

**Diplomarbeit**

**Evaluierung von biokompatiblen photoreaktiven  
Monomeren für den 3D-Druck von kieferorthopädischen  
Zahnschienen**

eingereicht von

**Heidi Grießer**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktorin der Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde**

**(Dr.<sup>in</sup> med. dent.)**

an der

**Medizinischen Universität Graz**

ausgeführt an der

**Klinischen Abteilung für Orale Chirurgie und Kieferorthopädie**

unter der Anleitung von **Ass. Prof.<sup>in</sup> Dr.<sup>in</sup> Margit Pichelmayer**

in Zusammenarbeit mit der

**Montanuniversität** und dem **Polymer Competence Center Leoben**

Zweitbetreuer: **Priv. Doz. Dr. Frank Wiesbrock**

Graz, 21.06.2017

*Eidesstattliche Erklärung*

*Ich erkläre ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe, andere als die angegebenen Quellen nicht verwendet habe und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.*

*Graz, am 21.06.2017*

*Heidi Griesser eh*

*Für meinen Mann Thomas  
und meinen Sohn Florian.*

## Danksagung

Ich bedanke mich sehr herzlich bei meiner Betreuerin Ass.-Prof.<sup>in</sup> Dr.<sup>in</sup> Margit Pichelmayer, welche mir das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglicht hat und mir mit ihren Ratschlägen und Hilfestellungen eine sehr große Unterstützung war. Weiters möchte ich Herrn Priv. Doz. Dr. Frank Wiesbrock als Zweitleser recht herzlich danken.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Dr. Andreas Oesterreicher sowie Herrn Dr. Matthias Edler für die kompetente Unterstützung bei der Durchführung der praktischen Arbeiten im Labor bedanken.

Auch den Mitarbeiter/innen des Lehrstuhls für Chemie der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben und des Polymer Competence Centers Leoben (PCCL), die mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind, möchte ich danken.

Die vorliegende Diplomarbeit wurde in Zusammenarbeit mit dem Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie und Bundesministeriums für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft durchgeführt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark, Niederösterreich und Oberösterreich gefördert.

Besonders möchte ich meinem Mann Thomas und meinem Sohn Florian Thomas sehr herzlich für ihre großartige Unterstützung, für ihr Verständnis und ihre sehr große Geduld während meines Studiums danken.

## Kurzfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde die Eignung von biokompatiblen Reaktivformulierungen für die Herstellung von transparenten kieferorthopädischen Zahnschienen mittels 3D-Druck getestet. Hierfür wurden mehrere Aspekte von auf der Thiol-In Reaktion basierenden Harzen und deren daraus entstehenden Photopolymeren untersucht. Dabei wurde der Einfluss von verschiedenen Photoinitiatoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den maximalen Monomerumsatz des getesteten Harzsystems evaluiert. Außerdem wurde das Migrationsverhalten von ausgewählten Photoinitiatoren und deren Einfluss auf die Färbung von den lichtgehärteten Harzen untersucht. Abschließend konnten einfache Teststrukturen durch den 3D-Druck dieser Harze mittels Stereolithographie erhalten werden.

In dieser Diplomarbeit konnte das große Potential der entwickelten Thiol-In Monomersysteme für den Druck von transparenten kieferorthopädischen Zahnschienen gezeigt werden.

## **Abstract**

In the course of this diploma thesis the suitability of biocompatible resin formulations for the fabrication of orthodontic clear aligners by means of 3D printing was studied. For that purpose several aspects of thiol-yne based resins and their corresponding photopolymers were investigated.

The influence of the photoinitiators on the reaction rate and maximum monomer conversion of the investigated resin system was studied. Also the migration behaviour of selected photoinitiators and their effect on the coloration of the cured resin was evaluated.

Finally, basic test structures could be obtained by 3D printing of these resin formulations using stereolithography.

In this diploma thesis the huge potential of the developed thiol-yne monomer system for the realization of orthodontic clear aligners could be demonstrated.

## **Angaben von bereits erfolgten Veröffentlichungen**

Teile dieser Diplomarbeit wurden bereits im Journal „Macromolecular Materials and Engineering“ (A. Oesterreicher, A. Moser, M. Edler, H. Griesser, S. Schlögl, M. Pichelmayer, T. Griesser, Macromol. Mater. Eng. 2017, 1600450) veröffentlicht.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	1
<b>2. Theoretischer Teil</b> .....	6
2.1. Grundlagen für abnehmbare kieferorthopädische Zahnschienen .....	6
2.1.1. Manuelle Fertigung von kieferorthopädischen Zahnschienen .....	6
2.1.2. Industrielle Fertigung von kieferorthopädischen Zahnschienen .....	11
2.2. 3D-Druckverfahren für Polymere .....	14
2.2.1. Entwicklung und Geschichte der 3D-Drucktechnologie .....	14
2.2.2. Übersicht der aktuellen 3D-Druckverfahren .....	15
2.3. Photopolymerisation .....	18
2.3.1. Lichtinduzierte Kettenwachstumspolymerisation von (Meth)acrylaten .....	18
2.3.2. Lichtinduzierte Stufenwachstumspolymerisation basierend auf Thiolmonomeren .....	20
2.4. Photoinitiatoren .....	22
2.4.1. Norrish Typ I Photoinitiatoren .....	23
2.4.2. Norrish Typ II Photoinitiatoren .....	24
<b>3. Experimenteller Teil</b> .....	26
3.1. Ziel der Arbeit .....	26
3.2. Verwendete Materialien .....	27
3.3. Verwendete Methoden und Verfahren .....	28
3.3.1. Probenvorbereitung .....	28
3.3.2. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie .....	28
3.3.3. Bestimmung der Migration von Photoinitiatoren .....	31
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b> .....	32
4.1. Einfluss des Photoinitiators auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Monomerumsatz .....	32
4.2. Untersuchung der Auswirkung von Photoinitiatoren auf die Färbung der Zahnschiene .....	36
4.3. Untersuchung der Migration der eingesetzten Photoinitiatoren .....	39
4.4. Evaluierung der 3D-Druckbarkeit .....	40
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	41
<b>6. Literaturverzeichnis</b> .....	43

## Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
AMF	Additive Manufacturing File
CAD	Computer Aided Design
CAM	Computer Aided Manufacturing
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
3D-P	dreidimensionaler Tintenstrahldruck; 3D-Inkjet-Printing Technology
DBC	Di(but-1-in-4-yl)carbonat
DC	Double Bond Conversion; Monomerumsatz
DiPETMP	Dipentaerythritoltetra(3-mercaptopropionat)
DLP	Digital Light Processing
DSC	Differenzkalorimetrie
eV	Elektronenvolt
FDM	Schmelzschichtung/Fused Deposition Modeling
FFF	Schmelzschichtung/Fused Filament Fabrication
g	Gramm
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektroskopie
Gew%	Gewichtsprozent
h	Peakhöhe
$\Delta H$	(gemessene) Reaktionsenthalpie
$\Delta H_{th}$	Standardreaktionsenthalpie (für das verwendete Monomersystem)
Irg	Irgacure
ISO	Internationale Organisation für Normung
J	Joule
mL	Milliliter
$\mu\text{L}$	Mikroliter
$\mu\text{m}$	Mikrometer
mm	Millimeter

NIR-PI	Photoinitiator mit Absorptionsbereich im nahen Infrarotbereich
nm	Nanometer
PET-G	Polyethylenterephthalat-Glycolmodifiziert
PETMP	Pentaerythritoltetra(3-mercaptopropionat)
PC	Polycarbonat
PI / PIs	Photoinitiator / Photoinitiatoren bzw. des Photoinitiators
PLA	Polymilchsäure; Polylactide
s	Sekunde
SB	Sichtbares Licht
SB-PI	Photoinitiator mit Absorptionsbereich im sichtbaren Licht
SLA	Stereolithographie
SLM	Selektives Laserschmelzen/Selective Laser Melting
SLS	Selektives Laserschmelzen/Selective Laser Sintering
STL	STereoLithography (File)
t	Zeit
$t_{\max}$	Reaktionszeit
$T_g$	Glasübergangstemperatur
TPO	Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzyl)phosphinoxid
TPO-L	Ethyl(2,4,6- trimethylbenzyl)phosphinoxid
UV	Ultraviolett
UV-PI	Photoinitiator mit Absorptionsbereich im ultravioletten Licht

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Digitale Herstellung transparenter kieferorthopädischer Zahnschienen mittels Stereolithographie .....	3
Abbildung 2: Druckformgerät BIOSTAR der Firma Scheu Dental an der Medizinischen Universität Graz .....	8
Abbildung 3: Manuelle Herstellung von transparenten kieferorthopädischen Zahnschienen.....	10
Abbildung 4: Industrielle Fertigung von transparenten kieferorthopädischen Zahnschienen.....	13
Abbildung 5: Prinzipieller Aufbau der Stereolithographie .....	17
Abbildung 6: Mechanismus der radikalischen Polymerisation .....	19
Abbildung 7: Addition eines Thiols an ein Alken.....	20
Abbildung 8: Ausbildung eines Dithioethernetzwerks als Resultat einer Thiol-In Photopolymerisation.....	22
Abbildung 9: Norrish Typ I Spaltung von Acetophenonderivaten(42) .....	23
Abbildung 10: Norrish Typ 1 Spaltung von Irgacure TPO und Irgacure 819.....	24
Abbildung 11: Mechanismus der Radikalbildung bei dem System Benzophenon/Coinitiator .....	24
Abbildung 12: Schematische Darstellung einer DSC Messzelle(44) .....	29
Abbildung 13: Auswertung einer Photo-DSC Kurve .....	30
Abbildung 14: Struktur der getesteten Photoinitiatoren .....	33
Abbildung 15: Einfluss der getesteten Photoinitiatoren und deren Konzentration auf die Peakfläche; Irgacure 819 ist nur bis zu einer Konzentration von 1 Gew% im Harz löslich.....	34
Abbildung 16: Einfluss der getesteten Photoinitiatoren und deren Konzentration auf die Peakhöhe; Irgacure 819 ist nur bis zu einer Konzentration von 1 Gew% im Harz löslich.....	35
Abbildung 17: Einfluss der getesteten Photoinitiatoren und deren Konzentration auf die Reaktionszeit der DBC/PETMP Formulierung; Irgacure 819 ist nur bis zu einer Konzentration von 1 Gew% im Harz löslich.....	36

Abbildung 18: Bilder gehärteter DBC/DiPETMP Formulierungen mit unterschiedlicher Konzentration verschiedener Photoinitiatoren; Irgacure 819 ist nur bis zu einer Konzentration von 1 Gew% im Harz löslich .....	37
Abbildung 19: Mechanismus des Einbaus von Irg 2959mod .....	39
Abbildung 20: Ergebnis der Migrationsanalyse .....	40
Abbildung 21: Bild der gedruckten Teststruktur .....	41

# 1. Einleitung

Der digitale Druck von dreidimensionalen, biokompatiblen Medizinprodukten ist bereits ein intensives Forschungs- und Entwicklungsthema. Diese neue Technologie ermöglicht eine individuell an den Patienten/an die Patientin angepasste Fertigung von medizinischen Vorrichtungen und Applikationen und hat das Potential, die Medizin in eine zukunftssträchtige Richtung zu führen. Speziell in der Zahnmedizin würden sich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten finden lassen. Dazu zählen beispielsweise Zahnschienen, wie kieferorthopädische Schienen, Sportschutz-, Bruxismus-, Stabilisierungs-, Protrusions-, Schnarcher-, Bleich-, Strahlenschutzschienen, weiters Splints, Brackets, Prothesen- und Prothesenzähne, (provisorische) Kronen und Brücken, Inlays, Onlays, Teilkronen, Veneers, Knochenimplantate, Anwendungen für Spaltpatienten/innen, wie Trinkplatten, Spezialplatten für Pierre-Robin-Syndrome und modellgußähnliche Retentionsgaumengeräte sowie Gaumendehnplatten.

Diese Diplomarbeit fokussiert sich auf die Herstellung von kieferorthopädischen Zahnschienen mittels des speziellen 3D Druckverfahrens der Stereolithographie (SLA).

Transparente kieferorthopädische Zahnschienen werden zur Korrektur von leichten bis mittelschweren bzw. mittlerweile auch komplexeren Zahnfehlstellungen weitverbreitet verwendet.(1) Hierfür wird eine auf das Gebiss angepasste Schiene - bestehend aus transparentem Kunststoff - in den Mund eingesetzt. Die Herstellungsverfahren sind oft zeitintensiv. Die Idee zu dieser Diplomarbeit entspringt der Vision, transparente kieferorthopädische Zahnschienen direkt nach digitaler Abformung – wie in Abbildung 1 dargestellt - mittels Stereolithographie (SLA) herzustellen. Die zu entwickelnde Zahnschiene und deren Herstellungsprozess sollen gegenüber konventionell gefertigten Schienen effizienter durch weniger Arbeitsschritte gestaltet sein. Somit würde sich sowohl ein Zeit- als auch Kostenvorteil für den Kieferorthopäden/die Kieferorthopädin und den Patienten/die Patientin ergeben. Weiters könnte der Behandler/die Behandlerin Korrekturen selbstständig und zeitnah durchführen, wie es bei manuell oder industriell gefertigten Zahnschienen nur bedingt möglich ist.

Darüber hinaus wäre das Ziel, sowohl die Planung der Behandlung mit digitaler Bearbeitung als auch die Herstellung der Zahnschiene in der eigenen Zahnarztpraxis durchführen zu können. Außerdem soll das verwendete Material durch eine hohe Biokompatibilität überzeugen.

Mit der Entwicklung von biokompatiblen, polymeren Materialien, welche für den 3D-Druck verwendet werden, eröffnen sich Möglichkeiten, komplexe geometrische Strukturen für medizinische Produkte herzustellen.(2) Besonders das Verfahren der Stereolithographie (SLA) kann durch eine sehr hohe Auflösung überzeugen, wie sie bei anderen Techniken bzw. gängigen 3D-Druckverfahren (sogenannten Solid freeform Techniken bzw. Rapid prototyping) wie Fused Deposition Modeling (FDM), Selektives Laserschmelzen (SLS) und dreidimensionaler Tintenstrahldruck (3D-P) kaum erzielt werden kann.(3) *(Eine genauere Beschreibung der genannten 3D-Druckverfahren siehe Kapitel 2.2)*

Die Stereolithographie basiert auf der photoinduzierten Polymerisation von flüssigen Harzen, welche sich insbesondere für die Herstellung von medizinischen Produkten mit hoher Passgenauigkeit und Oberflächengüte eignen. Die Motivation für die Entwicklung von biokompatiblen Harzsystemen hat ihren Ursprung in dem Wunschgedanken, medizinische Applikationen und Vorrichtungen, wie sie in der Dentaltechnik (z.B. Zahnschienen, Prothesen) und in der restaurativen Chirurgie (Knochenimplantate) benötigt werden, einfach und individuell angepasst zu realisieren.(4) Die Kriterien für eine Zulassung solcher 3D-gedruckter medizinischer Produkte sind in der Norm ISO 10993 geregelt, welche negative Auswirkungen auf den menschlichen Körper verhindern und die Gebrauchssicherheit gewährleisten soll. Diese Norm umfasst neben der Überprüfung auf Zytotoxizität (in vitro, lt. ISO 10993-5) weitere toxikologische Parameter wie Irritation (in vitro, lt. ISO 10993-10), Genotoxizität (in vitro, lt. ISO 10993-3), Sensibilisierung (in-vivo, lt. ISO 10993-10) und subchronische Toxizität (in-vivo, lt. ISO 10993-11). Bei der Beurteilung wird das fertige Medizinprodukt überprüft, um auch herstellungsbedingte Verunreinigungen und Rückstände (z.B. Spaltprodukte von Photoinitiatoren nach der UV-Härtung) zu berücksichtigen.

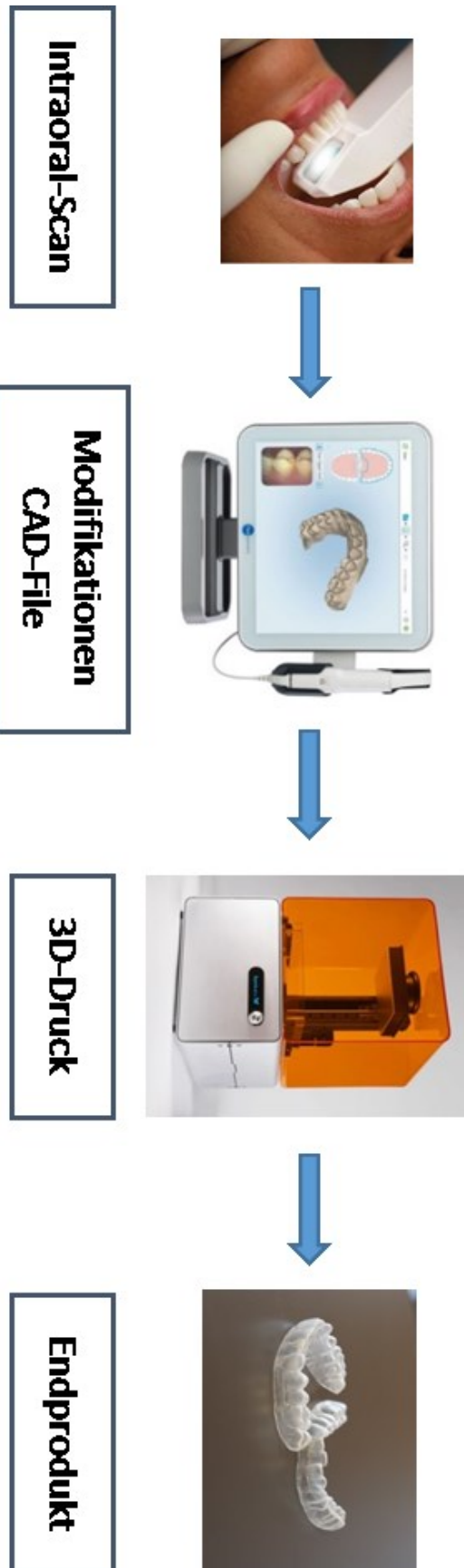


Abbildung 1: Digitale Herstellung transparenter kieferorthopädischer Zahnschienen mittels Stereolithographie

In diesem Zusammenhang besteht hoher Bedarf an der Entwicklung von neuen Monomersystemen, da verfügbare kommerzielle Druckharze derzeit aufgrund mangelnder Biokompatibilität stark limitiert sind. Größtenteils basieren die kommerziell verwendeten Harzsysteme auf (Meth)acrylatmonomeren.(5) Diese Materialien weisen zwar eine gute Lagerstabilität, Reaktivität und einstellbare mechanische Eigenschaften auf, jedoch sind sie aufgrund ihrer vergleichbar hohen Zytotoxizität, der sensibilisierenden (allergieauslösenden) und hautirritierenden Wirkung für die Herstellung von medizinischen Produkten, welche Kontakt zu Gewebe oder Schleimhaut haben, nicht geeignet.(6),(7),(8) Dies stellt einen erheblichen Nachteil dar, da der Umsatz der Photopolymerisation in einem eher niedrigeren Bereich liegt (zwischen 60 und 90%) und daher in den Körper migrierbare Monomere gesundheitliche Schäden verursachen können.

In den letzten Jahren konnten mittlerweile Harzformulierungen auf Basis von (Meth)acrylaten realisiert werden, welche im gehärteten Zustand die ISO 10993 Norm erfüllen.(9),(10) Jedoch benötigen diese Photopolymere eine spezielle Nachbehandlung und weisen zusätzlich eine hohe Sprödigkeit auf.

Alternativ hierzu wurden kürzlich Harzsysteme basierend auf Vinylcarbonat(3),(11),(6), Vinylester(4) bzw. Thiol-Alkin(12),(13),(14) Monomeren entwickelt, welche im Vergleich zu (Meth)acrylaten eine sehr geringe Zytotoxizität (lt. ISO 10993-5) aufweisen. Besonders erwähnenswert ist, dass Thiol-In Photopolymerisate zusätzlich sehr gute thermo-mechanische Eigenschaften sowie vergleichsweise hohe Schlagzähigkeit aufweisen.(14)

Hinsichtlich der Biokompatibilität von Photopolymeren müssen auch Photoinitiator-Reste und –Spaltprodukte berücksichtigt werden.(15) Diese besitzen zum Teil großes toxikologisches Potential und aus diesem Grund muss eine Migration aus dem Photopolymer verhindert werden. Von den vielen Arten der Photoinitiatoren sind nur wenige in niedriger Dosis biokompatibel. In dentalen Anwendungen sind Kampherchinon oder Ivocerin berühmte Beispiele.(16),(17),(18) Weiters wurden Irgacure 2959(19),(20),(21),(22) und Irgacure 819(3),(23),(24) für biokompatible Anwendungen eingesetzt. Eine vielversprechende Möglichkeit die Migration zu verhindern ist der Einsatz von oligomeren(25), polymeren(26) oder polymerisierbaren Photoinitiatoren.(27) Ein unerwünschter Nebeneffekt der

oligomeren und polymeren Photoinitiatoren ist jedoch die Erhöhung der Viskosität des Harzes, was wiederum die Photoaktivität dieser Photoinitiatoren im Harz reduziert.

Um eine individuell an eine spezifische Zahnsituation angepasste kieferorthopädische Schiene mittels Stereolithographie realisieren zu können, wurden im Rahmen dieser Diplomarbeit wichtige Aspekte von UV-reaktiven Harzen auf Basis der Thiol-In Reaktion und deren daraus entstehenden Photopolymeren untersucht (*genauere Erklärung der Thiol-In Reaktion siehe Kapitel 2.3.2. B*). Dieses bereits zum Patent eingereichte biokompatible Harzsystem wurde an der Montanuniversität Leoben entwickelt und basiert auf der photoinduzierten, radikalischen Reaktion von maßgeschneiderten multifunktionellen Alkinmonomeren mit Thiolen.<sup>(12),(13),(14)</sup> Eine Bestrahlung mit UV-Licht führt zu einer Vernetzung, wobei sich ein 3D Polymernetzwerk bildet und das Harz somit aushärtet. Besonders zu erwähnen ist, dass dabei die Aushärtung mit einem hohen Monomerumsatz (>98%) erfolgt. Dadurch ist die Migration der Monomerreste stark eingeschränkt. Darüber hinaus zeichnen sich die gebildeten Polymerisate durch die geringe Zytotoxizität, die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit, die hohe chemische Stabilität und die guten mechanischen Eigenschaften aus. Dies sind wesentliche Vorteile dieser Reaktion im Vergleich zur Polymerisation von kommerziell verfügbaren (Meth)acrylatmonomeren.

Im Zuge dieser Arbeit wurde der Einfluss unterschiedlicher Photoinitiatoren auf die Reaktivität des Harzsystems, sowie deren Auswirkung auf die Färbung des gehärteten Photopolymers untersucht. Weiters wurde die Migration eines polymersierbaren Photoinitiators aus dem erhaltenen Photopolymer mittels Gaschromatographie-Massenspektroskopie-Kopplung (GC/MS) bestimmt. Abschließend wurde die 3D-Druckbarkeit der entwickelten photoreaktiven Formulierungen durch Stereolithographie getestet.

## **2. Theoretischer Teil**

### **2.1. Grundlagen für abnehmbare kieferorthopädische Zahnschienen**

Heutzutage empfinden viele erwachsene Patienten/innen festsitzende Apparaturen als ästhetisch störend und sehen in der Behandlung mit kieferorthopädischen Zahnschienen einen Vorteil sowohl aus ästhetischer als auch aus komfortabler Sicht.(1) Die Schienen sind transparent, daher praktisch unauffällig, und die Mundhygiene ist deutlich vereinfacht, da sie herausgenommen werden können.(28)

Kunststoffschienen wurden erstmals im Jahre 1945 von Herrn Dr. Harold Kessling vorgestellt und unterliegen seither einer stetigen Weiterentwicklung. Seit 2001 wurde das sogenannte Invisalign-System in Europa eingeführt.(28) Derzeit gibt es knapp 30 verschiedene Schienensysteme. Generell handelt es sich bei den verschiedenen Schienensystemen um transparente Schienen, mit welchen Zahnbewegungen für Korrekturen von leichten bis mittelschweren Zahnfehlstellungen durchgeführt werden können.(1) Bei manchen Systemen ist es auch möglich, durch die Verwendung sogenannter Attachments, welche an den jeweiligen Zähnen befestigt werden, komplexere Fehlstellungen zu behandeln.

Seitens der Herstellungs- und Therapieverfahren der kieferorthopädischen Schienen gibt es wesentliche Unterschiede.

#### **2.1.1. Manuelle Fertigung von kieferorthopädischen Zahnschienen**

Die Stand-der-Technik-Fertigung von dentalen Zahnschienen basiert auf einem Tiefziehprozess von thermoplastischen Folien über Modellabformungen des Patientengebisses (siehe Abbildung 3).(29) Die Indikationen hierfür sind kleinere kieferorthopädische Korrekturen wie Engstandbeseitigung, Ausrotieren von rotierten Zähnen, Lückenschluss, Protrusion und Retrusion, aber es können oft auch Intrusion, Extrusion, Tief- und Kreuzbisse oder offene Bisse korrigiert werden.

Zu Beginn wird ein Abdruck des Gebisses durch den Kieferorthopäden/die Kieferorthopädin mit Hilfe entsprechender Abformungsmassen (z.B. Silikon oder Alginat) angefertigt. Ziel ist eine möglichst genaue Wiedergabe der Zahnsituation in Gips. Die Herstellung des 3D Modells bzw. des Setup-Modells und anschließend der Zahnschiene erfolgt in weiteren Schritten durch den Zahntechniker.(30)

Für eine kieferorthopädische Behandlung werden grundlegend mehrere Zahnschienen benötigt, welche jeweils individuell hergestellt werden müssen. Zur kieferorthopädischen Zahnkorrektur muss das Modell vor dem Tiefziehen manuell nachkorrigiert werden, um entsprechende Druck- und Entlastungszonen am Zahn zu schaffen.(28) Dabei wird ein sogenanntes Setup erstellt. Bei der Herstellung des Setup-Modells werden die einzelnen Zähne im Gipsmodell neu „aufgestellt“.(31) Dabei werden mit verschiedenen Hilfsmitteln wie beispielsweise einer Handsäge, Setup-Modellfräse oder Diamanttrennscheibe die einzelnen Zähne oder Zahngruppen zunächst herausgesägt und danach mit Wachs in der gewünschten Position fixiert. Nach Erstellung des Setup-Modells wird eine Schiene erstellt, indem eine Folie über das Modell tiefgezogen wird. Es werden pro Behandlungsschritt immer neue Schienen mit individuell unterschiedlicher Schichtdicke angefertigt. Das Setup-Modell dient als Grundlage für drei nachfolgende Schienen meist unterschiedlicher Schichtdicke. Nach ungefähr zwei bis vier Wochen wird eine neue Abformung mit den jeweiligen nachfolgenden oben genannten Schritten durchgeführt.(30)

Nach dem Tiefziehprozess muss der Techniker die Schiene noch entsprechend bearbeiten, was den Zeitaufwand dieser Methoden deutlich erhöht. Zur Nachbearbeitung und Fertigstellung gehören das Ausschneiden der Schiene mit Scheren, Trimmen mit verschiedenen Fräsen und das Glätten der Ränder mit entsprechenden Polierscheiben. Die Schienenränder sollen üblicherweise ca. 1 mm supragingival enden.(32)

Bei den Tiefziehgeräten lassen sich grundlegend zwei Arten unterscheiden:

a) *Druckform- bzw. Überdruckgeräte:*

Mit einem Überdruck von etwa 3 bis 4 bar, welcher über einen Pressluftanschluss erzeugt wird, lagert sich das Tiefziehfolienmaterial gut an das Modell an (siehe Abbildung 2).

b) *Vakuumgeräte:*

Durch Absaugen der Luft unterhalb des Modells wird ein Vakuum erzeugt, so dass der atmosphärische Druck (ca. 1 bar) die Folie auf das Modell drückt.

Die Vakuumgeräte sind zwar billiger, jedoch sind Überdruckgeräte deutlich präziser in der Passung der Schiene.(28)



Abbildung 2: Druckformgerät BIOSTAR der Firma Scheu Dental an der Medizinischen Universität Graz

Kommerzielle Tiefziehfoliensysteme bestehen vorwiegend aus Polycarbonat (PC) (z.B. Imprelon S® der Firma Scheu Dental) und Polyethylenterephthalat-Glycolmodifiziert (PET-G) (z.B. Essix® der Firma Dentsply, Duran® der Firma

Scheu Dental).(28) Außerdem haben die Folien unterschiedliche Schichtdicken und müssen vor Gebrauch entsprechend vorgetrocknet werden, um Bläschenbildungen in den Tiefziehschienen zu vermeiden. Die Trockenzeit ist abhängig von der Schichtdicke (zwischen 1 bis 12 Stunden). Dies bedeutet einen zusätzlichen Zeitaufwand.(28)

PC ist deutlich bruch- und abrasionsbeständiger als PET-G, jedoch wird es in letzter Zeit aufgrund von Bisphenol-A als Bestandteil besonders kritisch diskutiert, da dieser beim Erwärmungsprozess freigesetzt wird und eine hormonartige Wirkung hat.(28)

Generell sollten die Schienen möglichst den ganzen Tag getragen und beim Essen und Trinken (ausgenommen Wasser) die Schiene herausgenommen werden. Nach ungefähr zwei bis vier Wochen wird der Patient/die Patientin zur Kontrolle bzw. zur Passung der Schiene einbestellt.(28)

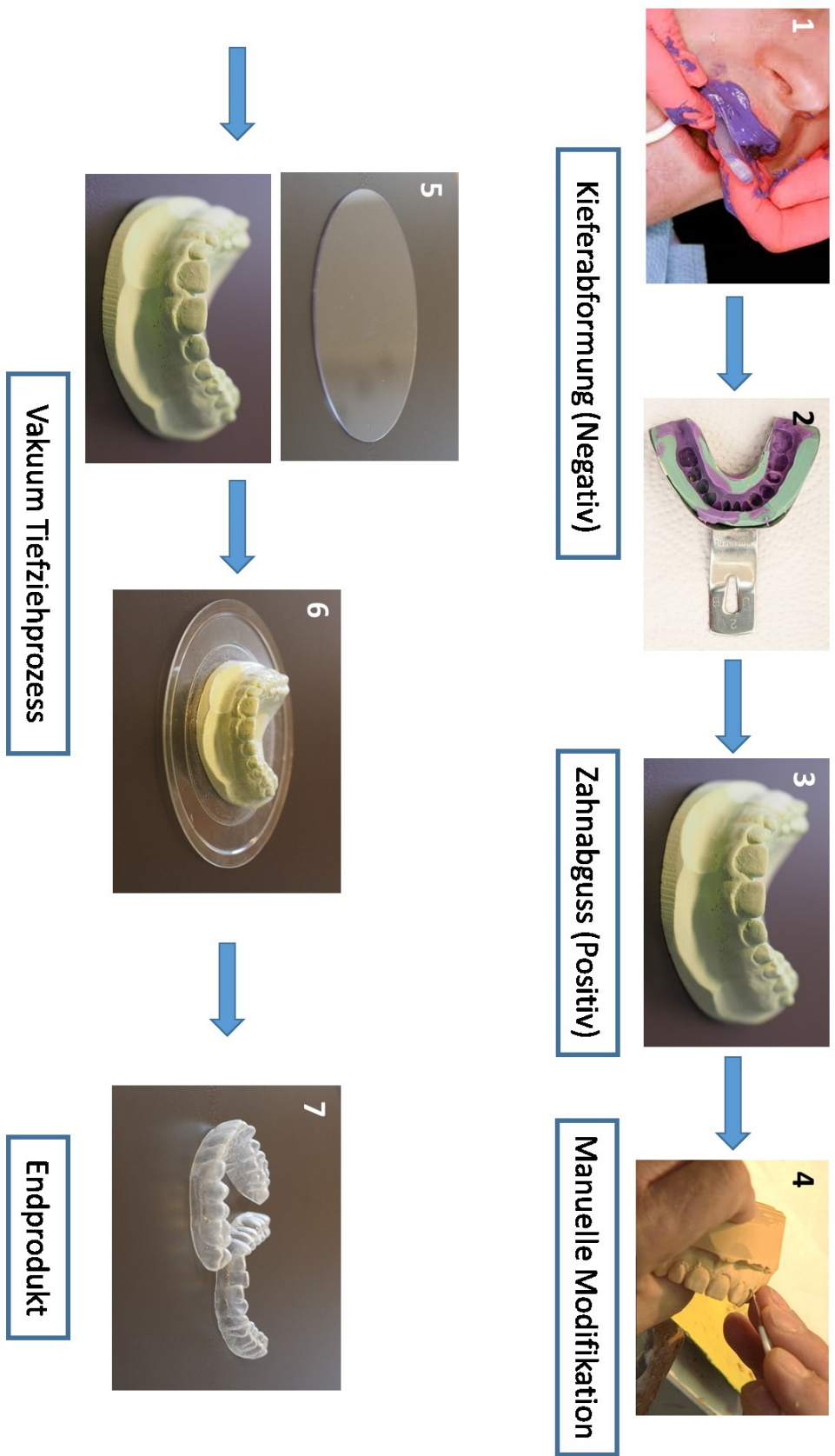


Abbildung 3: Manuelle Herstellung von transparenten kieferorthopädischen Zahnschienen

### **2.1.2. Industrielle Fertigung von kieferorthopädischen Zahnschienen**

Neben der manuellen Fertigung durch den Zahntechniker/die Zahntechnikerin bieten einige Firmen (z.B. Invisalign, ClearCorrect) die industrielle Produktion von kieferorthopädischen Zahnschienen an (siehe Abbildung 4).(33) Bei diesen Verfahren wird ebenfalls eine Kieferabformung (z.B. aus Polyvinylsiloxan) durch den Kieferorthopäden/die Kieferorthopädin durchgeführt, welche zusammen mit dem Bissregistrator, dem kieferorthopädischen Behandlungskonzept, Fotos und entsprechend dokumentierten Röntgenbildern an die Firma übermittelt wird. Dort wird die Abformung gescannt und mittels eines speziellen Programms eine virtuelle Behandlungsabfolge mit geschätzter Behandlungsdauer entsprechend der vorgeschriebenen Planung und Unterlagen erarbeitet. Auf die Software und die 3D Bilder kann meist über einen verschlüsselten Internetzugang zugegriffen werden. Vor Behandlungsbeginn muss der Kieferorthopäde/die Kieferorthopädin entscheiden, ob er/sie diesem Behandlungsplan zustimmt oder etwaige Modifikationen in der EndEinstellung der geplanten Okklusion beantragt. Daraufhin wird zunächst ein 3D Modell (Positiv) durch 3D-Tintenstrahldruck oder Stereolithographie gedruckt. Durch einen Tiefziehprozess werden die thermoplastischen Folien (z.B. Polyurethan) über diese 3D-gedruckten Modelle tiefgezogen und somit die für die Behandlung notwendigen Schienen vorab – am Beginn der Therapie – hergestellt. Die Nachbearbeitung der Schienen - wie trimmen, polieren und desinfizieren- erfolgt oft computerunterstützt.

Für komplexere Zahnfehlstellungen und für gezielte Zahnbewegungen werden verschiedene Attachments, welche auf dem Zahn befestigt werden, computergeneriert. Dazu zählen beispielsweise okklusale Attachments für das Setteln der Okklusion, „Power ridges“ für das Torquen der Wurzel in vestibulooraler Richtung oder „Biteramps“ für die Extrusion z.B. zur Bisshebung.(1)

Nach Fertigstellung der Schienen für die gesamte Behandlungsdauer werden diese nummeriert und abgepackt an den Kieferorthopäden/an die Kieferorthopädin geschickt. Diese werden für gewöhnlich alle zwei Wochen gewechselt.

Voraussetzung für den Behandlungserfolg ist das konsequente Tragen der Schiene (ausgenommen zu den Mahlzeiten).

Neue Entwicklungen von Invisalign erlauben die Erstellung des digitalen Modells mittels 3D-Intraoralscanner. Jedoch ist weiterhin eine Erstellung eines Positivs notwendig, wobei das Endprodukt, wie bisher, durch ein Tiefziehverfahren hergestellt wird.

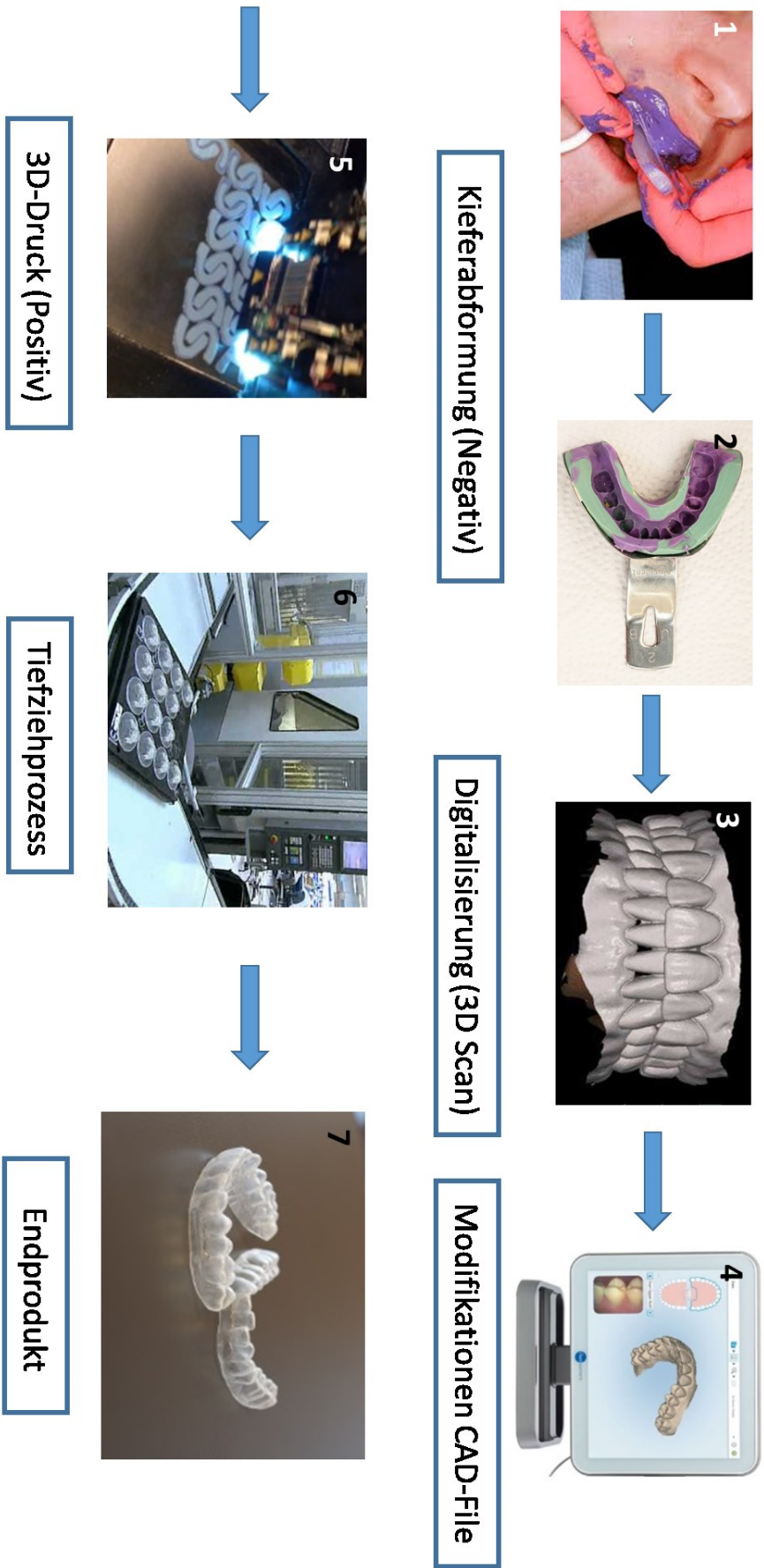


Abbildung 4: Industrielle Fertigung von transparenten kieferorthopädischen Zahnschienen

## 2.2. 3D-Druckverfahren für Polymere

### 2.1.1. Entwicklung und Geschichte der 3D-Drucktechnologie

Es werden grundlegend zwei Fertigungsarten unterschieden: Die *generative Fertigung (Additive Manufacturing)* stellt 3D Gegenstände durch Hinzufügen, Auftragen und Ablagern von Material her.(34) Im Gegensatz dazu werden beim *subtraktiven Verfahren* diese durch Fräsen, Drehen oder Bohren fabriziert, d.h. durch Abtragen des Materials. Ein digitales 3D-Modell (z.B. in Form einer CAD-Datei) dient dabei als Vorlage, welches daraufhin automatisiert mittels CAM verarbeitet wird.

Weiters unterscheidet man neben *subtraktiven und additiven Verfahren* noch zwischen *formenden Verfahren*, wobei ein Gegenstand durch mechanische und thermische Kräfte wie durch Pressen, Gießen oder Biegen geformt wird, und *hybriden Verfahren*, welche all jene zusammen fassen, die sich nicht klar kategorisieren lassen.

Früher wurden die Modelle und Prototypen händisch erstellt. Heutzutage sind die Produktionsverfahren vielfach automatisiert und computergestützt, was dazu führt, dass in der Produktentwicklung Zeit, Energie und Geld gespart werden kann.(34)

Im Jahre 1984 entwickelte Chuck Hull (Gründer von 3D Systems) die Stereolithographie und damit das erste additive Verfahren, welches einige Jahre später kommerzialisiert wurde.

Daraufhin wurden weitere Techniken wie der 3D-Tintenstrahldruck und die Fused Deposition Modeling (Schmelzschichtung) entwickelt, welche anfangs hauptsächlich für die preiswerte Herstellung von Prototypen (*Rapid Prototyping*) für die Produktentwicklung eingesetzt wurde. Es gab keine hohen Anforderungen, was die Haltbarkeit, Qualität und Stabilität betraf. Mit den Jahren wurden die Maschinen und die eingesetzten Materialien laufend verbessert. Dadurch war es nun auch möglich, Objekte zu produzieren, welche nicht nur als Prototypen geeignet waren, sondern auch als fertiges Endprodukt eingesetzt werden konnten. Davon lassen sich die neuen Begriffe *Rapid Manufacturing* („schnelle Produktion“) und *Direct Manufacturing* („direkte Produktion“) ableiten.(34)

Als umgangssprachliche Bezeichnung für alle Verfahren, die der *generativen Fertigung* zugeordnet werden, wird vor allem der Begriff *3D-Printing* (3D-Druck) verwendet.

### **2.2.2. Übersicht der aktuellen 3D-Druckverfahren**

Für die gängigen 3D-Druckverfahren wird grundlegend ein Dateiformat (z.B. CAD-Datei) verwendet, das die Informationen über ein 3D-Modell hat. Zunächst muss das Objekt mittels eines speziellen Verfahrens, dem sogenannten Slicing, in einzelne 2D horizontale Layer (Scheiben) geschnitten werden. Das Dateiformat mit den Informationen der einzelnen Layer ist z.B. eine .STL oder .AMF Datei.(34) Basierend auf einer solchen Datei können aktuelle 3D-Drucker aus der Summe der einzelnen 2D Schichten ein 3D Objekt aufbauen.

**Es lassen sich grob 3 Arten von 3D-Druck unterscheiden:**

#### **A.) 3D-Druck mit Pulver**

Ein 3D-Tintenstrahldrucker verfügt über ein oder mehrere Druckköpfe, über welche er einen flüssigen Klebstoff, welcher als Bindemittel fungiert, auf eine Pulverschicht aufträgt.(35) Als Datengrundlage dienen die jeweiligen einzelnen 2D Layer eines zerlegten 3D-Modells. Diese werden Schicht für Schicht in das Pulverbett gezeichnet, wobei die Pulverteilchen miteinander verklebt werden. Das 3D-Modell entsteht von unten nach oben wachsend aus der Summe der zusammengeklebten Materialpartikel. Das nicht verklebte Pulver dient dabei als Stützstruktur für z.B. Hohlräume und Überhänge und kann später beispielsweise mit einer Luftpistole wieder entfernt werden. Das Pulver und der Kleber können aus unterschiedlichen Materialien bestehen (z.B. Gips, Kunststoffpulver, Glas oder Keramik). In vielen Fällen muss das Objekt nachbearbeitet werden, sowohl für die Verfestigung als auch dem Schutz gegen Feuchtigkeit. Ein weiterer Nachteil ist die geringe Auflösung.

Nach einem ähnlichen Prinzip funktioniert auch das Selektive Laser Sintern (*SLS*) bzw. Selektives Laser Schmelzen (*SLM*).<sup>(36)</sup> Im Unterschied zum *3D-Tintenstrahldruck*-Verfahren werden die einzelnen Layer statt mit flüssigen Klebstoff mithilfe eines Hochleistungs-Lasers ( $\text{CO}_2$ -Laser) unter Schutzatmosphäre verschmolzen. Nicht nur Kunststoffe, sondern auch Materialien wie Metalle, Keramiken und Sand können mit diesem Verfahren verarbeitet werden.

### **B.) 3D-Druck mittels geschmolzenen Materialien**

Das Verfahren wird als Schmelzschichtung (*FDM=Fused Deposition Modeling* bzw. *FFF=Fused Filament Fabrication*) bezeichnet, welches thermoplastische Kunststoffe wie Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS) oder Polymilchsäure (PLA=Polylactide) verwendet.<sup>(37)</sup> Der Druckkopf ist ein beheizter Extruder. Dieser schmilzt ein zugeführtes drahtförmiges Material - ähnlich wie bei einer beweglichen Heißklebepistole. Das 3D-Objekt wird Schicht für Schicht auf einer Plattform, welche meist beheizt ist, aufgetragen, und welche sich nach jeder Schicht vom Extruder entfernt. Zunächst wird ein Layer abgekühlt und sobald er erstarrt ist, wird die nächste Schicht aufgebaut. Für überhängende Strukturen oder Hohlräume werden ein weiterer Extruder und Stützmaterialien benötigt. Diese bestehen meist aus wasserlöslichen oder wachsartigen Materialien und können nachbearbeitet werden, indem sie ausgewaschen oder ausgeschmolzen werden. Die maximal erreichbare Auflösung dieses Druckers ist abhängig davon, je nachdem wie präzise die Bewegungen, wie fein die Düsen und die thermischen Eigenschaften des Materials sind.

### **C.) 3D- Druck mit flüssigen Materialien**

Das Prinzip dieser Methoden basiert auf einer strukturierten Härtung von flüssigen UV-sensitiven Harzen. Ein Verfahren hierfür ist die *Stereolithographie (SLA)*. Als Ausgangsbasis dient ein Becken, das mit flüssigem Harz gefüllt ist. Die einzelnen Layer werden mithilfe eines Lasers auf die Oberfläche des flüssigen Materials projiziert, um ein 3D-Objekt herzustellen. Dabei wird unter dessen Oberfläche ein

bewegliches Druckbett bzw. eine Plattform (gitterartig) positioniert (siehe Abbildung 5).(34)

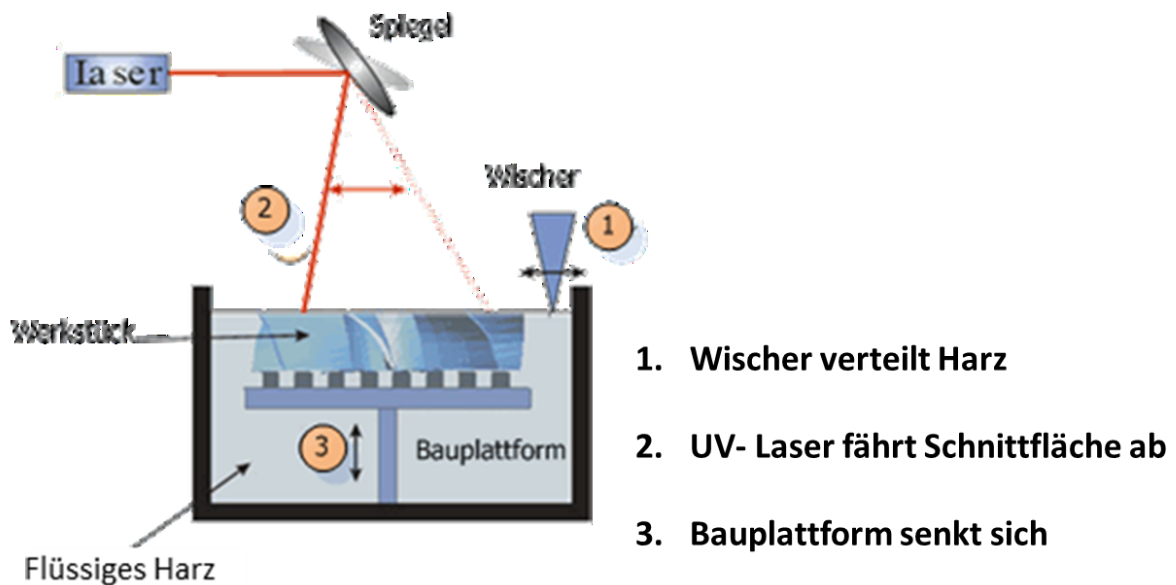


Abbildung 5: Prinzipieller Aufbau der Stereolithographie

An der Stelle, wo der Laserstrahl auf das Harz trifft, wird dieses ausgehärtet. So wie die erste Schicht erstarrt ist, wird das Objekt an das unterliegende Druckbett befestigt. Ein mechanischer Arm zieht das Werkstück um die Höhe eines Layers nach unten. Dadurch kann sich darüber wieder flüssiges Material sammeln, welches mit Hilfe eines Wischers (Rakel) gleichmäßig verteilt wird. So entsteht eine Schichtdicke, die der Auflösung in z-Richtung entspricht. Diese ist essentiell für die Qualität der produzierten Teile und wird durch die Leistung der Lichtquelle sowie die Belichtungszeit beeinflusst. Durch vielfaches Wiederholen von Belichtung und Absenken der Plattform entsteht ein 3D Objekt durch Photopolymerisation. Nachdem der Druck abgeschlossen ist, wird der gehärtete Bauteil aus dem Becken entnommen. Bis zur vollständigen Aushärtung muss er meist noch in einer Belichtungskammer nachbelichtet werden. Als Stützmaterial werden nadelförmige Strukturen verwendet, welche nach dem Druck mechanisch entfernt werden müssen. Im Gegensatz zu den anderen Verfahren zeichnet sich die Stereolithographie durch eine deutlich höhere Druckqualität aus. Den größten

limitierenden Faktor der Stereolithographie stellt die begrenzte Anzahl der kommerziell erhältlichen Harzsysteme dar. Nach denselben Prinzipien funktioniert das sogenannte Digital Light Processing (*DLP*), jedoch wird als Lichtquelle ein Beamer verwendet. Im Gegensatz zum Laser wird hier die gesamte Druckfläche auf einmal belichtet, wodurch höhere Druckgeschwindigkeiten realisiert werden können.<sup>(34)</sup> Ein weiteres Verfahren stellt der 3D-Tintenstrahldruck (*3D-P*) mit einem niedrig viskosen Harz dar, welches über einen Druckkopf auf eine Plattform aufgetragen wird. Durch eine im Druckkopf integrierte Lichtquelle wird das Harz ausgehärtet. Mittels weiterer Druckköpfe werden Stützstrukturen für Hohlräume und Überhänge erzeugt, welche nach dem Druck mechanisch entfernt oder ausgewaschen werden.

## **2.3. Photopolymerisation**

### **2.3.1. Lichtinduzierte Kettenwachstumspolymerisation von (Meth)acrylaten**

Der Härtungsmechanismus kommerziell erhältlicher Harze für die Stereolithographie basiert vorwiegend auf der radikalischen Polymerisation von (Meth)acrylatmonomeren. Die radikalische Polymerisation dieser Monomere fußt auf einem *Kettenwachstumsmechanismus*, welcher prinzipiell in vier Schritte (siehe Abbildung 6) unterteilt werden kann.<sup>(38)</sup>

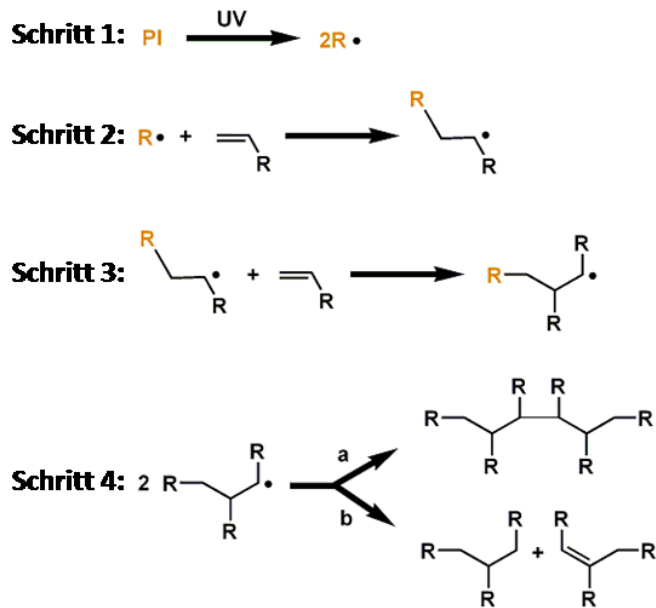


Abbildung 6: Mechanismus der radikalischen Polymerisation

Zunächst absorbiert ein geeigneter Photoinitiator (PI) Licht, wodurch freie Radikale gebildet werden (Schritt 1). Radikale sind reaktive Atomgruppen mit mindestens einem ungepaarten Elektron. Die generierten Radikale reagieren mit den Monomeren unter Bildung von Monomerradikalen (Schritt 2).

Es folgt eine Kettenwachstumsreaktion, in der die Monomerradikale mit den Monomeren in der Formulierung unter Ausbildung von Makroradikalen mit steigender Kettenlänge reagieren (Schritt 3).

Die Polymerisation kann über zwei Mechanismen gestoppt werden. Bei der Rekombinationsreaktion (Schritt 4, a) reagieren zwei Radikale unter Ausbildung einer Einfachbindung miteinander. Dadurch werden diese deaktiviert und die Kettenwachstumsreaktion gestoppt. Bei der Disproportionierungs-Reaktion (Schritt 4, b) abstrahiert ein Makroradikal ein Wasserstoffatom eines anderen Makroradikals. Dabei werden zwei (Makro)moleküle mit einer endständigen Kohlenstoffeinfach- bzw. -doppelbindung gebildet.

### 2.3.2. Lichtinduzierte Stufenwachstumspolymerisation basierend auf Thiolmonomeren

#### A.) Thiol-En-Photopolymerisation

Bei der photochemisch aktivierten Thiol-En Reaktion wird mit Hilfe eines Photoinitiators ein Thiylradikal erzeugt, welches an die Doppelbindung des Alkens addiert (siehe Abbildung 7).(39) Ein Alken ist eine chemische Verbindung, die an einer oder mehreren beliebigen Positionen eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung im Molekül aufweist. Diese Reaktion erfolgt sehr schnell und unter nahezu vollständigem Umsatz. Dabei werden nur geringe Mengen an Nebenprodukten erzeugt. Werden multifunktionelle Thiole und Alkene verwendet, so kommt es zur Ausbildung eines polymeren Netzwerks. Multifunktionelle Verbindungen enthalten mehr als zwei funktionelle Gruppen im Molekül.

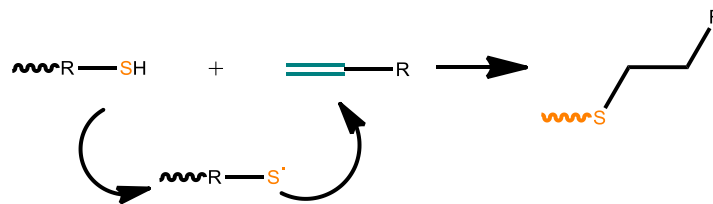


Abbildung 7: Addition eines Thiols an ein Alken

Im Gegensatz zur Polymerisation von (Meth)acrylaten, erfolgt diese Thiol-En Polymerisation über einen *Stufenwachstumsmechanismus*. Dabei wird das polymere Netzwerk stufenweise gebildet und ermöglicht die Ausbildung einer regelmäßigen Struktur bei sehr geringem Polymerisationsschrumpf. Ein weiterer Vorteil der Thiol-En Reaktion ist die Unempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff. Im Gegensatz zur Polymerisation von (Meth)acrylaten zeigt die Thiol-En Polymerisation keine Sauerstoffinhibierung.

Aufgrund der geringen Netzwerkdicke weisen Thiol-En Polymerisate prinzipiell eine zu Poly(meth)acrylaten vergleichbar geringe Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) auf. Unter der Glasübergangstemperatur versteht man die Temperatur, bei der es beim Polymer zur Erweichung kommt. In zahnärztlichen Produkten werden

Kunststoffe unterhalb der  $T_g$  verwendet, da sie hier die höchsten mechanischen Eigenschaften aufweisen.(15)

Weiters kommt es bei Thiol-En Harzen durch sogenannte Dunkelreaktionen, welche meist durch spontan gebildete Radikale auch bereits bei entsprechender Lagerung im Dunkeln induziert werden, zu einem Anstieg der Viskosität mit fortdauernder Lagerzeit.

## **B.) Thiol-In-Photopolymerisation**

Der Mechanismus der Thiol-In-Polymerisation ist jener der Thiol-En-Polymerisation sehr ähnlich, jedoch kommt es zur Ausbildung von hochvernetzten Polymerstrukturen, da jede Alkingruppe in der Lage ist mit *zwei* Thiolgruppen aufeinanderfolgend zu reagieren.(40) Der Vernetzungsgrad ist deshalb signifikant höher als bei vergleichbaren Thiol-En Polymerisaten. Alkine sind chemische Verbindungen, die an einer oder mehreren beliebigen Positionen eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung im Molekül aufweisen. Der Mechanismus der Thiol-In Reaktion ist in Abbildung 8 dargestellt und kann in folgende Schritte unterteilt werden:

- Mit Hilfe eines Photoinitiators wird ein Thiylradikal generiert, welches unter Ausbildung eines Vinylsulfid-Radikals an die Dreifachbindung des Alkins addiert.
- Das Vinylsulfid-Radikal abstrahiert ein Wasserstoffatom von einem Thiol und regeneriert somit das Thiyl-Radikal unter Bildung eines Vinylsulfids.
- Ein weiteres Thiyl-Radikal wird daraufhin an die Doppelbindung des Vinylsulfids (formal eigentlich eine Thiol-En-Reaktion) addiert und es entsteht dadurch ein Dithioether-Radikal.
- Das Dithioether-Radikal abstrahiert ein Wasserstoffatom eines Thiols. Somit entsteht ein Dithioether, während ein neues Thiyl-Radikal generiert wird.

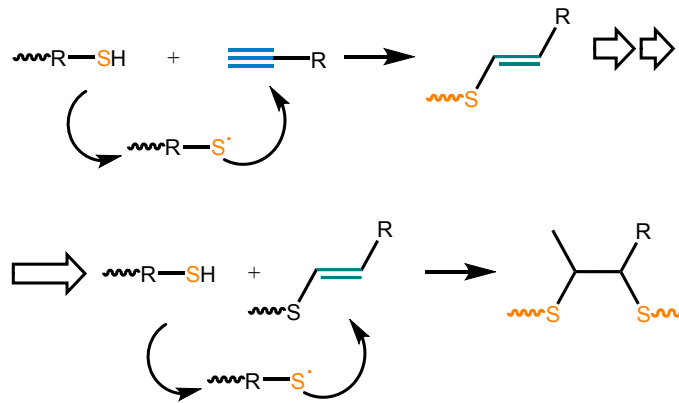


Abbildung 8: Ausbildung eines Dithioethernetzwerks als Resultat einer Thiol-In Photopolymerisation

Insbesondere im Vergleich zur (Meth)acrylathärtung können bei der Thiol-In-Polymerisation auch unter Raumluft und entsprechender Luftfeuchtigkeit noch hohe Umsätze in kurzer Zeit erzielt werden, da es –ähnlich zur Thiol-En Reaktion– zu keiner Sauerstoff-Inhibierung kommt.

Durch die nahezu vollständige Umsetzung von Alkin und Thiol verbleiben im ausgehärteten Harz vernachlässigbar geringe Mengen an Monomer. Ein weiterer großer Vorteil dieses Systems ist die geringe Zytotoxizität der Alkin- und Thiol-Monomere. Dies konnte kürzlich durch Biokompatibilitätstests unter Verwendung von Mausfibroblastenzellen gezeigt werden.

Der hohe Umsatz der Thiol-In Photoreaktion in Kombination mit der geringen Zytotoxizität der Monomere eröffnet die Möglichkeit der Herstellung von medizinischen Applikationen durch Stereolithographie.

## 2.4. Photoinitiatoren

Photoinitiatoren (PIs) sind photolabile Verbindungen, welche durch Belichtung Radikale bilden.<sup>(41)</sup> Sie lassen sich nach deren *Absorptionsverhalten*, d.h. dem Wellenlängenbereich des Lichtes, der durch den Photoinitiator absorbiert wird, bzw. nach dem *Mechanismus der Radikalbildung* einteilen.<sup>(41)</sup>

Für die Photopolymerisation wird mittelwelliges ultraviolettes (UVB, 280-315 nm), langwelliges ultraviolettes (UVA, 315-380 nm), sichtbares Licht (SB, 400-780 nm)

und kurzwelliges Infrarotlicht (NIR, 780-1500 nm) genutzt. Dementsprechend werden UV-Photoinitiatoren, SB-Photoinitiatoren oder NIR-Photoinitiatoren, welche im jeweiligen Spektralbereich absorbieren, unterschieden.(18)

Nach dem *Mechanismus der Radikalbildung* kann man Photoinitiatoren in zwei Arten unterteilen:

### 2.4.1. Norrish Typ I Photoinitiatoren

Bei der Absorption von elektromagnetischer Strahlung unterliegen die Typ I Photoinitiatoren einer Photolyse einer Kohlenstoffbindung, wobei Radikale gebildet werden.(41) Zu dieser Art der PI gehören *Acetophenone* (z.B. Irg 2959) *und deren Derivate*, welche im industriellen Bereich Anwendung finden. Sie weisen ein Absorptionsmaximum zwischen 250 und 300 nm auf. Bei der Spaltung der Acetophenone (siehe Abbildung 9) werden zwei unterschiedliche Radikale gebildet, das Ketyl-Radikal und das Benzoyl-Radikal.

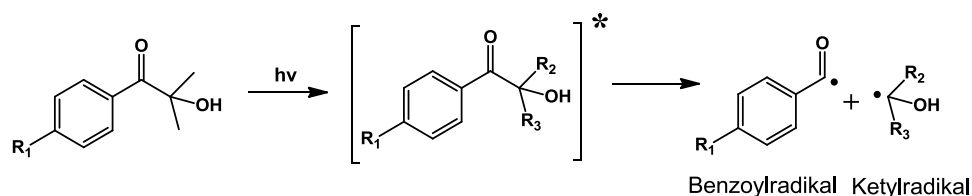
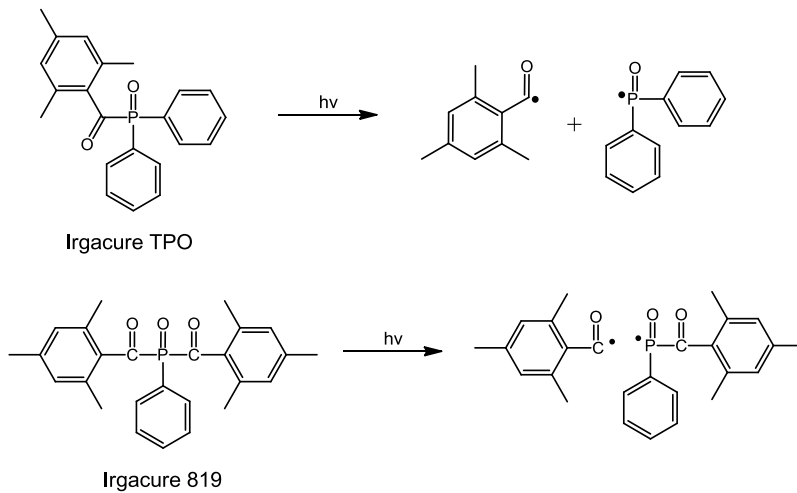


Abbildung 9: Norrish Typ I Spaltung von Acetophenonderivaten(42)

Eine zweite Art der Typ I Photoinitiatoren sind die *Phosphin-Oxide*, welche ein breites Absorptionsband aufweisen, im sichtbaren Bereich liegen und keine Vergilbung während der Photopolymerisation zeigen. Im Allgemeinen lassen sich diese in zwei Arten (siehe Abbildung 10) einteilen, in die Monoacylphosphinoxide (z.B. Irgacure TPO, Irgacure TPO-L) und die Bisacylphosphinoxide (z.B. Irgacure 819). Diese werden auch in der Zahnmedizin eingesetzt.

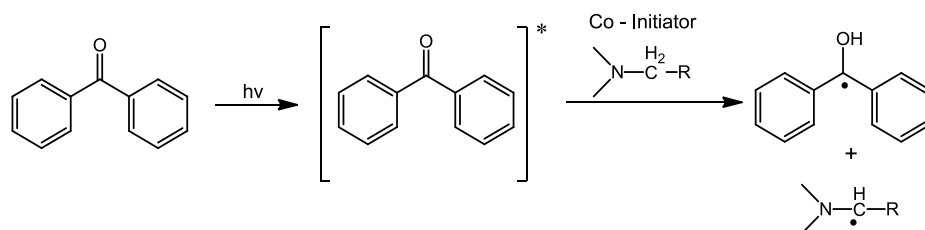


**Abbildung 10: Norrish Typ 1 Spaltung von Irgacure TPO und Irgacure 819**

Zu bedenken ist, dass auch PI-Reste und Spaltprodukte berücksichtigt werden müssen. Diese besitzen zum Teil großes toxikologisches Potential und aus diesem Grund muss eine Migration aus dem Photopolymer verhindert werden.

### 2.4.2. Norrish Typ II Photoinitiatoren

Im Gegensatz zu den Typ I Photoinitiatoren (PIs) benötigen Typ II Photoinitiatoren (PIs) für die effiziente Generierung von Radikalen einen Co-Initiator.<sup>(41)</sup> Typische Vertreter von Typ II PIs sind Benzophenon, Thioxanthon, Kampherchinon und Ketocoumarin. Als Co-Initiatoren werden meist *tertiäre Amine* und *Mercaptoverbindungen* eingesetzt.



**Abbildung 11: Mechanismus der Radikalbildung bei dem System Benzophenon/Coinitiator**

Wie in Abbildung 11 dargestellt, führt die Absorption von UV-Licht zur Ausbildung eines angeregten Übergangszustandes von Benzophenon. Dieser kann von geeigneten Co-Initiatoren unter Ausbildung von Radikalen Wasserstoffatome abstrahieren. Insbesondere das gebildete Aminoradikal ist in der Lage die radikalische Polymerisationsreaktion von Monomeren zu initiieren.(42)

## **3. Experimenteller Teil**

### **3.1. Ziel der Arbeit**

Um kieferorthopädische Zahnschienen mittels Stereolithographie 3D drucken zu können, sollten im Rahmen dieser Diplomarbeit biokompatible Harze evaluiert werden. Die Formulierungen der auf der Thiol-In Reaktion basierenden Harze wurden auf Basis der Berechnungen der Chemiker der Montanuniversität Leoben am Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe entsprechend vorbereitet und für die jeweiligen Untersuchungen verarbeitet. Ziel war es, sowohl die Harze als auch deren daraus entstehenden Photopolymere zu untersuchen. Dabei sollte sowohl der Einfluss von verschiedenen Photoinitiatoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit als auch der maximale Monomerumsatz des getesteten Harzsystems evaluiert werden. Dabei wurde angestrebt, dass die Monomere schnell und möglichst vollständig umgesetzt werden. Außerdem sollte das Migrationsverhalten von ausgewählten Photoinitiatoren und deren Auswirkung auf die Färbung von den lichtgehärteten Harzen beurteilt werden. Ziel war es, dass möglichst wenig bis keine Photoinitiatoren bzw. deren Spaltprodukte nach der Photohärtung migrieren und das erhaltene Material sich nicht verfärbt, um sich für eine Zahnschiene zu eignen. Abschließend war geplant, eine einfache Teststruktur durch den 3D-Druck der als geeignet erscheinenden Harzformulierung mittels Stereolithographie zu erhalten.

### 3.2. Verwendete Materialien

- **Thiole:**

Pentaerythritoltetra(3-mercaptopropionat) (PETMP) (Bruno Bock  
Chemische Fabrik GmbH & Co KG)

Dipentaerythritoltetra(3-mercaptopropionat) (DiPETMP) (Bruno Bock  
Chemische Fabrik GmbH & Co KG)

- **Alkin:**

Di(but-1-in-4-yl)carbonat (DBC) (synthetisiert im Christian Doppler Labor für  
funktionelle Druckertinten, Montanuniversität Leoben)

- **Photoinitiatoren:**

2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-Methylpropiophenon (Irgacure® 2959)  
(Sigma Aldrich, 98%)

Ethyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinat (Irgacure® TPO-L) (BASF)

Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (Irgacure®-TPO) (BASF)

Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid (Irgacure® 819) (BASF)

Bis-(4-methoxybenzoyl)diethylgermanium (Ivocerin®) (Ivoclar Vivadent AG)

2-Hydroxy-2-methyl-1-(4-(prop-2-in-1-yloxy)phenyl)propan-1-on (Irgacure  
2959modifiziert) (synthetisiert im Christian Doppler Labor für funktionelle  
Druckertinten, Montanuniversität Leoben)

### **3.3. Verwendete Methoden und Verfahren**

#### **3.3.1. Probenvorbereitung**

Es wurden quadratische Proben der UV-härtenden Monomere mit Abmessungen von 1 x 50 x 50 mm<sup>3</sup> für die *Migrationsanalyse* hergestellt. Das flüssige Harz wurde in eine dementsprechende Silikonform eingebracht. Die Harze wurden mittels einer Quecksilberdampfampe (Lighthammer 6, Fusion UV Systems) auf jeder Seite 5mal mit einer Bandgeschwindigkeit von 4 m x min<sup>-1</sup> und mit einer Lichtintensität von 40% (Energiedosis E=3,8 J x cm<sup>-2</sup>) belichtet und gehärtet. Anschließend wurden die Proben für 5 Minuten im Trockenschrank auf 100 °C erhitzt und danach nochmals 5mal auf jeder Seite unter denselben Bedingungen belichtet.

#### **3.3.2. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie**

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC=Differential Scanning Calorimetry) erlaubt die einfache und schnelle Messung der abgegebenen oder aufgenommenen Wärmemenge einer Probe bei Aufheizung, Abkühlung oder Belichtung.(43) Der Aufbau einer Messzelle ist in Abbildung 12 exemplarisch dargestellt. Auf Basis der Temperaturunterschiede zwischen Referenz- und Probenziegel kann die aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge des Probenmaterials als Funktion der Zeit/Temperatur ermittelt werden.

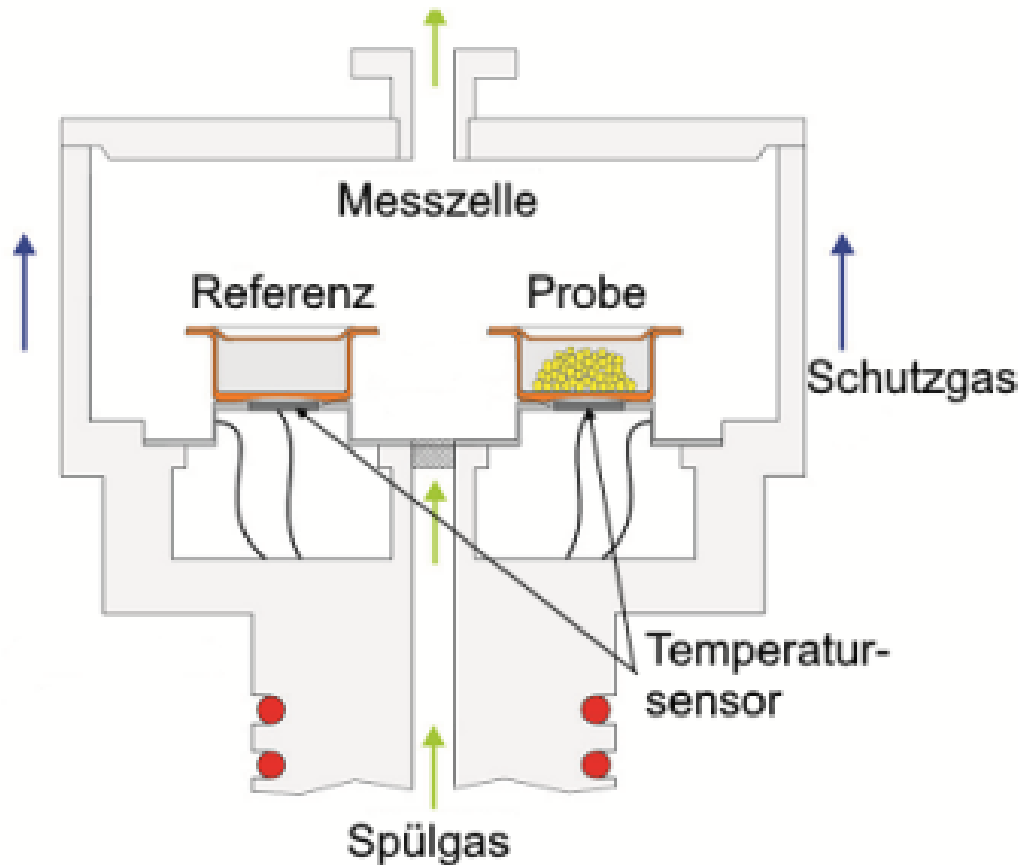


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer DSC Messzelle(44)

Eine besondere Ausführungsform der DSC ist die Photo-DSC. Bei der Photo-DSC werden Referenz- und Probetiegel mit UV-Licht bei konstanter Temperatur bestrahlt. Wird dabei eine photopolymerisierbare Harzformulierung im Probetiegel belichtet, kommt es zur Initiierung einer Photopolymerisation im Tiegel. Der dabei frei werdende Wärmestrom kann mittels des DSC-Aufbaus in Abhängigkeit der Belichtungszeit detektiert werden.(45)

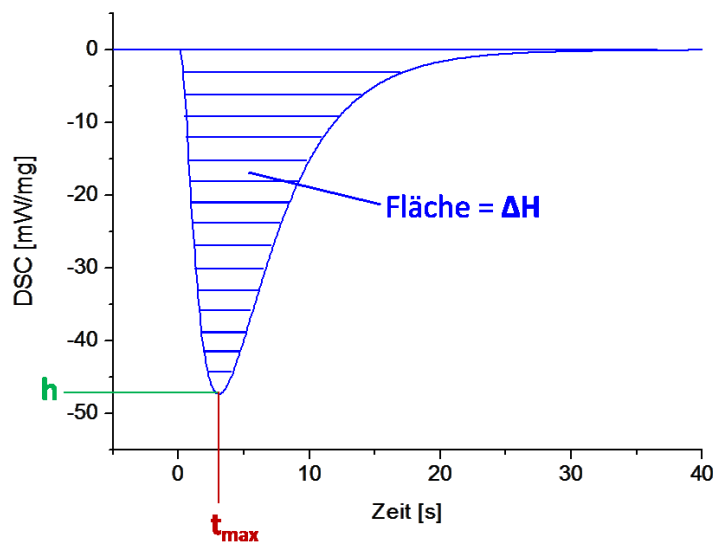


Abbildung 13: Auswertung einer Photo-DSC Kurve

Die Reaktionsenthalpie der Polymerisationsreaktion kann durch Integration der erhaltenen Photo-DSC Kurve (siehe Abbildung 13) erhalten werden und verhält sich proportional zu dem Monomerumsatz. Unter der Voraussetzung, dass die theoretische Standardreaktionsenthalpie für die Polymerisation des verwendeten Polymersystems bekannt ist, kann der Monomerumsatz (DC) unter Verwendung der nachstehenden Formel berechnet werden.

$$DC = \frac{\Delta H}{\Delta H_{th}} \quad (1)$$

$\Delta H$  entspricht der gemessenen Reaktionsenthalpie

$\Delta H_{th}$  ist die Standardreaktionsenthalpie für das verwendete Monomersystem

Die Zeit bis zum Erreichen des Maximums der Wärme entspricht der Reaktionszeit ( $t_{max}$ ) und ist zusammen mit der Peakhöhe (h, maximaler Wärmestrom) ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit des untersuchten Monomersystems.

### 3.3.3. Bestimmung der Migration von Photoinitiatoren

35 mg der gehärteten Probe wurde in 5 mL Ethanol bei 50 °C für 96 Stunden extrahiert. Dabei wurden Proben bestehend aus DBC/DiPETMP mit den Photoinitiatoren Irg 2959 bzw. Irg 2959mod (0,25 Gew.% bzw. 1 Gew.%) und 0,25 Gew.% des Stabilisators Propylgallat verwendet. In weiterer Folge wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 1 mL Ethanol gelöst. Es wurden jeweils Dreifachbestimmungen durchgeführt.

Der Gehalt an Photoinitiator in dieser Lösung wurde mittels einer Gaschromatographie-Massenspektroskopie(GC-MS)-Kopplung (Shimadzu QP2010 plus) durchgeführt. Vor der Probenanalyse wurde nach Herstellerempfehlung eine Kalibration durchgeführt. Es wurde die Kapillarsäule Optima-5 Accent (MS-5) (30 x 0,25 mm, 0,25 µm Filmdicke) verwendet. Als Trägergas wurde Helium mit einer Fließgeschwindigkeit von 47,2 cm/s eingesetzt. Die Anfangstemperatur des Ofens betrug 75 °C für 2 Minuten und es folgte ein Temperaturanstieg von 20 °C/min bis 250 °C und anschließend 10 °C/min bis 300 °C. Jeweils 1 µL Probenvolumen wurde bei 300 °C eingespritzt. Bei der Massenspektroskopie wurde eine Elektronenenergie von 70 eV verwendet.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Einfluss des Photoinitiators auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Monomerumsatz

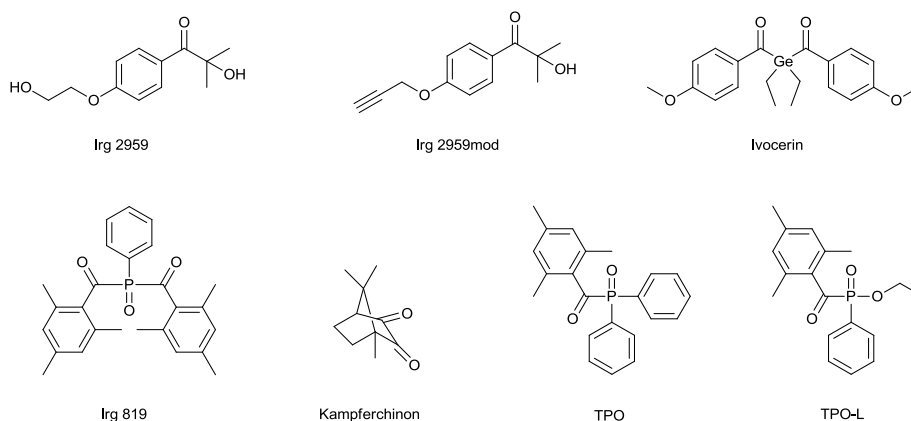
Photoinitiatoren sind essentielle Bestandteile photoreaktiver Harze, welche für die Auslösung der Polymerisationsreaktion nach Lichtabsorption verantwortlich sind.<sup>(46)</sup> Die Wahl der Photoinitiatoren und deren Konzentration im Reaktivsystem hat einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den maximalen Monomerumsatz. Für den 3D-Druck von biokompatiblen medizinischen Anwendungen durch SLA sind diese beiden Parameter wichtig. Insbesondere der Reaktionsumsatz ist entscheidend für die Herstellung von Medizinprodukten, die in direktem Kontakt mit dem menschlichen Körper stehen, da nicht umgesetzte, nicht an das Polymer gebundene Monomere während der Einsatzzeit des Materials aus dem Photopolymer migrieren können und somit ein Risikopotential für den Menschen darstellen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hingegen bestimmt die minimale Fertigungszeit der 3D-gedruckten Strukturen.

Unter Berücksichtigung der Biokompatibilität der Zahnschiene und der Tatsache, dass auch nicht umgesetzter PI aus dem Photopolymer migrieren kann, wird eine möglichst geringe Konzentration des Photoinitiators in der Harzformulierung angestrebt. Trotzdem muss dessen Konzentration hoch genug sein, um eine ausreichend schnelle und möglichst vollständige Härtung zu gewährleisten.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden die folgenden mindertoxischen Photoinitiatoren Kampferchinon, Irg 819, Irg TPO-L, Ivocerin und Irg 2959 (siehe Abbildung 14), welche zum Teil in photohärtenden Kompositfüllungen in der konservierenden Zahnmedizin Anwendung finden,<sup>(18)</sup> in Formulierungen bestehend aus DBC/PETMP getestet.

Zusätzlich wurde ein mit einer Alkingruppe modifizierter PI (Irg 2959mod; hergestellt im Christian-Doppler Labor für Funktionelle Druckertinten) basierend auf der Struktur von Irg 2959 getestet. Die Idee dabei ist, dass die Alkingruppen

dieses Pls mit dem Harz copolymerisiert und diese Reaktion zu einer Immobilisierung des Pls im polymeren Netzwerk führt, welche dessen Migration verhindert (Details siehe Kapitel 4.3). Dieser Effekt konnte kürzlich in biokompatiblen Thiol-Vinylcarbonat-Formulierungen nachgewiesen werden.(47) Weiters ist zu erwähnen, dass Kampferchinon aufgrund der Anwesenheit von Thiol-Monomeren in der Harzformulierung, welche auch als Coinitiator fungieren können,(48) ohne zusätzliches Amin eingesetzt wurde.

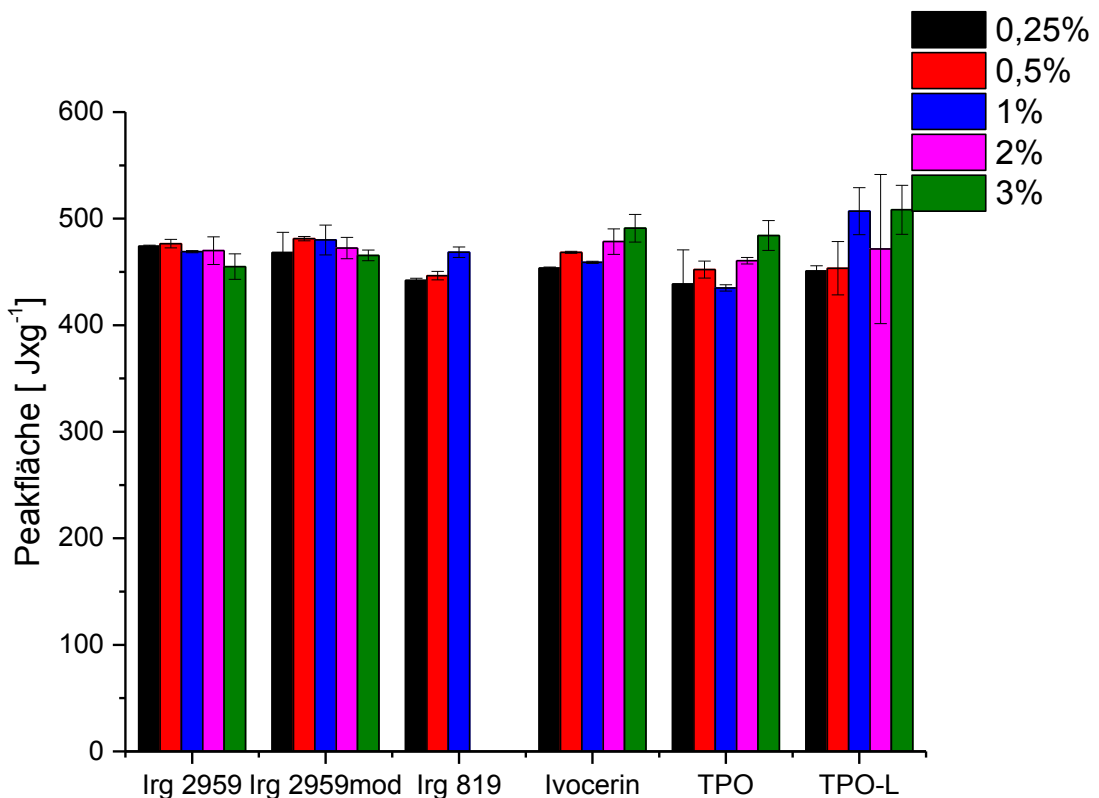


**Abbildung 14: Struktur der getesteten Photoinitiatoren**

In diesen Experimenten wurden diese Photoinitiatoren in unterschiedlichen Konzentrationen zwischen 0,25 und 3 Gew.% zu der DBC/PETMP Harzformulierung hinzugefügt und deren Photoreaktivität mittels Photo-DSC bestimmt. Diese Methode erlaubt die zeitabhängige Quantifizierung der Reaktionswärme der Photopolymerisation. Die Zeit bis zum Erreichen des Maximums der Wärme (Reaktionszeit oder  $t_{\max}$ ) zusammen mit der Peakhöhe  $h$  ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit, während sich die Peakfläche  $\Delta H$  proportional zum Monomerumsatz verhält. Eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit zeichnet sich durch eine geringe Reaktionszeit und durch eine hohe Peakhöhe aus. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 15, Abbildung 16 und Abbildung 17 dargestellt.

Dabei sei erwähnt, dass Irg 819 sich nur bis zu einer Konzentration von 1 Gew.% im Harz löst und daher höhere Konzentrationen in dieser Messung nicht berücksichtigt werden konnten. Weiters ist die Versuchsreihe mit Kampferchinon

in den entsprechenden Abbildungen nicht dargestellt, da dieser PI auch in einer hohen Konzentration von 3 Gew.% zu einer nur geringen Photoaktivität führt ( $t_{\max} = 28 \text{ s}$ ,  $\Delta H = 375 \text{ J} \times \text{g}^{-1}$ ,  $h = 3,9 \text{ mW}$ ). Generell ist bekannt, dass Typ II Photoinitiatoren wie Kampferchinon aufgrund des unterschiedlichen Reaktionsmechanismus im Vergleich zu Typ I Photoinitiatoren geringere Photoaktivität aufweisen.(49)



**Abbildung 15:** Einfluss der getesteten Photoinitiatoren und deren Konzentration auf die Peakfläche; Irgacure 819 ist nur bis zu einer Konzentration von 1 Gew% im Harz löslich

Auffallend ist, dass die getesteten Photoinitiatoren in allen Konzentrationen zu ähnlichen Monomerumsätzen (proportional zu  $\Delta H$ ) führen. Jedoch sind signifikante Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit (=proportional zu der Peakhöhe und indirekt proportional zu der Reaktionszeit), wie in Abbildung 16 und Abbildung 17 dargestellt, feststellbar. Die auf Acylphosphinoxid basierenden Photoinitiatoren

(TPO-L, TPO, und Irg 819) und Ivocerin weisen eine nachweislich höhere Reaktivität als Irg 2959 und Irg 2959mod auf.

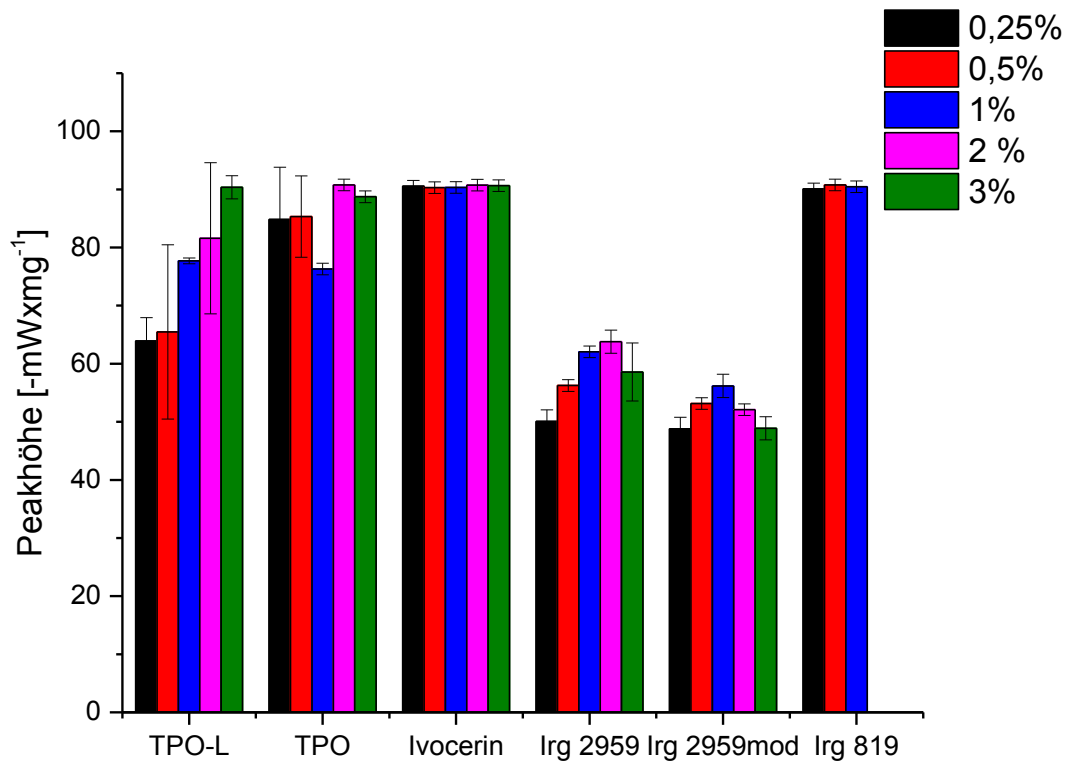


Abbildung 16: Einfluss der getesteten Photoinitiatoren und deren Konzentration auf die Peakhöhe; Irgacure 819 ist nur bis zu einer Konzentration von 1 Gew% im Harz löslich

Weiters hängt diese im Falle von TPO-L, Irg 2959 und Irg 2959mod deutlich von der eingesetzten Konzentration ab. Mit steigender Konzentration kann eine Abnahme der Reaktionszeit und eine Zunahme der Peakhöhe und somit eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden.

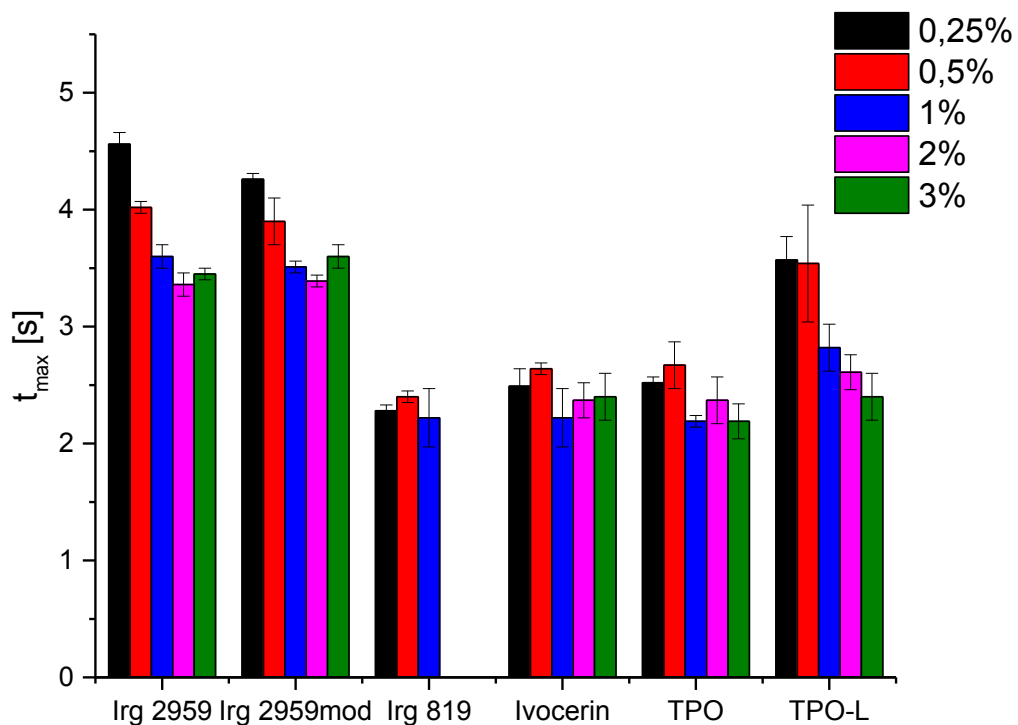


Abbildung 17: Einfluss der getesteten Photoinitiatoren und deren Konzentration auf die Reaktionszeit der DBC/PETMP Formulierung; Irgacure 819 ist nur bis zu einer Konzentration von 1 Gew% im Harz löslich

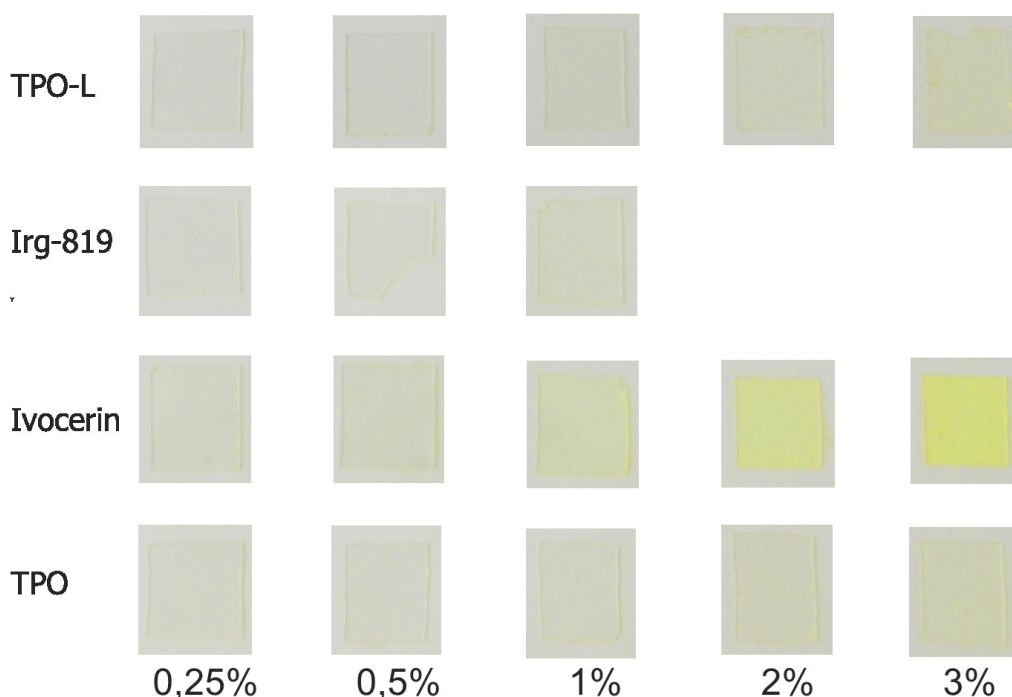
Im Gegensatz dazu ist die Reaktionszeit des Systems DBC/PETMP weitestgehend unabhängig von der eingesetzten Konzentration an Ivocerin, TPO und Irg 819. Unter allen getesteten Photoinitiatoren führten Irg 2959 und Irg 2959mod zur geringsten Reaktionsgeschwindigkeit.

#### 4.2. Untersuchung der Auswirkung von Photoinitiatoren auf die Färbung der Zahnschiene

Um eine transparente Zahnschiene mittels SLA realisieren zu können, muss das eingesetzte Harz, neben geeigneten mechanischen Eigenschaften hohe Transparenz und Farblosigkeit im gehärteten Zustand aufweisen.

Photoinitiatoren in Harzformulierungen absorbieren meist Licht im Bereich des ultravioletten bis hin zum sichtbaren Spektrum. Speziell Photoinitiatoren, welche blaues Licht stark absorbieren (z.B. Kampferchinon, Ivocerin und Irg 819), führen zu einer gelben Färbung der photoreaktiven Formulierung.(18) Bei der Aushärtung der Harze erfolgt meist eine Abnahme der Färbung durch die photoinduzierte Zersetzung des Initiators.

Zur Untersuchung der Färbung von DBC/DiPETMP basierenden Photopolymeren wurden Formulierungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an den getesteten Photoinitiatoren gehärtet. Bilder dieser Filme sind in Abbildung 18 dargestellt.



**Abbildung 18: Bilder gehärteter DBC/DiPETMP Formulierungen mit unterschiedlicher Konzentration verschiedener Photoinitiatoren; Irgacure 819 ist nur bis zu einer Konzentration von 1 Gew% im Harz löslich**

Diese zeigen eindeutig, dass Ivocerin bereits bei geringer Konzentration zu einer eindeutigen Gelbfärbung des Photopolymers führt. Auch die auf Phosphinoxid basierenden Photoinitiatoren (TPO-L, Irg-819, TPO) zeigen eine leichte Gelbfärbung ab einer Konzentration von 1%.

Aufgrund der Gelbfärbung des Photopolymers bei allen getesteten Photoinitiatoren wurden für die anschließend durchgeführten Migrationsuntersuchungen Irg 2959 und Irg 2959mod, trotz geringerer Photoaktivität (siehe Kapitel 4.1), verwendet. Diese auf Hydroxyketon basierenden Photoinitiatoren zeigen ausschließlich Lichtabsorption im ultravioletten Spektrum (41, 47) und führen daher zu keiner optisch sichtbaren Verfärbung.

### 4.3. Untersuchung der Migration der eingesetzten Photoinitiatoren

Ein wichtiger Faktor, der für die Realisierung von medizinischen Produkten aus Photopolymeren berücksichtigt werden muss, ist die Migration von nicht umgesetzten Photoinitiatoren und deren Spaltprodukten. Die Biokompatibilität (laut ISO 10993-1) dieser Verbindungen ist zum größten Teil noch nicht ausreichend untersucht.<sup>(50)</sup> Eine Möglichkeit zur Verminderung der Migration dieser Verbindungen bieten polymerisierbare Photoinitiatoren wie z.B. Irg 2959mod. Dieser Photoinitiator kann mit dem Harz in einer Thiol-In- Reaktion copolymerisieren und wird dadurch in der polymeren Matrix eingebaut. Der Mechanismus dieser Reaktion ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Immobilisation des Photoinitiators im Netzwerk soll dessen Migration verhindern bzw. minimieren.

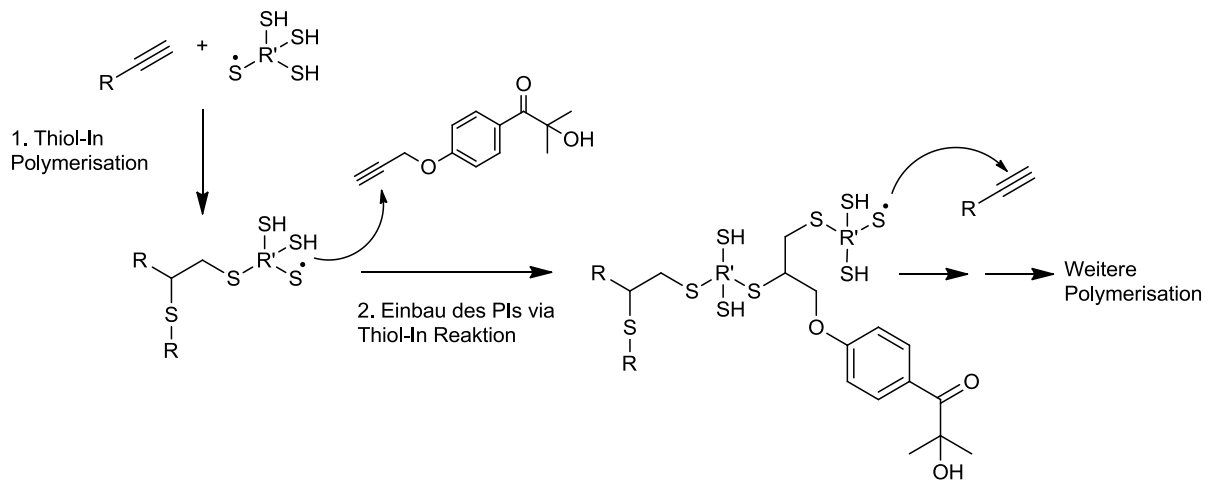


Abbildung 19: Mechanismus des Einbaus von Irg 2959mod

Im Zuge dieser Arbeit wurde das Migrationsverhalten von Irg 2959mod aus gehärteten DBC/PETMP Formulierungen untersucht und mit dem des kommerziell erhältlichen Photoinitiatoren Irg 2959 verglichen. In diesen Experimenten wurde eine Konzentration von 1 Gew.% Photoinitiator verwendet. In weiterer Folge wurden Proben dieser Photopolymere in Ethanol für 96 Stunden bei 50°C eingelegt. Es war davon auszugehen, dass die Löslichkeit dieser Photoinitiatoren

in Ethanol höher ist als entsprechend in menschlichem Speichel. Aus diesem Grund handelte es sich bei diesen Bestimmungen um die Simulation eines „Worst-Case“-Szenarios. Die Quantifizierung der Photoinitiatoren in den Extrakten erfolgte mittels GC-MS Analyse. Dabei konnte rund 6% der eingesetzten Menge an Irg 2959 im ethanolischen Extrakt detektiert werden (siehe Abbildung 20). Im Vergleich hierzu war die Migration von Irg 2959mod signifikant eingeschränkt. Es konnte kein Irg 2959mod im Extrakt mit dieser Methode gefunden werden. Dies ist auf die Immobilisierung des PIs in der polymeren Matrix zurückzuführen und macht Irg 2959mod interessant für die Herstellung von medizinischen Applikationen.

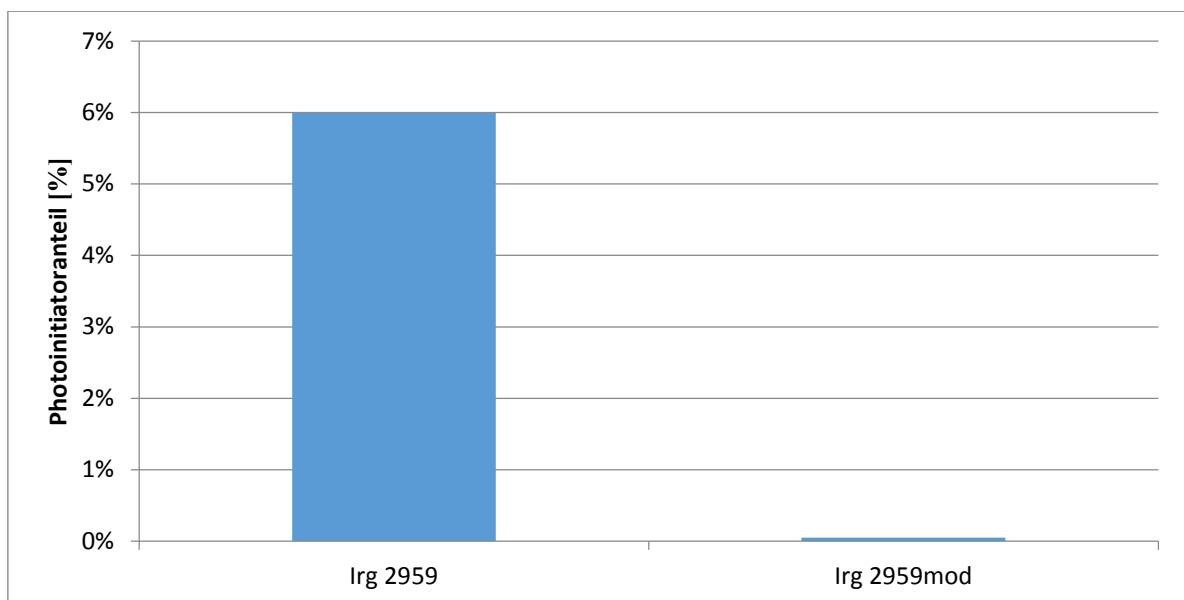


Abbildung 20: Ergebnis der Migrationsanalyse

#### 4.4. Evaluierung der 3D-Druckbarkeit

Die Evaluierung der Druckbarkeit einer DiPETMP/DBC-Formulierung wurde an einem DLP Drucker mit einer Belichtungswellenlänge von 385 nm durchgeführt. Als Photoinitiator wurde aufgrund der guten spektralen Übereinstimmung Ivocerin in einer Konzentration von 0,2 Gew.% eingesetzt. Zukünftig ist geplant einen DLP Drucker mit einer Belichtungswellenlänge von 280 nm zu verwenden. Dieser erlaubt die Verwendung von Irg 2959mod als Photoinitiator. Weiters wurde anstatt

PETMP das sechsfach funktionelle Thiol DiPETMP verwendet. Diese Harzkombination erlaubt aufgrund der höheren Netzwerkdicke bessere thermo-mechanische Eigenschaften der 3D gedruckten Strukturen.(13) Es ist davon auszugehen, dass die in dieser Diplomarbeit mit dem System PETMP/DBC erhaltenen Resultate auf die Formulierung DiPETMP/DBC übertragbar sind. Bei diesem Druckversuch konnte eine einfache Teststruktur (siehe Abbildung 21) erfolgreich hergestellt werden.

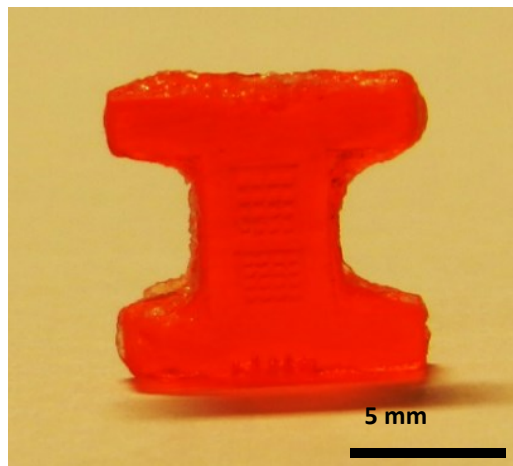


Abbildung 21: Bild der gedruckten Teststruktur

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Diplomarbeit wurde die Eignung von Thiol-In basierenden Reaktivformulierungen für die Herstellung von kieferorthopädischen Zahnschienen mittels Stereolithographie evaluiert. Hierfür wurden mehrere wichtige Aspekte von UV-reaktiven Harzen und deren daraus entstehenden Photopolymeren untersucht.

Zunächst wurde der Einfluss von verschiedenen Photoinitiatoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den maximalen Monomerumsatz des Reaktivsystems DBC/PETMP untersucht. Es stellte sich heraus, dass die getesteten Photoinitiatoren in allen Konzentrationen zu ähnlichen Monomerumsätzen führen. Jedoch sind signifikante Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit feststellbar. Unter allen getesteten Photoinitiatoren führen TPO, Ivocerin und Irg 819 zu den höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten.

Wie jedoch weitere Untersuchungen zeigten, führen diese Photoinitiatoren bereits ab einer Konzentration von 1% zu einer wahrnehmbaren Gelbfärbung des Photopolymers und sind aus diesem Grund für den Druck von transparenten kieferorthopädischen Zahnschienen nicht geeignet. Als Alternative wurden die Hydroxyketonderivate Irg 2959 und Irg 2959mod in Betracht gezogen.

Aus diesem Grund wurde in weiterer Folge das Migrationsverhalten des polymerisierbaren Photoinitiators Irg 2959mod aus gehärteten DBC/PETMP Formulierungen untersucht und mit dem des kommerziell erhältlichen Photoinitiators Irg 2959 verglichen. Es stellte sich heraus, dass eine signifikante Menge an Irg 2959 (rund 6 % des eingesetzten Initiators) durch Ethanol extrahiert werden kann, jedoch kein Irg 2959mod im Extrakt mit der verwendeten Methode feststellbar ist. Auf Grund dieser Ergebnisse scheint der Photoinitiator Irg 2959mod für die Realisierung biokompatibler Photopolymere bestens geeignet.

Abschließend konnte die 3D Druckbarkeit einer Thiol-In Formulierung an einem DLP Drucker anhand einer einfachen Teststruktur erfolgreich gezeigt werden.

Aktuell arbeiten die Forscher/innen der Montanuniversität Leoben an weiteren Testungen und Einstellungen am eigens konstruierten 3D Drucker, um schlussendlich eine kieferorthopädische Zahnschiene mit diesem Material drucken zu können.

In dieser Diplomarbeit konnte das große Potential der entwickelten Thiol-In Monomersysteme für den 3D-Druck von kieferorthopädischen Zahnschienen gezeigt werden.

Außerdem sind die Einsatzmöglichkeiten für dieses Harzsystem, welches durch Stereolithographie strukturiert verarbeitet werden kann, weitreichend. Es können viele Teilbereiche der Medizinindustrie abgedeckt werden und die Spannweite hierfür ist sehr breit und reicht von dentalen Applikationen bis hin zu an Patienten/innen angepassten Knochenimplantaten.

Für eine zukünftige Kommerzialisierung dieser Methode sind weitere und ausführlichere Tests und Optimierungen der 3D-Druckbarkeit vonnöten sowie muss für eine Zertifizierung die Biokompatibilität des gesamten Photopolymers hinsichtlich der Norm ISO 10993-1 geprüft werden.

## 6. Literaturverzeichnis

1. Weir T. Clear aligners in orthodontic treatment. *Aust Dent J* 2017; 62 Suppl 1:58–62.
2. Banks J. Adding value in additive manufacturing: researchers in the United Kingdom and Europe look to 3D printing for customization. *IEEE Pulse* 2013; 4(6):22–6.
3. Heller C, Schwentenwein M, Russmüller G, Koch T, Moser D, Schopper C et al. Vinylcarbonates and vinylcarbamates: Biocompatible monomers for radical photopolymerization. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem* 2011; 49(49(3) // 3):650–61.
4. Husár B, Heller C, Schwentenwein M, Mautner A, Varga F, Koch T et al. Biomaterials based on low cytotoxic vinyl esters for bone replacement application. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem* 2011; 49(23):4927–34.
5. Fouassier J-P, Allonas X, editors. Basics and applications of photopolymerization reactions: Biocompatible photopolymers. Kerala, India: Research Signpost; 2010. ( vol 3).
6. Mautner A, Qin X, Kapeller G, Russmüller G, Koch T, Stampfl J et al. Efficient Curing of Vinyl Carbonates by Thiol-Ene Polymerization. *Macromolecules Rapid Communications* 2012; 33(23):2046–52.
7. Emmett EA. Contact dermatitis from polyfunctional acrylic monomers\*. *Contact Dermatitis* 1977; 3(5):245–8.
8. Andrews LS, Clary JJ. Review of the toxicity of multifunctional acrylates. *Journal of Toxicology and Environmental Health* 1986; 19(2):149–64.
9. nextdent. Available from: URL: <http://nextdent.com/>.
10. envisiontec. Available from: URL: <https://envisiontec.com/3d-printing-materials/perfactory-materials/e-guard/>.
11. Husar B, Liska R, Husár B. Vinyl carbonates, vinyl carbamates, and related monomers: synthesis, polymerization, and application. *Chem. Soc. Rev* 2012; 41(6):2395.
12. Oesterreicher A, Ayalur-Karunakaran S, Moser A, Mostegel FH, Edler M, Kaschnitz P et al. Exploring thiol-yne based monomers as low cytotoxic building blocks for radical photopolymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2016; 54:3484–94.
13. Oesterreicher A, Gorsche C, Ayalur-Karunakaran S, Moser A, Edler M, Pinter G et al. Exploring Network Formation of Tough and Biocompatible Thiol-yne Based Photopolymers. *Macromolecular Rapid Communications* 2016; 37:1701–6.
14. Oesterreicher A, Wiener J, Roth M, Moser A, Gmeiner R, Edler M et al. Tough and degradable photopolymers derived from alkyne monomers for 3D printing of biomedical materials. *Polym. Chem.* 2016; 7(32):5169–80.

15. Ferracane JL. Resin composite--state of the art. *Dent Mater* 2011; 27(1):29–38.
16. Moszner N, Salz U. Recent Developments of New Components for Dental Adhesives and Composites. *Macromol. Mater. Eng.* 2007; 292(3):245–71.
17. Ganster B, Fischer UK, Moszner N, Liska R. New Photocleavable Structures. Diacylgermane-Based Photoinitiators for Visible Light Curing. *Macromolecules* 2008; 41(7):2394–400.
18. Moszner N. F&E-Report, IvoclarVivadent AG; 2013.
19. Mautner A, Qin X, Wutzel H, Ligon SC, Kapeller B, Moser D et al. Thiol-ene photopolymerization for efficient curing of vinyl esters. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem* 2013; 51(1):203–12.
20. Bryant SJ, Anseth KS. The effects of scaffold thickness on tissue engineered cartilage in photocrosslinked poly(ethylene oxide) hydrogels. *Biomaterials* 2001; 22(6):619–26.
21. Benedikt S, Wang J, Markovic M, Moszner N, Dietliker K, Ovsianikov A et al. Highly efficient water-soluble visible light photoinitiators. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2016; 54(4):473–9. Available from: URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.27903/full>.
22. el Zubir O, Barlow I, Ul-Haq E, Tajuddin HA, Williams NH, Leggett GJ. Generic Methods for Micrometer- And Nanometer-Scale Surface Derivatization Based on Photochemical Coupling of Primary Amines to Monolayers of Aryl Azides on Gold and Aluminum Oxide Surfaces. *Langmuir* 2013; 29(4):1083–92.
23. Schuster M, Turecek C, Kaiser B, Stampfl J, Liska R, Varga F. Evaluation of Biocompatible Photopolymers I: Photoreactivity and Mechanical Properties of Reactive Diluents. *Journal of Macromolecular Science, Part A* 2007; 44(5):547–57.
24. Russmueller G, Liska R, Stampfl J, Heller C, Mautner A, Macfelda K et al. 3D Printable Biophotopolymers for in Vivo Bone Regeneration. *Materials* 2015; 8(6):3685–700.
25. Kizilcan N, Akar A. Oligomeric benzoin photoinitiators. *Journal of Applied Polymer Science* 2002; 85(3):500–8. Available from: URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.10470/full>.
26. Klos R, Gruber H, Greber G. Photoinitiators with Functional Groups. Part I. Polymer Photoinitiators. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* 1991; 28(9):925–47.
27. Xiao P, Zhang H, Dai M, Nie J. Synthesis and characterization of 4,4'-diacryloyloxybenzophenone. *Progress in Organic Coatings* 2009; 64(4):510–4.
28. Sander C, Wiethoff H, Sander F. Die kieferorthopädische Behandlung mit thermoplastischen Schienen. *Inf Orthod Kieferorthop* 2009; 41(03):183–8.
29. Park JH, Kim TW. Anterior crossbite correction with a series of clear removable appliances: a case report. *J Esthet Restor Dent* 2009; 21(3):149-59; discussion 160.

30. Tae Weon Kim, Peter Stückrad. Das Clear-Aligner-Konzept nach Dr. Kim [cited 2017 May 14]. Available from: URL: [www.zwp-online.info/fachgebiete/kieferortopaedie/aestetik/das-clear-aligner-konzept-nach-dr-kim](http://www.zwp-online.info/fachgebiete/kieferortopaedie/aestetik/das-clear-aligner-konzept-nach-dr-kim).
31. KFO-Online [cited 2017 May 14]. Available from: URL: [www.kfo-online.de/lexikon/S/setup.html](http://www.kfo-online.de/lexikon/S/setup.html).
32. Green J. The only way is Essix?: Overview of thermoformed retainers. *Dental Nurs* 2013; 9(1):20–3.
33. Kuo E, Miller RJ. Automated custom-manufacturing technology in orthodontics. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* 2003; 123(5):578–81.
34. Gross BC, Erkal JL, Lockwood SY, Chen C, Spence DM. Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences. *Anal Chem* 2014; 86(7):3240–53.
35. Utela B, Storti D, Anderson R, Ganter M. A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP). *Journal of Manufacturing Processes* 2008; 10(2):96–104.
36. Shirazi SFS, Gharekhani S, Mehrali M, Yarmand H, Metselaar HSC, Adib Kadri N et al. A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: selective laser sintering and inkjet 3D printing. *Sci Technol Adv Mater* 2015; 16(3):33502.
37. Pham D, Gault R. A comparison of rapid prototyping technologies. *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 1998; 38(10-11):1257–87.
38. Fouassier JP, Allonas X, editors. Basics and applications of photopolymerization reactions: New highly reactive acrylate monomers: The importance of the hydrogen abstraction reaction. Kerala, India: Research Signpost; 2010. ( vol 2).
39. Hoyle CE, Lee TY, Roper T. Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem* 2004 [cited 2012 Feb 13]; 42(21):5301–38.
40. Lowe AB, Hoyle CE, Bowman CN. Thiol-yne click chemistry: A powerful and versatile methodology for materials synthesis. *J. Mater. Chem* 2010 [cited 2012 Feb 22]; 20(23):4745.
41. Green WA. Industrial photoinitiators: A technical guide. Boca Raton: CRC Press; 2010.
42. Fouassier JP, Lalevée J. Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency. Weinheim: Wiley; 2012. Available from: URL: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=494673>.

43. Höhne G, Hemminger W, Flammersheim H-J. Differential scanning calorimetry: An introduction for practitioners. 2nd ed. Berlin, New York: Springer; 2003.
44. Netzsch-Gerätebau GmbH. DSC 204 F1 Phoenix - Differential Scanning Calorimetry: Method, Technique, Applications; 2015.
45. Dworak C. Biocompatible Phosphorus Containing Photopolymers. In: Abdelilah Benmarouane, editor. Effect of Texture on Success Rates of Implants: INTECH Open Access Publisher; 2011.
46. Fouassier J-P. Photoinitiation, photopolymerization, and photocuring: Fundamentals and applications. Munich, New York, Cincinnati: Hanser; Distributed by Hanser/Gardner Publications; 1995.
47. Oesterreicher A, Roth M, Hennen D, Mostegel FH, Edler M, Kappaun S et al. Low Migration Type I Photoinitiators for Biocompatible Thiol-Ene Formulations. *European Polymer Journal* 2016; DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.10.040.
48. Uygun M, Tasdelen MA, Yagci Y. Influence of Type of Initiation on Thiol-ene Click Chemistry. *Macromol. Chem. Phys.* 2010; 211(1):103–10.
49. Ullrich G, Burtscher P, Salz U, Moszner N, Liska R. Phenylglycine derivatives as coinitiators for the radical photopolymerization of acidic aqueous formulations. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2006; 44(1):115–25.
50. Oesterreicher A, Gorsche C, Ayalur-Karunakaran S, Moser A, Edler M, Pinter G et al. Exploring Network Formation of Tough and Biocompatible Thiol-yne Based Photopolymers. *Macromolecular Rapid Communications* 2016.