

# DISSERTATION

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

---

## **Nanofaser-modifizierte zahnärztliche Adhäsivsysteme und deren Verbund am Dentin**

---

vorgelegt dem Rat der Medizinischen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena von

Herrn Alexander Schmidt  
geboren am 04.03.1982 in Saalfeld.

Saalfeld, den 17.07.2023

#### Gutachter

1. PD Dr. habil. Ina Schüler, Kinderzahnheilkunde der Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. PD Dr. habil. Florentine Jahn, Alterszahnheilkunde der Friedrich-Schiller-Universität Jena
3. Prof. Dr. Klaus Böning, Leiter der zahnmedizinischen Propädeutik der Poliklinik für  
zahnärztliche Prothetik des Universitätsklinikum Carl Gustav Carus an der TU Dresden

Tag der öffentlichen Verteidigung: 07.03.2024

**1 INHALTSVERZEICHNIS**

<b>1</b>	<b>INHALTSVERZEICHNIS</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>8</b>
<b>4</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>10</b>
4.1	Grundlagen	11
4.1.1	Zahnanatomie	11
4.1.2	Biokompatibilität	11
4.1.3	Graphen	11
4.1.3.1	Graphennanotube	12
4.1.3.2	Optische Eigenschaften von Graphen	13
4.1.4	Glasnanofasern	13
4.1.4.1	Glasfasern in der Zahnmedizin	13
4.1.4.2	GNF in dieser Arbeit	15
4.1.5	Monomer	15
4.1.6	Komposit	17
4.2	Stand der Adhäsivtechnik in der Zahnmedizin	17
4.2.1	Adhäsion	18
4.2.2	Workflow der adhäsiven Befestigung	20
4.2.3	Schmelzhaftung	23
4.2.4	Dentinhaftung	23
4.2.5	Penetrationstiefe von Polymertags im Dentin	25
4.3	CNT- oder GNF-Adhäsiv	29
4.3.1	Konzept des Nanofaser-Komposit	29
4.3.2	Penetrationstiefe der Polymertags	30

4.3.3	GNF-Kern-Tags	31
4.3.4	Schrumpfung	32
<b>5</b>	<b>ZIELE DER ARBEIT</b>	<b>33</b>
5.1	GNF-/CNT-Komposit	33
5.2	Thesen	33
<b>6</b>	<b>METHODIK</b>	<b>34</b>
6.1	Wahl der Methodik	34
6.1.1	Clusterbildung	34
6.1.2	Dispersion von CNT/GNF	34
6.1.3	GNF-Oberflächenmodifikation	35
6.1.4	CNT-Oberflächenmodifikation	35
6.2	Materialien	36
6.3	Herstellung von GNF in 1 - 50 µm Länge	37
6.4	Schmelzblenden von CNT und GNF	38
6.5	Lösungsblenden der GNF	38
6.6	Verfahren und Dispersionen	39
6.7	Herstellung der Prüfkörper	39
6.8	EDX-Analyse der Tags	40
6.9	Statistische Methodik	41
<b>7</b>	<b>ERGEBNISSE</b>	<b>42</b>
7.1	Herstellung der GNF	42
7.1.1	CNT-Adhäsiv	44
7.1.2	GNF-Adhäsiv	45
7.2	REM Auswertung der Prüfkörper - Futurabond	47
7.3	REM Auswertung der Prüfkörper - Universal Bond	56
7.4	GNF-Tags	63

7.5	EDX Auswertung Universal Bond	65
7.6	EDX Auswertung Futurabond	67
7.7	REM Grenzflächen-Mikroleakage	68
7.8	Statistische Auswertung	69
7.8.1	Graphische Auswertung	69
7.8.2	Mann-Whitney-U-Test	70
<b>8</b>	<b>DISKUSSION</b>	<b>72</b>
8.1	GNF-Längen von < 50 µm	72
8.2	Konzentration der GNF	72
8.3	Clusterfreies Beimischen von GNF und CNT	73
8.4	Polymerisation: Verhalten der GNF	74
8.5	GNF-Tags	75
8.6	Biokompatibilität der GNF	75
8.7	Diskussion der Methodik	77
8.8	Retentionsprüfung	78
8.9	Ausblick	78
<b>9</b>	<b>SCHLUSSFOLGERUNG</b>	<b>79</b>
<b>10</b>	<b>LITERATUR- UND QUELLENVERZEICHNIS</b>	<b>81</b>
<b>11</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>90</b>
<b>12</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS</b>	<b>93</b>
12.1	Ehrenwörtliche Erklärung	94
12.2	Danksagung	95

## 2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

4-MET	4-Methacryloyloxyethyl-Trimellitat
Abb.	Abbildung
Bis-GMA	Bisphenol-A-di-(2-hydroxy-propoxy-)dimethacrylat
Bis-MPEPP	Bisphenol-A-Polyethoxy-Methacrylat
CNT	Graphen-Nano-Röhrchen (engl.: carbon nanotubes)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EDX	Qualitative und quantitative Elementbestimmung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie
EGDMA	Ethylenglykol-dimethacrylat
<i>Futurabond</i>	<i>Futurabond M</i>
F <sub>(Zahl)</sub>	<i>Futurabond M</i> (Prozentsatz an GNF Anteil)
FH	Fachhochschule
FSU	Friedrich-Schiller-Universität Jena
Gew%	Gewichtsprozent
GNF	Glasnanofasern (engl.: Glasnanofiber)
GPa	Gigapascal
GPDM	Glycerophosphat-Dimethacrylat
HCl	Salzsäure
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
Komposit	Engl.: „composit material“, Verbundwerkstoff, Monomere mit Füllstoffen, Vorpolymerisaten und Zusätzen
MDP	10-Methacryloyloxydecyl-dihydrogenphosphat
MEHQ	4-Methoxyphenol
MMA	Methylmethacrylat
MWCNT	Mehrwandige-Graphen-Nano-Röhrchen (engl.: multi walled carbon-nanotubes)
NaCl	Natriumchlorid (Kochsalz)
PMMA	Polymethylmethacrylat
REM	Rasterelektronenmikroskop

## Abkürzungsverzeichnis

rpm	Runden pro Minute (engl.: rounds per minute)
s.l.	Bohrschmierschicht (engl.: smear layer)
SÄT	Selektive-Ätz-Technik
SiC	Siliciumcarbid
SWCNT	Einwandige Graphennanoröhrchen (engl.: single walled carbon nanotubes)
TEGMA	Triethylenglycol-dimethacrylat
TRCNT	thermisch reduzierte Graphen-Nanoröhrchen
U <sub>(Zahl)</sub>	<i>Universal Bond</i> (Prozentsatz an GNF)
UDMA	Urethan-dimethacrylat

### 3 ZUSAMMENFASSUNG

Die Forschungsarbeit beschäftigt sich mit Graphennanotube (CNT) und Glasnanofaser (GNF) versetzten Monomeren. In der Erforschung und Entwicklung von zahnärztlichen Restaurationsmaterialien auf Kunststoffbasis wird versucht, eine Reduktion der Aushärtungsschrumpfung durch verschiedene Füllstoffe zu erzielen. Die Vernetzung der einzelnen Monomere zu Polymeren bei der Polymerisation ist der Grund, weshalb die Schrumpfung nicht vollständig vermieden werden kann.

In dieser Arbeit wurde erstmalig die Herstellung von CNT und GNF versetzten zahnärztlichen Adhäsiven sowie deren Ausbildung von GNF- und/oder CNT-Polymertags und deren Verbund am Dentin untersucht. Die Aushärtungsschrumpfung könnte, durch mechanisch verhakende und stabilisierende CNT oder GNF im erhärteten Polymer und dessen Tags, einen noch stabileren Haftverbund bewirken. Es wurden für die Experimente zwei verschiedene zahnärztliche Monomere/Adhäsive ausgewählt, zum einen *Universal Bond* der Firma *DE Healthcare Products, CB Healthcare Ltd.*, Northhampton, UK und zum anderen *Futurabond M* der Firma *VOCO GmbH*, Cuxhaven, Deutschland. Die CNT konnten in einer Länge von 1 - 3  $\mu\text{m}$  und mit einem Durchmesser von 10 - 30 nm von der Firma *Iolitec GmbH*, Heilbronn, Deutschland, erworben werden. Die GNF, geliefert als Faserteppich in undefinierter Länge und mit einem Durchmesser von 0,2 - 1,0  $\mu\text{m}$  von der Firma *Lauscha Fiber GmbH*, Lauscha, Deutschland, mussten zunächst auf Längen zwischen 1 - 50  $\mu\text{m}$  gekürzt werden. Dies geschah mittels Mörser und Stößel in Aceton. Der Acetonüberstand wurde abpipettiert und anschließend das Aceton-GNF-Gemisch unter ständigem Rühren auf die entsprechende GNF-Konzentration zw. 0,5 Gew% und 10 Gew% eingedampft. Die erzielten Kürzungen wurden in Zwischenschritten elektronenmikroskopisch überprüft. Die so gewonnene Aceton-GNF-Lösung konnte clusterfrei und homogen mit den jeweiligen Adhäsiven vermischt werden. Die CNT hingegen waren nur in Konzentrationen unter 0,5 Gew% dispergierbar. Aufgrund der starken Clusterbildung der CNT im Aceton und einer deutlichen schwarzen Färbung in Dispersion mit dem Adhäsiv wurde auf weitere Versuche mit CNT verzichtet, da eine Verblockung der lichtinduzierten Polymerisation in den Dentinkanälchen zu befürchten war. Die Schwarzfärbung war im Hinblick auf den zahnärztlichen Verwendungszweck zudem ästhetisch problematisch, weswegen sich weitere Experimente in dieser Arbeit auf die Verwendung von GNF beschränkten, die sich im Adhäsiv bis fünf Gew% transluzent zeigten.

Beide Adhäsive wurden mit dem Lösungsmittel-Blendverfahren mit gekürzten GNF in Aceton zu fünf Gew% dispergiert. Anschließend wurden diese Adhäsive genutzt, um Prüfkörper mit plan beschliffenen Rinderzähnen und deren freigelegter Dentinfläche adhäsiv zu verbinden. Die elektronenmikroskopischen Bilder, die nach dem Auflösen der Biomasse des Zahnes mit Salzsäure und bei der Betrachtung der Retentionsfläche der verbliebenen Prüfcylinder entstanden, zeigten GNF-Polymertags, die sich im Dentinkanal multidirektional ausgebildet hatten. Diese im Kern durch GNF stabilisierten Tags konnten nur aufgrund der Nutzung der Glasnanofaserstruktur als gerüstähnliche Konstruktion in den Adhäsiven bis zu ca. 70 µm tief in die Dentinkanälchen eindringen und selbst nach Freilegung stabil bleiben. Zudem wurden frisch extrahierte Rinderzähne am Dentin mit Adhäsiv und Komposit bestückt, anschließend in Epoxidharz eingebettet, quer beschliffen und schließlich zur elektronenmikroskopischen Betrachtung goldbedampft, um die auffindbaren Tags im Querschnitt einer energiedispersiven Röntgen-Elementbestimmung (EDX) zuzuführen. In den Dentinkanälchen konnten Siliziumspuren durch die EDX-Analyse ermittelt werden, die Ausbildung von GNF-Tags konnte damit nachgewiesen werden.

Die Auszählung der gefundenen GNF-Tags und die damit verbundene statistische Auswertung der Proben ergab, dass in mindestens 56% der untersuchten Einzelproben GNF-Tags zu finden waren. Der *Mann-Whitney-U-Test* bestätigte eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen beiden Adhäsiven. Nachgewiesen werden konnte zudem, dass GNF-haltige Adhäsive GNF-Tags in Spalträumen und in den Dentinkanälchen bilden. Offen bleiben die Fragen der qualitativen und quantitativen Ausbildung dieser und ob dadurch der Haftverbund die Retentionskraft adhäsiver zahnärztlicher Versorgung signifikant verbessern kann. Die Ergebnisse lassen allerdings vermuten, dass GNF-Adhäsive zumindest zu einer Verbesserung der adhäsiven und mechanischen Haftung zwischen Zahn und adhäsiver zahnärztlicher Versorgung führen könnten. Es ist denkbar, dass mit GNF versetzte und damit langlebige Schutzlacke ein weiteres Anwendungsfeld insbesondere zur Therapie von Schmelzstrukturstörungen betroffenen Zähnen werden. Um die positiven Eigenschaften von GNF-Adhäsiven u.U. nicht nur in der Zahnmedizin zeitnah für erfolgreiche Therapien einsetzen zu können, sollten Herstellung und Anwendungsmöglichkeiten weiter erforscht werden.

## 4 EINLEITUNG

In der Erforschung und Entwicklung von Zahnersatzmaterial ist man bei der Verwendung von Kunststoffen in der Zahnmedizin bemüht, eine Verringerung der Aushärtungsschrumpfung zu erzielen (Ilie et al. 2016). Die Vernetzung der einzelnen Monomere bei der Polymerisation und die daraus resultierende Platzerparnis zwischen den Ketten führt zu einer Materialschrumpfung. Diese Aushärtungsschrumpfung kann zum Verlust eines bakteriendichten Randspaltes führen und ist ein Problem bei großflächigen adhäsiven Restaurationen. Nach den derzeitigen Bemühungen der Forschung wird durch das Beimischen von Makro- und Mikrofüllstoffen die Schrumpfung minimiert (Schweikl 2011, Schmidt 2012). Bereits Verwendung als Makro- bis Mikrofüllstoffe finden in handelsüblichen Kompositen Glas- und Keramikkörper sowie Vorpolymerisate. Diese sind Bestandteile zur Stabilitätssteigerung, Farbgestaltung und zur Verringerung der Polymerisationsschrumpfung. Zahnärztliche Adhäsive hingegen enthalten grundsätzlich keine eben genannten Füllstoffe.

Als Alternative zu dieser etablierten Herangehensweise wird in der vorliegenden Arbeit in vitro untersucht, ob die Verwendung von Glasnanofaser (GNF) und/oder Graphennanotube (CNT) in zahnärztlichen Adhäsiven Auswirkungen auf die Aushärtungsschrumpfung und deren Verbund am Dentin haben. Der Fokus der Arbeit liegt dabei auf dem Nachweis der Machbarkeit des Verfahrens der Beimischung und Verwendung von GNF und/oder CNT in ein zahnärztliches Adhäsiv, sowie dem Nachweis der Ausbildung von CNT-/GNF- Polymertags. Die Anreicherung von handelsüblichen Adhäsiven mit CNT bzw. GNF zielt darauf ab, dass nanofaserverstärkte Polymertags das Dentin penetrieren und sich GNF-Spikes und multidirektionale GNF-Kern-Tags an und in den Dentinkanälchen verhaken. In der Konsequenz ist zu erwarten, dass ein verstärkter, bakteriendichter Verbund zwischen Zahn und adhäsiver Restauration entsteht. Mit der Verbindung von CNT oder GNF in einem erhärteten Polymerer ist zudem eine Strukturstabilitätszunahme des Verbundstoffes zu erwarten (Vallittu 1999, Vojvodić et al. 2009). Ein Komposit, welcher mit CNT oder GNF versetzt ist, sollte durch die Verstreungen nicht nur bessere elastische Eigenschaften, sondern auch eine gesteigerte Stabilität aufweisen, gerade als Kern in den Polymertags im Dentinkanal, ähnlich der Funktionsweise von Stahlbeton (Gavaskar und Madhu 2020).

## **4.1 Grundlagen**

### **4.1.1 Zahnanatomie**

Eine physiologische Zahnkrone besteht äußerlich aus Zahnschmelz mit harter Schmelzsubstanz. Der Zahnschmelz liegt dem Dentin auf und bildet physiologisch einen Anteil zw. 50% und 25% der gesamten Zahnkronensubstanz (Häupl und Riedel 1966). Darunter folgt das Dentin mit den darin enthaltenen Dentinkanälchen, die sich bis zum Zahnzentrum fortsetzen. In den Kanälchen befinden sich die Fortsätze der Odontoblasten, den Dentinmatrix bildenden Zellen. Das Dentin besteht aus Kollagenfasern, um die sich feste, wabenförmige Hydroxylapatitbausteine ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) bilden (Klement und Trömel 1932). Im Inneren des Zahnes ist die Pulpa lokalisiert, die mit Gefäß- und Nervensystem das vitale Zentrum des Zahnes bildet. Die Odontoblasten haften der Pulpakammerwand an und bilden, solange der Zahn nährstoffversorgt ist, Dentin, was das Pulpacavum im Laufe des Lebens schrumpfen lässt. Der Zahn selbst ist in einer Knochenalveole durch die Sharpey'schen Fasern elastisch aufgehängt (Häupl und Riedel 1966). Der Zahnhals ist von leicht anhaftendem Zahnfleisch umgeben. Der Übergang von Zahnfleisch zu Zahn und den ersten Sharpey'schen Fasern ist von einem ringförmig um den Zahn angelegten Bereich abgegrenzt, benannt als Sulkus. Das in diesem Sulkus liegende sekretierende Saumepithel bildet den Übergang von Zahnfleisch zur Zahnhartsubstanz (Häupl und Riedel 1966).

### **4.1.2 Biokompatibilität**

Biokompatibilität bedeutet, dass dauerhaft mit dem Zahn, dem umgebenden Weichgewebe oder Knochen in Berührung kommende Materialien, wie etwa Zahnimplantate, Zahnkronen oder Füllungen, keine Toxizität, Teratogenität oder Kanzerogenität entfalten (Smeets 2010). Von jedem in den Körper eingebrachten Material wird verlangt, dass es weder toxisch, noch allergen auf den Körper wirkt, noch dürfen sich Noxen durch Umwelteinflüsse bilden. Fehlende antigene Eigenschaften der verwendeten Materialien verhindern immunogene-, proinflammatorische- oder Abstoßungsreaktionen. Insbesondere bei längerfristigem Verbleib, wie z.B. beim Zahnersatz, sind an die Materialien hohe Biokompatibilitätsanforderungen zu stellen (Harig und Langenbach 1999, Hastings 1970).

### **4.1.3 Graphen**

Kohlenstoff in einer ein-Atom-starken Schicht nennt man Graphen. Dieses sollte aufgrund der thermodynamischen Instabilität einer strikt zweidimensionalen Struktur eigentlich nach dem

mathematischen Mermin-Wagner-Theorem und seiner Varianten nicht möglich sein (Vandenberghe und Fischetti 2017, Gogolin 2007). Novoselov und Geim gelang es dennoch 2004, einschichtige Graphenmembranen herzustellen (Novoselov et al. 2004). Deren unerwartete Stabilität konnte durch die Existenz metastabiler Zustände beschrieben werden. Der Nobelpreis für Physik 2010 wurde Geim und Novoselov für deren Forschung verliehen, nachdem sie u.a. viele der ungewöhnlichen Eigenschaften, wie z.B. das hohe E-Modul trotz geringem Gewicht von Graphen, entdeckt hatten (Novoselov 2011).

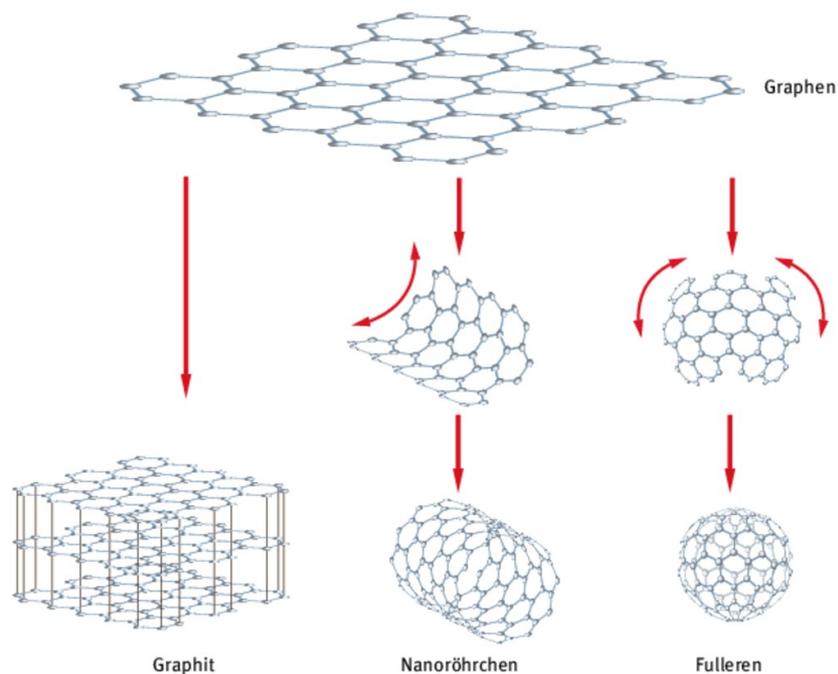


Abbildung 1: Graphen und Graphit (Koch 2016)

Gestapelte ein-Atom-starke Membranen (Abb. 1) lassen eine dreidimensionale Struktur, das Graphit, entstehen (Eslami et al. 2018, Meyer et al. 2007). Aufgerollt entsteht ein Kohlenstoffnanoröhren (CNT) (Abb. 1) (Sokoloff 2019, Galland und Imamoğlu 2008). Werden einige Kohlenstoff-Sechseringe durch -Fünferinge ersetzt, entsteht eine Hohlkugel/Sphäre oder auch, bei bestimmten Zahlenverhältnissen, Fullerene mit sehr großer Festigkeit und Stabilität (Kratschmer 2011, Brand et al. 2009). Graphen ist dabei nicht nur ultraleicht, sondern besitzt auch eine exzellente chemische und thermische Stabilität.

#### 4.1.3.1 Graphennanotube

Es werden einwandige CNT (SWCNT) und mehrwandige CNT (MWCNT) unterschieden. CNT weisen außergewöhnliche mechanische Eigenschaften auf, z.B. eine Zugfestigkeit von bis zu 130 GPa und einem Elastizitätsmodul von bis zu zwei TPa (Zhang et al. 2008). Diese

Eigenschaften werden u.a. durch die Mehrwandigkeit beeinflusst. Graphen ist zudem sehr flexibel und dehnbar (Zhang und Samorì 2016). Die Eigenschaft, wie z.B. die höhere Elastizität im Vergleich zu Stahl bei ca. 1/6 dessen Gewichtes, ist für die Verwendung in der Arbeit von Bedeutung und soll die Eigenschaften der Adhäsive entsprechend beeinflussen. In der Arbeit werden MWCNT verwendet.

### **4.1.3.2 Optische Eigenschaften von Graphen**

Graphen und CNT-Pulver ist aufgrund seiner Gitterstruktur und seiner Lichtabsorption dunkelgrau bis schwarz. Graphen besitzt trotz der einlagigen Gitterstruktur lichtabsorbierende Wirkung. Ob die Lichtabsorption die lichtinduzierte Polymersiation von Adhäsiven beeinflusst, muss untersucht werden.

### **4.1.4 Glasnanofasern**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Glasnanofasern im Bereich von 0,2 - 1,0 µm Durchmesser verwendet. In einem patentierten Verfahren, dem sogenannten „melt spinning“, wurden die GNF hergestellt (Yarin et al. 2014). Das Glas beinhaltet neben den üblichen Bestandteilen wie Siliciumdioxid, Kalziumoxid und Natriumoxid u.a. Oxide von Zink, Barium, Bor und Fluorid. Die Fasern von undefinierter Länge konnten, als Faserteppich abgelegt und zu Ballen gewickelt erworben werden.

#### **4.1.4.1 Glasfasern in der Zahnmedizin**

Polymere mit Glasfasern als strukturverstärkender Inhaltsstoff werden in der Industrie bereits seit den 1950er Jahren kommerziell vor allem im Automobilbau sowie in der Luft- und Raumfahrttechnik genutzt (Lang et al. 1986). Auch in der Zahnmedizin wurde bereits mit Glasfasern experimentiert (Vallittu 1998, Scribante et al. 2018). Die Hauptanwendung von Glasfasern in der Zahnmedizin betrifft die Herstellung von laborgefertigten Veneers und Wurzelkanalstiften, wobei Kombinationen verschiedener Arten von anhaftenden und zurückhaltenden Elementen verwendet werden (Garoushi et al. 2008). Die Glasfasern werden bei der extraoralen Fertigung in das Material eingebettet. Glasfaserverstärkte Kompositbrücken wurden ebenfalls erforscht (von Mohrenschildt 2009). Im Rahmen der Sofortversorgung von mehrspannigen Seitenzahnücken bietet diese Art der Kompositbrücke eine stabile und schnelle Alternative zur konservativen Versorgung (Wolff et al. 2009). Die verwendeten Glasfasern haben dabei einen Durchmesser im Millimeterbereich und Längen im Zentimeterbereich.

Die mechanischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien konnten durch die Nutzung von Glasfasern mit einem Durchmesser von 0,5 mm und von Glasfasergerüsten verbessert werden (Kumbuloglu et al. 2008, Polacek et al. 2014). Reparaturen aus Keramik können unter Verwendung einer gewebten Glasfaserverstärkung erfolgreich durchgeführt werden (Vallittu 2002, Özcan et al. 2006). Darüber hinaus können herausnehmbare Prothesen mit Glasfasern verstärkt werden (Narva et al. 2001). Schließlich wurden Glasfasern bei der indirekten Herstellung von Pontics verwendet, auch in Kombination mit CAD/CAM-basierten Technologien (Perea et al. 2014, Petersen und Liu 2016). Der adhäsiv zu befestigende Glasfaser-Wurzelstift hat sich bereits etabliert und spielt eine wichtige Rolle bei der ästhetischen Versorgung mit Stift-Stumpf-Aufbauten im Frontzahnbereich (Etienne und Schoeffler 2010).

Glasfasern vermitteln im Polymerverbund eine Elastizitätssteigerung (Vojvodić et al. 2009, Vallittu 1999). Die Verwendung eines Netzes aus Glasfasern mit einem Durchmesser von knapp über 5 µm in einem Polymer, mechanisch eingebracht vor Aushärtung, führte zu einer signifikanten Elastizitätssteigerung. Eine Langzeitbetrachtung ergab allerdings, dass es zu einem mikroporösen Aufreißen der Polymermatrix an der Grenzschicht kam (Vojvodić et al. 2009, Vallittu 1998, Vallittu 1999). Diese Erkenntnisse bestätigten sich bei weiteren Forschungsarbeiten (Garoushi et al. 2007a, El-Mowafy et al. 2007, Lang et al. 1986).

Die medizinische Verwendung von Glasnanofasern ist bislang wenig erforscht (Gavaskar und Madhu 2020). Homogen dispergierte Glasnanofasern in einem Polymer finden momentan lediglich bei Strukturverstärkungen von Körperfremdmaterial Anwendung, so z.B. zur Modifikation der Härtegrade und zur Bruchstabilität von Hochleistungskunststoffen, wie etwa Polyetherketonkörpern, welche für die Kronenherstellung verwendet werden (Kallage 2015). Glasfaserverstärkte Polymere überzeugten dabei durch erhöhte mechanische, thermische und optische Beständigkeit bis zu einem Masse-Mischungsverhältnis von eins zu fünf (Peter et al. 1991). Weiterhin wurde eine hohe Biokompatibilität und ein gesteigertes Knochenwachstum an mit glasfaserverstärkten Polymeren veredelten Implantatoberflächen beobachtet (Ballo et al. 2009).

Als Füllmaterialien werden u.a. Glasfasern bereits handelsüblichen Kompositen beigemischt, wobei Glasfasern mit Längen im Millimeterbereich verwendet werden. Die Vorteile der Verwendung von Glasfasern gegenüber herkömmlichen Füllmaterialien ist in den biomimetischen Eigenschaften zu verorten. Für minimalinvasive Versorgungen wurde ein zweischichtiger Ansatz für Zahnrestorationen entwickelt, bei dem Dentin durch kurze Glasfasern und Zahnschmelz durch eine Oberflächenschicht aus partikulärem Füllstoff-Verbundharz ersetzt wird (Garoushi et al. 2018). Die Forschungsgruppe um Garoushi hat gezeigt, dass die Glasfaser-Substruktur die Kompositrestauration unterstützt und als Risschutzschicht wirkt (Garoushi et al. 2007b). Weiterhin wurde beobachtet, dass glasfaserverstärkte Komposite im Vergleich zu nicht verstärkten Verbundwerkstoffen überlegene physikalische Eigenschaften und Bruchzähigkeit aufweisen (Garoushi et al. 2013). GNF-versetzte Polymere wiesen eine geringere Polymerisationsschrumpfung und eine größere Aushärtungstiefe gegenüber herkömmlichen Harzverbundwerkstoffen auf (Garoushi et al. 2018).

Im Schrifttum wurde berichtet, dass die Haftfestigkeit von glasfaserhaltigen Polymeren mit dem Dentin im Vergleich zu anderen Verbundharzen nicht überlegen ist (Tsujiimoto et al. 2016). Allerdings beschränkt sich diese Aussage auf die bis dato verwendeten Glasfasern im Millimeterbereich (Fennis et al. 2011, Garoushi et al. 2006, Omran et al. 2017) und nicht auf Glasnanofasern.

#### **4.1.4.2 GNF in dieser Arbeit**

In dieser Arbeit sollen erstmals Glasfasern mit einem Durchmesser von 0,2  $\mu\text{m}$  bis max. 2,0  $\mu\text{m}$  und einer Länge von 1 - 50  $\mu\text{m}$  hergestellt und in ein zahnärztliches Adhäsiv eingemischt werden, um das Produkt auf Homogenität der Einmischung und auf die Ausbildung von Tags und möglichen Einfluss auf die Adhäsion zu testen.

#### **4.1.5 Monomer**

Kovalent verbundene Monomere sind Polymere und bilden die Grundmatrix von Kompositen (Abb. 2) (Schmidt 2012). Bis-GMA ist ein Beispiel für ein hochmolekulares Monomer (Abb. 3). Mit steigender Molekülgröße und Molmasse von Monomeren steigt der Siedepunkt von Monomeren stark an und die Vaporisierung verringert sich (Theurer 2013). Die Polymerisationsschrumpfung reduziert sich mit steigender Molmasse (Kappert und Eichner 2005), die Viskosität eines Monomers hingegen korreliert mit seiner molaren Masse (Theurer

2013). Mit dem Einbringen anorganischer Feststoffe und Vernetzter als Füllpartikel, z.B. Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) (Abb. 4) und Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) (Abb. 5), wird die Viskosität weiter erhöht. Um dieser Viskositätszunahme entgegenzuwirken, müssen kurzkettige Verdünnungsmonomere verwendet werden, welche fließfähiger sind. Sobald ein Monomer mit Füllstoffen versetzt ist, wird es als Komposit bezeichnet (Schmidt 2012).

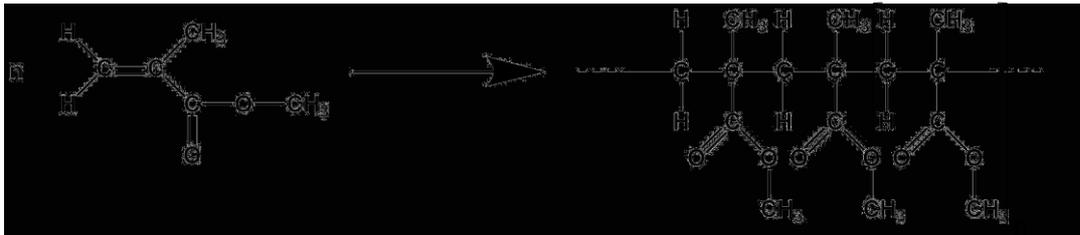


Abbildung 2: Reaktion von Methyl-2-Methyl-Propenoat zu Polymethylmethacrylat PMMA

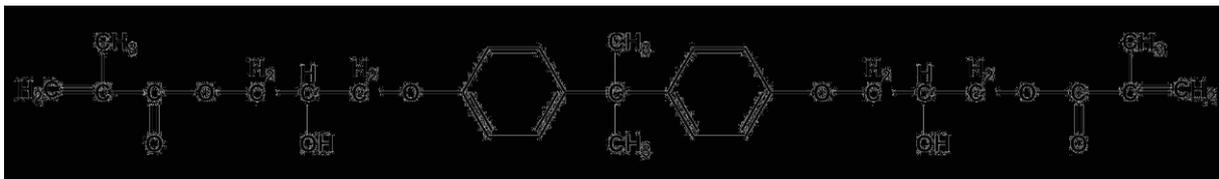


Abbildung 3: Monomer Bis-GMA (vereinfachte strukturelle Darstellung)

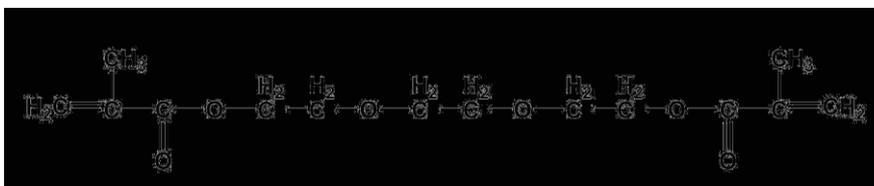


Abbildung 4: Monomer TEGDMA (vereinfachte strukturelle Darstellung)

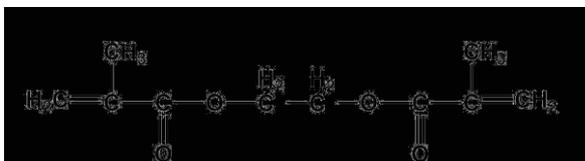


Abbildung 5: Monomer EGDMA (vereinfachte strukturelle Darstellung)

#### 4.1.6 Komposit

Komposite bestehen aus einer organischen Matrix, in die organische oder anorganische Füllstoffe eingebracht wurden (Marxkors et al. 2008). Die Bestandteile eines Komposit können sein (Ilie 2017, Wenk 2014) (Abb. 2-5):

- Monomere (z.B. Bis-GMA, UDMA),
- 3D-Vernetzer (z.B. TEGMA, EGMA),
- Initiatoren (z.B. Camperchinon, Benzoylperoxid),
- Akzeleratoren, UV-Absorber, Stabilisatoren, Inhibitoren, Weichmacher, Pigmente.

In der zahnmedizinischen Werkstoffkunde werden zudem vermehrt Füllstoffe beigefügt, um die Aushärtungsschrumpfung zu minimieren. Verwendete Füllstoffe können sein (Ilie 2017, Wenk 2014):

- meist kugelförmige oder gesplitterte Vorpolymerisate,
- Siliziumoxidteilchen/Glasteilchen undefinierter Form von 0,1 µm bis hin zu 1 mm (Theurer 2013),
- Barium- und Strontiumsalze für Röntgenopazität.

Hohe Füllgrade an Füllstoffen sind notwendig, um hohe Steifigkeiten und Härten der Verbundwerkstoffe zu erzielen (Salikov et al. 2012). Der Anteil der Partikel, die in einer Polymerschmelze oder -lösung dispergiert werden können, ist durch die mit dem Füllgrad steigende Viskosität eingeschränkt. Die heute bewährten Komposite sind Weiterentwicklungen der bereits 1843 erstmals synthetisierten Acrylsäure durch Reitenbacher (Salikov et al. 2012). Aus dieser Grundsubstanz wurde das kurzkettige MMA entwickelt, welches durch radikalische Verkettung der Kohlenstoff-Doppelbindung zu langkettigen PMMA polymerisiert. Die modernen Komposite bilden seitdem die Grundlage der zahnärztlichen Adhäsivtechnik und ist auch in herausnehmbaren Zahnprothesen oder kieferorthopädischen Geräten zu finden (Ilie 2017, Wenk 2014).

#### 4.2 Stand der Adhäsivtechnik in der Zahnmedizin

Der Einsatz der Adhäsivtechnik für Kompositrestaurationen in der Zahnmedizin ist der derzeitige Stand der Technik der ästhetischen Füllungstherapie (Shenoy 2008). Zahnhartsubstanzverlust bis zum pulpennahen Dentin kann mit zahnfarbenen Bulk Fill Kompositen in Schichttechnik versorgt werden. Auch zur Befestigung von indirekten zahnfarbenen Restaurationen kommt die adhäsive Befestigungstechnik zum Einsatz (Lange

und Pfeiffer 2009, Meijering et al. 1997, Meijering et al. 1995, Kreulen et al. 1998). Direkte Kompositrestaurationen unter Anwendung der Adhäsivtechnik ermöglichen eine rasche Wiederherstellung der zahnfarbenen Zahnformen, mit einer der zu ersetzenden Zahnhartsubstanz ähnlichen Vickershärte (Frankenberger et al. 2007b, Frankenberger et al. 2007a, Frankenberger 2009). Die Biokompatibilität der verwendeten Komposite wurde bereits mehrfach in Studien belegt, ist aber Aufgrund von möglichen Restmonomeren nicht unumstritten (Schweikl 2011, Harig und Langenbach 1999).

#### 4.2.1 Adhäsion

Der Begriff „Adhäsion“ stammt vom lateinischen Wort „adhaerere“, was übersetzt „festklammern“, „anhaften“ oder „anhängen“ bedeutet. Es beschreibt die Anziehung von Molekülen an Oberflächen. Das Adhärens beschreibt die aufnehmende Fläche, als Adhäsiv wird das zu applizierende Material bezeichnet. Maßgeblich für die Stärke der Adhäsion sind die einzelnen Haftpunkte pro Fläche und deren jeweilige Anziehung. Aufgrund der molekularen Wirkungsweise kann Adhäsion nur bei besonders engem Kontakt zweier Flächen

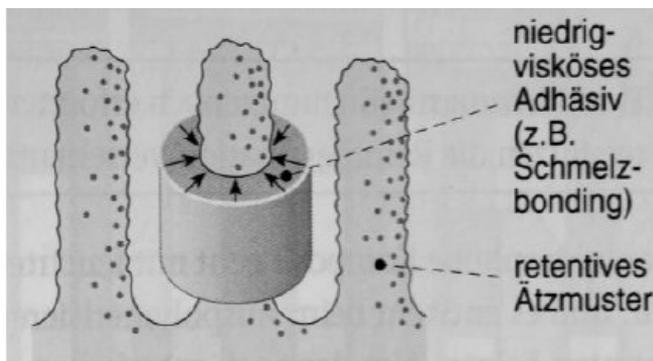


Abbildung 6: Rheologischer Effekt auf Schmelzzotten (Schmidt 2014)

entstehen, d.h. bei Abständen von 0,1 - 0,2 nm (Keely 2008). In Abb. 6 (Schmidt 2014) ist der rheologische Effekt schematisch dargestellt, der durch ein Aufschrumpfen des Adhäsivs auf die entstandenen Schmelzzotten nach dem Ätzen mit 35%iger Phosphorsäure die Retention im Schmelz bewirkt (Schmidt 2014).

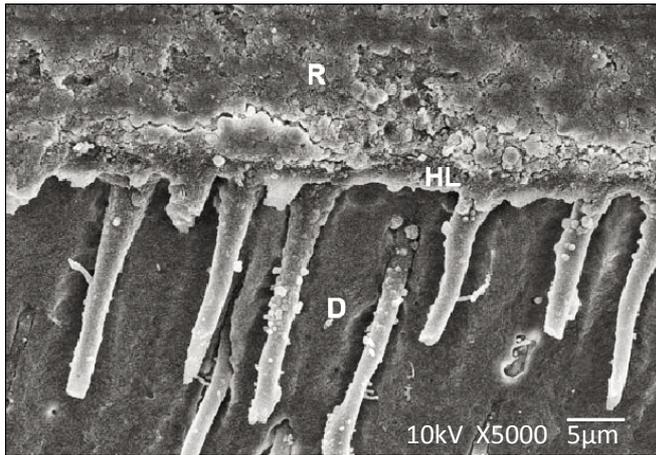


Abbildung 7: Grenzschicht Komposit - Dentin mit reinen Polymertags (Cho et al. 2010)  
R=Resin/Monomer, HL=Hybridlayer, D=Dentin

In Abb. 7 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzschicht zwischen Dentin (D) und Restaurationsmaterial (R) mit der dazwischen liegenden Hybridschicht (HL) zu sehen. Die Fortsätze sind Polymerfortsätze/ Polymertags des Adhäsivs, welche hier unter idealisierten Bedingungen ca. bis zu 10 µm in die Dentinkanälchen vorgedrungen sind.

Eine Verschmelzung von zwei Körpern gibt es bei der Adhäsion nicht. Bei der Adhäsion wird die Adhärenzfläche zunächst gereinigt und maximiert. Die Adhärenzflächenvergrößerung wird durch das Abtragen eventueller Auflagerungen und Fremdkörper und dem Anrauen dieser realisiert. Diese Fläche ist im zweiten Schritt optimal mit Haftvermittler zu benetzen, welche niedrigviskös sein sollten (Wenk 2014). Für ein optimales Ergebnis ist es entscheidend, dass die Adhärenzfläche gut benetzbar ist, um die zuvor beschriebene besondere Nähe zu gewährleisten. Werden diese Voraussetzungen erfüllt, kommt es zur mechanischen Adhäsion, welche sich auf geometrischen und rheologischen Effekten begründet. Im Zahnschmelz umschließt das Adhäsiv die Schmelzzotten ringförmigen (Abb. 6) (Kern und Eschbach 2008, Schoppe 2008). Im Dentin wird diese Haftkraft durch die Herstellung einer Hybridschicht als Biomaterial und Polymer bewirkt (Anchieta et al. 2011). Die Adhäsion ist im Gegensatz zu einer chemischen Bindung, von der man spricht, wenn ein Elektron von zwei Atomkernen gemeinsam genutzt wird, keine Verbindung gleicher Stabilität. Die chemische Bindung spielt bei der Adhäsion von Kompositen eine untergeordnete Rolle (Hartmann 2013).

#### 4.2.2 Workflow der adhäsiven Befestigung

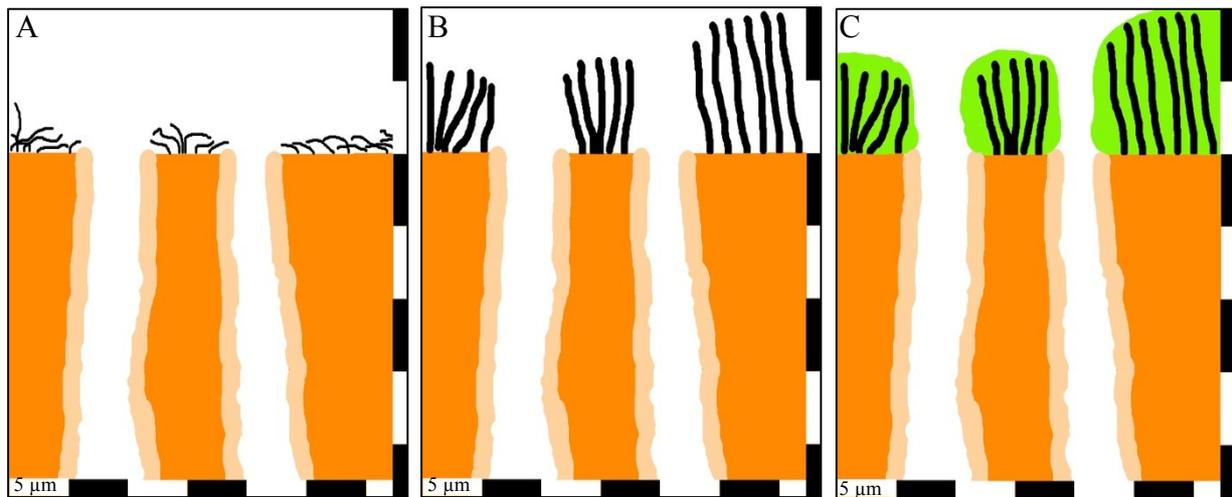


Abbildung 8: A-C zeigen zwei Dentinkanälchen schematisch reduziert im Querschnitt in verschiedenen Stadien der Adhäsivtechnik, Orange ist dabei Zahnhartsubstanz, Schwarz die Kollagenfasern. 8A freigelegtes Kollagengeflecht nach dem Präparieren. 8B aufgerichtetes Kollagengeflecht nach dem Ätzen. 8C Kollagengeflecht verbunden mit dem Primer in Grün.

Zunächst wird durch das Ätzen mit 35%iger bis 37%iger Phosphorsäure bezweckt, die Bohrschmierschicht („s.l.“) zu entfernen, zudem werden die Dentinkanälchen freigelegt. Darüber hinaus wird eine Steigerung der Benetzbarkeit der Oberfläche bewirkt (Schütte 2015, Øgaard und Fjeld 2010, Di Rocco 2018). Dies wird durch eine Oberflächenvergrößerung im Zahnschmelz und durch das Schaffen eines retentiven Ätzmusters, je nach Ätztyp, mit dem Ziel, im Zahnschmelz die Prismenzentren freizulegen (=Ätztyp I), die zwischenprismatische Substanz teilw. aufzulösen (=Ätztyp II) oder einen Mischtyp (=Ätztyp III) zwischen beiden Varianten, erreicht (Schütte 2015). Erst durch das Einhalten der Ätzzeiten von 30 s im Schmelz wird einer der drei retentiven Ätztypen erzeugt. Das Dentin ist 15 s lang zu ätzen, um das Hydroxylapatit - der feste Bestandteil des Dentin - aus dem Kollagengeflecht des Dentin-Gerüsts herauszulösen und die Kollagenfasern freizulegen. Nach dem Konditionieren/Ätzen ist die Säure gründlich von der Präparationsfläche mit Wasser abzuspülen und diese zu trocknen. In Abb. 8 wird exemplarisch der eben beschriebene Vorgang an zwei Dentinkanälchen im Querschnitt dargestellt. In Abb. 8A sind zusammengebrochene Kollagenfasern auf der präparierten Fläche zu erkennen. Hier spricht man vom freigelegten Kollagengeflecht. In Abb. 8B ist die Situation nach dem Konditionieren dargestellt, mit einem freigelegten und aufgerichteten Kollagengeflecht. In Abb. 8C hat sich nach dem Applizieren von einem Dentinadhäsiv/Primer eine Hybridschicht ausgebildet, welche eine Matrix bildet aus Primer/Dentinadhäsiv und Kollagengeflecht (Linck 1975).

Die Ätzzeiten sind genau zu beachten, da ein Überätzen zum Zusammenbrechen des Kollagengeflechtes führen kann (Abb. 8A), was für den folgenden Arbeitsschritt nachteilig ist. Eine ungenügende Freilegung des Kollagengeflechtes entsteht durch zu kurze Ätzzeiten. Die ungenügende Trocknung bewirkt, dass H<sub>2</sub>O-Tropfen das Kollagengeflecht verblocken, so dass ein angestrebtes Eindringen und Verbinden des Kollagengeflechtes mit dem folgenden Adhäsiv unmöglich werden. Daher ist auch gerade dieser Schritt sehr fehleranfällig (Di Rocco 2018).

Im nächsten Schritt wird ein Primer/Adhäsiv, zumeist ein Monomer/Methacrylat mit lichthärtenden Eigenschaften, auf die vorbehandelte Zahnhartsubstanz aufgetragen. Derzeitige Adhäsive enthalten hydrophile Monomere oder Monomergemische, die mit Lösungsmitteln versetzt sind, z.B. Alkohole oder Aceton, u.a. um die die Viskosität zu beeinflussen (Dunn 2003). Der Primer dringt in die offenen Dentinkanälchen und das vom Hydroxylapatit befreite und aufgerichtete Kollagengeflecht und dessen Intergallerien/Zwischenräume ein (Abb. 8C) (Gwinnett 1993). Durch das Aushärten verbindet sich das Monomer mit dem Kollagengeflecht zu einer festen Matrix (Gwinnett et al. 1996). Die lichthärtende Polymerverbindung wird ca. 15 s in das Dentin einmassiert, was auch als „wet bonding“ bezeichnet wird (Wang und Spencer 2003). Das Adhäsiv soll mikrobakteriell dicht aushärten (Pashley et al. 2007, Wang und Spencer 2003). Es entsteht eine Kollagen-Polymer-Verbundmatrix, die auch als „Hybridschicht“ bezeichnet wird (Wang und Spencer 2003). Die folgende Lichthärtung bewirkt die Vernetzung der Monomere zu einem Polymer, initiiert über Champerchinon. Die Schrumpfung bei Polymerisation ist dabei eine direkte Folge der voranschreitenden Vernetzung und der damit verbundenen Erstarrung des gebildeten Polymers (Shin et al. 2009). Nach dem Aushärten ist eine feste Hybridschicht aus Polymer und Dentin entstanden, diese soll die Retention des Aufbaus bewirken und eine mikrobakteriell dichte Grenzschicht gewährleisten (Cho et al. 2010). Im Schmelz soll eine adhäsive mikromechanische Anhaftung an den Schmelzzotten und -prismen realisiert werden (Abb. 6). Der weitere Aufbau kann anschließend mit zahnfarbenen Kompositen in Schichttechnik (Küstermann 2009) oder mit laborgefertigtem Zahnersatz erfolgen. Vorbehandlungszeiten und Einmassierzeiten zur optimalen Freilegung und Erzeugung eines dichten und stabilen Verbundes von Polymer und verbleibender Zahnhartsubstanz sind genau einzuhalten. Die Hitzeentwicklung beim Aushärten darf 42°C, insbesondere in Pulpennähe, nicht

überschreiten, da es sonst zu Pulpatraumata kommen kann. Daher ist zu intensives Aktivierungslicht zu vermeiden (Biedermann et al. 2017). Eine zu starke Schrumpfung beim Aushärten kann ein Abbrechen der Hybridschicht von der Restzahnschubstanz zur Folge haben (Ernst 2010). Eine ungenügende Schichtdicke der Kollagen-Verbundmatrix führt zu einer ungenügenden Anhaftung (Ernst 2010, Rzanny et al. 2012a, Rzanny et al. 2012b).

Im letzten Schritt wird die Zahnform mit zahnfarbenen lichthärtenden Kompositmaterial in dünnen Schichten aufgebaut oder ggf. der laborgefertigte Zahnersatz adhäsiv befestigt (Haller 2009). Nach Okklusionsprüfung und oberflächenversiegelnder und härtender Politur und Fluoridierung der Restzahnschubstanz ist die Restauration abgeschlossen (Fahl Jr. 2006, Preis 2011, Busch 2004, Hellwig et al. 1991, Jung 2001). Ein Vorteil dieser Technik ist, dass Brüche oder Substanzverluste innerhalb der Kompositversorgung des Zahnersatzes repariert werden können (Frankenberger 2007, Göstemeyer und Blunck 2017).

In der Gesamtschau der Adhäsivtechnik ergeben sich folgende Nachteile. Es ist eine absolute Trockenlegung erforderlich, um einen guten Verbund von Polymer und Restzahnschubstanz zu ermöglichen, was bei subgingivalen Kavitäten schwer zu erzielen ist. Fortschreitende Schrumpfung der Polymere bei Aushärtung kann durch das entstehende Mikroleakage insbesondere bei Inlays und großflächigen Kompositrestaurationen zu Adhäsionsverlust führen und/oder dadurch bedingtes Mikroleakage im Randbereich infiltrierende Bakterienkolonisierung ermöglichen. Dies bleibt weiterhin ein Problem, insbesondere in der Langzeitversorgung (Lowe 2011). Von direkten Kompositversorgungen bei ungenügender Restzahnschubstanz ist aufgrund der Bruchgefahr und einer problematischen Polymerisationsschrumpfung bei großflächigen Versorgungen abzuraten (Wolff et al. 2015), dies gilt auch für generalisierte Schmelzdefekte und Zahnfrakturen.

### 4.2.3 Schmelzhaftung

Der Zahnschmelz gilt als härtestes Zellprodukt mit einer Vickershärte von 300 - 400 HV beim Menschen (Gängler und Arnold 2005). Es besteht zu 98% aus anorganischem Material mit einem mindestens 90%igen Anteil von Kalziumphosphat (Dorozhkin und Epple 2002). Der Zahnschmelz wird von den Ameloblasten präeruptiv gebildet. Die entstehende Schmelzmatrix besteht überwiegend aus nicht kollagenem Bindegewebe. Im weiteren Zahnbildungsverlauf entstehen Apatitkristalle ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), welche hauptsächlich durch Kalzium mineralisieren. Ca. 100 Apatitkristalle bilden dabei ein Schmelzprisma, welches als Sekretionsfeld eines Ameloblasten anzusehen ist (Dorozhkin und Epple 2002). Die Verzahnung der Prismen untereinander erfolgt entweder nach dem „Schlüssellochtyp“ oder dem „Pferdehuftyp“ (Abb. 9) (Meckel et al. 1965, Fanghänel et al. 2003). Nach der Konditionierung



Abbildung 9: REM Aufnahme zeigt ein retentives Ätzmuster im Schmelz, mit deutlich erkennbaren Schmelzprismen (vergrößert r.o.) (Meckel et al. 1965)

des Schmelzes mit 35%iger Phosphorsäure für 30 s erfolgt die Anwendung eines Schmelzadhäsives. Diese Adhäsive sind niedrigviskose Acrylatgemische ohne Glasanteile oder sonstige Füllstoffe. Diese dringen sehr gut in das Ätzmuster ein und steigern nach Aushärtung die Mikroretention für den anschließend applizierten Aufbaukomposit (Wenk 2014). Durch eine Verzahnung mit der vorbereiteten

Schmelzoberfläche und den freigelegten Schmelzprismen wird eine Haftungssteigerung durch Mikroretention bewirkt (Heidemann 2001, Wenk 2014). Ob CNT oder GNF im Komposit diese Mikroretentionswirkung durch Verhaken zu steigern vermag, wird in der vorliegenden Arbeit untersucht, soll aber auf Untersuchungen im Dentin begrenzt werden.

### 4.2.4 Dentinhaftung

Das Dentin bildet den größten Anteil der Zahnhartsubstanz, bildet sich zeitlebens fortlaufend im Pulpenraum neu und lässt das Pulpenraum stetig schrumpfen (Tackmann 2003). Dentin besteht zu 28% aus organischem Material, z.B. Kollagenfasern, und zu 72% aus anorganischen Stoffen, wie etwa 67% Hydroxylapatit sowie Kalziumcarbonat, Magnesiumphosphat und Kalziumfluorid (Butler 1998, Wenk 2014). Das Dentin ist inhomogen und dessen Eigenschaften

variieren je nach Lokalisation. 1% des schmelznahen Dentins besteht aus flüssigkeitsgefüllten Tubuli. Dieser Anteil steigt auf 22% im Bereich des pulpennahen Dentins (Beutelspacher 2004, Hoggendorf et al. 2013). Im Lumen der Dentinkanälchen befinden sich jeweils die Cytoplasmafortsätze der Odontoblasten (Tackmann 2003). Prädentin wird an den Wänden der Pulpahöhle stetig neu gebildet. Zwischen den Dentintubuli befindet sich das intertubuläre Dentin mit einem hohen Anteil an kollagenen Fasern. Das peritubuläre Dentin ist hingegen durchschnittlich zu 9% stärker mineralisiert und daher härter als das intertubuläre Dentin (Säuberli 2012, Arnold 2011). Durch stetig voranschreitende Mineralisierung verengt sich das periphere Dentinkanallumen und die Odontoblastenfortsätze werden kontinuierlich in Richtung Pulpalumen zurückgedrängt, damit verbunden ist zudem eine Schrumpfung des Pulpencavum. Stark sklerosiertes – stark mineralisiertes Dentin, meist pulpenfernes Dentin, beeinflusst die Haftung negativ, da die stark mineralisierte Oberfläche nur geringfügig durch die Adhäsive penetriert werden kann, anders als bei einer weniger mineralisierten Dentinoberfläche (Pashley 1991). Durch eine optimale Konditionierung der sklerosierten Oberfläche kann die Monomerpenetration maximiert werden. Die Literatur formuliert folgende Anforderungen an ein ideales Dentinadhäsiv (Phillips und Ryge 1966, Beutelspacher 2004):

- hohe Haftfestigkeit zum Dentin sowohl unmittelbar nach dem Legen der Füllung als auch anhaltend,
- die Haftkraft am Dentin sollte der Haftung im Schmelz vergleichbar sein,
- Biokompatibilität,
- Minimierung von „Microleakage“, der Spaltbildungen an den Restaurationsrändern,
- Verhütung von Sekundärkaries und Randverfärbungen,
- einfacher Einsatz und minimale Sensitivität bei der Verarbeitung,
- gute Lagerungsfähigkeit,
- Kompatibilität mit einer großen Anzahl von Restaurationsmaterialien, z.B. Keramik, Gold etc.,
- kein Verlust der Haftkraft, wenn eine Anwendung auf feuchter Oberfläche erfolgt,
- kein allergisierendes Potential, sowohl gegenüber dem Patienten als auch dem Behandler.

Da sich Odontoblastenkerne im pulpennahen Eingang des Dentinkanals befinden, sollte deren gewebeaufbauende und mineralisierende Funktion nicht chemisch und/oder biologisch

gestört werden. Die Tätigkeit der Odontoblasten sollte lediglich räumlich behindert und nicht biochemisch eingestellt werden (Fischer 1953). Optimal wäre eine Stimulation der Odontoblastentätigkeit, so dass die Komposittags mit der sich verengenden Kanalwand einen unzertrennlichen Verbund bilden.

#### 4.2.5 Penetrationstiefe von Polymertags im Dentin

In den Abbildungen 7 sowie 10 - 12 sind reine Polymertags zu sehen, die unter optimalen Bedingungen erzeugt wurden (Cho et al. 2010). Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen die Penetrationstiefen der Polymertags eines Polymers ohne GNF. Es sind Eindringtiefen, wie bereits in Abb. 7, von bis zu ca. 10 µm zu erkennen.

In Abb. 10 sind optimal freigelegte Dentinkanälchen abgebildet (Cho et al. 2010). Zu sehen sind drei Polymertags, die in die freigelegten Dentinkanälchen hineinführen. Die Dentinkanälchen erscheinen dabei als trichterförmige Eingänge nach approximal geöffnet,

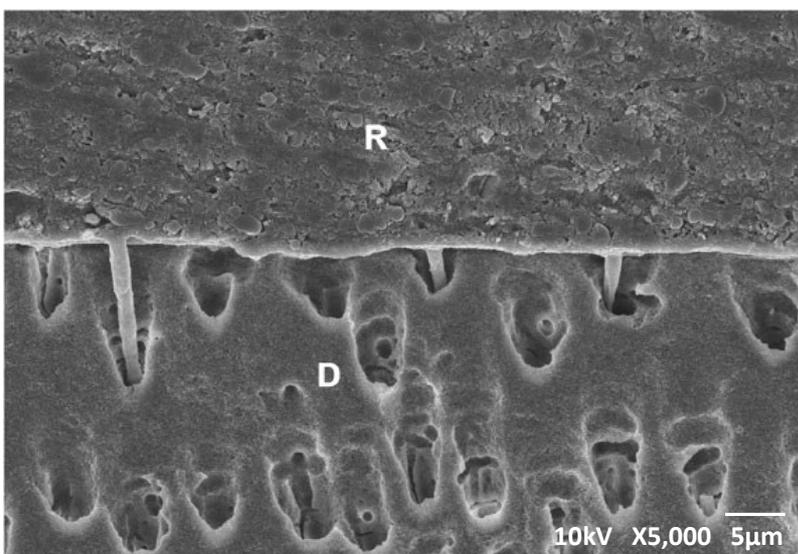


Abbildung 10: REM Aufnahmen Polymertags & Dentin, Ausschnitt von 0,02 mm R=Resin/Polymer/Adhäsiv, D=Dentin (Cho et al. 2010)

was durch ein schräges Anschneiden bedingt ist. Es sind zudem akzessorische laterale Nebenkanälchen zu erkennen, was für ein pulpennahes Dentin spricht. Die Tags berühren kaum die Wände, ursächlich ist hierfür die Schrumpfung des Monomers bei der Polymerisation.

Auch in Abb. 11 sind die Dentinkanälchen dargestellt (Cho et al. 2010). Hier ist es zu Feuchtigkeits- und/oder Luft-einlagerungen gekommen. Mit Pfeilen markiert wurden

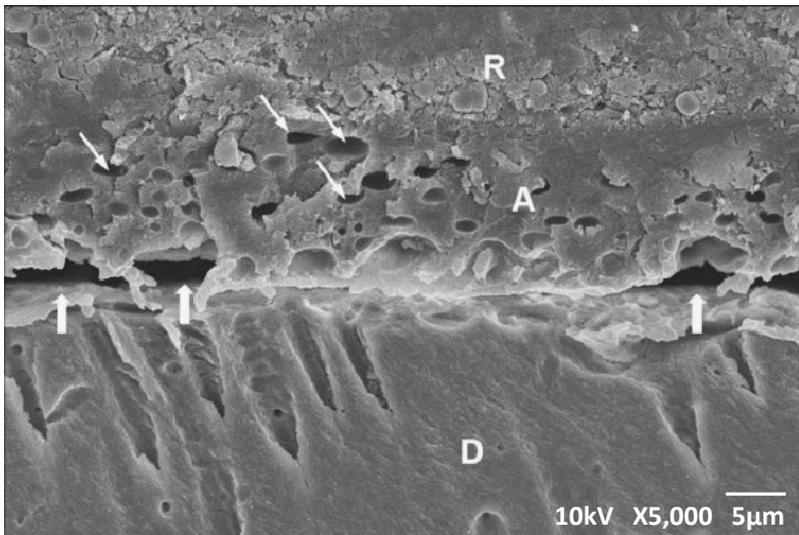


Abbildung 11: ungenügende Bindung und Mikroleakage, R=Resin/Komposit, A=Adhäsiv, D=Dentin, (Cho et al. 2010)

Hohlräume, ein sogenanntes Mikroleakage, zu verorten an der Grenzfläche. Weder wurde hier eine Hybridschicht erzeugt noch wurde ein adhäsiver Verbund hergestellt. Die Mikroporositäten (Abb. 11, Pfeile) führen zu einer ungenügenden Anhaftung des Adhäsivs, was die Einwanderung von Mikroorganismen begünstigt.

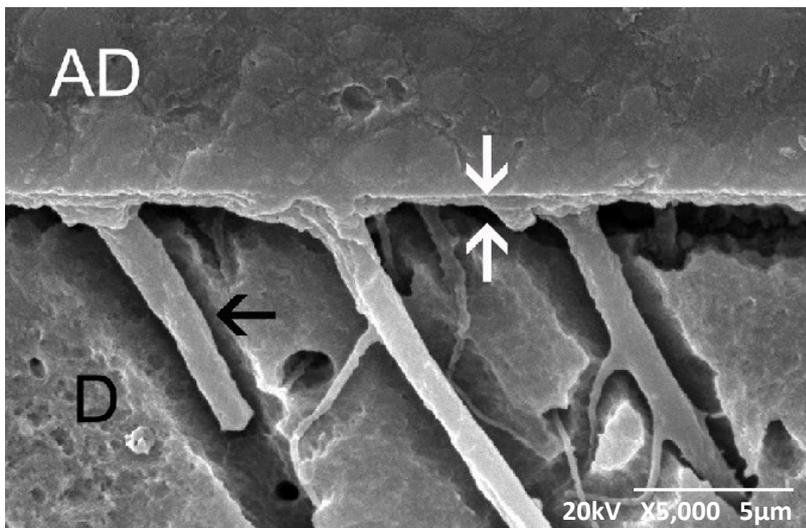


Abbildung 12: geschrumpfte Polymertags im Dentinkanal, (Pomacondor-Hernandez et al. 2013)

In Abb. 12 ist ein Ausschnitt von ca. 25 μm der Adhäsivfläche im Querschnitt mit stark vergrößerten reinen Polymertags im Dentin dargestellt (Pomacondor-Hernandez et al. 2013). Deutlich zu erkennen ist, dass die Tags aufgrund der Polymerisationsschrumpfung fast keinen Wandkontakt

haben. Auffällig ist auch das Entstehen von Tag-Armen in den Dentin-Seitenkanälen. Unter der Annahme, dass sich sehr kurze GNF (0,1 - 2 μm) mit der Kanalwand verhaken, könnte zum einen ein verbesserter Wandkontakt der Tags erzeugt werden. Zum anderen könnte sich durch die Verwendung von GNF als Tag-Kern, der Wandkontakt erhöht und die gesamte Befestigung stabilisiert werden. Das Abbrechen der Polymertags (Abb. 12, Tag mit schwarzem Pfeil) könnte außerdem unter Verwendung von GNF-Tagkernen verringert werden.

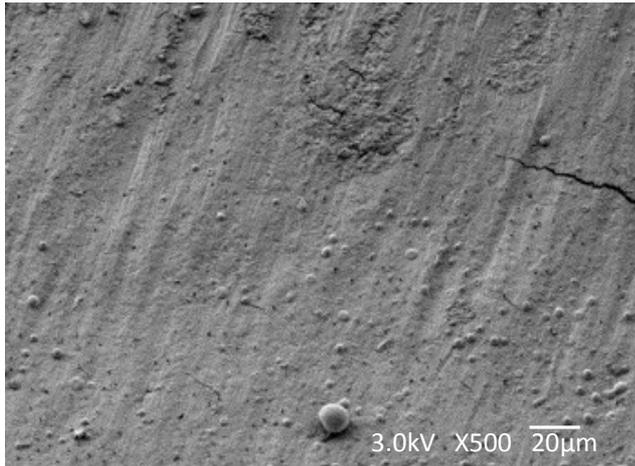


Abbildung 13: REM der Dentinoberfläche mit Schmierschicht (Violich und Chandler 2010)

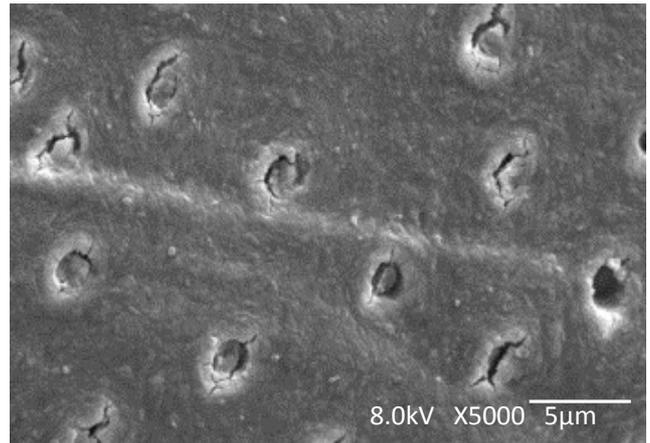


Abbildung 14: REM der Dentinkanälchen teilw. freigelegt (Violich und Chandler 2010)

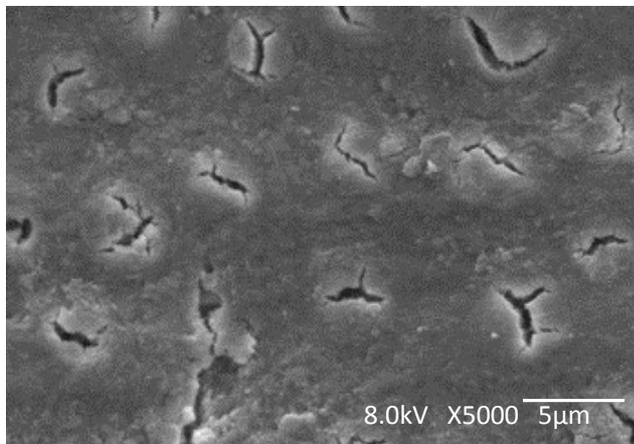


Abbildung 15: REM der Riss-Formen über den Dentintubuli (Violich und Chandler 2010)

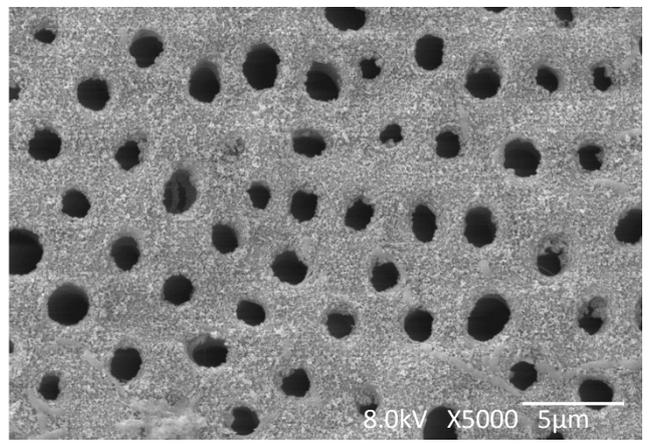


Abbildung 16: REM von optimal freigelegten Dentintubuli (Wenk 2014)

Um die Dentinkanälchen optimal freizulegen und eine Tagbildung überhaupt zu ermöglichen, ist die Oberfläche von der Bohrschmierschicht zunächst zu befreien und als aufnehmende Fläche vorzubereiten (Abb. 13 - 16). Die Abbildungen zeigen REM Aufnahmen einer Dentinoberfläche nach dem Bearbeiten mit diamantierten rotierenden Instrumenten und Anwendung der SÄT (Violich und Chandler 2010).

Abb. 13 zeigt das Dentin, bedeckt mit einer typischen amorphen Schmierschicht mit körnigem Aussehen und Rückständen, nach dem Präparieren mit rotierenden, diamantierten Instrumenten. Gut zu erkennen sind noch die vertikal verlaufenden Schleifspuren vom rotierenden Instrument (Violich und Chandler 2010).

In Abb. 14 ist eine REM Aufnahme der verschmierten Oberfläche des Dentins zu sehen, nach dem Abspülen der Oberfläche mit Wasser und noch vor dem Ätzen der Oberfläche (Violich und Chandler 2010). Die Riss-Formen sind Artefakte, die bei der Präparatherstellung entstanden sind und über den Dentintubuli liegen, so der Verfasser (Violich und Chandler 2010). Zu sehen ist, ungeachtet der Artefakte, eine ungenügende Freilegung der Dentinkanälchen.

Auch in Abb. 15 ist eine REM Aufnahme der Dentinoberfläche zu sehen, die Tubuli erscheinen kollabiert. Die Oberfläche wurde 60 s lang mit *Tubulicid Blue Label* von *Dental Therapeutics AB*, Nacka, Schweden behandelt, was zu einem Zusammenbruch des Kollagengeflechtes und damit zu verblockten Kanaleingängen führte.

In Abb. 16 sieht man eine REM Aufnahme von optimal freigelegten Dentintubuli durch 15 s langes Ätzen mit 35%iger Phosphorsäure (Wenk 2014). Die SÄT-Behandlung von 15 s mit 35%iger Phosphorsäure führte zu einer optimalen Freilegung der Dentinkanälchen ohne Verblockung der Kanaleingänge.

Bei einer angestrebten adhäsiven Befestigung des Zahnersatzes ist es daher erforderlich, eine absolute Trockenlegung zu gewährleisten, um die zuvor beschriebene Anhaftungsnähe im Nanometerbereich ermöglichen zu können. Eine Hydratschicht würde die adhäsive Anbindung an die aufnehmende Fläche verhindern. Die Verbundmatrix sollte in der Dentinschicht aus dem Kollagengeflecht der Zahnhartsubstanz und den Polymertags durch das einzubringende Polymer im Rahmen der finalen Aushärtung entstehen. Die absolute Trockenlegung wird regelmäßig durch das Anlegen eines Kofferdams erreicht (Ott et al. 2003, Feierabend et al. 2011). Das Einfließen und die Aspiration von Speichel, Blut und sonstigen Flüssigkeiten oder Kleinteilen wird damit verhindert (Wolcott und Goodman 1965, Winkler 1991, Wert 2010, Beuchat et al. 1999, Leeden 2004). Eine gute Abtrocknung der Adhäsivfläche vor Adhäsiv Applikation ist daher für eine mikroleakagefreie Hybridschicht und auch für die Ausbildung von Tags entscheidend.

### 4.3 CNT- oder GNF-Adhäsiv

Bislang sind mit Graphen versetzte Mono- und Polymere lediglich in Forschungsprojekten eingesetzt worden (Edelmann und Albrecht 2017). Dies liegt daran, dass die handelsüblichen Graphen-Typen keinem idealen Graphen entsprechen, da sie eine mehrschichtige und somit graphitartige Struktur aufweisen. Die geringen Bindungskräfte zwischen den einzelnen Graphenschichten sind derzeit die Problematik der industriellen Graphenmaterialfertigung, da sie eine Schwachstelle im Bauteil darstellen (Edelmann und Albrecht 2017). Die elektrischen und thermischen Eigenschaften der graphenbasierten Verbindungen bleiben bislang weit unter den Erwartungen (Edelmann und Albrecht 2017). Ob sich ein CNT-Komposit zur Verwendung in der adhäsiven Restaurationstechnik eignet, ist eine Frage dieser Arbeit.

#### 4.3.1 Konzept des Nanofaser-Komposit

Insbesondere mehrwandige Graphennanotubes (MWCNT) wurden bereits zuvor in Polymere eingemischt, um deren Eigenschaften zu ergründen (Kim 2007). Nanofasern wurden in dieser Arbeit in zwei verschiedenen dünnfließenden Monomeren/Adhäsiven dispergiert. Diese Arbeit soll erforschen, ob diese modifizierten Adhäsive in die Dentinkanälchen einfließen können. Durch die Polymerisationsschrumpfung sollen sich die homogen verteilten CNT oder GNF in den Dentinkanälchen mit der Dentinkanalwand verhaken (Abb. 17C). Die angestrebte

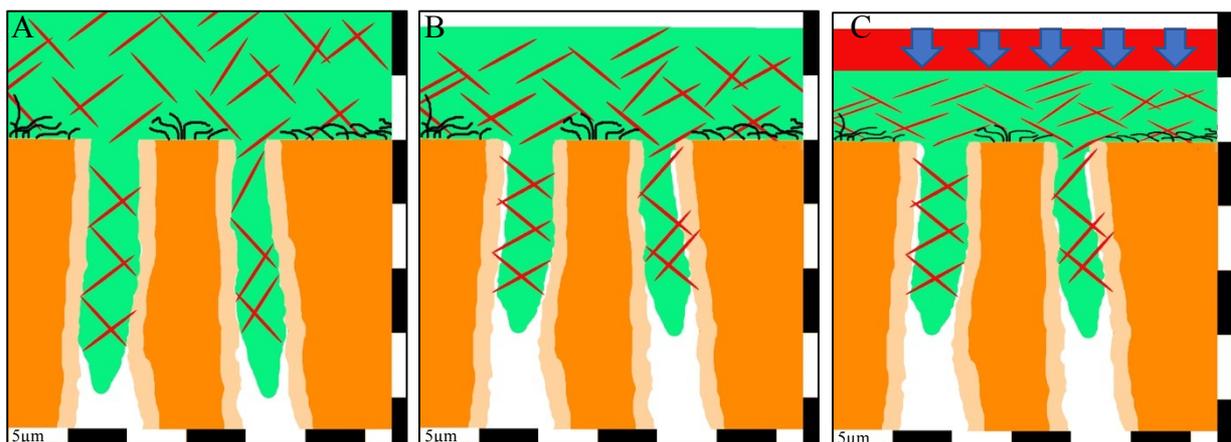


Abbildung 17 A-C: 2x Dentinkanälchen im Querschnitt und appl. GNF-/CNT-Komposit. Orange: ist das mäßig mineralisierte intertubuläre Dentin, Hellorange: das stark mineralisierte peritubuläre Dentin. Grün: ist Komposit mit roten Nanofasern/-tubes.

Abb. 17A: Ausbilden von Polymertags schematisch dargestellt, die nach dem Applizieren im Dentin entstehen. In Abb. 17B zu 17C ist die weiter fortlaufende Schrumpfung (Pfeile) des Komposit dargestellt. Die Komposit-Tags in den Tubuli erfahren dabei kaum eine weitere Schrumpfung, da die verhakten Nanofasern/-tubes in den Dentinkanälchen dies verhindern.

Verankerung und Befestigung des GNF-Adhäsiv lässt sich im Einzelnen wie folgt zusammenfassen.

In Abb. 17A sind zwei Dentinkanälchen mit appliziertem CNT- oder GNF-Adhäsivkomposit und den ausgebildeten Tags im Dentinkanal abgebildet. In Abb. 17B sind nach Polymerisationsschrumpfung die enthaltenen CNT oder GNF mit der Kanalwand verhakt. Schließlich ist in Abb. 17C die finale Aushärtung und damit die fast vollständig abgeschlossene Schrumpfung (Abb. 17C blaue Pfeile) dargestellt. Die verkeilten CNT/GNF und deren Polymertags sind mit der Kanalwand fest verhakt und die Zahnfüllung mikrobakteriell dicht verschlossen. Die Nanofasern oder -Tubes unterliegen dabei keiner Polymerisationsschrumpfung wie das Monomer. Die Polymerisationsschrumpfung und das damit verbundene Verhaken der sich zurückziehenden CNT- oder GNF-Spikes der Tags mit der stark mineralisierten und festen Kanalwand erzeugen die angestrebte verstärkte Adhäsion. Die schematischen Darstellungen beschränken sich dabei auf Nanofasern in einheitlicher Länge von 5 µm. Ob sich verhakende Polymertags bilden, wie in Abb. 17C dargestellt, wird sich im Rahmen dieser Arbeit zeigen.

#### 4.3.2 Penetrationstiefe der Polymertags

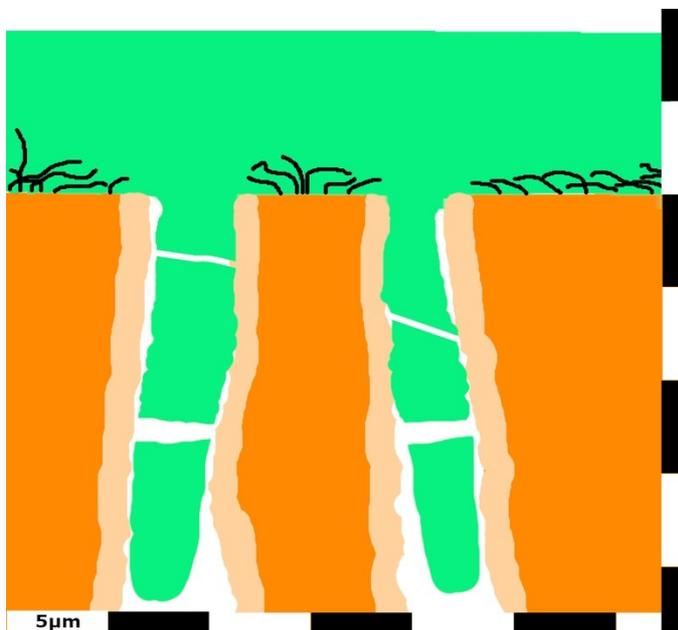


Abbildung 18: 2x Dentinkanälchen im Querschnitt und Polymer. Orange: ist das mäßig mineralisierte intertubuläre Dentin, Hellorange: das stark mineralisierte peritubuläre Dentin, Grün: Polymertags abgebrochen durch Belastung

Die Rolle der Penetrationstiefe für die Haftwirkung ist umstritten. Es wurden retentionsrelevante Penetrationstiefen bei dem Adhäsiv *Futurabond* von ca. 5 µm in vorherigen Arbeiten festgestellt (Esian et al. 2014). Welchen Anteil an der Haftkraft die Tag-Penetrationstiefe dabei hatte, blieb undefiniert. Es herrscht bereits Streit darüber, wie tief ein Polymertag regelmäßig in einen Dentinkanal eindringt und dort stabil verbleibt. So wurde einerseits öffentlich, dass unter optimalen Bedingungen reine Polymertagtiefen von über 100 µm

erzeugt werden konnten (Lee et al. 2007, Lohbauer et al. 2008). Diese Ergebnisse wurden andererseits kritisch diskutiert, da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass man anstelle von Polymertags, weiche und teilweise polymerisierte Lamina Limitans elektronenmikroskopisch betrachtet hatte. Das Vertrauen in die SEM-Morphologie hat daher zu großer Verwirrung über die Eindringtiefen von Polymer-Tags geführt (Giachetti et al. 2004, Bitter et al. 2009). Grundsätzlich ist eine von Polymertags ausgehende Retentionskraft nur innerhalb der ersten 5 - 10  $\mu\text{m}$  der Tagpenetration wirksam. Durch starke Scherkräfte brechen die reinen Polymertags spätestens bei den ersten Belastungen in tieferen Schichten weg (Abb. 18) (Bitter et al. 2009). Es besteht Einigkeit in der Literatur, dass sich eine Haftkraft am Dentin primär über die Hybridschicht einstellt - und nur untergeordnet über die Ausbildung von Polymertags in den Dentinkanälchen (Lee et al. 2007, Anchieta et al. 2011, Lohbauer et al. 2008, Shinchi et al. 2000).

#### 4.3.3 GNF-Kern-Tags

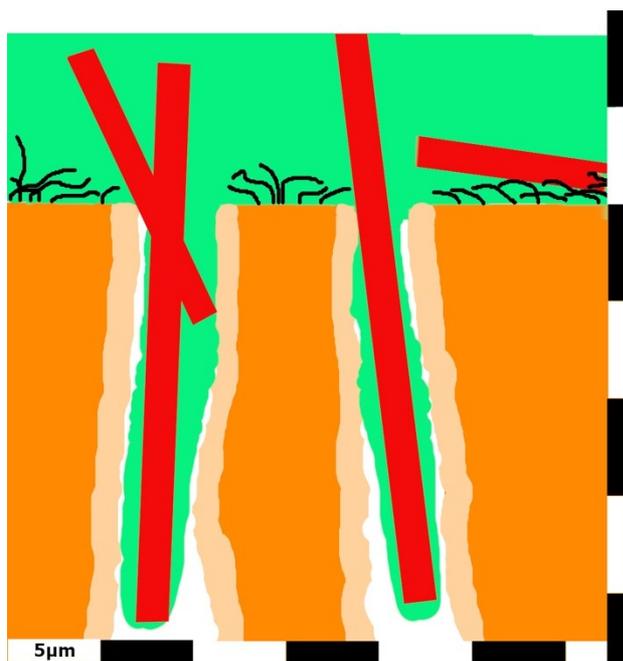
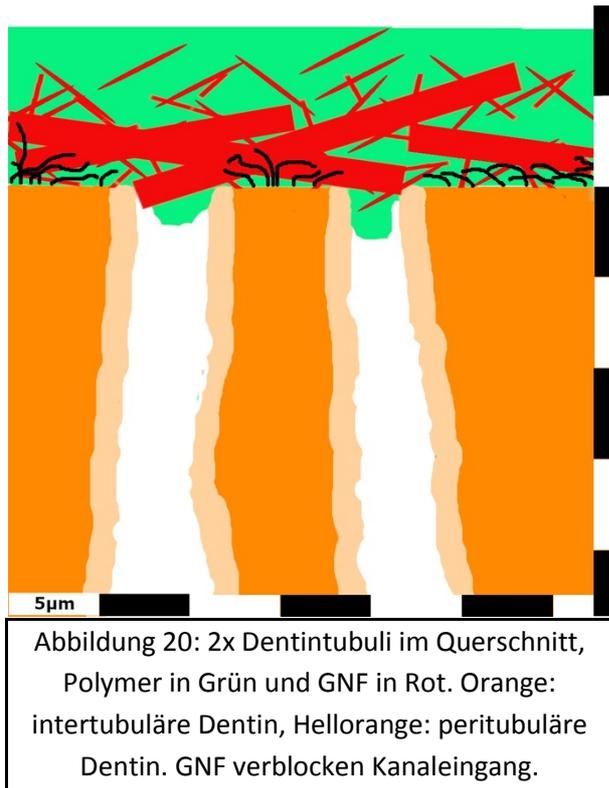


Abbildung 19: 2x Dentintubuli im Querschnitt, Polymer in Grün und GNF in Rot. Orange: intertubuläre Dentin, Hellorange: peritubuläre Dentin. GNF ummantelt mit Polymer.

GNF versetzte Monomere könnten sich auf die Penetrationstiefen der Tags stabilisierend auswirken. GNF mit Längen  $> 10 \mu\text{m}$  - aber im Durchmesser (0,1 - 2  $\mu\text{m}$ ) schmal genug, um einen Dentinkanal zu penetrieren, könnten bewirken, dass sich eine mechanische Stabilisierung der Tags einstellt (Abb. 19). GNF  $> 10 \mu\text{m}$  sollten als stabilisierende Polymertagkerne tief in die Dentinkanäle vordringen können. Der Abbruch von Polymertags durch die einwirkenden Kräfte könnte verhindert werden. Durch die GNF-Kerne in den Tags sind nicht nur hohe Penetrationstiefen zu erwarten, sondern auch Polymertags, die

sich bedingt durch die Polymerisationsschrumpfung fest im Dentin verhaken. Die GNF sollten zudem die lichtinitiierte Polymerisation durch ihre Lichtleiteigenschaften positiv beeinflussen (Vieira et al. 2021). Die stabile und adhäsive Befestigung mit einem CNT-/GNF-Adhäsiv wird primär nicht über eine Hybridschicht hergestellt werden. Die Haftkraft soll hauptsächlich

durch die Penetrationstiefe der sich ausbildenden Tags in dem Dentin entstehen. Polymertags mit inhärenten verhakenden CNT oder GNF sollten die Retentionskraft darüber hinaus steigern. Bei der Polymerisationsschrumpfung sollen sich CNT oder GNF nur noch intensiver mit der Kanalwand verhaken. Das Risiko des Abbrechens der Hybridschicht oder gar der gesamten adhäsiven Restauration von der Restzahnschubstanz sollte sich minimieren.



Durch die Verwendung von GNF > 10 µm ist die zuvor beschriebene Penetration eine Folge des Einmassierens des GNF-Adhäsiv in das Dentin. Sollten die GNF nicht unbeeinflusst in die Kanälchen einfließen können, so kann ein Dentinkanal, wie in Abb. 20 dargestellt, für das Einfließen jedweden Monomers u.U. verblocken. Die Bildung von Tags würde verhindert werden. Dieser Effekt ist insbesondere dann zu erwarten, wenn eine lokale Konzentrationsverschiebung aufgrund von Sedimentation beim pooling und/oder Clusterbildung im Adhäsiv von den CNT/GNF erfolgt. Dies ist zu vermeiden.

#### 4.3.4 Schrumpfung

Wie sich die Polymerisationsschrumpfung unter Anwesenheit von CNT oder GNF bei der Aushärtung in einem Adhäsiv verhält, ist zu untersuchen. Da sich ein CNT-/GNF-Adhäsiv bei der Aushärtung und der damit verbundenen Schrumpfung zu den mechanisch anhaftenden Tags hinzieht, wird ein fester Verbund mit der Zahnschubstanz erwartet. Der Randschluss an den Grenzflächen sollte sich spaltfrei einstellen. Mögliche Luft- oder Flüssigkeits-ein-/auf-lagerungen könnten zudem durch die zunehmende Anhaftungsspannung des Adhäsiv, bedingt durch verhakende GNF/CNT und der eintretenden Polymerisationsschrumpfung, nach außen verdrängt werden. Idealerweise entsteht eine zeitlebens mikrobakteriell dichte Grenzschicht und dichter Randschluss. Bei einer Clusterbildung der GNF kann es im Negativextremfall zur Bildung von Mikroleakage bis hin zum Aufbrechen der Verbundmatrix kommen.

## **5 ZIELE DER ARBEIT**

### **5.1 GNF-/CNT-Komposit**

In der bisherigen Entwicklung von zahnärztlichen Adhäsiven und Kompositen wird versucht, deren Polymerisationsschrumpfung über Mikro- und Makrofüllstoffe zu minimieren (Lowe 2011). In dieser Arbeit soll durch das Einmischen von CNT oder GNF in ein Adhäsiv die Aushärtungsschrumpfung genutzt werden, um die im Adhäsiv befindlichen CNT oder GNF mit der Dentinkanalwand verhaken zu lassen und die Retention auch durch stabile multidirektionale GNF-Tags im Dentin zu steigern. Die CNT und GNF müssen dafür zuvor clusterfrei und homogen im Adhäsiv dispergiert werden. Der geschaffene, mit CNT oder GNF versetzte Werkstoff, soll nach Aushärtung per Rasterelektronenmikroskop auf Homogenität der Beimischung, Mikroleakage und Penetrationstiefe in die Dentinkanälchen überprüft werden.

### **5.2 Thesen**

In dieser Arbeit sollen folgende Thesen überprüft werden:

1. GNF können in einer Länge von 1 - 50  $\mu\text{m}$  hergestellt werden.
2. CNT oder GNF können einem zahnärztlichen Adhäsiv clusterfrei beigemischt werden.
3. Die Verwendung von GNF  $> 10 \mu\text{m}$  in einem Adhäsiv wird die Ausbildung von stabilen Tags begünstigen.
4. Ein mit CNT oder GNF versetztes zahnärztliches Adhäsiv wird sich bei der Aushärtung mit der Oberfläche mithilfe der CNT oder GNF mechanisch verhaken und so eine widerstandsfähige Verbindung schaffen.

## **6 METHODIK**

### **6.1 Wahl der Methodik**

#### **6.1.1 Clusterbildung**

Die Verbindung von Polymer und polydirektionalen, homogen dispergierten Füllstoffen aus CNT oder GNF kann sich als schwierig erweisen. Ein großes Problem ist die Clusterbildung, darunter versteht man die räumliche Zusammenballung, insbesondere von Kleinstteilchen, bei der Vermischung. Nanopartikel weisen in organischen Substanzen eine hohe Grenzflächenenergie auf und neigen somit zur Agglomeration (Wolk et al. 2018). Herausforderung ist nunmehr, die CNT und GNF, trotz deren Bestreben zur Agglomeration, in eine stabile und homogene Dispersion zu überführen. Um die Agglomeration zu unterbinden und eine Verträglichkeit zur Polymermatrix zu realisieren, können die Nanopartikel mit funktionellen Gruppen modifiziert werden. Das Problem der Clusterbildung bei Graphen in Dispersion fiel bereits Zhang und dessen Team auf (Zhang et al. 2008). Sein Team nutzte eine Siliziumoxidschicht, um diesem Problem entgegenzuwirken. Neben der Verträglichkeit zur Matrix stellt das Dispergieren des Füllstoffs in die polymere Matrix eine essenzielle Voraussetzung für die Herstellung von Nanokompositen dar. Erst durch eine optimale Dispersion können die herausragenden verstärkenden Eigenschaften der Nanopartikel abgerufen werden. Gut erforschte Herstellungsverfahren, mit denen hervorragende Dispersionsergebnisse erzielt werden, sind das Schmelzblenden, Lösungsblenden und die in-situ Polymerisation (Wolk et al. 2018).

#### **6.1.2 Dispersion von CNT/GNF**

Die „Schmelzcompoundierung“ ist die meist genutzte Methode der Vermischung, bei der Füllstoff und Polymer bei geeigneten Temperaturen mit Hilfe eines thermostabilen Werkzeuges untergerührt werden (Wong et al. 2006, Gedler et al. 2016). U.a. wurden für CNT-Komposit-Verbindungen optimale Ergebnisse erzielt, insbesondere unter Verwendung eines Vakuum-Heißpress-Verfahrens (Liang et al. 2013). Im Lösungsblend-Verfahren wird das Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und der Füllstoff in die resultierende Lösung dispergiert. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt. Der Nachteil des Verfahrens ist ein hoher Lösemittelverbrauch (Alsharaeh et al. 2014, Stankovich et al. 2006). Der Vorteil ist die energiearme und einfache Anwendung des Verfahrens. Für die ersten

Versuche zum Dispersionsverhalten soll diese Methode zur Dispersion der CNT oder GNF mit den Adhäsiven angewendet werden.

### **6.1.3 GNF-Oberflächenmodifikation**

Füllstoffe wie Glas werden zur chemischen Verbindung mit einem Polymer regelmäßig silanisiert (Köppen 2011). Die Silanisierung ist ein chemisches Verfahren u.A. zur Oberflächenbehandlung von Glas. Durch die Silanisierung, der Anbindung einer Silanverbindung an eine Oberfläche der Makro- und Mikrofüllstoffe, wird ein Haftgrund aufgebaut, auch Verbundphase genannt. Dies ermöglicht eine Verbindung der organischen Matrix mit den anorganischen Füllstoffen (Städtler 2005, Wenk 2014). Die Haftkraft zwischen Glas und Polymeren wird dadurch positiv beeinflusst (Köppen 2011). Bei der Silanisierung wird durch eine Kondensationsreaktion von funktionellen Gruppen der Silanverbindung dieses an Hydroxylgruppen des Glases angebonden. Es wird durch die Silangruppe ein polymerisierbarer organischer Rest mit dem Glas chemisch verbunden. Dieses Verfahren soll zunächst keine Berücksichtigung in den Experimenten finden, da eine feste Verbindung der GNF zum Polymer durch die zu erwartende Polymerisationsschrumpfung das Mikroleakage womöglich begünstigen würde.

### **6.1.4 CNT-Oberflächenmodifikation**

Die Polymerisation in Gegenwart eines Füllstoffes setzt voraus, dass die verwendeten Monomere in die sich bildenden Intergallerien des Füllstoffes eindringen können. MWCNT wurden in bisherigen Versuchen zur Oberflächenkonditionierung silanisiert (Vallittu 1999), aus vorgenannten Gründen wurde in diesen Experimenten darauf verzichtet. Für eine ausreichend feste Anbindung an ein Polymer wurde im Experiment reduziertes Graphenoxid genutzt. Durch die COOH-Gruppen des Graphenoxids können die Polymerketten kovalent an die Partikeloberfläche gebunden werden (Alsharaeh et al. 2014, Stankovich et al. 2006, Yasmin et al. 2006). Potentielle biomedizinische Anwendungen von Graphenoxid, z. B. als Träger von Biomolekülen oder Biosensoren, werden durch die Zytotoxizität und Mutagenität dieses Materials eingeschränkt (Pieper et al. 2016). In der Herstellung von Graphen-Nano-Kompositen wurde zuvor als Matrixpolymer ein Epoxid-Amin gewählt (Wolk et al. 2018). Dabei wurde bereits mit reduziertem Graphenoxid gearbeitet. Durch eine Kombination aus einem Meltblending und einer in situ Polymerisation konnte eine homogene Matrix erzeugt werden (Tien et al. 2011, Wolk et al. 2018), welche auch in diesen Experimenten erzeugt werden soll.

## 6.2 Materialien

Zum Einsatz kamen neben den Rinderzähnen zur Probenherstellung folgende Materialien:

Material	Name	Hersteller	Inhalt	Charge
MWCNT	MWCNT CP-0086-SG	<i>IoLiTec Nanomaterials GmbH, Heilbronn, Deutschland</i>	MWCNT (reduziertes Graphenoxid) Länge: ca.1,5 µm Umfang: 10 nm Inhalt p.E.: 200 g	308068-56-6
GNF	GNF	<i>Firma Lauscha Fiber International GmbH, Lauscha, Deutschland</i>	GNF: Siliciumoxid, Kalziumoxid, Natriumoxid, Magnesiumoxid und Aluminiumoxid zudem Oxide von Zink, Barium, Bor und Fluorid Länge: undefiniert Umfang: 0,2 - 2,0 µm Inhalt p.E.: 20 g	B-00-F(A)
Adhäsiv (U)	<i>Universal Bond (Light- Cured)</i>	<i>Firma DE Healthcare Produkts, CB Healthcare Ltd., Northampton, UK</i>	BIS-GMA, Triethylenglykoldimethacrylat, Aceton, Campherchinon Natriumfluorid Inhalt p.E.: 5 ml	H023532K H022639E
Adhäsiv (F)	<i>Futurabond M</i>	<i>Firma Voco GmbH, Cuxhaven, Deutschland</i>	UDMA, HEMA, Campherchinon und Butylhydroxytoluol und organische Säuren Inhalt p.E.: 5 ml	2047486 2047436 2047486
Ätzelgel	<i>Vococid</i>	<i>Firma Voco GmbH, Cuxhaven, Deutschland</i>	35%iges Phosphorsäuregel 5ml	1929290 2047156
Aceton	Aceton	Aceton Labormaterial	Hochrein Nach Bedarf	-
Salzsäure	HCL 30%ig	HCL 30%ig Labormaterial	Hochrein Nach Bedarf	-
Aufbau- Komposit	Thermo- viskoser Bulk-Fill Composite	<i>Firma Voco GmbH, Cuxhaven, Deutschland</i>	Matrix: Bis-EMA, aliphatische Dimethacrylate Füllkörper: Ba-Aluminiumsilikat, YbF3, Kieselsäure Caps 16 × 0,25 g A2	-

Tabelle 1: Materialien

### 6.3 Herstellung von GNF in 1 - 50 $\mu\text{m}$ Länge

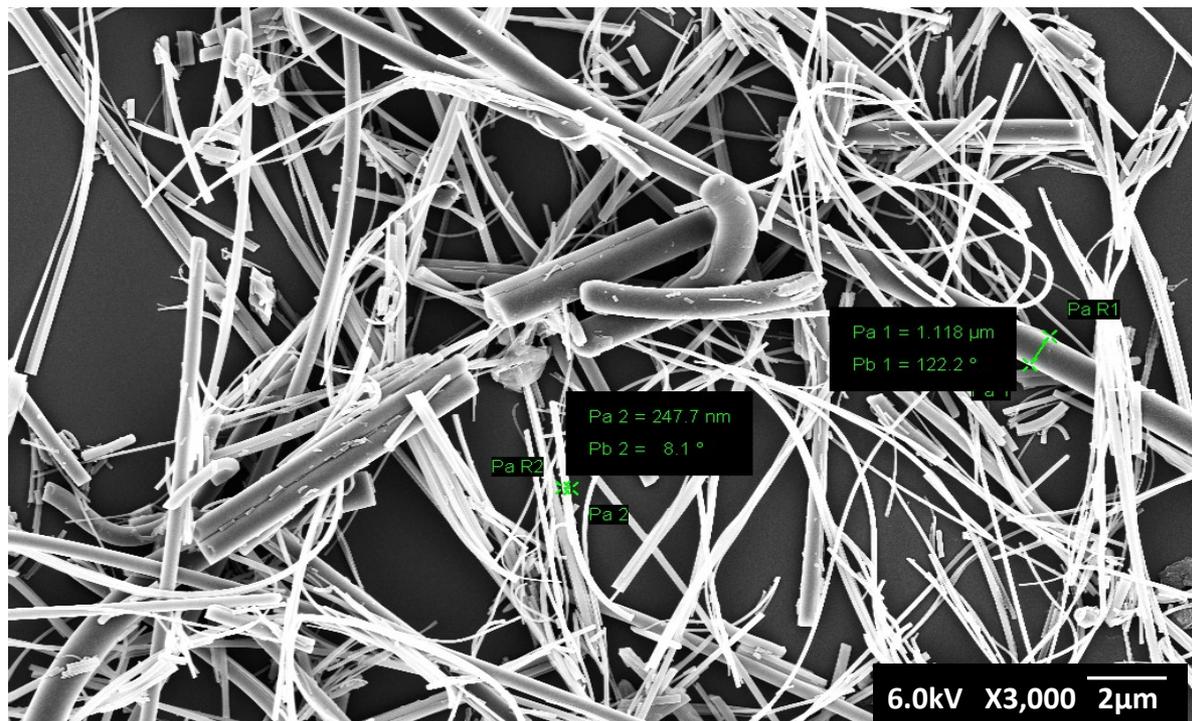


Abbildung 21: GNF grob gekürzt, Durchmesser elektronisch vermessen

Es wurden GNF mit einem Durchmesser von 0,2 - 2,0  $\mu\text{m}$  verwendet. Glasfasern von undefinierter Länge, die als Faserteppich abgelegt, gewickelt und gepresst verschickt werden, konnten von der Firma *Lauscha Fiber International GmbH*, Lauscha, Deutschland, erworben werden. Zur Überprüfung der Durchmesser wurden die GNF elektronisch vermessen (Abb. 21). Die Faserdurchmesser lagen im Zielbereich von 0,2 - 2,0  $\mu\text{m}$ . Die Glasschmelze setzte sich bei dem verwendeten Glas aus Siliciumoxid ( $\text{SiO}_2$ ), Kalziumoxid ( $\text{CaO}$ ), Natriumoxid ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) und Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zusammen und beinhaltet neben diesen üblichen Bestandteilen von Gläsern Oxide von Zink, Barium, Bor und Fluorid. Die Fasern sind nicht geschlichtet (zusätzliche Oberflächenglättung) oder silanisiert. Um die GNF auf Mikrometerbereich zu kürzen, wurden die Proben in den Laboren des *Jena Center of Soft Matter*, Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, unter Laborabzugshauben mit DIN EN 14175 unter Laborbedingungen bearbeitet. Für die Versuche wurden Fasern mit Längen von 1 - 50  $\mu\text{m}$  hergestellt. Um die Glasfasern zu kürzen, wurde eine definierte Menge Glaswolle (2 g) mit einer Schere in max. 5 mm lange Stücke geschnitten und anschließend in Aceton dispergiert. Das Abwiegen erfolgte, aufgrund der kleinen Mengen, mit einer luftgeschützten Präzisionswaage. Dieses Gemisch wurde in einem Mörser 20 min mit einem Stößel zermahlen und weiter mit Aceton dispergiert. Der klare Überstand wurde mit

einer Einwegpipette abpipettiert, in ein Becherglas mit Messskala gegeben und mittels Rührfisch und Wärmeplatte auf die gewünschte Nanofaserkonzentration eingedampft. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis 2 g GNF dispergiert waren. Der Acetonanteil der Dispersion wurde dabei mit einem Magnetrührstab zwischen 100 - 200 U/min bei ca. 75°C verdampft. Durch Abwiegen der Flüssigkeiten ohne und mit GNF wurden Gewichtsverhältnisse von u.a. 1:10, GNF zu Aceton, erzielt. Um acetonfreie GNF von 1 - 50 µm zu erhalten, konnte dieses anschließend vollständig verdampft werden.

#### **6.4 Schmelzblenden von CNT und GNF**

Für die Versuche wurden zum einen das Adhäsiv *Universal Bond* der Firma *DE Healthcare Produkts, CB Healthcare Ltd.*, Northhampton, UK und zum anderen das Adhäsiv *Futurabond* der Firma *VOCO GmbH*, Cuxhaven, Deutschland, verwendet. Beides sind zahnärztliche Adhäsive der Gruppe „non etch, non rinse“ (nicht ätzend und nicht selbst spülend). Beide Adhäsive sind lighthärtende hydrophile Monomere mit den Inhaltsstoffen: 2-Hydroxyethylmethacrylat, Aceton und Natriumfluorid. Beide Adhäsive enthalten den Photoinitiator Champerchinon. Unter UV-Licht in einer Wellenlänge von ca. 440 - 480 nm initiiert dieser die Polymerisation. Die ersten Dispersionsversuche erfolgten mittels des Schmelzblendens. Dafür wurden die CNT und GNF jeweils in das Adhäsiv in einem abgedunkelten Raum in Pulverform mit einem Spatel und einer Glasplatte in die Adhäsive eingemischt und anschließend sofort appliziert und polymerisiert. Die mehrwandigen Graphennanotubes (MWCNT) in der Länge 1 - 3 µm, äußerer Durchmesser 10 - 30 nm, wurden von der Firma *IoLiTec Nanomaterials GmbH*, Heilbronn, Deutschland, bezogen.

#### **6.5 Lösungsblenden der GNF**

Im alternativen Lösungsmittel-Blendverfahren wurden beide Adhäsive zunächst zu gleichen Teilen jeweils mit einem 10%igen Aceton-GNF-Gemisch dispergiert. Dafür wurden die in lichtundurchlässigen 5 ml Fläschchen gelieferten Adhäsive zu 50% geleert. Mit einer Einwegspritze und dünner Kanüle wurden anschließend die 2,5 ml 1:10 Aceton-GNF-/CNT-Gemische in die Fläschchen lichtdicht appliziert. Als Folge entstand nach kurzem Schütteln der wiederverschlossenen Fläschchen ein zu 50% mit Aceton verdünntes Adhäsiv mit einem 5%igen GNF-Anteil.

## 6.6 Verfahren und Dispersionen

Zunächst sollten die GNF und CNT in Dispersion in einer Sichtprüfung auf Homogenität und Transluzenz überprüft werden. Hierbei standen Lichtabsorption und eventuelle Farbveränderungen im Fokus. Im Schmelzblendverfahren wurden verschiedene Konzentrationen von CNT/GNF in die Adhäsive eingemischt und per Einwegpipette punktförmig auf einen Objektträger verbracht. Diese wurden 30 s mit einer zahnärztlichen Aktivierungslampe der dritten Generation, Typ LED Standard, 2000 MW/cm<sup>2</sup> mit 5,5 mm Lichtleiterdurchmesser, Wellenlänge: 420 - 480 nm lichtpolymerisiert und anschließend auf Transluzenz geprüft.

## 6.7 Herstellung der Prüfkörper

Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte an einer zahnärztlichen Behandlungseinheit, um eine praxisnahe Anwendung zu simulieren. Es wurden halbierte Rinderzähne unter Wasserkühlung mittels zahnärztlichen Diamantbohrers mit 46er Körnung (rot beringt) und Winkelstück am Dentin angeraut, um möglichst viel Dentinfläche zu exponieren. Die Rinderzähne mit sichtbarem Dentin wurden gemäß der SÄT für 15 s mit 35%iger Phosphorsäure (*Vococid*) geätzt. Anschließend wurden diese ca. 30 s mit Wasser abgespült und schließlich mit dem Luftbläser bis zur deutlichen Abtrocknung der Oberfläche, ca. 30 s lang, verblasen (Linck 1975, Di Rocco 2018). Im Nachgang wurde das vorbereitete, mit 5% GNF versetzte Adhäsiv, ca. 30 s lang einmassiert, kurz verblasen und anschließend 30 s lang lichtgehärtet. Die Prüfcylinder wurden anschließend aus einem thermoviskosen Bulk-Fill Composite der Firma *VOCO GmbH*, Cuxhaven, Deutschland, mithilfe eines Messingförmchens ( $h=2,5$  mm;  $\varnothing=5$  mm) aufpolymerisiert. Der Vorgang wurde fünfundzwanzigmal jeweils mit dem modifizierten Adhäsiv *Universal Bond* und dem modifiziertem Adhäsiv *Futurabond* wiederholt. Für die EDX-Analysen wurden weitere zehn frisch extrahierte Rinderzähne mesial, inzisal/okklusal und distal bis auf das Dentin reduziert und zuvor beschriebener Vorgang der adhäsiven Befestigung angewandt. Aus dieser Probenauswahl wurden anschließend je Adhäsiv zwei zufällig ausgewählte Proben dem jeweiligen Messdurchlauf zugeführt.

Zur Beurteilung der Penetrationstiefe des Adhäsiv wurde die Zahnhartsubstanz der präparierten Prüfkörper im Salzsäurebad in Lösung gebracht. Die Proben wurden für 48 h in 30%ige Salzsäure verbracht. Anschließend wurden die verbliebenen Prüfkörper der Salzsäure

entnommen und in Wasser zur Betrachtung im Elektronenmikroskop überführt. Die Bewertung der Prüfkörper erfolgte rein visuell durch Betrachtung der Adhäsivfläche unter dem REM mit ca. 700facher Vergrößerung mit einer Betrachtungsfläche von ca. 50 x 50 µm, um eine Ausbildung von zuvor beschriebenen Tags nachzuweisen. Zur Auswertung wurden aus vier Prüfkörpern, zwei je Adhäsiv, einundzwanzig Analysefelder auf deren GNF-Tags und Polymertags-Tags ausgewertet und in *SPSS Statistics* tabellarisch erfasst. Die vier Prüfkörper wurden zufällig aus einer Auswahl von fünfzehn je Adhäsiv angefertigten Prüfkörpern ausgewählt.

### **6.8 EDX-Analyse der Tags**

Der Nachweis der GNF-haltigen Tagbildung war durch einen Querschnitt der Adhäsivfläche per Röntgenspektroskopie möglich. Der EDX-Detektor (energy dispersive x-ray) dient zur Bestimmung der im Detektionsfeld exponierten Elemente. Durch den Elektronenstrahl werden kernnahe Elektronen aus ihrer Position geschlagen und unverzüglich durch energiereiche Elektronen aus höheren Orbitalen ersetzt. Die dabei entstehende Energiedifferenz bzw. Röntgenquanten sowie deren Intensität werden von einem Detektor eingefangen und sind jeweils charakteristisch für bestimmte chemische Elemente (Abd Mutalib et al. 2017). Für die Herstellung der Proben wurden frisch extrahierte Rinderzähne hygienisiert, entpulpt und anschließend mesial, inzisal/okklusal und distal bis auf das freiliegende Dentin mittels diamantierten Bohrer mit 46er Körnung (rot beringt) unter Wasserkühlung mit einem zahnärztlichem Winkelstück reduziert. Dies geschah, um die strahlenförmig um die Pulpa liegenden Dentinkanälchen möglichst im Querschnitt oder Anschnitt darzustellen. Durch die Nutzung von drei Seiten konnte zudem mehr Betrachtungsfläche an einem Zahn erzielt werden. Das exponierte Dentin der Rinderzähne wurde entsprechend mit den GNF-versetzten Adhäsiven behandelt. Auf die vorbereiteten Flächen wurde anschließend der thermoviskose Bulk-Fill Komposit mindestens 1 mm dick aufgetragen und polymerisiert. Dieser Aufbau stellte exemplarisch die zahnärztliche Restauration am Zahn dar. Die Zähne wurden anschließend in Epoxidharz eingebettet und als Feinschliff unter dem Elektronenmikroskop der EDX-Analyse zugeführt. Je Probe wurde jeweils ein Bereich mesial, inzisal/ okklusal und distal von ca. 5 x 5 µm mit deutlicher Tagbildung ausgewählt und ausgewertet. Zur Analyse wurden aus vier Proben, zwei je Adhäsiv, durch das Gerät *Joel JSM-6490 LA Analytical Scanning* Elektronenmikroskop, nach dem Verfahren a-AHV790001aur (Stand 2015-06) mit einer errechneten Messunsicherheit

von 0,28%, insgesamt sechzehn Analysefelder angefertigt. Bei dieser Röntgenspektroskopie wurde der ausgewählte Bereich primär auf das Vorkommen von Silizium, als Nachweis für GNF als dessen Hauptbestandteil, untersucht. Die Auswertung erfolgte mittels graphischer Darstellung der spektroskopisch aufgefächerten Elemente-Identifikationen, mit bereinigter Darstellung von mindestens 1,0% über dem Grundrauschen. Die Durchdringungstiefe der Analyse ist mit einem Wert von unter 0,1  $\mu\text{m}$  angegeben (Abd Mutalib et al. 2017, Cardell und Guerra 2016). Die Analysefelder konnten dabei auf einzelne Tags im Dentinkanal fokussiert und begrenzt werden. Die EDX-Analysen wurden in den staatlich lizenzierten Laboren der *Analytik Aurachtal GmbH*, Aurachtal-Münchaurach, Deutschland, angefertigt.

## 6.9 Statistische Methodik

Für eine statistische Auswertung wurden die GNF-Tags und Polymertags der Proben in den REM-Aufnahmen ausgezählt und in *SPSS Statistics* tabellarisch erfasst. Insgesamt 37 Proben wurde von zwei Adhäsiven und zwei Messmethodiken tabellarisch erfasst. Zur Formulierung einer  $H_0$  Hypothese zur binären Fragestellung, ob überhaupt GNF-Tags entstanden sind, wurde das Konfidenzintervall der Adhäsive ermittelt und die Antwort unter Prozentangabe im Tortendiagramm dargestellt. Die Messmethodiken EDX-Querschnittsansicht und Prüfkörperauswertung-Flächenansicht sind unterschiedliche, nicht vergleichbare Betrachtungsmethoden. Anders verhält es sich, vergleicht man die Adhäsive miteinander, unabhängig der Messmethodik. Ein Boxplot zum Vergleich der jeweiligen Mediane und Interquartilsbereiche wurde visualisiert, um diese Aussagen zu überprüfen. Für die Ermittlung einer Signifikanz wurde ein *Mann-Whitney-U-Test* für zwei unabhängige Stichproben gewählt, der anhand der Ränge und nicht der Mittelwerte der abhängigen Variable (GNF-Tags), diese auf signifikante Unterschiede hin testet. Die  $H_0$  Hypothese ist dabei: Kein Unterschied bzw. die abhängigen Variablen sind gleich. Zur Errechnung der Effektstärke dieser Signifikanz wurde der R Wert ermittelt ( $R=Z/\sqrt{N}$ ). Dieser ist definiert von minus eins bei maximaler negativer Stärke bis eins mit maximaler positiver Stärke. Ab  $R > 0,5$  ist dieser per Definition als eine starke Effektstärke anzusehen (Lind 2014). Allerdings ist die Aussagekraft der statistischen Auswertung, insbesondere der Effektstärke, bei geringen Probenanzahlen wie hier, als gering einzustufen (Taylor 1990). Grund dafür ist, das einzelne extreme Ergebnisabweichungen sog. Ausreißer sich minimierend auf die errechnete Signifikanz und reduzierend auf die Effektstärke auswirken.

## 7 ERGEBNISSE

### 7.1 Herstellung der GNF

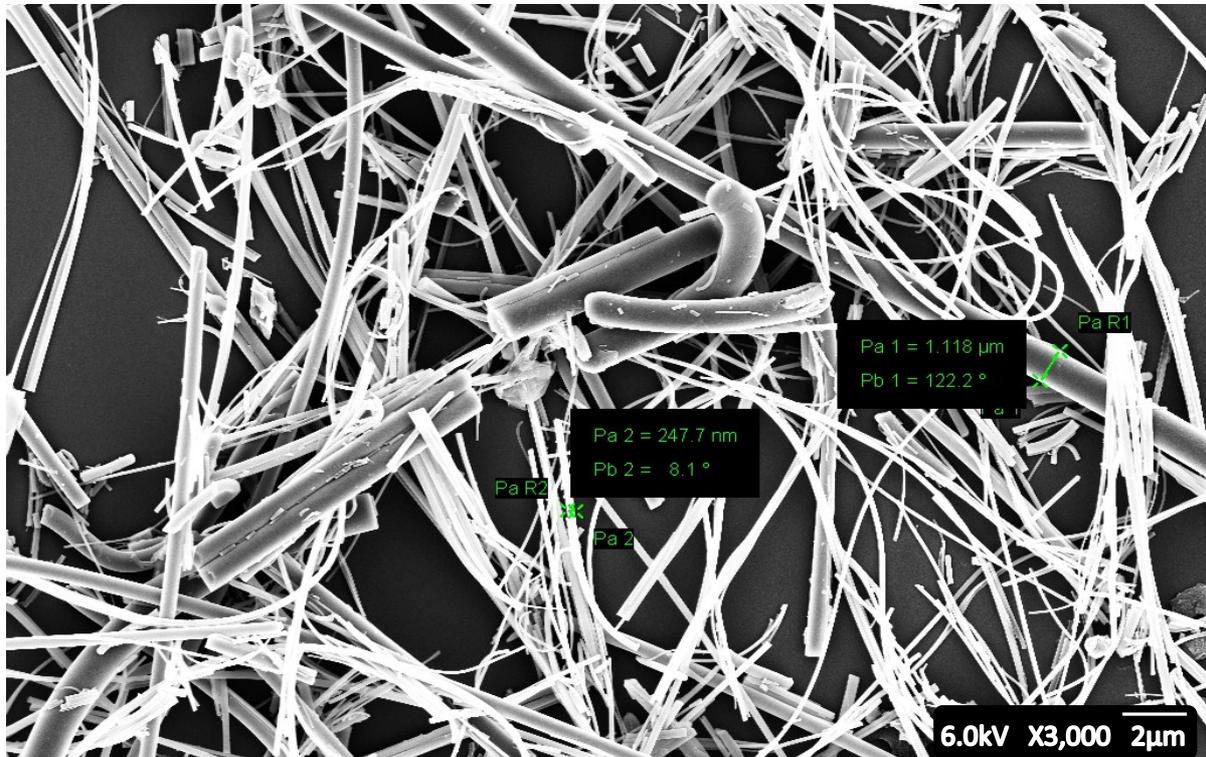


Abbildung 22: GNF-Durchmesser elektronisch vermessen 0,2-2,0 μm

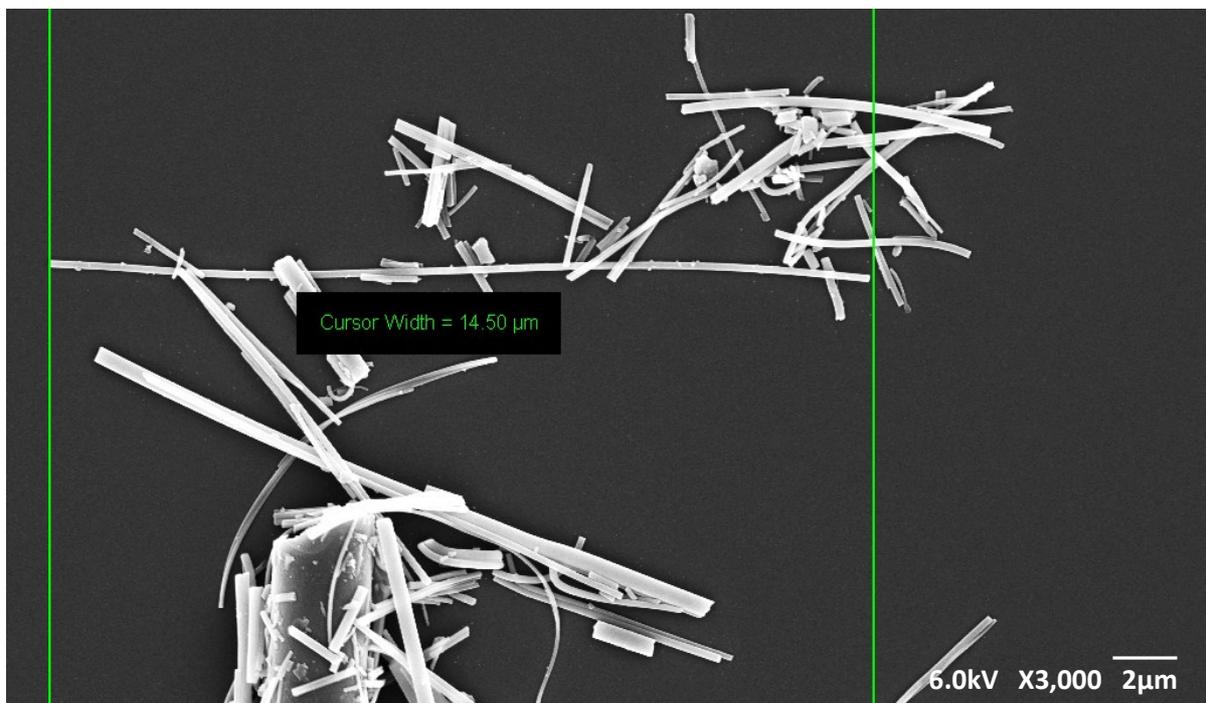


Abbildung 23: gekürzte GNF, elektronische Längenmessung 14,5 μm

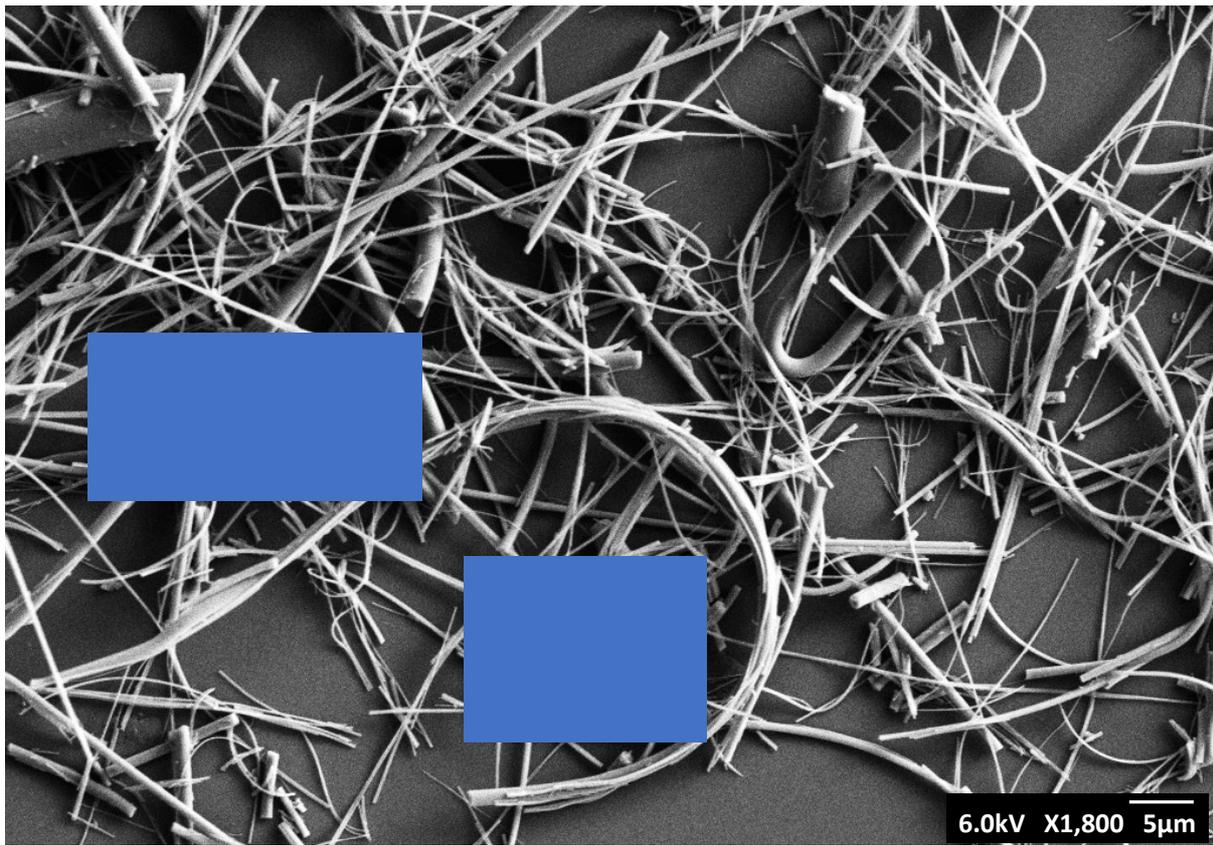


Abbildung 24: gekürzte GNF von 1 – 50 µm Länge, Clusterbildung in Blau

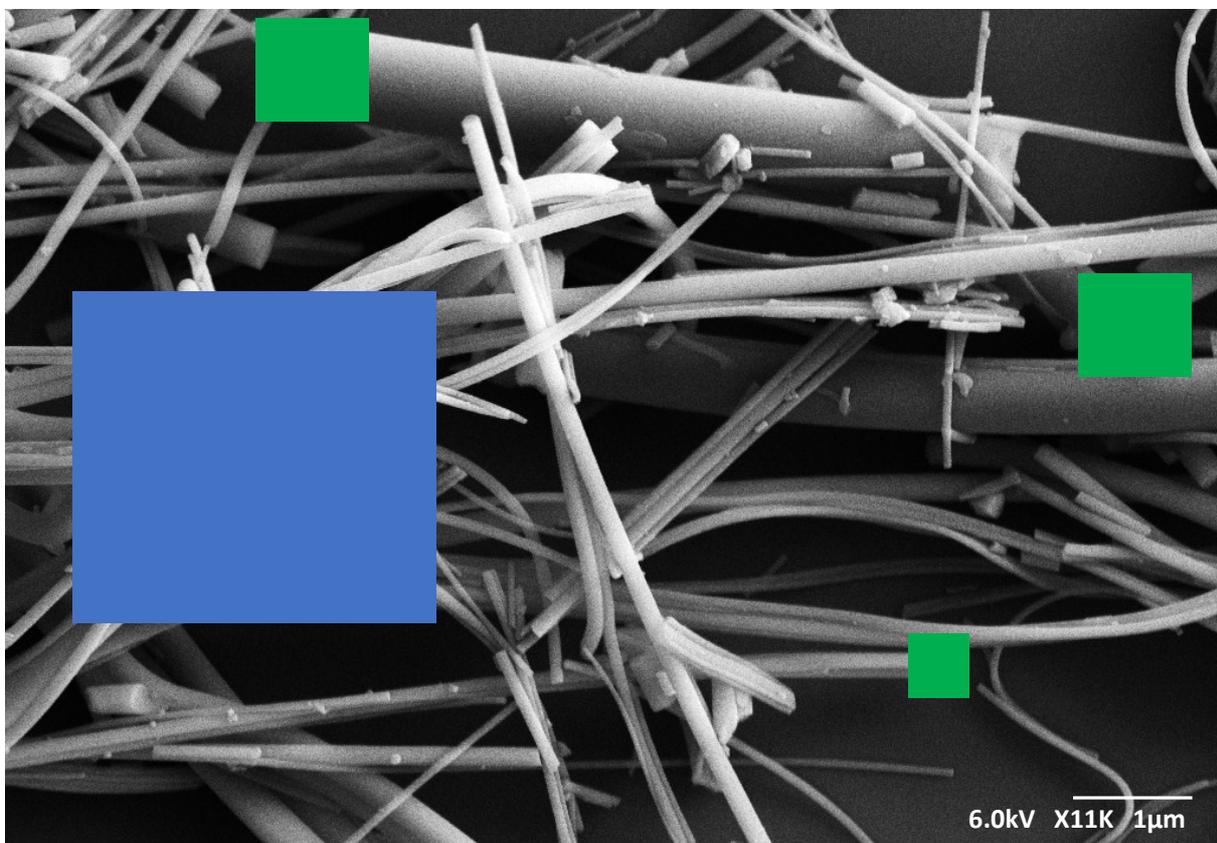


Abbildung 25: gekürzte GNF in verschieden Längen, Durchmessern und mit geraden Bruchkanten in Grün, Clusterbildung in Blau

Die GNF mit einem Durchmesser von 0,2 - 2,0  $\mu\text{m}$  (Abb. 22) wurden zur Überprüfung dieser grob gekürzt und elektronisch vermessen. Die ermittelten Werte schwankten dabei erwartungsgemäß zwischen 0,2  $\mu\text{m}$  und 2,0  $\mu\text{m}$ . Für die Versuche wurden die Fasern schließlich auf Längen von 1 - 50  $\mu\text{m}$  gekürzt (Abb. 23). Nach dem manuellen Mörsern entstanden gekürzte GNF unterschiedlicher Länge (Abb. 24). Bedingt durch die Herstellungsmethodik war eine exakte Trennung der GNF der Länge nach nicht möglich. Aufgrund der abgebildeten Heterogenität der GNF nach dem Mörsern ist eine exakte Aussage über den Anteil von längeren und kürzeren GNF und Fasern von 0,2  $\mu\text{m}$  bis 2,0  $\mu\text{m}$  nicht möglich. Allerdings konnte, durch die in der Methodik beschriebene GNF-Herstellung, der Anteil von GNF außerhalb des eben benannten Zielbereiches minimiert werden. Das Bilden von Clustern (Abb. 22 - 25) ist der Aufnahmetechnik im getrockneten Zustand geschuldet. Die Abb. 25 mit 11.000facher Vergrößerung zeigt, dass die GNF durch die in der Methodik beschriebene Behandlung gerade Bruchkanten gebildet haben. Zersplitterungen oder Beschädigungen der GNF, die deren Verwendbarkeit ggf. negativ beeinflussen könnten, zeigten sich nicht. In Abb. 25 sind die Längen aufgrund der Vergrößerung nicht bestimmbar. Die elektronenmikroskopischen Bilder wurden im *Jena Center of Soft Matter*, Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie angefertigt.

### 7.1.1 CNT-Adhäsiv

Während der Versuche wurde festgestellt, dass ohne eine gesonderte Oberflächenbehandlung der CNT, ein homogenes und clusterfreies Vermischen dieser bereits

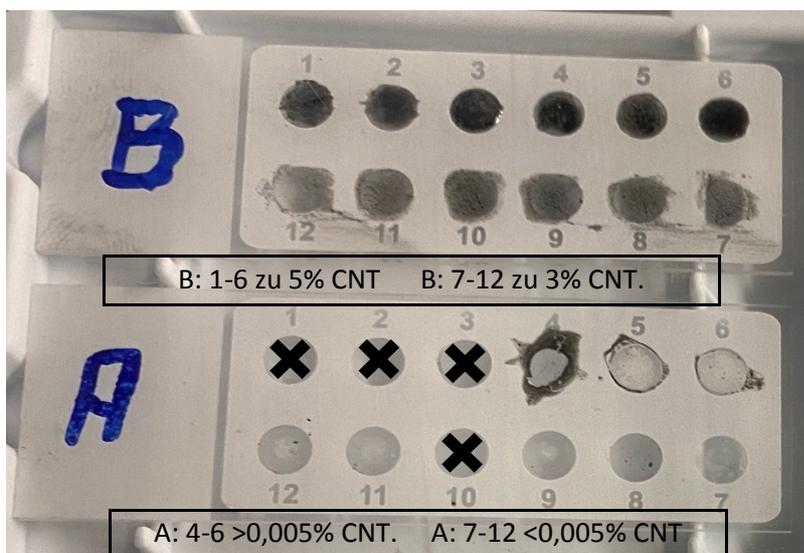


Abbildung 26: Objektträger mit verschiedenen Konzentrationen an CNT-Dispersionen im Adhäsiv

im Aceton, trotz der geringen Polarität des Lösungsmittels, nicht möglich ist. Weitere Dispersionsversuche der CNT mit Ethanol oder  $\text{H}_2\text{O}$  führten zu einer vergleichbaren Clusterbildung. Erst eine Konzentration von unter 0,01 Gew% an CNT (auf Objektträger A Punkte 4, 5 und 6) waren teilweise transparent und ließen nur

noch vereinzelt CNT-Cluster erkennen. In Abb. 26 wurden CNT in das Adhäsiv U in verschiedenen Konzentrationen im Schmelzblendverfahren (vgl. Methodik 6.4) eingemischt. Im Einzelnen: Objektträger B: 1 - 6 zu 5 % CNT, Objektträger B: 7 - 12 zu 3 % CNT, Objektträger A: 4 - 6 > 0,005 % CNT, Objektträger A: 7 - 12 < 0,005 % CNT. Die Objektträger zeigen deutlich die schwarze Clusterbilder in allen Prüfpunkten. Auf Objektträger B sind Konzentrationen von drei bis fünf Gewichtsprozent dem Adhäsiv beigemischt und erscheinen fast schwarz. Die Prüfpunkte des Objektträgers A mit CNT Nr. 1, 2, 3 und 10 sind in der Abb. 26 nicht mit Prüfpunkten bestückt. Ein einfaches Schmelzblenden zur Dispersion der CNT in das Adhäsiv selbst war nicht erfolgreich. Die Zumischung der Füllstoffe führte zu einem starken Anstieg der Viskosität. Weiterhin erwies sich die Aufbewahrung der Dispersion bis zur Anwendung problematisch, weil bereits geringer Lichtkontakt die Aushärtung des Adhäsiv-CNT-Gemisches initiierte. In der Konsequenz war ein homogenes, clusterfreies Dispergieren in ein lighthärtendes Adhäsiv nicht praxistauglich umsetzbar. Alternativ wurde auf das Lösungsmittel-Blendverfahren zurückgegriffen. Weitere Bemühungen zum Schmelzblenden wurden an dieser Stelle eingestellt.

### 7.1.2 GNF-Adhäsiv

Mit den GNF konnte eine homogene und durchsichtige Dispersion im Lösungsmittel Aceton

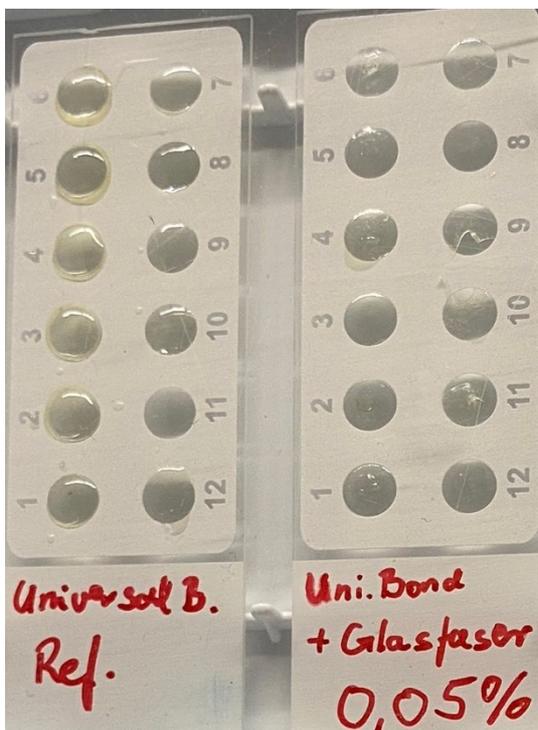


Abbildung 27: *Universal Bond*, Ref. ohne GNF links, mit GNF 0,05% rechts

hergestellt werden. Nach dem angestrebten Verfahren des Lösungsmittelblending konnte final ein fünf gewichtsprozentiger GNF-Anteil im Adhäsiv erzielt werden. Bei GNF-Konzentrationen über zehn Prozent im Aceton wurde eine problematische Viskositätszunahme beobachtet, ähnlich einer nicht newtonschen Flüssigkeit. Dies ist auf die vermehrte Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen. Folglich wurden in den weiterführenden Versuchen  $\leq$  zehn-gewichtsprozentigen GNF-Aceton-Lösungen verwendet, eine Konzentration, bei der dieser Effekt bei Raumtemperatur noch nicht in Erscheinung trat. Die Flüssigkeit wurde bis zur Verwendung kühl, licht- und luftdicht gelagert.

Im Aceton setzten sich die GNF nach wenigen Stunden ab. Allerdings konnte die milchig trübe homogene Konsistenz durch einfaches Schütteln wieder hergestellt werden, was für eine geringe Clusterbildung spricht. Durch vollständiges Verdampfen des Acetons konnten die gekürzten Glasfasern in pulverartige Konsistenz überführt werden. Es bildeten sich trotz der warmen und feuchten Umgebungsluft keine Cluster in dieser Konsistenz. Die Glasfasern blieben lose und pulverfein, ohne zu verklumpen. Die GNF wurden in einem ersten Versuch mit einem Anteil von 0,05 Gewichtsprozent dem Adhäsiv beigemischt (Abb. 27, Objektträger rechts). Im Vergleich zu dem Referenzobjektträger links ohne GNF und den Prüfpunkten der Abb. 26 mit CNT war keine Farbveränderung sichtbar - wie etwa zuvor bei den CNT.

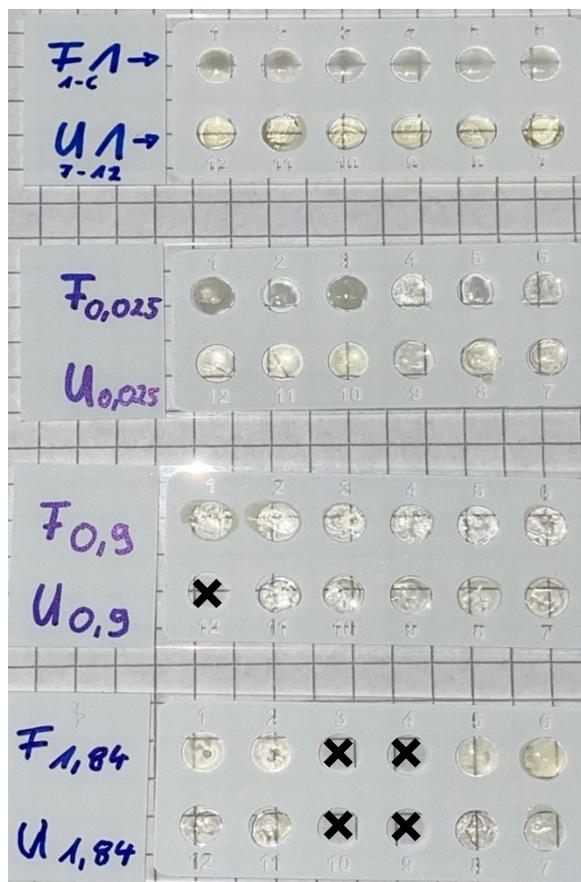


Abbildung 28: F=Futurabond (1=ohne GNF),  
U=Universal Bond, Zahl GNF in %

Daraufhin wurden Aceton-GNF-Adhäsiv-Gemische mit unterschiedlich hohen GNF-Konzentrationen hergestellt (Abb. 28). Zuerst wurde auf die Objektträger Adhäsiv ohne GNF appliziert und lichtgehärtet. Die Prüftropfen waren in jeder Konzentration an GNF transparent (Abb. 28). Die verschiedenen Konzentrationen in Abb. 28 sind als Zahl auf dem Objektträger in Prozent angegeben. Zur Prüfung der Farbveränderung wurde *Futurabond* ohne GNF (Abb. 28 F1) und *Universal Bond* (Abb. 28 U1) ohne GNF auf einen Objektträger verbracht. Anschließend ließen sich mit Hilfe des Lösungsmittel-Blendverfahrens verschiedene Konzentrationen von GNF im Adhäsiv herstellen. Die Aushärtungsgeschwindigkeit mittels Initiations-

licht von 30 s blieb trotz der GNF unbeeinflusst. Es wurde eine gleichbleibende Transparenz der Prüfpunkte unabhängig von der Konzentration in einem Bereich von ca. 0,025% bis ca. 2% nach Polymerisation an GNF festgestellt. Die Prüfpunkte des Objektträgers U mit 0,9% GNF Nr.14 und die Prüfpunkte des Objektträgers F und U mit 1,84% GNF Nr. 34 und 9 und 10 waren in der Abb. 28 nicht bestückt.

7.2 REM Auswertung der Prüfkörper - Futurabond

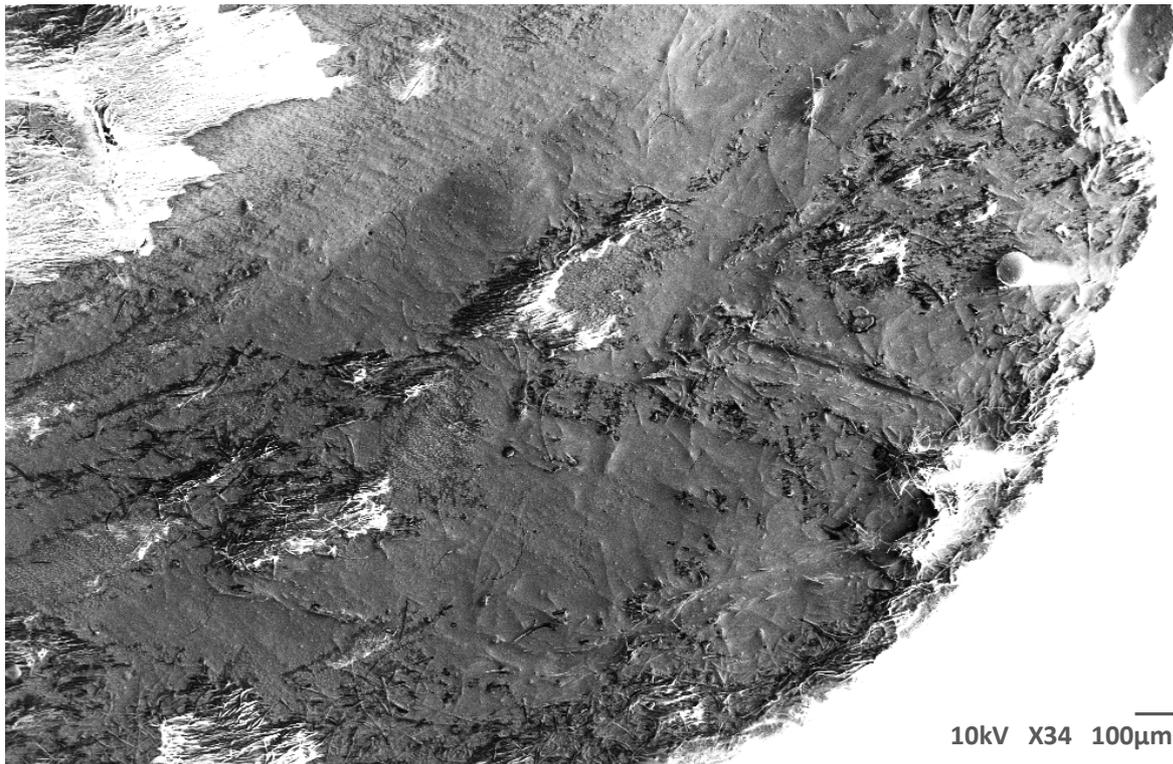


Abbildung 29: *Futurabond* mit GNF

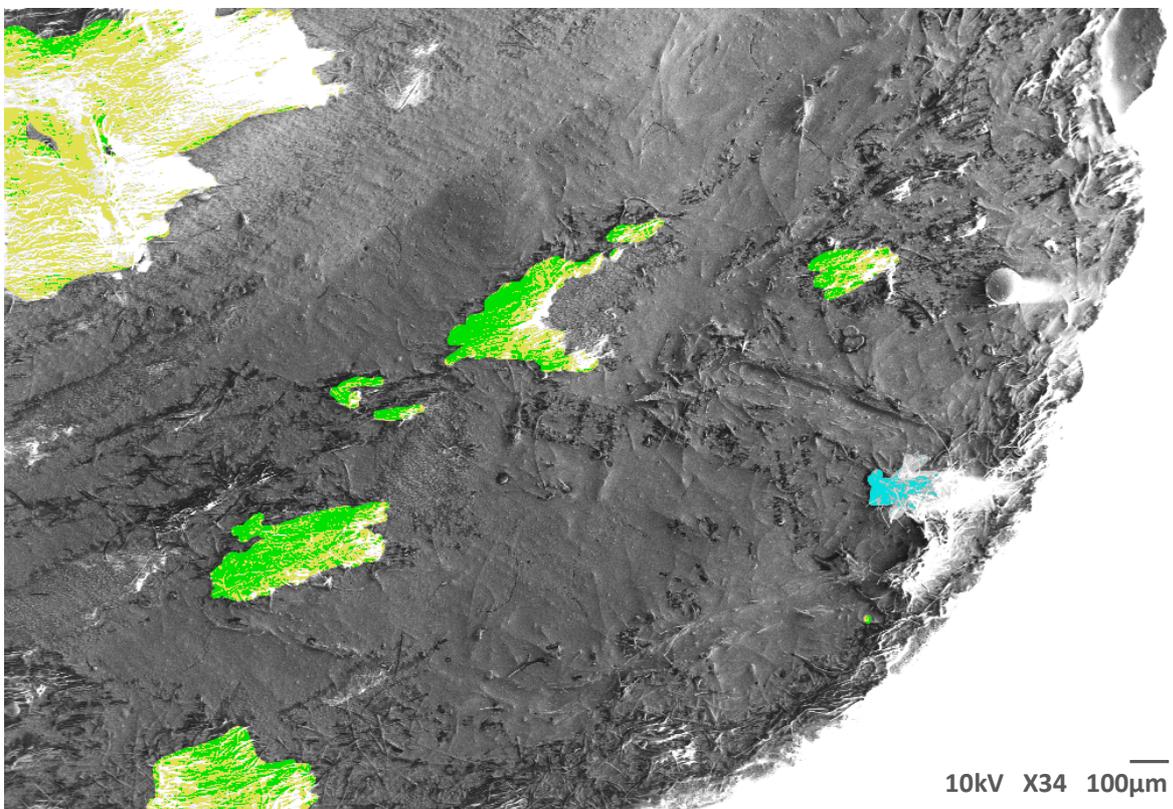


Abbildung 30: *Futurabond* mit GNF, GNF in Grün und Blau eingefärbt

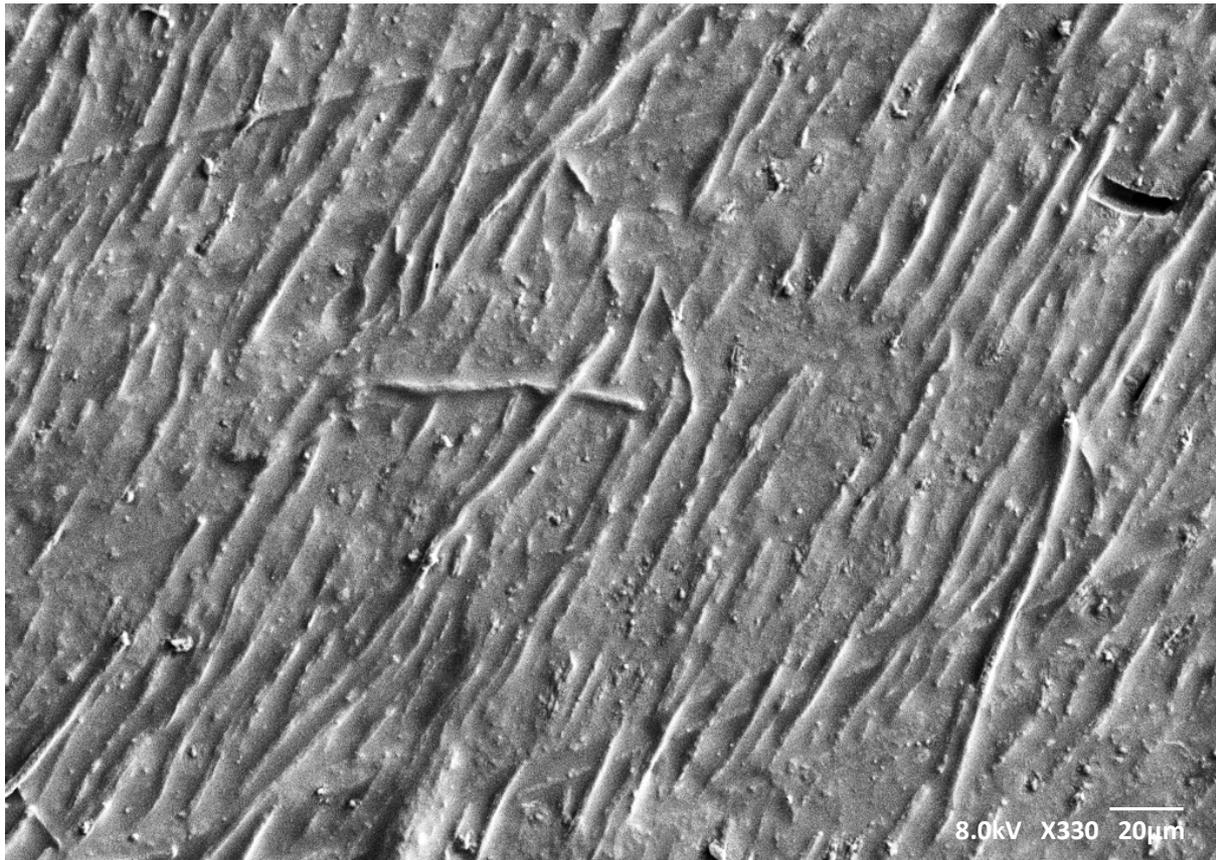


Abbildung 31: *Futurabond* mit GNF, GNF in Applikationsrichtung eingebettet in Adhäsiv

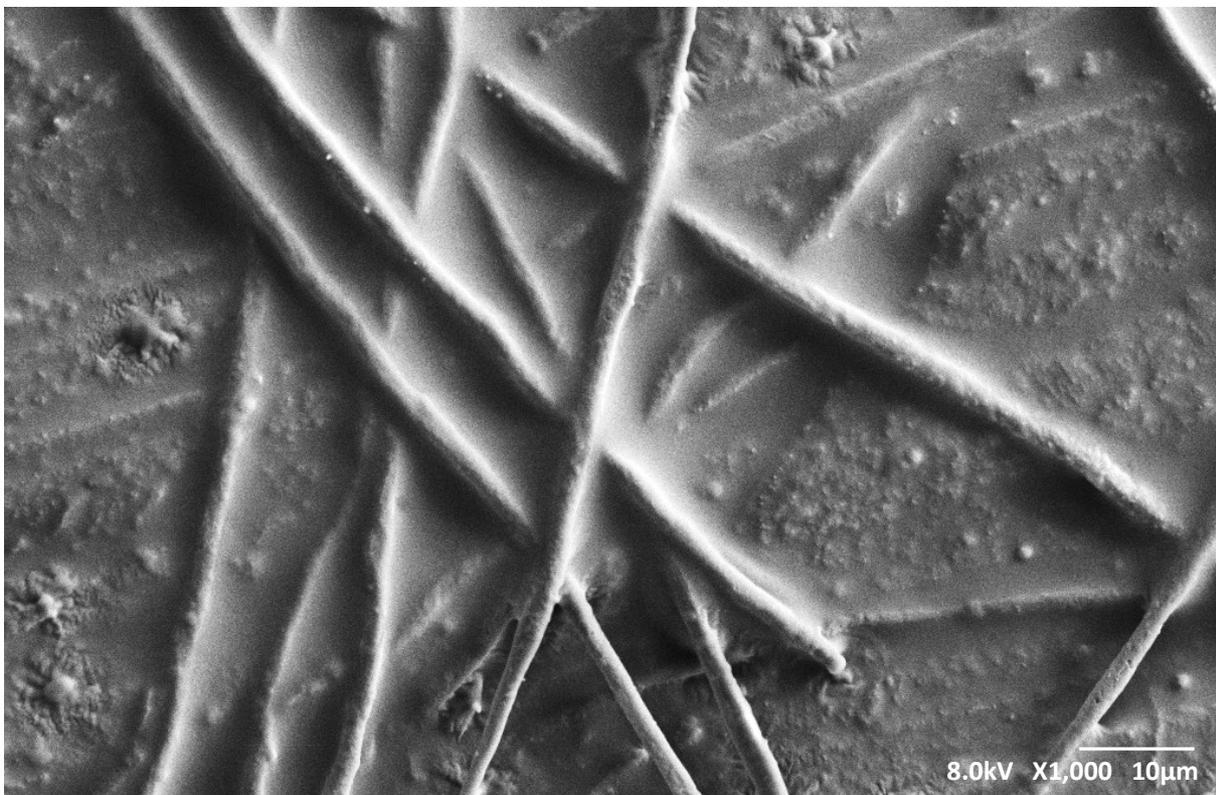


Abbildung 32: *Futurabond* mit GNF, homogen mit Adhäsiv benetzte GNF und GNF-Tags

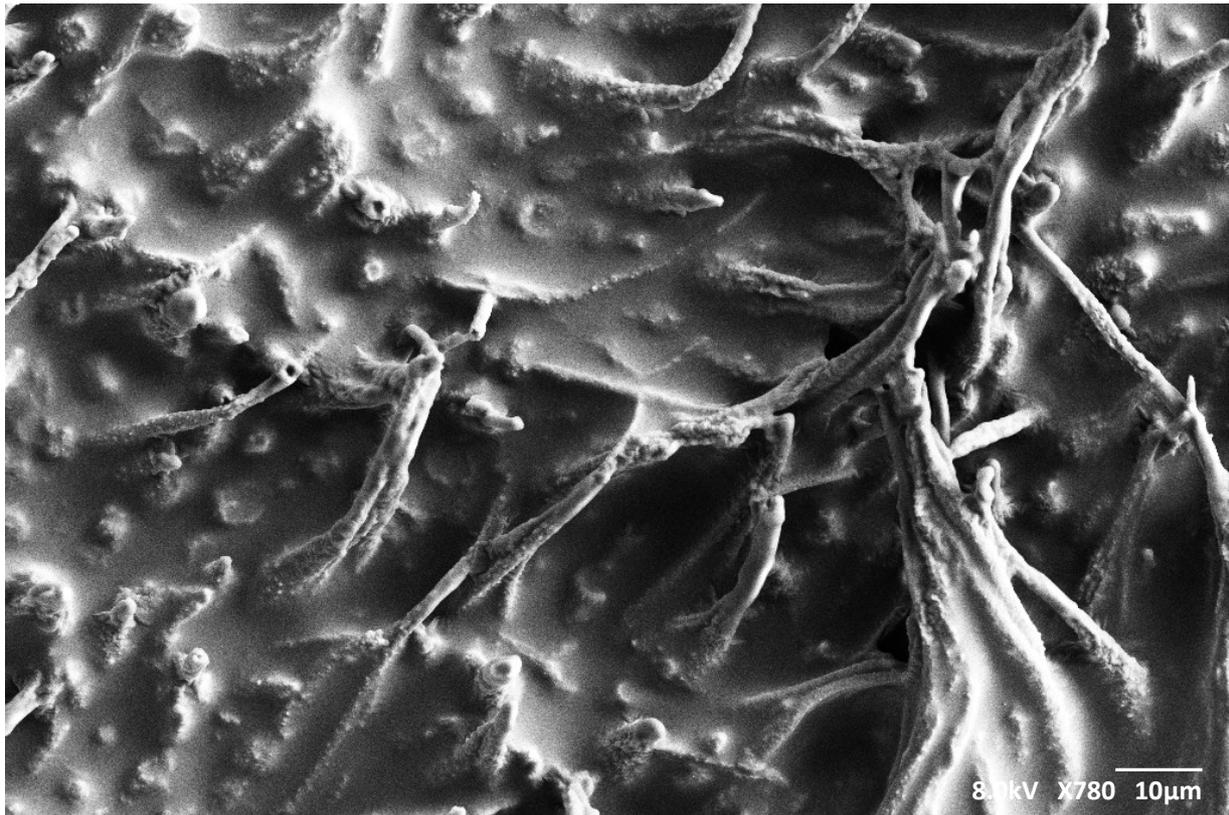


Abbildung 33: *Futurabond* mit GNF, GNF-Tags einzelner und mehrerer GNF

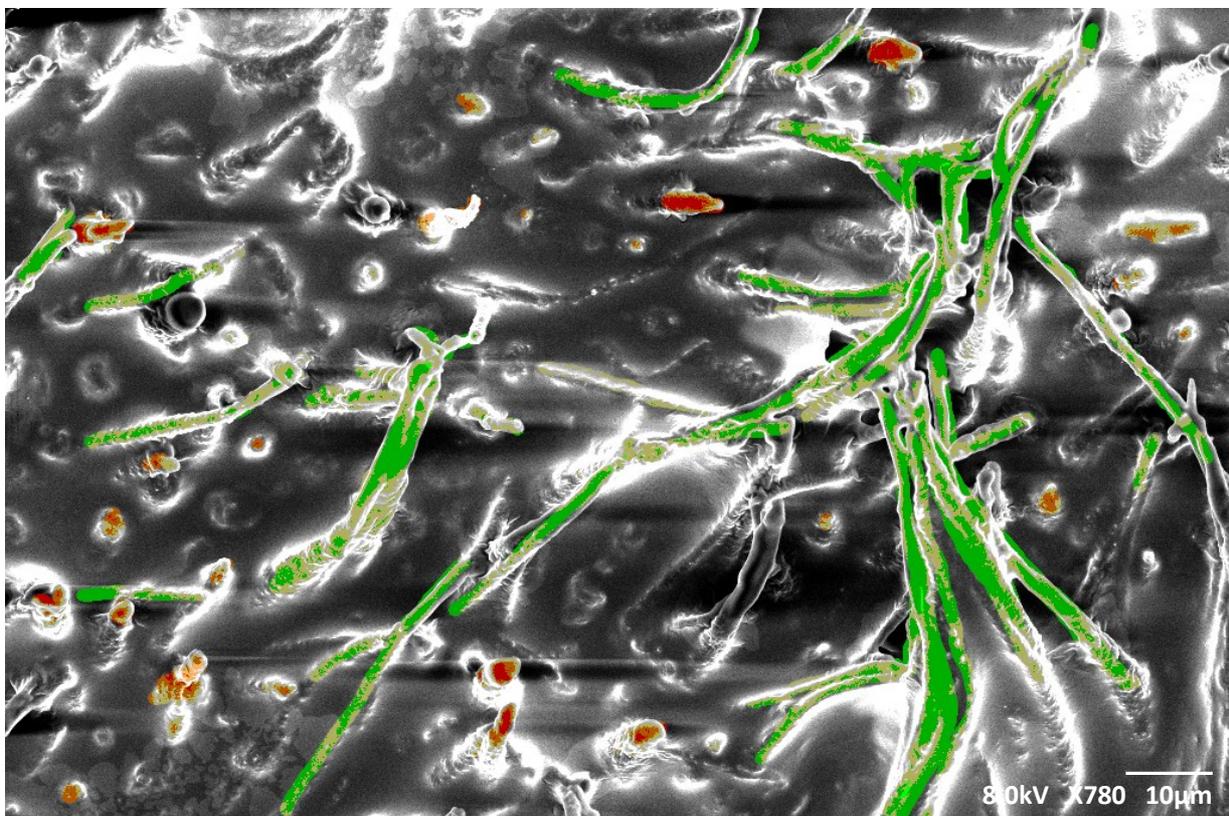


Abbildung 34: *Futurabond* mit GNF, GNF in Grün und Polymertags in Rot

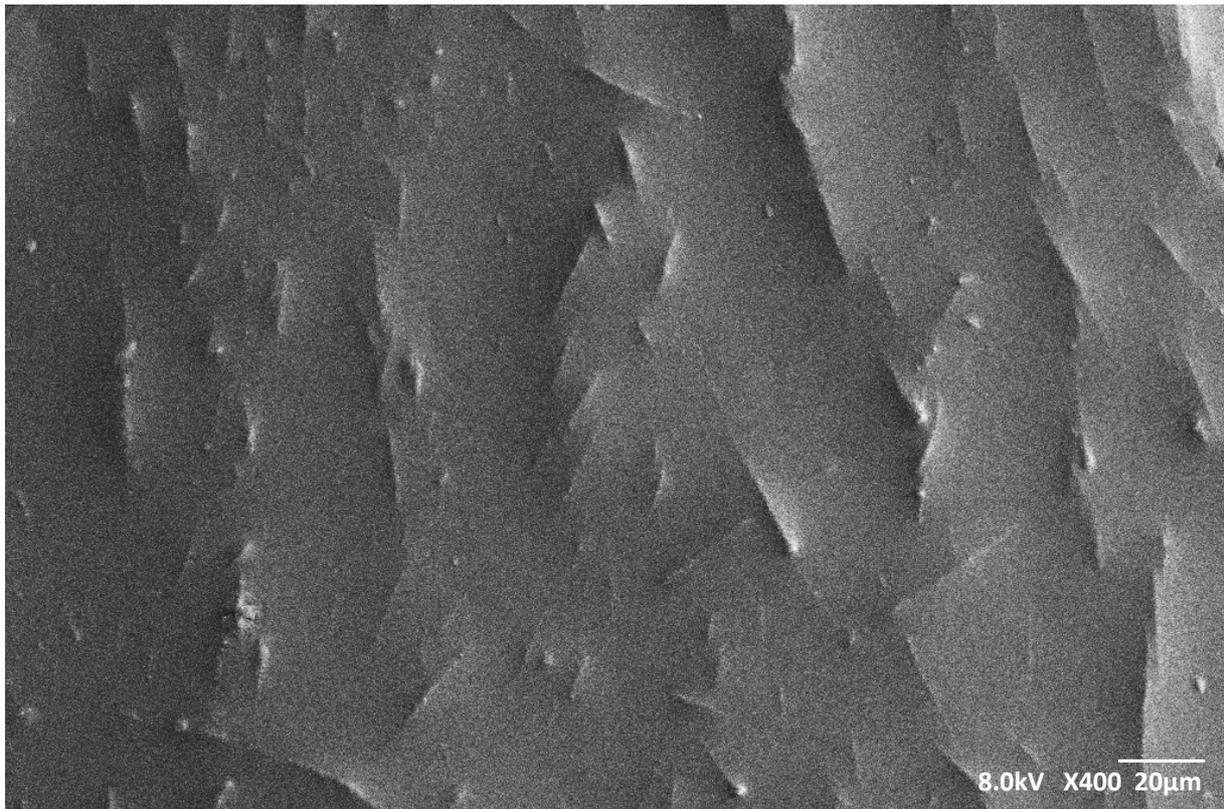


Abbildung 35: *Futurabond* mit GNF, GNF tief im Adhäsiv gefasst

Die angefertigten elektronenmikroskopischen Bilder der Prüfkörper mit *Futurabond* ließen multidirektional entstandene GNF-Tags in unterschiedlicher Länge erkennen. Es wurden stabile GNF-Tags mit Penetrationstiefen von über 70  $\mu\text{m}$  beobachtet. Auch wurden GNF homogen in Applikationsrichtung ausgerichtet tief im Adhäsiv clusterfrei eingebettet vorgefunden. Die Abb. 29 - 54 sind Auszüge der im Rahmen dieser Arbeit angefertigten elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Grenzfläche von Adhäsiv und Zahn. Die zufällig ausgewählten Prüfkörper wurden nach der Behandlung mit Salzsäure (vgl. Methodik 6.7) von der zahnzugewandten Adhäsivseite betrachtet. Die Abbildungen visualisieren das Negativ der präparierten Fläche, erkennbare Erhebungen und Tags sind daher Spalträume, Löcher und Vertiefungen der ehemaligen Zahnoberfläche. Zum Vergleich der Penetrationstiefen und Form der GNF-Tags dienen die elektronenmikroskopische Bilder (Abb. 7 sowie 10 - 12) von Adhäsiven wie *Futurabond* ohne GNF (Cho et al. 2010, Pomacondor-Hernandez et al. 2013).

In Abb. 29 ist das Adhäsiv *Futurabond* mit einem fünf gewichtsprozentigen GNF-Anteil in einem ca. 2 mm großen Ausschnitt (ca.  $\frac{1}{4}$  des Prüfzylinders) abgebildet. Festgestellt wurde eine homogene Vermischung von GNF mit dem Adhäsiv sowie eine hohe Faserdichte, insbesondere verpresst in den Spalträumen der Zahnoberfläche.

In Abb. 30 wurden die in Abb. 29 zu sehenden GNF in Grün und Blau hervorgehoben. Bereiche mit einem Konzentrationsüberschuss an GNF wurden grün eingefärbt. In den Spalträumen der präparierten Zahnoberfläche haben sich die GNF verdichtet und angesammelt (Grün), bedingt durch eine Flüssigkeitsansammlung /Poolingbildung beim Applizieren. Hervorzuheben ist die in Blau eingefärbte Stelle am rechten unteren Bildrand. Dieser prominente Tag bildete sich aufgrund der Penetration von GNF-Adhäsiv und der anschließenden Polymerisation.

In Abb. 31 ist das Adhäsiv *Futurabond* mit einem fünf-gewichtsprozentigen GNF-Anteil in einem ca. 0,02 mm großen Ausschnitt zu sehen. Die Fasern sind parallel in einer Richtung ausgerichtet. Sie bilden keine Cluster und sind homogen vom Polymer eingeschlossen. Es sind keine einzelnen GNF zu erkennen, welche sich leichtfertig und unbeeinflusst vom Verbund lösen könnten. Die betrachtete Adhäsivfläche ist überwiegend plan - mit kaum ausgebildeten Tags.

In Abb. 32 sind GNF im Adhäsiv 1000x vergrößert zu sehen. Es sind keine Mikrorisse erkennbar. Die Längen der GNF sind anhand des Bildausschnittes nicht bestimmbar. In Abb. 32 hingegen sehen wir GNF-Tags, die sich aus dem Adhäsiv mit Hilfe der GNF gebildet haben. Zu sehen sind an der Basis homogen von Polymer ummantelte Glasfasern.

In Abb. 33 sind GNF-Tags sowie reine Polymertags zu sehen. Kennzeichnend für die GNF-Tags im konkreten Ausschnitt sind hohe Penetrationstiefen in die aufnehmende Fläche. Die reinen Polymertags sind im direkten Vergleich dazu wesentlich rudimentärer ausgebildet. Die Tags bestehen deutlich erkennbar aus einem GNF-Kern und sind homogen im Polymer eingeschlossen. Auch hier sind an der Basis der Tags, der Phasengrenze zum Adhäsiv, homogen vom Polymer gefasste GNF zu erkennen. Das Bild zeigt den GNF-Gehalt der Tags und damit des Adhäsivs *Futurabond*. Die prominenten GNF-Tags haben sich multidirektional in den Kanaleingängen des aufnehmenden Dentins verhakt.

In Abb. 34 wurden die GNF-Tags und die reinen Polymertags der Abb. 33 über ein Bildauswertungsverfahren sichtbar gemacht. Hier in Grün hervorgehoben wurden die GNF-haltigen Tags. Die GNF stehen nicht spikeartig seitlich heraus, sondern bilden einen stabilisierenden GNF-Kern innerhalb des Tags. In Rot wurden Tags ohne GNF dargestellt. Die

Polymeraflagerungen an den GNF stellen sich als verblässende Grüntöne am Schaft der GNF dar. Das Adhäsiv ist entlang und mit den GNF tief hinab in Kanälchen und Spaltöffnungen des Zahnes vorgedrungen. Die Basis der GNF ist circum circular homogen von Adhäsiv umgeben und die GNF somit fest mit dem Adhäsiv verbunden. Im Vergleich zu den abgebildeten reinen Polymertags in verblässenden Rottönen haben die GNF zu gesteigerten Penetrationstiefen geführt.

In der Abb. 35 ist *Futurabond* mit GNF zu sehen, der Ausschnitt zeigt in 400facher Vergrößerung homogen im Adhäsiv gefasste GNF. Diese sind tief im Adhäsiv eingebettet. Es sind keine Mikrorisse zu erkennen. Eine homogene Verteilung der GNF ist zu sehen. Eine nahezu tagfreie Oberfläche ist auf eine Situationsdarstellung im Schmelz oder auf eine ungenügend durch das Ätzen freigelegte Stelle im Dentin zurückzuführen.

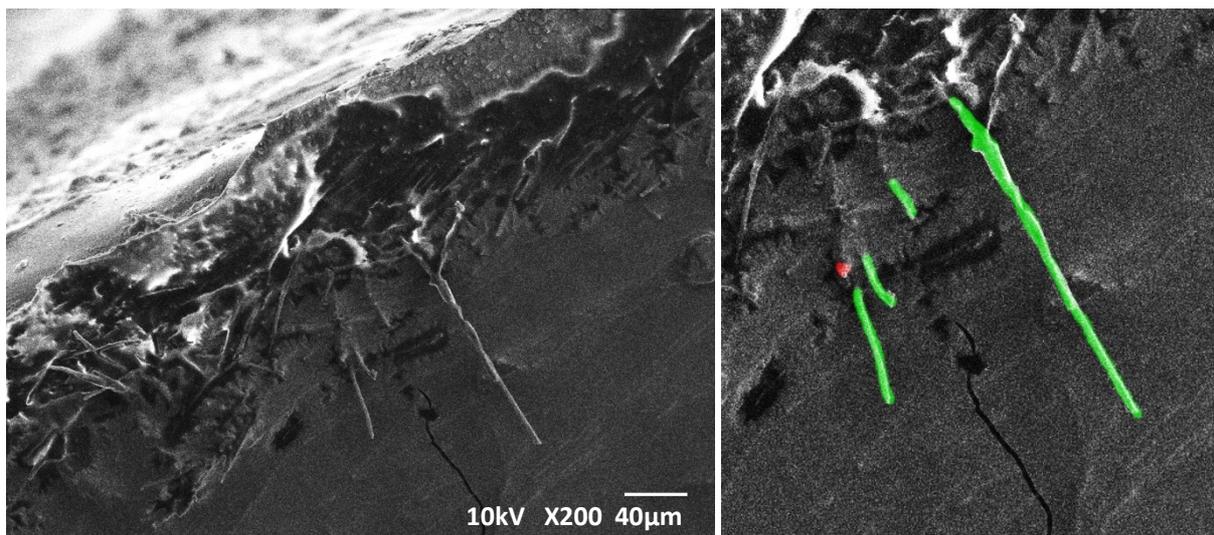


Abbildung 36: *Futurabond* mit GNF, im rechten Ausschnitt vergrößert, GNF-Tags in Grün, Polymertags in Rot

In Abb. 36 handelt es sich ebenfalls um eine Probe *Futurabond* mit GNF. Der Prüfzylinderrand ist in der oberen linken Ecke zu erkennen. Das Bild zeigt die Grenzschicht von Adhäsiv und Zahn, welcher hier an der Unterseite weggeätzt wurde. Hier sind zwei sehr prominente Tags (Abb. 36 in Grün) deutlich zu erkennen, die über 70 µm Penetrationstiefe im Dentinkanal erreicht haben und durch das Wegätzen des Zahnes sichtbar gemacht wurden. Bemerkenswert ist, dass diese langen GNF-Tags trotz der Behandlung (vgl. Methodik 6.7), Lagerung und Überführung im Wasserbad bis zur Betrachtung unter dem Elektronenmikroskop stabil blieben.

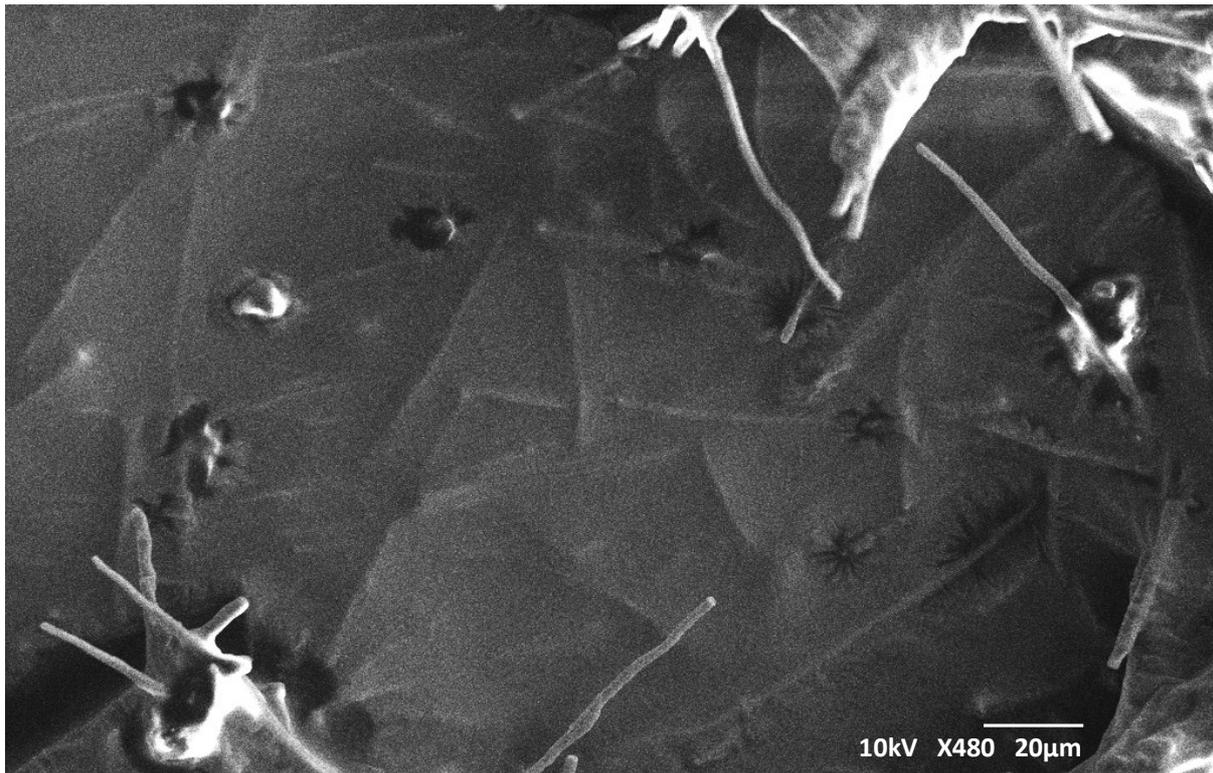


Abbildung 37: *Futurabond* mit GNF und mit mehreren GNF-Tags

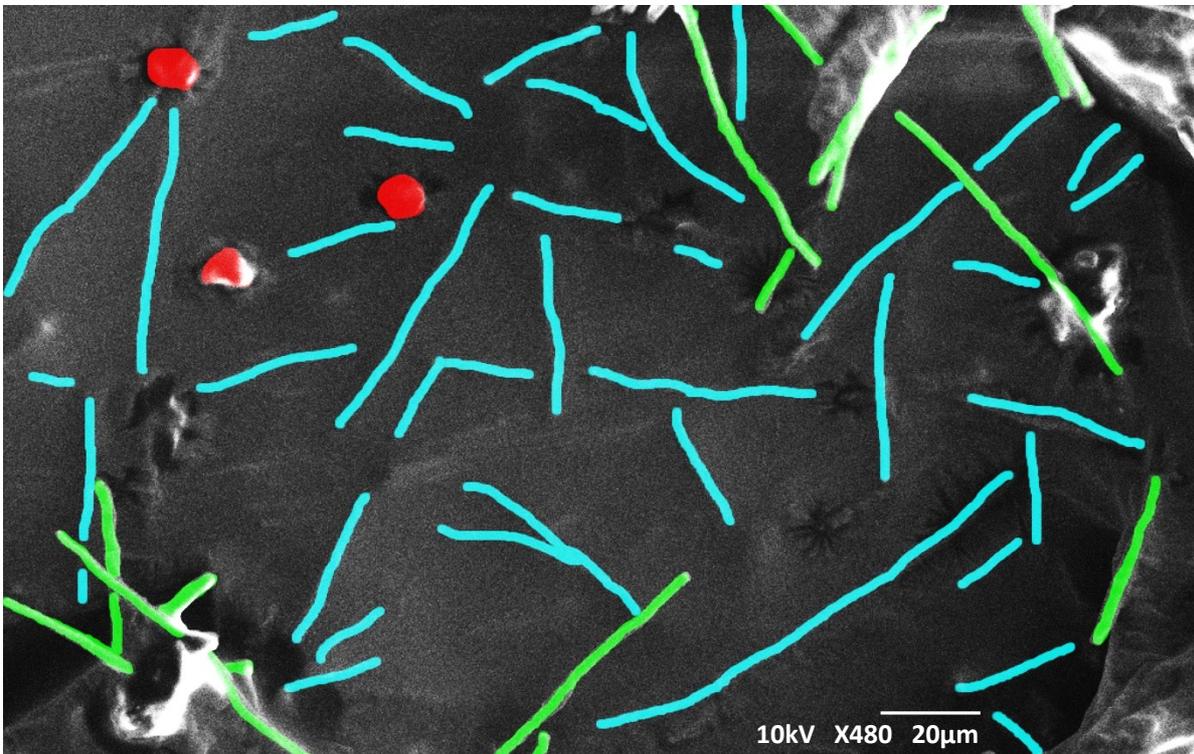


Abbildung 38: *Futurabond* mit GNF, GNF im Adhäsiv und GNF-Tags, Rot Polymertags, in Hellblau GNF im Polymer, Grün GNF-Tags.

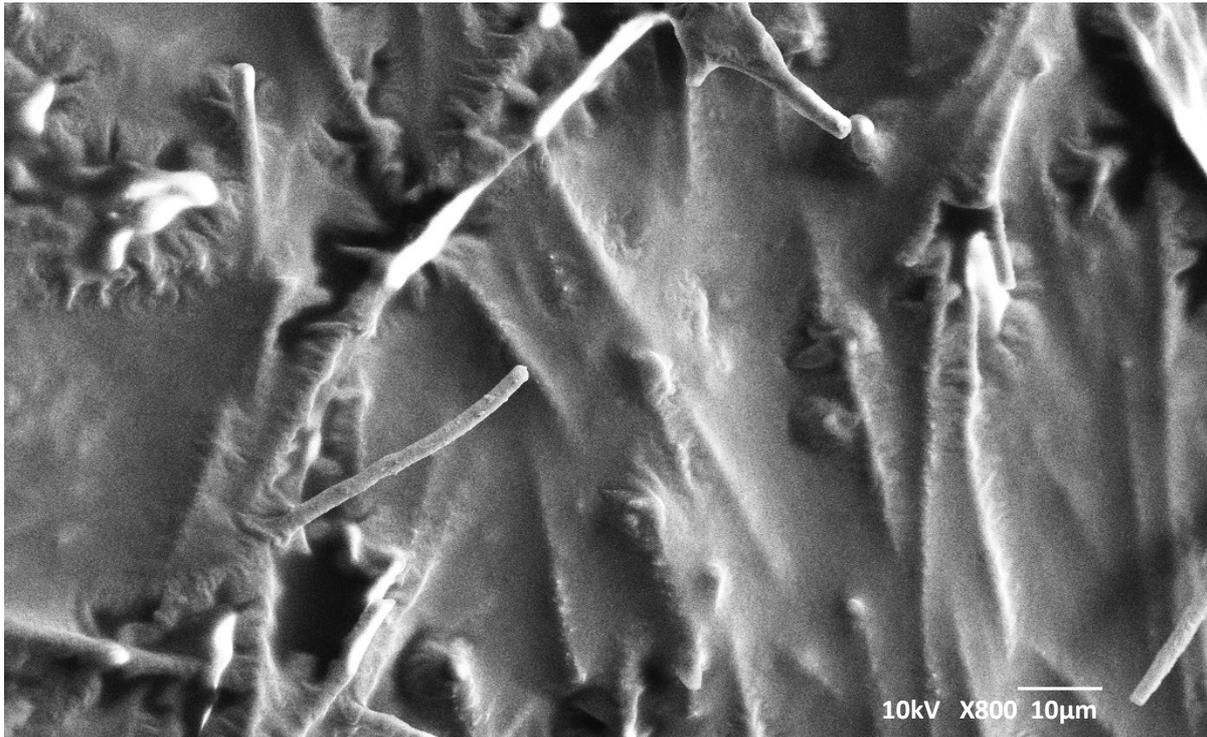


Abbildung 39: *Futurabond* mit GNF im Adhäsiv und mit GNF-Tags

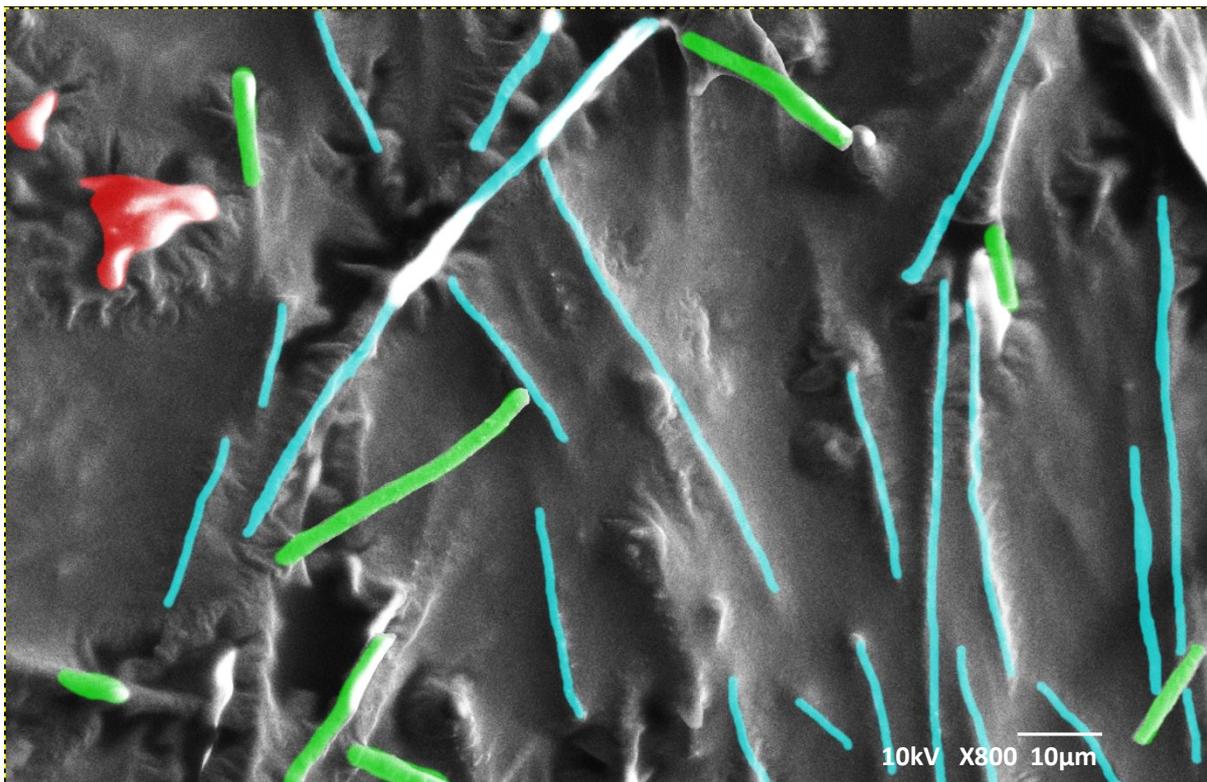


Abbildung 40: *Futurabond* mit GNF, in Rot Polymertags, in Hellblau GNF im Polymer, in Grün GNF-Tags

In Abb. 37 und 38 der Probe *Futurabond* mit GNF ist wie zuvor eine homogene gleichmäßige Anordnung der GNF im Adhäsiv zu erkennen (Abb. 38 in Hellblau). Im Randbereich des Bildes sind Tags zu erkennen, die mit GNF versetzt und multidirektional tief in die aufnehmende Fläche eingedrungen sind (Abb. 38 in Grün). Deren multidirektionales Zusammenwirken zeigt, dass hier ein Verhaken mit einer Dentinkanalwand, der aufnehmenden Fläche, stattgefunden haben muss. Zu erkennen sind ebenfalls nur marginal ausgebildete Tags (Abb. 38 in Rot). Die Polymertags ohne GNF erreichen maximale Eindringtiefen von ca. 5-10  $\mu\text{m}$ . Dies sind die durchschnittlichen Penetrationstiefen, die mit einem Adhäsiv wie *Futurabond* bereits zuvor erreicht (vgl. Abb. 10 - 16) und beschrieben wurden (Esian et al. 2014, Cho et al. 2010). Die Penetrationstiefen der GNF-Tags im Vergleich mit den abgebildeten reinen Polymertags in den Abb. 37 und 38 übertreffen diese um das Zehnfache. In Abb. 37 und 38 ist wiederholt die homogen von Adhäsiv ummantelte Basis der GNF-Tags zu erkennen.

In Abb. 39 und 40 ist *Futurabond* mit GNF an der Phasengrenze zum Dentin fest im Kunststoff verankert auszumachen (Abb. 40 in Grün). Diese haben die aufnehmende Fläche und deren Dentinkanälchen penetriert. Auch hier ist wie zuvor die homogene Ummantelung von Adhäsiv um die GNF zu erkennen. Es sind keine Mikrorisse im Materialverbund sichtbar. Zu erkennen sind die reinen Polymertags, die sich ausgebildet haben. Die in Rot hervorgehobenen Polymertags ohne GNF-Kern (Abb. 40 in Rot) sind deutlich kürzer als die GNF-Tags. Die im Polymer gefassten GNF (Abb. 40 in Hellblau) zeigen eine Ausrichtung gleichgerichtet der Applikation. Dass es sich bei der Vielzahl der Aufnahmen und allen sichtbaren Tags aus den unterschiedlichsten Perspektiven um fälschliche Annahmen von dreidimensionalen Strukturen aufgrund der Aufnahmewinkel handeln könnte, ist in der Gesamtschau auszuschließen. Der Ausschluss begründet sich zum einen aufgrund der zu erkennenden GNF-Strukturen, die eingebettet in der Ebene direkt neben den GNF-Tags deutlich zu unterscheiden sind. Zum anderen sind beschriebene Strukturen in den meisten Aufnahmen zu finden.

7.3 REM Auswertung der Prüfkörper - Universal Bond



Abbildung 41: Probe *Universal Bond* mit GNF



Abbildung 42: *Universal Bond* mit GNF, Risse im Adhäsiv abgelöst vom Prüfkörper

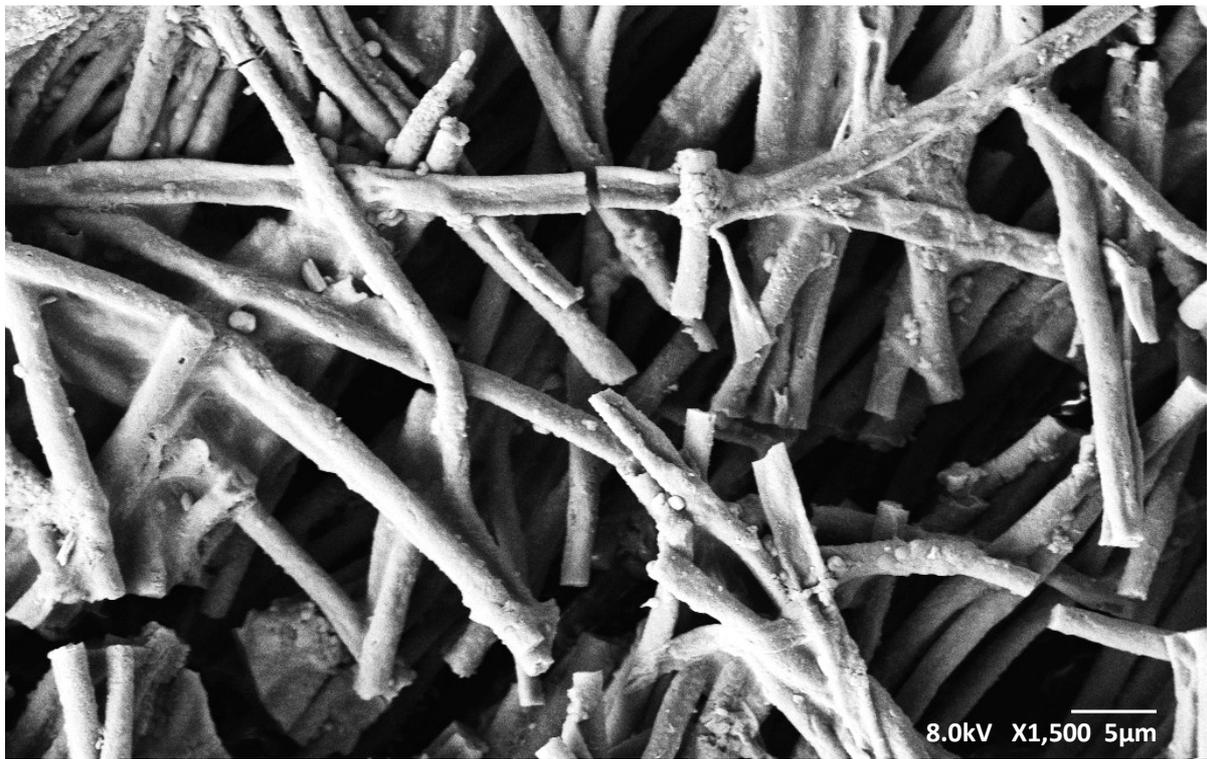


Abbildung 43: *Universal Bond* mit GNF mit Brüchen und Hohlräumen

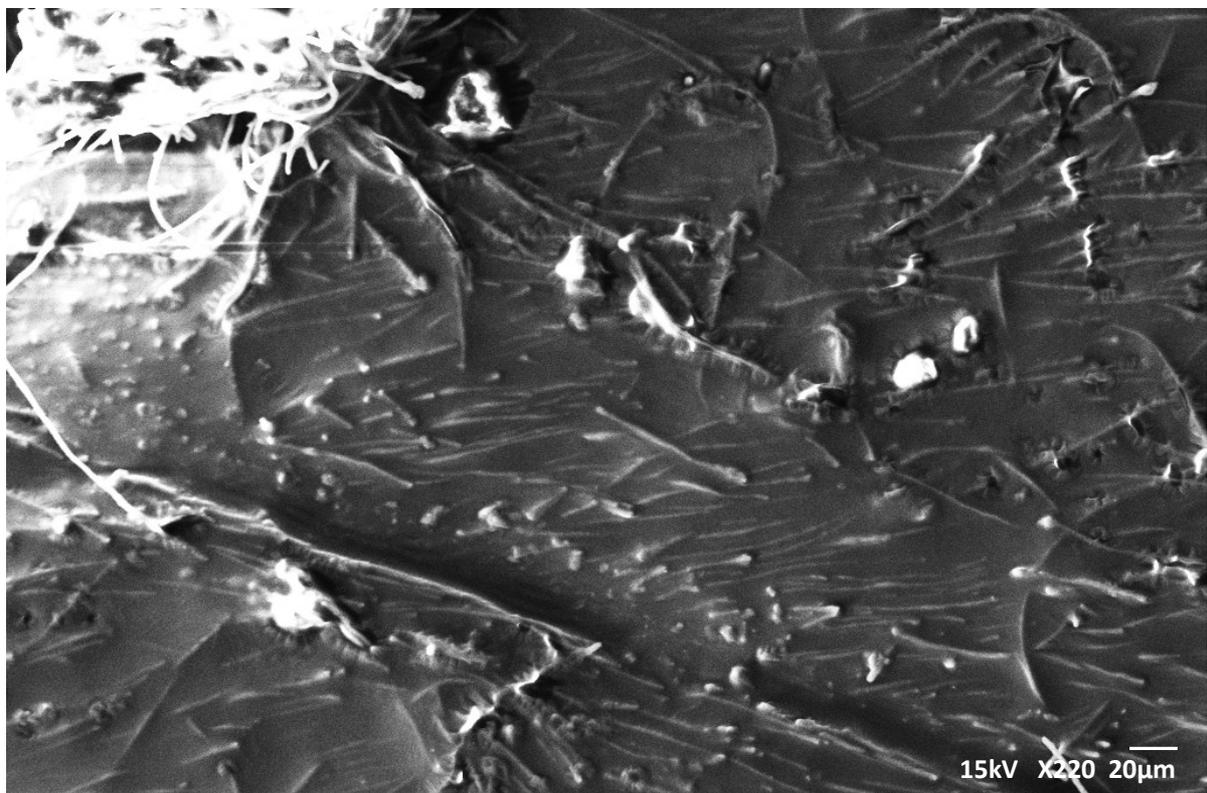


Abbildung 44: *Universal Bond* mit GNF in Spalträumen

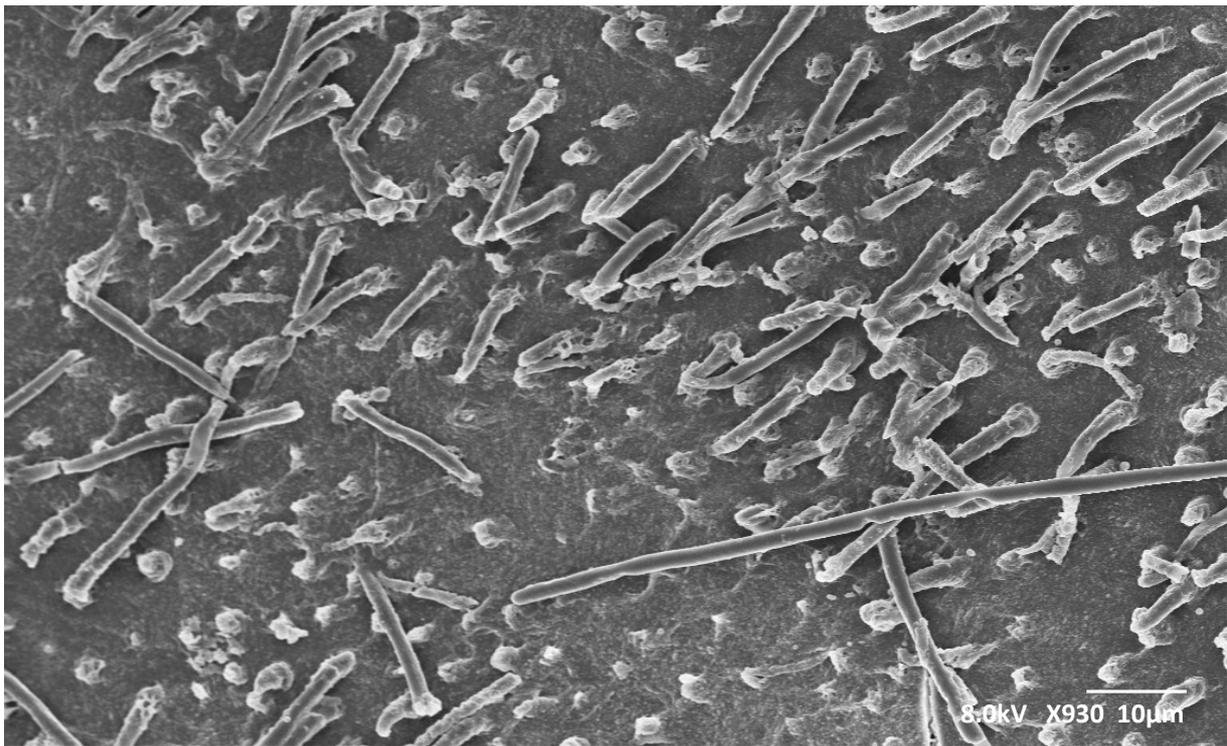


Abbildung 45: *Universal Bond* mit GNF-Tags und kürzeren Polymertags

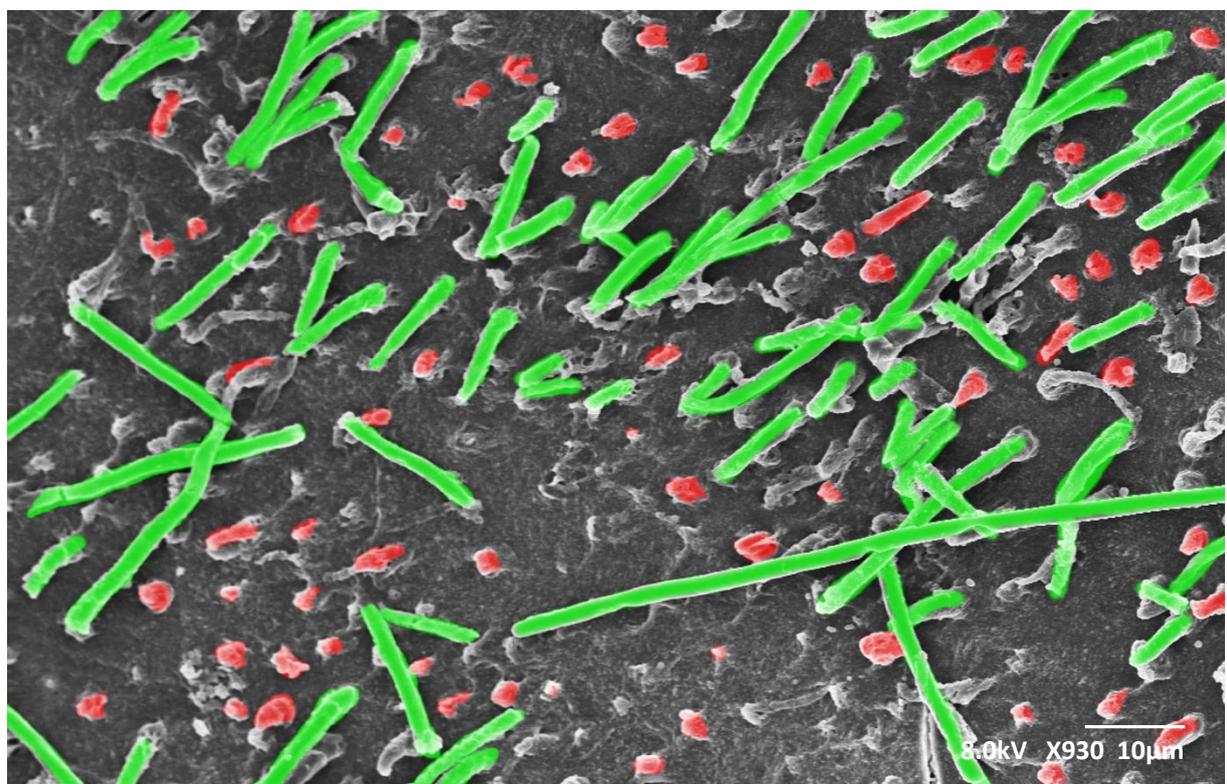


Abbildung 46: *Universal Bond* mit GNF-Tags in Grün und kürzeren Polymertags in Rot

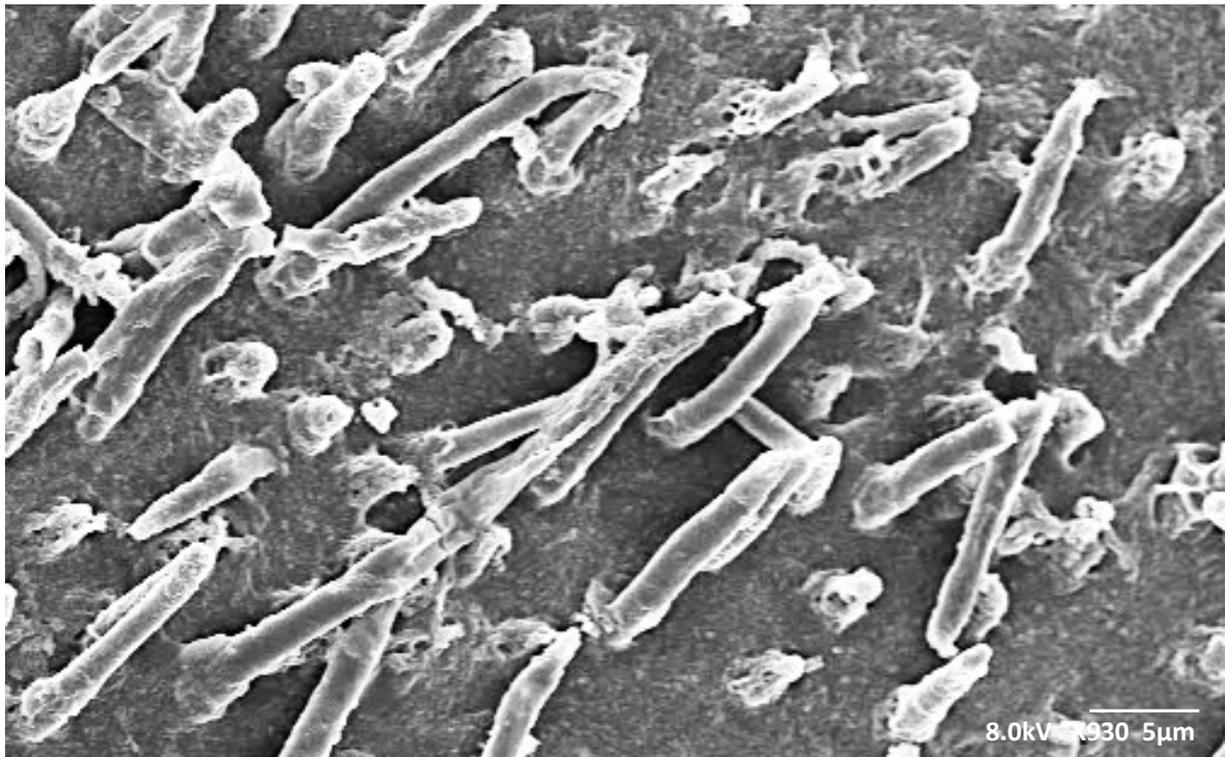


Abbildung 47: *Universal Bond* mit GNF, GNF-Tags und kürzere Polymertags

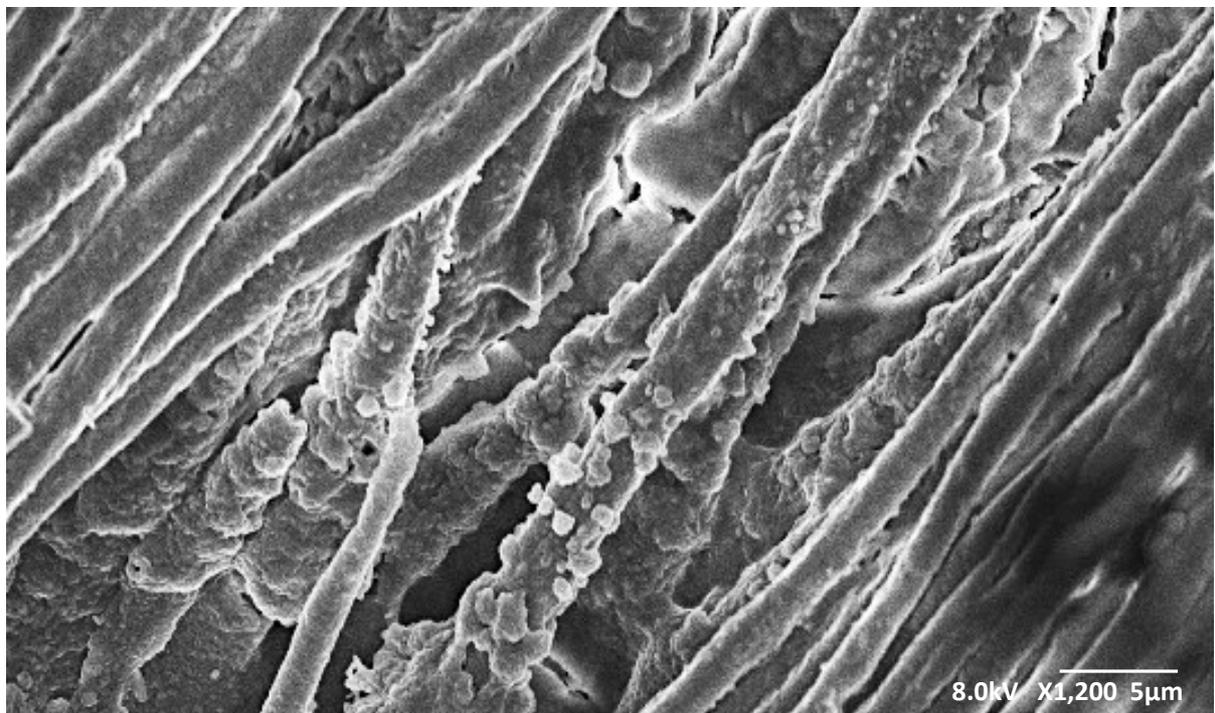


Abbildung 48: *Universal Bond* mit GNF, GNF-Tags ummantelt von Adhäsiv

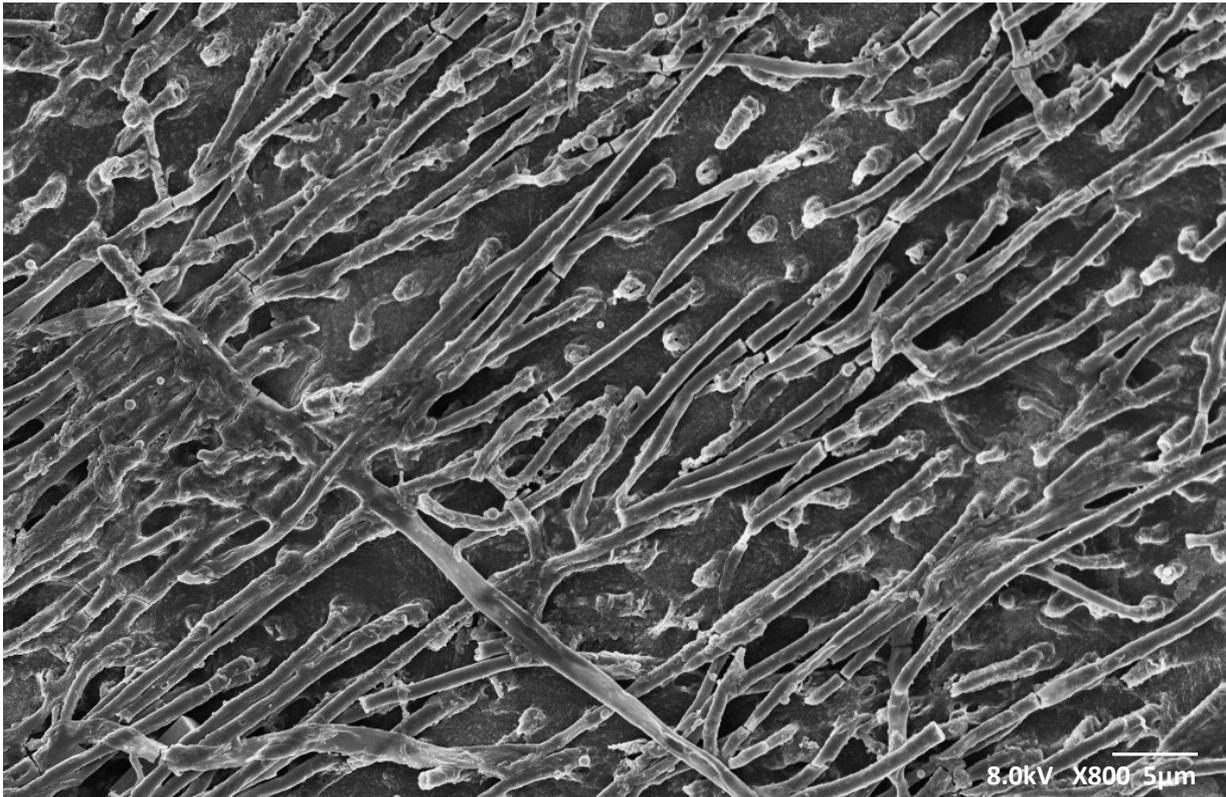


Abbildung 49: *Universal Bond* GNF, zahlreiche lange GNF-Tags mit vereinzelt Polymertags

Die angefertigten elektronenmikroskopischen Bilder der Prüfkörper mit *Universal Bond* ließen multidirektional entstandene GNF-Tags in unterschiedlicher Länge erkennen. Wie auch bei *Futurabond* wurden GNF homogen in Applikationsrichtung ausgerichtet tief im Adhäsiv clusterfrei eingebettet vorgefunden. Es kam allerdings vereinzelt zu einer Bildung von Mikroleakage und einer teilweise ungenügenden Verbindung zum Prüfkörper, was zu einer teilweise flächigen Ablösung führte. Dieses Phänomen kann bei einer ungenügenden Trockenlegung bei Applikation des Prüfzylinders auftreten. Es wurde zudem eine erhöhte Clusterbildung der GNF insbesondere in Spaltbereichen beobachtet, was auf verstärkte Poolingbildung schließen lässt. Das Adhäsiv *Universal Bond* enthält im Vergleich zu *Futurabond* bereits im Ausgangsprodukt Aceton, welches mit dem angewendeten Lösungsblendverfahren zu einem höheren Acetonanteil des GNF-versetzten Adhäsivs führt. Das Aceton muss vor Polymerisation verdrängt bzw. durch die Polymerisationshitze ausgedampft werden, dieser Prozess begünstigt die Verschiebung des Konzentrationsgefälles zu Gunsten der GNF und begünstigt damit die Clusterbildung. Dieser Prozess führt womöglich zu einer schlechten Polymerquervernetzung zum Prüfkörper, was zu den flächigen Ablösungen des Adhäsivs von diesem führt. Allerdings könnten auch Feuchtigkeitauflagerungen dafür verantwortlich sein.

In Abb. 41 ist *Universal Bond* mit einem fünf-gewichtsprozentigen GNF-Anteil in einem Ausschnitt von ca. 1,5 mm zu sehen. Ca.  $\frac{1}{4}$  der Adhäsivseite des Prüfzylinders ist sichtbar. Das Bild zeigt eine hohe Konzentration an GNF im Adhäsiv. Zudem haben sich längere GNF großflächig und unstrukturiert abgelagert.

In Abb. 42 hat sich das Adhäsiv teilweise vom Prüfzylinder gelöst (Abb.42 links unten). Risse und abgeplatzte Stücke des GNF-haltigen Adhäsivs vom Prüfzylinder sind erkennbar. Die langen GNF und deren Zusammenlagerung im Adhäsiv haben zu entsprechenden Rissen geführt. Das Abplatzen und ein Ein- und Abreißen des Adhäsivs sind in Abb. 42 mittig sichtbar. Erkennbar ist, dass das Adhäsiv und der Prüfkörper an diesen Stellen keine stabile Polymerverbindung - wie intendiert - eingegangen sind. Es ist unklar, ob dieses Erscheinen der Adhäsivfläche auf die in der Methodik beschriebene Behandlung (dem Lösungsmittel-Blendverfahren geschuldete Verdünnung mit Aceton), der Anwesenheit der GNF zurückzuführen ist oder ob eventuelle mögliche Feuchtigkeitsauflagerungen bei der Applikation der Prüfkörper zu diesem Resultat geführt haben.

In Abb. 43 ist stark vergrößertes *Universal Bond* mit GNF zu sehen. Der Ausschnitt wurde unter 1.500facher Vergrößerung gewonnen, es sind Risse und Spalten zu sehen. Zu erkennen sind gebrochene GNF. Die Hohlräume und Intergallerien sind nicht mit Polymer verblockt und bilden so Mikroporositäten/Mikroleakage. Abgebildete hohe Glasfaserkonzentrationen zeigen sich mitursächlich für die zuvor beschriebenen Hohlräume und Intergallerien. Positiv anzumerken ist, dass unbeeinflusst von der Menge des Polymeranteils dieses sich stets homogen an die verbliebenen GNF angelagert hat. Die GNF wurden dadurch stets fest miteinander verbunden. So sind selbst GNF  $< 3 \mu\text{m}$  zu erkennen, die vom Polymer fest gefasst sind.

In Abb. 44 ist das Adhäsiv *Universal Bond* mit GNF in einem Ausschnitt abgebildet. Auch bei diesem Adhäsiv ist eine homogene Verteilung der GNF im Adhäsiv und eine hohe Konzentration von Glasfasern in einem Spaltraum zu erkennen. Es wurden kaum erkennbare Tags ausgebildet. Im Vergleich zu vorherigen Abbildungen von *Futurabond* sind deutlich mehr

GNF zu erkennen. Die GNF-Konzentration ist an Stellen von pooling erhöht, daraus resultiert die zu erkennende gesteigerte GNF-Zusammenlagerung und Matrixbildung in Abb. 44.

In Abb. 45 ist *Universal Bond* mit GNF-Tags und reinen Polymertags zu sehen. Die zu erkennenden Tags, die mit GNF versetzt sind, wurden in Abb. 46 in Grün kenntlich gemacht. Form und Struktur dieser Tags lassen ein Einfließen und Verhaken mit dem Dentin und dessen Dentinkanälchen vermuten. Fast alle Tags sind in gleicher Richtung ausgerichtet. Dies ist ein Indiz für die Penetration der aufnehmenden Fläche und deren Kanälchen. Die Tags ohne GNF wurden in Rot hervorgehoben. Dadurch wird die Überlegenheit der Penetrationstiefe der GNF-Tags gegenüber den reinen Polymertags verdeutlicht. Die Längen der GNF-Tags übersteigen im Ausschnitt generalisiert die erzielten Penetrationstiefen der reinen Polymertags um das Drei- bis Zehnfache.

In Abb. 47 sind die GNF fest im Adhäsiv verankert. Die Basis der GNF wird homogen circum circular von Adhäsiv umschlossen. Das Adhäsiv ist bis zur Spitze der GNF-Tag-Enden angelagert. Die Abbildung veranschaulicht, dass durch die Verwendung von GNF und deren Lichtleiteigenschaften eine besonders gute Durchdringungshärte/Polymerisation erzielt werden konnte. Auch in dieser Abbildung sind die Penetrationstiefen der GNF-Tags den reinen Polymertags überlegen.

In Abb. 48 wurden die GNF im *Universal Bond* an einer Stelle mit hoher Konzentration vergrößert dargestellt. Zu sehen ist eine homogene Ummantelung der Glasfasern mit Adhäsiv bis hin zur Phasengrenze. Bei marginaler Adhäsivbenetzung ist eine Polymerisation von Fraktalen am GNF-Schaft auszumachen. Die homogene Ummantelung der GNF ist überwiegend gleichmäßig. Trotz der unsilanisierten GNF hat sich das Monomer bei Aushärtung homogen um die GNF gelagert.

In Abb. 49 sind zahlreiche Tags auszumachen, vereinzelt aus reinem Polymer, charakteristisch erkennbar an kurzer und konischer Form, die GNF-Tags sind hingegen gerade. Die GNF-Tags sind tiefer in die Dentinkanälchen gelangt als die reinen Polymertags. Vereinzelt sind zerbrochene Glasfasern zu erkennen, womöglich Artefakte der Freilegungsmethode oder der Überführung ins Elektronenmikroskop. Vereinzelt GNF-Tag-Stümpfe weisen gerade

Bruchkanten auf. Es könnten aufgrund der Größe und der Penetrationstiefe besonders prominente Tags bereits abgebrochen und verloren gegangen sein. Die scharfen Bruchkanten an den Enden von einzelnen GNF-haltigen Tags lassen dies vermuten.

#### 7.4 GNF-Tags

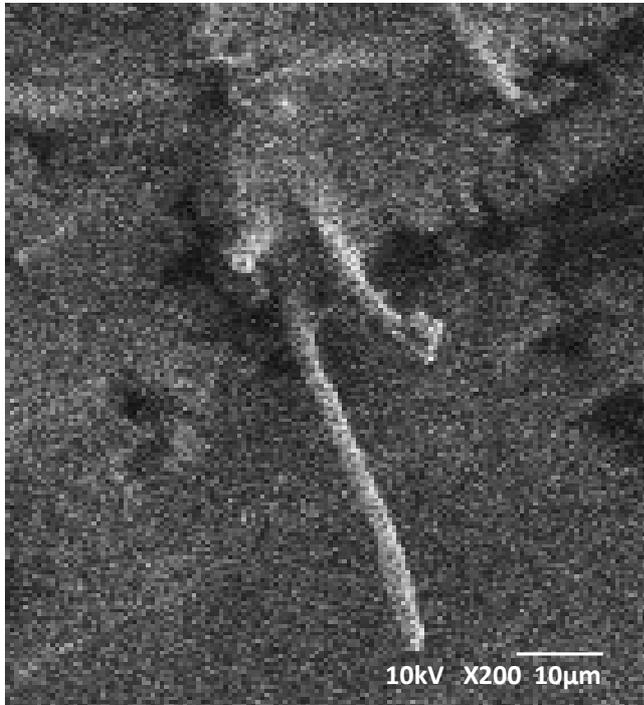


Abbildung 50: REM-Ausschnitt der Abb.40 vergrößert, GNF-Tag mit multidirektionalen GNF

In den folgenden Abbildungen wurden Ausschnitte von den Proben und deren prominentesten Tags der bereits gezeigten REM-Aufnahmen (Abb. 31-49) zusammengefasst und nochmals vergrößert abgebildet.

In Abb. 50 ist ein verhakender GNF-Tag der Abb. 40 vergrößert. Charakteristisch ist die homogen ummantelte Basis des GNF-Tags zu erkennen. Seitlich sind widerhakenartig abstehende kleinere Tags aus GNF und Polymer auszumachen. Die Penetrationstiefe ist auf ca. 40 µm einzuschätzen. Der Tag ist trotz der Behandlung der Probe nicht abgebrochen, was für deren Stabilität spricht.

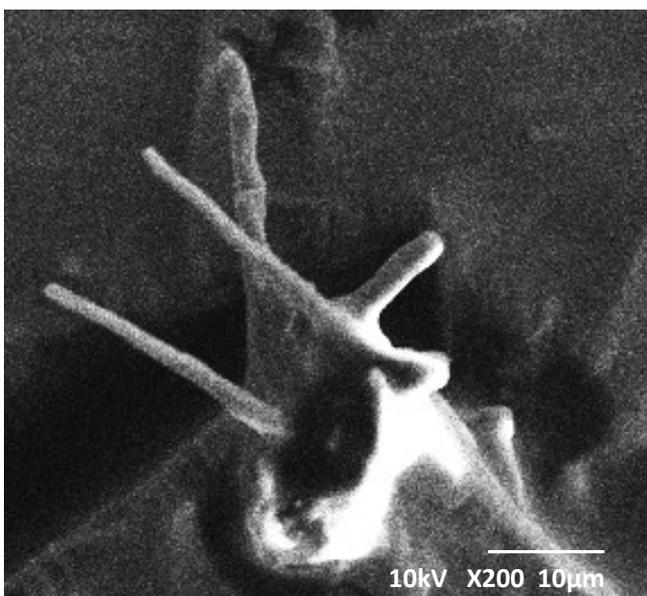


Abbildung 51: REM-Ausschnitt der Abb.36 vergrößert, GNF-Tag mit multidirektionalen GNF

In Abb. 51 ist ein GNF-Tag der Abb. 36 mit mehreren GNF multidirektional ausgerichtet und mit gemeinsamer Basis zu sehen. Auch hier ist die homogene Ummantelung der GNF durch Adhäsiv, von der Basis bis in die Spitze, deutlich sichtbar. Einem solchen Tag ist eine verhakende Retentionskraft zu unterstellen, da sich die

mit Polymer ummantelten GNF in verschiedene Richtungen im Kanal verkeilt haben müssen.

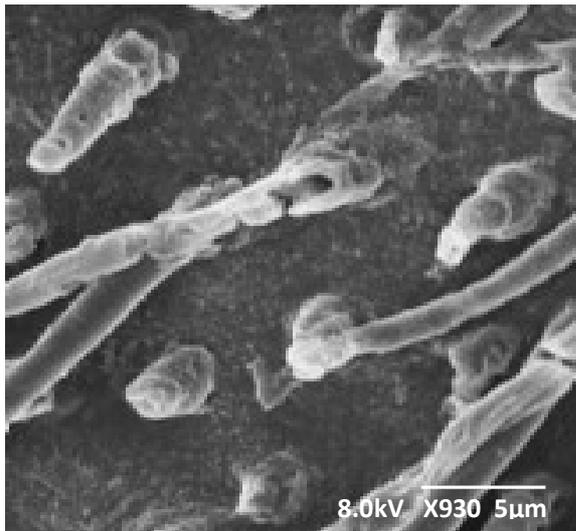


Abbildung 52: REM-Ausschnitt der Abb.45, reine Polymertags und GNF-Tags

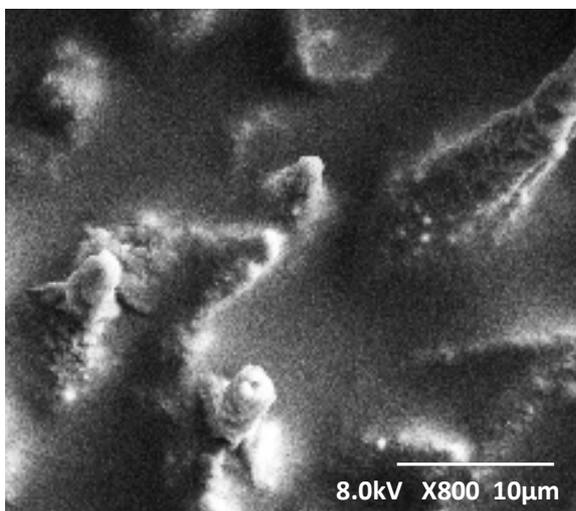


Abbildung 53: REM-Ausschnitt der Abb.33 vergrößert, Polymertags ohne GNF

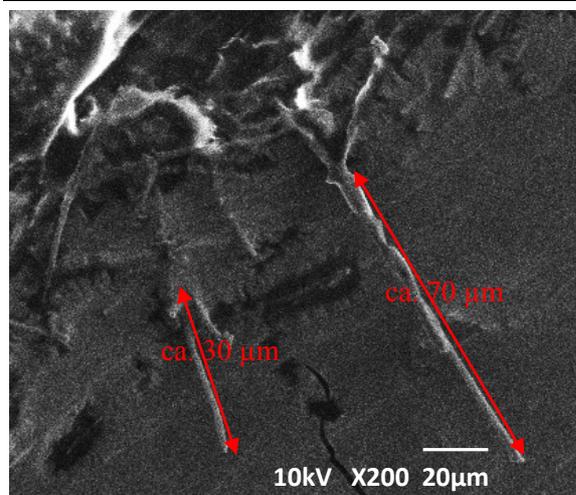


Abbildung 54: REM-Ausschnitt der Abb.40 vergrößert, GNF-Tags mit bis zu ca.70 µm

In Abb. 52 sind Polymertags abgebildet, die überwiegend frei von GNF sind. Zu sehen sind die geringeren Eindringtiefen gegenüber den GNF-Tags, die verschattend durch das Bild ziehen. Der Polymertag in der Mitte lässt erkennen, dass er innen hohl ist, d.h. dass das einfließende Adhäsiv nur die Kanalwände benetzt hat und erstarrt ist. Dieser Tag ist bereits nach wenigen Mikrometern abgebrochen. Die Penetrationstiefen-Überlegenheit der GNF- Polymertags wird in dieser Abbildung deutlich.

In Abb. 53 sind die Tags zu sehen, die aufgrund von Form und Erscheinung als reine Polymere anzusehen sind. Die inhomogenere Struktur und die geringe Penetrationstiefe sind ein Hinweis auf die Abwesenheit von GNF. Die reinen Polymertags sind als kleinere zugespitzte Hügel im Polymer mit deutlich massiger Basis zu beschreiben. Gleich benachbart sieht man die Basis eines GNF-Tags, homogen von Adhäsiv ummantelt. Die kurzen und konischen Tags in Abb. 52 und 53 erscheinen damit deutlich kleiner und massiver als die GNF-Tags.

In Abb. 54 sind GNF-haltige Polymertags mit Penetrationstiefen von bis zu ca. 70 µm zu sehen. Diese sind deutlich auf der Adhäsivfläche gelegen und somit tief in die aufnehmende Fläche, in das Dentin des Rinderzahns, eingedrungen.

7.5 EDX Auswertung Universal Bond

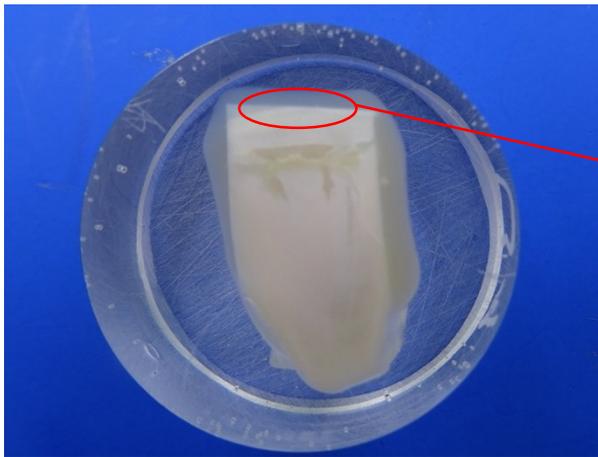


Abbildung 55: Foto der *Universal Bond*-GNF-Rinderzahn-Probe, eingebettet in Epoxidharz, geschliffen und goldbedampft

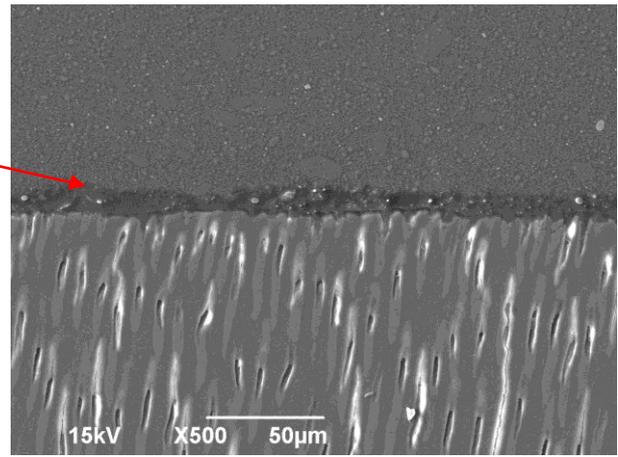


Abbildung 56: REM-Aufnahmen der Grenzfläche, Dentinkanälchen angeschnitten in unterer Bildhälfte

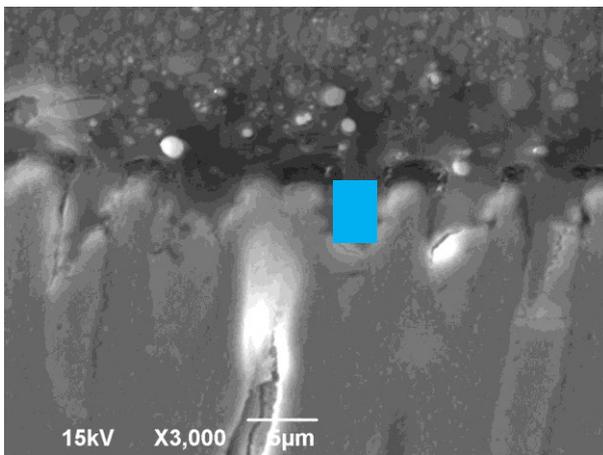


Abbildung 57: EDX-Analysefeld in Blau eines GNF-Tags von *Universal Bond*

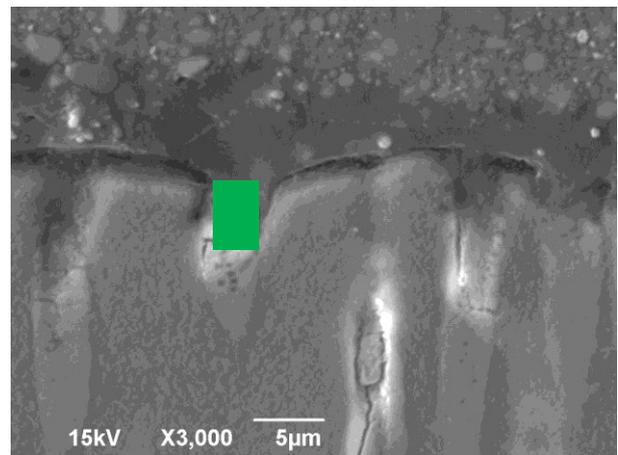


Abbildung 58: EDX-Analysefeld in Grün eines GNF-Tags von *Universal Bond*

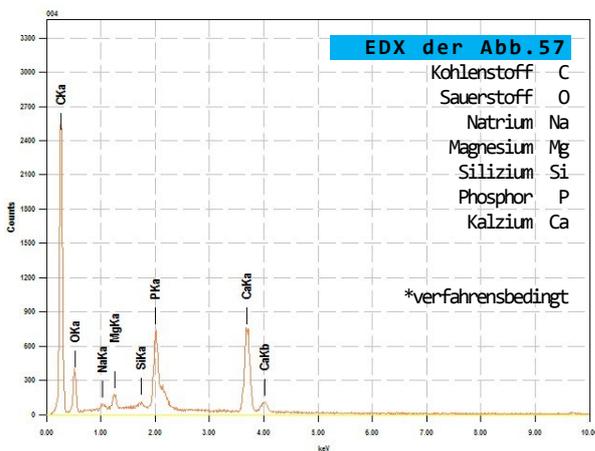


Abbildung 59: EDX-Graph der Materialien des Analysefeldes in Blau, Silizium nachweisbar

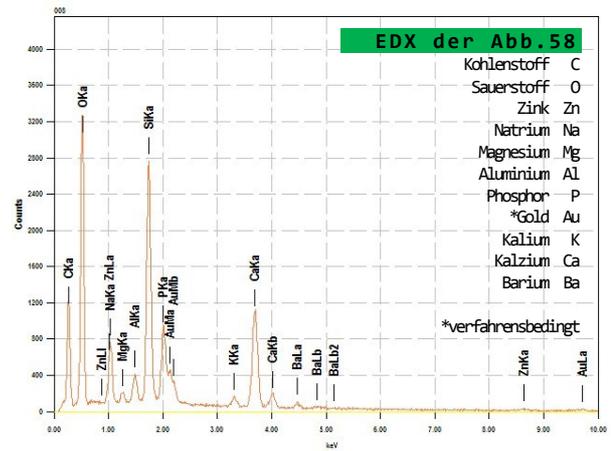


Abbildung 60: EDX-Graph der Materialien in Grün eines Tags des Adhäsiv *Universal Bond*

In den Abbildungen 55 - 58 wurden die Rinderzahnproben, wie in Abb. 55 zu sehen, an der Grenzfläche quer zum Dentin betrachtet. In Abb. 56 sind die angeschnittenen Dentinkanälchen in der unteren Bildhälfte der Aufnahme der Probe zu sehen. Es unterscheidet sich das Adhäsiv von dunklerer Erscheinung genau an der Phasengrenzen zwischen dem Aufbaukomposit im oberen Drittel der Abbildung und dem Dentin im unteren Drittel. In der Adhäsivschicht sind vereinzelt angeschnittene GNF mit unterschiedlichen Durchmessern zu erkennen. Im Aufbaukomposit sind die verschiedenen Makro- und Mikro-Füllstoffe auszumachen. Die Abb. 57 zeigt einen Bereich der inzisalen Grenzfläche, der zufällig ausgewählt wurde, um einen angeschnittenen Tag der Grenzfläche auf den GNF-Anteil, d.h. auf Silizium als einen Hauptbestandteil von Gläsern zu untersuchen und der EDX-Analyse zuzuführen. Das Analysefeld ist in Blau dargestellt und begrenzt sich auf einen Bereich der ersten 5 µm eines zu erkennenden Tags, der einen Dentinkanal penetriert hat. Die EDX-Analyse wurde graphisch ausgewertet und in Abb. 59 abgebildet. Es wurde Silizium im Analysefeld und damit GNF im Kanal nachgewiesen. In Abb. 58 wurden ein angeschnittener Tag im Kanal gesucht und einer EDX-Analyse zugeführt (Abb. 58, grünes Analysefeld), GNF konnten nicht nachgewiesen werden. Die Durchdringungstiefe der röntgenologischen EDX-Analysen wurde dabei analysetechnisch von unter 0,1 µm angegeben, was einer reinen Oberflächenanalyse entspricht. In Abb. 58 ist zudem im Dentinkanal neben dem Analysefeld in Grün ein Tag sichtbar, der eine Eindringtiefe von mindestens 15 µm erreicht hat. In den Aufnahmen sind optimal freigelegte Dentinkanälchen zu erkennen, die eine Tag-Bildung des Adhäsivs generalisiert ermöglicht haben. In den Abb. 56 - 58 ist auch zu erkennen, dass sich eine mikroleakage-freie Adhäsivschicht zum Dentin gebildet hat. Die EDX-Analysen (Abb. 59 - 60) und deren Auswertung konnten zudem zeigen, dass sich die GNF nicht nur in der Grenzfläche aufhalten, sondern auch in die Dentinkanälchen als GNF-Tags eingedrungen sind. Die EDX-Aufnahmen und deren Auswertungen weisen somit die GNF-Tag-Bildung in dem Adhäsiv *Universal Bond* nach. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen ab Abb. 55 sowie die EDX-Analysen wurden in den Laboren der staatlichen lizenzierten *Analytik Aurachtal GmbH*, Aurachtal, Deutschland, angefertigt.

## 7.6 EDX Auswertung Futurabond

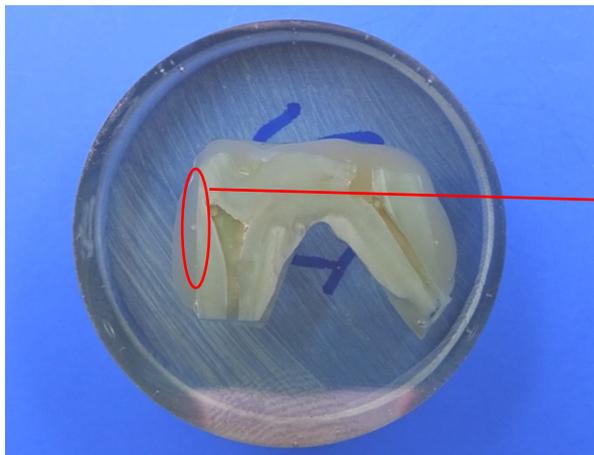


Abbildung 61: Foto der *Futurabond*-GNF-Rinderzahn-Probe, eingebettet in Epoxidharz, geschliffen und goldbedampft

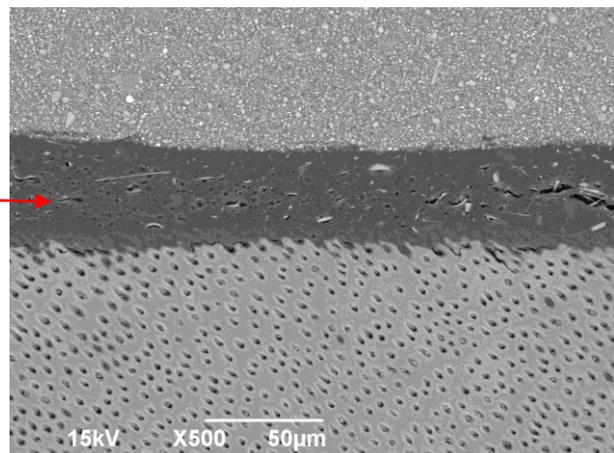


Abbildung 62: REM-Aufnahmen der Grenzfläche, Dentinkanälchen angeschnitten in unterer Bildhälfte

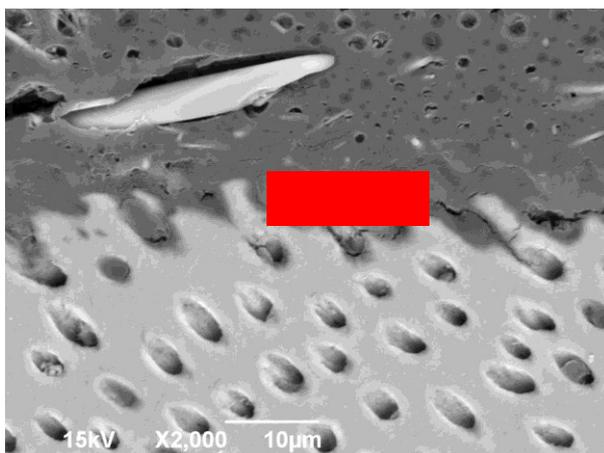


Abbildung 63: EDX-Analysefeld in Rot eines Tags von *Futurabond*

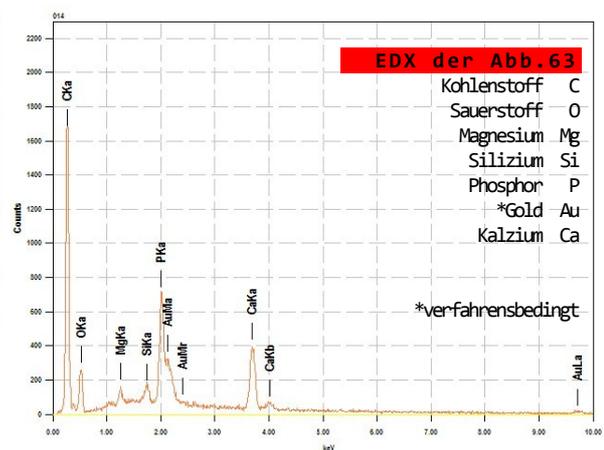


Abbildung 64: EDX-Graph der Materialien eines Tags von *Futurabond*, Silizium nachweisbar

In den Abb. 61 - 64 ist die Tag-Analyse einer Rinderzahnprobe eines Prämolaren mit GNF-*Futurabond* zu sehen. Wie zuvor wurde ein zufällig gewählter Abschnitt an der Grenzfläche der EDX-Analyse (Abb. 63 in Rot) zugeführt. Der EDX-Graph in Abb. 64 bestätigt auch im *Futurabond* das Vorkommen von GNF-Tags durch den Nachweis von Silizium im Analysefeld. Die zu erkennenden Risse in Abb. 62 - 63 sind Artefakte der Probenherstellung. In Abb. 63 sind innerhalb der Grenzschicht, oberhalb des Dentins, weitere Glasfasern auszumachen. Die Penetrationstiefen der Tags sind nicht bestimmbar, wie in den Abb. 29 - 54, da die Dentinkanälchen und damit die Tags nicht der Länge nach angeschnitten wurden. Penetrationstiefen können bei diesem Schnittwinkel des Dentins nur abgeschätzt werden.

## 7.7 REM Grenzflächen-Mikroleakage



Abbildung 65: Foto der *Futurabond*-GNF-Rinderzahn-Probe, eingebettet in Epoxidharz, geschliffen und goldbedampft

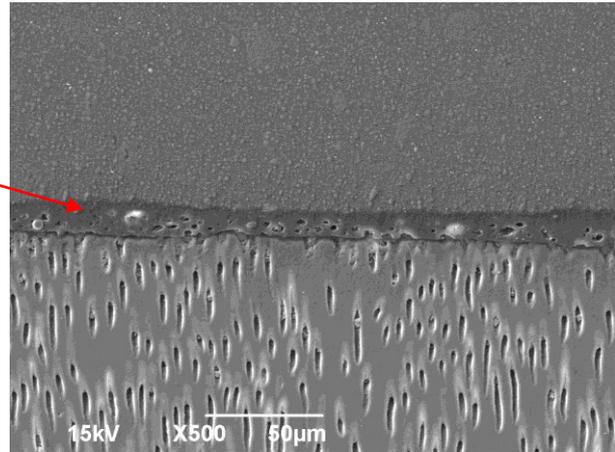


Abbildung 66: REM-Aufnahmen der Grenzfläche mit Mikroleakage, Dentinkanälchen angeschnitten in unterer Bildhälfte

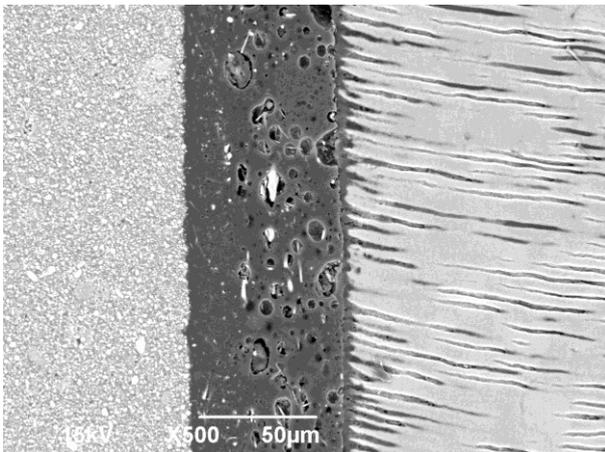


Abbildung 67: Mikroleakage und Tag-Penetration der Kanälchen im Längsschnitt

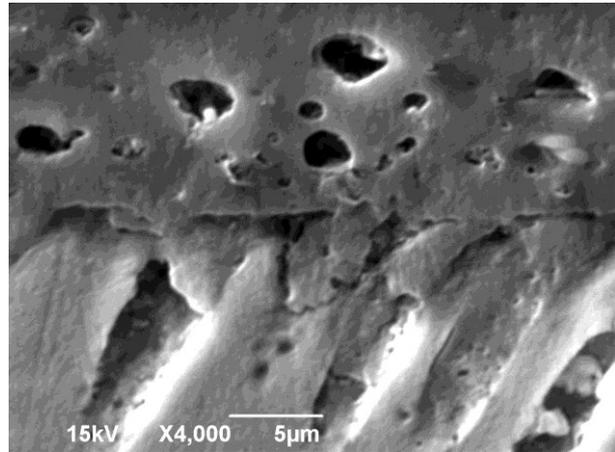


Abbildung 68: Mikroleakage und Tags der Probe *Futurabond*

Bei einer Probe von *Futurabond* (Abb. 65 - 68) kam es an mehreren Stellen der Grenzschicht zu einer verstärkten Mikroleakagebildung. In Abb. 67 ist die Adhäsivschicht mit verstärktem Mikroleakage in einer Schichtdicke von über 50 µm abgebildet. Die Feuchtigkeit wurde von der Dentinschicht in dem Adhäsiv bei Aushärtung eingeschlossen. Dabei bildet das Adhäsiv deutlich zu erkennende Mikroporositäten, die nicht nur die Adhäsion negativ beeinflussen, sondern zudem keine mikrobiell dichte Grenzfläche entstehen lassen. Durch die Auflagerung von Feuchtigkeit wird zudem die Tagbildung behindert, wie in Abb. 68 zu erkennen ist. Die Tags in der Abbildung haben sich lediglich rudimentär und mit Mikroporositäten ausgebildet. Die Leakagebildung ist ungenügender Trockenlegung geschuldet, denn Abb. 67 zeigt ein steigendes Mikroleakage zum Dentin hin.

## 7.8 Statistische Auswertung

### 7.8.1 Graphische Auswertung

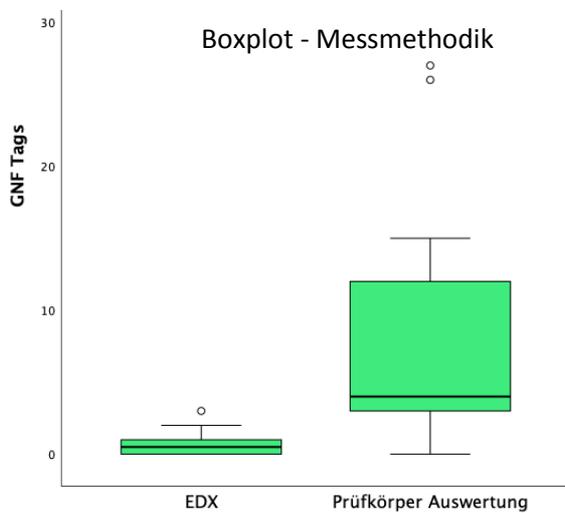


Abbildung 69: Boxplot zur Messmethodik, Interquartilsabstand in Grün und Median stimmen nicht überein. Die beiden Messmethodiken sind nicht vergleichbar.

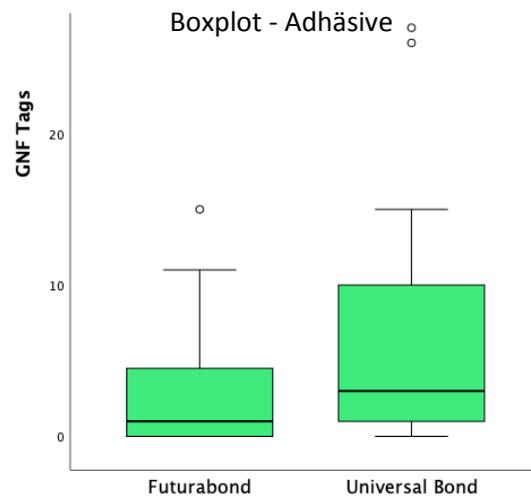
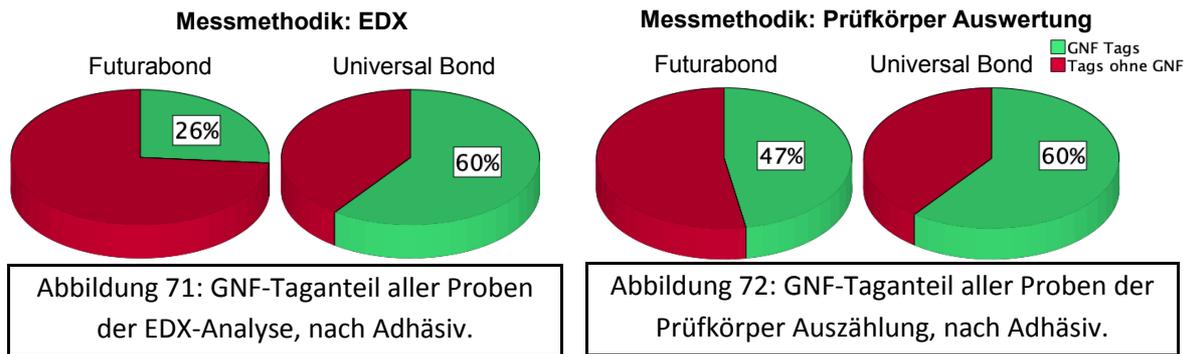


Abbildung 70: Boxplot über beide Adhäsive, die Mediane sind nahezu niveaugleich, bei *Universal Bond* ist der Interquartilsabstand größer.

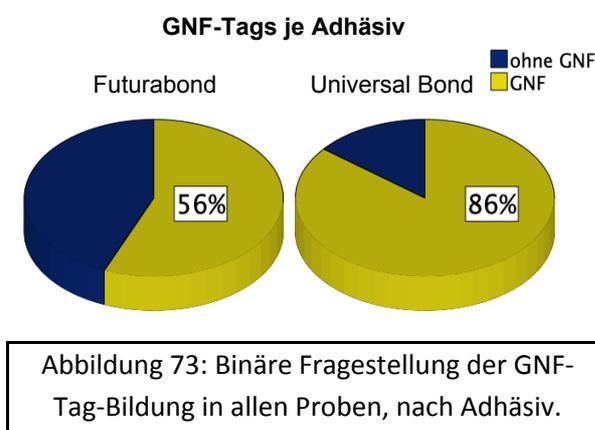
Begonnen wurde mit der These, dass die beiden Messmethodiken nicht vergleichbar wären und die Ergebnisse der beiden Adhäsive hingegen schon. Dafür wurde zunächst die beiden Boxplots erstellt (vgl. Abb. 69 – 70). Der Boxplot zum GNF-Tag-Vorkommen aufgeteilt nach der Messmethodik (Abb. 69) zeigt deutlich, dass sowohl Median (0,50 und 4,00) als auch der Interquartilsabstand (1 und 11) weit voneinander abweichen. Bereits nach optischer Auswertung ist damit ersichtlich, dass die Testergebnisse beider Messmethodiken nicht vergleichbar sind. Der Boxplot zu den Adhäsiven (Abb. 70) hingegen zeichnet ein anderes Bild, so sind die Mediane (1 und 3) nahezu niveaugleich, der Interquartilsabstand (5 und 10) ist bei *Universal Bond* etwas größer als bei *Futurabond*. Aufgrund der geringen Probenmenge von lediglich insgesamt 37 Proben war die beschriebene Abweichung zu erwarten. Die Niveaugleichheit ist daher bereits nach optischer Auswertung Ausdruck der Vergleichbarkeit der GNF-Tag-Ausbildung in beiden Adhäsiven.

Die in Abb. 71 und 72 aufgeführten Tortendiagramme sind das Ergebnis der Auszählung der einzelnen Tags nach Auszählung aller Proben, nach Messmethodik aufgeteilt und jeweils nach Adhäsiv unterschieden. Es zeigt in Grün das prozentuale Vorkommen der GNF-Tags nach dem



Auszählen pro Betrachtungsfläche. Die tabellarische Auswertung ergab einen deutlich höheren Anteil von Proben mit GNF-Tags im Adhäsiv *Universal Bond* (60%) bei beiden Auswertungsmethoden gegenüber dem Adhäsiv *Futurabond* (26% beim EDX-Verfahren und 47% bei der Prüfkörper Auswertung). Dies ist der Nachweis der bereits zuvor beschriebenen Konzentrationsverschiebung zugunsten der GNF und dessen Folgen im Rahmen der Polymerisation beim Adhäsiv *Universal Bond* aufgrund des höheren Acetonanteils.

Die Antwort auf die binäre Fragestellung, ob GNF-Tags in den einzelnen Proben gefunden wurden oder nicht, ist im Tortendiagramm Abb. 73 beantwortet. In 56% der Proben bei dem Adhäsiv *Futurabond* und bei 86% der Proben von *Universal Bond* konnten GNF-Tags



nachgewiesen werden. Die Grafik zeigt die GNF-Tag-Bildung in der Gesamtheit der betrachteten Proben, unabhängig von der Messmethodik oder deren aufgefundener Anzahl. Nach den Testreihen in dieser Arbeit kann im Ergebnis festgestellt werden, dass in über 56% aller Proben GNF-Tags gefunden wurden.

### 7.8.2 Mann-Whitney-U-Test

Um die Aussagen aus dem Boxplot (Abb. 69 und 70) statistisch zu überprüfen, wurde der *Mann-Whitney-U-Test* für die Überprüfung der  $H_0$  Hypothese angewendet. Zunächst wurden die beiden Analyseverfahren - EDX und Prüfkörper Auswertung - mit folgender  $H_0$  Hypothese konfrontiert:

	Nullhypothese	Test	Sig. <sup>a,b</sup>	Entscheidung
H <sub>0</sub>	Die Verteilung von GNF-Tags ist über die Kategorien von	Mann-Whitney-U-Test bei unabhängigen	<,001 <sup>c</sup>	Nullhypothese ablehnen
N=37	Messmethodik identisch.	Stichproben		

a. Das Signifikanzniveau ist 0,050.

c. Exakte Signifikanz wird für diesen Test angezeigt.

b. Asymptotische Signifikanz wird angezeigt.

Tabelle 2: SPSS Hypothesentestübersicht nach Messmethodik

Der Test ergab, dass ein signifikanter Unterschied für die Messmethodik EDX zur optischen Prüfkörperauswertung besteht ( $p < 0,001$ ), denn das Signifikanzniveau liegt bei  $p > 0,05$ . Es ist daher von der Gegenhypothese auszugehen, die Messmethodiken sind nicht identisch. Die Effektstärke des Unterschiedes ( $R=Z/\sqrt{N}$ ) ist mit  $R=0,715$  deutlich größer als  $R=0,5$ , es ist daher von einem starken Effekt auszugehen. Die Schlussfolgerung bestätigt, dass die beiden Analyseverfahren mit ihren Ergebnissen der GNF-Tag-Auszählung nicht miteinander vergleichbar sind.

Der *Mann-Whitney-U-Test* über die Ergebnisse der Adhäsive unabhängig ihrer Auswertungsmethode wurde mit folgender H<sub>0</sub> Hypothese überprüft:

	Nullhypothese	Test	Sig. <sup>a,b</sup>	Entscheidung
H <sub>0</sub>	Die Verteilung von GNF-Tags ist über die Kategorien von	Mann-Whitney-U-Test bei unabhängigen	,108 <sup>c</sup>	Nullhypothese beibehalten
N=37	Adhäsiv identisch.	Stichproben		

a. Das Signifikanzniveau ist 0,050.

c. Exakte Signifikanz wird für diesen Test angezeigt.

b. Asymptotische Signifikanz wird angezeigt.

Tabelle 3: SPSS Hypothesentestübersicht nach Adhäsiv

Vergleicht man die Ergebnisse der Adhäsive miteinander, so wird die H<sub>0</sub> Hypothese hingegen nicht abgelehnt. Die Ergebnisse der beiden Adhäsive sind miteinander vergleichbar, das Signifikanzniveau von 0,05 (Tabelle 3) wurde mit 0,108 deutlich überschritten und stärkt damit die H<sub>0</sub> Hypothese, welche somit beibehalten werden kann (Tabelle 3). Ein Wert von  $R=0,271$  deutet auf eine sehr geringe Effektstärke hin. Dies war aufgrund der geringen Probenanzahl zu erwarten, da hier diese bei kleinsten Abweichungen bereits zu einem starken Abfall der Effektstärke führen.

Im Ergebnis ist festzustellen, dass, durch die Verwendung von beiden Adhäsiven im Vergleich, die Ausbildung von GNF-Tags statistisch belegt werden konnte. Die Ergebnisse der beiden Messmethoden sind im Gegensatz zu den Ergebnissen der Adhäsive nicht vergleichbar.

## 8 DISKUSSION

Ob die mit GNF versetzten Adhäsive unter der angewandten Methodik eine Retentionssteigerung erfahren hätten, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht überprüft. Allerdings lassen sich, durch die Auswertung der elektronenmikroskopischen Bilder, Tags mit GNF nachweisen. Zudem konnte eine Dispersion aus GNF und Adhäsiv, mittels der in der Methodik beschriebenen Applikationsmethode, in die Dentinkanälchen einfließen. Eine Folge daraus war, dass ein Verhaken der GNF-Tags in den Dentinkanälchen und eine Stabilisierung der Tags durch GNF-Tagkerne stattgefunden hat.

### 8.1 GNF-Längen von < 50 µm

Um die Auswirkungen sowohl längerer als auch kürzerer GNF im Adhäsiv zu testen, wurden GNF der Länge zwischen 1 - 50 µm verwendet. Der Einsatz längerer GNF ließ vermuten, dass sie sich über die ca. 5 µm breiten Kanaleingänge legen und diese so für weitere GNF sowie das Adhäsiv verblocken könnten. Dies ist lediglich vereinzelt lokal geschehen, insbesondere an Punkten, welche eine erhöhte Konzentration von langfaserigen GNF aufweisen, typischerweise in Vertiefungen mit pooling. Verhakende Tags mit Spikes oder Widerhaken konnten dort kaum beobachtet werden. Dies mag entweder an einer ungenügenden Menge der GNF-Fasern unter 5 µm liegen oder aber an der Verdrängung dieser durch einen zu hohen Anteil an GNF > 5 µm. Es ist auch möglich, dass schlicht keine Dentinkanälchen an diesen Stellen durch die Behandlung freigelegt wurden oder eine Stelle im Schmelz betrachte wurde. In den beschriebenen Bereichen kam es zur GNF-Zusammenlagerung mit der Bildung von Intergallerien. Positiv zu bewerten ist, dass sich GNF-Polymertags mit Penetrationstiefen von über 70 µm ausbildeten. Diese Penetrationstiefen übertreffen die bisherigen Tag-Penetrationstiefen von Polymeren ohne GNF ca. um den Faktor zehn (Abb. 7 & 14 - 16). Die durchschnittlichen retentionsrelevanten Penetrationstiefen reiner Polymertags erreichen selten 10 µm (Cho et al. 2010, Esian et al. 2014).

### 8.2 Konzentration der GNF

Aufgrund der Verdunstung des Acetons beim Polymerisationsvorgang und durch mögliches pooling beim Applizieren kam es zu einer Verschiebung der GNF-Konzentration zugunsten des GNF-Anteils. Hiervon besonders betroffen war das Adhäsiv *Universal Bond*, welches bereits als Ausgangsprodukt zu einem hohen Anteil mit Aceton verdünnt ist. *Futurabond* war aufgrund seiner Zusammensetzung von diesem Effekt weniger stark betroffen. Die

Konzentrationssteigerung der GNF ist im konkreten Fall eine direkte Folge des Lösungsmittel-Blendverfahrens, da die GNF als Dispersion in Aceton mit dem Adhäsiv vermischt wurden. Durch die Polymerisationsinitiation musste das Aceton aus dem Gemisch verdrängt werden bzw. verdampfen. Aufgrund dieses Dispersionsmasse- und Volumenverlustes kam es zu einer Konzentrationsverschiebung, begünstigt durch lokales pooling, zugunsten der GNF. Die GNF zeigten sich auf den REM-Aufnahmen als homogen ummantelte Objekte innerhalb der Polymermatrix, welche aufgrund ihrer Form und der Art und Weise des Einbaus in der Polymermatrix die Retentionskraft verbessern sollten. Die Polymerisierungsschrumpfung wirkt auf die GNF, ähnlich einem Schraubstock, als einspannende und retinierende Kraft. Da keine chemische Verbindung zwischen dem Polymer und den Glasfasern bei der Polymerisation entstanden ist, ist die Retentionswirkung herausragender Glasfasern auf Adhäsion und mechanische Kräfte beschränkt.

### **8.3 Clusterfreies Beimischen von GNF und CNT**

Nanostrukturen neigen zur Clusterbildung (Starr et al. 2003, Starke et al. 2007). Es konnte in den Experimenten gezeigt werden, dass eine homogene Dispersion durch das Lösungsmittel-Blendverfahren der GNF in ein Adhäsiv erreicht werden kann. Die These, dass ein clusterfreies Beimischen möglich ist, konnte daher bestätigt werden. In den elektronenmikroskopischen Bildern und in den Tag-Auswertungen im EDX-Verfahren konnten homogen ummantelte GNF-Tags nachgewiesen werden. Wie zuvor beschrieben kam es zur Konzentrationserhöhung der GNF in Bereichen von Vertiefungen durch ein pooling. Dies ist allerdings von einer Clusterbildung im Adhäsiv zu unterscheiden. Dabei hätten die GNF bereits im Adhäsiv agglomerieren müssen, was nicht geschehen ist.

Die verwendeten CNT hingegen ließen sich nicht clusterfrei mit verschiedenen Lösungsmitteln dispergieren, dies wurde bereits in Experimenten festgestellt (Pegel et al. 2009, Venkatesan et al. 2022). Die Versuche in dieser Arbeit, die CNT clusterfrei mit Wasser, Ethanol wie auch Aceton in Lösung zu bringen, schlugen fehl. Die CNT bildeten nicht nur Cluster, sondern blieben selbst bei der Verwendung im Promillebereich als deutlich schwarze Verfärbungen innerhalb des Adhäsivs sichtbar. Außerdem war zu befürchten, dass die CNT in den Dentinkanälchen die lichtinitiierte Polymerisation der Tags behindern würde. Beschriebene schwarze Verfärbungen sind zudem nicht Ziel der Bemühungen des modernen ästhetischen Zahnersatzes. Die Frage, ob CNT im zahnmedizinischen Bereich überhaupt jemals Anwendung

finden werden, erscheint unwahrscheinlich, zumindest ab Konzentrationen im Promillebereich. Die Experimente mit CNT wurden daraufhin eingestellt.

#### **8.4 Polymerisation: Verhalten der GNF**

Es wurde angenommen, dass durch die Verwendung von GNF in einem Adhäsiv das Problem der Polymerisationsschrumpfung beseitigt, genutzt oder gelenkt werden kann. Intendiert war eine Verstärkung der Retention im Dentin durch verhakende GNF. Die elektronenmikroskopischen Bilder zeigten über 70 µm lange Tags, die sich mit Hilfe der GNF gebildet haben. Besonders bemerkenswert ist, dass diese, trotz der in der Methodik beschriebenen Behandlung und Überführung in Wasser zur Analyse unter dem Elektronenmikroskop nicht abgebrochen sind, sondern bis zur Betrachtung und darüber hinaus stabil blieben. Das Polymer hat die > 10 µm langen GNF als Gerüststruktur genutzt, um große Penetrationstiefen zu erreichen. Es zeigte sich, dass kürzere GNF gemeinsam mit dem Adhäsiv verhakende Strukturen, beschrieben als GNF-Tags, ausbildeten und sich durch multidirektionales Eindringen in die Dentinkanälchen, insbesondere an der Basis der Tags, mit diesen verhakten. Durch das multidirektionale Ausbilden von GNF-Tags und Tag-Spikes sind stabile und verhakende Polymertags entstanden. Die Polymerisationsschrumpfung sollte unter Verwendung von GNF genutzt werden können, um die Retention der Aufbauten auf mechanischem Weg zu verstärken, nach dem Prinzip des Festziehens eines Knotens. Der Nachweis beschriebener Retentionssteigerung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht experimentell überprüft und damit nachgewiesen werden. Allerdings konnte gezeigt und per EDX-Materialanalyse bewiesen werden, dass sowohl ein Eindringen der GNF in das Dentin und dessen Kanälchen erfolgt war und dass sich Tags mit GNF ausgebildet hatten. Das Problem der Konzentrationsverschiebung zugunsten der GNF in einem Teil der Proben mit *Universal Bond* ist bereits in Punkt 8.2 dargestellt und beschrieben worden. Es wurde beobachtet, dass es durch die Polymerisationsschrumpfung verstärkt zur Ausbildung von Mikroleakage gekommen war, begleitet von Glasfaserbruch. Mikroleakage sind dabei die Lücken und Einwanderungspforten für eine unerwünschte bakterielle Besiedelung. In zukünftigen Experimenten ist daher eine denkbare Verbesserung, dem Adhäsiv vor der Aktivierung mit Campherchinon die GNF beizumischen unter Nutzung des Monomers als Lösungsmittel und ohne vorheriges Dispergieren in Aceton.

## 8.5 GNF-Tags

Ein mit GNF versetztes Adhäsiv sollte sich durch das Einfließen in einen Dentinkanal bei der Aushärtung in diesem verhaken. Dass sich GNF-Tags im Dentin ausbilden, konnte nachgewiesen werden, allerdings nicht deren Quantität oder Qualität. Das Verhaken der GNF-Tags könnte eine gesteigerte mechanische Retention bewirken. In zukünftigen Experimenten ist zu überprüfen, ob die verhakenden GNF-Tags generalisiert auftreten und unter welchen verwendeten GNF-Längen diese Entstehung begünstigt oder behindert wird. Die Experimente dieser Arbeit konnten nicht darüber aufklären, ob sich GNF-Tags Tag stabilisierend auswirken. Auffällig waren aber die festgestellten GNF-Tag-Längen von bis zu 70  $\mu\text{m}$ . Diese blieben auch nach der Behandlung mit Salzsäure bis zur Betrachtung unter dem Elektronenmikroskop stabil. Dies ist ein starkes Indiz für eine hohe Stabilität von GNF-kernhaltigen Polymertags.

## 8.6 Biokompatibilität der GNF

Folgendes ist zur Biokompatibilität der GNF anzumerken. Biokompatibilität wird dadurch gewährleistet, dass von dem Material keine Toxizität, Teratogenität oder Kanzerogenität ausgeht (Smeets 2010). Fehlende antigene Eigenschaften verhindern eine immunogene- und/oder proinflammatorische Reaktion. Diese Forderungen sind die Basis für eine gute Langzeitverträglichkeit und sollten bevorzugt von alloplastischen Materialien erfüllt werden (Glasmacher 2006). So werden bereits heute polymerisierte Nanofasern in der Augenheilkunde als Wundversorgung verwendet, wo polymerisierte GNF-Netze bei der Therapie von Corneaverletzungen Anwendung finden und deren ausgezeichnete Biokompatibilität bereits bestätigt wurde (Stafiej 2020, Küng 2018, Salehi et al. 2014). Es sollte nur eine Frage der Bruchsicherheit des verwendeten Glases und seiner Oberfläche sein, ob hier von einer positiven Biokompatibilität ausgegangen werden kann. Zudem darf keine toxische Wirkung durch eventuelle Inhaltsstoffe, die sich womöglich loslösen könnten, hervorgerufen werden. Bei Glas, einem amorphen Feststoff aus überwiegend Siliziumoxid, wäre dies aufgrund der Herstellung als Schmelze und der physikalischen und chemischen Eigenschaften eher unwahrscheinlich. Die Oberflächenbeschaffenheit von Glas ist dann problematisch, sollten sich darauf Mikroorganismen bevorzugt ansiedeln und anhaften können, was mit glatten Glasoberflächen minimiert werden kann (Lanz 1896). Inwieweit GNF-versetzte Kunststoffe in der Kombination mit Glasnanofasern biokompatibel sind, ist durch weitere Forschung zu ermitteln. Es erscheint unwahrscheinlich, dass sich bei der Verwendung

von GNF eine biologische Unverträglichkeit, insbesondere in Verbindung mit der angestrebten Verwendung im Adhäsiv, einstellen kann (Greßler et al. 2019). Unterstützt wird diese Ansicht durch die Verwendung von Kompositen bei der adhäsiven Restaurationstechnik, die biokompatibel am Markt zugelassene Füllungsmaterialien sind, mit Füllstoffen in Korngrößen im Mikrometer-Bereich u.a. aus Siliziumverbindungen (Kim 2007, Greßler et al. 2019).

Anders verhält es sich mit der Verwendung der GNF im Urzustand als Feinstaub. Im Umgang der GNF als Ultrafeinstaub ist große Sorgfalt zu wahren. Als Ultrafeinstaub wird ein Aerosol mit Korngrößen bis zu einem aerodynamischen Durchmesser von 100 nm bezeichnet. Feinstaub bis 2,5 µm wird auch als Thoraxstaub oder lungengängiger Staub bezeichnet und ist im Gesamtschwebstaub (inhalierbarer Staub, bis ca. 30 µm) enthalten. Je kleiner die Teilchen, um so größer ist ihr Potential, Biomasse zu durchdringen und zu beschädigen (Neuberger 2007). Die GNF in einem Zielbereich von 0,1 - 2 µm Durchmesser und 1 - 50 µm Länge zählen zu der Gruppe Feinstaub, der durchaus bioreaktionär relevant sein könnte. Daher sollten die Glasfasern im Urzustand unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen, wie in der Methodik beschrieben, behandelt werden, um eine Aspiration oder Aufnahme durch die Haut oder Augen zu vermeiden. In den Experimenten wurden daher die Versuche unter entsprechenden Laborabzugshauben und mit Inhalationsschutz (FFP2-Maske) durchgeführt. Sobald die Glasfasern in eine Dispersion verbracht wurden, ist eine Aspiration nahezu ausgeschlossen und eine Aufnahme bei direktem Hautkontakt stark vermindert. Auch zeigten die elektronenmikroskopischen Aufnahmen, dass die GNF nach Polymerisation fest im Adhäsiv verankert sind. So ist eine Gefährdung von Aspiration, Abwanderung oder Ablösung entsprechender gewebeängiger Partikel nahezu ausgeschlossen. Vereinzelt GNF-Kontaminationen des Körpers sollten insoweit unschädlich sein, dass sie als Fremdkörper vom Immunsystem bekämpft werden können (Simkó 2014). Lediglich große und regelmäßige Teilchenmengenbelastungen, wie sie vorwiegend bei Verbrennungsprozessen entstehen, sind für den menschlichen Körper gesundheitsschädlich. Zudem kann von einer Korrelation zwischen Reaktivität des Materials und Toxizität für den Körper ausgegangen werden (Egorova und Ananikov 2016). So sind vor allem Schwermetalle für ihre Toxizität bekannt. Glas ist ein nicht reaktives, nontoxisches Produkt (Uhlemann et al. 1998). Lediglich aufgrund der geringen Größe der GNF könnten bei unkontrolliertem Abgang Gewebe und Zellen verletzt werden. Davon ist bei GNF, eingebettet im Adhäsiv oder Komposit, kaum auszugehen. Die Applikation

und Polymerisation am Zahn sowie die Verarbeitung der GNF im Lösungsmittel-Blendverfahren sind keine Verbrennungsprozesse, die eine erhöhte Feinstaubbelastung zur Folge hätten. Es sollte sich daher bei zukünftigen Biokompatibilitätstests eine unschädliche Verwendung der GNF im Polymer unter Nutzung des Lösungsmittel-Blendverfahrens bestätigen.

Da sich die Nutzung von GNF in einem Adhäsiv lediglich als Ergänzung/Erweiterung der Adhäsivtechnik versteht, ist von einem möglichen Abgang von GNF durch Attrition, Abrasion und/oder Demastikation lediglich an exponierten Grenzflächen auszugehen. Die Adhäsivschicht ist als Unterschicht regelmäßig lediglich Zug-, Druck- und ggf. Scherkräften ausgesetzt. Diese Kräfte sollten, wie zuvor formuliert, durch ein zusätzliches mechanisches Verhaken der GNF-Tags und durch deren erzeugte mechanische Mikroretention verstärkt abgefangen werden. Von einer bioschädlichen Kontamination des Körpers mit GNF ist daher bei Anwendung nicht auszugehen.

### **8.7 Diskussion der Methodik**

Das durchpolymerisierte GNF-Adhäsiv zeigte GNF in einer Länge von 1 - 50  $\mu\text{m}$ . Angestrebtes Ziel waren GNF < 50  $\mu\text{m}$  Länge. Es konnten für den Versuch GNF zwischen 1 - 50  $\mu\text{m}$  Länge durch das Mörsern in Aceton hergestellt werden. Allerdings wurden durch das ungesiebte und ungefilterte Abpipettieren des Acetonüberstandes vereinzelt auch Längen > 50  $\mu\text{m}$  eingefangen. In zukünftigen Versuchen der Herstellung von GNF sollten durch längeres und mehrmaliges Mörsern des Ausgangsmaterials GNF generalisiert unter 50  $\mu\text{m}$  herstellbar sein. Durch Zentrifugation und Ultrafeinfilter könnten Längen > 50  $\mu\text{m}$  ausgesondert werden. Das Kürzen der GNF könnte zudem in Zwischenschritten elektronenmikroskopisch geprüft werden, um zuverlässig die Ziellänge von < 50  $\mu\text{m}$  zu erreichen. Für weitere Experimente sollte zudem das Dispergieren der GNF in das Lösungsmittel z.B. mit einer *Ultra-Turrax* erfolgen. In der Gesamtschau der vorgestellten Techniken wird die Heterogenität der gekürzten GNF im Detail schwer zu vermeiden sein. Die Ausschnitte und Anzahl der in dem Experiment untersuchten Proben sind nicht repräsentativ im Sinne einer wissenschaftlich belastbaren Aussage über ein generalisiertes Verhalten der GNF-Adhäsive, sondern vermitteln lediglich einen Ausblick auf die Möglichkeiten der Dentinhaftung eines mit GNF versetzten zahnärztlichen Adhäsiv.

## 8.8 Retentionsprüfung

Es ist zudem in zukünftigen Experimenten nötig, einen Retentionstest mit standardisierten Prüfkörpern an frisch extrahierten humanen Zähnen durchzuführen, um eine Haft- und Belastungssteigerung der GNF-modifizierten Adhäsive nachweisen zu können. Geeignet dafür wäre ein Druck-Scher-Test nach Schmitz-Schulenberg (Slotosch 2010). Dabei wird mit einer gleichmäßigen Geschwindigkeit der Prüfkörper von einer planen Oberfläche bis zur Belastungsgrenze abgeschert. Es wird dabei ermittelt, ab welcher Krafteinwirkung der Bruch stattfindet und welche Art des Bruches sich einstellt (Ruge 1988). Die Auswertung der Ergebnisse kann eine erste Einschätzung geben, ob durch die Verwendung von GNF im Adhäsiv eine Steigerung der Retentionskraft für Zahnaufbauten erzielt werden kann. Alternativ ist ein Auspressversuch denkbar, wobei die Haftkraft an der Innenseite eines Ringes oder einer ringförmigen Präparation am Versuchszahn überprüft wird.

## 8.9 Ausblick

Die Langlebigkeit der GNF-Adhäsive und deren Biokompatibilität ist in zukünftigen Experimenten zu überprüfen. Es ist weiterführend denkbar einen Zahnversiegelungslack mit GNF zu entwickeln. Besonders interessant wäre dieser für die Schutzbehandlung von Schmelzstrukturstörungen betroffenen Zähnen. Ein langlebiger, fest mit der Zahnhartsubstanz verbundener Schutzlack mit Glasnanofasern könnte eine Therapie für betroffene Patienten werden. Ein mit GNF modifiziertes Adhäsiv könnte auch verwendet werden, um Zahnbruchstücke anzukleben. Hierbei würde die Polymerisationsschrumpfung dazu beitragen, einen festen, dichten, möglichst kleinen und ästhetisch kaum erkennbaren Bruchspalt bei der Reparatur zu hinterlassen.

In der Medizin ist die Therapie von Knochenbrüchen unter der GNF-Adhäsiv-Anwendung vorstellbar. So könnte, durch die Applikation eines GNF-Adhäsiv in den Bruchspalt mit der kombinatorischen Verwendung von Knochenmarksplinten und dem Einfließen und einem angestrebten Verhaken in den Volkmann'schen und Havers'schen Knochenkanälen, bei Aushärtung, die Splint und Knochenstruktur gestützt und verstärkt werden (Jonas 1962, Eitschberger 1980). Diese Methodik ist auch für Implantat getragenen Zahnersatz denkbar. Vorpolymerisierte biokompatible Polymerstifte werden bereits zur Knochenwundtherapie und als Knorpelersatzstoff verwendet (Proffen und Sieker 2014).

## 9 SCHLUSSFOLGERUNG

Der in dieser Arbeit entwickelte Werkstoff „GNF-Adhäsiv-Komposit“, hat insbesondere im Hinblick auf seine Verwendungsmöglichkeiten in der Zahnmedizin großes Entwicklungspotential. Hingegen lassen das schwarze Erscheinen und das clusterartige Verhalten der CNT eine Anwendung in der stark ästhetisch orientierten Zahnheilkunde höchstwahrscheinlich ausscheiden. Die Verwendung von CNT ist zudem technisch problematisch, da zu erwarten ist, dass die lichtinitiierte Polymerisation des Adhäsivs in den Dentinkanälchen behindert wird. Im Fazit kann festgehalten werden, dass die Experimente mit den CNT aufgrund der Schwarzfärbung und Clusterbildung in Dispersion vorzeitig eingestellt wurden.

Die These, dass GNF in einer Länge von 1 - 50  $\mu\text{m}$  herstellbar sind, hat sich bestätigt. Als problematisch könnte sich die effektive Größentrennung der GNF herausstellen. So sind für eine Anwendung von GNF-Adhäsiven die Längen der GNF vor der Verwendung zu bestimmen und die GNF nach benötigter Länge auszusortieren. Im Gegensatz zu den CNT konnte die GNF bei den verwendeten zahnärztlichen Adhäsiven homogen und clusterfrei beigemischt werden. Zu beachten ist die Konzentration der GNF aufgrund der enthaltenen verflüchtigenden Stoffe bei Aushärtung, wie etwa Aceton. Der GNF-Gehalt verschiebt sich bei Aushärtung zu Gunsten der GNF, was zu einem erhöhten GNF-Anteil führt, dies begünstigt wiederum ein Mikroleakage. Bei hohen Konzentrationen von GNF formten sich zwischen den zusammengelagerten GNF ungefüllte Bereiche und Intergallerien, die ein Mikroleakage darstellen. Stabilität und eine bakteriendichte Grenzschicht wurden an solchen Stellen nicht erzielt. Das Adhäsiv *Universal Bond* betraf dieser Effekt verstärkt nicht zuletzt aufgrund der größeren Neigung zum pooling beim Applizieren. Zudem führte die einhergehende Agglomeration von GNF zur verminderten Tagbildung. Die elektronenmikroskopischen Bilder ließen aber auch tief penetrierende stabile GNF-Tags erkennen. Die These, dass lange stabile GNF-Tags entstehen, hat sich bestätigt, da selbst nach dem Wegätzen des Biomaterials GNF-Tags von bis zu ca. 70  $\mu\text{m}$  Länge unter dem REM sichtbar gemacht werden konnten, die sich mitunter vertikal zur Adhäsivfläche ausgebildet hatten. Lange und multidirektional ausgebildete GNF-Tags hatten sich mit den Dentinkanälchen verhakt. Die Experimente lassen vermuten, dass unter Nutzung von GNF-Adhäsiven auch eine höhere Retentionskraft dieser gegenüber Adhäsiven ohne GNF entfaltet werden könnte. Ob GNF-Tags generalisiert oder

zufällig auftreten, konnte anhand der Experimente nicht nachgewiesen werden. Die Fragestellung der Arbeit beschränkte sich lediglich auf die Machbarkeit der Herstellung geeigneter GNF, die Herstellung und Anwendung von CNT- und GNF-Adhäsiven und letztendlich deren Verhalten am Dentin. Beide Adhäsive bildeten GNF-Tags aus, die unter dem Elektronenmikroskop sichtbar gemacht werden konnten. Die Stabilität der GNF-Tags war auch nach dem Wegätzen des Biomaterials gegeben. Die GNF-Tag-Ausbildung konnte zudem mittels der angefertigten Zahnquerschnittproben durch die Adhäsivfläche und die erfolgte EDX-Elementanalysen nachgewiesen werden.

Die statistische Auswertung der Proben und die darin gefundenen GNF-Tags ergab, dass in mindestens 56% der Proben GNF-Tags auszumachen waren. Ebenfalls ergab die Auswertung von Median und Interquartilsabstand im Boxplot sowie eine Überprüfung der Hypothese mit dem *Mann-Whitney-U-Test* eine Vergleichbarkeit der Adhäsive und deren Ergebnisse mit hoher Signifikanz. Nachgewiesen werden konnte außerdem, dass GNF-haltige Adhäsive GNF-Tags in Spalträumen und in den Dentinkanälchen bilden.

Leider konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht alle Experimente von Interesse durchgeführt werden. Insbesondere die Retentionstests wären wünschenswert gewesen, hätten aber den Rahmen dieser Arbeit gesprengt und mussten u.a. aus diesem Grund auf zukünftige Forschungen vertagt werden. Besonders hervorzuheben ist die erzielte homogene clusterfreie Vermischung der GNF mit den beiden verwendeten zahnärztlichen Adhäsiven. Unbeantwortet bleiben leider auch die Fragen der qualitativen und quantitativen Ausbildung von GNF-Tags und ob diese den Haftverbund und die Retentionskraft adhäsiver Restaurationen signifikant verbessern hätten können. Die Ergebnisse lassen allerdings vermuten, dass GNF-Adhäsive zu einer Verbesserung der adhäsiven und mechanischen Haftungen zwischen Zahn und adhäsiver Restauration führen könnten. Es konnte allerdings der Nachweis der Ausgangsüberlegung, der Ausbildung von verhakenden GNF-Tags im Dentin, geführt werden, auch wenn die Frage nach einer Retentionssteigerung an dieser Stelle unbeantwortet bleibt. Es ist denkbar, dass mit GNF versetzte Schutzlacke ein weiteres Anwendungsfeld insbesondere zur Therapie von Schmelzstrukturstörungen betroffenen Zähnen werden. Um die positiven Eigenschaften von GNF-Adhäsiven nicht nur in der Zahnmedizin zeitnah für erfolgreiche Therapien einsetzen zu können, sollten Herstellung und Anwendungsmöglichkeiten weiter erforscht werden.

## 10 LITERATUR- UND QUELLENVERZEICHNIS

1. Abd Mutalib M, Rahman M, Othman M, Ismail A, Jaafar J. 2017. Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. Membrane characterization. Elsevier, 161-179.
2. Alsharaeh E, Othman A, Aldosari M. 2014. Microwave irradiation effect on the dispersion and thermal stability of RGO nanosheets within a polystyrene matrix. *Materials*, 7 (7):5212-5224.
3. Anchieta RB, Oliveira FG, Sundfeld RH, Rahal V, Machado LS, Alexandre RS, Sundefeld ML, Rocha EP. 2011. Analysis of hybrid layer thickness, resin tag length and their correlation with microtensile bond strength using a total etch adhesive to intact dentin. *Acta Odontológica Latinoamericana*, 24 (3):272-278.
4. Arnold M. 2011. Anatomie sowie mögliche Formen und Variationen von Wurzelkanalsystemen bleibender Zähne. *Quintessenz*, 62 (10):01-14.
5. Ballo A, Akca E, Ozen T, Lassila L, Vallittu P, Närhi T. 2009. Bone tissue responses to glass fiber-reinforced composite implants—a histomorphometric study. *Clinical oral implants research*, 20 (6):608-615.
6. Beuchat M, Krejci I, Lutz F. 1999. Minimalinvasive unverstärkte adhäsive Kompositbrücken: klinisches Vorgehen. *Schweizer Monatsschrift für Zahnmedizin SMFZ*, 109 (5):507-515.
7. Beutelspacher C. 2004. Der Einfluss der selbstkonditionierenden Dentinhaftvermittler "Resulcin AquaPrime und MonoBond und Solist" verwendet mit bzw. ohne vorherige Ätzung mit Phosphorsäure auf die Haftfestigkeit von Kompositproben an Dentinscheiben mit simuliertem Dentinliquorfluss -eine in vitro Studie- [Dissertation]: Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main.
8. Biedermann R, Winter K, Crismani A. 2017. Ist die Temperaturentwicklung beim Debonding bei allen rotierenden zahnärztlichen Instrumenten gleich? *ZWR-Das Deutsche Zahnärzteblatt*, 126 (01/02):8-13.
9. Bitter K, Paris S, Pfuertner C, Neumann K, Kielbassa AM. 2009. Morphological and bond strength evaluation of different resin cements to root dentin. *European journal of oral sciences*, 117 (3):326-333.
10. Brand L, Gierlings M, Hoffknecht A, Wagner V, Zweck A. 2009. Kohlenstoff-Nanoröhren: Potenziale einer neuen Materialklasse für Deutschland. Düsseldorf, VDI-Technologiezentrum, 79.
11. Busch S. 2004. Regeneration von humanem Zahnschmelz. *Angewandte Chemie*, 116 (11):1452-1455.
12. Butler WT. 1998. Dentin matrix proteins. *European journal of oral sciences*, 106 (S1):204-210.
13. Cardell C, Guerra I. 2016. An overview of emerging hyphenated SEM-EDX and Raman spectroscopy systems: Applications in life, environmental and materials sciences. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 77:156-166.
14. Cho M-W, Kim J-Y, Kim D-S, Choi K-K. 2010. The effect of solvent evaporation of dentin adhesive on bonding efficacy. *Journal of Korean Academy of Conservative Dentistry*, 35 (5):321-334.
15. Di Rocco D. 2018. Versorgung frakturierter Oberkiefer-Frontzähne beim jungen Patienten mit Cerec-Komposit-Teilveneers. *Swiss Dental Journal SSO*, 128:799-804.
16. Dorozhkin SV, Eppele M. 2002. Die biologische und medizinische Bedeutung von Calciumphosphaten. *angewandte Chemie*, 114 (17):3260-3277.

17. Dunn JR. 2003. iBond: the seventh-generation, one-bottle dental bonding agent. *Compendium of continuing education in dentistry*, 24 (2):14-18.
18. Edelmann IJ, Albrecht D-IM. 2017. Graphen–Möglichkeiten und Grenzen in polymeren Kompositen [Vortrag]. In: 25 Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren: Technische Universität Chemnitz.
19. Egorova KS, Ananikov VP. 2016. Welche Katalysatormetalle sind harmlos, welche giftig? Vergleich der Toxizitäten von Ni-, Cu-, Fe-, Pd-, Pt-, Rh- und Au-Salzen. *Angewandte Chemie*, 128 (40):12334-12347.
20. Eitschberger E. 1980. Gefäßentwicklung in Ossikulatransplantaten und-implantaten. *Laryngologie, Rhinologie, Otologie und ihre Grenzgebiete*, 59 (04):238-243.
21. El-Mowafy O, El-Badrawy W, Eltanty A, Abbasi K, Habib N. 2007. Gingival microleakage of Class II resin composite restorations with fiber inserts. *Operative dentistry*, 32 (3):298-305.
22. Ernst C-P. 2010. Die 20 beliebtesten Fehler beim Kleben. *Der Freie Zahnarzt*, 54 (11):66-83.
23. Esian D, Tudoran LB, Bica C. 2014. Etching Adhesives versus Classical Adhesives Concerning the Phenomenon of Dentin Hybridization. *Revista de chimie*, 65 (11):1369-1372.
24. Eslami H, Sedaghat P, Muller-Plathe F. 2018. Local bond order parameters for accurate determination of crystal structures in two and three dimensions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 (42):27059-27068.
25. Etienne O, Schoeffler J. 2010. Adhäsiv befestigte Stiftaufbauten in der ästhetischen Zahnmedizin. *ZWR*, 119 (10):508.
26. Fahl Jr. N. 2006. Mehrfarbige Komposit-Schichtung zur Bewältigung einer komplexen Kombination von Klasse IV-Restoration, Diastemaschluss und direktem Veneer. *Pract Proced Aesthet Dent*, 18 (10):A-G.
27. Fanghänel J, Giebel J, Koppe T, Miehe B, Splieth C, Kocher T, Weingärtner J, Kubein-Meesenburg D. 2003. *Waldeyer - Anatomie des Menschen 2. Kopf, Cranium, und Hals, Collum. Fünfzehnte Auflage De Gruyter*, 177-353.
28. Feierabend S, Matt J, Klaiber B. 2011. A Comparison of Conventional and New Rubber Dam Systems in Dental Practice. *Operative Dentistry*, 36 (3):243-250.
29. Fennis WM, Kreulen CM, Tezvergil A, Lassila LV, Vallittu PK, Creugers NH. 2011. In vitro repair of fractured fiber-reinforced cusp-replacing composite restorations. *International Journal of Dentistry*, 2011:1-6.
30. Fischer C. 1953. Odonotoblastenkerne im Dentinkanal. *Deutsche Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde*, 18:39-47.
31. Frankenberger R. 2007. Zahnärztliche Restaurationen: Reparieren statt Ersetzen? *Zahnmedizin up2date*, 1 (01):29-41.
32. Frankenberger R. 2009. Die adhäsive Seitenzahnversorgung – Komposit oder Keramik? *ZWR*, 118 (04):187-190.
33. Frankenberger R, Lohbauer U, Tay FR, Taschner M, Nikolaenko SA. 2007a. The effect of different air-polishing powders on dentin bonding. *J Adhes Dent*, 9 (4):381-389.
34. Frankenberger R, Lohbauer U, Taschner M, Petschelt A, Nikolaenko SA. 2007b. Adhesive luting revisited: influence of adhesive, temporary cement, cavity cleaning, and curing mode on internal dentin bond strength. *J Adhes Dent*, 9 (2):269-273.
35. Galland C, Imamoğlu A. 2008. All-Optical Manipulation of Electron Spins in Carbon-Nanotube Quantum Dots. *Physical Review Letters*, 101 (15):157404-157408.

36. Gängler P, Arnold W. 2005. Konservierende Zahnheilkunde und Parodontologie. Stuttgart Thieme.
37. Garoushi S, Vallittu PK, Lassila LV. 2007a. Short glass fiber reinforced restorative composite resin with semi-inter penetrating polymer network matrix. *Dental materials*, 23 (11):1356-1362.
38. Garoushi S, Vallittu PK, Watts DC, Lassila LV. 2008. Polymerization shrinkage of experimental short glass fiber-reinforced composite with semi-inter penetrating polymer network matrix. *Dental Materials*, 24 (2):211-215.
39. Garoushi S, Säilynoja E, Vallittu PK, Lassila L. 2013. Physical properties and depth of cure of a new short fiber reinforced composite. *Dental Materials*, 29 (8):835-841.
40. Garoushi S, Gargoum A, Vallittu PK, Lassila L. 2018. Short fiber-reinforced composite restorations: a review of the current literature. *Journal of investigative and clinical dentistry*, 9 (3):12330-12333.
41. Garoushi SK, Lassila L, Vallittu PK. 2007b. Direct composite resin restoration of an anterior tooth: effect of fiber-reinforced composite substructure. *The European journal of prosthodontics and restorative dentistry*, 15 (2):61-66.
42. Garoushi SK, Lassila L, Tezvergil A, Vallittu PK. 2006. Fiber-reinforced composite substructure: load-bearing capacity of an onlay restoration and flexural properties of the material. *J Contemp Dent Pract*, 7 (4):1-8.
43. Gavaskar SS, Madhu S. 2020. Torsional and compression properties of cylindrical glass fiber reinforced polymer composite. *Materials Today: Proceedings*, 22:1149-1154.
44. Gedler G, Antunes M, Velasco J. 2016. Low density polycarbonate-graphene nanocomposite foams produced by supercritical carbon dioxide two-step foaming. Thermal stability. *Composites Part B: Engineering*, 92:299-306.
45. Giachetti L, Bertini F, Russo DS. 2004. Investigation into the nature of dentin resin tags: a scanning electron microscopic morphological analysis of demineralized bonded dentin. *The Journal of prosthetic dentistry*, 92 (3):233-238.
46. Glasmacher B. 2006. Materialkunde—Biokompatibilität. Empfehlungen zum Einsatz und zur Verwendung der Herz-Lungen-Maschine, 2006:109-126.
47. Gogolin C. 2007. [Handout] Kritisches Verhalten niedrigdimensionaler Systeme Das Mermin-Wagner-Theorem. Universität Würzburg:1-10.
48. Göstemeyer G, Blunck U. 2017. Reparatur/Korrektur von Kompositfüllungen – Schritt für Schritt. *Zahnmedizin up2date*, 11 (02):119-123.
49. Greßler S, Prenner S, Kurz A, Resch S, Pavlicek A, Part F. 2019. Polymer-Nanokomposite-Additive, Eigenschaften, Anwendungen, Umweltaspekte. ITA NanoTrust Dossier, 52 (11):2-6.
50. Gwinnett AJ. 1993. Quantitative contribution of resin infiltration/hybridization to dentin bonding. *American journal of dentistry*, 6 (1):7-9.
51. Gwinnett AJ, Tay F, Pang KM, Wei S. 1996. Quantitative contribution of the collagen network in dentin hybridization. *American Journal of Dentistry*, 9 (4):140-144.
52. Haller B. 2009. Direkte Seitenzahnrestauration mit Komposit. *Zahnmedizin up2date*, 3 (6):579-602.
53. Harig H, Langenbach CJ. 1999. Stand und Entwicklung ausgewählter Materialklassen. Neue Materialien für innovative Produkte. Berlin: Springer Verlag, 69-235.
54. Hartmann H. 2013. Theorie der Chemischen Bindung: Auf Quantentheoretischer Grundlage. Berlin: Springer Verlag.
55. Hastings GW. 1970. Makromolekulare Chemie und Medizin. *Angewandte Chemie*, 82 (10):367-379.

56. Häupl K, Riedel H. 1966. Zähne und Zahnhalteapparat. Mundhöhle, Mundspeicheldrüsen, Tonsillen und Rachen Zähne und Zahnhalteapparat. Berlin: Springer Verlag, 416-553.
57. Heidemann D. 2001. Amalgamfreie Füllungstherapie. Elsevier, Urban&FischerVerlag.
58. Hellwig E, Klimek J, Achenbach K. 1991. Auswirkung der Schichttechnik auf die Polymerisation von zwei lichthärtenden Komposit-Füllungsmaterialien. Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift, (46):270-273.
59. Hoggendorf MJ, Roggendorf HC, Ebert J. 2013. Maschinelle Wurzelkanalaufbereitung: Ist weniger wirklich mehr? Quintessenz, 64 (9):1087-1094.
60. Ilie N. 2017. Bulk-Fill-Komposite. Der Freie Zahnarzt, 61 (4):66-74.
61. Ilie N, Rosentritt M, Lohbauer U. 2016. Update Materialforschung - direkte kunststoffbasierte Komposite. ZWR, 125 (3):2-7.
62. Jonas S. 1962. Fracture Repair of a Humerus of a lo-week-old Kitten with a Jonas Splint. Journal of Small Animal Practice, 3 (3):151-155.
63. Jung M. 2001. Ausarbeitung und Politur von zahnfarbenen Füllungswerkstoffen aus Komposit und Keramik. DGZ Literaturumschau Rundschreiben, (1):4-6.
64. Kallage I. 2015. Bewertung des Belastungs-und Verformungsverhaltens ausgewählter PEEK-Compounds für zahnärztliche Anwendungen [Dissertation] Berlin: Charité - Universitätsmedizin Berlin.
65. Kappert HF, Eichner K. 2005. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. 1. Grundlagen und Verarbeitung. Achte Auflage. Georg Thieme Verlag.
66. Keely PJ. 2008. Cell Junctions: Adhesion, Development and Disease - Cell matrix adhesion in three dimensions. Weinheim: Wiley-VCH Verlag.
67. Kern M, Eschbach S. 2008. Kleben - neue Wege in der Prothetik. ZM online, Zahnärztliche Mitteilung:1-6.
68. Kim G-M. 2007. Verstärkungsmechanismen auf Makro-, Mikro-und Nano-Längenskalen in heterogenen Polymerwerkstoffen [Dissertation]: Halle (Saale) - Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
69. Klement R, Trömel G. 1932. Hydroxylapatit, der Hauptbestandteil der anorganischen Knochen-und Zahnschmelze [Abstract] Frankfurt: Universität Frankfurt.
70. Koch S. 2016. Eigenschaften und Anwendungen von Graphen. Welt der Physik, WeltderPhysik.de:2.
71. Köppen M. 2011. Der Effekt der Silanisierung auf die Haftung zwischen Aufbaumaterialien und verschiedenen faserverstärkten Kompositwurzelkanalstiften [Dissertation] Berlin: Charité - Universitätsmedizin Berlin.
72. Kratschmer W. 2011. The story of making fullerenes. Nanoscale, 3 (6):2485-2489.
73. Kreulen CM, Creugers NH, Meijering AC. 1998. Meta-analysis of anterior veneer restorations in clinical studies. J Dent, 26 (4):345-353.
74. Kumbuloglu O, Özcan M, User A. 2008. Fracture strength of direct surface-retained fixed partial dentures: effect of fiber reinforcement versus the use of particulate filler composites only. Dental materials journal, 27 (2):195-202.
75. Küng F. 2018. Entwicklung einer vernähbaren Wundabdeckung für die Cornea auf Basis ausgerichteter polymerer Nanofasern [Dissertation] Erlangen-Nürnberg: Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
76. Küstermann BJ. 2009. Einfluss von Kavitätentiefe, Komposit und Schichttechnik auf die Höckerdeformation während der Polymerisation bei Klasse II-Füllungen [Dissertation] Würzburg: Universität Würzburg.

77. Lang R, Stutz H, Heym M, Nissen D. 1986. Polymere hochleistungsfaserverbundwerkstoffe. Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics, 145 (1):267-321.
78. Lange RT, Pfeiffer P. 2009. Clinical evaluation of ceramic inlays compared to composite restorations. Oper Dent, 34 (3):263-272.
79. Lanz A. 1896. Eine neue Urethralsspritze. DMW-Deutsche Medizinische Wochenschrift, 22 (41):669-670.
80. Lee B-S, Lin P-Y, Chen M-H, Hsieh T-T, Lin C-P, Lai J-Y, Lan W-H. 2007. Tensile bond strength of Er, Cr: YSGG laser-irradiated human dentin and analysis of dentin-resin interface. dental materials, 23 (5):570-578.
81. Leeden WF. 2004. Latexallergie und Latexsensibilisierung [Dissertation] München: Technische Universität München.
82. Liang J, Saha MC, Altan MC. 2013. Effect of carbon nanofibers on thermal conductivity of carbon fiber reinforced composites. Procedia Engineering, 56:814-820.
83. Linck P-M. 1975. Adhäsive Restauration inzisaler Hartschubstanzdefekte mit Hilfe der Säure-Ätz-Technik und moderner Polymerchemie [Dissertation] Frankfurt a.M.: Universität Frankfurt a.M.
84. Lind G. 2014. Effektstärken: Statistische, praktische und theoretische Bedeutsamkeit empirischer Befunde. URL:uni-konstanz.de/ag-moral/pdf/Lind-2014\_Effektstaerke-Vortrag. pdf: Universität Konstanz.
85. Lohbauer U, Nikolaenko SA, Petschelt A, Frankenberger R. 2008. Resin tags do not contribute to dentin adhesion in self-etching adhesives. Journal of adhesive dentistry, 10 (2).
86. Lowe RA. 2011. Die Suche nach dem schrumpfungsfarmen Komposit. ZWR, 120 (01/02):42-47.
87. Marxkors R, Geis-Gerstorfer J, Meiners H. 2008. Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde: vom Defekt zur Restauration. Köln: Deutscher Ärzteverlag.
88. Meckel A, Griebstein W, Neal R. 1965. Tooth Enamel Microstructure - Ultrastructure of fully calcified human dental enamel. Rotterdam: A.A.Balkema Verlag.
89. Meijering AC, Creugers NH, Mulder J, Roeters FJ. 1995. Treatment times for three different types of veneer restorations. J Dent, 23 (1):21-26.
90. Meijering AC, Roeters FJ, Mulder J, Creugers NH. 1997. patients' satisfaction with different types of veneer restorations. J Dent, 25 (6):493-497.
91. Meyer JC, Geim AK, Katsnelson MI, Novoselov KS, Booth TJ, Roth S. 2007. The structure of suspended graphene sheets. Nature, 446 (7131):60-63.
92. Narva KK, Vallittu PK, Helenius H, Yli-Urpo A. 2001. Clinical survey of acrylic resin removable denture repairs with glass-fiber reinforcement. International Journal of Prosthodontics, 14 (3):219-224.
93. Neuberger M. 2007. Umweltepidemiologie und Toxikologie von Nanopartikeln (Ultrafeinstaub) und Feinstaub. Nano - Chancen und Risiken aktueller Technologien. Wien: Springer Verlag, 181-197.
94. Novoselov KS. 2011. Graphen: Materialien im Flachland (Nobel-Aufsatz). Angewandte Chemie, 123 (31):7123-7141.
95. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 306 (5696):666-669.
96. Øgaard B, Fjeld M, Hrsg. 2010. The enamel surface and bonding in orthodontics. Seminars in orthodontics. Elsevier Verlag.

97. Omran TA, Garoushi S, Abdulmajeed AA, Lassila LV, Vallittu PK. 2017. Influence of increment thickness on dentin bond strength and light transmission of composite base materials. *Clinical oral investigations*, 21 (5):1717-1724.
98. Ott R, Vollmer HP, Krug W. 2003. *Grundlagen der absoluten Trockenlegung*, Klinik- und Praxisführer Zahnmedizin Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
99. Özcan M, Van Der Sleen JM, Kurunmäki H, Vallittu PK. 2006. Comparison of repair methods for ceramic-fused-to-metal crowns. *Journal of Prosthodontics*, 15 (5):283-288.
100. Pashley DH. 1991. Clinical correlations of dentin structure and function. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 66 (6):777-781.
101. Pashley DH, Tay FR, Carvalho RM, Rueggeberg FA, Agee KA, Carrilho M, Donnelly A, García-Godoy F. 2007. From dry bonding to water-wet bonding to ethanol-wet bonding. A review of the interactions between dentin matrix and solvated resins using a macromodel of the hybrid layer. *American Journal of Dentistry*, 20 (1):5-7.
102. Pegel S, Pötschke P, Villmow T, Stoyan D, Heinrich G. 2009. Spatial statistics of carbon nanotube polymer composites. *Polymer*, 50 (9):2123-2132.
103. Perea L, Matinlinna JP, Tolvanen M, Lassila LV, Vallittu PK. 2014. Fiber-reinforced composite fixed dental prostheses with various pontics. *J Adhes Dent*, 16 (2):161-168.
104. Peter R, Mäder E, Rätzsch M, Kovářova J, Rotschová J, Pospíšil J. 1991. Charakterisierung der stabilität von modifizierten polypropylen-glasfaser-verbunden nach thermo-und photooxidation. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, 184 (1):167-181.
105. Petersen R, Liu P-R. 2016. 3D-woven fiber-reinforced composite for CAD/CAM dental application. *Sampe journal - Society for the Advancement of Material and Process Engineering*, 2016 (5):1-19.
106. Phillips RW, Ryge G. 1966. Adhesive restorative dental materials. *Journal of dental research*, 45 (6):1662-1667.
107. Pieper H, Chercheja S, Eigler S, Halbig CE, Filipovic MR, Mokhir A. 2016. Toxizität von Graphenoxid: Endoperoxide als Ursache. *Angewandte Chemie*, 128 (1):413-416.
108. Polacek P, Pavelka V, Ozcan M. 2014. Effect of intermediate adhesive resin and flowable resin application on the interfacial adhesion of resin composite to pre-impregnated unidirectional S2-glass fiber bundles. *J Adhes Dent*, 16 (2):155-159.
109. Pomacondor-Hernandez C, Antunes ANdG, Hipolito Vd, Goes MFd. 2013. Effect of Replacing a Component of a Self-Etch Adhesive by Chlorhexidine on Bonding to Dentin. *Brazilian Dental Journal*, 24 (4):335-339.
110. Preis V. 2011. In-vitro Untersuchungen zum Zwei-Körper-Verschleiß von Gerüst- und Verblendkeramiken gegenüber Steatit und humanem Zahnschmelz [Dissertation] Regensburg: Universität Regensburg.
111. Proffen BL, Sieker JT. 2014. Biomaterialien in der Sportmedizin–Anwendungen bei Knorpel-, Knochen-, und Bandverletzungen. *Sport-Orthopädie-Sport-Traumatologie-Sports Orthopaedics and Traumatology*, 30 (3):220-228.
112. Ruge J. 1988. Berechnung von Klebverbindungen. *Handbuch der Schweißtechnik*. Berlin: Springer Verlag, 374-383.
113. Rzanny A, Göbel R, Schmidt M, Bernuth S, Küpper H. 2012a. Die adhäsive Befestigung–klinischer Erfolg aus werkstoffkundlicher Sicht–Teil 1–Einflüsse auf die Durchhärtung von Befestigungskompositen. *ZWR*, 121 (01/02):22-29.

114. Rzanny A, Göbel R, Schmidt M, Nietzsche S, Küpper H. 2012b. Die adhäsive Befestigung–klinischer Erfolg aus werkstoffkundlicher Sicht–Teil 2–Verbund zu Restauration und Zahnhartsubstanz. ZWR, 121 (04):134-147.
115. Salehi S, Grünert A, Bahners T, Gutmann J, Steuhl K, Czugala M, Singer B, Fuchsluger T. 2014. Eine neue Nanofaser-Matrix für den kornealen Gewebeersatz. Klinische Monatsblätter für Augenheilkunde, 231 (06):626-630.
116. Salikov V, Wolff M, Heinrich S, Brandt K, Schneider G. 2012. Entwicklung einer neuartigen Herstellungsrouten für hochgefüllte nanoskalige Keramik-Polymer-Verbundwerkstoffe. Chemie Ingenieur Technik, 84 (8):1318-1318.
117. Säuberli BM. 2012. Härte- und Farbveränderungen durch externes Bleichen: Eine In-situ-Studie zum Vergleich von bovinem und humanem Schmelz [Dissertation] Zürich: Universität Zürich.
118. Schmidt C. 2012. Die Langzeitstabilität von Nano-Hybrid-Kompositen mit neuer Monomierzusammensetzung [Dissertation] München: Ludwig-Maximilians-Universität zu München.
119. Schmidt M. 2014. Das Abscherverhalten des selbstligierenden Lingualbrackets In-Ovation® L unter Verwendung verschiedener Adhäsivsysteme und Komposite [Dissertation] Regensburg: Universität Regensburg.
120. Schoppe C. 2008. In-vitro-Untersuchung zur marginalen und internen Adaption verschiedener Haftvermittler und Komposite in Klasse-II-Kavitäten [Dissertation] Homburg/Saar: Universität des Saarlandes.
121. Schütte U. 2015. Vergleich klinischer Varianten der Schmelz-Ätz-Technik. Zahnmedizin up2date, 9 (01):8-9.
122. Schweikl H. 2011. Biokompatibilität dentaler Komposite. ZWR-Das Deutsche Zahnärzteblatt, 120 (03):80-88.
123. Scribante A, Vallittu PK, Özcan M, Lassila LV, Gandini P, Sfondrini MF. 2018. Travel beyond clinical uses of fiber reinforced composites (FRCs) in dentistry: a review of past employments, present applications, and future perspectives. BioMed research international, 2018:1498901-1498901.
124. Shenoy A. 2008. Is it the end of the road for dental amalgam? A critical review. Journal of Conservative Dentistry, 11 (3):99-107.
125. Shin TP, Yao X, Huenergardt R, Walker MP, Wang Y. 2009. Morphological and chemical characterization of bonding hydrophobic adhesive to dentin using ethanol wet bonding technique. Dental Materials, 25 (8):1050-1057.
126. Shinchi M, Soma K, Nakabayashi N. 2000. The effect of phosphoric acid concentration on resin tag length and bond strength of a photo-cured resin to acid-etched enamel. Dental Materials, 16 (5):324-329.
127. Simkó M. 2014. Nanopartikel–Gesundheitliche Gefahren. Wien: Springer Verlag.
128. Slotosch SC. 2010. In-vitro-Untersuchungen zum Einfluss von mechanischen Oberflächenbearbeitungsverfahren auf den Verbund von Zirconia-TZP zu ausgewählten Verblendkeramiken [Dissertation] Berlin: Charité - Universitätsmedizin Berlin.
129. Smeets R, & Kolk, A. 2010. Osteokonduktive und induktive Knochenersatzmaterialien. ZMK, 27 (6):328-340.
130. Sokoloff JB. 2019. Effects of electronic friction from the walls on water flow in carbon nanotubes and on water desalination. Phys Rev E, 100 (2-1):023112.
131. Städtler P. 2005. Füllungstherapie mit Kompositmaterialien und Glasionomern. Konservierende Zahnheilkunde und Parodontologie:177-179.

132. Stafiej P. 2020. Entwicklung von Nanofaser-Hydrogel-Kompositen, als fixierbare und transparente Wundauflagen für die Anwendung in der Augenheilkunde [Dissertation]: Erlangen-Nürnberg.
133. Stankovich S, Dikin DA, Dommett GH, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, Piner RD, Nguyen ST, Ruoff RS. 2006. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442 (7100):282-286.
134. Starke T, Johnston C, Grant P. 2007. Evolution of percolation properties in nanocomposite films during particle clustering. *Scripta materialia*, 56 (5):425-428.
135. Starr FW, Douglas JF, Glotzer SC. 2003. Origin of particle clustering in a simulated polymer nanocomposite and its impact on rheology. *The Journal of chemical physics*, 119 (3):1777-1788.
136. Tackmann W. 2003. Repetitorium der Histologie, 5. Auflage. Auxilium-Repetitorien.
137. Taylor R. 1990. Interpretation of the correlation coefficient: a basic review. *Journal of diagnostic medical sonography*, 6 (1):35-39.
138. Theurer R. 2013. Untersuchungen über das Reaktionsverhalten von zahnärztlichen Werkstoffen [Dissertation] Regensburg: Universität Regensburg.
139. Tien DH, Park J, Han SA, Ahmad M, Seo Y, Shin K. 2011. Electrical and thermal conductivities of stycast 1266 epoxy/graphite composites. *Journal of the Korean Physical Society*, 59 (4):2760-2764.
140. Tsujimoto A, Barkmeier WW, Takamizawa T, Latta MA, Miyazaki M. 2016. Bonding performance and interfacial characteristics of short fiber-reinforced resin composite in comparison with other composite restoratives. *European journal of oral sciences*, 124 (3):301-308.
141. Uhlemann J, Lender M, Freyer R. 1998. Untersuchungen zur Biokompatibilität von Glas und Silicium. *Biomedizinische Technik*, 43:438-441.
142. Vallittu P. 2002. Use of woven glass fibres to reinforce a composite veneer. A fracture resistance and acoustic emission study. *Journal of oral rehabilitation*, 29 (5):423-429.
143. Vallittu PK. 1998. Compositional and weave pattern analyses of glass fibers in dental polymer fiber composites. *Journal of Prosthodontics*, 7 (3):170-176.
144. Vallittu PK. 1999. Flexural properties of acrylic resin polymers reinforced with unidirectional and woven glass fibers. *The Journal of prosthetic dentistry*, 81 (3):318-326.
145. Vandenberghe WG, Fischetti MV. 2017. Imperfect two-dimensional topological insulator field-effect transistors. *Nature Communications*, 8:14184-14188.
146. Venkatesan KR, Koo B, Khafagy KH, Chattopadhyay A. 2022. Multiscale modeling of carbon nanotube-reinforced polymer with coarse-grain molecular dynamics informed morphology. *Composites Science and Technology*:109412.
147. Vieira C, Bachmann L, Chaves CDAL, Silva-Sousa YTC, Da Silva SRC, Alfredo E. 2021. Light transmission and bond strength of glass fiber posts submitted to different surface treatments. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 125 (4):674-681.
148. Violich D, Chandler N. 2010. The smear layer in endodontics—a review. *International endodontic journal*, 43 (1):2-15.
149. Vojvodić D, Komar D, Schauerl Z, Čelebić A, Mehulić K, Žabarović D. 2009. Influence of different glass fiber reinforcements on denture base polymer strength (Fiber reinforcements of dental polymer). *Official Publication of the Medical Association of Zenica-Doboj Canton Bosnia and Herzegovina*, 6 (2):227-234.

150. von Mohrenschildt S. 2009. Untersuchung zur Bruchfestigkeit von CAD/CAM-gefertigten Seitenzahnbrücken aus Hochleistungs-Polymer-Kunststoffen: Eine In-vitro-Untersuchung [Dissertation] München: Ludwig-Maximilians-Universität zu München.
151. Wang Y, Spencer P. 2003. Hybridization efficiency of the adhesive/dentin interface with wet bonding. *Journal of dental research*, 82 (2):141-145.
152. Wenk S. 2014. Ein selbstadhäsives fließfähiges Komposit im Vergleich [Dissertation] Jena: Friedrich-Schiller-Universität-Jena.
153. Wert I. 2010. Kofferdam in der Zahnheilkunde I. Wert und Kritik zur Methode der Kofferdamisolierung II. Mögliche iatrogene Zahnschäden durch Kofferdamklammern [Dissertation] Berlin: Charité - Universitätsmedizin Berlin.
154. Winkler R. 1991. Rubber Dam - Sanford Christie Barnum--inventor of the rubber dam. *Quintessenz*, 42 (3):483-489.
155. Wolcott R, Goodman F. 1965. A survey of rubber dam two problems in usage. *The Journal of the American Academy of Gold Foil Operators*, 8:20-26.
156. Wolff D, Schach C, Kraus T. 2009. Faserverstärkte Kompositbrücken. *Zahnmedizin up2date*, 3 (01):55-78.
157. Wolff D, Staehle HJ, Frese C. 2015. Komplexe Zahnaufbauten als Alternative zur Überkronung. *ZWR*, 124 (01):30-34.
158. Wolk AM, Rosenthal M, Weiß J, Voigt M, Wesendahl J-N, Hartmann M, u.a. 2018. Graphene oxide as flexibilizer for epoxy amine resins - Graphen-Nano Komposite. *Progress in Organic Coating*, 122 (9):280-289.
159. Wong S-C, Sutherland EM, Uhl FM. 2006. Materials processes of graphite nanostructured composites using ball milling. *Materials and manufacturing processes*, 21 (2):159-166.
160. Yarin AL, Pourdeyhimi B, Ramakrishna S. 2014. Fundamentals and applications of micro-and nanofibers. Cambridge: Cambridge University Press.
161. Yasmin A, Luo J-J, Daniel IM. 2006. Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66 (9):1182-1189.
162. Zhang F, Xia Y, Xu L, Gu N. 2008. Surface modification and microstructure of single-walled carbon nanotubes for dental resin-based composites. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 86B (1):90-97.
163. Zhang X, Samorì P. 2016. Maßgeschneiderte funktionelle Graphen-Nanokomposite durch einfaches Stapeln, Schneiden und Falten. *Angewandte Chemie*, 128 (50):15698-15700.

## 11 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Graphen und Graphit (Koch 2016) .....	12
Abbildung 2: Reaktion von Methyl-2-Methyl-Propenoat zu Polymethylmethacrylat PMMA .....	16
Abbildung 3: Monomer Bis-GMA (vereinfachte strukturelle Darstellung) .....	16
Abbildung 4: Monomer TEGDMA (vereinfachte strukturelle Darstellung) .....	16
Abbildung 5: Monomer EGDMA (vereinfachte strukturelle Darstellung) .....	16
Abbildung 6: Rheologischer Effekt auf Schmelzzotten (Schmidt 2014) .....	18
Abbildung 7: Grenzschicht Komposit - Dentin mit reinen Polymertags (Cho et al. 2010) R=Resin/Monomer, HL=Hybridlayer, D=Dentin .....	19
Abbildung 8: A-C zeigen zwei Dentinkanälchen schematisch reduziert im Querschnitt in verschiedenen Stadien der Adhäsivtechnik, Orange ist dabei Zahnhartsubstanz, Schwarz die Kollagenfasern. 8A freigelegtes Kollagengeflecht nach dem Präparieren. 8B aufgerichtete Kollagengeflecht nach dem Ätzen. 8C Kollagengeflecht verbunden mit dem Primer in Grün. ....	20
Abbildung 9: REM Aufnahme zeigt ein retentives Ätzmuster im Schmelz, mit deutlich erkennbaren Schmelzprismen (vergrößert r.o.) (Meckel et al. 1965) .....	23
Abbildung 10: REM Aufnahmen Polymertags & Dentin, Ausschnitt von 0,02 mm R=Resin/Polymer/Adhäsiv, D=Dentin.....	25
Abbildung 11: ungenügende Bindung und Mikroleakage, R=Resin/Komposit, A=Adhäsiv, D=Dentin, 26	
Abbildung 12: geschrumpfte Polymertags im Dentinkanal, (Pomacondor-Hernandez et al. 2013).....	26
Abbildung 13: REM der Dentinoberfläche mit Schmierschicht (Violich und Chandler 2010) .....	27
Abbildung 14: REM der Dentinkanälchen teilw. freigelegt (Violich und Chandler 2010) .....	27
Abbildung 15: REM der Riss-Formen über den Dentintubuli (Violich und Chandler 2010) .....	27
Abbildung 16: REM von optimal freigelegten Dentintubuli (Wenk 2014) .....	27
Abbildung 17 A-C: 2x Dentinkanälchen im Querschnitt und appl. GNF-/CNT-Komposit. Orange: ist das mäßig mineralisierte intertubuläre Dentin, Hellorange: das stark mineralisierte peritubuläre Dentin. Grün: ist Komposit mit roten Nanofasern/-tubes. ....	29
Abbildung 18: 2x Dentinkanälchen im Querschnitt und Polymer. Orange: ist das mäßig mineralisierte intertubuläre Dentin, Hellorange: das stark mineralisierte peritubuläre Dentin, Grün: Polymertags abgebrochen durch Belastung .....	30
Abbildung 19: 2x Dentintubuli im Querschnitt, Polymer in Grün und GNF in Rot. Orange: intertubuläre Dentin, Hellorange: peritubuläre Dentin. GNF ummantelt mit Polymer. ....	31
Abbildung 20: 2x Dentintubuli im Querschnitt, Polymer in Grün und GNF in Rot. Orange: intertubuläre Dentin, Hellorange: peritubuläre Dentin. GNF verblocken Kanaleingang. ....	32
Abbildung 21: GNF grob gekürzt, Durchmesser elektronisch vermessen.....	37
Abbildung 22: GNF-Durchmesser elektronisch vermessen 0,2-2,0 µm .....	42

Abbildung 23: gekürzte GNF, elektronische Längenmessung 14,5 µm.....	42
Abbildung 24: gekürzte GNF von 1 – 50 µm Länge, Clusterbildung in Blau .....	43
Abbildung 25: gekürzte GNF in verschiedenen Längen, Durchmessern und mit geraden Bruchkanten in Grün, Clusterbildung in Blau.....	43
Abbildung 26: Objektträger mit verschiedenen Konzentrationen an CNT-Dispersionen im Adhäsiv...	44
Abbildung 27: <i>Universal Bond</i> , Ref. ohne GNF links, mit GNF 0,05% rechts.....	45
Abbildung 28: F= <i>Futurabond</i> (1=ohne GNF), U= <i>Universal Bond</i> , Zahl GNF in % .....	46
Abbildung 29: <i>Futurabond</i> mit GNF .....	47
Abbildung 30: <i>Futurabond</i> mit GNF, GNF in Grün und Blau eingefärbt.....	47
Abbildung 31: <i>Futurabond</i> mit GNF, GNF in Applikationsrichtung eingebettet in Adhäsiv .....	48
Abbildung 32: <i>Futurabond</i> mit GNF, homogen mit Adhäsiv benetzte GNF und GNF-Tags.....	48
Abbildung 33: <i>Futurabond</i> mit GNF, GNF-Tags einzelner und mehrerer GNF .....	49
Abbildung 34: <i>Futurabond</i> mit GNF, GNF in Grün und Polymertags in Rot .....	49
Abbildung 35: <i>Futurabond</i> mit GNF, GNF tief im Adhäsiv gefasst .....	50
Abbildung 36: <i>Futurabond</i> mit GNF, im rechten Ausschnitt vergrößert, GNF-Tags in Grün, Polymertags in Rot .....	52
Abbildung 37: <i>Futurabond</i> mit GNF und mit mehreren GNF-Tags.....	53
Abbildung 38: <i>Futurabond</i> mit GNF, GNF im Adhäsiv und GNF-Tags, Rot Polymertags, in Hellblau GNF im Polymer, Grün GNF-Tags. ....	53
Abbildung 39: <i>Futurabond</i> mit GNF im Adhäsiv und mit GNF-Tags .....	54
Abbildung 40: <i>Futurabond</i> mit GNF, in Rot Polymertags, in Hellblau GNF im Polymer, in Grün GNF-Tags .....	54
Abbildung 41: Probe <i>Universal Bond</i> mit GNF.....	56
Abbildung 42: <i>Universal Bond</i> mit GNF, Risse im Adhäsiv abgelöst vom Prüfkörper .....	56
Abbildung 43: <i>Universal Bond</i> mit GNF mit Brüchen und Hohlräumen .....	57
Abbildung 44: <i>Universal Bond</i> mit GNF in Spalträumen .....	57
Abbildung 45: <i>Universal Bond</i> mit GNF-Tags und kürzeren Polymertags .....	58
Abbildung 46: <i>Universal Bond</i> mit GNF-Tags in Grün und kürzeren Polymertags in Rot.....	58
Abbildung 47: <i>Universal Bond</i> mit GNF, GNF-Tags und kürzere Polymertags .....	59
Abbildung 48: <i>Universal Bond</i> mit GNF, GNF-Tags ummantelt von Adhäsiv .....	59
Abbildung 49: <i>Universal Bond</i> GNF, zahlreiche lange GNF-Tags mit vereinzelt Polymertags.....	60
Abbildung 50: REM-Ausschnitt der Abb.40 vergrößert, GNF-Tag mit multidirektionalen GNF.....	63
Abbildung 51: REM-Ausschnitt der Abb.36 vergrößert, GNF-Tag mit multidirektionalen GNF.....	63
Abbildung 52: REM-Ausschnitt der Abb.45, reine Polymertags und GNF-Tags .....	64
Abbildung 53: REM-Ausschnitt der Abb.33 vergrößert, Polymertags ohne GNF.....	64

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 54: REM-Ausschnitt der Abb.40 vergrößert, GNF-Tags mit bis zu ca.70 µm .....	64
Abbildung 55: Foto der <i>Universal Bond</i> -GNF-Rinderzahn-Probe, eingebettet in Epoxidharz, geschliffen und goldbedampft.....	65
Abbildung 56: REM-Aufnahmen der Grenzfläche, Dentinkanälchen angeschnitten in unterer Bildhälfte .....	65
Abbildung 57: EDX-Analysefeld in Blau eines GNF-Tags von <i>Universal Bond</i> .....	65
Abbildung 58: EDX-Analysefeld in Grün eines GNF-Tags von <i>Universal Bond</i> .....	65
Abbildung 59: EDX-Graph der Materialien des Analysefeldes in Blau, Silizium nachweisbar .....	65
Abbildung 60: EDX-Graph der Materialien in Grün eines Tags des Adhäsiv <i>Universal Bond</i> .....	65
Abbildung 61: Foto der <i>Futurabond</i> -GNF-Rinderzahn-Probe, eingebettet in Epoxidharz, geschliffen und goldbedampft.....	67
Abbildung 62: REM-Aufnahmen der Grenzfläche, Dentinkanälchen angeschnitten in unterer Bildhälfte .....	67
Abbildung 63: EDX-Analysefeld in Rot eines Tags von <i>Futurabond</i> .....	67
Abbildung 64: EDX-Graph der Materialien eines Tags von <i>Futurabond</i> , Silizium nachweisbar .....	67
Abbildung 65: Foto der <i>Futurabond</i> -GNF-Rinderzahn-Probe, eingebettet in Epoxidharz, geschliffen und goldbedampft.....	68
Abbildung 66: REM-Aufnahmen der Grenzfläche mit Mikroleakage, Dentinkanälchen angeschnitten in unterer Bildhälfte .....	68
Abbildung 67: Mikroleakage und Tag-Penetration der Kanälchen im Längsschnitt .....	68
Abbildung 68: Mikroleakage und Tags der Probe <i>Futurabond</i> .....	68
Abbildung 69: Boxplot zur Messmethodik, Interquartilsabstand in Grün und Median stimmen nicht überein. Die beiden Messmethodiken sind nicht vergleichbar. ....	69
Abbildung 70: Boxplot über beide Adhäsive, die Mediane sind nahezu niveaugleich, bei <i>Universal Bond</i> ist der Interquartilsabstand größer. ....	69
Abbildung 71: GNF-Taganteil aller Proben der EDX-Analyse, nach Adhäsiv. ....	70
Abbildung 72: GNF-Taganteil aller Proben der Prüfkörper Auszählung, nach Adhäsiv. ....	70
Abbildung 73: Binäre Fragestellung der GNF-Tag-Bildung in allen Proben, nach Adhäsiv. ....	70
Tabelle 1: Materialien 35.....	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b>
Tabelle 2: SPSS Hypothesentestübersicht nach Messmethodik	70 <b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b>
Tabelle 3: SPSS Hypothesentestübersicht nach Adhäsiv	70 ... <b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b>

## 12 TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Materialien .....	36
Tabelle 2: <i>SPSS</i> Hypothesentestübersicht nach Messmethodik .....	71
Tabelle 3: <i>SPSS</i> Hypothesentestübersicht nach Adhäsiv .....	71

## 12.1 Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass mir die Promotionsordnung der Medizinischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität bekannt ist, ich die Dissertation selbst angefertigt habe und alle von mir benutzten Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen in meiner Arbeit angegeben sind, mich folgende Personen bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts unterstützt haben:

Frau PD Dr. med. dent. habil. Ina Schüler, 1. Betreuer

Herr PD Dr. rer. nat. habil. Ivo Nischang, 2. Betreuer

Herr Dr. rer. nat. Roland Göbel, 3. Betreuer

Frau Ulrike Eberhardt, JCSM (Laborassistenz)

die Hilfe eines Promotionsberaters nicht in Anspruch genommen wurde und dass Dritte weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen von mir für Arbeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen, dass ich die Dissertation noch nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht habe und dass ich die gleiche, eine in wesentlichen Teilen ähnliche oder eine andere Abhandlung nicht bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht habe.

Saalfeld, den 17.07.2023

---

Alexander Schmidt

## 12.2 Danksagung

Diese Arbeit wurde von der ersten Idee bis hin zum fertigen Produkt vollständig von der Motivation des Unterzeichners, das Thema zu erforschen, getragen. Die Versuche und Experimente wurden weitestgehend in den Laboratorien der JCSM der Universität Jena unter der Aufsicht der Laborassistentin Frau Ulrike Eberhardt durchgeführt. Die Anfertigung der Proben erfolgte schließlich realitätsnah am Zahnarztstuhl. Die Arbeit wurde betreut von Frau PD Dr. med. dent. Ina Schüler, Leiterin der Sektion Kinderzahnheilkunde des Universitätsklinikum Jena, der ich an dieser Stelle für die Übernahme Betreuung der Arbeit danken möchte.

Ich möchte allen Danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere Herrn Dr. rer. nat. Roland Göbel, der mir mit optimistischem Rat zur Seite stand, sowie Herrn Dr. rer. nat. Andreas Herrmann, der mir als Freund mit der wissenschaftlichen Arbeitsweise stets den richtigen Kurs wies und immer wieder in Diskussionen über die Materie neue Denkanstöße gab. Auch Herrn Dr. med. dent. Marco Dederichs ist zu danken, der, in seiner Freizeit, mir mit einigen Ideen und Anregungen eine große Hilfe war.

Herrn PD. Dr. rer nat. Ivo Nischang möchte ich danken, da er mir die Umsetzung meiner Arbeit erst durch den Zugang zu den Laboren des JCSM überhaupt erst ermöglicht hat.

Ich möchte mich auch bei den Lektoren bedanken, insbesondere Frau Michaela Hegner, die mir bei der Prüfung der Rechtschreibung und Grammatik eine große Hilfe war.

Ganz besonders danken möchte ich meinen Eltern, die mir das Studium und diese Arbeit, nicht zuletzt finanziell, überhaupt erst ermöglicht haben. Meine Mutter Frau Dr. med. dent. Gudrun Schmidt war dabei zu jeder Zeit physische wie psychische Stütze, ohne die diese Arbeit nicht gelungen wäre.

Ich widme daher diese Arbeit meinen Eltern, meiner verstorbenen Großmutter Ruth Schmidt, sowie meiner Tochter Elisabeth Hanna Schmidt.