

## 2 LITERATURÜBERSICHT

### 2.1 Keramik

Die Keramik ist bezüglich der Härte, ihrem E-Modul und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten dem Schmelz ähnlicher als Komposite (*Hellwig et al.* 1999). Da die transparenten Keramikmassen auch hinsichtlich des Aussehens dem Schmelz sehr ähnlich sind, können mit der Keramik die ästhetischen Ansprüche der Patienten erfüllt werden (*Jäger et al.* 1990). Aufgrund der chemischen Stabilität, der geringen Neigung zur Plaqueanlagerung und der hohen Biokompatibilität hat sich die Keramik als hochwertige Amalgamalternative durchgesetzt (*Bessing und Molin* 1990). Dentalkeramische Massen bestehen hauptsächlich aus drei Basisstoffen: Feldspat, Quarz und Kaolin. Feldspat nimmt mit 70 - 80 % den Hauptbestandteil ein und wird durch das niedrige Schmelzintervall sowie die geringe Kristallisationstendenz zum Flussmittel. Durch seine glasierende Wirkung ist er für die Transparenz der Keramik entscheidend. Quarz bildet mit 20 - 30 % den zweitgrößten Anteil der keramischen Massen. Aufgrund seines thermovolumetrischen Verhaltens verringert es die Schwindung und dient zusätzlich als so genanntes Magerungsmittel. Kaolin gibt der Masse durch seinen hohen Schmelzpunkt beim Brand Formbeständigkeit, ist jedoch mit 0 - 3 % in dentalkeramischen Massen nur zu einem geringen Anteil enthalten. Die Bildung von Multikristallen bewirkt die Festigkeit und die Opazität der Keramik (*Kappert* 1996). Das Grundgerüst der Silikatkeramiken ist ein Siliziumdioxid-Netzwerk, wobei es sich um eine amorphe Glasphase handelt. Je nach Einsatzgebiet enthält es alternativ oxidische Partikel, vorwiegend Leuzitkristalle, die für die Festigkeit, Lichtstreuung, Opazität und die Wärmeausdehnung verantwortlich sind. Hierfür lässt sich Dicor als Beispiel anführen. Um eine höhere Druck-, Zug- und Biegebelastung der Keramik zu erreichen, wurde die aluminiumoxidverstärkte Keramik eingeführt. Gleichzeitig ist mit dem Zusatz aber auch eine Zunahme der optischen Dichte und ein Transparenzverlust entstanden (*Krumbholz* 1992) (*Kappert* 1996).

### 2.1.1 Verarbeitungsverfahren für Dentalkeramiken

- Sinterverfahren

Hierbei wird eine Pulver-Flüssigkeitsmasse aus Keramikpulver und Modellierflüssigkeit hergestellt, auf einen feuerfesten Stumpf aufgebracht und modelliert. Beim anschließenden Brennen werden die Hohlräume und Poren zwischen den Pulverpartikeln geschlossen, indem die Einzelpartikel zu kompakten Körpern versintern. Der Sinterbrand ist mit einer erheblichen Volumenschrumpfung verbunden. Um diesem entgegenzuwirken erfolgt die Modellation in mehreren nacheinander gebrannten Schichten (*Krumbholz* 1998). Gesondert genannt wird hierbei die Glasinfiltrations-Aluminiumoxid-Keramik (In-Ceram). Zunächst wird in der Schichttechnik ein Hartkernaufbau aus reinen Aluminiumoxid-Partikeln auf einem feuerfesten Modell geformt. Diese Partikel backen bei dem Sinterbrand lediglich zusammen. In einem zweiten Brand wird Lanthanglas durch Kapillarkräfte in das Gerüst gezogen, so dass ein hochfestes glasinfiltriertes Aluminiumoxidgerüst entsteht (*Kappert* 1996).

- Gießverfahren

Glasrohlinge werden ähnlich dem dentalen Metallguss im Lost-wax-Verfahren mit zunächst amorpher Glasstruktur hergestellt. Anschließend, nach erneuter Einbettung, werden die Gussobjekte getempert. Dabei kommt es zu einer feinkörnigen Kristallisation des Materials mit Transparenzverlust und Festigkeitssteigerung. Der Vorteil dieses Systems liegt in dem Vermeiden der Sinterschwindung und damit einhergehender Passgenauigkeit, welches jedoch mit einem erheblichen zeitlichen Aufwand verbunden ist. Bekanntestes Beispiel ist das Dicor-System (*Reuling und Siebert* 1989, *Roulet und Herder* 1989a).

- Pressverfahren

Dieses Verfahren nutzt die pyroplastischen Eigenschaften von Glaskeramiken. Blockartige Glaskeramikrohlinge werden unter Erhalt des strukturellen Aufbaus bei ca. 1100 Grad erweicht und unter hohem Druck in, durch Lost-wax-Verfahren hergestellte, Hohlformen gepresst. Mit diesem Verfahren wird die leucitverstärkte Glaskeramik Empress verarbeitet. Durch Verwendung vorgebrannter Keramikrohlinge wird die Sinterschwindung vermieden (*Höland* 2000) (*Krumbholz*

1992) (Kappert 1996).

- CAD/CAM- Verfahren

CAD/CAM – Verfahren (CAD = Computer Aided Design, CAM = Computer Aided Machining) sind seit etwa 1985 auf dem Markt vorhanden. Bestandteile dieser Systeme sind ein Computer, eine Schleifeinheit, ein Datenerfassungsmodul (Scanner oder Kamera) und eine spezielle Software. Die dreidimensionale Datenerfassung erfolgt entweder direkt im Mund mithilfe einer Kamera oder indirekt am Modell. Das direkte Verfahren wird bei dem Cerec-System benutzt. Nach der Präparation finden mittels einer Kamera eine optische Vermessung der Kavität und deren dreidimensionale Darstellung im Computer statt. Nun folgt die Anzeichnung der Restaurationsgrenzen durch den Behandler. Die so konstruierte Restauration wird in dem Fräsgerät aus einem Feldspatkeramikblock hergestellt (Mörmann und Brandestin 1989). Die Firma Nobel Biocare nutzt das CAD/CAM System für das indirekte Procera AllCeram-Verfahren. Hierbei wird ein nach Abformung erstelltes Stumpfmodell mittels Scanner abgetastet und digitalisiert. Nach visueller Erstellung der Kronenkappe und Übermittlung der Daten wird diese im Procera-Werk gefräst (Garber et al. 2000). Ein weiteres Verfahren zur indirekten Herstellung von Keramikrestorationen ist das Kopierfräsverfahren Celay. Nach der direkten oder indirekten Herstellung eines Primärinlays aus Kunststoff kann innerhalb weniger Minuten aus einem Keramikblock ein Inlay gefräst werden (Eidenbenz et al. 1994, Garber et al. 2000).

## 2.2 Adhäsion

Der Begriff Adhäsion (lat., adhesio) bedeutet die Haftung zweier Substanzen, die in engem Kontakt zueinander stehen (Driessens 1977). Im Allgemeinen kann die Adhäsion an der Zahnhartsubstanz auf die mechanische und die chemische Bindung zurückgeführt werden, die in der Zahnmedizin unterschiedliche Gewichtung finden (Kullmann 1990). Die mechanische Verankerung erfolgt über geometrische Effekte, die sich durch die Kavitätenpräparation und die Oberflächenrauheiten ergeben. Die Haftung über rheologische Effekte beruht auf der volumenmäßigen Schrumpfung während der Erhärtung (Lutz et al. 1979). Die chemische Adhäsion entsteht durch Anziehungskräfte, die bei engster Berührung zwischen den Oberflächen

der aneinander angrenzenden Körper wirksam werden, dabei wird zwischen primären und sekundären chemischen Kräften unterschieden (*Lutz et al.* 1979). Primärchemische Kräfte, die vor allem den Zusammenhalt von Atomen in Molekülen gewährleisten, umfassen die ionische Bindung, die polare und apolare kovalente Bindung und die metallische Bindung. Sekundärchemische Kräfte, auch physikalische Kräfte genannt, basieren auf Anziehungskräften zwischen Dipolen, den so genannten van der Waalschen Kräften und der Wasserstoffbrückenbindung (*Lutz et al.* 1993). Die grundsätzliche Voraussetzung für eine Haftung des Adhäsivs ist die Fähigkeit, die Oberfläche des Substrates optimal zu benetzen, ohne beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand eine zu große Schrumpfung zu erfahren (*Kullmann* 1990). Dabei ist die Adhäsion von einer guten Benetzung des Substrates mit dem Adhäsiv abhängig (*Driessens* 1977). Die Benetzung einer Oberfläche lässt sich durch den Kontaktwinkel eines auf diese aufgetragenen Flüssigkeitstropfen bestimmen. Je größer die Ausbreitung dieses Tropfens ist, desto kleiner der Winkel, wobei ein Winkel von 0 Grad für eine vollständige Benetzung steht (*Ruyter* 1995) (*Baier* 1992). Um eine gute Benetzung zu gewährleisten, ist eine saubere Oberfläche der Kavität nötig. Da sich nach dem Präparieren eine Schmierschicht auf den Kavitätenwänden befindet, ist es eine Möglichkeit diese zu reinigen mit einem Säure-Ätzel (*Nakabayashi et al.* 1982, *Asmussen und Uno* 1992). Die Haftung an Schmelz und Dentin ist aufgrund der strukturellen Unterschiede zwischen dem kristallinen Gefüge Schmelz und dem extrem heterogenen vitalen Gewebe Dentin nicht auf demselben Weg erreichbar (*Lutz et al.* 1979).

## **2.3 Haftung am Schmelz**

### **2.3.1 Aufbau und Strukturmerkmale des Schmelzes**

Ausgereifter Zahnschmelz ist das am stärksten mineralisierte und härteste Zellprodukt im menschlichen Körper und besteht zu einem überwiegenden Teil aus Hydroxylapatit-Kristallen, die in einem feinen fibrillären Netzwerk, zusammengesetzt aus Wasser, Proteinen und Fetten, eine prismenartige Struktur ergeben (*Angmar-Mansson* 1970) (*Brudevold und Söremark* 1967) (*Frazier* 1968) (*Schroeder* 1997). Das Apatit in seiner Hydroxy-, Fluoro- oder Carbonatform bildet mit einem Gehalt von 86 Vol.-% die überwiegend anorganische Komponente des Schmelzes,

welche hauptsächlich aus den Elementen Calcium und Phosphat besteht (*Gwinnett* 1992). Der organische Anteil beträgt 1 %, der des Wassers 12 %, wobei davon 3/4 als Hydratationshülle an die Apatitkristalle gebunden sind und nur ein Viertel frei verfügbar ist (*Lutz et al.* 1993). Mikromorphologisch lassen sich Schmelzprismen, bestehend aus Prismenscheide, Prismenstab und interprismatischem Schmelz, erkennen (*Schroeder* 1997). Diese können im Querschnitt in zwei in variabler Zahl vorkommenden Prismenformen unterschieden werden: der Schlüssellochtyp, der aufgrund seines Aufbaus keine interprismatischen Zonen besitzt und der Pferdehuftyp mit zwischen-prismatischem Schmelz (*Schroeder* 1997) (*Höhling* 1966). Der Durchmesser ist innerhalb eines Prismas verschieden: im Bereich der Schmelzoberfläche größer, in der Nähe der Schmelz-Dentin-Grenze kleiner. Ausgehend von der Schmelz-Dentin-Grenze verlaufen die Prismen zur Oberfläche in S-förmigen Bögen, welche sich als Hunter-Schreger-Streifung darstellen (*Gwinnett* 1992). Im Zahnhalsbereich erreichen die Schmelzprismen fast senkrecht die Oberfläche, während sie im koronaren Anteil eher schräg auftreten (*Radlanski* 1997). Die Schmelzbildung findet nicht kontinuierlich statt, sondern in aktiven und passiven Phasen, dies spiegelt sich in den Retziusstreifen wider (*Schroeder* 1997). Die oberflächliche Schicht des Schmelzes ist bei Zähnen der ersten Dentition und 70 % der zweiten Dentition prismenfrei, da die Prismen nicht bis zur Oberfläche, sondern nur bis zu 30 µm darunter reichen. Bei diesem Schmelztyp sind die Kristalline dicht aneinander gelagert und mit ihrer Längsachse zur Schmelzoberfläche orientiert (*Gwinnett* 1967). Aufgrund stärkerer Mineralisierung ist diese Schicht weniger säurelöslich (*Kullmann et al.* 1989). Durch seine glatte Oberfläche bietet der Schmelz wenig Angriffspunkte zur mikromechanischen Verankerung. Zudem ist die Oberflächenenergie durch eine Auflagerung von überwiegend aus organisch zusammengesetzten Bestandteilen des Speichels, welches Pellikel genannt wird, stark herabgesetzt (*Jendresen und Glantz* 1981) (*Lutz et al.* 1993). Nach mechanischer Bearbeitung ist die Pellikelschicht entfernt, aber es entsteht erneut eine Auflagerung aus Gewebstrümmern, Speichelpräzipitaten und Bakterien, dem Biofilm. Diese Verunreinigungen führen ebenfalls zu einer Herabsetzung der Oberflächenenergie und dadurch zu einer schlechteren Benetzung mit dem Adhäsiv, welches einer guten Verbindung von Zahn und Befestigungsmaterial entgegen steht (*Gwinnett* 1984) (*Baier* 1992) (*Ruyter* 1995).

### 2.3.2 Schmelz-Ätz-Technik

Seit Buonocore 1955 entdeckte, dass der Verbund zwischen einem Komposit und dem Schmelz durch eine vorherige Säurebehandlung der Schmelzoberfläche wesentlich verbessert werden kann, ist das Problem der Haftung am Schmelz zum größten Teil gelöst (Buonocore 1955) (Bowen 1978). Durch die Ätztechnik wird die Schmelzoberfläche angeraut, es kommt zu einer Oberflächenvergrößerung und erhöhten Oberflächenenergie. Dies erlaubt eine verbesserte Verankerung der Kunststoffmaterialien mit dem Vorteil, stärkeren Widerstand gegen Zug-, und Abscherkräfte zu leisten (Castagnola et al. 1975). Gleichzeitig hat die Anwendung der Säure auf die Schmelzoberfläche unterschiedliche Auswirkungen, es wird zum einen Hydroxylapatit in Lösung gebracht und somit eine fast gleichmäßige Schicht Schmelz abgetragen, zum anderen wird, abhängig von der Zusammensetzung und Struktur der Prismen, der Schmelz verändert, infolgedessen entsteht ein so genanntes Ätzmuster. (Gwinnett 1981) (Swift et al. 1995).

Es können dabei hauptsächlich 3 Grundformen unterschieden werden (Silverstone et al. 1975):

- 1 Typ 1: Ätzmuster mit bevorzugter Lösung der Prismenkerne
- 2 Typ 2: Ätzmuster mit bevorzugter Lösung der Prismenperipherie
- 3 Typ 3: Ätzmuster ohne Zusammenhang zur Morphologie

Für die Ätzung werden im Allgemeinen Phosphorsäuren verwendet, die bei ihrer Anwendung entstehenden Präzipitate sind dem Apatit am ähnlichsten. Bei Einsatz zu stark konzentrierter Säuren entsteht eine vergleichsweise geringe Aufrauung, infolgedessen hat sich die Verwendung von Konzentrationen zwischen 30 und 40 % als Optimum herausgestellt (Chow und Brown 1973) (Janda 1988). Die Qualität des Ätzmusters ist abhängig von der Einwirkzeit der Säure, während bei zu kurzer Ätzdauer der Schmelz nur geringfügig aufgeraut wird, entstehen nach zu langer Einwirkzeit flachere Strukturen ohne spezifisches Ätzmuster (Chow und Brown 1973). Es wird bei Zähnen der Ersten Dentition eine Einwirkzeit von 60 bis 120 s und bei Zähnen der Zweiten Dentition 30 bis 60 s empfohlen, um ein optimales Ätzmuster zu erreichen. Heute wird im Allgemeinen 37 % Phosphorsäure verwendet (Swift et al. 1995). Nach dem Ätzen erscheint der Schmelz im Gegensatz zum umgebenden Schmelz mattweiß opak (Kullmann et al. 1989). Um die überschüssige Säure und die bei der Ätzung entstandenen Präzipitate zu entfernen, ist auf eine gründliche Spülung mit Wasser zu achten. Die optimale Zeit dafür ist nach einer Studie mit 10 -

30 s angegeben (*Tagami et al.* 1988). Bei korrekter Durchführung wird ein Ätzmuster mit einer Tiefe von 25 - 200 µm erreicht (*Janda* 1988). Verbunden mit dem Ätztvorgang ist der Anstieg der Oberflächenenergie des Schmelzes, infolgedessen wird eine wesentlich höhere Benetzungsfähigkeit für das Adhäsiv erreicht. Durch verunreinigende Stoffe wie Speichel, Sekret, Blut und Ölbeimengungen aus der Druckluft kann dieser Effekt nachteilig in Bezug auf die Haftung gestört werden. Um dies unbedingt zu vermeiden, stellt sich die Arbeit unter Kofferdam als vorteilhaft dar (*Kullmann et al.* 1989). Die Säureätzung schafft die Voraussetzung für eine mikromechanische Retention des niedrig-viskosen, ungefüllten Adhäsivs. Erreicht wird dieses durch feine Kunststoffzapfen, die sich in den Mikroporositäten und -fissuren des konditionierten Schmelzes verankern (*Gwinnett & Matsui* 1967, *Buonocore et al.* 1968, *Castagnola et al.* 1975, *Diedrich* 1979, *Lutz et al.* 1979, *Beech & Jalaly* 1980, *Bowen* 1992).

## **2.4 Haftung am Dentin**

### **2.4.1 Aufbau und Strukturmerkmale des Dentins**

Die Hauptmasse des Zahnes bildet Dentin, der sich in seiner chemischen Zusammensetzung stark vom Schmelz unterscheidet und mehr dem Knochen und Wurzelzement ähnelt. Dentin besteht zu 45 - 50 Vol.-% aus anorganischem, zu 30 Vol.-% aus organischem Material und zu 20 - 25 Vol.-% aus Wasser (*Lutz et al.* 1979). Der überwiegende Anteil des anorganischen Materials wird von Hydroxylapatitkristallen gebildet, welche in eine kollagene Matrix eingebettet sind. 90 % der organischen Matrix bestehen aus Kollagen vom Typ 1 (*Schroeder* 1997). Hauptelemente des Dentins sind die Dentintubuli, sie durchziehen das Dentin von der Pulpaperipherie bis zur Schmelz-Dentin-Grenze und beinhalten Kollagenfasern, Odontoblastenfortsätze, Dentinliquor und auch Nervenfasern (*Schroeder* 1997). Die Odontoblasten sind nicht mehr teilungsfähige Zellen, die an der inneren Dentinoberfläche in der Pulpa liegen und deren Fortsätze sich bis in die Peripherie ziehen mit gemeinsamer Kommunikation über Seitenäste. Sie sind fähig, auch nach Abschluss der Zahnbildung Dentin zu bilden (*Schroeder* 1997). Die Kanalwand der Tubuli ist von peritubulärem Dentin ausgekleidet, welches dicht und homogen mineralisiert ist. Voneinander getrennt sind sie durch das intertubuläre Dentin. Dieses ist weniger dicht mineralisiert und enthält eine große Anzahl an kollagenen Fasern (*Schroeder* 1997). Das Manteldentin stellt eine ca. 30

µm dicke periphere Schicht zur Schmelz-Dentin-Grenze dar (Schroeder 1997). Anzahl und Durchmesser der Tubuli nehmen in Richtung der Schmelz-Dentin-Grenze ab. Während der Durchmesser im pulpanahen Bereich 2-3 µm misst, nimmt er in der Peripherie auf 0,5-0,9 µm ab. Durch die konvergierende Ausrichtung der Kanälchen nimmt auch die Anzahl pro Fläche von 45.000 mm<sup>2</sup> auf 19.000 mm<sup>2</sup> ab, dies entspricht einer Reduktion von 22 % im pulpanahen Bereich auf 1 % in der Peripherie und sorgt für den heterogenen Aufbau des Dentins mit einem größeren organischen Anteil pulpanah und einem geringeren Anteil peripher (Garberoglio und Brännström 1976). Der sich in den Tubuli befindende Liquor wird in der Pulpa gebildet und steht unter einem leichten nach außen gerichteten Druck von ca. 25 mmHg (Mitchem und Gronas 1991). Bei Bearbeitung des Dentins erfolgt das Austreten des Liquors, infolgedessen entsteht eine hydrophile Oberfläche (Pashley 1991).

#### **2.4.2 Strukturbesonderheiten präparierten Dentins: Smear Layer**

Nach einer mechanischen Bearbeitung des Dentins wird die Oberfläche durch eine inhomogene, aus Gewebstrümmern, Speichelpräzipitaten und Bakterien bestehende 0,5-15 µm dicke Schicht, die „Smear Layer“ genannt wird, bedeckt (Brännström 1984) (Eick 1992) (Pashley 1984). Diese mit Mikroorganismen infizierte Schmierschicht verschließt die Eingänge der Dentintubuli 1-5 µm tief, wodurch einerseits die Dentinpermeabilität stark herabgesetzt wird (Pashley 1984) und andererseits der Kontakt zwischen Adhäsiv und Dentinoberfläche verhindert wird (Cotton 1984). Grundcharakter der Schmierschicht ist eine geringe Oberflächenenergie und die geringe Haftung zum strukturierten, intakten Dentin (Gwinnett 1984) (Pashley 1984).

#### **2.4.3 Dentinhaftung**

Es lassen sich zwei Strategien zum Erreichen einer Dentinhaftung unterscheiden:

- Haftung bei vollständiger Entfernung der Schmierschicht
- Haftung bei Auflösung der Schmierschicht.

Die vollständige Entfernung der Schmierschicht wird durch die Total-Ätz-Technik erreicht, bei der durch Applikation einer Phosphorsäure eine gleichzeitige Konditionierung von Schmelz und Dentin möglich ist (Fusayama et al. 1979) (Nakabayashi et al. 1982). Dentinhaftung lässt sich

durch die Entwicklung von selbstkonditionierenden Dentinprimern auch ohne Phosphorsäure-Ätzung erreichen. Anstatt die Schmierschicht nach deren Auflösung abzusprühen, werden ihre Bestandteile in den Verbund der Hybridschicht integriert (*Lopes et al. 2002*) (*Tay und Pashley 2002*).

Bei der klassischen Total-Ätz-Technik lassen sich drei Arbeitsschritte unterscheiden (*Lutz und Krejci 1992*):

1. Konditionierung
2. Priming
3. Bonding

#### **2.4.4 Dentinkonditionierung**

Um eine Verbesserung der Haftfestigkeit zu erzielen, wurde schon 1978 die Dentinätzung mit nachfolgendem Auftrag eines Adhäsivs, von Fusayama empfohlen (*Fusayama 1992*). Die Ätzung erfolgt mit 37%igem Phosphorsäureätzgel (*Swift et al. 1993*), sollte aber die Dauer von 15 Sekunden nicht überschreiten, da sich dieses sonst ungünstig auf die Haftung der Adhäsive auswirkt (*Erickson et al. 1991*). Die Applikation von Säuren führt zur Entfernung der Schmierschicht (*Bowen 1978*) mit gleichzeitiger Eröffnung der Tubulieingänge und deren Erweiterung im oberen Teil (*Pashley et al. 1981*). Durch die Entfernung des Smear layers kommt es zu einem vermehrten Liquorausstrom, der ein natürliches Diffusionshindernis darstellt (*Pashley et al. 1981*). Die Säure bewirkt das Herauslösen des Hydroxylapatit aus der Dentinoberfläche und legt dadurch ein feines Netzwerk aus Kollagenfasern frei (*Sano et al. 1994*). Limitiert wird die Interaktion der Säure durch die Pufferkapazität des Hydroxylapatits, folglich bleibt die Demineralisation oberflächlich. Dies ist abhängig von der Säure, ihrer Konzentration und der Ätzdauer (*Uno und Finger 1996*) (*Wang und Hume 1988*). Dem Kollagennetzwerk fehlt die anorganische Matrix als Stützgerüst, so dass es bei zu starker Austrocknung zum Kollabieren neigt (*Kato und Nakabayashi 1996*), welches einer effektiven Penetration des Primers und damit einer optimalen Ausbildung einer Hybridschicht entgegen steht (*Gwinnett 1994*) (*Kato und Nakabayashi 1996*) (*Tay et al. 1996c*). Um dieses zu vermeiden, wurde das „Wet Bonding“

eingeführt, bei dem nach der Konditionierung nur vorsichtig getrocknet wird, um eine leicht feuchte Oberfläche zu erhalten (*Kanca* 1996). Bei unzureichender Trocknung führt die unvollständige Substitution des Wassers durch den Primer zur Separation der hydrophilen und hydrophoben Monomerbestandteile. Als Folge entstehen blasige Einschlüsse mit einer schlechteren adhäsiven Verbindung. Bezeichnet wird dieses als „overwet phenomenon“ (*Tay et al.* 1996d). Auch auf eine zu lange Einwirkzeit des Ätzgels sollte verzichtet werden, denn eine zu große Penetrationstiefe birgt die Gefahr der unvollständigen Primerinfiltration, wodurch unter der Hybridschicht ein uninfiltrierter demineralisierter Bereich zurückbleibt, der als Schwachstelle gilt (*Erickson et al.* 1991). Das Herauslösen des Hydroxylapatits hat eine Veränderung der Oberflächenenergie zur Folge, denn Kollagen hat im Vergleich zu Hydroxylapatit eine geringere Oberflächenenergie. Dies muss vor der Applikation des Adhäsivs durch eine oberflächenaktive Substanz, dem Primer, ausgeglichen werden (*Erickson* 1992).

#### **2.1.1.1 Priming**

Durch das Herauslösen der Hydroxylapatitkristalle sind nach dem Absprühen der Säure wassergefüllte Zwischenräume entstanden, in die der Primer diffundieren soll. Dazu werden als Lösungsmittel wasserverdrängende Substanzen benutzt (*Erickson* 1992). Primer sind in Wasser, Ethanol oder Azeton gelöste Monomere oder Monomergemische. Nach ihrer Applikation wird das Dentin zur Entfernung des Lösungsmittels vorsichtig getrocknet, um dessen vollständige Verdunstung sicherzustellen. Durch Studien nachgewiesen folgt unzureichender Trocknung eine erhöhte Randundichtigkeit (*Tay et al.* 1996b) (*Haller* 1992). Zurück bleibt eine dünne Schicht, die einen innigen Verbund zur Dentinoberfläche bildet und damit zum Komposit-Dentinverbund beiträgt (*Haller* 1992). Die Hauptaufgabe des Primers besteht in der Penetration in die Mikroporositäten des kollagenen Netzwerks, um die feuchte Dentinoberfläche aufnahmefähig für das Adhäsiv zu machen. Dieses wird durch die niedrigviskösen Monomere mit ihren hydrophilen Eigenschaften gewährleistet (*Erickson* 1994). Das zumeist enthaltende Monomer HEMA (2-Hydroxyethylmethacrylat) besitzt ein besonders gutes Penetrationsvermögen und trägt zur Expansion des kollabierten Kollagenetzwerkes bei (*Nakabayashi und Takarada* 1992) (*Haller* 1994). Damit es zu einer guten Penetration des Primers kommt, ist auch das Lösungsmittel von besonderer Bedeutung. Durch die organischen Lösungsmittel wird der Dampfdruck des Wassers

in der feuchten Dentinoberfläche erhöht und damit die Verflüchtigung beschleunigt (*Jacobsen und Söderholm 1994*) (*Kanca 1992*), wie z.B. bei Azeton oder Alkohol. Aceton ist dabei gegenüber exzessiver Austrocknung besonders anfällig, was das „Wet Bonding“ zu einer absoluten Notwendigkeit macht. Wasserbasierte Systeme sind in der Lage das Kollagengeflecht aufzurichten, benötigen aber längere Verdunstungszeiten und bergen damit die Gefahr des „overwet phenomenon“ (*Tay et al. 1996a*). Der Vorgang der Penetration ist offenbar zeitabhängig, so dass eine Verlängerung der Applikationszeit und verstärktes Einreiben zur Verbesserung des Verbundes Komposit zum Dentin führt (*Miyazaki et al. 1996*).

#### **2.4.4.2 Bonding**

Dentinadhäsive sind niedrigvisköse, amphiphile Monomere mit hydrophilen, funktionellen Gruppen, die eine Verbindung zwischen den hydrophilen Monomeren des Primers und dem hydrophoben Komposit herstellen (*Lutz und Krejci 1992*) (*Erickson 1992*). Sie diffundieren in das freigelegte Kollagennetzwerk und bilden damit die Hybridschicht (*Hashimoto et al. 2000*) (*Nakabayashi et al. 1991*). Die Haftmechanismen zwischen dem Dentinadhäsiv, welches eine Polymerschicht bildet, und dem Dentin sind verschiedene, mit unterschiedlichem Beitrag zur Haftung. Die Wichtigsten sind die Verzahnung durch Penetration in das geätzte, poröse intertubuläre Dentin und die Verklettung des freigelegten Kollagennetzes. Die Zottenbildung durch Ausguss der Tubuli hingegen trägt in relativ geringem Maße zur Haftung bei (*Gwinnett et al. 1996*). Die Haftmechanismen kommen allerdings nur bei ausreichender Penetrationszeit von ca. 20 s und ca. 60 s Polymerisationszeit bei nicht zu starker Ausdünnung beim Verblasen zum Tragen (*Lutz und Krejci 1992*) (*Pashley 1992*). Der Einsatz von Füllstoffen in den Adhäsiven soll zu einer höheren Schichtstärke nach Auftragen und damit zum Aufbau einer elastischen Schicht zwischen Füllungsmaterial und Zahnhartsubstanz führen. Diese Schicht wirkt als „Stresspuffer“ (*Feilzer et al. 1989*). Damit die Haftung vor Applikation des Füllmaterials und darauf folgendem Polymerisationsschrumpfungsstress sicher gestellt ist, sollte das Adhäsiv separat gehärtet werden (*Peschke et al. 2000*).

## 2.5 Selbstätzende Adhäsivsysteme

Die Total-Ätz-Technik ist für Verfahrensfehler sehr anfällig. Vor allem zu starke Trocknung nach Entfernung der Präzipitate mittels Absprühen wirkt sich negativ auf die Dentinhaftung aus, da ein Kollabieren des freigelegten Kollagennetzwerkes die Folge ist und infolgedessen eine vollständige Penetration des Primers nicht mehr stattfindet. Zudem besteht die Gefahr, dass die Demineralisierungszone eine Schichtstärke erreicht, die von dem Primer nicht mehr vollständig penetriert werden kann (*Gillet et al.* 2002). Bei den selbstkonditionierenden Bondingsystemen entfällt die Konditionierung mit anschließendem Priming. Sie beinhalten eine Kombination von saurem Konditionierer und Primer, die gleichzeitig appliziert werden (*Tay und Pashley* 2002) (*Gordan et al.* 1997), dadurch wird eine identische Demineralisations- und Infiltrationstiefe erreicht. Die gleichzeitige Schmelz- und Dentinkonditionierung vereinfacht die Adhäsivtechnik und bedeutet auch einen zeitlichen Vorteil (*Blunck und Haller* 2003). Die selbstkonditionierenden Primer bestehen aus organischen Säuren wie Malein-, Bernstein- oder Glutarsäure, Polyacrylsäuren mit Methacrylatgruppen, sauren Monomeren, Estern bivalenter Alkohole mit Methacrylsäure oder phosphonierten Poly-, Di- oder Monomethacrylate (*Hannig* 2000) (*Blunck und Haller* 2003). Da bei Anwendung höherer Konzentrationen von organischen Säuren die Problematik entsteht, dass deren nicht entfernte Präzipitate das Ätzmuster zusetzen, bei niedrigeren Konzentrationen aber ein nur unzureichendes Ätzmuster erreicht wird, nutzt man bei diesen Systemen Ester mindestens zweiwertiger Alkohole. Während die Alkoholgruppe, die mit Acrylsäure verestert ist, für die Co-Polymerisation mit dem Bonding oder dem Komposit zuständig ist, soll die veresterte Phosphorsäure in wässriger Lösung ein zufrieden stellendes Ätzmuster erreichen (*Reinhardt und Rüter* 1998) (*Hannig et al.* 1999a). Die Wirkung selbstätzender Adhäsivsysteme am Dentin beruht auf Umsetzung der in Lösung gegangenen Schmierschicht, indem ein Teil der gelösten Komponenten beim Trocknungsprozess repräzipitiert wird und dadurch ein hydrophober Film aus Monomeren mit darin inkorporierten Schmelzschichtbestandteilen entsteht (*Watanabe et al.* 1994) (*Van Meerbeek et al.* 1992). Durch das Kopolymerisieren der Adhäsivmonomere mit den zuvor in das Dentin penetrierten Primermonomeren bildet sich eine Hybridschicht mit eingeschlossenen Schmierschichtbestandteilen aus, durch die mit der Total-Ätz-Technik vergleichbare Dentinhaftwerte erreicht werden (*Watanabe et al.* 1994) (*Hannig et al.* 1999b) (*Tay et al.* 2000).

Die Wirkung des Lösungsmittels ist durch Neutralisation und Abbruch der Dissoziation zeitlich begrenzt, so dass die Belassung der sauren Monomere keine Nebenwirkungen zu haben scheint (*Blunck und Haller 2003*). Die durch selbstkonditionierende Primer erzeugten Ätzmuster sind zwar deutlich schwächer ausgeprägt als bei der Total-Ätz-Technik, doch fanden die meisten In-vitro-Studien am präparierten Schmelz keine gravierenden Unterschiede bezüglich der Haftwerte zwischen den beiden Systemen (*Hannig et al. 1999b*) (*Fritz und Finger 1999*). Die Eindringtiefe des selbstätzenden Primers an der Schmelzoberfläche ist durch kontinuierlich ablaufende Neutralisationsprozesse, wie den Entzug von Wasser beim Trockenblasen und die anschließende Lichtpolymerisation, limitiert (*Hannig et al. 1999a*). Verbleibende Präzipitate auf der Schmelzoberfläche führen möglicherweise zur Beeinträchtigung der Haftung am Schmelz. MIYAZAKI et al. beobachteten bei Anwendung selbstätzender Primer an Schmelzoberflächen nach 30.000 Thermozyklen eine Herabsetzung der Haftkraft (*Miyazaki et al. 1999*). Problematisch werden die abgeschwächten Ätzmuster bei großen Arealen prismenfreien Schmelzes. Hier resultiert im Gegensatz zur Phosphorsäureätzung eine signifikant schlechtere Haftung (*Kanemura et al. 1999*), weswegen die Anchrägung der Schmelzränder beim Einsatz selbstätzender Systeme Voraussetzung sein sollte (*Hannig et al. 1999a*).

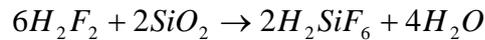
## 2.6 Haftung der Keramik

Um eine optimale Haftung der Keramik mit dem Befestigungszement zu erreichen, muss diese vorher konditioniert werden. Dies geschieht bei glasbasierten Keramiken über zwei Mechanismen:

- Ätzen der Keramik
- Silanisierung der Keramik.

Durch die selektive Löslichkeit des Siliziumdioxids in der Keramik entsteht bei Nutzung von Flusssäure ein mikroretentives Ätzmuster, welches den mikromechanischen Verbund zu dem Befestigungszement ermöglicht (*Calamia 1983, Schäffer et al. 1989*). Dabei wird die partielle Löslichkeit des hohen Alkali-Oxid-Gehaltes der Keramik gegenüber fluoridionenhaltigen sauren Lösungen genutzt (*Schmid et al. 1992*). Zum Einsatz kommen Ammoniumbifluoridgele (10%ig)

und Flusssäuregele (4,5%ig) als Ätzmittel. Silikatische Strukturen werden der Reaktionsgleichung entsprechend angegriffen:



Auf diese Weise werden die Kristallite in der Keramik freigelegt und es entstehen Mikroretentionen (*Ludwig und Joseph 1994*) (*Schmid et al. 1992*). Es wird eine Ätzzeit von 60 - 90 s empfohlen, da geringere Zeiten nicht zur nötigen Oberflächenrauigkeit führen (*Hofmann et al. 1993*). Der chemische Verbund zwischen Keramik und Befestigungszement wird durch die Silanisierung der Keramik erreicht (*Calamia und Simonsen 1984*). Silane sind den Alkenen entsprechende Verbindungen des Siliziums mit Wasserstoff, denen an beliebiger Stelle einwertige Atome eingefügt werden. Dementsprechend sind sie substituierte Kohlenwasserstoffe (*Plueddemann 1970*). Durch ihren bifunktionellen Aufbau können die Silane über Wasserstoffbrücken-Bindungen einerseits mit den OH-Gruppen der Keramiken reagieren und andererseits mit der Kompositmatrix kopolymerisieren (*Plueddemann 1970*) (*Roulet et al. 1995*). Die Einkomponenten-Variante reagiert unter katalytischer Wirkung direkt mit den Hydroxylgruppen der silikatischen Oberfläche. Silane reagieren nur in hydrolysierte Form und sind durch die Wasserstoffbrücken-Bindung hydrolyse anfällig (*Hooshamand et al. 2002*). Durch Aktivierung mit Essigsäure bilden sich z.B. Dimere, welche nicht mehr reagieren und zur Instabilität des Silans führen. Je aktiver also ein Silan ist, desto geringer ist seine Lagerstabilität. Dieses Problem wurde durch Einführung von Zweikomponenten-Silanen gelöst (*Özcan und Vallittu 2003*). Die Zweikomponenten-Version enthält in einer Komponente das Silan, gelöst in Ethanol. Die zweite Lösung enthält Wasser, organische Säuren und Ethanol. Bei der Vermischung beider Lösungen im Verhältnis 1:1 entsteht ein saurer pH-Wert, durch welchen das Silan zu Silanol reagiert. Es findet eine Reaktion der freien Hydroxylgruppen des Silanols mit freien Hydroxylgruppen silikatischer Oberflächen unter Ausbildung von Sauerstoffbrücken statt. Der Verbund zum Befestigungskomposit entsteht durch Doppelbindungen der Methacrylatgruppen (*Janda 1994*). Eine verbesserte Haftung wird durch Hitzebehandlung der silanisierten Oberfläche erreicht. Um die Kontamination des retentiven Ätzmusters und damit Haftungsverluste zu vermeiden, sollte die Konditionierung der Keramik erst nach der Einprobe der Restauration erfolgen (*Roulet et al. 1995*). Anders verhält es sich bei hochfesten

Aluminiumoxid- oder Zirkoniumoxidkeramiken, da diese keine Siliziumoxidphase enthalten, ist es nicht möglich die Oberfläche durch Flusssäure aufzurauen. Die raue Keramikoberfläche wird üblicherweise durch Abstrahlen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln erreicht. Um einen Partner für die chemische Reaktion der Silane zu erhalten, muss die aufgeraute Keramikoberfläche mit Silizium beschichtet werden. Dies kann durch verschiedene Methoden geschehen. Zum einen gibt es das Silicoater-Verfahren (*Musil und Tiller 1989*). hierbei handelt es sich um die flammenpyrolytische Silikatisierung von Oberflächen. Einer Propan-Sauerstoff-Flamme wird ein Silan zugeführt, die Siliziumverbindungen verbrennen zu siliziumorganischen Molekülbruchstücken, die sich als silikatische Schicht auf der Objektoberfläche niederschlagen und vernetzen. Zum anderen gibt es das Rocatec-Verfahren, dessen Grundprinzip die tribochemische Silikatisierung der Oberfläche ist. Dabei werden siliziumbeschichtete Partikel mit hoher Energie auf die Oberfläche geschossen, somit wird durch kinetische Energie eine chemisch aktive Oberfläche erzielt (*Edelhoff et al. 2000*) (*Göbel et al. 1998*) (*Musil und Tiller 1989*). Auf diesem Prinzip beruht auch das CoJet-Verfahren, bei dem der CoJet Sand mit einem Mikro-Strahlgerät auf die Keramik geschossen wird und der chemische Verbund durch die anschließende Silanisierung gewährleistet wird (*3MEspe 2002*).

## 2.7 Befestigungsmaterialien

Befestigungskompositmaterialien werden zum Einsetzen vollkeramischer Restaurationen verwendet. Sie sollen den festen, dauerhaften Verbund zwischen Restauration und Zahnhartsubstanz herstellen und dabei deren unterschiedliches Verhalten bei thermischen und mechanischen Belastungen ausgleichen, ohne Randspalten aufzuweisen (*Roulet und Herder 1989b*) (*Mehl et al. 1996*) (*Krämer 1999*). In ihrer Zusammensetzung entsprechen sie im Wesentlichen den entsprechenden Füllungskompositmaterialien. Sie bestehen aus Monomeren, organischen und/oder anorganischen Füllstoffen, Initiatoren, Stabilisatoren und anderen Zusätzen (*Hickel et al. 1998*). Im Unterschied zu den Füllungskompositen haben sie einen geringeren Anteil an Füllstoffen. Dies gewährleistet durch die Fließfähigkeit eine gleichmäßige Verteilung in der Fuge zwischen Restauration und Zahn, dessen ungeachtet muss das Befestigungsmaterial an der Fuge genügend Verschleißfestigkeit aufweisen.

Die Befestigungsmaterialien lassen sich in drei Kategorien einteilen:

- 1 licht-initiiert aushärtend
- 2 chemisch-initiiert aushärtend
- 3 dualhärtend.

Die licht-initiiert aushärtenden Materialien sind Einpastenmaterialien und haben dadurch den Vorteil nicht angemischt werden zu müssen. Doch besteht bei Restaurationen mit höheren Schichtdicken oder starker Einfärbung die Gefahr unzureichender Aushärtung (*Janda 1996*). Durch eine Halogen- oder LED-Lichtquelle wird ein photosensibler Initiator zu Radikalen umgewandelt, welche die Doppelbindungen von Monomermolekülen aktivieren und die Polymerisation einleiten. Nach Lösung der Doppelbindungen können sich die Monomermoleküle zu Polymerketten zusammenlagern (*Viohl 1985*). Die selbsthärtenden Befestigungskomposite sind Pasten/Pasten-Systeme und härten nach dem Anmischen von selbst aus. Die Verarbeitungszeit dieser Systeme ist relativ kurz, was einen entscheidenden Nachteil darstellt (*Janda 1996*). In der Basispaste ist ein Akzelerator enthalten, in der Katalysatorpaste ein Initiator. Mischt man diese beiden, zerfällt der Initiator in Anwesenheit des Akzelerators in Radikale, welche die gleiche Wirkung haben wie bei der Lichthärtung (*Viohl 1985*). Heute werden hauptsächlich dualhärtende Befestigungskomposite angewandt, die die positiven Eigenschaften der beiden vorhergehenden Varianten vereinen. Es handelt sich hierbei um Paste/Paste-Systeme mit photosensiblen und chemischen Initiatoren, die nach dem Anmischen sehr langsam aushärten. Durch Lichteinwirkung kommt es zur Aushärtung der oberflächlichen Schicht, die tieferen Schichten unterliegen dem Selbsthärtungsprozess (*Janda 1996*). Die Langlebigkeit einer Restauration ist auch abhängig von der Verschleißstabilität der Klebefuge, die sich unterschiedlich beeinflussen lässt. Zum einen kann durch Anwendung eines Glyceringels während der Polymerisation die Polymerisationsinhibition durch den Luftsauerstoff verhindert werden und damit verschleißbedingte Unterschüsse auf Langzeit vermindert werden (*Bergmann et al. 1991*). Zum anderen gewährt ein höherer Füllstoffanteil in dem Befestigungsmaterial eine bessere Stabilität gegenüber Verschleiß. Doch führt der höhere Füllstoffanteil auch zu einer erhöhten Viskosität, welches den Einsatz neuer Techniken erforderte (*Miyazaki et al. 1991*) (*Peutzfeldt 1994*) (*Noack et al. 1993*).

### 2.7.1 Ultraschalleinsetztechnik

Bei der Ultraschalleinsetztechnik nutzt man die thixotrope Eigenschaft von Kompositmaterialien aus. Dabei wird durch Anwendung von Ultraschallenergie ein hochvisköses Komposit in ein niedrigvisköses umgewandelt. Durch die reduzierte Kräfteinwirkung wird die Bruchgefahr für das Inlay verringert. Nach Einpassen der Restauration mittels Ultraschall wird der Überschuss wieder hochviskös wie vor der Behandlung mit dem Ultraschall und lässt sich dadurch einfach entfernen (Noack und Roulet 1991) (Noack et al. 1993). Das durch den Ultraschall begünstigte Fließverhalten des Befestigungskomposits ermöglicht ein gutes Penetrieren in die durch Ätzung entstandenen Mikroporositäten in der Keramik und im Schmelz (Janda 1996). Aufgrund dieser Technik lassen sich jetzt auch sehr gut passende Restaurationen mit einem geringen Spalt zur Kavität eingliedern. Nach Aushärten des Adhäsivs kann es durch Ansammlungen am Kavitätenboden aber zu dem Problem kommen, dass durch die Schichtdicke des Adhäsivs die Restauration nicht mehr passgenau eingegliedert werden kann. Jedoch ist ein Aushärten des Adhäsivs sinnvoll, da bei hohen Keramikschichtdicken und stark eingefärbter Keramik die Sicherheit der Polymerisation durch die Keramik bis zum Adhäsiv nicht gewährleistet werden kann. Eine Studie zeigt, dass die Ergebnisse nach Aushärten des Adhäsivs hinsichtlich des Randschlusses besser sind als ohne Aushärtung (Frankenberger et al. 1999). Dieses Problem könnte durch ein selbsthärtendes Adhäsivsystem, welches für ein zeitsparendes Vorgehen auch selbstständig funktioniert, gelöst werden. Um jedoch das Eingliedern von Keramikrestaurationen für den Benutzer so schnell und einfach wie möglich zu gestalten, ist das Ziel ein selbstständiges, selbsthärtendes Befestigungsmaterial zu finden.

### 2.7.2 Selbstdhäsive Befestigungszemente

Bei den dualhärtenden, selbstdhäsiven Befestigungsmaterialien sind die Konditionierung der Zahnhartsubstanz und die Applikation eines Adhäsivs nicht notwendig. Der Haftverbund zwischen Restauration und Zahnhartsubstanz wird nach Herstellerangaben ohne jegliche Vorbereitung erreicht. Ein Produkt, das diese Eigenschaft erfüllt, ist das RelyX Unicem (3M-Espe). Es ist ein Pulver/Flüssigkeitssystem. Die organische Matrix besteht aus mehrfach funktionellen phosphorsäuren (Meth-)acrylaten. Bei dem Anteil anorganischer Füllkörper handelt es sich um

basische Füllkörper, die eine Zementreaktion mit den Säurefunktionalitäten der Monomere eingehen. Dies steuert die Haftung an der Zahnhartsubstanz, ein pH-Anstieg auf neutrales Niveau während der Abbindereaktion und die Fluoridionenabgabe. Bei der Abbindereaktion handelt es sich um eine radikalische Polymerisationsreaktion, welche durch Licht oder über ein Redoxsystem gestartet wird. Die phosphorsäure-modifizierten funktionellen Gruppen der Monomere reagieren mit den basischen Salzen der Füllkörper einerseits und dem Apatit der Zahnhartsubstanz andererseits. Bei dieser Neutralisation wird Wasser freigesetzt. Dadurch entsteht die Hydrophilie, welche zur Adaption des Zementes an der Zahnhartsubstanz und zu dessen Feuchtigkeitstoleranz beiträgt. Durch Abreaktion des gebildeten Wassers mit überschüssigen Säurefunktionen und anschließender Zementreaktion mit den ionenauslösenden basischen Füllkörpern wird dieses wieder verbraucht. Dies führt zu einem Wechsel zu einer hydrophoben Matrix und zu Fluoridauslösung. Durch seinen schließlich hydrophoben Charakter unterliegt das abgebundene Material einer geringeren Quellung (*Frankenberger et al. 2002*) (*Piwowarczyk et al. 2002*) (*Irie et al. 2002*) (*Hecht et al. 2002*).