Proben wurde überschüssiges Monomergemisch abgewischt, und die Proben wurden für 40 Sekunden mit einer Lichthärtelampe ausgehärtet. Nach dem Infiltrieren mit dem Monomergemisch ergaben sich Verhältnisse von Kunststoff zu tZnO von 40 Gew.-% / 60 Gew.-% bei einer Dichte von 1,3 g/cm<sup>3</sup> und 25 Gew.-% / 75 Gew.-% bei einer Dichte von 2,3 g/cm<sup>3</sup>.

### 2.4.5 Bearbeitung der Prüfkörper

Die Proben wurden nach der Herstellung an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität Kiel an der Klinik für zahnärztliche Prothetik, Propädeutik und Werkstoffkunde des Universitätsklinikum Schleswig-Holstein in ihre endgültige Form gebracht. Die Flächen der Scheiben wurden mit Schleifpapier auf eine Dicke von  $1,2 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$  geschliffen. Dazu wurden die Scheiben in die Parallelometervorrichtung einer Schleifmaschine eingespannt, um eine standardisierte parallele Auflagefläche zu gewährleisten. Der Schleifvorgang erfolgte unter Wasserkühlung bei 180 Umdrehungen pro Minute. Um aus den Platten die Stäbe mit den Maßen  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$  zu fräsen, wurden sie zunächst mit einem Handstück an einem Poliermotor auf ein leicht größeres Maß gefräst. Die groben Stäbe wurden anschließend in eine laborinterne Vorrichtung eingespannt (Abbildung 4) und manuell über Schleifpapier bearbeitet, bis sie das gewünschte Maß erreichten. Dabei wurde ein Spielraum von  $0,01 \text{ mm}$  von allen Seiten toleriert.



**Abbildung 4:** In eine laborinterne Vorrichtung eingespannter Stab mit noch groben Maßen

## 2.5 Analyseverfahren

### 2.5.1 Querschnittsaufnahmen

Um die homogene Infiltration des Zinkoxidnetzwerks beurteilen zu können, wurden stichprobenartig Querschnittsaufnahmen aller acht Testgruppen gemacht. Dazu wurde bei jeder Scheibe das Bruchstück möglichst an der Stelle mit dem größten Durchmesser hergestellt. Die Scheiben wurden mit der länglichen Bruchfläche nach oben in eine Halterung für das REM (Rasterelektronenmikroskop) eingespannt. Zusätzlich wurden beide tZnO-Pulverarten auf eine Klebehalterung aufgebracht, um sie ebenfalls im REM betrachten zu können. Vor der REM-Untersuchung wurden die Proben in einer Sputter-Beschichtungsanlage nach dem Prinzip der Kathodenzerstäubung mit einer 10 nm dicken Goldschicht besputtert. Anschließend erfolgten die REM-Aufnahmen bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV.

### 2.5.2 3-Punkt-Biegeversuch

Der Dreipunktbiegeversuch wurde an 10 Proben pro Gruppe durchgeführt, um das Biegemodul und die Biegefestigkeit zu bestimmen, wobei insbesondere das Werkstoffverhalten nahe der Oberfläche untersucht wurde. In einer Universalprüfmaschine wurden die Testkörper, mit den Maßen 25 mm Länge, 2 mm Dicke und 2 mm Breite, auf zwei Auflagern mit einem Durchmesser von 5 mm in einem Abstand von 20 mm positioniert. Eine Druckfinne mit einem Radius von 5 mm senkte sich mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 2 mm pro Minute auf die mittig positionierte Probe (Abbildung 5). Die Belastung, bei der es zum Bruch der Stäbe kam, wurde mit einem Computerprogramm (testXpert II, ZwickRoell, Ulm, Deutschland) aufgezeichnet und statistisch ausgewertet. Die Biegefestigkeit der Proben wurde mit der Formel:  $\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2}$  bestimmt, und das Biegemodul mit der Formel:  $E = \frac{1}{4} \frac{l^3 F}{bh^3 s}$  ermittelt, wobei:

$\sigma$  die Biegefestigkeit

E das Biegemodul

F die maximale Belastung

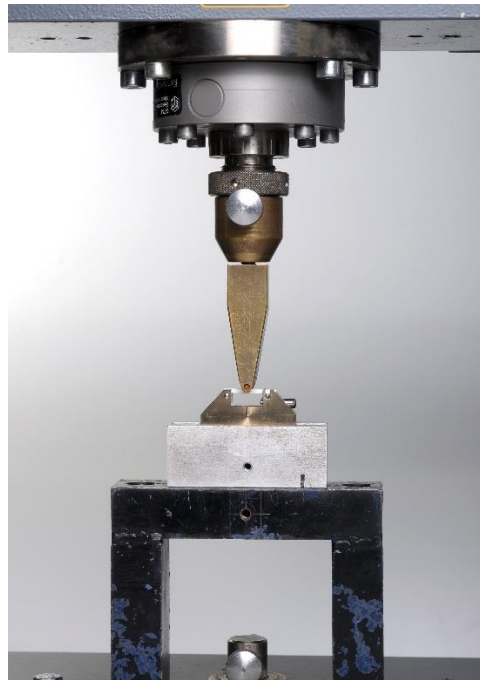
l der Abstand der Auflager

b die Breite der Probe

h die Dicke der Probe

s die Durchbiegung bei maximaler Belastung

ist.



**Abbildung 5:** Übersicht über den 3-Punkt-Biegeversuch an einem positionierten Stab

### **2.5.3 Abrasion und Rauheit**

Zur Überprüfung der Abriebfestigkeit der Materialien wurden acht Proben jedes Materials in einen Kausimulator eingesetzt. Alle Proben aus den Testgruppen sowie die Antagonisten wurden sowohl vor als auch nach der Kausimulation mit einem Laser-Scanning-Mikroskop auf Rauheit untersucht.

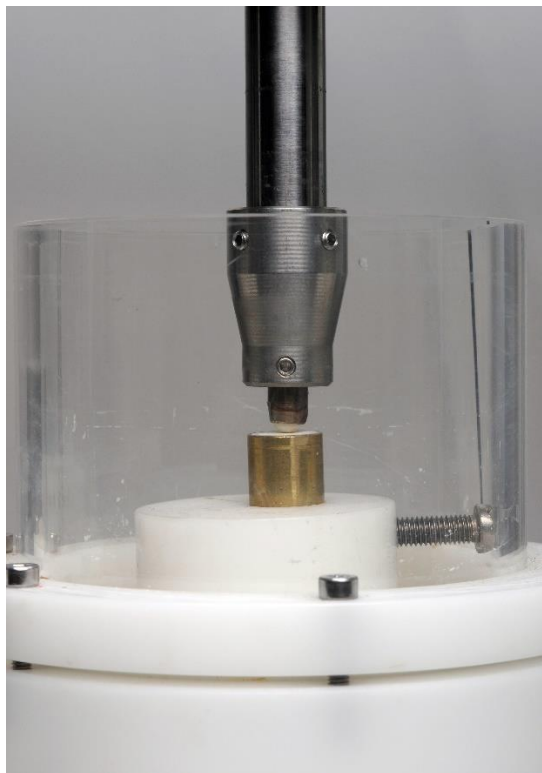
#### **2.5.3.1 Vorbereitung der Proben**

Um die Scheiben im Kausimulator untersuchen zu können, wurden sie in einer Vorrichtung fixiert. Hierfür wurden die Scheiben auf eine Wachsplatte gelegt, um ein Verrutschen zu verhindern. Anschließend wurde eine Metallhülse (Kupfer-Zink-Legierung) über die Scheiben platziert und mit einem kaltpolymerisierenden Drei-Komponenten-Kunststoff auf Polyesterbasis (Technovit 4000, Kulzer GmbH, D-Wehrheim) eingebettet. Um das Austreten der Scheiben und des Einbettmaterials aus der Metallhülse zu verhindern, wurden die Metallhülsen, mit einer Länge von 25 mm und einem Innendurchmesser von 13 mm, innen mit 2-3 zirkulären Retentionsrillen versehen. Nach dem Aushärten des Polymers wurden die überschüssigen Kunststoffreste auf der Unterseite der Metallhülse mit Schleifpapier entfernt, bis eine plane Auflagefläche vorhanden war. Die obere Seite, auf der sich die Scheibe befand,

wurde einmal händisch in einer drehend rotierenden Bewegung über Schleifpapier gerieben, um mögliche Wachsreste zu entfernen. Abschließend wurden die Proben für 10 Sekunden mit ölfreier Druckluft abgepustet.

### 2.5.3.2 Kausimulation

Der Kausimulator (Cs4, Sd-Mechatronik, Feldkirchen-Westerham, Deutschland) bestand aus acht Kammern, in die jeweils eine Probe eingesetzt und mit destilliertem Wasser gefüllt wurde (Abbildung 6). Die auf die Proben einwirkende Kraft konnte durch das Auflegen von Gewichten reguliert werden. Die Proben wurden bei jedem Kauzyklus mit einem Gewicht von 5 kg belastet. Die Versuchsdauer betrug für jedes Material 1,2 Millionen Zyklen. Die vertikale Bewegung wurde durch einen Aufwärtshub von 4 mm bei einer Aufwärtsgeschwindigkeit von 55 mm/s und einen Abwärtshub von 4 mm bei einer Abwärtsgeschwindigkeit von 30 mm/s festgelegt. Eine horizontale Bewegung von 2 mm wurde ebenfalls durchgeführt. Als Antagonisten wurden Steatit-Kugeln mit einem Durchmesser von 6 mm verwendet.



**Abbildung 6:** In einer Kammer des Kausimulators positionierte Probe ohne Wasser. Die Probe ist in der Metallhülse eingebettet, als Antagonist ist die Steatitkugel auf der Probe positioniert.

### **2.5.3.3 Laserrastermikroskopie**

Nach dem Einbetten der Scheiben für die Kausimulation und vor deren Einsatz wurden alle eingebetteten Scheiben mittels Laser-Scanning-Mikroskopie untersucht, um das Oberflächenrelief sichtbar zu machen. Dieselbe Untersuchung wurde auch nach der Kausimulation an allen Proben durchgeführt, um Modifikationen der Oberfläche in Form von Verlust und Abrasion zu analysieren. Die Proben wurden so im Mikroskop positioniert, dass der Sucher bei den Scheiben vor der Kausimulation mittig auf die Fläche traf, während bei den Scheiben nach der Kausimulation das abradierte Gebiet erfasst wurde. Bei den Proben wurde sowohl vor als auch nach der Kausimulation eine Übersichtaufnahme von 12 Clustern bei 10-facher Vergrößerung erstellt, wobei stets der höchste Punkt betrachtet wurde. Im Anschluss wurde innerhalb des 12-Cluster-Feldes eine Aufnahme bei 50-facher Vergrößerung in einem 9-Cluster-Feld gemacht. Die Rauheitsparameter  $R_a$  (arithmetisches Mittel der Rauheit),  $R_z$  (Mittelwert von fünf aufeinander folgenden Einzelstreckenmessungen im Rauheitsprofil) und  $R_t$  (Summe aus der Höhe der größten Profilspitze und der Tiefe des größten Profiltals innerhalb der Messstrecke) wurden mit der Analyse-Software (VK-H1XME/XR, KEYENCE Deutschland GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland) ermittelt. Für die Scheiben nach der Kausimulation wurde ebenfalls der Bereich der Abrasion betrachtet und die Rauheitsparameter bestimmt. Zusätzlich wurde nach der Kausimulation der durchschnittliche Höhenverlust, der maximale Höhenverlust und der Volumenverlust an allen Scheiben ermittelt.

## **2.5 Statistische Auswertung**

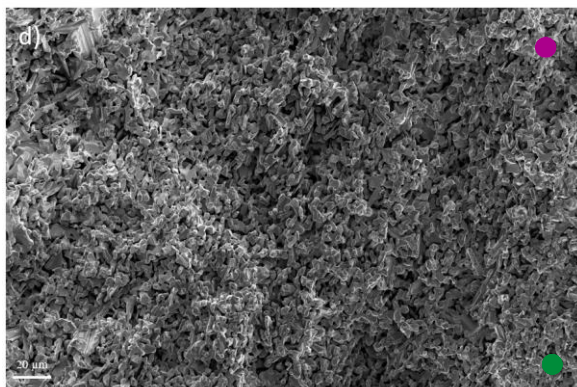
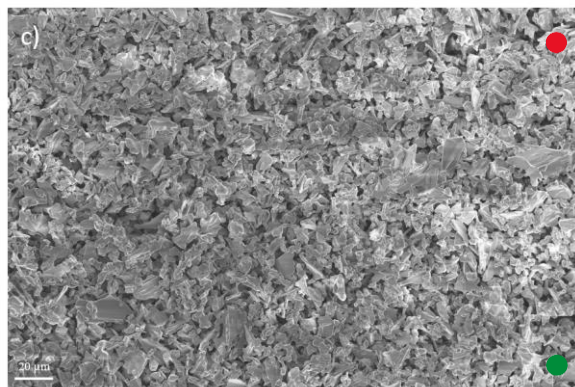
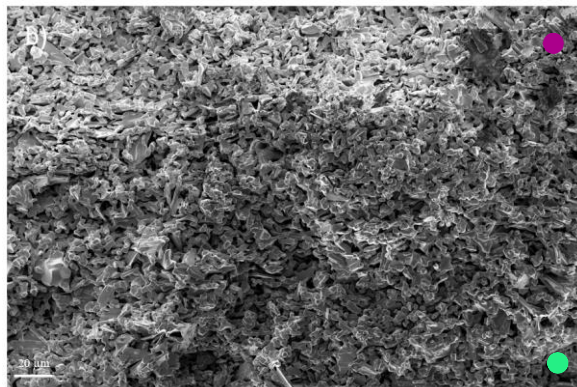
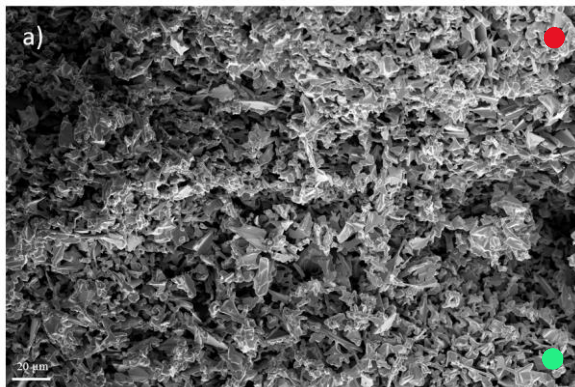
Die Daten wurden mit einer Statistiksoftware und einem Signifikanzniveau von  $\alpha = 0,05$  statistisch ausgewertet (SPSS-Version 20, IBM, Armonk, NY, USA). Der Shapiro-Wilk-Test ergab keine Hinweise auf eine Verletzung der Normalverteilung für die Daten aus dem Dreipunkt-Biegeversuch. Es wurde eine dreifaktorielle Varianzanalyse (ANOVA) mit den Faktoren Gewichtsverhältnis, Vorläuferpartikel und Primer durchgeführt, gefolgt von einer zweifaktoriellen Varianzanalyse und, falls erforderlich, einer einfachen Varianzanalyse. Für die Rauheitsmessungen wurden der Kruskal-Wallis-Test und der Mann-Whitney-Test mit anschließender Bonferroni-Holm-Korrektur angewendet.

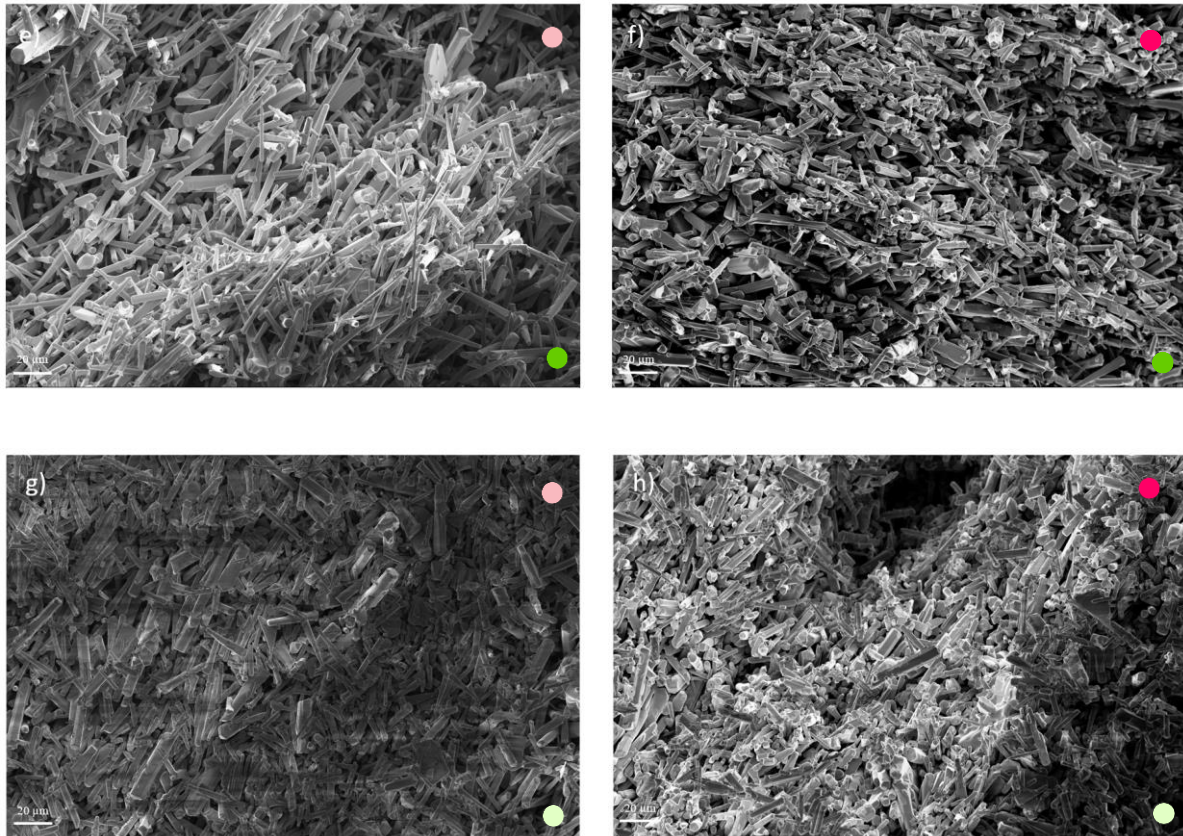
### 3. Ergebnisse

Die Darstellung der Ergebnisse gliedert sich in die folgenden Bereiche: Querschnittsaufnahmen, Auswertung des 3-Punkt-Biegeversuchs bezüglich des Biegemoduls und der Biegefestigkeit, sowie die Analyse der Abrasion und Rauheit. Dies umfasst die Oberflächenanalyse zum Höhenverlust nach der Kausimulation und die Rauheitsmessungen der Proben vor und nach der Kausimulation.

#### 3.1 Querschnittsaufnahmen

Im Folgenden werden Querschnittsaufnahmen einer Probe aus jeder Gruppe gezeigt. Der Maßstab ist durch den weißen Balken unten links im Bild angegeben, der eine Größe von 20 µm darstellt. Die Bilder sind gemäß der Gruppencodierung in Abbildung 7 beschriftet.





**Abbildung 7:** REM-Bilder von Querschnitten einer Probe jeder Gruppe. Der Maßstab von 20  $\mu\text{m}$  ist in jeder Aufnahme unten links abgebildet. a) S-60-N, b) S-60-P, c) S-75-N, d) S-75-P, e) T-60-N, f) T-60-P, g) T-75-N, h) T-75-P

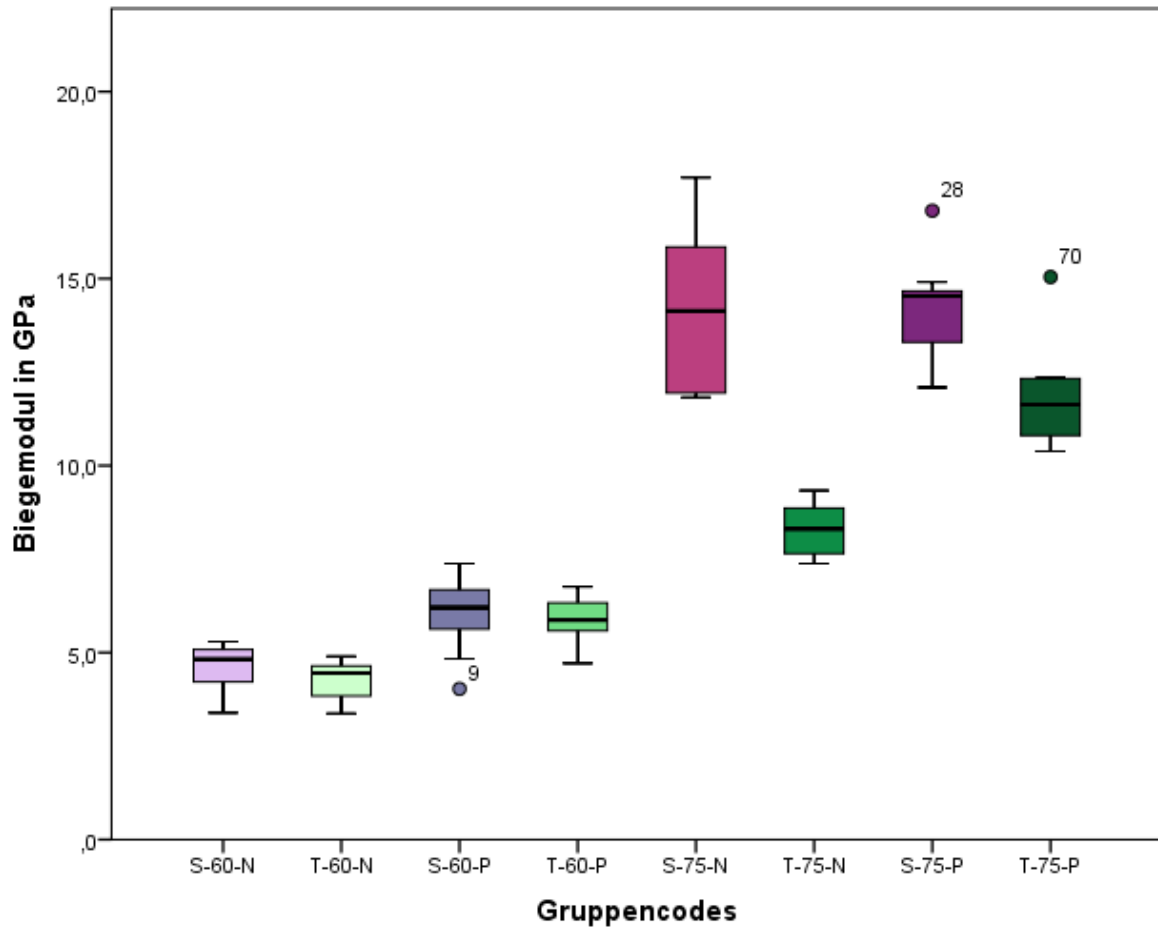
Zwischen den REM-Aufnahmen der verschiedenen Gruppen sind deutliche Unterschiede in allen drei Faktoren sichtbar. Das Gewichtsverhältnis beeinflusst die Dichte der Proben: Die Gruppen mit höherem Gewichtsverhältnis (c, g, h) erscheinen dichter als die Gruppen mit niedrigerem Gewichtsverhältnis (a, e, f), sowohl mit als auch ohne Primer (Aufnahmen mit roten, rosa und pinken Punkten). Bei den Proben b (S-60-P) und d (S-75-P) ist hingegen kaum ein Unterschied erkennbar (Aufnahmen mit lila Punkten). Auch die Wahl der Vorläuferpartikel hat einen sichtbaren Einfluss auf die REM-Bilder. Bei den Gruppen mit Segel-tZnO (a, b, c, d) sind in beiden Gewichtsverhältnissen kaum noch Tetrapodenstrukturen erkennbar, während bei den Gruppen mit tZnO (e, f, g, h) die Tetrapodenarme deutlich sichtbar bleiben. Der Primer hat ebenfalls einen sichtbaren Einfluss auf die REM-Bilder. Proben mit Primer (b, d, f, h) erscheinen insgesamt dichter gepackt und die Hohlräume sind teilweise besser ausgefüllt im Vergleich zu den Gruppen ohne Primer (a, c, e, g), was in den Aufnahmen durch Punkte in verschiedenen Grüntönen unten rechts deutlich gemacht wird.

### 3.2 3-Punkt-Biegeversuch

Die Mittelwerte, Standardabweichungen und statistisch signifikanten Unterschiede der Ergebnisse des 3-Punkt-Biegeversuchs für die Biegemodule sind in Tabelle 5 aufgeführt, während Tabelle 6 die Ergebnisse der Biegefestigkeiten zeigt. Zur besseren Übersicht sind die Biegemodule und Biegefestigkeiten der hergestellten PICNs in den Grafiken der Abbildung 8 und Abbildung 9 mit den entsprechenden Gruppencodierungen dargestellt.

**Tabelle 6:** Mittelwerte (M), Standardabweichungen (SD) der Biegemodule der Gruppen in GPa. Statistisch unterschiedliche Mittelwerte ( $p \leq 0,05$ ) werden durch unterschiedliche Großbuchstaben (Zinkoxidanteil), Kleinbuchstaben (Primer) oder griechische Kleinbuchstaben (Vorläuferpartikel) angegeben.

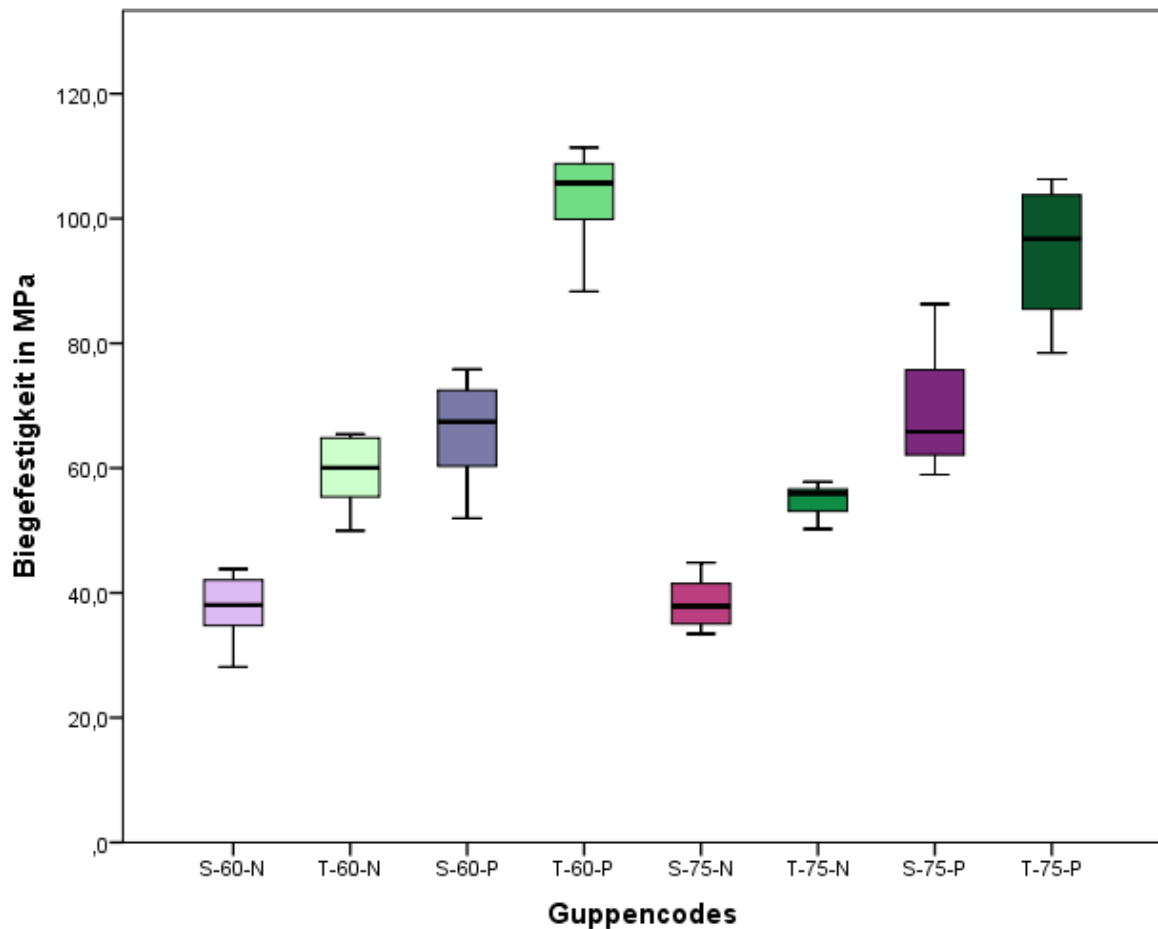
Vorläuferpartikel	Funktionalisierung mit Primer	Dichte: 1,3 g/cm <sup>3</sup> 60 Gew.-%		Dichte: 2,3 g/cm <sup>3</sup> 75 Gew.-%	
		M	SD	M	SD
Segel-tZnO	nein	4,6 <sup>B<sub>b</sub>α</sup>	0,6	14,2 <sup>A<sub>a</sub>α</sup>	2,1
Segel-tZnO	ja	6,0 <sup>B<sub>a</sub>α</sup>	1,0	14,2 <sup>A<sub>a</sub>α</sup>	1,3
tZnO	nein	4,3 <sup>B<sub>b</sub>α</sup>	0,5	8,3 <sup>A<sub>b</sub>β</sup>	0,7
tZnO	ja	5,9 <sup>B<sub>a</sub>α</sup>	0,6	11,8 <sup>A<sub>a</sub>β</sup>	1,4



**Abbildung 8:** Biegemodule als Grafik mit den eingeführten Gruppencodes in GPa. Segel-tZnO Gruppen in lila Tönen, tZnO Gruppen in grün Tönen

**Tabelle 7:** Mittelwerte (M), Standardabweichungen (SD) der Biegefestigkeiten der Gruppen in MPa. Statistisch unterschiedliche Mittelwerte ( $p \leq 0,05$ ) werden durch unterschiedliche Großbuchstaben (Zinkoxidanteil), Kleinbuchstaben (Primer) oder griechische Kleinbuchstaben (Vorläuferpartikel) angegeben.

Vorläuferpartikel	Funktionalisierung mit Primer	Dichte: 1,3 g/cm <sup>3</sup> 60 Gew.-%		Dichte: 2,3 g/cm <sup>3</sup> 75 Gew.-%	
		M	SD	M	SD
Segel-tZnO	nein	37,8 <sup>A<sub>b</sub>β</sup>	5,0	38,3 <sup>A<sub>b</sub>β</sup>	3,8
Segel-tZnO	ja	65,3 <sup>A<sub>a</sub>β</sup>	8,2	69,4 <sup>A<sub>a</sub>β</sup>	9,8
tZnO	nein	59,4 <sup>A<sub>b</sub>α</sup>	5,2	55,1 <sup>B<sub>b</sub>α</sup>	2,5
tZnO	ja	102,8 <sup>A<sub>a</sub>α</sup>	8,5	94,2 <sup>B<sub>a</sub>α</sup>	10,3



**Abbildung 9:** Biegefestigkeiten als Grafik mit den eingeführten Guppencodes in MPa. Segel-tZnO Gruppen in lila Tönen, tZnO Gruppen in grün Tönen

Das Gewichtsverhältnis hat einen signifikanten Einfluss auf das Biegemodul für beide Vorläuferpartikel, unabhängig davon, ob ein Primer verwendet wurde oder nicht. Gruppen mit höherem Gewichtsverhältnis zeigen stets höhere Biegemodule als Gruppen mit niedrigerem Gewichtsverhältnis. Bei der Biegefestigkeit hat das Gewichtsverhältnis nur bei den PICNs aus tZnO eine signifikante Wirkung: Die Gruppen T-60-N und T-60-P weisen mit 59,4 MPa und 102,8 MPa höhere Biegefestigkeiten auf als T-75-N bzw. T-75-P mit 55,1 MPa und 94,2 MPa. Bei den PICNs mit Segel-tZnO sind keine signifikanten Unterschiede bezüglich des Gewichtsverhältnisses zu beobachten. Die Vorläuferpartikel haben, unabhängig vom Einsatz eines Primers, keinen signifikanten Einfluss auf das Biegemodul bei niedrigem Gewichtsverhältnis. Bei hohem Gewichtsverhältnis zeigen jedoch die Gruppen mit Segel-

tZnO (S-75-N und S-75-P) mit 37,8 MPa und 65,3 MPa höhere Biegefestigkeiten als die PICNs mit tZnO (T-75-N und T-75-P) mit 38,3 MPa und 69,4 MPa.

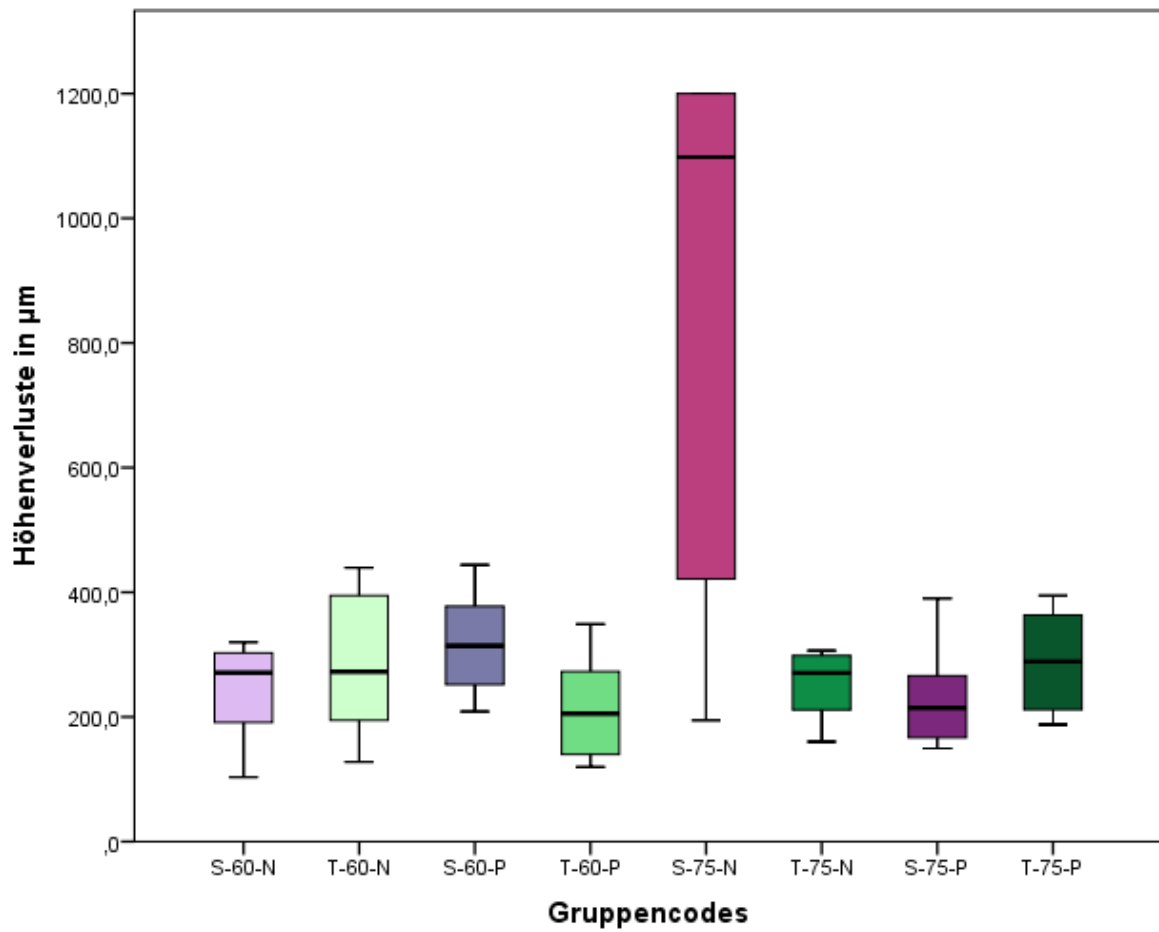
Die Vorläuferpartikel haben einen wesentlichen Einfluss auf die Biegefestigkeit: Alle PICNs aus tZnO erreichen höhere Biegefestigkeiten (55,1 MPa – 102,8 MPa) als die Gruppen mit Segel-tZnO (37,8 MPa – 69,4 MPa), unabhängig vom Primer und Gewichtsverhältnis. Der Primer hat einen signifikanten Einfluss auf das Biegemodul, ausgenommen eine Gruppe: die Proben mit den PICNs aus Segel-tZnO und hohem Gewichtsanteil (S-75-N und S-75-P). Bei allen anderen Gruppen erzielten die Proben mit Primer (S-60-P und T-60-P) höhere Biegefestigkeiten. Der Primer verbesserte die Biegefestigkeit statistisch signifikant, sowohl in Bezug auf das Gewichtsverhältnis als auch auf die Vorläuferpartikel. Alle Proben mit Primer (S-60-P, S-75-P, T-60-P und T-75-N) erreichten höhere Biegefestigkeiten mit 65,3 MPa – 102,8 MPa als die Gruppen ohne Primer mit 37,8 MPa- 59,4 MPa.

### 3.3 Abrasion und Rauheit

Der Höhenverlust der Proben nach der Kausimulation, einschließlich Mittelwerte, Standardabweichungen und statistisch signifikanten Unterschieden, ist in Tabelle 7 aufgeführt und in Abbildung 10 zu sehen. Die Rauheitswerte aller Proben vor und nach der Kausimulation sind in Tabelle 8 und Tabelle 9 dokumentiert und in Abbildung 11, 12 und 13 mit den Ra, Rz und Rt-Werten jeweils vor und nach Kausimulation nebeneinander.

**Tabelle 8:** Mittelwerte (M), Standardabweichungen (SD) der Höhenverluste der Gruppen in  $\mu\text{m}$ . Statistisch unterschiedliche Mittelwerte ( $p \leq 0,05$ ) werden durch unterschiedliche Großbuchstaben (Zinkoxidanteil), Kleinbuchstaben (Primer) oder griechische Kleinbuchstaben (Vorläuferpartikel) angegeben.

Vorläuferpartikel	Funktionalisierung mit Primer	Dichte: 1,3 g/cm <sup>3</sup> 60 Gew.-%		Dichte: 2,3 g/cm <sup>3</sup> 75 Gew.-%	
		M	SD	M	SD
Segel-tZnO	nein	244 <sup>B<sub>a</sub> α</sup>	76	854 <sup>A<sub>a</sub> α</sup>	437
Segel-tZnO	ja	317 <sup>A<sub>a</sub> α</sup>	82	229 <sup>B<sub>b</sub> α</sup>	80
tZnO	nein	286 <sup>A<sub>a</sub> α</sup>	116	254 <sup>A<sub>a</sub> β</sup>	56
tZnO	ja	213 <sup>A<sub>a</sub> β</sup>	81	289 <sup>A<sub>a</sub> α</sup>	84



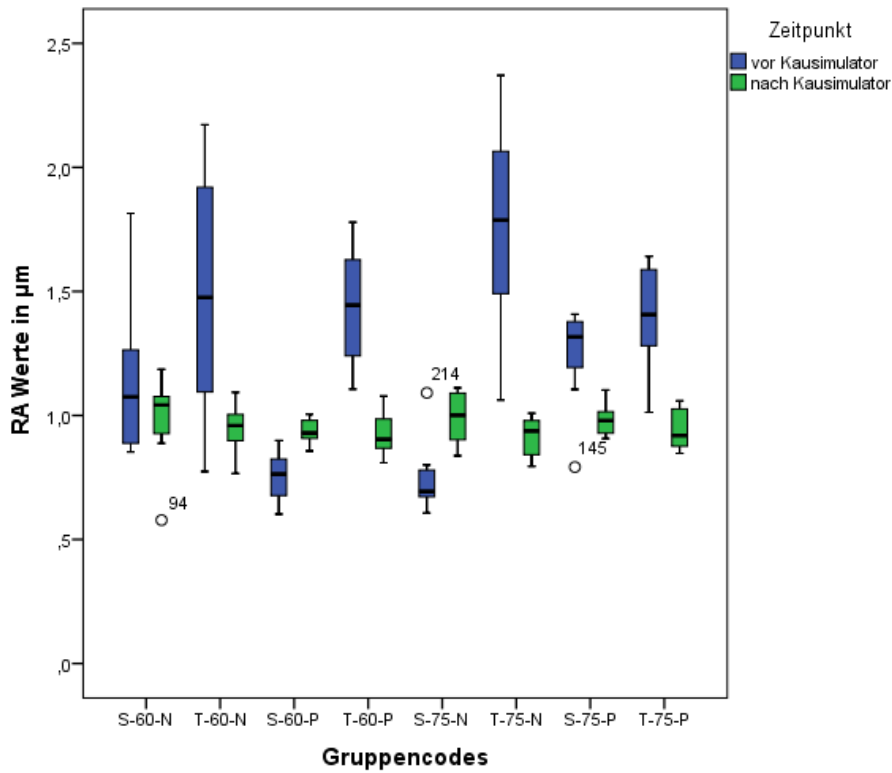
**Abbildung 10:** Höhenverlust als Grafik mit den eingeführten Gruppencodes in µm. Segel-tZnO Gruppen in lila Tönen, tZnO Gruppen in grün Tönen

**Tabelle 9:** Mittelwerte (M), Standardabweichungen (SD) und Mediane (Med) der Rauheiten der Gruppen vor Kausimulation in  $\mu\text{m}$ . Ra, Rz, Rt Werte, Statistisch unterschiedliche Mittelwerte ( $p \leq 0,05$ ) werden durch unterschiedliche Großbuchstaben (Zinkoxidanteil), Kleinbuchstaben (Primer) oder griechische Kleinbuchstaben (Vorläuferpartikel) angegeben.

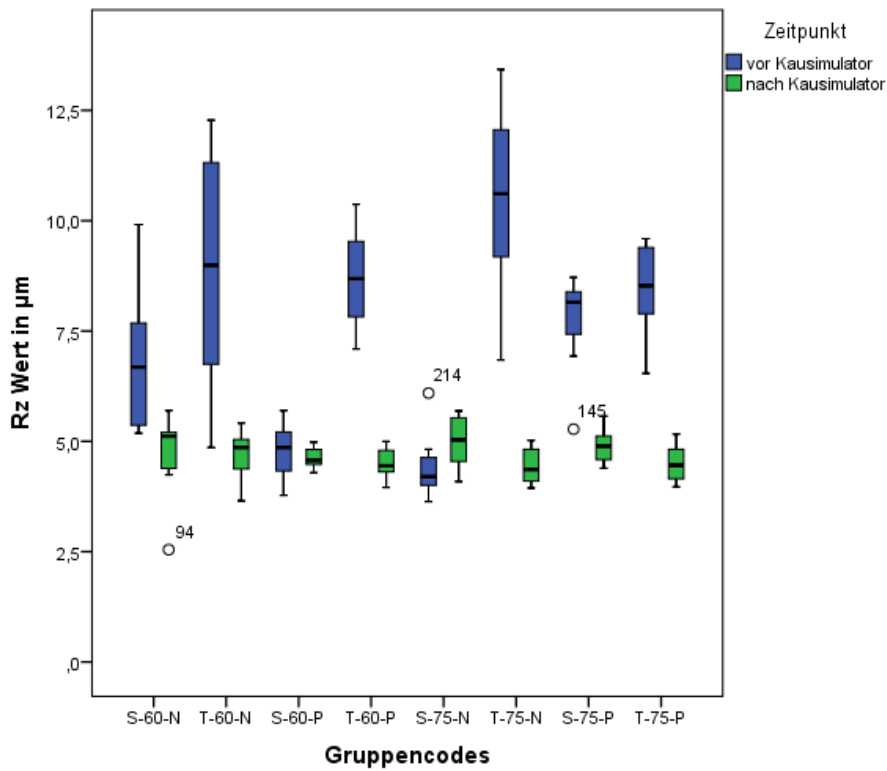
Rauheiten der Proben vor Kausimulation		Ra		Rz		Rt	
		60 Gew.-%	75 Gew.-%	60 Gew.-%	75 Gew.-%	60 Gew.-%	75 Gew.-%
Segel-tZnO ohne Primer	M	1,14 <sup>A<sub>a</sub><math>\alpha</math></sup>	0,75 <sup>B<sub>b</sub><math>\beta</math></sup>	6,82 <sup>A<sub>a</sub><math>\alpha</math></sup>	4,43 <sup>B<sub>b</sub><math>\beta</math></sup>	11,58 <sup>A<sub>a</sub><math>\alpha</math></sup>	6,65 <sup>B<sub>b</sub><math>\beta</math></sup>
	SD	0,32	0,15	1,65	0,76	2,94	1,24
	Med	1,08	0,69	6,68	4,20	11,34	6,54
Segel-tZnO mit Primer	M	0,75 <sup>B<sub>b</sub><math>\beta</math></sup>	1,25 <sup>A<sub>a</sub><math>\alpha</math></sup>	4,79 <sup>B<sub>b</sub><math>\beta</math></sup>	7,74 <sup>A<sub>a</sub><math>\alpha</math></sup>	8,66 <sup>B<sub>b</sub><math>\beta</math></sup>	13,4 <sup>A<sub>a</sub><math>\alpha</math></sup>
	SD	0,10	0,21	0,63	1,13	1,55	1,97
	Med	0,76	1,32	4,86	8,15	8,80	13,89
tZnO ohne Primer	M	1,49 <sup>A<sub>a</sub><math>\alpha</math></sup>	1,77 <sup>A<sub>a</sub><math>\alpha</math></sup>	8,91 <sup>A<sub>a</sub><math>\alpha</math></sup>	10,50 <sup>A<sub>a</sub><math>\alpha</math></sup>	16,39 <sup>A<sub>a</sub><math>\alpha</math></sup>	19,03 <sup>A<sub>a</sub><math>\beta</math></sup>
	SD	0,51	0,42	2,76	2,09	5,57	3,54
	Med	1,48	1,79	8,99	10,61	16,66	19,11
tZnO mit Primer	M	1,44 <sup>A<sub>a</sub><math>\alpha</math></sup>	1,40 <sup>A<sub>b</sub><math>\alpha</math></sup>	8,69 <sup>A<sub>a</sub><math>\alpha</math></sup>	8,47 <sup>A<sub>b</sub><math>\alpha</math></sup>	16,14 <sup>A<sub>a</sub><math>\alpha</math></sup>	15,1 <sup>A<sub>b</sub><math>\alpha</math></sup>
	SD	0,24	0,21	1,15	1,05	2,46	1,62
	Med	1,45	1,41	8,69	8,53	16,09	15,24

**Tabelle 10:** Mittelwerte (M), Standardabweichungen (SD) und Mediane (Med) der Rauheiten der Gruppen nach Kausimulation in  $\mu\text{m}$ . Ra, Rz, Rt Werte

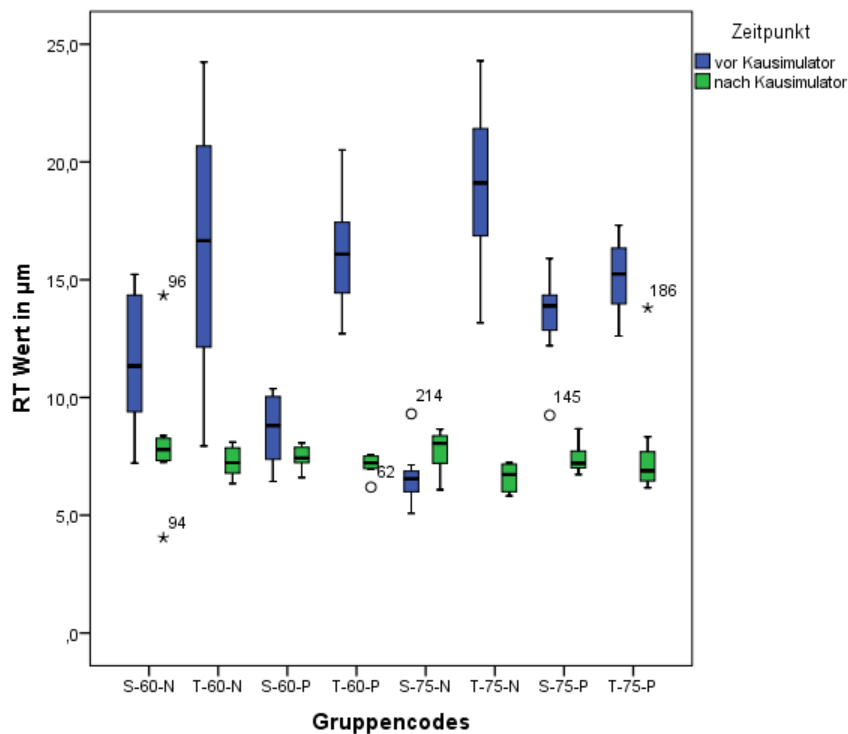
Rauheiten der Proben vor Kausimulation		Ra		Rz		Rt	
		60 Gew.-%	75 Gew.-%	60 Gew.-%	75 Gew.-%	60 Gew.-%	75 Gew.-%
Segel-tZnO ohne Primer	M	0,98	0,99	4,71	5,00	8,14	7,75
	SD	0,19	1,00	0,98	0,59	2,85	0,87
	Med	1,04	1,00	5,11	5,03	7,79	8,05
Segel-tZnO mit Primer	M	0,94	0,98	4,62	4,89	7,47	7,41
	SD	0,05	0,07	0,23	0,40	0,48	0,65
	Med	0,93	0,98	4,57	4,89	7,43	7,21
tZnO ohne Primer	M	0,95	1,77	4,70	10,50	7,28	19,03
	SD	0,10	0,41	0,56	2,09	0,67	3,54
	Med	0,96	1,79	4,86	10,61	7,23	19,11
tZnO mit Primer	M	0,93	0,94	4,51	4,50	7,15	7,76
	SD	0,09	0,08	0,09	0,42	0,46	2,53
	Med	0,90	0,92	4,45	4,46	7,23	6,89



**Abbildung 11:** Ra-Werte der Rauheiten in  $\mu\text{m}$  vor (initial) und nach (nach Kausimulation) nebeneinander



**Abbildung 12:** Rz-Werte der Rauheiten in  $\mu\text{m}$  vor (initial) und nach (nach Kausimulation) nebeneinander



**Abbildung 13:** Rt-Werte der Rauheiten in  $\mu\text{m}$  vor (initial) und nach (nach Kausimulation) nebeneinander

Die Mittelwerte des Höhenverlusts lagen zwischen  $213 \mu\text{m}$  und  $317 \mu\text{m}$ , mit Ausnahme der PICNs aus Segel-tZnO mit hohem Gewichtsverhältnis ohne Primer (P-75-N). Diese Gruppe zeigte mit  $854 \mu\text{m} \pm 437 \mu\text{m}$  den höchsten Höhenverlust. Einige Exemplare dieser Gruppe waren durchgeschliffen und wurden daher mit einem Höhenverlust von bis zu  $1200 \mu\text{m}$  in die Statistik aufgenommen.

In den statistischen Unterschieden des Höhenverlusts war kein klares Muster erkennbar. Das Gewichtsverhältnis hatte keinen signifikanten Einfluss auf den Höhenverlust der PICNs aus tZnO, jedoch einen auf die PICNs aus Segel-tZnO. Für Proben ohne Primer zeigte sich ein höherer Höhenverlust bei hohem Gewichtsverhältnis mit  $854 \mu\text{m}$  im Vergleich zu niedrigem Gewichtsverhältnis mit  $244 \mu\text{m}$ , während bei Proben mit Primer das Gegenteil der Fall war.

Die Vorläuferpartikel hatten einen signifikanten Einfluss auf den Höhenverlust bei niedrigem Gewichtsverhältnis und Primer, wobei Segel-tZnO mit  $317 \mu\text{m}$  höhere Höhenverluste aufwies als tZnO mit  $213 \mu\text{m}$ . Auch bei hohem Gewichtsverhältnis ohne Primer hatten die Vorläuferpartikel einen signifikanten Einfluss, wobei die Höhenverluste für Segel-tZnO mit  $854 \mu\text{m}$  höher waren als bei tZnO mit  $254 \mu\text{m}$ .

Der Primer zeigte nur bei hohem Gewichtsverhältnis und Segel-tZnO einen signifikanten Einfluss. Bei den Rauheitswerten der Proben vor der Kausimulation war ebenfalls kein

erkennbares System vorhanden. Die Werte variierten von 1,77  $\mu\text{m}$  (Ra-Wert für T-75-P) bis 0,75  $\mu\text{m}$  (Ra-Wert für T-60-P). Insgesamt ist die Rauheit bei allen Proben, außer bei der Gruppe P-75-N, durch die Kausimulation reduziert worden.

## **4. Diskussion**

### **4.1 Diskussion von Material und Methoden**

Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurden unter Berücksichtigung von ISO-Normen sowie Methoden, die in der wissenschaftlichen Literatur häufig verwendet werden, durchgeführt. Es gibt jedoch mehrere Einschränkungen, die berücksichtigt werden müssen. Die Probekörper wurden manuell hergestellt, was zu minimalen Abweichungen zwischen den einzelnen Proben führen kann. Zudem wurden die hergestellten PICNs ausschließlich mit Testwerten vergleichbarer PICNs verglichen.

Für die Untersuchung der Verteilung und Infiltration der Netzwerke in den hergestellten PICNs wurde die REM-Bildgebung gewählt, ein weit verbreiteter Ansatz [53]. Diese Aufnahmen ermöglichten die Sichtbarmachung individueller Unterschiede der PICNs, wobei zu beachten ist, dass es sich nur um kleine Ausschnitte der Proben handelt.

Zur Bestimmung der Biegefestigkeit gibt es in der Werkstoffkunde mehrere Methoden [3], wobei der 3-Punkt-Biegeversuch und der biaxiale Biegeversuch am häufigsten verwendet werden. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass diese Methoden die intraorale Krafteinwirkung nicht exakt nachbilden können [17]. Beide Prüfverfahren sind jedoch dafür bekannt, reproduzierbare Ergebnisse zu liefern [5]. Dabei sollte beachtet werden, dass beim biaxialen Biegeversuch häufig höhere Werte erzielt werden als beim 3-Punkt-Biegeversuch [19].

Die Kausimulation wurde durchgeführt, um die Abrasionsresistenz der PICNs zu bestimmen, wobei eine Zyklusanzahl von 1,2 Millionen gewählt wurde, was etwa fünf Jahren Belastung im Mund entspricht [23]. Für diese Studie wurden Scheiben verwendet, die einzeln gepresst, infiltriert und von Hand poliert wurden. Eine solche Präparation wäre bei Kronenformen schwerer zu realisieren. In ähnlichen Studien wurden auch Scheiben anstelle von Kronen für die Kausimulation verwendet [6, 12]. Es ist jedoch zu beachten, dass flache Proben tendenziell einen höheren Materialverlust aufweisen als anatomische Proben, da an der Belastungsstelle höhere Spannungen auftreten [14].

## 4.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Wahl des Gewichtsverhältnisses, der Vorläuferpartikel und des Primers zeigte signifikante Auswirkungen auf die Materialeigenschaften. Das Biegemodul war bei den Proben mit einem höheren Gewichtsverhältnis signifikant höher als bei den Proben mit einem Gewichtsverhältnis von  $1,3 \text{ g/cm}^3$ . Je höher das Gewichtsverhältnis des tZnO-Netzwerks im Material ist, desto widerstandsfähiger scheint das Netzwerk gegenüber mechanischer Belastung zu werden [35]. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass höhere Gewichtsverhältnisse mehr Verbindungen zwischen den Tetrapoden bieten, wodurch diese Materialien größere Spannungen und Belastungen standhalten können. Ein höherer Anteil an Zinkoxid führt zu einer höheren Steifigkeit der Proben. Überschreitet die Konzentration des tZnO-Netzwerks jedoch einen optimalen Wert, vergrößert sich die Gesamtoberfläche der Tetrapoden, während der Anteil des Matrixmaterials abnimmt. Dies kann die Haftfestigkeit schwächen und dazu führen, dass die Last nicht gleichmäßig auf die gesamte Probe verteilt wird, was zu einer Verringerung des Biegemoduls führt [11].

Die Proben aus Segel-tZnO wiesen in beiden Gewichtsverhältnissen höhere Werte für die Biegemodule auf als die aus tZnO. Auch eine andere Studie hat gezeigt, dass bei Verbundwerkstoffen mit Füllstoffpartikeln kleinere Füllstoffpartikel das Biegemodul erhöhen [4]. Dies zeigt sich auch in den Ergebnissen des Biegeversuches, denn die Tetrapoden des Segel-tZnO sind im Durchmesser kleiner als die des tZnO und erreichen die höheren Werte beim Biegemodul. Segel-tZnO haben aufgrund ihrer Segelbildung zusätzliche, größere Flächen im Bereich der verschmolzenen Tetrapodenenden, die die Dehnungen besser aufnehmen können, als wenn diese Segel nicht vorhanden sind. Die Segelbildung der Tetrapoden im Segel-tZnO ermöglicht wahrscheinlich eine bessere Absorption von Spannungs- und Dehnungskräften im Segelbereich, ist aber aufgrund der viel dünneren Tetrapodenarme im Bereich der Segelstruktur zerbrechlicher. Die Tetrapodenarme der Segel-tZnO sind deutlich dünner als die des tZnO, was dazu führt, dass das Netzwerk deutlich schwächer ist und sie zuerst brechen [20]. Die Werte der Biegefestigkeit unterstützen diese Theorie, da hier, im Gegensatz zu den Werten der Segel-tZnO, die PICNs aus tZnO in dieser Studie höhere Werte erreichen. Dennoch scheint das Material insgesamt zu flexibel zu sein, da die maximalen mittleren Biegemodulwerte hier mit  $14,2 \text{ GPa}$  (PICNs mit Segel-tZnO,  $2,3 \text{ g/cm}^3$ , mit Primer) deutlich unter denen eines PICNs liegen, die auf einer Feldspatmatrix basieren und in der Einleitung beschrieben wurden, die durchschnittliche Werte von  $30 \text{ GPa}$  erreichen [6].

Neben der mechanischen Haftung zwischen der Polymermatrix und den Zinkoxidpartikeln sorgt der Primer auch für eine chemische Bindung. Der Primer verstärkt das Gerüst, sodass Proben mit Primer je nach Gewichtsverhältnis höhere Werte bei der Biegefestigkeit erreichen als die ohne Primer. Materialien, die zusätzlich mit einem Primer infiltriert wurden, wiesen signifikant höhere Werte bei der Biegefestigkeit auf als die Probekörper ohne Primer. Ähnlich wie beim Biegemodul stärkt der Primer das Gesamtgerüst deutlich, indem er die Bindung der Tetrapoden an das Polymer verbessert und es ihnen erschwert, sich aus dem Netzwerk zu lösen. Nach der Unterteilung der Materialien in solche mit und ohne Primer zeigen die PICNs aus tZnO höhere Werte für die Biegefestigkeit als die PICNs aus Segel-tZnO. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Durchmesser der einzelnen Tetrapoden höher sind als die der Segelstruktur und damit stabiler. Insgesamt sorgt ein keramisches Netzwerk für eine Verstärkung des Gerüsts, wie auch in einer anderen Studie gezeigt wurde, in der sich die Zusammensetzung der verwendeten PICNs, wie in der Einleitung beschrieben, unterscheidet [6].

Der in dieser Studie erzielte maximale Biegefestigkeitswert von 102,8 MPa liegt jedoch deutlich unter den Werten der eingangs erwähnten vergleichbaren PICNs, die Werte von 131,1 bis 159,9 MPa erreichen [6, 38]. Die ISO-Norm für Materialien dieser Kategorie liegt bei 50 MPa. Dieser Wert wurde nicht von allen in dieser Studie hergestellten PICNs erreicht. Die Wahl der Vorläuferpartikel für das Netzwerk hat einen erheblichen Einfluss auf das Material. Derzeit gibt es keine Studien dazu, wie sich andere tetrapodale Vorläuferpartikel in solchen Experimenten verhalten. Es wäre interessant zu testen, ob eine Optimierung der Materialeigenschaften für dentale Anwendungen erreicht werden kann, wenn die Gewichtsprozent der Vorläuferpartikel weiter verändert werden und wie sich andere tetrapodale Zinkoxide mit unterschiedlichen Stärken und Formen der Tetrapodenarme verhalten. Darüber hinaus könnte die Frage, wie sich die Sintertemperatur der Vorläuferpartikel auf das Netzwerk auswirkt, ein interessantes Thema für weitere Studien sein. Die Temperatur muss hoch genug sein, damit das Zinkoxid sublimiert und die Arme der Tetrapoden verschmelzen, um ein stabiles Netzwerk zu bilden. Ein weiterer wichtiger Effekt ist, dass Sauerstoffdefekte im Zinkoxid entstehen, wodurch die Oberfläche der Netzwerke hydrophil wird und sich leicht infiltrieren lässt. Die in dieser Studie gewählte Sintertemperatur von 1150 °C und die Zeit von 5 Stunden zum Sintern der Proben haben bisher in einigen Versuchen zuverlässige Ergebnisse für ein stabiles Netzwerk gezeigt [40]. Daher wurden diese Parameter in der vorliegenden Studie nicht verändert. Eine Änderung der

Sinterparameter könnte ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität des Netzwerks haben, wofür es derzeit keine Studien gibt.

Für andere Vorläuferpartikel, bestehend aus Natrium-Aluminium-Silikat, konnte gezeigt werden, dass die Sintertemperatur einen signifikanten Einfluss auf die Stabilität des Netzwerks hat [7]. Der Höhenverlust durch Abrasion nach der Kausimulation spiegelt in gewisser Weise das Materialverhalten im Langzeittest wider. Die Werte für den Höhenverlust reichen von 213  $\mu\text{m}$  bis 317  $\mu\text{m}$ , mit Ausnahme der PICNs mit Segel-tZnO ohne Primer und hohem Gewichtsverhältnis. Obwohl das Gewichtsverhältnis, die Vorläuferpartikel und der Primer jeweils einen signifikanten Einfluss auf den Höhenverlust haben, lässt sich kein klares Muster in der Abrasivität der Materialien erkennen. Es scheint, dass die Bindungen in allen Materialien auf ähnliche Weise aufgebrochen und von den Antagonisten während der Kausimulation abgeschliffen werden. Der größte Höhenverlust trat bei den Segel-tZnO mit hohem Gewichtsverhältnis ohne Primer auf, was möglicherweise auf eine unzureichende Aushärtung des Materials aufgrund der Segelbildung und des hohen Gewichtsanteils während der Produktion zurückzuführen ist. Bei Standard-tZnO-Proben wurde bisher nicht von einem solchen Phänomen berichtet, möglicherweise weil dort das Netzwerk keine Segel bildet und keine abgeschirmten Bereiche enthält. Die Segel könnten Licht abgeschirmt haben, wodurch das Material auf der Innenseite weicher und weniger verschleißfest wurde. Um unvollständige Polymerisation des lighthärtenden Komposits zu vermeiden, könnte der Einsatz eines dualen oder chemisch härtenden Komposits von Vorteil sein. Studien haben gezeigt, dass selbsthärtende duale Komposite bis zu einer Tiefe von 6 mm gleichmäßig aushärten [51] was möglicherweise auch unter den Segeln zutrifft.

Unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Kausimulation wurde in einer Studie ein mittlerer Höhenverlust von 157  $\mu\text{m}$  für ein PICN, 202  $\mu\text{m}$  für Lithiumdisilikat und 191  $\mu\text{m}$  für zirkonoxidverstärktes Lithiumsilikat ermittelt [51]. Diese Werte, insbesondere die der PICNs, sind deutlich niedriger als die in der aktuellen Studie ermittelten Höhenverluste. Dies könnte darauf hinweisen, dass die Tetrapoden in diesen PICNs insgesamt zu dünn sind und leichter brechen. Die Probengruppe mit dem deutlich höheren Höhenverlust (S-75-N) ist bei den Rauheitswerten die einzige Gruppe, die nach der Kausimulation höhere Rauheitswerte aufwies als zuvor. Innerhalb der anderen Gruppen zeigte sich, dass die Rauheitswerte der tZnO-Gruppen größere Unterschiede vor und nach der Kausimulation aufwiesen als die der Segel-tZnO-Gruppen. Dies könnte auch auf die Größe der einzelnen Partikel zurückzuführen sein. Wie in den REM-Bildern zu sehen ist, erscheinen die Proben mit Segel-tZnO von Anfang

an glatter, und die einzelnen Strukturen sind kleiner als bei denen aus tZnO. Das könnte der Grund für die von Beginn an glattere Oberfläche sein.

### **4.3 Schlussfolgerung und klinische Anwendung**

Basierend auf den Bedingungen und Ergebnissen dieser Studie lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen, die ausschließlich für die in dieser Untersuchung verwendeten Materialien gelten:

1. Die Anwendung eines phosphatmonomerhaltigen Primers führt zu einer signifikanten Verbesserung sowohl des Biegemoduls als auch der Biegefestigkeit der getesteten PICNs.
2. Ein höheres Gewichtsverhältnis steigert die Biegefestigkeit erheblich, während die Bildung von Segelnetzungen innerhalb der getesteten PICNs das Biegemodul erhöht.
3. Zur Optimierung der Materialeigenschaften der PICNs aus zahnmedizinischer Sicht sollten dickere Tetrapoden verwendet werden, die eine Segelnetzung fördern.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die hergestellten PICNs zusätzliche Anpassungen in der Materialzusammensetzung erfordern, um für den klinischen Einsatz in der Zahnmedizin geeignet zu sein.

## 5. Zusammenfassung

Polymerinfiltrierte keramische Netzwerke (PICNs) bieten vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten im zahnmedizinischen Bereich. In dieser Studie wurden acht verschiedene PICNs mit variierenden Zusammensetzungen hergestellt. Ziel war es, den Einfluss des Gewichtsverhältnisses, der Form der Vorläuferpartikel und der Anwendung eines phosphatmonomerhaltigen Primers auf die mechanischen Eigenschaften der PICNs, die Zinkoxid enthalten, zu untersuchen.

Für die Herstellung der Zinkoxidnetzwerke durch Sintern wurden zwei unterschiedliche Arten von Zinkoxidpartikeln verwendet, jeweils mit zwei verschiedenen Gewichtsverhältnissen der PICNs. Jede dieser Netzwerkvarianten wurde in zwei Untergruppen unterteilt, abhängig davon, ob vor der Infiltration von Bis-GMA/TEGDMA ein phosphatmonomerhaltiger Primer angewendet wurde oder nicht. Das Biegemodul und die Biegefestigkeit wurden mittels Dreipunkt-Biegeversuch ermittelt. Der vertikale Substanzverlust durch Kausimulation wurde mithilfe eines Laser-Scanning-Mikroskops bewertet.

Es wurde ein statistisch signifikanter Einfluss der Art der Vorläuferpartikel auf die Biegefestigkeit und in einigen Fällen auch auf den Biegemodul festgestellt. Die Anwendung eines Primers führte zu einer signifikanten Erhöhung der Biegefestigkeit und in den meisten Fällen auch des Biegemoduls. Ein höheres Gewichtsverhältnis von Zinkoxid resultierte in einem signifikant höheren Biegemodul. Nur wenige statistisch signifikante Unterschiede wurden beim vertikalen Substanzverlust gefunden.

Die Variation der Partikelform und des Gewichtsanteils an Zinkoxid ermöglicht es, die mechanischen Eigenschaften der untersuchten PICNs gezielt zu beeinflussen. Der Einsatz eines phosphatmonomerhaltigen Primers verbessert die Bindung zwischen dem Polymer und dem Zinkoxid, was zu einer Erhöhung der Festigkeit des Verbunds führt.

## 6. Summary

Polymer-infiltrated ceramic networks (PICNs) offer promising applications in the dental field. This study involved the fabrication of eight different PICNs with varying compositions. The aim was to investigate the impact of weight ratio, precursor particle shape, and the application of a phosphate monomer-containing primer on the mechanical properties of PICNs containing zinc oxide.

Two different types of zinc oxide particles were used as precursors to create zinc oxide networks through sintering, each with two different weight ratios of the PICNs. Each of these network variants was divided into two subgroups, depending on whether a phosphate monomer-containing primer was applied before infiltration with Bis-GMA/TEGDMA or not. The flexural modulus and flexural strength were measured using a three-point bending test. The vertical substance loss due to chewing simulation was assessed with a laser scanning microscope.

A statistically significant effect of the type of precursor particles on flexural strength and, in some cases, on flexural modulus was observed. The application of a primer resulted in a significant increase in both flexural strength and, in most cases, flexural modulus. A higher weight ratio of zinc oxide led to a significantly higher flexural modulus. Only a few statistically significant differences were found for vertical substance loss.

By varying the particle shape and the weight ratio of zinc oxide, the mechanical properties of the investigated PICNs can be controlled. The use of a phosphate monomer-containing primer enhances the bonding between the polymer and zinc oxide, thus increasing the strength of the composite.

## 7. Literaturverzeichnis

1. Abusharifa, H., *Shear bond strength of different types of zirconia bonded with self-adhesive resin cement with and without a primer application*. 2022, State University of New York at Buffalo Dissertations & Theses.
2. Aydın, N., F.T. Topçu, S. Karaoğlanoğlu, E.A. Oktay, and U. Erdemir, *Effect of finishing and polishing systems on the surface roughness and color change of composite resins*. J Clin Exp Dent, 2021. **13**: e446-e454.
3. Ban, S. and K. Anusavice, *Influence of test method on failure stress of brittle dental materials*. J Dent Res, 1990. **69**: 1791-1799.
4. Cadek, M., J. Coleman, K. Ryan, V. Nicolosi, G. Bister, A. Fonseca, J. Nagy, K. Szostak, F. Beguin, and W. Blau, *Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area*. Nano Lett, 2004. **4**: 353-356.
5. Chung, S., A. Yap, S. Chandra, and C. Lim, *Flexural strength of dental composite restoratives: comparison of biaxial and three-point bending test*. J Biomed Mater Res part b: Appl Biomater, 2004. **71**: 278-283.
6. Coldea, A., M.V. Swain, and N. Thiel, *Mechanical properties of polymer-infiltrated-ceramic-network materials*. Dent Mater, 2013. **29**: 419-426.
7. Cui, B., J. Li, H. Wang, Y. Lin, Y. Shen, M. Li, X. Deng, and C. Nan, *Mechanical properties of polymer-infiltrated-ceramic (sodium aluminum silicate) composites for dental restoration*. J Dent, 2017. **62**: 91-97.
8. Dupriez, N.D., A.K. von Koeckritz, and K.H. Kunzelmann, *A comparative study of sliding wear of nonmetallic dental restorative materials with emphasis on micromechanical wear mechanisms*. J Biomed Mater Res part b: Appl Biomater, 2015. **103**: 925-934.
9. Eldafrawy, M., J.F. Nguyen, A.K. Mainjot, and M.J. Sadoun, *A functionally graded PICN material for biomimetic CAD-CAM blocks*. J Dent Res, 2018. **97**: 1324-1330.
10. Eskandarion, S., M. Neshandar, and R. Rokhshad, *Classifications and properties of materials for chairside computer-aided design/computer-aided manufacturing dentistry: a review*. J Res Dent Maxillofac Sci, 2021. **6**: 36-50.
11. Gull, N., S.M. Khan, M.A. Munawar, M. Shafiq, F. Anjum, M.T.Z. Butt, and T. Jamil, *Synthesis and characterization of zinc oxide (ZnO) filled glass fiber reinforced polyester composites*. Mater Res, 2015. **67**: 313-317.

12. Hamed, W.M., E. Anwar, R. Adel, M. Aboushahba, M.F. Abdeen, R.S. Dagal, and M.H. Rizq, *Surface roughness of two different monolithic materials after chewing simulation*. J Int Oral Health, 2020. **12**: S47-S52.
13. Hampe, R., B. Theelke, N. Lümke, and B. Stawarczyk, *Impact of artificial aging by thermocycling on edge chipping resistance and martens hardness of different dental CAD-CAM restorative materials*. J Prosthet Dent, 2021. **125**: 326-333.
14. Heintze, S.D., A. Cavalleri, M. Forjanic, G. Zellweger, and V. Rousson, *Wear of ceramic and antagonist - a systematic evaluation of influencing factors in vitro*. Dent Mater, 2008. **24**: 433-449.
15. Heintze, S.D., F.X. Reichl, and R. Hickel, *Wear of dental materials: clinical significance and laboratory wear simulation methods - a review*. Dent Mater, 2019. **38**: 343-353.
16. Hosseinalipour, M., J. Javadpour, H. Rezaie, T. Dadras, and A.N. Hayati, *Investigation of mechanical properties of experimental Bis-GMA/TEGDMA dental composite resins containing various mass fractions of silica nanoparticles*. J Prosthodont, 2010. **19**: 112-117.
17. Huang, C. and C. Hsueh, *Piston-on-three-ball versus piston-on-ring in evaluating the biaxial strength of dental ceramics*. Dent Mater, 2011. **27**: e117-e123.
18. Ilie, N. and R. Hickel, *Resin composite restorative materials*. Aust Dent J, 2011. **56**: 59-66.
19. Jin, J., H. Takahashi, and N. Iwasaki, *Effect of test method on flexural strength of recent dental ceramics*. Dent Mater, 2004. **23**: 490-496.
20. Jin, X., M. Deng, S. Kaps, X. Zhu, I. Hölken, K. Mess, R. Adelung, and Y.K. Mishra, *Study of tetrapodal ZnO-PDMS composites: a comparison of fillers shapes in stiffness and hydrophobicity improvements*. Plos One, 2014. **9**: e106991.
21. Kang, L., Y. Zhou, J. Lan, Y. Yu, Q. Cai, and X. Yang, *Effect of resin composition on performance of polymer-infiltrated feldspar-network composites for dental restoration*. Dent Mater, 2020. **39**: 900-908.
22. Kawajiri, Y., H. Ikeda, Y. Nagamatsu, C. Masaki, R. Hosokawa, and H. Shimizu, *PICN nanocomposite as dental CAD/CAM block comparable to human tooth in terms of hardness and flexural modulus*. Mater, 2021. **14**: 1182.
23. Kern, M., J. Strub, and X.Y. Lü, *Wear of composite resin veneering materials in a dual-axis chewing simulator*. J Oral Rehabil, 1999. **26**: 372-378.

24. Kern, M., Thompson, V.P., *Eine einfache Versuchsanordnung zur universellen Prüfung des Klebeverbundes im axialen Zugtest*, Dtsch Zahnärztl Z. 1993;48. 769-769.
25. Kim, H. and W. Sigmund, *ZnO nanocrystals synthesized by physical vapor deposition*. J Nanosci Nanotechnol, 2004. **4**: 275-278.
26. Kitayama, S., T. Nikaido, R. Takahashi, L. Zhu, M. Ikeda, R.M. Foxton, A. Sadr, and J. Tagami, *Effect of primer treatment on bonding of resin cements to zirconia ceramic*. Dent Mater, 2010. **26**: 426-432.
27. Le Roux, A.R. and N. Lachman, *Dental composite materials: highlighting the problem of wear for posterior restorations*. Sadj, 2007. **62**: 342-344.
28. Li, Y., Y. Yang, Y. Qing, R. Li, X. Tang, D. Guo, and Y. Qin, *Enhancing ZnO-np antibacterial and osteogenesis properties in orthopedic applications: a review*. Int J Nano, 2020. **15**: 6247-6262.
29. Ludovichetti, F.S., F.Z. Trindade, A. Werner, C.J. Kleverlaan, and R.G. Fonseca, *Wear resistance and abrasiveness of CAD-CAM monolithic materials*. J Prosthet Dent, 2018. **120**: 318.e311 - 318.e318.
30. Mahamuni-Badiger, P.P., P.M. Patil, M.V. Badiger, P.R. Patel, B.S. Thorat-Gadgil, A. Pandit, and R.A. Bohara, *Biofilm formation to inhibition: role of zinc oxide-based nanoparticles*. Mat Sci Eng C-Mater Biol Appl, 2020. **108**: 110319.
31. Manoharan, M.P., A.V. Desai, G. Neely, and M.A. Haque, *Synthesis and elastic characterization of zinc oxide nanowires*. J. nanomater, 2008. **2008**: 849745.
32. Miletic, V., *Development of dental composites*. In: Miletic V (ed) Dental composite materials for direct restorations. Vol. Springer: Cham. 2018. pp. 3-9.
33. Mishra, Y.K., R. Adelung, C. Röhl, D. Shukla, F. Spors, and V. Tiwari, *Virostatic potential of micro-nano filopodia-like ZnO structures against herpes simplex virus-1*. Antiv Res, 2011. **92**: 305-312.
34. Mishra, Y.K., G. Modi, V. Cretu, V. Postica, O. Lupan, T. Reimer, I. Paulowicz, V. Hrkac, W. Benecke, L. Kienle, and R. Adelung, *Direct growth of freestanding ZnO tetrapod networks for multifunctional applications in photocatalysis, UV photodetection, and gas sensing*. ACS Appl Mat Inter, 2015. **7**: 14303-14316.
35. Nasajpour, A., S. Mandla, S. Shree, E. Mostafavi, R. Sharifi, A. Khalilpour, S. Saghazadeh, S. Hassan, M.J. Mitchell, J. Leijten, X. Hou, A. Moshaverinia, N. Annabi, R. Adelung, Y.K. Mishra, S.R. Shin, A. Tamayol, and A. Khademhosseini,

- Nanostructured fibrous membranes with rose spike-like architecture.* Nano Let, 2017. **17**: 6235-6240.
36. O'Brien, S., J. Shaw, X. Zhao, P.V. Abbott, P. Munroe, J. Xu, D. Habibi, and Z. Xie, *Size dependent elastic modulus and mechanical resilience of dental enamel.* J Biomech, 2014. **47**: 1060-1066.
  37. Padmavathy, N. and R. Vijayaraghavan, *Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles-an antimicrobial study.* Sci Tec Adv Mater, 2008. **9**: 035004.
  38. Palacios, T., S. Tarancón, and J.Y. Pastor, *On the mechanical properties of hybrid dental materials for CAD/CAM restorations.* J Polym, 2022. **14**: 3252.
  39. Palaniappan, S., L. Elsen, I. Lijnen, M. Peumans, B. Van Meerbeek, and P. Lambrechts, *Nanohybrid and microfilled hybrid versus conventional hybrid composite restorations: 5-year clinical wear performance.* Clin Oral Investig, 2012. **16**: 181-190.
  40. Paulowicz, I., V. Postica, O. Lupan, N. Wolff, S. Shree, A. Cojocaru, M. Deng, Y.K. Mishra, I. Tiginyanu, and L. Kienle, *Zinc oxide nanotetrapods with four different arm morphologies for versatile nanosensors.* Sens Actuators B Chem, 2018. **262**: 425-435.
  41. Raigrodski, A.J., *Contemporary all-ceramic fixed partial dentures: a review.* Dent Clin North Am, 2004. **48**: vi, 531-544.
  42. Ruse, N.D. and M.J. Sadoun, *Resin-composite blocks for dental CAD/CAM applications.* J Dent Res, 2014. **93**: 1232-1234.
  43. Sodeyama, M.K., H. Ikeda, Y. Nagamatsu, C. Masaki, R. Hosokawa, and H. Shimizu, *Printable PICN composite mechanically compatible with human teeth.* J Dent Res, 2021. **100**: 1475-1481.
  44. Tauböck, T.T., H. Oberlin, W. Buchalla, M. Roos, and T. Attin, *Comparing the effectiveness of self-curing and light curing in polymerization of dual-cured core buildup materials.* J Am Dent Assoc, 2011. **142**: 950-956.
  45. Tokunaga, J., H. Ikeda, Y. Nagamatsu, S. Awano, and H. Shimizu, *Wear of polymer-infiltrated ceramic network materials against enamel.* Mater 2022. **15**: 2435.
  46. Vikram, S. and N.G. Chander, *Effect of zinc oxide nanoparticles on the flexural strength of polymethylmethacrylate denture base resin.* Eur O Res, 2020. **54**: 31-35.
  47. Wang, S., J. Wu, H. Yang, X. Liu, Q. Huang, and Z. Lu, *Antibacterial activity and mechanism of Ag/ZnO nanocomposite against anaerobic oral pathogen Streptococcus mutans.* J Mater Sci Mater Med, 2017. **28**: 23.

48. Wiesmann, N., W. Tremel, and J. Brieger, *Zinc oxide nanoparticles for therapeutic purposes in cancer medicine*. J Mater Chemis B, 2020. **8**: 4973-4989.
49. Wille, S., I. Hölken, G. Haidarschin, R. Adelung, and M. Kern, *Biaxial flexural strength of new Bis-GMA/TEGDMA based composites with different fillers for dental applications*. Dent Mater, 2016. **32**: 1073-1078.
50. Wille, S., F. Lehmann, and M. Kern, *Durability of resin bonding to lithium disilicate and zirconia ceramic using a self-etching primer*. J Adhes Dent, 2017. **19**: 491-496.
51. Wille, S., K. Sieper, and M. Kern, *Wear resistance of crowns made from different CAM/CAD materials*. Dent Mater, 2021. **37**: e407-e413.
52. Xu, Z., P. Yu, D.D. Arola, J. Min, and S. Gao, *A comparative study on the wear behavior of a polymer infiltrated ceramic network (PICN) material and tooth enamel*. Dent Mater, 2017. **33**: 1351-1361.
53. Zhang, Y. and B.R. Lawn, *Novel zirconia materials in dentistry*. J Dent Res, 2018. **97**: 140-147.
54. Zimmerli, B., M. Strub, F. Jeger, O. Stadler, and A. Lussi, *Composite materials: composition, properties and clinical applications. A literature review*. Schweiz Monatsschr Zahnmed, 2010. **120**: 972-986.

## 8. Anhang

Im Anhang sind die Einzelwerte aller Gruppen für die Biegemodule, Biegefestigkeiten, Höhenverluste und Rauheitswerte (Ra, Rz, Rt) vor und nach Kausimulation in den Tabellen 10, 11 und 12 aufgelistet.

**Tabelle 11:** Werte der Biegemodule und Biegefestigkeiten der Einzelproben aller Gruppen gerundet auf die zweite Nachkommastelle

<b>Probengruppe</b>	<b>Probennummer</b>	<b>Biegemodule in GPa</b>	<b>Biegefestigkeiten in MPa</b>
<b>Segel-tZnO 60 Gew.-% kein Primer S-60-N</b>	1	4,73	33,72
	2	4,15	39,86
	3	5,29	35,43
	4	3,39	28,11
	5	5,15	41,12
	6	5,08	42,06
	7	4,90	42,80
	8	4,42	36,27
	9	5,04	43,82
	10	4,22	34,77
<b>tZnO 60 Gew.-% kein Primer T-60-N</b>	1	4,76	62,02
	2	4,50	49,98
	3	4,90	61,69
	4	4,64	64,81
	5	3,93	55,38
	6	3,84	64,93
	7	3,72	53,95
	8	4,44	65,43
	9	4,47	58,42
	10	3,37	57,70
<b>Segel-tZnO 60 Gew.-% Primer S-60-P</b>	1	5,70	61,09
	2	6,47	68,51
	3	6,92	51,95
	4	6,08	75,83
	5	4,84	60,33

	6	5,63	67,30
	7	7,38	73,67
	8	6,68	67,50
	9	4,03	53,95
	10	6,33	72,45
<b>tZnO 60 Gew.-% Primer T-60-P</b>	1	6,33	108,80
	2	6,10	111,36
	3	6,20	111,00
	4	4,72	88,31
	5	5,58	99,87
	6	5,65	100,29
	7	6,59	108,25
	8	5,61	107,22
	9	6,76	104,12
	10	5,43	88,77
<b>Segel-tZnO 75 Gew.-% kein Primer S-75-N</b>	1	15,29	44,87
	2	17,70	42,86
	3	11,95	33,42
	4	12,96	34,90
	5	15,84	41,48
	6	16,29	39,61
	7	11,82	35,26
	8	11,88	35,03
	9	14,75	37,07
	10	13,52	38,64
<b>tZnO 75 Gew.-% kein Primer T-75-N</b>	1	11,17	80,47
	2	12,35	100,59
	3	10,38	104,55
	4	10,58	103,79
	5	10,80	94,21
	6	11,18	78,47
	7	12,16	106,28
	8	12,08	85,50

	9	12,33	99,27
	10	15,04	88,89
<b>Segel-tZnO 75 Gew.-% Primer S-75-P</b>	1	14,91	75,75
	2	13,46	63,69
	3	12,72	62,13
	4	14,57	86,28
	5	14,50	83,33
	6	14,58	62,15
	7	14,67	72,98
	8	16,82	60,82
	9	13,30	58,95
	10	12,09	67,95
<b>tZnO 75 Gew.-% Primer T-75-P</b>	1	9,33	56,35
	2	7,55	57,42
	3	9,20	57,79
	4	7,65	52,01
	5	8,26	55,38
	6	8,80	56,63
	7	7,40	50,25
	8	8,05	55,97
	9	8,37	55,86
	10	8,87	53,10

**Tabelle 12:** Werte der Höhenverluste der Proben aller Gruppen nach Kausimulation in  $\mu\text{m}$

	<b>Gruppenbezeichnungen der Proben</b>			
<b>Probennummer</b>	<b>S-60-N</b>	<b>T-60-N</b>	<b>S-60-P</b>	<b>T-60-P</b>
<b>1</b>	315,69	414,30	406,74	267,883
<b>2</b>	289,54	439,27	293,66	277,95
<b>3</b>	319,84	178,95	443,85	157,16
<b>4</b>	198,78	210,39	348,35	122,79
<b>5</b>	183,36	229,01	240,57	348,91
<b>6</b>	103,40	127,67	262,85	196,43
<b>7</b>	277,57	316,05	208,61	119,81
<b>8</b>	264,09	375,26	334,43	213,85
	<b>S-75-N</b>	<b>T-75-N</b>	<b>S-75-P</b>	<b>T-75-P</b>
<b>1</b>	298,23	294,58	149,44	371,34
<b>2</b>	194,54	160,37	164,62	243,01
<b>3</b>	996,29	306,60	236,93	221,51
<b>4</b>	544,55	290,67	216,20	335,00
<b>5</b>	1200,00	250,59	212,83	187,62
<b>6</b>	1200,00	302,39	294,85	201,79
<b>7</b>	1200,00	236,84	390,02	355,56
<b>8</b>	1200,00	186,03	168,43	394,55

**Tabelle 13:** Werte der Abrasion (Ra, Rz, Rt Werte) aller Proben aus jeder Gruppe für vor und nach der Kausimulation in  $\mu\text{m}$

Probengruppe	Probennummer	Abrasion vor und nach Kausimulation ( $\mu\text{m}$ )					
		Ra vor	Ra nach	Rz vor	Rz nach	Rt vor	Rt nach
<b>Segel-tZnO 60 Gew.-% kein Primer S-60-N</b>	1	0,92	1,07	5,19	5,18	7,22	8,38
	2	0,86	1,08	5,25	5,23	8,54	7,96
	3	1,24	1,07	7,32	5,12	12,14	8,15
	4	1,18	0,97	7,39	4,53	13,99	7,40
	5	0,97	1,02	6,05	5,11	10,54	7,62
	6	1,29	0,58	7,97	2,55	14,70	4,04
	7	1,82	0,89	9,91	4,24	15,23	7,25
	8	0,85	1,19	5,48	5,70	10,26	14,33
<b>tZnO 60 Gew.-% kein Primer T-60-N</b>	1	2,17	0,98	12,16	4,97	24,24	8,10
	2	2,10	1,09	12,28	5,41	21,20	8,09
	3	1,42	1,03	8,82	5,10	16,69	7,17
	4	1,53	0,94	9,16	4,76	16,62	7,25
	5	1,29	0,98	8,00	4,99	14,43	7,64
	6	1,74	0,77	10,47	3,65	20,16	6,35
	7	0,77	0,85	4,86	4,24	7,94	6,40
	8	0,90	0,94	5,50	4,51	9,85	7,21
<b>Segel-tZnO 60 Gew.-% Primer S-60-P</b>	1	0,84	0,91	5,22	4,45	9,94	7,44
	2	0,68	0,93	4,28	4,50	7,17	7,88
	3	0,81	0,99	5,21	4,63	10,37	7,41
	4	0,60	0,97	3,78	4,81	6,44	8,07
	5	0,68	0,91	4,38	4,51	7,58	7,42
	6	0,73	1,01	4,60	4,98	7,92	7,88
	7	0,90	0,86	5,70	4,29	9,69	6,60
	8	0,80	0,93	5,12	4,82	10,14	7,10
<b>tZnO 60 Gew.-% Primer T-60-P</b>	1	1,78	0,99	10,37	4,98	20,51	7,58
	2	1,35	0,89	8,50	4,47	15,27	7,01
	3	1,13	1,08	7,10	5,00	12,71	7,44
	4	1,56	0,91	9,44	4,26	16,33	7,38

	5	1,47	0,98	8,87	4,61	16,79	7,57
	6	1,42	0,81	9,51	3,96	15,84	6,19
	7	1,11	0,90	7,15	4,36	13,61	6,97
	8	1,68	0,85	9,62	4,42	18,08	7,07
		<b>Ra vor</b>	<b>Ra nach</b>	<b>Rz vor</b>	<b>Rz nach</b>	<b>Rt vor</b>	<b>Rt nach</b>
<b>Segel-tZnO 75 Gew.-% kein Primer S-75-N</b>	1	0,70	0,90	4,22	4,56	6,59	7,14
	2	0,69	0,84	4,18	4,09	6,49	6,08
	3	0,68	1,11	3,92	5,69	5,71	8,45
	4	0,80	0,95	4,82	4,74	7,14	7,88
	5	0,61	1,11	3,63	5,61	5,08	8,66
	6	1,09	1,07	6,09	5,32	9,31	8,31
	7	0,66	1,05	4,09	5,46	6,28	8,23
	8	0,76	0,90	4,45	4,53	6,61	7,28
<b>tZnO 75 Gew.-% kein Primer T-75-N</b>	1	1,44	0,86	8,88	4,24	16,07	6,04
	2	1,74	1,01	10,40	5,02	19,56	7,19
	3	2,37	0,97	13,43	4,49	24,30	7,23
	4	1,84	0,83	10,82	4,02	18,66	5,96
	5	2,05	0,80	12,11	3,94	22,66	5,83
	6	1,06	0,98	6,85	4,88	13,17	7,14
	7	2,08	0,98	12,01	4,76	20,18	6,75
	8	1,54	0,91	9,49	4,18	17,66	6,72
<b>Segel-tZnO 75 Gew.-% Primer S-75-P</b>	1	0,79	0,91	5,28	4,42	9,24	6,73
	2	1,41	0,98	8,72	4,74	15,90	7,17
	3	1,34	1,10	8,23	5,57	14,01	8,12
	4	1,36	0,98	8,33	4,91	13,52	7,24
	5	1,39	0,99	8,44	4,97	14,25	7,34
	6	1,29	1,05	8,01	5,26	13,77	8,67
	7	1,11	0,95	6,93	4,88	12,20	7,05
	8	1,28	0,91	7,92	4,39	14,44	6,97
<b>tZnO 75 Gew.-% Primer T-75-P</b>	1	1,59	0,93	9,44	4,51	15,60	7,06
	2	1,37	1,06	8,22	5,16	14,78	13,80
	3	1,58	1,05	9,34	4,82	16,63	6,49
	4	1,31	0,87	8,14	3,97	14,88	6,42

	5	1,01	0,85	6,54	4,00	12,61	6,81
	6	1,44	0,88	8,84	4,30	16,05	6,17
	7	1,25	0,91	7,64	4,41	13,17	6,97
	8	1,64	1,00	9,59	4,82	17,31	8,33

## **9. Eidesstattliche Versicherung**

Ich versichere hiermit an Eides Statt, dass meine Dissertation, abgesehen von Ratschlägen meines Betreuers und meiner sonstigen akademischen Lehrer, nach Form und Inhalt meine eigene Arbeit ist, dass ich keine anderen als die in der Arbeit aufgeführten Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und dass meine Arbeit bisher keiner anderen akademischen Stelle als Dissertation vorgelegen hat, weder ganz noch in Teilen.

---

Datum, Unterschrift Doktorandin

## **10. Publikation**

Aus der Dissertation ist folgende Publikation hervorgegangen:

Scherer, F., S. Wille, L. Saure, F. Schütt, B. Wellhäußer, R. Adlung, and M. Kern, *Investigation of mechanical properties of polymer-infiltrated tetrapodal zinc oxide in different variants*. *Materials*, 2024. **17**: 2112.

## 11. Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei den folgenden Personen für die Unterstützung und Zusammenarbeit bedanken:

Mein außerordentlicher Dank gilt Herr Dr. Ing. Sebastian Wille, der mich durch starkes Engagement und Fachwissen bei der schriftlichen Ausführung der Publikation und Dissertation und der Erstellung der statistischen Auswertung kompetent betreute und unterstützte.

Für die kompetente wissenschaftliche Betreuung und die Überlassung des Dissertationsthemas möchte ich Herrn Prof. Dr. Matthias Kern, Direktor der Klinik für Zahnärztliche Prothetik, Propädeutik und Werkstoffkunde der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, danken.

Ebenso danke ich Herrn Dipl. Ing. Frank Lehmann, Rüdiger Möller für technischen Beistand an diversen Geräten und bereitwilligen Lösung von technischen Problemen und handwerklichen Fragen. Markus Berendes danke ich für die erstellten Fotos.

Dem Team der Arbeitsgruppe Materialverbunde der technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel danke ich für die großartige und unkomplizierte Kooperation bei der Nutzung der Laborräume und Unterstützung bei der Materialherstellung sowie für die Untersuchung und Auswertung mittels Rasterelektronenmikroskopie.

Ich bedanke mich bei Kuraray Europe GmbH für die materielle Unterstützung.

Ebenfalls möchte ich meinem Kommilitone Benjamin Wellhäußer danken, der zeitgleich an einer ähnlichen Dissertation gearbeitet hat und mir jederzeit zur Seite stand.

Zuletzt möchte ich aus tiefstem Herzen meiner Familie danken, die mich mein ganzes Leben begleitet und unterstützt hat.