

Aus der Zahnklinik 1 für Zahnerhaltung und Parodontologie
der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Direktor: Prof. Dr. A. Petschelt

Der Einfluss der Schallaktivierung auf den Komposit-Dentin-Verbund

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Medizinischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt von
Tobias Leupold
aus
Hof (Bayern)



Gedruckt mit Erlaubnis der
Medizinischen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

Dekan: Prof. Dr. Dr. J. Schüttler
Referent: Prof. Dr. R. Frankenberger
Korreferent: Prof. Dr. A. Petschelt

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Mai 2009

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
1.1	Zusammenfassung in deutscher Sprache	1
1.1.1	Hintergrund und Ziele	1
1.1.2	Material und Methode	1
1.1.3	Ergebnisse und Beobachtungen	2
1.1.4	Praktische Schlussfolgerungen	2
1.2	Abstract (Zusammenfassung in englischer Sprache)	3
1.2.1	Background and aim of this study	3
1.2.2	Material and methods	3
1.2.3	Results and observations	4
1.2.4	Practical conclusions	4
2	Einleitung	5
3	Literaturübersicht	7
3.1	Die Geschichte von Kunststoffen in der Zahnmedizin	7
3.1.1	Die Darstellung von Acrylaten	7
3.1.2	Von Epoxiden zu Bis-GMA	8
3.1.3	In-situ-Härtung von Kunststoffen	10
3.1.4	Weiterentwicklung der Füllertechnologie	11
3.1.5	Entwicklung alternativer Matrixmonomere	13
3.1.6	Kunststoffe ohne Schrumpfung: ringöffnende Systeme	14
3.2	Dentale Füllungsmaterialien	16
3.2.1	Glasionomere	16
3.2.2	Kompomere	17
3.2.3	Ormocere	18
3.2.4	Komposits	19
3.3	Die Haftung von Kunststoffen am Schmelz	20
3.3.1	Entwicklung und Aufbau des Schmelzes	21
3.3.2	Ätzen und Bonden des Schmelzes	21
3.4	Die Haftung von Kunststoffen am Dentin	22
3.4.1	Entstehung des Dentins	22
3.4.2	Eigenschaften des Dentins	23
3.4.3	Konsequenzen für das Dentinbonding	23
3.4.4	Die Schmierschicht	24
3.4.4.1	Entstehung und Zusammensetzung	24
3.4.4.2	Eigenschaften	24
3.4.4.3	Konsequenzen für das Dentinbonding	25
3.5	Entwicklung der Dentinbondingsysteme	25
3.5.1	Die „Erste Generation“	26
3.5.2	Die „Zweite Generation“	27
3.5.3	Die „Dritte Generation“	28
3.5.4	Die „Vierte Generation“	30
3.5.5	Weitere „Generationen“	31
3.6	Bondingstrategien	32
3.6.1	Verwendung von GIZ bzw. RMGIC	32

3.6.2	Etch-and-Rinse-Verfahren	33
3.6.2.1	Ätzen der Dentinoberfläche	33
3.6.2.2	In-situ-Polymerisieren eines Kunststoffes	34
3.6.2.3	Probleme beim Trocknen der Kavität	34
3.6.2.4	Adhäsionsmechanismus und Adhäsionsprobleme	35
3.6.3	Self-Etch-Verfahren	36
3.6.3.1	Einteilung der Self-Etch-Adhäsive	36
3.6.3.2	Adhäsionsmechanismus und Adhäsionsprobleme	37
3.7	Vereinfachung der Dentinbondingsysteme	38
3.7.1	Verringerung der Komponentenzahl	38
3.7.2	Qualität der vereinfachten Systeme	39
3.7.2.1	Vereinfachte Systeme im Vergleich zu klassischen Mehrflaschenadhäsiven	39
3.7.2.2	Zwei-Schritt-Adhäsivsysteme	40
3.7.2.3	Ein-Schritt-Adhäsivsysteme	40
3.8	Aktuelle Einteilung der Dentinbondingsysteme	40
3.8.1	Selective-Etch-Adhäsive	41
3.8.2	Total-Etch-Adhäsive	42
3.8.3	Self-Etch-Adhäsive	42
4	Problemstellung	44
5	Material und Methode	45
5.1	Übersicht über die verwendeten Materialien	45
5.2	Vorbereitung der Probenzähne	45
5.3	Präparation der Kavitäten	46
5.4	Dentinbonding	47
5.4.1	Syntac	47
5.4.2	AdheSE	48
5.5	Schallaktivierung	49
5.6	Einbringen plastischer Füllungen	50
5.6.1	Legen der Füllungen	50
5.6.2	Ausarbeitung	51
5.7	Vorbereitungen zur Beurteilung des Komposit-Dentin-Verbunds	52
5.7.1	Vorgehensweise bei der Beurteilung	52
5.7.2	Replikaherstellung	52
5.8	Thermo-mechanische Dauerbelastung der Probenzähne	53
5.8.1	Mechanische Dauerbelastung	53
5.8.2	Thermische Dauerbelastung	54
5.9	Beurteilung des Komposit-Dentin-Verbunds	56
5.9.1	Vorbereitung der Replikas	56
5.9.2	Beurteilung der Randqualität der gelegten Füllungen	57
5.10	Statistische Auswertung	58
5.11	Statistische Testverfahren	59
5.11.1	Kolmogorow-Smirnow-Test	59
5.11.2	Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Test	60
5.11.3	Mann-Whitney-U-Test	61
5.11.4	Korrektur der Alpha-Fehler-Inflation	61

6	Ergebnisse	63
6.1	Vorbemerkungen und Voraussetzungen	63
6.2	Eigentliche Auswertung	63
7	Diskussion	70
7.1	Diskussion der Studie	70
7.1.1	Diskussion der angewandten Adhäsivsysteme	70
7.1.2	Diskussion der Lining-Technik	71
7.1.3	Diskussion des angewandten Testverfahrens	72
7.2	Interpretation der Studie	73
7.2.1	Vorbemerkungen	73
7.2.2	Diskussion der Ergebnisse	74
7.3	Ähnliche Untersuchungen	76
7.3.1	Überblick über die Ergebnisse anderer Autoren	76
7.3.2	Diskussion der Literatur und der vorliegenden Ergebnisse	77
7.4	Andere Ansätze zur Verbesserung des Komposit-Dentin-Verbunds	78
7.5	Fazit	80
8	Literatur	82
9	Abkürzungsverzeichnis	93
10	Danksagung	94
11	Lebenslauf	95

Abbildungsverzeichnis

1	Darstellung von Methacrylsäuremethylester durch die Veresterung von Methacrylsäure mit Methanol	7
2	Polymerisation von Methacrylsäuremethylester zu Polymethacrylsäuremethylester	8
3	Darstellung von Bisphenol-Glycidylmethacrylat (Bis-GMA) aus Bisphenol A und Glycidylmethacrylat	9
4	Tetraethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA)	10
5	3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan	11
6	1,6-Bis-(Methacryloyloxy-2-Ethoxy-Carbonylamino)-2,4,4-Trimethylhexan (UDMA)	13
7	Pentaerythritol-Tetramercaptopropionat (Tetrathiol) und Triallyl-1,3,5-Triazin-2,4,6-Trion (TATATO)	13
8	Beispiel für die doppelte Ringöffnung bei der Polymerisation von Spiro-Orthocarbonaten	14
9	Beispiel für ein Siloxan, Oxiran und Siloran	15
10	2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)	30
11	Ein mit einer Slot-Präparation versehener Probenzahn	47
12	Ein Probenzahn, der zur Vorbereitung der Schallaktivierung eingebettet wurde	50
13	Der verwendete Kausimulator und vorbereitete Probenzähne	54
14	Typischer Kraftverlauf bei der Kausimulation	55

15	Das verwendete Thermocyclinggerät	55
16	Ein für die Randspaltvermessung vorbereitetes Proben-Replika	56
17	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Probenzahnreplikas	58
18	Barplot des perfekten Füllungsrandes aller Gruppen vor und nach der Kausimulation	64
19	Box-Whisker-Plot des perfekten Füllungsrandes aller Gruppen vor und nach der Kausimulation	65
20	Barplot des perfekten Füllungsrandes innerhalb der Adhäsivsystemgruppen vor und nach der Kausimulation	67
21	Box-Whisker-Plot des perfekten Füllungsrandes innerhalb der Adhäsivsystemgruppen vor und nach der Kausimulation	68

Tabellenverzeichnis

1	Übersicht über die aktuelle Einteilung der Dentinadhäsivsysteme	41
2	Übersicht über die Gruppeneinteilung und die jeweils verwendeten Materialien sowie die Vorgehensweise bei der Kavitätenkonditionierung	46
3	Bestandteile und Inhaltsstoffe des Adhäsivsystems Syntac	48
4	Bestandteile und Inhaltsstoffe des Adhäsivsystems AdheSE	49
5	Übersicht über die getesteten Nullhypothesen	60
6	Übersicht über die Ergebnisse aller Tests	69

1 Zusammenfassung

1.1 Zusammenfassung in deutscher Sprache

1.1.1 Hintergrund und Ziele

Eines der größten Probleme adhäsiver Restaurationen ist eine möglicherweise zu schwache Adhäsion an den Zahnhartsubstanzen, die zu Randspaltbildung führt und somit die Lebenszeit der Füllung potenziell verkürzt. Die mikromechanische Verankerung von Acrylaten an säuregeätztem Schmelz liefert schon seit Mitte der 1970er Jahre einen klinisch akzeptablen Verbund mit Kompositen. Im Gegensatz dazu bleibt die adhäsive Verbindung zum Dentin problematisch.

Die vorliegende Studie sollte klären, ob eine Schallaktivierung des Bonding Agents von Dentinadhäsivsystemen zu einer signifikanten Verbesserung der Verbundfestigkeit zwischen Komposit und Dentin führt.

1.1.2 Material und Methode

Es wurden 64 menschliche Molaren mit je einer tiefen okkluso-distalen Slot-Präparation versehen, in acht Gruppen eingeteilt ($n = 8$ pro Gruppe) und mittels verschiedener Techniken gefüllt.

In vier Gruppen kam ein Vier-Schritt-Total-Etch-, in den vier anderen ein Zwei-Schritt-Self-Etch-Adhäsivsystem zum Einsatz. Alle Zähne wurden inkrementell mit einem modellierbaren Komposit gefüllt. Bei jeweils der Hälfte der Gruppen wurde vorher zusätzlich ein fließfähiges Komposit appliziert („Lining-Technik“). Je eine der beiden Lining- und Nicht-Lining-Gruppen pro Adhäsivsystem wurde zusätzlich schallaktiviert. Die konventionell gefüllten Gruppen dienten als Kontrollgruppen.

Im Anschluss an eine 21tägige Lagerung in destilliertem Wasser bei 37°C wurden vor und nach einer thermo-mechanischen Dauerbelastung Replikas der Probenzähne

hergestellt. Die Randqualität der Füllungsabschnitte im dentinbegrenzten Bereich wurde mittels der Bildgebung eines Rasterelektronenmikroskops vermessen.

1.1.3 Ergebnisse und Beobachtungen

Die Werte aller Gruppen lagen nicht normalverteilt vor (Kolmogorow-Smirnow-Test: $p \ll 0,05$). In allen Gruppen erhöhte die thermo-mechanische Dauerbelastung den Randspaltanteil der Füllungen im dentinbegrenzten Bereich signifikant (Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Test: $p < 0,05$).

Im Vergleich aller Gruppen zeigte nur die Gruppe „AdheSE mit Schall ohne Lining“ vor der Kausimulation signifikant mehr Randspalt als die Gruppe „Syntac ohne Schall mit Lining“ (Mann-Whitney-U-Test: $p < 0,05$). Alle übrigen Gruppen unterschieden sich weder vor noch nach der Kausimulation signifikant. In Bezug auf alle Gruppen hatten weder das verwendete Adhäsivsystem noch die Lining-Technik, die Schallaktivierung oder Kombinationen daraus einen signifikanten Einfluss auf die Randqualität der Füllungen (Mann-Whitney-U-Test: $p > 0,05$). Innerhalb der AdheSE-Gruppen erhöhte die Schallaktivierung den Randspalt nach der Kausimulation signifikant (Mann-Whitney-U-Test: $p < 0,05$).

1.1.4 Praktische Schlussfolgerungen

Die Untersuchung zeigt, dass bei Klasse-II-Kavitäten, unabhängig von der angewandten Legetechnik, keine Randspaltfreiheit im dentinbegrenzten Bereich der Füllung erreichbar ist. Wenn keine Schallaktivierung angewandt wurde, zeigten das als klassisches Vier-Schritt-Total-Etch-Adhäsivsystem applizierte Syntac und das vereinfachte Zwei-Schritt-Self-Etch-System AdheSE, unabhängig vom Einsatz der Lining-Technik, keine signifikant unterschiedlichen Ergebnisse.

Die Schallaktivierung des Bonding Agents hatte entweder keinen Einfluss auf die Randqualität oder verschlechterte diese sogar signifikant. Somit kann – im Rahmen dieser Studie – geschlossen werden, dass diese Technik nicht für den klinischen Einsatz empfohlen werden kann.

1.2 Abstract (Zusammenfassung in englischer Sprache)

1.2.1 Background and aim of this study

One of the major problems of composite restorations is that the adhesion to the hard tissues of the tooth is possibly too weak, thus resulting in marginal gap formation and potentially shortening the longevity of the restoration. Since the middle of the 1970s, the micromechanical linking of acrylates to acid-etched enamel has been providing a clinically acceptable adherence base for composites. In contrast to this, adhesion to dentin remains problematic.

The purpose of the present study was to clarify whether a sonic activation of an adhesive system's bonding agent results in a significant improvement of bond strength between composites and dentin.

1.2.2 Material and methods

64 human molars were prepared with a deep occluso-distal slot preparation each, divided into eight groups ($n = 8$ per group) and filled by means of different techniques.

A four step total etch adhesive system was used in four groups, a two step self etch adhesive one was chosen for the other four groups. All teeth were filled incrementally by means of a modellable composite. In addition to that, a flowable composite was applied in advance for one half of the groups ("Lining Technique"). For one of the two lining and one of the two non-lining groups of each adhesive system respectively, a sonic activation was additionally done. The groups filled in a conventional way were used as control groups.

After a 21-day-storage period in distilled water at 37 °C, replicas of the teeth were fabricated before and after a thermo-mechanical loading. The quality of the filling's margin in the area delimited by dentin was measured by the imaging of a scanning electron microscope.

1.2.3 Results and observations

None of the groups showed a normal distribution of the measured values (Kolmogorov-Smirnow test: $p \ll 0.05$). The thermo-mechanical loading caused the portion of marginal gap of the filling's dentin-delimited part to rise significantly in all groups (Wilcoxon signed-rank test: $p < 0.05$).

A comparison of all groups showed that significantly more marginal gap was solely found in “AdheSE with sonic activation without lining” compared to “Syntac without sonic activation with lining” before thermo-mechanical loading (Mann-Whitney U test: $p < 0.05$). In all the other groups, no significant differences were found, neither before nor after thermo-mechanical loading. If one considers all groups, neither the adhesive system, nor the sonic activation, lining technique or combinations of them had significant influence on the marginal quality of the fillings (Mann-Whitney U test: $p > 0.05$). If one observes just the AdheSE groups, the sonic activation increased the marginal gap occurring after the thermo-mechanical loading significantly (Mann-Whitney U test: $p < 0.05$).

1.2.4 Practical conclusions

The present study shows that it is impossible to produce gap-free class II cavity fillings in areas delimited by dentin only, no matter which filling technique is used. When using no sonic activation, both Syntac used as a classical four-step total etch adhesive and the simplified two-step self etch adhesive AdheSE showed not significantly differing results. The use of the lining technique had no influence on that.

In case of using the sonic activation, the marginal gap found either did not change or even worsened significantly. Considering this, it can be concluded that—within the scope of this study—the sonic activation technique cannot be recommended for clinical use.

2 Einleitung

Obwohl es keine Evidenz dafür gibt, dass eine gesundheitliche Gefährdung für Patienten oder Behandler durch das Herstellen oder Tragen von Amalgamfüllungen besteht, wird immer weniger Amalgam gelegt [46,81] und die Akzeptanz unter den Patienten für dieses Füllungsmaterial sinkt stetig. Komposit wird hingegen von den Patienten gut akzeptiert; außerdem steigt die Nachfrage nach ästhetischen Restaurationen, die kaum oder nicht vom Zahn zu unterscheiden sind [21].

Behandlern wurde es im Zuge der technischen und materialwissenschaftlichen Fortschritte der letzten Jahre möglich, sich von den von BLACK aufgestellten klassischen Präparationsregeln [9] loszulösen [51]. Durch die Möglichkeit, plastische Füllungsmaterialien adhäsiv an den Zahnhartsubstanzen zu befestigen, wurden minimalinvasive, strikt defektorientierte Präparationen zur Versorgung kariöser Läsionen möglich [73,121], da eine makromechanische Verankerung nicht mehr benötigt wird [159]. Kompositfüllmaterialien haben einen technischen Stand erreicht, der nicht nur den alltäglichen Einsatz von Komposit im ästhetisch anspruchsvollen, aber weniger belasteten Frontzahnbereich erlaubt; auch im kaulasttragenden Seitenzahnbereich liefern direkte Kompositrestaurationen nunmehr klinisch akzeptable Ergebnisse [121]. Die Basis dieses Erfolgs ist eine ausreichend starke adhäsive Verbindung zur Kavität. Die Probleme, die bei der Verwendung von Komposit als Füllungsmaterialien auftreten, sind jedoch auch nach mehr als einem halben Jahrhundert Forschung nicht behoben. Seit Mitte der 1970er Jahre wird die Adhäsion am Schmelz als klinisch unproblematisch betrachtet, sofern letzterer mit Phosphorsäure geätzt wird [45,53,123]. Dagegen ist eine adhäsive Verbindung mit dem Dentin nach wie vor deutlich schwerer zu erreichen [10,53,135] und bleibt ein techniksensitives Unterfangen [49,53,157].

Die Polymerisationsschrumpfung der heute in der Praxis verwendeten Komposit wurde im Vergleich zu älteren Materialien stark reduziert, und man kann deren negative Auswirkungen durch eine durchdachte Schichttechnik weiter minimieren [36,45]. Dennoch wird die polymerisationsbedingte Schrumpfung von Komposit nach wie vor als eines der Hauptprobleme dieser Füllungsmaterialien angesehen [21,46]. Die

daraus entstehenden Spannungen sind unter Umständen groß genug, um die Verbindung der Komposits mit dem Dentin zum Versagen zu bringen. Das Resultat ist eine Randspaltbildung [45, 53, 140].

Randspalten und marginale Verfärbungen sind der häufigste Grund für die Notwendigkeit des Ersetzens von Kompositrestaurationen [32, 157], da nur intakte und kontinuierliche Füllungsänder Komplikationen wie Sekundärkaries und Pulpairritationen verhindern und somit den Erfolg der Versorgung sicherstellen können [46, 47, 53].

Komposits verhalten sich, abhängig von ihrer Zusammensetzung und ihrem Füllergehalt, mehr oder weniger thixotrop. Dies machte man sich bisher z. B. im Rahmen der Ultrasonic Insertion Technique (USI) beim adhäsiven Einsetzen indirekter Restaurationen zunutze, um hochgefüllte Zementkomposits zum Zementieren verwenden zu können. Es stellt sich die Frage, ob man auch beim Dentinbonding, bei dem un- oder niedriggefüllte Kunststoffe als Bonding Agents eingesetzt werden, von einer solchen Schallaktivierung profitieren könnte. Eine Verbesserung des Komposit-Dentin-Verbunds würde sich positiv auf die Spaltbildungsresistenz und somit auch auf die Langlebigkeit von Kompositrestaurationen auswirken.

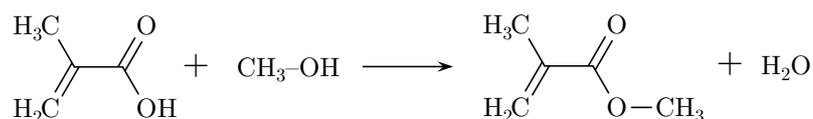


Abbildung 1: Darstellung von Methacrylsäuremethylester durch die Veresterung von Methacrylsäure mit Methanol.

3 Literaturübersicht

3.1 Die Geschichte von Kunststoffen in der Zahnmedizin

3.1.1 Die Darstellung von Acrylaten

Josef REDTENBACHER entdeckte 1848 die Acrylsäure. Otto RÖHM stellte 1931 Methylmethacrylat (auch Methacrylsäuremethylester genannt, Abk. MMA) durch die Veresterung der auf Acrylsäure basierenden Methacrylsäure mit Methanol dar (vgl. Abbildung 1). Durch Polymerisation entsteht daraus Polymethylmethacrylat (auch Polymethacrylsäuremethylester genannt, Abk. PMMA; vgl. Abbildung 2 auf der nächsten Seite), das vor allem unter dem Handelsnamen „Plexiglas“ bekannt wurde.

Für die Zahnheilkunde wurde MMA im Jahr 1936 interessant, als der Zahntechniker Gottfried ROTH gemahlenes PMMA mit dem Monomer MMA, durch welches PMMA angelöst wird, vermischte und unter Druck und Hitze polymerisierte [35]. Hierdurch verringerte sich die Polymerisationsschrumpfung erheblich und es gelang erstmals, PMMA als Werkstoff für Prothesen einzusetzen [112].

Die Firma Kulzer meldete im gleichen Jahr einen darauf basierenden Kunststoff unter dem Namen Paladon zum Patent an [88]. Dieser wird auch heute noch in der Zahntechnik verwendet.

PMMA wurde in einem 1941 von VOLLRATH beschriebenen Einlagefüllungsverfahren als erster Kunststoff zum Füllen von Zähnen eingesetzt [126]. Nach der Entwicklung von Redox-Initiator-Systemen zur Polymerisation von Methacrylatmono-

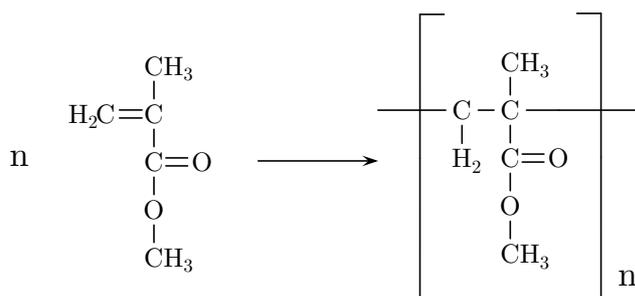


Abbildung 2: Polymerisation von Methacrylsäuremethylester zu Polymethacrylsäuremethylester.

meren bei Raumtemperatur [29] war ab Anfang der 1940er Jahre die Herstellung von Kunststoffen möglich, die als direkte Füllungsmaterialien eingesetzt werden konnten [126, 134]. Bis zu diesem Zeitpunkt stand als einziges „ästhetisches“ Füllungsmaterial für den Frontzahnbereich Silikatzement zur Verfügung [126]. Damit gelegte Füllungen hatten eine vergleichsweise geringe Haltbarkeit und schlechte Materialeigenschaften [96].

Die Erwartungen an die neuen Füllungsmaterialien waren hoch. Diese wiesen jedoch einige gravierende Mängel auf. Neben einer hohen Polymerisationsschrumpfung waren sie pulpentoxisch, hatten einen ungünstigen Wärmeausdehnungskoeffizienten und verfärbten sich. Zudem trat oft Sekundärkaries auf [106, 134].

3.1.2 Von Epoxiden zu Bis-GMA

Eine Verbesserung für die Einsatzmöglichkeiten von Kunststoffen als Füllungsmaterialien brachte die Arbeit von Richard BOWEN. Er experimentierte mit Epoxiden, da diese vielversprechende Eigenschaften hatten. Sie polymerisieren bei Raumtemperatur mit vergleichsweise geringer Schrumpfung und bilden ein unlösliches Polymer [126]. Schon 1951 wurde vorgeschlagen, Kunststoffen Füllkörper zuzusetzen, um deren mechanische Eigenschaften zu verbessern [85]. 1956 stellte BOWEN das erste dentale Komposit vor (zur Definition des Begriffs „Komposit“ vgl. 3.2.4 auf Seite 19), nämlich einen Epoxidkunststoff mit Quarzglas und Keramikpartikeln als Füllkörper [10].

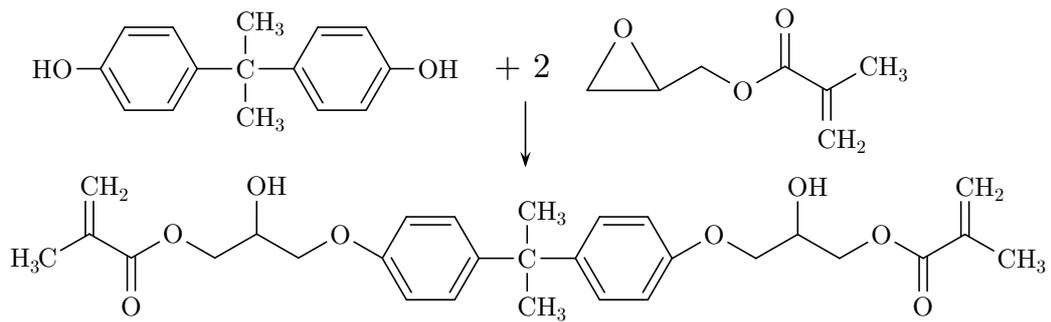


Abbildung 3: Darstellung von Bisphenol-Glycidylmethacrylat (Bis-GMA) aus Bisphenol A und Glycidylmethacrylat.

Aufgrund der sehr langen Aushärtungszeit der epoxidbasierten Füllungsmaterialien wurden diese trotz ihrer guten ästhetischen Eigenschaften aufgegeben [126].

Ein entscheidender Fortschritt wurde durch die Darstellung von Bisphenol-Glycidylmethacrylat (Bis-GMA) mittels der Reaktion von Bisphenol A mit Glycidylmethacrylat (vgl. Abbildung 3) erreicht. Bis-GMA enthält keine Epoxidgruppe mehr. BOWEN meldete dieses Monomer 1962 zum Patent an [11].

Auf Bis-GMA basierende Füllungsmaterialien verdrängten innerhalb von zwei Jahren die bis dahin verwendeten Silikatzemente und Acrylatkunststoffe [106].

Dentale Komposits bestehen u. a. aus anorganischen Füllkörpern, die in eine organische Matrix eingebettet sind (vgl. 3.2.4 auf Seite 19). Die Funktion dieser organischen Matrix übernehmen bis heute in vielen Komposits Bis-GMA oder Variationen davon wie Bis-MA, Bis-EMA oder Bis-PMA.

Bis-GMA zeigt gegenüber MMA einige Vorteile. Bedingt durch seine chemische Struktur und eine höhere Molekülgröße ist es weniger flüchtig, hat eine geringere Polymerisationsschrumpfung, härtet schneller aus und polymerisiert zu härteren und widerstandsfähigeren Kunststoffen [126]. Da Bis-GMA jedoch eine zu hohe Viskosität hat, um allein als Matrixmonomer benutzt werden zu können, muss man es mittels niedrigvisköseren Dimethacrylatmonomeren mit einer geringeren Molekülgröße verdünnen [12]. Hierbei findet beispielsweise Tetraethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA, vgl. Abbildung 4 auf der nächsten Seite) Verwendung.

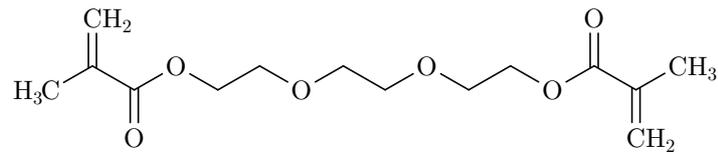


Abbildung 4: Tetraethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA).

Weiterhin zu beachten ist, dass im Tierversuch eine östrogene Wirkung unpolymersierter Bis-GMA-Monomere nachgewiesen werden kann [109]. Es ist jedoch fraglich, ob eine tatsächliche östrogene Wirkung durch die Elution von Bis-GMA-Monomeren aus Zahnfüllungen gegeben ist [142].

3.1.3 In-situ-Härtung von Kunststoffen

Ein Problem bei der Verwendung von Kunststoffen als Füllungsmaterialien stellte die Härtung derselben dar. Der Polymerisationsvorgang musste durch Vermischen mit Initiatoren extraoral gestartet werden; danach blieb relativ wenig Zeit, um die Füllung in Position zu bringen und zu modellieren [106]. Außerdem konnte eine Füllung so nur in toto eingebracht werden („Bulk Placement“).

In den 1970er Jahren brachte die Arbeit von Michael BUONOCORE eine Lösung dieses Problems. Er entwickelte erstmals einen Initiator für Bis-GMA, der durch UV-Licht mit einer Wellenlänge von ca. 365 nm aktiviert wurde [72]. Dieses System kam in einem Kunststoff zur Fissurenversiegelung zum Einsatz, welchen BUONOCORE 1970 vorstellte [17]. Ab diesem Zeitpunkt war es dem Behandler möglich, eine Füllung erst in die Kavität einzubringen, sie ohne Zeitdruck zu modellieren und dann „auf Befehl“ aushärten zu lassen („Command Cure“).

Die Verwendung von UV-Licht bewirkte aber eine eher oberflächliche Polymerisation und ging auch mit anderen Nachteilen einher [72]. Deshalb gab es Bestrebungen, stattdessen sichtbares Licht zur Polymerisation zu verwenden [106]. 1978 patentierte Edward DART einen Photoinitiator, der durch sichtbares Licht aktiviert werden konnte [30].

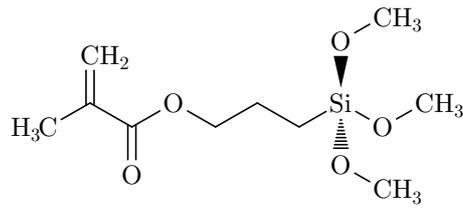


Abbildung 5: 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan, ein in der Zahnmedizin oft benutztes Silan.

Gängige Polymerisationslampen emittieren auch heute noch sichtbares, blaues Licht mit einer Wellenlänge zwischen 427 und 491 nm, um die Polymerisationsreaktion von Kompositen zu initiieren [72].

3.1.4 Weiterentwicklung der Füllertechnologie

Ein chemischer Verbund zwischen den Füllkörpern und der Matrix findet von selbst nicht statt. In den ersten gefüllten Kompositen hatten die Füllstoffe keine chemische Verbindung mit der Matrix [106]. Werden sphäroide Füller benutzt, ist auch eine mechanische Retention nicht gegeben.

Die Ausbildung einer kovalenten Bindung kann aber durch sog. Silane (vgl. Abbildung 5) erreicht werden. Hierbei handelt es sich um bifunktionelle Moleküle, die sowohl an organische (Matrix) als auch an anorganische (Füllkörper) Strukturen binden können [100].

Ursprünglich enthielten Kompositen gemahlene oder kristallisierte Quarze bzw. verschiedene Borsilikate oder Lithium-Aluminium-Silikatgläser als Füllstoffe [41]. Die ersten dentalen Kunststofffüllungsmaterialien waren makrogefüllt und enthielten Füllkörper mit einer Größe von 4–40 µm. Sie waren schlecht polierbar und wenig abrasionsresistent [106].

Im Übrigen waren die damaligen Materialien nicht röntgensichtbar. Um eine Radioopazität zu erreichen, wurden und werden ihnen Schwermetalle wie Barium, Strontium, Zink, Aluminium oder Zirkon zugesetzt, die weniger radiotransluzent als Silizium sind [72].

Von vorneherein gab es Bestrebungen, die Größe der Füllkörper zu reduzieren [134]. Um die Polierbarkeit und Ästhetik der Komposits und ihre Abrasionsbeständigkeit zu steigern, wurden Mikrofüller entwickelt [82]. Diese werden nicht mehr durch Mahlvorgänge gewonnen, sondern z. B. durch Flammenpyrolyse. Mikrofüller sind submikroskopische Partikeln aus amorphem Silizium und haben einen Durchmesser von ca. $0,04\ \mu\text{m}$. Die Firmen Ivoclar und Kulzer meldeten 1974 unabhängig voneinander die Verwendung von Mikrofüllern in Komposits zum Patent an [61, 105]. Außerdem fügte man den Komposits Präpolymerisate hinzu, um den Fülleranteil weiter zu steigern [41].

LUTZ und PHILLIPS schlugen 1983 eine Klassifikation von Komposits nach der Füllergröße vor [94]. Diese Einteilung beschreibt Makrofüller-Komposits mit Füllkörpergrößen zwischen $0,1$ und $100\ \mu\text{m}$, Mikrofüller-Komposits mit Füllkörpern eines Durchmessers von etwa $0,04\ \mu\text{m}$ und Hybridkomposits mit Füllkörpern unterschiedlicher Größen. Die meisten heute gängigen Komposits sind Hybridkomposits.

Seit einigen Jahren ist es möglich, Füllkörper mit Durchmessern im Nanometerbereich zu produzieren. Diese sog. Nanofüller haben einen Durchmesser von ca. $25\ \text{nm}$ und tendieren dazu, sich in sog. „Nanoclustern“ zu gruppieren. Durch den Einsatz von Nanofüllern wurden noch höhere Füllstoffgehalte in Komposits erzielt.

Das Problem an Nanofüllern ist, dass sie einerseits so klein sind, dass sie kein Licht mehr reflektieren (also transparent sind), und andererseits die Oberfläche der Füllkörper indirekt proportional zu deren Durchmesser zunimmt (die Summe der Oberflächen der im dreidimensionalen Raum angeordneten Füllkörper exponentiell). Somit ergeben sich einerseits ästhetische Probleme, andererseits wird es schwierig, eine vollständige Oberflächenbenetzung der Füllkörper durch die Matrixmonomere zu erreichen, wenn in einem Komposit nur Nanofüller als Füllkörper verwendet werden [72].

In jüngerer Zeit wird auch der Einsatz hochfester Nanofasern als Füllkörper für Komposits untersucht [150].

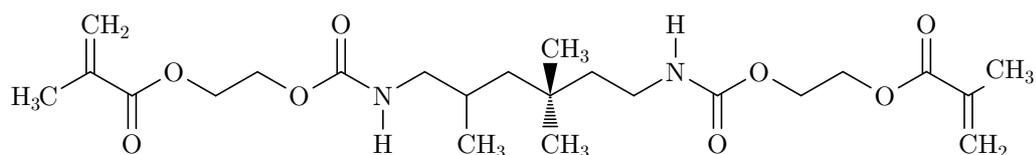


Abbildung 6: 1,6-Bis-(Methacrylyloxy-2-Ethoxy-Carbonylamino)-2,4,4-Trimethylhexan (UDMA), ein Beispiel für ein Urethan-Dimethacrylat.

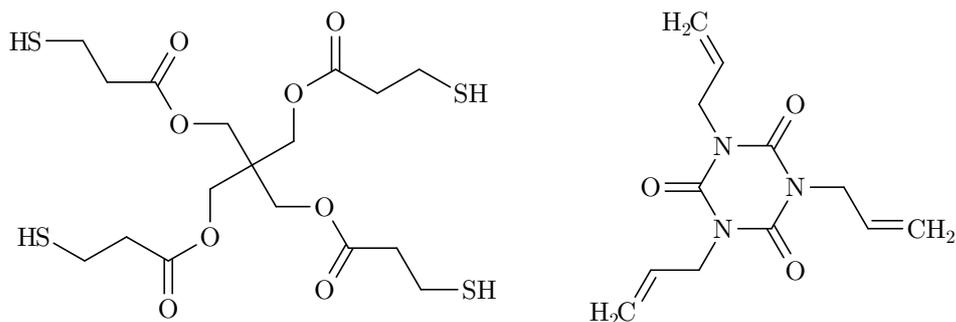


Abbildung 7: Alternative Matrixmonomere: Pentaerythritol-Tetramercaptopropionat (Tetrathiol, links) und Triallyl-1,3,5-Triazin-2,4,6-Trion (TATATO).

3.1.5 Entwicklung alternativer Matrixmonomere

Die überwiegende Zahl der derzeit erhältlichen Kompositts enthält eine Bis-GMA-basierte Matrix [106]. Abgesehen von Bis-GMA kommen in manchen Kompositts Urethan-Dimethacrylat-(UDMA-)Monomere (vgl. Abbildung 6) zum Einsatz. Diese wurden 1973 erstmals vorgestellt [44]. Sie werden entweder allein oder in Kombination mit Bis-GMA als Matrix verwendet [126].

In jüngster Zeit gibt es Bestrebungen, komplett neue Matrixmonomere zu entwickeln. Ansätze hierfür beschreiben z. B. reaktive, multifunktionelle Oligomere und Monomere aus thiolhaltigen Grundsubstanzen, z. B. TATATO, Trithiol und Tetrathiol [23] (vgl. Abbildung 7).

Bereits seit längerer Zeit wird an grundsätzlich anderen Vorgehensweisen zur Zusammenstellung einer Matrix und ihrer Polymerisation gearbeitet, wie etwa mittels der Verwendung von Spiro-Orthocarbonaten (siehe 3.1.6 auf der nächsten Seite).

Zum einen ist eine tatsächliche von Bis-GMA ausgehende Gefährdung nicht erwiesen (vgl. 3.1.2 auf Seite 8). Zum anderen scheinen die werkstoffkundlichen Eigenschaften

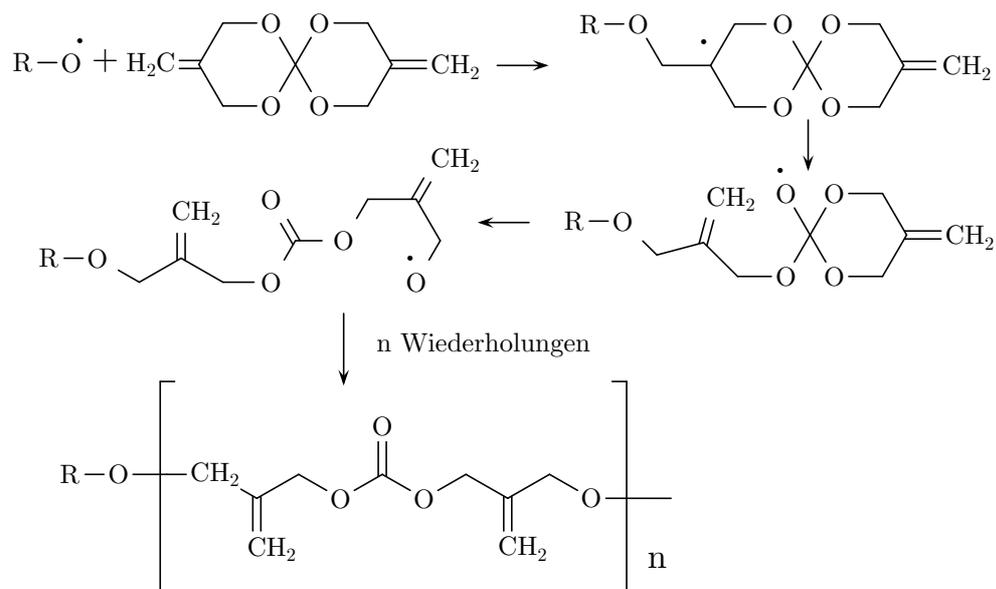


Abbildung 8: Beispiel für die doppelte Ringöffnung bei der Polymerisation von Spiro-Orthocarbonaten.

dentaler Komposits eher von der Zusammensetzung und dem Gehalt an Füllkörpern als von der Matrix abhängig zu sein [41]. Es ist daher fraglich, ob die Entwicklung von Bis-GMA-Alternativen (mit Ausnahme der ringöffnenden Systeme, s. u.) einen tatsächlichen Durchbruch in der Komposittechnik bringen wird.

3.1.6 Kunststoffe ohne Schrumpfung: ringöffnende Systeme

Die Entwicklung einer Kompositmatrix, die keine oder nur eine vernachlässigbar kleine Polymerisationsschrumpfung aufweist, würde viele Probleme lösen, die beim Legen von Kompositfüllungen auftreten [41]. Anfang der 1970er Jahre wurden die ersten Monomere entwickelt, die bemerkenswerterweise keine Schrumpfung bei der Polymerisation zeigen, sondern dabei sogar expandieren [5, etc.].

Vielversprechende Eigenschaften haben die Spiro-Orthocarbonate, da sie mit konventionellen Monomeren wie Bis-GMA kopolymerisieren, gute physikalische Eigenschaften haben und eine nicht unerhebliche Expansion bei der Polymerisation zeigen [149]. Diese wird durch einen doppelt ringöffnenden Prozess hervorgerufen, durch den das Monomer mit zwei Ringen zu einem linearen Molekül polymerisiert (siehe Abbildung 8).

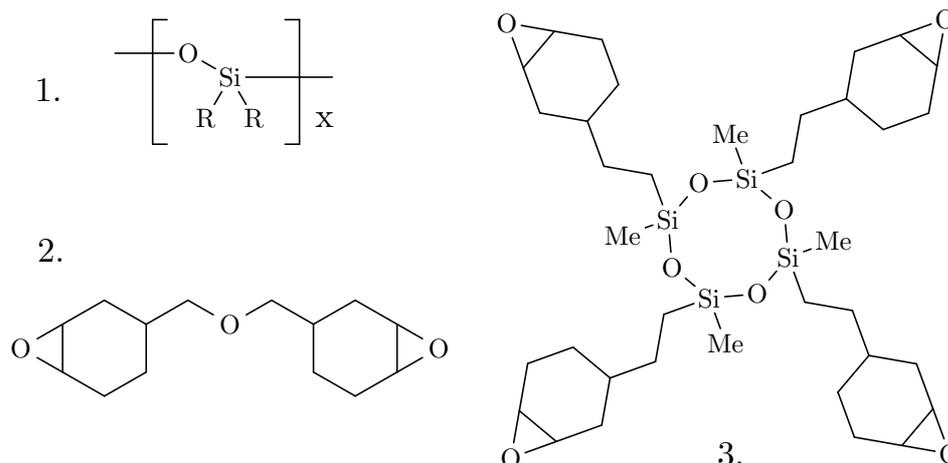


Abbildung 9: Beispiel für ein Siloxan, Oxiran und Siloran. 1.: allgemeine Struktur von Siloxanen ($R = \text{CH}_3$ oder H). 2.: Dicyclohexenepoxidmethylether, ein Oxiran. 3.: 1,3,5,7-Tetrakis-Ethylcyclohexanepoxy-1,3,5,7-Tetramethyl-Cyclotetrasiloxan, ein Siloran.

Anfang der 1990er Jahre wurde damit begonnen, die Verwendbarkeit von Spiro-Orthocarbonaten in dentalen Kompositen zu untersuchen [140, etc.]. Trotz vielversprechender Ansätze und Ergebnisse zeigten die Materialien diverse Schwächen [41]. Auch bis heute ist noch kein Kompositensystem mit Spiro-Orthocarbonaten als Bestandteil der organischen Matrix auf dem Markt verfügbar.

Einen grundsätzlich anderen Ansatz der Nutzung ringöffnender Systeme in dentalen Kompositen stellen die sog. Silorane dar (vgl. Abbildung 9). Das Wort Siloran setzt sich aus den Namen der Bestandteile dieses Materials zusammen, nämlich Siloxanen und Oxiranen [161]. Im Jahr 2000 wurde erstmals ein experimenteller Kunststoff mit einer Matrix aus cycloaliphatischem Epoxyolyol vorgestellt [151]. Das kürzlich auf den Markt gebrachte Komposit Filtek Silorane (Fa. 3M ESPE, Seefeld, Deutschland) enthält Silorane als Matrix.

Bisher gibt es nur wenige Studien, die sich mit Siloranen in dentalen Kompositen beschäftigt haben (z. B. [74]). Außerdem stellen diese Materialien einen gravierenden Einschnitt in der Kompositentechnologie dar. Sie kopolymerisieren nicht mit konventionellen acrylatbasierten Kompositen, somit auch nicht mit den Bonding Agents der gängigen Dentinadhäsivsysteme. Dies macht die Verwendung eines speziell auf das Füllungsmaterial abgestimmten Adhäsivsystems notwendig. Abgesehen davon fehlt

diesen Materialien eine Sauerstoffinhibitionsschicht, was die Verwendung der Bulk-Placement-Technik obligat macht [38].

Ob dieser Ansatz die Lösung für die Probleme konventioneller Komposits darstellt, müssen zukünftige Studien klären.

3.2 Dentale Füllungsmaterialien

Im Folgenden wird ein knapper Überblick über derzeit gebräuchliche Füllungsmaterialien und ihre Eigenschaften gegeben.

3.2.1 Glasionomerzemente

Glasionomerzemente (GIZ) wurden Anfang der 1970er Jahre vorgestellt [165]. Sie sind aus einer Pulver- und einer Flüssigkeitskomponente zusammengesetzt. Das Pulver besteht aus gemahlenem, fluoridhaltigem, aluminiumreichem Silikatglas, die Flüssigkeit aus einer wässrigen Lösung von Polycarbonsäuren [133]. Reagieren beide Bestandteile, kommt es zu einer vierstufigen Aushärtungsreaktion, die sich in Salz- bildung, Sol-Gel-Transformation, Härtung (als Weiterführung der Sol-Gel-Transformation) und Wasseraufnahme gliedert [6].

GIZ sind die einzigen Füllungsmaterialien, die eine chemische Bindung sowohl zum Schmelz als auch zum Dentin erreichen, ohne dass hierfür eine Vorbehandlung notwendig ist [157]. Die Carboxylgruppen der Polyalkene bilden hierbei Chelate mit dem Kalzium des Hydroxylapatits der mineralisierten Zahnhartsubstanzen [133]. Auf den genauen Mechanismus der Adhäsion von GIZ an den Zahnhartsubstanzen wird unter 3.6.1 auf Seite 32 eingegangen.

GIZ wurden seit ihrer Einführung in die Zahnmedizin stark verbessert [163]. Um 1990 kamen Produkte auf den Markt, die Methacrylatmonomere enthielten und auch eine lichthärtende Komponente aufwiesen [164]. Für diese Materialien schlug man die Bezeichnung „kunststoffmodifizierte Glasionomerzemente“ (engl. *resin-modified glass ionomer cements*, Abk. RMGIC) vor [103].

Füllungen aus GIZ und auch RMGIC geben Fluoride ab [43], was evtl. zu einer verringerten Inzidenz von Sekundärkaries um solche Restaurationen führt [34].

Die vergleichsweise schlechten mechanischen Eigenschaften von GIZ schränken deren Einsatzmöglichkeiten prinzipiell ein [101]. Zumeist werden GIZ nicht als definitives Füllungsmaterial eingesetzt, sondern z. B. als Material für Langzeitprovisorien, etwa bei unklarer Prognose eines frisch wurzelgefüllten Zahnes, oder wenn die definitive Versorgung noch nicht feststeht.

Manche Autoren empfehlen RMGIC als Füllungsmaterial für Milchmolaren [28], andere berichten von schlechten Überlebensraten der Füllungen bei dieser Anwendung, vor allem in Klasse-II-Kavitäten [129].

3.2.2 Kompomere

Kurz nach der Einführung der RMGIC wurden die sog. Kompomere vorgestellt. Der Name „Kompomer“ suggeriert, dass es sich bei diesen Materialien um eine Mischung aus Komposit und GIZ handelt, welche die Vorteile der Komposits („Komp“) und GIZ („omer“) vereint. Dies trifft allerdings nicht zu. Kompomere sind vielmehr modifizierte Komposits [133].

Kompomere bestehen prinzipiell aus Dimethacrylatmonomeren mit zwei Carboxylgruppen und Füllkörpern, die den bei GIZ verwendeten Silikatgläsern ähneln. Sie enthalten kein Wasser, und die Silanisierung der Füllkörper, die notwendig ist, um einen Verbund mit der Matrix zu erreichen, bedeckt nicht die komplette Oberfläche der Füller. Kompomere polymerisieren radikalisch und sind – im Gegensatz zu den GIZ – nicht autoadhäsiv an den Zahnhartsubstanzen [133]. Zudem zeigt sich eine deutlich geringere Fluoridabgabe von Kompomerfüllungen im Vergleich mit solchen aus GIZ [154]; diese geringere Fluoridabgabe konnte dennoch über einen Zeitraum von 300 Tagen nachgewiesen werden [60].

Eine Säure-Base-Reaktion der nicht silanbedeckten Bereiche der Füllkörper mit den reaktiven Carboxylgruppen der Matrix nach der Härtung und Wasseraufnahme der Kompomere ist nicht sichergestellt. Außerdem ist es fraglich, ob diese über-

haupt einen signifikanten Einfluss auf die Materialeigenschaften des Komposits hätte [133].

Im Vergleich zu klinisch erprobten Hybridkomposits zeigen Kompositer ungünstigere elastische Eigenschaften, eine schlechtere Druck- und Biegefestigkeit, eine geringere Frakturresistenz und eine höhere Abrasion [27, 93, 166, etc.]. In Milchmolaren liefern Kompositerfüllungen allerdings gute Resultate; Kompositer werden zu diesem Einsatzzweck empfohlen [3, 131].

3.2.3 Ormocere

Das Füllungsmaterial Definite wurde 1998 als Ergebnis der Forschung der Firma Degussa (Hanau, Deutschland) und des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung (Würzburg, Deutschland) vorgestellt [39]. Der Hersteller bezeichnet Definite als „Ormocer“, was sich von Organically modified ceramics (dt. organisch modifizierte Keramik) ableitet [59].

Ormocere verfolgen ein anderes Matrixkonzept als Komposits. Sie bestehen aus anorganisch-organischen Kopolymeren und anorganischen, silanisierten Füllstoffen. Mittels eines Sol-Gel-Prozesses werden die anorganisch-organischen Kopolymere aus multifunktionellen Urethan- und Thioetheracrylat-Alkoxysilanen synthetisiert. Die Alkoxysilylgruppen der Silane ermöglichen die Bildung eines organischen Si-O-Si-Netzwerks durch Hydrolyse- und Polykondensationsreaktionen. Die Methacrylatgruppen können zur Photopolymerisation verwendet werden [64].

In aktuellen Studien zur Verwendung von Ormoceren als dentale Füllungsmaterialien zeigen diese im Vergleich zu klinisch erprobten Hybridkomposits wenig überzeugende Ergebnisse [132, etc.]. Ob die Ormocere das Potenzial haben, nach weiterer Entwicklung bessere Materialeigenschaften als die Komposits zu erreichen, bleibt abzuwarten.

3.2.4 Komposits

Für die folgende Beschreibung der dentalen Komposits sei auch auf Abschnitt 3.1 und Kapitel 2 verwiesen.

Das Wort „Komposit“ (von lat. *compositum*, *-a*: das Zusammengesetzte) bezeichnet ganz allgemein zusammengesetzte Materialien. Aus werkstoffkundlicher Sicht ist ein Komposit ein Material, das aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Substanzen besteht. Das Wort „Komposit“ wird in der Zahnmedizin synonym zu „Füllung aus einem dentalen Kompositionsmaterial“ bzw. dem weniger zutreffenden Begriff „Kunststofffüllung“ gebraucht.

Dentale Komposits bestehen grundsätzlich aus einer organischen Matrix und silansierten anorganischen Füllkörpern, mit denen die Matrix einen Verbund herstellt. Die Silanschicht auf den Füllern ist die dritte Hauptkomponente der dentalen Komposits. Weitere Bestandteile sind beispielsweise Initiatoren, Photoinitiatoren, Akzeleratoren und Substanzen, die z. B. eine ungewollte Polymerisation inhibieren oder UV-Licht absorbieren [72].

Die grundlegende Chemie der organischen Matrix wurde 1962 von BOWEN beschrieben und hat sich im Prinzip bis heute wenig verändert (vgl. 3.1.2 auf Seite 8). Seit den 1970er Jahren besteht die Möglichkeit, Komposits mittels der Zuführung von Lichtenergie in situ auszuhärten (vgl. 3.1.3 auf Seite 10). Seit Ende der 1990er Jahre stehen auch fließfähige Komposits zur Verfügung [7].

Komposits finden immer mehr Akzeptanz, sowohl unter Patienten als auch unter Behandlern, und die Verwendung dieser Füllungsmaterialien nimmt stetig zu. Sie haben einen technischen Stand erreicht, der sie in vielen Fällen – sofern eine ordnungsgemäße Verarbeitung, Trockenlegung und Haftvermittlung zu den Zahnhartsubstanzen gegeben ist – zu einer adäquaten Alternative zum klassischen dentalen Amalgam als Füllungsmaterial macht (vgl. Kapitel 2 auf Seite 5).

Es werden verschiedene Konsistenzklassen von Komposits angeboten, angefangen von fließfähigen „Flowables“ bis hin zu hochviskösen „Packables“. Im Prinzip beste-

hen aber alle Komposits aus den gleichen Materialien, lediglich die Zusammensetzungsverhältnisse variieren.

Alternative Füllungsmaterialien, abgesehen vom Amalgam, haben entweder eingeschränkte Indikationsbereiche (vgl. 3.2.1 auf Seite 16), zeigen schlechtere Ergebnisse (vgl. 3.2.2 auf Seite 17 und 3.2.3 auf Seite 18) oder sind für den alltäglichen klinischen Gebrauch noch nicht weit genug entwickelt bzw. nicht ausreichend erprobt (vgl. 3.1.6 auf Seite 14).

Die Einsatzgebiete der heutigen Komposits decken alle Bereiche der Zahnheilkunde ab, in denen Materialien zum Ersatz oder zur Ergänzung von Zahnhartsubstanzen benötigt werden. So gibt es z. B. adäquate Materialien für Fissurenversiegelungen, Füllungen im Front- und Seitenzahnbereich, Aufbaufüllungen, zum Zementieren von Wurzelstiften oder für indirekte Restaurationen.

Lässt man Amalgam außen vor und sieht von den wenigen Kontraindikationen wie einer nicht durchführbaren Trockenlegung ab, dann sind derzeit sicher die Komposits als direkte Füllungsmaterialien der Wahl anzusehen, sofern sie richtig gehandhabt werden bzw. werden können.

3.3 Die Haftung von Kunststoffen am Schmelz

Michael BUONOCORE beschrieb 1955 eine Methode, mittels derer ein guter Verbund zwischen Kunststoffen und dem Zahnschmelz zu erreichen ist [16].

Um die Haftung von Lacken auf Metalloberflächen zu verbessern, ätzte man sie mit Säuren an. Dies hinterließ eine raue Oberfläche. BUONOCORE stellte die Theorie auf, dass das selbe Verfahren auch die Haftung von Kunststoffen am Schmelz erhöhen könnte. Nach vielversprechenden Laborversuchen testete er sein Schmelz-Ätz-Verfahren auch an freiwilligen Probanden und fand, verglichen mit einer Kontrollgruppe, eine massiv erhöhte Verbundfestigkeit von Kunststoff und Schmelz nach einer Säureätzung des Schmelzes. Der Mechanismus der erhöhten Adhäsion war zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt, BUONOCORE erkannte jedoch schon damals

die Möglichkeiten, die seine Entdeckung eröffnete, wie z. B. die Fissurenversiegelung zur Kariesprophylaxe [16].

3.3.1 Entwicklung und Aufbau des Schmelzes

Der Zahnschmelz ist die härteste, zugleich aber auch die sprödeste Substanz des Körpers [92]. Er ist zellfrei und enthält ganz überwiegend anorganische Substanzen, hauptsächlich Hydroxylapatit. Neben den vornehmlich radiär orientierten Schmelzprismen, die nahezu die gesamte Breite der Schmelzschicht durchziehen, enthält der Schmelz auch interprismatische Schmelzsubstanz. Die Schmelzprismen haben einen hufeisen- oder schlüssellochförmigen Querschnitt [153].

Im zweiten Embryonalmonat wächst aus der epithelialen Mundbucht die Zahnleiste ins Mesenchym aus. Das Ende der Zahnleiste verdickt sich zum epithelialen Schmelzorgan. An der Grenze zum Mesenchym differenzieren sich die Adamantoblasten aus. Das Schmelzorgan teilt sich auf in ein inneres und äußeres Schmelzepithel und die Schmelzpulpa. Am inneren Schmelzepithel beginnen die Adamantoblasten damit, den Schmelz zu synthetisieren. Nach Abschluss der Schmelzbildung sind keine funktionstüchtigen Adamantoblasten mehr vorhanden, sodass eine spätere Neubildung von Schmelz nicht erfolgt [153].

3.3.2 Ätzen und Bonden des Schmelzes

Schmelz zeigt keine homogene Säurelöslichkeit. Die mittleren Anteile der Prismen sind leichter löslich als die übrigen Bereiche. Bedingt dadurch und durch den generell prismatischen Aufbau des Schmelzes ergibt sich nach einem Ätzvorgang ein charakteristisches Ätzmuster, das von vielen Autoren beschrieben wurde [127, 130, etc.]. Diese Oberfläche eignet sich perfekt für die mikromechanische Verankerung von Acrylaten [16, 45, 53, etc.].

Es wurden unterschiedlich konzentrierte Phosphorsäuren zum Ätzen des Schmelzes verwendet, z. B. 85 % [16] oder 50 % [130]. Auch andere Säuren, wie z. B. Zitronensäure, kamen zum Einsatz [89].

Der heutige Stand ist, dass das Ätzen mit 30–40%iger Phosphorsäure bei unversehrttem Schmelz für 20–60 (bei Milchzähnen für 60–120 Sekunden) bzw. bei angeschliffenem Schmelz für 15–20 Sekunden [33] und anschließendes Absprühen eine passende Oberflächenmorphologie für die Verankerung von Bonding Agents generiert. Der Kunststoff penetriert in die Oberfläche, in die er durch Kapillarkräfte gesogen wird. Eine In-situ-Polymerisation führt zu einem hochfesten Verbund der beiden Substrate, der auf einer mikromechanischen Retention durch die Ausbildung von Kunststoffzapfen innerhalb der Schmelzstruktur fußt [18, 121]. Hierfür ist kein Primer notwendig. Die klinisch nicht vermeidbare Kontamination mit Dentinbondingprimern hat keinen nachteiligen Einfluss auf die erreichten Verbundfestigkeiten [48, 157].

Die durch Phosphorsäureätzung und Verwendung eines dünnfließenden Bonding Agents erreichte Adhäsion von Kompositen am Schmelz wird seit Mitte der 1970er Jahre als klinisch unproblematisch angesehen [45, 48, 123, etc.], und es liegen in ausreichendem Maße klinische Daten zur Langzeitstabilität des Verbunds vor, um Überlebenswahrscheinlichkeiten prognostizieren zu können [51, 143]. Eine adhäsive Verbindung zwischen Kompositen und dem Schmelz stellt heute kein Problem in der adhäsiven Zahnmedizin mehr dar.

3.4 Die Haftung von Kunststoffen am Dentin

Im Vergleich zum Schmelz ist das Dentin ein weniger günstiges Bondingsubstrat [10, 45, 47, 53, etc.]. Dies beruht auf dessen Zusammensetzung und der Tatsache, dass Dentin, anders als Schmelz, ein lebendes Gewebe ist. An dieser Stelle soll zunächst ein Überblick über die Eigenschaften des Dentins gegeben werden.

3.4.1 Entstehung des Dentins

Nach der Ausbildung der Zahnleiste und des Schmelzorgans (vgl. 3.3.1 auf der vorherigen Seite) differenzieren sich an deren Grenzen, am Rand der Zahnpapille, die Odontoblasten. Diese sondern an ihrem peripheren Zellpol das noch nicht minerali-

sierte Prädentin ab, das erst später mineralisiert wird. Die Prädentinschicht inkorporiert die Zellkörper der Odontoblasten nicht; lediglich ihre langen Zellfortsätze, die sog. TOMESSchen Fasern, werden ins Dentin eingebaut und liegen danach innerhalb der sog. Dentinkanälchen. Im Gegensatz zu den Adamantoblasten bleiben die Odontoblasten so lange funktionstüchtig, wie die Pulpa des jeweiligen Zahnes am Leben ist, und bilden fortwährend neues Dentin [153].

Bedingt durch die Einlagerung von Hydroxylapatit ist Dentin härter als Knochen, aber weicher als Schmelz [153].

3.4.2 Eigenschaften des Dentins

Dentin besteht aus mineralisierten Typ-I-Kollagenfasern, die in eine hochhydrophile Matrix aus Proteoglykanen, anderen Nicht-Kollagen-Proteinen und Wasser eingelagert sind [98]. Laut einer Untersuchung von MARSHALL ist das Dentin aus ca. 55 % mineralischen Anteilen, 30 % organischem Material und 15 % Wasser zusammengesetzt (jeweils Volumen-%) [97]. Die mineralische Komponente ist hauptsächlich kalziumarmes Carbonapatit, dessen Kristallgröße kleiner ist als die im Schmelz, aber größer als die im Knochen [36].

Entstehungsbedingt durchziehen das Dentin auf der ganzen Länge von der Pulpa bis zur Schmelz-Dentin-Grenze Kanälchen, die sog. Dentintubuli. Diese sind konusförmig und haben den größten Durchmesser an der Grenze zur Pulpa. Außerdem zeigen sich verschiedene Dichten und Orientierungen je nach ihrer Lokalisation [57]. Da die Dentintubuli die TOMESSchen Fasern der Odontoblasten enthalten, stehen sie in direkter Kommunikation mit der Pulpa [121].

3.4.3 Konsequenzen für das Dentinbonding

Die tubuläre Struktur des Dentins und die direkte Kommunikation der Tubuli mit der Pulpa bedingen die intrinsische Nässe des Dentins [113]. CIUCCHI und Mitarbeiter führten In-vivo-Untersuchungen zur Dentinliquorexsudation aus angeschliffenen Dentinoberflächen durch [26]. Sie fanden in Abwesenheit exogenen Drucks einen

auswärtsgerichteten Liquorfluss von $0,36 \frac{\mu\text{l}}{\text{min} \cdot \text{cm}^2}$, der bei einem Druck entsprechend 14,1 cm Wassersäule ($\cong 1,38 \text{ kPa}$) abtritt. Daraus folgerten sie, dass dieser Wert dem Blutdruck innerhalb der Pulpa entspreche. Die von vielen Dentinadhäsivsystemen verwendete Phosphorsäureätzung steigerte in diesem Versuch durch die Entfernung der Schmierschicht (vgl. 3.6.2.1 auf Seite 33) den Liquorfluss über diesen Wert hinaus.

Die Tatsache, dass angeschliffenes Dentin eines lebenden Zahnes einen auswärtsgerichteten Liquorfluss aufweist und somit kein komplettes Trockenlegen einer Kavität möglich ist, muss bei Überlegungen zum Dentinbonding berücksichtigt werden.

3.4.4 Die Schmierschicht

Das Vorhandensein einer sog. „Schmierschicht“ auf präparierten Dentinoberflächen und ihre Auswirkungen auf eine Haftvermittlung ist für die nachfolgenden Ausführungen von Interesse, weswegen an dieser Stelle näher auf die Schmierschicht eingegangen werden soll.

3.4.4.1 Entstehung und Zusammensetzung

Durch das Beschleifen des Dentins entsteht eine Schmierschicht, die prinzipiell jede präparierte Dentinoberfläche bedeckt [36,37,121] und die Wirkung von Dentinadhäsivsystemen beeinflusst [77,117, etc.]. Die Schmierschicht besteht aus Kalzium und Phosphat sowie organischen Bestandteilen, die Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff enthalten [37]. Die genaue Zusammensetzung der Schmierschicht hängt von der Art des Dentins ab, aus dem sie entsteht (z. B. kariöses oder sklerosiertes Dentin) [36].

3.4.4.2 Eigenschaften

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Schmierschicht eine uniforme, amorphe Struktur aufweist [117]. Sie verlegt die Eingänge der Dentinkanälchen, indem sie dort sog. „Smear Plugs“ ausbildet [36,117,121]. Die Vermutung, dass eine Schmierschicht die tubulären Strukturen des Dentins bzw. von

Knochen verstopfen könnte, stellte LEEUWENHOEK bereits 1677 auf, auch wenn er noch nicht von einer „Schmierschicht“ sprach [111].

Die Permeabilität der Schmierschicht ist sehr gering [36, 117]. In-vitro- und In-vivo-Untersuchungen zeigen, dass Bakterien die Schmierschicht nicht durchdringen können [104, 110]. Nichtsdestotrotz ermöglichen submikroskopische Porositäten den Fluss von Dentinliquor [121], jedoch werden ca. 86 % des maximalen Flüssigkeitsstroms durch die Schmierschicht verhindert [116].

3.4.4.3 Konsequenzen für das Dentinbonding

Da die Schmierschicht eine Diffusionsbarriere darstellt, muss sie vor dem Dentinbonding entfernt resp. permeabel gemacht werden [121]. Durch eine Ätzung der Schmierschicht und des darunter liegenden Dentins kann die Schmierschicht abgesprüht werden [36]. Bei der Verwendung sog. Self-Etch-Adhäsive wird die Schmierschicht nicht entfernt, sondern modifiziert (vgl. 3.6.3 auf Seite 36).

PASHLEY und Mitarbeiter wiesen nach, dass Dentinscheiben bereits nach fünfsekündigem Ätzen mit 6%iger Zitronensäure eine signifikant höhere Filtrationsrate zeigten als unbehandelte [117]. Nach dem Verlust der Schmierschicht können jedoch sowohl kleine und große Moleküle als auch Bakterien in die Pulpa eindringen [104, 117, etc.]. Deswegen ist eine sofortige Versiegelung des Dentins nach einer Säureätzung obligat [79, 117]. Die Verwendung von Dentinadhäsivsystemen sollte theoretisch alle Tubuli verschließen [36] und sowohl Pulpairritationen als auch postoperative Hypersensitivitäten verhindern [53, 157].

3.5 Entwicklung der Dentinbondingsysteme

In den 1950er Jahren konnten Kunststoffe noch nicht als ernsthafte Konkurrenten von Füllungsmaterialien wie Amalgam oder Gold betrachtet werden. Als Hauptproblem wurde u. a. deren mangelnde Adhäsion an den Zahnhartsubstanzen erkannt [16]. Anfang der 1950er Jahre begann man damit, Substanzen zu entwickeln, die eben diese Adhäsion ermöglichen sollten.

Die verschiedenen Dentinadhäsivsysteme wurden von EICK und Mitarbeitern chronologisch nach sog. „Generationen“ eingeteilt [20]. Bis zu einem gewissen Punkt war dies auch durchaus sinnvoll, denn anfangs unterschied sich jede Generation von Bondingsystemen von der vorhergehenden in der Adhäsionsstrategie und wies auch bessere Haftwerte auf.

Eine Einteilung der heutigen Adhäsivsysteme nach „Generationen“ ist obsolet [15, 45], da es ab den 1990er Jahren viele parallele Entwicklungen gab und neuere Dentinadhäsivsysteme nicht zwingend besser waren als ältere; heute noch von „Generationen“ zu sprechen ist irreführend. Die aktuelle Klassifikation teilt Dentinbondingsysteme nach Applikationsschritten und Wirkmechanismen ein [15, 157].

Manche Autoren zählen die ersten Versuche der Entwicklung eines Dentinbondingsystems, vermutlich aufgrund der wenig befriedigenden Resultate, nicht als die „Erste Generation“, sondern beginnen erst ab der darauf folgenden mit der Zählung. Nachfolgend werden die ersten Substanzen, die einen Verbund mit dem Dentin vermittelten bzw. vermitteln sollten, als „Erste Generation“ der Dentinbondingsysteme bezeichnet.

3.5.1 Die „Erste Generation“

Oskar HAGGER stellte 1948 ein methacrylatbasiertes Monomer vor, das bei Raumtemperatur mittels Sulfinsäure chemisch polymerisiert werden konnte [65]. Basierend auf HAGGERS Arbeit entstand Sevitron (Fa. Amalgamated Dental, London, England), ein autopolymerisierendes Kunststoffsystem [143]. Dieses bestand aus „Sevitron brand self-polymerizing acrylic resin“ und „Sevitron Cavity Seal“. 1952 stellten KRAMER und MCLEAN [102] mittels histologischer Untersuchungen eine Interaktion zwischen „Sevitron Cavity Seal“ und dem damit behandelten Dentin fest [36]. Diese äußerte sich in einer erhöhten Affinität des Dentins zu Hämatoxylin und anderen Färbemitteln [86]. Ihre Arbeit stellt die erste Beschreibung einer Art von Dentinadhäsivsystem dar, da sie die Affinität der polaren Gruppen von Sevitron zu den Zahnhartsubstanzen nachwies [20].

Im Folgenden veröffentlichten BUONOCORE und Mitarbeiter 1956 einen Artikel [19], der das Ätzen des Dentins mit 7%iger Salzsäure und eine darauf folgende Behandlung mit Phosphoglyceriddimethacrylaten beschreibt. Ein Verbund wurde hierbei hauptsächlich durch die Interaktion der Phosphatgruppen mit den Kalziumionen der Dentinoberfläche erreicht [20, 36].

Andere Adhäsivsysteme dieser Zeit waren z. B. Cosmic Bond (Fa. Amalgamated Dental, London, England) und Cervident (S. S. White, Holmdel, NJ, USA). Diese benutzten das von BOWEN 1956 vorgestellte oberflächenaktive N-Phenylglycin und Glycidylmethacrylat (NPG-GMA) [10], um die Benetzung der Dentinoberfläche und die Adhäsion von Kunststoffen zu verbessern [20]. 1962 stellten MASUHARA und Mitarbeiter ein Adhäsivsystem vor, das Tri-N-Butyl-Boran als Kokatalysator verwendete [99]. Dieses wurde von der Firma Kulzer (Wehrheim, Deutschland) unter dem Namen Palakav vertrieben [20].

Mit den ersten Dentinadhäsiven wurde versucht, eine chemische Verbindung mit dem Dentin herzustellen. Die Schmierschicht wurde nicht entfernt. Bedingt durch die niedrigen kohäsiven Kräfte in der Schmierschicht, Unzulänglichkeiten in der chemischen Zusammensetzung der Bonding Agents und ein generell ungenügendes Wissen über Dentin als Bondingsubstrat waren diese ersten Ansätze nicht sehr erfolgreich [36] und die erreichten Verbundfestigkeiten gering, etwa 1–3 MPa [87].

3.5.2 Die „Zweite Generation“

In den späten 1970er Jahren kamen die Adhäsive der sog. „Zweiten Generation“ auf den Markt. Mit diesen Haftvermittlern wurde weiterhin versucht, einen chemischen Verbund mit der Hydroxylapatitphase des Dentins herzustellen [20]. Die resultierende Verbindung war aber hydrolytisch instabil. Es wurde postuliert, dass die Haftwirkung der Adhäsive der „Zweiten Generation“ durch ionische Bindungen von Chlorphosphatgruppen mit dem Kalzium des Dentins zustande kam [87].

1974 schlugen ANGBAR und FARLEY erstmals vor, Polyphosphonate einzusetzen, um die Hydrolysestabilität der generierten Verbindung zu verbessern [1]. Eine erhöh-

te Adhäsion von Acrylaten an mit Phosphonaten vorbehandeltem Schmelz (dessen Hauptbestandteil Hydroxylapatit ist; vgl. 3.3.1 auf Seite 21) wurde durch FARLEY und Mitarbeiter nachgewiesen [40].

In den frühen 1980er Jahren kam als Monomer in Dentinhaftvermittlern dann Bis-GMA an Stelle anderer Acrylate zum Einsatz. Produkte, die Bis-GMA enthielten, waren z. B. Scotchbond (Fa. 3M, St. Paul, MN, USA), Bondlite (Fa. Kerr, Romulus, MI, USA) und Prisma Universal Bond (Fa. L. D. Caulk, Milford, DE, USA).

Andere Ansätze waren z. B. die Verwendung von Polyurethan im Adhäsiv Dentin Adhesit (Fa. Vivadent, Schaan, Liechtenstein) oder das ursprüngliche Clearfil (Fa. Kuraray, Osaka, Japan), bei dem das Reaktionsprodukt aus 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Phenylphosphatester als Monomer benutzt wurde [20].

Auch die Ergebnisse der „Zweiten Generation“ waren nicht zufriedenstellend [36,87]. Unter anderem war die Hydrolysestabilität der generierten Verbindungen schlecht [162]; teils waren die erzielten Verbundfestigkeiten aber besser als die der vorhergehenden Generation [20, 87], sie variierten jedoch stark. Es wurden 0,7–15,3 MPa gemessen [20].

3.5.3 Die „Dritte Generation“

Die Dentinhaftvermittler der „Dritten Generation“ bestanden nicht mehr aus nur einer Substanz. Erstmals kamen sog. Primer zum Einsatz, bevor der eigentliche Bonding Agent aufgetragen wurde [20]. Primer werden generell als Monomere in einem Lösungsmittel definiert. Dieses kann Wasser, Aceton oder Alkohol sein. Sie werden auf das Dentin aufgetragen, aber nicht abgesprüht [36]. Erstmals wurde außerdem versucht, die Schmierschicht zu entfernen [87].

ASMUSSEN und MUNKSGAARD stellten 1985 ein Dentinbondingsystem vor [2], das später von der Firma Bayer (Leverkusen, Deutschland) unter dem Namen Gluma vermarktet wurde. Sie entfernten die Schmierschicht mittels Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und stellten hohe Verbundfestigkeiten fest, wenn ein Primer aus HEMA

und Propionaldehyd oder HEMA und Glutaraldehyd in einer wässrigen Lösung benutzt wurde.

BOWEN beschrieb 1985 das sog. „Oxalatdentinbondingkonzept“. Hierbei wurde zunächst eine wässrige Lösung aus Eisenoxalat auf das Dentin aufgetragen, um es zu konditionieren. Danach kam eine Acetonlösung mit einer oberflächenaktiven Komponente wie N-Phenylglycin zum Einsatz. Nachdem das Aceton verdampft war, wurden die Überschüsse mit einem Lösungsmittel entfernt. Danach wurde eine Acetonlösung aus PMDM, dem Reaktionsprodukt aus Pyromellithsäureanhydrid und 2-Hydroxyethylmethacrylat, aufgebracht. Nach dem Verdampfen des flüchtigen Lösungsmittels verblieb eine Schicht aus PMDM auf dem behandelten Dentin, an der Kunststoffe haften konnten [13].

Das Oxalatdentinbondingkonzept kam im Adhäsiv Tenure (Fa. Den-Mat, Santa Maria, CA, USA) zum Einsatz, Modifikationen davon z. B. in Mirage Bond (Fa. Myron International, Kansas City, KS, USA) oder All-Bond (Fa. Bisco, Itasca, IL, USA).

Scotchbond 2 (Fa. 3M, St. Paul, MN, USA) enthielt als erstes Adhäsiv HEMA und Maleinsäure, um die Schmierschicht zu modifizieren, und wurde lichtgehärtet [20].

NAKABAYASHI und Mitarbeiter untersuchten 1991 den Verbund mit dem Dentin, der durch Kunststoffe erreicht wurde, die 4-Methacryloxyethyltrimellitanhydrid (4-META) enthielten. Sie stellten als erste die Theorie auf, dass amphiphile Moleküle das Dentin penetrieren würden, und dass nach einer In-situ-Polymerisation eine Schicht entstehe, die weder ausschließlich aus Dentin noch allein aus Kunststoff bestehe. Diese bezeichneten sie als „Hybridschicht“ [107]. TITLEY und Mitarbeiter stellten 1994 aufgrund rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen ein ähnliches Konzept vor [152].

Studien, die sich mit den Verbundfestigkeiten der Dentinadhäsivsysteme der „Dritten Generation“ beschäftigten [24, 128, etc.], bescheinigen diesen, verglichen mit den durch Dentinhaftvermittler früherer „Generationen“ erzielten Festigkeiten, bessere Ergebnisse.

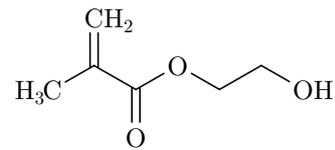


Abbildung 10: 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA).

Als die Hersteller damit begannen, HEMA in ihren Adhäsivsystemen zu verwenden, stiegen die erreichten Verbundfestigkeiten auf mehr als das Doppelte an. Es wurde die Theorie aufgestellt, dass HEMA als amphiphiles Molekül (vgl. Abbildung 10) tiefer in die wassergefüllten Kanäle um die Partikel der Schleifrückstände penetriere, welche die Schmierschicht bilden [36, 113].

3.5.4 Die „Vierte Generation“

Ende der 1980er Jahre kamen die ersten klinisch wirklich erfolgreichen Dentinadhäsivsysteme auf den Markt. Die Effektivität einiger dieser Adhäsive, z. B. Scotchbond Multi-Purpose (Fa. 3M, St. Paul, MN, USA) oder Syntac (Fa. Vivadent, Schaan, Liechtenstein) ist bis heute unumstritten [45].

Es wurde damit begonnen, saure Konditionierer in den Primern zu verwenden. Solche selbstätzenden Primer sind etwa in Syntac oder Clearfil Liner Bond 2 (Fa. Kuraray, Osaka, Japan) enthalten. Diese Primer sind sauer genug, um die Schmierschicht und den obersten Bereich des darunter liegenden Dentins zu demineralisieren. Während sie ätzen, penetrieren sie gleichzeitig in das freigelegte Kollagenetzwerk und kopolymerisieren dort mit dem danach aufgebracht Bonding-Kunststoff [36].

Ein alternativer Ansatz war das komplette Entfernen der Schmierschicht mittels einer Säureätzung. FUSAYAMA und Mitarbeiter ätzten beispielsweise Probenzähne 60 Sekunden lang mit 40%iger Phosphorsäure [56]. Zu diesem Zeitpunkt war noch nicht klar, dass dies ein Überätzen des Dentins mit negativen Folgen für die erreichbaren Verbundfestigkeiten darstellte [87].

Außer Scotchbond Multi-Purpose und Syntac waren z. B. Pertac Universal Bond (Fa. ESPE, Seefeld, Deutschland) oder Gluma 2000 (Fa. Bayer, Leverkusen, Deutschland) zu dieser Zeit erhältliche Dentinadhäsivsysteme.

Die Verbundfestigkeiten der Adhäsive der „Vierten Generation“ waren hoch genug, um theoretisch der Spannung, die durch die Polymerisationsschrumpfung der Füllungsmaterialien ausgelöst wird, standzuhalten [20]; außerdem wurden auch erstmals die kohäsiven Kräfte der verwendeten Materialien überschritten [135]. Abgesehen davon zeigten die Adhäsivsysteme der „Vierten Generation“ eine geringere Techniksensitivität als ihre Vorgänger [80].

3.5.5 Weitere „Generationen“

Da manche Firmen und Autoren – entgegen der aktuell gültigen Nomenklatur – auch heute noch von „Generationen“ von Dentinadhäsivsystemen nach der „Vierten Generation“ sprechen, soll an dieser Stelle kurz auf diese Einteilung eingegangen werden.

Es gab und gibt Bestrebungen, das Dentinbonding zu vereinfachen. Im Zuge dessen wurden sog. „One-Bottle-Systeme“ vorgestellt, die Primer und Bond in einer Flasche zusammenfassen. Als „Fünfte Generation“ werden z. T. Dentinadhäsivsysteme bezeichnet, die entweder aus einer Lösung bestehen, vor deren Auftragen die Kavität mit Phosphorsäure geätzt wird, oder die einen selbststützenden Primer verwenden [87].

Als „Sechste Generation“ bezeichnen manche Autoren Adhäsivsysteme, die das Ätzen, Primern und Bonden mit nur einer einzigen Flüssigkeit erreichen sollen [87]. Teilweise ist sogar noch von einer „Siebten Generation“ die Rede (z. B. in [54]). Hierbei handelt es sich um Produkte, die aus nur einer gebrauchsfertigen Lösung bestehen, die vor der Anwendung nicht gemischt werden muss.

Im Folgenden soll ein Überblick über die aktuelle Einteilung der Dentinadhäsivsysteme und entsprechende Produkte gegeben werden. Da die Einteilung nicht mehr auf dem Datum der Markteinführung, sondern auf dem Wirkmechanismus und dem Applikationsprotokoll des jeweiligen Systems basiert [15,45,157], sollen zunächst die verschiedenen Bondingstrategien vorgestellt werden.

3.6 Bondingstrategien

Den folgenden Ausführungen ist voranzuschicken, dass sich die Aussagen hinsichtlich der Performanz und Qualität der Dentinadhäsivsysteme auf ihre Anwendung in der permanenten Dentition beziehen. Die Adhäsive zeigen mit den Zahnhartsubstanzen der Decidui keine analoge Interaktion, und Faktoren wie der Zeitaufwand zum Bonden einer Kavität und die hierfür notwendige Compliance fallen bei Kindern deutlich stärker ins Gewicht als bei Erwachsenen. Somit sind die folgenden Aussagen nicht auf das Milchgebiss übertragbar.

Prinzipiell gibt es drei verschiedene Vorgehensweisen, mit denen ein Verbund zwischen dem Dentin und einem Füllungsmaterial erreicht werden kann. Zwei Vorgehensweisen, die auch ein Kriterium für die aktuelle Einteilung der Dentinbondingsysteme darstellen, sind das „Etch and Rinse“-Verfahren und das „Self-Etch“-Verfahren [15, 146] (vgl. 3.8 auf Seite 40). Unabhängig davon ist auch mittels GIZ bzw. RMGIC eine Adhäsion am Dentin erreichbar [157].

Zunächst soll auf die GIZ und RMGIC eingegangen werden, da sich deren Adhäsionsstrategie zum einen fundamental von derjenigen der beiden anderen Vorgehensweisen unterscheidet, und diese Materialien zum anderen nicht in der aktuellen Einteilung der Adhäsivsysteme erfasst werden.

3.6.1 Verwendung von GIZ bzw. RMGIC

GIZ und RMGIC zeigen die selbe Art von Adhäsion an den Zahnhartsubstanzen, weswegen im weiteren Verlauf nur noch GIZ, stellvertretend für beide Materialien, genannt werden.

GIZ sind die einzigen Materialien, die einen echten chemischen Verbund mit den Zahnhartsubstanzen, insbesondere mit dem Dentin, herstellen, ohne dass dafür eine Vorbehandlung notwendig ist [157]. Die Autoadhäsion von GIZ setzt sich prinzipiell aus zwei Mechanismen zusammen. Durch eine oberflächliche Hybridisierung des mikroporösen, hydroxylapatitbedeckten Kollagennetzwerks wird eine mikromechanische Verankerung erreicht [160]. Eine chemische Verbindung bilden die GIZ

über ionische Bindungen zwischen den Carboxylgruppen der verwendeten Polyalkensäuren und dem Kalzium des verbliebenen Hydroxylapatits um die exponierten Kollagenfasern auf der Dentinoberfläche [157]. YOSHIDA und Mitarbeiter wiesen diese chemische Interaktion zwischen Polyalkensäuren und Hydroxylapatit nach [167], FUKUDA und Mitarbeiter zeigten den selben Mechanismus auch hinsichtlich des Dentins und des Schmelzes [55].

INOUE und Mitarbeiter fanden signifikant erhöhte Verbundfestigkeiten bei der Verwendung von GIZ, wenn das Dentin vor der Applikation des GIZ mittels eines Polyalkensäure-Konditionierers vorbehandelt wurde [75]. Ein solcher Primer wird für 10–20 Sekunden aufgetragen und dann verblasen, ohne dabei die Oberfläche auszutrocknen [157].

3.6.2 Etch-and-Rinse-Verfahren

Das Dentinbonding von Etch-and-Rinse-Adhäsiven kann grundsätzlich in zwei Schritte aufgeteilt werden. Diese sind das Ätzen der Dentinoberfläche und das In-situ-Polymerisieren eines Kunststoffes.

3.6.2.1 Ätzen der Dentinoberfläche

Zunächst wird beim Etch-and-Rinse-Verfahren das Dentin mittels Ätzens konditioniert. Die Schmierschicht wird durch die Anwendung eines 30–40%igen Phosphorsäureätzgels und nachfolgendes Absprühen entfernt. Auch die Eingänge der Dentintubuli werden dadurch von Smear Plugs befreit [56]. Die Permeabilität des Dentins steigt [36], und die obersten 2–5 μm der intertubulären Matrix werden demineralisiert [158].

Einige Studien haben nach dem Ätzen freiliegende Kollagenfasern auf der Dentinoberfläche nachgewiesen [144, 156, etc.]. Die Struktur des Kollagens wird durch das Ätzen für 15–20 Sekunden nicht verändert [36, 121], und die Kanäle zwischen den Kollagenfasern der demineralisierten Dentinmatrix werden für die Diffusion von Kunststoff geöffnet [36].

Die Kollagenfasern sind nach dem Ätzen praktisch frei von Hydroxylapatit. Durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen, energiedispersive Röntgenmikrobereichsanalysen und Photoelektronenspektroskopie wurde nachgewiesen, dass durch eine Phosphorsäureätzung praktisch alle Kalziumphosphate entfernt werden bzw. deren Konzentration dadurch zumindest unterhalb der damals bestehenden Nachweisgrenze lag [156, 157].

3.6.2.2 In-situ-Polymerisieren eines Kunststoffs

Der zweite Schritt beim Etch-and-Rinse-Verfahren ist die In-situ-Polymerisation eines Kunststoffs, welcher durch Kapillarkräfte in die konditionierte Dentinoberfläche gesogen wird [157]. Dies führt zur Ausbildung der sog. Hybridschicht [107, 152]. Enthält das System einen separaten Bonding Agent, so ist dieser meist un- oder niedriggefüllte Kunststoff hydrophob und kann nicht direkt auf die feuchte Dentinoberfläche aufgebracht werden. Zunächst muss also das hydrophile Milieu in ein hydrophobes überführt werden. Diese Aufgabe erledigen Primer. Vereinfachte Systeme weichen von dieser Systematik ab, da sie z. B. den Priming- und den Bonding-Vorgang kombinieren (vgl. 3.7 auf Seite 38).

3.6.2.3 Probleme beim Trocknen der Kavität

Beim Trocknen der Kavität kollabiert das Kollagennetzwerk [36, 45, 121]. Dies hat negative Auswirkungen auf die Permeabilität des intertubulären Dentins [115] und geht mit einer Versteifung des Kollagennetzwerks einher [95]. Durch ein erneutes Befeuchten der Dentinoberfläche kann dieser Vorgang aber rückgängig gemacht werden [36, 62].

Bedingt durch diese Tatsache wurde Mitte der 1990er Jahre feuchtes Dentin als das ideale Bondingsubstrat propagiert, und die sog. Wet-Bonding-Technik kam auf [121]. Hierbei wird die Kavität nach dem Trocknen wieder mittels Wasser befeuchtet, um ein Aufquellen der Kollagenfasern zu erreichen. Einige Studien fanden nach dem Bonden signifikant höhere Verbundfestigkeiten an feuchten Dentinoberflächen als an getrockneten [68, 78, etc.].

Separate Primer sind prinzipiell amphiphil und enthalten bifunktionelle Komponenten. Normalerweise werden Aceton oder Ethanol als Lösungsmittel eingesetzt [36]. Man nimmt an, dass diese Lösungsmittel Wasser aus dem Kollagenetzwerk und dem Dentin verdrängen. So können Primermonomere mit dem freigelegten Kollagen interagieren [121]. Wird ein Adhäsivsystem mit acetonbasierten Primern verwendet, so ist die Wet-Bonding-Technik obligat. Diese ist allerdings hoch techniksensitiv [157].

Enthält ein Primer genügend Wasser, so entfällt dieser Schritt, da das erneute Aufquellen des Kollagenetzwerks durch den Priming-Vorgang selbst gegeben ist [45, 157].

3.6.2.4 Adhäsionsmechanismus und Adhäsionsprobleme

Der hauptsächliche Adhäsionsmechanismus der Etch-and-Rinse-Adhäsive basiert auf Diffusionsvorgängen, und die Verbundfestigkeit hängt vom Grad der Infiltration und Hybridisierung des Kollagenetzwerks und des darunter liegenden Dentins ab. Eine echte chemische Verbindung ist unwahrscheinlich, da die funktionellen Gruppen der verwendeten Monomere wahrscheinlich eine allenfalls geringe Affinität zu Kollagenfasern ohne Hydroxylapatitphase haben [157].

Das könnte eine der Ursachen für ein Phänomen sein, das SANO und Mitarbeiter als „Nanoleakage“ beschrieben haben [137]. Hierbei treten Lücken innerhalb der Hybridschicht auf, die zu klein sind, als dass eine bakterielle Invasion stattfinden könnte. Sowohl Stoffwechselprodukte von Bakterien als auch Wasser können allerdings durch diese Lücken in die Hybridschicht penetrieren [157]. Einige Studien haben die Existenz von Nanoleakage mittels einer Silbernitrat-Tracer-Methode nachgewiesen [141, 148, etc.].

Die durch die Nanoleakage ermöglichte Penetration von Wasser in die Hybridschicht scheint maßgeblich zum Versagen adhäsiver Verbindungen zwischen Komposit und dem Dentin beizutragen [32, 69].

Kommen Etch-and-Rinse-Adhäsive zum Einsatz, so ist das Auftreten von Nanoleakage auf eine mangelnde Penetrationstiefe des Bonds in das demineralisierte Dentin zurückzuführen [15].

3.6.3 Self-Etch-Verfahren

Im Zusammenhang mit einer Phosphorsäureätzung des Dentins wurde von postoperativen Hypersensitivitäten berichtet [53]. Dies war sicher einer der Gründe dafür, dass die Hersteller von Dentinadhäsiven den Fokus ihrer Entwicklung auf die Vermeidung der Phosphorsäureätzung des Dentins gerichtet haben [45].

Die Behauptung, dass eine Phosphorsäureätzung per se pulpenschädigend sei, ist nicht mehr haltbar [114]. Vielmehr ist das Auftreten postoperativer Hypersensitivitäten auf eine inadäquate Versiegelung der Dentinoberfläche zurückzuführen, da dies auch in flachen Kavitäten beobachtet wird [45]. PERDIGÃO und Mitarbeiter fanden z. B. in einer Studie aus dem Jahr 2003 keine signifikanten Unterschiede in der Inzidenz postoperativer Hypersensitivitäten bei Füllungen, die durch Total-Etch-Adhäsive gebonded wurden, und solchen, bei denen ein Self-Etch-Adhäsiv ohne Phosphorsäureätzung zum Einsatz kam [124].

Nichtsdestotrotz ist eine Vielzahl von Self-Etch-Adhäsivsystemen auf dem Markt verfügbar, deren Applikationsprotokoll keine Phosphorsäureätzung beinhaltet. Vielmehr enthalten diese Systeme einen Primer bzw. bestehen aus einem oder mehreren, mit dessen bzw. deren Hilfe der Schmelz geätzt und somit konditioniert werden soll.

3.6.3.1 Einteilung der Self-Etch-Adhäsive

Man kann die Self-Etch-Adhäsive nach der Stärke der verwendeten Säuren in „stark“, „mild“ und „mittelstark“ einteilen.

Die starken Self-Etch-Adhäsive zeigen ein Ätzmuster am Schmelz, das in etwa dem entspricht, welches durch eine Phosphorsäureätzung generiert wird [118]. Am Dentin werden Kollagenfasern freigelegt, und das umgebende Hydroxylapatit wird praktisch komplett aufgelöst.

Ähnlich wie bei den Etch-and-Rinse-Adhäsiven beruht der hauptsächliche Adhäsionsmechanismus der starken Self-Etch-Adhäsive auf Diffusionsvorgängen [157]. Sie zeigen dennoch vergleichsweise schlechte Verbundfestigkeiten, besonders mit dem Dentin [31, 76]. Überdies könnte verbliebenes Wasser, das kaum komplett zu entfer-

nen sein dürfte und in der Adhäsionsschicht verbleibt, zu diesen schlechten Werten beitragen [157].

Milde Self-Etch-Adhäsive haben einen höheren pH-Wert als starke (ca. 2), demineralisieren das Dentin in einem geringeren Umfang (ca. 1 μm tief) und belassen teilweise Hydroxylapatit an den Kollagenfasern. Trotzdem schaffen sie genügend Mikroporositäten, um eine mikromechanische Verankerung gewährleisten zu können. Die resultierende Hybridschicht ist dünner [157]; es wird aber als erwiesen angesehen, dass die Langzeitstabilität des adhäsiven Verbunds zwischen dem Dentin und einem Komposit weniger von der Dicke der Hybridschicht als vielmehr von der Qualität der Dentinhybridisierung abhängt [120].

Die größte Schwäche der milden Self-Etch-Adhäsive ist ihre Bondingleistung am Schmelz. Hier könnte evtl. die Entwicklung von Monomeren mit einem höheren chemischen Bindungspotential zu Hydroxylapatit, als es die derzeitigen Monomere aufweisen, Verbesserungen ermöglichen [157].

Derzeit auf dem Markt befindliche Self-Etch-Adhäsive wie AdheSE (Fa. Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), OptiBond Solo Plus Self-etch (Fa. KerrHawe, Bioggio, Schweiz) oder i-Bond (Fa. Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland) sind von der Ätzleistung her weder den starken noch den milden Self-Etch-Adhäsiven zuzuordnen und bilden somit die Gruppe der „mittelstarken“ Self-Etch-Adhäsive [157].

3.6.3.2 Adhäsionsmechanismus und Adhäsionsprobleme

Mit den Self-Etch-Adhäsiven wird im Prinzip die selbe Adhäsionsstrategie verfolgt wie mit den Total-Etch-Adhäsiven. Der Unterschied ist der, dass der Ätzvorgang in den Priming-Vorgang integriert wird.

Da das Ätzen und Primen des Dentins bei der Verwendung von Self-Etch-Adhäsiven simultan geschieht, gibt es keine Diskrepanz zwischen der Ätztiefe und der Monomerpenetration [14, 121, 157]. Es verbleiben dadurch weniger exponierte Kollagenfasern [139]. Nichtsdestotrotz wird Nanoleakage auch bei der Verwendung von Self-Etch-Adhäsiven beobachtet [120].

Das Ätzen von Zahnhartsubstanzen mittels einer Substanz, die einen höheren pH-Wert als Phosphorsäure hat, ist umstritten [121] und könnte zu einem ungenügenden Ätzmuster führen, besonders an unpräpariertem Schmelz [83] und sklerosiertem Dentin [145]. Aufgrund des unvorhersagbaren Verhaltens der Self-Etch-Adhäsive an den Schmelzrändern ist dort nach wie vor eine Ätzung mit 30–40%iger Phosphorsäure zu empfehlen [121]. Abgesehen davon ist über die Langzeiteffekte des Einbindens von gelöstem Hydroxylapatit und Rückständen der Schmierschicht in die Adhäsivschicht wenig bekannt [157].

Zahlreiche Studien zeigen, dass Adhäsivsysteme mit einem konventionellen Phosphorsäureätzschritt bessere Verbundfestigkeiten generieren als Self-Etch-Adhäsive [53, 58, etc.]. Somit liegt die Vermutung nahe, dass alle heute verfügbaren Self-Etch-Adhäsive den klassischen Etch-and-Rinse-Systemen unterlegen sind [45].

3.7 Vereinfachung der Dentinbondingsysteme

3.7.1 Verringerung der Komponentenzahl

Ein Hauptziel der Hersteller von Dentinadhäsivsystemen war und ist es, die Handhabung und Techniksensitivität ihrer Systeme zu verbessern [53]. Es wird versucht, dies über die Reduktion der Anzahl der Komponenten und Applikationsschritte zu erreichen. So ist bereits die Entwicklung von Self-Etch-Adhäsiven ein Schritt in diese Richtung, da hier die Phosphorsäureätzung entfällt.

Die Vereinfachung der Adhäsivsysteme ist neben der Adhäsionsstrategie ein Kriterium für die aktuelle Einteilung der Dentinbondingsysteme. Ein Überblick über diese Einteilung wird in Kapitel 3.8 auf Seite 40 gegeben.

Innerhalb der Gruppe der Etch-and-Rinse-Adhäsive wurden nach den klassischen Vier-Schritt-Systemen wie Syntac (1.: ätzen, 2.: Primer 1, 3.: Primer 2, 4.: Bond) vereinfachte Systeme vorgestellt, welche eine geringere Zahl von Applikationsschritten vorsehen. Bei der Verwendung von Adper Scotchbond Multi-Purpose (Fa. 3M ESPE, Seefeld, Deutschland) wird z. B. nach dem Ätzen nur ein Primer benutzt

und daraufhin ein Bonding Agent aufgetragen. Eine weitere Vereinfachung stellt die Kombination des Priming- und Bonding-Vorgangs mit nur einer Lösung dar. Diese Vorgehensweise verfolgt z. B. Gluma Comfort Bond (Fa. Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland).

Auch innerhalb der Gruppe der Self-Etch-Adhäsive wurde die Entwicklung von Systemen mit geringerer Komponentenzahl angestrebt. Nach Adhäsiven, bei denen die Applikation zweier Lösungen notwendig ist (wie z. B. bei AdheSE), wurden Systeme vorgestellt, mittels derer durch die Anwendung nur einer Lösung ein Verbund mit dem Dentin und dem Schmelz hergestellt werden soll. Bei der Verwendung von Produkten wie One Up Bond F Plus (Fa. Tokuyama, Tokio, Japan) werden zwei Flüssigkeiten gemischt; mit dem daraus resultierenden Produkt wird die Kavität konditioniert. Systeme wie Brush & Bond (Fa. Parkell, Edgewood, NY, USA) versprechen eine Haftvermittlung mit nur einer gebrauchsfertigen Flüssigkeit.

Die einfachere und schnellere Handhabung machte die Anwendung vereinfachter Dentinbondingsysteme in der alltäglichen Praxis international sehr beliebt [53, 157].

3.7.2 Qualität der vereinfachten Systeme

3.7.2.1 Vereinfachte Systeme im Vergleich zu klassischen Mehrflaschenadhäsiven

Vereinfachte Adhäsivsysteme enthalten im Vergleich zu klassischen Mehr-Schritt-Adhäsiven einen höheren Prozentsatz an hydrophilen Monomeren [146]. Die wichtigste Eigenschaft eines Dentinadhäsivsystems scheint das Vorhandensein eines hydrophoben Bonding Agents zu sein [53], weswegen man generell den Einsatz konventioneller Mehrflaschenadhäsive empfehlen kann [15].

Zahlreiche Studien zeigen, dass die konventionellen Multi-Step-Systeme allen vereinfachten Adhäsivsystemen überlegen sind, wobei die jeweilige Bondingstrategie keine Rolle spielt [45, 47, 51, etc.]. Vereinfachte Adhäsive können derzeit nicht für einen uneingeschränkten Gebrauch empfohlen werden [53].

3.7.2.2 Zwei-Schritt-Adhäsivsysteme

Zwei-Schritt-Total-Etch-Adhäsive zeigen eine gute Schmelzhaftung, und ihre Dentinhaftung ist derjenigen der älteren Adhäsivklassen ebenbürtig [45]. Jedoch enthalten die Zwei-Schritt-Total-Etch-Adhäsive meist zu wenig Wasser, um ein Aufquellen der kollabierten Kollagenfasern sicherstellen zu können, weswegen ein Re-Wetting-Schritt erforderlich ist [122]. Diese Tatsache macht die Systeme dieser Adhäsivklasse per se zu drei-Schritt-Adhäsiven [45].

Zwei-Schritt-Self-Etch-Adhäsive bestehen aus zwei verschiedenen Lösungen für den Priming- und den Bondingschritt. Die Primer sind eher hydrophil, die Bonding Agents vergleichsweise hydrophob. Diese Adhäsivklasse zeigt nach den klassischen Systemen die besten Resultate aller vereinfachten Systeme [15, 53].

3.7.2.3 Ein-Schritt-Adhäsivsysteme

Alle Einflaschenadhäsive verhalten sich nach der Polymerisation wie semipermeable Membranen und erlauben das Eindringen von Wasser in die Adhäsivschicht [147]. Dies äußert sich nach einer Wasserlagerung in vergleichsweise hoher Nanoleakage [148]. Bedingt dadurch zeigen Ein-Schritt-Systeme vergleichsweise wenig hydrolyse-stabile Ergebnisse [14, 157].

Im Gesamtvergleich aller vereinfachten Bondingsysteme schneiden die Ein-Schritt-Adhäsive am schlechtesten ab [14, 120]. Eine Mehrfachapplikation dieser Systeme wird empfohlen [50, etc.]; insofern sind bei der Verwendung der Ein-Schritt-Adhäsivsysteme an sich auch mehrere Applikationsschritte erforderlich.

3.8 Aktuelle Einteilung der Dentinbondingsysteme

Die folgende Übersicht über die aktuelle Einteilung der Dentinadhäsivsysteme ist [45] entnommen. Einen Überblick über den folgenden Text gibt Tabelle 1 auf der nächsten Seite.

Applikations- schritte	Bezeichnung	Beispiel
<i>Selektive Schmelzätzung</i>		
Vier Schritte	Vier-Schritt-Selective-Etch-Adhäsive	Syntac
Drei Schritte	Drei-Schritt-Selective-Etch-Adhäsive	A. R. T. Bond
<i>Total Etch</i>		
Vier Schritte	Vier-Schritt-Total-Etch-Adhäsive	Syntac
Drei Schritte	Drei-Schritt-Total-Etch-Adhäsive	A. R. T. Bond
Zwei Schritte	Zwei-Schritt-Total-Etch-Adhäsive	Gluma Comfort Bond
<i>Self Etch</i>		
Zwei Schritte	Zwei-Schritt-Self-Etch-Adhäsive	AdheSE
Ein Schritt (mit Mischen)	Ein-Schritt-Self-Etch-Adhäsive (mit Mischen)	One Up Bond F Plus
Ein Schritt (ohne Mischen)	Ein-Schritt-Self-Etch- One-Bottle-Adhäsive	Brush & Bond

Tabelle 1: Übersicht über die aktuelle Einteilung der Dentinadhäsivsysteme.

Man kann die Adhäsive grundsätzlich nach ihrer Ätzstrategie einteilen. Namentlich sind dies Selective-Etch-, Total-Etch- und Self-Etch-Adhäsive. Die Untergruppen dieser Klassen werden durch die Anzahl der Applikationsschritte definiert.

3.8.1 Selective-Etch-Adhäsive

Selective-Etch-Adhäsive sehen eine selektive Schmelzätzung mit Phosphorsäure und nachfolgendes Absprühen vor. Das Dentin wird dabei nicht geätzt. Sie enthalten im Primer bzw. in den Primern Säuren, welche die Schmierschicht demineralisieren.

- *Vier Applikationsschritte:*

Ein Beispiel für ein Vier-Schritt-Selective-Etch-Adhäsiv ist Syntac in seiner klassischen Anwendung. Zunächst wird dabei eine selektive Schmelzätzung durchgeführt, danach werden zwei Primer auf den Schmelz und das Dentin aufgetragen. Schließlich wird ein Bonding Agent appliziert.

- *Drei Applikationsschritte:*

A. R. T. Bond (Fa. Coltène/Whaledent, Altstätten, Schweiz) ist ein Drei-Schritt-Selective-Etch-Adhäsiv. Auch hier wird der Schmelz selektiv geätzt, und Primer

und Bond werden auf die gesamte Kavität aufgetragen. Das Primer übernimmt jedoch nur eine Flüssigkeit, die vor der Applikation aus zwei Komponenten gemischt werden muss.

3.8.2 Total-Etch-Adhäsive

Total-Etch-Adhäsive sehen die gleichzeitige Ätzung von Schmelz und Dentin vor („Total Etch“-Technik), wobei von peripher (Schmelz) nach zentral (Dentin) geätzt wird, um das Dentin nicht zu überätzen.

- *Vier Applikationsschritte:*

Syntac kann auch als Vier-Schritt-Total-Etch-Adhäsiv verarbeitet werden, indem der Selective-Etch-Schritt des Selective-Etch-Applikationsprotokolls durch einen Total-Etch-Schritt, also ein Ätzen sowohl des Schmelzes als auch des Dentins, ersetzt wird.

- *Drei Applikationsschritte:*

Das gleiche gilt für A. R. T. Bond, wobei es sich dann um ein Drei-Schritt-Total-Etch-System handelt. Ein weiteres Beispiel hierfür ist Adper Scotchbond Multi-Purpose, das die gleiche Anzahl an Applikationsschritten aufweist. Ein Anmischen des Primers ist nicht notwendig.

- *Zwei Applikationsschritte:*

Ein Beispiel für ein Zwei-Schritt-Total-Etch-Adhäsiv ist Gluma Comfort Bond, dessen Applikationsprotokoll nach dem Total-Etch-Schritt nur das Auftragen einer einzigen Lösung vorsieht.

3.8.3 Self-Etch-Adhäsive

Bei Self-Etch-Adhäsivsystemen ist keine Phosphorsäureätzung vorgesehen. Die verwendeten Primer interagieren vielmehr direkt mit der Schmierschicht, welche nicht abgesprüht wird.

- *Zwei Applikationsschritte:*

AdheSE ist ein Beispiel für ein Zwei-Schritt-Self-Etch-Adhäsiv. Bei der Verwendung dieses Systems wird zunächst ein Primer auf den Schmelz und das Dentin aufgetragen, der die Kavität konditionieren soll. Anschließend wird ein Bonding Agent appliziert.

- *Ein Applikationsschritt mit Mischen:*

One-Step-Self-Etch-Adhäsive mit einem Mischvorgang sehen Ätzen, Primen und Bonden des Dentins und des Schmelzes mit der Applikation einer einzigen Lösung vor, die jedoch vorher aus mehreren Komponenten angemischt werden muss. Ein Beispiel hierfür ist One Up Bond F Plus.

- *Ein Applikationsschritt ohne Mischen:*

One-Step-Self-Etch-Adhäsive, die Ein-Flaschen-Präparate sind, versprechen Ätzen, Primen und Bonden des Dentins und des Schmelzes mittels nur einer Flüssigkeit, die gebrauchsfertig geliefert wird. Ein Beispiel hierfür ist Brush & Bond.

4 Problemstellung

Trotz der Fortschritte der letzten Jahrzehnte in der adhäsiven Zahnmedizin bleibt der Verbund von Komposits mit dem Dentin problematisch. Die Polymerisations-schrumpfung von Komposits ist seit deren Einführung in die konservierende Zahnheilkunde stark reduziert worden. Dennoch ist nach wie vor eine adhäsive Verbindung zu den Zahnhartsubstanzen unabdingbar. Die Verbundfestigkeit muss größer sein als die beim Polymerisieren der Komposits auftretenden Kontraktionskräfte, und sie muss den dadurch entstehenden Spannungen innerhalb des Zahnes und der Restauration auch auf lange Sicht standhalten, um den Erfolg der Therapie sicherstellen zu können.

Es wurden diverse Möglichkeiten diskutiert und untersucht, wie die Langlebigkeit von Kompositfüllungen verbessert werden könnte, sei es durch eine modifizierte Anwendung bzw. Applikation der bestehenden Adhäsivsysteme, durch neue Vorgehensweisen beim Konditionieren des Dentins oder durch eine besondere Art und Weise, Füllungen zu legen.

Das Ziel der vorliegenden Studie war die Untersuchung der Auswirkungen der Schallaktivierung, einer problemlos durchführbaren Modifikation der Dentinhybridisierung, auf die Verbundfestigkeit zwischen dem Dentin und Kompositrestaurationmaterialien.

Es kamen klinisch erprobte Dentinadhäsive zum Einsatz, deren Bonding Agent vor dem Verblasen und Polymerisieren mittels eines Airscalers schallaktiviert wurde.

Zunächst wurde der initial vorhandene Randspalt im dentinbegrenzten Bereich gefüllter tiefer Klasse-II-Kavitäten in menschlichen Molaren nach dem Legen der Füllungen vermessen. Um eine Aussage über die Langzeitauswirkungen der angewandten Füllungstechnik treffen zu können, wurden weiterhin eine thermische und eine mechanische Dauerbelastung der Probenzähne durchgeführt, und der aufgetretene Randspalt wurde anschließend nochmals untersucht. Durch die Gegenüberstellung der Ergebnisse waren Aussagen hinsichtlich der Leistungsfähigkeit der verwendeten Adhäsive und des Einflusses der modifizierten Dentinkonditionierung möglich.

5 Material und Methode

5.1 Übersicht über die verwendeten Materialien

Grundlage der vorliegenden Studie waren 64 karies- und füllungsfreie, unversehrte menschliche Molaren. Diese wurden in acht Gruppen zu je acht Zähnen ($n = 8$ pro Gruppe) eingeteilt. Alle Zähne wurden mit einer okkluso-distalen Slot-Präparation versehen, deren approximaler Rand jeweils knapp unterhalb der Schmelz-Zement-Grenze (SZG) zu liegen kam (siehe 5.2 und 5.3 auf der nächsten Seite). Hierzu wurden Diamantschleifer der Firma Meisinger (Düsseldorf, Deutschland) benutzt. Die Kavitäten wurden dann mit den Dentinadhäsivsystemen Syntac bzw. AdheSE (beide Fa. Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) konditioniert (siehe 5.4 auf Seite 47). Bei der Hälfte der Zähne wurde eine Schallaktivierung des jeweiligen Bonds vorgenommen (siehe 5.5 auf Seite 49).

Die Hälfte der Zähne wurde nur mit dem Komposit Grandio (Fa. VOCO, Cuxhaven, Deutschland) nach der Inkrementschichttechnik gefüllt, bei der anderen Hälfte wurde zusätzlich die Lining-Technik mit Grandio Flow des selben Herstellers angewandt (siehe 5.6 auf Seite 50).

Für alle Lichthärtungsschritte wurde die Polymerisationslampe PolyLUX II (Fa. KaVo, Biberach/Riß, Deutschland) verwendet. Eine Übersicht über die Gruppeneinteilung gibt Tabelle 2 auf der nächsten Seite.

Im Versuch wurde der Einfluss der Schallaktivierung auf den Komposit-Dentin-Verbund getestet.

5.2 Vorbereitung der Probenzähne

Für die Studie wurden ca. 120 karies- und füllungsfreie, unversehrte menschliche Molaren gesammelt, die aus therapeutischen Gründen extrahiert worden waren. Direkt nach der Extraktion erfolgte eine Lagerung in einer wässrigen, 0,5%igen Chloramin-T-Lösung. Nach maximal zwei Wochen Verbleib in der Lösung wurden die Zähne

Gruppe	Adhäsivsystem	Schallaktivierung	Lining
1	Syntac	nein	nein
2		ja	
3		nein	ja
4		ja	
5	AdheSE	nein	nein
6		ja	
7		nein	ja
8		ja	

Tabelle 2: Übersicht über die Gruppeneinteilung und die jeweils verwendeten Materialien sowie die Vorgehensweise bei der Kavitätenkonditionierung.

mit Scalern von verbliebenen Gewebsresten befreit und in destilliertem Wasser bei -18°C eingefroren. Zu Beginn der Studie wurden 64 geeignete Molaren ausgewählt.

5.3 Präparation der Kavitäten

Es wurden standardisierte, okkluso-distale Klasse-II-Kavitäten („Slots“) mit einer oro-vestibulären Breite von 4 mm präpariert. Der Boden des approximalen Kastens wurde 2 mm in mesio-distaler Richtung ausgedehnt und so tief präpariert, dass die basale Rundung unterhalb der SZG zu liegen kam.

Die Präparation fand unter Wasserkühlung statt und wurde mit einem roten Winkelstück bei maximaler Drehzahl ($100\,000\text{--}120\,000 \frac{\text{U}}{\text{min}}$) durchgeführt. Es wurden zylindrische Diamantschleifer mit abgerundetem Ende (Fa. Hager & Meisinger, Neuss, Deutschland) zum Präparieren der Kavitäten benutzt, namentlich „blaue Diamanten“ mit einer Körnung von $64\text{--}126 \mu\text{m}$ und „rote Diamanten“ mit einer Körnung von $27\text{--}76 \mu\text{m}$.

Mittels der blauen Diamanten wurden die Kavitäten angelegt, danach wurden sie mit den roten Diamanten bei etwa halbmaximaler Drehzahl geglättet und im Bedarfsfall korrigiert. Die inneren Kanten wurden abgerundet, ohne die Kavitätenränder anzuschrägen (vgl. Abbildung 11 auf der nächsten Seite).

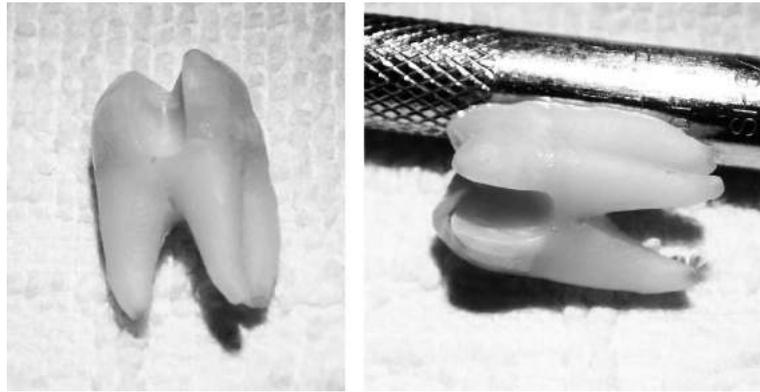


Abbildung 11: Ein mit einer Slot-Präparation versehener Probenzahn.

Das Finieren und die Endkontrolle der Kavitäten fanden unter Zuhilfenahme einer Lupenbrille (Binokularlupe, Fa. Heine Optotechnik, Herrsching, Deutschland; Modell HR 2,5) statt.

5.4 Dentinbonding

5.4.1 Syntac

Syntac in der hier verwendeten Form ist ein Vier-Schritt-Total-Etch-Adhäsiv. Es besteht aus zwei Primern (vom Hersteller „Primer“ und „Adhesive“ genannt) und einem ungefüllten Bond (Heliobond, Fa. Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) sowie einem 37%igen Phosphorsäure-Ätzel (hier verwendet: Omni-Etch, Fa. Omnident, Rodgau, Deutschland), mit dem sowohl der Schmelz als auch das Dentin konditioniert wurden („Total Etch“-Technik).

Zur chemischen Zusammensetzung der Komponenten des Syntac-Systems siehe Tabelle 3 auf der nächsten Seite.

Vor der Anwendung des eigentlichen Adhäsivs wurden die Kavitäten nach der Total-Etch-Technik mit einem Phosphorsäuregel geätzt. Zunächst wurde der Schmelz selektiv geätzt, anschließend wurden die Kavitäten komplett mit dem Ätzel gefüllt, damit das Dentin möglichst überall gleich lang mit der Phosphorsäure in Berührung kam. Nach 15 Sekunden Einwirkzeit auf das Dentin wurden die Kavitäten für

Komponente	Anteil	Inhaltsstoffe
Etchant	100 %	37%iges Phosphorsäure-Ätzel
Primer	41 %	Aceton
	30 %	Wasser
	25 %	TEGDMA
	4 %	Maleinsäure
Adhesive	55 %	Wasser
	35 %	PEGDMA
	10 %	50%iges Glutaraldehyd
	< 0,01 %	Maleinsäure
Bond	60 %	Bis-GMA
	40 %	TEGDMA

Tabelle 3: Bestandteile und Inhaltsstoffe des Adhäsivsystems Syntac, incl. Ätzel und Bond. Angaben in Gewichts-%.

30 Sekunden abgesprüht und sanft getrocknet, bis das kreidig-weiße Ätzmuster erkennbar war. Somit war der Schmelz der Phosphorsäure insgesamt 20–25 Sekunden ausgesetzt, das Dentin nicht länger als 15 Sekunden.

Das Adhäsiv wurde dann weiter nach Herstellerangaben verarbeitet. Der Primer 1 („Primer“) wurde appliziert und nach 15 Sekunden Einwirkzeit sanft verblasen. Anschließend wurde der Primer 2 („Adhesive“) nach Applikation und 10 Sekunden Einwirkzeit verblasen, die Kavität wurde getrocknet. Schließlich wurde ausreichend Bond aufgetragen, dünn verblasen und 40 Sekunden lang lichtpolymerisiert.

Zur Applikation wurde für jeden Schritt eine neue Microbrush verwendet.

5.4.2 AdheSE

AdheSE ist ein Zwei-Schritt-Self-Etch-Adhäsiv, das aus einem selbstätzenden Primer und einem siliziumdioxidgefüllten Bond besteht. Nähere Angaben zu den Inhaltsstoffen sind Tabelle 4 auf der nächsten Seite zu entnehmen. Der vom selben Hersteller erhältliche „DC Activator“, der eine Lichtpolymerisation überflüssig machen soll, wurde nicht verwendet, da eine Lichthärtung problemlos möglich war.

Komponente	Inhaltsstoffe
Primer	Dimethacrylat Phosphonsäureacrylat Initiatoren und Stabilisatoren (in wässriger Lösung)
Bond	HEMA Dimethacrylate Siliziumdioxid Initiatoren und Stabilisatoren

Tabelle 4: Bestandteile und Inhaltsstoffe des Adhäsivsystems AdheSE.

Die Kavitäten wurden laut Herstellerangaben konditioniert. Der Primer wurde, angefangen am Schmelz, gleichmäßig appliziert und nach vollständiger Benetzung der Kavität 15 Sekunden lang einmassiert. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Ätzzeit nicht weniger als 30 Sekunden betrug. Danach wurde überschüssiger Primer mit einem starken Luftstrom so lange verblasen, bis kein beweglicher Flüssigkeitsfilm mehr sichtbar war. Schließlich wurde das Bond vom Dentin ausgehend aufgetragen und sanft verblasen. Dabei wurden alle Anteile der Kavitäten gleichmäßig mit Bond benetzt, wobei darauf geachtet wurde, eine Pfützenbildung zu vermeiden. Das applizierte Bond wurde schließlich für 40 Sekunden lichtgehärtet.

5.5 Schallaktivierung

Die Kavitäten der Gruppen 2, 4, 6 und 8 wurden vor dem Legen der Füllungen schallaktiviert (siehe auch Tabelle 2 auf Seite 46). Um die flexible parodontale Befestigung des Zahnes *in vitro* zu simulieren, wurden die Zähne vor dem Bonden eingebettet. Hierzu wurden sie zunächst in einen Sockel aus Modellhartgips gedrückt und kurz vor dem Aushärten des Gipses entnommen, um eine Negativform der Wurzel im Sockel zu erhalten. Vor dem Bonden wurden die Zähne dann mittels des niedrigviskosen additionsvernetzenden (A-)Silikons Panasil Contact Plus (Fa. Kettenbach Dental, Eschenberg, Deutschland) darin eingebettet. Das Silikon wurde daraufhin im Bereich des Kavitätenbodens entfernt, um alle Bereiche der Kavität gut erreichen zu können (vgl. Abbildung 12 auf der nächsten Seite).

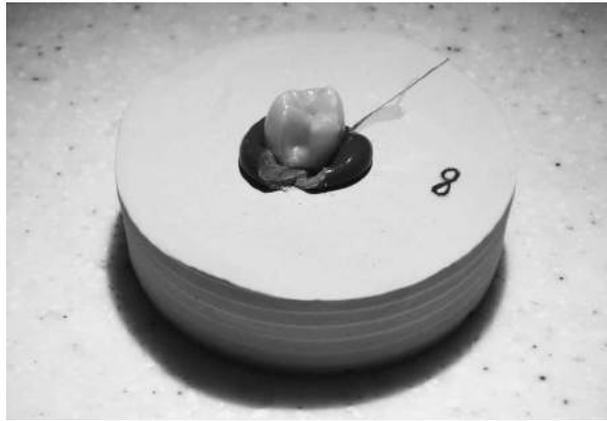


Abbildung 12: Ein Probenzahn, der zur Vorbereitung der Schallaktivierung eingebettet wurde.

Das Bonding der Kavitäten wurde analog zu den anderen Gruppen durchgeführt. Vor dem Lichthärten des Bonding Agents wurde dieser allerdings schallaktiviert. Hierzu kam der Airscaler SONICflex 2003 (Fa. KaVo, Biberach/Riß, Deutschland) zum Einsatz, der im Schallbereich bei 6–6,5 kHz und einer Amplitude von 120–240 µm kreisförmig oszilliert. Es wurde der Aufsatz 027/60 benutzt.

Das Dentin der Kavität wurde auf Stufe 3 des Schallaufsatzes bei mittlerer Stellung des Fußanlassers für 10 Sekunden abgefahren. Der Schmelzanteil wurde ausgespart, um das Säureätzmuster nicht zu zerstören. Danach wurde das Bond, analog zu den jeweiligen anderen Gruppen, dünn verblasen und 40 Sekunden lang lichtpolymerisiert.

5.6 Einbringen plastischer Füllungen

5.6.1 Legen der Füllungen

Alle Kavitäten wurden mit dem Komposit Grandio (Fa. VOCO, Cuxhaven, Deutschland; Farbe A1) gefüllt. Grandio ist ein nanogefülltes Hybridkomposit. Die Füllungen wurden inkrementell schräg in mindestens vier Portionen mittels Tantalininstrumenten eingebracht. Jedes Inkrement wurde für 40 Sekunden lichtpolymerisiert.

Bei den Gruppen 3, 4, 7 und 8 kam die Lining-Technik zum Einsatz. Hierbei wurde die komplette Kavität nach dem Bonden und vor dem Füllen mit einer dünnen Schicht des fließfähigen Komposits Grandio Flow (Fa. VOCO, Cuxhaven, Deutschland; Farbe A2) benetzt und 40 Sekunden lang lichtpolymerisiert. Die Gruppen 1, 2, 5 und 6 wurden ohne Lining direkt gefüllt (siehe auch Tabelle 2 auf Seite 46).

5.6.2 Ausarbeitung

Die Ausarbeitung erfolgte mittels rotierender SofLex-Scheiben (Fa. 3M, St. Paul, MN, USA) unter Wasserkühlung. Es wurden elastische Scheiben in zwei Körnungen verwendet (1982M, mittel, Körnung 10–40 μm und 1982SF, sehr fein, Körnung 1–7 μm).

Zunächst wurden mittels der gröberen Scheiben verbliebene Überschüsse entfernt und die Übergänge vom Komposit zum Dentin bzw. zum Schmelz geglättet. Der zu untersuchende approximal-basale Rand der Kavität unterhalb der SZG wurde anschließend zusätzlich mit feinen Scheiben poliert, bis das umliegende Dentin einen homogenen Hochglanz aufwies und der Rand der Füllung sich eindeutig und ohne Überschüsse glatt und scharf darstellte. Materialbedingt konnte ein vergleichbarer Hochglanz in der Füllung nicht erreicht werden.

Das Ergebnis der Politur wurde mit einem OPMI-pico-OP-Mikroskop der Firma Carl Zeiss Meditec (Jena, Deutschland) überprüft und gegebenenfalls korrigiert.

Festzuhalten ist, dass die hier angewandte Politurtechnik nicht der im klinischen Fall möglichen und notwendigen entspricht. Der klinisch schlecht ausarbeitbare Approximalraum war frei zugänglich und konnte problemlos bearbeitet werden. Die Bestrebung war es, mittels der Politur sicherzustellen, dass eine Bewertung des Randschlusses des dentinbegrenzten Teils der Kavität im Rasterelektronenmikroskop (REM) eindeutig und zweifelsfrei möglich war.

5.7 Vorbereitungen zur Beurteilung des Komposit-Dentin-Verbunds

5.7.1 Vorgehensweise bei der Beurteilung

Es sollte getestet werden, ob die bei der Hälfte der Gruppen angewandte Schallaktivierung der Kavitäten einen signifikanten Einfluss auf den Komposit-Dentin-Verbund und somit auf die Randdichtigkeit der gelegten Füllungen hatte.

Hierzu wurden nach einer 21tägigen Lagerung der behandelten Zähne in destilliertem Wasser bei 37 °C Replikas derselben hergestellt (siehe 5.7.2). Nach einer thermischen und mechanischen Dauerbelastung (TMB) in einem Thermocyclinggerät und im Erlanger Kausimulator (siehe 5.8 auf der nächsten Seite) erfolgte wiederum eine Replikaherstellung aller Zähne.

Die Kontinuität und Randdichtigkeit der gelegten Füllungen wurde schließlich im REM ausgewertet (siehe 5.9 auf Seite 56).

5.7.2 Replikaherstellung

Nach der fertiggestellten Hochglanzpolitur der Füllungen wurden die zu untersuchenden Approximalflächen gründlich abgesprüht und getrocknet. Zur Herstellung von Abformungen wurde das feinzeichnende, knetbare A-Silikon Panasil Binetics Putty und dessen dünnfließende Variante Panasil Contact Plus (beide Fa. Kettenbach Dental, Eschenberg, Deutschland) in einer Doppelmischtechnik verwendet. Zur Aufnahme der Abformungen kamen Getränkeflaschendeckel aus Kunststoff zum Einsatz.

Das knetbare Silikon wurde maschinell mittels eines Pentamix-2-Gerätes (Fa. 3M ESPE, Seefeld, Deutschland) angemischt. Das dünnfließende Silikon lag in Kartuschenform vor und wurde mit einer Pistole mit Mischkanüle appliziert. Bei beiden Komponenten wurde der erste, eventuell noch nicht optimal gemischte Anteil des

Silikons verworfen. Somit konnte eine konstante Qualität des Abformmaterials sichergestellt werden.

Es wurden je drei Deckel mit dem knetbaren Silikon befüllt, auf das dann eine genügende Menge des dünnfließenden Silikons aufgetragen wurde. Danach wurden die abzuformenden Zähne mit der gefüllten Seite nach unten parallel zur Unterlage eingedrückt.

Als Material zur Herstellung der Replikas wurde das Polyurethanharz Alpha-Die Top (Fa. Schütz Dental, Rosbach, Deutschland) benutzt. Das Material wurde nach Herstellerangaben im Verhältnis 1 : 5 von Härter und Basismasse 30 Sekunden lang angerührt. Je acht Abformungen wurden danach auf einer Rüttelplatte mit einem dünnen Strahl blasenfrei ausgegossen und für 15 Minuten in einem Drucktopf bei 2,5 bar ausgehärtet. Danach wurden die Modelle noch eine Stunde lang bei Raumtemperatur gelagert und schließlich aus den Abformungen entfernt.

Bei der Herstellung der Replikas nach der Kausimulation und der TMB wurde analog verfahren.

5.8 Thermo-mechanische Dauerbelastung der Probenzähne

5.8.1 Mechanische Dauerbelastung

Zur In-vitro-Simulation einer langanhaltenden Mastikation wurde der Erlanger Kausimulator benutzt (siehe Abbildung 13 auf der nächsten Seite links). Zur Vorbereitung der Zähne wurde deren apikaler Anteil 2–3 mm unterhalb der Füllungsgrenze mittels einer Trennscheibe entfernt. Danach wurden sie, immer paarweise, in die vorgesehenen Metallformen des Kausimulators eingebettet. Hierzu kamen verschiedene Komposits aus abgelaufenen Chargen zum Einsatz, wobei darauf geachtet wurde, dass der Füllungsrand aller Zähne immer freilag.

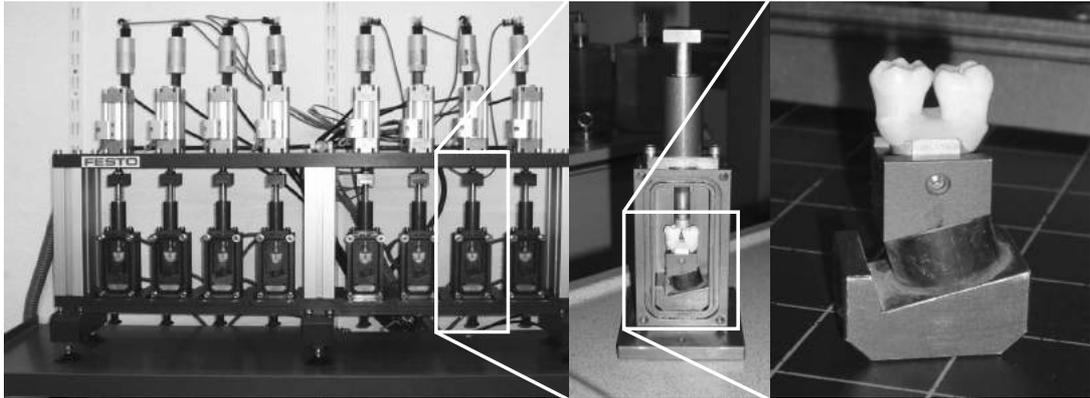


Abbildung 13: Links: der Erlanger Kausimulator mit acht gefüllten Testkammern; Mitte: eine Testkammer einzeln; rechts: der darin enthaltene Probenhalter mit zwei eingebetteten Probenzähnen.

Als Antagonisten wurden Steatit-Kugeln benutzt, die mittels des Epoxidharzklebers UHU plus endfest 300 (Fa. UHU, Bühl/Baden, Deutschland) in die dafür vorgesehenen Halterungen eingeklebt wurden. Steatit ist ein keramisches, semi-poröses, kristallines Material aus verschiedenen Komponenten (hauptsächlich Speckstein, Magnesiumsilikat und Zusätzen von Ton und Feldspat bzw. Bariumkarbonat in dicht gesinterter Form).

Durch die paarweise Anordnung der Zähne, in der immer zwei Füllungen approximalen Kontakt hatten, war eine der In-vivo-Situation entsprechende Interkuspitation des Antagonisten des Kausimulators mit den Probenzähnen gegeben. Der Antagonist traf dabei jeweils auf die durch die Füllungen aufgebauten Randleisten (vgl. Abbildung 13 Mitte und rechts).

Die Kausimulation wurde jeweils bei einer zyklischen Wechsellast von maximal 50 N mit einer Frequenz von 0,5 Hz für 100 000 Zyklen durchgeführt (vgl. Abbildung 14 auf der nächsten Seite). Vor dem Beginn der Kausimulationen wurde jede Kammer einzeln auf 50 N geeicht.

5.8.2 Thermische Dauerbelastung

Im Anschluss an die Kausimulation wurden die Zähne einer zyklischen thermischen Wechselbelastung in einem Thermocyclinggerät (Fa. Willytec, München, Deutsch-

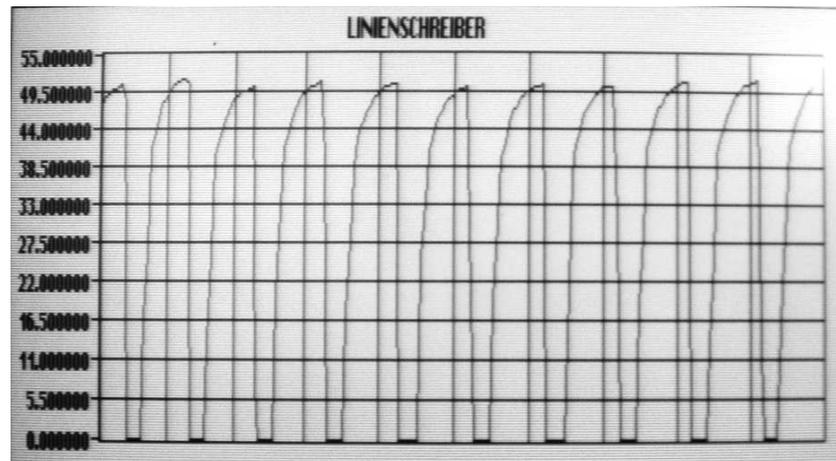


Abbildung 14: Typischer Kraftverlauf bei der Kausimulation, gemessen in einer der acht Kammern. Die Belastungsfrequenz betrug 0,5 Hz, die y-Achse zeigt die aufgebrauchte Kraft in Newton.



Abbildung 15: Das verwendete Thermocyclinggerät mit zwei Probengruppen.

land) ausgesetzt (siehe Abbildung 15). Während 2500 Zyklen wurden die Zähne jeweils 15 Sekunden lang abwechselnd in kaltes und warmes Wasser mit einer Temperatur von 5 °C bzw. 55 °C eingetaucht. Dazwischen ließ das Gerät die Proben jeweils 15 Sekunden lang abtropfen.

Nach dem Abschluss der TMB erfolgte eine erneute Replikaherstellung (siehe 5.7.2 auf Seite 52).



Abbildung 16: Ein für die Randspaltvermessung vorbereitetes Proben-Replika.

5.9 Beurteilung des Komposit-Dentin-Verbunds

Zur Beurteilung der Qualität des Komposit-Dentin-Verbunds wurde die Randdichtigkeit der Füllungen im apikalen, unter der SZG liegenden Bereich herangezogen, also in dem Teil der Füllung, der nur dentinbegrenzt war. Die erstellten Replikas wurden mittels eines REM untersucht und anhand dessen Bildgebung beurteilt.

5.9.1 Vorbereitung der Replikas

Zunächst wurden alle Replikas so getrimmt, dass der apikale Füllungsbereich möglichst parallel zur Unterseite der Modelle verlief. Die so vorbereiteten Replikas wurden dann mit der Graphitpaste Leit-C-Plast (Fa. Neubauer Chemikalien, Münster, Deutschland) auf je einem zylindrischen Aluminium-Objektträger fixiert, wobei darauf geachtet wurde, dass die zu untersuchende Approximalfläche parallel zur Unterlage zu liegen kam. Somit war es möglich, ein Gesamtbild des zu vermessenden Bereichs der Füllung in der Aufsicht zu erstellen (vgl. auch Abbildung 16 und Abbildung 17 auf Seite 58).

Die so fixierten Replikas wurden anschließend mit reinem Isopropanol und Wattestäbchen gereinigt und danach mit Druckluft von etwaigen Fusseln und verbliebenem Staub etc. befreit.

Um die Bildgebung im REM zu ermöglichen, wurden alle Replikas mittels des Beschichtungsgerätes Balzers SCD 050 Sputter Coater (Fa. BAL-TEC AG, Balzers, Liechtenstein) im Hochvakuum bei einer angelegten Spannung von 30 mA für 120 Sekunden mit reinem Gold besputtert.

Beim Sputtern bzw. Besputtern (von engl. *to sputter*: zerstäuben; auch Kathodenzerstäubung genannt) werden Atome aus einem Festkörper durch Beschuss mit energiereichen Ionen herausgelöst, gehen in die Gasphase über und schlagen sich auf dem zu besputternden Objekt nieder. Dies sorgt für eine elektrische Leitfähigkeit der Probenoberfläche, die für die Bildgebung im REM unerlässlich ist.

5.9.2 Beurteilung der Randqualität der gelegten Füllungen

Die Bildgebung zur Beurteilung der Randqualität der gelegten Füllungen erfolgte mittels des Rasterelektronenmikroskops ISI-SR-50 (Fa. International Scientific Instruments, Milpitas, CA, USA).

Anders als bei Bildern eines Lichtmikroskops definiert sich die „Vergrößerung“ der Bilder, die ein REM liefert, weniger durch die angewandte Aufnahmetechnik, als vielmehr durch die Größe des Ausgabemediums, auf dem die Bilder betrachtet werden, und durch dessen physikalische Auflösung (begrenzt durch die bei der Aufnahme angewandte Rasterung). Daher erscheint es sinnvoller, eine Aufnahmeauflösung anstatt einer „Vergrößerung“ anzugeben.

Die Bilder wurden mit 796 Pixeln pro mm, also ca. 20 200 dpi (Dots per Inch, Punkte pro Zoll), aufgenommen. Dies entspricht bei einem Seitenverhältnis von 4:3,2 12,8 Millionen Pixeln.

Beurteilt wurde der apikale Füllungsabschnitt unterhalb der SZG. Es wurde vermessen, wieviel Prozent dieses rein dentinbegrenzten Teils der Füllung einen perfekten Rand aufwies. Abbildung 17 auf der nächsten Seite zeigt ein Beispiel-REM-Bild mit zwei vergrößerten Ausschnitten.

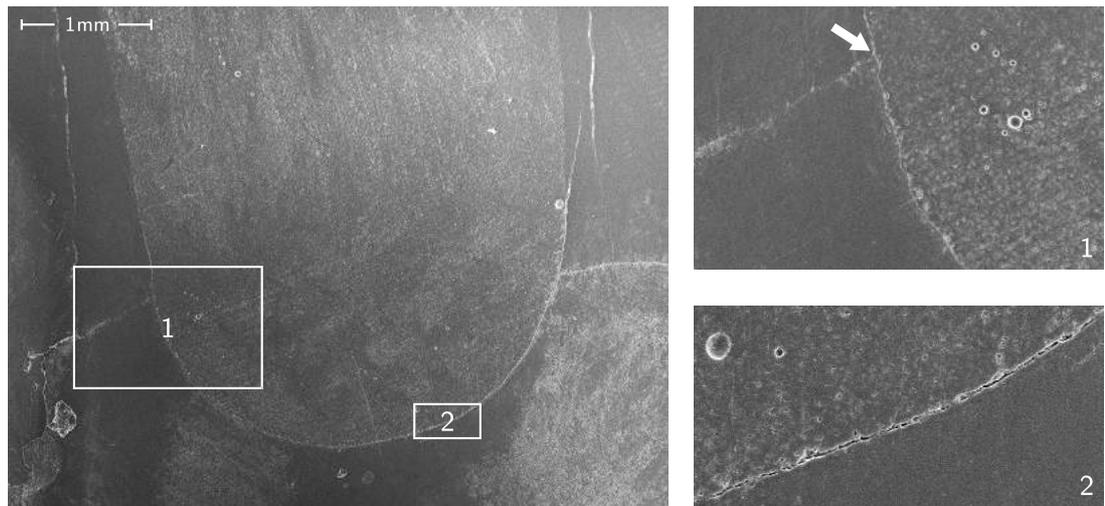


Abbildung 17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Probenzahnreplikas. Ausschnitt 1 zeigt die Schmelz-Zement-Grenze (Pfeil) und einen kontinuierlichen Füllungsrand, auf Ausschnitt 2 ist eine Randspaltbildung festzustellen.

5.10 Statistische Auswertung

Die gesammelten Ergebnisse wurden mittels des Programmpaketes R (Version 2.7.1) statistisch ausgewertet und visualisiert. Das Signifikanzniveau wurde hierbei auf einen Wert von $\alpha = 0,05$ festgelegt. Das Ziel der statistischen Auswertung war es, zu überprüfen, ob die Füllungen der einzelnen oder diejenigen zusammengefasster Gruppen signifikant unterschiedliche Randqualitäten im rein dentinbegrenzten Abschnitt zeigten oder nicht. Der Anteil des perfekten Füllungsrandes wurde als Maß für die Verbundfestigkeit zwischen dem Dentin und dem Komposit herangezogen. Die formulierten Nullhypothesen H_0 sind jeweils mit einem Buchstaben als Index links unten versehen, der den jeweiligen Testabschnitt definiert (z. B. xH_0), der rechte obere Index definiert je ein Gruppentupel (z. B. $xH_0^{x,y}$).

Vor der eigentlichen Auswertung wurde die Verteilung der Messwerte überprüft (v_1H_0 : die Messwerte liegen normalverteilt vor), um die weiteren Tests korrekt auswählen zu können. Danach wurde der Einfluss der TMB auf die Randqualität der gelegten Füllungen überprüft (v_2H_0 : die TMB hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Randqualität). Zur eigentlichen Auswertung wurden die Hypothesenmengen $\{A, B, \dots, E\}H_0$ für die jeweiligen Testabschnitte formuliert.

Zunächst wurde nach signifikanten Unterschieden zwischen den anfangs definierten Testgruppen (vgl. Tabelle 2 auf Seite 46) gesucht (${}_A H_0$: es gibt keine signifikanten Unterschiede zwischen den Gruppen). Hierzu wurden alle Gruppen gegen alle Gruppen getestet mit je einer ${}_A H_0^{i,j}$ (wobei $i \in \{1, 2, \dots, n-1\}$ und $j \in \{2, 3, \dots, n\}$, o. B. d. A. $i < j$, $n =$ Anzahl der getesteten Gruppen), und zwar jeweils vor und nach der TMB.

Analog dazu wurden Gruppen nach einem Parameter („Syntac“, „AdheSE“, „Lining“, „Kein Lining“, „Schall“, „Kein Schall“) bzw. zwei Parametern („Kein Lining, kein Schall“, „Lining, kein Schall“, „Schall, kein Lining“, „Lining und Schall“) zusammengefasst und gegeneinander getestet. Hierzu wurden, analog zu ${}_A H_0$, die Nullhypothesen ${}_B H_0$ (für die nach einem Parameter zusammengefassten Gruppen) und ${}_C H_0$ (für die nach zwei Parametern zusammengefassten Gruppen) aufgestellt.

Schließlich wurde innerhalb der Syntac- und AdheSE-Gruppen nach signifikanten Unterschieden hinsichtlich der Lining-Technik und der Schallaktivierung gesucht. Hierzu wurden die „Lining-“ den „Kein-Lining-“ und die „Schall-“ den „Kein-Schall-Gruppen“ des jeweiligen Adhäsivsystems gegenübergestellt. Hierfür wurden die Nullhypothesen ${}_D H_0^L$ (die Lining-Technik hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Randqualität) und ${}_D H_0^S$ (die Schallaktivierung hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Randqualität) für die Syntac-Gruppen und analog dazu die Nullhypothesen ${}_E H_0^L$ und ${}_E H_0^S$ für die AdheSE-Gruppen aufgestellt.

In Tabelle 5 auf der nächsten Seite sind die Testabschnitte zusammengefasst. Auf die verwendeten statistischen Tests wird im Folgenden genauer eingegangen.

5.11 Statistische Testverfahren

5.11.1 Kolmogorow-Smirnow-Test

Der Kolmogorow-Smirnow-Test (nach Andrei Nikolajewitsch KOLMOGOROW und Wladimir Iwanowitsch SMIRNOW) prüft den Grad der Übereinstimmung zwischen

Testabschnitt	Testbeschreibung
V1	Normalverteilung der Gruppen
V2	Einfluss der Kausimulation
A	Vergleich aller Gruppen mit allen Gruppen (1–8)
B	Vergleich aller nach einem Parameter zusammengefassten Gruppen („Syntac“, „AdheSE“, „Lining“, „Kein Lining“, „Schall“, „Kein Schall“) untereinander
C	Vergleich aller nach zwei Parametern zusammengefassten Gruppen („Kein Lining, kein Schall“, „Lining, kein Schall“, „Schall, kein Lining“, „Lining und Schall“) untereinander
D	Einfluss der Lining-Technik und der Schallaktivierung innerhalb der Syntac-Gruppen
E	Einfluss der Lining-Technik und der Schallaktivierung innerhalb der AdheSE-Gruppen

Tabelle 5: Übersicht über die getesteten Nullhypothesen. Mit Ausnahme der Hypothesenmenge v_2H_0 wurde jeweils vor und nach der Kausimulation getestet.

der Verteilung einer Reihe von Stichprobenwerten und einer bestimmten theoretischen Verteilung und gibt somit Auskunft darüber, ob die Werte der Stichprobe mit einer hohen Wahrscheinlichkeit aus einer Population mit der theoretischen Verteilung stammen.

Der Test kam hier zur Anwendung, um eine Normalverteilung der gemessenen Werte auszuschließen und somit den Einsatz nichtparametrischer Tests zur weiteren Auswertung zu rechtfertigen. Diese sind an keine bestimmte Verteilung der Stichprobenwerte gebunden, setzen also keine Normalverteilung der Werte voraus.

5.11.2 Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Test

Der Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Test (auch Wilcoxon-Rangsummentest; nach Frank WILCOXON) prüft, ob sich zwei abhängige Stichproben in der zentralen Tendenz unterscheiden. Er berücksichtigt dabei nicht nur die Richtung des Unterschieds zweier jeweils paariger Messungen, sondern verwertet auch die Größe des Unterschieds.

Mittels des Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Tests wurde überprüft, ob die TMB einen signifikanten Einfluss auf die Verbundfestigkeit der Füllungen hatte.

5.11.3 Mann-Whitney-U-Test

Der Mann-Whitney-U-Test (auch „Mann-Whitney-Test“ oder kurz „U-Test“; nach Henry MANN und Donald WHITNEY) prüft, ob die Nullhypothese, dass zwei zu vergleichende Stichproben aus formgleich (homomer) verteilten Populationen mit identischem Medianwert stammen, zutrifft. Wird der U-Test signifikant, ist davon auszugehen, dass sich die Mediane der zugrunde liegenden Populationen unterscheiden.

Der U-Test wurde verwendet, um signifikante Unterschiede zwischen den Verbundfestigkeiten der Füllungen der Gruppen untereinander jeweils vor und nach der TMB zu untersuchen.

5.11.4 Korrektur der Alpha-Fehler-Inflation

Ein Fehler 1. Art (α -Fehler) ist das Zurückweisen einer tatsächlich richtigen Nullhypothese.

Werden mehrere Nullhypothesen ($H_0^1, H_0^2, \dots, H_0^k$) überprüft, spricht man von einem multiplen Testproblem. Hierbei tritt die sog. α -Fehler-Inflation bzw. -Kumulierung auf. Die Wahrscheinlichkeit, einen Fehler 1. Art zu begehen, erhöht sich bei k Tests auf eine Wahrscheinlichkeit von

$$\alpha^* = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{k}}$$

Aus diesem Grund muss das globale α -Niveau (für die gesamte Hypothesenfamilie) in diesem Fall von lokalen (nur die jeweilige einzelne Hypothese betreffenden) α -Niveaus unterschieden werden.

Zur Korrektur der α -Fehler-Inflation wurde die sog. Bonferroni-Holm-Prozedur benutzt. Sie ist eine von Sture HOLM vorgestellte Weiterentwicklung der nach Carlo Emilio BONFERRONI benannten Bonferroni-Korrektur.

Zunächst werden dabei alle Einzel-p-Werte berechnet und der Größe nach sortiert. Danach werden die lokalen α -Werte berechnet, wobei gilt (k ist die Zahl der Einzelhypothesen):

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_g}{k}, \quad \alpha_2 = \frac{\alpha_g}{k-1}, \quad \dots, \quad \alpha_i = \frac{\alpha_g}{k-i+1}$$

Die lokalen α -Werte werden dann mit den jeweiligen p-Werten verglichen. Ist der p-Wert kleiner als der zu ihm gehörige lokale α -Wert, so wird die jeweilige Nullhypothese abgelehnt. Sobald ein p-Wert größer als der zu ihm gehörige α -Wert ist, werden alle folgenden Nullhypothesen angenommen, und zwar unter dem globalen α -Niveau.

6 Ergebnisse

6.1 Vorbemerkungen und Voraussetzungen

Die getesteten Gruppen werden im Folgenden der Anschaulichkeit wegen nicht mit der jeweiligen Gruppennummer, sondern mit der Bezeichnung der durchgeführten Legetechnik referenziert. Der Anteil des perfekten Füllungsrandes entspricht je 100 % minus dem Anteil des Randspalts, so dass „signifikant mehr Randspalt“ mit „signifikant weniger perfektem Füllungsrand“ gleichzusetzen ist und umgekehrt.

Die Werte aller Gruppen lagen nicht normalverteilt vor (Kolmogorow-Smirnow-Test, $p \ll 0,05$). Somit war der Einsatz nicht-parametrischer Tests zur weiteren Auswertung gerechtfertigt. Die TMB erhöhte den Randspalt aller Gruppen signifikant (Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Test, $p < 0,05$). Alle Vergleiche zwischen den Testgruppen oder zusammengefassten Gruppen wurden mittels des Mann-Whitney-U-Tests durchgeführt. Da sich kein multiples Testproblem ergab, erübrigte sich die Korrektur des α -Fehlers.

6.2 Eigentliche Auswertung

$\mathbf{A}H_0$: Vor der Kausimulation zeigte im Vergleich aller Gruppen nur die Gruppe „AdheSE mit Schall ohne Lining“ signifikant mehr Randspalt als die Gruppe „Syntaxac ohne Schall mit Lining“ ($p < 0,05$), nicht aber im Vergleich mit den übrigen Gruppen ($p > 0,05$). Alle anderen Gruppen zeigten keine signifikanten Unterschiede ($p > 0,05$). Nach der Kausimulation waren keine signifikanten Unterschiede zwischen den Gruppen festzustellen (vgl. hierzu Abbildung 18 auf der nächsten Seite und Abbildung 19 auf Seite 65).

Randschluss vor und nach der Kausimulation

Übersicht über die Vergleiche aller Testgruppen

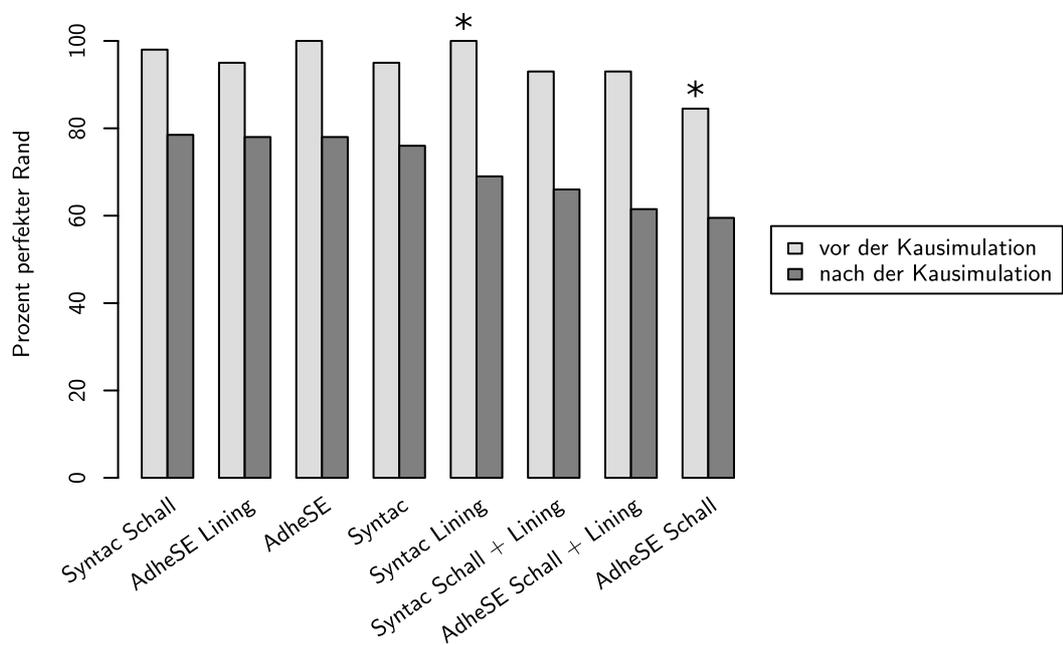


Abbildung 18: Barplot des perfekten Füllungsrandes aller Gruppen vor und nach der Kausimulation, sortiert nach dem Median des perfekten Randes nach der Kausimulation. Die Sterne markieren die signifikant unterschiedlichen Gruppen.

Genauere Informationen über die Verteilung der Messwerte sind Abbildung 19 auf der nächsten Seite zu entnehmen.

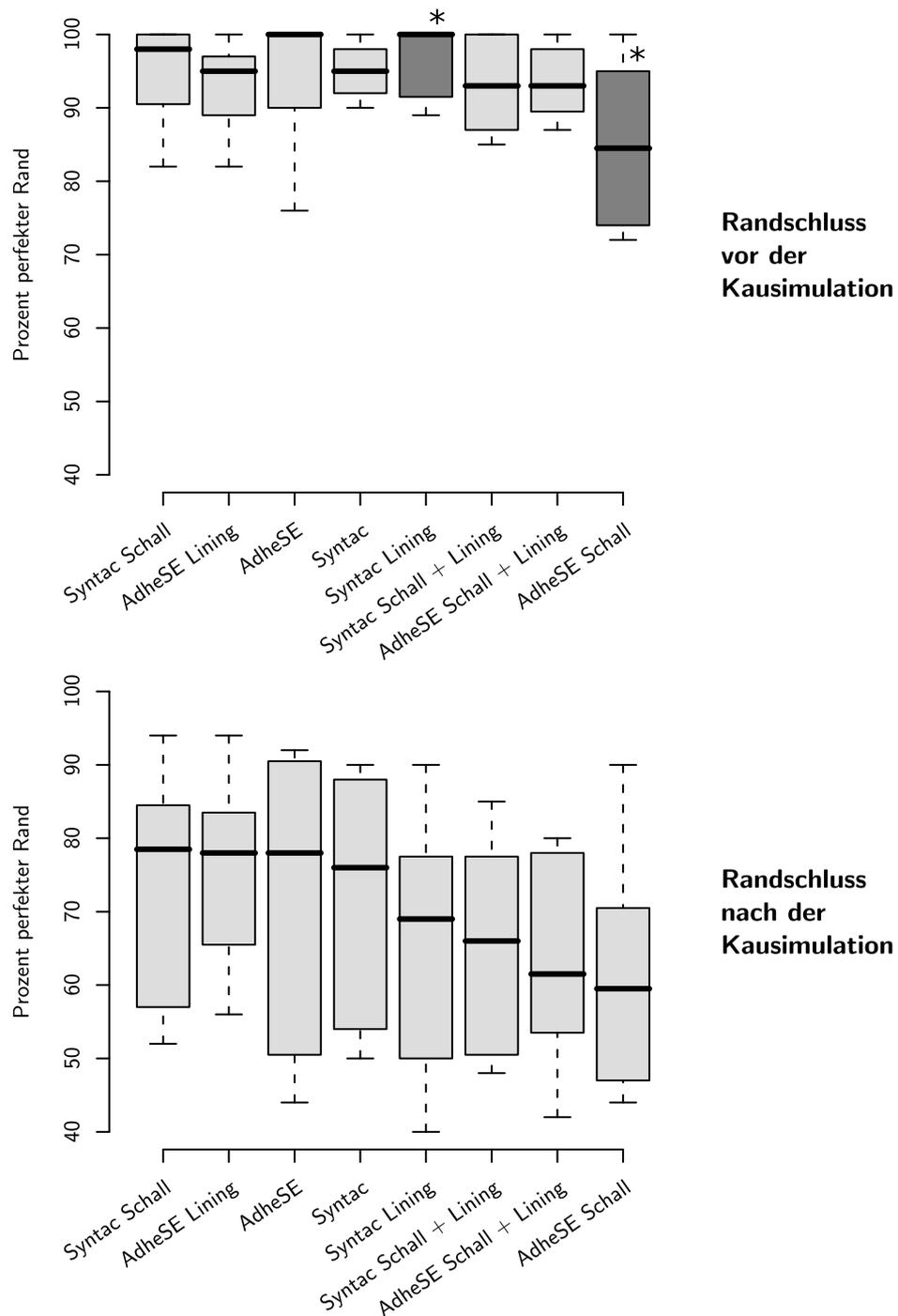


Abbildung 19: Box-Whisker-Plot des perfekten Füllungsrandes aller Gruppen vor und nach der Kausimulation, sortiert nach dem Median des perfekten Randes nach der Kausimulation. Die Sterne markieren die signifikant unterschiedlichen Gruppen.

$\mathbf{B}H_0$ und **$\mathbf{C}H_0$** : Der Vergleich aller „Syntac-“ mit allen „AdheSE-Gruppen“, aller „Lining-“ mit allen „Kein-Lining-Gruppen“ und aller „Schall-“ mit allen „Kein-Schall-Gruppen“ zeigte keine signifikanten Unterschiede, weder vor noch nach der Kausimulation ($p > 0,05$). Auch beim Vergleich der zusammengefassten Gruppen „Kein Schall, kein Lining“, „Schall, kein Lining“, „Lining, kein Schall“ und „Schall und Lining“ waren sowohl vor als auch nach der Kausimulation keine signifikanten Unterschiede festzustellen ($p > 0,05$).

$\mathbf{D}H_0$: Innerhalb der Syntac-Gruppen hatten weder die Schallaktivierung noch die Lining-Technik oder Kombinationen daraus (vgl. die Ergebnisse der Syntac-Gruppen von $\mathbf{A}H_0$) einen signifikanten Einfluss auf die Randqualität, weder vor noch nach der Kausimulation ($p > 0,05$).

$\mathbf{E}H_0$: Innerhalb der AdheSE-Gruppen erhöhte die Schallaktivierung den entstandenen Randspalt nach der Kausimulation signifikant ($p < 0,05$), jedoch nicht davor (vgl. hierzu Abbildung 20 auf der nächsten Seite und Abbildung 21 auf Seite 68). Kombinationen aus Lining und Schall zeigten im Vergleich keine signifikanten Unterschiede (vgl. die Ergebnisse der AdheSE-Gruppen von $\mathbf{A}H_0$).

Eine Übersicht der Ergebnisse aller Testabschnitte zeigt Tabelle 6 auf Seite 69.

Randschluss vor und nach der Kausimulation

Übersicht über die Vergleiche innerhalb der Adhäsivsysteme

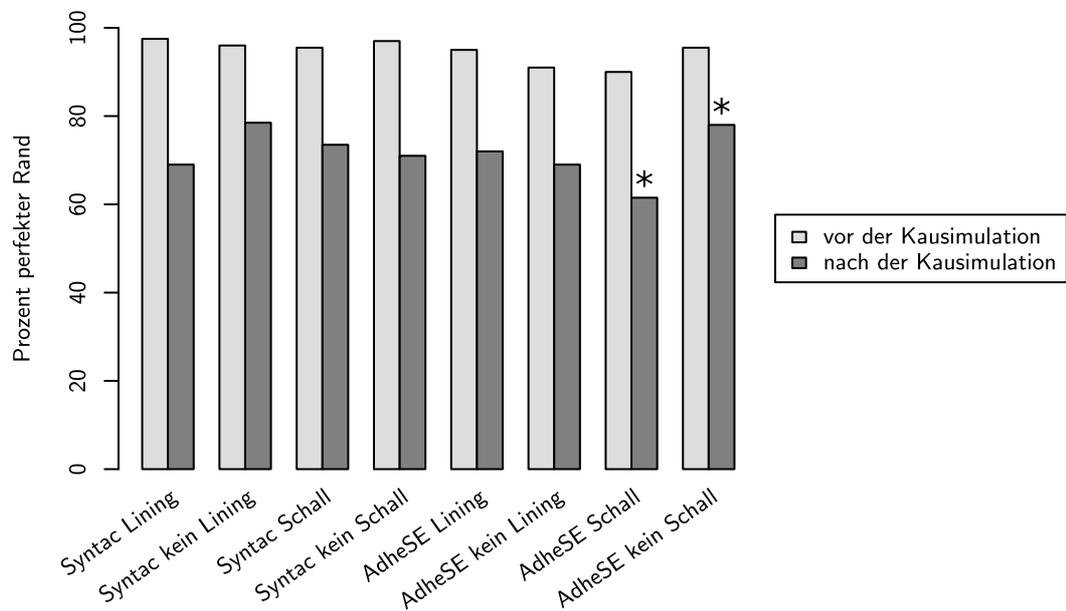


Abbildung 20: Barplot des perfekten Füllungsrandes innerhalb der Adhäsivsystemgruppen vor und nach der Kausimulation. Die Sterne markieren die signifikant unterschiedlichen Gruppen.

Genauere Informationen über die Verteilung der Messwerte sind Abbildung 21 auf der nächsten Seite zu entnehmen.

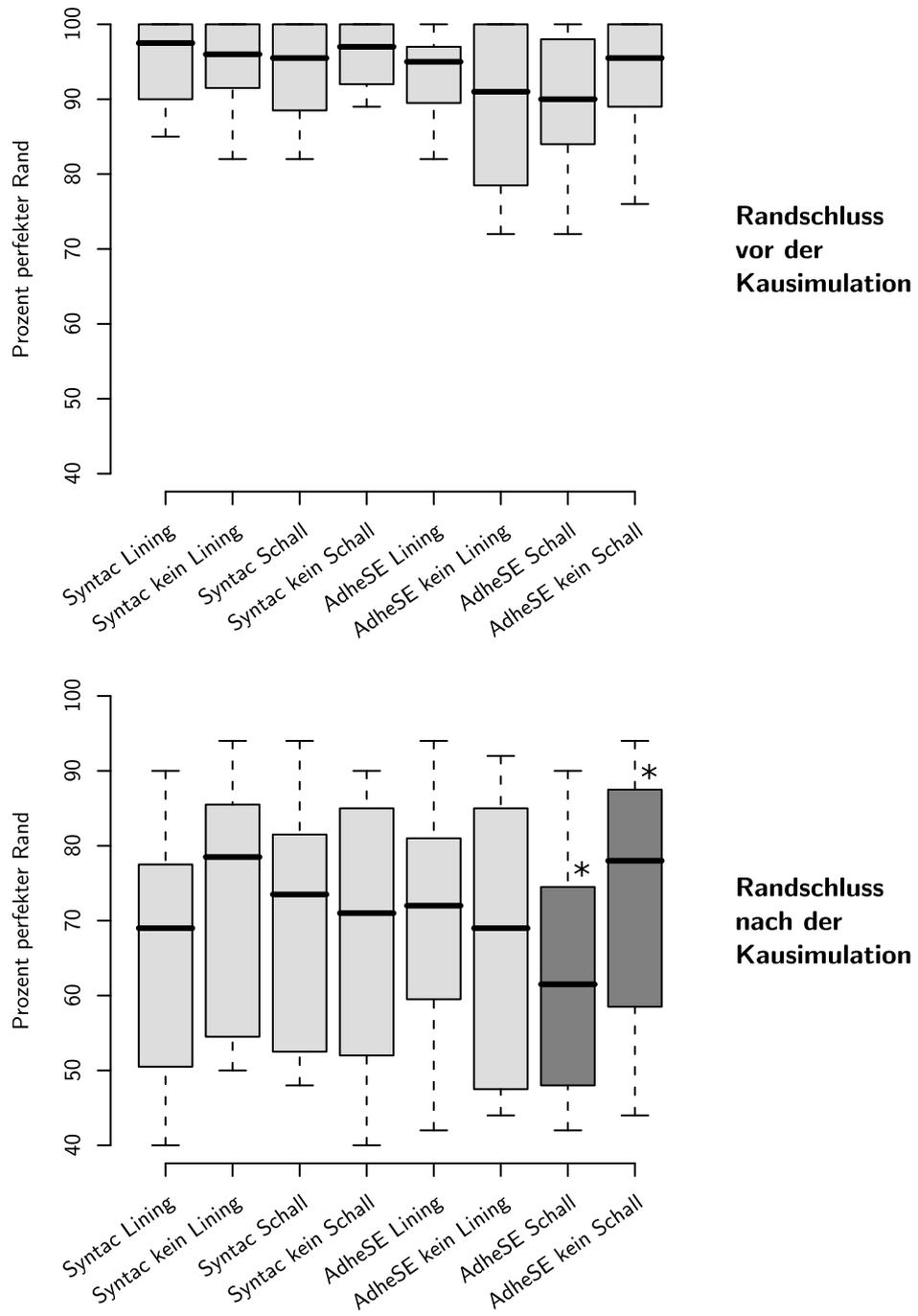


Abbildung 21: Box-Whisker-Plot des perfekten Füllungsrandes innerhalb der Adhäsivsystemgruppen vor und nach der Kausimulation. Die Sterne markieren die signifikant unterschiedlichen Gruppen.

Testabschnitt	Ergebnisse vor der Kausimulation	Ergebnisse nach der Kausimulation
V1 (Normalverteilung)	Keine Normalverteilung	Keine Normalverteilung
V2 (Einfluss der Kausimulation)		Signifikant höherer Randspaltanteil in allen Gruppen
A (Alle Testgruppen gegen alle Testgruppen)	Nur im Vergleich „Syntac + Lining“ und „AdheSE + Schall“ signifikant höherer Randspaltanteil der Gruppe „AdheSE + Schall“	K. s. U.
B (Vergleich der nach einem Parameter zusammengefassten Gruppen)	K. s. U.	K. s. U.
C (Vergleich der nach zwei Parametern zusammengefassten Gruppen)	K. s. U.	K. s. U.
D (Einfluss von Lining und Schall innerhalb der Syntac-Gruppen)	K. s. U.	K. s. U.
E (Einfluss von Lining und Schall innerhalb der AdheSE-Gruppen)	K. s. U.	Signifikant höherer Randspaltanteil in den schallaktivierten Gruppen

Tabelle 6: Übersicht über die Ergebnisse aller Tests. „K. s. U.“ = „Keine signifikanten Unterschiede“. Zur Definition der zusammengefassten Gruppen vgl. Tabelle 5 auf Seite 60.

7 Diskussion

7.1 Diskussion der Studie

7.1.1 Diskussion der angewandten Adhäsivsysteme

Sowohl das klassische Vier-Schritt-Total-Etch-Adhäsivsystem Syntac als auch das vereinfachte Zwei-Schritt-Self-Etch-Adhäsiv AdheSE haben sich klinisch bewährt und wurden bereits in einer Vielzahl von Studien unter verschiedenen Gesichtspunkten untersucht [8, 51, 53, 58, 125, etc.]. Die beiden Systeme repräsentieren zwei unterschiedliche Bondingkonzepte. Während bei der Verwendung von Syntac – wenn es als Total-Etch- und nicht als Selective-Etch-Adhäsiv appliziert wird – die Schmier-schicht durch Ätzen und Absprühen komplett entfernt wird, ist ein Absprühen im Applikationsprotokoll von AdheSE nicht vorgesehen.

Ursprünglich wurde Syntac auf dem Dentin ohne einen Phosphorsäureätzschritt verwendet, da die im Primer 1 (bzw. „Primer“) enthaltene Maleinsäure im ersten Applikationsschritt des Adhäsivs ein Durchätzen der Schmierschicht sicherstellen sollte. Ein adäquates retentives Ätzmuster im Schmelz wurde durch eine vorherige selektive Phosphorsäureätzung mit nachfolgendem Absprühen erreicht. Das Ätzen von Schmelz und Dentin („Total Etch“-Technik) scheint die Verbundfestigkeit und die Langzeiterfolge von Füllungen zu verbessern [47, 66] und wird auch derzeit an der Zahnklinik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg gelehrt. Anfangs war die Meinung in der Literatur diesbezüglich nicht eindeutig [63, 67]. Sichergestellt ist, dass die Total-Etch-Technik eher dem klinisch Machbaren entspricht als die Selective-Etch-Technik.

Einige Studien haben sich mit dem Optimieren der Ätzzeit des Dentins auseinandergesetzt. Eine Ätzzeit länger als 15 Sekunden verschlechtert die Verbundfestigkeiten signifikant [51, 108] und sollte vermieden werden [148], während bei 15 Sekunden Ätzen noch keine strukturellen Veränderungen der freigelegten Kollagenfasern auftreten [15]. Ein Schmelzätzmuster, das einen klinisch tragbaren Verbund sicherstellt,

ist allerdings erst nach 15–20 Sekunden gegeben [45]. Diesen Tatsachen wurde in der in dieser Studie durchgeführten Legetechnik dahingehend Rechnung getragen, dass bei den Syntac-Gruppen dem Auffüllen der gesamten Kavität mit Phosphorsäure eine selektive Schmelzätzung vorausging, so dass das Dentin maximal 15 Sekunden, der Schmelz aber einige Sekunden länger geätzt wurde.

Das zweite verwendete Adhäsivsystem, AdheSE, wurde bisher in der Literatur weniger intensiv diskutiert und entsprechend der Herstellerangaben appliziert. Prinzipiell sind Self-Etch-Adhäsivsysteme anwenderfreundlicher als Systeme mit mehreren Schritten [14, 157]. Da die Demineralisation der Zahnhartsubstanzen simultan mit der Monomerinfiltration einhergeht, besteht bei Self-Etch-Adhäsivsystemen nicht die Gefahr, dass eine Diskrepanz zwischen der Ätz- und Infiltrationstiefe entsteht [14, 121, 157].

Der derzeitige Wissensstand ist der, dass Multi-Step-Adhäsivsysteme, die einen Phosphorsäureätzschritt beinhalten, allen vereinfachten Adhäsivsystemen überlegen sind [45, 47, 49, etc.]. Nichtsdestotrotz erzielen Zwei-Schritt-Self-Etch-Adhäsive ebenfalls gute Ergebnisse [8, 15], auch wenn eine Kavitätenätzung mittels einer Substanz mit höherem pH-Wert als dem von Phosphorsäure umstritten bleibt [121].

7.1.2 Diskussion der Lining-Technik

In den späten 1990er Jahren wurden einige Studien durchgeführt, die das Beschicken einer Kavität mit einem dünnfließenden Komposit vor dem Legen der eigentlichen Füllung propagierten. Man stellte z. B. die These auf, dass diese sog. „Flowables“ durch ihr geringeres Elastizitätsmodul den Kontraktionskräften bei der Polymerisation als „Stress Breaker“ entgegenwirken würden oder durch ihre dünnfließenderen Eigenschaften eine bessere Benetzung der Kavität ermöglichen könnten [46, 66]. Auch andere Materialien als dünnfließende Komposits wurden auf ihre Tauglichkeit als „Liner“ hin untersucht, beispielsweise GIZ [66] und Kompomere [46], jedoch haben sich im klinischen Alltag lediglich die Flowables als Liner durchgesetzt.

Einige Studien zeigen, dass sich durch die Anwendung der „Lining-Technik“ die Randqualität oder die Adaptation der Füllung an die Kavität verbessern ließ [46,91, etc.]. Andere Untersuchungen konnten z. B. nur dann eine Verbesserung feststellen, wenn die Lining-Technik von einem erfahrenen Behandler durchgeführt wurde [25].

Die derzeit im Curriculum der Zahnklinik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg enthaltene Lining-Technik wurde bei der Hälfte der Testgruppen angewandt, um deren Einfluss auf den entstandenen Randspalt untersuchen zu können, auch in Kombination mit der vorherigen Schallaktivierung des Bonding Agents des jeweiligen Adhäsivsystems.

7.1.3 Diskussion des angewandten Testverfahrens

Klinische Studien liefern die beste Datengrundlage zur Bewertung von Adhäsivsystemen und zur Vorhersage von Langzeitergebnissen. Diese sind aber mitunter nicht trivial in der Planung und Durchführung. Außerdem sind Rückschlüsse auf die Ursachen von Erfolg oder Misserfolg oft nur eingeschränkt möglich. Deshalb werden zur Untersuchung von Adhäsivsystemen oder Legetechniken oft Laborstudien durchgeführt [121,157], die nach wie vor ein wichtiges Instrument zur Einschätzung von Materialien vor deren klinischem Einsatz bleiben [53]. Trotzdem kann meist nicht direkt von den Laborergebnissen auf die Prognose in der klinischen Situation geschlossen werden [36].

Unter In-vitro-Bedingungen werden zumeist Prüfverfahren angewandt, welche die direkte Verbundfestigkeit zwischen Kompositen und dem Dentin messen, um die In-vivo-Zuverlässigkeit von Adhäsivsystemen vorherzusagen [47,51, etc.]. Hierfür eignet sich z. B. das Micro-Tensile-Bond-Strength-Verfahren [136]. Dabei werden dekapierte Zähne mit Kompositaufbauten versehen und anschließend in Stäbchen zersägt. Danach wird die Kraft gemessen, die nötig ist, um den Füllungs- vom Dentinteil des Stäbchens zu trennen. Dieses Verfahren bietet u. a. den Vorteil, mehrere Messwerte aus einem Probenzahn gewinnen und unterschiedliche Dentinabschnitte betrachten zu können [157]. Weiterhin ist z. B. ein Ausstoßversuch möglich, bei dem eine ge-

normte, leicht konische Füllung in einer Dentinscheibe so lange belastet wird, bis die adhäsive Verbindung versagt und das Komposit sich vom Dentin löst [47, 49].

In der klinischen Situation kommt es allerdings sehr selten zu einer Zug- oder Scherbelastung einer Füllung, welche die Verbindung zwischen Komposit und Dentin akut zum Versagen bringt. Vielmehr wirken über einen langen Zeitraum zyklisch subkritische mechanische Kräfte und thermische Veränderungen auf eine Füllung ein, bevor es zu einer klinisch relevanten Randspaltbildung kommt [53, 157]. Die Polymerisationsschrumpfung und die damit einhergehende Belastung für den Komposit-Dentin-Verbund in Klasse-II-Kavitäten sollten hierbei auch berücksichtigt werden [135]. Die REM-Analyse von Replikas zur Bewertung der Randqualität hat sich als klinisch tauglich und relevant herausgestellt, insbesondere nach einer TMB [157].

Die meisten Adhäsivsysteme zeigen in Verbundfestigkeitstests direkt nach dem Legen hohe Stabilitäten [76, etc.]. Diese initiale Verbundfestigkeit korreliert allerdings nicht immer mit der Langzeitstabilität des Komposit-Dentin-Verbunds und verschlechtert sich oft schnell [15]. Ein Ermüdungstest, wie er in der vorliegenden Studie zur Anwendung kam, sollte in Anbetracht dieser Tatsachen also die Realität relativ wirklichkeitsnah nachstellen und somit verlässlichere Aussagen über die In-vivo-Prognose eines Adhäsivsystems oder einer Legetechnik ermöglichen, als sie eine quasistatische Belastung bis hin zum Abreißen einer Füllung vom Dentin oder zum kohäsiven Versagen einer der beteiligten Komponenten liefern würde [47, 52].

7.2 Interpretation der Studie

7.2.1 Vorbemerkungen

Den Überlegungen zu den Ergebnissen der vorliegenden Studie ist voranzuschicken, dass eine objektivierbare Erhebung der tatsächlich erreichten Verbundfestigkeiten oder eine Erklärung der Ergebnisse auf der Grundlage der vorliegenden Daten nicht möglich ist. Hierzu wären andere Prüfverfahren und weitere Untersuchungen notwendig. Weiterhin sind die Ergebnisse sicher nicht direkt auf die klinische Situation

übertragbar, da unter optimierten Laborbedingungen gearbeitet wurde. So war der Blick auf die Kavitäten nicht eingeschränkt, es gab keine Probleme mit der Trockenlegung vor dem Bonden, die Ausarbeitung und Politur der Füllungen waren in idealer Weise möglich, etc. Unter klinischen Bedingungen müsste man vermutlich mit schlechteren Ergebnissen rechnen.

Die folgenden Ausführungen beschränken sich also auf den Versuch einer plausiblen Erklärung der Ergebnisse, ohne einen generellen Anspruch auf Richtigkeit und Übertragbarkeit zu erheben.

7.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf die in 6.2 auf Seite 63 dargelegten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung. Die TMB erhöhte den Randspalt im dentinbegrenzten Abschnitt der Füllungen aller Testgruppen erwartungsgemäß signifikant. Interessanterweise zeigten sich aber im Vergleich der Gruppen davor und danach kaum unterschiedliche Ergebnisse.

Im Mittel aller Gruppen war vor der Kausimulation ein Median von 95 % der Füllungsänder perfekt (Mittelwert 93,2 %). Nur im Vergleich der Syntac-Gruppe mit Lining und ohne Schallaktivierung mit der AdheSE-Gruppe ohne Lining und mit Schallaktivierung konnten vor der TMB signifikante Unterschiede gefunden werden. Die Syntac-Gruppe (Median: 100 %, Mittelwert: 96,5 %, Messwerte von 89–100 % perfekten Randes) zeigte im Vergleich das beste Ergebnis vor der TMB, die AdheSE-Gruppe (Median: 84,5 %, Mittelwert: 84,9 %, Werte von 72–100 %) hingegen das schlechteste, gleichzeitig auch die maximale Streuung der Messwerte aller Gruppen vor der Kausimulation.

Nach der Kausimulation streuten die gemessenen Werte stärker als vorher. Es wurden Werte zwischen 40 und 94 % perfekten Füllungsrandes gemessen. Es waren keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich des Randspalts zwischen den Gruppen mehr festzustellen, auch nicht im Vergleich der nach „Lining“ und „Schallaktivierung“ zusammengefassten Gruppen. Erst bei Vergleichen innerhalb der Adhäsivsystemgruppen stellte sich heraus, dass die Schallaktivierung bei AdheSE nach der TMB einen

signifikant höheren Randspalt nach sich zog als in den nicht schallaktivierten Kontrollgruppen. Innerhalb der Syntac-Gruppen zeigte sich hingegen weder ein positiver noch ein negativer Einfluss.

In den Syntac-Gruppen konnte nach der Kausimulation ein Median von 71 % perfekten Füllungsrandes des dentinbegrenzten Füllungsabschnitts gemessen werden (Mittelwert: 68,9 %, Werte von 40–94 %). Die Syntac-Gruppen, in denen eine Schallaktivierung durchgeführt wurde (Median: 73,5 %, Mittelwert: 69,2 %, Werte von 48–94 %), unterschieden sich nicht signifikant von denen ohne Schallaktivierung (Median: 71 %, Mittelwert: 68,7 %, Werte von 40–90 %).

Die AdheSE-Gruppen zeigten insgesamt mit einem Median von 70 % spaltfreien Randes (Mittelwert 67,9 %, Werte von 42–94 %) vergleichbare Ergebnisse wie die Syntac-Gruppen. Allerdings verteilten sich die Werte zwischen den schallaktivierten und nicht schallaktivierten Gruppen anders. Die nicht schallaktivierten AdheSE-Gruppen zeigten mit einem Median von 78 % perfekten Randes (Mittelwert 73,6 %, Werte von 44–94 %) sogar bessere Werte als die Syntac-Gruppen. Die schallaktivierten AdheSE-Gruppen schnitten dagegen mit einem Median von 61,5 % spaltfreien Randes (Mittelwert 62,3 %, Werte von 42–90 %) signifikant schlechter ab als die nicht schallaktivierten.

Es fällt auf, dass der Einsatz der Lining-Technik, egal in welcher Kombination, keinen Einfluss auf den aufgetretenen Randspalt der Füllungen im dentinbegrenzten Bereich hatte. Dies lässt sich eventuell damit erklären, dass die zu füllenden Kavitäten keine minimalinvasiv exkavierten Kariesdefekte waren. Vielmehr wurden standardisierte, zylindrische Kavitäten mit einem abgerundeten Boden präpariert und finiert, so dass es keine Unebenheiten oder Unterschnitte gab. Aufgrund dieser optimalen Voraussetzungen war eine Adaptation des Füllmaterials ohne Probleme möglich.

Denkbar wäre, dass ein dünnfließendes Kompositmaterial die Benetzung der Kavität nicht maßgeblich steigern konnte. Somit könnten evtl. die positiven Materialeigenschaften eines Liners in diesem Fall weniger stark zum Tragen gekommen sein, als dies unter In-vivo-Bedingungen möglicherweise der Fall gewesen wäre. Man könnte

weiterhin vermuten, dass der Vorteil der Lining-Technik eher in der verbesserten Benetzung der Kavität als in den durch das niedrigere Elastizitätsmodul des Liners begründeten Vorteilen bei der Polymerisation der Füllung liegen könnte.

Weiterhin stellt sich die Frage, warum die Schallaktivierung innerhalb der Syntac-Gruppen keinen, innerhalb der AdheSE-Gruppen hingegen einen signifikanten Einfluss hatte. Es wäre denkbar, dass dies durch die Zusammensetzung der beiden Adhäsivsysteme erklärt werden könnte.

Während das beim Syntac-System als Bonding Agent verwendete Heliobond ein ungefüllter Kunststoff ist, enthält das AdheSE-Bond Siliziumdioxidfüllkörper. Es wäre vorstellbar, dass Heliobond in Ermangelung korpuskulärer Bestandteile von der applizierten Schallenergie nicht beeinflusst wird, während die Füllkörper im Bond von AdheSE eine Reaktion darauf zeigen.

Das Verhalten von Füllkörpern in Kompositen unter dem Einfluss von Schallwellen war schon der Gegenstand von Untersuchungen. Beispielsweise zeigten SJÖGREN und HEDLUND, dass sich die Verteilung der Füllkörper in Kompositen zur Befestigung von Keramikinlays durch die USI nicht signifikant verändert [138]. Es wäre z. B. möglich, dass es im Bonding Agent von AdheSE durch die Einwirkung der Schallenergie zu einer nachteiligen Verlagerung der Füllkörper kommt, vielleicht deshalb, weil eine offene Kavität im Vergleich zur Situation beim Einsetzen eines Inlays einen komplett anderen C-Faktor aufweist.

7.3 Ähnliche Untersuchungen

7.3.1 Überblick über die Ergebnisse anderer Autoren

Bisher haben sich nur wenige Autoren mit dem Einfluss von Schallenergie auf Dentinadhäsivsysteme auseinandergesetzt.

BAGIS und Mitarbeiter untersuchten in einer aktuellen Studie den Einfluss von Ultraschall auf die Ein-Schritt-Self-Etch-Adhäsive Futurabond NR (Fa. VOCO, Cuxhaven, Deutschland) und Clearfil S³ Bond sowie das Zwei-Schritt-Self-Etch-Adhäsiv

Clearfil SE Bond (beide Fa. Kuraray, Okayama, Japan) anhand eines Microtensile-Bond-Strength-Versuchs. Sie fanden keinen signifikanten Einfluss der Ultraschallaktivierung der Bonding Agents oder der Primer auf die Verbundfestigkeit des Komposits mit dem Dentin [4].

FINGER und TANI testeten den Einfluss verschiedener Applikationsverfahren – darunter auch die Ultraschallapplikation – auf die Adhäsivsysteme AQ Bond (Fa. Sun Medical, Moriyama, Japan), Fluorobond (Fa. Shofu, Kioto, Japan), One-Up Bond F (Fa. Tokuyama, Tokio, Japan) und das experimentelle System AC Bond (Fa. Heraeus Kulzer GmbH & Co. KG, Hanau, Deutschland) in einem quasistatischen Scherbelastungsversuch. Keines der getesteten Verfahren hatte einen signifikanten Einfluss auf die erreichten Verbundfestigkeiten [42].

Im Gegensatz dazu steht eine Veröffentlichung von LEE und Mitarbeitern nach einer Studie, bei der die Adhäsivsysteme Single Bond (Fa. 3M, St. Paul, MN, USA) und One-Step (Fa. Bisco, Schaumburg, IL, USA) zum Einsatz kamen. Sie fanden nach einer Ultraschallaktivierung, verglichen mit Kontrollgruppen, signifikant höhere Scherfestigkeiten. Außerdem wiesen sie in den ultraschallaktivierten Gruppen längere und stärker verzweigte Kunststoff-Tags im Dentin nach [90].

7.3.2 Diskussion der Literatur und der vorliegenden Ergebnisse

Die in der Literatur verfügbaren Ergebnisse sind nicht eindeutig und stehen alle im Widerspruch zu denen der vorliegenden Studie. Festzustellen ist, dass alle aufgeführten Autoren nicht die Auswirkung von Schall, sondern die von Ultraschall auf Dentinbondingsysteme untersucht haben. Außerdem wurde in keiner der genannten Veröffentlichungen ein zur vorliegenden Arbeit analoges Testverfahren angewandt (vgl. zu den verschiedenen Verfahren auch 7.1.3 auf Seite 72).

Es fällt jedoch auf, dass die von LEE und Mitarbeitern dargestellte Verbesserung der Verbundfestigkeit bei der Anwendung vereinfachter Adhäsivsysteme gefunden wurde, deren Applikationsprotokoll einen Phosphorsäureätzschritt beinhaltet, während die übrigen, von BAGIS und Mitarbeitern sowie FINGER und TANI getesteten

Adhäsive alle Self-Etch-Adhäsive waren. Nichtsdestotrotz kann die positive Auswirkung der Applikation von Schallenergie auf Total-Etch-Adhäsive im Rahmen der vorliegenden Studie genausowenig bestätigt werden, wie die Nicht-Beeinflussung von Self-Etch-Adhäsiven (vgl. 6.2 auf Seite 63).

Die genaue Interaktion von Schall- bzw. Ultraschallwellen mit Dentinhaftvermittlern bzw. mit dem Dentin selbst und die genauen Auswirkungen einer solchen Behandlung sind nicht befriedigend geklärt und sollten durch weitere Studien näher beleuchtet werden.

7.4 Andere Ansätze zur Verbesserung des Komposit-Dentin-Verbunds

Parallel zum Bestreben der Adhäsivhersteller, bessere und einfacher zu handhabende Dentinadhäsive zu entwickeln, wurden bereits einige Ansätze zur Verbesserung des Komposit-Dentin-Verbunds mit den auf dem Markt befindlichen Systemen untersucht. Einige davon sollen im Folgenden vorgestellt werden.

KING und Mitarbeiter zeigten, dass durch die Verwendung eines zusätzlichen hydrophoben Bonding Agents die Möglichkeit besteht, selbsthärtende Komposits mit Ein-Schritt-Self-Etch-Adhäsiven zu bonden, die an sich eine Materialinkompatibilität zeigen [84]. Das Prinzip zusätzlicher Applikationsschritte wurde auch von anderen Autoren untersucht. So stellten PASHLEY und Mitarbeiter eine signifikante Verbesserung der Verbundfestigkeit des All-In-One-Adhäsivs Prompt-L-Pop (Fa. 3M ESPE, Seefeld, Deutschland) bei zweimaliger Applikation fest [119]. In einem ähnlichen Ansatz untersuchten HASHIMOTO und Mitarbeiter die durch Ein-Schritt-Adhäsive erreichbare Verbundfestigkeit bei mehrfachem Auftragen. Dabei stieg die Verbundfestigkeit mit jeder aufgetragenen Schicht, und ab vier Schichten trat kaum mehr Nanoleakage auf [70].

Das Problem an diesen Vorgehensweisen liegt wohl darin, dass zur Verbesserung der Leistung von Ein-Schritt-Adhäsivsystemen zusätzliche Applikationsschritte notwen-

dig sind. Diese machen aus dem verwendeten Einschnitt- per se ein Mehrschritt-System, so dass der Nutzen fraglich bleibt.

Ein-Schritt-Adhäsivsysteme sind grundsätzlich relativ hydrophil, da sie direkt mit der nie komplett trockenen angeschliffenen Dentinoberfläche interagieren müssen. VAN LANDUYT und Mitarbeiter zeigten, dass sich beim Trocknen der Kavität teilweise Matrixmonomere vom Wasser trennen, und dass die entstandenen Tröpfchen beim Polymerisieren eingeschlossen werden. Dies vermindert die Verbundqualität mit Komposit. Durch forciertes Trocknen konnten die Autoren dieses Phänomen unterbinden [155].

CADENARO und Mitarbeiter zeigten, dass eine Lichthärtung der Bondschicht vereinfachter Adhäsivsysteme jenseits von 20 Sekunden den Polymerisationsgrad der Schicht steigert und gleichzeitig die Permeabilität herabsetzt, was eventuell die Leistungsfähigkeit dieser Adhäsive steigern könnte [22].

In einer klinischen Studie zeigten HEBLING und Mitarbeiter, dass Chlorhexidin als Metalloproteaseninhibitor wirkt, und dass in Kavitäten, die mit Chlorhexidin vorbehandelt wurden, das Kollagengeflecht der Hybridschicht einer geringeren Lyse unterliegt als in unbehandelten [71]. Inwiefern Adhäsivsysteme davon profitieren können, bleibt abzuwarten.

Einen interessanten Ansatz zur Verbesserung der Leistung vereinfachter Etch-and-Rinse-Adhäsive stellten vor kurzem PASQUANTONIO und Mitarbeiter vor. Sie fanden signifikant höhere Verbundfestigkeiten, wenn die Kavitäten unter Zuhilfenahme eines Gerätes gebonded wurden, das eine elektrische Spannung am Zahn aufbaute. Die so entstehenden Hybridschichten waren dadurch homogener und zeigten weniger Nanoleakage als die der Kontrollgruppen [120]. Diese Technik verbessert die Leistung eines Adhäsivsystems, ohne das eigentliche Applikationsprotokoll zu verändern. Denkbar wäre, dass dieses Verfahren auch auf andere als die in der Studie benutzten Adhäsivsysteme übertragbar sein könnte. Diese Frage müssen zukünftige Untersuchungen klären.

7.5 Fazit

Seit der Einführung von Kunststoffen als Füllungsmaterialien in die konservierende Zahnmedizin haben sich viele Schwächen dieser Materialklasse relativiert, und Dentinbondingsysteme haben die Indikation für damit gelegte Füllungen massiv erweitert. Der Trend zum Verzicht auf die klassische Amalgamfüllung und zur immer häufigeren Verwendung von Komposits setzt sich seit einigen Jahren kontinuierlich fort. Vielleicht wird in näherer Zukunft die Amalgamfüllung nur noch wenigen speziellen Indikationen vorbehalten sein.

Nach wie vor ist die Verbindung zwischen einem Komposit und dem Dentin neben der Polymerisationsschrumpfung der Kompositmaterialien ein Hauptproblem der adhäsiven Zahnheilkunde. Inadäquate oder zu schwache Adhäsion führt zu Randspaltbildung, zu Verfärbungen und letztendlich zum Versagen der Restauration. Die Hersteller der Adhäsivsysteme bemühen sich seit langer Zeit, die Handhabung der Haftvermittler zu vereinfachen, ihre Techniksensitivität zu senken und die erreichbaren Verbundfestigkeiten zu steigern. Die durch die Einführung vereinfachter Adhäsivsysteme sicherlich erreichte Steigerung der Benutzerfreundlichkeit korreliert derzeit leider nicht mit der Qualität der damit erreichten Komposit-Dentin-Verbindung. Die Ende der 1980er Jahre eingeführten klassischen Mehrschritt-Adhäsivsysteme mit hydrophoben Bonding Agents und einem separaten Phosphorsäureätzschritt sind bis heute nicht von den vereinfachten Systemen übertroffen worden.

Es werden immer neue Adhäsivsysteme und auch Modifikationen des Applikationsprotokolls bestehender Systeme vorgestellt, die höhere und verlässlichere Verbundfestigkeiten zwischen Komposits und dem Dentin erreichen sollen. Eine Schallaktivierung des Bonding Agents vor dem Verblasen und Aushärten kann dies – betrachtet man die Ergebnisse der vorliegenden Studie – nicht leisten. Die Mehrfachapplikation von Ein-Schritt-Adhäsivsystemen verbessert zwar die mit ihnen erreichbare Verbundfestigkeit, der Zeitaufwand steigt damit allerdings in den Bereich dessen der Mehrflaschen-Adhäsivsysteme. Gleichzeitig werden aber keine höheren Verbundfestigkeiten als mit den klassischen Systemen erreicht. Dieses Vorgehen scheint also derzeit nicht die Lösung der Problematik zu sein.

Das Anlegen elektrischer Spannung zur Applikation von Haftvermittlern scheint tatsächlich das Potenzial zu haben, die Leistung bestehender Adhäsivsysteme zu steigern. Allerdings bleibt abzuwarten, ob alle Adhäsivsystemklassen von dieser Technik profitieren können, und ob dieses Verfahren in der alltäglichen Praxis problemlos durchführbar ist.

An der Lösung der Probleme wird auch von einer anderen Seite gearbeitet. Schon lange wird an Monomeren geforscht, die beim Polymerisieren nicht oder nur vernachlässigbar schrumpfen oder dabei sogar expandieren. Erste Materialien, die derartige Monomerkonzepte nutzen, sind mittlerweile auf dem Markt erhältlich. Ob eine Abkehr von den Acrylaten als Matrix der Kompositfüllmaterialien und ein notgedrungen damit einhergehendes anders geartetes Dentinbonding die Probleme lösen können, die bei der Verwendung heutiger Komposits auftreten, müssen weitere Untersuchungen, klinische Studien und letztlich Langzeituntersuchungen zeigen.

Im Bereich der adhäsiven Verankerung von Kompositmaterialien am Dentin gibt es trotz aller Erfolge noch viel Raum für Optimierung und Verbesserung, und es bleiben viele Fragen offen. Folglich wird dieses Teilgebiet der Zahnheilkunde sicherlich ein Schwerpunkt der Forschung bleiben. Aufgrund der ständig fortschreitenden Entwicklung, der immer besser werdenden Materialien und der beachtlichen Fortschritte in diesem Bereich wird die adhäsive Zahnmedizin sicherlich auch in den nächsten Jahren interessant bleiben.

8 Literatur

1. ANBAR M., FARLEY E.: *Potential use of organic polyphosphonates as adhesives in the restoration of teeth.* J Dent Res 53, 879–888 (1974).
2. ASMUSSEN E., MUNKSGAARD E.: *Bonding of restorative resins to dentine promoted by aqueous mixtures of aldehydes and active monomers.* Int Dent J 35, 160–165 (1985).
3. ATTIN T., OPATOWSKI A., MEYER C., ZINGG-MEYER B., BUCHALLA W., MÖNTING J.: *Three-year follow up assessment of Class II restorations in primary molars with a polyacid-modified composite resin and a hybrid composite.* Am J Dent 14, 148–152 (2001).
4. BAGIS B., TURKARSLAN S., TEZVERGIL-MUTLUAY A., UCTASLI S., VAL-LITTU P., LASSILA L.: *Effect of Ultrasonic Agitation on Bond Strength of Self-etching Adhesives to Dentin.* J Adhes Dent 10, 441–445 (2008).
5. BAILEY W., SUN R.: *Monomers that Expand on Polymerization.* Am Chem Soc Div Polymer Chem Preprints 13, 400–408 (1972).
6. BARNES D., BLANK L., GINGELL J., GILNER P.: *A clinical evaluation of a resin-modified glass ionomer restorative material.* J Am Dent Assoc 126, 1245–1253 (1995).
7. BAYNE S., THOMPSON J., SWIFT E. JR., STAMATIADES P., WILKERSON M.: *A characterization of first-generation flowable composites.* J Am Dent Assoc 129, 567–577 (1998).
8. BEKES K., BOECKLER L., GERNHARDT C., SCHALLER H.: *Clinical performance of a self-etching and a total-etch adhesive system – 2-year results.* J Oral Rehabil 34, 855–861 (2007).
9. BLACK G.: *A work on operative dentistry. Vol. 2: The technical procedures in filling teeth.* Medico-Dental Publishing Company: Chicago (1908).
10. BOWEN R.: *Use of epoxy resins in restorative materials.* J Dent Res 35, 360–369 (1956).
11. BOWEN R.: *Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl methacrylate.* U.S. Patent 3,066,012 (1962).
12. BOWEN R.: *Crystalline dimethacrylate monomers.* J Dent Res 49, 810–815 (1970).
13. BOWEN R.: *Bonding of restorative materials to dentine: the present status in the United States.* Int Dent J 35, 155–159 (1985).
14. BRESCHI L., MAZZONI A., PASHLEY D., PASQUANTONIO G., RUGGERI A., SUPPA P., MAZZOTTI G., DI LENARDA R., TAY F.: *Electric-current-assisted Application of Self-etch Adhesives to Dentin.* J Dent Res 85, 1092–1096 (2006).

15. BRESCHI L., MAZZONI A., RUGGERI A., CADENARO M., DI LENARDA R., DE STEFANO DORIGO E.: *Dental adhesion review: Aging and stability of the bonded interface*. Dent Mater 24, 90–101 (2008).
16. BUONOCORE M.: *A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to the enamel surfaces*. J Dent Res 34, 849–853 (1955).
17. BUONOCORE M.: *Adhesive sealing of pits and fissures for caries prevention, with use of ultraviolet light*. J Am Dent Assoc 80, 324–330 (1970).
18. BUONOCORE M., MATSUI A., GWINNETT A.: *Penetration of resin dental materials into enamel surfaces with reference to bonding*. Arch Oral Biol 13, 61–70 (1968).
19. BUONOCORE M., WILEMAN W., BRUDEVOLD F.: *A report on a resin composition capable of bonding to human dentin surfaces*. J Dent Res 35, 846–851 (1956).
20. BURKE F., MCCAUGHEY A.: *The four generations of dentin bonding*. Am J Dent 8, 88–92 (1995).
21. BURKE F., WATTS D., WILSON N., WILSON M.: *Current status and rationale for composite inlays and onlays*. Br Dent J 170, 269–273 (1991).
22. CADENARO M., ANTONIOLLI F., SAURO S., TAY F., DI LENARDA R., PRATI C., BIASOTTO M., CONTARDO L., BRESCHI L.: *Degree of conversion and permeability of dental adhesives*. Eur J Oral Sci 113, 525–530 (2005).
23. CARIOSCIA J., LU H., STANBURY J., BOWMAN C.: *Thiol-ene oligomers as dental restorative materials*. Dent Mater 21, 1137–1143 (2005).
24. CHAPPELL R., EICK J.: *Shear bond strength and scanning electron microscopic observation of six current dentinal adhesives*. Quintessence Int 55, 359–368 (1994).
25. CHUANG S., LIU J., CHAO C., LIAO F., CHEN Y.: *Effects of flowable composite lining and operator experience on microleakage and internal voids in class II composite restorations*. J Prosthet Dent 85, 177–183 (2001).
26. CIUCCHI B., BOUILLAGUET S., HOLZ J., PASHLEY D.: *Dentinal fluid dynamics in human teeth, in vivo*. J Endod 21, 191–194 (1995).
27. CORRER G., BRUSCHI ALONSO R., CORRER SOBRINHO L., PUPPIN-RONTANI R., FERRACANE J.: *In vitro wear of resin-based materials—simultaneous corrosive and abrasive wear*. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 78, 105–114 (2006).
28. CROLL T., BAR-ZION Y., SEGURA A., DONLY K.: *Clinical performance of resin-modified glass ionomer cement restorations in primary teeth. A retrospective evaluation*. J Am Dent Assoc 132, 1110–1116 (2001).
29. CZAPP A., SCHNEBEL E., GOELZ A.: *Verfahren zur Schnellpolymerisation von Gemischen aus monomeren und polymeren Vinylverbindungen*. Dtsch Reichspatentamt, Patentschr. 975 072 (1941).

30. DART E., NEMCEK J.: *Photopolymerizable composition*. U.S. Patent 4,071,424 (1978).
31. DE MUNCK J., VAN MEERBEEK B., SATOSHI I., VARGAS M., YOSHIDA Y., ARMSTRONG S., LAMBRECHTS P., VANHERLE G.: *Microtensile bond strengths of one- and two-step self-etch adhesives to bur-cut enamel and dentin*. Am J Dent 16, 414–420 (2003).
32. DE MUNCK J., VAN MEERBEEK B., YOSHIDA Y., INOUE S., VARGAS M., SUZUKI K., LAMBRECHTS P., VANHERLE G.: *Four-year water degradation of total-etch adhesives bonded to dentin*. J Dent Res 82, 136–140 (2003).
33. DGZMK: *Fissurenversiegelung*. Wissenschaftliche Stellungnahme (1996).
34. DONLY K., SEGURA A., KANELIS M., ERICKSON R.: *Clinical performance and caries inhibition of resin-modified glass ionomer cement and amalgam restorations*. J Am Dent Assoc 130, 1459–1466 (1999).
35. EICHNER K., KAPPERT H.: *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Band 1: Grundlagen und Verarbeitung*. 7. Auflage. Georg Thieme: Stuttgart, New York, 176 (2000).
36. EICK J., GWINNETT A., PASHLEY D., ROBINSON S.: *Current Concepts on Adhesion to Dentin*. Crit Rev Oral Biol Med 8, 306–335 (1997).
37. EICK J., WILKO R., ANDERSON C., SØRENSEN S.: *Scanning electron microscopy of cut tooth surfaces and identification of debris by use of the electron microprobe*. J Dent Res 49, 1359–1368 (1970).
38. FA. 3M ESPE AG: *Filtek™Silorane: Niedrighschrumpfendes Seitenzahn-Composite*. Produktbroschüre. ESPE Platz, 82229 Seefeld, Deutschland (2008).
39. FA. DEGUSSA-HÜLS AG: *Geschäftsbericht 1998/99*. Weißfrauenstraße 9, 60287 Frankfurt/M, Deutschland (1999).
40. FARLEY E., JONES R., ANBAR M.: *Improved adhesion of acrylic restorative materials to dental enamel by precoating with monomers containing phosphonate groups*. J Dent Res 56, 943–952 (1977).
41. FERRACANE J.: *Current trends in dental composites*. Crit Rev Oral Biol Med 6, 302–318 (1995).
42. FINGER W., TANI C.: *Effect of application mode on bonding performance of self-etching adhesives*. Am J Dent 18, 41–44 (2005).
43. FORSTEN L.: *Short- and long-term fluoride release from glass ionomers and other fluoride-containing filling materials in vitro*. Scand J Dent Res 98, 179–185 (1990).
44. FOSTER J., WALKER R.: *Zahnfüllungsmaterial*. Dtsch Patentamt, Patentschr. 2 312 559 (1973).
45. FRANKENBERGER R.: *Bonding 2006 – Zeitersparnis versus Langzeiterfolg*. Quintessenz 57, 485–495 (2006).

46. FRANKENBERGER R., KRÄMER N., PELKA M., PETSCHOLT A.: *Internal adaptation and overhang formation of direct class II resin composite restorations*. Clin Oral Investig 3, 208–215 (1999).
47. FRANKENBERGER R., KRÄMER N., PETSCHOLT A.: *Fatigue behaviour of different dentin adhesives*. Clin Oral Investig 3, 11–17 (1999).
48. FRANKENBERGER R., KRÄMER N., PETSCHOLT A.: *Long-term effect of dentin primers on enamel bond strength and marginal adaptation*. Oper Dent 25, 11–19 (2000).
49. FRANKENBERGER R., KRÄMER N., PETSCHOLT A.: *Technique sensitivity of dentin bonding: effect of application mistakes on bond strength and marginal adaptation*. Oper Dent 25, 324–330 (2000).
50. FRANKENBERGER R., PERDIGÃO J., ROSA B., LOPES M.: *“No-bottle” vs “multi-bottle” dentin adhesives—a microtensile bond strength and morphological study*. Dent Mater 17, 373–380 (2001).
51. FRANKENBERGER R., SINDEL J., KRÄMER N., OBERSCHACHTSIEK H., PETSCHOLT A.: *Die Langzeitstabilität des Komposit-Dentinverbunds nach Total Etching*. Dtsch Zahnärztl Z 53, 67–700 (1998).
52. FRANKENBERGER R., STROBEL W., KRÄMER N., LOHBAUER U., WINTERSCHIEDT J., WINTERSCHIEDT B., PETSCHOLT A.: *Evaluation of the fatigue behavior of the resin-dentin bond with the use of different methods*. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 67, 712–721 (2003).
53. FRANKENBERGER R., TAY F.: *Self-etch vs etch-and-rinse adhesives: effect of thermo-mechanical fatigue loading on marginal quality of bonded resin composite restorations*. Dent Mater 21, 397–412 (2005).
54. FREEDMAN G., LEINFELDER K.: *Seventh-generation adhesive systems*. Dent Today 21, 106–111 (2002).
55. FUKUDA R., YOSHIDA Y., NAKAYAMA Y., OKAZAKI M., INOUE S., SANNO H., SUZUKI K., SHINTANI H., VAN MEERBEEK B.: *Bonding efficacy of polyalkenoic acids to hydroxyapatite, enamel and dentin*. Biomaterials 24, 1861–1867 (2003).
56. FUSAYAMA T., NAKAMURA M., KUROSAKI N., IWAKU M.: *Non-pressure adhesion of a new adhesive restorative resin*. J Dent Res 58, 1364–1370 (1979).
57. GARBEROGLIO R., BRÄNNSTRÖM M.: *Scanning electron microscopic investigation of human dentinal tubules*. Arch Oral Biol 21, 355–362 (1976).
58. GORACCI C., SADEK F., MONTICELLI F., CARDOSO P., FERRARI M.: *Microtensile bond strength of self-etching adhesives to enamel and dentin*. J Adhes Dent 6, 313–318 (2004).
59. GREIWE K., SCHOTTNER G.: *ORMOCERs – Eine neue Werkstoffklasse. Erste Produktentwicklungen*. FhG-Berichte 2, 64–67 (1990).
60. GROBLER S., ROSSOUW R., VAN WYK KOTZE T.: *A comparison of fluoride release from various dental materials*. J Dent 26, 259–265 (1998).

-
61. GROSS A., SCHAEFER R.: *Polymerisierbares Bindemittel enthaltender Dentalwerkstoff und seine Verwendung für Zähne und Zahnersatzteile*. Dtsch Patentamt, Patentschr. 2 405 578 (1974).
 62. GWINNETT A.: *Dentin bond strength after air drying and rewetting*. Am J Dent 7, 144–148 (1994).
 63. GWINNETT A., DICKERSON W., YU S.: *Dentin bond shear strength and microleakage for Syntac/Heliomolar: a comparison between the manufacturer's and total etch technique*. J Esthet Dent 4, 164–168 (1992).
 64. HAAS K., WOLTER H.: *Synthesis, properties and applications of inorganic-organic copolymers (ORMOCER®s)*. Curr Opin Solid State Mater Sci 4, 571–580 (1999).
 65. HAGGER O.: *Neue Katalysatoren zur Polymerisation der Äthene bei Raumtemperatur*. Helv Chim Acta 31, 1624–1630 (1948).
 66. HALLER B., TROJANSKI A.: *Effect of multi-step dentin bonding systems and resin-modified glass ionomer cement liner on marginal quality of dentin-bonded resin composite Class II restorations*. Clin Oral Investig 2, 130–136 (1998).
 67. HALLER B., WINDSHEIMER U., HOFMANN N., KLAIBER B.: *Selektive Schmelzätzung oder Total Etching?* Dtsch Zahnärztl Z 50, 824–827 (1995).
 68. HAN L., ABU-BAKR N., OKAMOTO A., IWAKU M.: *WDX study of resin-dentin interface on wet vs. dry dentin*. Dent Mater J 19, 317–325 (2000).
 69. HASHIMOTO M., OHNO H., KAGA M., ENDO K., SANO H., OGUCHI H.: *In vivo degradation of resin-dentin bonds in humans over 1 to 3 years*. J Dent Res 79, 1385–1391 (2000).
 70. HASHIMOTO M., SANO H., YOSHIDA E., HORI M., KAGA M., OGUCHI H., PASHLEY D.: *Effects of multiple adhesive coatings on dentin bonding*. Oper Dent 29, 416–423 (2004).
 71. HEBLING J., PASHLEY D., TJÄDERHANE L., TAY F.: *Chlorhexidine arrests subclinical degradation of dentin hybrid layers in vivo*. J Dent Res 84, 741–746 (2005).
 72. HERVÁS-GARCÍA A., MARTÍNEZ-LOZANO M., CABANES-VILA J., BARJAU-ESCRIBANO A., FOS-GALVE P.: *Composite resins. A review of the materials and clinical indications*. Med Oral Patol Oral Cir Bucal 11, E215–E220 (2006).
 73. HUGO B., STASSINAKIS A., HOTZ P., KLAIBER B.: *Die Entwicklung einer neuen Präparationsmethode zur defektbezogenen Erstversorgung approximaler kariöser Defekte*. Dtsch Zahnärztl Z 51, 518–523 (1996).
 74. ILIE N., HICKEL R.: *Silorane-based dental composite: behavior and abilities*. Dent Mater J 25, 445–454 (2006).

75. INOUE S., VAN MEERBEEK B., ABE Y., YOSHIDA Y., LAMBRECHTS P., VANHERLE G., SANO H.: *Effect of remaining dentin thickness and the use of conditioner on micro-tensile bond strength of a glass-ionomer adhesive*. Dent Mater 17, 445–455 (2001).
76. INOUE S., VARGAS M., ABE Y., YOSHIDA Y., LAMBRECHTS P., VANHERLE G., SANO H., VAN MEERBEEK B.: *Microtensile bond strength of eleven contemporary adhesives to dentin*. J Adhes Dent 3, 237–245 (2001).
77. ISHIOKA S., CAPUTO A.: *Interaction between the dentinal smear layer and composite bond strength*. J Prosthet Dent 61, 180–185 (1989).
78. IWAMI Y., YAMAMOTO H., KAWAI K., EBISU S.: *Effect of enamel and dentin surface wetness on shear bond strength of composites*. J Prosthet Dent 80, 20–26 (1998).
79. JOHNSON G., BRÄNNSTRÖM M.: *The sensitivity of dentin. Changes in relation to conditions at exposed tubule apertures*. Acta Odontol Scand 32, 29–38 (1974).
80. JOHNSON G., POWELL L., GORDON G.: *Dentin bonding systems: a review of current products and techniques*. J Am Dent Assoc 122, 34–41 (1991).
81. JONES D.: *Has dental amalgam been torpedoed and sunk?* J Dent Res 87, 101–102 (2008).
82. JØRGENSEN K., ASMUSSEN E.: *Occlusal abrasion of a composite restorative resin with ultra-fine filler—an initial study*. Quintessence Int 9, 73–78 (1978).
83. KANEMURA N., SANO H., TAGAMI J.: *Tensile bond strength to and SEM evaluation of ground and intact enamel surfaces*. J Dent 27, 523–530 (1999).
84. KING N., TAY F., PASHLEY D., HASHIMOTO M., ITO S., BRACKETT W., GARCÍA-GODOY F., SUNICO M.: *Conversion of one-step to two-step self-etch adhesives for improved efficacy and extended application*. Am J Dent 18, 126–134 (2005).
85. KNOCK F., GLENN J., THE L. D. CAULK COMPANY: *Dental Material and Method*. U.S. Patent 2,558,139 (1951).
86. KRAMER I., LEE K.: *The Demonstration of Glycerophosphoric Acid Dimethacrylate in Dentin and Filling Material Following the Use of a Cavity Sealer*. J Dent Res 39, 1003–1008 (1960).
87. KUGEL G., FERRARI M.: *The science of bonding: from first to sixth generation*. J Am Dent Assoc 131 (Suppl), 20S–25S (2000).
88. KULZER & CO. GMBH: *Paladon Verfahren*. Dtsch Reichspatentamt, Patentschr. 737058 (1936).
89. LEE H., SWARTZ M.: *Sealing of developmental pits and fissures. I. In vitro study*. J Dent Res 50, 133–140 (1971).
90. LEE J., JANG K., KIM J., LEE S., HAHN S., KIM C.: *Effect of ultrasonic vibration on dentin bond strength and resin infiltration*. Am J Dent 16, 404–408 (2003).

-
91. LEEVAILOJ C., COCHRAN M., MATIS B., MOORE B., PLATT J.: *Micro-leakage of posterior packable resin composites with and without flowable liners*. Oper Dent 26, 302–307 (2001).
 92. LEHMANN K., HELLWIG E.: *Zahnärztliche Propädeutik*. 9. Auflage. Urban & Fischer: München, Jena, 32 (2002).
 93. LOHBAUER U., FRANKENBERGER R., KRÄMER N., PETSCHLT A.: *Time-dependent strength and fatigue resistance of dental direct restorative materials*. J Mater Sci Mater Med 14, 1047–1053 (2003).
 94. LUTZ F., PHILLIPS R.: *A classification and evaluation of composite resin systems*. J Prosthet Dent 50, 480–488 (1983).
 95. MACIEL K., CARVALHO R., RINGLE R., PRESTON C., RUSSELL C., PASHLEY D.: *The effects of acetone, ethanol, HEMA, and air on the stiffness of human decalcified dentin matrix*. J Dent Res 75, 1851–1858 (1996).
 96. MANNERBERG F.: *Isosit, a new material for restoration of anterior teeth*. Quintessence Int 8, 23–32 (1977).
 97. MARSHALL G. JR.: *Dentin: microstructure and characterization*. Quintessence Int 24, 606–617 (1993).
 98. MARSHALL G. JR., MARSHALL S., KINNEY J., BALOOCH M.: *The dentin substrate: structure and properties related to bonding*. J Dent 25, 441–458 (1997).
 99. MASUHARA E., KOJIMA K., KIMURA T.: *Studies on dental self-curing resins. Effect of alkylboran on the polymerisation of methacrylate with benzylperoxid*. Rep Inst Dent Mater 2, 368–374 (1962).
 100. MATINLINNA J., LASSILA L., OZCAN M., YLI-URPO A., VALLITTU P.: *An introduction to silanes and their clinical applications in dentistry*. Int J Prosthodont 17, 155–164 (2004).
 101. MCLEAN J.: *Clinical applications of glass-ionomer cements*. Oper Dent Suppl 5, 184–190 (1992).
 102. MCLEAN J., KRAMER I.: *A clinical and pathologic evaluation of a sulfinic acid activated resin for use in restorative dentistry*. Br Dent J 93, 150–153 (1952).
 103. MCLEAN J., NICHOLSON J., WILSON A.: *Proposed nomenclature for glass-ionomer dental cements and related materials*. Quintessence Int 25, 587–589 (1994).
 104. MICHELICH V., SCHUSTER G., PASHLEY D.: *Bacterial penetration of human dentin in vitro*. J Dent Res 59, 1398–1403 (1980).
 105. MICHL R., WOLLWAGE P.: *Werkstoff für Dentalzwecke*. Dtsch Patentamt, Patentschr. 2 403 211 (1974).
 106. MINGUEZ N., ELLACURIA J., SOLER J., TRIANA R., IBASETA G.: *Advances in the history of composite resins*. J Hist Dent 51, 103–105 (2003).

-
107. NAKABAYASHI N., NAKAMURA M., YASUDA N.: *Hybrid layer as a dentin-bonding mechanism*. J Esthet Dent 3, 133–138 (1991).
 108. OBERSCHACHTSIEK H., FRANKENBERGER R., SINDEL J., KRÄMER N.: *Extrusion Shear Bond Strength to Dentin after Different Etching Times*. J Dent Res 76 (IADR Abstracts), 416 [Abstr. 3221] (1997).
 109. OLEA N., PULGAR R., PÉREZ P., OLEA-SERRANO F., RIVAS A., NOVILLO-FERTRELL A., PEDRAZA V., SOTO A., SONNENSCHNEIN C.: *Estrogenicity of resin-based composites and sealants used in dentistry*. Environ Health Perspect 104, 298–305 (1996).
 110. OLGART L., BRÄNNSTRÖM M., JOHNSON G.: *Invasion of bacteria into dentinal tubules. Experiments in vivo and in vitro*. Acta Odontol Scand 32, 61–70 (1974).
 111. O’SULLIVAN R., FLANNELLY M.: *Leeuwenhoek and the structure of dentine*. J Ir Dent Assoc 36, 129–133 (1990).
 112. PAFFENBARGER G., RUPP N.: *Composite restorative materials in dental practice: a review*. Int Dent J 24, 1–17 (1974).
 113. PASHLEY D.: *Dentin: a dynamic substrate—a review*. Scanning Microsc 3, 161–174 (1989).
 114. PASHLEY D.: *The effects of acid etching on the pulpodentin complex*. Oper Dent 17, 229–242 (1992).
 115. PASHLEY D., CIUCCHI B., SANO H.: *Dentine as a Bonding Substrate*. Dtsch Zahnärztl Z 49, 760–763 (1994).
 116. PASHLEY D., LIVINGSTON M., GREENHILL J.: *Regional resistances to fluid flow in human dentine in vitro*. Arch Oral Biol 23, 807–810 (1978).
 117. PASHLEY D., MICHELICH V., KEHL T.: *Dentin permeability: effects of smear layer removal*. J Prosthet Dent 46, 531–537 (1981).
 118. PASHLEY D., TAY F.: *Aggressiveness of contemporary self-etching adhesives. Part II: etching effects on unground enamel*. Dent Mater 17, 430–444 (2001).
 119. PASHLEY E., AGEE K., PASHLEY D., TAY F.: *Effects of one versus two applications of an unfilled, all-in-one adhesive on dentine bonding*. J Dent 30, 83–90 (2002).
 120. PASQUANTONIO G., TAY F., MAZZONI A., SUPPA P., RUGGERI A. JR., FALCONI M., DI LENARDA R., BRESCHI L.: *Electric device improves bonds of simplified etch-and-rinse adhesives*. Dent Mater 23, 513–518 (2007).
 121. PERDIGÃO J.: *Dentin bonding as a function of dentin structure*. Dent Clin North Am 46, 277–301 (2002).
 122. PERDIGÃO J., FRANKENBERGER R.: *Effect of solvent and rewetting time on dentin adhesion*. Quintessence Int 32, 385–390 (2001).
 123. PERDIGÃO J., FRANKENBERGER R., ROSA B., BRESCHI L.: *New trends in dentin/enamel adhesion*. Am J Dent 13, 25D–30D (2000).

-
124. PERDIGÃO J., GERALDELI S., HODGES J.: *Total-etch versus self-etch adhesive: effect on postoperative sensitivity*. J Am Dent Assoc 134, 1621–1629 (2003).
 125. PERDIGÃO J., GOMES G., DUARTE S. JR., LOPES M.: *Enamel bond strengths of pairs of adhesives from the same manufacturer*. Oper Dent 30, 492–499 (2005).
 126. PEUTZFELDT A.: *Resin composites in dentistry: the monomer systems*. Eur J Oral Sci 105, 97–116 (1997).
 127. POOLE D., JOHNSON N.: *The effects of different demineralizing agents on human enamel surfaces studied by scanning electron microscopy*. Arch Oral Biol 12, 1621–1634 (1967).
 128. PRATI C., NUCCI C., MONTANARI G.: *Shear bond strength and microleakage of dentin bonding systems*. J Prosthet Dent 65, 401–407 (1991).
 129. QVIST V., LAURBERG L., POULSEN A., TEGLERS P.: *Longevity and cario-static effects of everyday conventional glass-ionomer and amalgam restorations in primary teeth: three-year results*. J Dent Res 76, 1387–1396 (1997).
 130. RETIEF D.: *Effect of conditioning the enamel surface with phosphoric acid*. J Dent Res 52, 333–341 (1973).
 131. ROETERS J., FRANKENMOLEN F., BURGERSDIJK R., PETERS T.: *Clinical evaluation of Dyract in primary molars: 3-year results*. Am J Dent 11, 143–148 (1998).
 132. ROSIN M., STEFFEN H., KONSCHAKE C., GREESE U., TEICHMANN D., HARTMANN A., MEYER G.: *One-year evaluation of anOrmocer restorative—a multipractice clinical trial*. Clin Oral Investig 7, 20–26 (2003).
 133. RUSE N.: *What is a “compomer”?* J Can Dent Assoc 65, 500–504 (1999).
 134. RUYTER I.: *Composites—Characterization of Composite Filling Materials: Reactor Response*. Adv Dent Res 2, 122–129 (1988).
 135. SANDERS-TAVARES DA CUNHA MELLO F., FEILZER A., DE GEE A., DAVIDSON C.: *Sealing ability of eight resin bonding systems in a Class II restoration after mechanical fatiguing*. Dent Mater 13, 372–376 (1997).
 136. SANO H., SHONO T., SONODA H., TAKATSU T., CIUCCHI B., CARVALHO R., PASHLEY D.: *Relationship between surface area for adhesion and tensile bond strength—evaluation of a micro-tensile bond test*. Dent Mater 10, 236–240 (1994).
 137. SANO H., TAKATSU T., CIUCCHI B., HORNER J., MATTHEWS W., PASHLEY D.: *Nanoleakage: leakage within the hybrid layer*. Oper Dent 20, 18–25 (1995).
 138. SJÖGREN G., HEDLUND S.: *Filler content and gap width after luting of ceramic inlays, using the ultrasonic insertion technique and composite resin cements. An in vitro study*. Acta Odontol Scand 55, 403–407 (1997).

-
139. SPENCER P., WANG Y., KATZ J.: *Identification of collagen encapsulation at the dentin/adhesive interface*. J Adhes Dent 6, 91–95 (2004).
 140. STANSBURY J.: *Synthesis and evaluation of new oxaspiro monomers for double ring-opening polymerization*. J Dent Res 71, 1408–1412 (1992).
 141. SUPPA P., BRESCHI L., RUGGERI A., MAZZOTTI G., PRATI C., CHERSONI S., DI LENARDA R., PASHLEY D., TAY F.: *Nanoleakage within the hybrid layer: a correlative FEISEM/TEM investigation*. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 73, 7–14 (2005).
 142. SÖDERHOLM K., MARIOTTI A.: *BIS-GMA-based resins in dentistry: are they safe?* J Am Dent Assoc 130, 201–209 (1999).
 143. TAY F., FRANKENBERGER R., CARVALHO R., PASHLEY D.: *Pit and fissure sealing. Bonding of bulk-cured, low-filled, light-curing resins to bacteria-contaminated uncut enamel in high c-factor cavities*. Am J Dent 18, 28–36 (2005).
 144. TAY F., GWINNETT A., PANG K., WEI S.: *Resin permeation into acid-conditioned, moist, and dry dentin: a paradigm using water-free adhesive primers*. J Dent Res 75, 1034–1044 (1996).
 145. TAY F., KWONG S., ITTHAGARUN A., KING N., YIP H., MOULDING K., PASHLEY D.: *Bonding of a self-etching primer to non-carious cervical sclerotic dentin: interfacial ultrastructure and microtensile bond strength evaluation*. J Adhes Dent 2, 9–28 (2000).
 146. TAY F., PASHLEY D.: *Dental adhesives of the future*. J Adhes Dent 4, 91–103 (2002).
 147. TAY F., PASHLEY D., SUH B., CARVALHO R., ITTHAGARUN A.: *Single-step adhesives are permeable membranes*. J Dent 30, 371–382 (2002).
 148. TAY F., PASHLEY D., YOSHIYAMA M.: *Two modes of nanoleakage expression in single-step adhesives*. J Dent Res 81, 472–476 (2002).
 149. THOMPSON V., WILLIAMS E., BAILEY W.: *Dental resins with reduced shrinkage during hardening*. J Dent Res 58, 1522–1532 (1979).
 150. TIAN M., GAO Y., LIU Y., LIAO Y., HEDIN N., FONG H.: *Fabrication and evaluation of Bis-GMA/TEGDMA dental resins/composites containing nano fibrillar silicate*. Dent Mater 24, 235–243 (2008).
 151. TILBROOK D., CLARKE R., HOWLE N., BRADEN M.: *Photocurable epoxy-polyol matrices for use in dental composites I*. Biomaterials 21, 1743–1753 (2000).
 152. TITLEY K., CHERNECKY R., MARIC B., VALIQUETTE N., SMITH D.: *The morphology of the demineralized layer in primed dentin*. Am J Dent 7, 22–26 (1994).
 153. ULFIG N.: *Kurzlehrbuch Histologie*. Georg Thieme: Stuttgart, New York, 132ff (2003).

-
154. VAN DIJKEN J., KALFAS S., LITRA V., OLIVEBY A.: *Fluoride and mutans streptococci levels in plaque on aged restorations of resin-modified glass ionomer cement, compomer and resin composite*. Caries Res 31, 379–383 (1997).
 155. VAN LANDUYT K., DE MUNCK J., SNAUWAERT J., COUTINHO E., POITEVIN A., YOSHIDA Y., INOUE S., PEUMANS M., SUZUKI K., LAMBRECHTS P., VAN MEERBEEK B.: *Monomer-solvent phase separation in one-step self-etch adhesives*. J Dent Res 84, 183–188 (2005).
 156. VAN MEERBEEK B., CONN L. JR., DUKE E., EICK J., ROBINSON S., GUERRERO D.: *Correlative transmission electron microscopy examination of nondemineralized and demineralized resin-dentin interfaces formed by two dentin adhesive systems*. J Dent Res 75, 879–888 (1996).
 157. VAN MEERBEEK B., DE MUNCK J., YOSHIDA Y., INOUE S., VARGAS M., VIJAY P., VAN LANDUYT K., LAMBRECHTS P., VANHERLE G.: *Buonocore memorial lecture. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges*. Oper Dent 28, 215–235 (2003).
 158. VAN MEERBEEK B., INOKOSHI S., BRAEM M., LAMBRECHTS P., VANHERLE G.: *Morphological aspects of the resin-dentin interdiffusion zone with different dentin adhesive systems*. J Dent Res 71, 1530–1540 (1992).
 159. VAN MEERBEEK B., PERDIGÃO J., LAMBRECHTS P., VANHERLE G.: *The clinical performance of adhesives*. J Dent 26, 1–20 (1998).
 160. VAN MEERBEEK B., YOSHIDA Y., LAMBRECHTS P., VANHERLE G.: *Mechanisms of bonding of a resin-modified glass-ionomer adhesive to dentin*. J Dent Res 77 (IADR Abstracts), 911 [Abstr. 2236] (1998).
 161. WEINMANN W., THALACKER C., GUGGENBERGER R.: *Siloranones in dental composites*. Dent Mater 21, 68–74 (2005).
 162. WILLIAMS V., DIAZ-ARNOLD A., FOTOS P.: *Long term hydration effects on bond strengths of composite adhesives*. J Dent Res 69 (Dental Materials), 359 [Abstr. 2002] (1990).
 163. WILSON A.: *Developments in glass-ionomer cements*. Int J Prosthodont 2, 438–446 (1989).
 164. WILSON A.: *Resin-modified glass-ionomer cements*. Int J Prosthodont 3, 425–429 (1990).
 165. WILSON A., KENT B.: *A new translucent cement for dentistry. The glass ionomer cement*. Br Dent J 132, 133–135 (1972).
 166. YAP A., CHUNG S., CHOW W., TSAI K., LIM C.: *Fracture resistance of compomer and composite restoratives*. Oper Dent 29, 29–34 (2004).
 167. YOSHIDA Y., VAN MEERBEEK B., NAKAYAMA Y., SNAUWAERT J., HELLEMANS L., LAMBRECHTS P., VANHERLE G., WAKASA K.: *Evidence of chemical bonding at biomaterial-hard tissue interfaces*. J Dent Res 79, 709–714 (2000).

9 Abkürzungsverzeichnis

4-META 4-Methacryloxyethyltrimellitanhydrid. 29

A-Silikon Additionsvernetzendes Silikon. 49, 52

Bis-EMA 2,2-Bis-(4-(2-Methacryloxyethoxy)phenyl)propan. 9

Bis-GMA Bisphenol-Glycidylmethacrylat: 2,2-Bis-(4-(2-Hydroxy-3-Methacryloxypropoxy)phenyl)propan; sog. „Bowen-Monomer“. 9, 10, 13, 14, 28, 48

Bis-MA 2,2-Bis-(4-(Methacryloxy)phenyl)propan. 9

Bis-PMA 2,2-Bis-(4-(3-Methacryloxypropoxy)phenyl)propan. 9

dpi Dots per Inch (Punkte/Pixel pro Zoll). 57

EDTA Ethylendiamintetraacetat. 28

GIZ Glasionomerzement. 16, 17, 32, 33, 71

HEMA 2-Hydroxyethylmethacrylat. 28–30, 49

MMA Methylmethacrylat, auch Methacrylsäuremethylester genannt. 7, 9

NPG-GMA N-Phenylglycin und Glycidylmethacrylat. 27

Ormocer Organically modified ceramics (organisch modifizierte Keramiken). 18

PEGDMA Polyethylenglycoldimethacrylat. 48

PMDM Reaktionsprodukt aus Pyromellithsäureanhydrid und 2-Hydroxyethylmethacrylat. 29

PMMA Polymethylmethacrylat, auch Polymethacrylsäuremethylester genannt. 7

REM Rasterelektronenmikroskop. 51, 52, 56, 57, 73

RMGIC resin-modified glass ionomer cements (Kunststoff-modifizierte Glasionomerzemente). 16, 17, 32

SZG Schmelz-Zement-Grenze. 45, 46, 51, 56, 57

TATATO Triallyl-1,3,5-Triazin-2,4,6-Trion. 13

TEGDMA Tetraethylenglycoldimethacrylat. 9, 10, 48

Tetrathiol Pentaerythritol-Tetramercaptopropionat. 13

TMB Thermo-mechanische Dauerbelastung. 52, 53, 55, 58, 59, 61, 63, 73, 74

Trithiol Trimethylolpropan-Tris(3-Mercaptopropionat). 13

UDMA Urethan-Dimethacrylat, auch UEDMA genannt. 13

USI Ultrasonic Insertion Technique. 6, 76

10 Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Anselm Petschelt für die freundliche Bereitstellung sämtlicher laboratorischer Einrichtungen und Materialien, die für die Erstellung dieser Arbeit benötigt wurden.

Insbesondere danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Roland Frankenberger für die Überlassung des Dissertationsthemas und die hervorragende Betreuung meiner Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei Gudrun Amberger für die tatkräftige Unterstützung am Rasterelektronenmikroskop bedanken.

Außerdem danke ich Dr. Dr. Peter Schneider und seinem Praxisteam dafür, dass sie über ein halbes Jahr lang alle extrahierten Weisheitszähne für mich gesammelt und mir damit fast alle Probenzähne, die für die vorliegende Studie benötigt wurden, zur Verfügung gestellt haben.

Holger Leupold will ich für die germanistische Unterstützung danken.

Fernab davon möchte ich der Open-Source-Gemeinde allgemein und im Speziellen den Entwicklern der Software danken, durch deren Arbeit ich diese Dissertation mit 100% freier Software erstellen konnte. Namentlich zum Einsatz kamen Kile mit $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ Live, EasyChem, the GIMP und Inkscape sowie R unter KDE auf Gentoo Linux.