

AUS DEM MEDIZINISCHEN ZENTRUM FÜR ZAHN-, MUND-, UND KIEFERHEILKUNDE

Geschäftsführende Direktorin: Univ.- Prof. Dr. med. dent. Heike Korbmacher-Steiner

des Fachbereichs Medizin der Philipps-Universität Marburg

in Zusammenarbeit mit dem Universitätsklinikum Gießen und Marburg GmbH,
Standort Marburg

-ABTEILUNG FÜR ZAHNERHALTUNGSKUNDE-

Direktor: Univ.- Prof. Dr. med. dent. Roland Frankenberger

**Zum Einfluss von Speichelkontamination
und -Dekontamination auf die Dentinhaftung in
Klasse-I-Kavitäten in vitro**

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Zahnmedizin
Dem Fachbereich Medizin der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Maren Jansen (geb. Brösel)

aus Böblingen

Marburg, 2021

Angenommen vom Fachbereich Medizin der Philipps-Universität Marburg
am: 07.12.2021

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Medizin

Dekan: Prof. Dr. Denise Hilfiker-Kleiner

Referent: Prof. Dr. Roland Frankenberger

Korreferent: Prof. Dr. Dr. Andreas Neff

Meiner Familie in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

1	Abkürzungs-, Abbildungs- und Tabellenverzeichnisse	7
1.1	Abkürzungsverzeichnis	7
1.2	Abbildungsverzeichnis	10
1.3	Tabellenverzeichnis	11
2	Einleitung	12
3	Literaturübersicht	14
3.1	Dentale Komposite	14
3.1.1	Definition	14
3.1.2	Zusammensetzung	15
3.2	Zahn- Komposit- Verbund	19
3.2.1	Haftmechanismus am Zahnschmelz	20
3.2.2	Haftmechanismus am Dentin	22
3.3	Einteilung der Adhäsivsysteme	23
3.4	Universaladhäsive	29
3.4.1	Wirkmechanismen	29
3.4.2	Prime&Bond active	31
3.5	Speichel	34
3.5.1	Allgemein	34
3.5.2	Einfluss von Speichel auf den adhäsiven Haftverbund laut Studienlage	35
3.6	Fragestellung	37
4	Material und Methoden	38
4.1	Übersicht der verwendeten Materialien	38
4.2	Vorbereitung und Kavitäten-Präparation	38
4.3	Gruppeneinteilung	39
4.4	Herstellung der Proben	40
4.4.1	Kontrollgruppe	40
4.4.2	Gruppe 1–6	41
4.5	Sägeprozess	42
4.6	Mikrozugfestigkeitsuntersuchung	43
4.7	Untersuchung der Bruchstellen mittels REM	45
4.7.1	Besputtern der Proben	45
4.7.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Bruchstellen	47
4.7.3	Frakturanalyse	48

4.8	Statistische Auswertung	48
4.8.1	Der Kolmogorow-Smirnow-Test (KS-Test).....	48
4.8.2	Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Test	49
4.8.3	Der Mann-Whitney-Wilcoxon-Test (U-Test).....	49
4.8.4	Ausgleich der Alphafehler-Kumulierung (α -Fehler-Inflation)	49
5	Ergebnisse	51
5.1	Statistische Auswertung der Zugfestigkeit	51
5.2	Ergebnisse und Frakturanalyse der Kontrollgruppe	51
5.3	Ergebnisse und Frakturanalysen der Gruppen 1- 6	53
5.3.1	Gruppe 1.....	53
5.3.2	Gruppe 2.....	54
5.3.3	Gruppe 3.....	55
5.3.4	Gruppe 4.....	57
5.3.5	Gruppe 5.....	58
5.3.6	Gruppe 6.....	59
5.4	Qualitative Auswertung	61
5.5	Quantitative Auswertung der Stäbchenausbeute	62
5.6	Einfluss von Speichel auf die Haftkraft von Prime&Bond active	63
6	Diskussion	64
6.1	Diskussion der Methode	64
6.1.1	In-vitro-Studien	64
6.1.2	Zahnauswahl	64
6.1.3	Lagerung.....	65
6.1.4	Herstellung der Proben	66
6.1.5	Mikrozugfestigkeitsuntersuchung	66
6.2	Diskussion des Materials	67
6.2.1	pH-Wert des Adhäsivs.....	67
6.2.2	Im Adhäsiv enthaltenes Lösungsmittel	68
6.2.3	Einfluss von gefüllten/ungefüllten Adhäsiven	68
6.3	Diskussion der Ergebnisse	69
6.4	Klinischer Ausblick	70
7	Zusammenfassung	72
8	Summary	74
9	Literaturverzeichnis	76

10 Anhang	92
10.1 Verzeichnis der akademischen Lehrer	92
10.2 Danksagung	93

1 Abkürzungs-, Abbildungs- und Tabellenverzeichnisse

1.1 Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
°	Grad
<	kleiner als
>	größer als
A	Fläche / Area (berechnet durch a*b)
a	Länge
A ⁺	Argon-Ionen
Abb.	Abbildung
Al ₂ O ₃	Aluminiumdioxid
AuPd	Goldpalladium
b	Breite
BisGMA	Bisphenol-A-glycidylmethacrylat oder 2,2-bis[4-(2-Hydroxy-3-Methacryloyloxypropyl)-Phenyl]Propan
BPA	Bisphenol-A
Ca.	circa
cm	Zentimeter
cm ²	Quadratcentimeter
D	Dekontamination
EGDMA	Ethylenglycoldimethacrylat
F	Force
g	Gramm
Gew%	Gewichtsprozent
Gl.	Glandula (lat. für Speicheldrüse)
H	Höhe
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HF	Flusssäure
kJ/mol ⁻¹	Kilojoule pro Mol –SI-Einheit für Energieeinheit pro Materialmenge
kV	Kilovolt

L	Länge
l	Liter
m	Anzahl der simultan durchgeführten Tests
max	Maximal
mbar	Millibar
MCAP	Methacryliertes Carbonsäurepolymer
MDP	10-Methacryloyl-oxydecyldi-hydrogenphosphat
META	Methacryloxyethyltrimellitanhydrid
min	Minute
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mm ²	Quadratmillimeter
MMP	Metallomatrixproteinase
mN/m-1	Newtonmeter – SI-Einheit für das Drehmoment
MPa	Megapascal
mPa*s	Millipascal pro Sekunde – SI-Einheit für Viskosität
MPTMS	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
mW	Milliwatt
N	Newton
nm	Nanometer
p	Irrtumswahrscheinlichkeit
Pa	Pascal
PBa	Prime & Bond active
PENTA	Dipentaerythritol-pentaacrylat-monophosphat
PMMA	Polymethylmethacrylaten
REM	Rasterelektronenmikroskop
s	Sekunde
SA	Speichelapplikation
SD	Standartabweichung
SiO ₂	Siliziumdioxid
Tab.	Tabelle
TEGDMA	Triethylenglycol-Methacrylat

tr	trocknen
U	Umdrehungen
u. v. m.	Und viele mehr
UDMA	Urethandimethacrylat
x	Anzahl/Mal
α	Signifikanzniveau (Alpha)
η	dynamische Viskosität (Eta)
μm	Mikrometer
σ	mechanische Spannung (Sigma)

1.2 Abbildungsverzeichnis

Abb.: 3.1 Das Basismonomer Bis-GMA, gezeichnet mit ChemDraw	15
Abb.: 3.2 Die als Verdüner eingesetzten Dimethacrylate TEGDMA und EGDMA, gezeichnet mit ChemDraw.....	16
Abb.: 3.3 Das Basismonomer Urethandimethacrylat, gezeichnet mit ChemDraw	16
Abb.: 3.4 Der Photoinitiator Kampferchinon, gezeichnet mit ChemDraw	17
Abb.: 3.5 Das als Haftvermittler dienende trifunktionale Alkoxysilan 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, gezeichnet mit ChemDraw.....	19
Abb.: 3.6 Das amphiphile Molekül Hydroxyethylmethacrylat, gezeichnet mit ChemDraw	26
Abb.: 3.7 Das Haftmolekül MDP	30
Abb.: 3.8 Foto von der Dreischicht-Flasche, in der das Universaladhäsiv Prime&Bond active angeboten wird.....	31
Abb.: 3.9 Das saure Monomer PENTA, gezeichnet mit ChemDraw	33
Abb.: 3.10 (E)-N,N'-(but-2-ene-1,4-diyl)bis(N-allylacrylamide) – ein von Dentsply Sirona neu entwickeltes Molekül mit zwei funktionellen Gruppen zur Bindung von Acrylresten und N-Allyl-Gruppen, gezeichnet mit ChemDraw.....	33
Abb.: 4.1 Übersicht der verwendeten Materialien	38
Abb.: 4.2 Die Maße L,B,H an einer gesägten Zahnscheibe dargestellt.....	39
Abb.: 4.3 Schematisch dargestelltes Dentinstäbchen	43
Abb.: 4.4 Kraft–Weg–Diagramm aus der Gruppe 1 zur exemplarischen Darstellung der Berechnung.....	45
Abb.: 4.5 Vier Dentinstäbchen auf einem Aluminium-Objektträger	46
Abb.: 4.6 Der Sputter Coater beim Beschichten der Proben mit einer Gold-Palladium-Schicht.....	46
Abb.: 4.7 Die Objektträger nach dem Besputtern mit einer Gold-Palladium-Schicht	47
Abb.: 4.8 Probenhalter (links) und Rasterelektronenmikroskop (rechts)	47
Abb.: 4.9 Ansicht der Bruchverläufe in 24-facher Vergrößerung auf dem Bildschirm des REM.....	47
Abb.: 5.1 Beispiel eines Kraft-Weg-Diagramms der Kontrollgruppe.....	52
Abb.: 5.2 REM-Aufnahme aus der Kontrollgruppe (Phenom Pro; 1000fache Vergrößerung).....	52
Abb.: 5.3 Beispiel eines Kraft-Weg-Diagramms aus Gruppe 1.....	53
Abb.: 5.4 REM- Aufnahme aus der Gruppe 1(Phenom Pro; 300fache Vergrößerung).....	54
Abb.: 5.5 Beispiel eines Kraft-Weg-Diagramms aus der Gruppe 2	54
Abb.: 5.6 REM-Aufnahme aus der Gruppe 2 (Phenom Pro; 300fache Vergrößerung).....	55
Abb.: 5.7 Beispiel eines Kraft-Weg-Diagramms aus der Gruppe 3	56
Abb.: 5.8 REM-Aufnahme der Gruppe 3 (Phenom Pro; 500fache Vergrößerung).....	56
Abb.: 5.9 Beispiel eines Kraft-Weg-Diagramms aus der Gruppe 4	57
Abb.: 5.10 REM-Aufnahmen der Gruppe 4 (Phenom Pro; 300fache [links] und 500fache [rechts] Vergrößerung).....	58
Abb.: 5.11 Beispiel eines Kraft-Weg-Diagramms aus der Gruppe 5.....	59
Abb.: 5.12 REM-Aufnahme der Gruppe 5, (Phenom Pro; 300fache Vergrößerung)	59

<i>Abb.: 5.13 Beispiel eines Kraft-Weg-Diagramms aus der Gruppe 6.....</i>	<i>60</i>
<i>Abb.: 5.14 REM-Aufnahme der Gruppe 6 (Phenom Pro; 300fache Vergrößerung)</i>	<i>61</i>
<i>Abb.: 5.15 Eine Übersicht der mittleren Zugfestigkeit (Mittelwerte mit Standardabweichung) im Vergleich der Gruppen. Die unterschiedlichen Farben lassen sich den statistischen Untergruppen, nach Haftkraft sortiert, zuordnen (siehe Legende).</i>	<i>61</i>
<i>Abb.: 6.1 REM Aufnahmen der Dentinoberfläche aus Gruppe 6 (Phenom Pro; 300fache (links) und 1000fach (rechts) Vergrößerung).....</i>	<i>70</i>

1.3 Tabellenverzeichnis

<i>Tab.: 3.1 Klassifikation der Komposite [48]</i>	<i>18</i>
<i>Tab.: 3.2 Eindringtiefe entsprechend dem pH-Wert [48].....</i>	<i>21</i>
<i>Tab.: 3.3 Einteilung der Adhäsivsysteme nach Applikationsschritten, modifiziert [48, 52]</i>	<i>25</i>
<i>Tab.: 3.4 Überblick über die Inhaltsstoffe von PBa und deren Funktion [38].....</i>	<i>32</i>
<i>Tab.: 3.5 Prime&Bond active (PBa) Anwendungshinweis.....</i>	<i>34</i>
<i>Tab.: 4.1 Übersicht über die sieben Versuchsgruppen mit je sechs Zähnen. In der Tabelle steht PBa für das Universaladhäsiv Prime&Bond active.....</i>	<i>40</i>
<i>Tab.: 4.2 Anwendungshinweise laut Hersteller</i>	<i>42</i>
<i>Tab.: 5.1 Mittlere Zugfestigkeit der Kontrollgruppe und der Gruppen 1-6 in MPa mit Standardabweichung (SD) und statistischen Untergruppen.....</i>	<i>51</i>

2 Einleitung

Die Zahnärztliche Füllungstherapie hat sich in den letzten 30 Jahren stark verändert. Neben der Tatsache, dass sich durch das Erfolgsmodell Zahnärztliche Kariesprophylaxe die Zahl der gelegten Füllungen in dieser Zeit exakt halbiert hat, haben sich die Prioritäten weg von der einfachen Schmerztherapie in Richtung auf Ästhetik und Biokompatibilität sowie rechtlicher Fragen verschoben [57]. Das verstärkte Gesundheitsbewusstsein in der Bevölkerung führt zur Ablehnung von potentiell toxischen Füllungsmaterialien, wie beispielsweise dem quecksilberhaltigen Amalgam [74]. Auch das Bisphenol-A, das zur Herstellung von Bis-GMA in Kompositen zum Einsatz kommt, ist Gegenstand aktueller Bedenken [101]. In Laborstudien rufen Amalgam und Bisphenol-A toxische Reaktionen hervor, wobei Bisphenol-A zusätzlich eine östrogenartige Wirkung zeigt [101, 107]. Im Tierversuch mit Nagern konnte für Bisphenol-A ein erhöhter Blutwert festgestellt werden, der auf den Ausscheidungsweg, speziell bei Nagetieren, zurückzuführen ist [144]. Bei Menschen ist die Bioverfügbarkeit von oral aufgenommenem Bisphenol-A vergleichsweise gering (1-10 % der aufgenommenen Menge), da es in der Leber konjugiert und anschließend als BPA-Glukuronid in der Niere ausgeschieden wird [10, 37, 144]. Daraus folgt, dass Komposit, ebenso wie das Amalgam, das Gegenstand einer von Lennartz [100] publizierten Veröffentlichung ist, unter Berücksichtigung individueller Risikogruppen, in der Füllungstherapie bedenkenlos eingesetzt werden kann.

Nicht nur das Interesse der Patienten, sondern auch die Ansprüche der Zahnärzte führen zur stetigen Weiterentwicklung der Füllungswerkstoffe, insbesondere der Komposite und Adhäsivsysteme [126]. Die Einführung der adhäsiven Verankerung (1955) wirkte der Bildung von Randspalten an Füllungsrandern entgegen, die durch die Polymerisations-schrumpfung der Komposite und andere Kofaktoren entstanden sind [48]. Dies gilt als Durchbruch für den klinischen Erfolg in Bezug auf die Langlebigkeit der Restaurationen [51, 154]. Mit der Weiterentwicklung der Adhäsivsysteme stieg der Wunsch nach vereinfachter Anwendung und Zeitersparnis [59]. Dies führte zur Einführung und stetigen Weiterentwicklung von All-in-one-Adhäsiven. Die anfänglichen Misserfolge, wie geringe Haftung und postoperative Hypersensitivitäten, konnten durch die Überarbeitung der Inhaltsstoffe beherrscht werden [61]. Die neueren Universaladhäsive, die daraus resultierten, weisen neben Wasser als Lösungsmittel auch das Haftungsmolekül MDP auf, das

eine chemische Haftung an Dentin gewährleistet [29, 102]. Dadurch kann die in der Self-Etch-Technik reduzierte Haftkraft am Schmelz ausgeglichen werden [49].

Das Ziel der für diese Arbeit durchgeführten in vivo Studie war es, die Zugfestigkeit und die definitive Haftkraft des Universaladhäsivs ‚Prime&Bond active‘ (Dentsply DeTrey GmbH Konstanz, Deutschland) in der Self-Etch-Technik in Kombination mit einem Nano-hybridkomposit (Venus[®] Pearl, Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, Deutschland) unter Einfluss von Speichel zu untersuchen.

3 Literaturübersicht

Im folgenden Kapitel erfolgt die Darstellung der studienrelevanten Grundlagen, und die Einordnung des Themas in den aktuellen Stand der Forschung.

3.1 Dentale Komposite

Die von G.V. Black [12] gegebenen Präparationsregeln für eine makroretentive Verankerung von Füllungswerkstoffen haben sich mit der Entwicklung der Schmelz-Ätz-Technik zur mikroretentiven Befestigung von Kompositen durch Dr. Michael Buonocore 1955 grundlegend verändert [24]. Das Prinzip „extension for prevention“ nach G.V. Black [12] wurde durch eine minimalinvasive Vorgehensweise ersetzt, die sich weitestgehend an dem kariösen Defekt in der Zahnhartsubstanz orientiert [12, 71, 80, 138]. Im Rahmen der Modifikation zu substanzschonenderen Präparationsformen in Kombination mit der Adhäsivtechnik wurde Blacks Leitsatz von dem neuen „prevention of extension“ abgelöst [25]. Neben der Weiterentwicklung der minimalinvasiven Therapie werden in der Füllungstherapie stetig neue Konzepte vorgestellt, die sich mit der vereinfachten und sicheren Handhabung, sowie mit der Verbesserung werkstoffkundlicher Eigenschaften befassen [138]. Dies ermöglicht den erfolgreichen Einsatz in unterschiedlichen zahnärztlichen Bereichen [80].

3.1.1 Definition

Das Wort Komposit leitet sich von dem lateinischen Wort „componere“ ab und bedeutet übersetzt „zusammenfügen“ [48]. Komposite sind demnach zusammengesetzte Füllungswerkstoffe, bestehend aus einer organischen Matrix, anorganischen Füllstoffen und einer Verbundphase (Silane, Kopolymere). Durch Energiezufuhr in Form von Licht, härtet das Komposit nach entsprechender Verarbeitung aus [48, 80].

Der Wunsch nach zahnfarbenen Füllungsmaterialien führte zur Verwendung von autopolymerisierenden Polymethylmethacrylaten (PMMA). Dieses Füllungsmaterial fand zunächst nur in der Frontzahnregion Anwendung. Es wies negative Aspekte wie zum Beispiel fehlende Abrasionsstabilität, hohe Polymerisationsschrumpfung und hohen pulpatoxischen Restmonomergehalt auf. Gleichzeitig verfärbte es sich durch seine Hydrophilie nach kurzer Zeit im Mund [80]. Auf der Suche nach besseren Materialeigenschaften

entwickelte Richard Bowen 1964 das sogenannte „Bowen-Molekül“, ein bifunktionelles Molekül mit optimierter Viskosität [16]. Bis-GMA oder 2,2-bis[4-(2-Hydroxy-3-Methacryloyloxypropyl)-Phenyl]Propan, entsteht bei der Synthese von Bisphenol A und Glycidymethacrylat [48]. Dieses 1962 entwickelte Molekül ist bis heute Hauptbestandteil der zahlreichen auf dem Markt verfügbaren Komposite [48, 80].

3.1.2 Zusammensetzung

Organische Matrix

Zu den Bestandteilen der organischen Matrix gehören zum einen Monomere, meistens mehrfunktionelle Methacrylate, und zum anderen Stoffe, welche die Monomer-Polymer-Konversion starten beziehungsweise verhindern, und Farbstoffe [80]. Die Materialeigenschaften werden von der molekularen Struktur und der Umsatzrate der reaktiven Kohlenstoffdoppelbindungen der Acrylgruppen ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COR}$) bestimmt [84]. Das heute meist genutzte aromatische Dimethacrylat Bis-GMA ist ein langkettiges Molekül mit zwei reaktiven Gruppen (siehe Abb.: 3.1).

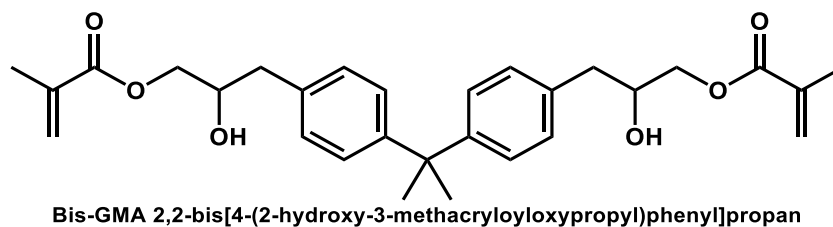
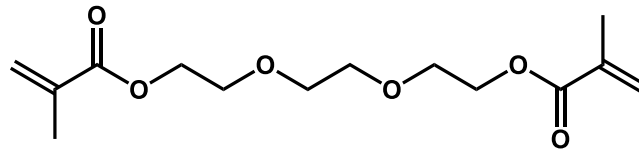
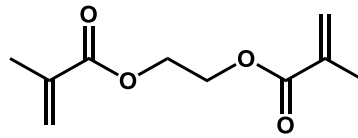


Abb.: 3.1 Das Basismonomer Bis-GMA, gezeichnet mit ChemDraw

Die Polymerisationsschrumpfung, die ehemals durch das Aneinanderrücken von kurzen Einzelmolekülen sehr hoch war, konnte durch Verlängerung der Moleküle reduziert werden. Gleichzeitig erhöhte sich dadurch die Viskosität des Materials [80]. Als Verdüner wurden demnach niedrig visköse Komonomere wie die Dimethacrylate TEGDMA (Triethylenglykoldimethacrylat) und EGDMA (Ethylenglykoldimethacrylat) eingesetzt (siehe Abb.: 3.2) [131]. Dies ermöglichte die Erhöhung des Füllstoffgehaltes im Komposit und führt zu einer höheren Konversionsrate, was wiederum die Materialeigenschaften optimierte [48, 84, 92].



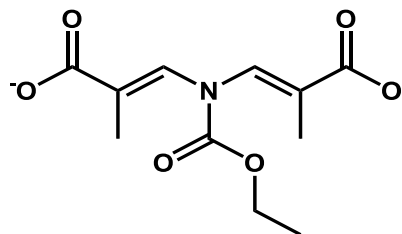
TEGDMA triethylenglycol-dimethacrylat



EGDMA 2-(2-Methyl-acryloyloxy)ethyl 2-methyl-acrylate

Abb.: 3.2 Die als Verdünner eingesetzten Dimethacrylate TEGDMA und EGDMA, gezeichnet mit ChemDraw

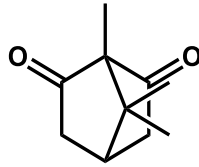
Ein weiteres Basismonomer, neben dem Bis-GMA, ist das von Foster und Walker [47] entwickelte UDMA (Urethandimethacrylat) (siehe Abb.: 3.3). Es weist durch seine molekulare Struktur, in welcher kein Phenolring vorkommt, eine höhere Molekularbeweglichkeit auf und benötigt daher keine Verdünner. Ein Nachteil ist seine erhöhte Polymerisationsschrumpfung und der erforderliche Einsatz von UV-Stabilisatoren [84].



UDMA urethandimethacrylat

Abb.: 3.3 Das Basismonomer Urethandimethacrylat, gezeichnet mit ChemDraw

Weitere Bestandteile der organischen Matrix sind die Startmoleküle, sogenannte Initiatoren. Bei physikalischer Aktivierung mit Hilfe von blauem Licht (468nm) zerfällt das Kampferchinon (siehe Abb.: 3.4) zu Radikalen [96, 131]. Durch die Reaktion der Photoinitiator-Radikale mit den Doppelbindungen der Monomere startet die Polymerisationsreaktion [48, 80].



Kampferchinon 2,6-Bornanedione

Abb.: 3.4 Der Photoinitiator Kampferchinon, gezeichnet mit ChemDraw

Füllstoffe

Die ungefüllte organische Matrix wird aufgrund ihrer guten Fließfähigkeit in opaker oder transluzenter Farbe als Fissurenversiegler oder farblos als Bondingagent verwendet. Für größere Kavitäten sind diese Materialien nicht geeignet [80]. Um eine leichtere Verarbeitung, Röntgensichtbarkeit, bessere Abrasionsstabilität und Polymerisationsschrumpfung, ebenso wie eine idealere Verformung bei Zug- und Druckspannungen zu erreichen, müssen der Matrix anorganische Bestandteile beigefügt werden. Gebräuchliche Füllstoffe sind Siliziumdioxid (SiO_2) bekannt als kristallines Quarz und röntgenopake Gläser wie Barium-Aluminium-Silikate [80, 131, 135]. Da Barium als potentiell toxisch im Gespräch ist [2], was bisher allerdings noch nicht ausreichend untersucht wurde, werden weitere schwere röntgenopake Elemente wie z.B. Zinn, Zirkonium, Lanthan und Ytterbium eingesetzt. Bei der Verwendung von Ytterbium als Füllungsmaterial besteht ein zusätzlicher Vorteil in der sukzessiven Abgabe von Fluorid-Ionen aus Ytterbiumtrifluoridpartikeln [18, 84].

Die von Lutz und Philips 1983 [106] publizierte Klassifikation der Komposite in Makro-, Mikro- und Hybridfüller basiert auf der Größe der Füllkörper. Die folgende Tabelle (Tab.: 3.1) gibt einen Überblick über die Einteilung der Komposite.

Durchschnittliche Füllkörpergröße	Kategorie
> 100 μm	Megafüller
10-100 μm	Makrofüller (in den ersten Kompositen verwendet)
1-10 μm <5 μm Feinpartikekomposite >3 μm Feinpartikekomposite	Midifüller (überwiegend 1-3 μm durchschnittliche Partikelgröße)

0,1-1 μ m	Minifüller oder Submikrofüllkörper
0,01-0,1 μ m	Mikrofüller
0,005-0,01 μ m	Nanofüller

Tab.: 3.1 Klassifikation der Komposite [48]

Makrofüllerkomposite beinhalten Partikel mit einer Größe zwischen 10–100 μ m. Die durchschnittlich 15 μ m großen Splitter werden aufgrund ihrer Oberflächenstruktur, die nicht wie in neueren Materialien rund geschliffen ist, leicht aus der Matrix herausgelöst [48]. Dies geschieht durch mechanische Belastung und führt zu einer vielfach verstärkten Oberflächenrauigkeit, was zu einer vermehrten Anlagerung von Plaque und einem hohen Verschleißverhalten führt [168, 177]. Ebenso ist durch die Größe der Füllstoffe keine Hochglanzpolitur möglich [48, 131]. Aus diesen Gründen werden die Komposite heute nicht mehr vertrieben [48, 188].

Die Füllkörper der Mikrofüllerkomposite bestehen aus feinen röntgenstrahlendurchlässigen Glaskugeln mit einer durchschnittlichen Größe von 0,04 μ m [48, 188]. Um den Füllstoffanteil von 50% auf 70% zu heben, ohne die Viskosität stark zu erhöhen, werden diese mikrogefüllten Komposite vorpolymerisiert und als Splitter einer Matrix zugeführt. Durch diese Agglomeration lässt sich die sonst stark erhöhte Polymerisationsschrumpfung reduzieren [80]. Mikrofüllerkomposite sind hochglanzpolierbar und verschleißfester als Makrofüllerkomposite [131]. Im Gegensatz dazu sind Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul reduziert. Sie sind heute die bevorzugte Wahl bei Frontzahnfüllungen [48].

Um die Vorteile der genannten Komposite zu verbinden, mussten beide Füllkörpergrößen in einer organischen Matrix kombiniert werden. Bei den dabei entstandenen Kompositen handelt es sich somit um Hybridkomposite [106, 131]. Sie können röntgenopak entwickelt werden, haben optimale physikalische Eigenschaften und lassen sich gut polieren [80]. Die Weiterentwicklung der Füllstoffe führte zu den heute meist genutzten Feinhybridkompositen mit einer Partikelgröße von maximal 5 μ m [48, 84, 188]. Im Rahmen der Matrixveränderung ließen sich Komposite entwickeln, die ihren Einsatz in nahezu jedem Indikationsgebiet ermöglichen [80].

Verbundphase

Ein weiterer Faktor zur Verbesserung der Materialeigenschaften ist die stabile chemische Verbindung der anorganischen Füllstoffe mit den organischen Monomeren [80, 98]. Als Haftvermittler zwischen diesen beiden Gruppen werden trifunktionale Alkoxysilane, wie beispielsweise 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTMS) verwendet, die entsprechende funktionelle Gruppen aufweisen (siehe Abb.:3.5). Bei den funktionellen Gruppen handelt es sich zum einen um Silangruppen (Si-OH), die sich mit der Füllstoffoberfläche zu Si-O-Si-Brücken verbinden, und zum anderen um Methacrylatgruppen, die an die Basis- und Komonomere anpolymerisieren [3, 98, 131].

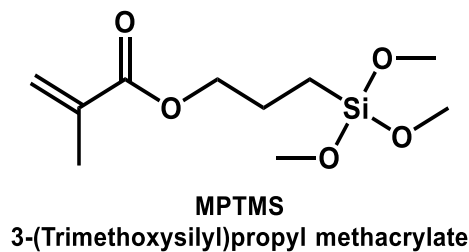


Abb.: 3.5 Das als Haftvermittler dienende trifunktionale Alkoxysilan 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, gezeichnet mit ChemDraw

Söderholm [150] konnte 1984 zudem nachweisen, dass die Si-O-Si-Brücken anfälliger für hydrolytische Spaltung sind, als der kovalente Verbund der Kohlenstoffgruppe des Haftvermittlers an die Polymermatrix. Um der Hydrolyse entgegenzuwirken sollten bevorzugt hydrophobe Füllstoffe verwendet werden [3].

3.2 Zahn- Komposit- Verbund

Ein wesentlicher Bestandteil der restaurativen Zahnmedizin sind die Adhäsiv-Systeme. Das Wort Adhäsion (lat. adhaerere = anhaften) beschreibt das Aneinanderhaften von zwei Körpern durch mechanische und/oder chemische Kräfte [48]. Dafür wird die Zahnhartsubstanz in einer Vorbehandlung bestimmten Einflüssen ausgesetzt, die zu einer Oberflächenvergrößerung führt [171]. Anschließend erfolgt eine Penetration dieser rauen Oberfläche durch ein Adhäsiv [80]. Die Mechanismen zur adhäsiven Verankerung an Schmelz und Dentin unterscheiden sich aufgrund der individuellen Zahnhartsubstanzeigenschaften [48]. Grundvoraussetzung, um eine makroretentive Verankerung zu umgehen und stattdessen eine minimalinvasive und auf den Defekt orientierte

Präparation zu ermöglichen, ist die korrekte Anwendung der Adhäsivtechnik [49]. Durch die fehlerhafte Anwendung der Adhäsivtechnik wird die Bildung von Randspalten und folgend die Entstehung von Sekundaries begünstigt. Im Falle der Erneuerung kommt es nun meistens zum übermäßigen Verlust gesunder Zahnhartsubstanz, da die Zahnfarbe des Kunststoffes das Entfernen der Füllung erschwert [53].

3.2.1 Haftmechanismus am Zahnschmelz

Den Anfang der adhäsiven Verankerung von Füllungen im Zahnschmelz machte Buonocore 1955 [24] mit der Einführung der Schmelz-Ätz-Technik. Er nahm geätzte Metallflächen als Vorlage und übertrug die Technik auf den Zahnschmelz, indem er diesen 120 Sekunden mit 85%iger Phosphorsäure ätzte [48]. Heute weiß man, dass Ätzen mit einem Säureanteil von über 40 % zu einer zu schnellen Bildung von Kalziumphosphatverbindungen führt, die das Konditionieren der Zahnhartsubstanz behindern [80]. Nutzt man 37%ige Phosphorsäure, erreicht man eine ideale Oberflächenbeschaffenheit zur mikroretentiven Verankerung [36]. Die Schmelzätzung erfolgt für 30 Sekunden [48, 80].

Der Zahnschmelz besteht zu 98 Gew% aus anorganischen Bestandteilen und folgt einer kristallinen Struktur [48]. Die langen Schmelzprismen bestehen aus ungefähr 100 gebündelten 160 nm langen Schmelzkristallen und einer interprismatischen Matrix. Beide Bereiche bestehen aus demselben Material, dem Hydroxylapatit. Sie unterscheiden sich lediglich in der Anordnung der Kristallite [94]. Im Zentrum der Kristallite verlaufen die Kristalle parallel zur Längsachse, wohingegen sie weiter Richtung Rand so angeordnet sind, dass sich der Winkel zur Längsachse 90° nähert. Diese unterschiedliche Anordnung zur Längsachse der Prismen ist der Grund für die unterschiedliche Säurelöslichkeit und das Entstehen eines charakteristischen Ätzmusters an der Schmelzoberfläche [20, 48, 80]. Die Phosphorsäure löst Apatitkristalle entweder aus dem oberflächlichen Bereich der Schmelzprismen oder aus der interprismatischen Matrix, es ist auch eine gemischte Variante, jedoch mit der geringsten Haltewirkung für den Komposit, zu beobachten [80]. Bei der Schmelzätzung werden die oberen 10 μm der Schmelzschicht irreversibel entfernt und es entsteht ein 50 μm tiefes Oberflächenrelief aus unterschiedlichen Vertiefungen, die zu einer Oberflächenvergrößerung führen [64]. Die erhöhte Oberflächenenergie, die aus dem retentiven Ätzmuster resultiert, erleichtert und erhöht die Benetzbarkeit des geätzten Zahnschmelzes mit einem Adhäsiv [168]. Durch das Eindringen des Adhäsivs in die Mikrorauigkeiten kommt es nach der Polymerisation zur stabilen

Vernetzung zwischen Schmelz und Kunststoff in einem interkristallinen Haftkomplex, der Hybridschicht [171]. Zudem werden Bondingzapfen (Tags) ausgebildet [55, 168].

Um einen dauerhaften Verbund zwischen Zahn und Adhäsiv zu erreichen, muss eine Kontamination mit Speichel und Blut verhindert werden [13, 43, 73, 113]. Blut und Speichel enthalten Proteine, die an der Zahnoberfläche haften. Dadurch wird eine Penetration des Adhäsivs in die Mikrorauigkeiten des Adhärens und daraus folgend die Vernetzung beider verhindert [73]. Misslingt die Trockenlegung und es kommt zu einer Kontamination der vorbereiteten Kavität, muss jeder Arbeitsschritt, inklusive des Ätzvorgangs, wiederholt werden [73, 81].

Alternativ zur Phosphorsäureätzung gibt es die Möglichkeit, ein Self-Etch-Adhäsiv zu benutzen [171]. Es beinhaltet saure Monomerzusammensetzungen, die die Lyse der Schmierschicht, die Demineralisation und das Benetzen sowie Durchdringen des entstandenen Mikroreliefs gleichzeitig übernehmen [48, 50]. Ihre Eindringtiefe ist von dem pH-Wert der sauren Bestandteile des Adhäsivs abhängig [171]. Es ergibt sich nach Van Meerbeek et al. [173], wie der Tabelle 3.2 zu entnehmen ist, folgende Einteilung.

pH-Wert	Eindringtiefe
2 (mild)	0,1 µm
<1 (aggressiv)	6 µm

Tab.: 3.2 Eindringtiefe entsprechend dem pH-Wert [48]

Anders als vielleicht erwartet, ergibt sich daraus nicht, ein stark saures Produkt entsprechend der Demineralisationstiefe zur besseren Retention zu verwenden [123]. Die erhöhte Menge an demineralisiertem Kalzium wird bei Einflaschensystemen nicht abgesprüht und führt daher zur Destabilisierung der Hybridschicht [80, 171]. Aus diesem Grund wird ein mildes Adhäsiv bevorzugt [80].

Da die erreichte Haftkraft am Zahnschmelz nach Verwendung eines Self-Etch-Adhäsivs jedoch immer niedriger ist, als nach der Anwendung eines Etch-and-Rinse-Adhäsivs, folgt die Rückkehr zu einem alten Trend, der selektiven Schmelzätzung [64]. Hierfür wird die Phosphorsäure gezielt auf den Zahnschmelz aufgetragen und die demineralisierte Schicht wird anschließend zusammen mit dem aufgetragenen Ätzgel, durch Abspülen

mit Wasser, entfernt. Dies führt zu deutlich verbesserten Haftwerten [48, 53]. Bei vielen Adhäsiven, wie beispielsweise den Zwei-Schritt-Adhäsiven, soll eine Dentinkontamination mit Phosphorsäure vermieden werden [166]. Anders ist dies laut Herstellerangaben bei dem in dieser Arbeit untersuchten Einflaschensystem Prime&Bond active.

Die Schmelzhaftung, die durch die Vorbehandlung erreicht wird, reicht aus, um der Polymerisationsschrumpfung und damit der Randspaltenbildung erfolgreich entgegenzuwirken [81, 172]. Um postoperative Hypersensitivitäten, also die Reizung der Pulpa durch Flüssigkeitsverschiebungen in den Dentinkanälchen zu vermeiden, muss ebenso eine adäquate adhäsive Dentinversiegelung erfolgen [61, 120]. Die Vorbehandlung des Dentins unterscheidet sich aufgrund seiner Zusammensetzung von der Schmelzkonditionierung.

3.2.2 Haftmechanismus am Dentin

Das Dentin besteht zu 20 Gew% aus organischen Bestandteilen, ca. 92 % davon sind Kollagen. Der Anteil der anorganischen Bestandteile liegt bei 70 Gew% und die restlichen 10 Gew% sind Wasser. Ebenso wie im Zahnschmelz liegen die anorganischen Bestandteile, überwiegend Phosphat und Kalzium, in Form von Apatitkristallen vor. Im Vergleich zum Schmelz sind die Kristalle mit einer Länge von 20 nm jedoch kürzer und mit einer Breite von 18–20 nm und einer Dicke von 3,5 nm schmaler als diese. Die Apatitkristalle sind nicht in Prismen angeordnet. Eine weitere Besonderheit sind die im Dentin vorkommenden Kanälchen mit darin enthaltenen, von Liquor umgebenen Odontoblastenfortsätzen [80, 146]. Die somit aus dem Inneren kommende Feuchtigkeit, der hohe Kollagenanteil und die nach dem Präparieren verbleibende Schmierschicht erschweren die Verflechtung der hydrophilen Dentinoberfläche mit dem hydrophoben, wasserabweisenden Komposit [81, 93, 167]. Zunächst versuchte man, die 1–5 µm dicke Schmierschicht, bestehend aus zermahlenden organischen und anorganischen Dentinbestandteilen, Wasser und Bakterien, welche die angeschnittenen Dentintubuli mit 10–40 µm großen Pfropfen (Smearplugs) verschließt, durch Modifikation zur Befestigung des Kunststoffes zu nutzen [103, 169]. Die Haftwerte, die dabei entstanden waren jedoch zu gering für die klinische Anwendung [80].

Durch die Weiterentwicklung der Dentin-Adhäsivsysteme wird eine mikroretentive Vernetzung des feuchten Dentins mit dem Kunststoff erreicht [169]. Dafür wird das Dentin

zunächst durch Säureapplikation demineralisiert und ein Kollagenetz, je nach Stärke und Anwendungsart der Säure, freigelegt. In dem anschließend verwendeten Primer (Primer 1), befinden sich amphiphile Monomere (z.B. HEMA oder TEGDMA), die das Kollagengerüst imprägnieren und so verändern, dass ein Benetzen der Oberfläche mit einem niedrigviskösen Adhäsiv (auch Primer 2 genannt) und Bondingharz ermöglicht wird [81]. Adhäsiv und Bonding Agent haben die Aufgabe, das Kollagengerüst zu stabilisieren und die Verbindung zum Komposit zu ermöglichen [55]. Die innige Verflechtung von Kollagen und ungefülltem Kompositmaterial nach der Polymerisation wird als Hybridschicht bezeichnet [171]. Sie ist Voraussetzung für eine stabile Verankerung im Dentin, ermöglicht das Anpolymerisieren von Komposit an reaktive Methacrylatgruppen und versiegelt die Dentinkanälchen als Schutz vor Hypersensibilitäten [114, 169].

Es erfolgte zunächst die Einteilung der Adhäsivsysteme, entsprechend ihrer Markteinführung, in Generationen. Da der Wirkmechanismus und die Anzahl der Anwendungsschritte für den Benutzer wichtiger sind als die Markteinführung, werden die Adhäsivsysteme neuerdings gemäß den Applikationsschritten klassifiziert [62, 151]. Zudem wird grundsätzlich unterschieden, ob Phosphorsäure zur Anwendung kommt. Bei Anwendung von Phosphorsäure zur Ätzung unterscheidet man, ob Schmelz und Dentin gleichzeitig geätzt werden, oder eine selektive Schmelzätzung vorgenommen wird [179].

3.3 Einteilung der Adhäsivsysteme

Die Adhäsivsysteme werden wie in folgender Tabelle (Tab.: 3.3) zu entnehmen ist entsprechend ihren Anwendungsschritten eingeteilt:

Vier-Schritt-Selective-Etch			
Phosphorsäure	Primer 1	Primer 2	Bonding Agent
Nur Schmelz	Schmelz/Dentin	Schmelz/Dentin	Schmelz/Dentin
<i>Beispiel:</i> Syntac (Etchant, Primer, Adhesive (2. Primer), Heliobond) / Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein			
Drei-Schritt-Selective-Etch			
Phosphorsäure	Primer 1	Primer 2	Bonding Agent
Nur Schmelz	Mischen und applizieren: Schmelz/Dentin		Schmelz/Dentin
<i>Beispiel:</i> A.R:T. Bond (Etchant, Primer A+B, Bond) /Coltene, Altstätten, Schweiz			

Vier-Schritt-Etch-and-rinse			
Phosphorsäure	Primer 1	Primer 2	Bonding Agent
Schmelz/Dentin	Schmelz/Dentin	Schmelz/Dentin	Schmelz/Dentin
<i>Beispiel:</i> Syntac (Etchant, Primer, Adhesive (2. Primer), Heliobond) / Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein			
Drei-Schritt-Etch-and-rinse			
Phosphorsäure	Primer 1	Primer 2	Bonding Agent
Schmelz/Dentin	Mischen und applizieren: Schmelz/Dentin		Schmelz/Dentin
<i>Beispiel:</i> A.R:T. Bond (Etchant, Primer A+B, Bond) /Coltene, Altstätten, Schweiz			
Phosphorsäure	Primer		Bonding Agent
Schmelz/Dentin	Schmelz/Dentin		Schmelz/Dentin
<i>Beispiel:</i> OptiBond FL /Kerr, Orange, CA, USA; Adper Scotchbond Multi-Purpose / 3M Espe, Seefeld, Deutschland; All-Bond 2 / Bisco, Schaumburg, IL, USA; Gluma Solid Bond / Kulzer Dental, Wehrheim, Deutschland; Solobond Plus / Voco, Cuxhaven, Deutschland			
Zwei-Schritt-Etch-and-rinse			
Phosphorsäure	Primer + Bond		
Schmelz/Dentin	Schmelz/Dentin		
<i>Beispiel:</i> Prime&Bond XP, Prime&Bond NT / beide Dentsply Sirona, Konstanz, Deutschland; OptiBond Solo Plus / Kerr, Orange, CA, USA, Solobond M / Voco, Cuxhaven, Deutschland			
Zwei-Schritt-Self-etch			
Phosphorsäure	Primer		Bonding Agent
-	Schmelz/Dentin		Schmelz/Dentin
<i>Beispiel:</i> Clearfil SE Bond 2 / Kuraray, Tokio, Japan; Clearfil Protect Bond / Kuraray, Tokio, Japan; Opti-Bond XTR, Kerr, Orange, CA, USA			
Ein-Schritt-Self-etch (Mischpräparate)			
Phosphorsäure	Etchant + Primer + Bond		
-	Schmelz/Dentin		
<i>Beispiel:</i> iBond SE / Kulzer Dental, Wehrheim, Deutschland; G-Bond / GC, Tokio, Japan; Clearfil S3 Bond +/ Kuraray, Tokio, Japan; One Coat 7.0 / Coltene, Altstätten, Schweiz; Bond Force / Tokuyama, Tokio, Japan; AdheSE One F / Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein (teilweise abgelöst von Univer-saladhäsiven)			

Ein-Schritt-Self-etch oder Zwei-Schritt-etch-and-rinse = Universal	
Phosphorsäure	Etchant + Primer + Bond
-	Schmelz/Dentin
<i>Beispiel:</i> Scotchbond Universal / 3M Espe, Seefeld, Deutschland; Prime&Bond active [64] / Dentsply Sirona, Konstanz, Deutschland; iBond Universal / Kulzer Dental, Wehrheim, Deutschland; AdheSE Universal / Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein; Futurabond U / Voco, Cuxhaven, Deutschland; Clearfil Universalbond Quick / Kuraray, Tokio, Japan; Tokuyama Universal Bond / Tokoyama, Tokio, Japan (selbsthärtend)	

Tab.: 3.3 Einteilung der Adhäsivsysteme nach Applikationsschritten, modifiziert [48, 52]

Selektive Schmelzätzung mit Vier-/Drei-/Zwei-Schritt-Adhäsiven

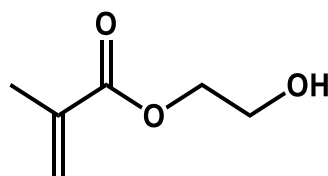
Bei der selektiven Schmelzätzung werden die Schmelzränder konventionell mit 30–40 %iger Phosphorsäure konditioniert [6, 48]. Die selektive Schmelzätzung erfolgt in Kombination mit einem Self-etch-Adhäsiv [60, 72, 137]. Das Adhäsiv ist ein ursprünglich für die Dentinkonditionierung entwickelter Primer, der Säuren wie Maleinsäure (4 %ig), Polyacrylsäuren oder saure Monomere beinhaltet, die die Schmierschicht auflösen können und das darunterliegende Dentin demineralisieren [60, 170]. Da die Oberfläche nicht abgespült wird, werden die anorganischen Bestandteile des Dentins in die Hybrid-schicht aus Kollagen und niedrig viskösem Kunststoff eingeschlossen [169].

Bei den Vier- bzw. Drei-Schritt-Adhäsiven der damals dritten Generation sollte das Dentin nicht mitgeätzt werden. Ursprünglich ließ sich das gut bewerkstelligen, da die Kavitäten zur Inlaypräparation groß gestaltet wurden, inzwischen hat sich der Indikationsbereich der Dentinadhäsive verändert und es ist schwieriger bei minimalinvasivem Vorgehen und Primärläsionen ausschließlich den Schmelz zu ätzen [48]. Kommt es beim Benetzen des Schmelzes mit Phosphorsäure zur Kontamination des Dentins, könnten Hypersensitivitäten resultieren, da die Phosphorsäure das Dentin tiefer demineralisiert (ca. 30 µm), als das Adhäsiv in das freigelegte Kollagengeflecht infiltrieren und es versiegeln kann [159, 170]. Anders ist dies bei den selbstätzenden Adhäsiven. Sie sind so entwickelt, dass die je nach pH-Wert demineralisierten Bereiche, durch die enthaltenen hydrophilen Monomere, genauso tief benetzt werden, wie die Zahnhartsubstanz demineralisiert wurde [49]. Zusätzlich wird die Entstehung von Hypersensitivitäten reduziert, indem die vom Präparieren und durch die Benutzung eines milden Adhäsivs gelöste und verbleibende Schmierschicht die Dentintubuli verstopft [155, 165].

Bei den Zwei-Schritt-Adhäsiven, die auch als Universaladhäsive ohne selektive Schmelzätzung verwendet werden können, wurde der Inhalt verändert und es wurden Wasser und das Molekül MDP hinzugefügt [183]. Durch die Zugabe von Wasser wird das Kollabieren des Kollagengerüsts in tiefer geätzten Bereichen verhindert und das Einfließen gewährleistet, das MDP hingegen ermöglicht einen chemischen Verbund zum Dentin [29, 48]. Diese Art von Adhäsiven enthalten milde Säuren, denn dadurch verbleibt mehr Hydroxylapatit an den Kollagenfasern, das von MDP gebunden werden kann [90, 168, 183]. Beide Zusätze, Wasser und MDP, verbessern die Haftwerte und reduzieren postoperative Hypersensitivitäten [49, 147, 155].

Drei-/Vier-Schritt-Etch-and-rinse-Adhäsive

Etch-and-rinse wurde ehemals als „total-etching“ bezeichnet und beschreibt das gleichzeitige Ätzen von Schmelz und Dentin [168]. Im Gegensatz zu der selektiven Schmelzätzung werden beim Etch-and-rinse die demineralisierten herausgelösten Bestandteile des Dentins beim Entfernen des Ätzgels mit abgespült [54]. Zur Darstellung der geätzten Schmelzränder als kreidig-opake Bereiche wird die Oberfläche mit Luft getrocknet [48]. Werden die Kollagenfasern des demineralisierten Dentins übertrocknet, nachdem sie durch die Oberflächenspannung des Wassers aufrecht gehalten wurden, kollabieren und verkleben sie. Dadurch wird das Eindringen von Primer und Adhäsiv und das vollständige Umschließen der Kollagenfasern verhindert [145]. Durch das „re-wetting“, also das Wiederbefeuchten des Dentins mit einem nebelfeuchten Microbrush, quellen die kollabierten Kollagenfasern wieder auf und die Benetzung wird ermöglicht [89, 125].



HEMA
2-Hydroxyethyl 2-methylprop-2-enoate

Abb.: 3.6 Das amphiphile Molekül Hydroxyethylmethacrylat, gezeichnet mit ChemDraw

Es wurden Primer entwickelt, die Lösungsmittel wie Wasser, Aceton oder Alkohol enthalten, die das Penetrieren des Hydroxyethylmethacrylats (HEMA), eines Moleküls mit hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften, durch einen eigenen, auf dem Wasser-

gehalt basierenden Re-wetting-Effekt ermöglichen sollen. Adhäsivsysteme mit enthaltene Wasser und HEMA (siehe Abb.: 3.6) bzw. Systeme auf Wasser-/Alkohol-Basis können bedingt durch diesen Effekt auf trockenem Dentin verarbeitet werden (siehe unten) [54, 58, 145].

Da Aceton, als Transportmittel für die amphiphilen Moleküle, nur mit ausreichend Feuchtigkeit funktioniert, musste das Dentin für dessen Anwendung feucht belassen werden („wet/moist bonding“) [125]. In der Praxis ist dies nicht praktikabel, da sich der Erfolg der Schmelzätzung ohne Trocknung nicht sichtbar machen lässt [48, 145]. Werden „re-wetting“ und „wet bonding“ nicht ordnungsgemäß durchgeführt, erhöht sich, durch nicht penetrierte Bereiche zwischen den Kollagenfasern (Nanoleakage), die Gefahr für postoperativen Hypersensitivitäten [43, 64, 160]. Es kommt zudem auf die Art des Adhäsivsystems an. Mehrflaschensysteme beinhalten Wasser und sind daher weniger techniksensitiv als die Einflaschen-All-in-One-Systeme, die überwiegend ohne Wasser als Lösungsmittel hergestellt werden. Drei-/Vier-Schritt-Etch-and-rinse-Adhäsive können somit ohne „re-wetting“ angewendet werden und erreichen laut den im Folgenden genannten Publikationen die höchsten Haftwerte [56, 63, 125, 127].

Zwei-Schritt-Etch-and-rinse-Adhäsive

Bei den Zwei-Schritt-Etch-and-rinse-Adhäsiven handelt es sich um Einflaschen-Adhäsivsysteme, die nach der Phosphorsäureätzung von Schmelz und Dentin angewendet werden. Es kann sich dabei sowohl um Self-etch (Prime&Bond active, Prime&Bond NT, beide Dentsply Sirona), als auch um Total-etch-Haftvermittler handeln [48]. Beide vereinfachen die Anwendung, da es nicht zu Verwechslungen der Fläschchen kommen kann. Ein Nachteil ist, dass die meisten Einflaschensysteme, wie oben bereits beschrieben, kaum Wasser enthalten und daher mit Wet-bonding/Re-wetting verarbeitet werden müssen [48]. Aufgrund dieser Eigenschaften fallen die nachgewiesenen Haftwerte geringer aus [48, 56, 63, 125, 127]. Eine Ausnahme soll, laut Herstellerangaben, das Prime&Bond active (Dentsply Sirona, Konstanz) darstellen, es weist zusätzlich Wasser als Lösungsmittel auf und wirkt dadurch diesem Problem entgegen [38].

Zwei-Schritt-Self-etch-Adhäsive

Um dem im nächsten Absatz genannten Problem der hydrolytischen Degradation entgegenzuwirken wurden Zwei-Schritt-Adhäsive entwickelt, bei denen nach der

Anwendung eines selbstkonditionierenden Primers ein hydrophobes Bonding Agent aufgetragen wird [155, 156]. Der hydrolytische Abbau findet bei der entstandenen Adhäsivschicht in geringerem Maße statt, da der Wasserzutritt durch das hydrophobe Bonding Agent verhindert wird. Dadurch lassen sich weniger postoperative Hypersensitivitäten nachweisen [43, 155]. Es können ebenso sehr viel besser Haftwerte am Dentin erreicht werden, als bei Verwendung der All-in-one-Präparate. Im Schmelzbereich kommen sie allerdings nicht an die Werte heran, die nach Phosphorsäureätzung erreicht werden [40, 48, 155, 156]. Eine Lösungsmöglichkeit stellt, wie in Kapitel 3.2.1 schon beschrieben, die selektive Schmelzätzung dar, die jedoch nicht immer einfach umzusetzen ist. Bei einigen Self-etch-Adhäsiven (z.B. Clearfil SE Bond, Kuraray, Osaka, Japan) führte die Dentinkontamination mit 40 %iger Phosphorsäure zur Ausbildung einer qualitativ geringeren Hybridschicht [166].

Bei anderen Adhäsiven, wie beispielsweise dem Prime&Bond active (Dentsply Sirona, Konstanz, Deutschland), wird der Halt, laut Herstellerangaben, durch das simultane Ätzen von Schmelz und Dentin nachweislich verbessert. Es ist somit keine selektive Schmelzätzung notwendig [38].

All-in-one-Adhäsive

Die Anwendung der All-in-One Ein-Flaschen-Systeme findet ohne vorherige Phosphorsäurekonditionierung statt [48]. Das Adhäsiv enthält saure Monomere und ist stark hydrophil, es ätzt Schmelz und Dentin gleichermaßen [54]. Um ausreichend hohe Haftwerte zu erreichen, muss es mehrfach aufgetragen werden [97].

Laut zahlreichen Publikationen konnte nachgewiesen werden, dass die Adhäsive auch nach der Lichtpolymerisation noch hydrophil sind und es kontinuierlich zur Transsudation von Dentinflüssigkeit kommt, was zu einer hydrolytischen Degradation der Hybridschicht führt [14, 156]. Eine weitere Ursache für den Abbau der Hybridschicht ist das sogenannte Nanoleakage. Es entsteht zum einen durch ein Ungleichgewicht zwischen der Menge an demineralisiertem Dentin und dessen Infiltration durch das Adhäsiv und zum anderen durch das unvollständige Entfernen des im Adhäsiv enthaltenen Lösungsmittels [155, 158]. Der Abbau findet dabei nur an Bereichen statt, an dem das Kollagen nicht mit dem Bonding Agent benetzt wurde [54, 161]. Eine weitere Ursache für den Abbau der Hybridschicht in diesem Bereich ist der pH-Wert des Adhäsivs. Es konnte nachgewiesen werden, dass endogene Metallomatrixproteinasen (MMP), unter

anderem MMP-9 und MMP-2, durch einen sauren pH-Wert stärker aktiviert werden und unter feuchten Bedingungen Peptidbindungen hydrolysieren, was zum Abbau der Kollagenfasern in der Hybridschicht führt [11, 65, 103, 111, 185]. Um die hydrolytische Degradation weitestgehend zu vermeiden, entwickelten sich die Adhäsivsysteme in Richtung der Zwei-Schritt-Self-etch-Adhäsive. Es resultierte die Kombination milder Self-etch-Adhäsive mit einem hydrophoben Bonding Agent (z.B. Heliobond, Syntac), wie im vorherigen Abschnitt bereits besprochen wurde.

3.4 Universaladhäsive

Die neue Stoffklasse der Universaladhäsive ähnelt chemisch stark den Self-etch-Adhäsiven. Sie enthalten saure Monomere, Wasser zur Dissoziation und Lösungsmittel, wie Alkohol oder Aceton [27]. Ein weiterer Bestandteil ist das Methacryloyloxydecyl-dihydrogenphosphat (MDP). Zudem sind entweder BisGMA, UDMA oder HEMA-Monomere enthalten [48, 49, 59, 103]. Man unterscheidet bei den verschiedenen Universaladhäsiven ebenso den pH-Wert, wobei sich die milden Adhäsive besser zur Dentinätzung eignen, jedoch einen geringen Effekt auf die Schmelzhaftung haben [34, 103, 134]. Da milde Universaladhäsive, laut einer Publikation der Universität Marburg, im Gegensatz zu den All-in-one-Adhäsiven keinen negativen Effekt auf die Hybridschicht und damit die Dentinhaftung ausüben, können sie in der Self-etch-, Selective-etch- und auch in der Etch-and-Rinse-Technik angewendet werden [59]. Ultra-milde Adhäsive sollten allerdings bevorzugt in der Etch-and-Rinse-Technik angewendet werden [134].

3.4.1 Wirkmechanismen

Ein Vorteil der Universaladhäsive besteht in der chemischen Haftung des Adhäsivs an der Zahnhartsubstanz. Die Haftung wird durch das im Adhäsiv enthaltene Monomer Methacryloyloxydecyldihydrogenphosphat (MDP) ermöglicht [29]. Es enthält, wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist, zwei funktionelle Gruppen, eine hydrophobe Methacrylatgruppe zur Polymerisation an den Komposit und eine hydrophile Phosphorsäuregruppe, die eine Bindung mit Kationen und Metalloxiden eingehen kann [91, 155]. Demensprechend kann MDP, unter Bildung von Kalziumphosphat, an das Kalzium des Hydroxylapatits binden und stellt somit eine chemische Haftung her [171]. Für die Bindung wird das Hydroxylapatit genutzt, das durch das Ätzen, mit der im Adhäsiv enthaltenen milden Säure, an dem Kollagen im Dentin zurückbleibt [155, 182, 187]. Des Weiteren bildet das MDP

selbständig Monomer-Kalzium-Salze aus, die in Form von Nanoschichtstrukturen, sogenannten „nanolayer“, den Übergang zur Hybridschicht verstärken [186]. Es resultiert die dickste Hybridschicht, die für Adhäsive nachgewiesen werden konnte [48, 178, 184].

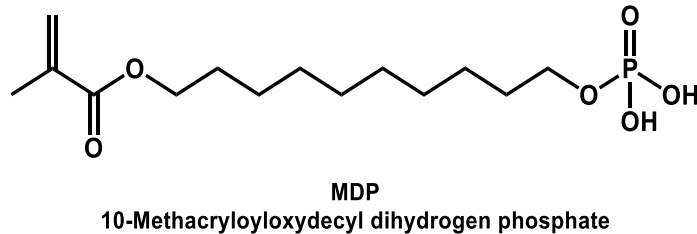


Abb.: 3.7 Das Haftmolekül MDP

Der gleiche Haftmechanismus konnte auch für die Reparatur von indirekten Restaurationen aus Zirkonoxid festgestellt werden [8, 149]. Die chemische Bindung der Universaladhäsive erfolgt kovalent über die Bindung der Phosphorsäuregruppen und Carboxylatgruppen der Monomere an das Zirkon (Zr-O-P-Bindung) [28, 103]. Des Weiteren führt das vorherige Sandstrahlen der Zirkonoxidkeramiken zu erhöhten Haftwerten, wobei hierbei entweder Aluminiumdioxidionen (Al₂O₃) oder Siliziumdioxidionen mit anschließender Silanisierung verwendet werden sollen [32, 46, 68].

Bei Lithiumdisilikatkeramiken führt das Sandstrahlen in Kombination mit Universaladhäsiven zu keinen ausreichenden Haftwerten, auch wenn dem Adhäsiv ein Silan hinzugefügt wurde. Grund dafür sind die sauren Bedingungen durch die MDP-Haftmonomere, die dazu führen, dass die Silane eine Aldolreaktion durchführen und dadurch für die Haftvermittlung an der Silikatkeramik nicht mehr zur Verfügung stehen [33]. Deshalb wird die Anwendung von externen Silanen bevorzugt empfohlen [109]. Dennoch erzeugt die Flusssäureätzung (HF) mit anschließender Silanisierung die besten Haftwerte, wobei in diesem Fall Universaladhäsive mit interner oder externer Silan-applikation vergleichbar waren [88, 103].

Eine weitere Besonderheit weisen die Universaladhäsive bei der adhäsiven Befestigung von indirekten Restaurationen auf. Denn auch nach der Lichtpolymerisation bilden sie eine so dünne Adhäsivschicht, dass die Restauration problemlos eingesetzt werden kann [48]. Mehrschrittadhäsive hingegen weisen eine höhere Viskosität auf und können vor dem Einsetzen der indirekten Arbeit nicht ausgehärtet werden, ohne die Geometrie der Präparation zu verändern [59].

Im speziellen wird nun das Universaladhäsiv Prime&Bond active (Dentsply Sirona, Konstanz) dargestellt.

3.4.2 Prime&Bond active



Abb.: 3.8 Foto von der Dreischicht-Flasche, in der das Universaladhäsiv Prime&Bond active angeboten wird

Bei dem Prime&Bond active (PBA) von Dentsply Sirona Restorative handelt es sich um ein 2016 auf dem Markt eingeführtes Universaladhäsiv. Es ist ein Einflaschenadhäsiv und wird in einer Dreischicht-Flasche mit Klappdeckel angeboten, wie auf Abbildung 3.8 zu sehen ist.

Das Indikationsgebiet des Universaladhäsivs umfasst laut Herstellerangaben [38] folgende Bereiche: Vorbehandlung vor direkten, lichthärtenden Komposit- und Comomerrestorationen, vor Reparaturen von Komposit-, Keramik- und Amalgamrestorationen, vor dem Einsetzen von indirekten endodontischen Stiften oder der Befestigung von indirekten Restaurationen.

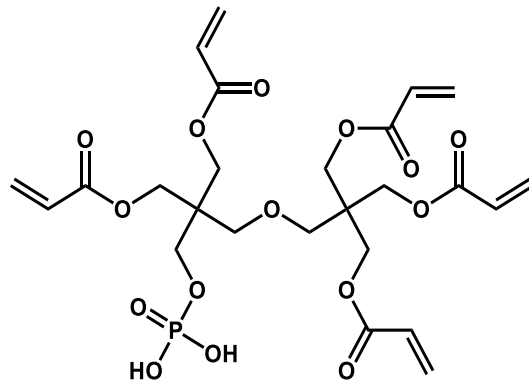
Bei dem PBA handelt es sich um ein mildes Adhäsiv mit einem pH-Wert $> 2,5$. In Tabelle 3.4 ist ein Überblick über die Inhaltsstoffe und deren Funktion gegeben:

Inhaltsstoff	Funktion
Bi- und multifunktionales Acrylat	Oberflächenaktiver Vernetzer
Phosphorsäuremodifiziertes Acrylatharz	Ätzmittel, Haftvermittler, Primer
Initiator	Photoinitiatorsystem
Stabilisator	Stabilisierung der Monomere bei Lagerung
Isopropanol	Lösungsmittel für die Harze, Einstellung der Polarität
Wasser	Lösungsmittel für die Harze, Ätzhilfe

Tab.: 3.4 Überblick über die Inhaltsstoffe von PBa und deren Funktion [38]

Wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, enthalten die neuen Universaladhäsive keine anorganischen Füllstoffpartikel. Dies trifft auch auf das PBa zu. Füllstoffe werden verwendet, um die Viskosität der Adhäsive zu erhöhen und eine gleichmäßige, ausreichend dicke Schichtstärke zwischen der Zahnhartsubstanz und dem Komposit zu gewährleisten. PBa hat eine dynamische Viskosität von $< 30 \eta$ (mPa*s), was nach der Polymerisation zu einer Schichtstärke von $< 10 \mu\text{m}$ führt. Um diese gleichmäßige Schichtstärke zu erreichen, ist keine Zugabe von Füllstoffen notwendig [38].

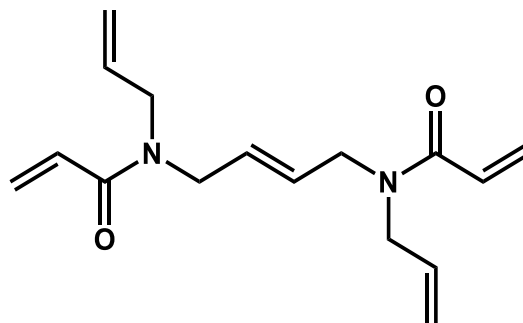
Als saure Monomere werden bei PBa die phosphorsäuremodifizierten Acrylatharze PENTA (Dipentaerythritol pentaacrylat monophosphat) und MDP (10-Methacryloyl-oxydecyldi-hydrogenphosphat) eingesetzt. Beide Monomere ätzen sowohl den Schmelz, als auch das Dentin und setzen gelöste Kalziumionen frei. Die Phosphorsäuregruppen binden die Ionen, indem sie irreversible Kalzium-Phosphat-Komplexe bilden. Auf diese Art werden die Ionen in die Hybridschicht eingebaut [38]. Dies führt zur Ausbildung eines sich selbst verstärkenden „nanolayers“ am Übergang zur Hybridschicht [59, 184]. Diese Eigenschaft hat PENTA nicht, durch seinen hydrophilen Kern und die fünf Doppelbindungen pro Molekül optimiert es stattdessen die Benetzung der Oberfläche, auch bei höherer Feuchtigkeit, und steigert die Vernetzung [38]. Auf der folgenden Abbildung (Abb.: 3.9) ist das Molekül PENTA zu sehen.



PENTA
2-((3-(acryloyloxy)-2,2-bis((acryloyloxy)methyl)propoxy)methyl)-2-
((phosphonoxy)methyl)propane-1,3-diyl diacrylate

Abb.: 3.9 Das saure Monomer PENTA, gezeichnet mit ChemDraw

Dentsply Sirona gibt an, einen weiteren Entwicklungsschritt in Richtung Feuchtigkeits-Management gemacht zu haben. Zu diesen Zwecken wird nicht, wie sonst üblich, eine Kombination an Vernetzer-Monomeren wie BisGMA oder UDMA mit Verdünnern wie HEMA oder TEGDMA verwendet, sondern es wurde ein neues Molekül entwickelt [38].



(*E*)-*N,N'*-(but-2-ene-1,4-diyl)bis(*N*-allylacrylamide)

Abb.: 3.10 (*E*)-*N,N'*-(but-2-ene-1,4-diyl)bis(*N*-allylacrylamide) – ein von Dentsply Sirona neu entwickeltes Molekül mit zwei funktionellen Gruppen zur Bindung von Acrylresten und *N*-Allyl-Gruppen, gezeichnet mit ChemDraw

Es handelt sich dabei, wie in Abbildung 3.10 zu sehen ist, um ein flüssiges Monomer mit zwei funktionellen Gruppen zur Bindung von Acrylresten, zusätzlich weist das Molekül *N*-Allyl-Gruppen auf, diese haben eine Polymerisations-Reaktivität von $> 150 \text{ kJ/mol}$. Dadurch, dass in dem Molekül keine Wasserstoffbrückenbindungen vorkommen, hat es eine sehr niedrige dynamische Viskosität von $< 0,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Diese Molekülkonfiguration ersetzt die Mischung der anderen Komponenten und wird von Dentsply Sirona als Active-Guard-Technologie bezeichnet [38]. Das Molekül hat eine optimierte Oberflächen-

spannung, die die hohe Oberflächenspannung des Wassers mit 72,8 mN/m⁻¹ überwinden und somit kleine Mengen des Wassers, ohne Phasentrennung, aufnehmen kann [38]. Als Lösungsmittel wurden dem Universaladhäsiv Wasser und Isopropanol hinzugefügt. Wasser verbessert die Ätzleistung im Dentin und übernimmt die interne Aufgabe des „Re-wettings“ [153, 163]. Da das Wasser einen geringen Dampfdruck hat, was bedeutet, dass das Wasser nicht automatisch ohne Temperaturerhöhung oder Luftdruckabnahme von dem flüssigen Aggregatzustand in den gasförmigen übergeht und daher beim Verblasen mit Luft nicht schnell entfernt werden kann, muss dem Universaladhäsiv ein Co-Lösungsmittel mit höherem Dampfdruck beigemischt werden [105]. Bei diesem Co-Lösungsmittel handelt es sich um Isopropanol. Es ist vollständig wasserlöslich und führt in Kombination mit Wasser zu optimierten Löslichkeits-, Benetzungs- und Verdampfungseigenschaften, auch bei unterschiedlicher Restfeuchtigkeit des Dentins [153, 163].

Die Anwendung von Prime&Bond active (PBa) erfolgt, wie in Tabelle 3.5 zu sehen ist:

Prime&Bond active	einmassieren	20 s
	verblasen	5–10 s
	härten	20 s

Tab.: 3.5 Prime&Bond active (PBa) Anwendungshinweis

3.5 Speichel

3.5.1 Allgemein

Humaner Speichel hat zahlreiche Aufgaben und gilt als Immunsystem der Mundhöhle. Wenn seine Funktion verloren geht, bedeutet das auch, dass Mund- und Zahngesundheit gefährdet sind [79].

Täglich werden von den drei großen paarigen Speicheldrüsen sowie von den kleinen Speicheldrüsen zwischen 0,5–1,0 l Speichel sezerniert. Der Gesamtspeichel besteht zu mehr als 99 % aus Wasser, die restlichen Bestandteile variieren individuell sehr stark. Zu den restlichen Bestandteilen gehören unter anderem [80, 110]:

- Mineralstoffe wie Natrium, Kalium, Kalzium, Phosphat, Chlorid, Magnesium und Fluorid
- Glykoproteine, wie z.B. Muzine, Statherine und Agglutinine
- Enzyme, z.B. Lysozym und Alpha-Amylase
- Puffersubstanzen wie Bikarbonat
- Immunglobuline
- Lipide
- Kohlenhydrate wie Glukose, Glukosamin, Galaktose, Fruktose und Mannose
- antimikrobielle Proteine
- Wachstumsfaktoren
- u. v. m.

Der Speichel wird steril sezerniert, mischt sich jedoch nach dem Austreten aus den Ausführungsgängen mit den oralen Mikroorganismen. Anschließend beinhaltet 1 ml Gesamtspeichel 10^8 - 10^9 Mikroorganismen [80]. Auch der pH-Wert ist individuell unterschiedlich und steigt bei erhöhter Speichelsekretion an, da mehr Bikarbonat aus der Gl. parotis und der Gl. submandibularis freigesetzt wird [80]. Der pH-Wert spielt eine entscheidende Rolle bei der Neutralisation von organischen Säuren, die beim Abbau von Kohlenhydraten durch die Bakterien entstehen [22].

Die Bakterien der Mundhöhle sichern ihr Überleben, indem sie sich an die Schleimhäute oder Zahnoberflächen haften und dadurch nicht verschluckt werden. Sie nutzen dafür den Speichelfilm, der die Mundhöhle gleichmäßig mit einer 0,1 μm dicken Schicht auskleidet. Auf den Zähnen wird der Speichelfilm als sogenannte Pellikelschicht bezeichnet [31]. Die physikalische Adsorption von Speichelproteinen an die Schmelzoberfläche wird durch Van der Waals-Kräfte ermöglicht. Dies geschieht ganz speziell durch die selektive Anlagerung von Proteinen, mit enthaltener Glukose, Galaktose, Mannose, Fruktose, Glukosamin und Galaktosamin, an Hydroxylapatit [76, 78]. Dadurch wird das frühe Pellikel gebildet, das im weiteren Verlauf durch fortschreitende Anlagerung und Besiedlung von Bakterien zu einem späten Pellikel umgewandelt wird und entscheidend zur Kariesentstehung beiträgt [31, 80, 99].

3.5.2 Einfluss von Speichel auf den adhäsiven Haftverbund laut Studienlage

Unterschiedliche Aspekte müssen betrachtet werden. Zum einen behindert zu viel Wasser, unter Vernachlässigung der restlichen Bestandteile des Speichels, die Monomer-

penetration in das mikroretentive Relief von Schmelz und Dentin oder es kommt zur Verdünnung der Monomere [145]. Dadurch wird die nachfolgende Polymerisation gestört und es folgt eine lückenhafte intertubuläre Hybridisierung [130]. Es entstehen somit kunststofffreie Bereiche mit erhöhtem Risiko zur Verbunddegradation durch Matrix-Metalloproteinasen und damit der Entstehung von postoperativen Hypersensitivitäten [14, 130, 145, 156]. Zum anderen kann jedoch gesagt werden, dass zu feuchtes Dentin eine größere Haftkraft aufweist als zu feuchter Schmelz [153, 162, 163]. Ebenfalls konnte in Mikrozugfestigkeitsuntersuchungen nachgewiesen werden, dass feuchtes Dentin eine größere Haftkraft aufweist als zu trockenes Dentin. Dabei hat die Feuchtigkeit keinen Einfluss auf die Dicke der Hybridschicht, jedoch ließ sich im Rasterelektronenmikroskop (REM) die Länge der Tags beurteilen, die in der feuchten Gruppe länger waren, als in der trockenen Gruppe [125].

Nun im Speziellen auf die Kontamination mit Speichel bezogen wurde festgestellt, dass diese im Scherversuch keinen Einfluss auf die Dentinhaftung, jedoch eine nachteilige Auswirkung auf die Schmelzbindungsstärke aufwies, wobei es auf den Zeitpunkt der Kontamination ankommt [162]. Findet die Kontamination vor der Anwendung eines Adhäsivs auf dem Dentin statt, hatte es keinen Einfluss auf die Haftwerte [42]. Bei Kontamination auf bereits ausgehärtetes Adhäsiv konnte die Reduktion der Messwerte auf die Adsorption von Glykoproteinen zurückgeführt werden, die den notwendigen engen Kontakt zwischen dem Adhäsiv und dem Komposit verhindern und zu einer Sauerstoffinhibition führen [42, 164]. Es kann somit kein Verbund zwischen beiden Komponenten hergestellt werden. Um die Haftkraft nach Speichelkontamination wiederherzustellen, wurden unterschiedliche Vorgehensweisen zur Dekontamination untersucht. Haralur et al. [73] untersuchten die Haftwerte nach Reinigung durch Wasserspülung, 6 %iges Natriumhypochlorit, 2 %iges Chlorhexidingluconat, Bimsstein und durch die erneute 37,5 %ige Phosphorsäureätzung. Dabei wurde festgestellt, dass die Dekontamination mit Wasser keinen Effekt hatte, wohingegen das erneute Ätzen mit Phosphorsäure, das Spülen mit Natriumhypochlorit und die Reinigung mit Bimsstein mit anschließendem Ätzen zu einer Erholung der Haftkraft führte [73]. Bei Verwendung von Chlorhexidingluconat zur Dekontamination nach Speichelverunreinigung und als MMP-Inhibitor, um die Degradation der Hybridschichten zu verhindern, zeigte sich eine weniger ausgeprägte enzymatische Aktivität und wies eine intakte Hybridschicht auf [21]. Jedoch verblieben

in diesen Hybridschichten wasserreiche Bereiche und es kam dennoch zu einer Degradation innerhalb der Adhäsivschicht [17, 21]. Das von Mai et al. [108] dazu vorgestellte Konzept wies nach, dass nach Anwendung eines extrafibrillären Calcium-Chelat-Dentin-Bondings, auch nach der Alterung, nahezu keine matrixgebundenen kollagenolytischen Aktivitäten in der Hybridschicht auftraten. Dies kann auf die Fossilisation endogener Proteasen durch die Konservierung von intrafibrillären Mineralien innerhalb der Dentin-Kollagen-Matrix zurückgeführt werden [69]. Weitere Studien dazu sind nötig.

Kommt es hingegen nach erfolgter Füllungstherapie zu Randspalten am Übergang zwischen Zahnhartsubstanz und Kompositrestauration, die beispielsweise über längere Zeit, resultierend aus der Polymerisationsschrumpfung des Komposits, entstanden sind, können Flüssigkeiten und Speichelproteine in den Spalt eindringen [48, 130]. Dort führen die im Speichel enthaltenen Esterasenenzyme zu einem biologischen Abbau des Komposits und erzeugen dabei Nebenprodukte, die die Anlagerung von Biofilm und Sekundärkaries begünstigen können [130, 142].

3.6 Fragestellung

Die Kontamination des Behandlungsgebiets durch Speichel ist in der Zahnheilkunde ein häufiges Problem. Die Ursache ist die meist unzureichende Trockenlegung durch bewusstes Weglassen des Kofferdams, oder wenn dieser nicht angewendet werden kann. Von Seiten der Behandler ist daher eine Weiterentwicklung der Adhäsivsysteme gewünscht, die einen effektiven Halt, trotz Verunreinigung gewährleisten.

4 Material und Methoden

4.1 Übersicht der verwendeten Materialien

Eine detaillierte Übersicht der für den Versuch genutzten Materialien ist der folgenden Abbildung (Abb.: 4.1) zu entnehmen:

Materialbeschreibung	Herstellername	Hersteller	Materialbestandteile
Universaladhäsiv	Prime&Bond active	Dentsply DeTrey GmbH (Konstanz, Deutschland)	Phosphorsäure modifiziertes Acrylatharz, Multifunktionales Acrylat, Bifunktionale Acrylate, Saure Acrylate, Isopropanol, Wasser, Initiator, Stabilisatoren
Lichthärtendes, röntgenopakes Nanohybridkomposit	Venus® Pearl	Heraeus Kulzer GmbH (Hanau, Deutschland)	TCD-DI-HEA, UDMA, Barium-Aluminium-Fluorid-Glas, diskrete Nanopartikel
Ethanol	Ethanol 70 % (V/V) Hofmann's®(unvergällt)	Hofmann & Sommer GmbH & Co. KG (Königsee-Rottenbach, Deutschland)	Ethanol 70 %
Humaner Speichel			

Abb.: 4.1 Übersicht der verwendeten Materialien

4.2 Vorbereitung und Kavitäten-Präparation

Zur Beantwortung der Fragestellung wurden 42 humane, karies- und füllungsfreie Weisheitszähne extrahiert und bis zum Beginn der Versuchsreihen in 0,1 %iger Natriumacid-Lösung aufbewahrt. Die Reinigung der Zahn- und Wurzeloberfläche von Geweberesten erfolgte zunächst manuell mit Scalern (H6/7, Fa. Hu-Friedy, Leimen, Deutschland) und anschließend mithilfe eines roten Winkelstücks (KaVo Dental GmbH, Biberach/Riß, Deutschland) bei maximal 40.000 U/min in Kombination mit Bürstchen und der Reinigungspaste Zircate (Zircate Prophy Paste, DENTSPLY DeTrey GmbH, Konstanz) auf Zirkonium-Silikat-Basis. Nach der gründlichen Reinigung wurden die Zähne abgespült und nach dem Zufallsprinzip auf sieben Gefäße mit destilliertem Wasser aufgeteilt. So

ergaben sich die sieben Gruppen mit je sechs Zähnen (n=6). Nach jedem Arbeitsschritt wurden die Zähne zurück in destilliertes Wasser gelegt, um eine Dehydratation zu verhindern. Es folgte die Präparation von Klasse-I-Kavitäten. Jeder Zahn wurde mit einem okklusalen rechteckigen Kasten der Maße: L: 5 mm x B: 5 mm x H: 4 mm versehen (Abb.: 4.2).

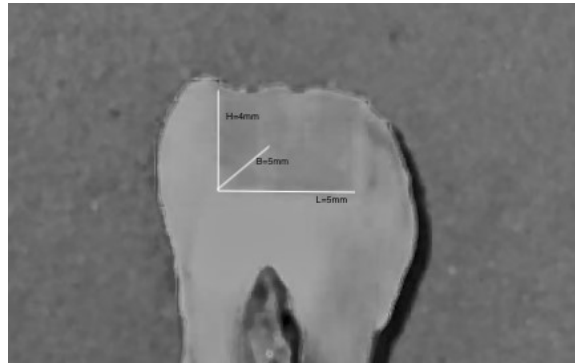


Abb.: 4.2 Die Maße L,B,H an einer gesägten Zahnscheibe dargestellt

Die Präparation erfolgte unter ständiger Wasserkühlung (ca. 50ml/min) mit einem roten Winkelstück (KaVo Dental GmbH, Biberach/Riß, Deutschland) und zylinderförmigen Diamantschleifern zunächst als Grünring (kurze parallele Stufe, 6 mm Länge und 1,2 mm Querschnitt, grüne Körnung, max. 100.000 U/min, Komet, Gebr. Brasseler GmbH & Co. KG, Lemgo, Deutschland), das Finieren erfolgte mit einem Rotring-Zylinder (kurze parallele Stufe, 6 mm Länge und 1,2 mm Querschnitt, rote Körnung, maximal 450.000 U/min, Komet, Gebr. Brasseler GmbH & Co. KG, Lemgo, Deutschland). Um das Dentin gleichmäßig freizulegen, wurde die Tiefe regelmäßig mit einer Parodontalsonde (Einendiger Parodontometer #CP-12 Universität North Carolina, Gr #30 rund, Markierungen: 1-2-3-4-5-6-7-8-9-10-11-12, Hu-Friedy, Frankfurt am Main), mit genormter Skalierung, kontrolliert. Der Kavitätenboden wurde sorgfältig nivelliert, um bei allen Zähnen eine vergleichbare Voraussetzung zu schaffen.

4.3 Gruppeneinteilung

Die Studiengruppen wurden in eine Kontrollgruppe und sechs weitere Gruppen (Gruppe 1-6) eingeteilt.

In die Kavität der Kontrollgruppe wurde Prime&Bond active, das im Folgenden als PBa abgekürzt wird, nach Herstellerangaben eingebracht. Anschließend erfolgte das Legen

der Kompositfüllung in zwei Schichten. Die Einteilung der übrigen sechs Gruppen richtete sich nach der in Kapitel 5.4.2 beschriebener Vorgehensweise, nachdem humaner Speichel, einer 26-jährigen gesunden Freiwilligen, für 10 Sekunden (im Folgenden mit s abgekürzt) in die Kavität eingebracht wurde. Der Speichel wurde kurz vor der Versuchsdurchführung in ein Glasschälchen gespuckt, nachdem die Freiwillige für 1,5 Stunden vor der Entnahme nichts gegessen und getrunken hatte. Anschließend wurde er gleichmäßig mit einem Microbrush (Microbrush™ Regular Size 2,0 mm, Grafton, USA) in der Kavität verteilt. Der Speichel hatte einen pH-Wert von ca. 6,5, eine Proteinsekretionsrate von ca. 1,5g/l und die Sekretionsrate lag in Ruhe bei etwa 0,3ml/min.

Nach sechs unterschiedlichen Vorgehensweisen, die aus Tabelle 4.1. zu entnehmen sind, wird PBa nach Herstellerangaben angewendet (siehe oben Tab.: 3.5) und die Kavität wird in zwei Schichten mit Komposit gefüllt.

Kontrollgruppe	PBa self-etch, Komposit in zwei Schichten
1. Gruppe	10 s Speichel, trocknen, PBa self-etch, Komposit in zwei Schichten
2. Gruppe	10 s Speichel, absprühen, trocknen, PBa self-etch, Komposit in zwei Schichten
3. Gruppe	10 s Speichel, mit Alkohol abwaschen, trocknen, PBa self-etch, Komposit in zwei Schichten
4. Gruppe	10 s Speichel, trocknen, PBa 60 s einmassieren, trocknen, härten, Komposit in zwei Schichten
5. Gruppe	10 s Speichel, trocknen, PBa 60 s einmassieren, trocknen, nochmal 60 s einmassieren, trocknen, härten, Komposit in zwei Schichten
6. Gruppe	10 s Speichel, belassen, PBa self-etch, Komposit in zwei Schichten

Tab.: 4.1 Übersicht über die sieben Versuchsgruppen mit je sechs Zähnen. In der Tabelle steht PBa für das Universaladhäsiv Prime&Bond active

4.4 Herstellung der Proben

4.4.1 Kontrollgruppe

Die präparierten sechs Zähne der Kontrollgruppe wurden mit dem Universaladhäsiv Prime&Bond active konditioniert. In dem Adhäsiv sind die sauren Monomere PENTA und MDP (siehe Kapitel 3.4.2) enthalten. Diese haben, aufeinander abgestimmt, einen pH-Wert von 2,5 und können laut Hersteller als Self-Etch eingesetzt werden. Sowohl Schmelz als auch Dentin werden geätzt, indem Kalziumionen herausgelöst werden. Die

Applikation von PBa erfolgt mithilfe eines Microbrushes (Microbrush™ Regular Size 2,0 mm, Grafton, USA), mit dem das Adhäsiv 20 s einmassiert wird. Es kommt zu einer Oberflächenvergrößerung, die es dem niedrigviskösen Adhäsiv ermöglicht, die demineralisierte Oberfläche in der Tiefe zu benetzen. Zwischen dem Kollagen des Dentins und dem Kunststoff entsteht eine Hybridschicht, in die die herausgelösten Kalziumionen als irreversible Kalziumphosphatkomplexe gebunden werden. Im zweiten Schritt wird das aufgetragene Adhäsiv mindestens 5 s mit ölfreier Luft verblasen. Dies führt dazu, dass das enthaltene Wasser mit Hilfe von im PBa enthaltenen Isopropanol vollständig verdunstet. Das Wasser würde anderenfalls die Polymerisation stören. Schritt drei ist das Belichten mit einer Polymerisationslampe (Elipar LED, 1.200 mW/cm², 3M ESPE, Seefeld, Deutschland) bei 2 mm Abstand für 20 s mit einer Lichtleistung von mehr als 550 mW/cm². Die 4 mm tiefe Kavität wurde mittels Kugelstopfer und Heidemannspatel mit zwei jeweils 2 mm dicken Kompositschichten plastisch gefüllt. Bei dem verwendeten Komposit handelte es sich um ein Nanohybridkomposit von Venus® Pearl (Heraeus Kulzer GmbH Hanau, Deutschland). Die oberste Schicht wurde flach gestaltet, ohne Fissurenrelief. Jede Schicht wurde 40 s polymerisiert.

4.4.2 Gruppe 1–6

Bei jeder weiteren Gruppe 1–6 wurde im ersten Arbeitsschritt der Kasten für 10 Sekunden mit frischem humanem Speichel benetzt.

- a. Gruppe 1: Der Speichel wurde mindestens 5 s sanft mit Luft getrocknet. Anschließend erfolgte das gleiche Vorgehen wie bei der Kontrollgruppe (siehe 4.4.1).
- b. Gruppe 2: Der Speichel wurde mit dem Wasser-Luft-Spray für 5-10 s gründlich abgesprüht, die Kavität anschließend mindestens 5 s sanft mit Luft getrocknet, danach folgte das gleiche Vorgehen wie bei der Kontrollgruppe.
- c. Gruppe 3: Der Speichel wurde für 5-10 s mit 70 %igem Hofmann's® Ethanol (Hofmann & Sommer GmbH & Co. KG, Königsee-Rottenbach, Deutschland) abgewaschen, die Kavität mindestens 5 s sanft mit Luft getrocknet, anschließend erfolgte das gleiche Vorgehen wie bei der Kontrollgruppe.
- d. Gruppe 4: Der Speichel wurde mindestens 5 s sanft mit Luft getrocknet, PBa wurde nun 60 s lange einmassiert, statt 20 s der vorherigen Gruppen. Das Adhäsiv wurde 5–10 s verblasen und anschließend polymerisiert.

- e. Gruppe 5: Der Speichel wurde erneut mindestens 5 s sanft mit Luft getrocknet, PBa wurde 60 s lang einmassiert und zusätzlich 5–10 s mit Luft getrocknet. Das 60 s lange Einmassieren wurde wiederholt, es wurde erneut getrocknet und anschließend 20 s mit der Polymerisationslampe belichtet. Der Komposit wurde, wie bei den anderen Gruppen auch, in zwei Schichten aufgetragen.
- f. Gruppe 6: Der Speichel wurde feucht belassen, und es folgte das gleiche Vorgehen wie bei der Kontrollgruppe.

Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die Anwendung der benutzten Materialien laut Herstellerangaben:

Material	Anwendung	Zeit in Sekunden (s)
Prime&Bond active	Einmassieren mit Microbrush	20
	Sanft mit Luft verblasen	5- 10
	Polymerisieren	20
Venus® Pearl	Einbringen in die Kavität, Verdichten ohne Lufteinschlüsse	-
	Polymerisation	40

Tab.: 4.2 Anwendungshinweise laut Hersteller

4.5 Sägeprozess

Um Stäbchen für die Mikrozugfestigkeitsuntersuchung herzustellen, wurde die Zahnkrone zunächst mit Klebewachs (Supradent-Wachs, Chemisches Dental-Labor Oppermann-Schwedler, Bonn, Deutschland) auf einem Probenhalter fixiert. Mithilfe einer langsam drehenden Präzisionskreissäge (IsoMet™ 1000 Precision Saw, Buehler Ltd., Illinois, USA) wurde der Zahn bei einer Geschwindigkeitseinstellung von 150 U/min und einem Gewicht von 200 g zuerst in 0,8 mm dicke Scheiben und diese Scheiben anschließend in 0,8 mm dicke Stäbchen gesägt. Um den gewünschten Querschnitt von durchschnittlich 0,8 mm zu erhalten, musste die Abstandsmarkierung zum Sägen auf 1,1 mm voreingestellt werden, da das Sägeblatt selbst eine Stärke von 0,3 mm besitzt. Die quadratischen Stäbchen (Abb.: 4.3) bestehen aus einem Komposit- und einem Dentinanteil.

Um eine Dehydratation zu verhindern, wurden die Stäbchen nach ihrer Anfertigung in physiologischer Kochsalzlösung gelagert.

Die Stäbchenausbeute (Anzahl der erhaltenen Zahnstäbchen) nach dem Sägevorgang wurde zur quantitativen Analyse verwendet. Die Stäbchen wurden so gesägt, dass vier Stäbchen pro Scheibe entstanden, von denen eine große Anzahl vorzeitig frakturierte und daher nicht weiterverwendet werden konnte.

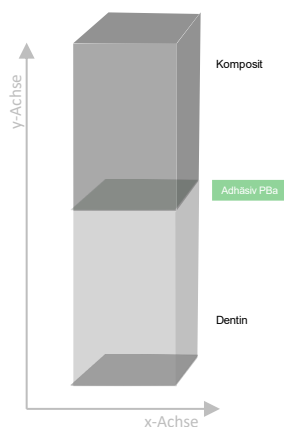


Abb.: 4.3 Schematisch dargestelltes Dentinstäbchen

4.6 Mikrozugfestigkeitsuntersuchung

Die quadratischen Zahnstäbchen wurden bis zum Bruch zwischen Dentin und Komposit einem in Achsrichtung horizontalen Zug ausgesetzt, wobei die Probenkörper entlang der Y-Achse angeordnet wurden. Diese Mikrozugfestigkeitsuntersuchung (Microtensile) erfolgte mit Hilfe einer Prüfmaschine (Kleinlast- Prüfmaschine MTD-500 plus, SD Mechatronik GmbH, Feldkirchen-Westerham, Deutschland), in der die Stäbchen mit Sekundenkleber (Yuki Model, dünnflüssig, 20 ml, Big Difference GmbH & Co. KG, Bad Bramstedt, Deutschland) fixiert wurden und dessen Aushärtung durch ein Aktivatorspray (Yuki Model, dünnflüssig, 20 ml, Big Difference GmbH & Co. KG, Bad Bramstedt, Deutschland) beschleunigt wurde. Wichtig dabei war das belastungs- und spannungsfreie Befestigen parallel zur Zugrichtung, um auftretende Scherkräfte möglichst gering zu halten. Der Verbund von Dentin und dem Füllungsmaterial sollte möglichst gerade belastet werden, wenn die beiden Anteile unter Zugkraft voneinander wegbewegt wurden. Es handelt sich hierbei um eine dynamische Messung mit einem Zugweg von 1 mm, einer Zugkraft von 50 N und einer Geschwindigkeit von 1 mm/min. Es wurden der Ausgangswert (N) und die Zugkraft (N), die zum Bruch der Messproben führte, notiert und graphisch

festgehalten. Bei der Berechnung der Zugspannung muss beachtet werden, dass der Ausgangswert nicht bei 0 N liegt. Der Grund dafür ist, dass die Befestigung der Stäbchen mit Sekundenkleber erfolgte, der seinen Aggregatzustand von flüssig zu fest verändert, wobei dies zu einer minimalen Veränderung der Zugspannung führt. Gleiches ist auch nach dem Bruch zu sehen, der Sensor misst, wie zu Beginn auch, eine minimale Zugspannung. Deshalb müssen diese Werte subtrahiert werden, um das eigentliche Messergebnis der Zugspannung zu erhalten. Zusätzlich sind die genauen Maße der Bruchflächen zur Berechnung der Mikrozugfestigkeit nötig, diese können mit Hilfe des digitalen Messschiebers Connex® COXT 710350 - Din 862 (Fa. Scala Messzeuge GmbH, Dettingen Deutschland) durch Messung der Seitenlängen der Zahnstäbchen an ihren Bruchstellen bestimmt werden. Die Querschnittsfläche (A) in mm² lässt sich aus der Länge (a) in mm und Breite (b) in mm mit folgender Formel berechnen:

$$A = a * b$$

Die Zughaltfestigkeit des Dentin-Adhäsiv-Verbundes entspricht der maximal auftretenden mechanischen Spannung kurz vor der Fraktur des Verbundes.

Zur Ermittlung dieser Spannung wird der Quotient aus der experimentell festgestellten Bruchkraft und der errechneten Querschnittsfläche der Stäbchen gebildet. Sie wird mit folgender Formel berechnet:

$$\sigma = F / A$$

Wobei σ (Sigma) in MPa (Megapascal), F (Force) in Newton und A (Area/Fläche) in mm² angegeben werden. Das Ergebnis σ wird in Megapascal (1 N/mm² = 1 Million Pa = 1 MPa) angegeben. Die gewonnenen Messergebnisse wurden graphisch festgehalten. Im Folgenden wird die Berechnung der Spannung exemplarisch anhand einer Grafik aus der Gruppe 1 (Kraft-Weg-Diagramm, Abb.: 4.4) dargestellt.

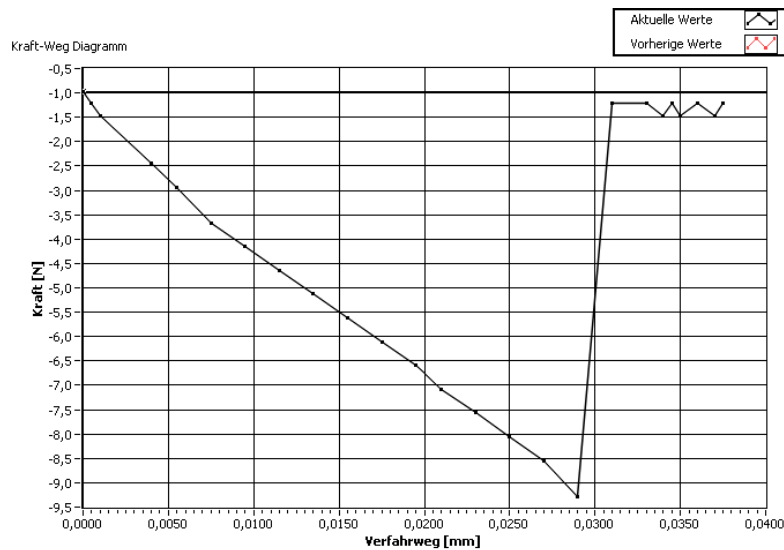


Abb.: 4.4 Kraft–Weg–Diagramm aus der Gruppe 1 zur exemplarischen Darstellung der Berechnung

Im Beispiel liegt der Ausgangswert der Zugkraft bei -1,0 N, die maximale Zugkraft vor der Fraktur des Dentin-Adhäsiv-Verbundes tritt bei -9,3 N und einem Verfahrweg von 0,03 mm auf. Nach dem Bruch des Stäbchens ist noch eine Kraft von -1,2 N zu messen. Die Querschnittsfläche A beträgt $0,92 \text{ mm}^2$. Es folgt eine maximale Zugspannung σ (MPa) von $[(-9,3 \text{ N}) - (-1,0 \text{ N})] / 0,92 \text{ mm}^2 = -9,02 \text{ MPa}$, die zum Trennen des Dentin-Adhäsiv-Verbundes benötigt wird.

4.7 Untersuchung der Bruchstellen mittels REM

Im Folgenden wird der Versuchsablauf der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung des Interfaces dargestellt.

4.7.1 Besputtern der Proben

Für die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Frakturflächen wurden alle Dentinanteile der Stäbchen weiterverarbeitet. Der Anteil aus Komposit wurde verworfen, da man die Haftung am Dentin beurteilen wollte. Die Aufteilung der Gruppen blieb erhalten.

Zur Aufnahme der Prüfkörper mussten Aluminium-Objektträger zunächst mit einer gut leitenden, beidseitig klebenden Folienscheibe (PLANO Leittabs, Plano GmbH, Wetzlar, Deutschland) versehen werden. Die Klebefolien bestehen aus Polycarbonat und feinem Graphit, das die Leitfähigkeit zum Aluminium-Objektträger gewährleistet. Auf der Klebefolie wurden pro Objektträger vier bis fünf Dentinstäbchen (Abb.:4.5) mit der frakturierten Fläche nach oben angebracht. Die Positionierung erfolgte mit Hilfe einer Universalpinzette (Hu-Friedy Mfg. Co., LLC., Frankfurt, Deutschland) und zur Befestigung diente

ein Universalkomposit (Venus, Kulzer GmbH, Hanau, Deutschland). Es wurde darauf geachtet, dass sich alle Bruchflächen auf der gleichen Ebene befanden und frei von Befestigungskunststoff waren. Die Objektträger wurden für die folgende Beschichtung trocken und staubfrei gelagert, wobei die Dehydratation des Dentins keinen Effekt auf die rasterelektronenmikroskopische Beurteilung hatte.



Abb.: 4.5 Vier Dentinstäbchen auf einem Aluminium-Objektträger

Um die Proben für eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung leitend zu machen muss die Oberfläche der organischen Proben zunächst vorbehandelt werden. Dies erfolgt mit einer Metallbeschichtungsanlage, dem „Sputter Coater S150B Edwards“ (VTM GmbH, Ilbenstadt, Deutschland) im Vakuum. In der Vakuumkammer wird bei einem Spannungswert von 1 kV und einem Unterdruck von 3×10^{-1} mbar, mit Hilfe des Edelgases Argon (Ar^+), eine Gold–Palladium–Schicht (AuPd) in ionosierter Form auf das Untersuchungsobjekt gedampft. Diesen Vorgang (siehe Abb.: 4.6 und Abb: 4.7) bezeichnet man als Besputtern (engl. to sputter = zerstäuben).



Abb.: 4.6 Der Sputter Coater beim Beschichten der Proben mit einer Gold-Palladium-Schicht



Abb.: 4.7 Die Objektträger nach dem Besputtern mit einer Gold-Palladium-Schicht

4.7.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Bruchstellen

Durch das Besputtern der Frakturoberfläche kann die Oberflächenmorphologie unter dem Rasterelektronenmikroskop (Phenom Pro, Phenom-World BV, Eindhoven, Niederlande) untersucht und das Frakturmuster analysiert werden (Abb. 4.8 und Abb. 4.9).

Zur Beurteilung der Frakturen wurden von jeder Probe Übersichtsaufnahmen in 300-facher, 500-facher und in 1000-facher Vergrößerung aufgenommen und dokumentiert.



Abb.: 4.8 Probenhalter (links) und Rasterelektronenmikroskop (rechts)



Abb.: 4.9 Ansicht der Bruchverläufe in 24-facher Vergrößerung auf dem Bildschirm des REM

4.7.3 Frakturanalyse

Zur Analyse der Frakturmuster der Komposit–Dentin–Verbindungszone (Interface) wurde die Oberfläche der Dentinstäbchen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops untersucht. Es wurde von jeder auf dem Objektträger positionierten Probe eine Übersichtsaufnahme in 300-facher, 500-facher und in 1000-facher Vergrößerung aufgenommen. Im Anschluss erfolgte die Einteilung der Proben in drei unterschiedliche Frakturmuster [5]:

- Adhäsiver Bruch: Es handelt sich um einen Bruch zwischen zwei unterschiedlichen Materialien. Es kann sich dabei um einen Bruch zwischen dem Dentin und der Hybridschicht, oder um einen Bruch zwischen der Hybridschicht und dem Komposit handeln.
- Kohäsiver Bruch: Es handelt sich um einen Bruch innerhalb eines Materials. Dabei kann die Bruchstelle innerhalb des Dentins, oder innerhalb des Komposits liegen. Die Verbindungszone zwischen Dentin und Komposit (Interface) ist jeweils intakt. Dieses Frakturmuster weist zusammen mit den gemischten Frakturmustern die höheren Haftwerte auf [122].
- Gemischt kohäsiv–adhäsiver Bruch: Es handelt sich um eine Kombination aus kohäsivem und adhäsivem Frakturmuster.

Laut Pashley et al. [122] lassen sich meistens mehrere Frakturmuster auf einer Probenoberfläche darstellen.

4.8 Statistische Auswertung

Für die Auswertung der Versuchsergebnisse des Mikrozugversuchs wurde das Programmsystem IBM SPSS Statistics 17.0 (International Business Machines Corporation, New York, USA) verwendet. IBM SPSS Statistics ist ein Programm zur Analyse von statistischen Daten. Es wurden Tests wie der Kolmogorow-Smirnow-Test, der Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Test, der Mann-Whitney-Wilcoxon-Test und die α -Fehler-Inflation durchgeführt.

4.8.1 Der Kolmogorow-Smirnow-Test (KS-Test)

Der Kolmogorow-Smirnow-Test (K-S-Test abgekürzt) ist vor allem angezeigt, wenn es eine bestimmte Anzahl von Kategorien gibt, die getestet werden [39]. Der Test basiert auf der Untersuchung der maximalen Diskrepanz zwischen den Häufigkeiten von

Stichproben. Die maximale Differenz erhält einen Wert z , daraus kann anschließend die Irrtumswahrscheinlichkeit p berechnet werden [23]. Mit dem Kolmogorow-Smirnow-Test kann die Statistik genau bestimmt werden. Der Kolmogorow-Smirnow-Test erlaubt dabei die Bestimmung der Poissonverteilung, der Gleichverteilung, der exponentiellen Verteilung und der Normalverteilung [39].

Mit SPSS werden für den KS-Test für die Normalverteilung der Mittelwert, die Standardabweichung und die Irrtumswahrscheinlichkeit p angegeben. Bei dem Wert $p < 0,05$ liegt eine signifikante Abweichung vor. Wenn der Wert $p > 0,05$ ist, liegt eine nicht signifikante Abweichung von der Normalverteilung vor [23].

4.8.2 Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Test

Bei dem Wilcoxon-Vorzeichen-Rang-Test werden zwei abhängige Stichproben untersucht. Es werden die gemessenen Werte, die Differenzen aus den Paaren und das Vorzeichen der Differenz aufgelistet und sortiert. Den zwei Stichproben werden unterschiedliche Variablen zugeordnet. Die negativen und positiven Differenzen werden am Schluss zusammengezählt. Sie ergeben eine Irrtumswahrscheinlichkeit p , mit welcher bestimmt werden kann, ob zwischen den zwei abhängigen Stichproben ein signifikanter Unterschied besteht oder nicht [23].

4.8.3 Der Mann-Whitney-Wilcoxon-Test (U-Test)

Bei diesem Test werden zwei unabhängige Stichproben miteinander verglichen. Der Test ist parameterfrei, d.h. bei dem Test werden keine Parameter wie der Mittelwert oder die Standardabweichung gebraucht [95]. Es wird untersucht, ob zwischen zwei unabhängigen Stichproben signifikante Unterschiede bestehen [9].

4.8.4 Ausgleich der Alphafehler-Kumulierung (α -Fehler-Inflation)

Ein alpha-Fehler ist ein Fehler 1. Art, bei dem die richtige Nullhypothese abgelehnt wird. Um solche Fehler zu vermeiden, ist eine Korrektur notwendig. Durch mehrmaliges Testen erhöht sich die Zahl von alpha-Fehlern, da häufig mehrere Nullhypothesen aufgestellt werden und fälschlicherweise abgelehnt werden [15]. Um die alpha-Fehler-Inflation zu korrigieren, gibt es eine Bonferoni-Korrektur. Es ist eine einfache Methode, um das alpha-Fehler-Niveau anzupassen [95]. Sie wird wie folgt berechnet:

$$\alpha_{\text{korr}} = 1 - (1 - \alpha)^{1/m}$$

Dabei steht α für das Signifikanzniveau und m für die Anzahl der simultan durchgeführten Tests [95].

Die Bonferoni-Holm-Prozedur (Holm, 1979) ist eine Modifizierung der Bonferoni-Korrektur. Das Verfahren besteht aus mehreren Schritten. Es werden erst die Signifikanzwerte nach ihrer Größe sortiert und verglichen. Wenn das Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$ von den einzelnen Signifikanzwerten nicht überschritten wird, so ist der Test folglich signifikant. Wenn das Signifikanzniveau überschritten wird, so ist der Test nicht signifikant und wird abgebrochen [176].

5 Ergebnisse

5.1 Statistische Auswertung der Zugfestigkeit

Die nachfolgende Tabelle (Tab.: 5.1) gibt einen Überblick über die statistische Auswertung der Mikrozugfestigkeitsuntersuchung. Für die statistische Auswertung wurde das Signifikanzniveau auf $p=0,05$ festgelegt. Daraus folgt eine Einteilung der Versuchsgruppen in fünf statistische Untergruppen A, B, C, D und E (engl. = statistical subgroup). Gleiche Buchstaben stehen für $p>0,05$ und weisen somit statistisch keinen signifikanten Unterschied auf. Für Subgruppen mit ungleichen Buchstaben liegt eine statistische Signifikanz mit $p<0,05$ vor. Die Haftkraft der jeweiligen Subgruppen nimmt von A nach E ab.

	Mittelwert in MPa mit SD	Statistical subgroup
Kontrollgruppe	20.4 (9.3)	A
Gruppe 1	6.2 (3.3)	D
Gruppe 2	11.0 (4.3)	C
Gruppe 3	10.2 (5.6)	C
Gruppe 4	17.3 (5.9)	B
Gruppe 5	18.5 (6.7)	B
Gruppe 6	3.2 (4.5)	E

Tab.: 5.1 Mittlere Zugfestigkeit der Kontrollgruppe und der Gruppen 1-6 in MPa mit Standardabweichung (SD) und statistischen Untergruppen

5.2 Ergebnisse und Frakturanalyse der Kontrollgruppe

Das Universaladhäsiv Prime&Bond active wurde in der Kontrollgruppe laut Herstellerangaben angewendet. Nach dem Sägen in Komposit-Dentin-Stäbchen, konnten 43 Stäbchen in der Mikrozugfestigkeitsuntersuchung weiterverarbeitet werden.

Der Minimalwert der Zughaftfestigkeitsmessung lag bei 1,25 MPa, der Maximalwert bei 42,12 MPa. Der Mittelwert der Kontrollgruppe lag bei 20,4 MPa mit einer Standardabweichung (SD) von 9,3 MPa. Die Kontrollgruppe kann der statistischen Untergruppe

(engl. = statistical subgroup) A zugeordnet werden. In der folgenden Abbildung (Abb.: 5.1) ist ein beispielhaftes Kraft-Weg-Diagramm der Kontrollgruppe zu sehen.

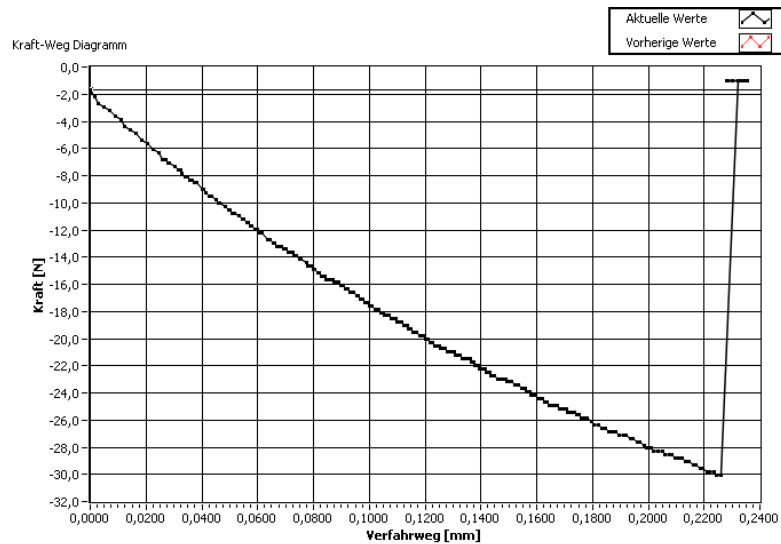


Abb.: 5.1 Beispiel eines Kraft-Weg-Diagramms der Kontrollgruppe

Die Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen deutet auf ein gemischt kohäsiv-adhäsives Frakturmuster hin. Auf der im Folgenden dargestellten Abbildung (Abb.: 5.2), die die Oberfläche eines Dentinstäbchens nach seinem Bruch in 1000facher Vergrößerung zeigt, ist die mit einer gleichmäßigen Adhäsivschicht überzogene Dentinfläche zu sehen. Ebenso lässt sich der Bruch im Komposit als bergige Oberfläche darstellen. Im oberen Bereich des Bildes lassen sich Schleifspuren des roten Winkelstücks erkennen.



Abb.: 5.2 REM-Aufnahme aus der Kontrollgruppe (Phenom Pro; 1000fache Vergrößerung)

5.3 Ergebnisse und Frakturanalysen der Gruppen 1- 6

5.3.1 Gruppe 1

Zur Herstellung der Proben für Gruppe 1 wurde für 10 Sekunden Speichel auf die Dentinoberfläche aufgebracht, der Speichel wurde getrocknet und das Prime&Bond active wurde nach Herstellerangaben angewendet. Nach dem Sägen in Komposit-Dentin-Stäbchen konnten 42 Stäbchen im Microtensile-Zugversuch weiterverarbeitet werden. Der Minimalwert der Zughafffestigkeitsmessung lag bei 2,33 MPa, der Maximalwert bei 22,14 MPa. Der Mittelwert der Gruppe 1 lag bei 6,2 MPa mit einer Standardabweichung (SD) von 3,3 MPa. Die Gruppe 1 kann der statistischen Untergruppe (engl. = statistical subgroup) D zugeordnet werden. In der folgenden Abbildung (Abb.: 5.3) ist ein beispielhaftes Kraft-Weg-Diagramm der Gruppe 1 zu sehen.

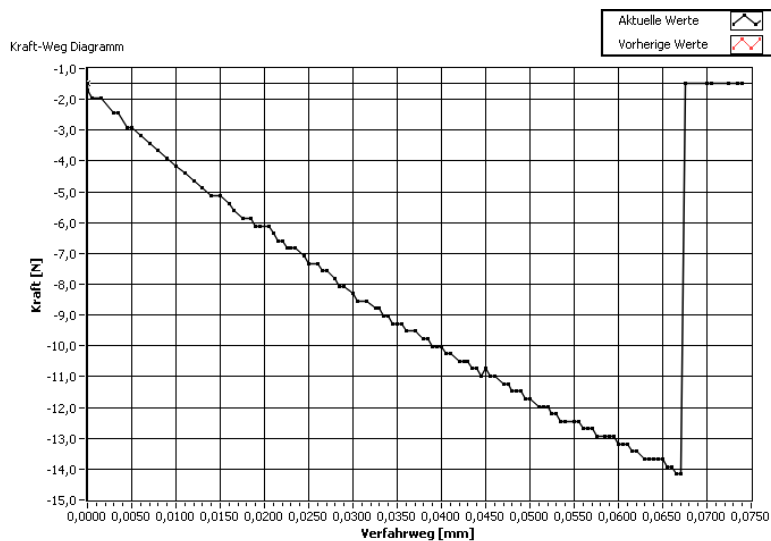


Abb.: 5.3 Beispiel eines Kraft-Weg-Diagramms aus Gruppe 1

Die Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen deutet auf ein gemischt kohäsiv-adhäsives Frakturmuster hin. Auf der im Folgenden dargestellten Abbildung (Abb.: 5.4) ist die Oberfläche eines Dentinstäbchens nach seinem Bruch in 300facher Vergrößerung zu sehen. Es lassen sich Bereiche erkennen, in denen die Dentinkanälchen zu sehen sind. Um die Dentinkanälchen ist der Bruch in der Hybridschicht zu erkennen, weitere Bereich daneben sind mit einer gleichmäßigen Adhäsivschicht überzogen.

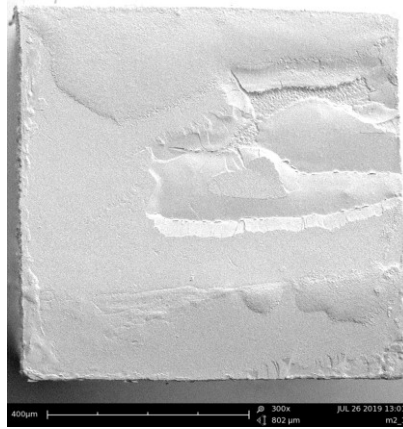


Abb.: 5.4 REM- Aufnahme aus der Gruppe 1(Phenom Pro; 300fache Vergrößerung)

5.3.2 Gruppe 2

Zur Herstellung der Proben für Gruppe 2 wurde die Dentinoberfläche für 10 Sekunden mit Speichel vorbehandelt, der Speichel wurde anschließend abgesprüht und die Oberfläche wurde getrocknet. Das Prime&Bond active wurde anschließend laut Herstellerangaben angewendet. Nach dem Sägen in Komposit-Dentin-Stäbchen konnten 30 Stäbchen in der Mikrozugfestigkeitsuntersuchung weiterverarbeitet werden. Der Minimalwert der Zughaftfestigkeitsmessung lag bei 1,11 MPa, der Maximalwert bei 20,77 MPa. Der Mittelwert der Gruppe 2 lag bei 11,0 MPa mit einer Standardabweichung (SD) von 4,3 MPa. Die Gruppe 2 kann der statistischen Untergruppe (engl. = statistical subgroup) C zugeordnet werden. In der folgenden Abbildung (Abb.: 5.5) ist ein beispielhaftes Kraft-Weg-Diagramm der Gruppe 2 zu sehen.

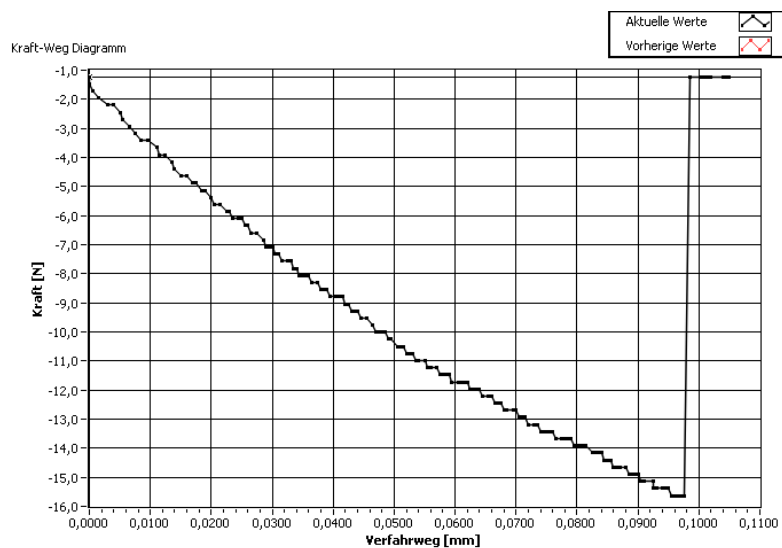


Abb.: 5.5 Beispiel eines Kraft-Weg-Diagramms aus der Gruppe 2

Die Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen deutet auf ein gemischt kohäsiv-adhäsives Frakturmuster hin. Auf der im Folgenden dargestellten Abbildung (Abb.: 5.6), ist die Oberfläche eines Dentinstäbchens nach seinem Bruch in 300facher Vergrößerung gezeigt. Im oberen und linken Teil des Bildes lassen sich mehrere Bereiche erkennen, in denen die Dentinkanälchen zu sehen sind. Der glatte Bereich zeigt die Oberfläche des Adhäsivs und deutet auf einen Bruch zwischen Adhäsiv und Komposit hin. Im unteren Teil des Bildes rechts sind bergige Bereiche zu erkennen, die den Bruch innerhalb des Komposits darstellen.

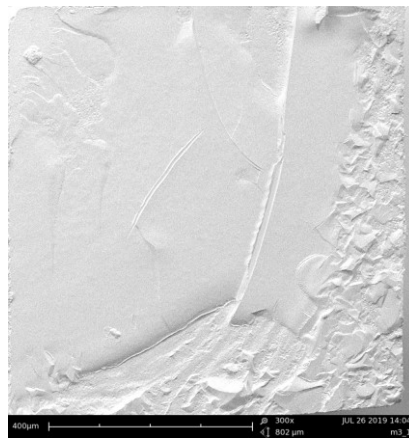


Abb.: 5.6 REM-Aufnahme aus der Gruppe 2 (Phenom Pro; 300fache Vergrößerung)

5.3.3 Gruppe 3

Zur Herstellung der Proben für Gruppe 3 wurde die Dentinoberfläche für 10 Sekunden mit Speichel vorbehandelt, der Speichel wurde anschließend mit Alkohol abgewaschen und die Oberfläche wurde getrocknet. Das Prime&Bond active wurde anschließend laut Herstellerangaben angewendet. Nach dem Sägen in Komposit-Dentin-Stäbchen konnten 48 Stäbchen im Microtensile-Zugversuch weiterverarbeitet werden. Der Minimalwert der Zughaftfestigkeitsmessung lag bei 3,07 MPa, der Maximalwert bei 23,16 MPa. Der Mittelwert der Gruppe 3 lag bei 10,2 MPa mit einer Standardabweichung (SD) von 5,6 MPa. Die Gruppe 3 kann der statistischen Untergruppe (engl. = statistical subgroup) C zugeordnet werden. In der folgenden Abbildung (Abb.5.7) ist ein beispielhaftes Kraft-Weg-Diagramm der Gruppe 3 zu sehen.

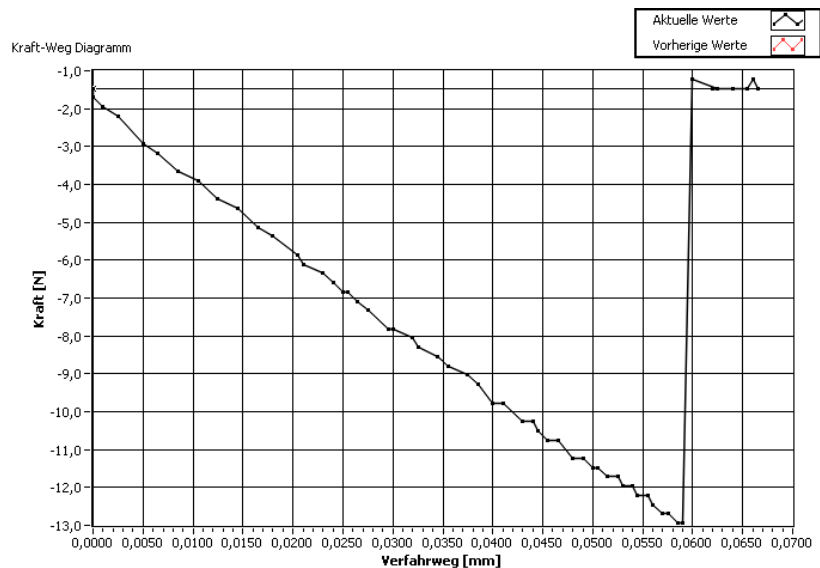


Abb.: 5.7 Beispiel eines Kraft-Weg-Diagramms aus der Gruppe 3

Die Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen deutet auf ein gemischt kohäsiv-adhäsives Frakturmuster hin. Auf der im Folgenden dargestellten Abbildung (Abb.: 5.8), ist die Oberfläche eines Dentinstäbchens nach seinem Bruch in 500facher Vergrößerung zu sehen. Im oberen und mittleren Teil des Bildes lassen sich größere Bereiche erkennen, in denen die Dentinkanälchen zu sehen sind. Der glatte Bereich zeigt die Oberfläche des Adhäsivs. Es lassen sich Bruchverläufe am Übergang zwischen Dentin und Bondingoberfläche erkennen. Auf dem Bild sind mehrere Luftblasen zu sehen.

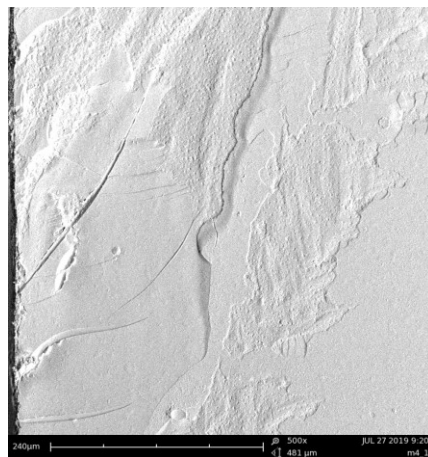


Abb.: 5.8 REM-Aufnahme der Gruppe 3 (Phenom Pro; 500fache Vergrößerung)

5.3.4 Gruppe 4

Zur Herstellung der Proben für Gruppe 4 wurde die Dentinoberfläche für 10 Sekunden mit Speichel vorbehandelt, der Speichel wurde getrocknet und die Oberfläche wurde statt für 20 Sekunden, für 60 Sekunden mit Prime&Bond active einmassiert. Es folgte das den Herstellerangaben entsprechende Trocknen und Härten des Adhäsivs. Nach dem Sägen in Komposit-Dentin-Stäbchen konnten 56 Stäbchen in der Mikrozugfestigkeitsuntersuchung weiterverarbeitet werden. Der Minimalwert der Zughaftfestigkeitsmessung lag bei 6,68 MPa, der Maximalwert bei 30,59 MPa. Der Mittelwert der Gruppe 4 lag bei 17,3 MPa mit einer Standardabweichung (SD) von 9,5 MPa. Die Gruppe 4 kann der statistischen Untergruppe (engl. = statistical subgroup) B zugeordnet werden. In der folgenden Abbildung (Abb.:5.9) ist ein beispielhaftes Kraft-Weg-Diagramm der Gruppe 4 zu sehen.

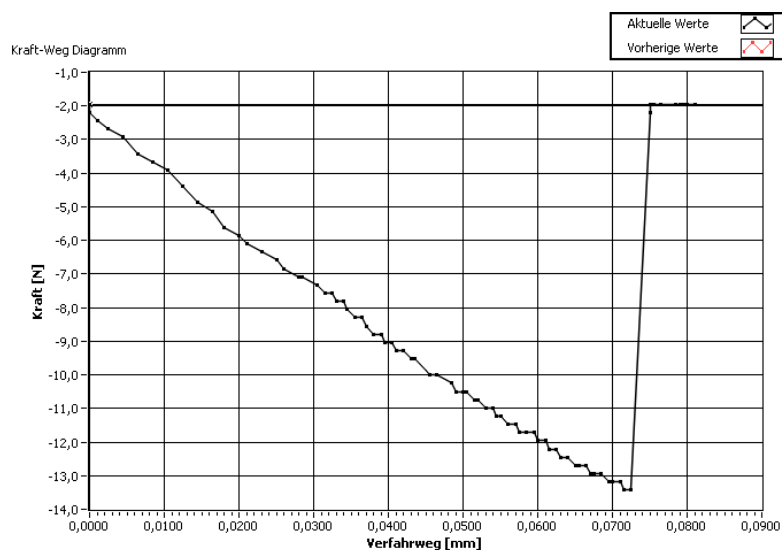


Abb.: 5.9 Beispiel eines Kraft-Weg-Diagramms aus der Gruppe 4

Die Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen deutet auf ein gemischt kohäsiv-adhäsives Frakturmuster hin. Auf der im Folgenden dargestellten Abbildungen (Abb.: 5.10), sind die Oberflächen zweier Dentinstäbchen nach ihrem Bruch in 300facher (links) und 500facher (rechts) Vergrößerung zu sehen. Es lassen sich über beide Bilder hinweg mehrere Bereiche erkennen, in denen die Dentinkanälchen zu sehen sind. Der glatte Bereich zeigt die Oberfläche des Adhäsivs. Es lassen sich Bruchverläufe am Übergang zwischen Dentin und Bondingoberfläche erkennen.

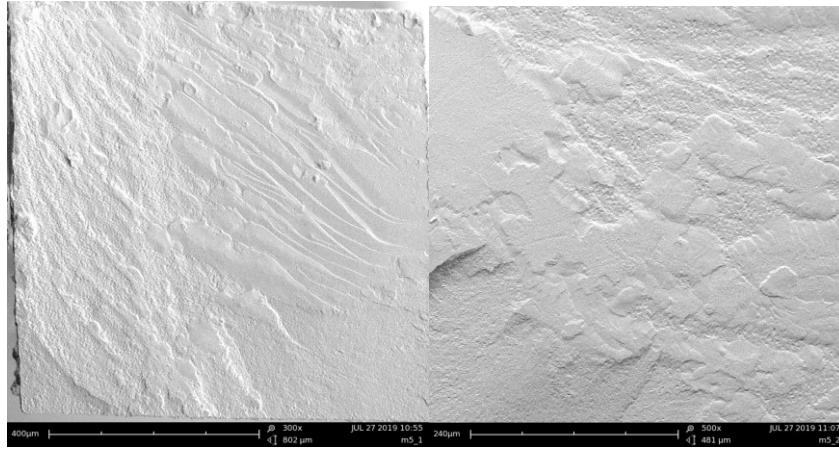


Abb.: 5.10 REM-Aufnahmen der Gruppe 4 (Phenom Pro; 300fache [links] und 500fache [rechts] Vergrößerung)

5.3.5 Gruppe 5

Zur Herstellung der Proben für Gruppe 5 wurde die Dentinoberfläche für 10 Sekunden mit Speichel vorbehandelt, der Speichel wurde getrocknet und die Oberfläche wurde für 60 Sekunden mit Prime&Bond active einmassiert. Es folgte das den Herstellerangaben entsprechende Trocknen und Härten des Adhäsivs. Im Anschluss wurde die Oberfläche erneut 60 Sekunden mit Prime&Bond active behandelt, gleichermaßen getrocknet und ausgehärtet. Nach dem Sägen in Komposit-Dentin-Stäbchen konnten 46 Stäbchen im Microtensile-Zugversuch weiterverarbeitet werden. Der Minimalwert der Zughaftfestigkeitsmessung lag bei 5,29 MPa, der Maximalwert bei 23,01 MPa. Der Mittelwert der Gruppe 5 lag bei 18,5 MPa mit einer Standardabweichung (SD) von 6,7 MPa. Die Gruppe 5 kann der statistischen Untergruppe (engl. = statistical subgroup) B zugeordnet werden. In der folgenden Abbildung (Abb.: 5.11) ist ein beispielhaftes Kraft-Weg-Diagramm der Gruppe 5 zu sehen.

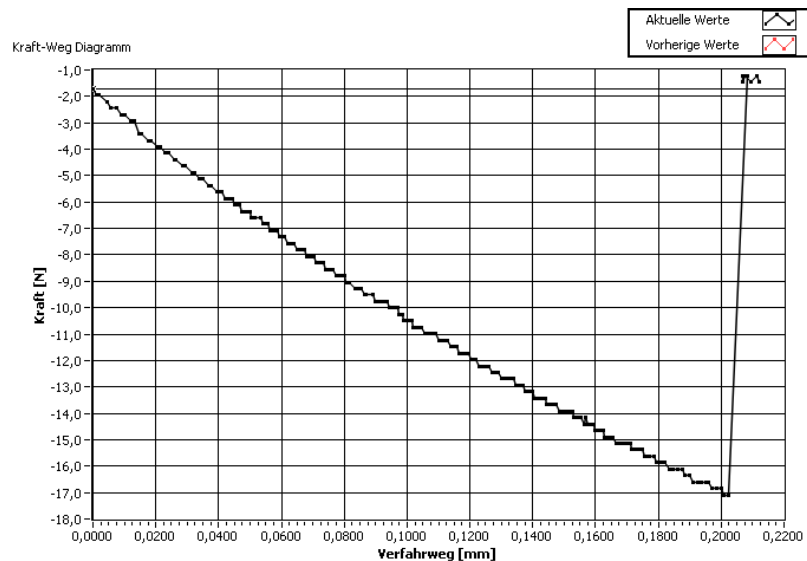


Abb.: 5.11 Beispiel eines Kraft-Weg-Diagramms aus der Gruppe 5

Die Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen deutet auf ein gemischt kohäsiv-adhäsives Frakturmuster hin. Auf der im Folgenden dargestellten Abbildungen (Abb. 5.12), ist die Oberfläche eines Dentinstäbchens in 300facher Vergrößerung gezeigt. Es lassen sich mehrere Bruchebenen innerhalb des glatten Bereichs feststellen, was auf Frakturen innerhalb der Adhäsivschicht hindeutet. Im Bild rechts unten ist zu erkennen, dass der Bruch zwischen dem Adhäsiv und dem Komposit verläuft.

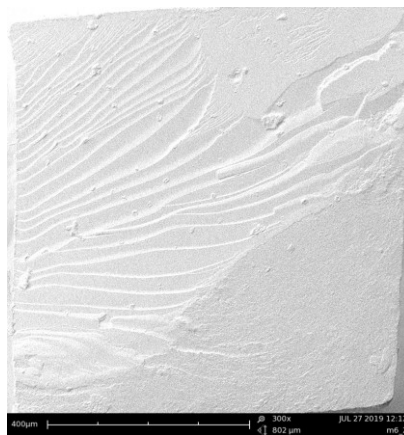


Abb.: 5.12 REM-Aufnahme der Gruppe 5, (Phenom Pro; 300fache Vergrößerung)

5.3.6 Gruppe 6

Zur Herstellung der Proben für Gruppe 6 wurde die Dentinoberfläche für 10 Sekunden mit Speichel vorbehandelt, der Speichel wurde anders, als bei den vorherigen Gruppen

nass belassen und die Oberfläche wurde direkt laut Herstellerangaben mit Prime&Bond active weiterbearbeitet. Nach dem Sägen in Komposit-Dentin-Stäbchen konnten 32 Stäbchen im Microtensile-Zugversuch weiterverarbeitet werden. Der Minimalwert der Zughafffestigkeitsmessung lag bei 2,18 MPa, der Maximalwert bei 18,91 MPa. Der Mittelwert der Gruppe 6 lag bei 3,2 MPa mit einer Standardabweichung (SD) von 4,5 MPa. Die Gruppe 6 kann der statistischen Untergruppe (engl. = statistical subgroup) E zugeordnet werden. In der folgenden Abbildung (Abb.: 5.13) ist ein beispielhaftes Kraft-Weg-Diagramm der Gruppe 6 zu sehen.

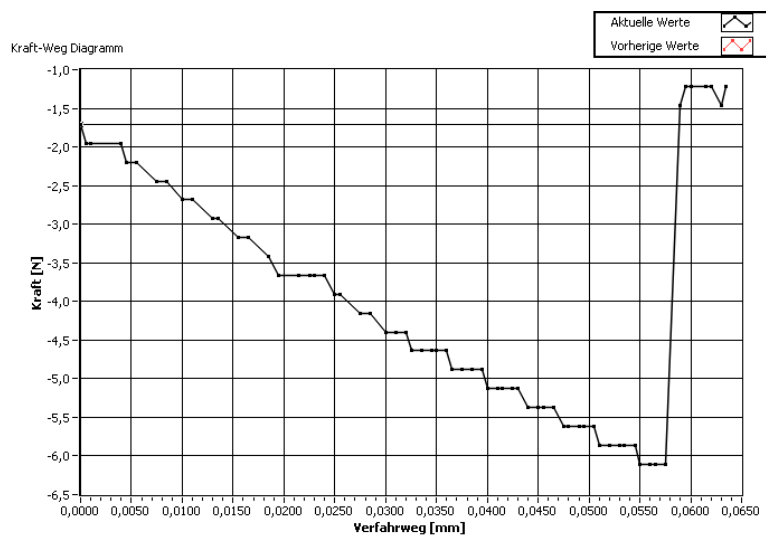


Abb.: 5.13 Beispiel eines Kraft-Weg-Diagramms aus der Gruppe 6

Die Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen deutet auf ein gemischt kohäsiv-adhäsives Frakturmuster hin. Auf der im Folgenden dargestellten Abbildungen (Abb.: 5.14), ist die Oberfläche eines Dentinstäbchens nach seinem Bruch in 300facher Vergrößerung gezeigt. Es lässt sich erkennen, dass der Bruch zwischen dem Adhäsiv und dem Komposit verläuft. Im gesamten Bild sind Schleifspuren des roten Diamanten zu erkennen, die dünn und ungleichmäßig mit Adhäsiv bedeckt sind. Im rechten Bereich des Bildes sind Reste von Komposit zu erkennen, links oben im Bild lassen sich mehrere Blasen erkennen.



Abb.: 5.14 REM-Aufnahme der Gruppe 6 (Phenom Pro; 300fache Vergrößerung)

5.4 Qualitative Auswertung

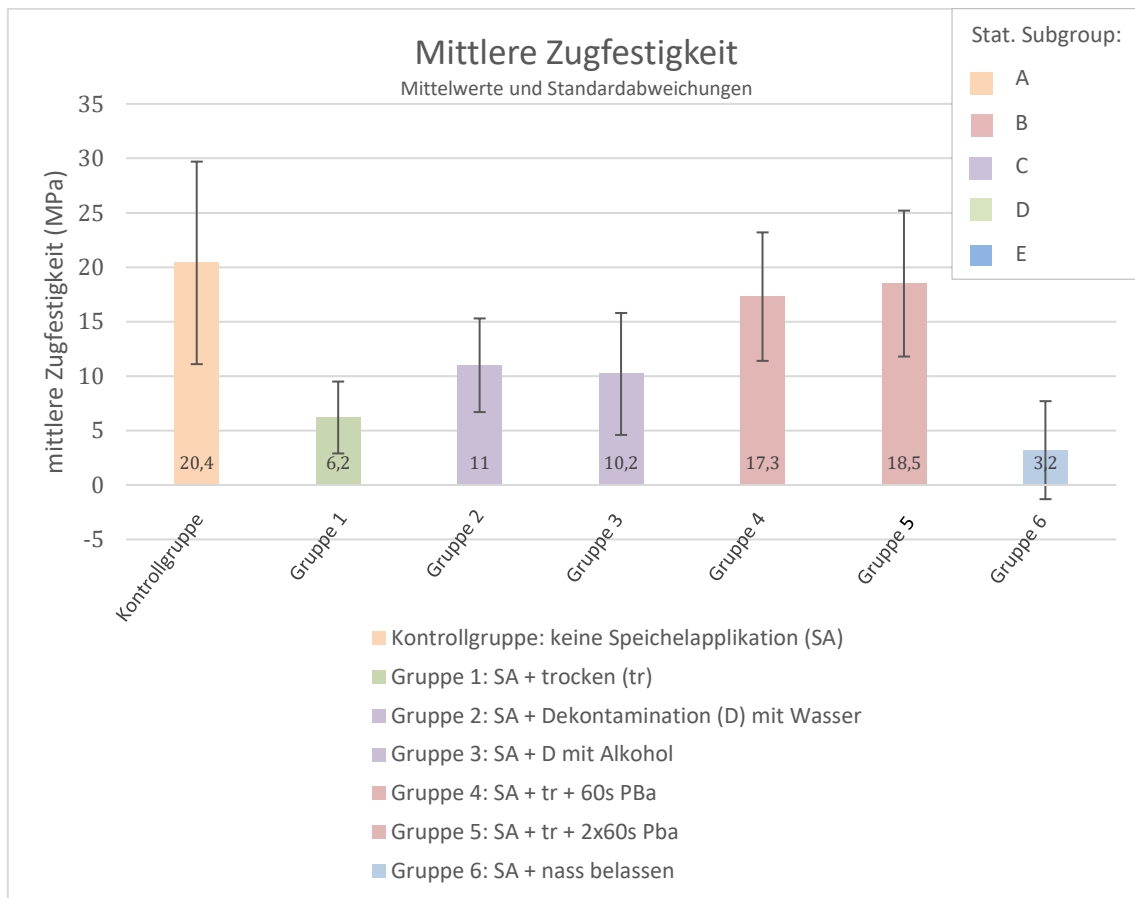


Abb.: 5.15 Eine Übersicht der mittleren Zugfestigkeit (Mittelwerte mit Standardabweichung) im Vergleich der Gruppen. Die unterschiedlichen Farben lassen sich den statistischen Untergruppen, nach Haftkraft sortiert, zuordnen (siehe Legende).

Die statistische Auswertung zeigt, dass sich die Ergebnisse entsprechend der Speichelkontamination und anschließenden Anwendung von Prime&Bond active signifikant

unterscheiden ($p < 0.05$) (Abb.: 5.15). Im Vergleich der Gruppen weist die Kontrollgruppe die signifikant größte Haftkraft auf ($p < 0.05$). Bei der Herstellung dieser Versuchsgruppe wurde das PBa ohne Speichelapplikation nach Herstellerangaben angewendet. Im Vergleich zur Kontrollgruppe wurden bei Gruppe 4 und 5 signifikant niedrigere Ergebnisse nachgewiesen ($p < 0.05$), wobei die Haftwerte innerhalb beider Gruppen keinen signifikanten Unterschied aufwiesen ($p > 0.05$). Bei beiden Gruppen wurden die vorbereiteten Zähne 10 Sekunden mit Speichel vorbehandelt und dieser wurde anschließend getrocknet. Ebenfalls wurde bei beiden Gruppen das PBa länger als vom Hersteller angegeben appliziert. Bei Gruppe 4 einmalig 60 Sekunden und bei Gruppe 5 zwei Mal 60 Sekunden, mit entsprechendem Trocknen und Aushärten zwischen der Applikation des PBa. Ebenfalls signifikant niedrigere Haftwerte, im Vergleich zur Kontrollgruppe, wurden bei Gruppe 2 und 3 nachgewiesen ($p < 0.05$), wobei die Werte innerhalb der zwei Gruppen keine signifikanten Unterschiede aufwiesen ($p > 0.05$). So wurde bei Gruppe 2 der Speichel mit dem Luft-Wasser-Püster abgesprüht und bei Gruppe 3 mit Alkohol abgewaschen. Das PBa wurde anschließend bei beiden Gruppen nach Herstellerangaben angewendet. Es ist somit nicht von entscheidender Bedeutung, mit welchem Material der Speichel nach der Applikation abgewaschen wird. Für die zwei Gruppen 1 und 6 wurden die geringsten Haftwerte festgestellt. Die Haftwerte jeder dieser Gruppen unterscheiden sich signifikant von den anderen Gruppen ($p < 0.05$). Wobei die Werte bei Gruppe 1, bei der der Speichel nach Applikation getrocknet wurde, signifikant höher sind ($p < 0.05$), als wenn die Weiterverarbeitung, wie bei Gruppe 6, ohne das vorherige Trocknen des Speichels erfolgt.

5.5 Quantitative Auswertung der Stäbchenausbeute

Im Folgenden wird kurz auf die Anzahl der Versuchsproben eingegangen. Es wurde berechnet, dass für jede Gruppe ca. 80 Stäbchen zur Weiterverarbeitung hergestellt werden sollten. Da bereits beim Sägen der Scheiben, ebenso wie beim Sägen der Stäbchen, beim Lösen aus dem Wachs nach dem Sägen oder bei der Fixierung mit Sekundenkleber in der Mikrotensile, unterschiedlich viele Stäbchen frakturierten, konnte immer nur eine reduzierte Anzahl an Stäbchen weiterverarbeitet werden.

Auch wenn nicht im Detail auf die Stäbchenausbeute eingegangen werden soll, da sich nicht exakt feststellen lässt, wodurch es zur vorzeitigen Fraktur kam, kann man im Vergleich der Gruppen seine Rückschlüsse ziehen. So hatte die Gruppe 6, welche die

geringste mittlere Zughaftfestigkeit aufweist, eine geringe Stäbchenausbeute von 32 Stäbchen. Die Gruppen 4 und 5 hatten mit höheren mittleren Zughaftfestigkeiten eine vergleichsweise größere Stäbchenausbeute. Wider Erwarten lag die Stäbchenausbeute bei der Kontrollgruppe bei 43 Stäbchen, obwohl sie im Vergleich der Gruppen die höchste mittlere Haftfestigkeit aufwies. Auf mögliche Ursachen für die geringere Anzahl der Stäbchen wird in Kapitel 6 näher eingegangen.

5.6 Einfluss von Speichel auf die Haftkraft von Prime&Bond active

Aus den Ergebnissen dieser In-vitro-Studie kann dementsprechend abgeleitet werden, dass die Haftkraft des Universaladhäsivs Prime&Bond active, nach der Kontamination mit Speichel und der Anwendung des Adhäsivs laut Herstellerangaben, geringer ausfiel, als bei Anwendung ohne Speichelkontamination. Ebenfalls wurde festgestellt, dass sich sowohl eine Erhöhung der Anwendungsdauer, als auch der Anzahl der Applikationszyklen von PBa, positiv auf die Haftkraft auswirken. Es konnte zudem nachgewiesen werden, dass das Reinigen der Dentinoberfläche durch Absprühen oder Abwaschen nach Speichelkontamination der Weiterverarbeitung ohne vorherige Reinigung, vorgezogen werden sollte.

6 Diskussion

6.1 Diskussion der Methode

6.1.1 In-vitro-Studien

Bei der vorliegenden experimentellen Studie handelt es sich um eine In-vitro-Studie. Alle Versuche, die zur Ermittlung der relevanten Daten beitrugen, wurden unter Laborbedingungen und von der gleichen Person durchgeführt. Dabei wurde auf standardisierte Versuchsabläufe und deren präzise Durchführung geachtet, um eine Vergleichbarkeit der Messwerte zu erreichen. Abweichungen, die bei der Probenherstellung entstehen, können die Haftfestigkeit stark beeinträchtigen [83, 112]. Insgesamt muss bei einer In-vitro-Studie mit besseren Ergebnissen gerechnet werden, als bei klinischen In-vivo Studien, da die Versuche extraoral in einem Labor und unter idealen Bedingungen durchgeführt werden können [132]. So konnten auch Vanajasan et al. [175] nachweisen, dass die Rissgeschwindigkeit eines Dentin-Adhäsiv-Verbunds in einer klinischen Situation viel geringer ist, als bei Zug- oder Scherkräften, die zur Bestimmung der Adhäsionskraft eines Dentin-Verbundsystems verwendet werden. Laut Roulet [136] gibt es keine Möglichkeit, die gleichen Prüfmethode in klinischen und in Laborstudien anzuwenden, was bedeutet, dass In-vivo-Studien nicht durch In-vitro-Studien ersetzt werden können. Nichtsdestotrotz besteht laut Van Meerbeek et al. [168] eine gute Korrelation zwischen Labor- und klinischer Wirksamkeit, woraus sich ergibt, dass Labortests die klinische Wirksamkeit vorhersagen können. Laut Heintze und Zimmerli [77] besteht ein Vorteil in der Anwendung von extrahierten Zähnen in In-vitro-Studien, da man die Zähne zu einer Vielzahl an kleinen als Probenkörper genutzten Stäbchen weiterverarbeiten kann, hingegen in In-vivo-Studien werden mehr Proben benötigt, um die gleiche Probenzahl zu erreichen. Ebenso können gleichzeitig regionale Dentinunterschiede bewertet werden und man kann durch Gruppeneinteilung besser zwischen den Wirksamkeiten verschiedener Materialien differenzieren [141].

6.1.2 Zahnauswahl

Die Laborversuche wurden mit Hilfe von 42 kariesfreien menschlichen Weisheitszähnen durchgeführt. Verschiedene Autoren sprechen sich für die Verwendung von menschlichen Zähnen aus, da bei der Verwendung von Rinderzähnen, je nach Lokalisation, mit

schlechteren Haftwerten gerechnet werden muss [26]. Die Studien konnten allerdings auch zeigen, dass es keinen Unterschied zwischen menschlichen und bovinen Zähnen gibt, wenn nur die oberflächlichen Schichten des Dentins, in dem die Dentintubuli größer sind, genutzt werden [104, 115, 116]. Auch bei humanen Zähnen gibt es deutliche Unterschiede zwischen der Schmelz- und Dentinhaftung. Als Ursache für die bessere Dentinhaftung gilt dessen heterogene Struktur und die unterschiedliche Ausrichtung der Tubuli [103, 114]. Ebenso von Bedeutung sind die regionalen Unterschiede im Dentin [87]. Das koronale und apikale Kronendentin hat im Vergleich zum tiefen Wurzeldentin schmalere und deutlich weniger Dentintubuli, jedoch viel intertubuläres Dentin [44]. Um einen guten Haftverbund herzustellen, ist die Penetration des Adhäsivs in das intertubuläre Dentin und die dadurch entstehende Hybridschicht wichtiger, als die Bildung von Bondingzapfen (Tags) in den Dentintubuli [124, 140]. Ein weiterer wichtiger Punkt, der zur Verbesserung der Haftwerte führt, ist die Verwendung von kariesfreiem Dentin. Denn die Anwendung des Adhäsivs auf sklerotischem Dentin führt laut zahlreichen Studien zu geringeren Haftwerten [45, 75, 148]. Nach der Auswahl der kariesfreien Zähne wurden zur optimalen Vergleichbarkeit Klasse-I-Kavitäten in alle Zähne präpariert, wobei die Tiefe der okklusalen Kästen 4 mm betrug, damit sich der Kavitätenboden im Dentin befand. Anschließend erfolgte das Sägen der Zähne in Stäbchen, die als Prüfkörper für die Mikrozugfestigkeitsuntersuchungen dienten, mit denen der Haftverbund zwischen Adhäsiv und apikalem Kronendentin des Kavitätenbodens bestimmt wurde.

6.1.3 Lagerung

Für den gesamten Zeitraum der experimentellen Untersuchung wurden die Zähne in einem feuchten Medium gelagert. Dies verhindert das Austrocknen des Dentins und ahmt das Milieu der Mundhöhle nach. Für die Lagerung stehen unterschiedliche Lösungen zur Verfügung. Zu Beginn der Versuchsreihe wurden die gesammelten Zähne in 0,1 %iger Natriumazidlösung aufbewahrt. In folgender Studie wurde nachgewiesen, dass die Lagerung in Natriumazid keinen Einfluss auf die Haftfestigkeit des Adhäsivs hat [136]. Ebenso konnte nachgewiesen werden, dass das Austrocknen der Zähne und das damit verbundene Schrumpfen des Dentins sowie das Bakterienwachstum verhindert werden [30, 136, 141]. Nach der gründlichen Reinigung der Zähne wurden diese nach dem Zufallsprinzip auf sieben Gefäße mit destilliertem Wasser aufgeteilt. Aquiliano et al. [4] konnte nachweisen, dass es keinen signifikanten Unterschied zwischen der Lagerung in

physiologischer Kochsalzlösung oder in destilliertem Wasser gibt. Auch nach der Weiterverarbeitung zu Stäbchen hat die Dauer der Lagerung in destilliertem Wasser keinen Einfluss auf die Haftfestigkeit [70, 152].

6.1.4 Herstellung der Proben

Bei der Herstellung der Proben wurden sämtliche Materialien streng nach Herstellerangaben angewendet. Daneben wurde versucht, die auf die Proben einwirkenden Kräfte zu minimieren, um vorzeitige Frakturen, die die Anzahl der Prüfkörper reduzieren, zu verhindern. Heintze und Zimmerli [77] geben an, dass die Probenherstellung für In-vitro-Studien aufwendig und techniksensitiv ist. Während und nach der Herstellung der Stäbchen kann es, aufgrund der kleinen Klebefläche, bei vielen Prüfkörpern zu Spontanfrakturen kommen [77]. Dies ist ein Zeichen dafür, dass während der Probenherstellung Kräfte auftreten, die zu einer vorzeitigen Fraktur im Verbund zwischen Adhäsiv und Dentin führen. Laut Perdigao et al. [128] ist dies auf eine unzureichende Infiltration des Adhäsivs in die Zahnhartsubstanz zurückzuführen. Folgend stehen die vorzeitig frakturierten Prüfkörper nicht mehr der Weiterverarbeitung in der Mikrozugfestigkeitsuntersuchung zur Verfügung. Die Anzahl der vorzeitig frakturierten Proben ist in der quantitativen Analyse dargestellt.

6.1.5 Mikrozugfestigkeitsuntersuchung

Die Zughaftfestigkeit ist die Kraft pro Flächeneinheit, die erforderlich ist, um eine geklebte Verbindung zu brechen, wobei das Versagen an oder in der Nähe der geklebten Grenzfläche auftritt [181]. Die in vitro Methoden zur Bestimmung der Haftwerte von Adhäsiven variieren von Labor zu Labor. Es ist daher nicht möglich, die Ergebnisse der Studien direkt miteinander zu vergleichen, lediglich relative Vergleiche mit anderen Ergebnissen können gemacht werden [133]. In dieser Studie wurde die Haftkraft mit Hilfe des Microtensile-Verfahrens bestimmt. Die Ergebnisse der Haftfestigkeitsprüfung sind von unterschiedlichen Faktoren wie beispielweise der Probengröße, Probenform und der Untersuchungsmethode abhängig [139]. In mehreren Studien wurde nachgewiesen, dass die Haftkraft bei Proben mit kleinen Querschnittsflächen höher ausfallen [41, 129, 141]. Laut Goracci et al. [67] ist dies zum einen darauf zurückzuführen, dass bei kleinflächigen Proben weniger Defekte auftreten. Zum anderen wirken aufgrund der limitierten Querschnittsfläche geringe Zugkräfte auf die Dentin-Adhäsivverbindung, so dass ein

homogener Kraftverlauf gewährleistet werden kann [141]. Die größten Haftwerte wurden laut Pashley et al. [121] bei einem Querschnitt zwischen 0,5–1 mm erzielt. Ebenfalls stellten sie fest, dass die Probenquerschnittsform, egal ob rund oder rechteckig, dagegen kaum Einfluss auf das Ergebnis hat [129, 141].

Ein weiterer Faktor, der die Haftfestigkeit beeinflusst, ist die Geschwindigkeit, mit der die Probe in der Mikrozugfestigkeitsuntersuchung gezogen wird. Oshida und Miyazaki [117] stellten fest, dass dabei die Verfahrensgeschwindigkeit in der Literatur, zwischen 0,5, 1,0, 2,0 und 5,0 mm/min variiert. Bei der Prüfung der Dentinhaftfestigkeit sollte es zu keiner plastischen Verformung kommen. Es wurde festgestellt, dass es keine Dehnungsgeschwindigkeitsempfindlichkeit gab, wenn der Test unterhalb einer Geschwindigkeit von 1,0 mm/min durchgeführt wurde. Über einer Verfahrensgeschwindigkeit von 1,0 mm/min wurde eine Dehnungsgeschwindigkeitsabhängigkeit der Zughaftfestigkeiten festgestellt. Oshida und Miyazaki [117] kamen zu dem Schluss, dass dies ausschließlich auf die Empfindlichkeit der mikromechanischen Verankerung an der Dentin-Adhäsivfläche zurückzuführen ist. Auch Dao Luong et al. konnten nach einer Erhöhung der Verfahrensgeschwindigkeit von 1,0 mm/min auf 10 mm/min eine größere Anzahl an Rissen im Dentin feststellen [35]. Yamaguchi et al. hingegen stellten fest, dass die Abhängigkeit zur Verfahrensgeschwindigkeit vernachlässigbar sei [180]. In dieser Studie wurde eine Verfahrensgeschwindigkeit von 1,0 mm/min gewählt.

6.2 Diskussion des Materials

6.2.1 pH-Wert des Adhäsivs

Das Haftvermögen der neuesten Universaladhäsive hängt von ihrer spezifischen Zusammensetzung ab. Selbstätzende Universaladhäsive, wie das in dieser Studie verwendete Prime&Bond active mit einem pH = 2, werden als "mild" bezeichnet [171]. Laut Atash und Van den Abbeele [7] weisen milde Adhäsive die stärksten Zughaftfestigkeiten auf. Sie demineralisieren Dentin nur bis zu einer Tiefe von 1 µm [159]. Darüber hinaus wird das oberflächliche Dentin nicht komplett demineralisiert, so dass ein Teil des Hydroxylapatits noch an das Kollagen gebunden bleibt [171]. Einerseits wird dadurch eine ausreichende Oberflächenporosität geschaffen, um durch die Bildung einer Hybridschicht eine mikromechanische Verankerung zu erreichen [48]. Andererseits dient die Erhaltung von Hydroxylapatit, innerhalb der Hybridschicht, als Rezeptor für eine zusätzliche chemische

Bindung von MDP (Methacryloxydecyldihydrogenphosphat) [171, 182]. MDP bindet dabei an das im Hydroxylapatit enthaltene Kalzium [173].

6.2.2 Im Adhäsiv enthaltenes Lösungsmittel

Wird lediglich Wasser als Lösungsmittel gewählt, verbleibt es in der Hybridschicht und kann dort zu einer Konkurrenz zwischen dem Monomer und dem restlichen Wasser im demineralisierten Dentin führen, wodurch es die Haftfestigkeit beeinträchtigt [86, 145]. Des Weiteren wurde bei einigen Adhäsiven beobachtet, dass es bei zu feuchten Bedingungen zu einer Phasentrennung der hydrophoben und hydrophilen Monomerkomponenten kommen kann, wodurch die Bildung von blasenähnlichen Räumen und Bondingklümpchen innerhalb der Hybridschicht begünstigt wird [157]. Darüber hinaus kann überschüssiges Wasser den Primer verdünnen und dadurch seine Wirksamkeit verringern [157]. Die Haftkraft kann nur durch eine Steigerung der Anwendungsdauer leicht verbessert werden [85, 86]. Bei den im PBa enthaltenen Lösungsmitteln handelt es sich um Wasser und Isopropanol. Da das enthaltene Wasser nur einen geringen Dampfdruck hat und daher beim Verblasen mit Luft nicht entfernt werden kann, muss dem Universaladhäsiv ein Co-Lösungsmittel mit höherem Dampfdruck beigemischt werden [155]. Bei diesem Co-Lösungsmittel handelt es sich um Isopropanol. Es ist vollständig wasserlöslich und führt in Kombination mit Wasser zu optimierten Löslichkeits-, Benetzung- und Verdampfungseigenschaften, auch bei unterschiedlicher Restfeuchtigkeit des Dentins [153, 163]. Weitere mögliche Lösungsmittel sind Aceton und Ethanol [27]. Aceton ist flüchtiger als Ethanol und verdunstet daher schnell von der Dentinoberfläche [157]. Laut Tay et al. [157] ist es daher notwendig, das Adhäsiv mehrfach aufzutragen. Wird das acetonhaltige Adhäsiv mit Wasser gemischt, kann es zur frühzeitigen Verdunstung des Acetons kommen, wodurch es wiederum zur Bildung von Bondingkügelchen kommen kann [157].

6.2.3 Einfluss von gefüllten/ungefüllten Adhäsiven

Füllstoffe werden verwendet, um die Viskosität der Adhäsive zu erhöhen und eine gleichmäßige, ausreichend dicke Schichtstärke zwischen der Zahnhartsubstanz und dem Komposit zu gewährleisten. PBa hat laut Herstellerangaben eine dynamische Viskosität von $< 30 \eta$ (mPa*s), was nach der Polymerisation zu einer Schichtstärke von $< 10 \mu\text{m}$ führt [38]. Um diese gleichmäßige Schichtstärke zu erreichen, ist keine Zugabe von

Füllstoffen notwendig [38]. In einigen Studien wurde nachgewiesen, dass gefüllte Adhäsive mit niedriger Viskosität eine Dehnungskapazität besitzen, die es ermöglicht Spannungen zwischen der schrumpfenden Kompositrestauration und dem starren Dentin auszugleichen [1]. Dadurch sollen sie eine höhere Haftkraft als ungefüllte Adhäsive erreichen [87, 174]. Im Gegensatz dazu wiesen anderen Studien nach, dass es keinen eindeutigen Unterschied zwischen der Haftkraft von gefüllten und ungefüllten Adhäsivsystemen gibt [19, 66, 174].

6.3 Diskussion der Ergebnisse

In dieser In-vitro-Studie wurden die Haftfestigkeiten von Prime&Bond active untersucht, die nach Speichelkontamination erreicht werden konnten.

Hitmi et al. [82] konnten nachweisen, dass der Zeitpunkt der Kontamination einen signifikanten Einfluss auf die Haftfestigkeit der Adhäsive hat. Demnach führte die Applikation von Speichel nach Anwendung der Universaladhäsive zu signifikant niedrigeren Haftwerten [82, 118]. Die Kontamination des Dentins fand in dieser Arbeit vor der Anwendung des Universaladhäsivs statt. Wobei keine der mit Speichel kontaminierten Gruppen 1–6 die gleichen Haftwerte wie die Kontrollgruppe erzielen konnte. In der Kontrollgruppe wurde das PBa nach Herstellerangaben angewendet. Die Haftwerte der Gruppen 1–6 unterscheiden sich wiederum signifikant, entsprechend der Weiterverarbeitung nach der erfolgten Speichelkontamination. Eine deutliche Verbesserung der Haftwerte konnte nach Speichelkontamination erreicht werden, wenn PBa länger als empfohlen, oder nach dem Trocknen erneut aufgetragen wurde. Anders als in experimentellen Studien von mehreren Autoren [113, 119, 143], die ähnliche Versuche mit anderen Universaladhäsiven durchführten, führte es jedoch nicht zur Wiederherstellung der Haftfestigkeit. Die Haftwerte der Gruppen, bei denen der Speichel vor Anwendung des PBa abgewaschen wurde, sind signifikant höher als nach dem Trocknen des Speichels. Dies entspricht auch den Ergebnissen, die Park und Lee [119] in ihrer im Jahre 2004 publizierten Studie veröffentlichten. Demnach soll ein vollständiges Austrocknen der mit Speichel kontaminierten Oberfläche vermieden werden. Der mittlere Haftwert der Gruppe, in der Alkohol zur Dekontamination verwendet wurde, ist geringer als der in derjenigen Gruppe, in der Wasser benutzt wurde, auch wenn es keinen signifikanten Unterschied gibt. Eine mögliche Ursache dafür kann sein, dass laut Ernst [43] die

Dentinoberfläche nach Anwendung von Alkohol stark austrocknet, was zum Kollabieren des Kollagens und zu dementsprechend schlechteren Haftwerten führt.

Die schlechtesten Haftfestigkeiten wurden erreicht, wenn der Speichel gleichzeitig mit dem PBa aufgetragen wurde. Eine mögliche Ursache dafür kann sein, dass es zu einer Interaktion zwischen dem im Speichel enthaltenen Wasser und dem Adhäsiv kommt. Tray [157] konnte nachweisen, dass es nach der Verdampfung des flüchtigen Lösungsmittels zu einer Phasentrennung des Adhäsivs kommt. Zurückzuführen ist dies auf die Emulsionspolymerisation, in Folge derer es zu einer irreversiblen Wechselwirkung zwischen hydrophilen und hydrophoben Adhäsivkomponenten kommt, wobei sich Micellen bilden [157]. Dies lässt sich an den Klümpchen und Blasen erkennen, die auf den REM-Aufnahmen (Abb. 6.1) von Gruppe 6 zu sehen sind.

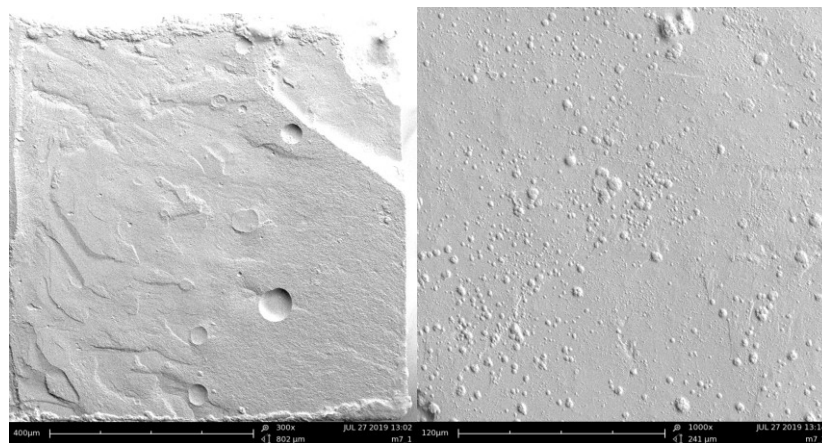


Abb.: 6.1 REM Aufnahmen der Dentinoberfläche aus Gruppe 6 (Phenom Pro; 300fache (links) und 1000fach (rechts) Vergrößerung)

6.4 Klinischer Ausblick

Dem Wunsch der Zahnärzte nach Vereinfachung der Anwendung und gleichzeitige Zeitersparnis nachzukommen, ist Ziel vieler Dentalhersteller. Ein Vorteil der Ein-Flaschen-Systeme ist dabei die reduzierte Gefahr von Fehlern in der Anwendung, im Vergleich zu Mehrflaschen-Systemen. Dennoch ist die Kontamination des Behandlungsgebiets durch Speichel eine große Herausforderung für das Material. Laut Dentsply Sirona [38] soll das Universaladhäsiv Prime&Bond active, trotz Verunreinigung einen effektiven Halt gewährleisten.

Aus den Ergebnissen dieser In-vitro-Studie kann abgeleitet werden, dass die Haftkraft des Universaladhäsivs Prime&Bond active, nach der Kontamination mit Speichel und der

Anwendung des Adhäsivs laut Herstellerangaben, geringer ist, als bei der Anwendung ohne Speichelkontamination. Damit gelingt es Dentsply nicht, eine Weiterentwicklung der Universaladhäsive zu erreichen. Weitere Forschung auf diesem Gebiet ist nötig, um den Umgang mit Verunreinigungen zu optimieren.

7 Zusammenfassung

Ziel dieser In-vitro Studie war es, den Einfluss von Speichelkontamination und –Dekontamination auf die Dentinhaftung von Prime&Bond active bei Klasse-I-Kavitäten, zu untersuchen.

Materialien und Methoden:

In dieser experimentellen In-vitro-Studie wurden 42 extrahierte kariesfreie menschliche Weisheitszähne für die Präparation von Klasse-I-Kavitäten der Größe 5x5x4mm ausgewählt. Die Zähne wurden randomisiert auf sieben Gruppen mit jeweils 6 Zähnen (n=6) aufgeteilt. Die Gruppen unterschieden sich hinsichtlich der Speichelkontamination bzw. -Dekontamination und Anwendungsdauer des Universaladhäsivs Prime&Bond active (PBa). Mit Ausnahme der Kontrollgruppe wurde bei allen Gruppen (1–6) für 10 Sekunden frischer humaner Speichel aufgetragen, anschließend wurde dieser bei Gruppe 1 getrocknet, bei Gruppe 2 mit Wasser und bei Gruppe 3 mit Alkohol dekontaminiert. Anschließend wurde jeweils das PBa nach Herstellerangaben angewendet. Bei den Gruppen 4 und 5 wurde der Speichel getrocknet und die Anwendungsdauer einmal auf 60 Sekunden, bei Gruppe 5 auf zweimal 60 Sekunden verlängert. Das Universaladhäsiv wurde bei Gruppe 6 ohne vorherige Dekontamination laut Herstellerangaben auf das speichelnasse Dentin appliziert. Im Anschluss wurden die Zähne nach mindestens 24stündiger Wasserlagerung bei Raumtemperatur mit einer wassergekühlten Diamantsäge zunächst in Scheiben und anschließend in Dentin-Komposit-Stäbchen im 90°-Winkel zum Interface gesägt. Anhand einer Mikrozugfestigkeitsuntersuchung wurde die Haftfestigkeit der Prüfkörper bis zum Bruch untersucht. Die Analyse des Interfaces zur Beurteilung des Frakturmusters erfolgte nach Bespatterung der Dentinanteile mittels eines Rasterelektronenmikroskops.

Ergebnisse und Beobachtungen:

Die Kontrollgruppe wies im Unterschied zu den mit Speichel kontaminierten Gruppen die signifikant größte Zughaftfestigkeit auf ($p < 0.05$). Bei den Gruppen 4 und 5, bei denen die Anwendungsdauer und Anzahl der Applikationsschritte erhöht wurden, konnte die zweithöchste Haftkraft nachgewiesen werden ($p < 0.05$). Den Ausgangswert erreichten

sie jedoch nicht. Gruppe 3 und 4 hatten auch nach Dekontamination signifikant geringere Haftwerte ($p < 0.05$). Wobei sich die Art der Dekontamination nicht signifikant unterschied ($p > 0.05$). In dieser Studie konnte zudem nachgewiesen werden, dass die Haftwerte nach der Applikation von PBa auf getrockneten Speichel, ebenso wie nach der Applikation auf nass belassenen Speichel, am geringsten ausfielen ($p < 0.05$).

Schlussfolgerung:

Aus den Ergebnissen dieser In-vitro-Studie kann abgeleitet werden, dass die Zughaltfestigkeit des Universaladhäsivs Prime&Bond active, nach der Kontamination mit Speichel und der Anwendung des Adhäsivs laut Herstellerangaben, geringer ist, als bei der Anwendung ohne Speichelkontamination. Eine Erhöhung der Anwendungsdauer, als auch die Anzahl der Applikationszyklen von PBa, wirken sich positiv auf die Haftkraft aus, ohne jedoch den Ausgangswert zu erreichen. Die Dekontamination der Dentinoberfläche durch Absprühen oder Abwaschen nach Speichelkontamination ist der Weiterverarbeitung ohne vorherige Reinigung vorzuziehen.

8 Summary

The aim of this in vitro study was to investigate the influence of saliva contamination and decontamination on dentin adhesion of Prime&Bond active in Class-I cavities.

Materials and methods:

In this experimental in-vitro study, 42 extracted caries-free human third molars were selected for the preparation of Class-I cavities of 5x5x4mm. The teeth were randomly assigned to seven groups (n=6). The groups differed in terms of saliva contamination or decontamination and duration of application of the universal adhesive Prime&Bond active (PBa). With the exception of the control group, fresh human saliva was applied to all groups (1-6) for 10 seconds, then dried in group 1, decontaminated with water spray in group 2 and with alcohol swab in group 3. Subsequently, the PBa was applied according to the manufacturer's instructions. In groups 4 and 5, saliva was just air-dried and the application time was extended to 60 seconds in group 4, and to 120 s in group 5. The universal adhesive was applied to the saliva-wet dentin in group 6 without prior decontamination according to the manufacturer's instructions. Subsequently, after at least 24 hours of water storage at room temperature, specimens were cut in resin-dentin beams at a 90° angle to the interface. Microtensile bond strength of the specimens was examined at a crosshead speed of 1mm/min. Micromorphological analysis of the interfaces to assess fracture patterns was carried out after sputtering the dentin components using a scanning electron microscope.

Results and observations:

The control group showed the significantly highest microtensile bond strength compared to saliva-contaminated groups ($p < 0.05$). Groups 4 and 5, where both duration and number of application steps were increased, showed the second highest bond strength without reaching initial values ($p < 0.05$). Groups 3 and 4 exhibited significantly lower adhesion values even after decontamination ($p < 0.05$). There was no significant difference regarding the type of decontamination ($p > 0.05$). Furthermore, it could be shown that the bond strength values were lowest after application of PBa on dried saliva, as well as after application on wet saliva ($p < 0.05$).

Conclusion:

From the results of this in-vitro study it can be deduced that the tensile strength of the universal adhesive Prime&Bond active, after contamination with saliva and application of the adhesive according to the manufacturer's instructions, is lower than when used without saliva contamination. An increase in the duration of application, as well as the number of application cycles of PBa, has a positive effect on the bond strength, but without reaching initial values. Decontamination of the dentin surface by spraying or washing off after saliva contamination is preferable to further processing without prior cleansing.

9 Literaturverzeichnis

1. Alhenaki AM, Attar EA, Alshahrani A, Farooq I, Vohra F, Abduljabbar T. Dentin Bond Integrity of Filled and Unfilled Resin Adhesive Enhanced with Silica Nanoparticles-An SEM, EDX, Micro-Raman, FTIR and Micro-Tensile Bond Strength Study. *Polymers* 2021;13:1-12.
2. Ansteinsson VE, Samuelsen JT, Dahl JE. Filler particles used in dental biomaterials induce production and release of inflammatory mediators in vitro. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2009;89:86-92.
3. Antonucci JM, Dickens SH, Fowler BO, Xu HH, McDonough WG. Chemistry of silanes: interfaces in dental polymers and composites. *J Res Natl Inst Stand Technol* 2005;110:541-558.
4. Aquilino S, Williams V. The effect of storage solutions and mounting media on the bond strengths of a dentinal adhesive to dentin. *Dent Mater* 1987;3:131-134.
5. Armstrong S, Breschi L, Özcan M, Pfeifferkorn F, Ferrari M, Van Meerbeek B. Academy of Dental Materials guidance on in vitro testing of dental composite bonding effectiveness to dentin/enamel using micro-tensile bond strength (μ TBS) approach. *Dent Mater* 2017;33:133-143.
6. Atalay C, Uslu A, Yazici AR. Does laser etching have an effect on application mode of a universal adhesive?-A microleakage and scanning electron microscopy evaluation. *Microsc Res Tech* 2021;84:125-132.
7. 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;15:264-273.
8. Attia A, Kern M. Long-term resin bonding to zirconia ceramic with a new universal primer. *J Prosthet Dent* 2011;106:319-327.
9. Baumann W. Statistik (fast) ohne Mathematik: Statistik oder der Umgang mit Daten. *Nachr Chem Tech Lab* 1986;34:995-996.
10. Berge TLL, Lygre GB, Lie SA, Lindh CH, Björkman L. Bisphenol A in human saliva and urine before and after treatment with dental polymer-based restorative materials. *Eur J Oral Sci* 2019;127:435-444.
11. Betancourt DE, Baldion PA, Castellanos JE. Resin-Dentin Bonding Interface: Mechanisms of Degradation and Strategies for Stabilization of the Hybrid Layer. *Int J Biomater* 2019;2019:1-11.

12. Black GV. The technical procedures in filling teeth. Chicago: Blakely Printing; 1903. S.196.
13. Blunck U. Selbstätzende Adhäsivsysteme. wissen kompakt 2011;5:1-11.
14. Bortolotto T, Onisor I, Krejci I, Ferrari M, Tay FR, Bouillaguet S. Effect of cyclic loading under enzymatic activity on resin–dentin interfaces of two self-etching adhesives. Dent Mater 2008;24:178-184.
15. Bortz J, Schuster C. Statistik: Für Human-und Sozialwissenschaftler. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2010. S.655.
16. Bowen RL. Particle distribution in reinforced polymer. J Am Dent Assoc 1964;69:481-495.
17. Brackett MG, Li N, Brackett WW, Sword RJ, Qi Y, Niu L, Pucci C, Dib A, Pashley DH, Tay F. The critical barrier to progress in dentine bonding with the etch-and-rinse technique. J Dent 2011;39:238-248.
18. Braden M, Clarke RL, Nicholson J, Parker S. Polymeric dental materials. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2012. S.124.
19. Braga R, Cesar P, Gonzaga C. Tensile bond strength of filled and unfilled adhesives to dentin. Am J Dent 2000;13:73-76.
20. Brännström M, Malmgren O, Nordenvall KJ. Etching of young permanent teeth with an acid gel. Am J Orthod 1982;82:379-383.
21. Breschi L, Maravic T, Comba A, Cunha SR, Loguercio AD, Reis A, Hass V, Cadenaro M, Mancuso E, Mayer-Santos E, Niu L, Pashley DH, Tay FR, Mazzoni A. Chlorhexidine preserves the hybrid layer in vitro after 10-years aging. Dent Mater 2020;36:672-680.
22. Buchalla W. Multitalent Speichel: Bekanntes und Neues zu Zusammensetzung und Funktion. Dtsch Zahnärztl Z 2012;67:438–446.
23. Bühl A. SPSS 23 : Einführung in die moderne Datenanalyse. Hallbergmoos: Pearson; 2016. S.1059.
24. Buonocore MG. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. J Dent Res 1955;34:849-853.
25. Burke FT. From extension for prevention to prevention of extension:(minimal intervention dentistry). Dent Update 2003;30:492-502.

26. Canbek K, Karbach M, Gottschalk F, Erbe C, Wehrbein H. Evaluation of bovine and human teeth exposed to thermocycling for microleakage under bonded metal brackets. *J Orofac Orthop* 2013;74:102-112.
27. Cardoso Pde C, Lopes GC, Vieira LC, Baratieri LN. Effect of solvent type on microtensile bond strength of a total-etch one-bottle adhesive system to moist or dry dentin. *Oper Dent* 2005;30:376-381.
28. Carrière D, Moreau M, Barboux P, Boilot J-P, Spalla O. Modification of the Surface Properties of Porous Nanometric Zirconia Particles by Covalent Grafting. *Langmuir* 2004;20:3449-3455.
29. Carrilho E, Cardoso M, Marques Ferreira M, Marto CM, Paula A, Coelho AS. 10-MDP Based Dental Adhesives: Adhesive Interface Characterization and Adhesive Stability-A Systematic Review. *Materials* 2019;12:1-18.
30. Carvalho R, Yoshiyama M, Pashley E, Pashley DH. In vitro study on the dimensional changes of human dentine after demineralization. *Arch Oral Biol* 1996;41:369-377.
31. Chawhuaveang DD, Yu OY, Yin IX, Lam WY, Mei ML, Chu CH. Acquired salivary pellicle and oral diseases: A literature review. *J Dent Sci* 2021;16:523-529.
32. Chen B, Yan Y, Xie H, Meng H, Zhang H, Chen C. Effects of Tribochemical Silica Coating and Alumina-Particle Air Abrasion on 3Y-TZP and 5Y-TZP: Evaluation of Surface Hardness, Roughness, Bonding, and Phase Transformation. *J Adhes Dent* 2020;22:373-382.
33. Chen L, Suh BI. Bonding of resin materials to all-ceramics: a review. *Curr Res Dent* 2012;3:7-17.
34. 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;73:1088-1095.
35. Dao Luong MN, Shimada Y, Turkistani A, Tagami J, Sumi Y, Sadr A. Fractography of interface after microtensile bond strength test using swept-source optical coherence tomography. *Dent Mater* 2016;32:862-869.
36. De Munck J, Van KL, Peumans M. Critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. *J Dent Res* 2005;84:118-132.
37. Dekant W, Völkel W. Human exposure to bisphenol A by biomonitoring: methods, results and assessment of environmental exposures. *Toxicol Appl Pharmacol* 2008;228:114-134.

38. Dentsply. Prime&Bond active - Wissenschaftliches Kompendium 2017
25.03.2020. Available from: <https://assets.dentsplysirona.com/flagship/de-de/explore/restauration/RES-PrimeBondactive-WissenschaftlichesKompendium.pdf>.
39. Eckstein PP. Angewandte Statistik mit SPSS: Praktische Einführung für Wirtschaftswissenschaftler. Wiesbaden: Springer Gabler 2016. S.388.
40. El Gedaily M, Attin T, Wiedemeier DB, Tauböck TT. Impact of Different Etching Strategies on Margin Integrity of Conservative Composite Restorations in Demineralized Enamel. *Materials* 2020;13:1-10.
41. El-Askary FM, Nassif MS, Andrade AM, Reis A, Loguercio AD. Effect of surface area and air-drying distance on shear bond strength of etch-and-rinse adhesive. *Braz Oral Res* 2012;26:418-423.
42. Elkassas D, Arafa A. Assessment of post-contamination treatments affecting different bonding stages to dentin. *Eur J Dent* 2016;10:327-332.
43. Ernst C-P. Die 20 beliebtesten Fehler beim Kleben. *Monatsschr Dtsch Zahnärzte Freie Zahnarzt* 2010;54:66-83.
44. Firouzmandi M, Khashaei S. Knoop Hardness of Self-Etch Adhesives Applied on Superficial and Deep Dentin. *J Dent* 2020;21:42-47.
45. Follak A, Miotti L, Lenzi T, Rocha R, Maxnuck Soares F. The impact of artificially caries-affected dentin on bond strength of multi-mode adhesives. *J Conserv Dent* 2018;21:136-141.
46. Fornazari IA, Wille I, Meda EM, Brum RT, Souza EM. Effect of Surface Treatment, Silane, and Universal Adhesive on Microshear Bond Strength of Nanofilled Composite Repairs. *Oper Dent* 2017;42:367-374.
47. Foster J, Walker RJ. Dental filling materials. US Patent Office; 1974. p. S.2.
48. Frankenberger R. Adhäsiv-Fibel Adhäsive Zahnmedizin - Wege zum klinischen Erfolg. Balingen: Spitta; 2018. S.280.
49. Frankenberger R. Adhäsive. *ZWR* 2018;127:300-304.
50. Frankenberger R. Bonding 2006—Zeitersparnis versus Langzeiterfolg. *Quintessenz* 2006;57:485-495.

51. Frankenberger R. Composite first - Ceramic second! Kompositrestaurationen im Front- und Seitenzahnbereich - Erfahrungen über 25 Jahre. Quintessenz 2018;69:490–497.
52. Frankenberger R. Klassifikation der Adhäsivsysteme. Zahnärztl Mitt 2020;01-02:1-3.
53. Frankenberger R, Appelt A, Roggendorf M. Adhäsivtechnik 2011. der junge zahnarzt 2011;2:44-51.
54. Frankenberger R, Heidemann D, Staehle H, Hellwig E, Blunck U, Hickel R. DGZ-Gutachten zur Adhäsivtechnik. Dtsch Zahnärztl Z 2014;40:57-58.
55. Frankenberger R, Heidemann D, Staehle H, Hellwig E, Blunck U, Hickel R. Neue Begriffe in der restaurativen Zahnerhaltung. Dtsch Zahnärztl Z 2014;40:57-58.
56. Frankenberger R, Kern M. Dentin adhesives create a positive bond to dental hard tissue. Int J Comput Dent 2003;6:187-192.
57. Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A. Klinik des Kompositinlays. Innovative Verfahren in der Zahnheilkunde. Berlin Heidelberg: Springer; 2004. S.473-521.
58. Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A. Technique sensitivity of dentin bonding: effect of application mistakes on bond strength and marginal adaption. Oper Dent 2000;25:324-330.
59. Frankenberger R, Krech M, Braun A, Roggendorf MJ. Moderne Adhäsivsysteme. Monatsschr Dtsch Zahnärzte Freie Zahnarzt 2015;59:53-57.
60. Frankenberger R, Lohbauer U, Roggendorf MJ, Naumann M, Taschner M. Selective enamel etching reconsidered: better than etch-and-rinse and self-etch? J Adhes Dent 2008;10:339-344.
61. Frankenberger R, Onczul C, Taschner M. Adhäsive Zahnmedizin: Ist eine Optimierung im Arbeitsablauf möglich?-Update 2007. ZWR 2007;116:414-420.
62. Frankenberger R, Schipper H, Roggendorf M. Adhäsivtechnik 2010–Etch-and-Rinse-oder Self-Etch-Systeme. der junge zahnarzt 2010;61:537-542.
63. Frankenberger R, Strobel WO, Lohbauer U, Krämer N, Petschelt A. The effect of six years of water storage on resin composite bonding to human dentin. Clin Oral Investig 2004;69:25-32.

64. Frankenberger R, Tay FR. Self-etch vs etch-and-rinse adhesives: effect of thermo-mechanical fatigue loading on marginal quality of bonded resin composite restorations. *Dent Mater* 2005;21:397-412.
65. Frassetto A, Breschi L, Turco G, Marchesi G, Di Lenarda R, Tay FR, Pashley DH, Cadenaro M. Mechanisms of degradation of the hybrid layer in adhesive dentistry and therapeutic agents to improve bond durability-A literature review. *Dent Mater* 2016;32:41-53.
66. Gallo J, Comeaux R, Haines B, Xu X, Burgess J. Shear bond strength of four filled dentin bonding systems. *Oper Dent* 2001;26:44-47.
67. 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* 2004;20:643-654.
68. Guilardi LF, Pereira GKR, Giordani JC, Kleverlaan CJ, Valandro LF, Rippe MP. Effect of zirconia surface treatment, resin cement and aging on the load-bearing capacity under fatigue of thin simplified full-contour Y-TZP restorations. *J Mech Behav Biomed Mater* 2019;97:21-29.
69. Guo JM, Makvandi P, Wei CC, Chen JH, Xu HK, Breschi L, Pashley DH, Huang C, Niu LN, Tay FR. Polymer conjugation optimizes EDTA as a calcium-chelating agent that exclusively removes extrafibrillar minerals from mineralized collagen. *Acta Biomater* 2019;90:424-440.
70. Gutiérrez MF, Sutil E, Malaquias P, de Paris Matos T, de Souza LM, Reis A, Perdigão J, Loguercio AD. Effect of self-curing activators and curing protocols on adhesive properties of universal adhesives bonded to dual-cured composites. *Dent Mater* 2017;33:775-787.
71. Hamama HH, Yiu CK, Burrow MF. Caries Management: A Journey between Black's principals and Minimally Invasive Concepts. *Int J Dent Oral Sci* 2015;2:120-125.
72. Hanabusa M, Mine A, Kuboki T, Momoi Y, Van Ende A, Van Meerbeek B, De Munck J. Bonding effectiveness of a new 'multi-mode' adhesive to enamel and dentine. *J Dent* 2012;40:475-484.
73. Haralur SB, Alharthi SM, Abohasel SA, Alqahtani KM. Effect of Decontamination Treatments on Micro-Shear Bond Strength between Blood-Saliva-Contaminated Post-Etched Dentin Substrate and Composite Resin. *Healthcare* 2019;7:1-13.
74. Hasnain MS, Ahmad SA, Chaudhary N, Minhaj MA, Nayak AK. Degradation and failure of dental composite materials. *Applications of Nanocomposite Materials in Dentistry*. Amsterdam: Elsevier; 2019. S.364

75. Hass V, Cardenas A, Siqueira F, Pacheco RR, Zago P, Silva DO, Bandeca MC, Loguercio AD. Bonding Performance of Universal Adhesive Systems Applied in Etch-and-Rinse and Self-Etch Strategies on Natural Dentin Caries. *Oper Dent* 2019;44:510-520.
76. Hay D. The adsorption of salivary proteins by hydroxyapatite and enamel. *Arch Oral Biol* 1967;12:937–946.
77. Heintze SD, Zimmerli B. Relevanz von In-vitro-Untersuchungen von Adhäsiv- und Kompositmaterialien. *Schweiz Monatsschr Zahnmed* 2011;121:804-809.
78. Heller D, Helmerhorst EJ, Oppenheim FG. Saliva and Serum Protein Exchange at the Tooth Enamel Surface. *J Dent Res* 2017;96:437-443.
79. Hellwege K-D. Die Praxis der zahnmedizinischen Prophylaxe: ein Leitfaden für die Individualprophylaxe, Gruppenprophylaxe und initiale Parodontaltherapie. Stuttgart: Georg Thieme Verlag; 2003. S.304.
80. Hellwig E, Klimek J, Attin T. Einführung in die Zahnerhaltung. Köln: Deutscher Ärzte-Verlag GmbH; 2018. S.699.
81. Hickel R, Kunzelmann K, Lambrechts P, Perdigao J, Vanherle G, Van Meerbeek B, Frankenberger R, De Munck J. Die Adhäsivtechnologie: Ein Leitfaden für Theorie und Praxis. *Dentnet Masters 3M ESPE Expert Education* 2001:1-106.
82. Hitmi L, Attal J-P, Degrange M. Influence of the time-point of salivary contamination on dentin shear bond strength of 3 dentin adhesive systems. *J Adhes Dent* 1999;1:219–232.
83. Huang Y-H, Wang Y-L, Lin P-Y, Lai Y-J, Cheng C-W, Chiang Y-C. Dentists' performance in dentin-composite resin bonding before and after hands-on course learning. *J Formos Med Assoc* 2020;119:260-267.
84. Ilie N, Kunzelmann K, Hickel R. Werkstoffkundliche Untersuchungen zu Kompositen. *Dtsch Zahnärztl Z* 2005;60:1-14.
85. Jacobsen T, Söderholm K-J. Effect of primer solvent, primer agitation, and dentin dryness on shear bond strength to dentin. *Am J Dent* 1998;11:225-228.
86. Jacobsen T, Söderholm K-J. Some effects of water on dentin bonding. *Dent Mater* 1995;11:132-136.
87. Kaaden C, Powers JM, Friedl K-H, Schmalz G. Bond strength of self-etching adhesives to dental hard tissues. *Clin Oral Investig* 2002;6:155-160.

88. Kalavacharla VK, Lawson NC, Ramp LC, Burgess JO. Influence of Etching Protocol and Silane Treatment with a Universal Adhesive on Lithium Disilicate Bond Strength. *Oper Dent* 2015;40:372-378.
89. Kanca III J. Resin bonding to wet substrate. I. Bonding to dentin. *Quintessence Int* 1992;23:39-41.
90. Kensch A, Dähne F, Wagenschwanz C, Richter G, Vieregutz G, Hannig C. Shear bond strength of different types of adhesive systems to dentin and enamel of deciduous teeth in vitro. *Clin Oral Investig* 2016;20:831-840.
91. Kim JH, Chae SY, Lee Y, Han GJ, Cho BH. Effects of multipurpose, universal adhesives on resin bonding to zirconia ceramic. *Oper Dent* 2015;40:55-62.
92. Kim Y, Kim CK, Cho BH, Son HH, Um CM, Kim OY. A new resin matrix for dental composite having low volumetric shrinkage. *Journal of Biomedical Materials Research Part B, Applied Biomaterials* 2004;70B:82-90.
93. King NM, Hiraishi N, Yiu CK, Pashley EL, Loushine RJ, Rueggeberg FA, Pashley DH, Tay FR. Effect of resin hydrophilicity on water-vapour permeability of dental adhesive films. *Eur J Oral Sci* 2005;113:436-442.
94. Koenigswald WV. Biomechanische Anpassungen im Zahnschmelz von Säugetieren. *Biol Unserer Zeit* 1990;20:110-116.
95. Köhler T. Statistik für Psychologen, Pädagogen und Mediziner: ein Lehrbuch. Stuttgart: Kohlhammer; 2004. S.352.
96. Kowalska A, Sokolowski J, Bociong K. The Photoinitiators Used in Resin Based Dental Composite-A Review and Future Perspectives. *Polymers (Basel)* 2021;13:1-17.
97. Krämer N, García-Godoy F, Frankenberger R. Evaluation of resin composite materials. Part II: in vivo investigations. *Am J Dent* 2005;18:75-81.
98. Kumar SR, Patnaik A, Bhat I. Physical and thermo-mechanical characterizations of resin-based dental composite reinforced with silane-modified nanoalumina filler particle. *Proc Inst Mech Eng Part L J Mater Des Appl* 2016;230:504-514.
99. Lendenmann U, Grogan J, Oppenheim F. Saliva and dental pellicle-a review. *Adv Dent Res* 2000;14:22-28.
100. Lennartz M. Amalgam-Füllungen sind unbedenklich. *Monatsschr Dtsch Zahnärzte Freie Zahnarzt* 2016;60:52-52.

101. Löfroth M, Ghasemimehr M, Falk A, Vult von Steyern P. Bisphenol A in dental materials - existence, leakage and biological effects. *Heliyon* 2019;5:1-9.
102. Loguercio AD, de Paula EA, Hass V, Luque-Martinez I, Reis A, Perdigão J. A new universal simplified adhesive: 36-Month randomized double-blind clinical trial. *J Dent* 2015;43:1083-1092.
103. Lohbauer U, Rosentritt M, Ilie N. Universaladhäsive—hält der Name was er verspricht? *ZWR* 2016;125:546-570.
104. Lopes MB, Sinhoreti MA, Correr Sobrinho L, Consani S. Comparative study of the dental substrate used in shear bond strength tests. *Braz Oral Res* 2003;17:171-175.
105. Luque-Martinez IV, Perdigão J, Muñoz MA, Sezinando A, Reis A, Loguercio AD. Effects of solvent evaporation time on immediate adhesive properties of universal adhesives to dentin. *Dent Mater* 2014;30:1126-1135.
106. Lutz F, Phillips RW. A classification and evaluation of composite resin systems. *J Prosthet Dent* 1983;50:480-488.
107. Ma Y, Liu H, Wu J, Yuan L, Wang Y, Du X, Wang R, Marwa PW, Petlulu P, Chen X, Zhang H. The adverse health effects of bisphenol A and related toxicity mechanisms. *Environ Res* 2019;176:108575.
108. Mai S, Wei CC, Gu LS, Tian FC, Arola DD, Chen JH, Jiao Y, Pashley DH, Niu LN, Tay FR. Extrafibrillar collagen demineralization-based chelate-and-rinse technique bridges the gap between wet and dry dentin bonding. *Acta Biomater* 2017;57:435-448.
109. Maier E, Bordihn V, Belli R, Taschner M, Petschelt A, Lohbauer U, Zorzin J. New Approaches in Bonding to Glass-Ceramic: Self-Etch Glass-Ceramic Primer and Universal Adhesives. *J Adhes Dent* 2019;21:209-217.
110. Marsh PD, Do T, Beighton D, Devine DA. Influence of saliva on the oral microbiota. *Periodontol 2000* 2016;70:80-92.
111. Mazzoni A, Nascimento F, Carrilho M, Tersariol I, Papa V, Tjäderhane L, Di Lenarda R, Tay F, Pashley DH, Breschi L. MMP activity in the hybrid layer detected with in situ zymography. *J Dent Res* 2012;91:467-472.
112. Miyazaki M, Tsubota K, Takamizawa T, Kurokawa H, Rikuta A, Ando S. Factors affecting the in vitro performance of dentin-bonding systems. *Jpn Dent Sci Rev* 2012;48:53-60.

113. Nair P, Ilie N. The long-term consequence of salivary contamination at various stages of adhesive application and clinically feasible remedies to decontaminate. *Clin Oral Investig* 2020;24:4413-4426.
114. Nakabayashi N. The hybrid layer: A resin-dentin composite. *Dent Mater* 1992;88:321-329.
115. Nakamichi I, Iwaku M, Fusayama T. Bovine teeth as possible substitutes in the adhesion test. *J Dent Res* 1983;62:1076-1081.
116. Olek A, Klimek L, Bołtacz-Rzepkowska E. Comparative scanning electron microscope analysis of the enamel of permanent human, bovine and porcine teeth. *J Vet Sci* 2020;21:1-14.
117. Oshida Y, Miyazaki M. Dentin bonding system. Part II: Effect of crosshead speed. *Biomed Mater Eng* 1996;6:87-100.
118. Pappa E, Masouras K, Margaritis V, Kakaboura A. Effect of decontamination procedures on marginal and internal adaptation in saliva contaminated resin composite restorations. *BMC Oral Health* 2020:1-15.
119. Park J, Lee K. The influence of salivary contamination on shear bond strength of dentin adhesive systems. *Oper Dent* 2004;29:437-442.
120. Pashley DH. Mechanisms of dentin sensitivity. *Dental Clinic of North America* 1990;34:449-473.
121. 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.
122. Pashley DH, Sano H, Ciucchi B, Yoshiyama M, Carvalho RM. Adhesion testing of dentin bonding agents: A review. *Dent Mater* 1995;11:117-125.
123. Pashley DH, Tay FR. Aggressiveness of contemporary self-etching adhesives: Part II: etching effects on unground enamel. *Dent Mater* 2001;17:430-444.
124. Pegado REF, do Amaral FLB, Flório FM, Basting RT. Effect of different bonding strategies on adhesion to deep and superficial permanent dentin. *Eur J Dent* 2010;4:110-117.
125. Perdigão J, Frankenberger R. Effect of solvent and rewetting time on dentin adhesion. *Quintessence Int* 2001;32:385–390.

126. Perdigao J, Frankenberger R, Rosa BT, Breschi L. New trends in dentin/enamel adhesion. *Am J Dent* 2000;13:25-30.
127. Perdigao J, Geraldeli S, Hodges JS. Total-etch versus self-etch adhesive: effect on postoperative sensitivity. *J Am Dent Assoc* 2003;134:1621-1629.
128. 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* 2006;8:367-373.
129. Phrukkanon S, Burrow MF, Tyas MJ. The influence of cross-sectional shape and surface area on the microtensile bond test. *Dent Mater* 1998;14:212-221.
130. Pinna R, Usai P, Filigheddu E, Garcia-Godoy F, Milia E. The role of adhesive materials and oral biofilm in the failure of adhesive resin restorations. *Am J Dent* 2017;30:285-292.
131. Pratap B, Gupta RK, Bhardwaj B, Nag M. Resin based restorative dental materials: characteristics and future perspectives. *Jpn Dent Sci Rev* 2019;55:126-138.
132. Purk JH, Dusevich V, Glaros A, Spencer P, Eick JD. In vivo versus in vitro microtensile bond strength of axial versus gingival cavity preparation walls in Class II resin-based composite restorations. *J Am Dent Assoc* 2004;135:185-228.
133. Retief DH, O'Brien JA, Smith LA, Marchman JL. In vitro investigation and evaluation of dentin bonding agents. *Am J Dent* 1988;1:176-183.
134. Rosa WL, Piva E, Silva AF. Bond strength of universal adhesives: A systematic review and meta-analysis. *J Dent* 2015;43:765-776.
135. Roulet J-F, Hirt T, Lutz F. Surface roughness and marginal behaviour of experimental and commercial composites: an in vitro study. *J Oral Rehabil* 1984;11:499-509.
136. Roulet JF. Marginal integrity: clinical significance. *J Dent* 1994;22:9-12.
137. Rouse MA, May JT, Platt JA, Cook NB, Capin OR, Adams BN, Kirkup ML, Diefenderfer KE. Clinical evaluation of a universal adhesive in non-carious cervical lesions. *J Esthet Restor Dent* 2020;32:691-698.
138. Sabbagh J, McConnell RJ, McConnell MC. Posterior composites: Update on cavities and filling techniques. *J Dent* 2017;57:86-90.

139. Sadek FT, Cury ÁH, Monticelli F, Ferrari M, Cardoso PEC. The influence of the cutting speed on bond strength and integrity of microtensile specimens. *Dent Mater* 2005;21:1144-1149.
140. Salagalla U, Mandava J, Ravi R, Nunna V. Effect of intratooth location and thermomechanical cycling on microtensile bond strength of bulk-fill composite resin. *J Conserv Dent* 2018;21:657-661.
141. 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;10:236-240.
142. Santerre JP, Shajii L, Leung BW. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. *Crit Rev Oral Biol Med* 2001;12:136-151.
143. Sattabanasuk V, Shimada Y, Tagami J. Effects of saliva contamination on dentin bond strength using all-in-one adhesives. *J Adhes Dent* 2006;8:311–318.
144. Schmalz G, Widbiller M. Biokompatibilität zahnärztlicher Werkstoffe – Update 2018. *Zahnmedizin update* 2018;12:239-256.
145. Schneider H. Fehler bei der Anwendung der Adhäsivtechnik. *ZWR* 2009;118:430-440.
146. Schroeder HE. Pathobiologie oraler Strukturen: Zähne, Pulpa, Parodont. Basel: Karger Medical and Scientific Publishers; 1997. S.256.
147. Shafiei F, Kamran S, Memarpour M, Aghaei T. Bond strength and adhesive interfacial micromorphology of self-adhesive resin cements: Effect of reduced times of pre-etching. *Journal of Clinical and Experimental Dentistry* 2019;11:984-990.
148. Shibata S, Vieira LC, Baratieri LN, Fu J, Hoshika S, Matsuda Y, Sano H. Evaluation of microtensile bond strength of self-etching adhesives on normal and caries-affected dentin. *Dent Mater J* 2016;35:166-173.
149. Siqueira F, Millán Cárdenas A, Gutiérrez Reyes M, Malaquias P, Hass V, Reis A, Loguercio AD, Perdigao J. Laboratory performance of universal adhesive systems for luting CAD/CAM restorative materials. *J Adhes Dent* 2016;18:331–340.
150. Soderholm KJ, Zigan M, Ragan M, Fischlschweiger W, Bergman M. Hydrolytic degradation of dental composites. *J Dent Res* 1984;63:1248-1254.

151. Sofan E, Sofan A, Palaia G, Tenore G, Romeo U, Migliau G. Classification review of dental adhesive systems: from the IV generation to the universal type. *Ann Stomatol (Roma)* 2017;8:1-17.
152. Spyropoulos D, Kamposiora P, Zoidis P. The Effect of Surface Pretreatment and Water Storage on the Bonding Strength of a Resin Composite Cement to Modified PEEK. *Eur J Prosthodont Restor Dent* 2020;28:121-127.
153. Sugimura R, Tsujimoto A, Hosoya Y, Fischer NG, Barkmeier WW, Takamizawa T, Latta MA, Miyazaki M. Surface moisture influence on etch-and-rinse universal adhesive bonding. *Am J Dent* 2019;32:33-38.
154. Swift EJ, Jr., Perdigao J, Heymann HO. Bonding to enamel and dentin: a brief history and state of the art, 1995. *Quintessence Int* 1995;26:95-110.
155. Taschner M. Kleben ohne Phosphorsäureätzung. *wissen kompakt* 2015;9:17-25.
156. Tay F, Frankenberger R, Krejci I, Bouillaguet S, Pashley DH, Carvalho R, Lai C. Single-bottle adhesives behave as permeable membranes after polymerization. I. In vivo evidence. *J Dent* 2004;32:611-621.
157. Tay FR, Gwinnett AJ, Wei SH. The overwet phenomenon: a transmission electron microscopic study of surface moisture in the acid-conditioned, resin-dentin interface. *Am J Dent* 1996;9:161-166.
158. Tay FR, King NM, Chan KM, Pashley DH. How can nanoleakage occur in self-etching adhesive systems that demineralize and infiltrate simultaneously? *J Adhes Dent* 2002;4:255-269.
159. Tay FR, Pashley DH. Aggressiveness of contemporary self-etching systems: I: Depth of penetration beyond dentin smear layers. *Dent Mater* 2001;17:296-308.
160. Tay FR, Pashley DH. Dental adhesives of the future. *J Adhes Dent* 2002;4:91-103.
161. Thanatvarakorn O, Prasansuttiporn T, Takahashi M, Thittaweerat S, Foxtan RM, Ichinose S, Tagami J, Nakajima M. Effect of Scrubbing Technique with Mild Self-etching Adhesives on Dentin Bond Strengths and Nanoleakage Expression. *J Adhes Dent* 2016;18:197-204.
162. Townsend RD, Dunn WJ. The effect of saliva contamination on enamel and dentin using a self-etching adhesive. *J Am Dent Assoc* 2004;135:895-901.
163. Tsujimoto A, Shimatani Y, Nojiri K, Barkmeier WW, Markham MD, Takamizawa T, Latta MA, Miyazaki M. Influence of surface wetness on bonding effectiveness of universal adhesives in etch-and-rinse mode. *Eur J Oral Sci* 2019;127:162-169.

164. Ülker E, Bilgin S, Kahvecioğlu F, Erkan AI. Effect of saliva decontamination procedures on shear bond strength of a one-step adhesive system. *Niger J Clin Pract* 2017;20:1201-1205.
165. Unemori M, Matsuya Y, Akashi A, Goto Y, Akamine A. Self-etching adhesives and postoperative sensitivity. *Am J Dent* 2004;17:191-195.
166. 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.
167. Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Coutinho E, Poitevin A, Yoshida Y, Suzuki K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Origin of Interfacial Droplets with One-step Adhesives. *J Dent Res* 2007;86:739-744.
168. 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;28:215-235.
169. 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;71:1530-1540.
170. Van Meerbeek B, Kanumilli P, De Munck J, Van Landuyt K, Lambrechts P, Peumans M. A randomized controlled study evaluating the effectiveness of a two-step self-etch adhesive with and without selective phosphoric-acid etching of enamel. *Dent Mater* 2005;21:375-383.
171. Van Meerbeek B, Peumans M, Poitevin A, Mine A, Van Ende A, Neves A, De Munck J. Relationship between bond-strength tests and clinical outcomes. *Dent Mater* 2010;26:100-121.
172. Van Meerbeek B, Peumans M, Verschueren M, Gladys S, Braem M, Lambrechts P, Vanherle G. Clinical status of ten dentin adhesive systems. *J Dent Res* 1994;73:1690-1702.
173. Van Meerbeek B, Vargas M, Inoue S, Yoshida Y, Peumans M, Lambrechts P, Vanherle G. Adhesives and cements to promote preservation dentistry. *Oper Dent* 2001;26:119-144.
174. Van Meerbeek B, Willems G, Celis J, Roos J, Braem M, Lambrechts P, Vanherle G. Assessment by nano-indentation of the hardness and elasticity of the resin-dentin bonding area. *J Dent Res* 1993;72:1434-1442.

175. Vanajasan PP, Dhakshinamoorthy M, Rao CS. Factors affecting the bond strength of self-etch adhesives: A meta-analysis of literature. *J Conserv Dent* 2011;14:62-67.
176. Victor A, Elsässer A, Hommel G, Blettner M. Wie bewertet man die p-Wert-Flut. *Dtsch Ärztebl* 2010;107:50-56.
177. Waerhaug J. Effect of rough surfaces upon gingival tissue. *J Dent Res* 1956;35:323-325.
178. Wang R, Shi Y, Li T, Pan Y, Cui Y, Xia W. Adhesive interfacial characteristics and the related bonding performance of four self-etching adhesives with different functional monomers applied to dentin. *J Dent* 2017;62:72-80.
179. Weber T. *Memorix Zahnmedizin*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag; 2017. S.632.
180. Yamaguchi K, Miyazaki M, Takamizawa T, Tsubota K, Rikuta A. Influence of crosshead speed on micro-tensile bond strength of two-step adhesive systems. *Dent Mater* 2006;22:420-425.
181. Yamanaka A, Mine A, Matsumoto M, Hagino R, Yumitate M, Ban S, Ishida M, Miura J, Meerbeek BV, Yatani H. Back to the multi-step adhesive system: A next-generation two-step system with hydrophobic bonding agent improves bonding effectiveness. *Dent Mater* 2021;40:928–933.
182. Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R, Nakayama Y, Okazaki M, Shintani H, Inoue S, Tagawa Y, Suzuki K, De Munck J, Van Meerbeek B. Comparative Study on Adhesive Performance of Functional Monomers. *J Dent Res* 2004;83:454-458.
183. Yoshihara K, Yoshida Y, Hayakawa S, Nagaoka N, Irie M, Ogawa T, Van Landuyt KL, Osaka A, Suzuki K, Minagi S, Van Meerbeek B. Nanolayering of phosphoric acid ester monomer on enamel and dentin. *Acta Biomater* 2011;7:3187-3195.
184. Yoshihara K, Yoshida Y, Nagaoka N, Hayakawa S, Okihara T, De Munck J, Maruo Y, Nishigawa G, Minagi S, Osaka A, Van Meerbeek B. Adhesive interfacial interaction affected by different carbon-chain monomers. *Dent Mater* 2013;29:888-897.
185. Zduniak A, Olszewska S, Mielczarek A. Metalloproteinases and their role in the degradation of bonding systems. *Nowa Stomatol* 2018;4:166-170.
186. Zhang L, Wang W, Wang C, Li M, Wang Z, Su Z, Fu B. Interaction of ACP and MDP and its effect on dentin bonding performance. *J Mech Behav Biomed Mater* 2019;91:301-308.

187. Zhang Z, Wang X, Zhang L, Liang B, Tang T, Fu B, Hannig M. The contribution of chemical bonding to the short- and long-term enamel bond strengths. *Dent Mater* 2013;29:103-112.
188. Zimmerli B, Strub M, Jeger F, Stadler O, Lussi A. Composite materials: composition, properties and clinical applications. A literature review. *Schweiz Monatsschr Zahnmed* 2010;120:972-986.

10 Anhang

10.1 Verzeichnis der akademischen Lehrer

Meine akademischen Lehrenden waren die Damen und Herren

in Marburg:

Althaus, Arweiler, Auschill, Birk, Braun, Cetin, Eschbach, Eubel, Fischer, Frankenberger, Gente, Glörfeld, Höffken, Koch, Korbmacher-Steiner, Lotzmann, Mengel, Milani, Mittag, Moll, Mutters, Neff, Nonnenmacher, Oberkircher, Pieper, Plant, Preising-Müller, Ramaswamy, Richter, Roggendorf, Rößler, Weber, Winter, Worzfeld, Wrocklage, Ziebart

In Erlangen:

Frasch, Ivanovic, Klingler, Krüger, Lanig, Malzer, Peschel, Scheider, Schmidl, Sutter

10.2 Danksagung

An erster Stelle danke ich Frau Prof. Dr. Heike Korbmacher-Steiner, die mir die Durchführung dieser Arbeit in der Zahnklinik Marburg ermöglichte.

Ein herzliches Dankeschön an Herrn Prof. Dr. Roland Frankenberger, der mir die Anfertigung meiner Doktorarbeit unter seiner Leitung möglich machte. Ich konnte mich jederzeit mit Fragen und Problemen an ihn wenden, was ich sehr zu schätzen weiß.

Ebenso möchte ich mich bei Frau Petra Grimmelbein bedanken, die mich mit Rat und Tat unterstützt hat und sogar am Wochenende zur Verfügung stand.

Mein Dank gilt auch Frau Sarah Velten, die während der Anfertigung dieser Arbeit und das ganze Studium eine ganz besondere Begleiterin war.

Ein großes Dankeschön geht an meine Familie, die mir mein Studium und diese Doktorarbeit ermöglichten und mich zu jeder Zeit grenzenlos unterstützten.

Vielen Dank an Herrn Helmut Knittel und Herrn Dr. Manuel Lechner für ihre große Unterstützung mit ihrem jeweiligen Fachwissen.