

I K. A. Schulze<sup>1</sup>, J. Tinschert<sup>2</sup>, S. J. Marshall<sup>1</sup>, G. W. Marshall<sup>1</sup>

# Der Einfluss der Alterung auf die Farbbeständigkeit und Oberflächenbeschaffenheit von Kompositen

Das Ziel der Studie war die Bestimmung der Farb- und Oberflächenveränderungen der Kompositmaterialien Artglass, Targis und Conquest Sculpture nach einem künstlichen Alterungsprozess mittels Wasser und Licht. Für die Untersuchung wurden von jedem Komposit drei verschiedene Farbtöne ausgewählt. Anhand von vier Proben wurde jeder Ausgangsfarbtone im CIE L\*a\*b\*-System genau bestimmt. Anschließend wurden alle Proben unter dem Einfluss von Wasser und Licht einem simulierten Alterungsprozess (Ci35 Weather-Ometer) ausgesetzt. Die Lichtbestrahlung erfolgte unter Verwendung einer Xenon-Lampe (0,55 W/m<sup>2</sup>/nm gemessen für 340 nm) für eine Dauer von insgesamt 122 Stunden. Danach wurde für alle Proben die L\*a\*b\*-Farbbestimmung wiederholt. Zusätzlich wurden die Kompositoberflächen mithilfe der XPS- und REM-Analyse untersucht. Nach dem Alterungsprozess zeigten die Artglass-Proben kaum wahrnehmbare Farbtonveränderungen mit einem  $\Delta E^*$  zwischen 1,8 und 2,7, während für die Conquest Sculpture-Proben deutliche Farbtonverschiebungen ( $\Delta E^* = 5$  bis 9) erkennbar waren. Bei der Untersuchung der Kompositoberflächen wiesen Proben aus Conquest Sculpture den geringsten Verlust an Füllerbestandteilen auf. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Farbtöne und Oberflächen aller untersuchten Kompositmaterialien Alterungseinflüssen unterlagen. Für Proben aus Artglass und Targis waren die Veränderungen jedoch von einem geringeren Ausmaß.

Schlüsselwörter: Komposit, Alterung, XPS-Analyse, Farbveränderung, Verblendung

**Effect of aging on the color and surface quality of composites.** The aim of the study was to determine the color and surface changes of the composite materials Artglass, Targis and Conquest Sculpture as a function of an accelerated aging process by light exposure and water spray. Each composite was assessed for color evaluation in three different shades. Four specimens of each shade were analyzed with the UV/VIS/NIR Spectrophotometer in reflectance to determine the baseline color for the CIE L\*a\*b\* system. All sample discs were artificially aged in a weathering machine (Ci35 Weather-Ometer) and exposed to water spray and a controlled irradiance xenon arc of 0.55 W/m<sup>2</sup>/nm measured at 340 nm for a total exposure time of 122 hours. L\*a\*b\* analysis was repeated after the aging process for all specimen. XPS and SEM analysis was performed on control and aged samples from each group. Artglass had "just perceptible" changes with  $\Delta E^*$  between 1.8 and 2.7, while Conquest

Sculpture showed, in all shades, "visually perceptible" changes from  $\Delta E^* 5$  to 9. Regarding the surface analysis only a minimal wash out of filler particles was detected for Conquest Sculpture. In conclusion, all materials tested in this study underwent a color and surface change after the aging process. The Artglass and Targis materials changed minimally into whitish/reddish and yellowish appearance, respectively.

Keywords: composite resins, discoloration, veneer, surface

## 1 Einleitung

Seit der Einführung von Kompositmaterialien in den sechziger Jahren wurde dem Alterungsprozess dieser Werkstoffe immer eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt [5, 8, 11]. Die Komposite der heutigen Zahnheilkunde haben hinsichtlich ihrer Alterungsbeständigkeit im Laufe der Zeit eine Reihe von substanziellen Veränderungen erfahren. Lichtaktivierte Komposite werden in der restaurativen Zahnheilkunde vor allem in Form von Füllungen direkt am Patienten verwendet. Zudem können diese Materialien im zahntechnischen Labor auch als indirekte Komposite für die Anfertigung von Veneers oder Inlays sowie im prothetischen Bereich als Verblendungswerkstoff für Kronen und Brücken eingesetzt werden. Mit der Einführung des glasfaserverstärkten Verbundsystems Targis/Vectris (Vivadent, Schaan, FL) wurde im Jahre 1997 ein erster Schritt unternommen, um alternativ zu keramischen Restaurationswerkstoffen ein weiteres Material mit vergleichbar guten ästhetischen Eigenschaften und ausreichender mechanischer Belastbarkeit anbieten zu können. Die damalige Entwicklung wurde durch den Umstand vorangetrieben, dass Kronen und Brücken aus herkömmlichen Keramiken nur eine begrenzte Bruchfestigkeit aufweisen. Neben dem Verbundsystem Targis/Vectris wurden auf dem Weltmarkt auch andere Systeme wie Sculpture/FibreKor (Jeneric/Pentron, Wallingford, CT, USA) oder belleGlass/Connect (Kerr Dental, Orange, CA, USA) vorgestellt, die einen vergleichbaren Indikationsbereich haben. Demgegenüber wurde für Artglass (Heraeus Kulzer, Wehrheim), das ebenfalls zu den weiterentwickelten, indirekten Kompositen zählt, auf eine Glasfaserverstärkung verzichtet [14]. Bislang ist es nicht möglich, die neuen Komposite einer einheitlichen Materialklassifizierung zuzuordnen. Die Materialien werden derzeit unter verschiedenen Namen wie z. B. „Ceromer“ oder „Polyglas“ vermarktet.

Glasfaserverstärkte Komposite weisen aber nicht nur Vorteile auf. Ein Nachteil dieser Materialien ist vor allem in dem uneinheitlichen Härtegrad der Kompositmatrix zu sehen, der während der Lichthärtung kaum vermieden werden kann. Eine ungenügende Härtung führt aber zu exzessiven Abrasionen oder Fehlstellen, die wiederum die Langzeitfestigkeit einer Restauration vermindern können [10]. Um die

<sup>1</sup> Department of Preventive and Restorative Dental Sciences, Division of Biomaterials and Bioengineering, University of California San Francisco, CA, USA (Chair: Dr. J.D.B. Featherstone)

<sup>2</sup> Klinik für Zahnärztliche Prothetik, Universitätsklinikum der RWTH Aachen (Direktor: Prof. Dr. Dr. H. Spiekermann)

Materialeigenschaften der Kompositmaterialien zu verbessern, sind weitere Härtungsprozeduren vorgeschlagen worden. Dazu gehören unter anderem die Nachhärtung mit doppelter Lichtdosis [25] oder eine zusätzliche Erwärmung im Verlauf des Härtungsprozesses [1, 4, 24]. Die zuvor genannten Komposite wurden bereits auf eine Vielzahl von Materialeigenschaften getestet [2, 17]. In Abhängigkeit vom Alterungseffekt wurden die optischen Materialeigenschaften allerdings bislang kaum untersucht. Dabei unterliegt die Alterung von Kompositmaterialien einer Reihe von verschiedenen Faktoren. Dazu zählen Farbveränderungen aufgrund von chemischen Reaktionen der tertiären Amin-Akzeleratoren [18, 23], zunehmende Oberflächenhärte durch erhöhte Doppelbindungsumwandlungen [12] und/oder Füllerbewegung sowie Veränderungen der oberflächlichen Kompositzusammensetzung. In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass optische Erscheinungsveränderungen auch von der Oberflächenrauigkeit eines Materials beeinflusst werden.

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Farbtonveränderungen von drei neuen Kompositmaterialien als Funktion eines künstlichen Alterungsprozesses zu untersuchen. Neben der Bestimmung der Farbveränderungen mithilfe eines UV-VIS-NIR-Spektrophotometers wurde auch die Oberflächenbeschaffenheit der Komposite unter Anwendung der X-ray-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und der Rasterelektronenmikroskopie (REM) überprüft. Dabei wurde die Arbeitshypothese aufgestellt, dass Farbtonveränderungen, die nach einem künstlich erzeugten Alterungsprozess auftreten, von der Oberflächenzusammensetzung abhängig sind.

## 2 Material und Methode

Die drei Kompositmaterialien Artglass, Targis und Conquest Sculpture wurden für die nachfolgende Untersuchung ausgewählt. Bei allen Materialien handelt es sich um Einzelpastensysteme, die mit Licht gehärtet werden. Die verwendeten Farben und Füllergößen sind mit der jeweiligen Kodierung des Kompositmaterials der Tab. 1 zu entnehmen. Für die Materialien Artglass und Conquest Sculpture wurden die Farbton A1, A4 und B2 ausgesucht, für das Material Targis, dem ein anderes Farbsystem zu Grunde liegt, die äquivalenten Farbton 110, 130 und 340.

### 2.1 Farbbestimmung

Von jedem Farbton wurden vier Proben getestet, sodass für jedes Kompositmaterial insgesamt eine Reihe von 12 Proben angefertigt werden musste. Bei der Probenherstellung wurde das Kompositmaterial zunächst in eine Teflonform mit einer zylindrischen Öffnung (10 mm Durchmesser, 1 mm Höhe) gepresst und anschließend mit zwei Glasobjektträgern abgedeckt. Danach erfolgte die Lichthärtung des Materials gemäß den Herstellerangaben. Nach der Lichthärtung wurden alle Probenoberflächen mit 320er, 600er, 1200er und 4000er SiC-Nassschleifpapier sukzessiv bis zu einer mittlere

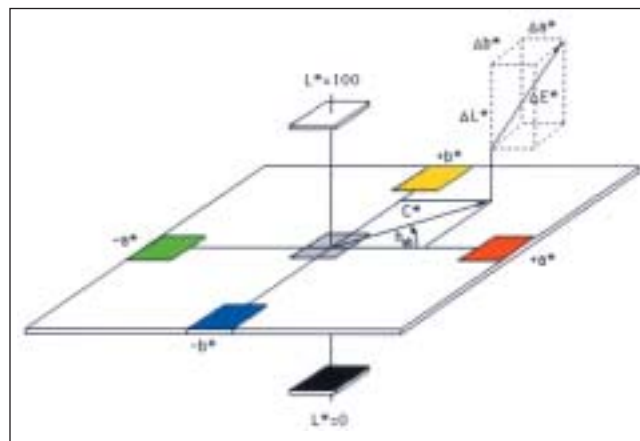


Abbildung 1 Berechnung der Farbtonunterschiede  $\Delta E^*$  im Farbschema des CIE  $L^*a^*b^*$ -Systems (von Judd und Hunter entwickelt und 1976 normiert in DIN 6174)

ren Rauigkeit von 1  $\mu\text{m}$  geglättet und unter trockenen Bedingungen bei Raumtemperatur für weitere drei Tage gelagert.

Sowohl vor als auch nach dem künstlichen Alterungsprozess wurden jeweils die Farbton der Proben mit dem UV/VIS/NIR-Spektrophotometer Lambda 19 (Perkin-Elmer, Norwalk, CT, USA) bestimmt. Als universelle Messgeometrie wurde ein Aufbau mit integrierter Kugel benutzt (CSTM-RSA-PE-19, Labsphere, Sutton, NY, USA). Das Messinstrument arbeitete mit einem Doppelstrahl, um das von der Probe reflektierte Licht zu bewerten. Alle Proben wurden für den Wellenlängenbereich von 400 bis 700 nm (sichtbares Licht) mit einem Datenintervall von 1 nm und einer Geschwindigkeit von 480 nm pro Minute gemessen. Das Reflexionsspektrum wurde mittels der UVDM-Software (Perkin-Elmer, Norwalk, CT, USA) erstellt. Die Spektren wurden anschließend ausgewertet (Pecol-Software, Perkin-Elmer, Norwalk, CT, USA) und die Farbton mit dem CIE  $L^*a^*b^*$ -System (Commission Internationale de l'Éclairage) bestimmt. In diesem System gibt der  $L^*$ -Wert die Lage auf der Hell-Dunkel-Achse, der  $a^*$ -Wert die Lage auf der Rot-Grün-Achse und der  $b^*$ -Wert die Lage auf der Blau-Gelb-Achse an. Die zu messende Farbe wurde von einer genormten Lichtquelle, D65, beleuchtet. Diese Normlichtart enthält einem dem Tageslicht entsprechenden UV-Anteil. Die Spektralwertfunktionen beziehen sich auf eine Gesichtsfeldgröße von 2°. Die Bestimmung eines Farbunterschiedes  $\Delta E^*$  kann, wie in Abb. 1 graphisch dargestellt, wie folgt berechnet werden:

$$(1) \Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

### 2.2 Künstlicher Alterungsprozess

Alle Proben wurden einem künstlichen Alterungsprozess in einer so genannten „Wettermaschine“ (Ci35 Weather-Ometer; Atlas Electronic Devices Co, Chicago, IL, USA) unterzogen. Während des Alterungsprozesses erfolgte die Bestrahlung der Proben mit einer Xenon-Lampe durch einen Borsilikate-Glasfilter mit einer Strahlungsenergie von 0,55  $\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}$ . Diese Parameter gelten für eine Wellenlänge von 340 nm. Insgesamt wurde jede Probe einer Gesamtbestrahlung von 150  $\text{kJ}/\text{m}^2$  für eine Dauer von 122 Stunden (80 Stunden Licht) ausgesetzt. Die weiteren Alterungsbedingungen wurden auf die Angaben vorangegangener Studien abgestimmt [7, 9]. Ein Testzyklus beinhaltete 40 Minuten Lichtbestrahlung, 20 Minuten Licht mit Wasserspray, 60 Minuten Licht und 60 Minuten Dun-

Kode	Material	Farbton	Hersteller	Partikelgröße
AG1	Artglass	A1	Heraeus Kulzer/D	0,7–2,0 $\mu\text{m}$
AG4	Artglass	A4	Heraeus Kulzer/D	0,7–2,0 $\mu\text{m}$
AG2	Artglass	B2	Heraeus Kulzer/D	0,7–2,0 $\mu\text{m}$
TG110	Targis	110	Ivoclar/FL	0,03–1,0 $\mu\text{m}$
TG130	Targis	130	Ivoclar/FL	0,03–1,0 $\mu\text{m}$
TG340	Targis	340	Ivoclar/FL	0,03–1,0 $\mu\text{m}$
CQ1	Conquest Sculpture	A1	Jeneric-Pentron/USA	0,01–3,0 $\mu\text{m}$
CQ4	Conquest Sculpture	A4	Jeneric-Pentron/USA	0,01–3,0 $\mu\text{m}$
CQ2	Conquest Sculpture	B2	Jeneric-Pentron/USA	0,01–3,0 $\mu\text{m}$

Tabelle 1 Verwendete Kompositmaterialien

kelheit mit Wasserspray. In der Testmaschine wurde eine Lam-pentemperatur von 47 °C bei Licht und von 38 °C bei Dunkelheit sowie eine Luftfeuchtigkeit von 50 % bei Licht und von 95 % bei Dunkelheit und zudem eine Wassertemperatur von 50 °C eingehalten [9].

### 2.3 XPS-Oberflächenanalyse

Jeweils zwei Proben aus den Kompositmaterialien AG1, TG110 und CQ1 wurden zusätzlich für eine XPS-Analyse angefertigt. Aus jeder Kompositgruppe wurde eine Probe als Kontrollprobe im XPS-Verfahren gescannt, während die zweite Probe einer künstlichen Alterung zugeführt wurde. Nach dieser Behandlung wurden alle Proben unter Vakuum bei  $37 \pm 1^\circ \text{C}$  für weitere 7 Tage gelagert, um die Luft- und Feuchtigkeitskontaminierung zu reduzieren. Die anschließende XPS-Analyse wurde in einem Röntgenspektrometer (SAGE 100, SPECS GmbH, Berlin) mit einer Spannung von 15 kV und einer maximalen Energie von 300 W für die Mg/Al-Doppelanode vorgenommen. Als Röntgenquelle diente RQ 20/38 C (SPECS GmbH, Berlin). Die Übersichtsspektren wurden für eine Bindungsenergie von 0-1000 eV erstellt. Die Kalibrierung erfolgte für den C 1s Wert bei 284,7 eV. Die Spektren wurden für jede Probe nach einer Aufnahmezeit von 23 Minuten und einer Besputterung von 5 Minuten bei 30 eV mit der SpecsLab-Software (SPECS GmbH, Berlin) ausgewertet.

### 2.4 REM-Untersuchung

Weitere REM-Untersuchungen wurden durchgeführt, um herauszufinden, ob die mittels der XPS-Analyse ermittelten atomaren Oberflächenbeschaffenheiten auch elektronenmikroskopisch nachweisbar sind. Für die REM-Bewertung wurden zwei weitere Proben der AG1, TG110 und CQ1-Kompositmaterialien angefertigt. Jeweils eine Probe aus jeder Gruppe durchlief den Alterungsprozess wie zuvor erläutert. Anschließend wurden die Probenoberflächen mit einer 200 nm dicken Gold-Palladium-Schicht überzogen und bei 3000facher Vergrößerung im REM (IS1 ABT SX-40A, Topcorn Instruments, Pleasanton, CA, USA) untersucht. Eine digitale Auswertung der Aufnahmen erfolgte mithilfe der Ultrascan 2.7.7 Soft-Image-Software (Kevex Sigma, Noran Instruments, Inc. Madison, WI, USA).

### 2.5 Statistische Auswertung

Die Daten für die Farbtonveränderungen  $\Delta E^*$  wurden mit einer zwei-faktoriellen Varianzanalyse (ANOVA-Test; StatView Software Version 5,0, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA) analysiert. Als Faktoren fungierten die Produkte und die Farbtöne. Die Mittelwerte von  $\Delta E^*$  wurden mithilfe des Tukey-Kramer-Tests (StatView) auf statistisch signifikante Unterschiede für  $p \leq 0,05$  überprüft.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Farbbestimmung

Die Durchschnittswerte und die Standardabweichungen für die  $L^*a^*b^*$ -Daten sind in der Tab. 2 zusammengefasst. In der Literatur wird beschrieben, dass Farbtonveränderungen mit

Kode	vor Alterung			nach Alterung			Farbunterschied		
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$
AG1	80,4 (1,4)	-2,3 (0,4)	16,4 (2,1)	81,7 (0,9)	-1,0 (0,0)	15,6 (0,1)	1,4	1,2	-0,8
AG4	72,8 (0,4)	1,3 (0,3)	27,4 (0,9)	73,9 (0,4)	2,4 (0,2)	28,1 (0,3)	1,1	1,1	0,8
AG2	79,5 (0,8)	-2,2 (0,4)	19,3 (1,2)	80,6 (0,8)	-1,3 (0,1)	19,0 (0,6)	1,0	0,9	-0,3
TG110	81,1 (0,4)	-0,4 (0,1)	16,5 (0,2)	81,9 (0,2)	0,9 (0,2)	20,1 (0,4)	0,8	1,3	3,5
TG130	78,9 (1,2)	-0,1 (0,2)	20,2 (1,0)	79,3 (1,1)	1,2 (0,1)	22,4 (0,9)	0,5	1,3	2,2
TG340	71,9 (0,5)	5,1 (0,2)	28,2 (0,9)	72,4 (0,6)	6,5 (0,2)	29,9 (0,7)	0,5	1,5	1,7
CQ1	78,6 (1,6)	-2,0 (0,1)	11,5 (0,6)	83,7 (0,9)	-2,9 (0,1)	10,2 (0,2)	5,1	-0,8	-1,3
CQ4	68,3 (1,1)	2,7 (0,2)	20,0 (0,7)	73,3 (1,2)	0,3 (0,0)	12,9 (0,7)	5,1	-2,5	-7,1
CQ2	79,0 (1,0)	-1,4 (0,1)	17,5 (0,2)	82,4 (0,8)	-0,6 (0,2)	21,1 (0,4)	3,4	0,8	3,6

Tab. 2 Ergebnisse der CIE  $L^*a^*b^*$ -Farbestimmung für die Kompositproben aus Artglass, Targis und Conquest Sculpture vor und nach der künstlichen Alterung

einem  $\Delta E^*$  in der Spannweite von 0 und 2 „nur gering“ oder „nicht wahrnehmbar“ und im Intervall zwischen 2 und 3 „gerade wahrnehmbar“ sind [15]. Ruyter et al. beschreibt, dass Farbtonveränderungen größer oder gleich 3,3 jedoch als „deutlich wahrnehmbar“ beurteilt werden und in 50% der Fälle als nicht klinisch akzeptabel gelten [19]. In der Abb. 2 sind repräsentative Proben von den Kompositmaterialien AG1, TG110 und CQ1 vor und nach der Alterung abgebildet. Die Materialien aus Artglass wiesen in der Farbanalyse „gerade wahrnehmbare“ Farbveränderungen auf und wurden damit als beste Gruppe bewertet. Nach der Alterung ergaben sich Farbtonveränderungen mit einem  $\Delta L^*$  von 1 bis 1,4 in Richtung weiß auf der Schwarz-Weiß-Skala sowie mit einem  $\Delta a^*$  von 1,2 bis 0,9 in Richtung rot auf der Rot-Grün-Skala. Die etwas gelbliche Farbe der Proben konnte auf die deutliche Gelbtönung der Gelb-Grün-Skala mit  $b^*$ -Werten von 15,6 bis 28,1 zurückgeführt werden. Wenngleich es auch nur geringe Veränderungen auf der Gelb-Grün-Achse gab ( $\Delta b^* = -0,8$  bis 0,8), so resultierten doch die Farbveränderungen in Richtung rot und weiß in einem etwas gelblicheren Farbpfinden. Die Targis-Proben zeigten nur geringe Farbtonveränderungen auf der Schwarz-Weiß-Achse ( $\Delta L^* = 0,5$  bis 0,8) und ähnliche Veränderungen in Richtung rot wie die Materialien aus Artglass ( $\Delta a^* = 1,3$  bis 1,5). Es wurde jedoch für die Targis-Proben eine deutlichere Gelbfärbung festgestellt ( $\Delta b^* = 1,7$  bis 3,5). Die Proben aus Conquest Sculpture erschienen nach dem Alterungsprozess sichtbar weißer ( $\Delta L^* = 3,4$  bis 5,1). Vor allem die CQ4-Proben zeigten eine



Abbildung 2 Photographische Darstellung der Ausgangsproben und der künstlich gealterten Proben für die Kompositmaterialien AG1, TG110 und CQ1

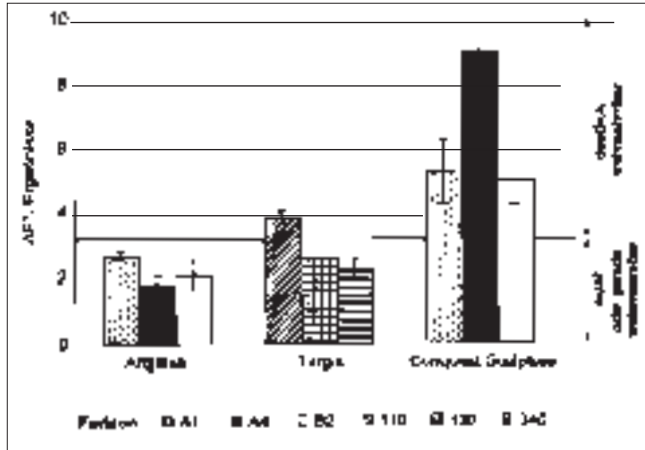


Abbildung 3 Farbtonveränderungen ( $\Delta E^*$ ) nach dem künstlichen Alterungsprozess für die Kompositmaterialien Artglass, Targis und Conquest Sculpture

deutliche Veränderung auf der +b\*-Achse. Von einem hohen Gelb-Wert mit einem  $b^*$  von  $20,0 (\pm 0,7)$  vor der Alterung verschob sich der Wert zu einem  $b^*$  mit  $12,9 (\pm 0,7)$  nach der Alterung. Gemeinsam mit der Verschiebung in Richtung weiß erklärt dies die auffallend helle Verfärbung der Conquest-Sculpture-Proben.

Alle Farbveränderungen sind in Abb. 3 nochmals grafisch dargestellt. Für die Artglass- und zwei Targis-Proben wurden nur „gerade wahrnehmbare“ Farbtonveränderungen festgestellt, während für alle übrigen Kompositmaterialien „deutlich wahrnehmbare“ Veränderung erkennbar waren. Dabei wiesen die CQ4-Proben die größten Farbtonveränderungen mit einem  $\Delta E^*$  von  $9,0 (\pm 0,7)$  auf. Mithilfe der zweifaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA-Test) wurden statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Farbtönen aller Kompositmaterialien ermittelt (Tab. 3). Der Wechselwir-

Material	Fg	Quadratsumme	Quadrat Durchschnitt	F-Wert	p-Wert
Produkt	2	124,202	62,101	258,454	<0,0001
Farbton	2	11,282	5,641	23,476	<0,0001
Produkt x Farbton	4	35,717	8,929	37,162	<0,0001
Residual	27	6,487	0,240		

Tabelle 3 Zwei-faktorielle Varianzanalyse (ANOVA-Test) zu den ermittelten Farbtonveränderungen; Fg = Freiheitsgrad

kungsfaktor von  $p \leq 0,05$  verweist dabei auf eine Abhängigkeit der Farbtöne von der jeweiligen Materialgruppe. Für die verschiedenen Farbtöne war eine Wechselwirkung vorausschaubar und ist daher für die Ergebnisinterpretation nicht von kritischer Bedeutung. Der Tukey-Kramer-Test ergab zusätzlich signifikante Unterschiede für alle Materialien und Farbtöne im 5%-Konfidenzintervall.

### 3.2 XPS-Oberflächenanalyse

Abb. 4 zeigt die XPS-Übersichtsspektren für die Kompositproben aus Artglass. Im Ausgangsspektrum dieser Probe waren die Peaks für Ba  $3d_{5/2}$  und Ba  $3d_{3/2}$  nur in geringer Intensität zu erkennen. Für die gealterte Probe lagen diese Peaks sogar unter dem Erkennungslimit von O 1s (532,7 eV) und die Peaks für Si 2s und Si 2p waren zudem sichtbar reduziert. Die atomare Intensität des Kohlenstoffs stieg dagegen in der gealterten Probe im Vergleich zum Ausgangswert um etwa ein Drittel an. Dies lässt sich mit dem Auftreten von zu-

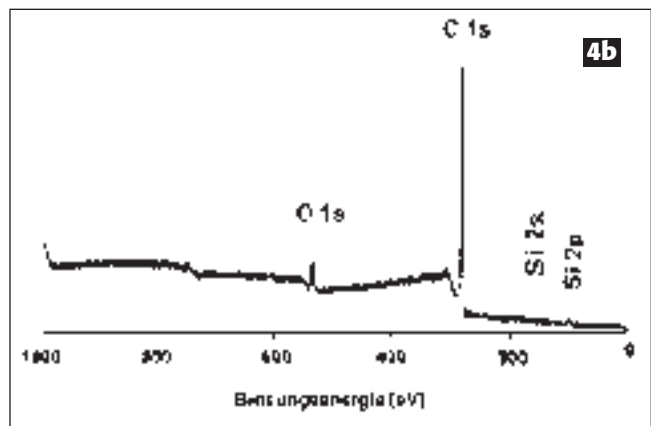
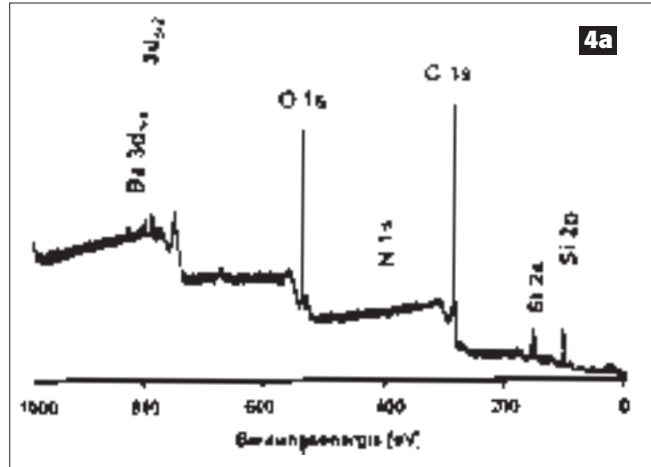


Abbildung 4a, b XPS-Übersichtsspektrum der AG1-Ausgangsprobe (a); XPS-Übersichtsspektrum der künstlich gealterten AG1-Probe (b)

sätzlichen C-H-Bindungen erklären. Die atomare Verteilung der Elemente für die Proben aus Targis ist in der Tab. 4 aufgeführt. Die Intensitäten für Cu  $2p_{1/2}$ , Cu  $2p_{3/2}$  und Cu  $3p$  zeigten im Ausgangsspektrum einen deutlich höheren Kupferanteil als im gealterten Material. Die Peaks für Ba  $3d_{5/2}$ , Ba  $3d_{3/2}$ , Al 2s, Al 2p, Si 2s und Si 2p wurden nur im Ausgangsmaterial gefunden, nicht aber im gealterten Zustand. Das Vorhandensein von Zink in der Ausgangsprobe ist vermutlich auf eine Kontamination während des Mischprozesses zurückzuführen. Da bei der gealterten Targis-Probe neben geringen Mengen Kupfer vor allem aber Kohlenstoff und Sauerstoff gefunden wurden, lässt dies auf eine Oberfläche mit überwiegend organischen Bestandteilen schließen. Für die Proben aus Conquest Sculpture wurden im Ausgangsspektrum nur C, O, Zn, Si und Ba bestimmt. Nach der Alterung konnten zusätzlich N, Cl und Cu identifiziert werden. Zudem stieg bei den gealterten Proben auch der Kohlenstoff-

Kode	C	N	O	Al	Si	Cl	Cu	Ba	ZN
AG1	65,4	1,5	21,7		10,9			0,5	
TG110	60,2		22,2	4,9	9,8		1,7	0,5	0,7
CQ1	49,2		34,7		14,9			0,9	0,3

Kode	C	N	O	Al	Si	Cl	Cu	Ba	ZN
AG1	91,3		6,0		2,7				
TG110	97,6		2,0				0,4		
CQ1	68,5	2,7	18,3		7,3	0,8	0,8	0,4	1,2

Tabelle 4a, b XPS-Analyse an der Oberfläche der Ausgangsproben AG1, TG 110 und CQ1 in Atomprozent (a); XPS-Analyse an der Oberfläche der künstlich gealterten Proben in Atomprozent (b)

Atomverhältnis	AG1		TG110		CQ1	
	vor Alterung	nach Alterung	vor Alterung	nach Alterung	vor Alterung	nach Alterung
C/O	3,0	15,2	2,7	48,8	1,42	3,7
C/Si	6,0	33,8	6,1	—	3,3	9,4
C/Ba	130,8	—	120,4	—	54,6	171,3

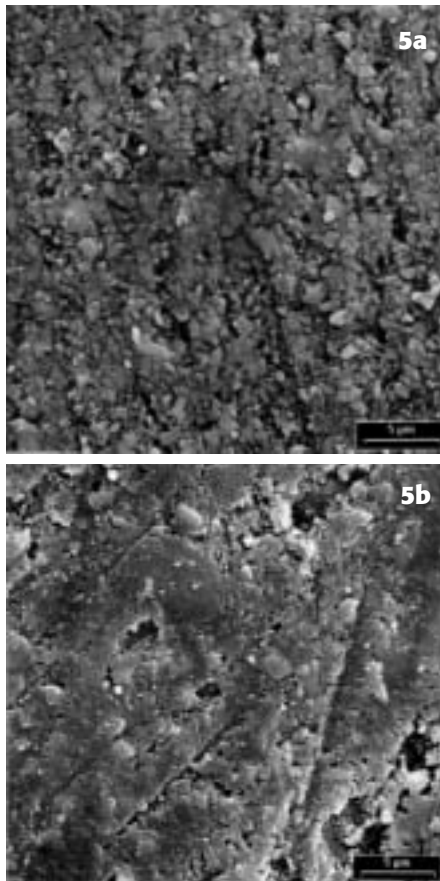
**Tabelle 5** Prozentuale Atomverhältnisse für C/O, C/Si und C/Ba an der Oberfläche der Kompositproben AG1, TG110, CQ1 vor und nach der künstlichen Alterung

und Sauerstoffanteil an, während der Anteil an Ba und Si abnahm.

Wie in der Tab. 5 ersichtlich, zeigten die C/O- und C/Si-Verhältnisse der AG1- und TG110-Spektren weitgehende Übereinstimmungen auf. Barium war bei diesen Proben nur in geringen Mengen auf der Kompositoberfläche zu finden. Die C/O- und C/Si-Verhältnisse waren für die CQ1-Proben im Vergleich zu den AG1- und TG110-Proben nur halb so groß. Während des Alterungsprozesses stiegen diese Werte um das Dreifache an. Noch größer waren aber die Steigerungen der C/O- und C/Si-Verhältnisse bei den Proben aus AG1 und TG110.

### 3.3 REM-Untersuchung

Die REM-Bilder in Abb. 5 zeigen eine AG1-Ausgangsprobe mit zahlreichen Füllerbestandteilen im Vergleich zur einer gealterten Probe, die lediglich Polymermaterial an der Probenoberfläche erkennen lässt. Dieser Wandel in der Oberflächenbeschaffenheit wurde auch für die TG110-Proben ermittelt. Bei den CQ1-Proben waren hingegen auch nach dem Alterungsprozess verschiedene Füllerbestandteile an der Oberfläche sichtbar. Derartige REM-Untersuchungen kön-



**Abbildung 5a, b** REM-Bilder von zwei AG1-Probenoberflächen vor (a) und nach (b) der künstlichen Alterung bei 3000facher Vergrößerung

nen zwar bei der Beurteilung von morphologischen Strukturen helfen, jedoch geben sie keine weitere Auskunft über die qualitative bzw. chemische Zusammensetzung der Materialschichten.

## 4 Diskussion

Auftretende Farbveränderungen während der Tragedauer einer Kompositrestauration stellen ein komplexes Phänomen dar. Das Verständnis für die Veränderung von Farbtönen wird weiterhin durch das gemeinsame Einwirken von intrinsischen und extrinsischen Faktoren erschwert [6]. Von den untersuchten Kompositmaterialien wiesen die AG1- und TG110-Proben in der Artglass- und Targis-Gruppe die hellsten Farbtöne auf. In Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen anderer Autoren waren jedoch auch diese Proben nach dem künstlichen Alterungsprozess am stärksten von Farbveränderungen betroffen [16, 23]. Auf einer Farbskala von 0 bis 100, die eine Zuordnung der im CIE L\*a\*b-System bestimmten Farbtöne nach ihrer Helligkeit und Gesättigkeit (Intensität) vornimmt, befanden sich die getesteten Materialien im oberen Drittel der Skala, wobei die Farbe weiß mit dem Skalenwert 100 zugleich den höchsten Wert darstellt (Abb. 1). In diesem Zusammenhang ist auch die verstärkte Weißverfärbung der CQ1-Proben zu erwähnen, die auf eine Füllerexposition oder das Zersetzen vom Polymeranteil zurückgeführt werden kann. Für den Gelbanteil der CQ4-Proben ergab sich im Verlauf der Alterung ebenfalls eine Verschiebung in Richtung Neutralpunkt auf der +b\*-Achse, sodass auch bei diesem Material nach dem Alterungsprozess eine deutliche Aufhellung zu erkennen war.

Die XPS-Analyse der entsprechenden Kompositproben erbrachte den Hinweis, dass die Oberflächen der Ausgangsmaterialien überwiegend anorganische Verbindungen aufwiesen, während sich nach dem Alterungsprozess die atomaren C/O- und C/Si-Verhältnisse um mindestens das Dreifache erhöhten. Mit Ausnahme der Conquest-Sculpture-Proben lässt sich diese Oberflächenveränderung mit der Reduktion an anorganischem Material erklären. Dies belegen auch die REM-Untersuchungsergebnisse der AG1- und TG110-Proben.

Proben aus Artglass, die sich aus Dimethacrylaten und multifunktionalen Methacrylatharzen sowie einem Barium-Aluminosilikat-Glas-Fülleranteil von etwa 69 Gew.-% zusammensetzten, zeigten insgesamt nur „gerade wahrnehmbare“ Farbveränderungen. Die Veränderung der Farbtöne nach dem Alterungsprozess fiel damit sichtbar geringer aus als bei den Proben aus Targis und Conquest Sculpture. Die Ba- und Al-Peaks waren in den gealterten Artglass-Proben nur sehr gering ausgeprägt oder nicht auffindbar, aber es gab Anzeichen von Silikat, das vermutlich auf das enthaltene Silikatglas zurückzuführen ist. Verschiedene Autoren haben berichtet, dass durch eine zusätzliche Erhitzung, wie sie bei den erhöhten Temperaturen im Weather-Ometer vorgelegen hat, Doppelbindungen aufgebrochen und weitere Polymerisationsreaktionen ausgelöst werden können, die eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie Härte, Abrasion und Wasserlöslichkeit bewirken [13, 17, 22]. In diesem Zusammenhang hat aber sicherlich auch die Verbundphase zwischen den Füllerbestandteilen und der Kompositmatrix eine nicht zu unterschätzende Bedeutung. In Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass ein erhöhter Anteil an silanisierten Füllerbestandteilen ebenso zu einer Erhöhung der Abrasionsfestigkeit beiträgt [3]. Allerdings ist anzunehmen, dass die Silankonditionierung der Füller in den Artglass-Proben nur in einem unzureichenden Maße alterungsbeständig

war. Hierauf weist der in den Tab. 4 und 5 zu entnehmende rapide Anstieg an organischen Verbindungen nach dem Alterungsprozess hin. Dies dokumentieren auch die reduzierten Werte für den elementaren Sauerstoff, die den Verlust von oberflächlichen Silikatbestandteilen und Bariumoxid anzeigen.

Die Targis-Proben basierten auf einem Bis-GMA- (Bisphenol-A-Glycidyl-Dimethacrylate) und Urethandimethacrylat-Anteil von etwa 75 Gew.-% und enthielten zudem verschiedene Oxidfüllersorten und Bariumglas. Nach dem Alterungsprozess wurden für die TG130- und TG340-Proben „gerade wahrnehmbare“ Farbveränderungen beobachtet, während die Targis TG110-Proben einer stärkeren Farbtonverschiebung unterlagen. Das XPS-Spektrum ergab einen überraschenden Kupferbefund in der Kompositprobe. Dieser Befund ist vermutlich auf eine Kontaminierung des Ausgangsmaterials während der Probenherstellung zurückzuführen. Insgesamt deuten aber die XPS-Ergebnisse auf überwiegend organische Anteile im Bereich der Probenoberflächen hin. Dieses Ergebnis erklärt auch die Verschiebung der  $b^*$ -Werte in Richtung gelb. Wie schon zuvor bei den Artglass-Proben, wurde auch bei den Targis-Proben nach der Alterung eine niedrige Konzentration an Sauerstoff festgestellt, die aus dem Verlust an Al-, Si- und Ba-Oxiden resultiert.

Die Conquest-Sculpture-Proben hatten die geringste Farbbeständigkeit von allen untersuchten Kompositmaterialien. Die Kompositmatrix der Conquest-Sculpture-Proben bestand aus Anteilen von Bis-GMA- und PCDMA (polycarboniertes Dimethacrylat) mit Barium-Bor-Silikat-Füllern. Um die nach dem Alterungsprozess auffällige Weißverfärbung des Kompositmaterials näher zu analysieren, wurde bei den Ausgangsproben das Spektrum der vorhandenen chemischen Elemente genauer untersucht. Dabei konnte für die Conquest-Sculpture-Proben nur eine relative geringe Konzentration an Kohlenstoff, demgegenüber aber eine relativ hohe Konzentration an Füllerelementen wie Si 2p bei 102,3 eV und Ba 3d<sub>5/2</sub> bei 780,0 eV bestimmt werden. Der Füllanteil im gealterten Material war hingegen nochmals erhöht und daraus resultierend stieg auch die Sauerstoffkonzentration an. Dieses Ergebnis erklärt auch die im Vergleich zu den Artglass- und Targis-Proben relativ niedrigen C/O- und C/Si-Verhältnisse, die in der Tab. 4 für die CQ1-Proben aufgeführt sind. Es ist zu vermuten, dass nach der Alterung insbesondere die verbleibenden Fülleroxide auf der Kompositoberfläche die Ursache für die Aufhellung bzw. die relative Weißverfärbung der Conquest-Sculpture-Proben sind. Als ein Maß für die Lichtstreuung an Materialoberflächen ist in diesem Zusammenhang der Refraktionsindex zu nennen, der für die Füllerbestandteile größer ist als für die organische Kompositmatrix [21]. Die in Abb. 2 erkennbaren Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche der Conquest-Sculpture-Proben, die nach der Alterung besonders deutlich zu Tage traten, sind dagegen auf eine ungleichmäßige Durchmischung des Kompositmaterials bei der Probenherstellung zurückzuführen. Darüber hinaus beruhen die Elemente Zink, Kupfer und Chlor, die in der XPS-Analyse ebenfalls nachgewiesen wurden, auf einer unbeabsichtigten Kontamination des Materials, während Stickstoff ein Bestandteil des Akzelerators ist.

Abschließend gilt es kritisch anzumerken, dass in dieser Untersuchung der Einfluss von Wasserspray und Licht nicht getrennt analysiert wurde. Dies bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. Zudem sind die Kompositmaterialien unter klinischen Bedingungen neben der Einwirkung von Licht, Temperaturwechseln und Flüssigkeitskontakten auch mechanischen Kräften und damit ebenso Abriebeffekten ausgesetzt. Der Einfluss der zuletzt genannten Faktoren

wurde in dieser Untersuchung nicht berücksichtigt, obwohl diese Faktoren sicherlich auch zum klinischen Alterungsprozess beitragen. Zusammenfassend kann aber festgestellt werden, dass Aussagen zur Zusammensetzung von Kompositoberflächen, die mit Hilfe der XPS-Analyse gewonnen werden, Hinweise für das Verständnis von Farbveränderungen durch Alterungsprozesse geben können. Dies gilt vor allem dann, wenn dabei das Verhältnis von organischen zu anorganischen Verbindungen genauer betrachtet wird. In der zahnärztlichen Praxis sind farbstabile Kompositmaterialien von großer Bedeutung. In dieser Untersuchung haben jedoch alle Kompositproben im Verlauf des künstlichen Alterungsprozesses eine Farb- und Oberflächenveränderung erfahren. Die Farbveränderungen für die Proben aus Artglass und Targis waren dabei im Vergleich zu den Ergebnissen einer vorangegangenen Studie, in der unter vergleichbaren Versuchsbedingungen Farbunterschiede für konventionelle Füllungskomposite ermittelt wurden, nur halb so groß [20]. Für die Conquest-Sculpture-Proben lagen dagegen die Farbveränderungen eher im Bereich der konventionellen Füllungskomposite mit  $\Delta E^*$ -Werten von 2 bis 14.

## Danksagung

Ein Forschungsstipendium von Rotary International/ USA ermöglichte die Durchführung dieser Studie. Die Autoren danken Dr. John M. Powers (University of Texas-Houston Health Science Center, Dental Branch, Houston, Texas, USA) und seinen Mitarbeitern für die technische Unterstützung beim Einsatz der „Weather-Ometer“-Maschine. Wir danken außerdem Dr. J. Reinhardt und Prof. R. Mehnert für die Hilfe bei der Durchführung der XPS-Analysen im Institut für Oberflächenmodifizierung der Universität Leipzig. Für die Mitarbeit bei der Datenanalyse möchten wir unseren Dank an Dr. K. Bomben von Physical Electronics Inc., MN, USA und an Dr. M. Balooch vom Lawrence Livermore National Laboratory, CA, USA aussprechen. Unser Dank gilt ebenso den Herstellern für die freundliche Unterstützung bei der Bereitstellung der Kompositmaterialien.

## Literatur

1. Asmussen, E., Peutzfeldt, A.: Mechanical properties of heat treated restorative resins for use in the inlay/onlay technique. *Scand J Dent Res* 98, 564 (1990).
2. Behr, M., Rosentritt, M., Leibrock, A., Schneider-Feyrer, S., Handel, G.: In-vitro study of fracture strength and marginal adaption of fibre-reinforced adhesive fixed partial inlay dentures. *J Dent* 27, 163 (1999).
3. Condon, J. R., Ferracane, J. L.: In vitro wear of composite with varied filler level, and filler treatment. *J Dent Res* 76, 1405 (1997).
4. Cook, W. D., Johannson, M.: The influence of postcuring on the fracture properties of photo-cured dimethacrylate based dental composite resin. *J Biomed Mater Res* 21, 979 (1987).
5. Craig, R. G.: Selected properties of dental composites. *J Dent Res* 58, 1544 (1979).
6. Craig, R. G.: Restorative Dental Materials: In: Craig, R. G. (Hrsg.): *The Nature of Light*, The C. V. Mosby Company, St. Louis, Baltimore, Toronto 1989, S. 118-181.
7. Davis, B. A., Friedl, K. H., Powers, J. M.: Color stability of hybrid ionomers after accelerated aging. *J Prosthodont* 4, 111 (1995).
8. Dietschi, D., Campanile, G., Holz, J., Meyer, J. M.: Comparison of the color stability of ten new-generation composites: an in vitro study. *Dent Mater* 10, 353 (1994).
9. Doray, P. G., Wang, X., Powers, J. M., Burgess, J. O.: Accelerated aging affects color stability of provisional restorative materials. *J Prosthodont* 6, 183 (1997).
10. Ekkfeldt, A., Oilo, G.: Occlusal contact wear of prosthodontic materials. An in vivo study. *Acta Odontol Scand* 46, 159 (1988).
11. Eldiwany, M., Friedl, K. H., Powers, J. M.: Color stability of light-cured and post-cured composites. *Am J Dent* 8, 179 (1995).
12. Ferracane, J. L., Condon, J. R.: Post-cure heat treatments for composites: properties and fractography. *Dent Mater* 8, 290 (1992).
13. Freiberg, R. S., Ferracane, J. L.: Evaluation of cure, properties and wear resistance of artglass dental composite. *Am J Dent* 11, 214 (1998).
14. Giordano, R.: Fiber reinforced composite resin systems. *Gen Dent* 48, 244 (2000).
15. Gross, M. D., Moser, J. B.: A colorimetric study of coffee and tea staining of four composite resins. *J Oral Rehabil* 4, 311 (1977).

16. Hosoya, Y.: Five-year color changes of light-cured resin composites: influence of light-curing times. *Dent Mater* 15, 268 (1999).
17. Knobloch, L. A., Kerby, R. E., Seghi, R., van Putten, M.: Two-body wear resistance and degree of conversion of laboratory-processed composite materials. *Int J Prosth* 12, 432 (1999).
18. Powers, J. M., Fan, P. L.: Erosion of composite resins. *J Dent Res* 59, 815 (1980).
19. Ruyter, I. E., Nilner, K., Moller, B.: Color stability of dental composite resin materials for crown and bridge veneers. *Dent Mater* 3, 246 (1987).
20. Schulze, K. A., Marshall, S. J., Marshall, G. W.: Correlation of color stability and hardness in dental composites after accelerated aging. *Dent Mater* (2001 submitted).
21. Stover, J. C.: *Optical Scattering, Measurement and Analysis*. SPIE, Bellingham, Washington 1995.
22. Tanoue, N., Matsumura, H., Atsuta, M.: Comparative evaluation of secondary heat treatment and a high intensity light source for the improvement of properties of prosthetic composites. *J Oral Rehabil* 27, 288 (2000).
23. Uchida, H., Vaidyanathan, J., Viswanadhan, T., Vaidyanathan, T. K.: Color stability of dental composites as a function of shade. *J Prosthet Dent* 79, 372 (1998).
24. Wendt, S. L., Jr.: The effect of heat used as a secondary cure upon the physical properties of three composite resins. I. Diametral tensile strength, compressive strength, and marginal dimensional stability. *Quintessence Int* 18, 265 (1987).
25. Yamaga, T., Sato, Y., Akagawa, Y., Taira, M., Wakasa, K., Yamaki, M.: Hardness and fracture toughness of four commercial visible light-cured composite resin veneering materials. *J Oral Rehabil* 22, 857 (1995).

Manuskript eingegangen: 07. 08. 2002  
Manuskript angenommen: 13. 11. 2002

■ **Korrespondenzadresse:**

**PD Dr. Joachim Tinschert**  
Klinik für Zahnärztliche Prothetik  
Pauwelsstr. 30,  
D-52074 Aachen  
Tel.: 0241-8089538  
Fax: 0241-8082410  
Email: jtinschert@online.de