

Aus der Abteilung für Zahnerhaltungskunde und Parodontologie
des CharitéCentrums 3 für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Medizinischen Fakultät Charité - Universitätsmedizin Berlin

DISSERTATION

Einfluss unterschiedlicher Adhäsiv-Komposit-Kombinationen auf die
Zugfestigkeit des Schmelzverbundes selbstätzender Adhäsive und ihre
Korrelation mit dem Penetrations- und Frakturverhalten *in vitro*

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor medicinae dentariae (Dr. med. dent.)

vorgelegt der Medizinischen Fakultät
Charité - Universitätsmedizin Berlin

von

Jutta Engeln
aus Berlin

Gutachter: 1. Prof. Dr. Andrej M. Kielbassa
2. Prof. Dr. Wolfgang B. Freesmeyer
3. Priv.-Doz. Dr. Michael Wicht

Datum der Promotion: 19.03.2010

Anzeige der Teilnahme an einem Forschungswettbewerb

Auszüge von den Ergebnissen der vorliegenden Studie wurden anlässlich des Forschungswettbewerbs „VOCO Dental Challenge“ am 21.09.2007 in Cuxhaven präsentiert:

Engeln J^a, Mueller J^a, Kielbassa AM^a

Untersuchung zum Einfluss der Schmelzkonditionierung auf das Ätzmuster, die Zugfestigkeit und die Frakturcharakteristik des Schmelz-Komposit-Verbundes bei Anwendung von selbststützenden Adhäsiven.

Anzeige einer Präsentation

Auszüge von den Ergebnissen der vorliegenden Studie wurden auf der Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Zahnerhaltung (DGZ) am 24.11.2007 in Düsseldorf präsentiert:

Mueller J^a, Engeln J^a, Kielbassa AM^a

Einfluss der Schmelz-Konditionierung auf den Haftverbund von selbststützenden Adhäsiven. Dtsch Zahnärztl Z 2007; 62 (Supplement): D13.

^aAbteilung für Zahnerhaltungskunde und Parodontologie, CharitéCentrum 3 für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde, Charité - Universitätsmedizin Berlin, Deutschland

Meinen Eltern und
meiner Schwester Nina
gewidmet.

INHALTSVERZEICHNIS

1	1	1
2	2	3
2.1.	Zahnschmelz.....	3
2.2.	Komposite	5
2.2.1.	Materialkunde.....	5
2.3.	Adhäsive.....	8
2.3.1.	Entwicklung dentaler Adhäsive	8
2.3.2.	Materialkunde.....	13
2.3.3.	Adhäsive Schmelzhaftung.....	16
2.3.4.	Adhäsive Dentinhaftung.....	18
2.4.	Zugfestigkeitsprüfverfahren	18
2.5.	Konfokales Laser-Raster-Mikroskop	19
3	FRAGESTELLUNG	21
4	MATERIAL UND METHODEN	22
4.1.	Herstellung der Verbundproben	22
4.2.	Konfokalmikroskopische Untersuchung intakter Proben	26
4.3.	Zugfestigkeitsprüfung	28
4.4.	Konfokalmikroskopische Untersuchung frakturierter Proben	28
4.5.	Vermessung der mikroskopischen Aufnahmen.....	29
4.5.1.	Vermessung intakter Proben	29
4.5.2.	Vermessung frakturierter Proben	29
4.6.	Statistische Auswertung	31
5	ERGEBNISSE	32
5.1.	Qualitative Auswertung.....	32
5.1.1.	Penetrationsvermögen	32
5.1.2.	Frakturverhalten	33
5.2.	Quantitative Auswertung.....	34
5.2.1.	Penetrationsvermögen	34
5.2.2.	Zugfestigkeit.....	36
5.2.3.	Frakturverhalten	37

6 DISKUSSION	39
6.1. Diskussion von Material und Methoden	39
6.1.1. Humane Schmelzproben	39
6.1.2. Herstellung der Verbundproben	39
6.1.3. Konfokalmikroskopische Untersuchung	40
6.1.4. Zugfestigkeitsprüfung	41
6.2. Diskussion der Ergebnisse	42
7 SCHLUSSFOLGERUNGEN	50
8 ZUSAMMENFASSUNG	51
9 SUMMARY	52
10 LITERATURVERZEICHNIS	53
11 ANHANG	59
11.1. Ergebnisse	59
11.2. Abkürzungsverzeichnis	61
11.3. Materialliste.....	62
11.4. Danksagung	65
11.5. Curriculum vitae.....	66
11.6. Eidesstattliche Erklärung.....	67

1 EINLEITUNG

In den letzten Jahrzehnten hat der wachsende Anspruch auf dem Gebiet der adhäsiven Füllungs-therapie zur kontinuierlichen Verbesserung der Kompositmaterialien geführt. Während früher operativ-invasive Restaurationsmaßnahmen im Mittelpunkt der Behandlung standen, werden heute zahnhartsubstanzschonende Therapieformen mit qualitativ hochwertigen und ästhetisch anspruchsvollen Resultaten angestrebt [Kugel & Ferrari 2000]. Eine Voraussetzung für die erfolgreiche Insertion von Kompositrestorationen ist die mikromechanische Verankerung von Kompositen an der Zahnhartsubstanz [Eick *et al.* 1991; Pashley *et al.* 1995], welche erstmalig Mitte des 20. Jahrhunderts beschrieben wurde [Buonocore 1955]. Buonocore postulierte, dass ein mikroretentiver Verbund zwischen der Zahnhartsubstanz und dem Restaurationsmaterial dadurch erzielt werden kann, indem die Zahnhartsubstanz vor Einbringen eines Adhäsivs mit einer Säure konditioniert wird. Seither wurde dieses Prinzip der Schmelzkonditionierung mittels Phosphorsäure nur geringfügig modifiziert; das Konzept der restaurativen und präventiven Zahnheilkunde konnte aber durch Weiterentwicklungen des Adhäsivverbundes entscheidend verbessert werden [Hewlett 2003].

Kompositfüllungen werden heutzutage mit Hilfe eines Adhäsivs mit der Zahnhartsubstanz verbunden; hier stellt der mikroretentive Verbund eine *conditio sine qua non* in der restaurativen Zahnheilkunde dar [Lopes *et al.* 2002]. Die konventionellen Total-Etch-Systeme erwiesen sich im Haftmechanismus als äußerst effektiv und werden bis heute als Goldstandard angesehen [Swift *et al.* 1995]. Sie heben sich jedoch auch durch ihre Techniksensitivität hervor, die mit postoperativen Hypersensibilitäten in Verbindung gebracht wird [Frankenberger *et al.* 2000]. Der Denkansatz, durch simultane Demineralisation und Penetration der Zahnhartsubstanz eine Vereinfachung des Adhäsivsystems bei gleichbleibend gutem Haftverbund zu erzielen, wurde bei den neuesten Entwicklungen weiter verfolgt. Mit Einführung der selbstätzenden Adhäsive konnten die Adhäsivsysteme um Haftvermittler erweitert werden, die in ihrer Handhabung vereinfacht und weniger techniksensibel sind [van Meerbeek *et al.* 1993].

Bedenken hinsichtlich der Qualität des Haftverbundes von selbstätzenden Adhäsiven an Schmelz und Dentin wurden durch einige Studien bestätigt [Hara *et al.* 1999; Inoue *et al.* 2003; Kanemura *et al.* 1999; Torii *et al.* 2002b]. Die geringe Haftfestigkeit an beiden Zahnhartsubstanzen stellt ein bisher ungelöstes Problem dar und wird wissenschaftlich kontrovers diskutiert. Untersuchungen zur Scher- und Zugfestigkeit wurden zur Ermittlung der Haftwerte des adhäsiven Verbundes durchgeführt; anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist darüber hinaus die intakte Verbundschicht beurteilt worden [Kanemura *et al.* 1999; Pilecki *et al.*

2005; van Meerbeek *et al.* 1993]. Unklar blieb jedoch, ob ein Zusammenhang zwischen der Zugfestigkeit des Adhäsiverbundes und dem Frakturverhalten besteht.

Das Ziel dieser Studie war, zunächst die Zugfestigkeit des Schmelzverbundes von drei marktüblichen Haftvermittlern der neuesten Generation (selbstätzende Adhäsivsysteme) und der vom Hersteller empfohlenen Komposite *in vitro* zu untersuchen. Darüber hinaus sollte anhand von konfokalmikroskopischen Aufnahmen beurteilt werden, ob ein Zusammenhang zwischen der Penetrationstiefe, der Zugfestigkeit sowie dem Frakturverhalten besteht. Zusätzlich wurde untersucht, welchen Einfluss die kreuzweise Kombination der Adhäsive und Komposite auf die genannten Parameter besitzt und welche Auswirkung die Anwendung einer gesonderten Konditionierung auf das selbstätzende Adhäsivsystem zeigt.

2 LITERATURÜBERSICHT

2.1. Zahnschmelz

Zahnschmelz wird von Ameloblasten durch ekkrine Sekretion einer Schmelzmatrix gebildet, welche präeruptiv durch Kristallisation und Reifung von Kalzium-Phosphat-Verbindungen mineralisiert. Die Sekretion und Mineralisation der Schmelzmatrix verläuft in rhythmischen Intervallen, wodurch der Schmelz schichtweise entsteht. Dies stellt sich im ausgereiften Schmelz in den sogenannten Retziusstreifen dar [Schroeder 2000]. Während der posteruptiven Schmelzreifung werden verbliebene Mikroporositäten und Ionendefekte der Gitterstruktur durch Aufnahme von Mineralien (insbesondere Kalzium und Phosphat) aus dem umgebenden Milieu ausgeglichen. Im Laufe der Zeit führen weitere Veränderungen der chemischen Zusammensetzung, u. a. bedingt durch Wasserverlust, Abnahme organischer Matrixanteile und Verdichtung des Kristallgefüges, zu einer geringeren Permeabilität sowie einer geringeren Säurelöslichkeit des Schmelzes [Schroeder 2000].

Zahnschmelz ist die härteste Substanz des menschlichen Körpers und verfügt über eine Härte zwischen 250 KHN (Knoop-Härtenummer) an der Schmelz-Dentin-Grenze und 390 KHN an der Schmelzoberfläche [Schroeder 2000]. Der Schmelz besteht zu 95 Gew.-% aus anorganischer Substanz, zu 4 % aus Wasser und zu 1 % aus organischer Matrix [Gwinnett 1992]. Die anorganische Substanz besteht hauptsächlich aus Kalziumphosphat in Form von Hydroxylapatit, welches aufgrund von Einschlüssen an Karbonat, Fluorid, Natrium sowie anderen Ionen nicht als stöchiometrisch reines Material angesehen werden darf [Berkovitz *et al.* 1992]. Das im Schmelz vorkommende Wasser ist zu 75 % kristallin in der Hydratationsschale der Apatitkristalle gebunden und zu 25 % (vorwiegend an anorganische Matrix gebunden) frei verfügbar [Gwinnett 1992]. Die organischen Substanzen des Schmelzes sind vorwiegend Proteine (58 %), Lipide (40 %) sowie Spuren von Kohlenhydraten und organischen Säuren [Schroeder 2000].

Etwa 100 Schmelzkristalle liegen im Querschnitt zusammengefügt und bilden sogenannte Schmelzprismen. Die Schmelzprismen stellen histologisch die Grundeinheit des Schmelzes dar und erstrecken sich von der Schmelz-Dentin-Grenze bis zur Schmelzoberfläche [Berkovitz *et al.* 1992]. Im Bereich der Höckerspitzen sind die Prismen um eine zentrale, vertikale Höckerachse spiralig aufgewickelt, im Bereich der Seitenflächen der Zahnkrone folgen die Prismen einer wellenförmigen Anordnung. Innerhalb der Prismen sind die Apatitkristalle eng aneinander gelagert und ihre Längsachse verläuft parallel zum Prismenverlauf [Osborn 1968]. Die Apatitkristalle haben Stäbchenform und weisen einen annähernd hexagonalen Querschnitt auf.

Der Durchmesser der Kristalle beträgt etwa 50 nm und ihre Länge oft mehr als 100 μm (Abb. 1) [ten Cate *et al.* 2003].

Die Schmelzprismen werden von interprismatischem Schmelz umgeben. Dieser interkristalline Raum wird von Wasser und organischem Material ausgefüllt, in welchem die Kristalle ungeordneter, aber meist senkrecht zur Prismenachse liegen [Silverstone 1973]. Die Kristalle der zwischenprismatischen Substanz

bilden mit der Längsachse der Prismen nahezu einen rechten Winkel [Schroeder 2000]. Der Bereich, in dem die Ausrichtung der Kristalle des Prisma abrupt in die quer dazu liegenden Kristalle des interprismatischen Schmelzes wechselt, wird als Prismenscheide bezeichnet (Abb. 2) [Pearce & Nelson 1989]. Grundsätzlich gibt es zwischen den Prismen und der interprismatischen Zonen keine Unterschiede hinsichtlich ihres anorganischen Gehalts; beide bestehen zu 86 % ihres Volumens aus dicht aneinander gelagerten Kristallen.

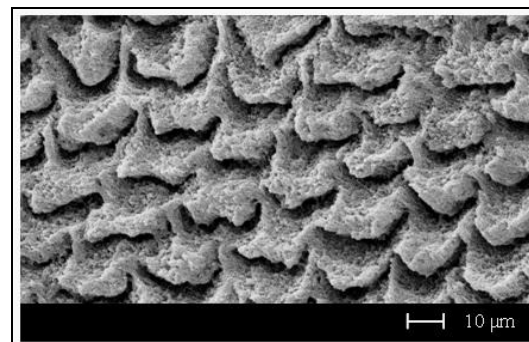


Abb. 1: Dreidimensionale Darstellung der Schmelzprismen (REM-Aufnahme);
Quelle: Charité, Abteilung für Orale
Strukturbiologie, Dr. Renz.

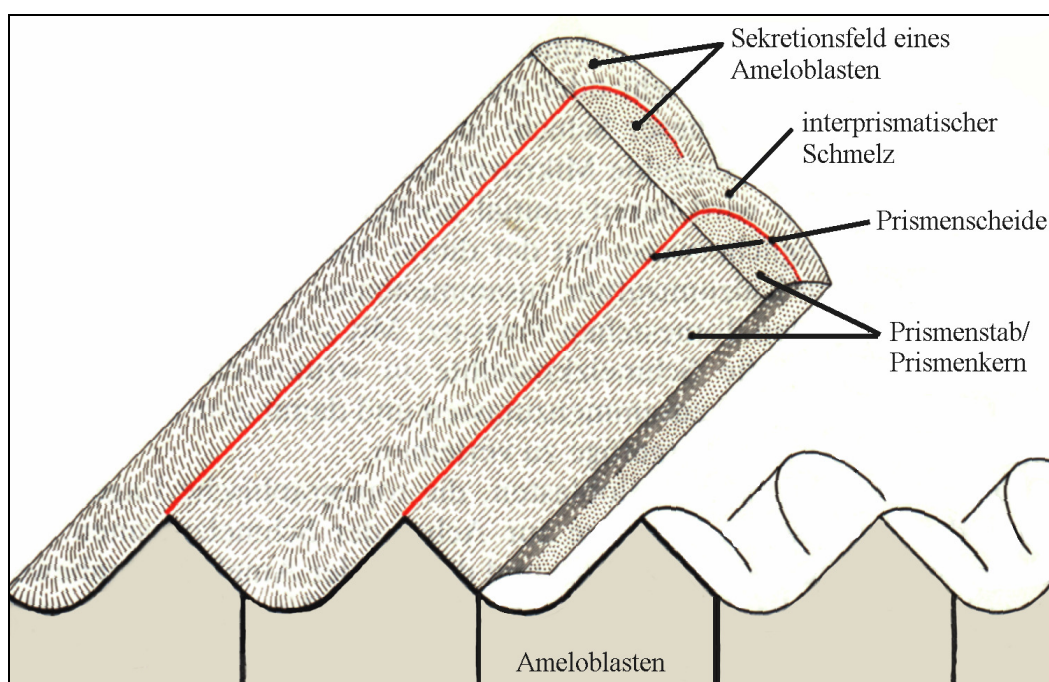


Abb. 2: Schematische Darstellung der dreidimensionalen Beziehung zwischen der Struktur der Ameloblasten und der von ihnen gebildeten Schmelzprismen [Wakita & Kobayashi 1983].

Die mikroskopisch verifizierbare Strukturierung in ‚prismatische‘ und ‚nichtprismatische‘ Anteile ist lediglich eine Folge der Kristallanordnung [ten Cate *et al.* 2003]. Die aprismatische Oberfläche ist härter, dichter mineralisiert und geringer säurelöslich als der unmittelbar darunter liegende prismatische Schmelz [Darling *et al.* 1961].

2.2. Komposite

Dentale Komposite sind zahnfarbene Füllungsmaterialien, die im plastischen Zustand in die Kavität eingebracht werden und chemisch oder durch Energiezufuhr (Lichtbestrahlung) aushärten. Sie werden mikromechanisch am Zahnschmelz und Dentin verankert, wodurch eine defektorientierte und somit die Zahnhartsubstanz schonende Präparation erfolgen kann, da diese Materialien keine erhöhten Anforderungen an das Kavitätdesign stellen [Kugel & Ferrari 2000].

Ursprünglich wurden Komposite für die Restauration von Frontzahnkavitäten entwickelt. Verbesserungen der Materialeigenschaften ermöglichen heutzutage ihre Anwendung im Seitenzahnbereich; darüber hinaus dienen sie zur Versorgung von Zahnhalskavitäten [Leinfelder 1996]. Um dem Anspruch an eine dauerhafte und stabile Restauration in diesen Bereichen gerecht zu werden, müssen sie entsprechend gute mechanische Eigenschaften, wie z. B. Abrasionsfestigkeit und Biegefestigkeit, aufweisen [Craig *et al.* 2006].

2.2.1. Materialkunde

Moderne Kompositmaterialien bestehen aus einer Vielzahl unterschiedlicher Komponenten (lat. compositum: Zusammengesetztes), welche die Eigenschaften des Werkstoffes beeinflussen. Die drei Hauptbestandteile sind die organische Matrix, die disperse Phase (Füllpartikel) und die Verbundphase (Silane, Kopolymere; Tab. I).

Tab. I: Hauptbestandteile lichthärtender Komposite [Hellwig *et al.* 2007]

Bestandteil	Kurzbezeichnung	Chemische Bezeichnung
Organische Matrix		
Monomer	Bis-GMA	Bisphenol-A-Glycidyl-Methacrylat
	UDMA	Urethandimethacrylat
Komonomer	TEDMA	Triethylen-Glycol-Dimethacrylat
	EDMA	Ethylen-Glycol-Dimethacrylat
Initiator (Photopolymerisat)	Peroxide	Kampferchinon
Inhibitor (Stabilisator)		z. B. Eugenol (sterische Phenole)
Anorganische Matrix		
Makrofüller	Quarz, Glas, Keramik	Lithium-Aluminium-Silikat
Mikrofüller	feinstteiliges Siliziumdioxid	z. B. pyrogenes SiO ₂
Haftvermittler	Silan	z. B. Methacryloxypropyl-trimethoxysilan

Organische Matrix

Die organische Matrix besteht aus Monomeren, Initiatoren, Stabilisatoren sowie Farbpigmenten und anderen Additiva (z. B. Lichtschutzmittel, optische Aufheller, Weichmacher). Die

Kompositmatrix ist niedrig viskös und zeigt eine entsprechend gute Fließfähigkeit [Hellwig *et al.* 2007].

Bei den Monomeren handelt es sich um mehrfunktionelle Methacrylate mit der vereinfachten Grundformel M–R–M. Die mit R bezeichneten organischen Zwischenglieder können aliphatische Ketten, Urethanpräpolymere, aromatische Ringe und Polyäther sein, M steht für die reaktive Methacrylsäureester. Das zentrale Molekül (R) ist für die mechanischen und physikalischen Eigenschaften wie z. B. die Polymerisationsschrumpfung, die Viskosität und die Druck- und Zugfestigkeit verantwortlich. Die im Komposit enthaltenen Initiatoren (meist Diketone) sind Matrixbestandteile, die bei Aktivierung durch einen chemischen oder physikalischen Aktivator in energiereiche Moleküle (Radikale) zerfallen, welche mit den Doppelbindungen der Monomere reagieren und diese zur Ausbildung von Polymerketten anregen. Die Reaktionsfreudigkeit der Initiatoren ist für die vollständige Aushärtung des Komposits (Konversionsgrad) entscheidend [Lutz *et al.* 1976].

Moderne Kompositmaterialien besitzen eine Polymerisationsschrumpfung zwischen 1,6 und 3 Vol.-%, wobei diese größer wird, wenn der Anteil organischer Matrix zunimmt. Bedingt durch den Volumenverlust während der Polymerisation entstehen im Komposit Spannungen, die zu Rissen entlang der Füllkörperoberfläche führen. Darüber hinaus können hohe Belastungen die Haftkraft des Verbundes an der Zahnhartsubstanz übersteigen, so dass Adhäsive mit geringer Zugkraft dem Polymerisationsstress nicht widerstehen können und es trotz Säureätzung der Zahnhartsubstanz und Verwendung von Adhäsivsystemen im Bereich des Kavitätenrandes zur Spaltbildung kommt [Davidson *et al.* 1984]. Eine Haftkraft von etwa 20 Megapascal (MPa) ist eine geschätzte Voraussetzung, um Randspalten in Folge der Polymerisationsschrumpfung zu vermeiden [Craig *et al.* 2006].

Disperse Phase (Füllkörper)

Der organischen Matrix werden anorganische Füllpartikel zugesetzt, um die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Materials durch eine Erhöhung des Füllkörpergehalts zu verbessern. Über die disperse Phase können die Druck- und Zugfestigkeit, das Elastizitätsmodul und die Verschleißfestigkeit der Kompositmatrix verbessert, sowie die Polymerisationsschrumpfung, der thermische Expansionskoeffizient und die Wasseraufnahme verringert werden. Die Menge an Füllpartikeln bestimmt somit u. a. das Elastizitätsmodul der Komposite, welches exponentiell mit ihrem Volumenanteil steigt. Die Materialsteifigkeit ist für Anwendungen relevant, bei denen hohe Kaukräfte auftreten und die Abrasionsresistenz entscheidend ist [Craig *et al.* 2006].

Als anorganische Füllstoffe werden Quarz, Keramik und Siliziumdioxid eingesetzt. Abhängig von der Art und Größe verwendeter Füllkörper werden die Kompositmaterialien als Makrofüller-, Mikrofüller- oder Hybridkomposite klassifiziert sowie in weitere Unterformen unterschieden (z. B. inhomogene Mikrofüllerkomposite, Feinstpartikelhybridkomposite und Nanofüllerkomposite).

Makrofüllerkomposite enthalten splitterförmige Füllpartikel aus Quarz, Glas oder Keramik mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 5 bis 10 μm und einem Füllstoffgehalt von ca. 75 Gew.-%. Diese konventionellen Komposite bestehen somit aus Füllkörpern, deren Größe über der Wellenlänge des Lichts liegt und sind daher für das menschliche Auge erkennbar. Zudem kann der Härteunterschied zwischen der dispersen Phase und der organischen Matrix zu deren Herausbrechen führen. Mikrofüllerkomposite enthalten Füllstoffe aus hochdispersen Kieselsäuren (Siliziumdioxid) mit einer Partikelgröße unter 1 μm (mittlere Teilchengröße von 0,05 μm) und einem Füllstoffgehalt von ca. 50 Gew.-%. Die Viskosität der organischen Matrix erhöht sich aufgrund der großen spezifischen Oberfläche der Füllpartikel (50 - 400 m^2/g) sehr schnell. Über die Entwicklung inhomogener Mikrofüller konnte die Erhöhung des Füllstoffgehalts auf 70 - 80 Gew.-% realisiert werden, was mit einer Verbesserung der Materialeigenschaften einherging. Inhomogene Mikrofüllpartikel bestehen aus splitter- oder kugelförmigen Vorpolymerisaten (mittlere Teilchengröße von 100 - 200 μm) oder werden aus Mikrofülleragglomeraten hergestellt, die durch Sinterung der Siliziumdioxidteilchen und anschließende Zerkleinerung gewonnen werden [Hellwig *et al.* 2007].

Hybridkomposite stellen eine Kombination beider Kompositensysteme (Makrofüller- und Mikrofüllerkomposite) dar. Die disperse Phase besteht aus Siliziumdioxidpartikeln mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 10 μm . Der Füllstoffgehalt des gesamten Materials lässt sich auf bis zu 85 % steigern, indem 85 - 90 Gew.-% der Füllkörper aus Makrofüllern und 10 - 15 Gew.-% aus Mikrofüllern bestehen. Weiterentwicklungen der Füllkörpertechnologie erlauben heute die Unterscheidung von Feinstpartikelhybridkompositen mit Füllkörpern bis zu 5 μm Korngröße, Feinstpartikelhybridkompositen mit einer mittleren Partikelgröße bis zu 3 μm und Submikrometerhybridkompositen (Nanofüllerkomposite, mittlere Teilchengröße unter 1 μm) [Hellwig *et al.* 2007].

Nanofüllerkomposite stellen Modifikationen der Feinstpartikel- und Feinstpartikelhybridkomposite dar. Sie enthalten Füllkörper, die aufgrund physikalischer und chemischer Veränderungen im Vergleich zu ihrem Volumen eine sehr große Oberfläche besitzen und damit verbunden eine hohe Oberflächenenergie. Die Generierung der Partikeloberfläche ermöglicht den Einbau freier, nicht agglomerierter Mikrofüller in die organische Matrix, da ein Verklumpen

zu gewöhnlichen Mikropartikeln unterbunden werden kann. Der Füllkörpergehalt kann dadurch auf 85 Gew.-% erhöht werden. Bei Nanofüllerkompositen handelt es sich somit um Kompositmaterialien, deren Füllkörper eine ähnliche mittlere Partikelgröße wie Mikrofüller haben (unter 1 μm), und deren Füllstoffgehalt dem von Hybridkompositen entspricht. Für Nanofüllerkomposite resultieren aufgrund des hohen Füllstoffgehalts entsprechend bessere mechanische und physikalische Eigenschaften als für reine Mikrofüllerkomposite [Craig *et al.* 2006].

Verbundphase (Silane, Kopolymere)

Silane gehen eine chemische Bindung sowohl mit der organischen Matrix als auch mit den anorganischen Füllpartikeln ein und werden eingesetzt, um diese beiden Phasen miteinander zu verbinden. Über die chemische Einbindung der dispersen Phase in die organische Matrix werden die mechanischen Werte wie z. B. die Biegefestigkeit, die Druckfestigkeit und die Vickershärte erhöht.

Bei Nanofüllerkompositen wird der Silanschicht zusätzliche Stabilität verliehen, indem die generierte Füllkörperoberfläche als Quervernetzer wirkt. Dennoch stellt der chemische Verbund durch die Silanschicht eine Schwachstelle aller Kompositmaterialien dar, da dieser durch saure Hydrolyse gelöst werden kann. Hieraus resultiert der Verlust von Füllkörpern und damit verbunden ein höherer Verschleiß der Materialien [Craig *et al.* 2006].

2.3. Adhäsive

Dentale Adhäsive (Haftvermittler) sind niedrig visköse Komposite, die der dauerhaften und randdichten Verbindung zwischen der Zahnhartsubstanz und zahnfarbener Restauration dienen. Die chemische und strukturelle Zusammensetzung der Zahnhartgewebe lässt eine mikromechanische Verankerung des hydrophoben Kompositmaterials nicht zu. Daher wurden Adhäsive entwickelt, die nach Säurebehandlung der Zahnoberfläche eine stabile Bindung sowohl mit der Zahnhartsubstanz als auch mit dem Komposit eingehen sollen [Kugel & Ferrari 2000].

2.3.1. Entwicklung dentaler Adhäsive

Seit der Einführung von Kunststoffen in die restaurative Zahnmedizin durch Buonocore [Buonocore 1955] und Bowen (1962) haben kontinuierliche Verbesserungen der Komposittechnologie stattgefunden. Dentale Adhäsivsysteme ermöglichen heutzutage ein entsprechend vielfältiges Indikationsspektrum. Um die Entwicklung dentaler Adhäsive zu veranschaulichen, hat sich die Klassifikation in sogenannte Adhäsivgenerationen bewährt (Abb. 3).

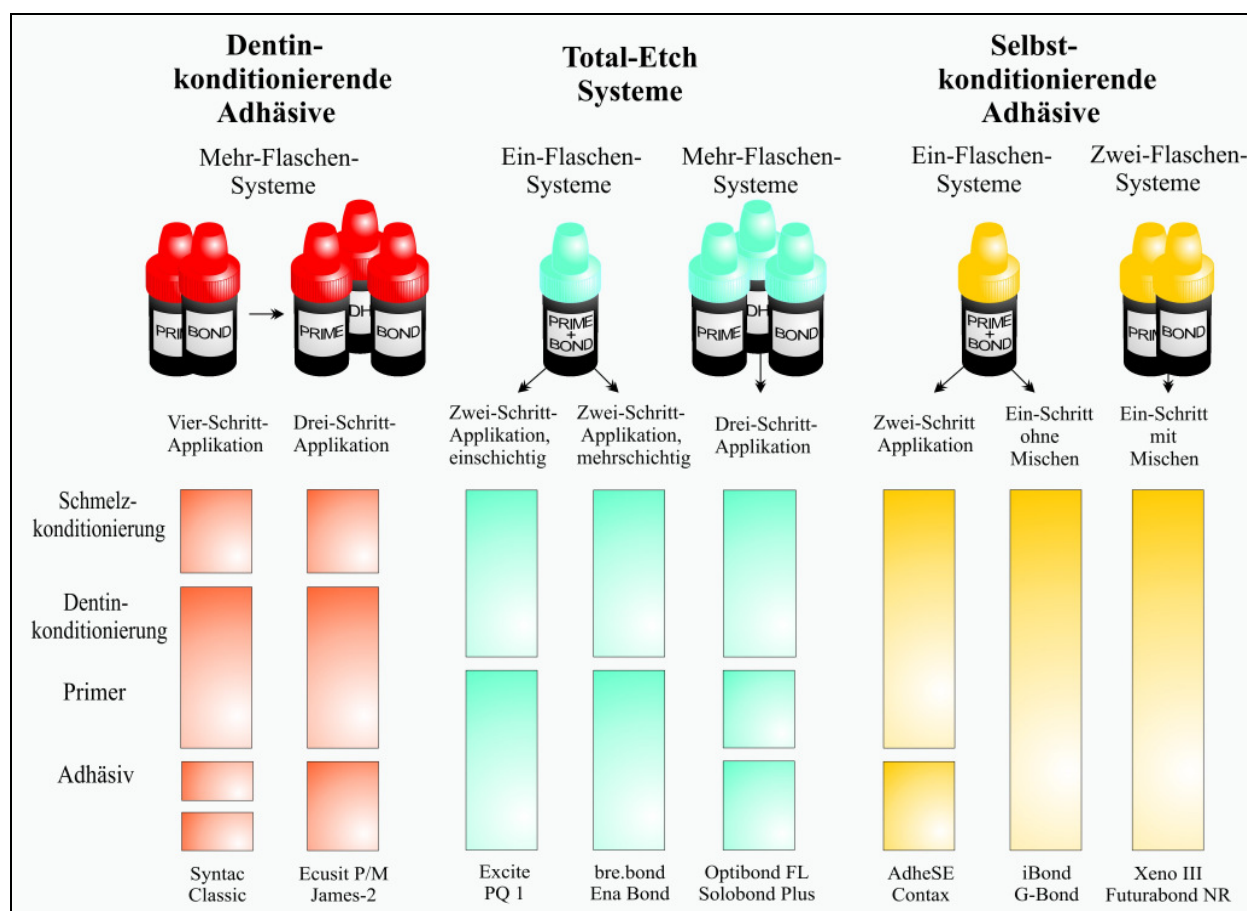


Abb. 3: Übersicht über die heute gängigen Adhäsivsysteme der 3. bis 6. Generation, deren Anzahl an Applikationsschritten sowie eine selektive Auswahl der auf dem Markt befindlichen Präparate; nach [Frankenberger 2006].

1. und 2. Generation (Chemische Verbindung)

Der Grundgedanke von Adhäsivsystemen der ersten beiden Generationen war es, eine chemische Bindung zwischen dem säurebehandelten Zahnschmelz und dem Restaurationsmaterial über einen Haftvermittler zu erzielen. Aufgrund der Annahme, dass eine Säureapplikation auf die Dentinoberfläche durch die direkte Verbindung via Dentintubuli Pulpairritationen hervorrufen würde, verzichtete man auf eine Dentinkonditionierung.

Bei der ersten Generation sollte die chemische Bindung durch Interaktion der bifunktionellen Gruppe des Adhäsivs (hydrophiles Monomer) mit dem Kalzium der Hydroxylapatitkristalle oder den Amino- bzw. Hydroxylgruppen der organischen Komponenten der Zahnhartsubstanz bewirkt werden [Kugel & Ferrari 2000]. Eine Verbesserung des Haftverbundes erfolgte durch Entwicklungen, bei denen neben dem Ionenverbund über die Penetration und Verstärkung der Schmierschicht (sog. Entanglement) eine verbesserte Adhäsion zum Dentin angestrebt wurde [van Meerbeek *et al.* 1993].

Die klinischen Ergebnisse mit Haftwerten von 1 bis 3 MPa erwiesen sich als ungenügend, um der Hydrolyse durch Wasseremulsion zu widerstehen [Kugel & Ferrari 2000]. Zudem konnten

zahlreiche Untersuchungen zeigen, dass eine chemische Haftung unwahrscheinlich ist. Die Adhäsive der ersten beiden Generationen sind heute klinisch unbedeutend.

3. Generation (Selektive Konditionierung)

Im Verlauf der weiteren Entwicklung wurden Adhäsive vorgestellt, die eine mikromechanische Verankerung des hydrophoben Kompositmaterials mit der feuchten Dentinoberfläche ermöglichen. Voraussetzung für einen solchen Haftmechanismus stellt die Oberflächenbehandlung sowohl von Schmelz als auch von Dentin zur Erzeugung eines mikroretentiven Reliefs dar. Ermöglicht wurde dies über die Entwicklung eines Mehr-Komponenten-Systems, bei dem durch selektive Schmelzkonditionierung und die Vorbehandlung der Dentinoberfläche durch einen separaten Dentinhaftvermittler (Primer) die Zahnschmelz oberflächlich demineralisiert wird (Abb. 3) [van Meerbeek *et al.* 1998].

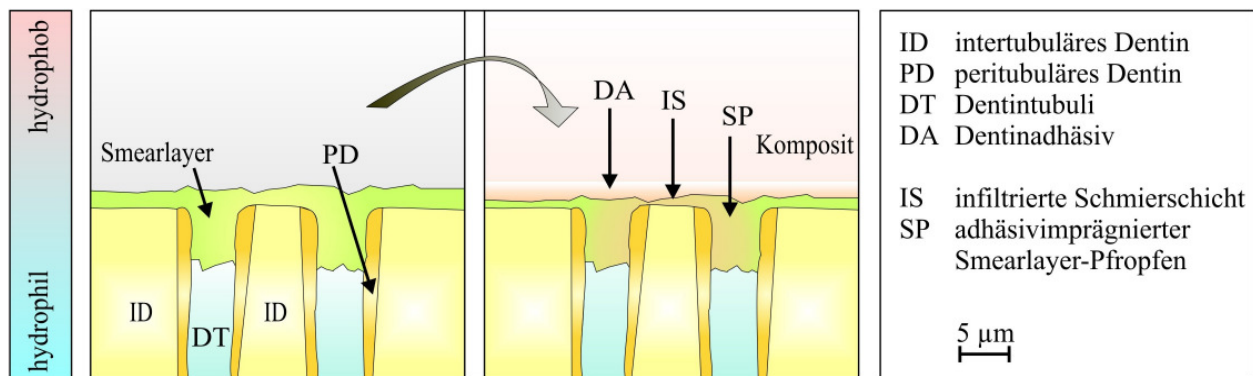


Abb. 4: Schematische Darstellung der Dentinhaftvermittlung durch Adhäsivsysteme mit Erhalt der Schmierschicht (3. Generation); nach [Roulet & Degrange 2000].

Als demineralisierender Bestandteil des Dentinprimers werden milde Säuren wie z. B. Maleinsäure eingesetzt. Durch den Primer werden die Dentintubuli geöffnet, indem die Schmierschicht (smear layer) angelöst und teilweise entfernt wird, während ein anderer Teil präzipitiert. Hierdurch wird die Penetration der Monomere in das Kollagen verbessert, es entstehen eine infiltrierte Schmierschicht, infiltrierte Schmierpfropfen und eine Verbindung zum oberflächlich freigelegten Kollagen (Abb. 4) [van Meerbeek *et al.* 1992].

Die Wirksamkeit dieser Adhäsivsysteme beruht somit auf einer besseren Penetration von Monomeren in die Schmierschicht bzw. in das strukturierte Dentin mit Ausbildung einer Interdiffusionszone von Zahnhartgewebe und Adhäsiv [van Meerbeek *et al.* 1993]. Der Erhalt der Schmierschicht würde die Adaptation der Restaurationsmaterialien auf der Dentinoberfläche beeinträchtigt, weshalb diese modifiziert oder entfernt werden sollte.

4. Generation (Etch-and-Rinse-Technik/Total-Etch-Technik)

Im Rahmen der sogenannten Total-Etch-Technik werden Schmelz und Dentin mit einer gemeinsamen Säure vorbehandelt (Abb. 3). Die Entwicklung hin zur simultanen Konditionierung der Zahnhartgewebe lässt sich darauf zurückführen, dass die Annahme der Pulpairritation durch Säureapplikation auf das Dentin widerlegt werden konnte.

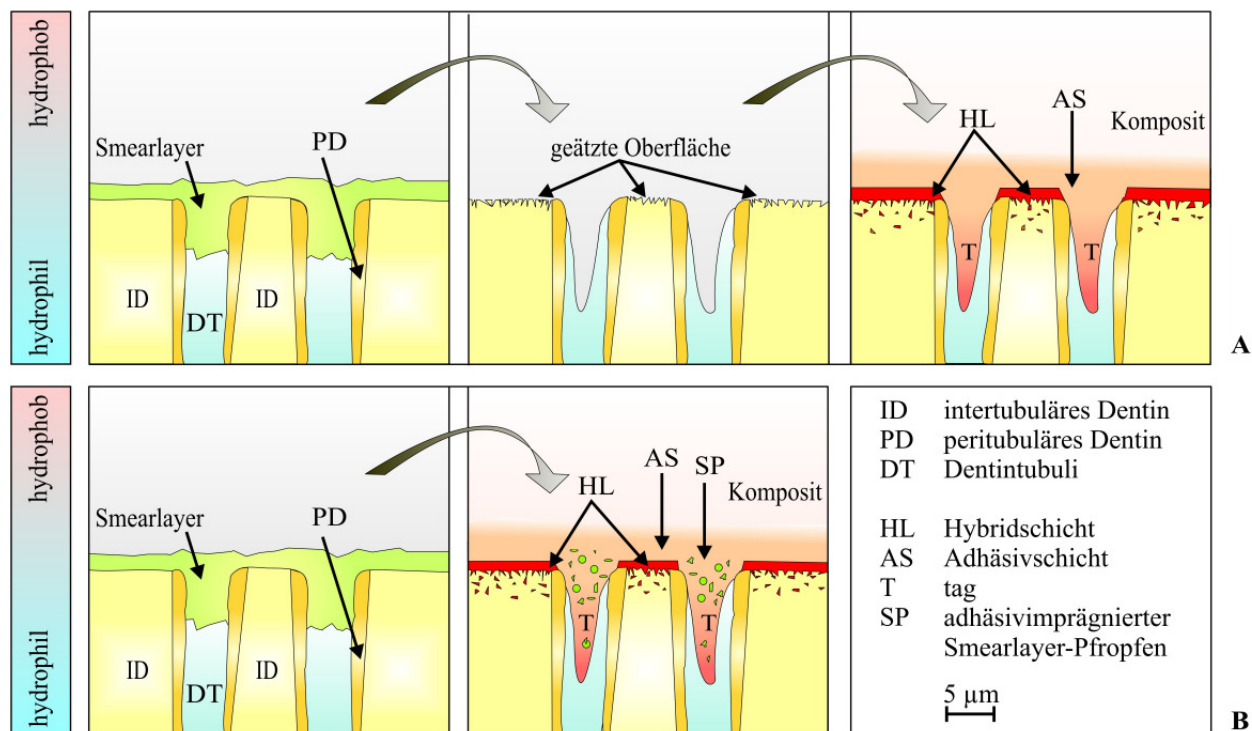


Abb. 5: Schematische Darstellung der Dentinhaftvermittlung durch verschiedene dentinkonditionierende Adhäsivsysteme; (A) Total-Etch Adhäsivsysteme, (B) selbststänzende Adhäsivsysteme; nach [Roulet & Degrange 2000].

Bei den gängigen Systemen wird als Konditionierer sowohl für den Zahnschmelz als auch für das Dentin 30 - 40 %ige Phosphorsäure verwendet. Als Haftvermittler wird zuerst ein Primer (hydrophil) und danach ein Adhäsiv (hydrophob) auf Schmelz und Dentin aufgetragen, die somit gleichzeitig versiegelt werden [van Meerbeek *et al.* 1998]. Mit dieser Vorbehandlung wird die Schmierschicht komplett entfernt, anorganische Bestandteile des intertubulären und z. T. peritubulären Dentins werden herausgelöst sowie Kollagenfibrillen freigelegt, in welche der Primer penetriert. Durch Ausbildung einer Hybridschicht und die Tagbildung werden die Dentintubuli verschlossen. Am Schmelz entsteht eine mikromechanische Verzahnung (Abb. 5) [Kugel & Ferrari 2000].

5. Generation (Selbstprimende Adhäsive)

Bei selbstprimenden Adhäsiven handelt es sich um eine Kombination des Dentinprimers und des Adhäsivs in einem Präparat. Diese sogenannten Ein-Komponenten-Materialien werden nach

simultaner Schmelz- und Dentinkonditionierung in einem Schritt appliziert (Abb. 3) [Ferrari *et al.* 1997].

Haftvermittler der fünften Generation wurden entwickelt, um die Praktikabilität des Adhäsivsystems zu optimieren (Reduktion der Arbeitsschritte, Vereinfachung des klinischen Prozedere) und verlässlicher für die klinische Anwendung zu gestalten [Tay & Pashley 2002]. Eine Vielzahl klinischer Studien konnten zeigen, dass Adhäsivsysteme der Etch-and-Rinse-Technik hohe Haftwerte sowohl zum Schmelz als auch zum Dentin erzielen [Ianzano & Gwinnett 1993; Tay *et al.* 1994; van Meerbeek *et al.* 1996]. Die Anwendung derartiger Haftvermittler ist jedoch außerordentlich techniksensibel [Frankenberger *et al.* 2000]. Bei fehlerhafter Anwendung könnten in Folge von Randspaltbildungen postoperative Schmerzempfindungen, Pulpairritationen sowie Sekundärkaries und marginale Verfärbungen der Restauration begünstigt werden [Bergenholtz 2000; Fabianelli *et al.* 2003].

6. und 7. Generation (Non-Rinse-Technik)

Gegenwärtige Entwicklungen haben das traditionelle Konzept der Adhäsive maßgeblich verändert. Adhäsivsysteme der Non-Rinse-Technik sind selbstkonditionierende und selbstprimende Adhäsive, die einen guten Verbund sowohl zum Schmelz als auch zum Dentin in nur einem Arbeitsschritt (6. und 7. Generation) und durch den Gebrauch nur einer Lösung (7. Generation) erzielen sollen (Abb. 3) [van Meerbeek *et al.* 2003]. Insbesondere aber soll die Techniksensibilität der Mehr-Komponenten-Systeme verbessert werden, indem durch das Aufbringen des sauren Primer-Adhäsiv-Gemisches eine simultane Konditionierung und Penetration der Zahnhartsubstanz bewirkt wird (Abb. 5) [Chigira *et al.* 1994]. Schmelz und Dentin müssen vor Adhäsivapplikation nicht im Sinne der klassischen Säureätzung konditioniert werden, was einem Kollagenkollaps von demineralisiertem Dentin beim Absprühen der Säure und Trocknung der Kavität vorbeugt.

Zwei Generationen der selbstätzenden Adhäsive sind derzeit auf dem Markt verfügbar. Hierzu zählen das Zwei-Schritt-Adhäsiv (6. Generation), welches den säurehaltigen Primer und das hydrophobe Adhäsiv in zwei separaten Lösungen enthält, sowie sogenannte All-In-One-Adhäsive (7. Generation), bei denen der Primer und das Adhäsiv kombiniert in einer Lösung vorliegen. Selbstätzende Primer müssen genügend Säuren mit einem niedrigen pH-Wert besitzen, um Schmelz und Dentin oberflächlich zu demineralisieren und sowohl die Schmierschicht des Dentins als auch das retentive Prismenmuster des Zahnschmelzes freizulegen [Moszner *et al.* 2005]. Als saure Monomere verwenden die meisten selbstätzenden Adhäsivsysteme Phosphorsäureester-Verbindungen. Bei diesen speziellen bifunktionellen Monomeren sind zweiwertige Alkoholgruppen über Esterbindungen mit Methacrylsäure und

Phosphorsäure verbunden und enthalten 4-Methacryloxyethyl-trimellitat-anhydrit (4-META) oder Methacryloyloxydecyl-dihydrogenphosphate (MDP) als konditionierende Komponente. Als Haftmonomer haben sich Bis-Acrylamidverbindungen durchgesetzt, die sowohl in Wasser als auch organischen Lösungsmitteln gelöst werden können [Moszner *et al.* 2006]. Die im Haftvermittler enthaltenen Adhäsivmonomere sind heutzutage auch bei stark saurem pH-Wert ausreichend hydrolysestabil, so dass bei Ein-Schritt-Systemen sowohl hydrophile und hydrophobe Monomere als auch organische Säuren (z. B. 0,8 - 4 % Maleinsäure) in einer Lösung enthalten sein können [van Landuyt *et al.* 2007].

Dieser neuartige Mechanismus wurde in experimentellen Studien bisher nicht ausreichend untersucht und wird deshalb wissenschaftlich kontrovers diskutiert [Brackett *et al.* 2006; Perdigao *et al.* 2006a]. Während einige Untersuchungen zu dem Ergebnis kommen, dass auch selbstkonditionierende Adhäsivsysteme Haftwerte erreichen, die mit konventionellen Systemen vergleichbar sind [Perdigao *et al.* 2000; Torii *et al.* 2002a], zeigen andererseits eine Vielzahl an Studien, dass die herkömmlichen Drei-Komponenten-Systeme hinsichtlich Haftung und Randschluss den neuesten Systemen weiterhin deutlich überlegen sind [de Munck *et al.* 2003; de Munck *et al.* 2005; Inoue *et al.* 2003; Kanemura *et al.* 1999; Pashley & Tay 2001].

2.3.2. Materialkunde

Zeitgemäße Adhäsivsysteme bestehen aus drei Komponenten: dem Konditionierer (Säuren, Komplexbildner), dem Primer (hydrophile Monomere) und dem Adhäsiv (amphiphile Monomere). Primer und Adhäsiv bestehen zu großen Teilen aus Monomeren, welche Derivate der Methacrylsäure sind und in einem Lösungsmittel wie Aceton, Äthanol oder Wasser gelöst vorliegen.

Konditionierer

In der Zahnmedizin wird unter einem Konditionierer eine säurehaltige Substanz verstanden, die durch Applikation auf das Zahnhartgewebe zu dessen oberflächlicher Demineralisation führt. Durch Konditionierung wird das Gewebe in seiner Mikrostruktur so verändert, dass es für die darauf folgende Penetration des Adhäsivs adäquat vorbereitet ist.

Die Effektivität der Demineralisation der Zahnhartsubstanz durch eine säurehaltige Substanz ist von zwei Parametern abhängig; zum einen basiert die Ausbildung eines mikromechanischen Ätzmusters auf der Säurekonzentration des Konditionierers, zum anderen auf der Applikationsdauer. Beide Parameter müssen aufeinander abgestimmt sein, um eine optimale Retention zu gewährleisten, gleichzeitig jedoch eine Überätzung und die damit verbundene postoperative Hypersensibilität und die Haftminderung zu vermeiden [Kugel & Ferrari 2000].

Bei den Etch-and-Rinse-Systemen werden als Konditionierer 5 - 16 % EDTA, 10 - 40 % Phosphorsäure, 10 % Maleinsäure, 2,5 % Salpetersäure oder 10 % Zitronensäure verwendet; die Konditionierer müssen nach einer bestimmten Einwirkzeit wieder abgespült werden [van Meerbeek *et al.* 1992]. Klinisch bewährt hat sich die Applikation von 30 - 40 %iger Phosphorsäure (als Gel oder Lösung) mit einem niedrigen pH-Wert von 0,1 [Inoue *et al.* 2003]. Mechanismen der konventionellen Konditionierung zeigen die Ausbildung eines gleichmäßigen Ätzmusters mit konstant starker Retentionswirkung [Brackett *et al.* 2006].

Selbsttätzende Adhäsive der neuesten Generation (7. Generation) erfordern nur noch einen Verarbeitungsschritt. Die ursprünglich getrennte Anwendung von Konditionierer, Primer und Adhäsiv wird bei diesen All-in-one-Adhäsiven in einer Flüssigkeit vereint, und die enthaltenen organischen Säuren (z. B. 0,8 - 4 % Maleinsäure) oder saure Monomere übernehmen die Aufgabe des Konditionierers [van Meerbeek *et al.* 2003].

Primer

Dentinhaftvermittler (Primer) gehen eine chemische Bindung mit dem organischen bzw. anorganischen Anteil des Dentins ein und verbessern die Benetzbarkeit mit dem hydrophoben Befestigungskomposit.

Ein solcher Haftvermittler lässt sich prinzipiell mit der Formel M-R-X beschreiben. M stellt dabei eine Methylmethacrylatgruppe, R einen Distanzhalter und X eine funktionelle Gruppe dar, die mit dem Dentin reagiert. Häufig in Primern enthaltene, amphiphile Monomere sind Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) und Polyethylenglycoldimethacrylat (PEGDMA). Im Primer-Gemisch sind des Weiteren phosphonierte Mono-, Di- und Polymethacrylate (wie z. B. Dipentaerytrolpentamethacryloxyphosphat [PENTA]) als auch Säuremonomere gelöst [van Landuyt *et al.* 2007].

Adhäsiv

Das Adhäsiv enthält ein multifunktionelles Monomer (verschiedene Mono- und Dimethacrylate) mit sowohl hydrophilen Gruppen zur verbesserten Benetzung und Penetration in das feuchte Dentin, als auch hydrophoben Gruppen zur Ausbildung einer Verbindung mit dem Komposit. Ein typisches in Adhäsivmaterialien verwendetes Monomer ist das hydrophobe Bisphenol- α -glycidylmethacrylat (Bis-GMA) sowie das amphiphile 4-Methacryloxyethyl-trimellit-at-anhydrit (4-META). In Adhäsiven können zudem auch wasserlösliche Mono- und Dimethacrylate wie HEMA und PEGDMA enthalten sein [van Landuyt *et al.* 2007].

Adhäsive werden nach dem Einbringen in die Kavität für 20 - 40 Sekunden lichtgehärtet. Dabei entsteht an der ausgehärteten Oberfläche eine sauerstoffinhibierte Zone mit unvollständig

polymerisierten Monomeren. An der Grenzfläche von Kompositen zur umgebenden Luft kann keine vollständige Polymerisation stattfinden, da molekularer Sauerstoff der Luft mit den vom Initiator gebildeten Radikalen reagiert und Peroxide bildet [Rueggeberg & Margeson 1990]. Somit stehen nicht genügend freie Radikale zur Verfügung, um eine Polymerisation zu starten. Hier bildet sich eine 5 - 100 µm dicke, schmierige Schicht nicht vollständig umgesetzter Monomere, die das Aufpolymerisieren dentaler Komposite ermöglicht. Die Tiefe der Sauerstoffinhibitionsschicht (SIS) ist neben dem Photoinitiator von der Viskosität des Komposits abhängig und ausgeprägter bei niedrig viskösen Materialien [Ruyter 1981]. Durch Zugabe von Füllstoffen zum Haftvermittler wird angestrebt, eine gewisse Schichtdicke des Adhäsivs nach dem Aushärten sicher zu stellen.

Lösungsmittel

Die Bestandteile der Haftvermittler (Primer und Adhäsiv) liegen in Suspension vor und sind in einer Vielzahl der Adhäsivsysteme in einem Lösungsmittel gelöst. Als Lösungsmittel dienen Aceton, Äthanol oder Wasser [Craig *et al.* 2006]. Bei Applikation eines lösungsmittelhaltigen Adhäsivsystems kann ein Trocknungsschritt zur Verdunstung des Lösungsmittels erforderlich sein. Der Trocknungsschritt ist sehr techniksensibel und kann die Qualität des Verbundes erheblich beeinflussen [Miyazaki *et al.* 2000; Sano *et al.* 1998]. Um einen langfristigen Verbund zu gewährleisten, müssen, abhängig vom Lösungsmittel des verwendeten Systems, bei der Anwendung zwei entscheidende Faktoren beachtet werden: die intrinsische Feuchtigkeit des Dentins sowie die Dicke der Adhäsivschicht.

Das Kollagenetzwerk ist aufgerichtet, solange Feuchtigkeit vorhanden ist. Damit das Kollagengeflecht nicht kollabiert, darf das Dentin nicht übertrocknet werden. Insbesondere bei acetonhaltigen Adhäsivsystemen ist es erforderlich, dass das Dentin feucht bleibt (sog. moist bonding), da beim Aufbringen des acetonhaltigen Primers Wasser aus dem Kollagengeflecht verdrängt wird und gemeinsam mit dem Lösungsmittel verdunstet. Bei der Anwendung wasser- oder wasser/alkoholbasierter Adhäsivsysteme besteht das Problem des Übertrocknens nicht. Das Wasser verdunstet nach Aufbringen des Primers allerdings erst durch Verblasen. Dabei kann die aufgebrauchte Schicht sehr dünn werden und letztlich aufgrund der Sauerstoffinhibition nicht vollständig aushärten. Da diese fast ausschließlich aus nicht polymerisierten Adhäsivbestandteilen besteht, kann es zu einer unzureichenden Haftvermittlung zwischen Zahnschmelze und Komposit kommen [van Meerbeek *et al.* 1994].

2.3.3. Adhäsive Schmelzhaftung

Kompositmaterialien gehen mit der Zahnhartsubstanz keine chemische Verbindung im Sinne einer ionischen oder kovalenten Bindung ein. Die Adhäsion von Kompositen zum Schmelz basiert auf einer Austauschreaktion zwischen herausgelöstem Hydroxylapatit und Monomerinfiltration. Voraussetzung der mikromechanischen Interaktion zwischen Zahnhartsubstanz und Kompositmaterial, was auf der Benetzung und Penetration der Adhäsivmonomere in die Mikroporositäten der Schmelzoberfläche beruht, bildet die Schmelzconditionierung [Swift *et al.* 1995].

Es gibt unterschiedliche Techniken, um eine adhäsive Verankerung zu erzielen. Grundprinzip ist, durch Applikation einer säurehaltigen Substanz (Konditionierer, selbstätzendes Adhäsiv) ein mikroretentives Relief zu produzieren. Klinisch resultiert daraus eine kreidig-opake Veränderung der Schmelzoberfläche, die sich mikroskopisch als retentives Ätzmuster darstellt. Histologische Veränderungen reichen bei konventionellen Verfahren bis in eine Tiefe von 30 - 50 μm , wobei eine Schmelzschicht von ca. 10 μm irreversibel verloren geht. Durch die Schmelzvorbereitung wird eine Oberflächenvergrößerung und damit eine erhöhte Reaktionsfähigkeit erzielt. Zusätzlich wird die freie Oberflächenenergie erhöht, wodurch eine bessere Benetzbarkeit bewirkt wird [Buonocore *et al.* 1968; Inoue *et al.* 2003; Miyazaki *et al.* 1999].

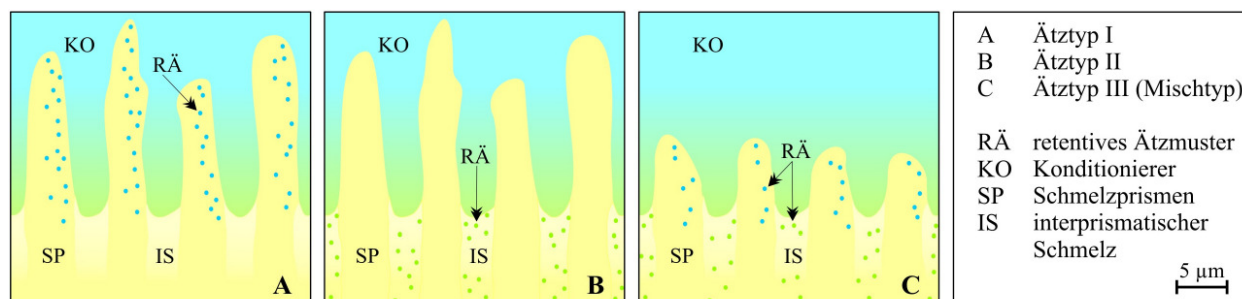


Abb. 6: Mikroretentives Schmelzrelief nach Konditionierung, Schematische Darstellung der drei Ätzmuster-Typen; nach [Hellwig *et al.* 2007].

Das Mikroretentionsrelief entsteht durch selektives Herauslösen peripherer Schmelzanteile bzw. der interprismatischen Substanz. Aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Anordnung und Ausrichtung der Schmelzkristalle in den Prismen und der interprismatischen Substanz werden einzelne Schmelzbereiche selektiv demineralisiert. Es entstehen verschiedene retentive Muster mit unterschiedlich ausgeprägter Retentionswirkung. Die Mikroretentionsmuster können isoliert oder nebeneinander vorliegen und werden in drei Ätztypen klassifiziert (Ätztyp I bis III; Abb. 6). Zu unterscheiden sind Demineralisationen im Bereich der Schmelzprismen (Ätztyp I), wo überwiegend die Prismenzentren herausgelöst sind, von Demineralisationen der interprismatischen Substanz (Ätztyp II). Beide Ätztypen (Ätztyp I und II) zeigen eine effektive

mikromechanische Retentionswirkung. Wird ein derartig veränderter Zahnschmelz mit einem niedrig viskösen Adhäsiv benetzt, durchdringt dieser die schwammartigen Strukturen und führt nach seiner Polymerisation zu einer festen und primär randspaltfreien Verbindung mit der Schmelzoberfläche. Sind durch die Säurebehandlung sowohl die Schmelzprismen als auch die interprismatische Substanz in ähnlicher Weise herausgelöst, entsteht ein Mischtyp (Ätztyp III) mit nur unzureichender Veränderung der Schmelzstruktur [Hellwig *et al.* 2007].

Die adhäsive Schmelzhaftung basiert zum einen auf der Aufschumpfung des Adhäsivs auf die Schmelzprismen (rheologischer Effekt), zum anderen auf der mikromechanischen Haftung (geometrischer Effekte) am demineralisierten Hydroxylapatit (Abb. 7) [Rotta *et al.* 2007]. Mikroskopisch zeigt die adhäsive Schmelzhaftung eine typische Schichtung (Abb. 8). Die äußere Schicht entspricht der Adhäsivschicht auf dem Zahnschmelz (Zone der kompakten Schicht). Aufgrund der Sauerstoffinhibition bildet sich hier eine Schicht unpolymerisierter Monomere, die mit dem anschließend aufgebracht Komposit eine chemische Verbindung eingehen und stellt damit die Interaktion zwischen der Zahnhartsubstanz und Kompositrestauration her. Das Adhäsiv penetriert unter Ausbildung von Adhäsivausläufern (sog. tags) in Bereiche weggelöster Schmelzanteile (Zone der Zotten), die im ausgehärteten Zustand für die mikromechanische Haftung des Adhäsivs verantwortlich sind. Die Zone der Durchmischung stellt schwammartig infiltrierte Regionen der demineralisierten Schmelzstruktur dar, in denen eine Durchmischung des Adhäsivs mit den Kristallen stattgefunden hat [Lutz *et al.* 1976].

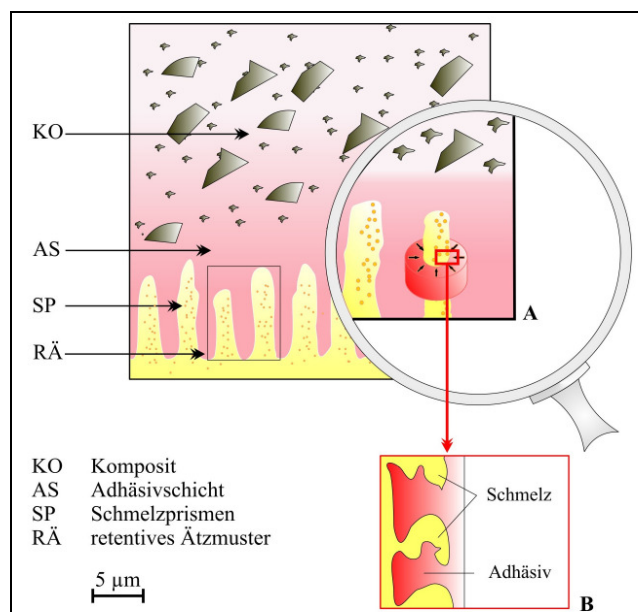


Abb. 7: Schematische Darstellung der mikromechanischen Schmelzhaftung; (A) geometrische Effekte, (B) rheologische Effekte; nach [Lutz *et al.* 1976].

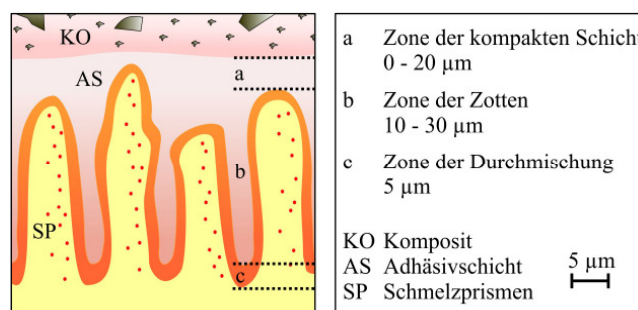


Abb. 8: Charakteristische Schichtung der adhäsiven Schmelzhaftung; schematische Darstellung nach [Lutz *et al.* 1976]

2.3.4. Adhäsive Dentinhaftung

Die heute gängigen Adhäsivsysteme erreichen einen stabilen Verbund zwischen dem hydrophoben Kompositmaterial und der hydrophilen Dentinoberfläche über eine mikro-mechanische Verankerung, ähnlich der im Zahnschmelz. Aufgrund des höheren Gehalts an organischer Substanz und der intrinsischen Feuchtigkeit des Dentins gestaltet sich der adhäsive Verbund mit dem hydrophoben Komposit allerdings wesentlich komplizierter als am Schmelz. Der Haftverbund zwischen Dentin und Komposit wird durch die Anwendung amphiphiler Monomere erreicht, welche mit Beiden eine Bindung eingehen können [van Meerbeek *et al.* 1994].

Die adhäsive Dentinhaftung erfordert eine Modifikation bzw. die Beseitigung der Schmierschicht, die Demineralisation des intertubulären Dentins sowie das Freilegen des Kollagenetzwerkes. Dies wird durch das Auftragen eines Konditionierers (isoliert oder im Primer-Adhäsiv-System enthalten) erreicht, indem Säuren das Dentin bis in eine Tiefe von 30 μm demineralisieren. Durch die Applikation einer hydrophilen Primerlösung, die in das freigelegte Kollagenetzwerk und das feuchte Dentin penetriert, bildet sich eine Hybridschicht aus hydrophilen Monomeren und Kollagen [Kanca 1996]. Darüber hinaus diffundiert der Primer in die Dentinkanälchen und bilden dort retentive Zapfen (sog. tags) [van Meerbeek *et al.* 1992]. Eine abschließende Applikation des Adhäsivs (amphiphile Monomere) stabilisiert das gesamte Haftsysteem; es hat sich eine Hybridschicht aus polymerisiertem Methacrylat und Dentin gebildet, die für die mikromechanische Retention am Dentin verantwortlich ist (Abb. 5) [Nakabayashi *et al.* 1982; van Meerbeek *et al.* 1993].

2.4. Zugfestigkeitsprüfverfahren

Bei der Weiterentwicklung von dentalen Adhäsiven ist die Haftfestigkeit von großer Bedeutung, da Kompositrestaurationen am wahrscheinlichsten bei Zugspannung oder Biegung versagen. Das Ziel von Zugfestigkeitsprüfverfahren ist es, einen besseren Verbund zwischen der Zahnhartsubstanz und dem Füllungsmaterial zu entwickeln, sowie eine größere Belastbarkeit von Kompositen während den Polymerisationsvorgängen und der Kaubelastung zu ermöglichen [Pashley *et al.* 1995].

Grundsätzlich kommen zwei Testverfahren bei Haftprüfungen zum Einsatz: die Scherhaftfestigkeit (SBS, shear bond strength) und die Zughaftfestigkeit (TBS, tensile bond strength). Bei der Scherhaftfestigkeitsprüfung wird ein Komposit-Prüfkörper parallel zur Verbundfläche abgeschert, während bei der Zughaftfestigkeitsprüfung die Belastung rechtwinklig zur Verbundfläche erfolgt. Durch Sano *et al.* wurde ein Mikro-Zugfestigkeitsprüfverfahren (μ -TBS, micro-

tensile bond strength) entwickelt [Sano *et al.* 1994], das seither die meist genutzte Methode zur Untersuchung von Adhäsiven darstellt. Diese Studiengruppe hat auch einen Mikrozug-Aufsatz für eine Universalprüfmaschine entworfen, der unter Zug belastet werden kann. Der Aufsatz besteht aus zwei Stahlzylindern mit einem Durchmesser von 15 mm. Die zwei Stahlzylinder können zusammengeführt werden, so dass der minimale Abstand zwischen den Zylindern 2 mm beträgt. Die zwei klassischen Formen der Probenkörper für den Mikro-Zugversuch sind die Sanduhr- und die Stäbchen-Form [Sano *et al.* 1994].

2.5. Konfokales Laser-Raster-Mikroskop

Im Jahre 1987 wurde das Konfokale Laser-Raster-Mikroskop (CLSM) erstmals von Watson und Boyde zur Darstellung von Adhäsivstrukturen auf der Dentinoberfläche verwendet [Watson & Boyde 1987]. Das Einfärben von Adhäsivkomponenten mit einem Fluoreszenzfarbstoff wurde bereits 1991 von Watson beschrieben [Watson 1991] und nachfolgend von anderen Autoren angewendet [Pioch *et al.* 1997; Watson & Wilmot 1992]. Die gebräuchlichsten Farbstoffe sind das Rhodamin B und das Fluorescein sowie dessen Thiocyanate. Grundlage dieser Verfahren ist das Einbringen von fluoreszierenden Farbstoffen in die Poren der Zahnhartsubstanz, wobei die einfachste Methode die Einfärbung der Proben mit Hilfe einer wässrigen Lösung darstellt.

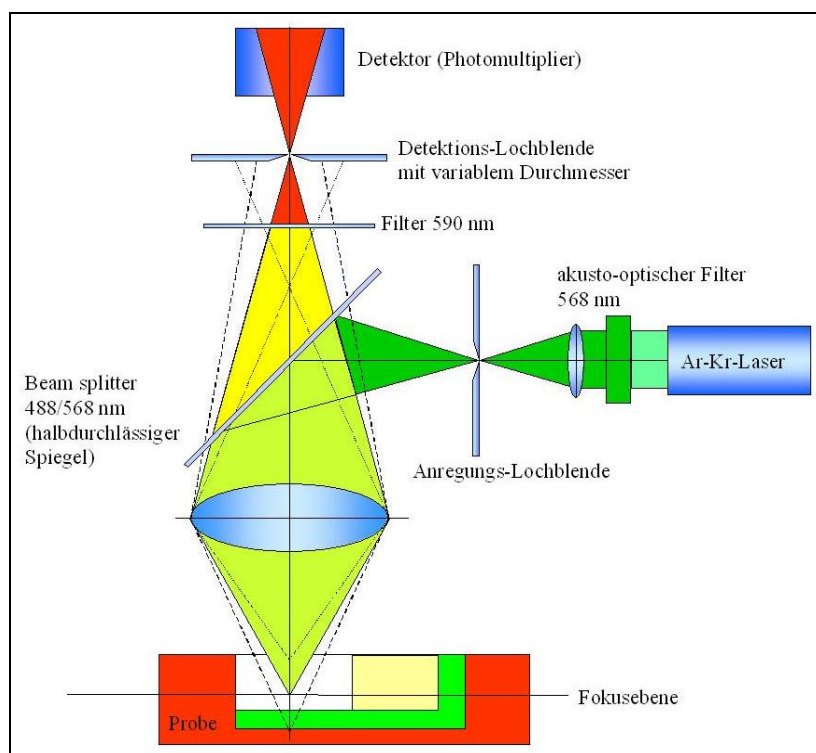


Abb. 9: Funktionsweise des Konfokalen Laser-Raster-Mikroskops (schematische Darstellung) [Paris 2005].

Das konfokale Prinzip basiert auf der Ausblendung von Streulicht durch Lochblenden (Pinholes). Bei herkömmlichen Mikroskopen wird sowohl das gewünschte Licht aus der Fokusebene als auch störendes Streulicht aus Ebenen über oder unterhalb der Fokusebene detektiert. Konfokalmikroskope blenden alle Strukturen außerhalb der Fokusebene aus. Erreicht wird dies durch eine variable Detektionslochblende (Pinhole), die sich im Strahlengang an einer

Stelle befindet, an dem Licht aus der Fokusebene erneut gebündelt wird (Abb. 9). Konfokale Mikroskope ermöglichen daher eine zerstörungsfreie, detailreiche Darstellung von Strukturen bis zu 100 μm Tiefe. Die Dicke der observierten Schicht hängt neben der Wellenlänge des Lichts und der numerischen Apertur des Objektivs vom Durchmesser der Lochblende ab. Dies erlaubt die Eingrenzung der Schichtdicken auf unter 1 μm [Watson 1997].

3 FRAGESTELLUNG

Seit der Entwicklung des adhäsiven Verbundes durch Buonocore (1955) sind Kompositfüllungen eine etablierte Methode zur Restauration von Zahnhartsubstanzdefekten. Selbstätzende Adhäsive stellen die jüngste Entwicklung dar und haben das traditionelle Konzept der Adhäsivsysteme verändert. Sie sollen über eine simultane Demineralisation und Penetration der Zahnhartsubstanz eine mikromechanische Verankerung erzielen. Ein bisher ungelöstes Problem besteht jedoch in ihrer zum Teil nur geringen Haftfestigkeit zum Zahnschmelz.

Das Ziel der Studie war, die Zugfestigkeit von selbstätzenden Adhäsiven in Kombination mit den vom Hersteller empfohlenen Kompositen *in vitro* zu untersuchen. Es sollte deren Haftkraft am humanen Schmelz bis zur Fraktur bestimmt und ein möglicher Zusammenhang zwischen der Zugfestigkeit, dem Penetrationsvermögen und dem Frakturverhalten aufgezeigt werden. Der intakte Schmelz-Adhäsiv-Komposit-Verbund sowie die nachfolgend entstandene Frakturzone wurden hierfür mit Hilfe der Konfokalmikroskopie detailliert analysiert, so dass die Morphologie des Verbundes, die Adhäsivpenetration in den Schmelz und die exakte Lokalisation der Frakturbereiche bestimmt werden konnten. Darüber hinaus wurde der Einfluss einer zusätzlichen Phosphorsäure-Konditionierung auf den Verbund untersucht. Für die Studie wurden drei selbstätzende Adhäsivsysteme mit den herstellereitig empfohlenen Kompositen kreuzweise getestet. Die Untersuchung zum Einfluss der gesonderten Schmelzkonditionierung wurde mit den korrespondierenden Adhäsiv-Komposit-Kombinationen durchgeführt.

In der vorliegenden In-vitro-Studie besagte die Nullhypothese, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen den selbstätzenden Adhäsiven im Hinblick auf Konditionierung, Penetrationsvermögen, Zugfestigkeit und Frakturlokalisierung verschiedener Adhäsiv-Komposit-Kombinationen nachzuweisen sein werden. Als Arbeitshypothese wurde angenommen, dass die Adhäsive voneinander abweichende Eigenschaften zeigen, da die Adhäsive unterschiedliche Säurekonzentrationen enthalten und ihnen unterschiedliche Lösungsmittel zugesetzt sind. Des Weiteren sind Unterschiede in der Zugfestigkeit und dem Bruchmodus zu erwarten, da Adhäsive sowie Komposite auch bei gleicher Materialtechnologie in ihrer Zusammensetzung abweichen.

4 MATERIAL UND METHODEN

4.1. Herstellung der Verbundproben

Für die Untersuchung wurden 120 intakte, humane Molaren verwendet. Die Zähne wurden nach Extraktion und vorsichtiger Säuberung bis zur weiteren Untersuchung in physiologischer Kochsalzlösung (Natriumchlorid 0,9 % Lösung; DeltaSelect, Pfullingen, Deutschland) bei Raumtemperatur (20 °C) gelagert und innerhalb der folgenden 6 Monate verarbeitet.

Die bukkalen und oralen Glattflächen der Zähne wurden unter Wasserkühlung mit einer Schleifmaschine bei 60 U/min plan geschliffen und anschließend für 60 Sekunden poliert (Schleifsystem Exakt 400cs, Schleifpapier Körnung #600, #1200; Exakt Apparatebau, Norderstedt, Deutschland), um eine handpolierte Oberfläche von durchschnittlich $3 \times 3 \text{ mm}^2$ oberhalb des Zahnäquators zu erzielen (Abb. 10). Die standardisierten Schmelzproben wurden auf 3 Hauptgruppen mit je 4 Untergruppen randomisiert verteilt.

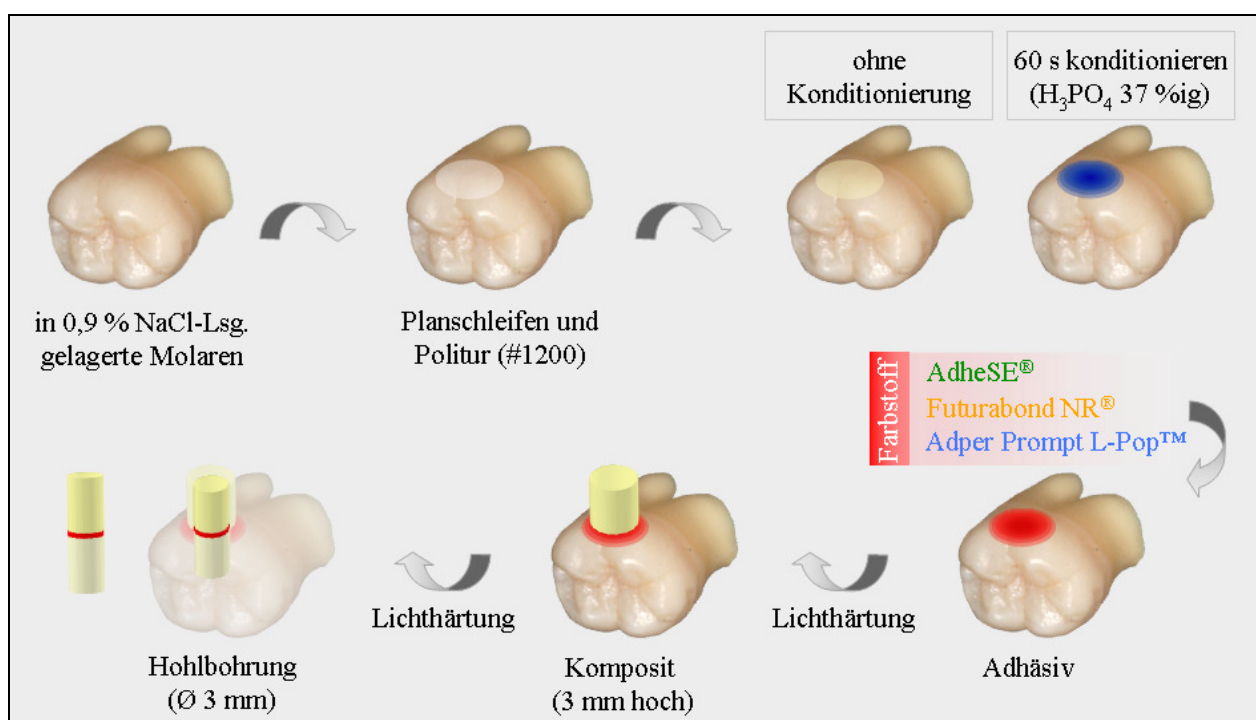


Abb. 10: Herstellung der Verbundproben (schematische Darstellung).

Für die Untersuchung wurden die selbstzähenden Adhäsivsysteme AdheSE[®] (Ivoclar Vivadent, Ellwangen, Deutschland), Futurabond NR[®] (VOCO, Cuxhaven, Deutschland) und Adper Prompt L-Pop[™] (3M/Espe, Seefeld, Deutschland) sowie die vom Hersteller des jeweiligen Adhäsivs empfohlene Nanohybridkomposite (in der Farbcodierung A1) Tetric Evo Ceram[®] (Ivoclar Vivadent), Grandio[®] (VOCO) und Filtek Supreme XT[™] (3M/Espe) verarbeitet.

Die Adhäsive wurden in drei Hauptgruppen eingeteilt (A: AdheSE[®]; B: Futurabond NR[®]; C: Adper Prompt L-Pop[™]; Abb. 11). Die vier Untergruppen (1 - 4) ergaben sich zum einen aus der Zuordnung der Komposite zu dem Adhäsivsystem (1: Tetric Evo Ceram[®]; 2: Grandio[®]; 3: Filtek Supreme XT[™]) und zum anderen aus dem Verarbeitungsprozedere des Adhäsivs (1 - 3: nach Herstellerangaben; 4: zusätzliche Phosphorsäure-Konditionierung, H₃PO₄ 37 %ig; Abb. 11).

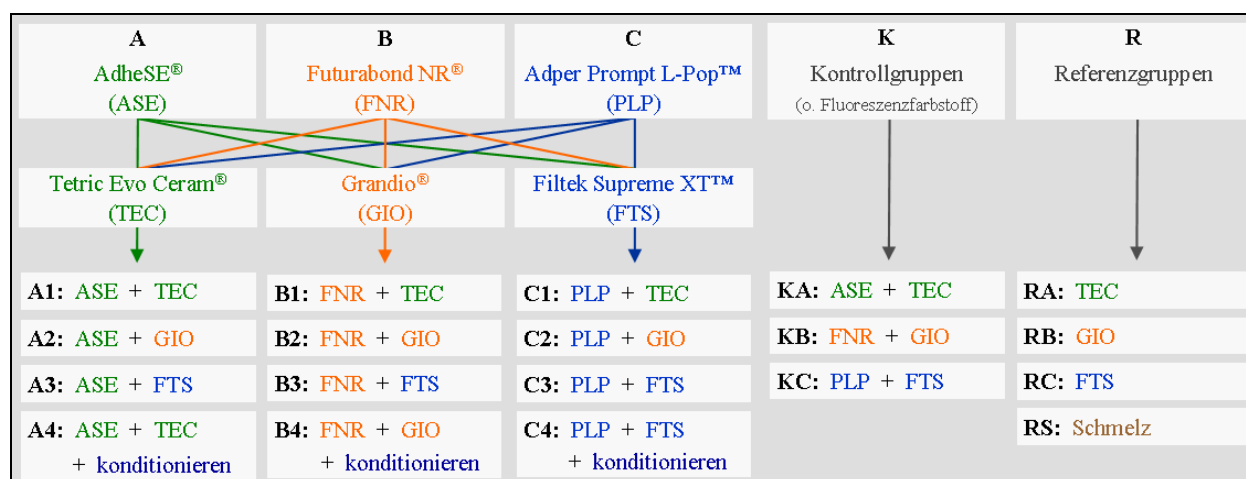


Abb. 11: Einteilung der Adhäsive und Komposite in ihre Hauptgruppen (A - C) und Untergruppen (1 - 4) sowie in ihre Kontroll- (K) und Referenzgruppen (R).

Für die Untergruppe 4 erfolgte die Auswahl des verwendeten Kompositmaterials nur entsprechend der Herstellerempfehlung. Proben dieser Gruppe unterschieden sich dahingehend, dass die standardisierten Schmelzoberflächen vor Applikation der selbstätzenden Adhäsive zusätzlich mit 37 %iger Phosphorsäure konditioniert wurden (Total Etch[®]; Ivoclar Vivadent, Ellwangen, Deutschland). Nach einer Einwirkzeit von 60 Sekunden wurde das Phosphorsäuregel mit Wasserspray gründlich abgesprüht (30 Sekunden) und die Schmelzoberfläche für 10 Sekunden luftgetrocknet. Anschließend erfolgte die Applikation der selbstätzenden Adhäsive auf die vorbehandelte Schmelzoberfläche (Tab. II).

Tab. II: Verarbeitung der Adhäsive und Komposite gemäß den Herstellerangaben

Material (Hersteller)	Anwendungsempfehlung			Konditionierung (H ₃ PO ₄ 37 %ig)
	Applikation	Verblasen	Lichthärten	
AdheSE [®] (Vivadent)	15 s	10 s	10 s	nein (selbstätzend)
Tetric Evo Ceram [®] (Vivadent)	1,5 - 2 mm	—	20 s	—
Futurabond NR [®] (VOCO)	15 s	10 s	10 s	nein (selbstätzend)
Grandio [®] (VOCO)	1,5 - 2 mm	—	20 s	—
Adper Prompt L-Pop [™] (3M/Espe)	15 s	10 s	10 s	nein (selbstätzend)
Filtek Supreme XT [™] (3M/Espe)	1,5 - 2 mm	—	20 s	—

Den Adhäsiven wurde der Farbstoff Rhodamin-B-Isothiocyanat (RITC, 0,1 mmol; Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim, Deutschland) zugegeben und die Proben im Anschluss an ihre Herstellung in eine mit Fluoresceinisothiocyanat (FITC, 0,1 mmol) gefärbte Kochsalzlösung gelegt (Fluoresceinisothiocyanat, Sigma-Aldrich Chemie; Natriumchlorid 0,9 % Lösung, DeltaSelect) und für 24 Stunden bei Raumtemperatur (20 °C) gelagert. Ziel war hierbei, eine Gegenfärbung der Zahnhartsubstanz bezüglich des mit Rhodamin-B-Isothiocyanat gefärbten Adhäsivs zu bewirken.

Um den Einfluss der verwendeten Fluoreszenzfarbstoffe auf die Zugfestigkeit des adhäsiven Verbundes zu untersuchen, wurde eine ungefärbte Kontrollgruppe (K) für korrespondierende Adhäsiv-Komposit-Kombinationen hergestellt (Abb. 11). Proben dieser Gruppe wurden nur zur Bestimmung der Zugfestigkeit herangezogen, eine konfokalmikroskopische Untersuchung wurde nicht durchgeführt. Darüber hinaus wurden Referenzproben (R) ausschließlich bestehend aus Komposit (RA, RB, RC) oder aus humanem Schmelz (RS) hergestellt (Abb. 11). Die Schmelzproben wurden aus standardisierten Glattflächen intakter Molaren mit Hilfe einer diamantierten Trennscheibe unter kontinuierlicher Wasserkühlung herauspräpariert (Trennscheibe, diamantiert, \varnothing 1,4 cm; Komet, Lemgo, Deutschland). Die Proben aus Komposit wurden manuell geformt und polymerisiert (Translux CL, 800 mW/cm²; Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland). Alle Referenzproben wurden in Stickform mit einer Abmessung von zirka 1 × 1 mm (Breite × Tiefe) und einer Länge von 6 mm hergestellt. An ihren Enden wurde eine Haltevorrichtung aus Komposit modelliert (Grandio[®], VOCO), um beim Zugversuch die Proben über diese endständigen Aufhängungen an den Haltedornen der Spannzangen einzuhängen. Die Ausrichtung der Referenzprobe zur Komposit-Halterung erfolgte senkrecht zu seiner Längsachse.

Die Adhäsive wurden in die luftgetrocknete und nicht vorbehandelte Schmelzoberfläche mit sanftem Druck einmassiert (15 Sekunden, Microbrush[®]; Ivoclar Vivadent) und anschließend aus einem Abstand von 20 cm zur Oberfläche leicht verblasen (Sprayvitansatz; KaVo, Biberach, Deutschland; Abb. 10, Tab. II). Die mit Adhäsiv benetzte Schmelzoberfläche wurde ausgehärtet (Translux CL; Heraeus Kulzer). Nachfolgend wurde in zwei Schritten ein 3 mm hoher Block aus Komposit auf der Adhäsivoberfläche modelliert und lichtgehärtet. Mit Hilfe eines diamantierten Hohlbohrers wurden aus den vorbereiteten Probenkörpern Zylinder mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Länge von 6 mm präpariert (Hohlbohrer, diamantiert, \varnothing 3 mm, Komet; Parallelfräsmaschine K11, KaVo; Abb. 10).

Die Probenzylinder wurden an ihren Enden 1 mm tief in einen standardisierten, quadratischen Kunstharzblock mit einem mittigen Loch eingebettet (Technovit 4071, Heraeus Kulzer;

Grandio Flow[®], VOCO; Translux CL, Heraeus Kulzer; Abb. 12). Die Ausrichtung des Probenzylinders erfolgte senkrecht zu den Vorbohrungen der Halteblöcke und parallel zur Tischebene.

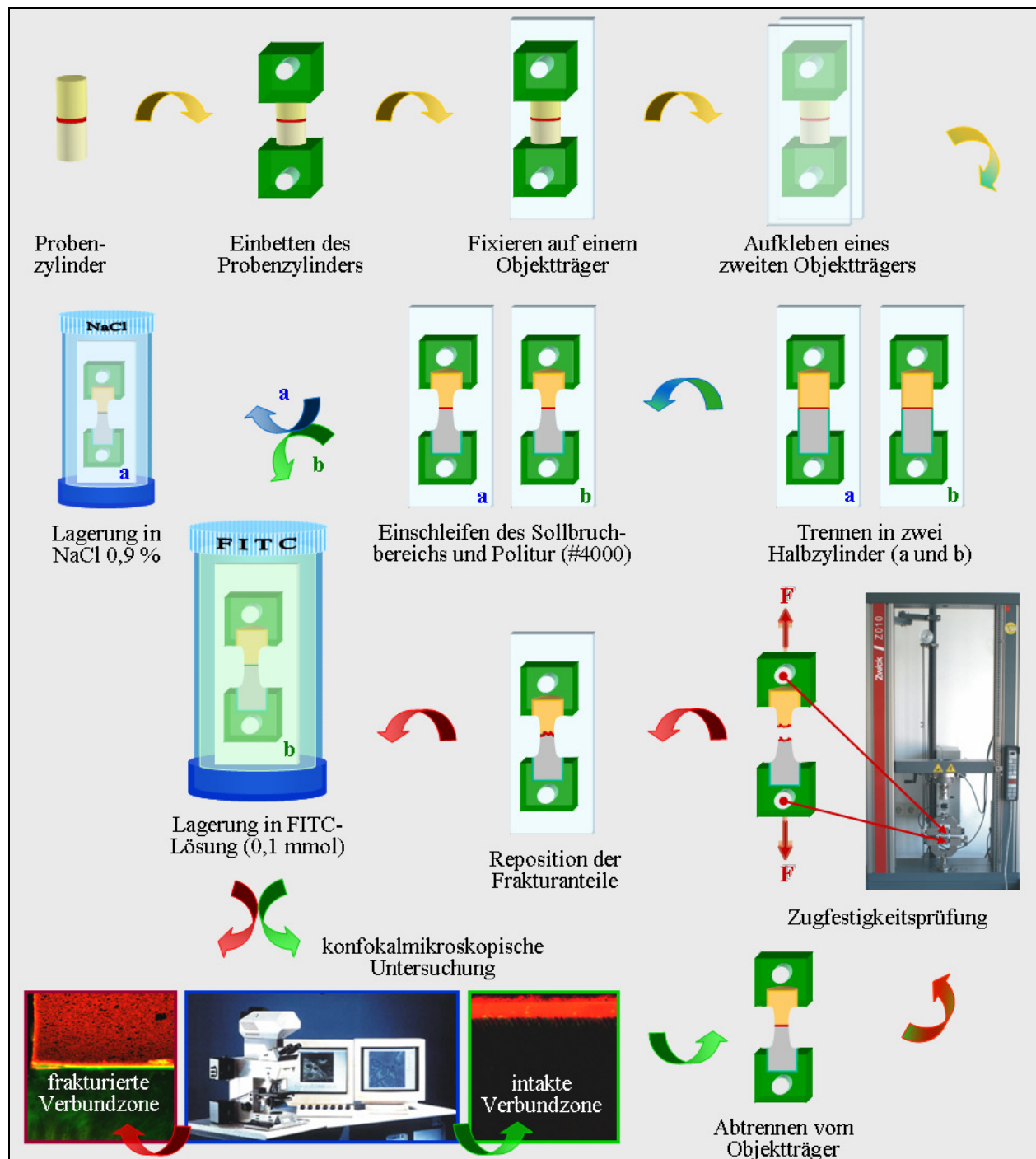


Abb. 12: Darstellung des Versuchsaufbaus: Präparation der Probenhalbzylinder (gelb Pfeile), Vorbereitung der Proben für die konfokalmikroskopische Untersuchung der intakten Verbundzone (grüne Pfeile), Durchführung der Zugfestigkeitsprüfung sowie der nachfolgenden konfokalmikroskopischen Aufnahme der Frakturbereiche (rote Pfeile).

Die plane Seite der Halteblöcke wurde mit Sekundenkleber auf einem Objektträger aufgeklebt (diaplus, Oststeinbeck, Deutschland; Sekundenkleber, orbis dental, Offenbach, Deutschland) und die Außenflächen der gegenüberliegenden Seite mit einem Schleifgerät plan geschliffen (Exakt

Mikroschleifsystem 400cl, Schleifpapier Körnung #500; Exakt Apparatebau). Auf den standardisierten Halterungen wurde mit Sekundenkleber ein weiterer Acrylglasobjektträger aufgeklebt (Sekundenkleber, orbis dental; Objektträger, diaplus). Mit Hilfe einer Bandsäge wurden die Proben niedertourig bei 70 U/min der Länge nach in zwei gleich große Halbzylinder getrennt (Bandsäge Exakt 300cl, Sägeblatt 0,1 mm; Exakt Apparatebau; Abb. 12).

Die Halbzylinder wurden über den gesamten Bereich rechtwinklig zur Probenoberfläche mit Hilfe eines Schnellläufer-Winkelstücks und Rotring-Diamanten derart reduziert (Schnellläufer, Intromatic SL, KaVo; Diamantschleifer, Rotring, \varnothing 1,4 mm, Komet), dass ein Sollbruchbereich von 1 mm Breite resultierte (Abb. 13). Der Querschnitt der Proben betrug somit durchschnittlich $1 \times 1,2 \text{ mm}^2$ (Absolute Digimatic; Mitutoya, Tokyo, Japan). Die Probenoberfläche wurde nachfolgend mittels Poliermaschine und Nassschleifpapier aufsteigender Körnung poliert (Exakt Mikroschleifsystem 400cl, Schleifpapier Körnung #1200, #2500, #4000; Exakt

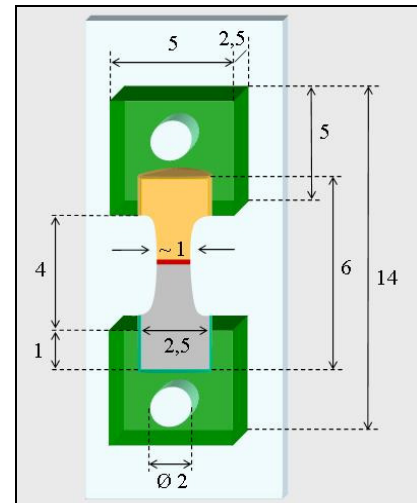


Abb. 13: Probenabmessungen (Angaben in mm).

Apparatebau). Alle Schleif- und Sägevorgänge erfolgten unter permanenter Wasserkühlung.

Von den zwei Probenhalbzylindern wurde die eine Hälfte in eine mit Fluoresceinisothiocyanat (FITC, 0,1 mmol) gefärbte physiologische Kochsalzlösung gelegt (Fluoresceinisothiocyanat, Sigma-Aldrich Chemie; Natriumchlorid 0,9 % Lösung, DeltaSelect) und für 24 Stunden bei Raumtemperatur (20 °C) gelagert. Die andere Probenzylinderhälfte wurde in physiologischer Kochsalzlösung (NaCl 0,9 %; DeltaSelect) bei Raumtemperatur (20 °C) für 15 Monate gelagert, um als äquivalente Probe in einer separaten Langzeitstudie untersucht zu werden.

4.2. Konfokalmikroskopische Untersuchung intakter Proben

Die Verbundproben wurden mit dem Konfokalen Laser-Raster-Mikroskop (CLSM) (TCS NT; Leica Microsystems, Heidelberg, Deutschland) zu zwei Zeitpunkten des Versuchs untersucht: sowohl direkt nach der Probenherstellung als auch im Anschluss an die Zugfestigkeitsprüfung. Ziel war zum einen die Darstellung der Verbundzone der intakten, noch nicht frakturierten Probe, zum anderen die Darstellung des Frakturverlaufs der auf Zugfestigkeit untersuchten Probe.

In dieser Studie wurde das CLSM im Fluoreszenzmodus verwendet. Dies bedeutet, dass nur das vom Fluoreszenzfarbstoff emittierte Licht, nicht aber das von der Probe reflektierte Licht

detektiert wurde. Das Anregungslicht wurde mit einem Argon-Krypton-Laser erzeugt, welcher Licht mit den definierten Wellenlängenmaxima von 488, 568 und 633 nm emittiert. Über einen akusto-optischen Filter (AOTF) sowie einen halbdurchlässigen Spiegel (Beamsplitter) wurden bestimmte Wellenlängenanteile des Laserlichts gefiltert, so dass das gewonnene Anregungslicht ein Wellenlängenmaximum bei 568 nm hatte. Das erzeugte monochromatische Licht löste bei RITC und FITC eine starke Fluoreszenzlichtemission aus (ihr Emissionsmaximum liegt bei 565 nm bzw. 520 nm Wellenlänge des Anregungslichts). Die Intensität des Anregungslaserlichts wurde für die gesamte Dauer der Untersuchung konstant gehalten.

Das detektierte Licht wurde durch einen Langpassfilter mit einem Durchlässigkeitsmaximum bei 590 nm geleitet, um nur Fluoreszenzlicht zu detektieren und reflektiertes Licht niedrigerer Wellenlänge auszublenden. Der Durchmesser der Detektionslochblende wurde mit einer Airyeinheit festgelegt. Sämtliche Aufnahmen wurden über den dynamischen Mittelwert von vier Einzelaufnahmen (Average-Funktion) gewonnen, um ein möglichst hohes Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten. Die Photomultiplier-Amplifikation wurde konstant gehalten.

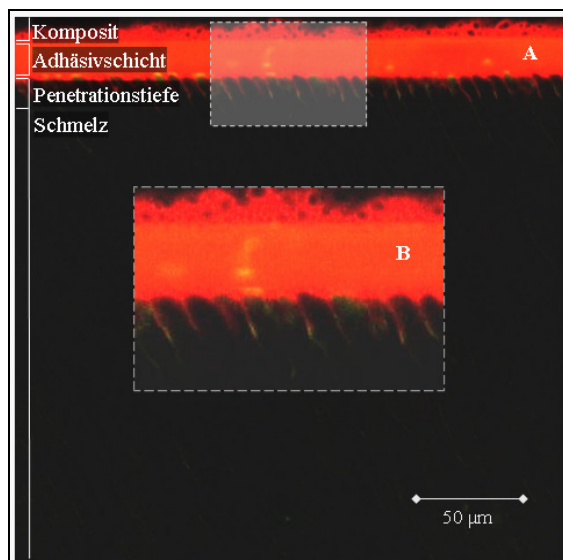


Abb. 14: Konfokalmikroskopische Aufnahme in 40facher Vergrößerung; exemplarische Darstellung der intakten Verbundzone; Material: Futurabond NR®/Grandio®.

Mit dem CLSM wurde von jeder Probe eine Aufnahme im intakten Zustand in einem zweifarbigen Aufnahmeverfahren angefertigt (Abb. 14). Die Aufnahmen wurden mit einem 40fachen Objektiv (numerische Apertur 1,4) mit Ölimmersion (Immersol; Zeiss, Jena, Deutschland) gewonnen. Die Bilder hatten eine Kantenlänge von $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$ bei einer Bildauflösung von 1024×1024 Pixel (entspricht $4,1\ \text{Pixel}/\mu\text{m}$).

Die Aufnahmen der intakten Proben wurden in 40facher Vergrößerung gewählt, um eine deutliche Auflösung und exakte Darstellung der adhäsiven Verbundzone zu erzielen. Somit war

es möglich, einerseits das Adhäsiv und den an die Adhäsivschicht angrenzenden Schmelz, und andererseits die Kompositschicht, in einer Abbildung darzustellen und genaue Aussagen über die Penetrationstiefen der Adhäsive zu gewährleisten (Abb. 14).

4.3. Zugfestigkeitsprüfung

Die Zugfestigkeitsprüfung wurde mit einer Zwick-Universalprüfmaschine (Zwick Z010; Zwick, Ulm, Deutschland) durchgeführt. Hierfür wurden die Proben an ihrer Kunstharz-Verankerung mit einer Sägemaschine (Bandsäge Exakt 300cl, Sägeblatt 0,1 mm; Exakt Apparatebau) vom Objektträger abgetrennt. Der Sägevorgang erfolgte niedrigtourig (70 U/min) unter Wasserkühlung und parallel zum Objektträger bzw. Probenhalbzylinder. Die Proben wurden über die in den Halteblöcken befindlichen Vorbohrungen an Haltedornen senkrecht zu den Spannzangen der Prüfmaschine spannungsfrei und somit ohne Vorkraft eingehangen.

Eine der Spannplattformen war stationär, während sich die andere mit einer Prüfgeschwindigkeit von 0,5 mm pro Minute von dieser entfernte. Die Probenzylinderhälften wurden bis zu ihrer Fraktur auf Zug belastet und die dafür erforderliche Zugkraft über eine 200 Newton Messdose ermittelt, die mit den Spannzangen der Prüfmaschine verbunden war. Von jeder Probe wurde der Durchmesser der Frakturfläche mit einem digitalen Messschieber (Auflösung 0,1 mm) gemessen (Absolute Digimatic; Mitutoyo, Tokyo, Japan) und die Verbundfläche berechnet (in mm^2). Der ermittelte Zugfestigkeitswert der Probe (in MPa) wurde über die bei Fraktur wirkende Zugkraft in Abhängigkeit von ihrer Frakturfläche errechnet (Kraft in N/mm^2).

4.4. Konfokalmikroskopische Untersuchung frakturierter Proben

Im Anschluss an die Zugfestigkeitsprüfung erfolgte die Reposition der Bruchstücke auf einem Objektträger derart (Sekundenkleber, orbis dental; Objektträger, diaplus), dass die frakturierten Probenanteile exakt zueinander in ihrer vorfrakturierten Beziehung ausgerichtet wurden. Eine wiederholte Färbung der Porositäten erfolgte durch Lagerung in einer mit FITC (0,1 mmol) versetzten Natriumchlorid-Lösung (NaCl 0,9 %; DeltaSelect) für 24 Stunden.

Am Konfokalen Laser-Raster-Mikroskop wurde zur visuellen Darstellung der Frakturbereiche von jedem reponierten Probenhalbzylinder eine Aufnahme in 10facher Vergrößerung in einem zweifarbigen Aufnahmeverfahren angefertigt (Abb. 15). Die 10fache Vergrößerung bei einer Kantenlänge von $1000 \times 1000 \mu\text{m}$ und einer

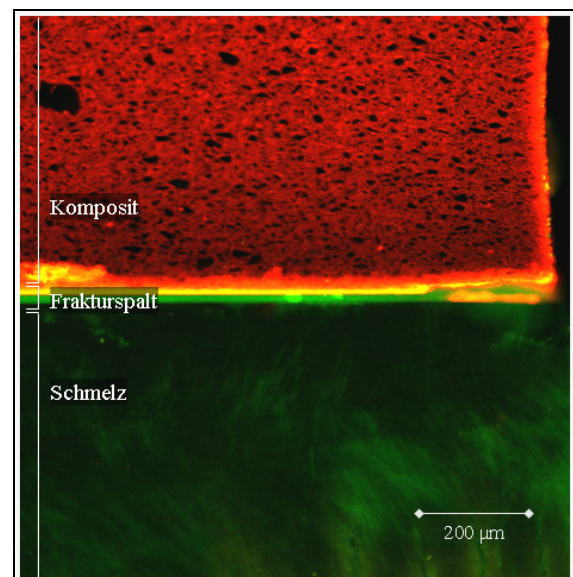


Abb. 15: Konfokalmikroskopische Aufnahmen in 10facher Vergrößerung; exemplarische Darstellung der Frakturbereiche; Material: Futurabond NR[®]/Grandio[®].

Bildauflösung von 512×512 Pixel (entspricht $0,51 \text{ Pixel}/\mu\text{m}$) diente zur Darstellung der Frakturausdehnung über die gesamte Probenbreite. Die Aufnahmen wurden so angefertigt, dass die Bruchkanten genau verfolgt und eine detaillierte Aussage über die Lokalisation, Art und Häufigkeit der frakturbeteiligten Bereiche sowohl innerhalb als auch außerhalb der Verbundzonen getroffen werden konnten (Abb. 15).

4.5. Vermessung der mikroskopischen Aufnahmen

Die mikroskopischen Aufnahmen wurden mit Hilfe der Leica Confocal Software (TCS Software; Leica Microsystems) und dem Bildverarbeitungsprogramm Image J (National Institutes of Health, Rockville Pike, Maryland, USA) vermessen und ausgewertet.

Probenbereiche, welche das mit RITC gefärbte Adhäsiv enthielten, zeigten eine Rotfärbung im Fluoreszenzbild. Das ungefärbte Komposit zeigte eine dunkelrote Färbung, die darin enthaltenen Füllstoffe imponierten schwarz. Verbliebene Porositäten im Zahnschmelz sowie die Schmelzoberflächen erschienen aufgrund der FITC-Färbung grün, Schmelz und Dentin bedingt durch deren geringe Eigenfluoreszenz annähernd schwarz.

4.5.1. Vermessung intakter Proben

Bei jeder intakten Probe wurde die Penetrationstiefe des Adhäsivs in den oberflächlich demineralisierten Zahnschmelz ermittelt. Die Penetrationstiefe wurde als Abstand von der Probenoberfläche bis zum Ende der Schicht, in der nicht rot-fluoreszierende Bereiche zu erkennen sind definiert und stellte die durchschnittliche Eindringtiefe des Adhäsivs dar (Abb. 16).

Um definierte Messpunkte zu erhalten, wurde jede CLSM-Aufnahme mit einem Raster vertikal zur Probenoberfläche maskiert, wobei der Abstand zwischen den vertikalen Linien $50 \mu\text{m}$ betrug. An diesen vier Messlinien wurde rechtwinklig zur Schmelzoberfläche die Penetrationstiefe bestimmt, indem die mit Adhäsiv gefüllten interprismatischen Bereiche entlang des Rasters vermessen wurden (Abb. 16).

4.5.2. Vermessung frakturierter Proben

Frakturen der Zahnhartsubstanzen, des Komposits und des Adhäsivs wurden dokumentiert, sowie Kombinationsfrakturen, bei denen der Bruchspalt durch mehr als eine der genannten Bereiche gleichzeitig verlief (Abb. 17). Frakturen im Bereich des Adhäsivs wurden differenziert in kohäsive Brüche innerhalb der Adhäsivschicht sowie adhäsive Frakturen an den Grenzflächen

Schmelz-Adhäsiv und Adhäsiv-Komposit. Bei Kombinationsfrakturen wurden die Längen der beteiligten Bruchanteile mit der Gesamtlänge des Frakturspaltes ins Verhältnis gesetzt.

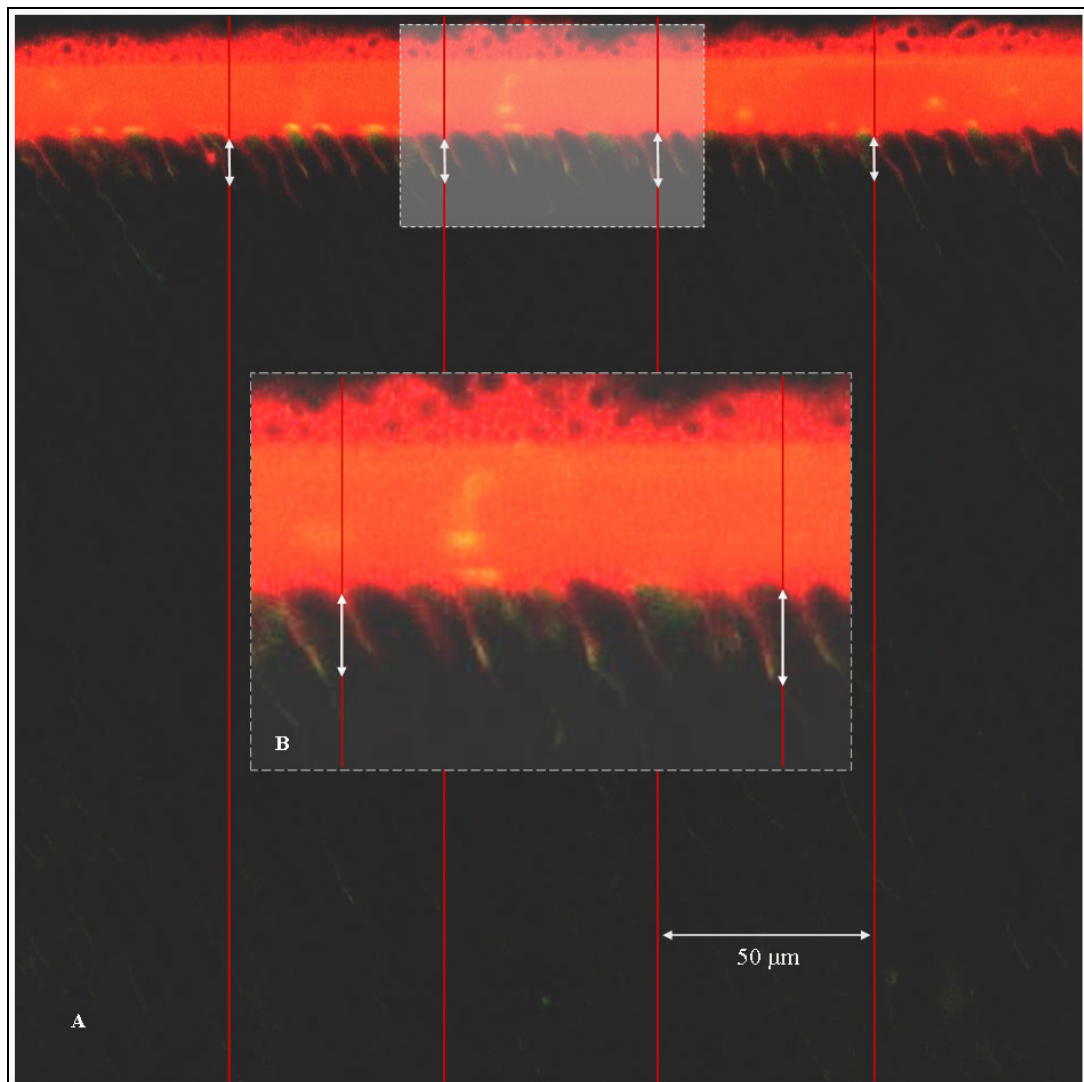


Abb. 16: Vermessung der Adhäsivpenetration in den oberflächlich demineralisierten Schmelz; exemplarische Darstellung einer CLSM-Aufnahme in 40facher Vergrößerung (A) sowie seiner Ausschnittvergrößerung (B); Material: Adper Prompt L-Pop™ + Konditionieren/Filtek Supreme XT™.

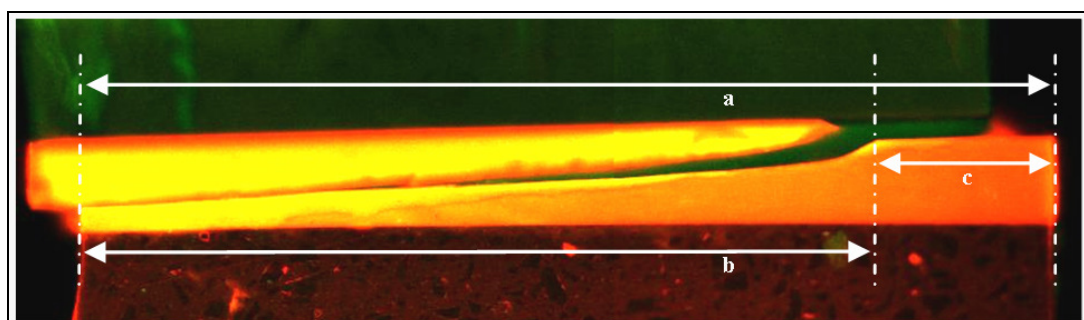


Abb. 17: Vermessung des Frakturverlaufs über die gesamte Breite der Verbundprobe (a); unterschiedliche Frakturbereiche sind durch die Strecken (b) und (c) gekennzeichnet: Die Strecke (b) stellt eine Fraktur innerhalb der Adhäsivschicht dar, die Strecke (c) eine Fraktur an der Grenzfläche Adhäsiv-Schmelz. Exemplarische Darstellung einer CLSM-Aufnahme in 10facher Vergrößerung; Material: AdheSE®/ Tetric Evo Ceram®.

4.6. Statistische Auswertung

Die Werte der Penetrationstiefe und der Zugfestigkeit wurden zwischen den Gruppen auf signifikante Unterschiede geprüft (nicht parametrischer Test nach Kruskal-Wallis). Im Falle eines signifikanten Unterschieds wurden die Gruppen untereinander mit dem Post-hoc-Test nach Tukey-Kramer verglichen. Die Korrelation zwischen der Penetrationstiefe und der Zugfestigkeit wurde anhand der Korrelation nach Pearson erhoben.

Zur Ermittlung der Frakturhäufigkeit wurden die Frakturbereiche mit Kreuztabellen erfasst. Signifikanzen wurden, wenn möglich, anhand des Chi-Quadrat-Test (Pearson) erhoben, anderenfalls mit Hilfe der Monte-Carlo-Simulation (2-seitig). Die Auswertung der prozentualen Verteilung der Frakturen im Bezug auf die Gesamtbruchfläche erfolgte rein deskriptiv.

Das Signifikanzniveau wurde auf 5 % festgelegt. Die statistische Auswertung erfolgte mit dem Computerprogramm SPSS (SPSS, Version 11.5 für Windows; SPSS GmbH, München, Deutschland).

5 ERGEBNISSE

5.1. Qualitative Auswertung

5.1.1. Penetrationsvermögen

Charakteristisch für das Penetrationsverhalten aller Adhäsive war, dass die interprismatischen Schmelzbereiche selektiv demineralisiert wurden und nach zusätzlicher Phosphorsäure-Applikation bei allen Materialien eine tiefere Adhäsivinfiltration beobachtet werden konnte (Abb. 18). Alle Materialien wiesen, in unterschiedlichem Umfang, Regionen mangelhafter Adhäsivpenetration auf, ebenso grüngelblich fluoreszierende Bereiche direkt an der Schmelzoberfläche. Die Materialien AdheSE[®] und Adper Prompt L-Pop[™] bildeten homogene Adhäsivschichten aus; heterogene Schichten wurden bei Futurabond NR[®] beobachtet (Abb. 18).

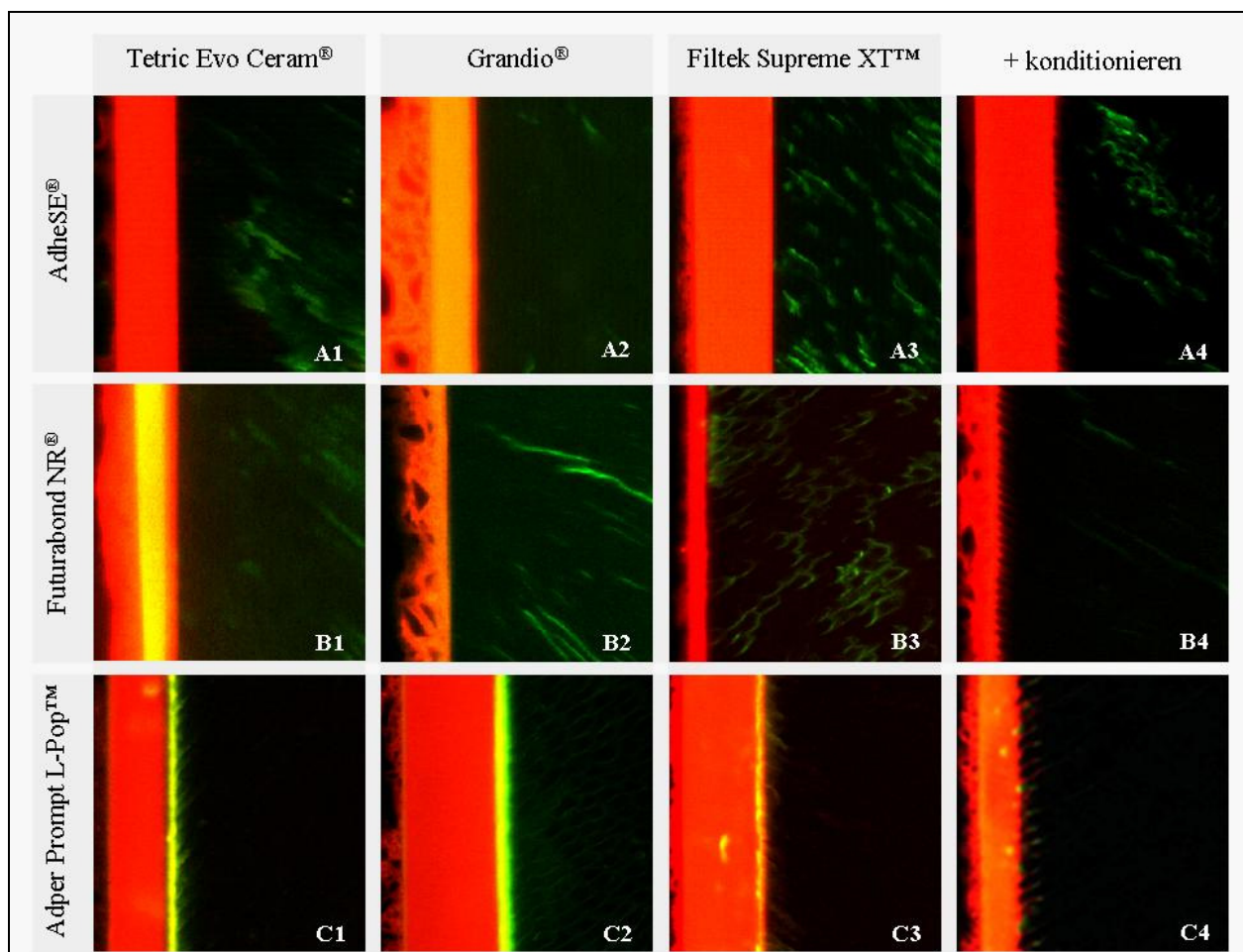


Abb. 18: Exemplarische Darstellung der adhäsiven Verbundschichten; repräsentative Bildausschnitte von CLSM-Aufnahmen (40fache Vergrößerung).

AdheSE[®] (ASE): ASE penetrierte nur gering in den Schmelzkörper und zeigte wenige Bereiche unvollständiger Adhäsivinfiltration (A1 - A4, Abb. 18).

Futurabond NR[®] (FNR): Die mit Porositäten durchsetzten Adhäsivausläufer penetrierten zum Teil tief in den Schmelz. FNR zeigte an seiner Oberfläche eine Durchmischung mit dem Komposit (B1 - B4, Abb. 18).

Adper Prompt L-PopTM (PLP): PLP drang meist tief in die Schmelzoberfläche ein, doch zeigte sich häufig die Ausbildung einer dünnen Schicht mit nicht infiltrierte Bereichen direkt an der Schmelzoberfläche (C1 - C4, Abb. 18).

5.1.2. Frakturverhalten

Bei einer Mehrzahl der CLSM-Aufnahmen waren die Frakturen innerhalb der Adhäsivschicht lokalisiert. Es handelte sich hierbei häufig um Frakturen, die ausschließlich an der Grenzfläche Adhäsiv-Schmelz oder direkt im Adhäsiv bestanden (Abb. 19). Des Weiteren traten Kombinationsfrakturen auf, bei denen der Bruchspalt durch mehrere Bereiche verlief. Auch Frakturen in Form kohäsiver Brüche des Zahnhartgewebes oder des Komposit wurden beobachtet.

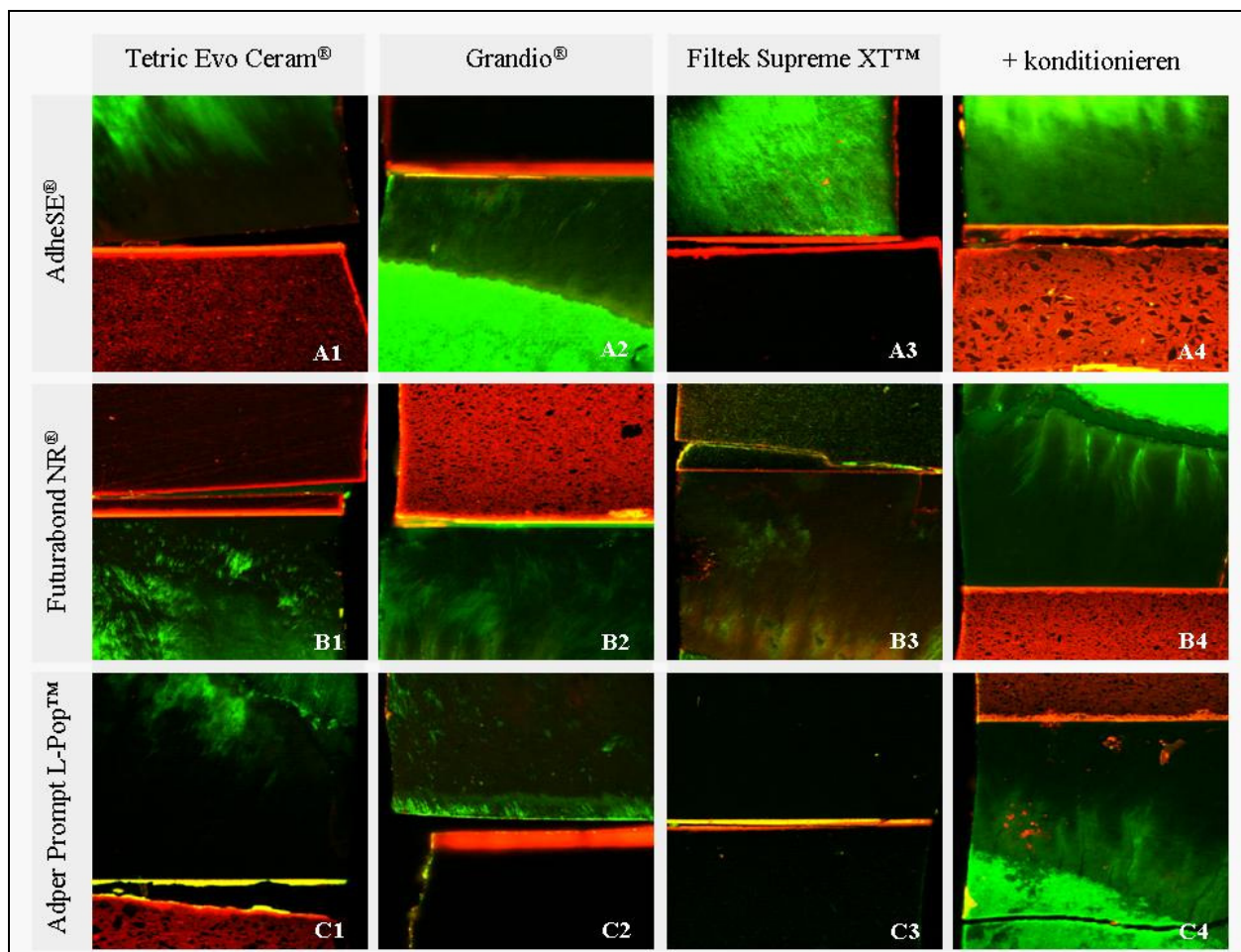


Abb. 19: Exemplarische Darstellung frakturierter Verbundproben; repräsentative Bildausschnitte von CLSM-Aufnahmen (10fache Vergrößerung).

Das Frakturverhalten zeigte keine oder nur geringe Unterschiede; dies war abhängig von der verwendeten Adhäsiv-Komposit-Kombination. Zusätzliche Phosphorsäure-Konditionierung führte hingegen zu einem veränderten Frakturmodus mit einem größeren Anteil an kohäsiven Frakturen innerhalb der Zahnhartsubstanz und im Komposit; Kombinationsfrakturen traten nach Konditionierung mit Phosphorsäure seltener auf (Abb. 19).

5.2. Quantitative Auswertung

Bereits während des Herstellungsprozesses frakturierten einige Verbundproben. Diese konnten nicht auf Haftfestigkeit untersucht werden und wurden aufgrund dessen nicht mit in die Auswertung einbezogen (Tab. III und IV).

Tab. III: Hauptgruppen: Übersicht über die Anzahl hergestellter Verbundproben und der während der Herstellung frakturierten Proben (Angaben in N); Angabe der gewerteten Proben in Prozent (%)

Gruppe	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
Hergestellte Proben (N)	20	17	18	17	14	16	17	20	17	15	20	15
Vorzeitige Frakturen (N)	8	2	7	3	1	0	4	0	4	1	2	2
Gewertete Proben (in %)	60	88	61	82	93	100	77	100	77	93	90	87

Die Anzahl der herstellungsbedingt frakturierten Verbundproben verteilte sich über alle Gruppen annähernd gleich. Lediglich die mit AdheSE[®] behandelten Proben (Gruppe A1 und A3) wiesen deutlich mehr vorzeitige Frakturen als alle übrigen Gruppen auf. Die Beimengung des Fluoreszenzfarbstoffes RITC zu den Adhäsiven sowie die Lagerung der Proben in der FITC-Lösung hatten auf die vorzeitige Verlustrate keinen Einfluss.

Tab. IV: Kontroll- und Referenzgruppen: Übersicht über die Anzahl hergestellter Verbundproben und der während der Herstellung frakturierten Proben (Angaben in N); Angabe der gewerteten Proben in Prozent (%)

Gruppe	KA	KB	KC	RA	RB	RC	RS
Hergestellte Proben (N)	17	16	13	12	12	12	12
Vorzeitige Frakturen (N)	1	1	1	0	0	0	0
Gewertete Proben (in %)	94	94	92	100	100	100	100

5.2.1. Penetrationsvermögen

Alle Adhäsive penetrierten in den oberflächlich demineralisierten Zahnschmelz. Die Penetrationstiefen unterschieden sich bei den nach Herstellerempfehlung angefertigten Gruppen

(1 - 3) in Bezug auf das verwendete Adhäsiv nicht signifikant ($p > 0,05$; nicht parametrischer Test nach Kruskal-Wallis, Post-hoc-Test nach Tukey-Kramer; Abb. 20, Tab. VI/Anhang).

Bei den Gruppen 1 - 3 wiesen Proben mit PLP ($2,87 \pm 0,96 \mu\text{m}$) die höchste Penetrationstiefe auf. Eine geringere Penetrationstiefe zeigte das Adhäsiv FNR ($1,55 \pm 0,96 \mu\text{m}$), welches zusammen mit der Gruppe ASE ($1,33 \pm 0,41 \mu\text{m}$) über die geringste Penetrationstiefe verfügte (Abb. 20, Tab. VI/Anhang). Damit penetrierte das Adhäsiv PLP deutlich tiefer in den Schmelz als die übrigen Materialien, unterschied sich jedoch nur mit der Gruppe C2 signifikant von den anderen Gruppen ($p < 0,05$; Kruskal-Wallis).

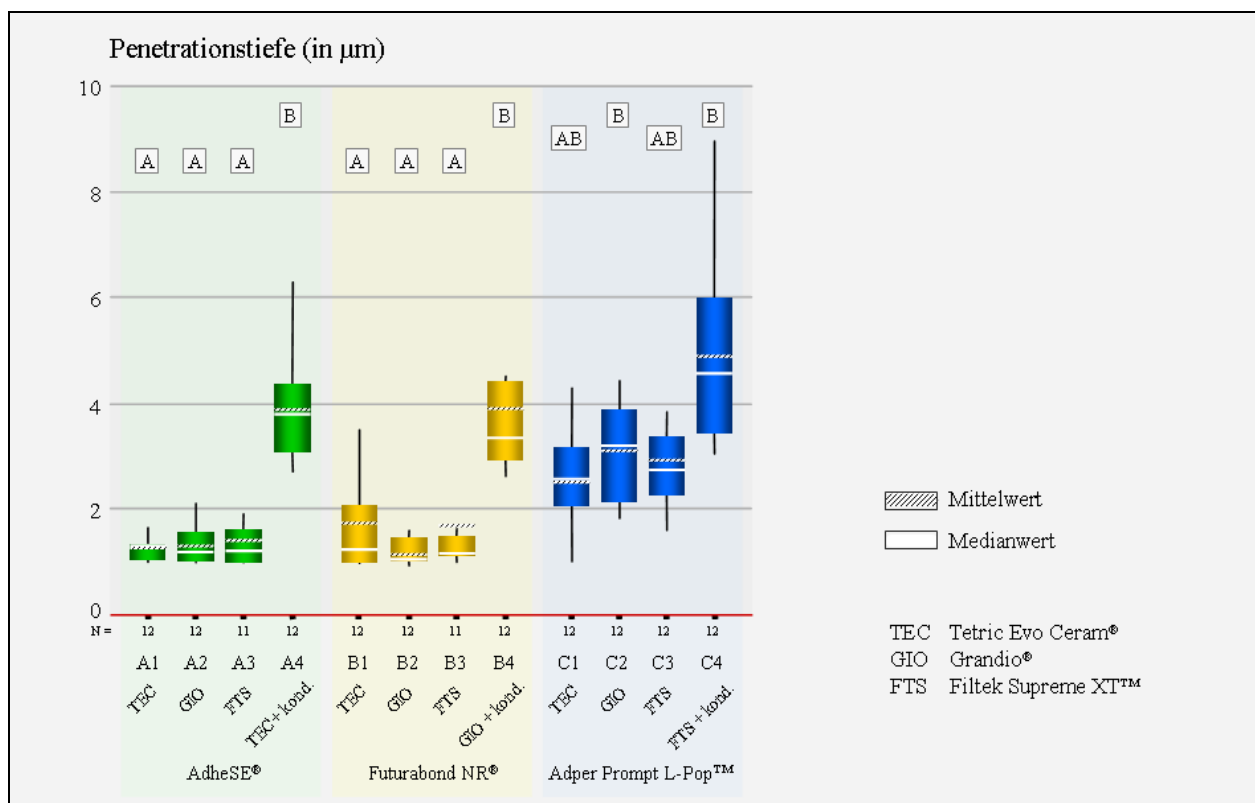


Abb. 20: Penetrationstiefe (in μm) der verschiedenen Adhäsive in Kombination mit den verwendeten Kompositen (N = 11 - 12). In der Box-and-whisker-plot-Darstellung sind die Mediane (weiß) und Mittelwerte (schraffiert) mit den jeweiligen Perzentilen wiedergegeben. Signifikante Unterschiede sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$; nicht parametrischer Test nach Kruskal-Wallis, Post-hoc-Test nach Tukey-Kramer).

Die zusätzliche Schmelzvorbereitung mittels Phosphorsäure führt bei allen Adhäsiven zu einer tieferen Adhäsivpenetration. Die mit Phosphorsäure vorbehandelten Gruppen (4) wiesen untereinander keine signifikanten Unterschiede im Penetrationsvermögen auf ($p > 0,05$; Kruskal-Wallis). Insbesondere ASE ($3,9 \pm 1,05 \mu\text{m}$) und FNR ($3,95 \pm 1,60 \mu\text{m}$) infiltrierten deutlich tiefer und unterschieden sich signifikant von ihren korrespondierenden, nach Herstellerempfehlung verarbeiteten Gruppen ($p < 0,05$; Kruskal-Wallis; Abb. 20, Tab. VI / Anhang).

5.2.2. Zugfestigkeit

Die Materialien ASE, FNR und PLP unterschieden sich in den Gruppen 1 - 3 nicht signifikant in ihrer Haftkraft ($p > 0,05$, nicht parametrischer Test nach Kruskal-Wallis, Post-hoc-Test nach Tukey-Kramer; Abb. 21, Tab. VII/Anhang).

Mit FNR hergestellte Proben erreichten die höchsten Zugfestigkeitswerte. Proben mit PLP sowie ASE erreichten vergleichbare Haftwerte, die sich nicht signifikant voneinander unterschieden ($p > 0,05$; Kruskal-Wallis).

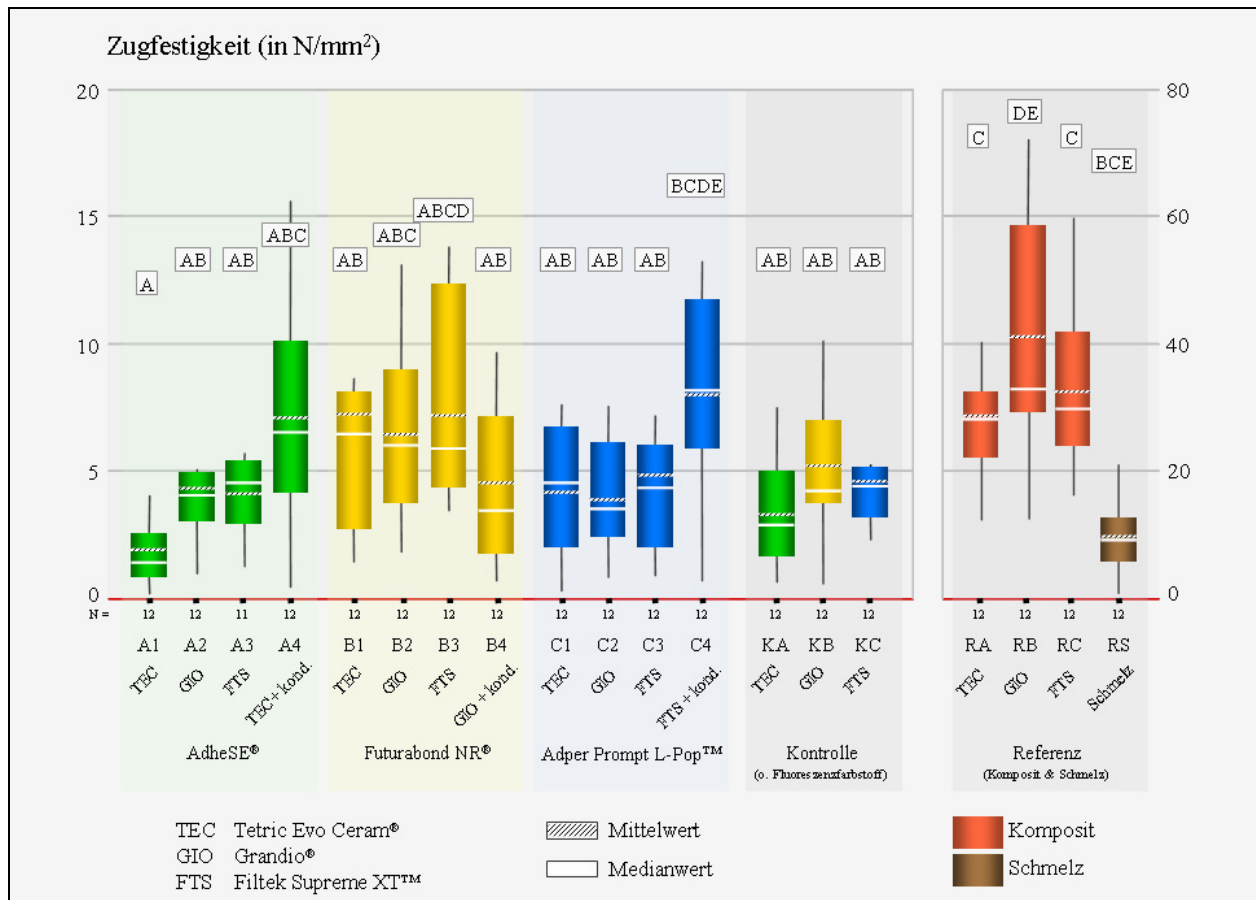


Abb. 21: Zugfestigkeit (in N/mm²) der verschiedenen Adhäsive in Kombination mit den verwendeten Kompositen (N = 11 - 12). In der box-and-whisker-plot-Darstellung sind die Mediane (weiß) und Mittelwerte (schraffiert) mit den jeweiligen Perzentilen wiedergegeben. Signifikante Unterschiede sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet ($p < 0,05$; nicht parametrischer Test nach Kruskal-Wallis, Post-hoc-Test nach Tukey-Kramer).

Durch zusätzliches Konditionieren mit Phosphorsäure wurde bei ASE und PLP eine Steigerung der Zugfestigkeit erreicht; dies führte jedoch innerhalb einer Gruppe nicht zu einer signifikant höheren Haftkraft ($p > 0,05$; Kruskal-Wallis; Abb. 21, Tab. VII/Anhang). Lediglich die Gruppen A1 und C4 zeigten einen signifikanten Unterschied zueinander ($p < 0,05$; Kruskal-Wallis). Bei FNR führte die Phosphorsäure-Applikation im Gegensatz zu den anderen Adhäsiven zu einer Reduktion der Zugfestigkeit ($p > 0,05$; Kruskal-Wallis).

Die Zugfestigkeit der Kontrollgruppen ohne Fluoreszenzfarbstoff unterschied sich nicht signifikant von seiner korrespondierenden Gruppe mit Farbstoff ($p > 0,05$, Kruskal-Wallis, Tukey-Kramer; Abb. 21, Tab. VII/Anhang). Zwischen den Komposit-Referenzgruppen lag ein signifikanter Unterschied vor, wobei Proben der Komposite TEC und FTS sich signifikant von GIO unterschieden ($p < 0,05$; Kruskal-Wallis). Bei der Schmelz-Referenzgruppe wurden signifikant geringere Haftwerte gemessen als bei allen Komposit-Referenzproben ($p > 0,05$; Kruskal-Wallis).

Es bestanden kaum Zusammenhänge zwischen der Penetrationstiefe der Adhäsive und der Zugfestigkeit der Verbundproben (Korrelationen nach Pearson; Abb. 22, Tab. IX/Anhang). Auch nach zusätzlicher Phosphorsäure-Konditionierung wurden keine besseren Korrelationen ermittelt.

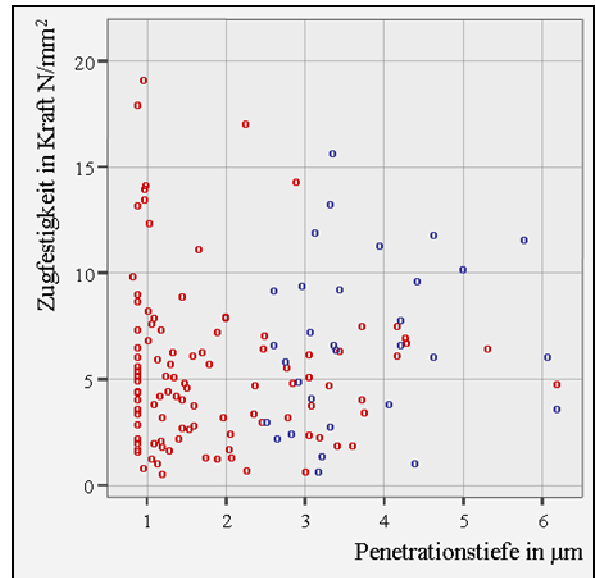


Abb. 22: Korrelation der Penetrationstiefe und der Zugfestigkeit (Korrelationen nach Pearson); Gruppe 1 - 3 sind rot, Gruppe 4 blau dargestellt.

5.2.3. Frakturverhalten

Bei den Gruppen 1 - 3 waren die Frakturen überwiegend innerhalb der Adhäsivschicht (86 %, N = 89) lokalisiert, Frakturen im Komposit (17 %, N = 17) und in der Zahnhartsubstanz (12 %, N = 12) traten seltener auf (Kreuztabelle; Tab. IX/Anhang).

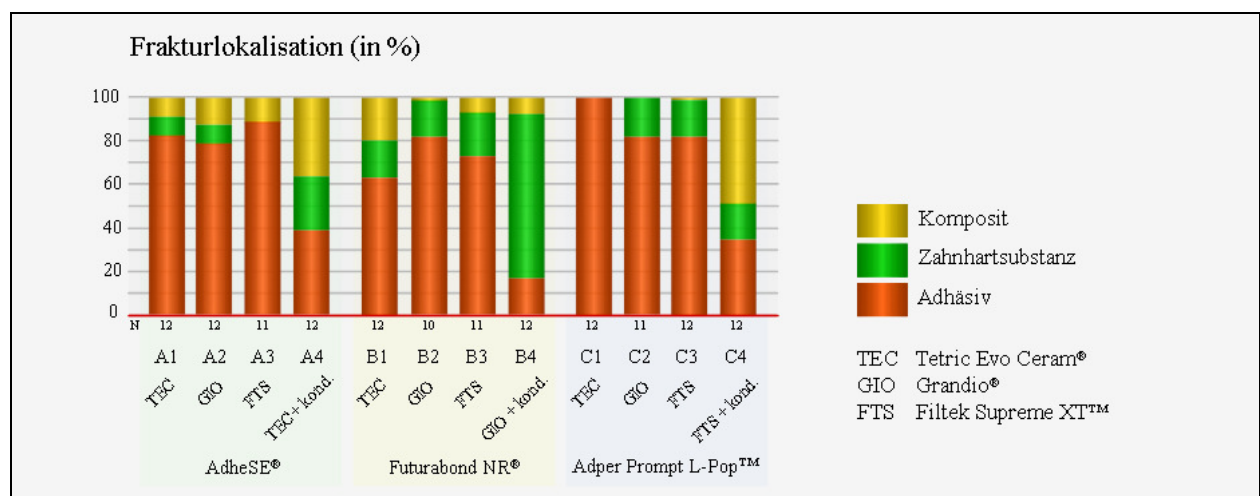


Abb. 23: Frakturlokalisierung (in % der Gesamtbruchlänge) der verschiedenen Adhäsiv-Komposit-Kombinationen.

Die gesonderte Konditionierung führte bei allen Gruppen zu einer signifikant unterschiedlichen Verteilung der Frakturlokalisationen ($p < 0,05$; Chi-Quadrat-Test, Monte-Carlo-Simulation). Insgesamt stellte sich eine deutlich geringere Anzahl an Frakturen im Adhäsiv dar (39 %, $N = 14$) und traten damit genauso häufig auf wie Frakturen innerhalb der Zahnhartsubstanz (Komposit-Frakturen: 44 %, $N = 16$). Im Bezug auf die Gesamtbruchfläche war bei ASE und PLP nach zusätzlicher Phosphorsäure-Applikation eine deutliche Zunahme von Frakturen innerhalb des Komposits zu erkennen, während die Konditionierung bei FNR zu einem Anstieg der Frakturlokalisation innerhalb der Zahnhartsubstanz führte (Kreuztabellen; Abb. 23, Tab. IX/Anhang).

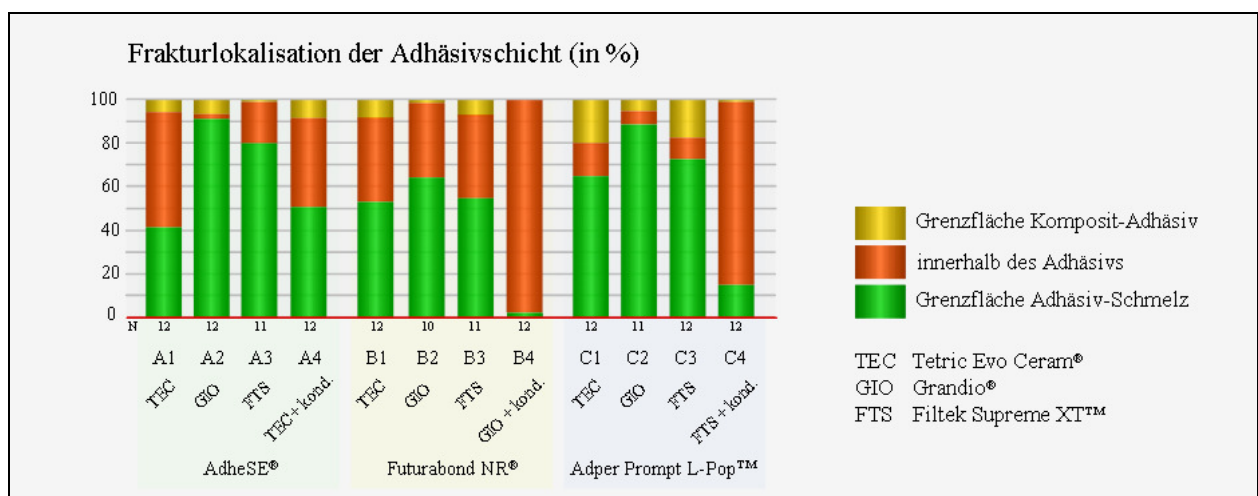


Abb. 24: Frakturlokalisation der Adhäsivschicht (in % der Gesamtbruchlänge) der verschiedenen Adhäsiv-Komposit-Kombinationen.

Eine Vielzahl der Frakturen im Adhäsiv stellte sich bei den Gruppen 1 - 3 an der Grenzfläche Adhäsiv-Schmelz (70 %, $N = 76$) sowie innerhalb des Adhäsivs (44 %, $N = 47$) dar, wohingegen die wenigsten Frakturen an der Grenzfläche Komposit-Adhäsiv lagen (18 %, $N = 19$; Kreuztabelle; Tab. IX/Anhang).

Bezogen auf die Gesamtbruchfläche unterschieden sich FNR und PLP nur geringfügig in ihrem Bruchverhalten innerhalb sowie zwischen den Gruppen (Abb. 24, Tab. IX/Anhang). Auch der Einfluss der zusätzlichen Konditionierung führte bei den Adhäsiven FNR und PLP zu ähnlichen Frakturen; bei beiden war eine deutliche Zunahme von Frakturen innerhalb des Adhäsivs zu beobachten. Proben des Adhäsivs ASE hingegen zeigten ein heterogenes Frakturbild, welches sich auch nach Phosphorsäure-Konditionierung nicht deutlich anders verhielt als seine korrespondierenden Gruppen A1 - 3 (Abb. 24, Tab. IX/Anhang).

6 DISKUSSION

6.1. Diskussion von Material und Methoden

6.1.1. Humane Schmelzproben

Für die Studie wurden frisch extrahierte humane Molaren verwendet. Die Zähne wurden nach Extraktion in physiologischer Kochsalzlösung bis zum Versuchsbeginn aufbewahrt. Die Verwendung frisch extrahierter, in physiologischer Kochsalzlösung gelagerter Zähne wurde in zahlreichen In-vitro-Untersuchungen als Standardverfahren beschrieben und ist allgemein anerkannt [Perdigao *et al.* 2000; Pilecki *et al.* 2005].

6.1.2. Herstellung der Verbundproben

Alle Trenn-, Schleif- und Poliervorgänge an den Schmelzproben erfolgten unter ständiger Wasserkühlung. Des Weiteren wurden die Proben zwischen den Bearbeitungsschritten in physiologischer Kochsalzlösung gelagert. Eine Austrocknung der Proben hätte die Messergebnisse beeinflussen können.

Die während der Probenherstellung auf die Probenzylinder einwirkenden Kräfte waren, bedingt durch das gewählte Verfahren, sehr gering. Dennoch ist ein Teil der Proben bei der Herstellung frakturiert (Tab. III, Tab. IV). Auch die Anfertigung kleiner Proben mit einer Verbundflächengröße unter 2 mm^2 konnte keine ausreichende Reduktion interfazialer Stresszentren bewirken [Ogata *et al.* 1999]. Dies zeigt deutlich, dass während des Herstellungsprozesses Kraftspitzen auftreten können, die zu einer vorzeitigen Fraktur der Verbundproben führen. Bei den vorzeitigen Frakturen handelte es sich meist um adhäsive Brüche, die sich überwiegend an der Grenzfläche zum Schmelz lokalisierten. Vorangegangene Untersuchungen bestätigen, dass diese Beobachtung im Zusammenhang mit einem unzureichenden Haftverbund steht und auf eine inadäquate Adhäsvinfiltration in den Zahnschmelz zurückgeführt werden kann [Gomes 2005; Perdigao *et al.* 2006a].

Bei der Vorbereitung der Schmelzproben konnte ein exakt reproduzierbarer Anschliff der Schmelzprismen nicht gewährleistet werden. Die Prismen waren aufgrund ihres wellenförmigen Verlaufs parallel, im Querschnitt oder schräg angeschliffen. Frühere Untersuchungen konnten nachweisen, dass der Prismenverlauf einen erheblichen Einfluss auf den Erfolg der Schmelz-konditionierung haben kann, wobei die Ätzwirkung bei senkrecht angeschnittenen

Schmelzprismen wirkungsvoller als bei parallel getroffenen ist [Carvalho *et al.* 2000; Ikeda *et al.* 2002; Munechika *et al.* 1984].

6.1.3. Konfokalmikroskopische Untersuchung

Zur Visualisierung der adhäsiven Verbundzone wurden in der Vergangenheit transmissions-elektronenmikroskopische (TEM) und rasterelektronenmikroskopische (REM) Verfahren eingesetzt [van Meerbeek *et al.* 1993]. Um Proben mit dem Elektronenmikroskop betrachten zu können, müssen sie dehydriert und eingebettet werden. Die Erzeugung eines Hochvakuums während des Mikroskopierprozesses ist ein weiterer Faktor, welcher an den Zahnhartsubstanzen zu Schrumpfungerscheinungen und Rissbildungen führen kann. Mit dem REM-Verfahren können darüber hinaus nur die oberflächlichen Strukturen dargestellt werden. Mit Einführung der Konfokalen Laser-Raster-Mikroskopie (CLSM) in Verbindung mit Fluoreszenzfarbstoffen konnte eine neue Technik zur Visualisierung von Zahnhartsubstanzstrukturen und Kompositen etabliert werden [Pioch *et al.* 1997]. Die Vorteile des Verfahrens liegen u. a. darin, dass die zu untersuchenden Proben nicht getrocknet werden müssen und somit Schrumpfungs- oder andere Trocknungsartefakte vermieden werden können. Ein weiterer Vorteil liegt in der Möglichkeit, nicht nur die Oberfläche, sondern auch tiefere Schichten darzustellen [Pioch *et al.* 1997], und darüber hinaus den Probenquerschnitt der gleichen Probe vor und nach der Zugfestigkeitsprüfung untersuchen zu können.

Fluoreszenzfarbstoffe absorbieren Licht, so dass der verwendete Fluoreszenzfarbstoff RITC von der Polymerisationsquelle ausgesendetes Licht zu hemmen vermag. Dadurch bedingt kann die resultierende Stärke des Lichts geringer sein und die Polymerisation beeinträchtigt werden, indem die Umwandlung von Adhäsivmonomeren zu Polymeren gehemmt wird [D'Alpino *et al.* 2006]. Möglicherweise hatte das Versetzen der Adhäsive mit dem Fluoreszenzfarbstoff nicht nur Einfluss auf die Polymerisation der Adhäsive, sondern auch auf deren Penetrationseigenschaften und Haftfestigkeiten. Im Hinblick auf die korrespondierenden Kontrollgruppen ist jedoch festzuhalten, dass die gewählte Farbstoffkonzentration von 0,1 mmol keinen Einfluss auf die Haftwerte aller verwendeten Adhäsive besaß (Abb. 22).

Ein großer Vorteil des beschriebenen Mikroskopierverfahrens bestand in der großen Sensitivität. Dadurch konnten sogar die zum Teil nur gering mit Adhäsiv penetrierten Bereiche visualisiert werden. Charakteristisch war ebenfalls eine simultane Darstellung des Komposits, des Adhäsivs und des Zahnhartgewebes, wodurch eine detaillierte Frakturanalyse erfolgen konnte. Somit wurden auch Frakturen erfasst, welche durch mehr als ein Material verliefen (Abb. 20). Bei der Bestimmung der Penetrationstiefe blieb jedoch unklar, ob nur der Fluoreszenzfarbstoff oder die

ausgehärteten Adhäsivbestandteile die Penetrationstiefe definierten, da mit dem Konfokalen Laser-Raster-Mikroskop nur der Farbstoff dargestellt werden konnte [Schmidlin *et al.* 2004].

Die fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen führten zu qualitativ und quantitativ gut beurteilbaren Bildern, obwohl die CLSM-Darstellungen zum Teil abweichende Farbtintensitäten aufwiesen. Aufgrund dessen, dass die einzelnen Schmelzproben immer mit den selben Aufnahmeparametern abgetastet wurden, war dies vermutlich auf die unterschiedlichen Anschnitte der Schmelzprismen zurückzuführen.

6.1.4. Zugfestigkeitsprüfung

Die bei der Zugfestigkeitsprüfung ermittelten Haftwerte waren wesentlich geringer als diejenigen der meisten vergleichbaren Studien [Loguercio *et al.* 2008; Tay *et al.* 2004; Toledano *et al.* 2001]. Haftfestigkeitswerte dürfen jedoch nicht als alleinige Materialeigenschaft angesehen werden [van Noort *et al.* 1989]. Die absoluten Messwerte sind spezifisch für ein bestimmtes Studiendesign, weshalb die Ergebnisse einer Studie nur innerhalb der jeweiligen Studie gewertet und interpretiert werden können; demzufolge sollten Ergebnisse nur relativ mit Ergebnissen anderer Studien verglichen werden [Atash & van den Abbeele 2005; Pilecki *et al.* 2005].

Alle Angaben zu den Haftfestigkeitswerten sind im Wesentlichen abhängig von experimentellen Faktoren wie z. B. der Probengröße und der Probenform, der Kompositart sowie der Untersuchungsmethode; dies bekräftigen mehrere Studien [Goracci *et al.* 2004a; Phrukkanon *et al.* 1998; Sadek *et al.* 2005]. Bei Haftfestigkeitsuntersuchungen besitzt somit neben der gewählten Methode der Probenquerschnitt Einfluss auf die zu erreichende Zugfestigkeit, wobei bei einem Probenquerschnitt von 0,5 - 1 mm die größten Haftwerte erzielt werden können [Goracci *et al.* 2004a; Pashley *et al.* 1999]. Aufgrund der limitierten Oberfläche wirken bei einem schmalen Probenquerschnitt geringere Zugkräfte auf den Verbundbereich, so dass gewährleistet werden kann, dass die applizierten Kräfte gleichförmig sind [Pashley *et al.* 1999; Sano *et al.* 1994]. Darüber hinaus kann durch die Anfertigung kleiner Proben die Anzahl herstellungsbedingter, interner Probendefekte reduziert und hierdurch ein homogenerer Stressverlauf ermöglicht werden [Goracci *et al.* 2004a]. Beobachtungen bei der vorliegenden Studie ließen erkennen, dass neben dem Probenquerschnitt noch weitere Parameter im Zusammenhang mit der zu ermittelnden Haftfestigkeit stehen. Einen entscheidenden Einfluss könnte vor allem die untersuchte Zahnartsubstanz gehabt haben. Goracci *et al.* konnten bereits nachweisen, dass unabhängig von der verwendeten Probenform und -dicke das untersuchte Gewebe (Schmelz oder Dentin) den größten Einfluss auf die ermittelten Haftwerte besitzt, wobei

Schmelz grundsätzlich geringeren Zugkräften widersteht als Dentin [Brackett *et al.* 2008; Goracci *et al.* 2004a].

Für die Messung von Haftfestigkeiten ist darüber hinaus das belastungsfreie Einbringen der zu testenden Probenkörper ein entscheidender Faktor. Ebenfalls ist eine exakte vertikale Anordnung der Proben im Versuchsaufbau unerlässlich, um Scherkräfte während der Zugbelastung zu verhindern [Sano *et al.* 1994]. In der vorliegenden Untersuchung wurden die Proben über standardisierte, endständige Vorbohrungen der Kunstharz-Verankerungen derart in die Haltedorne der Spannzangen eingehängt, dass sie zum einen senkrecht, zum anderen auch spannungsfrei und somit ohne Vorkraft positioniert werden konnten. Aufgrund der geringen Kräfteeinwirkung auf die Probenhalbzylinder waren somit noch vergleichsweise niedrige Haftwerte ($< 0,2$ MPa) messbar (Abb. 22).

6.2. Diskussion der Ergebnisse

Die Nullhypothese besagte, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen den selbststützenden Adhäsiven im Hinblick auf Konditionierung, Penetrationsvermögen, Zugfestigkeit und Frakturlokalisation verschiedener Adhäsiv-Komposit-Kombinationen nachzuweisen sein würden. Dies konnte in der vorliegenden In-vitro-Studie nur teilweise bestätigt werden. Somit wurde die Arbeitshypothese zum Teil angenommen; selbststützende Adhäsivsysteme zeigen voneinander abweichende Eigenschaften. Unterschiede hinsichtlich der Zugfestigkeit und des Bruchmodus konnten nur dahingehend bestätigt werden, dass die Haftfestigkeit eine Abhängigkeit vom verwendeten Adhäsivsystem zeigte, nicht aber von der Penetrationstiefe. Sowohl die Haftkraft als auch die Frakturlokalisation schienen vielmehr von den Interaktionen an der Grenzfläche Adhäsiv-Schmelz abhängig zu sein. Die Auswahl des verwendeten Komposits zeigte hingegen keinen Einfluss auf den Haftverbund.

Bei der qualitativen Beurteilung von Verbundproben im Konfokalen Laser-Raster-Mikroskop (CLSM) zeigte sich, dass bei allen Materialien der interprismatische Schmelz selektiv demineralisiert wurde, wohingegen die Schmelzprismenkerne erhalten blieben. Andere Studien berichten von einem andersartigen Ätzmuster für selbststützende Adhäsivsysteme verglichen mit der konventionellen Adhäsivretention [Torii *et al.* 2002a; Torii *et al.* 2002b].

Selbststützende Adhäsive demineralisierten den Schmelz nicht bis in vergleichbare Tiefen, wie es durch die Applikation von Phosphorsäure erreicht werden konnte. Das Demineralisationspotenzial selbststützender Adhäsive war somit deutlich geringer als das konventionelle Konzept mittels Phosphorsäure (37 %, pH-Wert $< 0,1$) [Miguez *et al.* 2003; Perdigao & Geraldini 2003]. Selbststützende Adhäsive sind nicht nur weniger aggressiv, sie inkorporieren auch die gelösten

Hydroxylapatitkristalle [Inoue *et al.* 2003]. Der zunehmende Gehalt an Kalzium- und Phosphationen in der suspendierten Adhäsivlösung limitiert eine Auflösung des Hydroxylapatits, so dass das Demineralisationspotenzial der Säuremonomere fortschreitend abnimmt. Die Azidität der Adhäsive auf der Schmelzoberfläche wird daher zunehmend neutralisiert und trägt zur Limitierung der erreichbaren Ätztiefe von selbstätzenden Adhäsiven bei [Gregoire & Ahmed 2007]. Somit wird die geringere Demineralisationsleistung im Zusammenhang mit initialen Präzipitaten stehen, die eine oberflächliche Interaktion und Penetration der Adhäsive in den Schmelz erschwerten [Perdigao *et al.* 1997].

Die geringe Ätzwirkung der selbstätzenden Adhäsive ist vom pH-Wert abhängig, wobei ein niedriger pH-Wert grundsätzlich eine größere Ätzkapazität besitzt als ein höherer pH-Wert [Gregoire & Ahmed 2007]; der kritische pH-Wert für die Demineralisation von Hydroxylapatit und Fluorapatit liegt bei pH 5,5 bzw. pH 4,5. Adper Prompt L-Pop™ (PLP) verfügt über ein starkes Säuremonomer (Methacrylat-Phosphorester, pH-Wert 1,1) und zeigte in seinem Penetrationsvermögen gute Resultate, während AdheSE® (ASE; Phosphonsäureacrylat, pH-Wert 2) zwar eine vollständige Adhäsivpenetration aufwies, die jedoch von geringerer Tiefe war. Die im Vergleich zu PLP geringe Ausprägung des Ätzmusters von ASE und Futurabond NR® (FNR; Phosphatester) stand im Zusammenhang mit den beinhaltenden aktiven Gruppen und ließ sich auf den unterschiedlichen Säuregehalt zurückführen (Abb. 21). Ähnliche Ergebnisse dokumentierten bereits frühere Studien, die beschrieben, dass selbstätzende Adhäsivsysteme nur bedingt einen ausreichend niedrigen pH-Wert besitzen, um anorganische Substrate des Schmelzes zu demineralisieren [Torii *et al.* 2002a; Torii *et al.* 2002b].

Alle Materialien zeigten nach gesonderter Phosphorsäure-Konditionierung eine Steigerung der Penetrationstiefe (Abb. 21) und bestätigten damit die Ergebnisse vorangegangener Untersuchungen [Erhardt *et al.* 2004; Gordan *et al.* 1998; Miguez *et al.* 2003; van Landuyt *et al.* 2006]. Die Phosphorsäure erhöht die Rauigkeit des Schmelzes und entfernt die amorphe Oberflächenschicht, wodurch ein ausgeprägteres retentives Muster entsteht und der Schmelz aufnahmefähiger für das selbstätzende Adhäsivsystem wird [Rotta *et al.* 2007]. Bemerkenswert war, dass PLP bereits ohne zusätzliche Phosphorsäure-Konditionierung vergleichbar gute Penetrationstiefen erreichte wie ASE und FNR nach gesonderter Konditionierung. Diese Beobachtung könnte auf den in PLP beinhaltenden starken Säuremonomeren beruhen. Bereits frühere Studien konnten zeigen, dass PLP als einziges selbstätzendes Adhäsiv annähernd so gute Demineralisations- und Penetrationseigenschaften wie sein korrespondierendes Adhäsiv der Total-Etch Generation erreicht [Perdigao *et al.* 2005], so dass bei PLP auf eine zusätzliche Konditionierung verzichtet werden kann [Perdigao *et al.* 2006a; Perdigao *et al.* 2006b].

Um eine adäquate Retention zwischen der Zahnhartsubstanz und dem Restaurationsmaterial zu gewährleisten, ist neben der Effektivität der verwendeten Säure die interprismatische Penetration des Adhäsivs eine wesentliche Voraussetzung [Shinchi *et al.* 2000; ten Cate *et al.* 1977]. Die Wirkung der Säuremonomere schien bei den Adhäsiven mit schwachen Säuren zu gering zu sein, um den Schmelz ausreichend effektiv zu demineralisieren, so dass eine adäquate Penetration nicht erfolgen konnte (Abb. 21) [Brackett *et al.* 2008; Miyazaki *et al.* 1999]. Frühere Untersuchungen bestätigen, dass selbstätzende Adhäsive nur zu einem geringen Teil in interprismatische Regionen penetrieren und zum Teil eine dünne Adhäsivschicht mit einer porösen Struktur ausbilden [Inoue *et al.* 2003; Torii *et al.* 2002a]. Aufgrund der nur geringen Schmelzpenetration der Adhäsive ASE und FNR kann davon ausgegangen werden, dass bei diesen Adhäsiven kein Verbund im Sinne einer Mikroretention stattgefunden hat; bedingt durch die relativ schwache Säurewirkung demineralisierten diese die Schmelzoberfläche nur schwach, so dass zwischen dem demineralisierten Schmelz und dem Monomer sich nur eine Art Nanoretention ausgebildet haben wird [Hannig *et al.* 1999].

Bei dem Adhäsiv FNR wurden Bereiche mit Anteilen unvollständig penetrierter Schmelzstrukturen sowie einer oberflächlichen Durchmischung des Adhäsivs mit dem Komposit beobachtet (Abb. 19: B2). FNR stellte sich im Vergleich zu den anderen verwendeten Adhäsiven in seiner Konsistenz als niedrig viskös dar. Entsprechend dünn war die ausgebildete Adhäsivschicht, die wiederum zur Ausbildung einer tiefen sauerstoffinhibierten Schicht geführt haben wird [Inoue *et al.* 2003]. Die Tiefe der Sauerstoffinhibitionsschicht ist neben dem Photoinitiator von der Viskosität des Adhäsivs abhängig und ausgeprägter bei niedrig viskösen Materialien [Ruyter 1981]. Die Durchmischung des Adhäsivs mit dem Komposit könnte durch eine vom Sauerstoff inhibierte Polymerisation der Adhäsivoberfläche begünstigt gewesen sein.

Wasser als Lösungsmittelbestandteil in selbstätzenden Adhäsiven verdunstet wesentlich langsamer als beispielsweise Äthanol und verbleibt daher leichter in der Verbundzone. Erfolgt keine ausreichende Verdunstung des Wassers (z. B. durch Verblasen), kann eine Restfeuchtigkeit zurückbleiben, die einer vollständigen Adhäsivpenetration entgegenwirkt [el Feninat *et al.* 1998; Kanca 1992; Kanca 1996]. Äthanol hingegen fördert den Wasserentzug aus der Zahnhartsubstanz. Das Adhäsiv FNR enthält Äthanol als Lösungsmittel und zeigte gegenüber ASE die Ausbildung einer vergleichsweise heterogenen und konstant dünnen Adhäsivschicht mit deutlich tiefer penetrierten Bereichen (Abb. 21).

Der Feuchtigkeitsgehalt der Schmelzoberfläche könnte ein weiterer limitierender Faktor für die Adhäsivpenetration sein. Zu diesem Ergebnis kamen bereits frühere Studien, die zeigen konnten, dass Monomere eine limitierte Diffusion in nicht ausreichend demineralisierten, noch feuchten

Schmelz aufweisen. Dieser kann eine Penetrationsbarriere für Adhäsivmonomere darstellen und aufgrund einer unzureichenden Verdunstung wasserhaltiger Lösungsmittel begünstigt werden, indem sie eine Art „rewetting“ des Schmelzes bewirken [Torii *et al.* 2002a]. Allerdings übernimmt Wasser in selbststützenden Adhäsiven eine sehr wichtige Funktion; Wasser nimmt an der chemischen Interaktion mit der Zahnhartsubstanz teil, indem es für die Ionisation der Säuremonomere benötigt wird und die Demineralisation der Hartgewebe triggert [Goracci *et al.* 2004b; Perdigao *et al.* 2005].

Mit den in dieser Studie gewählten Versuchsbedingungen zeigten annähernd alle Materialkombinationen vergleichbare Zugfestigkeitswerte (Abb. 22). Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung betätigten somit vorangegangene Studien, die zeigen konnten, dass sich selbststützende Adhäsive hinsichtlich ihrer Zugfestigkeit nur unwesentlich unterscheiden [Brackett *et al.* 2006; Brackett *et al.* 2008; Inoue *et al.* 2003].

Die Adhäsive ASE und FNR zeigten gegenüber PLP vergleichbare Haftwerte bei geringerer Demineralisationswirkung und Adhäsivinfiltration (Abb. 21, Abb. 22). FNR wies eine zum Teil deutlich geringere Penetrationstiefe als die anderen Materialien auf, im Verhältnis dazu und im Vergleich der Haftwerte erzielten Proben dieser Gruppe sehr gute, sogar die besten Ergebnisse. Es ist daher anzunehmen, dass die Penetrationstiefe nur geringen Einfluss auf die Zugfestigkeit besessen haben wird. Um einen adäquaten Haftverbund zu erzielen, scheint es nicht Voraussetzung zu sein, dass das Adhäsiv die Schmelzoberfläche bis in tiefe Bereiche penetriert. Auch nach erhöhter Adhäsivpenetration durch zusätzliche Phosphorsäure-Konditionierung konnte die Haftfestigkeit nicht gesteigert werden [Shinchi *et al.* 2000]. Der Vergleich der Ergebnisse innerhalb des Adhäsivs FNR zeigte sogar, dass die Haftfestigkeit in der Gruppe B4 trotz verbesserter Adhäsivinfiltration etwas geringer war (Abb. 21, Abb. 22). Diese Beobachtung war bemerkenswert, da ein ausreichend starker mikromechanischer Verbund zwischen Adhäsiv und Schmelz auch bei geringerer Demineralisation und Adhäsivpenetration durch selbststützende Systeme möglich scheint. Bereits vorangegangene Studien konnten zeigen, dass bei gutem Penetrationsvermögen keine verbesserte Haftfestigkeit erzielt werden kann [Hobson & McCabe 2002; Swift 2002; Tay *et al.* 2004]. Abweichend davon berichten jedoch mehrere Studien von einer Verbesserung der Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Adhäsivinfiltration [Erhardt *et al.* 2004; Miguez *et al.* 2003; Rotta *et al.* 2007; Torii *et al.* 2002b]. Möglicherweise sind diese Unterschiede durch besondere Herstellungsmethoden, unterschiedliche Testverfahren und mit den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Adhäsive erklärbar [Phrukkanon *et al.* 1998; van Noort *et al.* 1989].

PLP verfügte über ein gutes Penetrationsvermögen, seine Zugfestigkeitswerte waren jedoch im Vergleich zu denen der anderen Materialien mit geringerer Adhäsivpenetration nicht höher (Abb. 22). Das Adhäsiv PLP fiel allerdings nicht nur aufgrund seiner tieferen Adhäsivpenetration auf, vielmehr zeigte PLP auch am häufigsten unvollständig infiltrierte Schmelzbereiche. Bereiche mangelhafter Adhäsivpenetration wurden in Untersuchungen mit der Ausbildung einer Nanoleakage in Verbindung gebracht [Swift *et al.* 1995]. Die Ausbildung einer Nanoleakage kann eine Haftminderung des adhäsiven Verbundbereichs zur Folge haben, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die mangelhafte Penetration von PLP zu einer Schwächung des adhäsiven Verbundes beigetragen haben wird; ähnliche Ergebnisse lagen bereits in früheren Untersuchungen vor [Inoue *et al.* 2003]. Ein weiterer Grund für die Beeinträchtigung der Haftkraft könnte die hohe Azidität von unpolymerisierten Monomeren sein, die nach Lichthärtung in relativ hoher Konzentration in der sauerstoffinhibierten Schicht verbleiben. Die undissoziierten Säuregruppen könnten darüber hinaus die Polymerisationsinitiation des Komposits negativ beeinflussen, insbesondere bei verlängertem Kontakt der Säuremonomere mit nicht gehärtetem Kompositmaterial [Inoue *et al.* 2003].

Das Komposit stellte die stabilste Struktur im Verbundsystem dar. Dies ging zum einen aus dem Vergleich der ermittelten Haftwerte der Komposit-Referenzgruppen und den Haftwerten der Verbundproben hervor, und zum anderen aus den Ergebnissen der Frakturuntersuchung; am seltensten traten kohäsive Frakturen im Komposit auf, überwiegend verliefen diese direkt in der Adhäsivschicht [Brackett *et al.* 2006; Brackett *et al.* 2008; Rotta *et al.* 2007]. Die höhere Zugfestigkeit der Komposit-Referenzgruppen gegenüber den Hauptgruppen könnte darin begründet sein, dass Komposite an sich eine höhere Zugfestigkeit aufweisen als ungefüllte Adhäsive oder amorphes Zahnhartgewebe. Die Komposit-Referenzgruppen wurden des Weiteren aus nur einem Material gefertigt und stellten somit homogene Probenkörper dar, die während des Herstellungsprozesses nur einer geringen Stressbelastung ausgesetzt waren. Aufgrund der Polymerisationsschrumpfung könnte es bei den Verbundproben hingegen während der Herstellung zu Spannungen in der adhäsiven Verbundzone gekommen sein [van Meerbeek *et al.* 1998]. Spannungen zwischen der Zahnhartsubstanz und der Restauration können während der Zugfestigkeitsprüfung zu einem weiteren Anstieg der Belastung auf die Verbundzone geführt haben [Torii *et al.* 2002a]. Beide Faktoren werden dazu beigetragen haben, dass die Anzahl herstellungsbedingter Defekte bei den Komposit-Referenzproben deutlich geringer war als bei den Verbundproben, so dass sie einer höheren Zugkraft länger widerstehen konnten.

Die Schmelz-Referenzgruppe erzielte vergleichbare Haftwerte wie die untersuchten Hauptgruppen. Dennoch wurde in den Hauptgruppen nur eine geringe Anzahl an Frakturen

direkt im Schmelz beobachtet. Ein Grund für dieses Ergebnis könnte sein, dass die Schmelz-Referenzproben bei gleicher Probenlänge nur aus Zahnschmelz bestanden. Die Verbundproben hingegen bestanden aus unterschiedlichen Komponenten (Zahnhartsubstanz, Adhäsiv und Komposit), wodurch eine gewisse Elastizität des Probenkörpers gewährleistet gewesen sein wird. Goracci *et al.* nahmen an, dass neben der geringen Elastizität von Schmelz, dessen Sprödigkeit, insbesondere bei einer reduzierten Dicke der Probenkörper, für Frakturen bei geringen Zugkräften verantwortlich sein kann [Goracci *et al.* 2004a]. Darüber hinaus kann eine Wärmeentwicklung während der Probenpräparation zu einer strukturellen Schädigung der Zahnhartsubstanz führen, wodurch im Zahnschmelz Mikrorisse entstehen. Dies kann auch trotz sorgfältigem Arbeiten und permanenter Kühlung während der Probenpräparation nicht ausgeschlossen werden [Carvalho *et al.* 2000]. Bei den Verbundproben hingegen wird sich die Probenpräparation insbesondere auf die Adhäsivschicht ausgewirkt haben [Pashley *et al.* 1999]; während des Herstellungsprozesses von Verbundproben entstehen interne Probendefekte direkt an der Verbundzone, die eine Unversehrtheit nicht nur der Zahnhartsubstanz, sondern insbesondere der Adhäsivschicht verhindern [Goracci *et al.* 2004a].

Eine Vielzahl der bei den nach Herstellerangaben verarbeiteten Adhäsive führte zu Verbundproben, die vergleichbare Frakturlokalisationen aufwiesen (Abb. 23). Die Mehrzahl der Frakturen waren direkt im Adhäsiv lokalisiert. Die Adhäsivschicht stellte damit den limitierenden Faktor für den mikromechanischen Schmelzverbund dar. Die Studiengruppe um Brackett *et al.* zeigte in vorangegangenen Untersuchungen ähnliche Ergebnisse [Brackett *et al.* 2006; Brackett *et al.* 2008].

Nach gesonderter Phosphorsäure-Applikation veränderte sich das Frakturverhalten in allen konditionierten Gruppen dahingehend, dass weniger Frakturen innerhalb des Adhäsivs und vermehrt Frakturen im Komposit oder der Zahnhartsubstanz auftraten (Abb. 23). Dieses Ergebnis bestätigte andere Studien, die zeigen konnten, dass adhäsive Frakturen vornehmlich mit geringen Zugfestigkeiten assoziiert sind, während kohäsive Brüche mit höheren Zugfestigkeiten einhergehen [Brackett *et al.* 2006; Gomes 2005; Inoue *et al.* 2003; Perdigao *et al.* 2006a; Perdigao *et al.* 2006b]. Es kann angenommen werden, dass nach separater Konditionierung eine verbesserte Interaktion zwischen Adhäsiv und Schmelz stattfindet, so dass der adhäsive Verbund optimiert werden kann. Dies würde erklären, warum nach gesteigerter Penetration die Adhäsivschicht der Zugkraft länger standhielt.

Bei FNR und PLP traten Adhäsivfrakturen vorwiegend an der Grenzfläche Adhäsiv-Schmelz auf. Nach zusätzlicher Konditionierung mit Phosphorsäure waren die Frakturen im Bereich der Adhäsivschicht vermehrt direkt innerhalb des Adhäsivs lokalisiert (Abb. 24). Auch hier könnte

die tiefere Adhäsivpenetration und verbesserte Interaktion mit dem Schmelz eine mögliche Erklärung sein [Perdigao *et al.* 2005]. Als Grund für die geminderte Schmelzhaftung von selbststützenden Adhäsiven wird von einigen Autoren das geringe Demineralisationspotenzial angesehen [Brackett *et al.* 2008; Perdigao *et al.* 1997]; hierdurch können die dünnen Adhäsivausläufer leichter zerstört werden, was sich in einer Schwächung des adhäsiven Verbundes auswirkt [Torii *et al.* 2002a; Torii *et al.* 2002b]. Dieser Denkansatz konnte in der vorliegenden Untersuchung anhand der visualisierten Frakturanalyse der Adhäsivzone bestätigt werden.

Nach gesonderter Konditionierung verteilte sich das Frakturbild nicht mehr so homogen wie in den Untergruppen 1 - 3 (Abb. 24). Dieses Ergebnis konnte verdeutlichen, dass aus den Haftwerten einer Gruppe allein nicht auf einen spezifischen Versagensmodus geschlossen werden kann [Brackett *et al.* 2006]. Während in der Gruppe FNR eine Zunahme an Frakturen innerhalb der Zahnhartsubstanz beobachtet werden konnte, zeigten sich in den Gruppen ASE und PLP die Frakturen überwiegend im Komposit. Das andersartige Frakturverhalten lag womöglich in den unterschiedlichen Eigenfestigkeiten der Komposite begründet (Abb. 22). Die Komposite unterschieden sich zwar nicht signifikant voneinander, dennoch wies Grandio[®] die höchste Haftfestigkeit auf. Ein weiterer Grund für die vermehrten und vergleichsweise frühzeitigen kohäsiven Schmelzbrüche von FNR könnte die variable Eigenfestigkeit von humanem Zahnschmelz gewesen sein [Perdigao *et al.* 1996]. Möglicherweise haben der Probenherstellungsprozess und die Probengröße zu einer Schwächung der Zahnhartsubstanz geführt. Entgegen dieser Bedenken berichtet die Studiengruppe um Perdigao von ähnlichen Festigkeiten für Zahnschmelz [Perdigao *et al.* 1996].

Die Ergebnisse der vorliegenden Studie konnten bekräftigen, dass es sich bei den untersuchten Adhäsiven um Materialien handelt, die unabhängig vom verwendeten Komposit ähnlich gute Ergebnisse hinsichtlich ihrer Haftkraft erzielen [Pilecki *et al.* 2005]. Auch das Frakturverhalten unterschied sich nicht deutlich in Abhängigkeit von der verwendeten Adhäsiv-Komposit-Kombination; die häufigsten Frakturen wurden innerhalb der Adhäsivschicht, insbesondere an der Grenzfläche Adhäsiv-Schmelz beobachtet. Der adhäsive Verbund zwischen dem Komposit und dem Adhäsiv hingegen zeigte bei allen Adhäsiv-Komposit-Kombinationen gleichbleibende Ergebnisse. Diese Beobachtung kann zum einen auf einer guten Interaktion zwischen dem Komposit und dem Adhäsiv beruhen [Pilecki *et al.* 2005], zum anderen aber auch auf die Zugfestigkeit der einzelnen Komposite zurückgeführt werden; die Komposit-Referenzproben erreichten eine deutlich höhere Haftkraft als die zugehörigen Verbundproben. Dementsprechend schien weder das Komposit noch die verwendete Adhäsiv-Komposit-Kombination den

limitierenden Faktor bei dem adhäsiven Verbund darzustellen; vielmehr war die Auswahl des Adhäsivs für die zu erzielende Haftfestigkeit des Verbundes von Bedeutung.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass selbstätzende Adhäsive zu einer zeitgleichen Demineralisation und Penetration der unbehandelten Schmelzoberfläche unterschiedlich geeignet erschienen. Die Tiefe der Adhäsivpenetration schien von der Säurekonzentration abhängig zu sein, und die selbstätzenden Eigenschaften von Adhäsiven der Non-Rinse-Technik waren in der Regel geringer als nach zusätzlicher, konventioneller Phosphorsäure-Konditionierung. Alle Adhäsivsysteme erreichten miteinander vergleichbare Haftwerte, unabhängig von der verwendeten Adhäsiv-Komposit-Kombination; somit stellen die untersuchten Produkte universell einsetzbare Materialien dar. Durch eine gesonderte Schmelzkonditionierung konnte die Zugfestigkeit zum Teil noch gesteigert werden. Hierdurch verbesserte sich auch der mikromechanische Verbund zum Zahnschmelz, so dass vermehrt kohäsive Frakturen außerhalb der Adhäsivschicht beobachtet wurden. Grundsätzlich konnte festgestellt werden, dass die Hauptschwachstelle des Schmelzverbundes das Adhäsiv selbst darstellte, und dass die Kontaktfläche zwischen Schmelz und Adhäsiv am häufigsten versagte. Das Komposit und seine Berührungsfläche zum Adhäsiv hingegen schienen ausreichend stabil zu sein. Auffällig war, dass die Tiefe der Adhäsivpenetration nicht maßgebend für die Stabilität des Haftverbundes zu sein schien, sich aber in Abhängigkeit von der Adhäsivpenetration das Frakturverhalten veränderte.

7 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Mit der vorgestellten Untersuchungsmethode konnte die Verbundzone zwischen Adhäsiv und Zahnschmelz vor und nach der Zugfestigkeitsprüfung visualisiert werden. Hierdurch konnte das Penetrationsvermögen der Adhäsive und das Frakturverhalten des Verbundbereichs im Zusammenhang mit der Zugfestigkeit bewertet werden.

Die Verwendung von selbstätzenden Adhäsiven stellt hinsichtlich des adhäsiven Schmelzverbundes eine akzeptable Alternative zu den Etch-and-Rinse-Systemen dar. Eine zusätzliche Konditionierung mit Phosphorsäure scheint empfehlenswert, um den mikroretentiven Verbund zu verbessern. Selbstätzende Adhäsive erreichen unabhängig vom verwendeten Komposit ähnlich gute Ergebnisse hinsichtlich ihrer Haftkraft und unterscheiden sich in ihrem Frakturverhalten nicht wesentlich voneinander. Dabei stellt weder das Komposit noch die verwendete Adhäsiv-Komposit-Kombination den limitierenden Faktor bei der Haftfestigkeit dar. Weiterführende Studien sind erforderlich, um zu klären, inwiefern sich die Zugfestigkeit und Frakturcharakteristik in Abhängigkeit von thermomechanischen Belastungen und chemischen Reaktionen an den Grenzflächen verhält. Untersuchungen über längere Beobachtungszeiträume erscheinen sinnvoll, vor allem um darzulegen, ob die bei der Demineralisation gelösten Mineralien als Repräzipitat eine anhaltende Säurehydrolyse der Verbundzone auch langfristig verhindern können oder aber ob an der Verbundzone verbleibende Säuremonomere die Polymerisation und damit die Ausbildung einer adäquaten mikromechanischen Interaktion zwischen dem Adhäsiv und der Zahnhartsubstanz beeinträchtigen. Darüber hinaus sollte untersucht werden, ob dies mit der hohen Frakturwahrscheinlichkeit an der Grenzfläche Schmelz-Adhäsiv in Verbindung steht.

8 ZUSAMMENFASSUNG

Problemstellung: Selbstätzende Adhäsive zeigen geringere Haftwerte als konventionelle Produkte und deren Frakturmodus wurde unzureichend untersucht. **Zielsetzung:** Diese In-vitro-Studie untersuchte die Eindringtiefe selbstätzender Adhäsive bei humanem Schmelz sowie die Zugfestigkeit mit unterschiedlichen Komposit-Kombinationen. Mit dem Konfokalen Laser-Raster-Mikroskop (CLSM) wurde die Adhäsivpenetration und die Frakturlokalisierung bestimmt. **Material und Methoden:** Von 120 humanen Molaren wurden die bukkalen und oralen Glattflächen plan poliert und ein mit Rhodamin-B-Isothiocyanat gefärbtes Adhäsiv appliziert (A: AdheSE[®], Ivoclar Vivadent; B: Futurabond NR[®], VOCO; C: Adper Prompt L-Pop[™], 3M/Espe). Jedes Adhäsiv wurde mit den Kompositen (1: Tetric Evo Ceram[®], Ivoclar Vivadent; 2: Grandio[®], VOCO; 3: Filtek Supreme XT[™], 3M/Espe) kombiniert. Die Untergruppe 4 (gesonderte Konditionierung, 37 %ige Phosphorsäure) wurde nur mit dem Hersteller-Komposit untersucht. Die Kontrollgruppen blieben ungefärbt, während die Referenzproben aus Komposit oder Schmelz bestanden. Auf das Adhäsiv wurde ein Kompositblock (3 mm) aufgebracht, aus dem Probenzylinder präpariert (ø 3 mm; N = 252) wurden. Nach Einschleifen des Sollbruchbereichs (1 mm) wurden die Proben in einer fluoresceinisothiocyanathaltigen Lösung gelagert (24 h, 20 °C). Die Verbundzone wurde mit dem CLSM vor und nach der Zugfestigkeitsprüfung (Prüfgeschwindigkeit: 0,5 mm/min) untersucht. **Ergebnisse:** Die Adhäsive A1 - 3 [1,3 (0,4) µm] und B1 - 3 [1,5 (0,9) µm] zeigten gleiche Penetrationstiefen ($p > 0,05$; Kruskal-Wallis); C2 [3,1 (0,9) µm] unterschied sich signifikant von den Gruppen A1 - 3 und B1 - 3 ($p < 0,05$). Die Phosphorsäure-Konditionierung führte im Vergleich zu ihren korrespondierenden Untergruppen 1 - 3 zu signifikant höheren Penetrationstiefen in den Gruppen A und B [A4 3,9 (1,1) µm; B4 3,9 (1,6) µm; $p < 0,05$] nicht jedoch C [C4 4,9 (1,9) µm; $p > 0,05$]. Die Zugfestigkeit unterschied sich zwischen den Gruppen nicht signifikant ($p > 0,05$); lediglich die zusätzliche Konditionierung führte in der Gruppe C4 [8,1 (3,9) N/mm²] zu signifikant höheren Haftwerten im Vergleich zu A1 [2,0 (1,9) N/mm²] ($p < 0,05$). Die Kontrollgruppen unterschieden sich nicht signifikant von ihren korrespondierenden Hauptgruppen. Frakturen lokalisierten sich in den Untergruppen 1 - 3 am häufigsten innerhalb der Adhäsivschicht (69 %); hierbei handelte es sich überwiegend um Frakturen an der Grenzfläche Adhäsiv-Schmelz (67 %). Das Komposit stellte die geringste Schwachstelle dar (13 %). Nach zusätzlicher Konditionierung konnte in allen Gruppen eine deutliche Reduktion der Adhäsivfrakturen (30 %) beobachtet werden. **Schlussfolgerungen:** Die Adhäsive zeigten unterschiedliche Penetrationstiefen. Die Zugfestigkeiten verhielten sich unabhängig von den Penetrationstiefen des Adhäsivs, diese konnte jedoch durch Phosphorsäure-Konditionierung gesteigert werden.

Schlagwörter: selbstätzende Adhäsive, CLSM, Penetrationstiefe, Zugfestigkeit, Fraktur

Klinische Bedeutung: Bei selbstätzenden Adhäsiven stellt das Adhäsivsystem die größte Schwachstelle des Verbundes dar, wobei Frakturen überwiegend an der Grenzfläche zum Schmelz erfolgen. Durch zusätzliche Phosphorsäure-Konditionierung kann eine Steigerung der Zugfestigkeit erreicht werden.

9 SUMMARY

Statement of problem: Self-etching adhesives reveal lower bond strengths compared to conventional products. Furthermore, the zone of fracture has been rarely examined. **Objectives:** This in-vitro-study evaluated the penetration depth of self-etching adhesives in human enamel as well as the bond strengths of various composite combinations. Adhesive penetration and site of fracture have been determined by means of a confocal-laser-raster-microscope (CLSM). **Materials and methods:** The oral and buccal surfaces of 120 human molars were polished and applicated with an Rhodamin-B-Isothiocyanat tintured adhesive (A: AdheSE[®], Ivoclar Vivadent; B: Futurabond NR[®], VOCO; C: Adper Prompt L-Pop[™], 3M/Espe). Each adhesive was combined with the following composites (1: Tetric Evo Ceram[®], Ivoclar Vivadent; 2: Grandio[®], VOCO; 3: Filtek Supreme XT[™], 3M/Espe). Subgroup 4 (separate conditioning with 37% phosphoric acid) was studied with the respective composite. The adhesives of the control groups revealed uncoloured to eliminate negative effects of fluorescence dies on bond strength; in addition reference specimens were build only from the respective composite or from enamel. Up the adhesive a composite-block was build (3 mm) and light cured. Following, a cylinder was prepared from each specimen (\varnothing 3 mm; n=252), and the predetermined breaking point grinded (1 mm). Subsequently, the specimens were stored in a fluoresceinisothiocyanat containing solution for 24 hours at room temperature. The interlocking surface was studied using a CLSM before and after bond strength testing (crosshead speed: 0.5 mm/min). **Results:** The adhesives A1 - 3 [1.3 (0.4) μm] and B1 - 3 [1.5 (0.9) μm] showed similar penetration depths ($p > 0.05$; Kruskal-Wallis); C2 [3.1 (0.9) μm] differed significantly from groups A1 - 3 and B1 - 3 ($p < 0.05$). Phosphoric acid conditioning revealed (in comparison to the respective subgroups 1 - 3) a significant higher penetration depth in groups A and B [A4 3.9 (1.1) μm ; B4 3.9 (1.6) μm ; $p < 0.05$] but not in group C [C4 4.9 (1.9) μm ; $p > 0.05$]. No significant differences could be observed between the groups with regard to the variable bond strength ($p > 0.05$). Additional conditioning resulted in significantly higher bond strengths values in group C4 [8.1 (3.9) N/mm^2] compared to A1 [2.0 (1.9) N/mm^2] ($p < 0.05$). The control groups did not differ significantly compared to their corresponding groups. In subgroups 1 - 3, fractures were predominantly observed inside the adhesive layer (69%), whereas most fractures were located at the adhesive-enamel interface (67%). The composit-resin itself revealed the least weakness (13%). After additional etching a reduction of adhesive fractures (30%) could be evaluated in all groups. **Conclusions:** The adhesives showed different penetration depths. The bond strengths did not correspond to the penetration depth of the adhesives. However, penetration depths increased with additional phosphoric acid conditioning.

Keywords: self-etching adhesives, CLSM, penetration depth, bond strength, fracture

Clinical significance: The adhesive system has shown to be the weakest point of the interlocking for self-etching adhesives. Additional etching with phosphoric acid improved bond strengths.

10 LITERATURVERZEICHNIS

Atash R, van den Abbeele A. Bond strengths of eight contemporary adhesives to enamel and to dentine: an in vitro study on bovine primary teeth. *Int J Paediatr Dent* 2005; 15: 264-73.

Bergenholtz G. Evidence for bacterial causation of adverse pulpal responses in resin-based dental restorations. *Crit Rev Oral Biol Med* 2000; 11: 467-80.

Berkovitz B, Holland G, Moxham B (eds). *Oral Anatomy*. Mosby-Wolfe, London 1992.

Brackett WW, Ito S, Nishitani Y, Haisch LD, Pashley DH. The microtensile bond strength of self-etching adhesives to ground enamel. *Oper Dent* 2006; 31: 332-7.

Brackett WW, Tay FR, Looney SW, Ito S, Haisch LD, Pashley DH. Microtensile dentin and enamel bond strengths of recent self-etching resins. *Oper Dent* 2008; 33: 89-95.

Buonocore MG. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *J Dent Res* 1955; 34: 849-53.

Buonocore MG, Matsui A, Gwinnett AJ. Penetration of resin dental materials into enamel surfaces with reference to bonding. *Arch Oral Biol* 1968; 13: 61-70.

Carvalho RM, Santiago SL, Fernandes CA, Suh BI, Pashley DH. Effects of prism orientation on tensile strength of enamel. *J Adhes Dent* 2000; 2: 251-7.

Chigira H, Yukitani W, Hasegawa T, Manabe A, Itoh K, Hayakawa T, Debari K, Wakumoto S, Hisamitsu H. Self-etching dentin primers containing phenyl-P. *J Dent Res* 1994; 73: 1088-95.

Craig R, Powers J, Wataha J (eds). *Dental Materials*. Elsevier, München 2006, p. 63-84.

D'Alpino PH, Pereira JC, Svizero NR, Rueggeberg FA, Pashley DH. Use of fluorescent compounds in assessing bonded resin-based restorations: a literature review. *J Dent* 2006; 34: 623-34.

Darling AI, Mortimer KV, Poole DF, Ollis WD. Molecular sieve behaviour of normal and carious human dental enamel. *Arch Oral Biol* 1961; 5: 251-73.

Davidson CL, de Gee AJ, Feilzer A. The competition between the composite-dentin bond strength and the polymerization contraction stress. *J Dent Res* 1984; 63: 1396-9.

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* 2003; 16: 414-20.

de Munck J, Vargas M, Iracki J, van Landuyt K, Poitevin A, Lambrechts P, van Meerbeek B. One-day bonding effectiveness of new self-etch adhesives to bur-cut enamel and dentin. *Oper Dent* 2005; 30: 39-49.

Eick JD, Cobb CM, Chappell RP, Spencer P, Robinson SJ. The dentinal surface: its influence on dentinal adhesion. Part I. *Quintessence Int* 1991; 22: 967-77.

el Feninat F, Ellis TH, Sacher E, Stangel I. Moisture-dependent renaturation of collagen in phosphoric acid etched human dentin. *J Biomed Mater Res* 1998; 42: 549-53.

- Erhardt MC, Cavalcante LM, Pimenta LA. Influence of phosphoric acid pretreatment on self-etching bond strengths. *J Esthet Restor Dent* 2004; 16: 33-40.
- Fabianelli A, Kugel G, Ferrari M. Efficacy of self-etching primer on sealing margins of Class II restorations. *Am J Dent* 2003; 16: 37-41.
- Ferrari M, Goracci G, Garcia-Godoy F. Bonding mechanism of three "one-bottle" systems to conditioned and unconditioned enamel and dentin. *Am J Dent* 1997; 10: 224-30.
- Frankenberger R. Bonding 2006 - Zeitersparnis versus Langzeiterfolg. *Quintessenz* 2006; 57: 485-95.
- Frankenberger R, Kramer N, Petschelt A. Technique sensitivity of dentin bonding: effect of application mistakes on bond strength and marginal adaptation. *Oper Dent* 2000; 25: 324-30.
- Gomes G. Laboratory evaluation of a new simplified self-etch adhesive. *J Dent Res* 2005; 84.
- Goracci C, Sadek FT, Monticelli F, Cardoso PE, Ferrari M. Influence of substrate, shape, and thickness on microtensile specimens' structural integrity and their measured bond strengths. *Dent Mater* 2004a; 20: 643-54.
- Goracci C, Sadek FT, Monticelli F, Cardoso PE, Ferrari M. Microtensile bond strength of self-etching adhesives to enamel and dentin. *J Adhes Dent* 2004b; 6: 313-8.
- Gordan VV, Vargas MA, Denehy GE. Interfacial ultrastructure of the resin-enamel region of three adhesive systems. *Am J Dent* 1998; 11: 13-6.
- Gregoire G, Ahmed Y. Evaluation of the enamel etching capacity of six contemporary self-etching adhesives. *J Dent* 2007; 35: 388-97.
- Gwinnett AJ. Structure and composition of enamel. *Oper Dent* 1992; 17, Suppl 5: 10-7.
- Hannig M, Reinhardt KJ, Bott B. Self-etching primer vs phosphoric acid: an alternative concept for composite-to-enamel bonding. *Oper Dent* 1999; 24: 172-80.
- Hara AT, Amaral CM, Pimenta LA, Sinhoreti MA. Shear bond strength of hydrophilic adhesive systems to enamel. *Am J Dent* 1999; 12: 181-4.
- Hellwig E, Klimek J, Attin T (eds). *Einführung in die Zahnerhaltung*. Urban & Fischer, München 2007, p. 155-200.
- Hewlett ER. Resin adhesion to enamel and dentin: a review. *J Calif Dent Assoc* 2003; 31: 469-76.
- Hobson RS, McCabe JF. Relationship between enamel etch characteristics and resin-enamel bond strength. *Br Dent J* 2002; 192: 463-8.
- Ianzano JA, Gwinnett AJ. Clinical evaluation of Class V restorations using a total etch technique: 1-year results. *Am J Dent* 1993; 6: 207-10.
- Ikeda T, Uno S, Tanaka T, Kawakami S, Komatsu H, Sano H. Relation of enamel prism orientation to microtensile bond strength. *Am J Dent* 2002; 15: 109-13.
- Inoue S, Vargas MA, Abe Y, Yoshida Y, Lambrechts P, Vanherle G, Sano H, van Meerbeek B. Microtensile bond strength of eleven contemporary adhesives to enamel. *Am J Dent* 2003; 16: 329-34.

- Kanca J, 3rd. Effect of resin primer solvents and surface wetness on resin composite bond strength to dentin. *Am J Dent* 1992; 5: 213-5.
- Kanca J, 3rd. Wet bonding: effect of drying time and distance. *Am J Dent* 1996; 9: 273-6.
- Kanemura N, Sano H, Tagami J. Tensile bond strength and SEM evaluation of ground and intact enamel surfaces. *J Dent* 1999; 27: 523-30.
- Kugel G, Ferrari M. The science of bonding: from first to sixth generation. *J Am Dent Assoc* 2000; 131 Suppl: 20S-25S.
- Leinfelder KF. A conservative approach to placing posterior composite resin restorations. *J Am Dent Assoc* 1996; 127: 743-8.
- Loguercio AD, Moura SK, Pellizzaro A, Dal-Bianco K, Patzlaff RT, Grande RH, Reis A. Durability of enamel bonding using two-step self-etch systems on ground and unground enamel. *Oper Dent* 2008; 33: 79-88.
- Lopes GC, Baratieri LN, de Andrada MA, Vieira LC. Dental adhesion: present state of the art and future perspectives. *Quintessence Int* 2002; 33: 213-24.
- Lutz F, Lüscher B, Ochsenein H, Mühlemann H (eds). *Adhäsive Zahnheilkunde*. Juris, Zürich 1976, p. 1-60.
- Miguez PA, Castro PS, Nunes MF, Walter R, Pereira PN. Effect of acid-etching on the enamel bond of two self-etching systems. *J Adhes Dent* 2003; 5: 107-12.
- Miyazaki M, Hirohata N, Takagaki K, Onose H, Moore BK. Influence of self-etching primer drying time on enamel bond strength of resin composites. *J Dent* 1999; 27: 203-7.
- Miyazaki M, Onose H, Moore BK. Effect of operator variability on dentin bond strength of two-step bonding systems. *Am J Dent* 2000; 13: 101-4.
- Moszner N, Fischer UK, Angermann J, Rheinberger V. Bis-(acrylamide)s as new cross-linkers for resin-based composite restoratives. *Dent Mater* 2006; 22: 1157-62.
- Moszner N, Salz U, Zimmermann J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. *Dent Mater* 2005; 21: 895-910.
- Munehika T, Suzuki K, Nishiyama M, Ohashi M, Horie K. A comparison of the tensile bond strengths of composite resins to longitudinal and transverse sections of enamel prisms in human teeth. *J Dent Res* 1984; 63: 1079-82.
- Nakabayashi N, Kojima K, Masuhara E. The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. *J Biomed Mater Res* 1982; 16: 265-73.
- Ogata M, Nakajima M, Sano H, Tagami J. Effect of dentin primer application on regional bond strength to cervical wedge-shaped cavity walls. *Oper Dent* 1999; 24: 81-8.
- Osborn JW. Directions and interrelationship of prisms in cuspal and cervical enamel of human teeth. *J Dent Res* 1968; 47: 395-402.
- Paris S. Versiegelung initialer Schmelzdeminalisationen mit verschiedenen Haftvermittlern und einem Fissurenversiegler bei unterschiedlicher Penetrationszeit *in vitro*. Charité - Universitätsmedizin Berlin, Medizinische Dissertation 2005: 31.

- Pashley DH, Carvalho RM, Sano H, Nakajima M, Yoshiyama M, Shono Y, Fernandes CA, Tay F. The microtensile bond test: a review. *J Adhes Dent* 1999; 1: 299-309.
- Pashley DH, Sano H, Ciucchi B, Yoshiyama M, Carvalho RM. Adhesion testing of dentin bonding agents: a review. *Dent Mater* 1995; 11: 117-25.
- Pashley DH, Tay FR. Aggressiveness of contemporary self-etching adhesives. Part II: etching effects on unground enamel. *Dent Mater* 2001; 17: 430-44.
- Pearce EI, Nelson DG. Microstructural features of carious human enamel imaged with back-scattered electrons. *J Dent Res* 1989; 68: 113-8.
- Perdigao J, Geraldeli S. Bonding characteristics of self-etching adhesives to intact versus prepared enamel. *J Esthet Restor Dent* 2003; 15: 32-41.
- Perdigao J, Geraldeli S, Heymann HO, Rosa BT. Effect of conditioner and restorative resin on enamel bond strengths. *Am J Dent* 2000; 13: 88-92.
- Perdigao J, Gomes G, Duarte S, Jr., Lopes MM. Enamel bond strengths of pairs of adhesives from the same manufacturer. *Oper Dent* 2005; 30: 492-9.
- Perdigao J, Gomes G, Gondo R, Fundingsland JW. In vitro bonding performance of all-in-one adhesives. Part I - microtensile bond strengths. *J Adhes Dent* 2006a; 8: 367-73.
- Perdigao J, Gomes G, Lopes MM. Influence of conditioning time on enamel adhesion. *Quintessence Int* 2006b; 37: 35-41.
- Perdigao J, Lambrechts P, van Meerbeek B, Tome AR, Vanherle G, Lopes AB. Morphological field emission-SEM study of the effect of six phosphoric acid etching agents on human dentin. *Dent Mater* 1996; 12: 262-71.
- Perdigao J, Lopes L, Lambrechts P, Leitao J, van Meerbeek B, Vanherle G. Effects of a self-etching primer on enamel shear bond strengths and SEM morphology. *Am J Dent* 1997; 10: 141-6.
- Phrukkanon S, Burrow MF, Tyas MJ. The influence of cross-sectional shape and surface area on the microtensile bond test. *Dent Mater* 1998; 14: 212-21.
- Pilecki P, Stone DG, Sherriff M, Watson TF. Microtensile bond strengths to enamel of self-etching and one bottle adhesive systems. *J Oral Rehabil* 2005; 32: 531-40.
- Pioch T, Stotz S, Staehle HJ, Duschner H. Applications of confocal laser scanning microscopy to dental bonding. *Adv Dent Res* 1997; 11: 453-61.
- Rotta M, Bresciani P, Moura SK, Grande RH, Hilgert LA, Baratieri LN, Loguercio AD, Reis A. Effects of phosphoric acid pretreatment and substitution of bonding resin on bonding effectiveness of self-etching systems to enamel. *J Adhes Dent* 2007; 9: 537-45.
- Roulet JF, Degrange M (eds). *Adhesives: Principles and state of the art*. Quintessence, Chicago 2000, p. 29-44.
- Rueggeberg FA, Margeson DH. The effect of oxygen inhibition on an unfilled/filled composite system. *J Dent Res* 1990; 69: 1652-8.
- Ruyter IE. Unpolymerized surface layers on sealants. *Acta Odontol Scand* 1981; 39: 27-32.

- Sadek FT, Cury AH, Monticelli F, Ferrari M, Cardoso PE. The influence of the cutting speed on bond strength and integrity of microtensile specimens. *Dent Mater* 2005; 21: 1144-9.
- Sano H, Kanemura N, Burrow MF, Inai N, Yamada T, Tagami J. Effect of operator variability on dentin adhesion: students vs. dentists. *Dent Mater J* 1998; 17: 51-8.
- Sano H, Shono T, Sonoda H, Takatsu T, Ciucchi B, Carvalho R, Pashley DH. Relationship between surface area for adhesion and tensile bond strength - evaluation of a micro-tensile bond test. *Dent Mater* 1994; 10: 236-40.
- Schmidlin PR, Zehnder M, Pasqualetti T, Imfeld T, Besek MJ. Penetration of a bonding agent into de- and remineralized enamel in vitro. *J Adhes Dent* 2004; 6: 111-5.
- Schroeder H (ed). *Orale Strukturbiologie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 2000.
- Shinchi MJ, Soma K, Nakabayashi N. The effect of phosphoric acid concentration on resin tag length and bond strength of a photo-cured resin to acid-etched enamel. *Dent Mater* 2000; 16: 324-9.
- Silverstone LM. Structure of carious enamel, including the early lesion. *Oral Sci Rev* 1973; 3: 100-60.
- Swift EJ, Jr. Dentin/enamel adhesives: review of the literature. *Pediatr Dent* 2002; 24: 456-61.
- Swift EJ, Jr., Perdigao J, Heymann HO. Bonding to enamel and dentin: a brief history and state of the art. *Quintessence Int* 1995; 26: 95-110.
- Tay FR, Gwinnett AJ, Pang KM, Wei SH. Structural evidence of a sealed tissue interface with a total-etch wet-bonding technique in vivo. *J Dent Res* 1994; 73: 629-36.
- Tay FR, Pashley DH. Dental adhesives of the future. *J Adhes Dent* 2002; 4: 91-103.
- Tay FR, Pashley DH, King NM, Carvalho RM, Tsai J, Lai SC, Marquezini L, Jr. Aggressiveness of self-etch adhesives on unground enamel. *Oper Dent* 2004; 29: 309-16.
- ten Cate JM, Keizer S, Arends J. Polymer adhesion to enamel. The influence of viscosity and penetration. *J Oral Rehabil* 1977; 4: 149-56.
- ten Cate JM, Larsen M, Pearce R, Fejerskow O. Chemical interactions between the tooth and oral fluids. *Dental Caries* 2003.
- Toledano M, Osorio R, de Leonardi G, Rosales-Leal JI, Ceballos L, Cabrerizo-Vilchez MA. Influence of self-etching primer on the resin adhesion to enamel and dentin. *Am J Dent* 2001; 14: 205-10.
- Torii Y, Itou K, Hikasa R, Iwata S, Nishitani Y. Enamel tensile bond strength and morphology of resin-enamel interface created by acid etching system with or without moisture and self-etching priming system. *J Oral Rehabil* 2002a; 29: 528-33.
- Torii Y, Itou K, Nishitani Y, Ishikawa K, Suzuki K. Effect of phosphoric acid etching prior to self-etching primer application on adhesion of resin composite to enamel and dentin. *Am J Dent* 2002b; 15: 305-8.
- van Landuyt KL, Kanumilli P, de Munck J, Peumans M, Lambrechts P, van Meerbeek B. Bond strength of a mild self-etch adhesive with and without prior acid-etching. *J Dent* 2006; 34: 77-85.

- van Landuyt KL, Snauwaert J, de Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, Coutinho E, Suzuki K, Lambrechts P, van Meerbeek B. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials* 2007; 28: 3757-85.
- van Meerbeek B, Braem M, Lambrechts P, Vanherle G. Dentinhaftung: Mechanismen und klinische Resultate. *Dtsch Zahnärztl Z* 1994; 49: 977-984.
- 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* 2003; 28: 215-35.
- van Meerbeek B, Dhem A, Goret-Nicaise M, Braem M, Lambrechts P, Vanherle G. Comparative SEM and TEM examination of the ultrastructure of the resin-dentin interdiffusion zone. *J Dent Res* 1993; 72: 495-501.
- 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* 1992; 71: 1530-40.
- van Meerbeek B, Perdigao J, Lambrechts P, Vanherle G. The clinical performance of adhesives. *J Dent* 1998; 26: 1-20.
- van Meerbeek B, Peumans M, Gladys S, Braem M, Lambrechts P, Vanherle G. Three-year clinical effectiveness of four total-etch dentinal adhesive systems in cervical lesions. *Quintessence Int* 1996; 27: 775-84.
- van Noort R, Noroozi S, Howard IC, Cardew G. A critique of bond strength measurements. *J Dent* 1989; 17: 61-7.
- Wakita M, Kobayashi S. The tree-dimensional structure of Thomes`processes and the development of the microstructural organisation of tooth enamel. *Mechanisms of tooth and enamel formation. Quintessenz* 1983.
- Watson TF. Applications of confocal scanning optical microscopy to dentistry. *Br Dent J* 1991; 171: 287-91.
- Watson TF. Fact and artefact in confocal microscopy. *Adv Dent Res* 1997; 11: 433-41.
- Watson TF, Boyde A. The use of flurescent markers for studying the distribution of a dentin bonding agent between a composite restoration and tooth. *Clin Mater* 1987: 45-53.
- Watson TF, Wilmot DM. A confocal microscopic evaluation of the interface between Syntac adhesive and tooth tissue. *J Dent* 1992; 20: 302-10.

11 ANHANG

11.1. Ergebnisse

Tab. V: Penetrationstiefen der Hauptgruppen (in μm); angegeben sind die Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD)

Gruppe	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
MW	1,29	1,30	1,41	3,90	1,76	1,18	1,71	3,95	2,56	3,12	2,95	4,89
SD	0,26	0,37	0,60	1,05	1,10	0,24	1,53	1,60	0,96	0,93	1,00	1,85

Tab. VI: Haftwerte der Hauptgruppen (in MPa); angegeben sind die Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD)

Gruppe	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
MW	2,02	4,44	4,10	7,14	7,48	7,07	7,69	4,48	4,87	4,13	4,88	8,09
SD	1,90	2,72	1,69	4,25	6,63	4,54	4,15	3,06	3,78	2,21	4,25	3,90

Tab. VII: Haftwerte der Kontroll- und Referenzgruppen (in MPa); angegeben sind die Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (SD)

Gruppe	KA	KB	KC	RA	RB	RC	RS
MW	3,35	5,23	4,67	28,78	41,97	32,47	9,78
SD	2,16	2,85	1,98	10,65	19,40	13,13	6,48

Tab. VIII: Korrelationen (nach Pearson)

Gruppe	Korrelationen		Zugfestigkeit in Kraft N/mm ²	Penetrationstiefe in μm
1 - 3	Zugfestigkeit in Kraft N/mm ²	Korrelation	1	-,098
		Signifikanz (2-seitig)	.	0,319
		N	107	106
	Penetrationstiefe in μm	Korrelation	-,098	1
		Signifikanz (2-seitig)	0,319	.
		N	106	106
4	Zugfestigkeit in Kraft N/mm ²	Korrelation	1	-,080
		Signifikanz (2-seitig)	.	0,641
		N	36	36
	Penetrationstiefe in μm	Korrelation	-,080	1
		Signifikanz (2-seitig)	0,641	.
		N	36	36
1 - 4	Zugfestigkeit in Kraft N/mm ²	Korrelation	1	0,022
		Signifikanz (2-seitig)	.	0,797
		N	143	142
	Penetrationstiefe in μm	Korrelation	0,022	1
		Signifikanz (2-seitig)	0,797	.
		N	142	142

Tab. IX: Anzahl von Frakturen in der Verbundzone und im Adhäsiv, Angaben in N und Prozent; Angabe der anteiligen Frakturbereiche im Verhältnis zur Gesamtbruchlänge (Gbl.), Angaben in Prozent

Gruppe	Anzahl / in Prozent	Frakturen in der Verbundzone (allgemein Frakturanalyse)			Frakturen im Adhäsiv (explizite Frakturanalyse)		
		Zahn	Komposit	Adhäsiv	Grenzfläche Schmelz- Adhäsiv	Adhäsiv	Grenzfläche Adhäsiv- Komposit
A1	N	1	2	10	7	7	1
	%	8,3	16,7	83,3	58,3	58,3	8,3
	% der Gbl.	8	9	83	42	53	5
A2	N	1	3	11	10	1	2
	%	8,3	25	91,7	83,3	8,3	16,7
	% der Gbl.	9	13	78	83	11	6
A3	N	0	3	11	9	4	1
	%	0	27,3	100	75	33,3	8,3
	% der Gbl.	0	12	88	80	19	1
A4	N	3	6	5	3	3	1
	%	25	50	41,7	25	25	8,3
	% der Gbl.	25	36	39	51	41	8
B1	N	2	3	8	6	6	1
	%	16,7	25	66,7	50	50	8,3
	% der Gbl.	17	20	63	53	39	8
B2	N	2	1	10	8	9	1
	%	16,7	8,3	83,3	66,7	75	8,3
	% der Gbl.	17	2	81	64	33	3
B3	N	2	2	8	6	5	2
	%	20	20	80	50	41,7	16,7
	% der Gbl.	20	7	73	55	38	7
B4	N	9	1	2	1	2	0
	%	75	8,3	16,7	8,3	16,7	0
	% der Gbl.	75	8	17	1	99	0
C1	N	0	0	12	11	7	4
	%	0	0	100	91,7	58,3	33,3
	% der Gbl.	0	0	100	65	15	20
C2	N	2	1	9	9	3	2
	%	18,2	9,1	81,8	75	25	16,7
	% der Gbl.	18	0	82	88	6	6
C3	N	2	2	10	10	5	5
	%	16,7	16,7	83,3	83,3	41,7	41,7
	% der Gbl.	17	1	82	73	9	18
C4	N	2	9	7	2	7	1
	%	16,7	75	58,3	16,7	58,3	8,3
	% der Gbl.	16	49	35	15	84	1
Gesamt 1 - 3	N	12	17	89	76	47	19
	%	11,7	16,5	85,6	70,4	43,5	17,6
	% der Gbl.	11,8	7,1	81,1	67,0	24,8	8,2
Gesamt 4	N	14	16	14	6	12	2
	%	38,9	44,4	38,9	16,7	33,3	5,5
	% der Gbl.	38,7	31,0	30,3	22,3	74,7	3,0
Gesamt 1 - 4	N	26	33	103	82	59	21
	%	25,3	30,4	62,2	43,5	38,4	11,6
	% der Gbl.	25,2	19,1	55,7	44,7	49,7	5,6

11.2. Abkürzungsverzeichnis

Tab. X: Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
μ-TBS	Mikro-Zughaftfestigkeit, micro-tensile bond strength
ASE	AdheSE®
Bis-EMA	Bisphenol-A-diethoxymethacrylat
Bis-GMA	Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat
CLSM	Konfokales Laser-Raster-Mikroskop
FITC	Fluoresceinisothiocyanat
FNR	Futurabond NR®
FTS	Filtek Supreme XT™
Gew.-%	Gewichtsprozent
GIO	Grandio®
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
k. A.	keine Angaben
KHN	Knoop-Härtenummer
MDP	Methacryloyloxydecyl-dihydrogenphosphate
META	Methacryloxyethyl-trimellitat-anhydrit
MPa	Megapascal
N/mm ²	Newton pro Quadratmillimeter
PENTA	Dipentaerytritolpentacrylat-Phosphorsäure-Monomer
PLP	Adper Prompt L-Pop™
REM	Rasterelektronenmikroskop
RITC	Rhodamin-B-Isothiocyanat
SBS	Scherhaftfestigkeit, shear bond strength
SIS	Sauerstoffinhibitionsschicht
TBS	Zughaftfestigkeit, tensile bond strength
TEC	Tetric Evo Ceram®
TEGDMA	Triethylenglycoldimethacrylat
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UDMA	Urethan-Dimethacrylat
Vol.-%	Volumenprozent

Tab. XI: Codierung der Gruppen

Komposit	(1) TEC	(2) GIO	(3) FTS	zusätzliche Konditionierung (H ₃ PO ₄)	Kontrollproben (o. Fluoreszenzfarbstoff)	Referenzproben
(A) ASE	A1	A2	A3	A4	KA	RA
(B) FNR	B1	B2	B3	B4	KB	RB
(C) PLP	C1	C2	C3	C4	KC	RC
						RS (Schmelz)

11.3. Materialliste

Tab. XII: Inhaltstoffe der verwendeten Adhäsive und Komposite

Material (Hersteller)	Kategorie	Inhaltsstoffe	Menge (in Gew.-%)
AdheSE [®] (Vivadent)	Zweikomponenten- Universal-Adhäsiv; selbstätzend, lichthärtend	<u>Primer:</u> Dimethacrylate Phosphonsäureacrylat Initiatoren, Stabilisatoren Wasser <u>Bond:</u> HEMA Dimethacrylate Siliziumdioxid Initiatoren, Stabilisatoren	k. A. < 40 % < 25 % < 75 %
Tetric Evo Ceram [®] (Vivadent)	Nanohybridkomposit; lichthärtendes Universal- Füllungsmaterial	Dimethacrylate anorganische Füllstoffe Copolymere, Ytterbiumtrifluorid Initiatoren, Stabilisatoren, Pigmente	< 20 %
Futurabond NR [®] (VOCO)	Einkomponenten- Universal-Adhäsiv; selbstätzend, lichthärtend	Äthanol Dimethacrylate Phosphatester UDMA Initiatoren, Stabilisatoren	12 - 15 % 10 - 12 %
Grandio [®] (VOCO)	Nanohybridkomposit; lichthärtendes Universal- Füllungsmaterial	anorganische Füllstoffe Dimethacrylate UDMA Bis-GMA TEGDMA (Methacrylatmatrix) Silikatfüller, Initiatoren, Pigmente, Additiven	87 Gew.-% (71,4 Vol.-%) 12 - 14 % 11 - 12 %
Adper Prompt L-Pop [™] (3M/Espe)	Einkomponenten- Universal-Adhäsiv; selbstätzend, lichthärtend	<u>Komponente A:</u> Methacrylat-Phosphorester Bisphenol- α -glycidylmethacrylat Initiator auf Campherchinon-Basis Stabilisatoren <u>Komponente B:</u> Wasser 2-Hydroxyethyl-Methacrylat Polyalkensäure Stabilisatoren	> 80 % 5 - 15 % 70 - 80 % 20 - 30 %
Filtek Supreme XT [™] (3M/Espe)	Nanohybridkomposit; lichthärtendes Universal- Füllungsmaterial	anorganische Füllstoffe Wasser Diurethandimethacrylat (UDMA) Bis-GMA TEGDMA Bis-EMA silanisierte Keramik silanisierte Kieselsäure	78,5 Gew.-% (59,5 Vol.-%) < 2 % 5 - 15 % 1 - 10 % 5 - 15 % 5 - 15 % 65 - 75 % 5 - 10 %

- Mat. 1 Absolute Digimatic; Fa. Mitutoyo, Tokyo, Japan
- Mat. 2 AdheSE[®]; Fa. Ivoclar Vivadent AG, Ellwangen, Deutschland
- Mat. 3 Adper Prompt L-Pop[™]; Fa. 3M/Espe, Seefeld, Deutschland
- Mat. 4 Analysewaage Typ AG204; Fa. Mettler, Gießen, Deutschland
- Mat. 5 Äthanol absolut; J. T. Baker, Deventer, Niederlande
- Mat. 6 Bandsäge Exakt 300cl; Fa. Exakt Apparatebau, Norderstedt, Deutschland
- Mat. 7 Diamantschleifer, Rotring, ø 1,4 mm; Fa. Komet, Lemgo, Deutschland
- Mat. 8 Exakt Mikroschleifsystem 400cl; Fa. Exakt Apparatebau, Norderstedt, Deutschland
- Mat. 9 Excel 2000; Fa. Microsoft Deutschland GmbH, Unterschleissheim, Deutschland
- Mat. 10 Filtek Supreme XT[™]; Fa. 3M/Espe, Seefeld, Deutschland
- Mat. 11 Fluoresceinisothiocyanat; Fa. Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland
- Mat. 12 Futurabond NR[®]; Fa. VOCO GmbH, Cuxhaven, Deutschland
- Mat. 13 Grandio[®]; Fa. VOCO GmbH, Cuxhaven, Deutschland
- Mat. 14 Grandio Flow[®]; Fa. VOCO GmbH, Cuxhaven, Deutschland
- Mat. 15 Handstück K9; Fa. KaVo Dental GmbH, Biberach, Deutschland
- Mat. 16 Hohlbohrer, diamantiert, ø 3 mm; Fa. Komet, Lemgo, Deutschland
- Mat. 17 Image J; National Institutes of Health, Rockville Pike, Maryland, USA
- Mat. 18 Immersol; Fa. Zeiss, Jena, Deutschland
- Mat. 19 Microbrush[®]; Fa. Ivoclar Vivadent AG, Ellwangen, Deutschland
- Mat. 20 Natriumchlorid 0,9 % Lösung; Fa. DeltaSelect GmbH, Pfullingen, Deutschland
- Mat. 21 Objektträger; Fa. diaplus, Oststeinbeck, Deutschland
- Mat. 22 Parallelfräsmaschine K11; Fa. KaVo Dental GmbH, Biberach, Deutschland
- Mat. 23 Rhodamin-B-Isothiocyanat, 5,36 mg in 100 ml Aqua dest., Fa. Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland
- Mat. 24 Röhrenbildschirm G991; Fa. Acer, Ahrensburg, Deutschland
- Mat. 25 Sägeblatt 0,1 mm; Fa. Exakt Apparatebau, Norderstedt, Deutschland
- Mat. 26 Satin Steel XTS Komposit Instrument, Goldstein Flex-Thin Instrument 1, TNCIGFT1; Hu-Friedy Mfg. Co., Inc., Leimen, Deutschland
- Mat. 27 Schleifpapier Körnung #600, #1200, #2500, #4000; Fa. Exakt Apparatebau, Norderstedt, Deutschland
- Mat. 28 Schleifsystem Exakt 400cs; Fa. Exakt Apparatebau, Norderstedt, Deutschland
- Mat. 29 Schnellläufer, Intromatic SL; Fa. KaVo Dental GmbH, Biberach, Deutschland
- Mat. 30 Sekundenkleber; Fa. orbis dental, Offenbach, Deutschland
- Mat. 31 Sprayvitansatz; Fa. KaVo Dental GmbH, Biberach, Deutschland

-
- Mat. 32 SPSS 11.5 für Windows; Fa. SPSS GmbH, München, Deutschland
- Mat. 33 TCS NT Konfokales Laser-Raster-Mikroskop; Fa. Leica Microsystems, Heidelberg, Deutschland
- Mat. 34 TCS Software 1.6.587; Fa. Leica Microsystems, Heidelberg, Deutschland
- Mat. 35 Technovit 4071; Fa. Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, Deutschland
- Mat. 36 Tetric Evo Ceram[®]; Fa. Ivoclar Vivadent AG, Ellwangen, Deutschland
- Mat. 37 Total Etch[®]; Fa. Ivoclar Vivadent AG, Ellwangen, Deutschland
- Mat. 38 Translux CL; Fa. Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland
- Mat. 39 Trennscheibe, diamantiert, ø 1,4 mm; Fa. Komet, Lemgo, Deutschland
- Mat. 40 Zwick Z010; Fa. Zwick, Ulm, Deutschland

11.4. Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Andrej M. Kielbassa danke ich sehr herzlich für die Überlassung des interessanten Themas und seine wertvolle Unterstützung.

Herrn Dr. Jan Müller danke ich für die wissenschaftliche Betreuung bei der Durchführung der Untersuchung.

Bei Herrn Dr. Konrad Neumann (Institut für Biometrie und klinische Epidemiologie) möchte ich mich für die Beratung bei der statistischen Auswertung bedanken.

Herrn PD Dr. Michael Hummel (Institut für Pathologie) gilt mein Dank für die Möglichkeit der Nutzung des Konfokalen Laser-Raster-Mikroskops.

Für die freundliche Unterstützung bei der Versuchsdurchführung danke ich Frau Gabriele Bölling (Abteilung für Orale Strukturbiologie), Herrn Uz Hetzelberger (Abteilung für Zahnärztliche Prothetik, Alterszahnmedizin, Funktionslehre) und Herrn Rainer Toll (Abteilung für Zahnerhaltungskunde und Parodontologie).

Ferner gilt mein Dank den Firmen 3M/Espe, Ivoclar Vivadent AG und VOCO GmbH für die Bereitstellung der Materialien.

11.5. Curriculum vitae

Mein Lebenslauf wird aus datenschutzrechtlichen Gründen in der elektronischen Version meiner Arbeit nicht veröffentlicht.

11.6. Eidesstattliche Erklärung

Ich, Jutta Engeln, erkläre, dass ich die vorgelegte Dissertationsschrift mit dem Thema: „Einfluss unterschiedlicher Adhäsiv-Komposit-Kombinationen auf die Zugfestigkeit des Schmelzverbundes selbststützender Adhäsive und ihre Korrelation mit dem Penetrations- und Frakturverhalten *in vitro*., selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, ohne die (unzulässige) Hilfe Dritter verfasst und auch in Teilen keine Kopien anderer Arbeiten dargestellt habe.

Berlin, den 29. August 2009