

Aus der Klinik und Poliklinik für  
Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie/Plastische Operationen  
(Univ.-Prof. Dr. med. Dr. med. dent. Hans-Robert Metelmann)  
der Universitätsmedizin der Universität Greifswald

**Untersuchung des Einflusses von kaltem Atmosphärendruckplasma  
auf die Oberflächeneigenschaften von dentalen Kompositen**

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des akademischen

Grades

Doktor der Zahnmedizin  
(Dr. med. dent.)

der

Universitätsmedizin

der

Universität Greifswald

2022

vorgelegt von: Anne Ebbighausen  
geb. am: 11.01.1993  
in: Northeim



EUROPÄISCHE UNION  
Europäischer Sozialfonds



Europäische Fonds EFRE, ESF und ELER  
in Mecklenburg-Vorpommern 2014-2020

Die zahnmedizinische Dissertation  
ist im Rahmen des Forschungsprojektes „ONKOTHER-H“ entstanden.

Das Verbundprojekt „ONKOTHER-H“  
wird aus Mitteln des Europäischen Sozialfonds (ESF),  
Referenz: ESF/14-BM-A55-001/18, 05/18 und 06/18  
und durch das Ministerium für  
Wissenschaft, Kultur, Bundes- und Europaangelegenheiten  
von Mecklenburg-Vorpommern, gefördert.

Dekan:	Prof. Dr. med. Karlhans Endlich
1. Gutachter:	Prof. Dr. Dr. Hans-Robert Metelmann
2. Gutachter:	Prof. Dr. Holger Kersten
Ort, Raum:	Walther-Rathenau-Straße 42a, Greifswald Hörsaal des ZZMK
Tag der Disputation:	16. Oktober 2023

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	v
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	xi
<b>Abkürzungs- und Einheitenverzeichnis</b> .....	xii
<b>1. Einleitung</b> .....	1
<b>2. Stand der internationalen Literatur</b> .....	3
<b>2.1 Dentale Füllungskomposite</b> .....	3
2.1.1 Zusammensetzung .....	3
2.1.1.1 Organische Matrix .....	3
2.1.1.2 Disperse Phase .....	5
2.1.1.3 Verbundphase .....	7
2.1.2 Einteilung der Komposite .....	8
2.1.2.1 Makrofüller Komposite .....	8
2.1.2.2 Mikrofüller Komposite .....	8
2.1.2.3 Hybridkomposite .....	10
2.1.2.4 Nanofüllerkomposite .....	10
2.1.2.5 Flow-Komposite .....	11
2.1.3 Polymerisation .....	12
<b>2.2 Klinische Bedeutung der Oberflächeneigenschaften</b> .....	14
2.2.1 Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf die orale Plaquebildung .....	14
2.2.2 Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf das Abrasionsverhalten .....	17
2.2.3 Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf Verfärbungen und Glanz .....	20
2.2.4 Degradationsmechanismen von dentalen Füllungskompositen .....	21
<b>2.3 Kaltes Atmosphärendruckplasma</b> .....	22
2.3.1 Kaltes Atmosphärendruckplasma – Begriffsdefinition .....	22
2.3.2 Kaltplasmawirkung .....	25
2.3.2.1 Letale Effekte .....	26
2.3.2.2 Nicht-Letale Effekte .....	27
2.3.3 Biomedizinische Anwendungsmöglichkeiten .....	28

2.3.4	Anwendungssicherheit und Risikoabschätzung .....	30
2.3.4.1	Temperatur .....	30
2.3.4.2	UV-Strahlung .....	31
2.3.4.3	Elektrischer Stromfluss .....	32
2.3.4.4	Mutagenität .....	32
2.3.4.5	Klinische Nebenwirkungen .....	33
<b>3.</b>	<b>Material und Methode .....</b>	<b>35</b>
<b>3.1</b>	<b>Komposite .....</b>	<b>35</b>
<b>3.2</b>	<b>Versuchsdurchführung .....</b>	<b>37</b>
<b>3.3</b>	<b>Analytische Methoden .....</b>	<b>42</b>
3.3.1	Kontaktwinkelmessung .....	42
3.3.2	Röntgenphotoelektronenspektrometer (XPS) .....	42
3.3.3	Profilometer .....	43
3.3.4	Raster-Kraft-Mikroskop (AFM) .....	44
3.3.5	Statistische Auswertung .....	45
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>46</b>
<b>4.1</b>	<b>Kontaktwinkelmessung .....</b>	<b>46</b>
<b>4.2</b>	<b>Röntgenphotoelektronenspektrometer (XPS) .....</b>	<b>48</b>
<b>4.3</b>	<b>Profilometermessung .....</b>	<b>59</b>
<b>4.4</b>	<b>Raster-Kraft-Mikroskop (AFM) .....</b>	<b>73</b>
<b>4.5</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse .....</b>	<b>78</b>
<b>5.</b>	<b>Diskussion und Ausblick .....</b>	<b>80</b>
<b>5.1.</b>	<b>Diskussion der Methoden .....</b>	<b>80</b>
5.1.1	Herstellung der Proben .....	80
<b>5.2</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>82</b>
5.2.1	Kontaktwinkelergebnisse .....	82
5.2.2	Profilometer- und AFM-Ergebnisse .....	86
5.2.3	Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie (XPS) .....	93
<b>5.3</b>	<b>Fazit .....</b>	<b>95</b>
	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>97</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>XV</b>
	Eidesstattliche Erklärung .....	XV
	Lebenslauf .....	XVI
	Danksagung .....	XVIII



## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b>	Darstellung der Verbundphase zwischen den Füllstoffen und der Matrix eines dentalen Komposits (modifiziert nach Ferracane (1995) [17]) .....	7
<b>Abbildung 2:</b>	Schema der scheinbaren (apparent contact area) und der eigentlichen Kontaktfläche (true contact) (Roulet (1987) [77]) .....	18
<b>Abbildung 3:</b>	Schematischer Abrasionsvorgang von dentalen Kompositen (modifiziert nach Darvell (2009) [79]) .....	19
<b>Abbildung 4:</b>	<b>a:</b> Schematischer Geräteaufbau des kINPen® <b>b:</b> Foto des Plasmagerätes kINPen® MED (neoplas med GmbH, Greifswald, Deutschland) (modifiziert nach von Woedtke et al. 2013 [99]) .....	24
<b>Abbildung 5:</b>	Form für die Herstellung der Kompositproben (Dentsply Sirona, Konstanz, Deutschland) .....	36
<b>Abbildung 6:</b>	Eigens für die Politur der Proben hergestellter Probenhalter aus Messing .....	37
<b>Abbildung 7:</b>	Darstellung des Versuchsaufbaus: In die Vorrichtung des XYZ-Tisch eingespannter kINPen® während der Plasmabehandlung der Kompositproben .....	38
<b>Abbildung 8:</b>	Übersichtsschema über den Versuchsaufbau und die einzelnen Stichprobenumfänge .....	39
<b>Abbildung 9:</b>	Zeitlicher Versuchsablauf mit Darstellung der täglichen Probenentnahmen für die Versuchsteile der Profilometermessungen und der Photoelektronenspektroskopie .	40
<b>Abbildung 10:</b>	Darstellung der Plasmabehandlungsschemata: <b>a:</b> Gruppe II: 30 Sekunden stationäre Plasmabehandlung .....	41
	<b>b:</b> Gruppe III: 60 Sekunden mäanderförmige Plasmabehandlungsvariante .....	41
	<b>c:</b> Detailansicht mit Abmaßen der mittels Gcode programmierten Mäanderform, die zum Abrastern der Proben in Gruppe III verwendet wurde .....	41

<b>Abbildung 11:</b> Schema zur Darstellung der quadrantenweisen AFM-Messung	44
<b>Abbildung 12:</b> Foto des Tropfens Aqua Dest. auf der Arabesk Flow Probenoberfläche während der Wasserkontaktwinkelmessung nach der Sessile Drop Methode:	
<b>a:</b> Wasserkontaktwinkelmessung der unbehandelten Probenoberfläche	46
<b>b:</b> Wasserkontaktwinkelmessung nach der 30 s stationären Plasmabehandlung	46
<b>c:</b> Wasserkontaktwinkelmessung nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung	46
<b>Abbildung 13:</b> Foto des Tropfens Aqua Dest. auf der Arabesk Top Probenoberfläche während der Wasserkontaktwinkelmessung nach der Sessile Drop Methode:	
<b>a:</b> Wasserkontaktwinkelmessung der unbehandelten Probenoberfläche	46
<b>b:</b> Wasserkontaktwinkelmessung nach der 30 s stationären Plasmabehandlung	46
<b>c:</b> Wasserkontaktwinkelmessung nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung	46
<b>Abbildung 14:</b> Foto des Tropfens Aqua Dest. auf der GrandioSO Probenoberfläche während der Wasserkontaktwinkelmessung nach der Sessile Drop Methode:	
<b>a:</b> Wasserkontaktwinkelmessung der unbehandelten Probenoberfläche	46
<b>b:</b> Wasserkontaktwinkelmessung nach der 30 s stationären Plasmabehandlung	46
<b>c:</b> Wasserkontaktwinkelmessung nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung	46
<b>Abbildung 15:</b> Darstellung der Wasserkontaktwinkelergebnisse vor und nach der jeweiligen Plasmabehandlungsvariante (Mittelwerte mit 95% Konfidenzintervall)	47

**Abbildung 16:** XPS-Übersichtsspektren der drei untersuchten dentalen Füllungskomposite:

- a:** Übersichtsspektrum von Arabesk Flow im unbehandelten Zustand im Vergleich zu der Plasmabehandlung nach 30 stationären Sekunden und nach 60 mäanderförmigen Sekunden ..... 48
- b:** Übersichtsspektrum von Arabesk Top im unbehandelten Zustand im Vergleich zu der Plasmabehandlung nach 30 stationären Sekunden und nach 60 mäanderförmigen Sekunden ..... 48
- c:** Übersichtsspektrum von GrandioSO im unbehandelten Zustand im Vergleich zu der Plasmabehandlung nach 30 stationären Sekunden und nach 60 mäanderförmigen Sekunden ..... 49

**Abbildung 17:** Elementarspektrum für das dentale Komposit Arabesk Flow im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung im Vergleich zum Ausgangszustand:

- a:** Spektrum für die Beurteilung der Veränderung der prozentualen Anteile der Elemente C, O und Si auf der Arabesk Flow Probenoberfläche nach den 30 s stationären und den 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlungen ..... 50
- b:** Ausschnitt des Spektrums mit Darstellung der prozentualen Veränderungen der Elemente Al, Ba und N auf der Arabesk Flow Probenoberfläche nach den 30 s stationären und den 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlungen ..... 50

**Abbildung 18:** Elementarspektrum für das dentale Komposit Arabesk Top im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung im Vergleich zum Ausgangszustand:

- a:** Spektrum für die Beurteilung der Veränderung der prozentualen Anteile der Elemente C, O und Si auf der Arabesk Top Probenoberfläche nach den 30 s stationären und den 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlungen ..... 51
- b:** Ausschnitt des Spektrums mit Darstellung der prozentualen Veränderungen der Elemente Al, Ba und N auf der Arabesk Top Probenoberfläche nach den 30 s stationären und den 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlungen ..... 52

- Abbildung 19:** Elementarspektrum für das dentale Komposit GrandioSO im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung im Vergleich zum Ausgangszustand:
- a:** Spektrum für die Beurteilung der Veränderung der prozentualen Anteile der Elemente C, O und Si auf der GrandioSO Probenoberfläche nach den 30 s stationären und den 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlungen ..... 53
  - b:** Ausschnitt des Spektrums mit Darstellung der prozentualen Veränderungen der Elemente Al, Ba und N auf der GrandioSO Probenoberfläche nach den 30 s stationären und den 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlungen ..... 54
- Abbildung 20:** Diagramm zu dem hochaufgelösten C1-Spektrum der drei Komposite. Vergleichende Darstellung von den Veränderungen der Bindungsanteile auf den Probenoberflächen (Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichung in %) der drei dentalen Komposite zwischen dem Ausgangszustand und den Werten der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung im zeitlichen Verlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung ..... 56
- Abbildung 21:** Die Peak Fitting Methode des hochaufgelösten C1-Spektrums. Darstellung der Veränderung der chemischen Bindungen auf der Probenoberfläche am Beispiel von Arabesk Flow im Vergleich vor und nach einer 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung ..... 57
- Abbildung 22:** Vergleich der mit dem Profilometer ermittelten Ra-Werte im Ausgangszustand und der Werte nach der 30 s stationären Plasmabehandlung im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung nach 180 Sekunden für das dentale Komposit Arabesk Flow (Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung) ..... 59
- Abbildung 23:** Vergleich der mit dem Profilometer ermittelten Ra-Werte im Ausgangszustand und der Werte nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung nach 360 Sekunden für das dentale Komposit Arabesk Flow (Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung) ..... 60

<b>Abbildung 24:</b> Vergleich der mit dem Profilometer ermittelten Ra-Werte im Ausgangszustand und der Werte nach der 30 s stationären Plasmabehandlung im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung nach 180 Sekunden für das dentale Komposit Arabesk Top (Mittelwert $\pm$ Standardabweichung) .....	61
<b>Abbildung 25:</b> Vergleich der mit dem Profilometer ermittelten Ra-Werte im Ausgangszustand und der Werte nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung nach 360 Sekunden für das dentale Komposit Arabesk Top (Mittelwert $\pm$ Standardabweichung) .....	62
<b>Abbildung 26:</b> Vergleich der mit dem Profilometer ermittelten Ra-Werte im Ausgangszustand und der Werte nach der 30 s stationären Plasmabehandlung im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung nach 180 Sekunden für das dentale Komposit GrandioSO (Mittelwert $\pm$ Standardabweichung) .....	63
<b>Abbildung 27:</b> Vergleich der mit dem Profilometer ermittelten Ra-Werte im Ausgangszustand und der Werte nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung nach 360 Sekunden für das dentale Komposit GrandioSO (Mittelwert $\pm$ Standardabweichung) .....	64
<b>Abbildung 28:</b> SPSS Output des durchgeführten Kruskal-Wallis-Test bei unabhängigen Stichproben: <b>a:</b> Kruskal-Wallis-Test für die Stichproben der Kontrollgruppen der drei Komposite vor einer 60 s Plasmabehandlung .....	69
<b>b:</b> Kruskal-Wallis-Test für die Stichproben der drei Komposite nach einer erfolgten 60 s Plasmabehandlung .....	70
<b>c:</b> Kruskal-Wallis-Test für die Stichproben der Kontrollgruppen der drei Komposite vor einer 30 s Plasmabehandlung .....	71
<b>d:</b> Kruskal-Wallis-Test für die Stichproben der drei Komposite nach einer erfolgten 30 s Plasmabehandlung .....	72

<b>Abbildung 29:</b> Mit dem AFM ermittelte Ra-Werte (Mittelwert $\pm$ Standardabweichung; in nm) für die drei Komposite Arabesk Flow, Arabesk Top und GrandioSO im Ausgangszustand und entweder nach einer einmaligen 30 s stationären oder einer 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung .....	74
<b>Abbildung 30:</b> Exemplarische AFM-Übersichtsaufnahme der Arabesk Flow Probenoberfläche:	
<b>a:</b> im Ausgangszustand .....	75
<b>b:</b> nach einer 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung .....	75
<b>c:</b> im Ausgangszustand .....	75
<b>d:</b> nach einer 30 s stationären Plasmabehandlung .....	75
<b>Abbildung 31:</b> Exemplarische AFM-Übersichtsaufnahme der Arabesk Top Probenoberfläche:	
<b>a:</b> im Ausgangszustand .....	76
<b>b:</b> nach einer 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung .....	76
<b>c:</b> im Ausgangszustand .....	76
<b>d:</b> nach einer 30 s stationären Plasmabehandlung .....	76
<b>Abbildung 32:</b> Exemplarische AFM-Übersichtsaufnahme der GrandioSO Probenoberfläche:	
<b>a:</b> im Ausgangszustand .....	77
<b>b:</b> nach einer 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung .....	77
<b>c:</b> im Ausgangszustand .....	77
<b>d:</b> nach einer 30 s stationären Plasmabehandlung .....	77
<b>Abbildung 33:</b> Vorbild für die Weiterentwicklung des Probenhalters mit einer Drehvorrichtung zur millimetergenauen Adaptierung des Probenüberstandes während des Schleif- und Poliervorganges ..	81
<b>Abbildung 34:</b> Methodenvergleich für das Profilometer und das Raster-Kraft-Mikroskop (AFM) laut Herstellerangaben .....	91

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Zusammensetzung der ausgewählten dentalen Füllungskomposite (modifiziert nach Warkentin (2014) [158]) .....	35
<b>Tabelle 2:</b> Angewendetes Polierprotokoll für die Kompositproben .....	36
<b>Tabelle 3:</b> Werte des Elementarspektrums (in Atom %) der drei Komposite für die 30 s stationäre und die 60 s mäanderförmige Plasmabehandlung über den Verlauf der ersten bis zur sechsten Behandlung im Vergleich zum Ausgangszustand (Mittelwert $\pm$ Standardabweichung) .....	55
<b>Tabelle 4:</b> Durch XPS Peak Fitting ermittelte Verteilung der Bindungen auf der Kompositoberfläche (in Atom %) im Ausgangszustand und nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Behandlung für alle drei dentalen Komposite (Mittelwert $\pm$ Standardabweichung) ..	58
<b>Tabelle 5:</b> Mit dem Profilometer ermittelte Ra-Werte (Mittelwert $\pm$ Standardabweichung; in nm) der drei Komposite Arabesk Flow, Arabesk Top und GrandioSO für die 30 s stationäre und die 60 s mäanderförmige Plasmabehandlung über den Verlauf der ersten bis zur sechsten Behandlung im Vergleich zum Ausgangszustand mit den zugehörigen p-Werten (* Die p-Werte wurden mit dem Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Test ermittelt; Werte $< 0,05$ wurden als signifikant angesehen) .....	65
<b>Tabelle 6:</b> Literaturübersicht der Wasserkontaktwinkel (Mittelwerte $\pm$ Standardabweichung) mit den zugehörigen Versuchsbedingungen. Die Studie von Chen et al. (2013) stellt hierbei die derzeit einzige Studie zur Untersuchung der Auswirkung von kaltem Atmosphärendruckplasma auf dentale Komposite dar .....	84
<b>Tabelle 7:</b> Vergleich der, in der Literatur angegebenen, Ra-Werte verschiedener dentaler Komposite im Ausgangszustand und deren vorherige Oberflächenbearbeitung (Mittelwert $\pm$ Standardabweichung). Alle angegebenen Ra-Werte wurden mittels eines stylusbasierten Profilometers gemessen .....	87

## Abkürzungs- und Einheitenverzeichnis

%	Einheitenzeichen für Prozent
°C	Einheitenzeichen für Grad Celsius
AFM	Atomic Force Microscope, Raster-Kraft-Mikroskop
Ag	Chemisches Elementsymbol für Silber
Al 2p	Element Aluminium mit Nebenquantenzahl 2p
Al K $\alpha$	Aluminium K alpha-Strahlung
APC	Argon-Plasma-Koagulation
Ar	Chemisches Elementsymbol für Argon
Au	Chemisches Elementsymbol für Gold
Ba 2p	Element Barium mit Nebenquantenzahl 2p
BHT	Butylhydroxytoluol
Bis-EMA	Ethoxyliertes Bisphenol A-Dimethacrylat
Bis-GMA	Bisphenol A-Glycidyl Methacrylat
C 1s	Element Kohlenstoff mit Nebenquantenzahl 1 s
CAP	Cold atmospheric plasma (kaltes Atmosphärendruckplasma)
CEMA	N,N-Cyanoethylmethylanilin
CE-Zertifizierung	Communauté Européenne
CSP	Kompetenzstimulierendes Signalpeptid
DBD	Dielectric Barrier Discharge
DMAEM	Dimethylaminoethylmethacrylat
DNA	Desoxyribonukleinsäure
EDMAB	Ethyl-4-dimethylaminobenzoat
EGDMA	Ethylenglycoldimethacrylat
EPS	Extrazelluläre polymere Substanzen
eV	Einheitenzeichen für Elektronenvolt
F	Chemisches Elementsymbol für Fluor
FEPA	European Federation of Producers of Abrasives
FoV	Field of View
Gew.-%	Einheitenzeichen für Gewichtsprozent
h	Einheitenzeichen für Stunden (englischsprachig)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Chemische Summenformel für Wasserstoffperoxid
HET-MN	Hen's Egg Test for Micronucleus Induction
HPRT	Hypoxanthin-Guanin-Phosphoribosyl-Transferase-Test
ICNIRP	Internationale Kommission für den Schutz vor nichtionisierender Strahlung



kÅ	Einheitenzeichen für Kiloångström
kV	Einheitenzeichen für Kilovolt
LED	Light-emitting diode
mA	Einheitenzeichen für Milliampere
MED	Minimale Erythema Dosis
mg	Einheitenzeichen für Milligramm
mJ/cm <sup>2</sup>	Einheitenzeichen für Millijoules pro Quadratzentimeter
MKG-Chirurgie	Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie
mm	Einheitenzeichen für Millimeter
mV	Einheitenzeichen für Millivolt
mW/cm <sup>2</sup>	Einheitenzeichen für Milliwatt pro Quadratzentimeter
N 1s	Element Stickstoff mit Nebenquantenzahl 1 s
N/m	Einheitenzeichen für Newton pro Meter
nm	Einheitenzeichen für Nanometer
NO	Chemische Summenformel für Stickstoffmonoxid
NO <sub>2</sub>	Chemische Summenformel für Stickstoffdioxid
Non-LTE	Non-Local thermodynamic equilibrium
Nrf2	Nuclear factor erythroid 2-related factor 2
O 1s	Element Sauerstoff mit Nebenquantenzahl 1 s
O <sub>3</sub>	Chemische Summenformel für Ozon
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PAM	Plasmaaktivierte Medien
PECA	Plattenepithelkarzinom
PEEK	Polyetheretherketon
pH	Pondus hydrogenii
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	Einheitenzeichen für parts per million
PRPs	Prolin-reiche-Proteine
p-Wert	Signifikanzwert
Ra	Mittenrauwert
REM	Rasterelektronenmikroskop
RNS	Reaktive Stickstoffspezies
ROS	Reaktive Sauerstoffspezies
Sa	Mittlere arithmetische Höhe
sccm	Einheitenzeichen für Standardkubikzentimeter pro Minute
Si	Chemisches Elementsymbol für Silizium
Si 2p	Element Silizium mit Nebenquantenzahl 2p

SiC	Siliziumkarbid
Sr 3d	Element Strontium mit Nebenquantenzahl 3d
TEGDMA	Triethylenglycoldimethacrylat
TGF- $\beta$	Transforming growth factor $\beta$
UDMA	Urethandimethacrylat
UTMA	Urethantetramethacrylat
UV	Ultraviolett
Vol.-%	Einheitenzeichen für Volumenprozent
W	Einheitenzeichen für Watt
WKW	Wasserkontaktwinkel
XPS	Photoelektronenmikroskopie, Photoelektronenspektroskopie
Y	Chemisches Elementsymbol für Yttrium
Zn 2p	Element Zink mit Nebenquantenzahl 2p
Zr	Chemisches Elementsymbol für Zirkonium
$\mu$ l	Einheitenzeichen für Mikroliter
$\mu$ m	Einheitenzeichen für Mikrometer

## 1. Einleitung

In Zeiten, in denen chronische Wunden und pathologische Besiedlungen mit multiresistenten Keimen in Industrienationen zu einem immer größeren Problem werden, wird der Forschung und Nutzung des kalten Atmosphärenplasmas in der Medizin immer größere Bedeutung entgegengebracht. Ein Anwendungsbereich des kalten Atmosphärendruckplasmas liegt in der Inaktivierung oder Abtötung von Mikroorganismen. Weitere Ansätze beschäftigen sich mit der Anwendung des Atmosphärenplasmas in der Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie sowie der Zahnmedizin. Dies betrifft u. a. die Behandlung von Periimplantitis, Parodontalerkrankungen, malignen Läsionen der Mundschleimhaut und der Behandlung von ulzerierten Tumoroberflächen. Mit einem Anteil von 5 % aller maligner Karzinome weltweit gehört das Plattenepithelkarzinom (PECA) der Mundhöhle zu einer der häufigsten Tumorerkrankungen. Jährlich treten etwa 10.000 Fälle in Deutschland auf, wobei eine steigende Tendenz zu beobachten ist (Howaldt et al. (2000) [1], Warnakulasuriya (2009) [2]).

In vitro Experimente lassen darauf schließen, dass die Anwendung von kaltem Atmosphärendruckplasma die Einleitung der Apoptose dieser Krebszellen induzieren könnte (Partecke et al. (2012) [3], Schlegel et al. (2013) [4], Ratovitski et al. (2014) [5]).

In diesem Zusammenhang kommt es durch den intraoralen Einsatz der Plasmatherapie unweigerlich zu Wechselwirkungen zwischen kaltem Atmosphärendruckplasma und den verwendeten Biomaterialien, die routinemäßig in der Mundhöhle eingesetzt werden. In der Zahnmedizin wird destruierte Zahnschubstanz regelmäßig mittels adhäsiver Komposite ersetzt. Durch chemische Alterung können eben diese ihre Oberflächeneigenschaften verändern und zu einem frühzeitigen Verlust der Restauration führen. In der Literatur ist bisher nicht viel zu den Wechselwirkungen zwischen dentalen Kompositen und kaltem Atmosphärendruckplasma bekannt. Bisherige Studien bezogen sich meist auf die Wechselwirkung zwischen Plasma und anderen dentalen Materialien. Hauptsächlich wurden dabei antimikrobielle Beschichtungen für dentale Prothesen (Zamperini et al. (2010) [6]) und Ätzwirkungen von Plasma an Polymeren wie PMMA und PEEK (Fricke et al. (2011) [7]) untersucht. Andere Studien beschäftigen sich mit der Absenkung des Wasserkontaktwinkels (WKW) nach erfolgter Plasmabehandlung, sodass Oberflächen hydrophile Eigenschaften ausbilden (Koban et al. (2011) [8], Duske et al. (2012) [9]). In der Kieferorthopädie wird eine mögliche Verbesserung der Eigenschaften von Bracket Adhäsiven durch eine Plasmabehandlung untersucht (Metelmann et al. (2016) [10]).

Zudem wird sich mit möglichen Nebenwirkungen der Plasmatherapie bis zu einem Jahr nach Abschluss der Behandlung (Schmidt et al. (2017) [11]), der potenziellen Mutagenität der Plasmatherapie (Boxhammer et al. (2013) [12], Wende et al. (2016) [13]) und mit dem Auftreten fehlerhafter Kernteilungen im Ablauf der Mitose unter Anwendung von Argonplasmajets (Wende et al. (2016) [13]) beschäftigt.

In der Literatur gibt es derzeit lediglich eine weitere Studie, die sich mit der Oberflächenmodifikation von dentalen Kompositen durch Plasma beschäftigt. Diese Studie untersuchte den Einfluss der Plasma brush auf die Oberflächeneigenschaften von vier dentalen Substraten. Es wurden Schmelz, Dentin und zwei dentale Komposite (Filtek Z250 und Filtek LS Siloran, 3M, Saint Paul, Minnesota, USA) untersucht (Chen et al. (2013) [14]).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die in vitro Untersuchung von kaltem Atmosphärendruckplasma im Anwendungsbereich der Zahnmedizin. Es soll die Anwendungssicherheit von kaltem Atmosphärendruckplasma in Bezug auf die Wechselwirkung mit dentalen Kompositen nachgewiesen werden. In den bisherigen Studien zur Anwendungssicherheit von kaltem Atmosphärendruckplasma (Wende et al. (2016) [13], Schmidt et al. (2017) [11]) konnte keinerlei schädigende Wirkung in vivo und in vitro festgestellt werden.

Durch die folgenden Untersuchungen soll die Anwendungssicherheit der neuen Plasmaverfahren ausgebaut und ergänzt werden. Dazu werden durch Polymerisation niedrig-, mittel- und hochgefüllte dentale Komposite ausgehärtet. Die Behandlung der Proben erfolgt mit kaltem Atmosphärendruckplasma entsprechend des Standardprotokolls der klinischen Plasmamedizin nach Metelmann et al. (2015) [15]. Es werden bei der Plasmabehandlung zwei verschiedene Zeitschemata angewendet. Eine Gruppe wird 30 s stationär mit kaltem Atmosphärendruckplasma behandelt. Die zweite Gruppe wird 60 s durch ein automatisiertes Verfahren des Plasmajets abgerastert. Zudem dient eine Gruppe ohne Plasmaexposition als Kontrollgruppe. Zur Bestimmung der möglicherweise nach der Plasmabehandlung veränderten Oberflächeneigenschaften der Proben wurden Messungen mittels der Photoelektronenmikroskopie (XPS), des Profilometers, des Kontaktwinkelmessgerätes und des Raster-Kraft-Mikroskopes (Atomic Force Microscope – AFM) durchgeführt.

## 2. Stand der internationalen Literatur

### 2.1. Dentale Füllungskomposite

Dentale Füllungskomposite werden definiert als Mischung mindestens zweier verschiedener Materialklassen, die sich deutlich voneinander abgrenzen (Lutz und Phillips (1983) [16], Ferracane (1995) [17]). In der Zahnmedizin finden Komposite seit den 1950er-Jahren hauptsächlich Anwendung in der Füllungstherapie kariöser Läsionen. Eingesetzt werden sie außerdem als Fissurenversiegler, Stumpfaufbaumaterialien und als Befestigungskomposite in der Prothetik (Ferracane (2011) [18]). Dentale Komposite stellen seit Jahren aufgrund ihrer Ästhetik, der minimalinvasiven Adhäsivtechnik (Soderholm (1983) [19]) und ihrer Einsatzmöglichkeiten im Front- sowie im Seitenzahngebiet eine Alternative zu herkömmlichen Amalgamversorgungen dar (Ferracane (1995) [17], Hickel et al. (1998) [20], Chan et al. (2010) [21], Warkentin und Behrend (2016) [22]).

#### 2.1.1 Zusammensetzung

Die Hauptbestandteile eines dentalen Füllungskomposits bestehen aus drei Phasen (Lutz und Phillips (1983) [16]). Die **organische Phase**, auch organische Matrix genannt, welche Monomere auf Methacrylatbasis (Warkentin und Behrend (2016) [22]) und zugefügte Additiva wie Inhibitoren, Initiatoren, Stabilisatoren und Acceleratoren enthält (Bowen (1979) [23]). Füllkörper verschiedener Größen und Formen bilden die **disperse Phase**. Die **Verbundphase** besteht aus Silanen und Kopolymeren.

##### 2.1.1.1 Organische Matrix

Die Hauptkomponente der organischen Matrix/Harzmatrix stellen mit einem Anteil von 20 bis 40 Gewichtsprozent (Gew.-%) die Monomere dar (Alshali et al. (2015) [24]). Monomere sind kleine Einheiten, die sich durch den Prozess der Polymerisation miteinander zu langkettigen, sich wiederholenden Polymeren verbinden. Die Harzkomponente in zahnärztlichen Kompositen sind ebendiese Polymere. Sie sind verantwortlich dafür, dass aus denen in der Zahnmedizin verwendeten flüssigen Monomeren durch den Vorgang der Polymerisation dreidimensionale Netzwerke des festen Zustandes entstehen (Peutzfeldt (1997) [25]). In 80 bis 90 % der zahnärztlichen Komposite werden Bisphenol A-Glycidylmethacrylat (Bis-GMA), 2,2-Bis[*p*-[2-hydroxy-3-(methacryloxy)propoxy]phenyl]propan) und Urethandimethacrylat (UDMA) entweder separat oder in

Kombination verwendet (Lutz und Phillips (1983) [16], Ferracane (1995) [17], García et al. (2006) [26]). Weitere verwendete Monomere sind Urethantetramethacrylat (UTMA) und ethoxyliertes Bisphenol A-Dimethacrylat (Bis-EMA) (Ferracane (1995) [17]). Monomere mit einem hohen Molekulargewicht wie Bis-GMA, zeichnen sich aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Hydroxylgruppen der Moleküle durch eine sehr hohe Viskosität aus. Um eine bessere Verarbeitbarkeit und einen höheren Füllstoffgehalt zu gewährleisten, werden dem viskosen Monomer niedervisköse Verbindungen wie UDMA, Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) oder Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) als Komonomere zugeführt (Lovell et al. (1999) [27]). Komonomere fungieren als Viskositätsregler (García et al. (2006) [26]) und werden mit ca. 10 Gew.-% der Harzmatrix zugesetzt, um diese flüssiger zu produzieren (Hickel et al. (1998) [20]). Der flüssige Zustand der Harzmasse ist entscheidend. Je geringer die Viskosität der Monomermischung, desto mehr Füllstoffe können beigemischt werden. Die Vorteile eines erhöhten Füllstoffgehaltes sind gekennzeichnet durch verbesserte chemische und physikalische Materialeigenschaften wie: Festigkeit, Steifigkeit und einen verbesserten Wärmeexpansionskoeffizienten. Ein sehr hoher Anteil an Komonomeren in einer Kompositmischung führt auf der anderen Seite zu sehr flüssigen Kompositen, die mit massiven Polymerisationsschrumpfungen und geringeren Konversionsraten während der Lichthärtung zu kämpfen haben (Bowen (1979) [23], Peutzfeldt (1997) [25], Asmussen und Peutzfeldt (1998) [28]). Als Komonomere dienen Methacrylate oder Dimethacrylate (Bowen (1979) [23]). Am häufigsten wird TEGDMA als Komonomer in dentalen Füllungskompositen in Kombination mit den Monomeren UDMA und Bis-GMA verwendet (Bowen (1979) [23], Ferracane (1995) [17], Warkentin und Behrend (2016) [22]). TEGDMA zeichnet sich durch optimale Eigenschaften aus und gewährleistet hohe Konversionsraten während der Polymerisation (Peutzfeldt (1997) [25]).

Der weitere Anteil der organischen Matrix besteht aus Additiven. Unter diesem Sammelbegriff sind Inhaltsstoffe wie Inhibitoren, (UV-Photo-) Initiatoren, Acceleratoren, UV-Stabilisatoren und Pigmente zu finden. Als Inhibitoren werden Inhaltsstoffe wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether oder, das im Vergleich weniger wirksame Butylhydroxytoluol (BHT), verwendet. Durch das Abfangen von freien Radikalen und den damit einhergehenden Abbruch der Kettenreaktion (Warkentin und Behrend (2016) [22]) verhindern sie eine vorzeitige Polymerisation und verlängern damit die Lagerzeiten und die Aushärtungszeit der Komposite (Bowen (1979) [23], García et al. (2006) [26]).

Eine Verzögerung der Aushärtungszeit ermöglicht dem Behandler eine längere Verarbeitungszeit für das Einbringen des Materials in die Kavität (Bowen (1979) [23]). Beim Initiatorsystem gibt es Unterschiede zwischen den verschiedenen Polymerisationstypen. Die Autopolymerisations-/Kaltpolymerisationsverfahren nutzen ein Zwei-Komponentensystem. Initiatoren dienen der Aushärtung von Kompositen, welche durch die Generierung von Radikalen die Polymerisation bewirken. Acceleratoren werden benötigt, um im Zusammenspiel mit den Initiatoren ein schnelles Härten bei durchschnittlichen Umgebungstemperaturen zu gewährleisten. In einer Paste ist der Initiator Benzoylperoxid enthalten, in der anderen Paste dient N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin als Accelerator. Das N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin reagiert mit Benzoylperoxid, welches nach Aktivierung Radikale generiert und somit zur Polymerisation führt (Bowen (1979) [23], Warkentin und Behrend (2016) [22]). Bei der Photopolymerisation werden UV-Photoinitiatoren verwendet, um eine Polymerisation der Komposite durch ultraviolettes Licht auszulösen. Die Initiatoren zerfallen durch die Lichtaktivierung in freie Radikale, wodurch auch hier eine Polymerisationsreaktion ausgelöst wird (Bowen (1979) [23]). Als UV-Initiator in Kompositen wird meistens das Campherchinon, welches ein Absorptionsmaximum bei 470 nm besitzt, verwendet (Warkentin und Behrend (2016) [22]). Um die Reaktionsfähigkeit des Campherchinons zu steigern, werden Koinitiatoren, wie Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEM), Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat (EDMAB) oder N,N-Cyanoethylmethylanilin (CEMA) beigemischt (García et al. (2006) [26]). Alterungsprozesse wie das Verfärben der Kompositversorgungen, die durch hochenergetisches Licht ausgelöst werden, können durch UV-Stabilisatoren unterbunden werden. Viel verwendet werden 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon oder 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-benzotriazol. Sie absorbieren elektromagnetische Energie unterhalb von 350 nm und gewährleisten so die Farbstabilität der Komposite (Bowen (1979) [23], García et al. (2006) [26]). Um eine Auswahl an unterschiedlichen Kompositfarben herstellen zu können, die den verschiedenen Zahnfarben nachempfunden sind, werden anorganische Pigmente hinzugefügt. Eisen-, Titan- und Aluminiumoxide werden am häufigsten verwendet (Hickel et al. (1998) [20]).

### **2.1.1.2 Disperse Phase**

Die anorganischen Füllkörper bilden die disperse Phase. Sie bestimmen die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Komposite, weswegen sie der organischen Matrix zugefügt werden. Ziel ist es, die Eigenschaften der organischen Matrix zu verbes-



ern (Labella et al. (1999) [29]). Eines der wichtigsten Merkmale, die bei der Auswahl der Füllkörper beachtet werden muss, ist der Brechungsindex. Der Brechungsindex des Füllstoffes darf keine zu große Abweichung zu dem des Monomers (1,55) aufweisen. Ist der Unterschied zu groß, wirkt sich das nachteilig auf die optischen Eigenschaften und die Härtung der Komposite aus (Ferracane (1995) [17]). Als Füllstoffmaterialien werden heutzutage organische und anorganische Füllstoffe genutzt. Die organischen Füllstoffe bestehen aus vorpolymerisierten Methacrylaten und werden als Präpolymer bezeichnet. Es liegt in kugelförmiger, dispergierter (20 bis 30  $\mu\text{m}$ ) oder splitterförmiger, gemahlener (2 bis 150  $\mu\text{m}$ ) Form vor (Warkentin und Behrend (2016) [22]). Gemische spezieller Dentalgläser wie Strontiumaluminiumborosilikat, Siliziumdioxid (in aggregierter Form als hochdisperse Kieselsäure oder in nanoskalierter Form) (Warkentin und Behrend (2016) [22]), Borosilikat, Lithiumaluminiumsilikat, Bariumaluminiumborosilikatglass und kristallines Quartz zählen zu den anorganischen Füllstoffen (Bowen (1979) [23]). Um die Röntgenopazität der Komposite zu optimieren, werden röntgensichtbare Verbindungen wie Ytterbiumfluorid, Ytteriumfluorid, Zirkoniumoxid, Bariumsulfat (Warkentin und Behrend (2016) [22]), Zinkoxid, Strontiumoxid oder Aluminiumoxid (Ferracane (1995) [17]) zugefügt. Lutz und Phillips (1983) [16] teilten die Komposite in ihrer Klassifikation nach der Partikelgröße ein. Die Größen variieren von 0,1 bis 100  $\mu\text{m}$  (Makrofüllkörper), 0,05 bis 0,1  $\mu\text{m}$  (Mikrofüllkörper) und 0,6 bis 1  $\mu\text{m}$  (Hybridkomposite). Da es eine Entwicklung zu immer kleineren Partikelgrößen gibt, ist die Klassifikation nach Lutz und Phillips (1983) nicht mehr vollständig und eine Erweiterung notwendig. Viele der genutzten Komposite fallen unter die Kategorie der Hybridkomposite (Gemisch) (Ferracane (1995) [17]) und werden zusätzlich nach Feinpartikelhybridkompositen, Feinstpartikelhybridkompositen und Submikrometerhybridkompositen eingeteilt. Die verwendeten Nanofüller haben variierende Partikelgrößen von 1 bis 100 nm (Ferracane (1995) [17]) und werden auch im Bereich der Hybridkomposite zugemischt. Durch die Nanofüllkörper ist ein Füllkörpergehalt von bis zu 79,5 Gew.-% möglich (García et al. (2006) [26]).

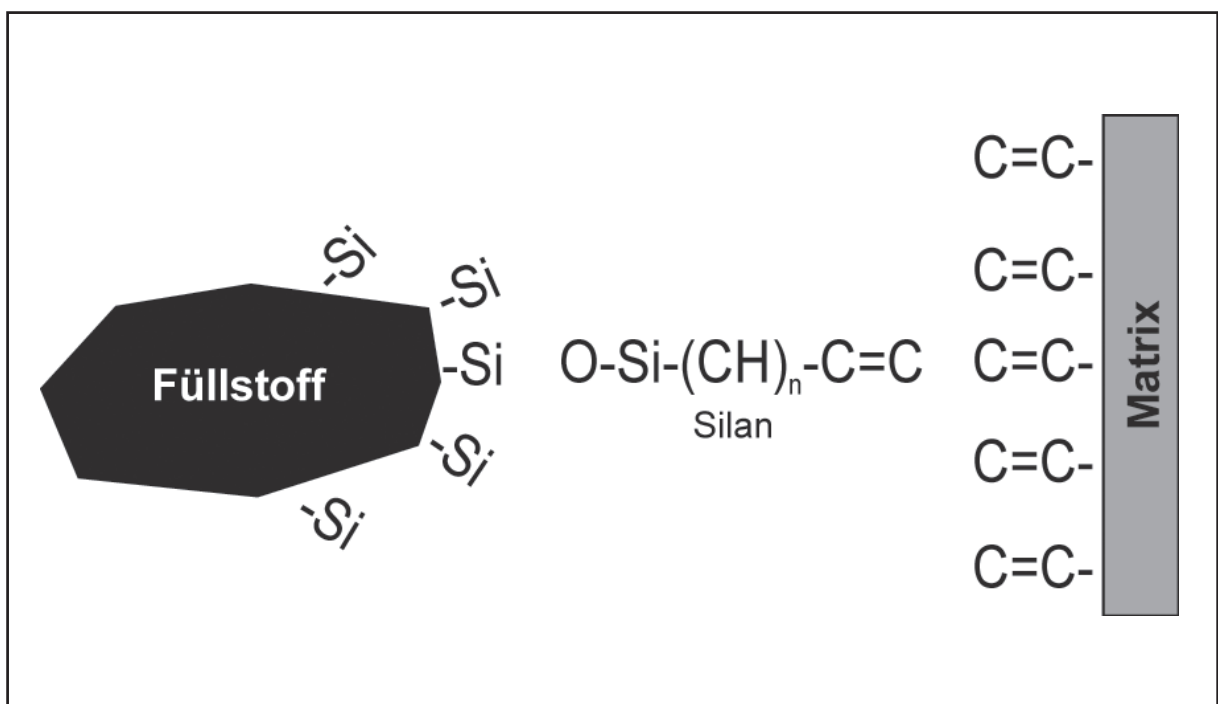
Der Füllkörpergehalt verbessert die Eigenschaften der organischen Matrix, weswegen in Kompositen versucht wird einen größtmöglichen Gehalt zu erzielen. Der Wärmeausdehnungskoeffizient (Söderholm (1984) [30], Labella et al. (1999) [29]) und die Polymerisationsschrumpfung (Labella et al. (1999) [29]) werden reduziert. Außerdem ermöglicht es eine weitere Verbesserung der Materialeigenschaften, die die Festigkeit



(Ferracane et al. (1987) [31], Chung und Greener (1990) [32]), die Radioopazität (Labella et al. (1999) [29]), die Handhabung und die Ästhetik des Materials betreffen (Ferracane (1995) [17]).

### 2.1.1.3. Verbundphase

Die Verbundphase verbessert die Verbindung zwischen den hydrophilen Füllkörpern und der hydrophoben Matrix. Die Füllkörper werden bei dem Prozess der Silanisierung oberflächenfunktionalisiert (Warkentin und Behrend (2016) [22]). Als sogenanntes Silan wird in dentalen Kompositen meist 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat verwendet (Bowen (1979) [23], Ferracane (1995) [17]). Es enthält Eigenschaften der Füllkörper und der Matrix, wodurch es in der Lage ist, beide Phasen miteinander zu verbinden. Der Haftvermittler enthält Silanolgruppen (Si-OH) an einem Ende des Moleküls und am anderen Ende Methacrylatgruppen (C=C), wodurch er fähig ist, kovalente Bindungen zu den Silizium-Sauerstoffgruppen der Siliziumdioxidfüllkörper und zu den Methacrylatgruppen der Polymermatrix auszubilden (Abbildung 1). Die Füllkörper können durch die Oberflächenbeschichtung hydrophobiert werden und somit leichter in die hydrophobe Matrix eingefügt werden (Ferracane (1995) [17]).



**Abbildung 1:** Darstellung der Verbundphase zwischen den Füllstoffen und der Matrix eines dentalen Komposits (modifiziert nach Ferracane (1995) [17])

## **2.1.2 Einteilung der Komposite**

### **2.1.2.1 Makrofüller Komposite**

Die Einteilung nach Lutz und Phillips (1983) [16], basierend auf den Partikelgrößen, beinhaltet die Kategorie der konventionellen Komposite, die Makrofüllkörper der Größen von 1 bis 15  $\mu\text{m}$  enthalten. Als Makrofüllkörper werden häufig größere Quarzpartikel oder Glaskeramiken genutzt (Willems et al. (1992) [33]). Quarz und der damit einhergehende vorteilhafte Brechungsindex gewährleistet die sehr guten optischen Eigenschaften der konventionellen Komposite. Auch die physikalischen Eigenschaften der Quarz-Makrofüllkörper sind hervorzuheben (Lutz und Phillips (1983) [16]). Die Nachteile der Makrofüllkörper zeigen sich unter anderem in einem erhöhten Abrieb der weniger widerstandsfähigen Polymermatrix zwischen den groben Makrofüllern. Die Spalten, die durch die Abrasion der Matrix entstehen, fördern die Plaqueakkumulation und die Retention von Verfärbungen. Im weiteren Verlauf der Abrasion kann ein erhöhter Verschleiß des Antagonisten auftreten und letztendlich dazu führen, dass die exponierten Füllkörper aus der Matrix herausgerissen werden und größere Defekte in der Oberfläche auftreten. Dies resultiert in einer erhöhten Oberflächenrauheit, wodurch die Oberfläche matt erscheint und die Polierbarkeit der konventionellen Komposite eingeschränkt ist (Lutz und Phillips (1983) [16], Willems et al. (1992) [33]). Durch die Verwendung von Quarz ist die Röntgenopazität eingeschränkt (Willems et al. (1992) [33]). Es müssten röntgenopake Zusätze zugefügt werden. Mittlerweile werden die konventionellen Füllungskomposite als obsolet angesehen und wurden durch Produkte mit verbesserten Füllkörperkonzepten ersetzt (Lutz und Phillips (1983) [16], Willems et al. (1992) [33]).

### **2.1.2.2 Mikrofüller Komposite**

Um das Problem der Ästhetik der vorangegangenen Makrofüller zu lösen, wurden die Mikrofüllkörper entwickelt (Ferracane (2011) [18]). Die Mikrofüller werden durch den Prozess der Flammenpyrolyse (Mitra et al. (2003) [34]) als synthetisch amorphe Siliziumdioxidpartikel (Ferracane (1995) [17]) hergestellt und weisen eine durchschnittliche Partikelgröße von 40 nm auf (Ferracane (2011) [18]). Die Primärpartikel lagern sich zusammen, bilden Aggregate und formen kettenartige Sekundärstrukturen, was den Hauptunterschied zu den Nanokompositen ausmacht (Mitra et al. (2003) [34]). Die Partikelgrößen liegen zwischen 0,01 bis 0,05  $\mu\text{m}$  (Sideridou und Achilias (2005) [35]). Durch die resultierende hohe spezifische Oberfläche ist die Viskosität sehr hoch, was

der Grund für den geringen Füllkörpergehalt von ca. 50 Vol.-% ist (Lutz und Phillips (1983) [16], Sideridou und Achilias (2005) [35]). Der geringe Füllkörpergehalt wiederum führt zu einer erhöhten Polymerisationsschrumpfung (Lutz und Phillips (1983) [16]) und zu okklusalen Deformationen in Belastungsbereichen, da eine verminderte Bruchbeständigkeit und Materialfestigkeit vorliegt (Söderholm (1984) [30], Labella et al. (1999) [29]). Mikrofüller sind nicht indiziert für größere Kavitäten, da sie ein geringes Elastizitätsmodul, eine hohe Chipping-Empfindlichkeit aufweisen (Lambrechts et al. (1982) [36]) und einer größeren Degradation unterliegen (Lambrechts et al. (1984) [37], Stangel und Barolet (1990) [38], Mazer et al. (1992) [39]). Es treten erhöhte Fehlerquoten für große Klasse III, IV und V Restaurationen auf (Willems et al. (1992) [33]). Die Mikrofüller sind wie Quartz nicht röntgensichtbar. Auch hier müssten Zusätze wie Ytterbiumfluorid zugefügt werden (Lutz und Phillips (1983) [16]). Durch die geringe Größe weisen Mikrofüller eine hohe Polierbarkeit und einen guten Oberflächenglanz auf (Willems et al. (1992) [33], Ferracane (1995) [17]). Mikrofüller bieten eine geringere Retentionsfläche als Makrofüller, wodurch sie weniger verschleißanfällig sind und sich demzufolge weniger Partikel aus dem Oberflächengefüge herauslösen (Lutz und Phillips (1983) [16], Ferracane (2011) [18]). In der Klassifizierung von Lutz und Phillips (1983) [16] wird zwischen homogenen und heterogenen Mikrofüllerkompositen differenziert. Homogene Mikrofüller enthalten keine Präpolymerisate. Sie erscheinen optisch homogen, da die Partikel kleiner sind als der Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts (Lutz und Phillips (1983) [16]). Die heterogenen Mikrofüllerkomposite setzen sich aus organischer Matrix, Mikrofüllern und Mikrofüllerkomplexen (organische Präpolymerisate) zusammen. Die organischen Präpolymerisate werden zugeführt, um die Handhabungseigenschaften der dentalen Füllungskomposite zu verbessern und einen erhöhten Füllkörpergehalt zu erreichen (Ferracane (1995) [17]). Es liegt eine Unterteilung in drei Klassen vor: Mikrofüllerkomplexe mit splitterförmigen Präpolymerisaten (1 bis 200  $\mu\text{m}$ ), Mikrofüllerkomplexe mit kugelförmigen Präpolymerisaten (20 bis 30  $\mu\text{m}$ ) und Mikrofüllerkomplexe mit Agglomeraten (1 bis 25  $\mu\text{m}$ ) (Lutz und Phillips (1983) [16]). Verminderte mechanische Eigenschaften liegen durch schlechte Verbundeigenschaften zwischen den organischen Präpolymerisaten und der Harzmatrix vor. Dies führt zu einer limitierten Indikation der Mikrofüller, die auf den anterioren Bereich beschränkt ist (Mitra et al. (2003) [34]).

### 2.1.2.3 Hybridkomposite

Da sich die Mikrofüller durch gute Poliereigenschaften und geringe Verschleißfähigkeit auszeichnen und die Makrofüller insgesamt gute physikalische Merkmale aufweisen, werden beide Füllmaterialien als Hybridkomposite miteinander kombiniert. So ist es möglich, die Vorteile der beiden Füllkörpersysteme zu nutzen, ohne dass sich die Nachteile der Mikro- und Makrofüller auswirken (Ernst und Willershausen (2003) [40]). Die in Hybridkompositen genutzten Makrofüller sind modifiziert und unterscheiden sich von denen aus konventionellen Kompositen (Lutz und Phillips (1983) [16]). Das Mischungsverhältnis der Hybridkomposite setzt sich aus ca. 85 bis 90 Gew.-% an Makrofüllern und 10 bis 15 Gew.-% an Mikrofüllern verschiedener Zusammensetzung und Größe zusammen (Hellwig et al. (2009) [41]). Insgesamt beläuft sich der gesamte Füllkörpergehalt eines Mikrohybridkomposits auf bis zu 78 Gew.-% (Chan et al. (2010) [21]). Hybridkomposite werden nach unterschiedlicher Partikelgröße der Makrofüllkörper differenziert. Es können normale Hybridkomposite mit Partikelgrößen bis zu 10  $\mu\text{m}$ , Feinpartikelhybridkomposite mit Partikelgrößen bis zu 5  $\mu\text{m}$ , Feinsthybridkomposite mit Partikelgrößen bis zu 3  $\mu\text{m}$  und Submikrometerhybridkomposite mit Korngrößen bis zu einem Mikrometer unterschieden werden (Ernst und Willershausen (2003) [40]). Den unterschiedlichen Hybridkompositen werden Mikrofüllkörper mit der Partikelgröße von 40 nm zugesetzt. Die Submikrometerhybridkomposite werden auch als Mikrohybride bezeichnet (Ferracane (2011) [18]). Die Materialien zeichnen sich durch ein großes verfügbares Farbspektrum, der ästhetischen Fähigkeit die Zahnstruktur nachzuahmen, Abstufungen innerhalb der Opazität und der Transluzenz, die Röntgenopazität, eine geringere Polymerisationsschrumpfung, eine geringe Wasseraufnahme und gute Poliereigenschaften aus. Die Abrasionswerte, die Verschleißwerte und der Wärmeexpansionskoeffizient sind den Werten von natürlicher Zahnhartsubstanz ähnlich (Braga et al. (2005) [42]). Durch die guten mechanischen und physikalischen Eigenschaften werden Fein-, Feinst- und Mikrohybride als Universalkomposite mit einer Indikationsstellung für den Front- und Seitenzahnbereich angesehen (Ferracane (2011) [18]). Mittlerweile machen Hybridkomposite den größten Marktanteil der Komposite aus (García et al. (2006) [26]).

### 2.1.2.4 Nanofüllerkomposite

Nanofüllerkomposite sind hochgefüllte Komposite mit Füllkörpergehalten bis zu 79,5 Vol.-% (García et al. (2006) [26]). Um Partikelgrößen im Nanometerbereich zu erhalten,

reichen Mahlverfahren nicht mehr aus. Die Nanopartikel werden durch synthetisch-chemische Herstellungsverfahren produziert. Es gibt zwei verschiedene Typen von Nanofüllern: zum einen die Nanomere und zum anderen die Nanocluster. Die Nanomere liegen als monodisperse, nicht aggregierte oder agglomerierte Siliziumnanopartikel frei in der Matrix vor und haben Korngrößen die von 5 nm bis 75 nm reichen (Mitra et al. (2003) [34]). Nano- und Mikrofüllkörper verfügen über eine identische Partikelgröße (Ernst und Willershausen (2003) [40]). Der Unterschied zu den Mikrofüllern liegt in der Oberflächenenergie der Teilchen. Üblicherweise aggregieren die Primärpartikel der Mikrofüller deshalb direkt nach der Herstellung und formen kettenartige Sekundärstrukturen. Folglich liegen Mikrofüllerpartikel nicht einzeln vor, wodurch der maximal mögliche Füllkörpergrad herabgesetzt ist. Dies resultiert in reduzierten mechanischen Eigenschaften. Nanomere hingegen liegen als Primärpartikel vor, wodurch eine Erhöhung des Füllkörpergehaltes erreicht werden kann. Hierdurch treten verbesserte physikalische und mechanische Eigenschaften wie diametrale Zugfestigkeit, Druckfestigkeit, Biegefestigkeit und Bruchfestigkeit auf. Diese sind vergleichbar zu denen von Hybridkompositen (Mitra et al. (2003) [34]). Nanocluster bestehen aus Zirkonium-Siliziumoxid und Siliziumoxid Primärpartikeln und weisen Korngrößen bis 75 nm auf (García et al. (2006) [26]). Diese Primärpartikel werden zu Clustern zusammengefügt, die einen Durchmesser von 0,6 bis 1,4  $\mu\text{m}$  aufweisen (Ernst et al. (2006) [43]). Die Nanocluster haben den Vorteil, dass beim Verschleißprozess nicht mehr ganze Partikel aus der Matrix gerissen werden, sondern nur Primärpartikel aus dem Cluster verloren gehen. Durch diese verbesserte Abrasionsbeständigkeit (Yap et al. (2004) [44]) sind nur minimale Defekte auf der Oberfläche der Nanoclusterkomposite zu finden. Nanocluster erreichen somit eine verlängerte Glanzbeständigkeit und verbesserte Poliereigenschaften, vergleichbar zu denen von Mikrofüllern. Die Kombination von Nanomeren und Nanoclustern führt zu hervorragenden physikalischen Eigenschaften. In dieser Zusammensetzung füllen die einzelnen Nanomere die Bereiche zwischen den Clustern auf und führen zu einer optimalen Raumnutzung (Mitra et al. (2003) [34]). Der Matrixanteil kann reduziert werden, wodurch die Polymerisationsschrumpfung sinkt (Hickel et al. (1998) [20]). Nanokomposite können als Universalkomposite sowohl für die Anwendung im Front- als auch im Seitenzahnbereich eingesetzt werden (García et al. (2006) [26]).

#### **2.1.2.5 Flow-Komposite**

Flow-Komposite sind niedrig visköse Komposite, die im Vergleich zu konventionellen Kompositen eine erhöhte Fließfähigkeit aufweisen (García et al. (2006) [26]). Die erhöhte

Fließfähigkeit der Flow-Komposite resultiert entweder aus der Verringerung des Füllkörpergehaltes oder aus einer vermehrten Zugabe von Komonomeren wie TEGDMA (Attar et al. (2003) [45]). Flow-Komposite gibt es je nach Anwendungsgebiet in vielen verschiedenen Zusammensetzungen und Viskositätsgraden (Moon et al. (2002) [46]). Aufgrund der niedrigeren mechanischen Eigenschaften der Flow-Komposite im Vergleich zu den Hybridkompositen sollten diese nicht in Bereichen eingesetzt werden, die einem hohen Kaudruck ausgesetzt sind. Genutzt werden sie heutzutage in der Füllungstechnik als Stressbrecher auf dem Kavitätengrund der zervikal-gingivalen Stufe der Präparation – als erste dünne Schicht zwischen Zahnhartsubstanz und den weiteren Kompositenschichten. Außerdem werden Flow-Komposite als Fissurenversiegler und als Reparaturmaterial für Randdefekte genutzt. Sie sind eine Alternative zu konventionellen Kompositen bei schlechten Sichtverhältnissen oder zu spitzen Winkeln innerhalb von Kavitäten, um eine bessere Adaptation an die Kavität zu gewährleisten (Attar et al. (2003) [45]).

### **2.1.3 Polymerisation**

Der Polymerisationsprozess und damit die Härtung von Kompositen basiert auf dem Prinzip der radikalischen Kettenreaktion. Eine Polymerisationsreaktion besteht aus den folgenden drei Schritten: Initiation, Propagation und Termination (Ferracane (1985) [47], Leprince et al. (2013) [48]). Während der Initiationsreaktion generieren Startermoleküle wie Benzoylperoxide, verschiedene tertiäre Amine oder Campherchinon (Ferracane et al. (1994) [49]) durch eine Aktivierung freie Radikale. Die freien Radikale öffnen die Doppelbindungen der Methacrylatgruppen (C=C) der Monomere und übertragen jeweils ein Elektron. Durch die Elektronenübertragung werden die Monomermoleküle aktiviert und fungieren als neue Radikale. Das Kettenwachstum (Propagation) findet statt, indem Radikale weitere Doppelbindungen auflösen, wiederum Elektronen übertragen und wiederholt Monomereinheiten zu der entstehenden Polymerkette hinzufügen. Das Polymer kann bei einer Reaktion von Monomethacrylaten linear wachsen, wodurch am Ende der Kette nicht umgesetzte Doppelbindungen der Monomere erhalten bleiben können. Zu einer Termination der Reaktion kommt es, wenn zwei Radikale miteinander reagieren oder die Monomerkonzentration nicht mehr ausreichend ist (Leprince et al. (2013) [48]). Während der Härtung werden Quervernetzungen zwischen den Polymerketten ausgebildet. Es kommt hierdurch zu einer verminderten molekularen Beweglichkeit und damit zu einer geringeren Polymerisationsrate, wodurch praktisch niemals eine



komplette Aushärtung eines Komposits erreicht werden kann. Die nicht umgesetzten Monomere liegen als freie Restmonomere und als nicht umgesetzte Doppelbindungen innerhalb des Kunststoffes vor (Chung und Greener (1990) [32], Ferracane (1994) [49], Pilo et al. (1999) [50]). Die Konversionsrate gibt den Polymerisationsgrad eines Komposits an. Die Menge der vor der Polymerisation in Monomeren enthaltenen Doppelbindungen wird dabei mit der Menge an Doppelbindungen nach der Polymerisationsreaktion ins Verhältnis gesetzt. Der Polymerisationsgrad (Konversionsrate) wird in Prozent (%) angegeben und drückt aus, wie hoch der Anteil an vollständig polymerisierten Anteilen (Anteil eingebundener Doppelbindungen) in der zahnärztlichen Füllung ist (Nomoto und Hirasawa (1992) [51], Leprince et al. (2013) [48]). Die Konversionsrate bewegt sich innerhalb des Bereiches von 44 bis 75 %, wobei die unterschiedlichen Quellen leichte Abweichungen voneinander aufweisen (Ferracane und Greener (1984) [52] (55 bis 72 %), Ruyter und Øysæd (1987) [53] (54,5 bis 73 %), Chung und Greener (1988) [32] (43,5 bis 73,8 %)). Es können höhere Konversionsraten in einem System erreicht werden, wenn Bis-GMA mit dem Komonomer TEGDMA verdünnt wird. Je höher die Komonomerkonzentration bis zu einem gewissen Grad ist und je niedriger die Inhibitorkonzentration, desto höher ist der Polymerisationsgrad. Das liegt an der geringeren Viskosität des Komposits und der damit erhöhten Beweglichkeit der reaktiven Stoffe (Ferracane und Greener (1984) [52], Ferracane und Greener (1986) [54], Lovell et al. (1999) [27]). Erhöhte Inhibitorkonzentrationen fangen freie Radikale ab und terminieren die Kettenbildung deshalb früh (Ferracane und Greener (1986) [54]). Es wird davon ausgegangen, dass der Polymerisationsgrad Einfluss auf die chemischen und mechanischen Eigenschaften der dentalen Komposite hat (Ferracane und Greener (1984) [52], Ferracane und Greener (1986) [54], Lovell et al. (1999) [27]). Bei einer erhöhten Konversionsrate ist zum Beispiel eine positive Korrelation zur Knoop-Härte zu beobachten (Eliades et al. (1987) [55]) und einem damit verbundenem größeren Widerstand gegen Abrasionskräfte (Ferracane et al. (1997) [56]). Erhöhte Polymerisationszeiten führen zu signifikanten Erhöhungen der Konversionsrate (Nomoto und Hirasawa (1992) [51], Ferracane (1994) [49], Ferracane et al. (1997) [56]). In tieferen Bereichen der Füllungen (Eliades et al. (1987) [55]). Ferracane (1994) [49] konnte bei einer 30 s Belichtung eine Konversion von 35 % und bei 60 s eine Steigerung auf 65 % beobachtet werden. Die lichthärtenden Materialien haben eine limitierte Aushärtungstiefe. Mit zunehmenden Schichtstärken treten schlechtere Konversionsraten auf (Eliades et al. (1987) [55], Nomoto und Hirasawa (1992) [51], Rueggeberg et al.

(1994) [57]). Deshalb wird beim Legen von Füllungen die Inkrementtechnik mit Schichtstärken von max. 2 mm und eine verlängerte Polymerisationszeit empfohlen, um eine einheitliche und maximale Polymerisation zu gewährleisten (Caughman et al. (1991) [58], Rueggeberg et al. (1994) [57]). Die Aushärtungstiefe ist von Materialeigenschaften (Harzmatrix, Füllkörpergehalt/-zusammensetzung, Partikelgröße, zugefügte Additive), optischen Eigenschaften (Farbton, Transluzenz, Brechungsindex), Lichtintensität und -dauer abhängig (Nomoto und Hirasawa (1992) [51], Øilo (1992) [59], Pilo et al. (1999) [50]).

## **2.2 Klinische Bedeutung der Oberflächeneigenschaften**

### **2.2.1 Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf die orale Plaquebildung**

Die Mundhöhle stellt ein offenes System dar, in dem ein ständiges Gleichgewicht zwischen dem Zuführen von Mikroorganismen durch die Nahrungsaufnahme und die Entfernung dieser Mikroorganismen durch den Schluckakt, die Zunge, die orale Hygiene, dem Fluss des Speichels und der Sulkusflüssigkeit besteht (Ferracane et al. (1997) [56]). Um denen in der Mundhöhle auftretenden Scherkräften standzuhalten, müssen die Mikroorganismen über die Fähigkeit verfügen, harten oder weichen Oberflächen anzuhaften. Die oralen Epithelien verfügen über schnelle Turn-over Zeiten (drei Mal pro Tag), die dem Schutz des Weichgewebes vor größeren Ansammlungen von Mikroorganismen dienen. Harte orale Oberflächen, die keine Zellen aufgrund des Turn-overs abstoßen, wie z. B. Zähne, zahnärztliche Versorgungen oder Implantate, bieten gute Voraussetzungen für die Bildung eines Biofilms. Die unkontrollierte Plaquebildung ist u. a. ursächlich für Erkrankungen wie Karies, Gingivitis, Parodontitis und Periimplantitis.

Der mikrobiellen Kolonisierung und Bildung des Biofilms in der Mundhöhle geht die Bildung des Pellikels auf den oralen Oberflächen voraus. In einem feuchten Milieu wie der Mundhöhle kommt es innerhalb von Sekunden zur Benetzung der Oberflächen (Teughels et al. (2006) [60]). Die Pellikel ist eine amorphe, dünne Schicht von weniger als 1 µm Dicke (Nassar et al. (1995) [61]) und besteht unter anderem aus Glycoproteinen, Prolin-reichen Proteinen (PRPs), Statherinen, Immunglobulinen und Enzymen (Beispiel Alpha-Amylase) aus dem Speichel (Teughels et al. (2006) [60], Carlén et al. (2001) [62]). Die Pellikel in der Mundhöhle vermittelt die Bindung zwischen festen Oberflächen, oralen Flüssigkeiten und den Mikroorganismen. Es handelt sich somit faktisch nicht um



eine direkte Adhärenz der Bakterien an der Zahnoberfläche, sondern an die Pellikel (Hannig und Hannig (2009) [63], Carpenter (2013) [64]). Initial ist die Pellikel frei von Bakterien und dient als Schmiermittel, als Pufferschicht zum Schutz vor Erosionen und hat eine protektive Funktion durch die antibakteriellen Proteine Lactoferrin, Cystatin und Lysozym (Hannig und Hannig (2009) [63]). Auf der anderen Seite sind im Pellikel Bestandteile wie Amylase, Prolin-reiche Proteine, Muzine und Fibrinogen vorhanden, die als Rezeptoren für die Bindung von Bakterien an die Pellikel dienen und eine Adhärenz dieser erleichtern (Teughels et al. (2006) [60], Hannig und Hannig (2009) [63]). Nach der Kolonisierung des Pellikels durch Mikroorganismen wird die Pellikel als Teil des oralen Biofilms, der dentalen Plaque angesehen (Lie (1979) [65]).

Der Biofilm der Mundhöhle besteht aus einer Gemeinschaft von Mikroorganismen, die in einer selbst produzierten extrazellulären Matrix aus Polysacchariden und Proteinen eingebettet sind (ten Cate (2006) [66]). Im Biofilm arbeiten die Mikroorganismen nicht als Individuum, sondern sie fungieren als eine koordinierte Gemeinschaft (Teughels et al. (2006) [60]). Durch das Zusammenwirken der einzelnen Mikroorganismen im Biofilm haben diese große Vorteile, wie verbesserte Lebensbedingungen für eine breite Masse an Mikroorganismen, eine breitere metabolische Diversität und eine verbesserte Abwehr gegen die Immunantwort des Wirtes und Medikamente (Teughels et al. (2006) [60]). In dichten Gemeinschaften von Bakterien ist die Genexpression verstärkt. Die Kommunikation zwischen grampositiven Bakterien wird durch Signalpeptide wie das kompetenzstimulierende Signalpeptid (CSP) gewährleistet. Beim Erreichen bestimmter Konzentrationen des CSPs führt dies zur Lyse einiger Bakterien im Biofilm. Durch diesen Vorgang wird DNA frei, diese kann von anderen Bakterien aufgenommen werden, wodurch genetisches Material ausgetauscht wird (ten Cate (2006) [66]). Die mikrobielle Gemeinschaft in Biofilmen zeigt sich resistent gegenüber Antibiotika. Die medizinischen Wirkstoffe werden bereits von der dichten extrazellulären polysacchariden (EPS) Matrix abgefangen, bevor sie überhaupt die Bakterien erreichen. Aufgrund von Mutationen liegen viele resistente Varianten gegen Antibiotika vor und die Population eines Biofilms ist sehr heterogen, wodurch nicht alle Bakterien durch spezifische Antibiotika bekämpft werden können (ten Cate (2006) [66]).

Die für das Überleben der Bakterien in der Mundhöhle notwendige Anhaftung an harten Oberflächen kann in vier Phasen unterteilt werden: der Transport zur Oberfläche, die

initiale Adhäsion, die Haftung durch spezifische Interaktionen und abschließend die Kolonisation (Quirynen und Bollen (1995) [67]).

In der ersten Phase erfolgt der Transport zur Oberfläche, der durch die Diffusion (Brown'sche Molekularbewegung), durch den physiologischen Flüssigkeitsstrom von Speichel und Sulkusflüssigkeit oder durch die aktive chemotaktische Aktivität erfolgen kann (Quirynen (1994) [68], Scheie (1994) [69], Quirynen und Bollen (1995) [67]). Die frühe Plaquebildung beginnt in den Unregelmäßigkeiten der Oberfläche. Dort sind Bakterien gegen Scherkräfte geschützt (Bollen et al. (1997) [70], Ono et al. (2007) [71]). In der frühen Phase der Plaquebildung dominieren die grampositiven Streptokokken wie: *Streptococcus mitis*, *Streptococcus oralis* und *Streptococcus sanguis* (Lie (1979) [65], Scheie (1994) [69]). Diese bilden eine einfache Zellschicht, die in kleinen Gruppierungen zufällig verteilt auf der Oberfläche vorkommt (Lie (1979) [65]). Die initiale, reversible Adhäsion von Bakterien an die Pellikel erfolgt in der zweiten Phase der Plaquebildung. In dieser Phase sind die Wechselwirkungen zu schwach, um feste Bindungen einzugehen (Scheie (1994) [69]). Unter Wechselwirkungen mit großer Reichweite fallen die Van-der-Waals-Kräfte und die Coulomb-Kräfte (50 bis 100 nm). Eine mittlere Reichweite weisen hydrophobe Kräfte in feuchtem Milieu auf (10 bis 50 nm). Als Wechselwirkungen mit geringer Reichweite kommen sowohl elektrostatische, ionische und Säure-Base-Wechselwirkungen als auch kovalente Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen (< 5 nm) zum Tragen (Hannig und Hannig (2009) [63]). In der dritten Phase kommt es zu einer festen Bindung der Bakterien an die Pellikel, sobald der Abstand zwischen dem Bakterium und der Oberfläche durch direkten Kontakt oder über Fimbrien überwunden ist. Die Bindungen kommen durch exprimierte Adhesine auf den Mikroorganismen und den komplementären Rezeptoren des Pellikels, kovalente Bindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen zustande (Scheie (1994) [69], Quirynen und Bollen (1995) [67], Teughels et al. (2006) [60]). In der vierten Phase der Plaquebildung kommt es zum Wachstum und der Reifung des Biofilms. Die anfänglichen kleinen Gruppierungen des Biofilms in den ersten Phasen der Plaquebildung dehnen sich nun Stück für Stück auf der Oberfläche aus. Die Pionierbakterien bieten anderen Bakterien, die nicht direkt auf der Pellikeloberfläche haften können, neue Voraussetzungen für die Ansiedlung. Die sich sekundär ansiedelnden Bakterien sind unter anderem *Prevotella intermedia*, *Fusobacterium nucleatum* und *Porphyromonas gingivalis* (Teughels et al. (2006) [60]). Mit der Reifung der Plaque ist ein mikrobieller Shift der Bakterien zu beobachten (Scheie (1994) [69]).

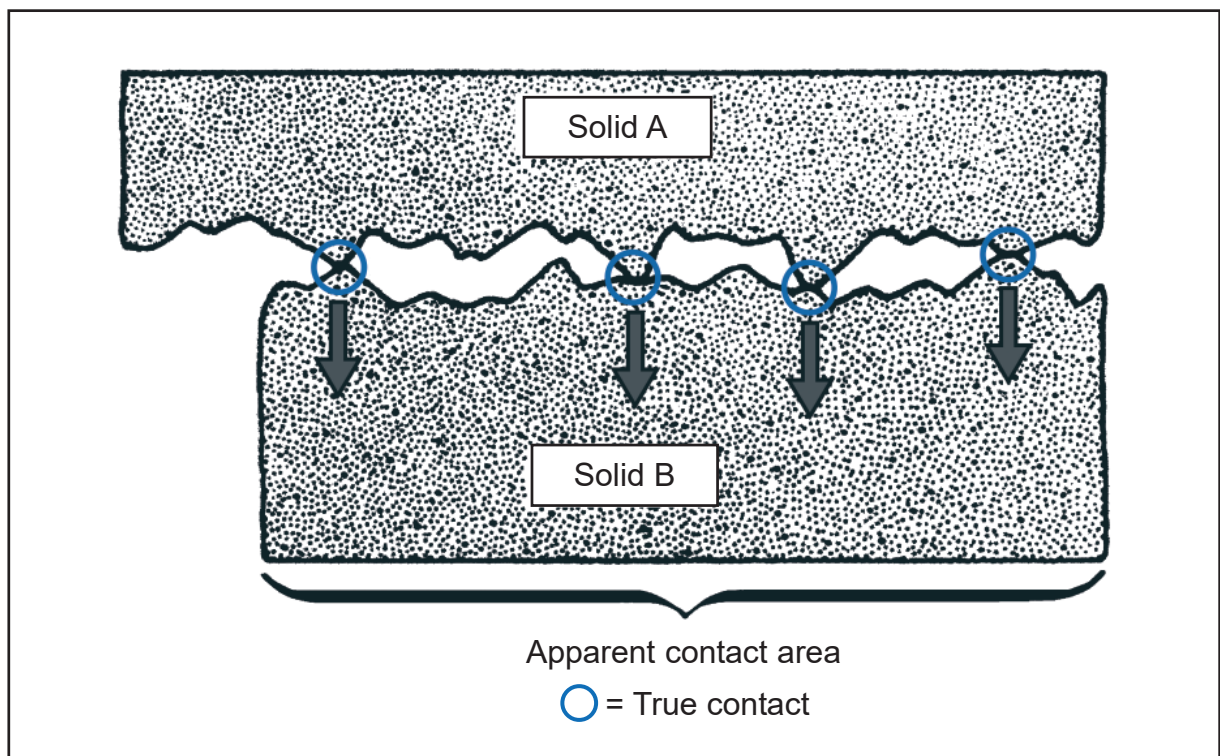
Die Oberflächenrauheit und die freie Oberflächenenergie sind wichtige Parameter in Bezug auf die Plaqueakkumulation, wobei der Einfluss der Oberflächenrauheit größer ist (Bollen et al. (1997) [70]). Dentale Plaque haftet besser an rauen Oberflächen und kann sich dort schneller vermehren (Ono et al. (2007) [71]). Durch einen erhöhten Ra-Wert ist die Oberfläche um einen Faktor von zwei bis drei vergrößert, wodurch eine Bakterienanhaftung erleichtert wird (Quirynen et al. (1990) [72]). Für die Abhängigkeit der Oberflächenrauheit und der Plaqueakkumulation wurde ein Grenzwert von  $R_a = 0,2 \mu\text{m}$  ermittelt. Oberhalb dieses Grenzwertes ist eine steigende Akkumulation von Plaque zu erwarten, wohingegen unterhalb dieses Grenzwertes die Plaqueakkumulation nicht weiter reduziert werden kann (Bollen et al. (1997) [70]). Es werden Materialien mit hoher (hydrophiler) und mit niedriger (hydrophober) Oberflächenenergie unterschieden. Korrespondierend dazu gibt es Bakterien, die sich abhängig von den vorhandenen Oberflächenmolekülen in Stämme hoher und niedriger Oberflächenenergie einteilen lassen. Da mehr als 80 % der oralen Bakterien eine hohe Oberflächenenergie aufweisen, führt dies im Falle von dentalen Kompositen zu einer erhöhten Kolonisierung des Materials mit Mikroorganismen (Quirynen et al. (1989) [73]). Aufgrund von Vertiefungen und kleinen Blasen, die zwischen den Füllkörpern und der Matrix dentaler Komposite auftreten, weisen diese eine irreguläre Oberfläche auf (Weitman und Eames (1975) [74]). Hierdurch liegt eine erhöhte bakterielle Kolonisierung der Komposite im Vergleich zu den Amalgamfüllungen vor (Kuper et al. (2015) [75]).

Die glatteste Oberfläche von Kompositen kann beim Aushärten gegen eine aufliegende Kunststoffmatrize erreicht werden (Chung (1994) [76]). Durch die Politur von Kompositoberflächen entsteht eine vergrößerte und rauere Oberfläche mit einem erhöhten anorganischen Charakter, wodurch die Plaqueanhaftung verbessert ist (Ono et al. (2007) [71]). In der Studie von Weitman und Eames (1975) [74] wiesen nach 24 Stunden alle Kompositproben unabhängig von der Bearbeitungsform der Oberfläche gleichermaßen Plaque auf. Durch die Bildung des Pellikels werden Oberflächenunterschiede verschiedener Materialien im Bezug auf die Plaqueakkumulation angeglichen (Nassar et al. (1995) [61]).

### **2.2.2 Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf das Abrasionsverhalten**

Der Verschleiß kann als ungewollter Substanzabtrag einer Materialoberfläche durch mechanische und/oder chemische Prozesse bezeichnet werden (Roulet (1987) [77]), McCabe et al. (2002) [78]). Durch die Einwirkung von Schleifpartikeln auf die Oberfläche

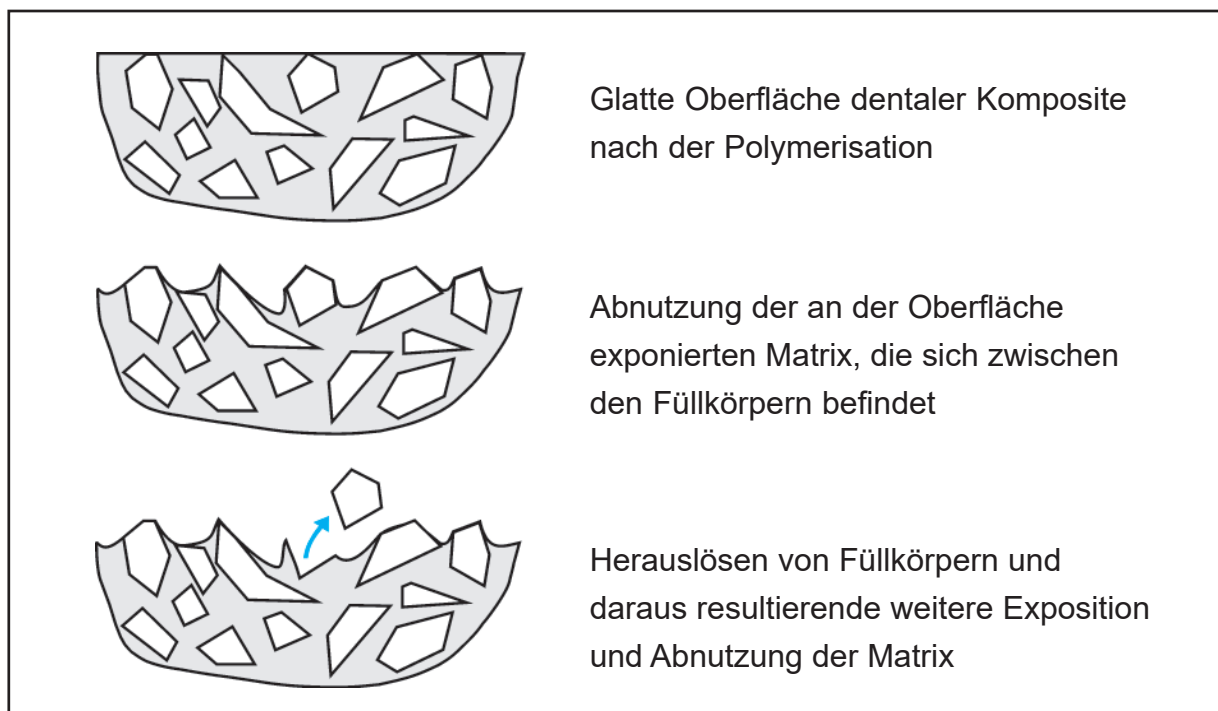
kommt es zur Entstehung von Kratzern. Die wiederholte Beschädigung der obersten Probenschichten in Form von Kratzern führt zum Herauslösen von Partikeln aus der Oberfläche und resultiert in einem Substanzabtrag (Darvell (2009) [79]). Meistens kommt es zu diesem Verschleiß, wenn eine harte, raue gegen eine weichere Oberfläche arbeitet (Willems et al. (1992) [33], Mair et al. (1996) [80]). In der Mundhöhle können diese Verschleißvorgänge nicht vermieden werden, da es ständig zu Kontakten zwischen Zähnen und Restaurationen bei Vorgängen wie Essen, Kauen oder Zähne putzen kommt (McCabe et al. (2002) [78]). Hierbei wird zwischen dem Zwei-Körper-Verschleiß (two-body-wear) und dem Drei-Körper-Verschleiß (three-body-wear) unterschieden. Beim Zwei-Körper-Verschleiß treten die Kontaktflächen zweier gegenüberliegender Zähne, Agonist und Antagonist, direkt miteinander in Kontakt. Dies führt zu einem Verschleiß der beteiligten Flächen (Roulet (1987) [77], McCabe et al. (2002) [78]). Die scheinbare Kontaktfläche (apparent contact area) beim Zwei-Körper-Verschleiß ist wesentlich größer als die eigentliche Kontaktfläche (true contact area), die häufig weniger als 1 % der scheinbaren Kontaktfläche beträgt (Abbildung 2). Durch das Polieren einer Zahn- oder Restaurationsoberfläche entstehen Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche, die als eigentliche Kontaktflächen in direkten Kontakt miteinander treten. Es ist nicht möglich, durch



**Abbildung 2:** Schema der scheinbaren (apparent contact area) und der eigentlichen Kontaktfläche (true contact) (Roulet (1987) [77])

eine Oberflächenbearbeitung eine perfekt glatte Oberfläche zu erzeugen. Auf die geringen Bereiche der eigentlichen Kontaktfläche wirken die gesamten auftretenden Kräfte, wodurch es zum Verschleiß der Oberfläche kommt (Roulet (1987) [77]).

Beim Drei-Körper-Verschleiß stehen die antagonisierenden Zahnflächen nicht in direktem Kontakt miteinander, sondern die Abnutzung wird durch ein abrasives drittes Medium (z. B. Nahrungsmittel oder Zahnpasta) zwischen den betreffenden Flächen hervorgerufen (Darvell (2009) [79]). Der resultierende Materialabtrag ist abhängig von der Größe, der Krafteinwirkung und der Geschwindigkeit der Abrasionspartikel sowie der Oberflächenhärte und Rauheit der betreffenden Materialien (Willems et al. (1992) [33], Darvell (2009) [79]). Dentale Komposite sind heterogene Systeme mit ungleichmäßigen Verschleißraten. Ursächlich hierfür sind die Füllkörper und die Matrixbestandteile der Komposite, die unterschiedliche Härten aufweisen. Die Füllpartikel der Komposite weisen eine hohe Oberflächenhärte auf und sind schwerer abzunutzen. Die Matrix zwischen den Füllpartikeln ist weicher und leichter abzutragen. Durch die Abnutzung der Matrix zwischen den Füllkörpern sind diese auf der Oberfläche exponiert und leichter herauslösbar (Abbildung 3) (Darvell (2009) [79]). Selbst hochgefüllte Komposite haben eine niedrigere Oberflächenhärte als Zahnschmelz, womit der Materialabrieb der Komposite im Ver-



**Abbildung 3:** Schematischer Abrasionsvorgang von dentalen Kompositen (modifiziert nach Darvell (2009) [79])



gleich zum Zahnschmelz erhöht ist (Mandikos et al. (2001) [81]). Die Verschleißrate scheint in Korrelation mit der Füllkörpergröße zu stehen und wird maßgeblich verbessert, wenn kleinere Füllkörper und höhere Füllkörperanteile in dentalen Kompositen Verwendung finden (Manhart et al. (2000) [82]). Allerdings haben nicht nur die Füllkörper Einfluss auf die Verschleißrate der Komposite. Auch der Konversionsgrad der Matrix und die Vernetzung der Matrixbestandteile mit den Füllkörpern haben Einfluss auf die Mikrohärtigkeit der Komposite und deren Abrasionsbeständigkeit (Turssi et al. (2005) [83]).

### **2.2.3 Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf Verfärbungen und Glanz**

In der Gesellschaft wird heutzutage großer Wert auf die Ästhetik gelegt. Auch in der Mundhöhle steigt die Nachfrage nach Restaurationen mit ästhetischen Füllungsmaterialien. Dentale Komposite finden vor allem im Frontzahnbereich Anwendung (Alandia-Roman et al. (2013) [84]). Verfärbte Kompositfüllungen stellen einen der Hauptgründe dar, weswegen diese ausgetauscht werden (Kolbeck et al. (2006) [85]), Alandia-Roman et al. (2013) [84]). Farbveränderungen von Kompositfüllungen können sowohl durch intrinsische als auch durch extrinsische Einflüsse hervorgerufen werden. Ursächlich für die durch extrinsische Einflüsse hervorgerufenen Verfärbungen sind unter anderem Genussmittel wie Kaffee, Tee und Rotwein (Patel et al. (2004) [86]), Alandia-Roman et al. (2013) [84]). Laut Alandia-Roman et al. (2013) [84] ist eine abschließende Bearbeitung und Politur der Kompositfüllungen essenziell, um eine verminderte Oberflächenrauheit zu erlangen. Ist diese nicht gewährleistet, kann es zu einer erhöhten Plaqueadhärenz und Veränderungen der mechanischen und ästhetischen Eigenschaften kommen. Der erhöhte Grad an Verfärbungen geht mit einem erhöhten Ra-Wert der Komposite einher. Durch den Verschleiß der Komposite lösen sich Füllpartikel aus der Matrix und hinterlassen Defekte, wodurch die Oberflächenrauheit erhöht wird und die Füllungsfläche empfänglicher für Verfärbungen ist (Lu et al. (2005) [87]). Nicht nur eine erhöhte Oberflächenrauheit hat Einfluss auf den Grad der Verfärbungen von Kompositen. Auch intrinsische Faktoren wie die chemische Zusammensetzung der Matrix, die Art und Größe der Füllkörper, die einwirkende UV-Strahlung und die Qualität der Polymerisationsreaktion wirken sich auf die Verfärbbarkeit von Kompositfüllungen aus (Lu et al. (2005) [87], Kolbeck et al. (2006) [85]). Interne Farbveränderungen der Komposite werden oft durch die enthaltenden Photoinitatorsysteme hervorgerufen. Sie können zu chemischen Veränderungen der Matrix führen (Kolbeck et al. (2006) [85]). Erhöhte Ra-Werte der Oberflächen resultieren in verminderten Glanzeigenschaften der Komposite

(Lu et al. (2005) [87]). Ein erhöhter Glanz der Füllung kann durch Verwendung kleinerer Füllpartikel erreicht werden (Gönülol und Yilmaz (2012) [88]). Zudem weisen hochglänzende Oberflächen eine erhöhte Farbstabilität auf (Patel et al. (2004) [86]). Die Nanokomposite wurden mit dem Versprechen auf dem Markt eingeführt, dass sie ein verbessertes Glanz- und Polierverhalten aufweisen (Lu et al. (2005) [87], Kaizer et al. (2014) [89]). Es liegen in vitro keine Beweise für ein überlegenes Glanzverhalten der Nanokomposite im Vergleich zu den Mikrohybridkompositen vor (Kaizer et al. (2014) [89]).

#### **2.2.4 Degradationsmechanismen von dentalen Füllungskompositen**

Es gibt zwei Wege, wie ein Herauslösen von Substanzen aus den Polymeren verursacht werden kann. Zum einen werden nach dem Legen der Komposite Restmonomere durch Eluationsmittel in die Lösung überführt (Geurtsen (1998) [90]) oder es kann durch Nahrungs-, Genussmittel und Speichel zur Alterung von Kompositen kommen (Warkentin und Behrend (2015) [22]). Damit verbunden sind Prozesse wie die Degradation oder Erosion, die über einen längeren Zeitraum neue eluierbare Produkte bilden. Die Degradation wird als ein Prozess definiert, der Polymerketten in Oligomere und Monomere aufspaltet und durch thermische, mechanische oder chemische Faktoren ausgelöst werden kann (Geurtsen (1998) [90]).

Die Hydrolyse und Enzymkatalyse ruft eine chemische Degradation des Komposits hervor (Göpferich (1996) [91], Warkentin und Behrend (2015) [22]). Von Bakterien produzierte oder im Speichel enthaltene unspezifische Esterasen und Enzyme greifen die Harzmatrix der Komposite an (Munksgaard und Freund (1990) [92], Geurtsen (1998) [90], Warkentin und Behrend (2015) [22]) und spalten dabei ihre Esterbindungen und die Bindungen der Mono- oder Dimethacrylate. Im Zuge dieses Prozesses werden Monomere, Dimere, Oligomere (Warkentin und Behrend (2015) [22]) und Derivate wie Methacrylsäure und seine Methylester, Campheranhydrid und 2(3)-endo-Hydroxyepicampher als Abbauprodukte frei (Geurtsen (1998) [90]). Durch Kaubewegungen wird die erweichte, oberflächliche Materialschicht abgetragen und die nächsttiefere Schicht dem enzymatischen Angriff ausgesetzt. Die enzymatische Aktivität führt somit zu erhöhten Verschleißraten (Munksgaard und Freund (1990) [92], Larsen und Munksgaard (1991) [93]). Dimethacrylate wie TEGDMA und UDMA zeigen durch ihren chemischen Aufbau größere Tendenzen hydrolysiert zu werden als Bis-GMA (Munksgaard

und Freund (1990) [92]). Die Spaltung der Matrix und der Acrylate durch Esterasen lässt freie Bindungen im Kompositmaterial zurück, an die sich in Lösungsmitteln enthaltene Hydroxylgruppen gut anlagern und zur Hydrophilie der Oberfläche führen (Warkentin und Behrend (2015) [22]). Wasser oder andere Lösungsmittel gelangen deshalb leicht in die Polymermasse und führen zum Quellen des Materials (Geurtsen (1998) [90], Warkentin und Behrend (2015) [22]). Es kommt so zur Entstehung von Mikrorissen am Übergang zwischen der Restauration und der Zahnhartsubstanz. Durch das Eindringen von Eluationsmitteln kommt es auf diesem Wege zur chemischen Degradation der Komposite. Eine fortgeschrittene Degradation verändert die Mikrostruktur des Materials durch die Entstehung von Poren. Oligomere, Monomere und andere Degradationsprodukte können durch sie aus dem Komposit entweichen und senken den pH-Wert innerhalb der Poren auf niedrigere Werte ab (Geurtsen (1998) [90]). Der herabgesetzte pH-Wert beeinflusst die Degradation, indem die Oberflächenrauheit der Füllungen und der Kerbeinfluss gesteigert werden. Beides führt zum Materialversagen der Kompositfüllung (Warkentin und Behrend (2015) [22]).

## **2.3 Kaltes Atmosphärendruckplasma**

### **2.3.1 Kaltes Atmosphärendruckplasma – Begriffsdefinition**

Plasma wird häufig als der vierte Aggregatzustand bezeichnet. Diese Bezeichnung erhielt das Plasma erstmals 1879 vom Chemiker Sir William Crookes in „the radiant matter“ (Crookes (1879) [94]). Die begriffliche Prägung als Plasma erfolgte erst 1928 durch den amerikanischen Nobelpreisträger Irving Langmuir (Langmuir (1928) [95]) aufgrund vergleichbarer Transporteigenschaften zwischen dem physikalischen Plasma und dem Blutplasma (Mott-Smith (1971) [96]).

Durch Energiezufuhr kann ein Feststoff in eine Flüssigkeit und daraufhin in ein Gas überführt werden. Der steigende Aggregatzustand geht mit einer Zunahme der Teilchenbeweglichkeit einher. Wird die Energiezufuhr oder die Wärmezufuhr auf ein Gas weiter erhöht, kommt es zu einer Ionisierung des Gases. Bei diesem Vorgang entstehen frei bewegliche Elektronen und Ionen im vorliegenden Gas. Dieses ionisierte Gas wird Plasma genannt und geht aufgrund der erhöhten Anzahl freier Ladungsträger mit einer erhöhten Reaktivität einher (Lieberman und Lichtenberg (2005) [97]). Ein



Plasma ist elektrisch neutral, stellt ein elektrisch leitfähiges Medium dar und lässt sich durch Magnetfelder stark beeinflussen (Fridman (2008) [98]). Physikalisches Plasma setzt sich aus Ionen, Elektronen, neutralen Teilchen, reaktiven Spezies (ROS, RNS) und emittierter elektromagnetischer Strahlung (sichtbares Licht, Infrarotstrahlung und UV-Strahlung) zusammen (von Woedtke et al. (2013) [99], von Woedtke und Weltmann (2016) [100]). Reaktive Sauerstoff- und Stickstoffspezies, die generiert werden, sind z. B. O, O<sub>3</sub>, OH, O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>, NO, ONOOH (Semmler et al. (2020) [101]). Die Zusammensetzung und die Charakteristika eines Plasmas hängen von vielen Parametern wie der Art und Zusammensetzung des verwendeten Gases, der zugeführten Energiemenge, den Druckverhältnissen, der Elektrodenkonfiguration und den vorherrschenden Verhältnissen in der unmittelbaren Umwelt ab (von Woedtke et al. (2019) [102]).

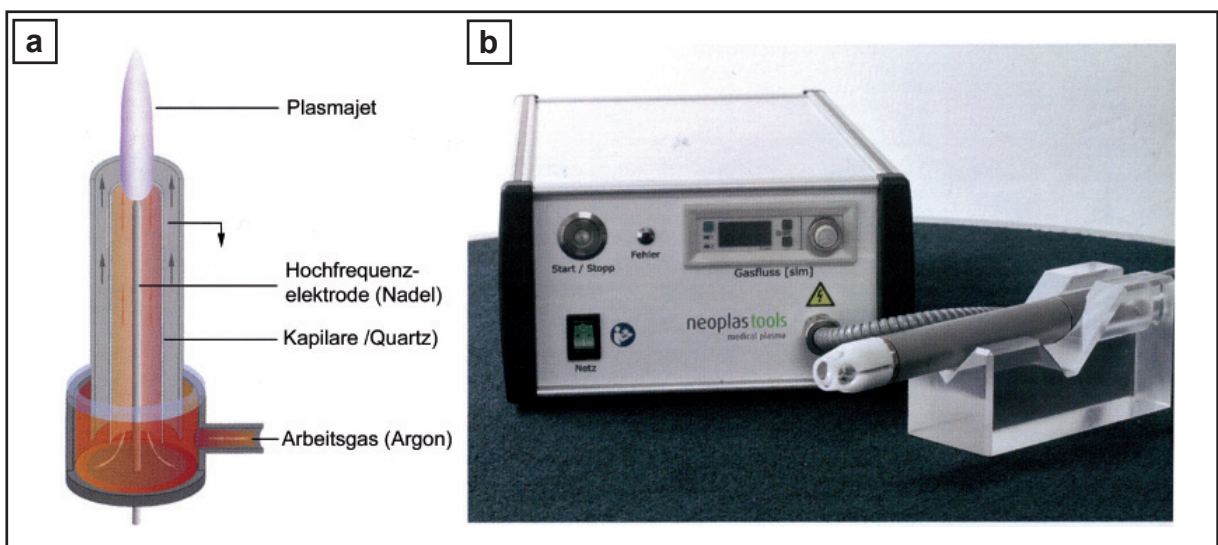
Ungefähr 99 % der Materie des Universums befindet sich im natürlichen Plasmazustand (Fridman (2008) [98]), z. B. als dichte Materie im Inneren der Sterne oder der Sonne. Auf der Erde bestehen Blitze und Polarlichter aus Plasmen (d'Agostino et al. (2005) [103]). Auch im Alltag sind Plasmen in Form von Plasmafernsehern (Fridman (2008) [98]), Energiesparlampen und im Rahmen der Plasmavorbehandlungen von Kunststoffoberflächen zur Bedruckung von Bankkarten und Einkaufstüten allgegenwärtig (von Woedtke und Weltmann (2016) [100]).

Plasmen lassen sich in thermische und nicht-thermische Plasmen unterteilen (Moreau et al. (2008) [104]). Diese Einteilung ist abhängig von der Temperatur der einzelnen Bestandteile. Thermische Plasmen werden unter einem hohen Druck und einer hohen Energiezufuhr hergestellt. Bei dieser Art des Plasmas ist die Temperatur der Elektronen, Ionen, neutralen Teilchen und Radikale gleich groß. Es liegt ein thermisches Equilibrium (thermisches Gleichgewicht) mit teils sehr hohen Temperaturen vor.

Nicht-thermische Plasmen sind nur teilweise ionisiert, zeigen inkonstante Anregungen und können mit niedrigem Druck und weniger Energieaufwand erzeugt werden. Die Elektronen weisen eine deutlich höhere Temperatur als die Ionen und die neutralen Teilchen auf. Aufgrund dieses thermodynamischen Ungleichgewichts werden diese Plasmen als Non-Equilibrium (Non-LTE) bezeichnet (Moreau et al. (2008) [104], von Woedtke et al. (2013) [99]). Eine Unterteilung der nicht-thermischen Plasmen ist in heiße und kalte Plasmen möglich. Heiße nicht-thermische Plasmen werden vor allem im Bereich der Oberflächenfunktionalisierung eingesetzt. Bei kalten nicht-thermischen Plasmen

sorgt die geringe Temperatur der Ionen und der neutralen Teilchen für Temperaturen  $< 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dies ermöglicht einen Einsatz der kalten Atmosphärendruckplasmen (CAP) im medizinischen Bereich und eine Behandlung thermolabiler Materialien (Fridman (2008) [105], Ehlbeck et al. (2010) [106], Winter et al. (2015) [107]).

Kalte Atmosphärendruckplasmen können für den medizinischen Gebrauch in verschiedene Gerätekonzepte eingeteilt werden. Es werden vor allem indirekte und direkte Plasmaquellen verwendet (Weltmann et al. (2010) [108], Bernhardt et al. (2019) [109]). Zu den Hauptvertretern der direkten Plasmaquellen gehört der Dielectric Barrier Discharge (DBD). In direkten Gerätekonzepten wird das Plasma zwischen einer dielektrisch behinderten und der zu behandelnden Oberfläche, die als zweite Elektrode dient, erzeugt. Weil das Gewebe als zweite Elektrode dient, kommt es zu Ladungsströmungen durch das zu behandelnde Medium (Fridman et al. (2007) [110]). Für diesen Gerätetyp ist kein besonderes Arbeitsgas notwendig, es kann die Umgebungsluft verwendet werden (von Woedtke et al. (2019) [102]). Diese Plasmaquelle eignet sich für die Behandlung größerer Oberflächen (Weltmann und von Woedtke (2016) [111]). Auch bei den indirekten Gerätekonzepten gibt es verschiedene Ausführungen. Eine bekannte, als Medizinprodukt zugelassene, indirekte Plasmaquelle ist der kINPen® MED (neoplas med GmbH, Greifswald, Deutschland) (Abbildung 4b). Innerhalb des meist zylinderförmigen Geräte-



**Abbildung 4: a:** Schematischer Geräteaufbau des kINPen®

**b:** Foto des Plasmagerätes kINPen® MED  
(neoplas med GmbH, Greifswald, Deutschland)  
(modifiziert nach von Woedtke et al. 2013 [99])

designs sind zwei Elektroden angeordnet, die unterschiedliche Konfigurationen aufweisen können. Zwischen den beiden Elektroden wird ein Plasma erzeugt, welches als laminarer Gasstrom zur offenen Seite des Zylinders hinausströmt. In Abbildung 4a ist der schematische Aufbau des kINPen® dargestellt. Als Arbeitsgas wird in dieser Konfiguration meist ein Edelgas wie Helium oder Argon verwendet. Aufgrund der Nutzung eines definierten Arbeitsgases ist es möglich, stabilere Parameter zu gewährleisten. Bei Austritt des Gasstroms aus dem Gerät mischt sich das Arbeitsgas mit der Umgebungsluft, wird nun als Effluent bezeichnet und transportiert die reaktiven Spezies zu der Geweboberfläche. Plasmajets eignen sich besonders zur gezielten und punktuellen Behandlung von Geweben, auch schwer zugängliche Kavitäten können mit Plasmajets erreicht werden (Weltmann und von Woedtke (2016) [111], von Woedtke und Weltmann (2016) [100], von Woedtke et al. (2019) [102]).

### **2.3.2 Kaltplasmawirkung**

Die Wirkung des Plasmas wird durch ein Zusammenspiel von physikalischen und chemischen Faktoren erreicht. Unter den physikalischen Faktoren versteht man das ultraviolette Licht, die Temperatur und die elektromagnetischen Felder. Die chemischen Faktoren stellen die vielen verschiedenen reaktiven Spezies, die in der Gasphase des Plasmas generiert werden, dar (Yan et al. (2016) [112]). Emittiertes UV-Licht hat einen zu vernachlässigenden biologischen Einfluss, da die als Medizinprodukt zugelassenen Plasmaquellen sehr niedrige Dosen ausschütten. Der Wirkungseinfluss der elektromagnetischen Felder ist sehr stark von der verwendeten Plasmaquelle abhängig und kann deshalb sehr stark variieren (Weltmann und von Woedtke (2016) [111]). Hauptsächlich wird die Wirkung des Plasmas durch die erzeugten reaktiven Sauerstoff- und Stickstoffspezies und deren Einfluss auf das zelluläre Redoxgleichgewicht vermittelt (von Woedtke et al. (2019) [102]). Ein Ungleichgewicht zwischen den vorliegenden Mengen an Prooxidantien und Antioxidantien führt in der Zelle zu oxidativem Stress, einer Anreicherung von reaktiven Spezies und zur oxidativen Schädigung. Die Zelle hat Mechanismen, wie sie sich vor oxidativem Stress schützen kann. Diese sind entweder enzymatisch (Katalase, Peroxidase, Superoxid dismutase) oder nicht enzymatisch (Vitamin E, Vitamin C, Glutathion). Das Ausmaß der Reaktion innerhalb der Zelle hängt von der Art der reaktiven Spezies, der Behandlungszeit und vom Behandlungsort ab (Privat-Maldonado et al. (2019) [113]).

### 2.3.2.1 Letale Effekte

Bei einer hohen Plasmaintensität sind innerhalb der Zellen irreversible/letale Effekte zu beobachten. Mit längeren Behandlungszeiten ist ein Zellzyklus-Arrest und die Apoptose assoziiert. Kaltes Atmosphärendruckplasma hat in vielen *in vitro* und *in vivo* Studien eine inaktivierende Wirkung gegen eine breitgefächerte Auswahl an Bakterien, Pilzen (Kisch et al. (2016) [114]), Viren, Hefen und Protozoen (Tiwari et al. (2017) [115]) bewiesen, wohingegen physiologisch vorkommende Körperzellen nicht geschädigt werden.

Bei nachgewiesenen inaktivierten und reduzierten Bakterienstämmen handelt es sich unter anderem um *Escherichia coli* (Boxhammer et al. (2013) [12]), *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus* spezie und Methicillin-resistenter *Staphylococcus aureus* (Shimizu und Ikehara (2017) [116]). Mittels Plasma ist es auch möglich multiresistente Keime zu inaktivieren (von Woedtke et al. (2019) [102]). Zum größten Teil sind dafür die reaktiven Spezies verantwortlich (Kisch et al. (2016) [114]). Hauptsächlich wird die Inaktivierung der Mikroorganismen durch oxidative Schäden und Modifikationen der Zellmembran, der Proteine und der DNA erreicht. Vor allem das Auftreten von Radikalen, Elektronen und Ionen auf die Zellmembran kann zur Perforation eben dieser führen. Die Perforation der Membran führt zum Anstieg sekundärer reaktiver Spezies im Inneren der Zelle. Diese können den kompletten Zelluntergang herbeiführen (Gallagher et al. (2007) [117], Bourke et al. (2017) [118]). Auch in eukaryotischen Zellen, wie beispielsweise in Krebszellen, treten durch Plasma letale Effekte auf. 24 bis 72 Stunden nach der Plasmabehandlung war in Pankreaskrebszellen *in vitro* eine Steigerung der Apoptose zu beobachten. Die Dauer der Plasmabehandlung und die Menge an apoptotischen Zellen stehen dabei in Korrelation miteinander (Partecke et al. (2012) [3]). Es wurde nachgewiesen, dass nach einer Plasmabehandlung der Nuclear factor erythroid 2-related factor 2 (Nrf2) Signalweg einer der Aktivsten innerhalb der Zelle ist. Nrf2 vermittelt die Zellantwort gegenüber oxidativem Stress. Zudem wird das Protein p53 nach einer Plasmabehandlung vermehrt exprimiert (Privat-Maldonado et al. (2019) [113]). Das Tumorsuppressorprotein p53 beeinflusst die Zellproliferation, die Apoptose und spielt eine zentrale Rolle in der Angiogenese, der Zellzyklus-Regulierung und der DNA-Reparatur (von Woedtke et al. (2019) [102]). Insgesamt sind Krebszellen oxidativem Stress gegenüber empfindlicher als physiologische Zellen. Es gibt zahlreiche Erklärungsansätze. Eine mögliche Erklärung ist die

Überexprimierung von Aquaporinen in Krebszellen, wodurch vermehrt  $H_2O_2$  ins Zellinnere aufgenommen werden könnte (Yusupov et al. (2018) [119]). Eine Apoptose wird hauptsächlich aufgrund der steigenden intrazellulären ROS-Level und die dadurch vermehrt auftretenden DNA-Doppelstrangbrüche ausgelöst (Yan et al. (2016) [112]). Plasma hat die in vitro und in vivo nachgewiesene Eigenschaft die Apoptose und den Zellzyklus-Arrest in Krebszellen auszulösen, gesunde Zellen bleiben dabei unangetastet (Schlegel et al. (2013) [4], Ratovitski et al. (2014) [5], Schuster et al. (2016) [120]). Niedrige Plasmadosen sorgen für einen Zellzyklus-Arrest, mittlere Dosen führen zu einer Apoptose der Zellen und hohe Dosen können mit einer Nekrose einhergehen (Schlegel et al. (2013) [4], Semmler et al. (2020) [101]).

### 2.3.2.2 Nicht-Letale Effekte

Bei niedriger Plasmaintensität sind non-letale Effekte zu beobachten, unter anderem die Unterbrechung der Zell-Zell-Interaktion und Veränderung der Zellmorphologie zu einer runden Zellerscheinungsform (Kisch et al. (2016) [114]). Kaltes Atmosphärendruckplasma stimuliert die Proliferation von denen für die Wundheilung relevanten Zelltypen. Eine gesteigerte Proliferation und Migration von Endothelzellen (Kisch et al. (2016) [114]), Fibroblasten (Lloyd et al. (2010) [121], Schmidt et al. (2017) [122]) und Keratinozyten (Schmidt et al. (2017) [122]) kann beobachtet werden. Plasma begünstigt Veränderungen der Zellkontakte (Adherens Junctions) und sorgt für eine veränderte Zytoskelett-Dynamik, die sich durch eine verminderte Expression von E-Cadherin, Integrinen und in einer Aktin-Reorganisation äußern (Schmidt et al. (2017) [122]). Durch die Plasmaanwendung können kutane Mikrozirkulationsparameter wie die Oxygenierung und die Perfusion des Gewebes gesteigert werden (Collet et al. (2014) [123], Kisch et al. (2016) [114]). Es erfolgt eine Stimulierung der Angiogenese (von Woedtke et al. (2019) [102]), der Granulation und der Reepithelialisierung des Gewebes (Schmidt et al. (2019) [124]). Eine vermehrte Einwanderung von Makrophagen und neutrophilen Granulozyten in das Wundgebiet ist zu verzeichnen. In Vitro in einem Maus-Wundheilungsmodell konnte beobachtet werden, dass Plasma die Expression von Interleukinen, Chemokinen, Transforming growth factor  $\beta$  1 (TGF –  $\beta$  1) und Transforming growth factor  $\beta$  2 (TGF –  $\beta$  2) fördert. Zusätzlich wird die Produktion von Kollagen Typ I stimuliert (Arndt et al. (2013) [125]). Die oben genannten Faktoren begünstigen eine verbesserte Heilung chronischer Wunden und die Geweberegeneration.

Die bei der Plasmatherapie anfallende elektromagnetische Energie kann, angelehnt an das Verfahren der Elektrostimulation, die Wundheilung unterstützen (Kramer et al. (2008) [126]). Zu den nicht-letalen Plasmawirkungen zählt unter anderem auch die plasmainduzierte Stimulation natürlicher Koagulationsprozesse (Kim et al. (2013) [127], Lloyd et al. (2010) [121]).

### **2.3.3 Biomedizinische Anwendungsmöglichkeiten**

Ursprünglich fokussierte sich die Plasmaforschung auf die Oberflächenfunktionalisierung und die Sterilisation von hitzeempfindlichen Materialien (von Woedtke et al. (2013) [99]). Seitdem Plasmageräte wie der kINPen® MED auf dem Markt eingeführt, als Medizinprodukt zertifiziert wurden und eine Plasmabehandlung bei Temperaturen unter 40 °C ermöglichen, ist das Feld der Plasmamedizin stark gewachsen (von Woedtke et al. (2019) [102]).

Thermisches Plasma findet schon lange im Bereich der Elektrochirurgie Anklang (Weltmann et al. (2016) [128]), z. B. in Form der Argon-Plasma-Koagulation (APC). Im Vergleich dazu fördert kaltes Atmosphärendruckplasma in der Blutstillung natürliche Koagulationsprozesse und somit können Gewebnekrosen durch thermische Einwirkung vermieden werden (Kim et al. (2013) [127]).

Die Anwendung von Plasma wird im Zusammenhang mit der Behandlung von chronischen Wunden schon lange und intensiv untersucht. Die Wundbehandlung mit kaltem Atmosphärendruckplasma führt aufgrund der Kombination antiseptischer Effekte und einer gleichzeitigen Stimulation der Wundheilung zu herausragenden Ergebnissen (Lloyd et al. (2010) [121], von Woedtke et al. (2019) [102]). Mittels Plasma ist es möglich, chronische und infizierte Wunden zu behandeln, bei denen die herkömmlichen Wundversorgungstherapien versagen (Kramer et al. (2008) [126]). Gerade beim diabetischen Fußsyndrom, bei dem in letzter Konsequenz häufig Amputationen erfolgen, führt eine Plasmatherapie zu Heilungserfolgen (Lloyd et al. (2010) [121]). Im Zeitalter von sich immer weiter ausbreitenden Antibiotikaresistenzen stellt Plasma auch in diesem Bereich eine Behandlungsoption gegen multiresistente Keime dar (Daeschlein et al. (2012) [129], Boxhammer et al. (2013) [12], von Woedtke und Weltmann (2016) [100]). Neben dem Einsatz im Bereich der Wundheilung wird die klinische Anwendung von Plasma auch in der Dermatologie untersucht. In der Therapie diverser Hautkrankheiten wie Herpes Zoster (Isbary et al. (2014) [130], atopischer Ekzeme (Bernhardt et al. (2019)



[109]), Akne und Aknenarben (Zhu et al. (2013) [131]) kommt kaltes Atmosphärendruckplasma zum Einsatz. Ein weiteres wichtiges und stetig wachsendes Feld der Plasma-medizin ist die Plasmaonkologie (von Woedtke et al. (2020) [132]). Unter anderem wurden Brustkrebszellen (Kalghatgi et al. (2011) [133]), Glioblastomazellen, kolorektale Tumorzellen (Vandamme et al. (2012) [134]), Ovarialkrebszellen (Utsumi et al. (2013) [135]), Lungenkrebszellen, Blasenkrebszellen, maligne Melanome (Keidar et al. (2011) [136]) und Kopf-Hals-Tumoren (Metelmann et al. (2015) [15]) in vitro oder in vivo mit Plasma behandelt. Unabhängig von der Art des Tumors konnten Erfolge der Plasmatherapie gegenüber Krebszellen beobachtet werden (Schlegel et al. (2013) [4]). Aufgrund des Vorkommens inkompletter Tumorresektionen, die häufig durch die Nähe des Tumors zu lebenswichtigen anatomischen Strukturen begründet sind, bietet der intraoperative Einsatz von Plasma die Möglichkeit, Schnittländer nach Tumorresektionen zu behandeln. Mögliche verbliebende Krebszellen können durch die Plasmabehandlung inaktiviert und erhöhte Rezidivraten und Nachresektionen von Tumoren zukünftig minimiert werden (Partecke et al. (2012) [3]). Ein neuer Bereich innerhalb der Plasmaonkologie stellt die indirekte Behandlung mit plasmaaktivierten Medien (PAM) oder plasmaaktivierten Flüssigkeiten dar (Khlyustova et al. (2019) [137]). Gerade bei metastasierenden Tumoren hat sich der Einsatz der plasmaaktivierten Flüssigkeiten bewiesen, da mit dieser Art der Therapie viele kleine und verteilte Metastasen zusammenhängend und effektiv behandelt werden können (Liedtke et al. (2017) [138]). Ein kombinierter Einsatz der plasmaaktivierten Flüssigkeiten mit herkömmlichen Verfahren wie der Radio- oder der Chemotherapie wäre denkbar (Schlegel et al. (2013) [4], Ratovitski et al. (2014) [5]). Fortschritte werden auch im Bereich der Therapie von Präkanzerosen erzielt. Kaltes Atmosphärendruckplasma konnte in klinischen Studien erfolgreich gegen Aktinische Keratose (Friedman et al. (2017) [139]), Lichen planus (Seebauer et al. (2020) [140]) und Leukoplakien (Seebauer und Metelmann (2016) [141]) eingesetzt werden. Letztere beziehen sich auf den intraoralen Einsatz der Plasmatherapie im Bereich der Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie (MKG-Chirurgie). Auch in der palliativen Behandlung von Kopf-Hals-Tumoren in der MKG-Chirurgie findet Plasma Anwendung. Infektiös ulzerierende Tumoroberflächen der Kopf-Hals-Tumoren konnten erfolgreich behandelt und die Lebensqualität dieser Patient(inn)en deutlich erhöht werden (Metelmann et al. (2015) [15], Schuster et al. (2016) [120]). Ein weiteres großes Feld der Plasmamedizin ist die orale Anwendung in der Zahnmedizin. Bei den oralen Krankheiten mit den größten Prävalenzen handelt es sich um Karies und Parodontitis. Beide Krankheiten werden durch die



von Mikroorganismen gebildeten Biofilme stark begünstigt (von Woedtke et al. (2020) [132]). Im Bereich der Zahnmedizin gibt es eine Unterteilung in direkte und indirekte Anwendungsmöglichkeiten von kaltem Atmosphärendruckplasma. Die indirekten Einsatzmöglichkeiten beschränken sich auf die Plasmafunktionalisierung von Oberflächen und die direkten Behandlungsmöglichkeiten werden an den Patient(inn)en in Form der Therapie umgesetzt. Unter anderem findet Plasma intraoral Anwendung in der Behandlung von Wunden der Mundschleimhaut, in der Inaktivierung und Entfernung von Biofilmen auf Zähnen, Zahnersatz und Implantaten, in der Desinfektion von Wurzelkanälen, im Bereich des dentalen Bleechings, in der Oberflächenreinigung von Zähnen und Implantaten für eine verbesserte Osseointegration, in der Konditionierung von Adhäsiven und Keramiken zur Optimierung der Verbundeigenschaften zwischen den zahnärztlichen Restaurationsmaterialien und den Zahnhartsubstanzen (Rupf et al. (2011) [142], Idlibi et al. (2013) [143], Kim et al. (2013) [127], Cha und Park (2014) [144]). Allerdings gibt es kaum klinische Studien zum Einsatz von kaltem Atmosphärendruckplasma in der Zahnmedizin. Weitere neue Felder der Plasmaanwendung sind in der plastischen und ästhetischen Medizin (Lloyd et al. (2010) [121]) und der Ophthalmologie (von Woedtke et al. (2020) [132]) zu finden.

#### **2.3.4 Anwendungssicherheit und Risikoabschätzung**

Elektrischer Strom, der durch die Haut fließt, kann Verbrennungen oder Irritationen auslösen. Einige der reaktiven Spezies sind als giftig für den Menschen einzustufen. UV-Licht, vor allem im UV-C Bereich, kann zu DNA-Mutationen führen (Isbary et al. (2013) [145]). All diese Komponenten sind im „Wirkungscocktail“ des Plasmas enthalten, weswegen eine genaue Risikoevaluation essenziell ist.

##### **2.3.4.1 Temperatur**

Die Temperatur ist ein kritischer Parameter in der Behandlung von menschlichem Gewebe. Schon bei Temperaturen zwischen 40 bis 50 °C kann es zu Gewebeschäden kommen (Weltmann et al. (2009) [146]). Durch einen genormten Abstandhalter kann beim kINPen® MED ein gleichbleibender Arbeitsabstand von 7 bis 8 mm zum Gewebe gewährleistet werden. Beim Einhalten dieses Abstandes werden Temperaturen von  $39\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$  während der Plasmabehandlung gemessen (Bussiahn et al. (2014) [147]).

Die Temperaturen, die während des Betriebs des kINPen® MED entstehen, befinden sich nah an der Grenze zur biologischen Intoleranz. Die Temperatur ist von der Kontakt-

zeit des Plasmas abhängig (Weltmann et al. (2009) [146]). Nach einer dauerhaften, fünf Sekunden andauernden Plasmaexposition steigt die mittlere Temperatur der Haut auf ca. 45 °C. Demnach können für höhere Plasmaexpositionszeiten Hitzeschäden des Gewebes erwartet werden (Lademann et al. (2009) [148]). Wenn der Plasmajet klinisch für die Behandlung chronischer Wunden eingesetzt wird, wird dies nicht als lokale, stationäre Behandlung erfolgen, sondern das Wundgebiet wird gleichmäßig mit dem Plasmajet abgefahren. Somit können lange lokale Kontaktzeiten ausgeschlossen werden (Lademann et al. (2009) [148], Weltmann et al. (2009) [146]). Zudem werden Plasmajets mit einer pulsierenden Frequenz betrieben (2,5 kHz, on to off ratio 1:1). Dies kann als rhythmische Unterbrechung der Energiezufuhr verstanden werden (Daeschlein et al. (2012) [129]). Durch diese alternierende „Plasma an/Plasma aus“ Einstellung kann die Temperaturentwicklung während der Plasmabehandlung weiter reduziert werden (Weltmann et al. (2009) [146]). Die Pulpa ist ein sehr temperatursensitives Gewebe des Zahnes und erhöhte Temperaturen können leicht zu Pulpanekrosen führen, weswegen an dieser Stelle ein besonderes Augenmerk auf die intraorale Plasmaanwendung geworfen werden muss. Die Pulpa ist durch die Zahn Anatomie nicht direkt exponiert, sondern von dem temperaturunsensiblen Schmelz umgeben. Der Schmelz muss weitaus höheren Temperaturen, wie sie z. B. beim Kaffeetrinken auftreten, standhalten. Durch seine schlechte Wärmeleitfähigkeit wird bei einer oberflächlichen Hitzeeinwirkung nicht zwangsläufig die Pulpatemperatur erhöht (Goree et al. (2006) [149]).

#### **2.3.4.2 UV-Strahlung**

Laut der Internationalen Kommission für den Schutz vor nichtionisierender Strahlung (ICNIRP) beträgt die maximal zugelassene UV-Dosis für intakte Haut 3 mJ/cm<sup>2</sup> (The International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection (2004) [150]). In der klinischen Anwendung wird durch Plasma allerdings keine intakte Haut behandelt, sondern es wird im Rahmen chronischer Wunden eingesetzt. Bisher gibt es keine vorgeschriebenen UV-Maximaldosen für Wunden (Isbary et al. (2013) [145]), auch die intraorale Schleimhaut könnte sensibler auf die emittierte Strahlung reagieren. Die emittierte UV-Strahlung von Plasma ist niedriger als die minimale Erythemdosis (MED). Sie entspricht der geringsten UV-Bestrahlungsdosis der menschlichen Haut, bei der ein Erythem sichtbar wird. Beim kINPen® MED konnte nur UV-A (400 bis 315 nm) und UV-B (315 bis 280 nm) Strahlung nachgewiesen werden. UV-Strahlung unter 300 nm

konnte ausgeschlossen werden (Weltmann et al. (2009) [146]). UV-Strahlung, die über 300 nm liegt, wird vom Stratum corneum der Haut absorbiert und somit werden die darunter liegenden Zellschichten nicht geschädigt (Lademann et al. (2009) [148]). Bei einem minimalen Abstand zum Gewebe von 5 mm konnten für den kINPen® Med Strahlungsemissionen von 5 mW/cm<sup>2</sup> gemessen werden. Es besteht eine Korrelation zwischen dem Abstand des Gasaustrittes zum Gewebe und der Strahlungsemission. Mit steigendem Abstand wurden Werte zwischen 1 bis 2 mW/cm<sup>2</sup> gemessen. Unter diesen Umständen wird durch eine lokale Plasmabehandlung von wenigen Sekunden, die von der ICNIRP vorgegebene Expositionshöchstgrenze nicht überschritten (Weltmann et al. (2009) [146]). Eine Schädigung des Gewebes durch die von Plasmaquellen emittierte UV-Strahlung kann somit ausgeschlossen werden (Lademann et al. (2009) [148]).

#### **2.3.4.3 Elektrischer Stromfluss**

Kaltes Atmosphärendruckplasma besteht unter anderem aus Elektronen und Ionen, wodurch es zu einem elektrischen Stromfluss durch das zu behandelnde Gewebe während medizinischer in vivo Behandlungen kommen könnte (Isbary et al. (2013) [145]). Im Rahmen der CE-Zertifizierung medizinisch zugelassener Plasmageräte wurden diese im Kontext der elektromagnetischen Kompatibilität geprüft und entsprechen den Anforderungen der zuständigen Behörden (Lademann et al. (2009) [148]). Bei Plasmajets und Torches ist das potenzielle Risiko durch elektrischen Stromfluss zu vernachlässigen (Isbary et al. (2013) [145]).

#### **2.3.4.4 Mutagenität**

Die Hauptwirkung des Plasmas beruht auf den reaktiven Spezies O<sub>3</sub>, NO und NO<sub>2</sub>. Reaktive Spezies können in hohen Konzentrationen bekanntlich DNA-Schädigungen auslösen. Der Plasmajet kINPen® MED konnte im HET-MN Modell (Hen´s Egg Test for Micronucleus Induction) selbst bei hohen Expositionszeiten von bis zu zehn Minuten kein mutagenes Potenzial zeigen (Kluge et al. (2016) [151]). Auch im HPRT1 (Hypoxanthin-Guanin-Phosphoribosyl-Transferase) mutation assay, micronuclei formation assay und im colony formation assay konnte keine, durch das Plasma verursachte, Mutagenität nachgewiesen werden (Wende et al. (2016) [13]). In klinischen Langzeitstudien konnten keinerlei pathologische Veränderungen nach Plasmabehandlungen gefunden werden (Schmidt et al. (2017) [11], Rutkowski et al. (2020) [152]). Grundsätzlich

werden reaktive Spezies auch in physiologischen Prozessen der Zelle gebildet. Es wird davon ausgegangen, dass den lokalen Einwirkungen von reaktiven Spezies des Plasmas mit dem regulären Zellmetabolismus entgegengewirkt und erhöhte Konzentrationen erfolgreich entgiftet werden (Weltmann und von Woedtke (2016) [111]).

Die Reaktionen der reaktiven Spezies miteinander oder mit der Umgebungsluft könnten zur Entstehung giftiger Gase führen. Nicht für alle reaktiven Spezies gibt es Angaben zur Maximaldosis. Ozon und Stickstoffdioxid sind für ihre mutagene Wirkung bekannt und für sie sind Höchstgrenzen definiert.

Die zugelassene Höchstgrenze für Ozon ist eine dauerhafte Inhalation von 0,1 ppm über acht Stunden (National Institute for Occupational Safety and Health (1978) [153]). Die Occupational Safety and Health Administration (OSHA) veröffentlichte eine Ozon-Höchstgrenze von 0,3 ppm für die maximale Dauer von 15 Minuten. Der kINPen® MED generiert aufgrund der kurzen Behandlungszeiten Ozonwerte, die weit unterhalb dieser Maximalgrenzen liegen (Weltmann et al. (2009) [146], Isbary et al. (2013) [145]). In offenen Systemen wie bei der Anwendung des kINPen® MED zeigte Ozon selbst in hohen Konzentrationen keinerlei Auswirkungen (Kalghatgi et al. (2012) [154]). Die Europäische Kommission empfiehlt für Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) eine Höchstgrenze von 0,5 ppm für acht Stunden (European Commission – SCOEL (2014) [155]). Die von Plasmaquellen generierte Menge an NO<sub>2</sub> ist abhängig von Parametern wie der Leistung und der Behandlungszeit (Isbary et al. (2013) [145]). Es konnte kein mutagenes Potenzial von kaltem Atmosphärendruckplasma festgestellt werden (Boxhammer et al. (2013) [12], Wende et al. (2016) [13], Kluge et al. (2016) [151]).

#### **2.3.4.5 Klinische Nebenwirkungen**

In mehr als 3000 dermatologischen Anwendungen bei über 300 Patient(inn)en konnte über keinerlei Nebenwirkungen berichtet werden und die Behandlung wurde gut toleriert. Die Plasmabehandlung führte zu keiner Schädigung der Haut (Isbary et al. (2013) [145]). Dieses Ergebnis stimmt mit den Aussagen einer Vielzahl von in vitro und in vivo Studien überein (Kim et al. (2013) [127], Bekeschus et al. (2016) [156], Semmler et al. (2020) [101]). Bisher ist im Rahmen der medizinischen Plasmaanwendung keine Bildung von Resistenzen bekannt (Ratovitski et al. (2014) [5]) und keine allergischen Reaktionen waren zu beobachten (Shimizu und Ikehara (2017) [116]). Durch Plasma entstanden

bei der intraoralen Anwendung in Tierversuchen keine schweren Schleimhautschäden bei Mäusen (Jablonowski et al. (2019) [157]). In der Studie von Evert et al. (2021) [158] wurde die intraorale Mukosa von 406 Mäusen über einen Zeitraum von 12 Monaten wiederholt mit kaltem Atmosphärendruckplasma behandelt. Die Plasmabehandlung wurde gut toleriert und eine durch kaltes Atmosphärendruckplasma hervorgerufene Karzinogenese konnte ausgeschlossen werden. Im Rahmen der klinischen Studie von Metelmann et al. (2015) [15] konnte bei der palliativen Behandlung von Kopf-Hals-Tumoren der begleitende übelriechende Geruch dieser Tumoren vermindert werden. Im Verlauf der Behandlung wurde eine reduzierte Nachfrage der Patient(inn)en nach Schmerzmedikation beobachtet, was auf eine Schmerzreduktion durch die Plasmabehandlung schließen lässt. Bei großen Tumorflächen und damit einhergehend länger andauernden Behandlungen wurde eine extreme Müdigkeit der Patient(inn)en festgestellt. Patient(inn)en berichteten über einen schlechten Geschmack nach der Plasmabehandlung. Während der Plasmabehandlung wurde bei einer längeren Verweildauer des Plasmajets an einer Stelle über einen kurzen stechenden Schmerz geklagt.

### 3. Material und Methode

#### 3.1 Komposite

Korrespondierend zu der Vielzahl an unterschiedlich hochgefüllten Kompositen, die kommerziell zu erwerben sind, wurden repräsentativ drei verschiedene Komposite (VOCO GmbH, Cuxhaven, Deutschland) ausgewählt (Tabelle 1). Arabesk Flow repräsentiert die Gruppe der niedriggefüllten Komposite. Aus der Kategorie der mittelgefüllten Komposite wurde Arabesk Top ausgewählt. Stellvertretend für die hochgefüllten Komposite fand GrandioSO Berücksichtigung. Alle drei Komposite wurden in der Farbe A3 verwendet.

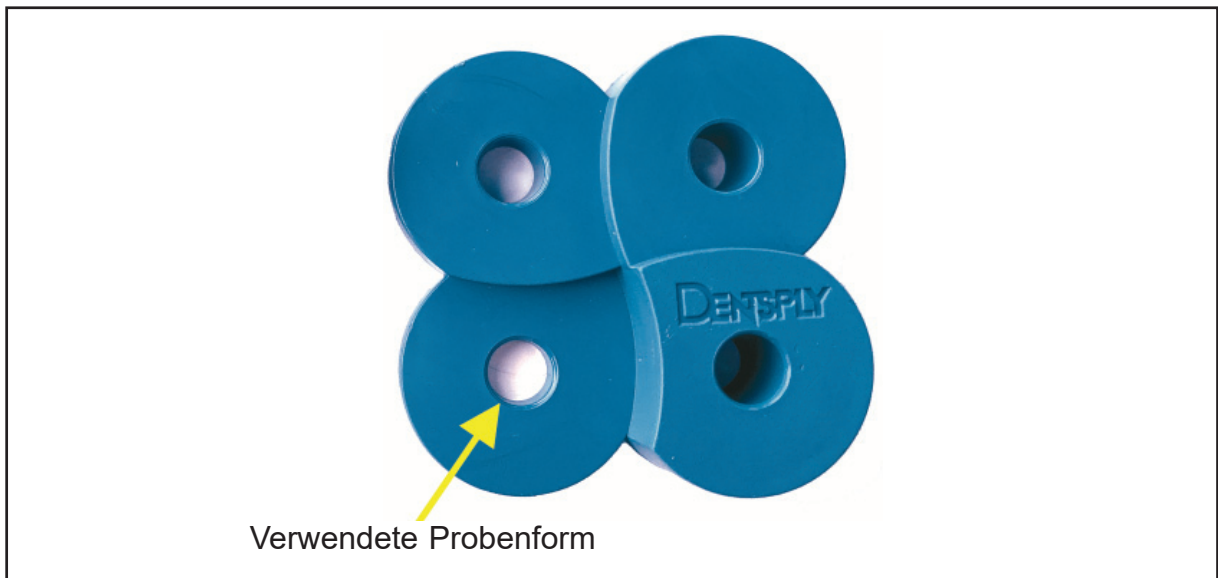
**Tabelle 1:** Zusammensetzung der ausgewählten dentalen Füllungskomposite (modifiziert nach Warkentin (2014) [159])

Komposite	Matrix	Füllstoff	Füllstoffanteil
Arabesk Flow (Mikro-Hybrid)	BisGMA TEGDMA UDMA	Hochdisperses Siliziumdioxid Barium-/Strontiumborosilikat ( $\varnothing$ 0,7 $\mu\text{m}$ )	64 Gew.-% (51 Vol.-%)
Arabesk Top (Mikro-Hybrid)	BisGMA TEGDMA UDMA	Mikrofüllstoffe ( $\varnothing$ 0,05 $\mu\text{m}$ ) Barium-/Strontiumborosilikat ( $\varnothing$ 0,7 $\mu\text{m}$ )	77 Gew.-% (56 Vol.-%)
GrandioSO (Nano-Hybrid)	BisGMA BisEMA TEGDMA	Silanisiertes Siliziumdioxid ( $\varnothing$ 20 – 40 nm) Glaskeramikfüller ( $\varnothing$ 1 $\mu\text{m}$ )	89 Gew.-% (73 Vol.-%)

Je Komposit wurden 86 Prüfkörper modifiziert nach Polydorou et al. (2009) [160] mit Hilfe einer speziellen Probenform (Dentply Sirona, Konstanz, Deutschland) hergestellt. Die Probenmaße sind nach Herstellung in der Probenform wie folgt: Höhe 2 mm und Durchmesser 4,5 mm (Abbildung 5).

Während der Probenherstellung befand sich auf der Unterseite der Probenform eine Glasplatte. Nach der Befüllung der Probenform mit dem jeweiligen Komposit erfolgte die Abdeckung der Probe mit einer durchsichtigen Kunststoffmatrize (Frasaco GmbH, Tettngang, Deutschland) auf der Oberseite. Die Proben wurden mit der LED-Polymerisationslampe Dentsply SmartLite Focus (Dentsply Sirona, Konstanz, Deutschland) ausgehärtet. Die Lichtleistung der LED-Lampe wurde vor Herstellung der Proben von der Firma Ivoclar Vivadent mit dem Blue Phase Meter II (Ivoclar Vivadent GmbH, Ellwangen, Deutschland) ermittelt, da hiervon die vom Hersteller anzuwendende Belichtungszeit

der einzelnen Komposite abhängig war. Die gemessene Lichtleistung der verwendeten Polymerisationslampe betrug  $1373 \text{ mW/cm}^2$ . Arabesk Flow und Arabesk Top wurden daraufhin 40 Sekunden und GrandioSO wurde zehn Sekunden belichtet.



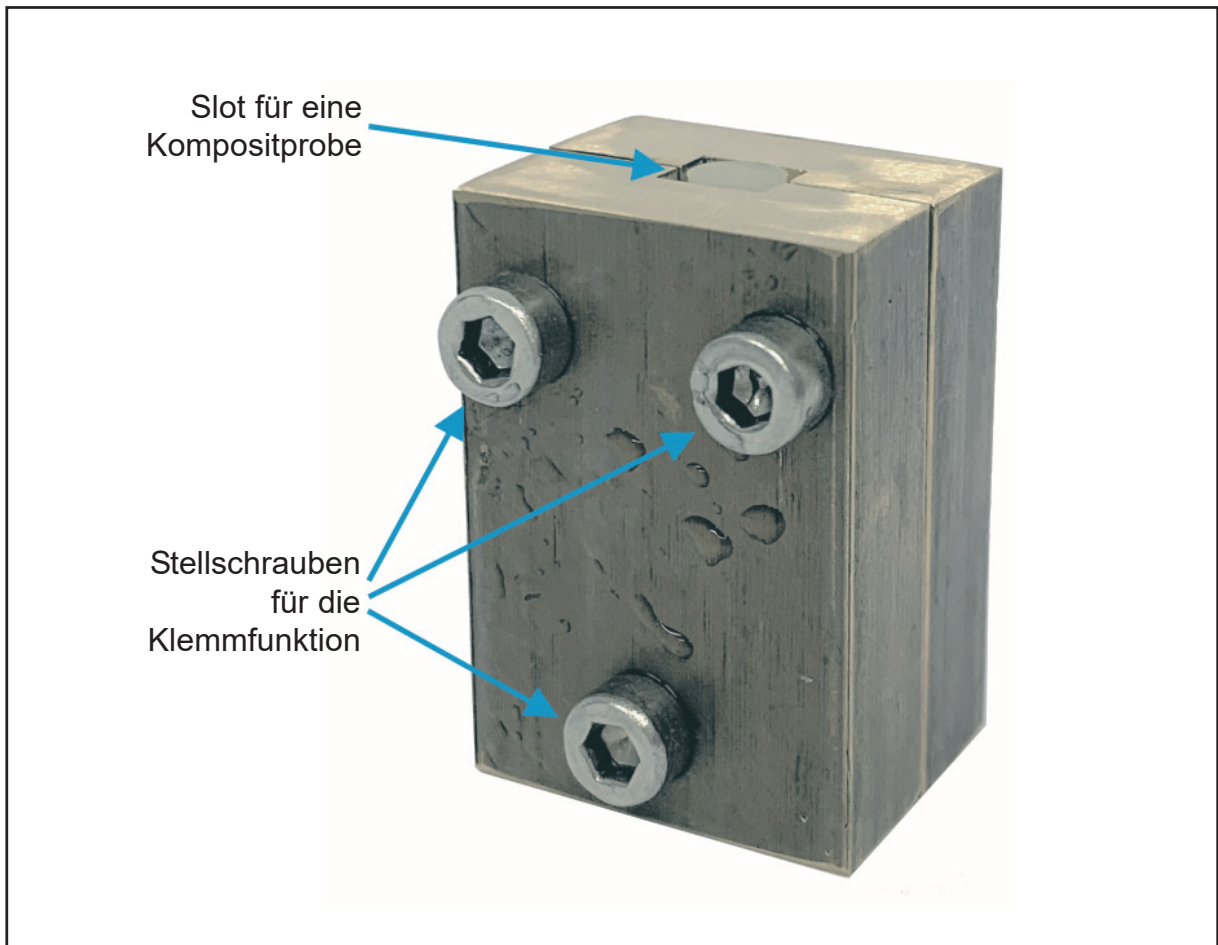
**Abbildung 5:** Form für die Herstellung der Kompositproben (Dentsply Sirona, Konstanz, Deutschland)

Im Anschluss daran wurde die Probenoberseite, die mit der aufgelegten Matrize lichtgehärtet wurde, einseitig mit einem Poliergerät (Buehler, ITW Test & Measurement GmbH European Headquarters, Leinfelden-Echterdingen, Deutschland) bearbeitet. Hiermit konnte annähernd eine Standardoberfläche der Proben geschaffen werden. Aufgrund der kleinen Probengröße wurden die Kompositproben mittels eines Probenhalters händisch geschliffen. Eigens für diesen Zweck wurde ein Probenhalter aus Messing (Abbildung 6) in Kooperation mit der Zentralen Fakultätswerkstatt der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Greifswald konstruiert und hergestellt. Die Proben wurden mit Siliziumkarbid (SiC) Schleifpapier (PRESI GmbH, Hagen, Deutschland) in aufsteigender FEPA P Körnung von 800 bis 2500 poliert (Tabelle 2).

**Tabelle 2:** Angewendetes Polierprotokoll für die Kompositproben

Körnung (FEPA)	Dauer
800	10 Sekunden
1200	10 Sekunden
2500	20 Sekunden





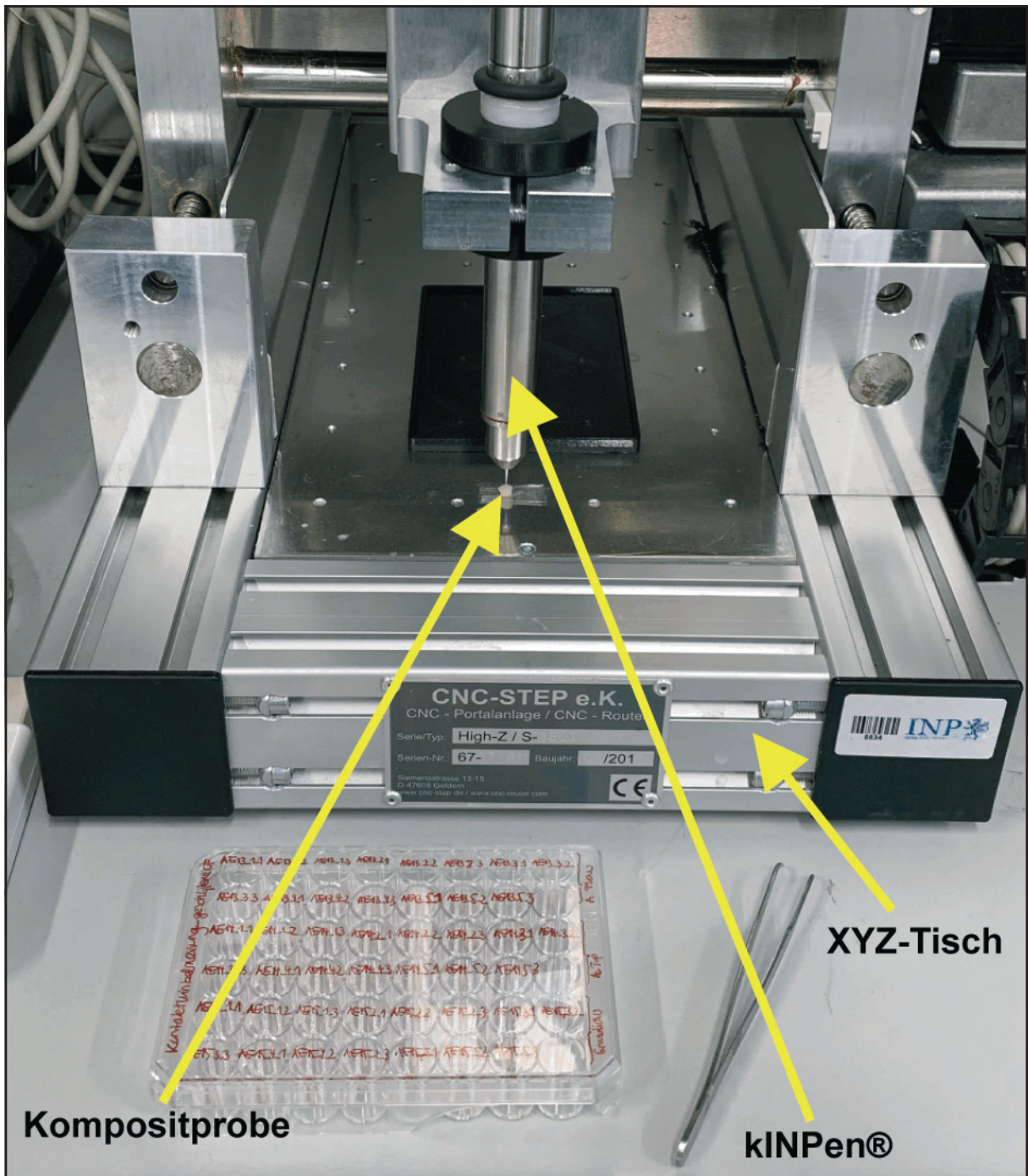
**Abbildung 6:** Eigens für die Politur der Proben hergestellter Probenhalter aus Messing

Alle paar Sekunden wurde der Probenhalter um 90° gedreht. Die Geschwindigkeit der Poliermaschine betrug dabei 150 rounds/min. Die Politur erfolgte unter konstanter Wasserkühlung, um thermische Veränderungen der Proben zu vermeiden.

### 3.2 Versuchsdurchführung

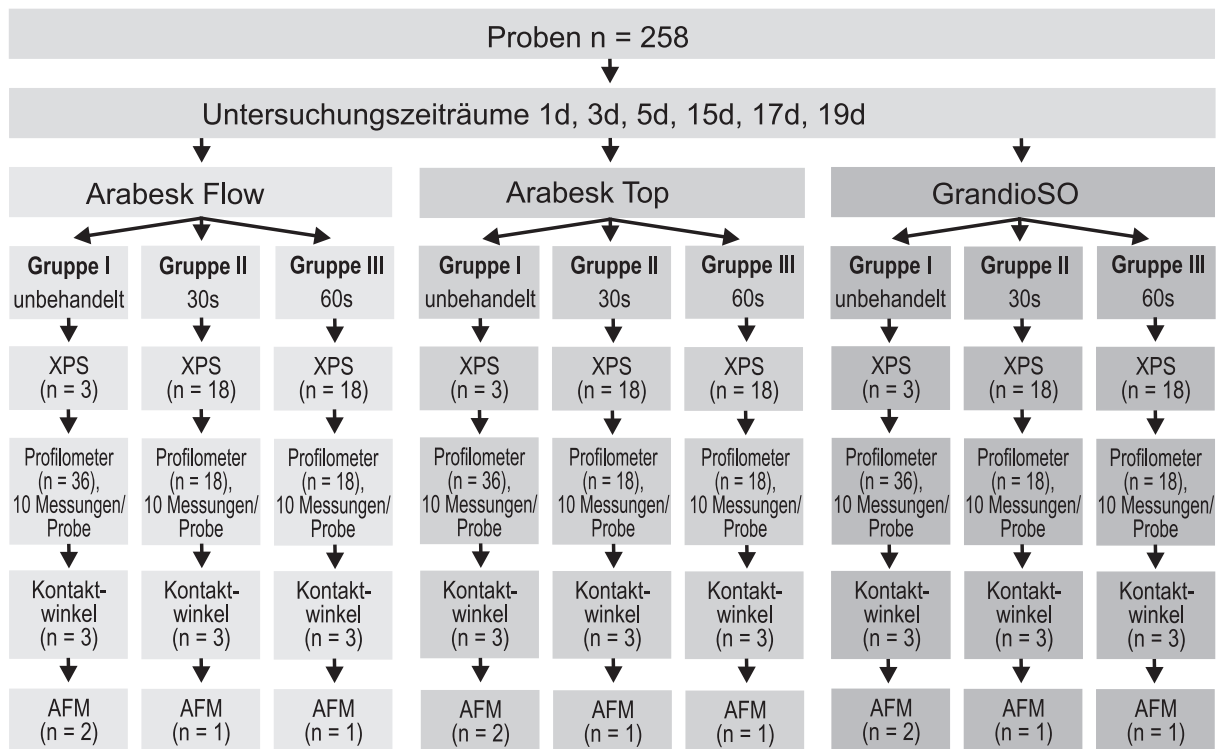
Dem Studiendesign zufolge wurden drei Prüfkörper je Komposit, Zeitpunkt, Plasmabehandlungszeit und Untersuchungsmethode bei Raumtemperatur trocken gelagert. Die Versuchsdauer betrug insgesamt 19 Tage. Insgesamt wurden 258 Kompositproben in den Versuch einbezogen (Abbildung 8 und 9).

Die Plasmaapplikation erfolgte mittels des kINPen<sup>®</sup> (neoplas tools GmbH, Greifswald, Deutschland). Der kINPen<sup>®</sup> besteht aus einem Betriebsgerät und einem stiftförmigen Handgerät. Im Handstück ist eine Keramikkapillare, in der sich eine nadelförmige Elektrode befindet. Die Kapillare wurde in diesem Fall durch das Arbeitgas Argon



**Abbildung 7:** Darstellung des Versuchsaufbaus: In die Vorrichtung des XYZ-Tisch eingespannter KINPen® während der Plasmabehandlung der Kompositproben

(99,99 %, Air Liquide, Stralsund, Deutschland) durchströmt. Als Gasfluss wurde 5 slm verwendet. Der KINPen® wurde mit einem Abstand von 8 mm zur Probe in der Halterung eines XYZ-Tisches (CNC, Geldern, Deutschland) befestigt. Die Plasmastrahlänge für die Behandlung der Proben betrug 12 mm. Die Probe wurde mittels eines Kohlenstoffklebepads (Plano GmbH, Wetzlar, Deutschland) am XYZ-Tisch während der Plasmabehandlung fixiert (Abbildung 7). Vor der Behandlung der Proben betrug die Aufwärmphase des Plasmajets 15 Minuten.

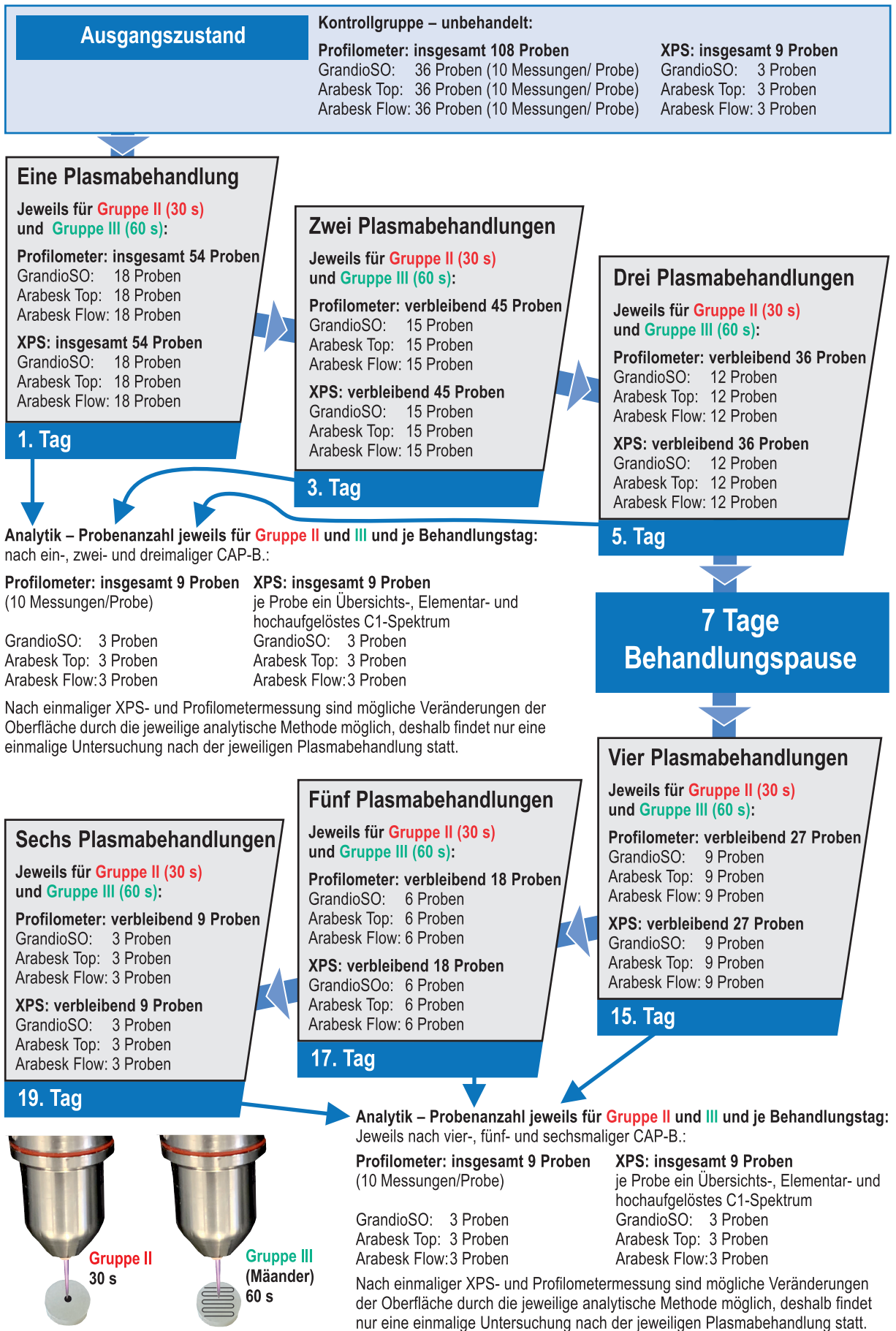


**Abbildung 8:** Übersichtsschema über den Versuchsaufbau und die einzelnen Stichprobenumfänge

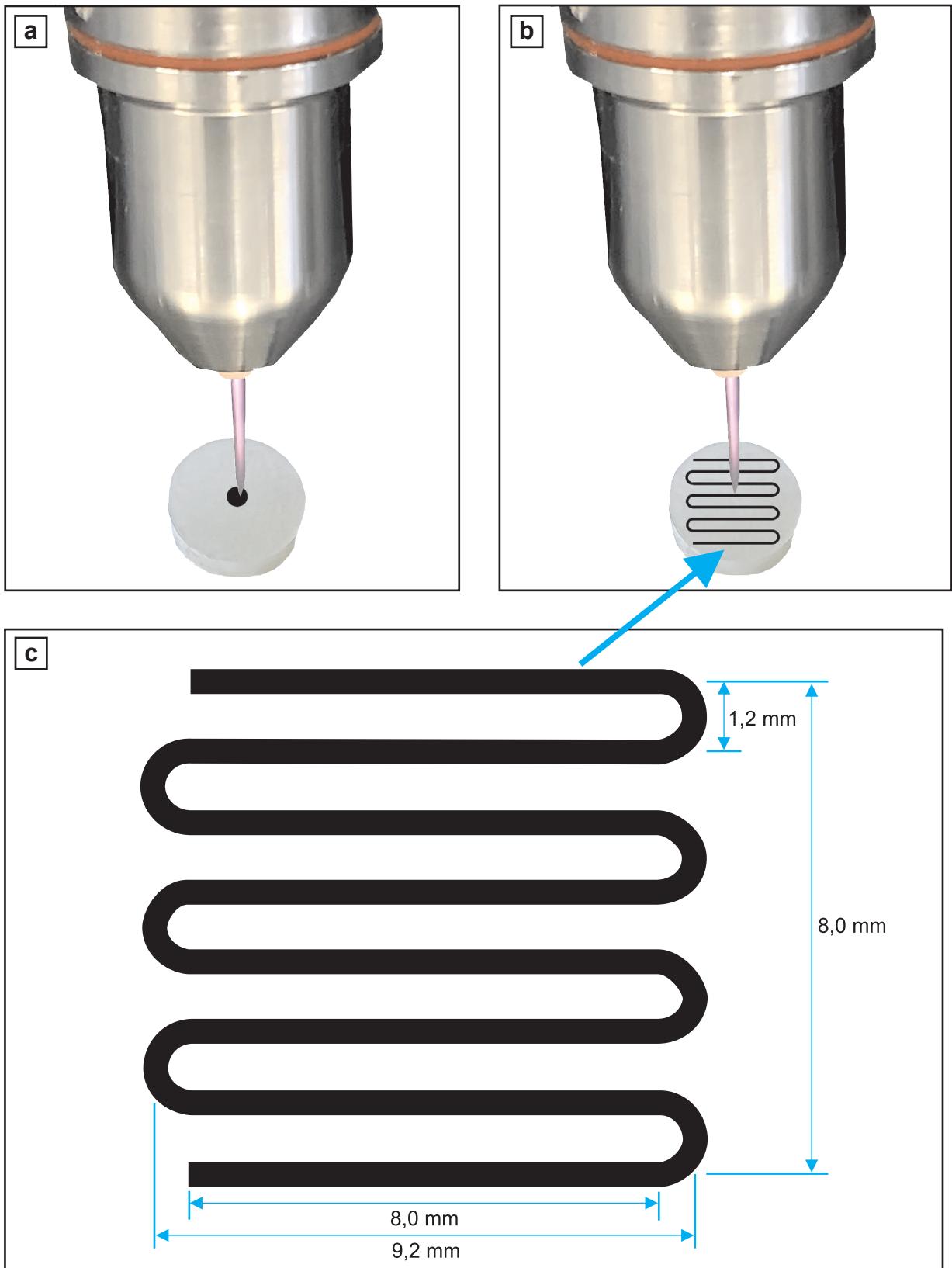
Während der Versuchslaufzeit wurden die Proben entsprechend des Plasmatherapie-schemas der Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie Greifswald mit Plasma behandelt (Metelmann et al. (2015) [15]). Innerhalb der gesamten Versuchslaufzeit wurden sechs Plasmabehandlungen durchgeführt. Ein Behandlungszyklus betrug sieben Tage und beinhaltete drei Plasmaanwendungen. Auf die ersten sieben Tage des Versuchs folgte eine Woche ohne Plasmaanwendung. Ein zweiter Behandlungszyklus mit weiteren drei Plasmabehandlungen schloss sich der zweiten Woche ohne Behandlung an (Abbildung 9).

Die Wiederholungszyklen der Plasmabehandlung waren für die jeweiligen Kompositproben unterschiedlich. Je nach Probengruppe wurden sie mindestens ein oder maximal sechs Mal mit Plasma behandelt. Für alle drei Komposite wurden zwei verschiedene Plasmabehandlungszeiten angewendet. Die Proben der Gruppe I wurden nicht behandelt und dienten als Kontrollgruppe. In der Gruppe II wurden die Kompositproben für 30 Sekunden stationär (Abbildung 10a) mit Plasma behandelt. Die 30 Sekunden wurden gewählt, um mögliche Auswirkungen einer lokalen, stark erhöhten Plasmaeinwirkung auf eine dentale Kompositfüllung abschätzen zu können. In der Gruppe III wurden die Kompositproben für 60 Sekunden mäanderförmig mit dem Plasmajet automatisiert abgerastert (Abbildung 10b). Die mobile Variante wurde gewählt, da sie am ehesten





**Abbildung 9:** Zeitlicher Versuchsablauf mit Darstellung der täglichen Probenentnahmen für die Versuchsteile der Profilometermessungen und der Photoelektronenspektroskopie



**Abbildung 10:** Darstellung der Plasmabehandlungsschemata:  
**a:** Gruppe II: 30 Sekunden stationäre Plasmabehandlung  
**b:** Gruppe III: 60 Sekunden mäanderförmige Plasmabehandlung  
**c:** Detailansicht mit Abmaßen der mittels Gcode programmierten Mäanderform die zum Abrastern der Proben in Gruppe III verwendet wurde

das klinische Anwendungsschema widerspiegelt. Für das automatisierte, einminütige Rastern der Proben wurde eigens ein Gcode Programm geschrieben. Durch den programmierten Gcode war es möglich, den Plasmajet in Mäanderform für 60 Sekunden über einen definierten Ausschnitt der Probe von 1 cm<sup>2</sup> mittels des XYZ-Tisches fahren zu lassen (Abbildung 10 c). Die Mäanderform wurde innerhalb der 60 Sekunden für drei Zyklen in einer Geschwindigkeit von 10 mm/s vom Plasmajet abgerastert und endete am vorgegebenen Startpunkt.

### **3.3 Analytische Methoden**

#### **3.3.1 Kontaktwinkelmessung**

Um eine Aussage bezüglich der Hydrophobie der Proben vor und nach der Plasmabehandlung treffen zu können, wurde der Kontaktwinkel (in °) gegenüber Wasser bestimmt. Für die Kontaktwinkelmessungen wurde das Goniometer DIGIDROP (GBX Scientific Instruments, Dublin, Irland) verwendet. Alle Winkel wurden mit Hilfe der Software WinDrop++ ermittelt. Die Messung der Kontaktwinkel erfolgte jeweils fünf Sekunden nach Tropfenaufgabe auf die zu messende Probenoberfläche. Das Tropfenvolumen betrug 5 µl. Die Kontaktwinkelmessung wurde für die drei Komposite im Ausgangszustand, nach einmaliger stationärer 30 s und mäanderförmiger 60 s Plasmabehandlung durchgeführt. Der genaue Umfang der untersuchten Stichprobe kann dem Schema der Abbildung 8 entnommen werden. Die Kontaktwinkelmessung erfolgte unmittelbar nach der Plasmabehandlung.

#### **3.3.2 Röntgenphotoelektronenspektrometer (XPS)**

Gemessen wurde mit einem Röntgenphotoelektronenspektrometer (XPS = X-ray photoelectron spectroscopy) Axis Supra DLD (Kratos Analytical Ltd., Manchester, GB). Bei dem genutzten Gerät handelt es sich um ein Hochleistungs-Scanning-XPS. Die maximale Energieauflösung betrug 0,45 eV (Ag 3d), die optimale lokale Auflösung 7 µm (Au-Gitter) und die Informationstiefe betrug etwa 10 nm (0,01 µm). Die Nachweisgrenze lag (elementabhängig und abhängig von der Vergrößerung) bei etwa 0,1 % bis 1 %. Durchgeführt wurden die XPS Messungen mittels monochromatischer Röntgenstrahlung (Al K $\alpha$ ). Eine Ladungsneutralisation erfolgte mittels niedrigerenergetischer Elektronen. Für jeden Untersuchungszeitpunkt wurden drei Prüfkörper je Komposit untersucht. Dazu wurde jeweils ein Übersichtsspektrum (Röntgenstrahlung P = 150 W

(15 kV, 10 mA); Lokale Auflösung: Slot, FoV2, PE=80 eV), ein Elementarspektrum (Röntgenstrahlung P = 150 W (15 kV, 10 mA); Lokale Auflösung: Slot, FOV2, PE=80 eV) und ein hochaufgelöstes C1s Spektrum Röntgenstrahlung P = 225 W (15 kV, 15 mA); Lokale Auflösung: Slot, FOV2, PE=10 eV) angefertigt. Die Proben wurden gestaffelt mit Plasma behandelt (ein- bis sechsmalige Behandlung). Nach der beabsichtigten Anzahl an Plasmabehandlungswiederholungen für die jeweilige Probe wurde diese aus dem Versuch herausgenommen und abschließend gemessen (Abbildung 9). Die XPS-Messungen erfolgten sofort im Anschluss an die Plasmabehandlungen.

### 3.3.3 Profilometer

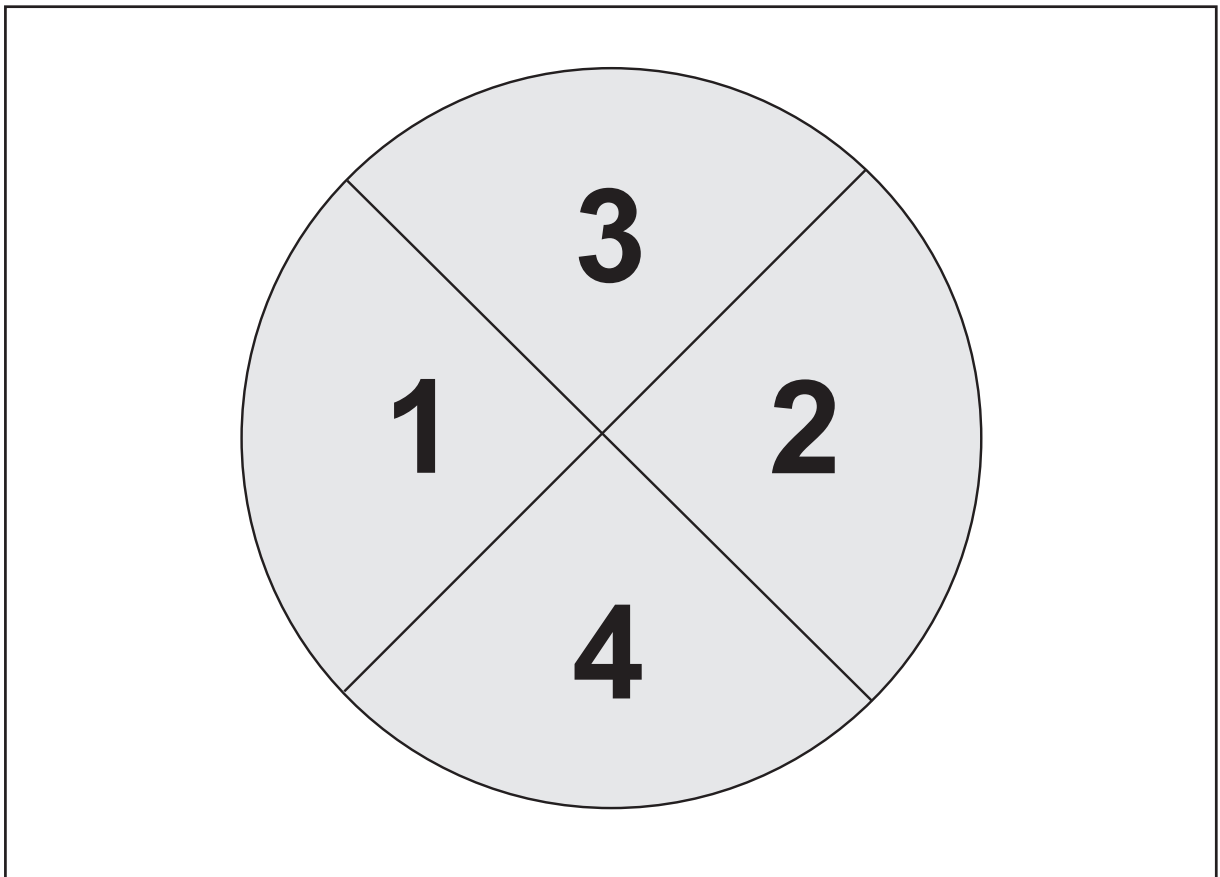
Zur Bestimmung der Rauheit können verschiedene Parameter genutzt werden. In dieser Untersuchung wurde der Mittenrauwert (Ra) bestimmt. Er beschreibt den mittleren Abstand eines Messpunktes zur Mittellinie (Kawai und Urano (2001) [161]). Der Ra-Wert einer Probe vor und nach einer Plasmabehandlung wurde mittels des Dektak<sup>3</sup>ST Profilometers (Veeco Process Metrology, Veeco Instruments Inc., Santa Barbara, Kalifornien, USA) ermittelt. Das Profilometer zeichnete das vertikale Oberflächenprofil der Probe auf, indem ein diamantierter Stylus mit dem Radius von 2,5 µm die Oberfläche mit einem definierten Druck von 3 mg abtastete und somit vertikale Abweichungen der Probe bestimmte.

Für die Messung wurde eine Scanlänge von 1000 µm, eine langsame Scangeschwindigkeit (50 s/Messung), eine hohe Datenauflösung (8000 data points), eine Scan Auflösung von 0,125 µm/Probe und ein Messbereich von 655 kÅ als Einstellungsparameter gewählt. Nach drei erfolgten Messungen an einer Probenseite wurde die Probe um 90° gedreht, um wiederum drei Messungen an der neuen Probenseite durchzuführen. Pro Probe wurden insgesamt zehn Messungen durchgeführt. Alle Kunststoffproben wurden einmal im Ausgangszustand und nach der erfolgten Plasmabehandlung gemessen. Genau wie bei der XPS-Messung wurden die Proben gestaffelt mit Plasma behandelt (ein- bis sechsmalige Behandlung). Nach der beabsichtigten Anzahl an Plasmabehandlungswiederholungen der jeweiligen Probe wurde auch diese aus dem Versuch herausgenommen und abschließend gemessen (Abbildung 9). Das Profilometer war auf einem schwingungsgedämpften Tisch gelagert, um die Messungen vor störenden Erschütterungen zu schützen. Alle Messungen wurden bei einer Raumtemperatur von 21 °C ± 1 °C durchgeführt.



### 3.3.4 Raster-Kraft-Mikroskop (AFM)

Für die dreidimensionale Abbildung der Oberfläche wurde das Raster-Kraft-Mikroskop (**A**tomic-**F**orce-**M**icroscope – AFM) vom Typ CoreAFM system (Nanosurf AG, Liestal, Schweiz) genutzt. Das Abtasten erfolgte mittels eines Cantilevers vom Typ 190 AI-G mit einer Federkonstante von 48 N/m. Es wurden Scan-Felder der Größe 87,82 µm x 87,82 µm aufgenommen. Die Messung der Proben erfolgte exemplarisch an einer Probe für jedes Komposit und für jede Behandlungszeit und wurde vor und nach der Plas-mabehandlung durchgeführt, um mögliche Veränderungen der Oberflächenmorphologie bildlich darzustellen. Die genaue Aufschlüsselung der Stichprobengröße erfolgt in Abbildung 8. Für die Messungen wurden die Proben in vier Quadranten eingeteilt (Abbildung 11). Die Messungen erfolgten mit 256 Linien/Scan, einer variablen Amplitude zwischen 4000 bis 8000 mV und im Phase contrast mode. Pro Scan konnten zehn Ra-Werte ermittelt werden. Mittels der Software GWYDDION (Version 2.60, open source supported by Department of Nanometrology, Czech Metrology Institute, Brno, Tschechien) wurden die AFM-Aufnahmen bearbeitet und die zugehörigen Ra- und Sa-Werte bestimmt.



**Abbildung 11:** Schema zur Darstellung der quadrantenweisen AFM-Messung

### 3.3.5 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung wurde mit der Statistik- und Analysesoftware SPSS, Version 28.0.1.1 (15) (IBM SPSS Statistics, Armonk, New York, USA) durchgeführt. Im Rahmen dieser Studie wurden die Daten der Profilometermessungen statistisch ausgewertet. Die anderen Versuchsteile enthielten zu geringe Stichprobenumfänge für die Erstellung einer aussagekräftigen Statistik und sollten primär eine Tendenz der Auswirkungen von Plasma auf die Kompositoberfläche aufzeigen.

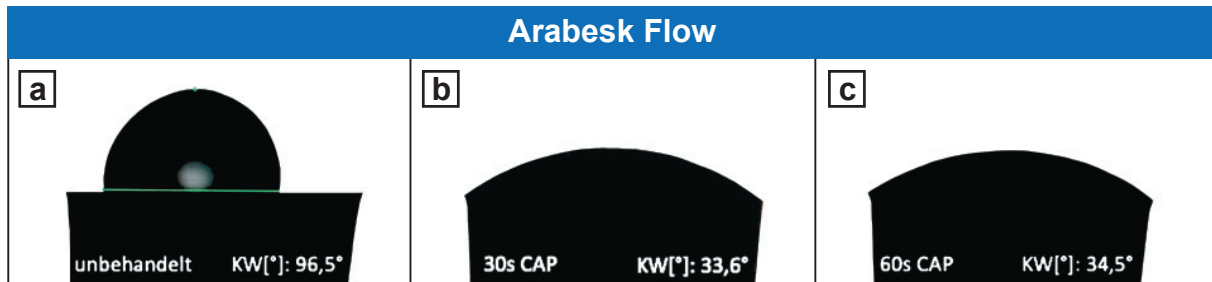
Zunächst wurden die Proben auf eine Normalverteilung mit dem Kolmogorov-Smirnov und dem Shapiro-Wilk-Test geprüft. Daraufhin konnte ermittelt werden, dass die Daten keiner Normalverteilung entsprachen. Aufgrund der schiefen Verteilung der Daten wurden zur statistischen Auswertung nicht-parametrische Tests herangezogen.

Um innerhalb der Kontrollgruppe, der 30 s stationären Gruppe und der 60 s mäanderförmigen Gruppe bei dem jeweiligen Stichprobenumfang von  $n = 180$  zu prüfen, ob Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben innerhalb der jeweiligen Gruppe vorlagen, wurde der Kruskal-Wallis-Test für unabhängige Stichproben ( $p < 0,05$ ) durchgeführt. Da dieser nur eine Ja-/Nein-Aussage zum Vorliegen von Unterschieden innerhalb einer Gruppe tätigen kann, war es im Anschluss notwendig, einen paarweisen Vergleich mittels des Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Tests durchzuführen. Die genaue Lage der signifikanten Unterschiede innerhalb einer Gruppe wurde hierdurch aufgeschlüsselt. Der Kruskal-Wallis-Test und der Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Test wurden einmal für die Ermittlung der Unterschiede innerhalb der einzelnen Gruppen und in Bezug auf die Unterschiede innerhalb der Behandlungszeitreihen ermittelt.

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Kontaktwinkelmessung

Der Wasserkontaktwinkel wurde für die drei verschiedenen Füllungskomposite Arabesk Flow, Arabesk Top und GrandioSO im unbehandelten Zustand ( $n = 3$ ), nach einer stationären Plasmabehandlung mit dem kINPen® von 30 s (Gruppe II;  $n = 3$ ) und einem Abrastern der Probe von 60 s (Gruppe III;  $n = 3$ ) direkt im Anschluss an die Plasmabehandlung bestimmt (Abbildung 12 bis 15).



**Abbildung 12:** Foto des Tropfens Aqua Dest. auf der Arabesk Flow Probenoberfläche während der Wasserkontaktwinkelmessung nach der Sessile Drop Methode:

- a: Wasserkontaktwinkelmessung der unbehandelten Probenoberfläche
- b: Wasserkontaktwinkelmessung nach der 30 s stationären Plasmabehandlung
- c: Wasserkontaktwinkelmessung nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung



**Abbildung 13:** Foto des Tropfens Aqua Dest. auf der Arabesk Top Probenoberfläche während der Wasserkontaktwinkelmessung nach der Sessile Drop Methode:

- a: Wasserkontaktwinkelmessung der unbehandelten Probenoberfläche
- b: Wasserkontaktwinkelmessung nach der 30 s stationären Plasmabehandlung
- c: Wasserkontaktwinkelmessung nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung



**Abbildung 14:** Foto des Tropfens Aqua Dest. auf der GrandioSO Probenoberfläche während der Wasserkontaktwinkelmessung nach der Sessile Drop Methode:

- a: Wasserkontaktwinkelmessung der unbehandelten Probenoberfläche
- b: Wasserkontaktwinkelmessung nach der 30 s stationären Plasmabehandlung
- c: Wasserkontaktwinkelmessung nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung

Der Wasserkontaktwinkel für das dentale Komposit Arabesk Flow auf der unbehandelten Oberfläche betrug  $96,5^\circ \pm 5,5^\circ$ . Nach der stationären Plasmabehandlung von 30 s sank der Kontaktwinkel auf  $33,6^\circ \pm 1,6^\circ$  ab. Nach der mobilen Plasmabehandlungsvariante von 60 s betrug der gemessene Kontaktwinkel  $34,5^\circ \pm 2,1^\circ$ . Für die beiden anderen Füllungskomposite stellte sich ein ähnliches Bild dar. Für das Komposit Arabesk Top wurde ein Ausgangswert des Kontaktwinkels im unbehandelten Zustand von  $97,8^\circ \pm 5,4^\circ$  gemessen. Dieser Wert sank nach einer stationären Plasmabehandlungszeit von 30 s auf  $31,25^\circ \pm 3,9^\circ$  und bei einer mäanderförmigen Plasmabehandlungszeit von 60 s auf  $32,3 \pm 2^\circ$  ab. Der Wasserkontaktwinkel von GrandioSO fiel von einem Ausgangswert von  $92,5^\circ \pm 8,5^\circ$  auf  $27,9^\circ \pm 1,7^\circ$  nach einer 30 s stationären und auf  $29,9^\circ \pm 2,3^\circ$  nach einer 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung. Die Werte verhielten sich unabhängig vom geprüften Komposit relativ konstant nach einer Behandlungszeit von 30 s. Es ergab sich kein großer Unterschied der Wasserkontaktwinkel zwischen einer Behandlungszeit von 30 s und 60 s. Bei allen drei Kompositen ließ sich dennoch die Tendenz beobachten, dass sich der Kontaktwinkel nach dem 60 s Abrastern der Probe immer minimal höher darstellte als nach der stationären 30 s Behandlungsvariante.

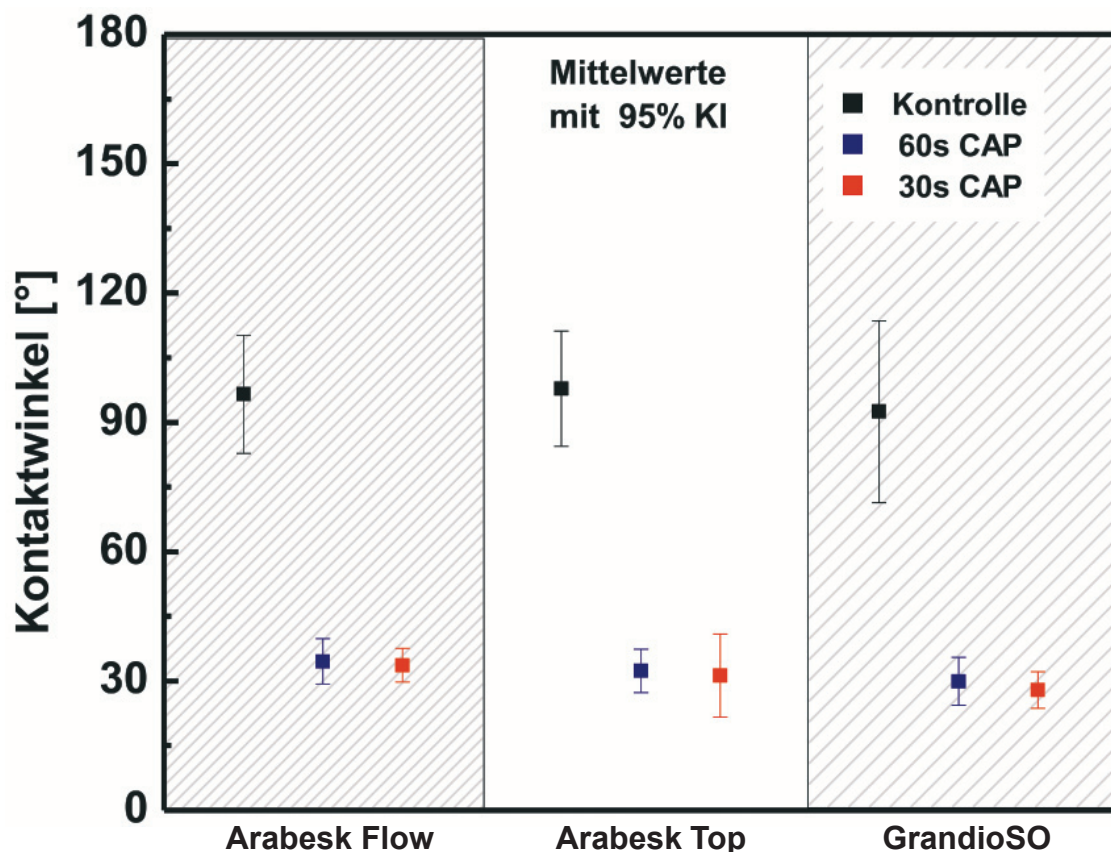
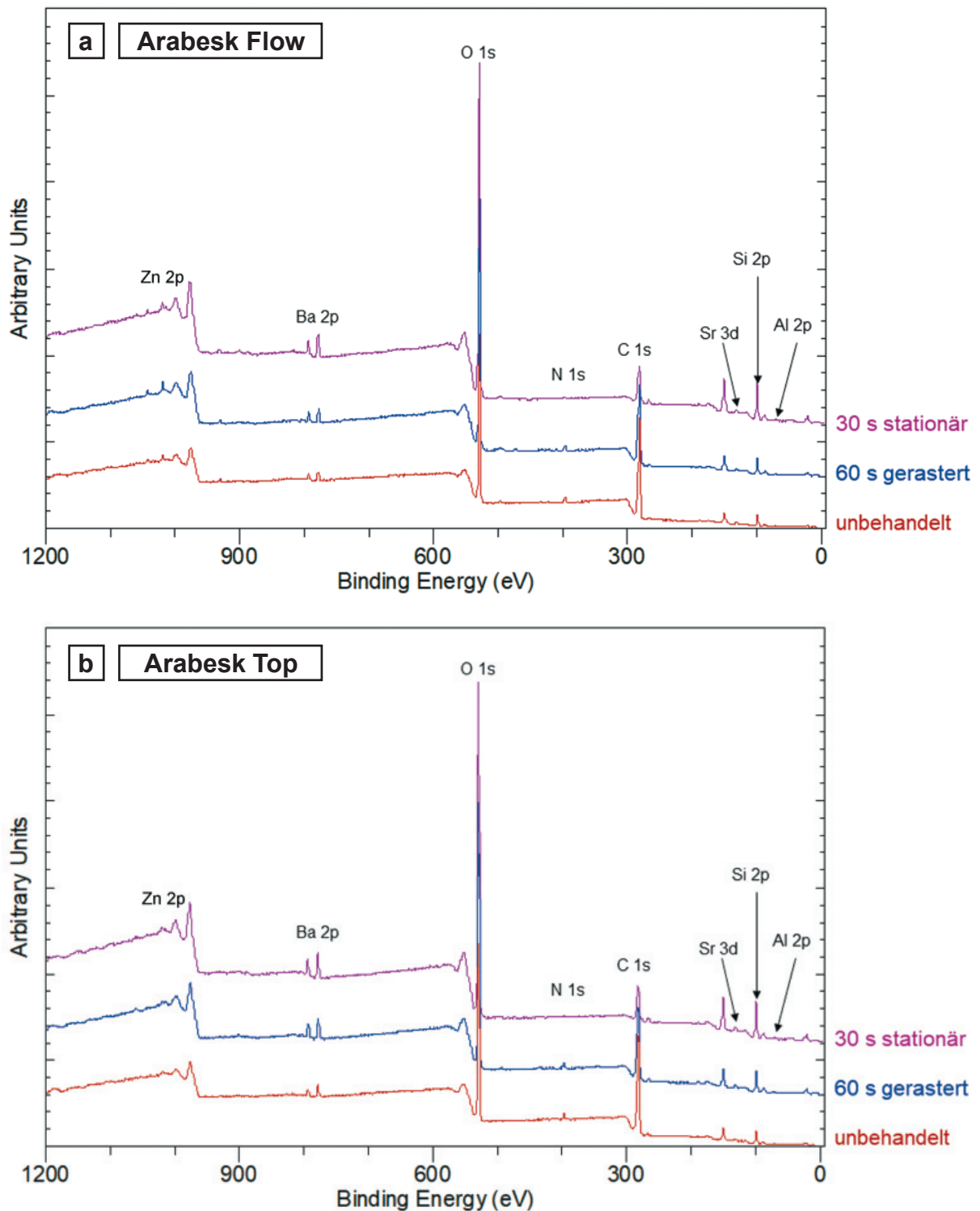
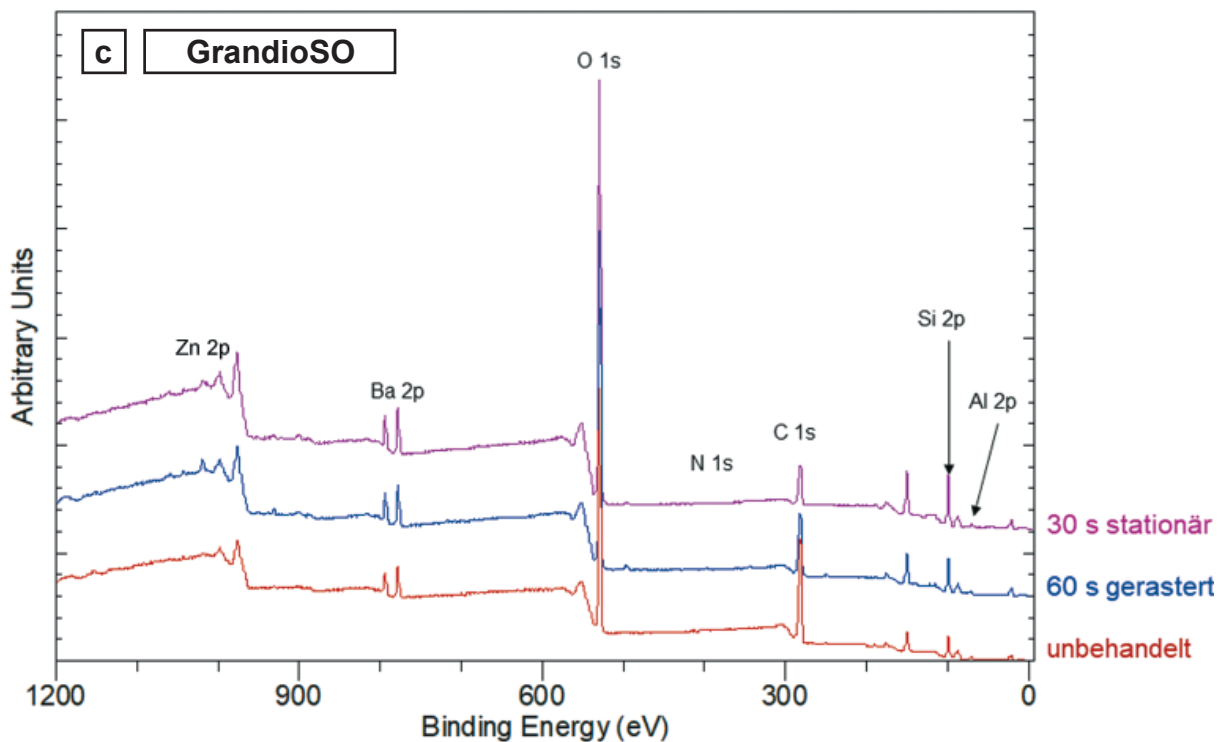


Abbildung 15: Darstellung der Wasserkontaktwinkelergbnisse vor und nach der jeweiligen Plasmabehandlungsvariante (Mittelwerte mit 95 % Konfidenzintervall)

## 4.2 Röntgenphotoelektronenspektrometer (XPS)

Die XPS-Messung der Proben wurde durchgeführt, um chemische Veränderungen der atomaren Oberflächenzusammensetzung zu messen. Für alle drei dentalen Komposite wurde jeweils ein Übersichtsspektrum für den unbehandelten Zustand, eins nach der 30 s stationären Plasmabehandlung und eins nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung dargestellt (Abbildung 16).





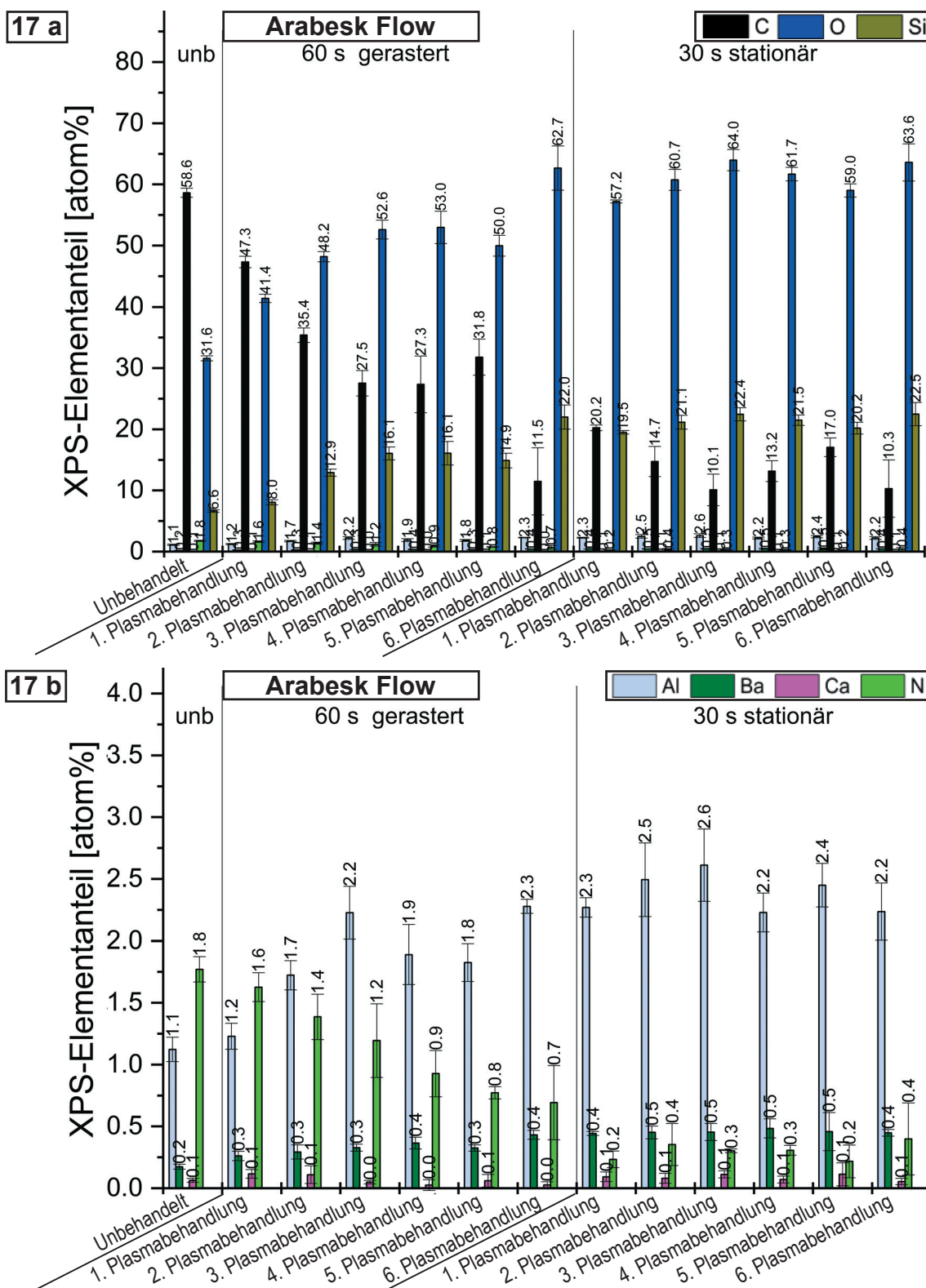
**Abbildung 16:** XPS-Übersichtsspektren der drei untersuchten dentalen Füllungskomposite:

- a: Übersichtsspektrum von Arabesk Flow im unbehandelten Zustand im Vergleich zu der Plasmabehandlung nach 30 stationären und nach 60 mäanderförmigen Sekunden
- b: Übersichtsspektrum von Arabesk Top im unbehandelten Zustand im Vergleich zu der Plasmabehandlung nach 30 stationären und nach 60 mäanderförmigen Sekunden
- c: Übersichtsspektrum von GrandioSO im unbehandelten Zustand im Vergleich zu der Plasmabehandlung nach 30 stationären und nach 60 mäanderförmigen Sekunden

Vor der Plasmabehandlung stellten der C 1s (Kohlenstoff) Peak bei 285 eV und der O 1s (Sauerstoff) Peak bei 533 eV die größten Ausschläge des Spektrums dar. Bei allen drei Kompositen konnten Zn 2p (Zink), Ba 2p (Barium), N 1s (Stickstoff), Si 2p (Silizium) und Al 2p (Aluminium) detektiert werden. Spuren von Sr 3d (Strontium) traten lediglich bei den Arabesk Kompositen auf. In den Übersichtsspektren nach der 30 s stationären und der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung konnte ein deutlicher Abfall des C 1s Peaks und ein Anstieg des O 1s Peak für alle drei Komposite beobachtet werden. Auf alle Veränderungen der atomaren Anteile der einzelnen Elemente wurde innerhalb der Elementarspektren der einzelnen Komposite eingegangen.

Für alle Proben konnten nach den Plasmabehandlungen auch die Elementarspektren der Oberfläche bestimmt werden (Abbildung 17, 18 und 19). In Tabelle 3 wurden die Ergebnisse für die 30 s stationäre und die 60 s mäanderförmige Plasmabehandlung über den Verlauf der ersten bis zur sechsten Behandlung im Vergleich zum Ausgangszustand zusammenfassend dargestellt.





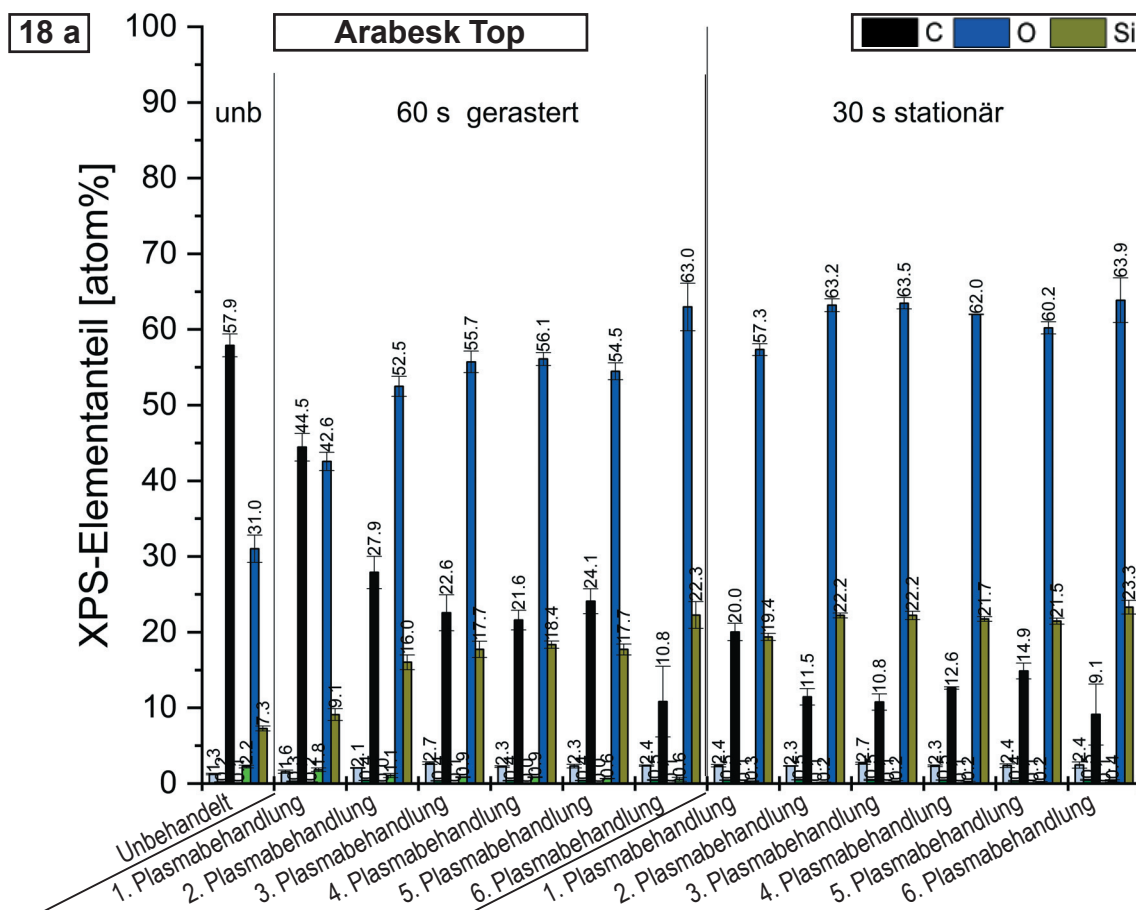
**Abbildung 17:** Elementarspektrum für das dentale Komposit Arabesk Flow im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung im Vergleich zum Ausgangszustand:

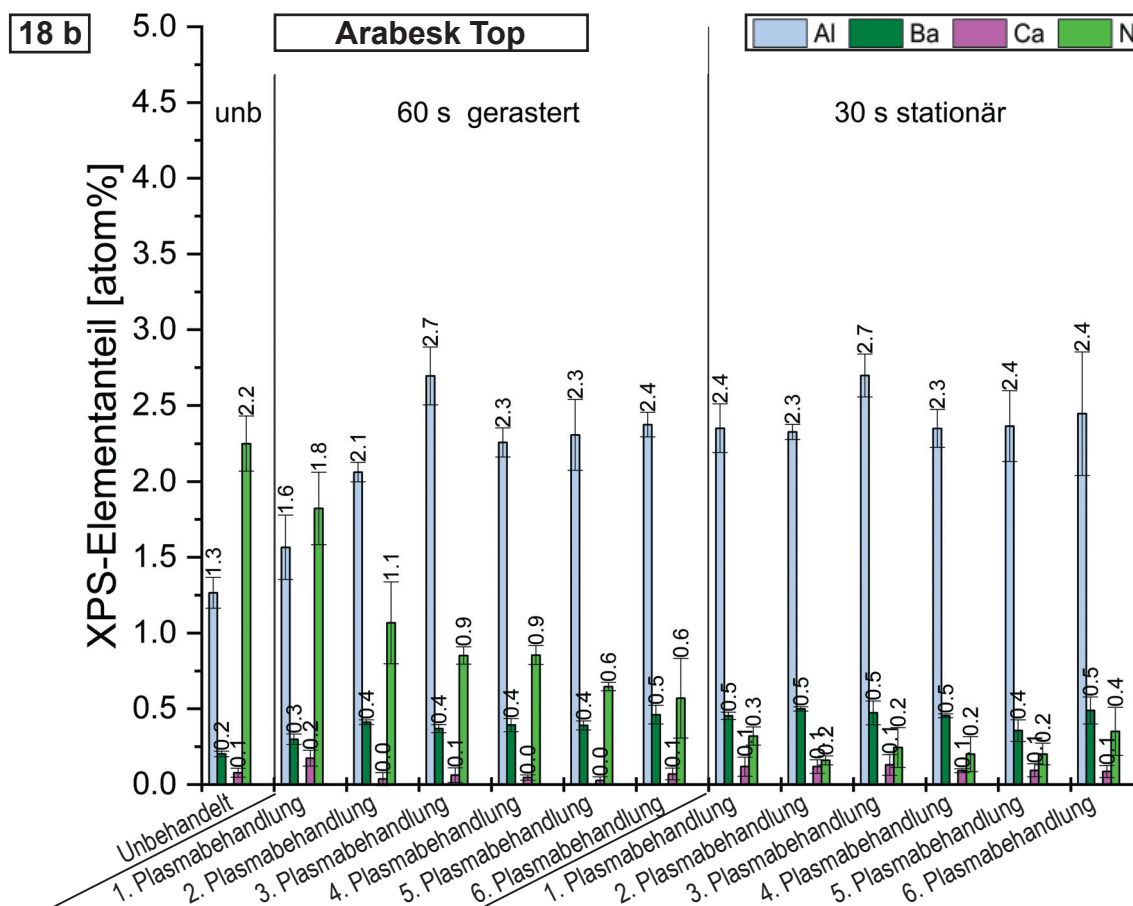
- a:** Spektrum für die Beurteilung der Veränderung der prozentualen Anteile der Elemente C, O und Si auf der Arabesk Flow Probenoberfläche nach den 30 s stationären und den 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlungen
- b:** Ausschnitt des Spektrums mit Darstellung der prozentualen Veränderungen der Elemente Al, Ba und N auf der Arabesk Flow Probenoberfläche nach den 30 s stationären und den 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlungen



Der atomare Anteil des Kohlenstoffs betrug bei der unbehandelten Arabesk Flow Probe 58,6 %, sank nach einer einmaligen 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung auf 47,3 % und nach einer einmaligen 30 s stationären Plasmabehandlung auf 20,2 % ab. Der Sauerstoffanteil der Arabesk Flow Probe stieg von 31,6 % im unbehandelten Zustand auf 41,4 % nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung und auf 57,2 % nach der 30 s stationären Behandlung. Ein Anstieg von Si, Al und Ba war nach einer einmaligen Behandlung unabhängig von der Behandlungsvariante auf der Arabesk Flow Oberfläche zu beobachten. Im Vergleich zum unbehandelten Zustand zeichnete sich ein stärkerer Abfall des prozentualen Stickstoffanteils nach der einmaligen 30 s stationären Behandlung ab (Abbildung 17).

Der prozentuale Kohlenstoffanteil der Arabesk Top Proben fiel von 57,9 % im unbehandelten Zustand auf 44,5 % nach einer einmaligen 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung und auf 20,0 % nach einer einmaligen 30 s stationären Behandlung. Auf den Arabesk Top (Abbildung 18) Probenoberflächen war ein Zuwachs des Sauerstoffgehaltes





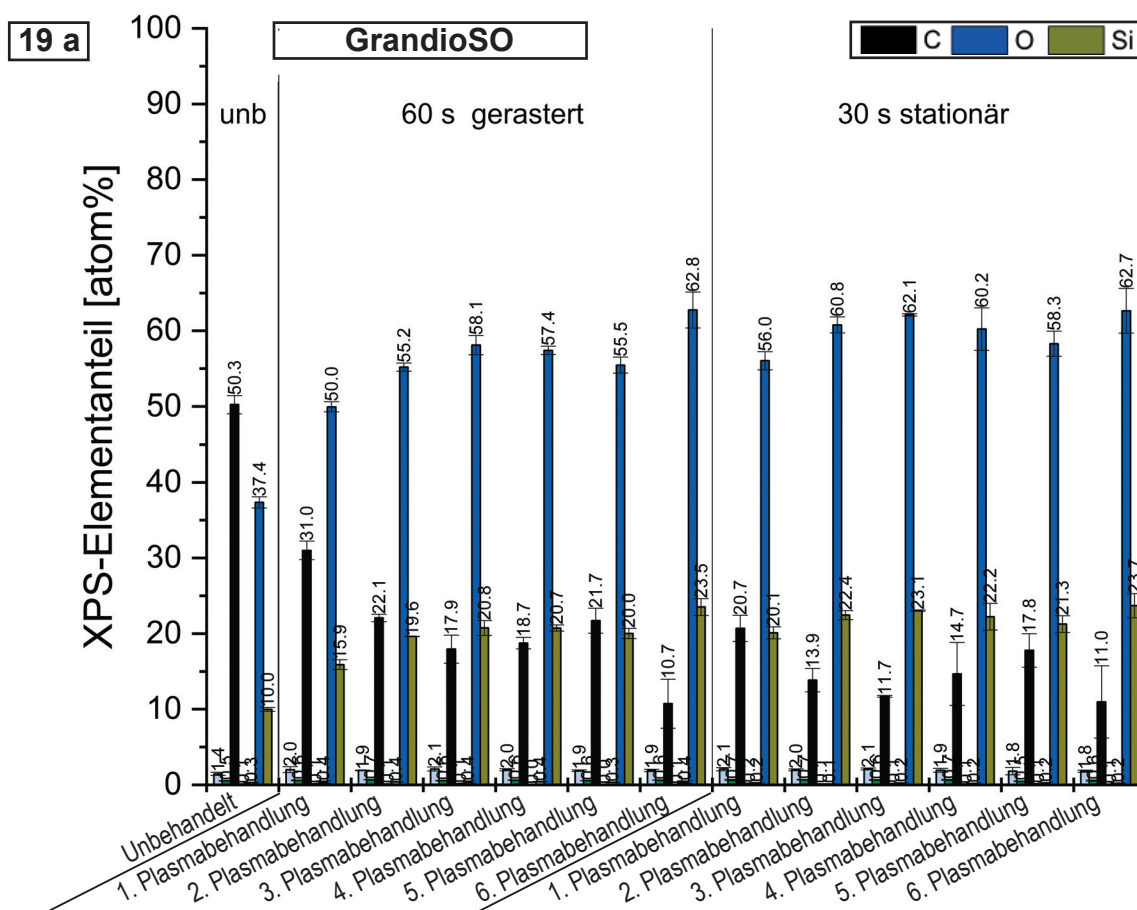
**Abbildung 18:** Elementarspektrum für das dentale Komposit Arabesk Top im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung im Vergleich zum Ausgangszustand:

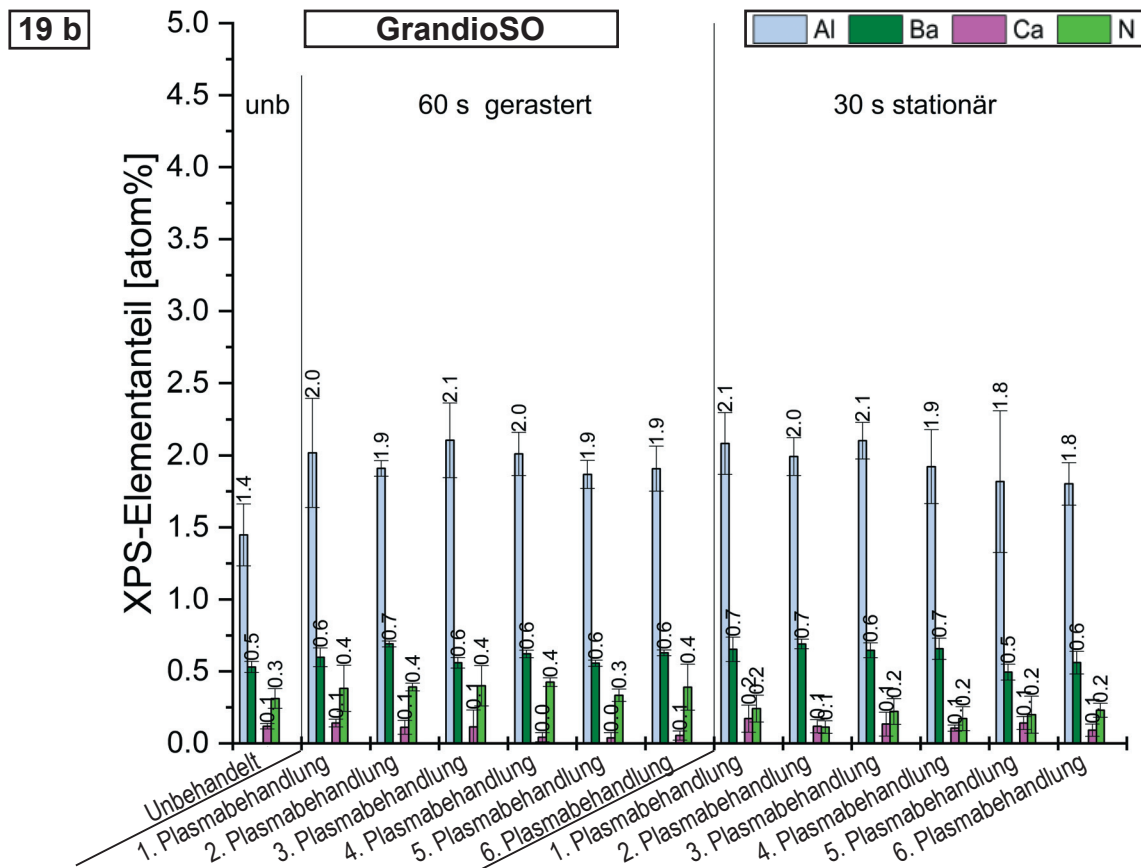
- a: Spektrum für die Beurteilung der Veränderung der prozentualen Anteile der Elemente C, O und Si auf der Arabesk Top Probenoberfläche nach den 30 s stationären und den 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlungen
- b: Ausschnitt des Spektrums mit Darstellung der prozentualen Veränderungen der Elemente Al, Ba und N auf der Arabesk Top Probenoberfläche nach den 30 s stationären und den 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlungen

von 31,0 % im unbehandelten Zustand auf 42,6 % nach dem 60 s mäanderförmigen Abrastern und auf 57,3 % nach der 30 s stationären Plasmabehandlung zu beobachten. Wie bei den Arabesk Flow Proben war auch bei den Arabesk Top Proben ein Anstieg der atomaren Anteile von Al, Ba und Si zu messen. Der Stickstoffgehalt fiel nach der erfolgten Plasmabehandlung ab. Der Abfall stellte sich wie bei Arabesk Flow nach der 30 s stationären Behandlung ausgeprägter dar. Im zeitlichen Verlauf zwischen der ersten und der sechsten Plasmabehandlung verhielten sich die Komposite Arabesk Flow und Arabesk Top ähnlich. Nach einer einmaligen 30 s stationären Plasmabehandlung sanken/stiegen die Werte im Vergleich zu den Werten der unbehandelten Proben direkt auf einen höheren/niedrigeren Wert und verblieben im Verlauf der folgenden Plasmabe-

handlungen in diesem Bereich annähernd konstant. Der Effekt der 30 s stationären Plasmabehandlung war somit bereits nach einer Anwendung gegeben. Nach einer 60 s mäanderförmigen Behandlungsvariante konnte ein Verlauf der Werte in Abhängigkeit von der Häufigkeit der Behandlungen beobachtet werden. So stiegen die prozentualen Anteile von O, Si, Al und Ba im Verlauf mit der Häufigkeit der Plasmabehandlungen für die Arabesk Komposite (Abbildung 17 und 18) an. Der Kohlenstoffanteil sank bei diesen Kompositen mit der Häufigkeit der Behandlungen.

Die elementaren Anteile des Komposits GrandioSO (Abbildung 19) unterschieden sich nach der 60 s mäanderförmigen Behandlung deutlich von den beiden Arabesk Kompositen. Die GrandioSO Proben enthielten im unbehandelten Zustand mit 50,3 % weniger Kohlenstoff als die beiden anderen Komposite. Bereits nach der einmaligen 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung sank der Kohlenstoffanteil auf 31,0 %. Nach der stationären 30 s Plasmabehandlung fiel der Kohlenstoffanteil auf 20,7 %. Der prozentuale Sauerstoffanteil der GrandioSO Proben war im unbehandelten Zustand mit





**Abbildung 19:** Elementarspektrum für das dentale Komposit GrandioSO im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung im Vergleich zum Ausgangszustand:

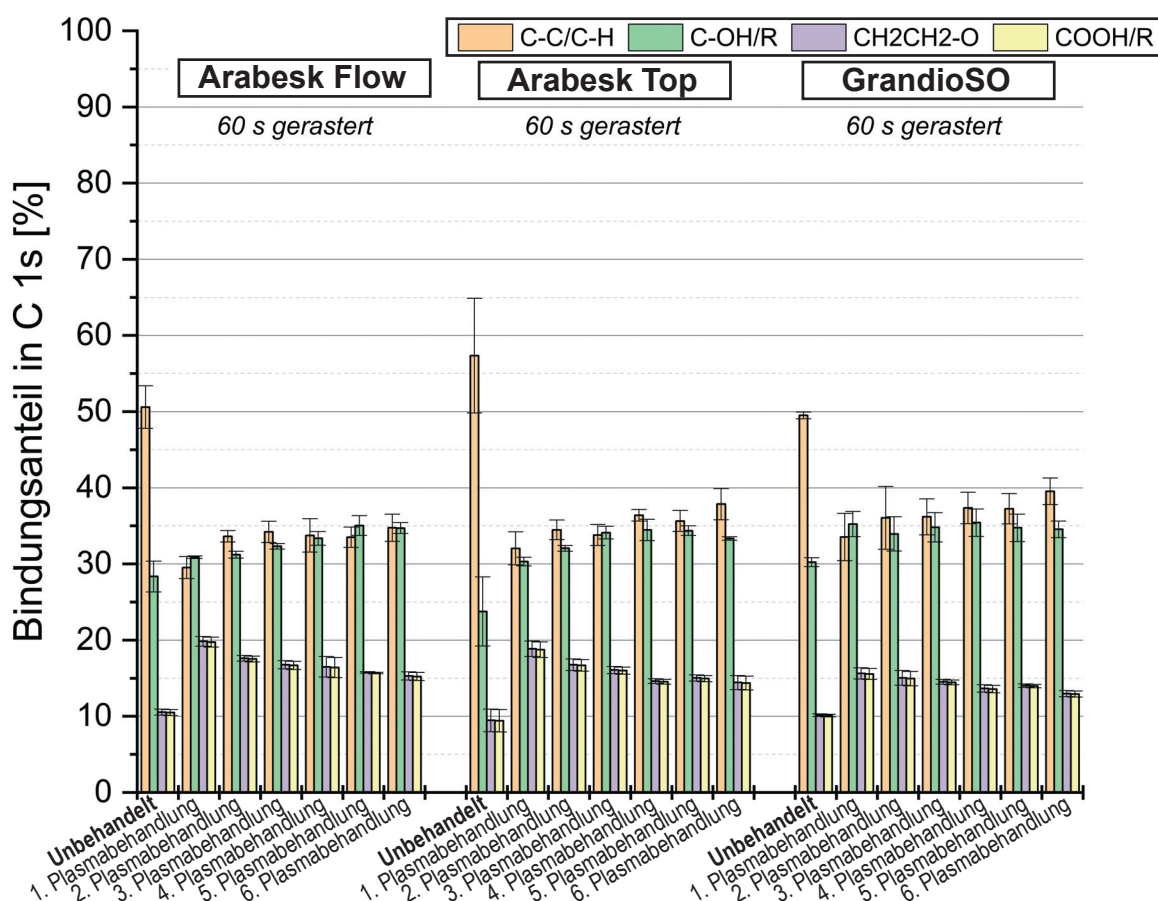
- a:** Spektrum für die Beurteilung der Veränderung der prozentualen Anteile der Elemente C, O und Si auf der GrandioSO Probenoberfläche nach den 30 s stationären und den 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlungen
- b:** Ausschnitt des Spektrums mit Darstellung der prozentualen Veränderungen der Elemente Al, Ba und N auf der GrandioSO Probenoberfläche nach den 30 s stationären und den 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlungen

37,4 % höher als der, der Arabesk Proben und stieg nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung bereits auf 50,0 % und nach der 30 s stationären Behandlung auf 56,0 %. Auch die Si-, Al- und Ba-Anteile der GrandioSO Proben lagen bereits im Vergleich zu den Arabesk Proben im unbehandelten Zustand erhöht vor und stiegen nach der einmaligen 60 s mäanderförmigen Behandlung stärker als bei den anderen beiden Kompositen. Der Stickstoffgehalt zeigte sich mit 0,3 % in den unbehandelten GrandioSO Proben und 0,4 % nach der 60 s mäanderförmigen Behandlung deutlich niedriger als in den Arabesk Kompositen. Im Verlauf der atomaren Oberflächenveränderung der GrandioSO (Abbildung 19) Proben konnte zwischen der ersten und der sechsten Plasmabehandlung zwischen den beiden Behandlungsvarianten kein großer Unterschied erkannt werden. Die 30 s stationäre und die 60 s mäanderförmige Plasmabehandlung zeigten

**Tabelle 3:** Werte des Elementarspektrums (in Atom %) der drei Komposite für die 30 s stationäre und die 60 s mäanderförmige Plasmabehandlung über den Verlauf der ersten bis zur sechsten Behandlung im Vergleich zum Ausgangszustand (Mittelwert ± Standardabweichung)

	Al	Ba	C	Ca	N	O	Si	Sr
Arabesk Flow, unbehandelt	AE16_1	0,17 ± 0,02	58,63 ± 0,76	0,06 ± 0,02	1,77 ± 0,10	31,60 ± 0,41	6,64 ± 0,22	
Arabesk Flow, 60 s, 1. Tag, 1x behandelt	AE16_2_5_1x	0,26 ± 0,04	47,32 ± 0,94	0,12 ± 0,03	1,63 ± 0,12	41,40 ± 0,66	8,05 ± 0,42	
Arabesk Flow, 60 s, 3. Tag, 2x behandelt	AE16_2_5_2x	0,29 ± 0,06	35,39 ± 1,16	0,11 ± 0,07	1,39 ± 0,18	48,18 ± 0,84	12,92 ± 0,58	
Arabesk Flow, 60 s, 5. Tag, 3x behandelt	AE16_2_5_3x	0,33 ± 0,03	27,54 ± 2,08	0,05 ± 0,01	1,19 ± 0,30	52,61 ± 1,55	16,05 ± 1,06	
Arabesk Flow, 60 s, 15. Tag, 4x behandelt	AE16_2_5_4x	0,37 ± 0,05	27,35 ± 4,63	0,03 ± 0,04	0,93 ± 0,19	52,98 ± 2,65	16,10 ± 1,92	
Arabesk Flow, 60 s, 17. Tag, 5x behandelt	AE16_2_5_5x	0,32 ± 0,03	31,79 ± 2,96	0,06 ± 0,05	0,77 ± 0,05	49,97 ± 1,69	14,90 ± 1,20	0,35 ± 0,01
Arabesk Flow, 60 s, 19. Tag, 6x behandelt	AE16_2_5_6x	0,43 ± 0,04	11,48 ± 5,47	0,03 ± 0,03	0,69 ± 0,30	62,68 ± 3,61	22,00 ± 1,98	0,42 ± 0,08
Arabesk Flow, 30 s, 1. Tag, 1x behandelt	AE19_2_3_1x	0,44 ± 0,02	20,24 ± 0,48	0,09 ± 0,04	0,23 ± 0,07	57,21 ± 0,25	19,51 ± 0,28	
Arabesk Flow, 30 s, 3. Tag, 2x behandelt	AE19_2_3_2x	0,45 ± 0,05	14,73 ± 2,45	0,08 ± 0,04	0,35 ± 0,17	60,75 ± 1,72	21,15 ± 1,14	
Arabesk Flow, 30 s, 5. Tag, 3x behandelt	AE19_2_3_3x	0,45 ± 0,07	10,11 ± 2,57	0,11 ± 0,03	0,30 ± 0,02	63,97 ± 1,72	22,44 ± 1,08	
Arabesk Flow, 30 s, 15. Tag, 4x behandelt	AE19_2_3_4x	0,48 ± 0,08	13,16 ± 1,70	0,07 ± 0,03	0,31 ± 0,04	61,68 ± 1,09	21,50 ± 0,85	
Arabesk Flow, 30 s, 17. Tag, 5x behandelt	AE19_2_3_5x	0,46 ± 0,15	17,04 ± 1,53	0,11 ± 0,09	0,22 ± 0,13	59,01 ± 1,08	20,19 ± 0,95	0,52 ± 0,20
Arabesk Flow, 30 s, 19. Tag, 6x behandelt	AE19_2_3_6x	0,45 ± 0,03	10,30 ± 4,67	0,05 ± 0,03	0,40 ± 0,29	63,59 ± 3,05	22,48 ± 1,89	0,49 ± 0,08
Arabesk Top, unbehandelt	AE17_1	0,20 ± 0,02	57,90 ± 1,51	0,08 ± 0,03	2,25 ± 0,18	31,02 ± 1,82	7,28 ± 0,32	
Arabesk Top, 60 s, 1. Tag, 1x behandelt	AE17_2_5_1x	0,30 ± 0,03	44,45 ± 1,82	0,17 ± 0,05	1,82 ± 0,24	42,57 ± 1,20	9,11 ± 0,78	
Arabesk Top, 60 s, 3. Tag, 2x behandelt	AE17_2_5_2x	0,41 ± 0,01	27,91 ± 2,13	0,04 ± 0,04	1,07 ± 0,27	52,49 ± 1,34	16,02 ± 0,97	
Arabesk Top, 60 s, 5. Tag, 3x behandelt	AE17_2_5_3x	0,37 ± 0,03	22,57 ± 2,37	0,06 ± 0,05	0,85 ± 0,06	55,73 ± 1,42	17,73 ± 1,07	
Arabesk Top, 60 s, 15. Tag, 4x behandelt	AE17_2_5_4x	0,39 ± 0,04	21,61 ± 1,30	0,05 ± 0,02	0,85 ± 0,06	56,10 ± 0,87	18,35 ± 0,47	
Arabesk Top, 60 s, 17. Tag, 5x behandelt	AE17_2_5_5x	0,39 ± 0,03	24,09 ± 1,63	0,03 ± 0,02	0,65 ± 0,03	54,48 ± 1,11	17,72 ± 0,72	0,34 ± 0,03
Arabesk Top, 60 s, 19. Tag, 6x behandelt	AE17_2_5_6x	0,46 ± 0,06	10,82 ± 4,66	0,07 ± 0,04	0,57 ± 0,26	62,98 ± 3,14	22,26 ± 1,77	0,46 ± 0,06
Arabesk Top, 30 s, 1. Tag, 1x behandelt	AE20_2_3_1x	0,45 ± 0,02	20,03 ± 1,14	0,12 ± 0,06	0,32 ± 0,06	57,35 ± 0,77	19,38 ± 0,46	
Arabesk Top, 30 s, 3. Tag, 2x behandelt	AE20_2_3_2x	0,50 ± 0,01	11,47 ± 1,10	0,12 ± 0,04	0,16 ± 0,03	63,21 ± 0,85	22,22 ± 0,32	
Arabesk Top, 30 s, 5. Tag, 3x behandelt	AE20_2_3_3x	0,47 ± 0,08	10,77 ± 1,08	0,13 ± 0,07	0,24 ± 0,13	63,47 ± 0,75	22,22 ± 0,56	
Arabesk Top, 30 s, 15. Tag, 4x behandelt	AE20_2_3_4x	0,45 ± 0,01	12,63 ± 0,16	0,09 ± 0,01	0,20 ± 0,12	62,00 ± 0,04	21,75 ± 0,30	
Arabesk Top, 30 s, 17. Tag, 5x behandelt	AE20_2_3_5x	0,36 ± 0,07	14,88 ± 1,05	0,09 ± 0,04	0,20 ± 0,07	60,22 ± 0,81	21,46 ± 0,40	0,43 ± 0,03
Arabesk Top, 30 s, 19. Tag, 6x behandelt	AE20_2_3_6x	0,49 ± 0,09	9,13 ± 4,03	0,09 ± 0,04	0,35 ± 0,16	63,86 ± 2,95	23,31 ± 0,91	0,32 ± 0,28
GrandioSo, 60 s, unbehandelt	AE18_1	0,53 ± 0,04	50,26 ± 1,19	0,12 ± 0,02	0,31 ± 0,07	37,36 ± 0,73	9,98 ± 0,26	
GrandioSo, 60 s, 1. Tag, 1x behandelt	AE18_2_5_1x	0,60 ± 0,07	31,00 ± 1,23	0,14 ± 0,03	0,38 ± 0,16	49,95 ± 0,67	15,90 ± 0,64	
GrandioSo, 60 s, 3. Tag, 2x behandelt	AE18_1_5_2x	0,69 ± 0,02	22,07 ± 0,50	0,11 ± 0,05	0,39 ± 0,03	55,21 ± 0,53	19,62 ± 0,03	
GrandioSo, 60 s, 5. Tag, 3x behandelt	AE18_1_5_3x	0,56 ± 0,04	17,94 ± 1,85	0,11 ± 0,12	0,40 ± 0,14	58,13 ± 1,27	20,75 ± 0,97	
GrandioSo, 60 s, 15. Tag, 4x behandelt	AE18_1_5_4x	0,62 ± 0,03	18,75 ± 0,77	0,04 ± 0,03	0,43 ± 0,03	57,42 ± 0,55	20,73 ± 0,41	
GrandioSo, 60 s, 17. Tag, 5x behandelt	AE18_1_5_5x	0,56 ± 0,02	21,71 ± 1,66	0,04 ± 0,04	0,33 ± 0,04	55,47 ± 1,06	20,02 ± 0,68	0,00 ± 0,00
GrandioSo, 60 s, 19. Tag, 6x behandelt	AE18_2_5_6x	0,63 ± 0,02	10,74 ± 3,24	0,05 ± 0,03	0,39 ± 0,16	62,76 ± 2,37	23,52 ± 1,12	0,00 ± 0,00
GrandioSo, 30 s, 1. Tag, 1x behandelt	AE21_2_3_1x	0,65 ± 0,08	20,70 ± 1,71	0,17 ± 0,09	0,24 ± 0,09	56,05 ± 1,20	20,11 ± 0,80	
GrandioSo, 30 s, 3. Tag, 2x behandelt	AE21_1_3_2x	0,69 ± 0,03	13,85 ± 1,55	0,12 ± 0,05	0,11 ± 0,04	60,79 ± 1,06	22,45 ± 0,59	
GrandioSo, 30 s, 5. Tag, 3x behandelt	AE21_1_3_3x	0,65 ± 0,05	11,72 ± 0,11	0,13 ± 0,08	0,22 ± 0,09	62,12 ± 0,15	23,06 ± 0,08	
GrandioSo, 30 s, 15. Tag, 4x behandelt	AE21_1_3_4x	0,66 ± 0,07	14,68 ± 4,16	0,11 ± 0,02	0,17 ± 0,08	60,23 ± 2,81	22,23 ± 1,77	
GrandioSo, 30 s, 17. Tag, 5x behandelt	AE21_1_3_5x	0,49 ± 0,05	17,78 ± 2,22	0,14 ± 0,05	0,20 ± 0,13	58,29 ± 1,66	21,27 ± 1,10	0,00 ± 0,00
GrandioSo, 30 s, 19. Tag, 6x behandelt	AE21_2_3_6x	0,56 ± 0,08	10,97 ± 4,77	0,09 ± 0,04	0,23 ± 0,05	62,65 ± 2,96	23,69 ± 1,60	0,00 ± 0,00

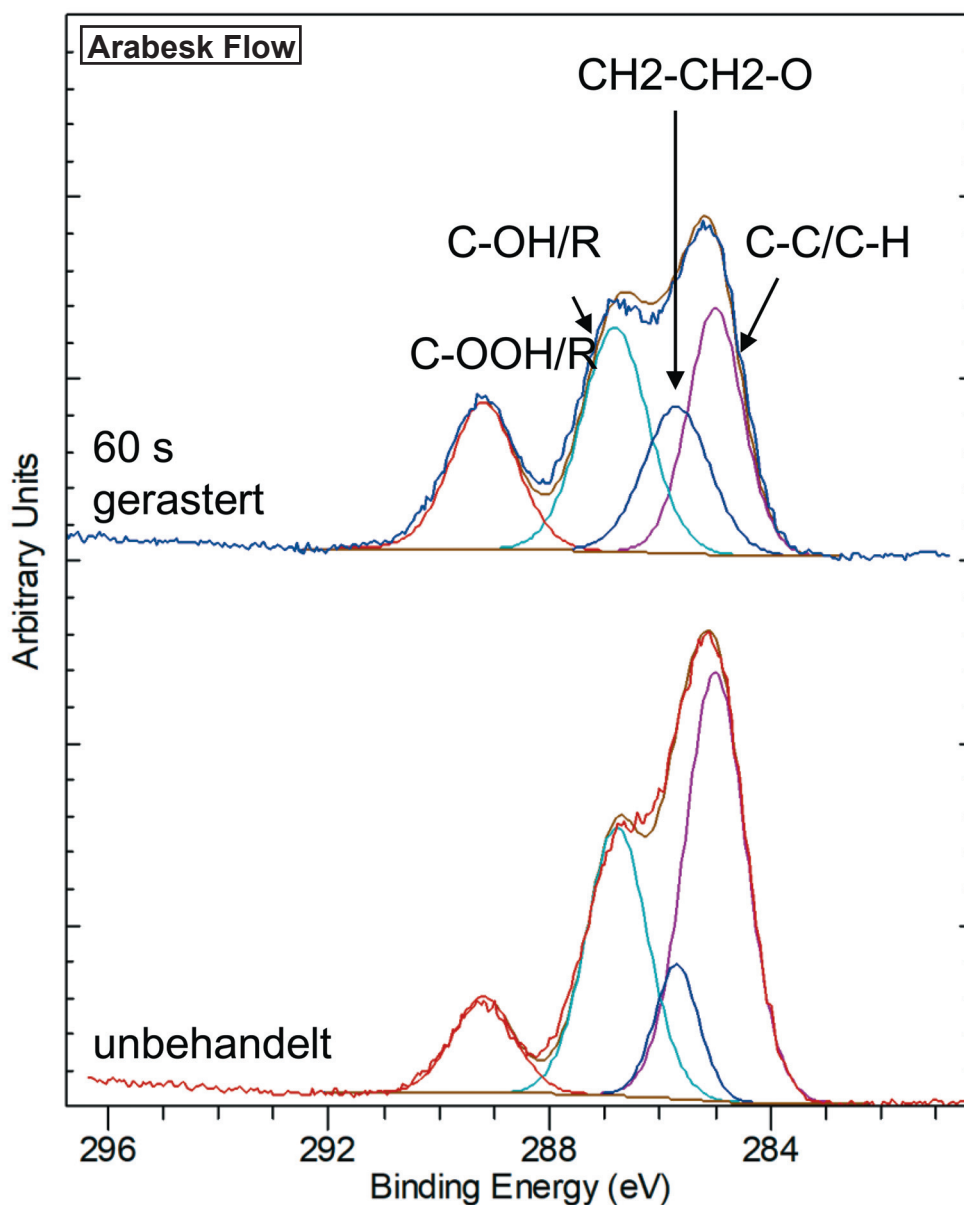
hier einen ähnlichen Verlauf. Der Anteil des atomaren Sauerstoffs stieg bei beiden Behandlungsvarianten mit der Häufigkeit der Behandlungen an. Auch der Kohlenstoffgehalt fiel hier bei beiden Varianten bereits nach der ersten Plasmabehandlung am stärksten ab und sank im Verlauf der weiteren Behandlungen stetig weiter. Auch ein Anstieg des Si-Anteils war von der ersten bis zur sechsten Behandlung zu erkennen. Der Bariumgehalt stieg für beide Behandlungsschemata direkt nach der ersten Behandlung im Vergleich zum Ausgangswert und verhielt sich im weiteren Verlauf der Behandlungen annähernd konstant. Die prozentualen Stickstoffanteile der GrandioSO Proben verhielten sich über die Häufigkeit der Behandlungen annähernd konstant für beide Behandlungszeiten, wobei die Werte nach einer 30 s stationären Behandlung auf einem geringeren Niveau zu finden waren. Nach keiner Plasmabehandlung konnten zusätzliche Elemente auf der Oberfläche detektiert werden, somit fand keine Integration anderer Elemente in die Oberfläche der Komposite statt.



**Abbildung 20:** Diagramm zu dem hochaufgelösten C1-Spektrum der drei Komposite. Vergleichende Darstellung von den Veränderungen der Bindungsanteile auf den Probenoberflächen (Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichung in %) der drei dentalen Komposite zwischen dem Ausgangszustand und den Werten der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung im zeitlichen Verlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung



Ergänzend zum Übersichtsspektrum und dem Elementarspektrum wurde ein hochaufgelöstes C1 Spektrum dargestellt (Abbildung 20). In Tabelle 4 wurden die ermittelten Anteile der Bindungen auf der Kompositoberfläche (in Atom %) nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Behandlung für alle drei dentalen Komposite im Vergleich zum unbehandelten Zustand aufgeführt.



**Abbildung 21:** Die Peak Fitting Methode des hochaufgelösten C1-Spektrums. Darstellung der Veränderung der chemischen Bindungen auf der Probenoberfläche am Beispiel von Arabesk Flow im Vergleich vor und nach einer 60 s mäanderförmig gerasterten Plasmabehandlung

Die Peakform des C1 Peaks der GrandioSO und Arabesk Proben war identisch, somit waren auch die vorliegenden Bindungen in den Kompositoberflächen gleich (Abbildung 21). Die unbehandelten Proben enthielten typischerweise an der Probenoberfläche

**Tabelle 4:** Durch XPS Peak Fitting ermittelte Verteilung der Bindungen auf der Kompositoberfläche (in Atom %) im Ausgangszustand und nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Behandlung für alle drei dentalen Komposite (Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung)

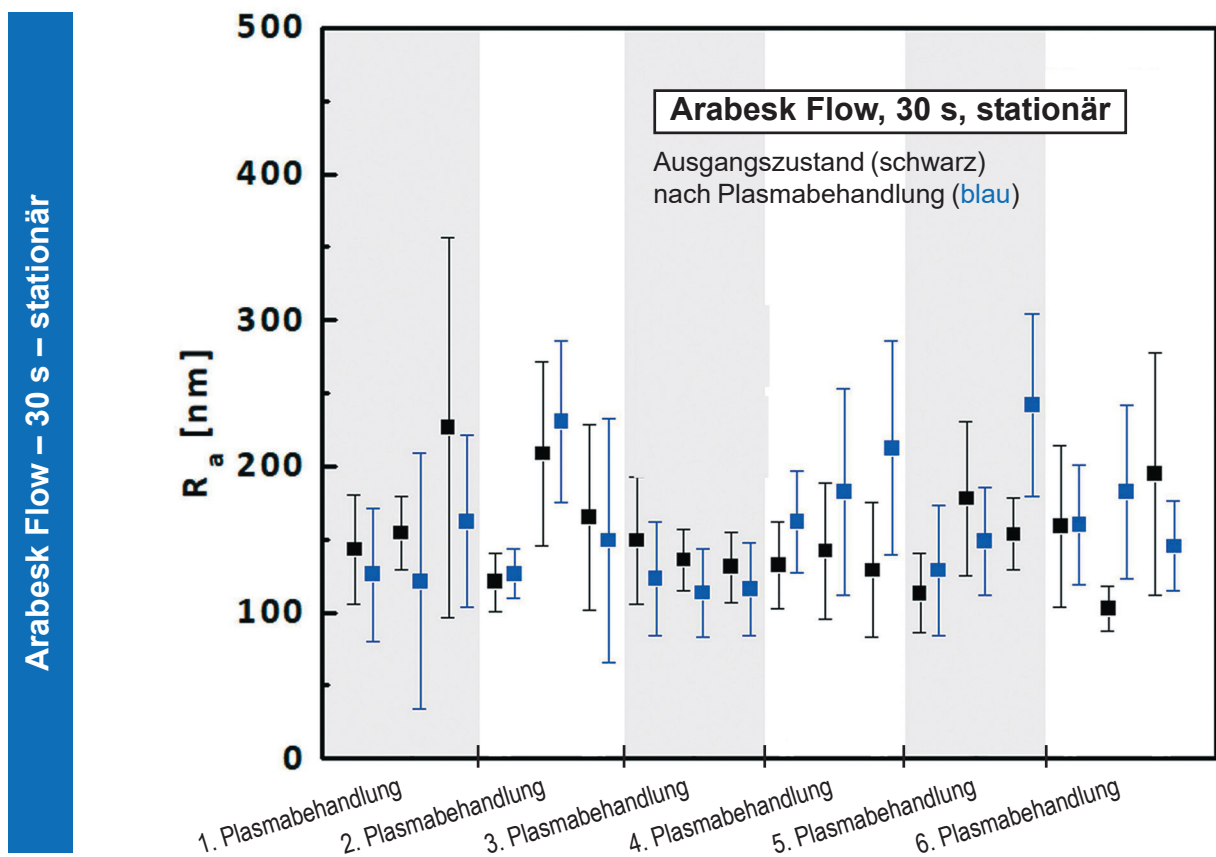
			C-C/H	C-OH/R	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O	COOH/R
60 s, gerastert						
<b>Arabesk Flow,</b>	unbehandelt	AE16_1	50,60 $\pm$ 2,80	28,36 $\pm$ 2,03	10,55 $\pm$ 0,39	10,49 $\pm$ 0,39
Arabesk Flow,	1. Tag, 1x behandelt	AE16_2_5_1x	29,53 $\pm$ 1,44	30,89 $\pm$ 0,17	19,85 $\pm$ 0,64	19,74 $\pm$ 0,64
Arabesk Flow,	3. Tag, 2x behandelt	AE16_2_5_2x	33,63 $\pm$ 0,75	31,23 $\pm$ 0,46	17,62 $\pm$ 0,38	17,52 $\pm$ 0,37
Arabesk Flow,	5. Tag, 3x behandelt	AE16_2_5_3x	34,21 $\pm$ 1,41	32,33 $\pm$ 0,37	16,78 $\pm$ 0,54	16,69 $\pm$ 0,53
Arabesk Flow,	15. Tag, 4x behandelt	AE16_2_5_4x	33,75 $\pm$ 2,19	33,36 $\pm$ 0,90	16,49 $\pm$ 1,34	16,40 $\pm$ 1,34
Arabesk Flow,	17. Tag, 5x behandelt	AE16_2_5_5x	33,51 $\pm$ 1,32	35,04 $\pm$ 1,30	15,77 $\pm$ 0,09	15,68 $\pm$ 0,09
Arabesk Flow,	19. Tag, 6x behandelt	AE16_2_5_6x	34,77 $\pm$ 1,78	34,71 $\pm$ 0,72	15,30 $\pm$ 0,53	15,22 $\pm$ 0,53
<b>Arabesk Top,</b>	unbehandelt	AE17_1	57,35 $\pm$ 7,51	23,77 $\pm$ 4,54	9,47 $\pm$ 1,49	9,41 $\pm$ 1,48
Arabesk Top,	1. Tag, 1x behandelt	AE17_2_5_1x	32,05 $\pm$ 2,16	30,32 $\pm$ 0,56	18,86 $\pm$ 1,02	18,76 $\pm$ 1,02
Arabesk Top,	3. Tag, 2x behandelt	AE17_2_5_2x	34,48 $\pm$ 1,28	32,07 $\pm$ 0,38	16,77 $\pm$ 0,77	16,68 $\pm$ 0,77
Arabesk Top,	5. Tag, 3x behandelt	AE17_2_5_3x	33,81 $\pm$ 1,37	34,11 $\pm$ 0,84	16,08 $\pm$ 0,47	16,00 $\pm$ 0,46
Arabesk Top,	15. Tag, 4x behandelt	AE17_2_5_4x	36,39 $\pm$ 0,76	34,46 $\pm$ 1,39	14,61 $\pm$ 0,32	14,54 $\pm$ 0,32
Arabesk Top,	17. Tag, 5x behandelt	AE17_2_5_5x	35,65 $\pm$ 1,36	34,37 $\pm$ 0,63	15,03 $\pm$ 0,41	14,95 $\pm$ 0,41
Arabesk Top,	19. Tag, 6x behandelt	AE17_2_5_6x	37,86 $\pm$ 2,05	33,34 $\pm$ 0,23	14,44 $\pm$ 0,91	14,36 $\pm$ 0,91
<b>GrandioSO,</b>	unbehandelt	AE18_1	49,51 $\pm$ 0,43	30,24 $\pm$ 0,58	10,15 $\pm$ 0,17	10,10 $\pm$ 0,17
GrandioSO	1. Tag, 1x behandelt	AE18_2_5_1x	33,54 $\pm$ 3,11	35,24 $\pm$ 1,65	15,65 $\pm$ 0,73	15,56 $\pm$ 0,73
GrandioSO,	3. Tag, 2x behandelt	AE18_1_5_2x	36,06 $\pm$ 4,12	33,95 $\pm$ 2,25	15,04 $\pm$ 0,96	14,96 $\pm$ 0,95
GrandioSO,	5. Tag, 3x behandelt	AE18_1_5_3x	36,19 $\pm$ 2,36	34,82 $\pm$ 1,92	14,53 $\pm$ 0,31	14,46 $\pm$ 0,31
GrandioSO,	15. Tag, 4x behandelt	AE18_1_5_4x	37,35 $\pm$ 2,06	35,43 $\pm$ 1,80	13,65 $\pm$ 0,49	13,58 $\pm$ 0,48
GrandioSO,	17. Tag, 5x behandelt	AE18_1_5_5x	37,26 $\pm$ 1,99	34,75 $\pm$ 1,80	14,03 $\pm$ 0,23	13,96 $\pm$ 0,23
GrandioSO,	19. Tag, 6x behandelt	AE18_2_5_6x	39,55 $\pm$ 1,73	34,55 $\pm$ 1,08	12,99 $\pm$ 0,40	12,92 $\pm$ 0,40

hauptsächlich C-C/C-H (Kohlenwasserstoffe) und sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen (Hydroxide, Säuregruppen). Durch die 60 s mäanderförmige Plasmabehandlung verringerte sich der C-C/C-H-Anteil deutlich und es wurden verstärkt sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen in die Oberfläche eingebaut. Aufgrund des ungünstigen Rauschverhältnisses war ein seriöser Peak Fit des hochaufgelösten C1-Spektrums für die 30 s stationäre Plasmabehandlung nicht möglich, deshalb wurden keine Werte der 30 s Behandlung zu dieser Auswertung herangezogen. Im zeitlichen Verlauf (Abbildung 20) stiegen mit der Häufigkeit der Plasmabehandlungen wieder die C-C/C-H-Gruppen und eine Abnahme der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen konnte für alle drei Komposite beobachtet werden. Bei den Arabesk Kompositen war die Abnahme der funktionellen Gruppen etwas stärker ausgeprägt als bei GrandioSO.

### 4.3 Profilometermessung

Für die Profilometermessungen wurden jeweils Diagramme für die dentalen Komposite Arabesk Flow (Abbildung 22 und 23), Arabesk Top (Abbildung 24 und 25) und GrandioSO (Abbildung 26 und 27) dargestellt, die den Zeitverlauf der 30 s stationären Plasmabehandlung von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung nach 180 s und für die mäanderförmige 60 s Plasmabehandlung von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung nach 360 s mit den ermittelten Werten im Ausgangszustand vergleichen. Für jedes Plasmabehandlungszeitfenster wurden jeweils die Ra-Werte für drei Proben vor und nach der Plasmabehandlung in Tabelle 5 gezeigt, die sich aus zehn erfolgten Messungen pro Probe zusammensetzen. Für die drei Ra-Werte der jeweiligen Plasmabehandlung konnten die dazugehörigen Mittelwerte mit Standardabweichung im Folgenden dargestellt werden.

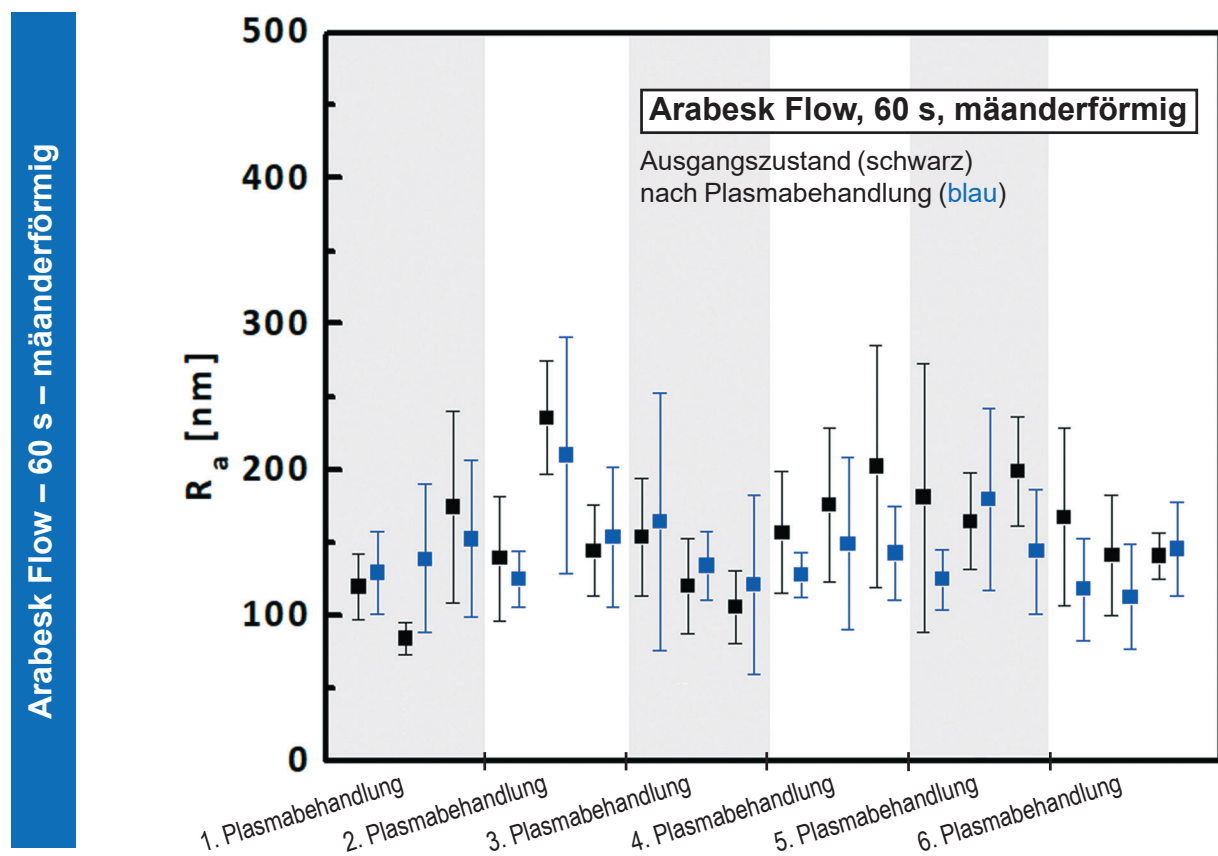
In der Abbildung 22 wurden die Ra-Werte für das Komposit Arabesk Flow im zeitlichen Verlauf zwischen der ersten und der sechsten 30 s stationären Plasmabehandlung im



**Abbildung 22:** Vergleich der mit dem Profilometer ermittelten Ra-Werte im Ausgangszustand und der Werte nach der 30 s stationären Plasmabehandlung im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung nach 180 Sekunden für das dentale Komposit Arabesk Flow (Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung)

Vergleich zu den dazugehörigen Ausgangswerten dargestellt. Das Komposit Arabesk Flow wies vor der einmaligen 30 s stationären Plasmabehandlung einen  $R_a$ -Wert von  $174,67 \pm 36,98$  nm auf. Dieser änderte sich nach der ersten 30 s stationären Plasmabehandlung auf  $136,67 \pm 18,28$  nm. Nach der zweimaligen 30 s stationären Behandlung veränderte sich der  $R_a$ -Wert von  $164,86 \pm 35,8$  nm im Ausgangszustand auf  $168,77 \pm 44,72$  nm. Von  $138,84 \pm 7,73$  nm fiel der  $R_a$ -Wert auf  $130,67 \pm 18,25$  nm nach der dreimaligen 30 s stationären Plasmabehandlung. Die Veränderung des  $R_a$ -Wertes von  $134,42 \pm 5,52$  nm auf einen  $R_a$ -Wert von  $185,69 \pm 20,73$  nm konnte nach der viermaligen 30 s stationären Plasmabehandlung beobachtet werden. Nach der fünfmaligen 30 s stationären Plasmabehandlung veränderte sich der  $R_a$ -Wert von  $148,22 \pm 26,74$  nm auf  $173,12 \pm 49,21$  nm. Nach der sechsmaligen 30 s stationären Plasmabehandlung stieg der  $R_a$ -Wert von  $152,03 \pm 38,07$  auf  $162,63 \pm 15,3$  nm (Tabelle 5).

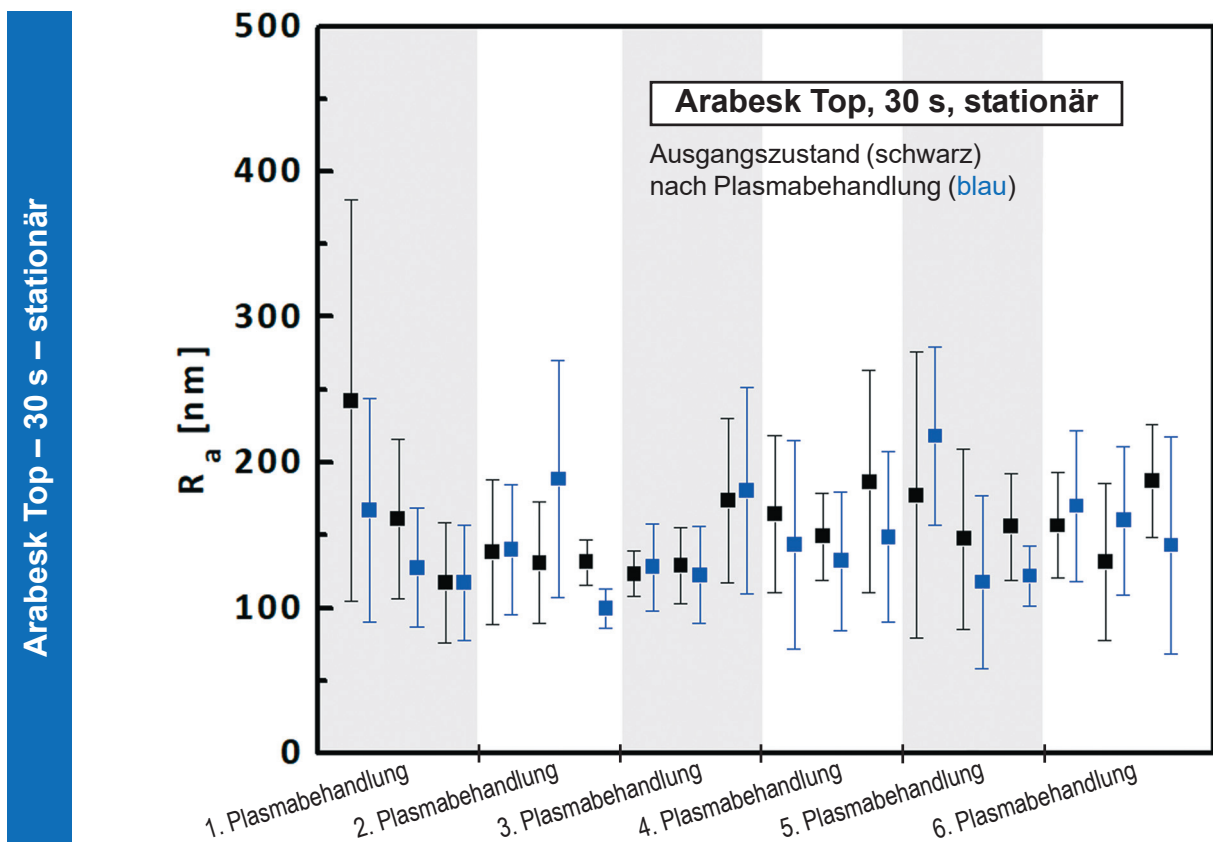
Im Diagramm des dargestellten Zeitverlaufs für die 60 s mäanderförmige Plasmabehandlung der Proben des dentalen Komposits Arabesk Flow (Abbildung 23) veränderte



**Abbildung 23:** Vergleich der mit dem Profilometer ermittelten  $R_a$ -Werte im Ausgangszustand und der Werte nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung nach 360 Sekunden für das dentale Komposit Arabesk Flow (Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung)

sich der Ra-Wert von  $125,95 \pm 37,18$  nm auf  $140,16 \pm 9,48$  nm nach der ersten, von  $170,1 \pm 40,2$  nm auf  $162,95 \pm 35,33$  nm nach der zweiten und von  $126,43 \pm 43$  auf  $139,65 \pm 18,11$  nm nach der dritten 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung. Eine Änderung des Ra-Wertes von  $178,29 \pm 18,61$  nm auf  $139,89 \pm 8,81$  nm war nach der viermaligen 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung zu beobachten. Nach der fünfmaligen 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung zeigte sich eine Veränderung des Ausgangs-Ra-Wertes von  $181,30 \pm 13,79$  nm auf  $149,36 \pm 22,89$  nm. Vor der sechsmaligen 30 s stationären Plasmabehandlung konnte ein Ra-Wert von  $152,03 \pm 38,07$  gemessen werden, der auf einen Wert von  $162,63 \pm 15,3$  nm nach der Plasmabehandlung anstieg (Tabelle 5).

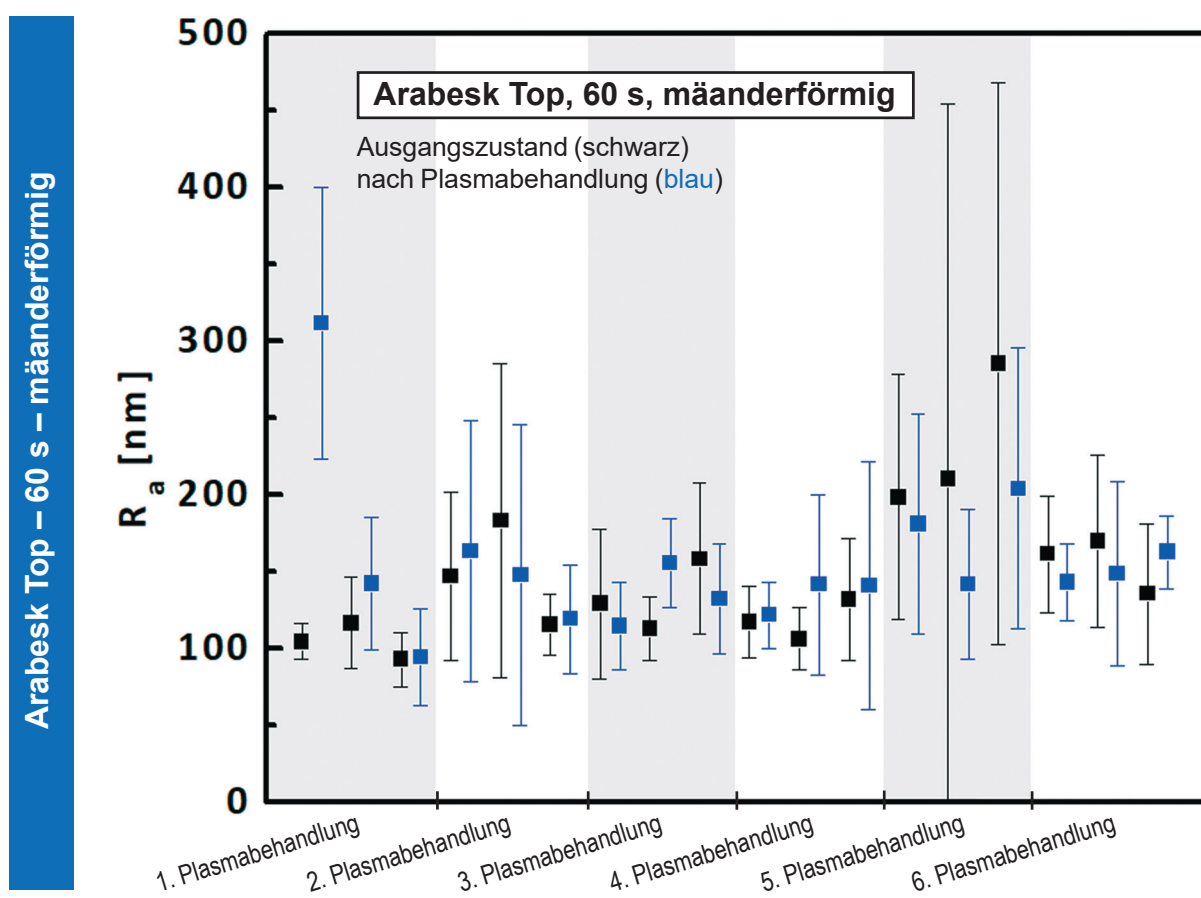
Im Diagramm der 30 s stationären Plasmabehandlung für das Komposit Arabesk Top wurden die Ra-Werte im zeitlichen Verlauf zwischen der ersten und der sechsten 30 s stationären Plasmabehandlung im Vergleich zu den dazugehörigen Ausgangswerten



**Abbildung 24:** Vergleich der mit dem Profilometer ermittelten Ra-Werte im Ausgangszustand und der Werte nach der 30 s stationären Plasmabehandlung im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung nach 180 Sekunden für das dentale Komposit Arabesk Top (Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung)

dargestellt (Abbildung 24). Das Komposit Arabesk Top wies vor der einmaligen 30 s stationären Plasmabehandlung einen Ra-Wert von  $193,66 \pm 35,17$  nm auf. Dieser änderte sich nach der ersten 30 s stationären Plasmabehandlung auf  $137,35 \pm 21,38$  nm. Nach der zweimaligen 30 s stationären Behandlung stieg der Ra-Wert von  $133,8 \pm 3,4$  nm im Ausgangszustand auf  $142,70 \pm 36,43$  nm. Von  $142,29 \pm 22,52$  nm änderte sich der Ra-Wert auf  $143,76 \pm 26,11$  nm nach der dreimaligen 30 s stationären Plasmabehandlung. Der Ra-Wert zeigte eine Änderung von  $166,91 \pm 15,46$  nm auf  $141,57 \pm 6,91$  nm nach der vierten, von  $160,33 \pm 12,60$  nm auf  $152,45 \pm 46,45$  nm nach der fünften und von  $158,53 \pm 22,83$  nm auf  $157,82 \pm 11,09$  nm nach der sechsten 30 s stationären Plasmabehandlung (Tabelle 5).

Im Diagramm des dargestellten Zeitverlaufs für die 60 s mäanderförmige Plasmabehandlung der Proben des dentalen Komposits Arabesk Top (Abbildung 25) veränderte

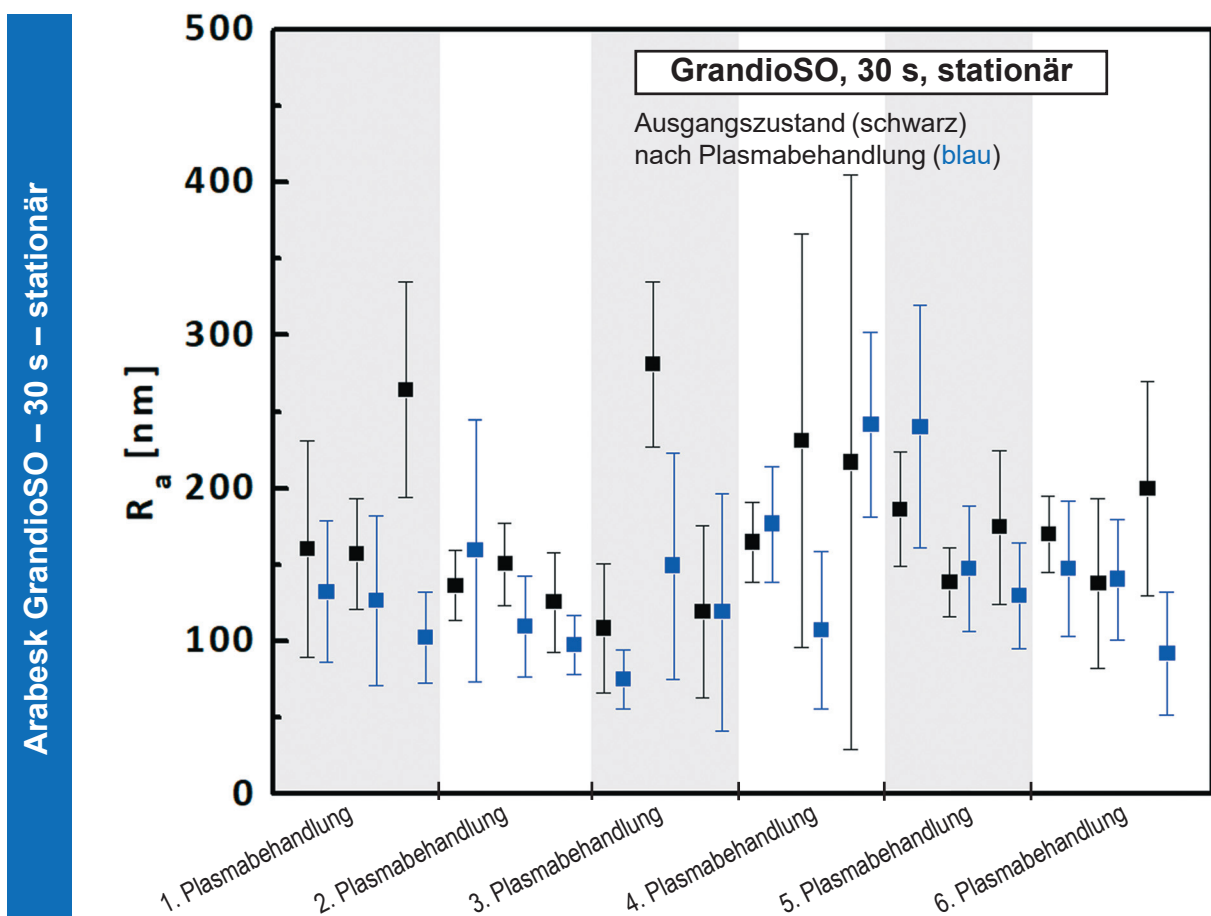


**Abbildung 25:** Vergleich der mit dem Profilometer ermittelten  $R_a$ -Werte im Ausgangszustand und der Werte nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung nach 360 Sekunden für das dentale Komposit Arabesk Top (Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung)



sich der Ra-Wert von  $104,74 \pm 9,69$  nm auf  $182,61 \pm 93,30$  nm nach der ersten, von  $161,81 \pm 15,34$  nm auf  $143,33 \pm 18,37$  nm nach der zweiten und von  $133,45 \pm 18,66$  nm auf  $134,19 \pm 16,76$  nm nach der dritten 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung. Eine Änderung des Ra-Wertes von  $118,47 \pm 10,46$  nm auf  $134,70 \pm 9,23$  nm konnte nach der viermaligen 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung beobachtet werden. Nach der fünfmaligen 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung zeigte sich eine Veränderung des Ra-Wertes im Ausgangszustand von  $231,43 \pm 38,41$  nm auf  $175,55 \pm 25,68$  nm. Vor der sechsmaligen 30 s stationären Plasmabehandlung wurde ein Ra-Wert von  $155,48 \pm 14,58$  ermittelt, der auf einen Wert von  $151,43 \pm 8,35$  nm nach der Plasmabehandlung abfiel (Tabelle 5).

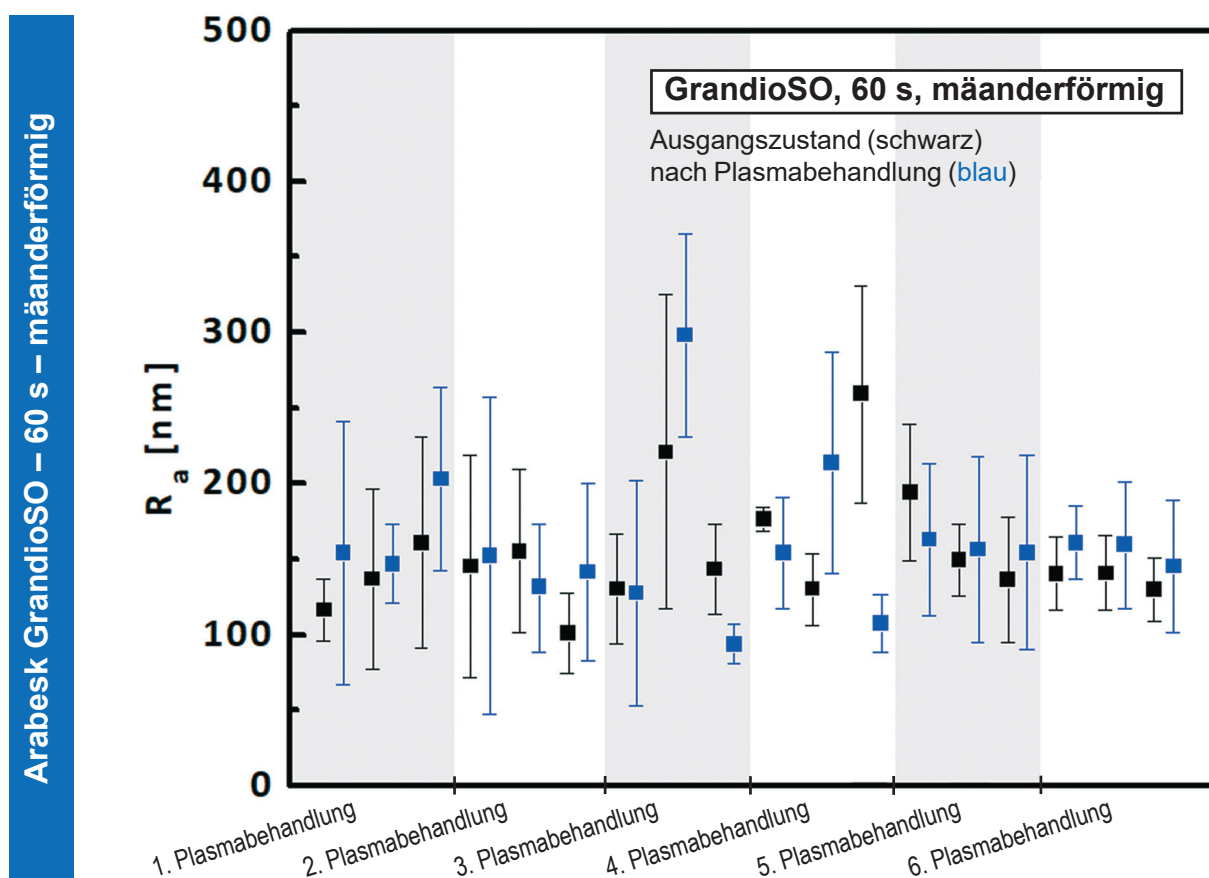
In der Abbildung 26 erfolgte die Darstellung der Ra-Werte für das Komposit GrandioSO im zeitlichen Verlauf zwischen der ersten und der sechsten 30 s stationären Plasmabehandlung im Vergleich zu den dazugehörigen Ausgangswerten. Das Komposit Gran-



**Abbildung 26:** Vergleich der mit dem Profilometer ermittelten Ra-Werte im Ausgangszustand und der Werte nach der 30 s stationären Plasmabehandlung im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung nach 180 Sekunden für das dentale Komposit GrandioSO (Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung)

dioSO zeigte eine Änderung des Ra-Wertes von  $193,71 \pm 49,74$  nm auf  $120,3 \pm 12,89$  nm nach der ersten, von  $137,21 \pm 10,21$  nm auf  $121,91 \pm 26,90$  nm nach der zweiten und von  $169,28 \pm 22,83$  nm auf  $114,14 \pm 30,49$  nm nach der dritten 30 s stationären Plasmabehandlung. Die Veränderung des Ra-Wertes von  $204,11 \pm 28,46$  nm auf einen Ra-Wert von  $174,99 \pm 54,87$  nm konnte nach der viermaligen 30 s stationären Plasmabehandlung beobachtet werden. Nach der fünfmaligen 30 s stationären Plasmabehandlung veränderte sich der Ra-Wert von  $166,42 \pm 20,17$  nm auf  $172,31 \pm 48,45$  nm. Vor der sechsmaligen 30 s stationären Plasmabehandlung wurde ein Ra-Wert von  $168,87 \pm 25,26$  nm gemessen, der auf einen Wert von  $126,41 \pm 24,55$  nm nach der Plasmabehandlung abfiel (Tabelle 5).

Im Diagramm der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung für das Komposit GrandioSO wurden die Ra-Werte im zeitlichen Verlauf zwischen der ersten und der sechsten 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung im Vergleich zu den dazugehörigen Ausgangswerten dargestellt (Abbildung 27). Das Komposit GrandioSO wies vor der



**Abbildung 27:** Vergleich der mit dem Profilometer ermittelten Ra-Werte im Ausgangszustand und der Werte nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung im Zeitverlauf von der ersten bis zur sechsten Plasmabehandlung nach 360 Sekunden für das dentale Komposit GrandioSO (Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung)

**Tabelle 5:** Mit dem Profilometer ermittelte Ra-Werte (Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung; in nm) der drei Komposite Arabesk Flow, Arabesk Top und GrandioSO für die 30 s stationäre und die 60 s mäanderförmige Plasmabehandlung über den Verlauf von der ersten bis zur sechsten Behandlung im Vergleich zum Ausgangszustand mit den zugehörigen p-Werten (\* Die p-Werte wurden mit dem Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Test ermittelt; Werte  $< 0,05$  wurden als signifikant angesehen)

Kunststoff	Plasma-behandlungszeit	Ra vor CAP (in nm; Mittelwert $\pm$ Standardabweichung)	Ra nach CAP (in nm; Mittelwert $\pm$ Standardabweichung)	Signifikanz (p-Wert*)	Mittelwert $\pm$ Standardabweichung vor CAP	Mittelwert $\pm$ Standardabweichung nach CAP	Signifikanz (p-Wert*)
Arabesk Flow	1. Plasma-behandlung, 60 s	119,49 $\pm$ 21,35	129,29 $\pm$ 26,74	0,139	125,95 $\pm$ 37,18	140,16 $\pm$ 9,48	0,069
		83,98 $\pm$ 10,59	138,81 $\pm$ 48,32	0,005			
		174,37 $\pm$ 62,63	152,39 $\pm$ 51,22	0,333			
	2. Plasma-behandlung, 60 s	139,11 $\pm$ 40,57	125,11 $\pm$ 18,18	0,445	170,10 $\pm$ 40,20	162,95 $\pm$ 35,33	0,382
		226,87 $\pm$ 36,46	210,12 $\pm$ 77,15	0,241			
		144,31 $\pm$ 29,64	153,62 $\pm$ 45,55	0,799			
	3. Plasma-behandlung, 60 s	153,51 $\pm$ 38,46	164,16 $\pm$ 83,85	0,959	126,43 $\pm$ 20,01	139,65 $\pm$ 18,11	0,393
		120,03 $\pm$ 30,99	133,84 $\pm$ 22,60	0,386			
		105,76 $\pm$ 23,26	120,95 $\pm$ 58,09	0,646			
	4. Plasma-behandlung, 60 s	156,83 $\pm$ 40,01	128,05 $\pm$ 14,90	0,059	178,29 $\pm$ 18,61	139,89 $\pm$ 8,81	0,008
		175,83 $\pm$ 50,40	149,18 $\pm$ 56,12	0,074			
		202,21 $\pm$ 78,66	142,44 $\pm$ 30,45	0,114			
5. Plasma-behandlung, 60 s	180,68 $\pm$ 87,81	124,44 $\pm$ 19,43	0,013	181,30 $\pm$ 13,79	149,36 $\pm$ 22,89	0,022	
	164,73 $\pm$ 31,63	179,71 $\pm$ 59,11	0,508				
	198,50 $\pm$ 35,57	143,95 $\pm$ 40,40	0,017				
6. Plasma-behandlung, 60 s	167,48 $\pm$ 57,73	117,95 $\pm$ 33,56	0,022	149,77 $\pm$ 12,53	125,39 $\pm$ 14,43	0,017	
	141,24 $\pm$ 38,93	112,64 $\pm$ 34,31	0,059				
	140,59 $\pm$ 14,97	145,57 $\pm$ 30,71	0,721				
GrandioSO	1. Plasma-behandlung, 30 s	143,03 $\pm$ 35,68	125,90 $\pm$ 42,94	0,241	174,67 $\pm$ 36,98	136,44 $\pm$ 18,28	0,010
		154,42 $\pm$ 23,67	121,27 $\pm$ 83,20	0,074			
		226,55 $\pm$ 122,93	162,15 $\pm$ 55,71	0,203			
	2. Plasma-behandlung, 30 s	120,91 $\pm$ 18,94	126,51 $\pm$ 16,18	0,445	164,86 $\pm$ 35,80	168,77 $\pm$ 44,72	0,572
		208,59 $\pm$ 59,59	230,65 $\pm$ 52,68	0,285			
		165,09 $\pm$ 60,14	149,16 $\pm$ 78,87	0,333			
	3. Plasma-behandlung, 30 s	149,39 $\pm$ 41,39	122,85 $\pm$ 36,85	0,139	138,84 $\pm$ 7,73	130,67 $\pm$ 18,25	0,003
		136,01 $\pm$ 20,30	113,29 $\pm$ 28,54	0,017			
		131,11 $\pm$ 22,85	155,88 $\pm$ 29,96	0,203			
	4. Plasma-behandlung, 30 s	132,48 $\pm$ 28,21	162,12 $\pm$ 33,10	0,047	134,42 $\pm$ 5,52	185,69 $\pm$ 20,73	$< 0,001$
		141,94 $\pm$ 43,77	182,38 $\pm$ 67,18	0,028			
		128,83 $\pm$ 43,83	212,57 $\pm$ 69,49	0,028			
5. Plasma-behandlung, 30 s	113,14 $\pm$ 25,58	128,93 $\pm$ 41,97	0,386	148,22 $\pm$ 26,74	173,12 $\pm$ 49,21	0,111	
	177,99 $\pm$ 50,29	148,64 $\pm$ 35,31	0,114				
	153,53 $\pm$ 23,33	241,78 $\pm$ 58,93	0,007				
6. Plasma-behandlung, 30 s	158,93 $\pm$ 52,92	159,97 $\pm$ 39,05	0,878	152,03 $\pm$ 38,07	162,63 $\pm$ 15,30	0,329	
	102,34 $\pm$ 14,61	182,56 $\pm$ 56,15	0,005				
	194,82 $\pm$ 78,89	145,37 $\pm$ 29,42	0,037				

Kunststoff	Plasma- behandlungs- zeit	Ra vor CAP (in nm; Mittelwert ± Standard- abweichung)	Ra nach CAP (in nm; Mittelwert ± Standard- abweichung)	Signi- fikanz (p-Wert*)	Mittelwert ± Standard- abweichung vor CAP	Mittelwert ± Standard- abweichung nach CAP	Signi- fikanz (p-Wert*)
Arabesk Top	1. Plasma- behandlung, 60 s	104,54 ± 11,01	311,63 ± 83,93	0,005	104,74 ± 9,69	182,61 ± 93,30	0,001
		116,71 ± 28,02	142,04 ± 40,66	0,285			
		92,98 ± 16,73	94,15 ± 29,58	0,878			
	2. Plasma- behandlung, 60 s	147,01 ± 52,11	163,33 ± 80,83	0,878	161,81 ± 15,34	143,33 ± 18,37	0,666
		182,94 ± 96,78	147,70 ± 92,90	0,508			
		115,48 ± 18,55	118,97 ± 33,67	0,721			
	3. Plasma- behandlung, 60 s	129,15 ± 15,00	114,58 ± 26,73	0,333	133,45 ± 18,66	134,19 ± 16,76	0,711
		113,06 ± 19,65	155,52 ± 27,59	0,007			
		158,15 ± 46,50	132,47 ± 33,85	0,139			
	4. Plasma- behandlung, 60 s	117,25 ± 22,36	121,66 ± 20,29	0,444	118,47 ± 10,46	134,70 ± 9,23	0,125
		106,31 ± 19,42	141,59 ± 55,30	0,093			
		131,84 ± 37,88	140,85 ± 76,29	0,959			
5. Plasma- behandlung, 60 s	198,65 ± 75,38	181,09 ± 67,63	0,799	231,43 ± 38,41	175,55 ± 25,68	0,504	
	210,30 ± 231,33	141,70 ± 46,39	0,445				
	285,33 ± 173,43	203,87 ± 86,78	0,386				
6. Plasma- behandlung, 60 s	161,37 ± 35,88	142,98 ± 23,61	0,185	155,48 ± 14,58	151,43 ± 8,35	0,967	
	169,64 ± 52,95	148,51 ± 56,74	0,508				
	135,42 ± 43,20	162,79 ± 22,25	0,074				
	1. Plasma- behandlung, 60 s	242,55 ± 131,22	166,98 ± 72,58	0,047	193,66 ± 35,17	137,35 ± 21,38	0,026
		161,31 ± 52,26	127,74 ± 39,06	0,139			
		117,11 ± 39,39	117,34 ± 38,01	0,878			
	2. Plasma- behandlung, 30 s	138,60 ± 47,27	140,05 ± 42,61	0,878	133,80 ± 3,40	142,70 ± 36,43	0,758
		131,21 ± 39,43	188,58 ± 77,13	0,093			
		131,58 ± 15,16	99,47 ± 12,99	0,007			
	3. Plasma- behandlung, 30 s	123,42 ± 14,96	128,00 ± 28,36	0,959	142,29 ± 22,52	143,76 ± 26,11	0,910
		129,50 ± 24,87	122,72 ± 31,60	0,959			
		173,94 ± 53,32	180,55 ± 67,23	0,878			
	4. Plasma- behandlung, 30 s	164,73 ± 51,30	143,41 ± 67,80	0,386	166,91 ± 15,46	141,57 ± 6,91	0,046
		149,15 ± 28,67	132,34 ± 45,25	0,203			
		186,84 ± 72,28	148,95 ± 56,13	0,203			
5. Plasma- behandlung, 30 s	177,47 ± 92,95	218,10 ± 57,73	0,093	160,33 ± 12,60	152,45 ± 46,45	0,280	
	147,53 ± 58,95	117,57 ± 56,27	0,139				
	156,00 ± 35,02	121,69 ± 19,82	0,013				
6. Plasma- behandlung, 30 s	156,83 ± 34,57	170,07 ± 49,22	0,445	158,53 ± 22,83	157,82 ± 11,09	0,943	
	131,46 ± 51,34	160,18 ± 48,26	0,139				
	187,30 ± 36,71	143,21 ± 70,78	0,169				

Kunststoff	Plasma- behandlungs- zeit	Ra vor CAP (in nm; Mittelwert ± Standard- abweichung)	Ra nach CAP (in nm; Mittelwert ± Standard- abweichung)	Signi- fikanz (p-Wert*)	Mittelwert ± Standard- abweichung vor CAP	Mittelwert ± Standard- abweichung nach CAP	Signi- fikanz (p-Wert*)
<b>GrandioSO</b>	1. Plasma- behandlung, 60 s	116,14 ± 19,53	153,90 ± 82,65	0,386	137,84 ± 18,19	167,92 ± 25,04	0,020
		136,72 ± 56,36	146,78 ± 24,74	0,169			
		160,66 ± 66,37	203,09 ± 57,78	0,093			
	2. Plasma- behandlung, 60 s	145,37 ± 69,78	152,37 ± 99,55	0,959	133,72 ± 23,67	141,7 ± 8,61	0,975
		155,08 ± 51,62	131,29 ± 40,27	0,241			
		100,72 ± 25,30	141,43 ± 56,06	0,139			
	3. Plasma- behandlung, 60 s	130,34 ± 34,33	127,53 ± 70,37	0,799	164,91 ± 40,04	173,11 ± 89,49	0,910
		221,03 ± 98,82	298,15 ± 63,81	0,059			
		143,37 ± 28,47	93,66 ± 12,37	0,005			
	4. Plasma- behandlung, 60 s	176,11 ± 7,50	154,12 ± 35,11	0,169	188,51 ± 53,47	153,89 ± 49,08	0,171
		130,11 ± 22,49	213,89 ± 69,22	0,028			
		259,30 ± 67,94	107,47 ± 18,16	0,005			
5. Plasma- behandlung, 60 s	194,31 ± 43,08	162,98 ± 47,56	0,333	159,99 ± 24,84	157,7 ± 3,70	0,861	
	149,34 ± 22,81	156,43 ± 58,62	0,575				
	136,33 ± 39,24	154,29 ± 61,03	0,285				
6. Plasma- behandlung, 60 s	140,42 ± 22,68	160,75 ± 22,89	0,074	136,91 ± 5,11	155,01 ± 7,17	0,019	
	140,62 ± 23,63	159,38 ± 39,95	0,241				
	129,69 ± 19,96	144,91 ± 41,53	0,241				
	1. Plasma- behandlung, 30 s	160,23 ± 67,20	132,14 ± 44,00	0,575	193,71 ± 49,74	120,3 ± 12,89	< 0,001
		156,88 ± 33,94	126,37 ± 52,17	0,139			
		264,02 ± 66,76	102,38 ± 28,53	0,005			
	2. Plasma- behandlung, 30 s	136,01 ± 21,69	159,30 ± 81,20	0,878	137,21 ± 10,21	121,91 ± 26,90	0,009
		150,28 ± 25,35	109,32 ± 31,37	0,017			
		125,35 ± 30,91	97,12 ± 18,37	0,013			
	3. Plasma- behandlung, 30 s	108,22 ± 40,22	74,73 ± 18,34	0,017	169,28 ± 78,92	114,14 ± 30,49	0,003
		280,72 ± 51,40	148,99 ± 70,40	0,013			
		118,90 ± 53,42	118,69 ± 73,48	0,721			
	4. Plasma- behandlung, 30 s	164,70 ± 24,57	176,60 ± 35,91	0,878	204,11 ± 28,46	174,99 ± 54,87	0,688
		230,87 ± 128,69	107,00 ± 48,67	0,013			
		216,76 ± 177,98	241,37 ± 57,14	0,169			
5. Plasma- behandlung, 30 s	186,07 ± 35,53	240,09 ± 74,788	0,074	166,42 ± 20,17	172,31 ± 48,45	0,766	
	138,69 ± 21,66	147,09 ± 38,93	0,575				
	174,50 ± 47,70	129,75 ± 32,95	0,059				
6. Plasma- behandlung, 30 s	169,76 ± 23,59	147,07 ± 42,15	0,074	168,87 ± 25,26	126,41 ± 24,55	0,006	
	137,50 ± 52,49	140,25 ± 37,44	0,878				
	199,35 ± 66,54	91,92 ± 37,99	0,241				

einmaligen 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung einen Ra-Wert von  $137,84 \pm 18,19$  nm auf. Dieser änderte sich nach der ersten 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung auf  $167,92 \pm 25,04$  nm. Nach der zweimaligen 60 s mäanderförmigen Behandlung stieg der Ra-Wert von  $133,72 \pm 23,67$  nm im Ausgangszustand auf  $141,7 \pm 8,61$  nm. Von  $164,91 \pm 40,04$  nm änderte sich der Ra-Wert auf  $173,11 \pm 89,49$  nm nach der dreimaligen 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung. Der Ra-Wert zeigte eine Änderung von  $188,51 \pm 53,47$  nm auf  $153,89 \pm 49,08$  nm nach der vierten, von  $159,99 \pm 24,84$  nm auf  $157,7 \pm 3,7$  nm nach der fünften und von  $136,91 \pm 5,11$  nm auf  $155,01 \pm 7,17$  nm nach der sechsten 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung (Tabelle 5).

Es konnte keine Aussage über wiederkehrende Muster der veränderten Ra-Werte im Verlauf der Zeitreihen nach einer 30 s stationären oder 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung getroffen werden. Nach der Plasmabehandlung erhöhte oder verringerte Ra-Werte zeigten im Vergleich zur Kontrollgruppe willkürliche Verteilungen. Des Weiteren ließ sich kein deutlicher, sich wiederholender Unterschied der Ra-Werte im direkten Vergleich der beiden Plasmabehandlungsvarianten beobachten (Tabelle 5). Die Werte streuten teilweise bereits sehr stark in den Kontrollgruppen.

In dem angewendeten Kruskal-Wallis-Test (Abbildung 28), in dem die Verteilung der Ra-Werte über die komplette Stichprobe  $n = 180$  der jeweiligen Kontrollgruppe (Arabesk Flow Kontrollgruppe 60 s/30 s, Arabesk Top Kontrollgruppe 60 s/30 s, GrandioSO Kontrollgruppe 60 s/30 s) getestet wurde, zeigten sich statistisch signifikante Ergebnisse. Auch für die jeweiligen bereits mit Plasma behandelten Gruppen (Arabesk Flow 60 s/30 s, Arabesk Top 60 s/30 s, GrandioSO 60 s/30 s) wurde ein Kruskal-Wallis-Test durchgeführt, um die Verteilung der behandelten Proben über die komplette Stichprobe  $n = 180$  für jeden dentalen Komposit statistisch zu testen. Hier stellten sich ebenfalls durchweg statistisch signifikante Ergebnisse dar. Eine Aufschlüsselung über die genaue Lage der Signifikanzen innerhalb der Stichprobe wurde mit dem nicht-parametrischen Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Test ermittelt. Die Signifikanzen (p-Wert) zu den ermittelten Werten vor und nach der jeweiligen Plasmabehandlung wurden in Tabelle 5 angegeben. Als signifikant wurden hierbei p-Werte von  $< 0,05$  angesehen, demzufolge verhielten sich nicht signifikante Werte  $> 0,05$ . Der paarweise Vergleich des Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Tests zeigte willkürlich verteilte Signifikanzen für die getesteten Paarungen auf, aus denen sich keine Muster der Verteilung ableiten ließen (Tabelle 5).



## Kruskal-Wallis-Test bei unabhängigen Stichproben – 60 s

28 a	Nullhypothese	Test	Sig. <sup>a, b</sup>	Entscheidung
1	Die Verteilung von Arabesk Flow Kontr. 60 s ist über die Kategorie von N identisch.	Kruskal-Wallis-Test bei unabhängigen Stichproben	< ,001	Nullhypothese ablehnen

<sup>a</sup> Das Signifikanzniveau ist ,050.

<sup>b</sup> Asymptotische Signifikanz wird angezeigt.

Gesamtanzahl	180
Teststatistik	85,657 <sup>a</sup>
Freiheitsgrade	17
Asymptotische Sig. (2-seitiger Test)	<,001

<sup>a</sup> Die Teststatistik wird auf Bindungen angepasst.

	Nullhypothese	Test	Sig. <sup>a, b</sup>	Entscheidung
2	Die Verteilung von Arabesk Top Kontr. 60 s ist über die Kategorie von N identisch.	Kruskal-Wallis-Test bei unabhängigen Stichproben	< ,001	Nullhypothese ablehnen

<sup>a</sup> Das Signifikanzniveau ist ,050.

<sup>b</sup> Asymptotische Signifikanz wird angezeigt.

Gesamtanzahl	180
Teststatistik	62,805 <sup>a</sup>
Freiheitsgrade	17
Asymptotische Sig. (2-seitiger Test)	<,001

<sup>a</sup> Die Teststatistik wird auf Bindungen angepasst.

	Nullhypothese	Test	Sig. <sup>a, b</sup>	Entscheidung
3	Die Verteilung von GrandioSO Kontr. 60 s ist über die Kategorie von N identisch.	Kruskal-Wallis-Test bei unabhängigen Stichproben	< ,001	Nullhypothese ablehnen

<sup>a</sup> Das Signifikanzniveau ist ,050.

<sup>b</sup> Asymptotische Signifikanz wird angezeigt.

Gesamtanzahl	180
Teststatistik	68,208 <sup>a</sup>
Freiheitsgrade	17
Asymptotische Sig. (2-seitiger Test)	<,001

<sup>a</sup> Die Teststatistik wird auf Bindungen angepasst.

<b>28 b</b>	<b>Nullhypothese</b>	<b>Test</b>	<b>Sig. <sup>a, b</sup></b>	<b>Entscheidung</b>
4	Die Verteilung von Arabesk Flow 60 s ist über die Kategorie von N identisch.	Kruskal-Wallis-Test bei unabhängigen Stichproben	,002	Nullhypothese ablehnen

<sup>a</sup> Das Signifikanzniveau ist ,050.

<sup>b</sup> Asymptotische Signifikanz wird angezeigt.

Gesamtanzahl	180
Teststatistik	38,628 <sup>a</sup>
Freiheitsgrade	17
Asymptotische Sig. (2-seitiger Test)	<,002

<sup>a</sup> Die Teststatistik wird auf Bindungen angepasst.

	<b>Nullhypothese</b>	<b>Test</b>	<b>Sig. <sup>a, b</sup></b>	<b>Entscheidung</b>
5	Die Verteilung von Arabesk Top 60 s ist über die Kategorie von N identisch.	Kruskal-Wallis-Test bei unabhängigen Stichproben	< ,001	Nullhypothese ablehnen

<sup>a</sup> Das Signifikanzniveau ist ,050.

<sup>b</sup> Asymptotische Signifikanz wird angezeigt.

Gesamtanzahl	180
Teststatistik	60,730 <sup>a</sup>
Freiheitsgrade	17
Asymptotische Sig. (2-seitiger Test)	< ,001

<sup>a</sup> Die Teststatistik wird auf Bindungen angepasst.

	<b>Nullhypothese</b>	<b>Test</b>	<b>Sig. <sup>a, b</sup></b>	<b>Entscheidung</b>
6	Die Verteilung von GrandioSO 60 s ist über die Kategorie von N identisch.	Kruskal-Wallis-Test bei unabhängigen Stichproben	< ,001	Nullhypothese ablehnen

<sup>a</sup> Das Signifikanzniveau ist ,050.

<sup>b</sup> Asymptotische Signifikanz wird angezeigt.

Gesamtanzahl	180
Teststatistik	66,391 <sup>a</sup>
Freiheitsgrade	17
Asymptotische Sig. (2-seitiger Test)	< ,001

<sup>a</sup> Die Teststatistik wird auf Bindungen angepasst.

## Kruskal-Wallis-Test bei unabhängigen Stichproben – 30 s

28 c	Nullhypothese	Test	Sig. <sup>a, b</sup>	Entscheidung
1	Die Verteilung von Arabesk Flow Kontr. 30 s ist über die Kategorie von N identisch.	Kruskal-Wallis-Test bei unabhängigen Stichproben	< ,001	Nullhypothese ablehnen

<sup>a</sup> Das Signifikanzniveau ist ,050.

<sup>b</sup> Asymptotische Signifikanz wird angezeigt.

Gesamtanzahl	180
Teststatistik	63,593 <sup>a</sup>
Freiheitsgrade	17
Asymptotische Sig. (2-seitiger Test)	<,001

<sup>a</sup> Die Teststatistik wird auf Bindungen angepasst.

	Nullhypothese	Test	Sig. <sup>a, b</sup>	Entscheidung
2	Die Verteilung von Arabesk Top Kontr. 30 s ist über die Kategorie von N identisch.	Kruskal-Wallis-Test bei unabhängigen Stichproben	< ,001	Nullhypothese ablehnen

<sup>a</sup> Das Signifikanzniveau ist ,050.

<sup>b</sup> Asymptotische Signifikanz wird angezeigt.

Gesamtanzahl	180
Teststatistik	40,969 <sup>a</sup>
Freiheitsgrade	17
Asymptotische Sig. (2-seitiger Test)	<,001

<sup>a</sup> Die Teststatistik wird auf Bindungen angepasst.

	Nullhypothese	Test	Sig. <sup>a, b</sup>	Entscheidung
3	Die Verteilung von GrandioSO Kontr. 30 s ist über die Kategorie von N identisch.	Kruskal-Wallis-Test bei unabhängigen Stichproben	< ,001	Nullhypothese ablehnen

<sup>a</sup> Das Signifikanzniveau ist ,050.

<sup>b</sup> Asymptotische Signifikanz wird angezeigt.

Gesamtanzahl	180
Teststatistik	81,455 <sup>a</sup>
Freiheitsgrade	17
Asymptotische Sig. (2-seitiger Test)	<,001

<sup>a</sup> Die Teststatistik wird auf Bindungen angepasst.

28 d	Nullhypothese	Test	Sig. <sup>a, b</sup>	Entscheidung
4	Die Verteilung von Arabesk Flow 30 s ist über die Kategorie von N identisch.	Kruskal-Wallis-Test bei unabhängigen Stichproben	< ,001	Nullhypothese ablehnen

<sup>a</sup> Das Signifikanzniveau ist ,050.

<sup>b</sup> Asymptotische Signifikanz wird angezeigt.

Gesamtanzahl	180
Teststatistik	73,869 <sup>a</sup>
Freiheitsgrade	17
Asymptotische Sig. (2-seitiger Test)	< ,001

<sup>a</sup> Die Teststatistik wird auf Bindungen angepasst.

	Nullhypothese	Test	Sig. <sup>a, b</sup>	Entscheidung
5	Die Verteilung von Arabesk Top 30 s ist über die Kategorie von N identisch.	Kruskal-Wallis-Test bei unabhängigen Stichproben	< ,001	Nullhypothese ablehnen

<sup>a</sup> Das Signifikanzniveau ist ,050.

<sup>b</sup> Asymptotische Signifikanz wird angezeigt.

Gesamtanzahl	180
Teststatistik	53,696 <sup>a</sup>
Freiheitsgrade	17
Asymptotische Sig. (2-seitiger Test)	< ,001

<sup>a</sup> Die Teststatistik wird auf Bindungen angepasst.

	Nullhypothese	Test	Sig. <sup>a, b</sup>	Entscheidung
6	Die Verteilung von GrandioSO 30 s ist über die Kategorie von N identisch.	Kruskal-Wallis-Test bei unabhängigen Stichproben	< ,001	Nullhypothese ablehnen

<sup>a</sup> Das Signifikanzniveau ist ,050.

<sup>b</sup> Asymptotische Signifikanz wird angezeigt.

Gesamtanzahl	180
Teststatistik	90,182 <sup>a</sup>
Freiheitsgrade	17
Asymptotische Sig. (2-seitiger Test)	< ,001

<sup>a</sup> Die Teststatistik wird auf Bindungen angepasst.

**Abbildung 28:** SPSS Output des durchgeführten Kruskal-Wallis-Test bei unabhängigen Stichproben:

- a:** Kruskal-Wallis-Test für die Stichproben der Kontrollgruppen der drei Komposite vor einer 60 s Plasmabehandlung
- b:** Kruskal-Wallis-Test für die Stichproben der drei Komposite nach einer erfolgten 60 s Plasmabehandlung
- c:** Kruskal-Wallis-Test für die Stichproben der Kontrollgruppen der drei Komposite vor einer 30 s Plasmabehandlung
- d:** Kruskal-Wallis-Test für die Stichproben der drei Komposite nach einer erfolgten 30 s Plasmabehandlung

#### 4.4 Raster-Kraft-Mikroskop (AFM)

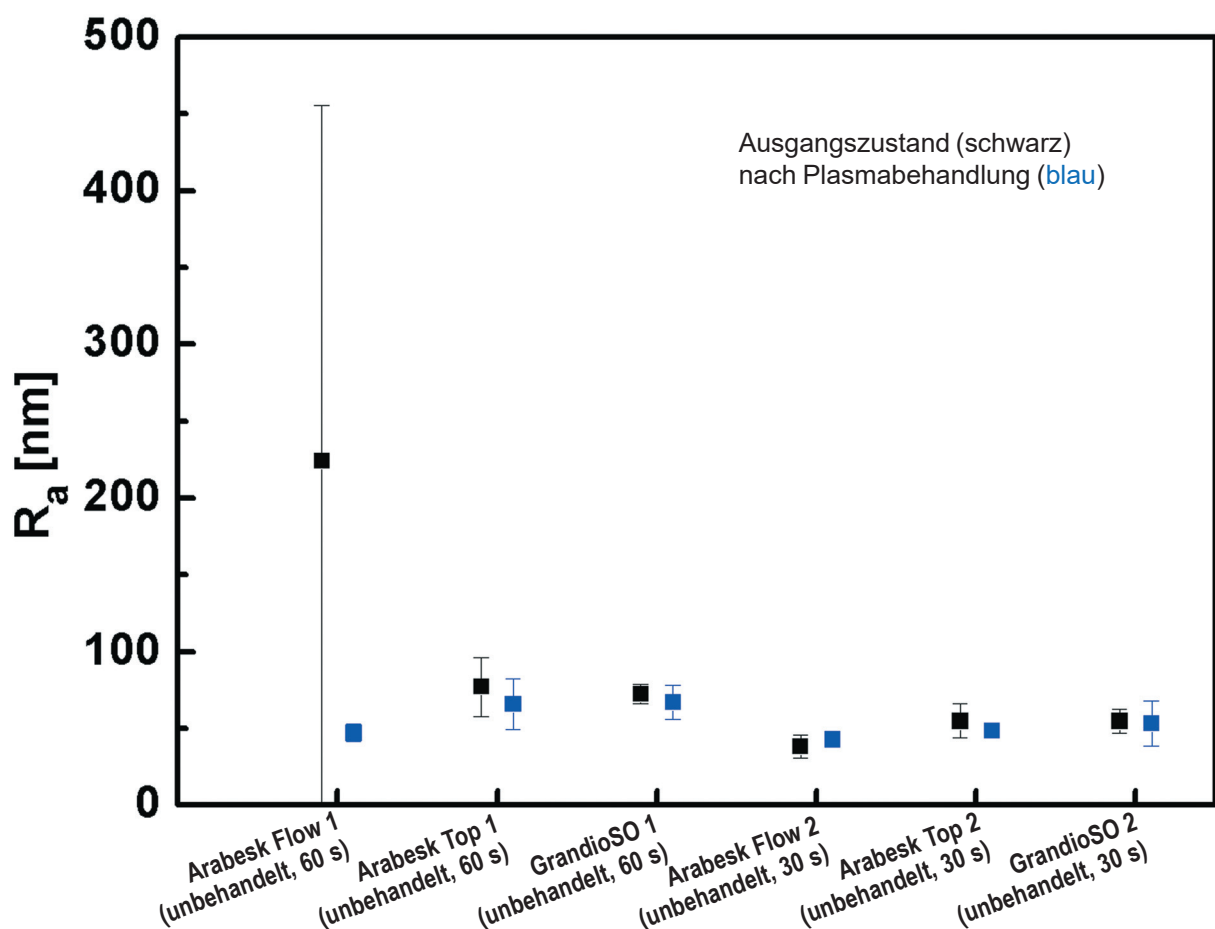
Exemplarisch wurde jeweils eine Probe des Ausgangszustandes (Gruppe I), der 30 s stationären Plasmabehandlung (Gruppe II) und der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung (Gruppe III) für die dentalen Komposite Arabesk Flow (Abbildung 30), Arabesk Top (Abbildung 31) und GrandioSO (Abbildung 32) mittels der 2D- und der 3D-AFM-Aufnahmen bildlich dargestellt und die Höhendifferenzen des Probenoberflächenreliefs aufgezeigt.

Die 2D- und 3D-Aufnahmen wiesen alle durchweg unterschiedliche vertikal ausgeprägte Peaks auf. Die Aufnahmen der Arabesk Flow 1 Probe (Abbildung 30 a und b) zeigten vertikale Höhendifferenzen im Ausgangszustand von maximal 3,5  $\mu\text{m}$ . In dieser Abbildung lagerte sich ein als weiß dargestellter Fremdkörper auf der Oberfläche auf und stellte an dieser Stelle ein Abbildungsartefakt durch die Auslenkung des Cantilevers dar. Nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung der Arabesk Flow 1 Probe wurde dieser Fremdkörper abgetragen und die vertikale Auslenkung der Probenoberfläche lag bei maximal 1,80  $\mu\text{m}$ . Die weiteren Proben der Komposite Arabesk Flow, Arabesk Top und GrandioSO ließen in den 2D-Aufnahmen eine Streifenstruktur auf der Probenoberfläche sichtbar werden. Die Streifenstruktur wurde durch den mechanischen Abtrag des Schleifpapiers während des Poliervorganges hervorgerufen. Höhere Bereiche der Probe waren hierbei als helle Streifen und tiefere Bereiche als dunkle Streifen zu erkennen. Die Aufnahmen des Komposits Arabesk Flow 2 zeigten eine maximale vertikale Höhendifferenz von 1,8  $\mu\text{m}$ . Die beiden Proben des Komposits Arabesk Top (Abbildung 31) wiesen einen maximalen vertikalen Höhenunterschied von 2,06  $\mu\text{m}$  und die GrandioSO Proben (Abbildung 32) einen von 2,5  $\mu\text{m}$  auf.

In der Abbildung 29 wurden die mittels der AFM-Messung ermittelten Ra-Werte im Ausgangszustand (in nm) als Mittelwerte mit der dazugehörigen Standardabweichung für die Komposite Arabesk Flow, Arabesk Top und GrandioSO im Vergleich zu den Ra-Werten nach der einmaligen 30 s stationären und der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung dargestellt. Für das Komposit Arabesk Flow veränderte sich für die erste Probe der Ra-Wert von  $224,28 \pm 200,09$  nm im Ausgangszustand auf  $47,17 \pm 4,84$  nm nach einer 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung. Die Werte für den Ausgangszustand der Arabesk Flow 1 Probe waren im Vergleich zu den anderen Proben erhöht und kamen durch den, in der 2D-AFM-Abbildung dargestellten, Fremdkörper zustande. Für die Probe Arabesk Flow 2 konnte im Ausgangszustand ein Ra-Wert von  $38,30 \pm$

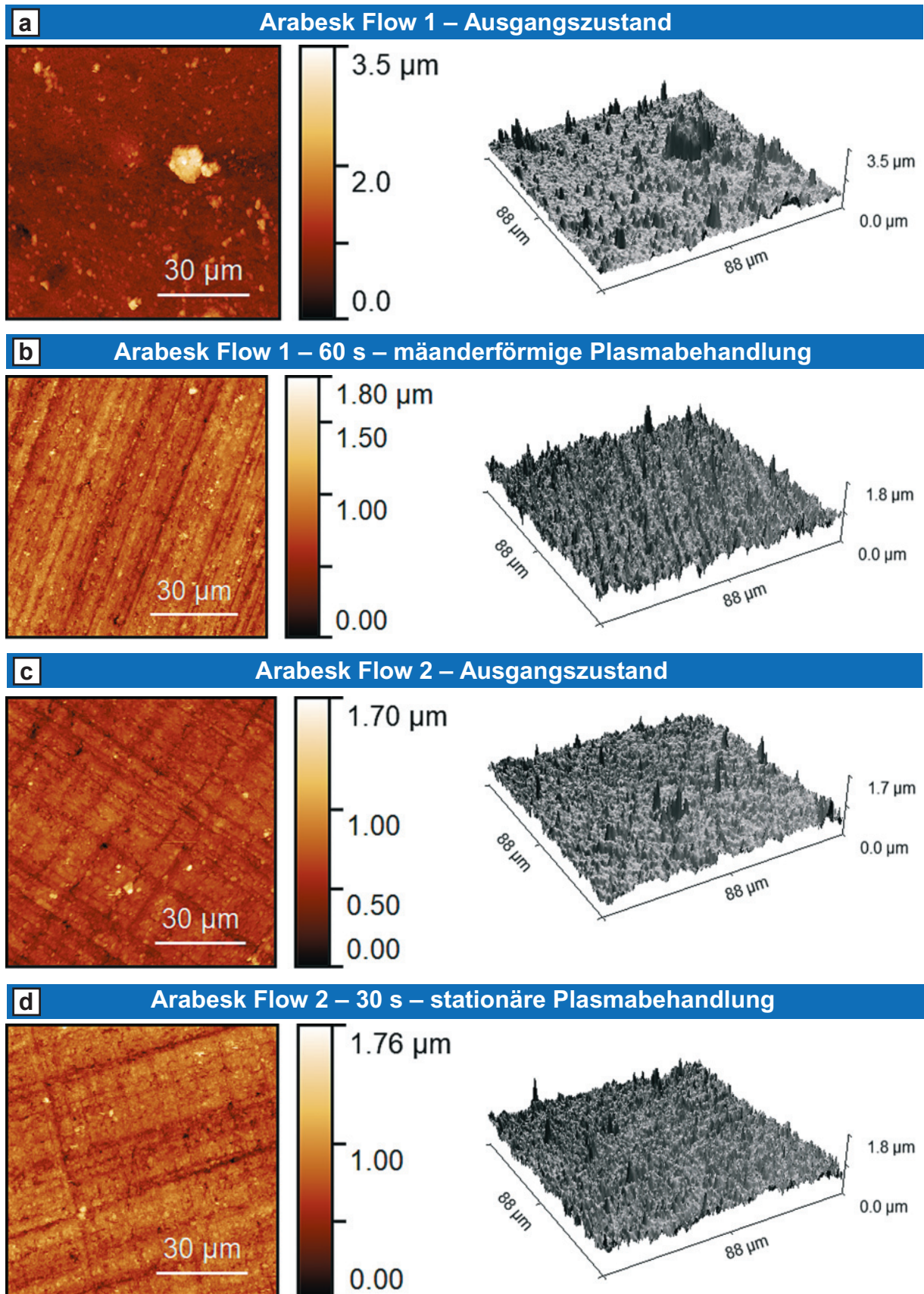
6,56 nm ermittelt werden. Dieser Wert erhöhte sich durch die 30 s stationäre Plasmabehandlung auf  $43,15 \pm 4,31$  nm. Für die Arabesk Top 1 Probe veränderte sich der Ra-Wert von  $77,27 \pm 16,67$  nm im Ausgangszustand auf  $66,06 \pm 14,38$  nm nach einer 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung. Im Ausgangszustand wies die Arabesk Top 2 Probe einen Ra-Wert von  $54,98 \pm 9,51$  nm auf, der sich auf  $48,49 \pm 3,26$  nm nach der einmaligen 30 s stationären Plasmabehandlung verringerte. Für das Komposit GrandioSO veränderte sich für die erste Probe der Ra-Wert von  $72,58 \pm 5,51$  nm im Ausgangszustand auf  $67,30 \pm 9,49$  nm nach einer 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung. Für die Probe GrandioSO 2 konnte im Ausgangszustand ein Ra-Wert von  $54,99 \pm 6,70$  nm gemessen werden. Dieser Wert erhöhte sich durch die 30 s stationäre Plasmabehandlung auf  $53,19 \pm 12,71$  nm.

Deutliche Abweichungen der Oberflächenstruktur und das Aufzeigen einer Tendenz konnten nach den erfolgten Plasmabehandlungen im Vergleich zum Ausgangszustand nicht erkannt und beurteilt werden.



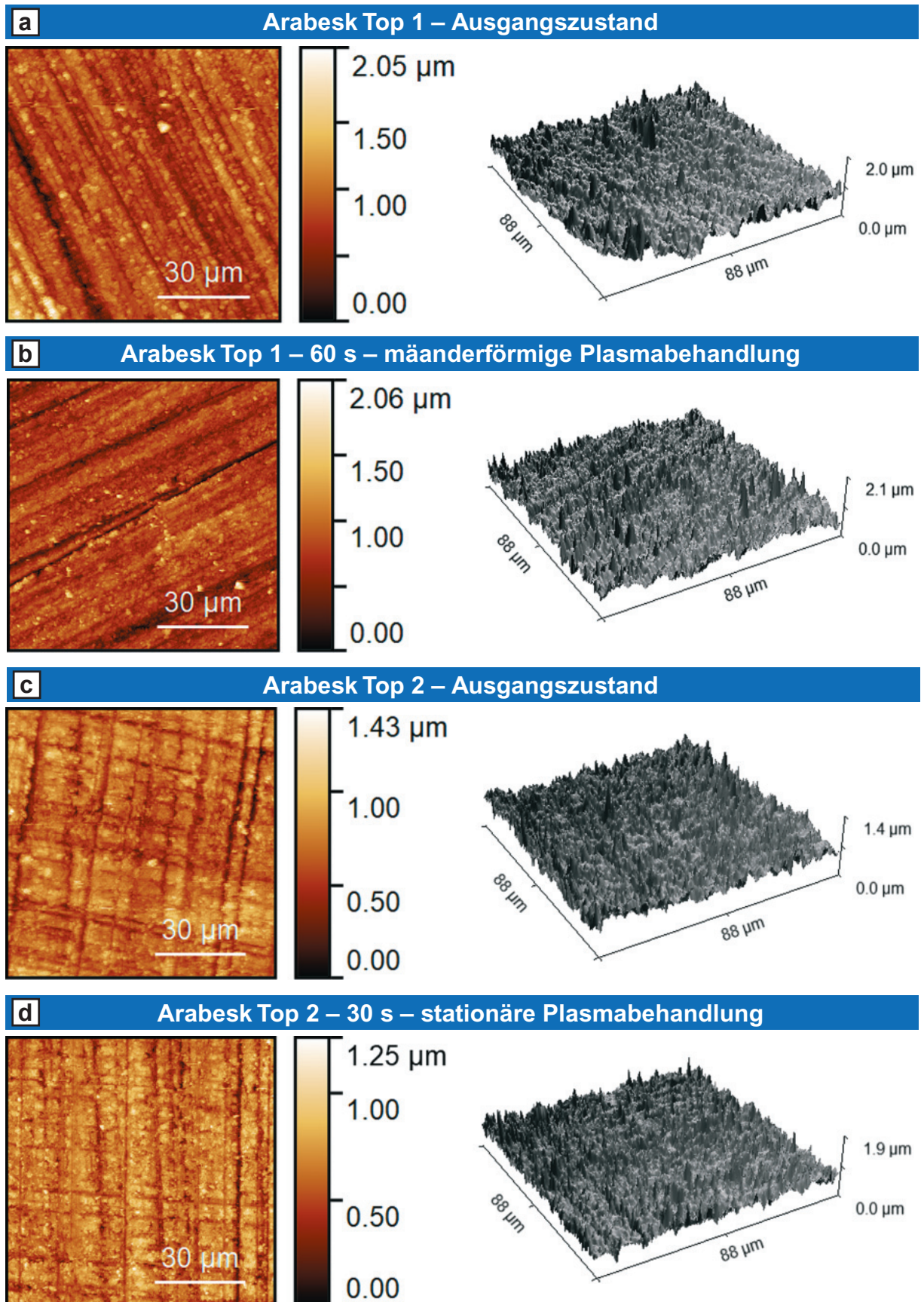
**Abbildung 29:** Mit dem AFM ermittelte Ra-Werte (Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung; in nm) für die drei Komposite Arabesk Flow, Arabesk Top und GrandioSO im Ausgangszustand und entweder nach einer einmaligen 30 s stationären oder einer 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung





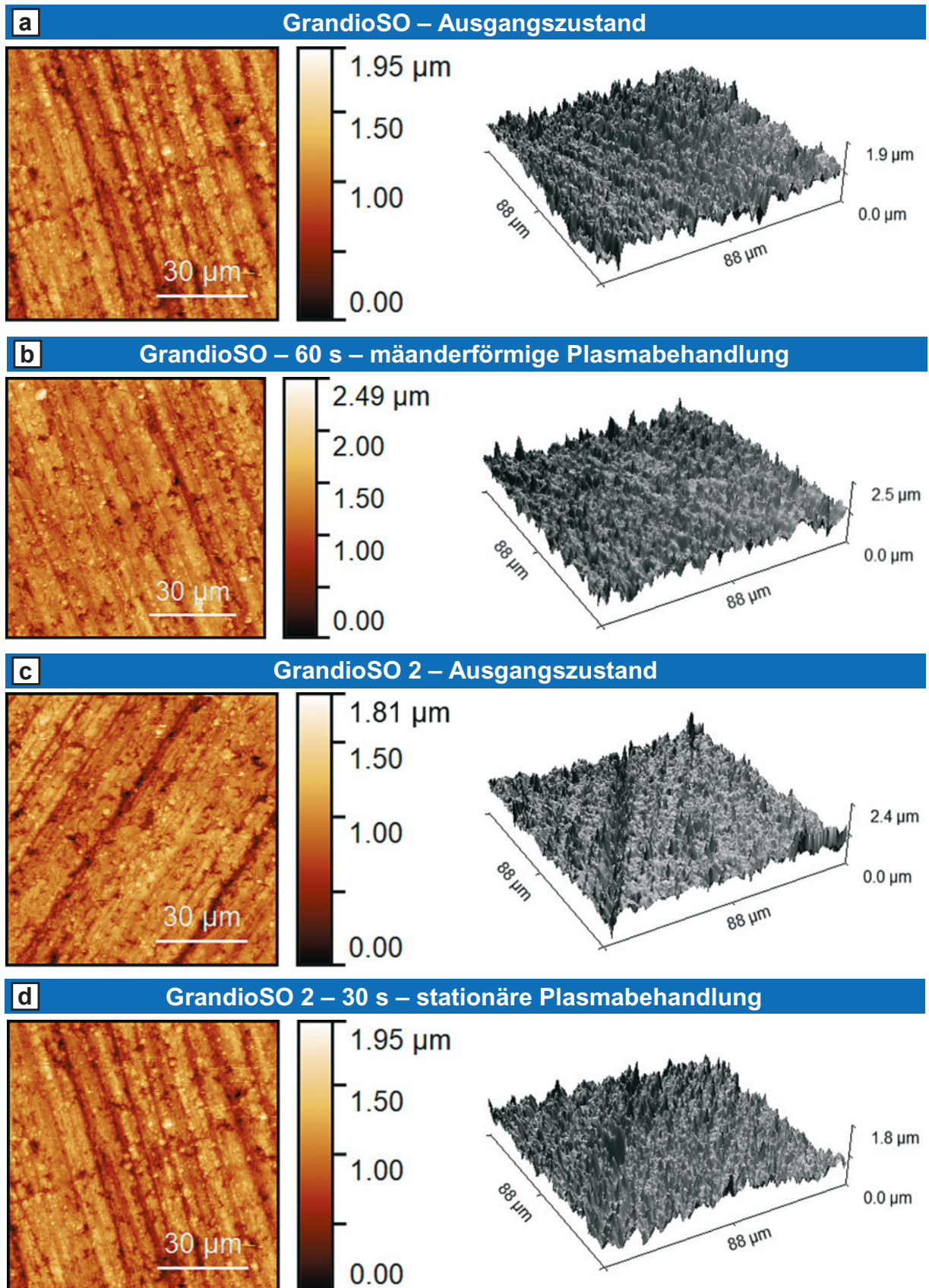
**Abbildung 30:** Exemplarische AFM- Übersichtsaufnahme der Arabesk Flow Probenoberfläche:

- a: im Ausgangszustand
- b: nach einer 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung
- c: im Ausgangszustand
- d: nach einer 30 s stationären Plasmabehandlung



**Abbildung 31:** Exemplarische AFM-Übersichtsaufnahme der Arabesk Top Probenoberfläche:  
**a:** im Ausgangszustand  
**b:** nach einer 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung  
**c:** im Ausgangszustand  
**d:** nach einer 30 s stationären Plasmabehandlung





**Abbildung 32:** Exemplarische AFM-Übersichtsaufnahme der GrandioSO Probenoberfläche:

- a: im Ausgangszustand
- b: nach einer 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung
- c: im Ausgangszustand
- d: nach einer 30 s stationären Plasmabehandlung

## 4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

### Wasserkontaktwinkel



Im unbehandelten Zustand zeigten sich für alle drei Komposite ähnliche Kontaktwinkel über 90°



**Gruppe II**  
30 s –  
stationär

Nach der 30 s stationären und der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung wurden für alle Komposite eine ähnliche Verringerung der Kontaktwinkel auf ca. 30° beobachtet.



**Gruppe III**  
60 s –  
mäanderförmig

Die Werte der 30 s stationären und der 60 s mäanderförmigen Behandlung unterschieden sich kaum (60 s Werte nur minimal höher als nach der 30 s Behandlung).

### XPS - Elementarspektrum



Arabesk Flow und Arabesk Top zeigten ähnliche Veränderungen der chemischen Oberflächensammensetzung.



**Gruppe II**  
30 s –  
stationär

- Nach der 30 s stationären Behandlung war der Effekt bereits nach einer einmaligen Behandlung stark ausgeprägt und die Werte bis zur 6. Plasmabehandlung verhielten sich annähernd konstant.
- Die O-, Si-, Al- und Ba-Anteile stiegen nach der 1. Plasmabehandlung stark, danach blieben sie annähernd konstant bis zur 6. Plasmabehandlung.
- Die C- und N-Anteile wurden nach der 1. Plasmabehandlung stark reduziert und fielen bis zur 6. Plasmabehandlung nur leicht ab.



**Gruppe III**  
60 s –  
mäanderförmig

- Nach der 60 s mäanderförmigen Behandlung war eine Ab-/Zunahme der Werte über die Häufigkeit der Wiederholungen der Plasmabehandlung zu beobachten.
- Die O- und Si- Anteile stiegen mit der Häufigkeit der Behandlungen.
- Die C- und N- Anteile fielen mit der Häufigkeit der Behandlungen ab.
- Der Al-Anteil stieg bis zur 3. Behandlung an, dann zeigten sich konstante Werte bis zur 6. Behandlung.
- Der Ba-Anteil verhielt sich annähernd konstant bis zur 6. Behandlung.



Die Werte der unbehandelten GrandioSO Proben unterschieden sich von beiden Arabesk Kompositen:

- Höhere O-, Si-, Ba- Anteile der GrandioSO Proben lagen im unbehandelten Zustand vor.
- Niedrigere C- und N-Anteile der unbehandelten GrandioSO Proben lagen im Vergleich zu den Arabesk Proben vor.

Die Ergebnisse der 60 s mäanderförmigen Behandlung der GrandioSO Proben unterschieden sich deutlich von denen der Arabesk Proben (extremerer Abfall/Anstieg bereits nach 1. CAP-B.):

- Der Verlauf der Werte nach der 30 s stationären und der 60 s mäanderförmigen Behandlung unterschieden sich bei den GrandioSO Proben kaum (nach der 60 s Behandlung lag bereits eine stärkere Veränderung der Werte vor, anders als bei den Arabesk Proben).



**Gruppe II**  
30 s –  
stationär

- Anstieg der O- und der Si-Anteile mit der Häufigkeit der Behandlungen.
- Der C-Anteil war nach einer einmaligen 30 s stationären Behandlung geringer als nach einer mäanderförmigen 60 s Behandlung, danach fielen die Werte über die Häufigkeit der Behandlungen ab.
- Die Al-Anteile stiegen nach der 1. Behandlung, dann war ein konstanter Verlauf bis zur 3. Behandlung, gefolgt von einem leichten Abstieg der Werte bis zur 6. Behandlung zu beobachten.
- Der Ba-Anteil stieg nach der 1. Behandlung, dann waren annähernd konstante Werte bis zur 6. Behandlung zu beobachten.
- Die N-Anteile waren nach der einmaligen 30 s stationären Behandlung geringer als nach der 60 s mäanderförmigen Behandlung und bis zur 6. Behandlung annähernd konstant.



**Gruppe III**  
60 s –  
mäanderförmig

- Der O-Anteil stieg mit der Häufigkeit der Behandlungen an.
- Über die Dauer der Behandlungen war ein leichter Si-Anstieg zu beobachten.
- Der Abfall der C-Anteile war nach der 1. Behandlung am stärksten, danach konnte eine stetige Abnahme verzeichnet werden.
- Ein Anstieg der Ba- und Al-Anteile war nach der 1. Behandlung zu messen, danach verhielten sich die Werte bis zur 6. Behandlung annähernd konstant.
- Die N-Anteile befanden sich im Verlauf bis zur 6. Behandlung annähernd auf dem Niveau des Ausgangszustandes.

### XPS – hochaufgelöstes C1 Spektrum



Die unbehandelten Proben enthielten an der Oberfläche hauptsächlich C-C/C-H (Kohlenstoffe) und sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen (Hydroxide, Säuregruppen).



**Gruppe II**  
30 s –  
stationär

- Ungünstiges Rauschverhältnis, deshalb war ein seriöser Peak Fit für die 30 s stationäre Plasmabehandlung nicht möglich.



**Gruppe III**  
60 s –  
mäanderförmig

- Die Peakformen des C1 Spektrums der drei Komposite GrandioSO, Arabesk Flow und Arabesk Top waren identisch.
- Der C-C/C-H-Anteil an der Probenoberfläche verringerte sich nach einer einmaligen Plasmabehandlung deutlich und es wurden sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen in die Oberfläche eingebaut.
- Mit der Häufigkeit der Plasmabehandlungen konnte eine leichte Zunahme der C-C/C-H-Gruppe und eine Abnahme der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen beobachtet werden (ausgeprägter bei den Arabesk Kompositen).

### Profilometer und AFM



**Gruppe II**  
30 s –  
stationär

- Viele Proben zeigten eine breite Verteilung der Ra-Werte.
- Zwischen den Ra-Werten der Kontrollgruppe, den Ra-Werten nach der 30 s stationären Behandlung und den Ra-Werten nach der 60 s mäanderförmigen Behandlung ließ sich keine Tendenz innerhalb der Veränderung ablesen (willkürliche Verteilung, aufgrund der sehr individuellen Probenoberfläche).



**Gruppe III**  
60 s –  
mäanderförmig

- Aufgrund der geringen Probenanzahl war es derzeit optisch nicht möglich eine Tendenz der möglich veränderten Probenoberfläche zwischen den einzelnen Proben und den Behandlungszeiten durch die 2D- und 3D-AFM-Abbildungen zu erkennen.



## 5. Diskussion und Ausblick

### 5.1. Diskussion der Methoden

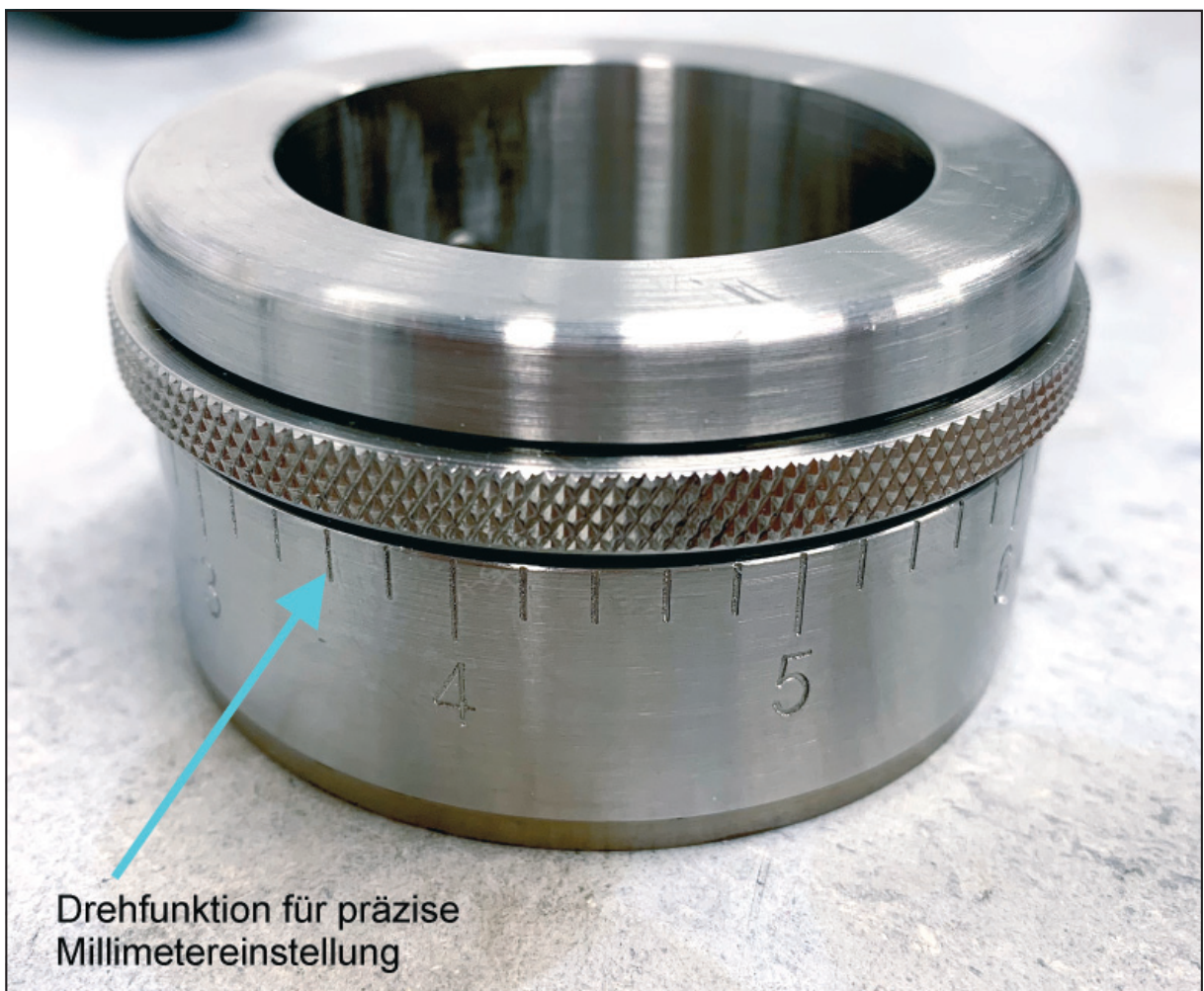
#### 5.1.1 Herstellung der Proben

In der Literatur ist kein standardisiertes Schleif- und Polierprotokoll für die in vitro Bearbeitung der dentalen Kompositproben vorhanden. Dies wäre zugunsten der Vergleichbarkeit von Studien zur Untersuchung der Kompositoberflächen von Vorteil. In der Studie von Carlén et al. (2001) [62] wurden die Kompositproben mit Siliziumkarbid-Schleifpapier der Körnung 1000 unter Wasserkühlung bearbeitet. Van Dijken und Ruyter (1987) [162] bearbeiteten ihre Probenoberflächen zum Beispiel mit Siliziumkarbid-Schleifpapier der Körnungen 1200 und 4000. Die Bearbeitung und die Politur von Kompositen stellen immer eine Schwierigkeit dar. Die Matrix und die Füllkörper unterscheiden sich in ihrer Härte. Dies führt zu einem ungleichen Abrasionsverhalten (Chung (1994) [76]). Aufgrund der händischen Probenherstellung wiesen die Proben in der vorliegenden Arbeit nach der Polymerisation keine planen Oberflächen auf. Um die Oberflächen der Proben anzugleichen und vergleichbarer zu gestalten, wurden sie mittels des Siliziumkarbid-Schleifpapiers bearbeitet. Trotz des Angleichens der Probenoberflächen durch das verwendete Polierprotokoll, wiesen die Proben Inhomogenitäten in Form von Schleif- und Polierriefen auf. Zudem wurden vor dem Poliervorgang tiefere, unter der Probenoberfläche liegende Blasen durch den Schleif- und Poliervorgang eröffnet. Die vorhandenen Oberflächenimperfectionen von Kompositen wurden in der Literatur mehrfach erwähnt (Weitman und Eames (1975) [74], Opdam et al. (2003) [163], Janus et al. (2010) [164]). Trotz der Unregelmäßigkeiten in den Kompositoberflächen wiesen die Proben in vitro eine makroskopisch gerade Oberfläche auf. Dies stellt einen Unterschied zur klinischen Situation dar. Die Restaurationen werden intraoral am Patienten der Zahnform angepasst und okklusal sind diese niemals plan, sondern weisen Höcker und Fissuren auf. Hierdurch kann es im klinischen Umfeld bei der Plasmabehandlung zu unterschiedlich starken Interaktionen zwischen Plasma und den Restaurationsflächen je nach Lage und Form kommen. Diesbezüglich sind weitere Untersuchungen im klinischen Umfeld nötig. Zukünftig ist es notwendig, im Rahmen weiterer Versuche das Schleif- und Polierprotokoll für die Oberflächenanalytik mit dem Ziel, noch glattere und einheitlich reproduzierbare Oberflächen zu erhalten, weiterzuentwickeln. Dies würde einer größeren Vergleichbarkeit der Proben untereinander dienen.

Da sich die Probengröße als sehr klein darstellte, war es nicht möglich, die Proben während des Schleif- und Polierprozesses ohne Halterung auf das Schleifpapier zu



bringen. Eigens hierfür wurde ein Probenhalter aus Messing konstruiert und hergestellt (Abbildung 6). Die Proben konnten über eine Klemmfunktion im Halter fixiert werden. Es stellte sich im Verlauf des Versuches heraus, dass der Probenhalter im Rahmen weiterführender Versuche weiterentwickelt werden muss, um vergleichbarere Oberflächen herzustellen. Der Halter sollte zukünftig mit einer Drehfunktion ausgestattet werden (Abbildung 33). Ein millimetergenaues und kontrolliertes Adaptieren der Proben in den Halter könnte somit gewährleistet werden, um jede Probe mit dem gleichen Probenüberstand in dem Halter zu fixieren. Anstatt, wie in Tabelle 2 beschrieben, das Schleif- und Polierprotokoll nach der Dauer der Politur für die einzelnen Körnungen durchzuführen, könnte man zukünftig durch die millimetergenaue Adaptierung des neuen Probenhalters einen definierten Abtrag in Millimeter für jede FEPA-Körnung festlegen. Dies würde einen kontrollierten und gleichmäßigen Abtrag der Kompositoberfläche für



**Abbildung 33:** Vorbild für die Weiterentwicklung des Probenhalters mit einer Drehvorrichtung zur millimetergenauen Adaptierung des Probenüberstandes während des Schleif- und Poliervorganges

jede Probe während des Schleif- und Polierprozesses gewährleisten und zu reproduzierbareren Oberflächen führen.

Ein Vergleich der Ergebnisse von *in vitro* und *in vivo* Studien ist aufgrund der Komplexität der chemischen und mechanischen Einflüsse in der Mundhöhle nur sehr schwer möglich. In der Mundhöhle ist humaner Speichel vorhanden, der u. a. zu katalysierenden Enzymwirkungen und zu schwankenden pH-Werten führt, wodurch die Degradationsprozesse beschleunigt ablaufen können. Mit Hilfe des Speichels bildet sich auf der Zahnoberfläche die Pelikel aus, welche den potenziellen Einfluss des kalten Atmosphärendruckplasmas auf die Restaurationsoberfläche *in vivo* beeinflussen könnte (Øilo (1992) [59]). Des Weiteren ist das orale Milieu den Einflüssen von Lebensmitteln ausgesetzt. Ethanol ist ein in vielen Studien eingesetztes Degradationsmittel. Es stimuliert den Einfluss von Getränken oder Früchten auf die Komposite. Durch Ethanol werden die Kompositoberflächen aufgeweicht und eine Degradation kann intraoral vereinfacht stattfinden (McKinney und Wu (1985) [165]). Es stellt sich als schwierig dar, eine *in vitro* Umgebung zu schaffen, die annähernd den oralen Verhältnissen entspricht (Scheie (1994) [69]).

In dieser Studie wurde kein Medium für die Probenlagerung verwendet. Voruntersuchungen ergaben, dass die XPS Untersuchung aufgrund elementarer Rückstände auf der Oberfläche wie beispielsweise von Kunstspeichel, gestört wurde. Aufgrund dieser Problematik musste auf ein Lagerungsmedium für die Kompositproben verzichtet werden. Diese wurden lediglich mit destilliertem Wasser vor jeder Plasmabehandlung gewaschen. *In situ* zusammenhängend auftretende chemische und mechanische Einflüsse wie der pH-Wert, die Enzymwirkung und mechanische Belastungen würden wahrscheinlich zu stärkeren Veränderungen führen. Es sind weiterführende Versuche unter *in vivo* Bedingungen nötig, um diese Aspekte mit in die Untersuchungen einzubeziehen.

## **5.2 Diskussion der Ergebnisse**

### **5.2.1 Kontaktwinkelergebnisse**

In vielen Studien wird die Wasserkontaktwinkelmessung mit dem Sessile Drop Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenbenetzbarkeit verschiedener Materialien als Standardverfahren eingesetzt (Sun et al. (2011) [166], Fricke et al. (2012) [167], Komalsingsakul et al. (2019) [168]) (Tabelle 6). Nach Kontaktwinkelmessungen mit Wasser ist eine Untersuchung der Oberfläche bezüglich einer möglich veränderten Hydrophobizität oder

Hydrophilität möglich. Sind weiterführende Aussagen über die Oberflächenspannung oder die Polarität erforderlich, muss die Kontaktwinkelmessung mit anderen Medien wie Wasser/n-Propanol, alpha-Bromnaphthalin (Quiryen et al. (1989) [73]), Formamide oder Diiodmethan (Carlén et al. (2001) [62]) durchgeführt werden.

Häufig sind die Werte aus verschiedenen Studien nicht vergleichbar, da nicht die gleichen Versuchsdurchführungen und Kunststoffe verwendet werden. Die unterschiedlichen Versuchsbedingungen verschiedener Studien und die daraus resultierenden Abweichungen der Wasserkontaktwinkelwerte können der Tabelle 6 entnommen werden. Die Hydrophobizität der Komposite ist sehr stark von ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung abhängig (Chen et al. (2013) [14]). Die Abweichungen können durch die unterschiedlichen untersuchten Komposite, deren individuelle Zusammensetzung und durch die unterschiedlichen Schleifprotokolle entstehen. In der Studie nach Chen et al. (2013) [14] werden die Kompositproben mit einem gröberen Siliziumkarbid-Schleifpapier der Körnung 600 poliert. In der vorliegenden Untersuchung erfolgte die Oberflächenpolitur mit Siliziumkarbid-Schleifpapier in drei verschiedenen FEPA-Stufen von 800, 1200 bis zu einer feineren Körnung von 2500 in der Endstufe. Aus der unterschiedlichen Oberflächenbearbeitung resultieren unterschiedliche Rauheitswerte der Proben. Nach Zaldivar et al. (2010) [169] können Inhomogenitäten und die Rauheit der Probenoberfläche die Benetzbarkeit steigern und somit für eine geringere Hydrophobizität und damit einhergehend zu niedrigeren Kontaktwinkelwerten führen. In der Studie nach Chen et al. (2013) [14] wurde eine andere Plasmaquelle als der kINPen® mit abweichenden Plasmabehandlungsparametern (2000 sccm Argon Flow rate; 6 bis 8 mm Plasma brush Länge; 5 und 10 W) verwendet, wodurch es zu anderen Oberflächenveränderungen als in der vorliegenden Arbeit kommen könnte.

Aus Tabelle 6 geht hervor, dass die Studie nach Chen et al. (2013) [14] in der Literatur die bisher einzige Studie ist, die den Einfluss von kaltem Atmosphärendruckplasma auf dentale Komposite untersucht. In der Studie nach Fricke et al. (2012) [167] wurde nicht der Einfluss auf dentale Komposite, sondern auf reine Polymere untersucht. Diese Studie wurde dennoch als Vergleich in Tabelle 6 herangezogen, da hier für die Plasmabehandlung der kINPen® verwendet wurde. Die Studie nach Zaldivar et al. (2010) [169] wurde in Tabelle 6 als Vergleich herangezogen, obwohl auch hier keine dentalen Komposite untersucht wurden. In der Studie wird die Einstellung von konstanten Kontaktwinkelwerten nach einer bestimmten Anzahl an Plasmabehandlungen dargestellt.

**Tabelle 6:** Literaturübersicht der Wasserkontaktwinkel (Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichung) mit den zugehörigen Versuchsbedingungen. Die Studie von Chen et al. (2013) stellt hierbei die derzeit einzige Studie zur Untersuchung der Auswirkung von kaltem Atmosphärendruckplasma auf dentale Komposite dar.

Literatur	Material	Plasmaquelle (+ Gas)	Art der Plasmabehandlung	Kontaktwinkel unbehandelte Oberfläche	Kontaktwinkel nach Oberflächenpolitur	Kontaktwinkel nach Plasmabehandlung
Chen et al. (2013) – derzeit die einzige Studie dieser Art zu dentalen Materialien	Filtek Z250, Filtek LS, Schmelz, Dentin	Plasma brush (Plasma Research Center, University of Missouri (Columbia, USA) und Los Alamos National Laboratory (New Mexico, USA); Argon Gas 99,9 %	5, 15, 30, 45 s	Dentin: $64,5^\circ \pm 5,7^\circ$  Schmelz: $24,0^\circ \pm 5,5^\circ$  Komposite: Filtek Z250 $46,0^\circ \pm 1,3^\circ$ Filtek LS: $102,0^\circ \pm 2,4^\circ$	SiC-Schleifpapier #600er Körnung	Dentin (nach 5 s): $11,2^\circ \pm 2,4^\circ$ (5 W) $11,8^\circ \pm 1,7^\circ$ (10 W) Dentin (nach 30 s): $4^\circ$  Schmelz (nach 30 s): $3,3^\circ \pm 1,0^\circ$  Filtek Z250 (nach 30 s): $5,5^\circ \pm 0,8^\circ$  Filtek LS (nach 30 s): $4,0^\circ \pm 1,3^\circ$
Fricke et al. (2012)	Polyethylene (PE) und Polystyrene (PS)	kINPen® (5 slm Ar und 0,05 slm O <sub>2</sub> )	1 s und 30 s	PE: $100^\circ$ PS: $90^\circ$	–	PE: $40^\circ$ (30 s) PS: $5^\circ$ (1 s)
Zaldívar et al. (2010)	Nelcote E765 epoxy mit PAN-basierten Karbonfasern	Surfx Technologies Atomflo 250 (0,450 l/min Sauerstoff und 30 l/min Helium)	0 – 48 Durchgänge	$80^\circ$	SiC-Schleifpapier #280er Körnung Kontaktwinkel: $69^\circ$	1. Plasmabehandlung: $35^\circ$ 3. Plasmabehandlung: $23^\circ$ 6. Plasmabehandlung: $19^\circ$ 12.– 48. Plasmabehandlung: konstante Kontaktwinkel

In der vorliegenden Studie wurde die Oberflächenbenetzbarkeit der drei Komposite Arabesk Flow, Arabesk Top und GrandioSO nach der Politur im Ausgangszustand, nach 30 s stationärer und nach 60 s mäanderförmiger Plasmabehandlung untersucht (Abbildung 12–15). Im Ausgangszustand wiesen alle drei Komposite unabhängig von ihrem Füllstoffgehalt aufgrund der anfänglich hohen Wasserkontaktwinkelwerte eine hydrophobe Oberfläche auf. Unabhängig vom untersuchten Komposit verhielten sich die Wasserkontaktwinkelwerte zwischen der stationären 30 s Behandlung und der 60 s mäanderförmigen Variante ähnlich. Die Probenoberfläche wurde durch die Plasmabehandlung hydrophiler. Die aufgezeigten Trends der Untersuchungen lassen sich mittels der nachfolgenden Literatur aus Tabelle 6 bestätigen. Die Studie von Chen et al. (2013) [14] zeigt eine ähnliche Entwicklung der Wasserkontaktwinkelwerte wie in der vorliegenden Arbeit. Hier wurde der Wasserkontaktwinkel nach einer Plasmabehandlung mit der Plasma brush (Plasma Research Center der Universität Missouri, Columbia und dem Los Alamos National Laboratory, New Mexico, USA) für die dentalen Komposite Filtek Z250 und Filtek LS Silorane (3M, Saint Paul, Minnesota, USA) und die Zahnhartsubstanzen Schmelz und Dentin bestimmt. Der gemessene Wasserkontaktwinkel aller vier verwendeten Substrate (Schmelz, Dentin, Filtek LS, Filtek Z250) sank bereits signifikant nach einer Plasmabehandlungszeit von fünf Sekunden mit der Plasma brush. Für eine Plasmabehandlungszeit von 30 s konnte ein weiterer Abfall des Kontaktwinkels beobachtet werden. Für die Proben des Komposits Filtek Z250 wurde ein Abfall des Ausgangskontaktwinkels von  $46,0^\circ \pm 1,3^\circ$  auf  $5,5^\circ \pm 0,8^\circ$  nach der Plasmabehandlung beobachtet. Auch für die Filtek LS Silorane Proben konnte ein Abfall des Wasserkontaktwinkels von  $102,0^\circ \pm 2,4^\circ$  auf  $4,0^\circ \pm 1,3^\circ$  gemessen werden (Chen et al. (2013) [14]). In der Studie nach Fricke et al. (2012) [167] wurden zwei Kohlenwasserstoff-Polymere (Polyethylen und Polystyrol) mit dem kINPen® behandelt und abschließend wurde der Wasserkontaktwinkel bestimmt. In dieser Studie konnte der gleiche Trend wie in der vorliegenden Arbeit aufgezeigt werden. Die Oberfläche wurde nach einer Plasmabehandlung hydrophiler und der Kontaktwinkel sank, obwohl hier reine Polymere und keine dentalen Komposite untersucht wurden. Es konnte außerdem ähnlich wie in der Studie nach Zaldivar et al. (2010) [169] nachgewiesen werden, dass eine maximale Reduktion des Kontaktwinkels bereits nach wenigen Sekunden einer Plasmabehandlung auftrat und bei länger andauernden Behandlungen die gemessenen Kontaktwinkel nahezu konstant blieben (Fricke et al. (2012) [167]). Dies könnte eine Erklärung für die annähernd ähnlichen Wasserkontaktwinkelwerte zwischen der stationären 30 s Behandlung



und der 60 s mäanderförmigen Variante in der vorliegenden Studie darstellen. Um diese Erklärung belegen zu können, sind weiterführende Versuche nötig, die stark verkürzte Plasmaexpositionszeiten beinhalten.

Der Abfall der Kontaktwinkelwerte kann mittels der Photoelektronenspektroskopie (XPS) erklärt werden. Ein Grund für den Abfall des Kontaktwinkels könnte darin bestehen, dass durch die Plasmabehandlung die Matrix zwischen den Füllkörpern abgetragen wird, wodurch diese vermehrt an der Oberfläche vorkommen. Die Füllkörper weisen hydrophile Eigenschaften auf. Dies könnte zu einem niedrigeren Kontaktwinkelwert der behandelten Oberfläche führen. Des Weiteren können für das Absinken des Kontaktwinkels eine veränderte Zusammensetzung der elementaren Oberflächenanteile nach der Plasmabehandlung verantwortlich sein. Durch die Plasmabehandlung treffen reaktive Teilchen auf die Oberfläche. Die reaktiven Spezies spalten Kohlenstoffketten innerhalb der dentalen Komposite, wodurch sich freie Radikale bilden. Die freien Radikale können mit den Sauerstoffmolekülen der Umgebungsluft reagieren. Durch diesen Vorgang entstehen vermehrt funktionelle Sauerstoffbindungen an der Oberfläche. Nach einer Plasmabehandlung ist in Übereinstimmung mit der Literatur demzufolge ein Anstieg des Sauerstoffgehaltes und ein Abfall des Kohlenstoffanteils zu beobachten (Abbildung 17, 18 und 19). Dies führt zu einem Anstieg der hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche und somit zu einem Abfall des Kontaktwinkels (Fricke et al. (2012) [167], Scarselli et al. (2021) [170]).

### **5.2.2 Profilometer- und AFM-Ergebnisse**

Standardmäßig wird die Oberflächenrauheit in verschiedenen Studien als Ra-Wert mittels einer Profilometermessung bestimmt (Fricke et al. (2011) [167]). Die Anzahl der ermittelten Profillinien pro Probe unterscheiden sich je nach Studie voneinander. In einigen Studien werden fünf Profilometerlinien pro Probe (Weitman und Eames (1975) [74], Van Dijken und Ruyter (1987) [162], Şen et al. (2002) [171]), in anderen nur drei (Kawai und Urano (2001) [161]) ermittelt. In der vorliegenden Arbeit wurden zehn Profilometermessungen pro Probe gemessen. Es liegt in der Literatur kein einheitliches standardisiertes Profilometermessverfahren für die Ermittlung der Rauheit von dentalen Kompositen vor. In der Literatur variieren die Schleifprotokolle für die Politur der Proben, die Wiederholungen der Profilometermessungen pro Probe und das untersuchte Kompositmaterial sehr stark. Die erwähnten Unterschiede verschiedener Studien im Versuchs-



**Tabelle 7:** Vergleich der, in der Literatur angegebenen, Ra-Werte verschiedener dentaler Komposite im Ausgangszustand und deren vorherige Oberflächenbearbeitung (Mittelwert ± Standardabweichung). Alle angegebenen Ra-Werte wurden mittels eines stylusbasierten Profilometers gemessen.

Literatur	Komposit	Kompositart	Oberflächenbearbeitung	Ra-Werte (in µm)
Weitman und Eames (1975)	Adaptic anterior und posterior	Conventional	Kunststoffmatrize	0,20 ± 0,03
			Aluminiumoxid-Paste	0,71 ± 0,08
			Arkansas Stein	0,82 ± 0,05
			Zirkonium-Polierpaste	1,01 ± 0,05
			Bimsstein	1,44 ± 0,15
Van Dijken und Ruyter (1987)	Estilux Posterior Ful-fil Heliomolar Isomolar Occlusin P-10 P-30 Profile Concise 1979 Concise 1985	Hybrid Conventional Microfilled Microfilled Hybrid Conventional Conventional Conventional Conventional Hybrid	SiC-Schleifpapier: 1200 und 4000	0,11 ± 0,03
				0,12 ± 0,03
				0,04 ± 0,01
				0,04 ± 0,02
				0,09 ± 0,05
				0,15 ± 0,07
				0,13 ± 0,04
				0,19 ± 0,03
				0,14 ± 0,05
0,25 ± 0,06				
Chung (1994)	Prisma AP.H P-50 Herculite XR Heliomolar	Hybrid Hybrid Hybrid Microfilled	SiC-Schleifpapier: 320	0,42 ± 0,10
				0,37 ± 0,11
				0,35 ± 0,07
				0,52 ± 0,17
Kawai und Urano (2001)	Herculite XR	Hybrid	SiC-Schleifpapier: 600 Soflex-System	0,24 ± 0,05
				0,08 ± 0,01
Şen et al. (2002)	Iso-Temp	Bis-acryl	Nicht poliert Aluminiumoxid-Paste Diamant-Paste	2,53 ± 0,04
				1,35 ± 0,04
				0,97 ± 0,06
	Protemp II	Bis-acryl	Nicht poliert Aluminiumoxid-Paste Diamant-Paste	2,43 ± 0,07
				1,26 ± 0,07
				0,78 ± 0,11
	Structer 2	Bis-acryl	Nicht poliert Aluminiumoxid-Paste Diamant-Paste	2,47 ± 0,14
				1,38 ± 0,12
				0,97 ± 0,10
	Dentalon	Methacrylate	Nicht poliert Aluminiumoxid-Paste Diamant-Paste	2,07 ± 0,03
				1,04 ± 0,03
				0,54 ± 0,04
	Tab 2000	Methacrylate	Nicht poliert Aluminiumoxid-Paste Diamant-Paste	1,97 ± 0,07
				0,93 ± 0,07
				0,45 ± 0,05
	Temdent	Methacrylate	Nicht poliert Aluminiumoxid-Paste Diamant-Paste	2,02 ± 0,09
				1,02 ± 0,06
				0,51 ± 0,07
Ono et al. (2007)	Clearfil AP-X Grandio	Hybrid Nano-Hybrid	SiC-Schleifpapier: 800	2,22 ± 0,13
				2,01 ± 1,12

aufbau und die dadurch abweichenden und nicht vergleichbaren Ra-Werte wurden beispielsweise in Tabelle 7 aufgeführt.

In der vorliegenden Arbeit zeigten sich in der statistischen Auswertung bereits im Kruskal-Wallis-Test für unabhängige Stichproben für die Verteilung der Ra-Werte innerhalb der Kontrollgruppen statistisch signifikante Unterschiede (Abbildung 28). Dies machte einen Vergleich zwischen den Kontrollgruppen und den behandelten Gruppen fast unmöglich. Für einen sinnvollen Vergleich der einzelnen Gruppen vor und nach der Plasmabehandlung sollten hierfür idealerweise innerhalb der einzelnen Kontrollgruppen keine signifikanten Unterschiede auftreten, um eine Vergleichbarkeit zu den behandelten Gruppen zu ermöglichen. Die große Streubreite der Ra-Werte im Ausgangszustand ließ sich auf Inhomogenitäten der Kompositoberfläche zurückführen. Die vorhandenen Oberflächeninhomogenitäten werden auch von anderen Autor(inn)en beschrieben (Opdam et al. (2003) [163], Janus et al. (2010) [164]). In Übereinstimmung mit der Literatur erwies sich in der vorliegenden Studie die Oberflächenstruktur jeder einzelnen Probe bereits im unbehandelten Zustand als sehr individuell und es gestaltete sich deshalb schwer, die Proben untereinander zu vergleichen (Abbildung 22 bis 27). Je nach ausgewähltem Prüfareal der Probe ergaben sich sehr voneinander differierende Ra-Werte. Beim Schleifprozess wurden teilweise in der Tiefe der Probe vorhandene Blasen eröffnet, dies führte unter anderem zu den erwähnten Abweichungen der Oberflächenstruktur. Die Ergebnisse der Ra-Werte waren bei zufällig gewählten Prüfarealen extrem vom Ort der Messung abhängig. Dies könnte eine große Streubreite der Ra-Messwerte bedingen. In weiterführenden Versuchen muss ein standardisiertes Schleif- und Polierprotokoll erarbeitet werden. Nach der Probenherstellung könnten die Oberflächen beispielsweise mit der Ionenstrahlpolitur bearbeitet werden. In weiterführenden Studien muss untersucht werden, ob die Ionenstrahlpolitur zu einer präziseren Oberflächenbearbeitung als das händische Schleifen mit Siliziumkarbid-Schleifpapier führt. Die Reproduzier- und Vergleichbarkeit der Kompositproben könnte durch dieses Verfahren optimiert werden.

Ein Vergleich der Ra-Werte mit Werten aus der Literatur (Tabelle 7) kann nur für den Ausgangszustand der Proben vorgenommen werden. Es sollte ein Ra-Grenzwert von höchstens  $0,2\ \mu\text{m}$  erzielt werden, um die Plaqueanheftung an den Kompositoberflächen so gering wie möglich zu halten (Bollen et al. (1997) [70]). Für die Plaquebildung in der Mundhöhle sind die Oberflächenimperfectionen und -rauheit klinisch essenziell, da in

diesen geschützten Bereichen die Biofilmentstehung beginnt (Bollen et al. (1997) [70], Ono et al. (2007) [71]). In der vorliegenden Arbeit lag der Hauptanteil der ermittelten Ra-Werte im Ausgangszustand und nach der 30 s stationären und 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung unter dem Ra-Grenzwert von  $0,2 \mu\text{m}$ . Ausreißer waren oberhalb dieser Grenze zu finden (Tabelle 5).

Um einen genauen Vergleich der Oberflächenrauheit zwischen dem Ausgangszustand und dem Zustand nach erfolgter Plasmabehandlung anstellen zu können, müsste das Aufsuchen identischer Prüfareale zu beiden Messzeitpunkten gewährleistet sein. Dies erwies sich bei der Nutzung des Profilometers und des AFMs als schwierig. In weiterführenden Versuchen könnten die Probenoberflächen mit dem Focused Ion Beam markiert werden, um die Proben bei jeder Messung immer identisch positionieren und messen zu können. Ein Wiederauffinden der gleichen Messareale vor und nach der Plasmabehandlung wäre auf diese Weise möglich und die Vergleichbarkeit der Werte dadurch verbessert.

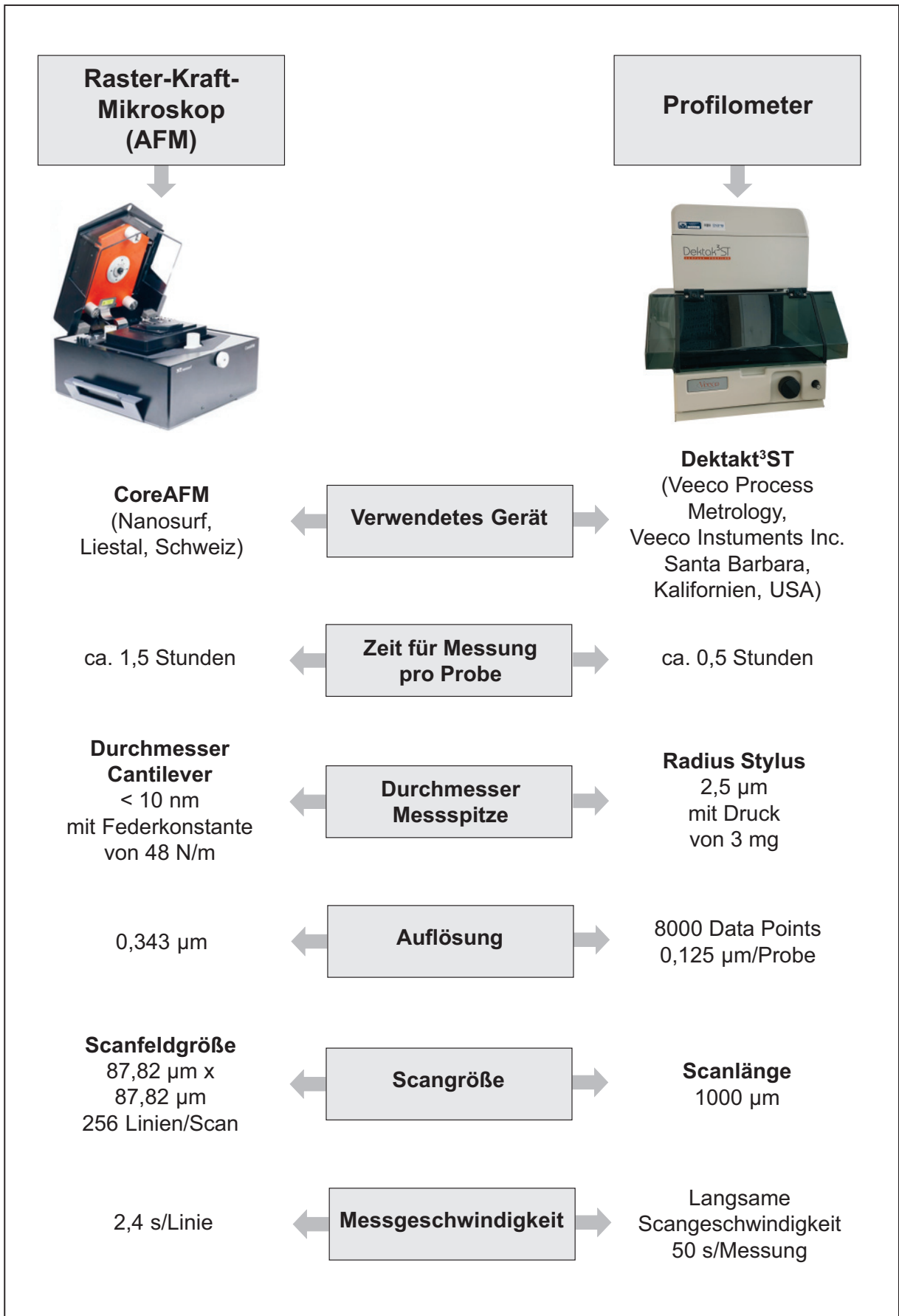
Der Plasmastrahl wurde bei der 30 s stationären Plasmabehandlung zentral auf die Probe eingestellt. Durch die manuelle Positionierung des Plasmastrahls auf die Probe konnte nicht gewährleistet werden, dass dieser bei sich wiederholenden Plasmabehandlungen immer auf exakt das gleiche Probenareal traf. Minimale Abweichungen waren bei jeder 30 s stationären Behandlungswiederholung durch die händische Arretierung möglich. Der direkte Oberflächeneinfluss des Plasmas könnte bei der 30 s stationären Behandlung durch die mittige Einstellung des Plasmastrahls auf den zentralen Bereich der Probe limitiert sein. Hierdurch könnten sich die Oberflächenveränderungen der Probenrandbereiche vom zentral behandelten Probenareal unterscheiden. Die verwendete Messmethode müsste eine Erfassung möglicher Strukturveränderungen dieser unterschiedlichen Areale gewährleisten können. Es ist fraglich, ob eine Differenzierung der Ra-Werte der Innen- und Außenbereiche nach einer erfolgten 30 s stationären Plasmabehandlung mittels eindimensionaler Profillinien des Profilometers möglich ist. Bei der 60 s mäanderförmigen Behandlung war die Probenoberfläche durch das Ab-rastern der direkten Plasmabehandlung gleichmäßiger und flächiger ausgesetzt. Die möglichen Oberflächenveränderungen sind nach der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung auf der gesamten Probenoberfläche zu erwarten.

Ergänzend zur durchgeführten Profilometermessung wurde in dieser Arbeit exemplarisch an ausgewählten Proben eine 2D- und 3D-Darstellung der Oberfläche mittels

AFM vorgenommen. Mögliche Veränderungen der Oberflächenmorphologie sollten nach einer erfolgten Plasmabehandlung optisch dargestellt werden. Die bereits in der Kontrollgruppe vorhandenen Oberflächeninhomogenitäten der Komposite stellten sich auch hier deutlich dar. Aufgrund des sehr geringen Stichprobenumfangs der AFM-Messung war eine verallgemeinernde Aussage über die gesamte Stichprobe nicht möglich. In weiterführenden Studien müsste der Stichprobenumfang für die AFM-Messungen stark vergrößert werden, um eine bessere Aussagekraft in Bezug auf die Veränderungen in den zentralen Probenarealen im Vergleich zu den Außenbereichen nach der 30 s stationären Behandlung zu erreichen.

Die ermittelten Ra-Werte unterschiedlicher Messverfahren sind nur bedingt miteinander vergleichbar und weisen Abweichungen der Werte untereinander auf, z. B. in Abhängigkeit von den verwendeten Filtern (Macdonald et al. (2004) [172]). Das Profilometer und das AFM zählen zu den taktilen Messverfahren, bei denen mittels einer Messspitze (Stylus oder Cantilever) die Oberfläche abgetastet und ein Profil dieser erstellt wird. Die Messspitze der taktilen Messverfahren hat eine feste Dimensionierung, wodurch Limitationen für die Erfassung der Oberfläche in Abhängigkeit vom Durchmesser auftreten können. Bei der Einstellung schneller Scan-Geschwindigkeiten und großer Stylusdrücke kann es bei allen taktilen Messverfahren bei mehrmaligen Messungen unbemerkt zu Oberflächenveränderungen kommen (Thomas (1999) [173]). Aufgrund des geringeren Durchmessers der AFM-Cantileverspitze von  $< 10$  nm und einer größeren Auflösung der Aufnahmen im Vergleich zum Profilometer erscheint das AFM geeigneter geringere Veränderungen in der Oberflächenstruktur erfassen zu können. Ein Methodenvergleich der beiden Messverfahren wurde in Abbildung 34 dargestellt.

Bisher liegt keine weitere Studie vor, in der für dentale Füllungskomposite nach einer Plasmabehandlung der Ra-Wert mittels einer Profilometer- oder AFM-Messung bestimmt wurde. Lediglich für die dentalen Polymere wie Polyetheretherketon (PEEK) und Polymethylmethacrylat (PMMA) wurden Profilometerprofile bestimmt, um den Prozess des „Plasma etchings“ zu untersuchen (Fricke et al. (2011) [7]). Durch den Prozess des „Plasma etchings“ sind Veränderungen der Oberflächenmorphologie durch eine Plasmabehandlung möglich (Fricke et al. (2011) [7], Sun et al. (2011) [166]). In der Studie nach Fricke et al. (2011) [7] wurden reine Polymere untersucht, bei denen ein erhöhter Materialabtrag durch die Plasmabehandlung zu beobachten war. Bei der Anwendung



**Abbildung 34:** Methodenvergleich für das Profilometer und das Raster-Kraft-Mikroskop (AFM) laut Herstellerangaben

eines reinen Argon Arbeitsgases wurde ein ringförmiges Ätzmuster um das Zentrum der Plasmabehandlung auf der Probenoberfläche im Profil dargestellt (Fricke et al. (2011) [7]). Die größte Veränderung der Oberfläche konnte durch erhöhte Sauerstoffanteile im Arbeitsgasgemisch Argon/Sauerstoff erreicht werden (Fricke et al. (2011) [7]).

In der Studie von Chen et al. (2013) [14] wurde die Oberfläche der Komposite Filtek Z250 und Filtek LS mittels eines Rasterelektronenmikroskopes (REM) vor und nach der Plasmabehandlung abgebildet. Es wurden keine Messungen mittels AFM und Profilometer durchgeführt. Selbst bei einer Vergrößerung von 40.000 x waren keine Unterschiede in der Oberflächenmorphologie zwischen den unbehandelten und den behandelten Proben festzustellen (Chen et al. (2013) [14]).

Die Schlussfolgerung der Studie von Chen et al. (2013) [14] deckt sich mit den Ergebnissen der vorliegenden Studie. In der vorliegenden Arbeit konnte im Vergleich der 30 s stationären und der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlung zur Kontrollgruppe keine durch die Plasmabehandlung hervorgerufene Tendenz an Veränderungen auf den Probenoberflächen festgestellt werden. Die gemessenen Veränderungen waren so willkürlich verteilt, dass kein sich wiederholendes Muster abzulesen war. Dies könnte ein Resultat der sehr individuellen Probenoberfläche sein. Zudem könnten Limitationen des Messverfahrens einen Einfluss haben. Die vorliegende Arbeit zeigte keine Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Studie Fricke et al. (2011) [7]. Dies könnte damit korrelieren, dass in der vorliegenden Studie dentale Komposite und keine reinen Polymere untersucht wurden. Die in dentalen Füllungskompositen enthaltenen anorganischen Füllkörper sind womöglich unempfindlicher gegen das „Plasma etching“, wodurch die Morphologie der Oberfläche nach der Plasmabehandlung unverändert blieb. Zudem erfolgte die Behandlung der Proben mit einer geringen Energiezufuhr von < 3,5 W (Reuter et al. (2018) [174]) und kurzen Plasmabehandlungszeiten von höchstens einer Minute, wodurch die Generierung der reaktiven Spezies eingeschränkt war. In anderen Studien, in denen eine Veränderung der Oberfläche nach der Plasmabehandlung vorlag, wurde die Plasmabehandlung teilweise mit einer vergleichsweise hohen Energiezufuhr von 100 W durchgeführt (Inagaki (1999) [175]). In der vorliegenden Studie wurde das Arbeitsgas Argon (99,9%) verwendet. Die auftretenden reaktiven Sauerstoffspezies haben hierbei ihren Ursprung aus der Umgebungsluft und treten im Vergleich zu einem Arbeitsgasgemisch aus Argon/Sauerstoff in einem geringeren Umfang auf. Ein geringerer Effekt auf der Probenoberfläche als bei Fricke et al. (2011) [7] war hierdurch zu erwarten.



In der Studie von Bekeschus et al. (2022) [176] wurden die drei dentalen Komposite Arabesk Flow, Arabesk Top und GrandioSO in einem Zellkulturmedium mit HaCaT Keratinozyten gelagert und mit dem kINPen® behandelt. Die Ergebnisse der Studie lassen vermuten, dass die Behandlung mit kaltem Atmosphärendruckplasma Bestandteile aus der Kompositoberfläche abträgt. Die gelösten Kompositbestandteile wurden in das Zellkulturmedium überführt und lösten in den vorhandenen Keratinozyten eine erhöhte Sekretion von Entzündungsmediatoren aus. Es wäre demnach eine Veränderung der Oberflächenmorphologie der Komposite durch die erfolgte Behandlung mit kaltem Atmosphärendruckplasma möglich. In der Arbeit von Krüger (2018) [177] wurden die drei dentalen Komposite Arabesk Flow, Arabesk Top und GrandioSO unter anderem bis zu 180 Tage in Ethanol (60 %) gelagert, was als sehr aggressives Degradationsmedium gilt. Selbst nach der maximalen Lagerungszeit war mittels AFM keine Veränderung der Oberflächenrauheit der Proben festzustellen. Es sind weiterführende Studien mit größerem Stichprobenumfang nötig, um die Aussagekraft der Ergebnisse auszubauen.

### 5.2.3 Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche wird in der Literatur vielfach mit der Photoelektronenspektroskopie (XPS) ermittelt (Fricke et al. (2012) [166], Chen et al. (2013) [14]). In dem Versuch von Chen et al. (2013) [14] konnte beobachtet werden, dass nach einer Plasmabehandlung von 30 s der prozentuale atomare Kohlenstoffanteil aller vier verwendeten Materialien absank. In der vorliegenden Arbeit konnte für alle drei dentalen Komposite ein Abfallen der Kohlenstoffanteile bereits nach einer einmaligen Plasmabehandlung (30 s stationär oder 60 s mäanderförmig) auf der Probenoberfläche festgestellt werden (Arabesk Flow: unbehandelt → 58,6 %, 60 s → 47,3 %, 30 s → 20,2 %; Arabesk Top: unbehandelt → 57,9 %, 60 s → 44,5 %, 30 s → 20,0 %; GrandioSO: unbehandelt → 50,3 %, 60 s → 31,0 %, 30 s → 20,7 %). Mit jeder weiteren Plasmabehandlung war ein weiterer Abfall des Kohlenstoffanteils auf der Probenoberfläche zu messen. Die Messergebnisse der Photoelektronenspektroskopie deuten darauf hin, dass während der Plasmabehandlung die Matrix der Komposite, die hauptsächlich aus Kohlenstoffketten besteht und sich zwischen den Füllkörpern befindet, abgetragen wird. Nach der Plasmabehandlung und dem Abtrag der Kohlenstoffanteile konnten die elementaren Bestandteile der Füllkörper (Al, Ba und Si) vermehrt an der Oberfläche der drei Komposite gemessen werden. Auch Chen et al.

(2013) [14] kommt zum gleichen Ergebnis. Auf der Oberfläche der Komposite Filtek Z250 und Filtek LS stiegen nach der Plasmabehandlung die atomaren prozentualen Anteile der mit den Füllkörpern in Verbindung stehenden Elementen wie: Si, Ar, Y, F und Zr. In der vorliegenden Arbeit war zudem auf der Oberfläche ein Anstieg des Sauerstoffanteils (O) bereits nach einmaliger Plasmabehandlung der drei Komposite zu verzeichnen (Arabesk Flow: unbehandelt → 31,6%, 60 s → 41,4 %, 30 s → 57,2%; Arabesk Top: unbehandelt → 31,0 %, 60 s → 42,6 %, 30 s → 57,3 %; GrandioSO: unbehandelt → 37,4 %, 60 s → 50,0 %, 30 s → 56,0 %). Der Anstieg des Sauerstoffgehaltes der plasmabehandelten Kompositoberfläche steht in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von Chen et al. (2013) [14]. Im Ausgangszustand betrug der Sauerstoffanteil des dort verwendeten Komposits Filtek Z250 17,2 %. Dieser stieg nach der Plasmabehandlung auf 31,9 %. Die in den Elementarspektren der vorliegenden Studien detektierten Elemente differierten je nach untersuchtem dentalem Komposit. Die ermittelten Elemente entsprechen dabei den verwendeten Füllkörpern und den unterschiedlichen Inhaltsstoffen der Komposite. Auch die prozentualen Anteile des Kohlenstoffabfalls oder des Sauerstoffanstiegs der verschiedenen Studien sind aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der Komposite und der unterschiedlichen Plasmaquellen nicht identisch. Dennoch ist überall die gleiche Tendenz innerhalb der Ergebnisse zu beobachten. Die genauen prozentualen Anteile des Elementarspektrums für Arabesk Flow, Arabesk Top und GrandioSO, sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Es ist davon auszugehen, dass durch die Oberflächenbehandlung mit kaltem Atmosphärendruckplasma die organischen Kohlenstoffbindungen (C-C und C-H) der Kompositoberfläche aufgebrochen werden und als Radikale vorliegen. Die Radikale der Oberfläche reagieren mit atmosphärischen Sauerstoff der Umgebung und es bilden sich sauerstoffhaltige, neue funktionelle Verbindungen (-C-O, -C=O, -O-C=O) (Fricke et al. (2012) [166]). Dies führt zu dem gemessenen Anstieg der Sauerstoffverbindungen und einem Abfall der Kohlenstoffanteile auf der Oberfläche. Da der kINPen® in diesem Versuch mit 99,99 % Argon Gas betrieben wird, ist davon auszugehen, dass der vermehrt auftretende Sauerstoff aus der Umgebungsluft stammt. In den hochaufgelösten C1-Spektren der vorliegenden Untersuchung (Abbildung 20 und 21) konnten die in Fricke et al. (2012) [166] festgestellten Veränderungen der Polymer-Oberflächenbindungen nach einer erfolgten Plasmabehandlung in gleicher Weise für dentale Komposite bestätigt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde der C-C/C-H-Anteil der Bindungen durch die Plasmabehandlung verringert und sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen

(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O; C-OH/R; COOH/R) nahmen zu. Mit Häufigkeit der Plasmabehandlungen nahm der C-C/C-H-Anteil der Bindungen auf der Oberfläche zu und der Anteil der funktionellen sauerstoffhaltigen Bindungen bis zur sechsten Plasmabehandlung wieder ab. Die drei Komposite wiesen identische Veränderungen der Bindungen an der Oberfläche auf. In der vorliegenden Arbeit konnten nur die hochaufgelösten C1-Spektren der 60 sekundigen Behandlung herangezogen werden, da das Rauschverhältnis der 30 s stationären Peak Fit Gruppen zu ungünstig für eine seriöse Aussage war. Durch diese Versuche konnte ein Trend des Einflusses von kaltem Atmosphärendruckplasmas auf die Oberfläche von Füllungskompositen dargestellt werden. Für statistisch signifikante Werte müsste in nachfolgenden Untersuchungen die Stichprobengröße erhöht werden.

### 5.3 Fazit

Studien zur Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen dentalen Kompositen und kaltem Atmosphärendruckplasma sind in der Literatur mit Ausnahme einer Studie nicht zu finden. Es gibt keine Studie in der Literatur, die diese mögliche Wechselwirkung mit dem CE-zertifizierten kINPen® bis zum jetzigen Zeitpunkt untersucht hat.

Im Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen wurde dargestellt, dass im Rahmen der erfolgten Wasserkontaktwinkelmessungen nach der Sessile Drop Methode eine erhöhte Benetzbarkeit der Probenoberfläche nach der Plasmabehandlung vorlag, unabhängig vom geprüften dentalen Füllungskomposit und der Plasmabehandlungsvariante. Die Proben waren somit nach einer durchgeführten Plasmabehandlung durchgängig hydrophiler als vorher.

Für die Ermittlung einer möglicherweise erhöhten oder verkleinerten Oberflächenrauheit der dentalen Kompositproben wurde der Ra-Wert vor und nach der jeweiligen Plasmabehandlung für jedes Komposit ermittelt und miteinander verglichen. Hierbei fiel auf, dass sich die Streuung der Ra-Werte bereits innerhalb der Kontrollgruppe als sehr groß darstellte. Die einzelnen Proben wiesen eine sehr individuelle Oberflächenstruktur mit vielen Inhomogenitäten auf. Die Messergebnisse sind deshalb sehr stark vom gewählten Messareal abhängig. Sobald sich das gewählte Messareal vor und nach der Behandlung voneinander unterschied, war ein Vergleich der Oberflächenveränderung eingeschränkt. Um dies abschließend beurteilen zu können, sind weiterführende AFM-Untersuchungen

in größerem Umfang nötig. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist noch keine Aussage zur Beurteilung der Oberflächenveränderung durch die erfolgten Profilometeruntersuchungen und die exemplarischen AFM-Messungen möglich.

Durch die Photoelektronenspektroskopie konnten Erkenntnisse über die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung der Probenoberfläche nach der jeweiligen Plasmabehandlung im Vergleich zur Kontrollgruppe erlangt werden. Nach einer Plasmabehandlung konnte ein Abfall des prozentualen atomaren Kohlenstoffanteils gemessen werden. Dieser fiel im Verlauf der Behandlungen immer weiter ab. Die Bestandteile der Füllkörper wie Aluminium, Barium und Silizium konnten nach den erfolgten Plasmabehandlungen zu größeren prozentualen Anteilen an der Oberfläche detektiert werden. Es liegt die Annahme nahe, dass durch die Plasmabehandlung Matrixanteile, die Kohlenstoff enthalten, abgetragen werden und hierdurch die Füllkörper vermehrt an der Oberfläche liegen. Zudem konnte durch die Plasmabehandlung ein erhöhter Sauerstoffgehalt auf den Probenoberflächen gemessen werden, der mit der Anzahl der Behandlungswiederholungen weiter anstieg. Dies deckte sich mit den Erkenntnissen aus den C1-Spektren. Demnach wurden durch eine Plasmabehandlung vermehrt Sauerstoffverbindungen in die Oberfläche der dentalen Komposite eingebaut. Hierdurch war die erhöhte Benetzbarkeit der Proben bei der Wasserkontaktwinkelmessung zu erklären. Der Effekt war stärker ausgeprägt nach einer einmaligen der 30 s stationären Behandlung als nach einer einmaligen 60 s mäanderförmigen Behandlung. Im zeitlichen Verlauf war bei den mit 60 Sekunden behandelten Proben eine größere Entwicklung der Werte zu beobachten.

Die in der vorliegenden Arbeit aufgezeigten Ergebnisse tragen zu einem ersten Erkenntnisgewinn im Themenbereich des plasmaassoziierten Risikopotenzials in Bezug auf die Wechselwirkungen zwischen kaltem Atmosphärendruckplasma und dentalen Kompositen bei. Es sind weiterführende Untersuchungen in diesem Zusammenhang nötig, um die aufgezeigten Ergebnisse dieser Arbeit in Bezug auf die intraorale Anwendungssicherheit der Plasmabehandlung für die Patient(inn)en weiter auszubauen.

## Zusammenfassung

Die Forschung mit kaltem Atmosphärendruckplasma (CAP) eröffnet neue medizinische Behandlungsmöglichkeiten im Bereich der Tumorbehandlung, eine verbesserte Wundbehandlung und vielfältige Anwendungsmöglichkeiten im dentalen Bereich. Trotz eines zunehmenden Erkenntnisgewinns im Bereich der Plasmaforschung gibt es nach wie vor viele ungeklärte Fragen im Bereich der Anwendungssicherheit von kaltem Atmosphärendruckplasma. Da der kINPen® MED im intraoralen Bereich an Patient(inn)en Anwendung findet, ist es notwendig, Untersuchungen in Bezug auf mögliche Interaktionen zwischen den dentalen Restaurationmaterialen und kaltem Atmosphärendruckplasma durchzuführen, um die Patientensicherheit während der Behandlungen mittels in vitro und in vivo Studien weiter auszubauen. Studien zur Untersuchung dieser Interaktionen fehlen bisher in der Literatur.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluss von kaltem Atmosphärendruckplasma auf die Oberflächeneigenschaften von drei verschiedenen dentalen Kompositen zu untersuchen. Die dentalen Komposite Arabesk Flow, Arabesk Top und GrandioSO (VOCO GmbH, Cuxhaven, Deutschland) unterscheiden sich in Bezug auf ihren Füllkörpergehalt (niedrig-, mittel-, hochgefüllt) voneinander. Die Plasmabehandlung erfolgte mittels des kINPen® (neoplas tools GmbH, Greifswald, Deutschland) über einen Untersuchungszeitraum von 19 Tagen zu sechs Zeitpunkten (0., 3., 5., 15., 17. und 19. Tag). Gruppe I diente als Kontrollgruppe und wurde nicht mit Plasma behandelt. Gruppe II wurde 30 Sekunden stationär und Gruppe III 60 Sekunden mäanderförmig mit kaltem Plasma behandelt. Im Rahmen der materialografischen Untersuchungen wurden insgesamt 2160 Profilometermessungen, 240 Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM)-Messungen, 117 Photoelektronenspektroskopie(XPS)-Messungen und 27 Wasserkontaktwinkelmessungen durchgeführt.

Die statistische Analyse wurde für die einzelnen Gruppen der Profilometermessung durchgeführt. Aufgrund der schiefen Verteilung der Ergebnisse wurden nicht-parametrische Tests wie der Kruskal-Wallis- und der Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Test angewendet.

Im Ergebnis konnten in der Wasserkontaktwinkelmessung und der Photoelektronenspektroskopie Veränderungen der Probenoberfläche nach der 30 s stationären und der 60 s mäanderförmigen Plasmabehandlungsvarianten aufgezeigt werden. Nach der Plasmabehandlung zeigte sich in den XPS-Messungen mit der Häufigkeit der Behandlungen eine Abnahme der Kohlenstoffanteile und gleichzeitig steigende Sauerstoff- und Füllkörperanteile wie Silizium an der Probenoberfläche. Der vermehrte Einbau von Sauerstoffverbindungen nach den erfolgten Plasmabehandlungen resultierte im Rahmen der Kontaktwinkelmessungen in einer Entwicklung zu hydrophileren Oberflächen. Das Absinken der Kohlenstoffverbindungen und der Anstieg von Elementen der Füllkörper lässt ein Abtragen der Matrix zwischen den Füllkörpern der dentalen Komposite vermuten. Im Rahmen der AFM- und Profilometermessungen konnte keine eindeutige Veränderung der Oberflächenrauheit nach einer Plasmabehandlung festgestellt werden. Die in dieser Studie aufgezeigten Ergebnisse tragen zu einem ersten Erkenntnisgewinn im Themenbereich des plasmaassoziierten Risikopotentials in Bezug auf dentale Komposite bei. Es sind weiterführende Untersuchungen in diesem Zusammenhang nötig, um die aufgezeigten Ergebnisse dieser Studie in Bezug auf die intraorale Anwendungssicherheit der Plasmabehandlung für die Patient(inn)en weiter auszubauen.



## Literaturverzeichnis

- [1] Howaldt H P, Vorast H, Blecher J C, Reicherts M, Kainz M (2000): Ergebnisse aus dem DÖSAK-Tumorregister. In: *Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie*: 4 (Suppl 1), S. 216–225.
- [2] Warnakulasuriya S (2009): Causes of oral cancer – an appraisal of controversies. In: *British Dental Journal*: 207 (10), S. 471–475.
- [3] Partecke LI, Evert K, Haugk J, Doering F, Normann L, Diedrich S, Weiss FU, Evert M, Huebner NO, Guenther C, Heidecke C, Kramer A, Bussiahn R, Weltmann KD, Pati O, Bender C, von Bernstorff W (2012): Tissue Tolerable Plasma (TTP) induces apoptosis in pancreatic cancer cells in vitro and in vivo. In: *BMC Cancer*: 12 (1), S. 473.
- [4] Schlegel J, Köritzer J, Boxhammer V (2013): Plasma in cancer treatment. In: *Clinical Plasma Medicine*: 1 (2), S. 2–7.
- [5] Ratovitski E, Cheng X, Yan D, Sherman J, Canady J, Trink B, Keidar M (2014): Anti-Cancer Therapies of 21st Century: Novel Approach to Treat Human Cancers Using Cold Atmospheric Plasma. In: *Plasma Processes and Polymers*: 11 (12), S. 1128–1137.
- [6] Zamperini CA, Machado AL, Vergani CE, Pavarina AC, Giampaolo ET, da Cruz NC (2010): Adherence in vitro of *Candida albicans* to plasma treated acrylic resin. Effect of plasma parameters, surface roughness and salivary pellicle. In: *Archives of Oral Biology*: 55 (10), S. 763–770.
- [7] Fricke K, Steffen H, von Woedtke T, Schröder K, Weltmann KD (2011): High Rate Etching of Polymers by Means of an Atmospheric Pressure Plasma Jet. In: *Plasma Processes and Polymers*: 8 (1), S. 51–58.
- [8] Koban I, Duske K, Jablonowski L, Schröder K, Nebe B, Sietmann R, Weltmann KD, Hübner NO, Kramer A, Kocher T (2011): Atmospheric Plasma Enhances Wettability and Osteoblast Spreading on Dentin In Vitro: Proof-of-Principle. In: *Plasma Processes and Polymers*: 8 (10), S. 975–982
- [9] Duske K, Koban I, Kindel E, Schröder K, Nebe B, Holtfreter B, Jablonowski L, Weltmann KD, Kocher T (2012): Atmospheric plasma enhances wettability and cell spreading on dental implant metals. In: *Journal of Clinical Periodontology*: 39 (4), S. 400–407.
- [10] Metelmann PH, Quooß A, von Woedtke T, Krey KF (2016): First insights on plasma orthodontics – Application of cold atmospheric pressure plasma to enhance the bond strength of orthodontic brackets. In: *Clinical Plasma Medicine*: 4 (2), S. 46–49.
- [11] Schmidt A, von Woedtke T, Stenzel J, Lindner T, Polei S, Vollmar B, Bekeschus S (2017): One Year Follow-Up Risk Assessment in SKH-1 Mice and Wounds Treated with an Argon Plasma Jet. In: *International Journal of Molecular Sciences*: 18 (4), S. 868.

- [12] Boxhammer V, Li YF, Köritzer J, Shimizu T, Maisch T, Thomas HM, Schlegel J, Morfill GE, Zimmermann JL (2013): Investigation of the mutagenic potential of cold atmospheric plasma at bactericidal dosages. In: *Mutation Research/Genetic Toxicology Environmental Mutagenesis*: 753 (1), S. 23–28.
- [13] Wende K, Bekeschus S, Schmidt A, Jatsch L, Hasse S, Weltmann KD, Masur K, von Woedtke T (2016): Risk assessment of a cold argon plasma jet in respect to its mutagenicity. In: *Mutation Research/Genetic Toxicology Environmental Mutagenesis*: 789–799, S. 48–54.
- [14] Chen M, Zhang Y, Sky Driver M, Caruso AN, Yu Q, Wang Y (2013): Surface modification of several dental substrates by non-thermal, atmospheric plasma brush. In: *Dental Materials*: 29 (8), S. 871–880.
- [15] Metelmann HR, Nedrelov DS, Seebauer C, Schuster M, von Woedtke T, Weltmann KD, Kindler S, Metelmann PH, Finkelstein S, Von Hoff DD, Podmelle F (2015): Head and neck cancer treatment and physical plasma. In: *Clinical Plasma Medicine*: 3 (1), S. 17–23.
- [16] Lutz F, Phillips RW (1983): A classification and evaluation of composite resin systems. In: *Journal of Prosthetic Dentistry*: 50 (4), S. 480–488.
- [17] Ferracane JL (1995): Current trends in dental composites. In: *Critical Reviews of Oral Biology & Medicine*: 6 (4), S. 302–318.
- [18] Ferracane JL (2011): Resin composite – State of the art. In: *Dental Materials*: 27 (1), S. 29–38.
- [19] Soderholm KJM (1983): Leaking of fillers in dental composites. In: *Journal of Dental Research*: 62 (2), S. 126–130.
- [20] Hickel R, Dasch W, Janda R, Tyas M, Anusavice K (1998): New direct restorative materials. FDI Commission Project. In: *International Dental Journal*: 48 (1), S. 3–16.
- [21] Chan KHS, Mai Y, Kim H, Tong KCT, Ng D, Hsiao JCM (2010): Review: Resin Composite Filling. In: *Materials*: 3 (2), S. 1228–1243.
- [22] Warkentin M, Behrend D (2015): Kunststoffe: Von jedem benutzt – von wenigen gekannt. In: *ZWR – Das Deutsche Zahnärzteblatt*: 124 (12), S. 610–614.
- [23] Bowen RL (1979): Compatibility of Various Materials with Oral Tissues. I: The Components in Composite Restorations. In: *Journal of Dental Research*: 58 (5), S. 1493–1503.
- [24] Alshali RZ, Salim NA, Sung R, Satterthwaite JD, Silikas N (2015): Analysis of long-term monomer elution from bulk-fill and conventional resin-composites using high performance liquid chromatography. In: *Dental Materials*: 31 (12), S. 1587–1598.

- [25] Peutzfeldt A (1997): Resin composites in dentistry: the monomer systems. In: *European Journal Oral Sciences*: 105 (2), S. 97–116.
- [26] García AH, Lozano MAM, Vila JC, Escribano AB, Galve PF (2006): Composite resins. A review of the materials and clinical indications. In: *Medicina Oral, Patología Oral y Cirugía Bucal*: 11 (2), S. E215–220.
- [27] Lovell LG, Stansbury JW, Syrpes DC, Bowman CN (1999): Effects of Composition and Reactivity on the Reaction Kinetics of Dimethacrylate/Dimethacrylate Copolymerizations. In: *Macromolecules*: 32 (12), S. 3913–3921.
- [28] Asmussen E, Peutzfeldt A (1998): Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. In: *Dental Materials*: 14 (1), S. 51–56.
- [29] Labella R, Lambrechts P, Van Meerbeek B, Vanherle G (1999): Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives. In: *Dental Materials*: 15 (2), S. 128–137.
- [30] Söderholm KJM (1984): Hydrolytic degradation of dental composites and effects of silane-treatment and filler fraction on compressive strength and thermal expansion of composites. Dissertation. Universität Umeå, Schweden. Fakultät für Zahnmedizin.
- [31] Ferracane JL, Antonio RC, Matsumoto H (1987): Variables Affecting the Fracture Toughness of Dental Composites. In: *Journal of Dental Research*: 66 (6), S. 1140–1145.
- [32] Chung KH, Greener EH (1990): Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resins. In: *Journal of Oral Rehabilitation*: 17 (5), S. 487–494.
- [33] Willems G, Lambrechts P, Braem M, Celis JP, Vanherle G (1992): A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. In: *Dental Materials*: 8 (5), S. 310–319.
- [34] Mitra SB, Wu D, Holmes BN (2003): An application of nanotechnology in advanced dental materials. In: *The Journal of the American Dental Association*: 134 (10), S. 1382–1390.
- [35] Sideridou ID, Achilias DS (2005): Elution study of unreacted Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, and Bis-EMA from light-cured dental resins and resin composites using HPLC. In: *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*: 74B (1), S. 617–626
- [36] Lambrechts P, Ameye C, Vanherle G (1982): Conventional and microfilled composite resins. Part II: Chip fractures. In: *Journal of Prosthetic Dentistry*: 48 (5), S. 527–538.

- [37] Lambrechts P, Vanherle G, Vuylsteke M, Davidson CL (1984): Quantitative evaluation of the wear resistance of posterior dental restorations: a new three-dimensional measuring technique. In: *Journal of Dentistry*: 12 (3), S. 252–267.
- [38] Stangel I, Barolet RY (1990): Clinical evaluation of two posterior composite resins: two-year results. In: *Journal of Oral Rehabilitation*: 17 (3), S. 257–268.
- [39] Mazer RB, Leinfelder KF, Russell CM (1992): Degradation of microfilled posterior composite. In: *Dental Materials*: 8 (3), S. 185–189.
- [40] Ernst CP, Willershausen B (2003): Eine aktuelle Standortbestimmung zahnärztlicher Füllungskomposite. In: *Zm Zahnärztliche Mitteilungen*: 93 (7), S. 30–40.
- [41] Hellwig E, Klimek J, Attin T (2009): Einführung in die Zahnerhaltung. 5. überarbeitete und erweiterte Auflage. Köln: Deutscher Zahnärzte Verlag, S. 181–275.
- [42] Braga RR, Ballester RY, Ferracane JL (2005): Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: A systematic review. In: *Dental Materials*: 21 (10), S. 962–970.
- [43] Ernst CP, Brandenbusch M, Meyer G, Canbek K, Gottschalk F, Willershausen B (2006): Two-year clinical performance of a nanofiller vs a fine-particle hybrid resin composite. In: *Clinical Oral Investigations*: 10 (2), S. 119–125.
- [44] Yap AUJ, Tan CH, Chung SM (2004): Wear Behavior of New Composite Restoratives. In: *Operative Dentistry*: 29 (3), S. 269–274.
- [45] Attar N, Tam LE, McComb D (2003): Flow, Strength, Stiffness and Radiopacity of Flowable Resin Composites. In: *Journal de l'Association dentaire canadienne*: 69 (8), S. 516–521.
- [46] Moon PC, Tabassian MS, Culbreath TE (2002): Flow characteristics and film thickness of flowable resin composites. In: *Operative Dentistry*: 27 (3), S. 248–253.
- [47] Ferracane JL (1985): Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. In: *Dental Materials*: 1 (1), S. 11–14.
- [48] Leprince JG, Palin WM, Hadis MA, Devaux J, Leloup G (2013): Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. In: *Dental Materials*: 29 (2), S. 139–156.
- [49] Ferracane JL (1994): Elution of leachable components from composites. In: *Journal of Oral Rehabilitation*: 21 (4), S. 441–452.
- [50] Pilo R, Oelgiesser D, Cardash HS (1999): A survey of output intensity and potential for depth of cure among light-curing units in clinical use. In: *Journal of Dentistry*: 27 (3), S. 235–241.

- [51] Nomoto R, Hirasawa T (1992): Residual Monomer and Pendant Methacryloyl Group in Light-cured Composite Resins. In: *Dental Materials Journal*: 11 (2), S. 177–188.
- [52] Ferracane JL, Greener EH (1984): Fourier Transform Infrared Analysis of Degree of Polymerization in Unfilled Resins—Methods Comparison. In: *Journal of Dental Research*: 63 (8), S. 1093–1095.
- [53] Ruyter IE, Øysæd H (1987): Composites for use in posterior teeth: Composition and conversion. In: *Journal of Biomedical Materials Research*: 21 (1), S. 11–23.
- [54] Ferracane JL Greener EH (1986): The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. In: *Journal of Biomedical Materials Research*: 20 (1), S. 121–131.
- [55] Eliades GC, Vougiouklakis GJ, Caputo AA (1987): Degree of double bond conversion in light-cured composites. In: *Dental Materials*: 3 (1), S. 19–25.
- [56] Ferracane JL, Mitchem JC, Condon JR, Todd R (1997): Wear and Marginal Breakdown of Composites with Various Degrees of Cure. In: *Journal of Dental Research*: 76 (8), S. 1508–1516.
- [57] Rueggeberg FA, Caughman WF, Curtis JW (1994): Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite. In: *Operative Dentistry*: 19 (1), S. 26–32.
- [58] Caughman WF, Caughman GB, Shiflett RA, Rueggeberg F, Schuster GS (1991): Correlation of cytotoxicity, filler loading and curing time of dental composites. In: *Biomaterials*: 12 (8), S. 737–740.
- [59] Øilo G (1992): Biodegradation of Dental Composites/ Glass-Ionomer Cements. In: *Advances in Dental Research*: 6 (1), S. 50–54.
- [60] Teughels W, Van Assche N, Sliepen I, Quirynen M (2006): Effect of material characteristics and/or surface topography on biofilm development. In: *Clinical Oral Implants Research*: 17 (Suppl 2), S. 68–81.
- [61] Nassar U, Meyer AE, Ogle RE, Baier RE (1995): The effect of restorative and prosthetic materials on dental plaque. In: *Periodontology 2000*: 8 (1), S. 114–124.
- [62] Carlén A, Nikdel K, Wennerberg A, Holmberg K, Olsson J (2001): Surface characteristics and in vitro biofilm formation on glass ionomer and composite resin. In: *Biomaterials*: 22 (5), S. 481–487.
- [63] Hannig C, Hannig M (2009): The oral cavity—a key system to understand substratum-dependent bioadhesion on solid surfaces in man. In: *Clinical Oral Investigation*: 13 (2), S. 123–139.



- [64] Carpenter GH (2013): The Secretion, Components, and Properties of Saliva. In: *Annual Review of Food Science and Technology*: 4 (1), S. 267–276.
- [65] Lie T (1979): Morphologic studies on dental plaque formation: Summary. In: *Acta Odontologica Scandinavica*: 37 (2), S. 73–85.
- [66] ten Cate JM (2006): Biofilms, a new approach to the microbiology of dental plaque. In: *Odontology*: 94 (1), S. 1–9.
- [67] Quirynen M, Bollen CML (1995): The influence of surface roughness and surface-free energy on supra- and subgingival plaque formation in man. In: *Journal of Clinical Periodontology*: 22 (1), S. 1–14.
- [68] Quirynen M (1994): The clinical meaning of the surface roughness and the surface free energy of intra-oral hard substrata on the microbiology of the supra- and subgingival plaque: results of in vitro and in vivo experiments. In: *Journal of Dentistry*: 22 (Suppl 1), S. S13–S16.
- [69] Scheie AA (1994): Mechanisms of Dental Plaque Formation. In: *Advances in Dental Research*: 8 (2), S. 246–253.
- [70] Bollen CML, Lambrechts P, Quirynen M (1997): Comparison of surface roughness of oral hard materials to the threshold surface roughness for bacterial plaque retention: A review of the literature. In: *Dental Materials*: 13 (4), S. 258–269.
- [71] Ono M, Nikaido T, Ikeda M, Imai S, Hanada N, Tagami J, Matin K (2007): Surface Properties of Resin Composite Materials Relative to Biofilm Formation. In: *Dental Materials Journal*: 26 (5), S. 613–622.
- [72] Quirynen M, Marechal M, Busscher HJ, Weerkamp AH, Darius PL, van Steenberghe D (1990): The influence of surface free energy and surface roughness on early plaque formation: an in vivo study in man. In: *Journal of Clinical Periodontology*: 17 (3), S. 138–144.
- [73] Quirynen M, Marechal M, Busscher HJ, Weerkamp AH, Arends J, Darius PL, van Steenberghe D (1989): The Influence of Surface Free-energy on Planimetric Plaque Growth in Man. In: *Journal of Dental Research*: 68 (5), S. 796–799.
- [74] Weitman RT, Eames WB (1975): Plaque accumulation on composite surfaces after various finishing procedures. In: *The Journal of the American Dental Association*: 91 (1), S. 101–106.
- [75] Kuper NK, van de Sande FH, Opdam NJM, Bronkhorst EM, de Soet JJ, Cenci MS, Huysmans MCDJNM (2015): Restoration Materials and Secondary Caries Using an In Vitro Biofilm Model. In: *Journal of Dental Research*: 94 (1), S. 62–68.
- [76] Chung K (1994): Effects of finishing and polishing procedures on the surface texture of resin composites. In: *Dental Materials*: 10 (5), S. 325–330.



- [77] Roulet JF (1987): Degradation of Dental Polymers. 1. Auflage. Basel: Karger, S. 60–90.
- [78] McCabe JF, Molyvda S, Rolland SL, Rusby S, Carrick TE (2002): Two-and three-body wear of dental restorative materials. In: *International Dental Journal*: 52 (Suppl 5), S. 406–416.
- [79] Darvell BW (2009): Materials Science for Dentistry. 9. Auflage. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., S. 450–470.
- [80] Mair LH, Stolarski TA, Vowles RW, Lloyd CH (1996): Wear: mechanisms, manifestations and measurement. Report of a workshop. In: *Journal of Dentistry*: 24 (1–2), S. 141–148.
- [81] Mandikos MN, McGivney GP, Davis E, Bush PJ, Carter JM (2001): A comparison of the wear resistance and hardness of indirect composite resins. In: *Journal of Prosthetic Dentistry*: 85 (4), S. 386–395.
- [82] Manhart J, Kunzelmann KH, Chen HY, Hickel R (2000): Mechanical properties and wear behavior of light-cured packable composite resins. In: *Dental Materials*: 16 (1), S. 33–40.
- [83] Turssi CP, Ferracane JL, Serra MC (2005): Abrasive wear of resin composites as related to finishing and polishing procedures. In: *Dental Materials*: 21 (7), S. 641–648.
- [84] Alandia-Roman CC, Cruvinel DR, Sousa ABS, Pires-de-Souza FCP, Panzeri H (2013): Effect of cigarette smoke on color stability and surface roughness of dental composites. In: *Journal of Dentistry*: 41 (Suppl 3), S. e73–e79.
- [85] Kolbeck C, Rosentritt M, Lang R, Handel G (2006): Discoloration of facing and restorative composites by UV-irradiation and staining food. In: *Dental Materials*: 22 (1), S. 63–68.
- [86] Patel SB, Gordan VV, Barrett AA, Shen C (2004): The effect of surface finishing and storage solutions on the color stability of resin-based composites. In: *The Journal of the American Dental Association*: 135 (5), S. 587–594.
- [87] Lu H, Roeder LB, Lei L, Powers JM (2005): Effect of Surface Roughness on Stain Resistance of Dental Resin Composites. In: *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*: 17 (2), S. 102–108.
- [88] Gönülol N, Yilmaz F (2012): The effects of finishing and polishing techniques on surface roughness and color stability of nanocomposites. In: *Journal of Dentistry*: 40 (Suppl 2), S. e64–e70.
- [89] Kaizer MR, de Oliveira-Ogliari A, Cenci MS, N. Opdam NJM, und Moraes RR (2014): Do nanofill or submicron composites show improved smoothness and gloss? A systematic review of in vitro studies. In: *Dental Materials*: 30 (4), S. e41–e78.

- [90] Geurtsen W (1998): Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. In: *European Journal of Oral Sciences*: 106 (2 Pt 2), S. 687–695.
- [91] Göpferich A (1996): Mechanisms of polymer degradation and erosion. In: *Bio-materials*: 17 (2), S. 103–114.
- [92] Munksgaard EC, Freund M (1990): Enzymatic hydrolysis of (di)methacrylates and their polymers. In: *Scandinavian Journal of Dental Research*: 98 (3), S. 261–267.
- [93] Larsen IB, Munksgaard EC (1991): Effect of human saliva on surface degradation of composite resins. In: *European Journal of Oral Sciences*: 99 (3), S. 254–261.
- [94] Crookes W (1879): On radiant matter. In: *Journal of the Franklin Institute*: 108 (5), S. 305–316.
- [95] Langmuir I (1928): Oscillations in Ionized Gases. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*: 14 (8), S. 627–637.
- [96] Mott-Smith HM (1971): History of „Plasmas“. In: *Nature*: 233 (5316), S. 219.
- [97] Lieberman MA, Lichtenberg AJ (2005): Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. 2. Auflage. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., S. 1–22.
- [98] Fridman A (2008): Plasma Chemistry. 1. Auflage. New York, NY, USA: Cambridge University Press, S. 1–11.
- [99] von Woedtke T, Reuter S, Masur K, Weltmann KD (2013): Plasmas for medicine. In: *Physics Reports*: 530 (4), S. 291–320.
- [100] von Woedtke T, Weltmann KD (2016): Grundlagen der Plasmamedizin. In: *Der MKG-Chirurg*: 9 (4), S. 246–254.
- [101] Semmler ML, Bekeschus S, Schäfter M, Bernhardt T, Fischer T, Witzke K, Seebauer C, Rebl H, Grambow E, Vollmar B, Nebe JB, Metelmann HR, von Woedtke T, Emmert S, Boeckmann L (2020): Molecular Mechanisms of the Efficacy of Cold Atmospheric Pressure Plasma (CAP) in Cancer Treatment. In: *Cancers*: 12 (2), S. 269.
- [102] von Woedtke T, Schmidt A, Bekeschus S, Wende K, Weltmann KD (2019): Plasma Medicine: A Field of Applied Redox Biology. In: *In Vivo*: 33 (4), S. 1011–1026.
- [103] d’Agostino R, Favia P, Oehr C, Wertheimer MR (2005): Low-Temperature Plasma Processing of Materials: Past, Present, and Future. In: *Plasma Processes and Polymers*: 2 (1), S. 7–15.
- [104] Moreau M, Orange N, Feuilloley MGJ (2008): Non-thermal plasma technologies: New tools for bio-decontamination. In: *Biotechnology Advances*: 26 (6), S. 610–617.

- [105] Fridman G, Friedman G, Gutsol A, Shekhter AB, Vasilets VN, Fridman A (2008): Applied Plasma Medicine. In: *Plasma Processes and Polymers*: 5 (6), S. 503–533.
- [106] Ehlbeck J, Schnabel U, Polak M, Winter J, von Woedtke T, Brandenburg R, von dem Hagen T, Weltmann KD (2010): Low temperature atmospheric pressure plasma sources for microbial decontamination. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*: 44 (1), 013002.
- [107] Winter J, Brandenburg R, Weltmann KD (2015): Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions. In: *Plasma Sources Science and Technology*: 24 (6), 064001.
- [108] Weltmann KD, Kindel E, von Woedtke T, Hähnel M, Stieber M, Brandenburg R (2010): Atmospheric-pressure plasma sources: Prospective tools for plasma medicine. In: *Pure and Applied Chemistry*: 82 (6), S. 1223–1237.
- [109] Bernhardt T, Semmler ML, Schäfer M, Bekeschus S, Emmert S, Boeckmann L (2019): Plasma Medicine: Applications of Cold Atmospheric Pressure Plasma in Dermatology. In: *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*: 2019, 3873928.
- [110] Fridman G, Brooks AD, Balasubramanian M, Fridman A, Gutsol A, Vasilets VN, Ayan H, Fridman G (2007): Comparison of Direct and Indirect Effects of Non-Thermal Atmospheric-Pressure Plasma on Bacteria. In: *Plasma Processes and Polymers*: 4 (4), S. 370–375.
- [111] Weltmann KD, von Woedtke T (2016): Plasma medicine—current state of research and medical application. In: *Plasma Physics and Controlled Fusion*: 59 (1), 014031.
- [112] Yan D, Sherman JH, Keidar M (2016): Cold atmospheric plasma, a novel promising anti-cancer treatment modality. In: *Oncotarget*: 8 (9), S. 15977–15995.
- [113] Privat-Maldonado A, Schmidt A, Lin A, Weltmann KD, Wende K, Bogaerts A, Bekeschus S (2019): ROS from Physical Plasmas: Redox Chemistry for Biomedical Therapy. In: *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*: 2019, 9062098.
- [114] Kisch T, Helmke A, Schleusser S, Song J, Liodaki E, Stang FH, Mailaender P, Kraemer R (2016): Improvement of cutaneous microcirculation by cold atmospheric plasma (CAP): Results of a controlled, prospective cohort study. In: *Microvascular Research*: 104, S. 55–62.
- [115] Tiwari S, Avinash A, Katiyar S, Iyer AA, Jain S (2017): Dental applications of ozone therapy: A review of literature. In: *The Saudi Journal for Dental Research*: 8 (1–2), S. 105–111.
- [116] Shimizu T, Ikehara Y (2017): Benefits of applying low-temperature plasma treatment to wound care and hemostasis from the viewpoints of physics and pathology. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*: 50 (50), 503001.

- [117] Gallagher M, Vaze N, Gangoli S, Vasilets VN, Gutsol AF, Milovanova TN, Anandan S, Murasko DM, Fridman AA (2007): Rapid Inactivation of Airborne Bacteria Using Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Grating Discharge. In: *IEEE transactions on plasma science*: 35 (5), S. 1501–1510.
- [118] Bourke P, Ziuzina D, Han L, Cullen PJ, Gilmore BF (2017): Microbiological interactions with cold plasma. In: *Journal of Applied Microbiology*: 123 (2), S. 308–324.
- [119] Yusupov M, Yan D, Cordeiro RM, Bogaerts A (2018): Atomic scale simulation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permeation through aquaporin: toward the understanding of plasma cancer treatment. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*: 51 (12), 125401.
- [120] Schuster M, Seebauer C, Rutkowski R, Hauschild A, Podmelle F, Metelmann C, Metelmann B, Von Wedtke T, Hasse S, Weltmann KD, Metelmann HR (2016): Visible tumor surface response to physical plasma and apoptotic cell kill in head and neck cancer. In: *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*: 44 (9), S. 1445–1452.
- [121] Lloyd G, Friedman G, Jafri S, Schultz G, Fridman A, Harding K (2010): Gas Plasma: Medical Uses and Developments in Wound Care. In: *Plasma Processes and Polymers*: 7 (3–4), S. 194–211.
- [122] Schmidt A, Bekeschus S, Wende K, Vollmar B, von Woedtke T (2017): A cold plasma jet accelerates wound healing in a murine model of full-thickness skin wounds. In: *Experimental Dermatology*: 26 (2), S. 156–162.
- [123] Collet G, Robert E, Lenoir A, Vandamme M, Darny T, Dozias S, Kieda C, Pouvesle JM (2014): Plasma jet-induced tissue oxygenation: potentialities for new therapeutic strategies. In: *Plasma Sources Science and Technology*: 23 (1), 012005.
- [124] Schmidt A, von Woedtke T, Vollmar B, Hasse S, Bekeschus S (2019): Nrf2 signaling and inflammation are key events in physical plasma-spurred wound healing. In: *Theranostics*: 9 (4), S. 1066–1084.
- [125] Arndt S, Unger P, Wacker E, Shimizu T, Heinlin J, Li YF, Thomas HM, Morfill GE, Zimmermann JL, Bosserhoff AK, Karrer S (2013): Cold Atmospheric Plasma (CAP) Changes Gene Expression of Key Molecules of the Wound Healing Machinery and Improves Wound Healing In Vitro and In Vivo. In: *PLoS ONE*: 8 (11), e79325.
- [126] Kramer A, Hübner NO, Weltmann KD, Lademann J, Ekkernkamp A, Hinz P, Assadian O (2008): Polypragmasia in the therapy of infected wounds – conclusions drawn from the perspectives of low temperature plasma technology for plasma wound therapy. In: *GMS Krankenhaushygiene Interdisziplinär*: 3 (1), Doc 13.
- [127] Kim GC, Lee HW, Byun JH, Chung J, Jeon YC, Lee JK (2013): Dental Applications of Low-Temperature Nonthermal Plasmas. In: *Plasma Processes and Polymers*: 10 (3), S. 199–206.
- [128] Weltmann KD, Metelmann HR, von Woedtke T (2016): Low temperature plasma applications in medicine. In: *Europhysics News*: 47 (5–6), S. 39–42.

- [129] Daeschlein G, Scholz S, Arnold A, von Podewils S, Haase H, Emmert S, von Woedtke T, Weltmann KD, Jünger M (2012): In Vitro Susceptibility of Important Skin and Wound Pathogens Against Low Temperature Atmospheric Pressure Plasma Jet (APPJ) and Dielectric Barrier Discharge Plasma (DBD). In: *Plasma Processes and Polymers*: 9 (4), S. 380–389.
- [130] Isbary G, Shimizu T, Zimmermann JL, Heinlin J, Al-Zaabi S, Rechfeld M, Morfill GE, Karrer S, Stolz W (2014): Randomized placebo-controlled clinical trial showed cold atmospheric argon plasma relieved acute pain and accelerated healing in herpes zoster. In: *Clinical Plasma Medicine*: 2 (2), S. 50–55.
- [131] Zhu JT, Xuan M, Zhang YN, Liu HW, Cai JH, Wu YH, Xiang XF, Shan GQ, Cheng B (2013): The efficacy of autologous platelet-rich plasma combined with erbium fractional laser therapy for facial acne scars or acne. In: *Molecular Medicine Reports*: 8 (1), S. 233–237.
- [132] von Woedtke T, Emmert S, Metelmann HR, Rupf S, Weltmann KD (2020): Perspectives on cold atmospheric plasma (CAP) applications in medicine. In: *Physics of Plasmas*: 27 (7), 070601.
- [133] Kalghatgi S, Kelly CM, Cerchar E, Torabi B, Alekseev O, Fridman A, Friedman G, Azizkhan-Clifford J (2011): Effects of Non-Thermal Plasma on Mammalian Cells. In: *PLoS ONE*: 6 (1), e16270.
- [134] Vandamme M, Robert E, Lerondel S, Sarron V, Ries D, Dozias S, Sobilo J, Gosset D, Kieda C, Legrain B, Pouvesle JM, Le Pape A (2012): ROS implication in a new antitumor strategy based on non-thermal plasma. In: *International Journal of Cancer*: 130 (9), S. 2185–2194.
- [135] Utsumi F, Kajiyama H, Nakamura K, Tanaka H, Mizuno M, Ishikawa K, Kondo H, Kano H, Hori M, Kikkawa F (2013): Effect of Indirect Nonequilibrium Atmospheric Pressure Plasma on Anti-Proliferative Activity against Chronic Chemo-Resistant Ovarian Cancer Cells In Vitro and In Vivo. In: *PLoS ONE*: 8 (12), e81576.
- [136] Keidar M, Walk R, Shashurin A, Srinivasan P, Sandler A, Dasgupta S, Ravi R, Guerrero-Preston R, Trink B (2011): Cold plasma selectivity and the possibility of a paradigm shift in cancer therapy. In: *British Journal of Cancer*: 105 (9), S. 1295–1301.
- [137] Khlyustova A, Labay C, Machala Z, Ginebra MP, Canal C (2019): Important parameters in plasma jets for the production of RONS in liquids for plasma medicine: A brief review. In: *Frontiers of Chemical Science and Engineering*: 13 (2), S. 238–252.
- [138] Liedtke KR, Bekeschus S, Kaeding A, Hackbarth C, Kuehn JP, Heidecke CD, von Bernstorff W, von Woedtke T, Partecke LI (2017): Non-thermal plasma-treated solution demonstrates antitumor activity against pancreatic cancer cells in vitro and in vivo. In: *Scientific Reports*: 7 (1), 8319.
- [139] Friedman PC, Miller V, Fridman G, Lin A, Fridman A (2017): Successful treatment of actinic keratoses using nonthermal atmospheric pressure plasma: A case series. In: *Journal of the American Academy of Dermatology*: 76 (2), S. 349–350.



- [140] Seebauer C, Freund E, Hasse S, Miller V, Segebarth M, Lucas C, Kindler S, Dieke T, Metelmann HR, Daeschlein G, Jesse K, Weltmann KD, Bekeschus S (2020): Effects of cold physical plasma on oral lichen planus: An in vitro study (Effects of CAP on OLP). In: *Oral Diseases*: 27 (7), S. 1728–1737.
- [141] Seebauer C, Metelmann HR (2016): Klinik und Praxis der Plasmamedizin. In: *MKG-Chirurg*: 9 (4), S. 255–268.
- [142] Rupf S, Idlibi AN, Al-Marrawi F, Hannig M, Schubert A, von Mueller L, Spitzer W, Holtmann H, Lehmann A, Rueppell A, Schindler A (2011): Removing Biofilms from Microstructured Titanium Ex Vivo: A Novel Approach Using Atmospheric Plasma Technology. In: *PLOS ONE*: 6 (10), e25893.
- [143] Idlibi AN, Al-Marrawi F, Hannig M, Lehmann A, Rueppell, A, Schindler A, Jentsch H, Rupf S (2013): Destruction of oral biofilms formed in situ on machined titanium (Ti) surfaces by cold atmospheric plasma. In: *Biofouling*: 29 (4), S. 369–379.
- [144] Cha S, Park YS (2014): Plasma in dentistry. In: *Clinical Plasma Medicine*: 2 (1), S. 4–10.
- [145] Isbary G, Shimizu T, Li YF, Stolz W, Thomas HM, Morfill GE, Zimmermann JL (2013): Cold atmospheric plasma devices for medical issues. In: *Expert Review of Medical Devices*: 10 (3), S. 367–377.
- [146] Weltmann KD, Kindel E, Brandenburg R, Meyer C, Bussiahn R, Wilke C, von Woedtke T (2009): Atmospheric Pressure Plasma Jet for Medical Therapy: Plasma Parameters and Risk Estimation. In: *Contributions to Plasma Physics*: 49 (9), S. 631–640.
- [147] Bussiahn R, Lembke N, Gesche R, von Woedtke T, Weltmann KD (2014): Plasmaquellen für biomedizinische Applikationen. In: *Plasma Kurier*: 1 (1), S. 13–16.
- [148] Lademann J, Richter H, Alborova A, Humme D, Patzelt A, Kramer A, Weltmann KD, Hartmann B, Ottomann C, Fluhr JW, Hinz P, Hübner G, Lademann O (2009): Risk assessment of the application of a plasma jet in dermatology. In: *Journal of Biomedical Optics*: 14 (5), 054025.
- [149] Goree J, Liu B, Drake D, Stoffels E (2006): Killing of *S. mutans* Bacteria Using a Plasma Needle at Atmospheric Pressure. In: *IEEE Transactions on Plasma Science*: 34 (4), S. 1317–1324.
- [150] The International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection (2004): Guidelines on limits of exposure to ultraviolet radiation of wavelengths between 180 nm and 400 nm (incoherent optical radiation). In: *Health Physics*: 87 (2), S. 171–186.
- [151] Kluge S, Bekeschus S, Bender C, Benkhail H, Sckell A, Below H, Stope MB, Kramer A (2016): Investigating the Mutagenicity of a Cold Argon-Plasma Jet in an HET-MN Model. In: *PLOS ONE*: 11 (9), e0160667.



- [152] Rutkowski R, Daeschlein G, von Woedtke T, Smeets R, Gosau M, Metelmann HR (2020): Long-Term Risk Assessment for Medical Application of Cold Atmospheric Pressure Plasma. In: *Diagnostics (Basel)*: 10 (4), S. 210.
- [153] National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) (1978): Occupational Health Guideline for Ozone. National Institute for Occupational Safety and Health, Center for Disease Control, Public Health Service, U.S. Department of Health & Human Services, Washington, DC.
- [154] Kalghatgi S, Fridman A, Azizkhan-Clifford J, Friedman G (2012): DNA Damage in Mammalian Cells by Non-thermal Atmospheric Pressure Microsecond Pulsed Dielectric Barrier Discharge Plasma is not Mediated by Ozone. In: *Plasma Processes and Polymers*: 9 (7), S. 726–732.
- [155] SCOEL (2014b): Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Nitrogen Dioxide. European Commission – SCOEL, Brussels, Belgium, Scoel/SUM/53.
- [156] Bekeschus S, Schmidt A, Weltmann KD, von Woedtke T (2016): The plasma jet KINPen – A powerful tool for wound healing. In: *Clinical Plasma Medicine*: 4 (1), S. 19–28.
- [157] Jablonowski L, Kocher T, Schindler A, Müller K, Dombrowski F, von Woedtke T, Arnold T, Lehmann A, Rupf S, Evert M, Evert K (2019): Side effects by oral application of atmospheric pressure plasma on the mucosa in mice. In: *PLoS ONE*: 14 (4), e0215099.
- [158] Evert K, Kocher T, Schindler A, Müller M, Pink C, Holtfreter B, Schmidt A, Dombrowski F, Schubert A, von Woedtke T, Rupf S, Calvisi DF, Bekeschus S, Jablonowski L (2021): Repeated exposure of the oral mucosa over 12 month with cold plasma is not carcinogenic in mice. In: *Scientific Reports*: 11 (1), S. 20672.
- [159] Warkentin M (2014): Werkstoffkundliche und strukturmorphologische Charakterisierung von Zahnhartsubstanzen und dentalen Füllungskompositen. Habilitationsschrift. Universität Rostock. Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik.
- [160] Polydorou O, König A, Hellwig E, Kümmerer K (2009): Long-term release of monomers from modern dental-composite materials. In: *European Journal of Oral Sciences*: 117 (1), S. 68–75.
- [161] Kawai K, Urano M (2001): Adherence of Plaque Components to Different Restorative Materials. In: *Operative Dentistry*: 26 (4), S. 396–400.
- [162] Van Dijken JW, Ruyter IE (1987): Surface characteristics of posterior composites after polishing and toothbrushing. In: *Acta Odontologica Scandinavica*: 45 (5), S. 337–346.
- [163] Opdam NJM, Roeters FJM, de Boer T, Pesschier D, Bronkhorst EM (2003): Voids and porosities in class I micropreparations filled with various resin composites. In: *Operative Dentistry*: 28 (1), S. 9–14.
- [164] Janus J, Fauxpoint G, Arntz Y, Pelletier H, Etienne O (2010): Surface roughness and morphology of three nanocomposites after two different polishing treatments by a multitechnique approach. In: *Dental Materials*: 26 (5), S. 416–425.

- [165] McKinney JE, Wu W (1985): Chemical Softening and Wear of Dental Composites. In: *Journal of Dental Research*: 64 (11), S. 1326–1331.
- [166] Sun S, Sun J, Yao L, Qiu Y (2011): Wettability and sizing property improvement of raw cotton yarns treated with He/O<sub>2</sub> atmospheric pressure plasma jet. In: *Applied Surface Science*: 257 (6), S. 2377–2382.
- [167] Fricke K, Tresp H, Bussiahn R, Schröder K, von Woedtke T, Weltmann KD (2012): On the Use of Atmospheric Pressure Plasma for the Bio-Decontamination of Polymers and Its Impact on Their Chemical and Morphological Surface Properties. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing*: 32 (4), S. 801–816.
- [168] Komalsingsakul A, Klaophimai A, Srisatjaluk RL, Senawongse P (2019): Effect of the surface roughness of composite resins on the water contact angle and biofilm formation. In: *Mahidol Dental Journal*: 39 (2), S. 13–22.
- [169] Zaldivar RJ, Nokes J, Steckel GL, Kim HI, Morgan BA (2010): The Effect of Atmospheric Plasma Treatment on the Chemistry, Morphology and Resultant Bonding Behavior of a Pan-Based Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composite. In: *Journal of Composite Materials*: 44 (2), S. 137–156.
- [170] Scarselli G, Quan D, Murphy N, Deegan B, Dowling D, Ivankovic A (2021): Adhesion Improvement of Thermoplastics-Based Composites by Atmospheric Plasma and UV Treatments. In: *Applied Composite Materials*: 28 (1), S. 71–89.
- [171] Şen D, Göller G, İşsever H (2002): The effect of two polishing pastes on the surface roughness of bis-acryl composite and methacrylate-based resins. In: *The Journal of Prosthetic Dentistry*: 88 (5), S. 527–532.
- [172] Macdonald W, Campbell P, Fisher J, Wennerberg A (2004): Variation in surface texture measurements. In: *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*: 70B (2), S. 262–269.
- [173] Thomas TR (1999): *Rough Surfaces*. 2. Auflage. London: Imperial College Press, S. 1–34.
- [174] Reuter S, von Woedtke T, Weltmann KD (2018): The kINPen—a review on physics and chemistry of the atmospheric pressure plasma jet and its applications. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*: 51 (23), 233001.
- [175] Inagaki N, Tasaka S, Umehara T (1999): Effects of surface modification by remote hydrogen plasma on adhesion in poly(tetrafluoroethylene)/copper composites. In: *Journal of Applied Polymer Science*: 71 (13), S. 2191–2200.
- [176] Bekeschus S, Miebach L, Pommerening J, Clemen R, Witzke K (2022): Biological Risk Assessment of Three Dental Composite Materials following Gas Plasma Exposure. In: *Molecules*: 27 (14), S. 4519.
- [177] Krüger JE (2018): Einfluss künstlicher Alterung auf die Oberflächeneigenschaften von Füllungskompositen. Dissertation. Universität Rostock. Medizinische Fakultät – Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde.







## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Beteiligten, die mich auf dem Weg zu meiner Promotion unterstützt und begleitet haben, bedanken.

Ich danke **Herrn Prof. Dr. Dr. Hans-Robert Metelmann** (ehemals Direktor der Klinik und Poliklinik für MKG-Chirurgie/Plastische Operationen der Universitätsmedizin Greifswald) für die Überlassung des Themas sowie für die Unterstützung und Beratung. Außerdem möchte ich mich bei **Frau Prof. Dr. Dr. Andrea Rau, FEBOMFS, MHBA** (Direktorin der Klinik MKG-Chirurgie/Plastische Operationen der Universitätsmedizin Greifswald) für die Betreuung und die Unterstützung meines Projektes bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt **Frau Dr. Katharina Witzke** (Zahnärztin/Ärztin und wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Klinik für MKG-Chirurgie/Plastische Operationen an der Universitätsmedizin Greifswald und Principal Investigator des Teilprojektes 5b im Forschungsverbund Onkother-H) für die Betreuung meiner Doktorarbeit, das umfangreiche persönliche Engagement, ein fortwährend offenes Ohr und stetig schnelle Problemlösungen, wenn sie am dringendsten gebraucht wurden.

**Herrn Dr. Renko Kensbock** danke ich für die ständige Unterstützung und die statistische Beratung.

Außerdem bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Leibniz-Instituts für Plasmaforschung und Technologie e.V. in Greifswald (INP), allen voran bei **Frau Dr. Katja Fricke** sowie **Herrn Dr. Sander Bekeschus** für die Betreuung und für die Organisation des reibungslosen Ablaufs des experimentellen Teils der Arbeit im Institut. **Frau Dr. Antje Quade** bin ich dankbar für die Unterstützung bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie und ihre freundliche und hilfsbereite Art. Bei **Frau Lea Miesbach** möchte ich mich für ihre Hilfe und ihr Engagement während des experimentellen Teils bedanken. Vielen Dank an **Herrn Uwe Lindemann** für sofortige Hilfe bei Problemen jeglicher Art und die Gesellschaft bei stundenlangen Messungen am Profilometer.

Ich möchte mich beim Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Greifswald für die freundliche Genehmigung zur Nutzung der institutseigenen Schleifmaschine bedanken. Vor allem **Herrn Thorsten Kluck** möchte ich für seine Einarbeitung an der Schleifmaschine, die Betreuung im Institut und für die unschlagbar gute Kommunikation danken.



**Frau Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. rer. nat. Mareike Warkentin** (Lehrstuhl Werkstoffe für die Medizintechnik der Universität Rostock) und **Frau Dipl.-Ing. Claudia Oehlschläger** (Lehrstuhl Werkstoffe für die Medizintechnik der Universität Rostock) möchte ich für die fachliche Beratung und Unterstützung danken.

**Frau Prof. Dr. Christiane A. Helm und ihrer gesamten Arbeitsgruppe** für weiche Materie und Biophysik der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Greifswald danke ich für die freundliche Erlaubnis zur Nutzung der Räumlichkeiten im Institut der Physik.

**Herrn Dr.-Ing. Olaf Specht** möchte ich für die technische Unterstützung beim Aufbau des Versuchsfeldes danken.

Ich danke der Poliklinik für Zahnerhaltung, Parodontologie, Endodontologie, Präventive Zahnmedizin und Kinderzahnheilkunde unter der Leitung von **Prof. Dr. med. dent. Clemens Walter** für die freundliche Erlaubnis zur Nutzung des Lichtmikroskops in der alten Zahnklinik. In diesem Zusammenhang möchte ich vor allem **Frau Kerstin Scholz** für die sofortige und freundliche Unterstützung und Einarbeitung danken.

Für den fachlichen Beistand bedanke ich mich bei der **Firma VOCO GmbH und Frau Dr. Silvia Jarchow** (Wissenschaftlicher Service).

Meiner Kommilitonin **Frau Annika Wiesener** möchte ich meinen Dank für den regen Austausch und die mentale Unterstützung aussprechen.

Bei **Frau Dr. Katharina Hasenbeck, Frau Dr. Bianca Kirchner** und dem gesamten **Praxisteam** möchte ich mich für die herzliche Aufnahme in der Praxis und die Unterstützung bedanken.

**Meiner Familie, meinen engen Freunden und meinem Freund** danke ich für die großartige Unterstützung und Hilfe während dieser Zeit und das entgegengebrachte Verständnis.