

Aus dem Universitätsklinikum Münster
Klinik und Poliklinik für Mund- und Kiefer-Gesichtschirurgie mit
dem Institut für Experimentelle Zahnheilkunde
der Westfälischen Wilhelms - Universität Münster
(Direktor: Uni.-Prof. Dr. Dr. Dr. h.c. U. Joos)

In-vitro-Versuche zum Einsatz von Glycerindimethacrylatphosphat als Haftvermittler

INAUGURAL – DISSERTATION

zur

Erlangung des doctor medicinae dentium
der Medizinischen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms -Universität Münster

vorgelegt von
Feldmann, Thomas
Münster
2005

Gedruckt mit der Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Westfälischen
Wilhelms -Universität Münster

Dekan: Univ.-Prof. Dr. H. Jürgens

1. Berichterstatter: Prof. Dr. K. - J. Reinhardt

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. L. Figgener

Tag der mündlichen Prüfung: 03.01.2006

Aus dem Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde und der Klinik und Poliklinik für
Mund- und Kiefer-Gesichtschirurgie mit dem Institut für Experimentelle Zahnheilkunde
der Westfälischen Wilhelms -Universität Münster
(Direktor: Uni.- Prof. Dr. Dr. Dr. h.c. U. Joos)

Referent: Prof. Dr. K.-J. Reinhardt

Koreferent: Prof. Dr. Dr. L. Figgeneer

Zusammenfassung

In vitro Versuche zum Einsatz von Glycerindimethacrylatphosphat als Haftvermittler

Thomas Feldmann

In dieser In - vitro - Studie wurden Untersuchungen zur Optimierung der Zusammensetzung von Glycerindimethacrylatphosphat (Abkürzung: PGDMA-Ester) als Haftvermittler für den Kunststoff - Zahnhartsubstanz -Verbund durchgeführt. Im Vordergrund stand dabei die Frage nach der optimalen Wirkstoffzusammensetzung, mit welcher der bestmögliche Verbund zu erzielen ist. Zu diesem Zweck sind Scherhaftfestigkeitsmessungen, Farbstoffdiffusionstests an direkten, dentinbegrenzten Klasse - II - Kompositrestaurationen und ein elektronenmikroskopischer Vergleich der Kunststoff - Dentin - Verbundzonen angefertigt worden, wobei der Schwerpunkt auf den Scherhaftfestigkeitsmessungen lag. Das Versuchsmaterial bestand neben den eigenen Phosphorsäureestern aus frisch extrahierten, menschlichen Weisheitszähnen, einem im Handel erhältlichen Haftvermittler auf Phosphorsäureester – Basis für Füllungs- und Befestigungskunststoffe und einem Feinhybrid - Komposit.

Es wurden neun Versuchsreihen hergestellt und anschließend Schertests unterworfen. Alle neun Versuchsreihen wurden nach der gleichen Verarbeitungsweise ausgeführt. Für jede Versuchsreihe wurde ein anders zusammengesetzter experimenteller Haftvermittler auf der Basis des Glycerindimethacrylatphosphats erstellt.

Die Untersuchungen führten zu dem folgenden Ergebnis:

Alle neun experimentellen Haftvermittler ergaben mit Werten zwischen 16 MPa und 20 MPa ungefähr die gleiche Scherhaftfestigkeit. Keiner der neun Haftvermittler brachte auffallend bessere oder schlechtere Ergebnisse. Damit wurden aber schon zumindest teilweise Werte erreicht, die in der Literatur als Voraussetzung für einen erfolgreichen Verbund gefordert werden.

Auf den zum Dentinverbund durchgeführten rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen war zwar keine Hybridzone zu erkennen, die noch bis zu 100 µm langen "tags" belegen aber das gute Benetzungs- und Penetrationsvermögen der getesteten Rezepturen. Schwachpunkt dieser bleibt aber deren Randständigkeit. Zum Teil vor, spätestens aber nach Kaukraft - Belastungstests traten hierbei weit häufiger als bei dem zu Vergleichszwecken getesteten handelsüblichen Produkt Randundichtigkeiten auf. Diese betrafen aber vorrangig den Schmelzbereich. Da sich aus den Versuchen zur Scherhaftfestigkeit ergab, dass der Abriss fast ausschließlich im Haftvermittler erfolgte, wäre zu überprüfen, ob eine Verbesserung dessen mechanischer Eigenschaften (z.B. durch Füllstoffe) zu günstigeren Ergebnissen führt.

Tag der mündlichen Prüfung: 3.1.2006

**Übersicht über die Abkürzungen der chemischen Komponenten der
Dentinhaftvermittler (allgemein):**

Bis-GMA	=	Bisphenol-A-diglycidyl-dimethacrylat
BPDM	=	Biphenyl-dimethacrylat
DMEP	=	Di-methacryloyloxiethyl-phosphat
EDTA	=	Ethylendiamintetraacetat
HEMA	=	2-Hydroxyethyl-methacrylat
HNPM	=	2-Hydroxy-3 ^b -naphthoxypropyl-methacrylat
HPMA	=	Hydroxypropyl—methacrylat
HPMA-P	=	Methacryloyloxiethyl-phosphat
MDP	=	10-Methacryloyloxi-decyl-dihydrogenphosphat
MEC	=	Mono-methacryloyloxiethyl-hexahydrophthalat
MEM	=	Mono-methacryloyloxiethyl-maleat
MEP	=	Mono-methacryloyloxiethyl-phthalat
MES	=	Mono-methacryloyloxiethyl-succinat
4-MET	=	4-Methacryloyloxiethyl-trimellitsäure
4-META	=	4-Methacryloyloxiethyl-trimellitsäure-anhydrid
MPP	=	2-Methacryloyloxiethyl-phenylphosphat
NMENMF	=	N-methacryloyloxiethyl-N-methyl-formamid
NMSA	=	N-methacryloyl-5-aminosalicylsäure
NPG	=	N-phenyl-glycin
NPG-GMA	=	N-phenyl-glycin-glycidyl-methacrylat
NTG-GMA	=	N-tolyl-glycin-glycidyl-methacrylat
PEG-DMA	=	Polyethylen-glycol-dimethacrylat
PEMA	=	3-Hydroxy-2,2-di-(hydroxymethyl)propyl- methacrylat

PENTA	=	Dipentaerytritol-pentamethacryloyl-monophosphat
PGDMA	=	Glycerindimethacrylatphosphat
Phenyl-P	=	2-Methacryloyloxiethyl-phenyl-hydrogenphosphat
PMDM	=	Pyromellit-diethyl-methacrylat
PMMA	=	Polymethylmethacrylat
TBB	=	Tri-n-butylboran
TBBO	=	Teiloxidiertes Tri-n-butylboran
TEGDMA	=	Triethylenglycol-dimethacrylat
UDMA	=	Urethan-dimethacrylat
UTMA	=	Urethan-tetramethacrylat

Inhaltsverzeichnis

- 1. Einleitung und Zielsetzung**

- 2. Literaturübersicht**
 - 2.1. Allgemeiner Aufbau des Zahns
 - 2.2. Dentin
 - 2.3. Smear-Layer
 - 2.4. Komposite
 - 2.5. Dentinhaftvermittler

- 3. Experimenteller Teil**
 - 3.1. Material
 - 3.2. Methode
 - 3.2.1. Scherhaftfestigkeitsmessungen
 - 3.2.1.1. Einteilung der Scherhaftfestigkeitsmessungen
 - 3.2.1.2. Versuchskörperherstellung und Versuchsanordnung für die Scherhaftfestigkeitsmessungen
 - 3.2.1.3. Versuchsreihen für die Scherhaftfestigkeitsmessungen
 - 3.2.1.4. Auswertungsverfahren der Scherhaftfestigkeitsmessungen
 - 3.2.2. Randständigkeit von MO/OD-Komposit-Füllungen, die im cervikalen Bereich dentinbegrenzt sind
 - 3.2.2.1. Einteilung der Farbstoffpenetrationstests
 - 3.2.2.2. Vorgehensweisen für die Applikation der Dentin - Haftvermittler
 - 3.2.2.3. Vorgehensweisen für das Legen der MO/OD-Komposit-Füllungen
 - 3.2.2.4. Durchführung der Farbstoffpenetrationstests
 - 3.2.2.4.1. Farbstoffpenetrationstest an unbelasteten Füllungen
 - 3.2.2.4.2. Farbstoffpenetrationstest unter mechanischer Belastung und die Versuchsanordnung
 - 3.2.3. Elektronenmikroskopischer Vergleich der Kunststoff-Dentin-Verbundzone
 - 3.2.3.1. Verfahren für den elektronenmikroskopischen Vergleich

3.2.3.2. Testkörperherstellung und Versuchsanordnung für den
elektronenmikroskopischen Vergleich

4. Ergebnisse

- 4.1. Versagenstyp und Zeitaufwand unterschiedlicher Anwendungsarten
- 4.2. Ergebnisse der Scherhaftfestigkeitsmessungen
- 4.3. Statistische Auswertung der Scherhaftfestigkeitsmessungen
- 4.4. Ergebnisse der Farbstoffpenetrationstests von MO/OD-
Komposit -Füllungen, die im cervikalem Bereich dentinbegrenzt sind
- 4.5. Ergebnisse des elektronenmikroskopischen Vergleichs der Kunststoff –
Dentin - Verbundzone

5. Diskussion

- 5.1. Diskussion der Versuchsergebnisse
 - 5.1.1. Diskussion der Scherhaftfestigkeitsmessungen
 - 5.1.2. Diskussion der Farbstoffpenetrationstests und des Langzeiterfolges des
Kunststoff- Zahnhartsubstanz - Verbundes
 - 5.1.3. Diskussion des elektronenmikroskopischen Vergleichs
 - 5.1.4. Diskussion der Applikationszeit und Applikationsfreundlichkeit
- 5.2. Allgemeine Diskussion
- 5.3. Diskussion der Fehlermöglichkeiten

6. Zusammenfassung

7. Literaturverzeichnis

8. Danksagung

9. Lebenslauf

1. Einleitung und Zielsetzung

Die Anwendung von Kunststoffen in der Zahnmedizin gelangte in den vergangenen Jahrzehnten zu immer größerer Popularität, da man mit Hilfe dieser Methode dem häufig geäußerten Wunsch nach zahnfarbener Restauration nachkommen konnte. Bei der Entwicklung eines neuen Füllungswerkstoffes stieß man jedoch schon bald auf ernsthafte Probleme, da man feststellen musste, dass die Kunststoffe selbst noch nicht ausgereift waren (Abrasion, Polierbarkeit, Toxizität etc.) und diese Füllungen sehr bald Randspalten aufwiesen. Diesem Problem, dessen Ursache in einem ungenügenden Verbund zwischen Kunststoff und Zahnhartsubstanz vermutet wurde, konnte man im Schmelzbereich durch die so genannte Schmelzätzttechnik oder Säureätzttechnik (BUONOCORE 1955) entgegenzutreten.

Im klinischen Alltag hingegen erkannte man, dass sich Kavitäten nicht immer nur auf den Schmelz beschränken, sondern dass ein Teil des Füllungsrandes häufig im Dentin liegt. In einem solchen Fall versagt die herkömmliche Methode der Ätzung, und der dabei entstehende Randspalt verkürzt die Lebensdauer der Füllung beträchtlich.

Mit dem Ziel, diese Schwachstellen zu korrigieren, wurden so genannte Dentinhaftvermittler entwickelt, die eine Verbindung vom hydrophilen Dentin zum hydrophoben Komposit herstellen sollten.

Nach einigen Fehlschlägen auf diesem Gebiet sind die Dentinhaftvermittler für die Versorgung mit Komposit- oder Keramikrestorationen inzwischen unentbehrlich geworden und ihr Einsatzgebiet weitläufig. Ferner sind sie für den Pulpa-Dentinschutz, die Stabilisierung der Restauration und der Restzahnhartsubstanz und für die Vermeidung von postoperativen Beschwerden von großer Bedeutung.

Bei den Haftvermittlern, die zumeist aus mehreren Komponenten bestehen, unterscheidet man zwischen einem „Konditionierer“, einem „Primer“ und einem „Adhäsiv“ bzw. „Bonder“.

Diese werden zumeist nacheinander einzeln auf die Dentinoberfläche appliziert (LUTZ ET AL. 1993, ASMUSSEN&UNO 1994, ERICKSON 1994).

Um Zeit zu sparen und um die Systeme zu vereinfachen, gelangte man zu einem Dentinhaftvermittler, bei dem eine Komponente zwei Aufgaben übernehmen konnte, die „selbstkonditionierenden“ Primer, die zugleich als Konditionierer und Primer wirkten.

Im Streben nach noch einfacheren Verfahren entstanden in neuester Zeit die so genannten „One-Bottle“-Systeme, Einkomponenten-Dentinhaftvermittler, bei denen der

selbstkonditionierende Primer und das Adhäsiv gleichzeitig als ein Gemisch aufgetragen wird.

Ziel dieser Dissertation ist die Optimierung der inhaltstofflichen Zusammensetzung eines Dentinhaftvermittlers auf Glycerindimethacrylatphosphat-Basis (Abkürzung:PGDMA-Ester) für den Einsatz im Kunststoff- Zahnhartsubstanz-Verbund in Kombination mit lichtpolymerisierenden Kunststoffen.

In diesem Zusammenhang wurden neun für diese Arbeit hergestellte experimentelle Dentinhaftvermittlermischungen des PGDMA in den durchgeführten Experimenten getestet. Um die Verbundfestigkeit der verschiedenen Dentinhaftvermittlermischungen miteinander vergleichen zu können, wurden Scherhaftfestigkeitversuche, Farbstoffpenetrationstests sowie licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt.

Zusätzlich wurde ein handelsüblicher Dentinhaftvermittler (Prompt L-Pop) zum Vergleich in die Farbstoffpenetrationstests miteinbezogen.

2. Literaturübersicht

2.1. Allgemeiner Aufbau des Zahnes

Der Zahn setzt sich aus der Zahnpulpa und den drei Hartsubstanzen Schmelz, Zement und Dentin zusammen.

Die auch unter dem Begriff Zahnmark bekannte Zahnpulpa umfasst sowohl Nerven wie auch ein lockeres, feinfaseriges Bindegewebe mit Blut - und Lymphgefäßen und füllt die Pulpenhöhle und die Wurzelkanäle aus.

Der Zahnschmelz oder Enamelum überzieht als härteste Substanz des menschlichen Körpers die Zahnkrone auf ihm liegt das Schmelzhäutchen (Membrana prismatis). Der Schmelz besteht aus Schmelzprismen (Prisma enameli). Die Anordnung dieser Schmelzprismen hinterlässt am Zahnschliff charakteristische Streifen (Schreger-Streifen, Retzius-Streifen). Mit 95 Gewichtsprozenten anorganischem Material, 4 Gew.% Wasser und 1 Gew.% organischer Matrix ist der Zahnschmelz eine hydrophobe Substanz.

Das Zement (Cementum) wird aus ca. 46 Gew.% anorganischem, 22 Gew.% organischem Material und 32 Gew.% Wasser gebildet. Es ist eine knochenähnliche Substanz, die die Zahnwurzel umgibt. Hierbei wird noch unterschieden in Zement mit und Zement ohne Zementzellen: Cementum cellulare und Cementum noncellulare (Faserzement). Neben den Zementzellen, die in Höhlen liegen (Lagunae cementales), sind Fasern mit einer Grundsubstanz, der so genannten Substantia fundamentalis cementalis, ein weiterer Bestandteil des Zements.

2.2. Dentin

Das Dentin wird von spezifischen Bindegewebszellen ektomesenchymaler Herkunft gebildet, den Odontoblasten, die mit den Osteoblasten und Fibroblasten odontogenetisch und funktionell verwandt sind. Sie sitzen dem Dentin an der Innenseite auf. Kennzeichnend sind ihre langen Fortsätze, die bis zur Schmelz-Dentingrenze reichen und die zahlreichen Dentinkanälchen (Tubuli) ausfüllen.

In der Regel ist Dentin ein vitales Gewebe und hydrophil. Es setzt sich aus 45 Vol.% aus anorganischem, aus 30 Vol.% aus organischem Material und aus 25 Vol.% aus Flüssigkeit zusammen.

Es werden drei Arten von Dentin unterschieden:

- 1) Manteldentin
- 2) Peritubuläres Dentin
- 3) Intertubuläres Dentin

1.) Die periphere, ca. 30 µm dicke Schicht des Dentins wird vom **Manteldentin** gebildet und kann im nichtentmineralisierten Zahnschliff bzw. im entkalkten Zahnschnitt nur aufgrund der zahlreichen Gabelungen odontoblastischer Fortsätze erkannt werden. Die senkrecht bzw. parallel zur Schmelz-Dentin-Grenze angeordneten, besonders dicken kollagenen Fibrillen des Manteldentins werden nur während der Dentinogenese sichtbar. Im Vergleich zum übrigen Dentin ist das Manteldentin etwas weniger dicht mineralisiert (MJÖR 1966) und lässt keine Wachstumslinien erkennen. Die Grenze zwischen Manteldentin und Schmelz wirkt wie eine arkadenartige Wellenlinie, deren Tiefe und Amplitude äußerst variabel sind. Nahe der Schmelz-Zement-Grenze ist sie oft nicht vorhanden, im Höckerbereich jedoch meist deutlich ausgeprägt. (WHITTACKER 1978).

2.) Das **peritubuläre Dentin** kleidet die Kanalwand aus. Es ist sehr dicht und homogen mineralisiert (9% stärker als das intertubuläre Dentin, jedoch weniger säureresistent) und röntgenopak (BLAKE 1958); seine Hydroxylapatitkristalle erscheinen als kleinste Plättchen und haben eine hexagonal-prismatische Form. (SCHROEDER ET AL. 1985).

Die Lokalisation des entsprechenden Kanalanteils im Dentin und das Alter des Individuums sind maßgebend für die Dicke des peritubulären Dentins, die von Kanal zu Kanal sehr stark variieren kann. Bei lichtmikroskopischer Betrachtung eines Zahnschliffes werden transluzente helle Zonen (sklerosiertes Dentin) von einer Reihe von Dentinkanälchen verursacht, die ein sehr kleines Lumen und dicke Wandungen aus peritubulärem Dentin aufweisen. Besonders gut kann man das Ausmaß des peritubulären Dentins pro Kanal und seine Verteilung im zirkumpulpaalen Dentin in mikroradiografischen Aufnahmen dünner Zahnschliffe beobachten. (BRADFORD 1967). Nach Entkalkung des peritubulären Dentins bleiben nur sehr geringe Mengen an organischer Matrix zurück.

3.) Das **intertubuläre Dentin** trennt die Dentinkanälchen, die vom peritubulären Dentin ausgekleidet werden. Im Vergleich zum peritubulären Dentin ist es weniger dicht

mineralisiert und deutlich weniger röntgenopak. Die kollagenen Fasern, die es zu etwa 50 % enthält, bilden ein Flechtwerk, das quer zur Verlaufsrichtung der Dentinkanälchen liegt und diese umschließt. In den Fasern, hauptsächlich vom Kollagentyp I, sind plättchenförmige Hydroxylapatitkristalle und Dentinliquor eingelagert. Die Kristalle bestehen in erster Linie aus Calcium und Phosphat ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{OH}$) (Buddecke 1981).

Ferner setzt sich das Dentin aus Dentinkanälchen (Tubuli) und Dentinliquor zusammen. Die Tubuli werden vom peritubulären Dentin begrenzt und umfassen einen Kollagenschlauch, Odontoblastenfortsätze und Dentinliquor, der wiederum in der Pulpa gebildet wird. Diese extrazelluläre, proteinhaltige Gewebsflüssigkeit ist reich an Ca^{2+} und PO_4^{3-} - Ionen. Durch den pulpalen Gewebedruck von 20 bis 30 mm Hg ist die Fließrichtung nach außen gegeben. Über die Anzahl der Dentinkanälchen sind sich die Autoren in der Fachliteratur offenbar nicht einig, wohl aber darüber, dass die Zahl von der Schmelz-Dentin-Grenze zur Pulpa hin zunimmt. Das ist vom Alter des Individuums abhängig und davon, inwieweit die Tubuli sklerosiert sind. Etwa 20 000 Dentinkanälchen pro mm^2 befinden sich an der Schmelz-Dentin-Grenze, wobei sich die Anzahl in Richtung der Pulpa bis auf 45 000 pro mm^2 erhöhen kann, was einer Dentinoberflächenvergrößerung von 1% auf bis zu 22% entspricht.

Da das peritubuläre Dentin mit den Dentinkanälchen verknüpft ist, steigt dessen Anteil von 3% bis auf 66% der Oberfläche.

Das intertubuläre Dentin hingegen nimmt in Richtung der Pulpa immer weniger Oberfläche ein, was bedeutet, dass sein Anteil von 96% auf 12% sinkt. Der mittlere Tubulusdurchmesser von ca. 0,8 μm erhöht sich auf einen Durchmesser von 2,5 μm in der Nähe der Pulpa (SCHROEDER 1987, ERICKSON 1994).

Wenn man sich mit dem Gegenstand Dentin auseinandersetzt, darf man auch die Dentinpermeabilität nicht außer Acht lassen, das bedeutet die Durchlässigkeit der Dentinkanälchen in Bezug auf Flüssigkeiten, Substanzen und Mikroorganismen, bzw. deren Toxine. Die Dentinpermeabilität ist demnach entscheidend für Schmerzempfinden und Biokompatibilität verschiedener Substanzen, wie z.B. den Dentinhaftvermittler. Diese Permeabilität kann mit unterschiedlichen Faktoren zusammenhängen und beispielsweise altersbedingt durch Verdickung des peritubulären Dentins, reizbedingt durch Bildung von Tertiärdentin, durch Dentinsklerosierung oder oberflächliche Mineralisation abnehmen (PASHLEY & PASHLEY 1991).

Aus rein physikalischen Gründen, nämlich dem pulpalen Dentinliquordruck nach außen, lässt sich Dentin in vivo nicht absolut trocknen, was für einen Dentinhaftvermittler heißt, dass er möglichst hydrophil bzw. wasserkompatibel sein sollte.

2.3. Smear-Layer

Obwohl das Dentin normalerweise nicht frei liegt, kann es in der Praxis häufig vorkommen, dass man beim Präparieren, Exkavieren von Karies oder Entfernen insuffizienter Füllungen bis ins Dentin gelangt. An diesen mit Diamantschleifkörpern oder Rosenbohrern mechanisch bearbeiteten Flächen erscheint stets eine ein bis zwei μm dicke Schmierschicht, der so genannte Smear-Layer. Er bedeckt das intertubuläre Dentin und ragt sogar bis zu einer Tiefe von 6 μm in die Dentintubuli hinein. Diese Schmierschicht umfasst sowohl eine feste als auch eine flüssige, aus Dentinliquor, Blut- und Speichелеlementen bestehende Phase. Die feste Phase zeichnet sich durch einen organischen und einen anorganischen Anteil aus. Die organische Komponente enthält denaturiertes Kollagen und verschmierte Reste von Odontoblastenfortsätzen und umschließt zum Teil die anorganischen Partikel, die aus Dentinverrieb und Schmelzpartikeln mit einer Korngröße zwischen 0,5 bis 50 μm erwachsen. Seine Pulpen schonende Wirkung, die auch als natürliche Unterfüllung bezeichnet wird, wird dem Smear-Layer in der Zahnmedizin als Vorteil angerechnet. Wenn bei der Bearbeitung des Dentins eine Öffnung der Dentinkanälchen auftritt, fallen innerhalb der Tubuli Plasmaproteine aus, wobei der Smear-Layer gleichzeitig die Dentinpermeabilität herabsetzt und beim angeschliffenen Dentin den Flüssigkeitsaustritt aus den Tubuli hemmt. Das hat wiederum eine geringere Schmerzempfindlichkeit und den Schutz vor verschiedenen Noxen zur Folge.

Aufgrund des flächenhaften Überzugs ist die Schmierschicht für einen Haftvermittler von großer Bedeutung, da dieser schließlich einen Verbund zum Dentin herstellen soll. Doch kann diese Verbindung zum strukturierten, intakten Dentin durch die inhomogene, in sich wenig kohärente Beschaffenheit der Schmierschicht geschwächt werden, die häufig mit Speichel kontaminiert und mit Mikroorganismen infiziert ist.

Des Weiteren hat man die Benetzbarkeit des Smear-Layers durch die Haftvermittler als wichtig angesehen, die im Wesentlichen an die Oberflächenenergie des vorliegenden Materials gebunden ist. Wegen der relativ geringen Oberflächenenergie von 42 dyn/cm dürfte eine gute Benetzung der Schmierschicht schwierig sein. Somit ist der Smear-Layer nicht allein wegen seiner mechanischen Schwäche als Partner für einen adhäsiven Verbund ungeeignet (PASHLEY 1991, LUTZ ET AL. 1993, ERICKSON 1994).

2.4. Komposite

Aus ästhetischen Gründen wurde in den vergangenen Jahren der Ruf nach günstigen, zahnfarbenen Füllungsmaterialien in der Zahnmedizin immer lauter. Die vorhandenen Materialien, wie Gold oder Keramik, mit denen gearbeitet wurde, waren schlicht zu teuer, Amalgam wurde aufgrund möglicher Gesundheitsrisiken immer wieder kritisch diskutiert. In dieser Situation gewannen die Komposite zunehmend an Bedeutung, zahnfarbene, plastische Füllungswerkstoffe, die nach Einbringen in eine Kavität chemisch oder durch Energiezufuhr aushärten.

Moderne zahnärztliche Kompositmaterialien werden durch verschiedene Zusätze ergänzt, die von Hersteller zu Hersteller variieren und ihre speziellen Eigenschaften beeinflussen. Sie lassen sich in der Regel in drei Hauptkomponenten unterteilen:

- organische Matrix
- disperse Phase (Füller)
- Verbundphase (Silane, Kopolymere)

Im nicht ausgehärteten Zustand des Komposits besteht die **organische Matrix** vorwiegend aus Monomeren. Weitere Bestandteile sind Initiatoren, Stabilisatoren, Pigmente und andere Zusätze. Bei den Monomeren handelt es sich um Moleküle mit vorrangig zwei, oft auch mehr funktionellen und reaktionsfähigen Gruppen. Sie bestehen zumeist aus Di- oder Triester der Methacrylsäure mit höhermolekularen Alkoholen. Dabei werden häufig Bis-GMA (Bisphenol-A-Glycidin-Dimethacrylat) verwendet, modifizierte Bis-GMA, TEG-DMA oder Urethandimethacrylate (UDMA).

Vereinfacht lassen sie sich in folgendem Bauprinzip darstellen:



Das **M** bezeichnet die Methacrylsäureester-Reste, Komposit-Matrixmoleküle, die vor allem dadurch gekennzeichnet sind, dass sie auch bei niedrigen Temperaturen eine große Reaktionsfreudigkeit aufweisen. Darüber hinaus verfügen sie über eine gewisse Farbstabilität, gute physikalische Eigenschaften und geringe toxische Wirkungen. Im Vergleich zu reinen

Methacrylaten oder Acrylaten sind sie toxikologisch weitgehend unbedenklicher und im polymerisierten Zustand sowohl geruchs-, als auch geschmacksneutral.

Das organische Verbindungsglied **R** kann aus einfachen aliphatischen Ketten, Polyäthern, aromatischen Ringen oder Urethanpräpolymeren bestehen. Von seiner Länge und den Substituenten sind wesentliche Eigenschaften des Materials abhängig, wie z.B. die Wasseraufnahme, die Viskosität, die Schrumpfung und der Polymerisationsgrad.

Langkettige Monomere haben auf der einen Seite eine geringere Schrumpfung zur Folge, auf der anderen Seite wird das Komposit auch visköser und schlechter zu verarbeiten. Durch hinzufügen kurzkettiger Verdünnermonomere kann man dies wieder ausgleichen, leider wird dadurch aber die Schrumpfung wieder erhöht. Bei den Zwischenketten kommt es auf die Anzahl der Sauerstoffatome oder der Hydroxylgruppen an, da diese die Wasseraufnahme der Matrix und die Viskosität des Monomeres beeinflussen.

Wichtige Bestandteile der Matrix sind die Initiatoren. Ohne sie kann es in praxisrelevanten Zeiten zu keiner Polymerisation kommen. Initiatoren sind Moleküle, die bei Aktivierung in energiereiche und reaktionsfreudige Radikale zerfallen. Diese lösen eine Kettenreaktion aus, indem sie sich an die Doppelbindungen der Monomere anlagern. Bei einer solchen Kettenreaktion werden Radikale unter Erhalt des Radikalcharakters wiederum mit der nächsten Doppelbindung eines Monomers reagieren. So entsteht eine Polymerkette.

Ein jedes zahnärztliches Komposit sollte die Eigenschaft der vollständigen Aushärtung besitzen und am Ende einen möglichst geringen Rückstand an Monomeren aufweisen. Um das zu erreichen, muss die Umsatzrate hoch sein, die in Abhängigkeit von der Reaktionsbereitschaft der Initiatoren steht.

Zwei Möglichkeiten lassen sich bei der Aktivierung der Initiatoren feststellen: die Aushärtung erfolgt in chemischer Form durch eine zweite Komponente, oder physikalisch durch Bestrahlung mit energiereichem Licht.

Um vorzeitig entstandene Radikale abzufangen und um die Materialien damit lagerstabil zu machen, werden in Kompositmaterialien meist Phenole, wie z.B. Hydrochinonmonomethyläther, als Stabilisatoren (Inhibitoren) eingesetzt. Sie reagieren mit den entstandenen Radikalen und verhindern so eine verfrühte Polymerisation. Dabei sollte jedoch ihr Gehalt nicht zu hoch sein, da sie bei einer gewollten Polymerisation zuerst „aufgebraucht“ werden müssen, bevor die Reaktion der Monomere erfolgen kann.

Um zu erreichen, dass die Restaurationen tatsächlich zahnfarben sind, müssen sie in verschiedenen Helligkeits- und Farbabstufungen hergestellt werden. Deshalb setzt man den

Kompositen organische und vor allem anorganische Pigmente hinzu. In der heutigen Zeit werden häufig Eisenoxide als Farbpigmente verwendet.

Aufgrund ihrer niedrigen Viskosität und somit hohen Fließfähigkeit werden ungefüllte Matrixmischungen als Fissurenversiegler oder Schmelzhaftvermittler (Bonding) verwendet. Sie weisen jedoch für die alltägliche Füllungstherapie keine ausreichenden Eigenschaften in der zahnmedizinischen Praxis auf.

Um die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Kompositmatrix zu verbessern, werden ihr anorganische Füller zugesetzt. Mit diesem Vorgehen werden Druck- und Zugfestigkeit, das Elastizitätsmodul und die Verschleißfestigkeit der Komposite verbessert. Außerdem soll die Polymerisationsschrumpfung, der thermische Ausdehnungskoeffizient und die Wasseraufnahme verringert werden. In diesem Fall spricht man auch von der anorganischen Phase, da es sich bei den Füller um anorganische Partikel handelt, die aus Quarz, Keramik oder Siliziumdioxid bestehen können. Ihr Anteil am Komposit liegt etwa zwischen 45 und 70 Vol. %.

Bei einer gängigen Klassifikation der Füllkörper richtete man sich nach ihrer Art und Größe (LUTZ ET AL. 1983).

In modernen Kompositen finden folgende Partikel Verwendung:

- | | |
|-----------------|-------------|
| - Makropartikel | 10µm |
| - Midipartikel | 1-10 µm |
| - Minipartikel | 0,1-1 µm |
| - Mikropartikel | 0,01-0,1 µm |

In der heute gängigen Klassifikation unterscheidet man:

- 1) konventionelle Komposite [= Makrofüller], (KK)
- 2) Mikrofüller - Komposite
 - a) homogene Mikrofüller-Komposite (HMK)
 - b) inhomogene Mikrofüller-Komposite (IMK)
- 3) Hybrid - Komposite (HK)

Die Füllstoffe der **konventionellen Komposite** [Makrofüller] gewinnt man auf rein physikalischem Wege, nämlich durch Mahlprozesse aus anorganischen Materialien, wie Quarz, Keramik oder speziellen, röntgenopaken Gläsern, die Schwermetalle (Barium oder Strontium) enthalten. Die dabei entstandenen splitterförmigen Füllstoffe können eine Partikelgröße von 0,1-100 μm haben die durchschnittliche Füllkörpergröße liegt aber zwischen 1,5 und 5 μm . Nach dem Mahlvorgang, bei dem kleinere Teilchen nur schwer hergestellt werden können, werden die Partikel weiteren Behandlungen unterzogen (Sintern, Ätzen, Beschichten). Bei dieser Größe der Füllkörper werden Komposite allerdings als inhomogen betrachtet.

Der Härteunterschied zwischen Füller und Matrix führt bei gleichzeitiger Hydrolyse der Verbundphase zum Herausbrechen der Füllkörper aus der Matrix, wodurch die Oberfläche nach einer Politur schnell wieder rau wird. Dieser Härteunterschied ist ein großer Nachteil der konventionellen Komposite: sie lassen sich nicht polieren. Durch einen permanenten Verlust der oberflächlichen Füllpartikel ist die weiche Komposite-Matrix den Abrasionsvorgängen in der Mundhöhle schutzlos ausgeliefert, weshalb die Makrofüller-Komposite ein schlechtes Verschleißverhalten aufweisen und nur wenig abrasionsbeständig sind.

Bei modernen konventionellen Kompositen sind die Makrofüller mit einer durchschnittlichen Größe von unter 2 μm kleiner, womit sich ein höherer Füllungsgrad erreichen ließ. Das hätte zumindest den Vorteil, dass sie sowohl einen geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten, als auch eine geringere Schrumpfung und Wasseraufnahme besäßen. Doch bedauerlicherweise können auch diese Materialien nach einer Politur ihren Hochglanz nicht beibehalten.

Die **Mikrofüller-Komposite** besitzen Füllstoffe mit einer Füllkörpergröße von unter 1 μm . Gängige Mikrofüller-Komposite enthalten hochdisperses Siliziumdioxid (Kieselsäure) mit einer Größenverteilung zwischen 0,007 und 0,04 μm . Diese kugelförmigen Partikel werden durch z.B. Pyrolyse von Siliziumtetrachlorid in einer Knallgasflamme gewonnen. Durch ihre vergleichsweise große spezifische Oberfläche (50 – 400 m^2/g) führen diese Teilchen zu erhöhter Viskosität. Komposite mit mehr als 50 Gew.% pyrogenem SiO_2 kann man nicht mehr verarbeiten. Damit eine ausreichende Benetzung gewährleistet ist, ist ein hoher Anteil an organischer Matrix erforderlich. Das wiederum senkt den Füllergehalt, der jedoch für die mechanischen Eigenschaften eines Komposits von wesentlicher Bedeutung ist. So versuchte man diesen auf einem Umweg zu erhöhen, indem man die *inhomogenen* Mikrofüller-Komposite entwickelte.

Durch Zermahlen mikrogefüllter Kompositmaterialien entstehen dabei splitterförmige Vorpolymerisate ($0,5-200\ \mu\text{m}$), die dann zusammen mit weiteren Mikrofüllern der Kompositmatrix beigefügt werden. So erhöht sich der Füllstoffanteil, ohne dass die Konsistenz zu zähflüssig wird. Das Material lässt sich noch gut verarbeiten. Indem man der Matrix derartige Vorpolymerisate zugibt, gelingt es, ein Komposit mit einem Füllstoffanteil von bis zu 70-80 Gewichtsprozenten herzustellen. Einen ähnlich hohen Anteil erreicht man durch den Zusatz so genannter Agglomerate, die sich in einer Größenordnung zwischen 1 und $25\ \mu\text{m}$ bewegen. Hierbei handelt es sich um künstlich agglomeriertes, pyrogenes SiO_2 . Mikrofüller-Komposite haben die Eigenschaft, ihren Oberflächenglanz zu behalten, da ihr Füllstoffpartikeldurchmesser kleiner ist als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Die Füllstoffe sind an der Oberfläche gleichmäßiger als bei konventionellen Kompositen verteilt. Aus diesem Grunde sind Mikrofüller-Komposite verschleißfähiger, da Abrasivstoffe die weiche Matrix kaum anzugreifen vermögen. Der dauerhafte Oberflächenglanz ist damit zu begründen, dass selbst bei oberflächlichem Füllstoffverlust keine Rauheiten auftreten, die für das menschliche Auge erkennbar wären.

Dass sie nur bedingt röntgensichtbar sind, muss den Mikrofüller-Kompositen allerdings als Nachteil angerechnet werden. Durch Zusatz eines schwer löslichen Fluorides der seltenen Erden, wie z.B. Ytterbiumtrifluorid, versucht man, dieses Problem zu beheben. Des Weiteren enthalten Mikrofüller-Komposite zumeist nur 50 Gew.% Füllstoffanteil, was sich für die mechanischen Eigenschaften als ungünstiger Umstand erweist. Im Vergleich zu konventionellen Kompositen verfügen sie über eine höhere Polymerisationsschrumpfung, eine geringere Biegefestigkeit und Oberflächenhärte, ein geringeres Elastizitätsmodul, aber eine größere Druckfestigkeit. Schließlich zeichnen sich die Mikrofüller-Komposite durch eine höhere Wasseraufnahme aus, als es beispielsweise bei den Makrofüllern der Fall ist.

Da folglich auch die Beschaffenheit der Mikrofüller-Komposite nicht gänzlich zufrieden stellen konnte, versuchte man eine Kombination ihrer positiven Eigenschaften mit denen konventioneller Komposite.

Die **Hybrid-Komposite** wurden entwickelt, bei denen man die Füllpartikel zu einem Material verknüpfte. Etwa 85-90 Gew.% der Füllkörper sind bei den Hybrid-Kompositen Makrofüller und 10-15 Gew.% sind Mikrofüller, was den Füllkörpergehalt des gesamten Materials auf bis zu 85% steigert. Der Durchschnitt liegt jedoch bei ca. 70 Gew.% (KULLMANN 1990). Die Hybrid-Komposite besitzen hervorragende physikalische Eigenschaften und lassen sich röntgenopak gestalten. Die *Feinstpartikel-Hybridkomposite* enthalten Makrofüller mit einem Durchmesser von unter $2\ \mu\text{m}$, teilweise schon unter $0,5\ \mu\text{m}$ und sind somit polierbar. Auch

die Abriebfestigkeit ist besser als bei den konventionellen Kompositen und im Wesentlichen mit der der Mikrofüller-Komposite vergleichbar.

Die vorgestellten Komposite mit ihren spezifischen Eigenschaften werden in der modernen Zahnmedizin je nach Indikationsgebiet verwendet:

1. Feinstpartikel-Hybridkomposite:

Sie eignen sich routinemäßig für plastische Restaurationen der Klassen I, II, III und IV.

Begründung: Volumenbeständigkeit, Abriebfestigkeit, marginale Adaption, zufrieden stellende Ästhetik, Röntgenopazität und die gute Verarbeitung sprechen für die Verwendung dieser Materialgruppe.

2. Mikrofüller-Komposite:

Sie können in Indikationsbereichen verwendet werden, in denen es nicht vorrangig auf gute physikalische Eigenschaften ankommt, sondern eher auf eine ausgezeichnete Ästhetik, z.B. im Frontzahnbereich.

3. Makrofüller-Komposite:

Sie finden wegen mäßiger Polierbarkeit und hohen Abrasion kaum noch Verwendung.

Als wichtiger Bestandteil eines Komposits sollte zum Schluss die **Verbundphase** genannt werden, die der Verbindung zwischen Füllpartikel und organischer Matrix dient. Eigentlich ist sie eine Zwischenschicht, die den Füllern aufgelagert ist, und auch bekannt unter dem Begriff der Silanisierung der Füllkörper. Als Silanisierungsmittel wird meistens 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan verwendet (Dermann et al. 1982).

Dieses hat die Fähigkeit, sich zum einen unter Abspaltung von Methanol an den Füllstoff über Sauerstoffbrücken zu binden, zum andern kann das funktionelle Ende mit dem Monomer der Matrix bei der Polymerisation reagieren. Durch diese Kopolymerisation werden Oberflächenhärte, Biege - und Druckfestigkeit stark vergrößert. Doch der Verbund zwischen organischer Matrix und anorganischem Füllstoff ist eine Schwachstelle aller Komposit-Materialien. Durch Säureeinwirkung, die beispielsweise durch Plaque entstehen kann, kann dieser Verbund aufgebrochen werden, was möglicherweise zum Verlust von Mikropartikeln führt und schließlich eine erhöhte Abrasion nach sich zieht.

Wenn die reaktionsfähigen Doppelbindungen der Monomere bei der Polymerisation durch Radikale angegriffen werden, ist es nachvollziehbar, dass nicht alle erreicht werden können. Wenn man dann davon ausgeht, dass bis zu 45% aller Doppelbindungen nicht umgesetzt werden (REINHARDT 1991), hat dies, abgesehen von der geringen Härte und einem mäßigen Vernetzungsgrad, auch einen höheren Restmonomergehalt zur Folge, der in der Literatur äußerst kritisch beurteilt wird. Trotz der Tatsache, dass ihr Anteil auch nach längerer Zeit konstant bleibt, wird eine allergisierende und eine toxikologische Wirkung diskutiert (SPRETER VON KREUDENSTEIN 1952, MJÖR 1992).

Das Ausmaß der Polymerisationsschrumpfung, die das Aushärten eines Komposits mit sich bringt, ist vor allem vom Füllstoffgehalt abhängig. Ein zu hoher Anteil zieht eine enorme Viskositätssteigerung und folglich eine nicht mehr verwendbare Konsistenz nach sich. Die Polymerisationsschrumpfung moderner Komposit- Materialien bewegt sich im Bereich zwischen 2 und 3 Vol.% (GOLDMANN 1983, WALLS ET AL. 1988). Dabei ist das Material noch zu verarbeiten.

Selbst geringe Kontraktionen führen logischerweise zu Spannungen im Komposit, die zu Randspalten an der Kavitätenwand führen können. Eine mögliche Folge dessen ist Sekundärkaries durch die in die Spalten vordringende Plaque (KLIMM 1991, BRÄNNSTROM ET AL. 1988). Weiterhin erzeugen die Spannungen auch Mikrorisse im Kompositmaterial, die schließlich durch Verlust von Füllkörpern zu einer erhöhten Abrasion (XU ET AL. 1989) und zu einer geringeren Lebensdauer der Füllung führen. Aus diesen Gründen ist eine besondere Verarbeitungsvorschrift für Komposit-Materialien erforderlich. Ein Beispiel dafür wäre das Schichten des Materials, wodurch sich die Polymerisationsschrumpfung reduzieren lässt. Als ebenso hilfreich wird Kofferdam angesehen, bei dem eine absolute Trockenheit garantiert ist, die dazu beiträgt, die Randbeständigkeit der Komposite zu erhalten.

Zur Füllungstherapie lassen sich grundsätzlich, wie oben schon erwähnt, chemisch härtende Komposite (Autopolymerisate) und lichthärtende Komposite (Photopolymerisate) einsetzen (REINHARDT U. VAHL 1979, NEWSELY 1974). Von den verschiedenen Initiatorsystemen einmal abgesehen, besteht der Unterschied darin, dass die chemisch härtenden Materialien bei der Polymerisation zum Mittelpunkt und die Photopolymerisate beim Aushärten zur Lichtquelle hin schrumpfen.

Bereits im Jahre 1942 führte man erste Versuche im Bereich der Füllungstherapie durch, wobei es damals um selbst härtende Kunststoffe ohne anorganische Füllkörper ging.

Die **chemisch härtenden Komposite** setzen sich heute aus mindestens zwei Elementen zusammen, wie etwa aus Basis- und Katalysatorpaste. Die Initiatoren für die chemisch härtenden Komposite bestehen zumeist aus einem tertiären aromatischen Amin (Dihydroxyethyl-p-Toluidin) als Ko-Initiator und Benzoylperoxid als eigentlichen Starter (BRAUER 1977). Diese beiden Komponenten reagieren in einer Redoxreaktion unter Zerfall. Sie bilden u.a. ein Radikal, das die Doppelbindungen der Monomere in der organischen Matrix zu einem neuen und größeren Molekül umsetzt. Dieses wiederum neu entstandene Radikal setzt die Polymerisationskette fort.

Ein Nachteil der Autopolymerisate ist, dass während des Anmischens unvermeidlich Luftblasen in das Material eingerührt werden. Beim Aushärten bilden sich dadurch Poren und Lufteinschlüsse, die für eine erhöhte Abrasion und Verfärbungen des Materials verantwortlich sind. Dazu kommt noch, dass die Verarbeitungszeit dadurch vorgegeben ist, dass die Vernetzung unmittelbar nach dem ersten Kontakt der Komponenten beginnt. Die Umsatzrate der chemisch härtenden Komposite ist mit 40-50 % oft geringer als die der Photopolymerisate, was auch einen größeren Restmonomergehalt zur Folge hat (HANSEN 1979, RUYTER U. SVENDSEN 1978).

Heutzutage beschränkt sich der Einsatz von Autopolymerisaten fast ausschließlich auf den Bereich kieferorthopädischer Praxen, z. B. zum Befestigen von Brackets.

Auf dem Gebiet der Zahnerhaltung findet man seit vielen Jahren fast nur noch **lichthärtende Komposit-Materialien**. Bei diesem Füllungswerkstoff werden Radikale mit Hilfe einer energiereichen Strahlung gebildet. In der Vergangenheit war UV-Licht mit einer Wellenlänge von 200 - 400 nm gebräuchlich, bis man herausfand, dass es die Netzhaut schädigen konnte und besonders bei mikrofeinen Füllstoffen eine zu geringe Tiefenpolymerisation besaß. Danach ging man dazu über, Halogen- oder Blaulicht mit Wellenlängen zwischen 420 - 460 nm einzusetzen.

Bei den Halogenlicht härtenden Kompositen wurde ein Diketon, zumeist Kampferchinon, als Initiator-molekül verwendet. In Verbindung mit einem Ko-Initiator absorbiert dieses System das Licht einer bestimmten Wellenlänge. Die Energie der Lichtquanten regt das Diketon an, das mit dem Reduktionsagens, einem aliphatischen Amin, reagiert. Es entsteht ein angeregter Komplex, der in Radikale zerfällt, und die Polymerisation des Komposits wird in Gang gesetzt.

Lange Verarbeitbarkeit und bessere physikalische Eigenschaften sind eindeutige Vorzüge der lichthärtenden Komposite. Frühere Vermutungen, dass sie zur Lichtquelle hin polymerisieren und Hohlräume auf dem Boden der Kavitäten bilden (LUTZ ET AL. 1986), konnte in jüngeren

Studien nicht bestätigt werden. Vielmehr lässt sich das Abbindeverhalten der Unterfüllungsmaterialien für Spalten verantwortlich machen (REINHARDT 1989, DONLY ET AL. 1990). Die Umsatzrate bei Photopolymerisaten (50-80 %) ist hoch (DONLY ET AL.1990). Notwendig wird hier allerdings eine spezielle Zusatzausrüstung (Halogenlicht), deren richtige Anwendung Voraussetzung für den optimalen Zustand ist. Ein Nachteil ist die beschränkte Tiefendurchhärtung bei größeren Schichtendicken.

Der Luftsauerstoff verhindert, dass an den Oberflächen der Komposite eine Polymerisation stattfindet, er gilt als Polymerisationsinhibitor. Der „weich“ gebliebene Kunststoff ermöglichte die Einführung der so genannten Schicht- oder Inkrementtechnik. Mehrere Lagen Komposite können dabei nacheinander in die Kavität eingebracht werden. So muss man keine dicken Schichten durchstrahlen, und die Spannungen bei der Polymerisationsschrumpfung können verringert werden. Darüber hinaus erlaubt die Schichttechnik eine ästhetisch optimale Farbgebung, eine verbesserte Randadaption und Formgebung der Füllung (HELLWIG ET AL. 1995).

2.5. Dentinhaftvermittler

Heutige Kunststoffmaterialien, sind trotz aller Verbesserungen noch nicht ausgereift: Sie schrumpfen bei der Polymerisation, ihr Ausdehnungskoeffizient ist höher als der der Zahnhartsubstanz. Spannungen, Mikrorisse und Spaltenbildung sind die Folge. Aufgrund permanenter chemischer oder mechanischer Belastungen, denen eine Füllung ausgesetzt ist, können schon nach kurzer Zeit insuffiziente Versorgungen mit Mikroleckagen , Randverfärbungen und Sekundärkaries auftreten (PASHLEY 1991). Ein dauerhafter, randspaltenloser Übergang zwischen Zahnhartgewebe und Füllungsmaterial ist wichtig für die Füllungstherapie mit Komposit-Materialien. Schon seit 1955 ist eine solche Bindung von Kunststoff an den Zahnschmelz mit der Einführung der Schmelz-Ätztechnik durch Buonocore möglich (BUONOCORE 1955). Doch viele Kavitäten sind auch dentinbegrenzt, und genau in diesem Bereich versagte die Ätztechnik in klinischen Studien. So entwickelte man Materialgruppen, die das Problem beseitigen und eine physikochemische Verbindung zwischen Komposit und Dentin herstellen sollten, die *Dentin-Haftvermittler* oder *Dentin-Adhäsive* (BUONOCORE ET AL. 1956).

In den Fünfziger Jahren startete man die ersten Versuchsreihen mit dem Monomer Diacryl-glycerin-Monophosphat (= Glycerophosphorsäure-Dimethacrylat). Dieses Produkt war ursprünglich zur Kavitätenversiegelung gedacht. Gemeinsam mit seinen Mitarbeitern stellte Buonocore daraus Proben her, die er anschließend Zugversuchen und Farbstoffpenetrationstests unterzog (KRAMER U. MCLEAN 1952, BUONOCORE ET AL. 1956, BUONOCORE U. QUIGLEY 1958). Die ersten Haftwerte waren für damalige Verhältnisse zufrieden stellend. Buonocore vermutete, dass es zu einer chemischen Reaktion zwischen der Phosphatestergruppe des Diacryl-glycerin-Monophosphats und den Strukturen des Dentins gekommen sei (BUONOCORE ET AL. 1956).

Masuhara startete 1969 Experimente mit Polyacrolein, einem Produkt der Wollforschung. Er ging von der Vermutung aus, dieser hochmolekulare Stoff mit seitenständigen Aldehydgruppen verbessere die Hafteigenschaften zum Dentinkollagen. Erste Erfolge verzeichnete er durch die Verwendung eines damals neuen Initiatorsystems, dem Tri-n-Butylboran (TBB). Es war ihm gelungen, eine direkte chemische Bindung zwischen Dentinkollagen und einem Methacrylat-TBB-Kunststoff nachzuweisen. Durch eine Kopplung des Acrylats mit dem TBB veränderten sich die Oberflächeneigenschaften des Dentins. Er prägte den Begriff der Pfropfpolymerisation (MASUHARA 1969).

Auf der Basis von TBB entwickelte Kunststoffe konnten sich dennoch nicht durchsetzen. Eine japanische Forschergruppe stellte im Jahre 1975 eine weitere Entwicklung vor, das synthetisierte HNPM (2-Hydroxy-3-b-Naphthoxypropyl-Methacrylat) (MASUHARA ET AL. 1975). Ebenso wie das Monomer MPP (2-Methacryl-oxiethyl-phenylphosphat) wurde es in der Kieferorthopädie als Schmelzadhäsiv verwendet. Doch aufgrund seiner begrenzten Wirkung im Dentinbereich konnte sich auch das HNPM im klinischen Alltag nicht halten. Mit den von Nakabayashi und Masuhara vorgestellten 4-META (ein 4-Methacryl-oxiethyl-trimellitsäure-Anhydrid) und 4-MET (die 4-Methacryl-oxiethyl-trimellitsäure) ließen sich 1980 erste gute Scherhaftfestigkeitswerte von 18 MPa verzeichnen. Voraussetzung für derartige Werte war, eine stabile Kollagenschicht auf der Dentinoberfläche freizulegen. Dazu wurde das Dentin mit zehnpromzentiger Zitronensäure und mit dreiprozentiger Eisen- oder Kupferchloridlösung vorbehandelt. Die Anbindung erfolgt aufgrund einer chemischen „Orientierung“ zwischen Hydroxylapatit und dem Haftvermittler. 4-META besitzt in seiner Molekülkette sowohl eine hydrophile Gruppe (Anhydrid am Benzolkern) als auch eine hydrophobe Gruppe (Methacrylrest), über die diese Orientierung vermittelt wird (MASUHARA 1982; NAKABAYASHI ET AL. 1982; NAKABAYASHI 1994).

Da Bowen und Mitarbeiter sich nicht vorstellen konnten, dass es ein Molekül gab, das die Haftung allein herstellte, begannen sie 1982 mit einem Haftvermittlersystem aus drei Komponenten. Zur Imprägnierung wurde zunächst Eisenoxalat auf die vorbereitete Dentinoberfläche aufgetragen, um die Anzahl der Ionen zu erhöhen (CAUSTON 1984). Anschließend applizierte man oberflächenaktive Ko-monomere, die mit dem Wasser um die Dentinoberflächen konkurrierten, und eine in Aceton gelöste Bis-GMA-Verbindung. Mit diesem komplizierten Verfahren wurden Zugfestigkeitswerte von 14 MPa erzielt (BOWEN ET AL. 1982).

1984 benutzten Munksgaard und Asmussen ein Molekül, das in vielen Dentinadhäsiven auch heute noch angewandt wird, das HEMA (Hydroxy-ethyl-Methacrylat). In Kombination mit Glutaraldehyd erreichten sie bei Abzugsmessungen eine Haftung am Dentin von 18 MPa. Im Mittelpunkt ihrer Forschungen standen bestimmte Aldehyde, die in der Lage waren, unter hydrophilen Bedingungen mit reaktiven Gruppen des Kollagens zu reagieren (Munksgaard & Asmussen 1984).

Aufgrund des Anwendungsprinzips, der Zusammensetzung und der Wirkung lassen sich folgende Systemkomponenten unterscheiden:

- Dentinkonditionierer
- Selbstkonditionierende Dentinprimer
- Dentinprimer
- Dentinadhäsive
- Schmelzadhäsive

Alle wirksamen Dentinadhäsivsysteme beginnen mit der Aktivierung des Dentins, einer Vorbehandlung der Dentinoberfläche. Darunter fällt die Anwendung von Dentinkonditionierern und selbstkonditionierenden Dentinprimern. Sind die Dentinhaftvermittlersysteme zweistufig, kommt oft ein amphiphiles Dentinadhäsiv auf Schmelz und Dentin zum Einsatz. Wenn man hydrophobe Schmelzadhäsive universell anwenden will, muss das Dentin vorher mit Hilfe eines Primers mit verfügbaren Methacrylatgruppen diacrylatkompatibel, also hydrophob, gemacht werden. Diese Systeme sind dann mindestens dreiteilig (Lutz et al. 1993).

Bei den klassischen **Dentinkonditionierern** handelt es sich um hydrophile, wässrige Lösungen, die nach der Applikation abgewaschen werden. Sie reinigen die Zahnoberfläche durch den niedrigen pH-Wert (Säure) oder durch eine Chelatbildung mit Kalzium, wobei die Schmierschicht weitgehend entfernt und das oberflächliche Dentin angeätzt bzw. entkalkt wird. Des Weiteren hat die Konditionierung die Aufgabe, das Kollagenetzwerk freizulegen, das Tubulisystem zu eröffnen und polare oder ionische Strukturen darzustellen, wie aktivierte $H^{\delta+}$ -Atome in der organischen Matrix, vorzugsweise in Form von Amino- ($-NH_2$), Imino- ($-NH$), Amido- ($-CONH_2$), Hydroxyl- ($-OH$) und Carboxylgruppen ($-COOH$), bzw. Ca^{++} - und PO_4^{3-} - Ionen im Apatit. Durch Einbringen von Metallionen (Me^{2+}), bzw. Aminogruppen ($-NH_2$) wird eine vollständige Demineralisation des Dentins sowie ein Kollaps der oberflächlichen, demineralisierten Dentinschicht verhindert. Dadurch bleiben Diffusionskanäle der aktivierten Dentinschicht zur nachfolgenden Penetration eines Primers erhalten. In Gegenwart von Primer oder Adhäsiv können Metallionen als Komplexbilder wirksam werden (Nikaido et al. 1990). Das eingebrachte Eisen soll Kollagen vor der Denaturierung durch starke anorganische Säuren schützen und als "Katalysator" polymerisationsfördernd wirken. Aminosäuren können Ca^{++} Komplexe bilden, und man schreibt ihnen die Fähigkeit zu, in Gegenwart von Aldehyden und HEMA die Vernetzung von Kollagen voranzutreiben. Als reduzierendes Agens sollen sie außerdem die Adhäsivpolymerisation mit Hilfe von Sauerstoffverbrauch, bzw. unter Lichtbestrahlung durch Radikalfreisetzung in Gegenwart von Kampferchinon initiieren und katalysieren (Asmussen et al. 1988, Munksgaard 1990).

Mögliche Bestandteile der Konditionierer sind:

- Säuren: Brenztrauben-, Essig-, Malein-, Oxal-, Phosphor-, Salpeter-, Zitronensäure
- Metallsalze: Al-, Ca-, Fe-
- Aminosäuren: NH_2 -R-COOH: Glycin, NPG
- Chelatoren: EDTA

Wie die Konditionierer, so sind auch die **selbstkonditionierenden Dentinprimer** von niedriger Viskosität, doch im Gegensatz zu ihnen sind sie amphiphil, d.h. sie haben gleichzeitig hydrophile und hydrophobe Gruppen. Zum einen haben sie die Aufgabe, die Dentinoberfläche anzuätzen, zum anderen, die Penetration von Monomeren in die Dentinbestandteile zu gewährleisten. Vorwiegend werden dabei organische Säuren und saure Monomere eingesetzt. Die Wirkungsweise der selbstkonditionierenden Dentinprimer am Dentin ist zwar ähnlich, jedoch nicht so aggressiv wie die der Dentinkonditionierer. So wird der Smear-Layer meist nur teilweise aufgelöst, indem er nicht gewaschen, sondern beim Eintrocknen des Primers repräzipitiert, d.h. umgesetzt wird. Das hat zur Folge, dass sich die Dentintubuli, je nach Acidität, nur bedingt öffnen. Die Ausfällungen machen das intertubuläre Dentin zum Teil retentiv.

Die wasserlöslichen Methacrylate, die sich teilweise in selbstkonditionierenden Primern finden, machen die Dentinoberfläche hydrophober und schaffen zusätzliche Haftvalenzen. Sie können mit dem Adhäsiv kopolymerisieren. Einen sehr guten Effekt haben Maleinsäure- (cis-COOH-CH-CH-COOH), bzw. Maleinsäure- und Oligomaleinsäuremethacrylat-Kombinationen. Sie demineralisieren die oberste Dentinschicht, legen Aminogruppen (NH₂) des Kollagens frei und können mit HEMA reagieren. Ein zusätzlich positiver Effekt der selbstkonditionierenden Primer ist die hohe Affinität zu den OH-Gruppen im Kollagen und zu den Ca²⁺-Ionen im Dentin.

Folgende Wirkstoffe können in selbstkonditionierenden Primern enthalten sein:

- Anorganische Säuren
- Organische Säuren, vor allem Di-Carbon-, Bernstein-, Glutar-, Maleinsäure
- Metallsalze: Al-, Ca-, Fe-
- Saure Monomere, COOH_(n)-R-[COO-EMA]_(n): MES, MEP, MEM, MEC, Polymethacrylologomaleinsäure
- Phosphatierte Poly-, Di-, Monomethacrylate: DMEP, MDP, PENTA, Phenyl-P
- Wasserlösliche Di-, Monomethacrylate M_(n)-R-OH_(n): HEMA, HPMAP, BPDM, GM, EM, PEMA, PEG-DMA
- Aminosäuren: NH₂-R-COOH: Glycin, NPG
- Lösungsmittel: Wasser, Aceton, Alkohol

Dentinprimer sind zumeist visköser als selbstkonditionierende Primer. Sie enthalten vor allem wasserlösliche Monomergemische, polare Monomere oder Monomere in Kombination mit Lösungsmitteln. Die polaren Monomere besitzen funktionelle Gruppen, die mit den Strukturen des Dentins reagieren können. Die Dentinprimer sind amphiphil und können so das Dentin gut benetzen und durchdringen. Sie machen die Dentinoberfläche hydrophober, indem diese mit hydrophoben Methacrylatgruppen angereichert wird. Außerdem muss das Dentin mit einem Konditionierer vorbehandelt worden sein, um eine Reaktion mit den aktivierten Dentinstrukturen zu gewährleisten. So machen die Dentinprimer das Dentin vor allem für einen Verbund mit einem rein hydrophoben Schmelzadhäsiv kompatibel, ohne wiederum eine Polymerschicht zu bilden. Die Penetrierbarkeit des aktiven Dentins kann durch Zugabe von HEMA gesteigert werden. Aldehyde sollen vorhandene Kollagenstrukturen über Amino- (NH_2) und Iminogruppen ($-\text{NH}$) vernetzen und auf diese Weise den Kollaps der demineralisierten Kollagenschicht verhindern. Außerdem präzipitieren sie die Tubulusflüssigkeit, was eine desensibilisierende Wirkung hat und zur Desinfektion des Dentins beiträgt (COX ET AL. 1988, FELTON ET AL. 1991, PEUTZFELD & ASMUSSEN 1992). Einige der Primer weisen zusätzlich das teiloxydierte Tributylboransystem (TBBO) auf, was C-Atome des Kollagens aktivieren und folglich eine Pfropfpolymerisation mit Polymethylmethacrylat (PMMA) ermöglichen soll.

In der Literatur finden sich wiederholt Hinweise auf höhere Haftwerte bei Anwendung des so genannten „wet-bonding“ im Vergleich zum absolut getrockneten Dentin (Kanca 1992, Perdigao et al. 1993, Reinhardt 1997). Diese Technik hat den besonderen Vorzug, dass ein Kollabieren des Kollagengeflechts verhindert wird während man den Primer aufträgt. Auf diese Weise wird eine verbesserte Durchdringung der Primermonomere garantiert (SUH 1991, PASHLEY ET AL. 1993, TAY ET AL. 1994, TAY ET AL. 1995, TAY ET AL. 1996, VARGAS & SWIFT 1994). Das Wasser wird mit Hilfe geeigneter Lösungsmittel, wie Aceton oder Alkohol, verdrängt.

Dentinadhäsive sind ebenfalls niedrigvisköse, amphiphile Mischungen von Monomeren mit hydrophilen, funktionellen Gruppen, wie z.B. Phosphorsäureester [$-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})_2$], Carboxyl- ($-\text{COOH}$), Formamid- ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{H}$), Amino- ($-\text{NH}_2$) oder Hydroxylgruppen ($-\text{OH}$) (Hayakawa & Horie 1991, Kubo et al. 1991).

Voraussetzungen für die angestrebte Verklebung sind die Penetration des Adhäsivs in das konditionierte Dentin und die anschließende Polymerisationsreaktion innerhalb der aktivierten Dentinstrukturen.

Das Ausmaß der gegenseitigen Durchdringung wird bestimmt von der Polarität des Adhäsivs im Vergleich zum Primer und die Löslichkeit des Adhäsivs im konditionierten Dentin. Dabei hat die anschließende Aushärtung des Adhäsivs im konditionierten Dentin eine wichtige Funktion (ASMUSSEN ET AL. 1991, DICKINSON ET AL. 1991, ASMUSSEN & UNO 1994, ERICKSON 1994, HALLER 1994, NAKABAYASHI 1994).

Eine optimale Penetration und Polymerisation der Monomere in der aktivierten Dentinoberfläche erreicht man, wenn einige Regeln befolgt werden. Zum Beispiel sollte man auf ein vorsichtiges Einmassieren des Adhäsivs achten. Die Mindesteinwirkzeit der Monomere, um ins Dentin einzudringen, beträgt 20 Sekunden. Das anschließende Verblasen sollte sanft durchgeführt werden, da sich sonst zu viel Sauerstoff im Adhäsiv einlagern, andererseits die Schichtdicke des Adhäsivs zu gering werden könnte. Beides würde zu einer Polymerisationshemmung führen (LUTZ ET AL. 1992). Weiterhin muss eine ausreichende Aushärtungszeit der Adhäsive gewährleistet sein. Bei Lichtpolymerisaten empfiehlt es sich, 60s Bestrahlung einzuhalten, bei chemisch härtenden Haftvermittlern härtet das Adhäsiv gemeinsam mit dem anschließend auf- oder eingebrachten Komposit aus, wozu etwa 7 Minuten benötigt werden.

Primer und Dentinadhäsive können die folgenden Wirkstoffe enthalten:

- wasserlösliche Di-, Monomethacrylate, $M_{(n)}-R-OH_{(n)}$: HEMA GM, EM, PEMA, PEG-DMA
- Aldehyde: Glutardialdehyd, Propionaldehyd
- Amphiphile Di-, Monomethacrylate: NMSA, NMENMF, NPG-GMA, NTG-GMA, PMDM, 4-META
- PMMA/TBBO
- Phosphatierte Poly-, Di-, Monomethacrylate: DMEP, MDP, PENTA, Phenyl-P
- Bi-/Tetramethacrylate, $M_{(n)}-R-M_{(n)}$: BPDM, Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, UTMAL
- Lösungsmittel: Wasser, Aceton, Alkohol, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran

Ebenfalls niedrigvisköse Monomergemische sind die Schmelzadhäsive, doch im Gegensatz zu den anderen Komponenten sind sie hydrophob. Nach entsprechender Vorbehandlung des Dentins mit einem Dentinprimer lassen sie sich auch auf dem Dentin universell einsetzen. Nach dem Auftragen werden sie mit Licht ausgehärtet. Wirkstoffe der Schmelzadhäsive sind niedrigvisköse Dimethacrylate.

Im Hinblick auf die unterschiedlichen Arten der Dentinhaftung sind fünf Mechanismen zu unterscheiden:

- 1. Zottenbildung:** Die polymerisierten Tubulusausgüsse werden als Tags oder Zotten bezeichnet, es können bis zu 100µm erreicht werden. Sie tragen mit maximal 1 bis 6 MPa jedoch nur wenig zur Dentinhaftung bei. Dafür werden die Polymerisations-schrumpfung, die Auskleidung der Tubuli mit einem resilienten Kollagenschlauch und die unzureichende Aushärtung der Tags aufgrund der vorhandenen Liquorflüssigkeit verantwortlich gemacht (PRATI ET AL. 1990, PASHLEY 1992). Darüber hinaus ist für die Zotten oft eine wabige und somit schwache Struktur charakteristisch, die aus einer Vermischung von Monomer und Dentinflüssigkeit resultiert (NAKABAYASHI 1985, PRATI ET AL. 1990, MÜLLER & RAAB 1990, PASHLEY & PASHLEY 1991, HARNIRATTISAI ET AL. 1992). Verzweigungen der Kunststofftags in Anastomosen zwischen den Tubuli tragen zur Steigerung der Haftfestigkeit bei (CHAPELL ET AL 1994). Für den Verschluss der Tubuli und den Schutz der Pulpa ist eine randdichte Zottenbildung jedoch wichtig. In diesem Falle können postoperative Beschwerden durch Flüssigkeitsverschiebung oder Eindringen von Mikroorganismen verhindert werden (LUTZ ET AL. 1991, PASHLEY 1992).
- 2. Verzahnung:** Bei einer Dentinvorbehandlung wird das intertubuläre Dentin durch Konditionierer oder selbstkonditionierende Primer unterschiedlich stark demineralisiert oder von Präzipitaten überdeckt, wodurch Auflagerungen oder Poren entstehen. Diese betragen intertubulär 0,05 bis 0,1µm, peritubulär 1 bis 3 µm. Ein Einschluss oder Einfließen des Adhäsivs in die Mikroretentionen hat eine Verzahnung zur Folge (Pashley 1992).
- 3. Verklettung:** Mit Hilfe von sauren Monomeren oder durch den Einsatz von Säuren und Chelatoren wird der Smear-Layer entfernt oder umgesetzt. Diese Stoffe führen zu einer unterschiedlich stark ausgeprägten Freilegung des Kollagenetzes im intertubulären Bereich. In dieses Kollagengeflecht aus interfibrillären, tunnelähnlichen Hohlräumen können die niedrigviskösen, hydrophilen Monomere eindringen (EICK ET AL 1992, VAN MEERBEEK ET AL. 1992, EICK ET AL. 1993, EICK ET AL. 1993, PASHLEY

ET AL. 1993). Nach der Konditionierung ist eine Vorbehandlung des Dentins mit einem Primer möglich, auf den man das Dentin-Adhäsiv appliziert.

Das wiederum dringt in die Hohlräume des aktivierten Dentins ein und umspült das freigelegte Kollagenetz. Indem man die Aushärtung des Adhäsivs mit Licht vornimmt, werden die nicht weggelösten oder weggespülten Hydroxylapatitkristalle vom entstehenden Polymernetz eingeschlossen, was eine klinisch relevante, biostabile Haftung ergibt. Die dabei entstandene Schicht bezeichnet man als Hybrid-Layer. An den Grenzflächen, die senkrecht zu den Tubuluslängsachsen verlaufen, kann sie Werte von bis zu 30 µm erreichen (Nakabayashi 1994). In diesem Zusammenhang fällt auf, dass die Schichtdicke der Hybridschicht unter kariösen Läsionen deutlich geringer ist (BORGREVEN ET AL. 1979, HARNIRATTISAI ET AL. 1992, NAKABAYASHI & TAKARADA 1992, WATSON & WILMOT 1992).

Stärke und Dauer der Dentinkonditionierung sind für eine optimale Verklettung von großer Bedeutung (ERICKSON 1994). Fällt sie zu gering aus, wird nur der Smear-Layer umgesetzt und eine Kollagenfreilegung bleibt aus. Im Falle einer zu starken Ätzung besteht die Gefahr, dass das freigelegte Kollagenetz vollständig demineralisiert wird, was nicht selten zur Denaturierung und schließlich zur Kollabierung führt. Dadurch ist eine nachfolgende Penetration oder Diffusion des Dentin-Adhäsivs nicht mehr möglich. Das wiederum wirkt sich negativ auf die Langzeithaftung aus, denn nicht penetriertes Kollagen neigt zur Wasseraufnahme auf und zerfällt (FUKUSHIMA & HORBIE 1990, PASHLEY 1992, VAN MEERBEEK ET AL. 1992, VAN STRIJP ET AL. 1992, ERICKSON 1994). Sowohl eine zu starke als auch eine zu geringe Konditionierung kann die Haftung bzw. Verklettung auf negative Weise beeinflussen.

4. **Pfropfpolymerisation:** Mit dem Initiator Tri-n-butylboran ist es nach vorliegender Literatur möglich, C-Atome in der Molekülkette des Kollagens mit freien Radikalen zu versehen, die dann mit Methacrylaten reagieren und eine Pfropfpolymerisation ermöglichen können. Nachteilig ist allerdings, dass dabei eine nicht ausreichend mundbeständige Polymethylmethacrylatmatrix entsteht, da dieser Prozeß jedoch ausschließlich mit Methylmethacrylat gelingt (MASUHARA 1969, SCHMID ET AL. 1986, LUTZ ET AL. 1993).
5. **chemische Adhäsion:** Bei dieser Möglichkeit der Haftung von Dentinadhäsiven am Dentin unterscheidet man zwei Arten:
 - primäre Valenzkräfte
 - sekundäre Valenzkräfte

Die stärksten und stabilsten Bindungen führen die primären Valenzkräfte herbei, die den Atomen in den Molekülen den Zusammenhalt gewährleisten. Für das Gebiet der Dentinhaftvermittler wäre das zumindest eine optimale Voraussetzung. In Hinblick auf die Adhäsive werden diese Kräfte allerdings eher kontrovers diskutiert, denn für eine solche Bindung müssen die Moleküle des Adhäsivs und die in Frage kommenden Dentinstrukturen sehr nahe aneinandergedrückt werden, damit chemische Kräfte erst wirksam werden können, was in Zweifel gezogen wird (MISRA 1998, ELIADES ET AL. 1990), jedoch auch nicht vollständig ausgeschlossen werden kann. Die sekundär chemischen Kräfte sind hingegen unbestritten. Dabei handelt es sich um die Anziehungskräfte zwischen verschiedenpoligen Ladungen, die intermolekularen Van-der-Waalschen-Kräfte und die Wasserstoffbrückenbindungen (elektrostatische Wechselwirkungen). Man hält sie sowohl für die Benetzung der Dentinstrukturen verantwortlich, als auch für die im Umfeld der aktivierten $H^{\delta+}$ - Atome, sowie der Ca^{2+} - und PO^{3-} - Ionen und weiterer ins Dentin eingebrachter polarer Haftvalenzen.

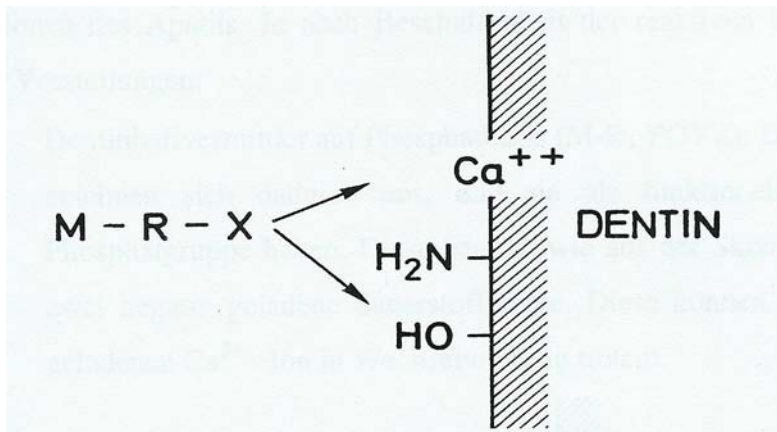
In folgendem Modell lässt sich ein mögliches Adhäsivmolekül formal darstellen:



Graphik 1: Adhäsivmolekül

Hierbei symbolisiert das **X** die funktionelle Gruppe, die in einer entsprechenden Art geformt und geladen sein muss, um mit den kompatiblen Strukturen des Dentins eine Bindung eingehen zu können. Der zur Polymerisation befähigte Teil des Moleküls, das Methacrylat, ist mit **M** gekennzeichnet. Hierüber erfolgt Misch- bzw. Kopolymerisation mit dem aufzubringenden Komposit und somit eine feste Verbindung zwischen Dentinadhäsiv und Kunststoff. Für das nicht-reaktive Restmolekül Spacer steht das **R**, durch das die beiden genannten Molekülbestandteile miteinander verbunden werden.

Wie die nachfolgende Darstellung veranschaulicht, haben reaktive Gruppen, je nach Beschaffenheit, verschiedene Möglichkeiten, an die Dentinstrukturen zu binden:

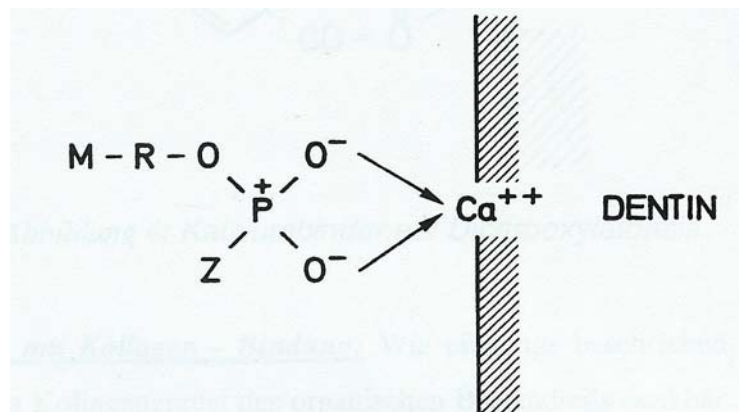


Graphik 2: Bindungsmöglichkeiten eines Dentinhaftvermittlers am Dentin

Kalzium bindende Haftvermittler

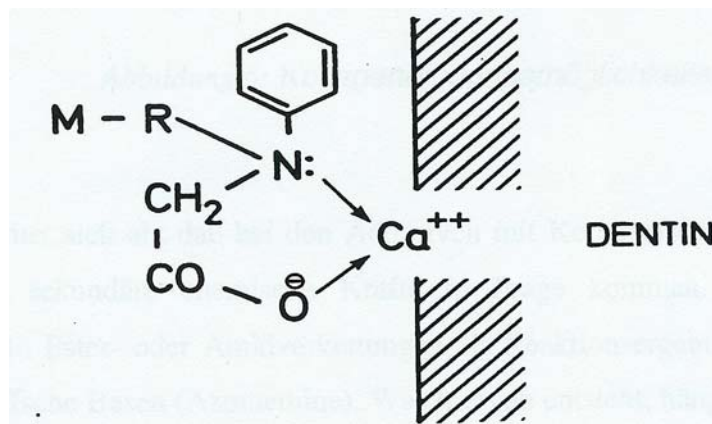
Hierbei lassen sich wiederum drei Hauptgruppen feststellen:

1. Dentinhaftvermittler auf Phosphatbasis ($M-R_1-POYZ$): Kennzeichen dieser Adhäsive ist, dass sie als funktionelle Gruppe eine Phosphatgruppe haben, die zwei negativ geladene Sauerstoffatome besitzt (siehe Abb. 3). Diese können dann mit dem positiv geladenen Ca^{2+} – Ion in Wechselwirkung treten.



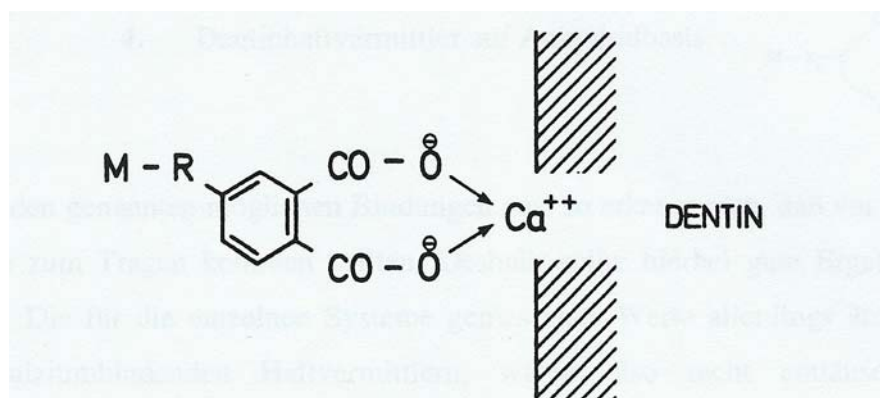
Graphik 3: Kalziumbinder auf Phosphatbasis

2. Dentinhaftvermittler auf der Grundlage von Aminosäuren ($M-R_2-NZR_3-COOH$) oder Aminoalkoholen ($M-R_2-NZR_3-OH$): Im folgenden Schema wird der Bondingmechanismus eines Dentinadhäsivs auf der Basis einer Aminosäure verdeutlicht:



Graphik 4: Kalziumbinder auf Grundlage von Aminosäuren und Aminoalkoholen

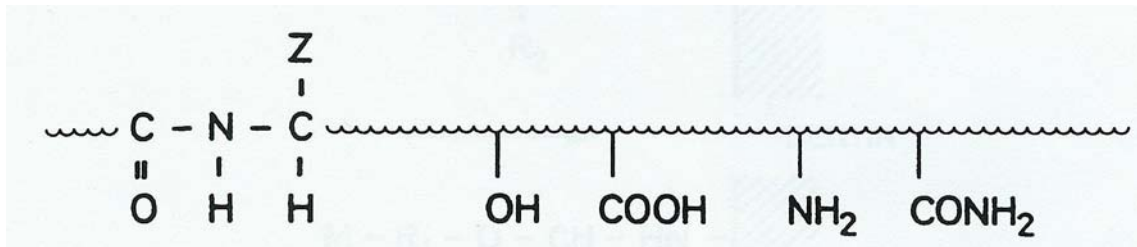
3. Dentinhaftvermittler auf Dicarboxylatbasis ($M-R_4-(COOH)_2$): Diese Dentinhaftvermittlermoleküle haben reaktive Gruppen oder auch Carboxylatgruppen, die zu Ionen dissoziieren und negative Ladungen tragen.



Graphik 5: Kalziumbinder auf Dicarboxylatbasis

Haftvermittler mit Kollagenbindung

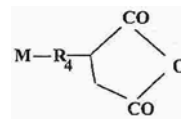
Eine Bindung an das Kollagengerüst des organischen Bestandteils ermöglichen endständige Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino- und Amidogruppen. Das nachfolgende Schema soll das Kollagenmolekül des Dentins mit seinen möglichen Bindungsstellen illustrieren.



Graphik 6: Kollagenbindungsmöglichkeiten

Man kann erkennen, dass bei den Adhäsiven mit Kollagenbindung sowohl primäre als auch sekundäre chemische Kräfte in Frage kommen. Urethan- Carbamid-, Ester- oder Amidverkettungen sind also demnach genauso gut als Reaktionsergebnisse möglich wie Schiff'sche Basen (Azomethine). Von den jeweiligen Reaktionspartnern ist abhängig, was letztlich entsteht. Haftvermittler mit Kollagenbindung kann man nach ihren reaktiven Anteilen in vier Adhäsivgruppen einteilen:

- Dentinhaftvermittler auf Isocyanatbasis (M-R₁-NCO)
- Dentinhaftvermittler auf Kohlensäurechloridbasis (M-R₂-COCl)
- Dentinhaftvermittler auf Aldehydbasis (M-R₃-CHO)



- Dentinhaftvermittler auf Anhydridbasis

Den genannten Bindungsmöglichkeiten zufolge kommen vor allem primäre Kräfte zum Tragen, bei denen deshalb gute Ergebnisse erzielt werden sollten. Doch die für die einzelnen Systeme gemessenen Werte waren recht enttäuschend und ähnlich wie die der Kalzium bindenden Haftvermittler. Die gleichzeitige Verwendung unterschiedlicher Adhäsivsysteme trug zu besseren Ergebnissen bei.

Zusammenfassend kann man sagen, dass der Dentinhaftvermittler grundsätzlich vor der Polymerisation des Komposits aushärten muss, damit das bei der Polymerisation schrumpfende Komposit nicht die Haftung des Adhäsivs gefährdet. Somit müssen die Dentinadhäsivsysteme direkt nach der Applikation gehärtet werden (Erickson 1994, Nakabayashi 1994). Da die Polymerisation des Haftvermittlers durch das polare wässrige Milieu und den Sauerstoff stark gehemmt wird, sollte dieser Prozess möglichst substratnah einsetzen. Eine ausreichende Energiezufuhr kann man nur mit einer direkten Bestrahlung vor Einbringen des Kompositfüllstoffs erreichen. Eine bessere und im Ablauf günstigere Durchhärtung zu Beginn kann man in den tiefsten Schichten nur erreichen, wenn alle Bestandteile des Adhäsivsystems tief ins Dentin eingebracht werden können (KATO ET AL. 1988, MUNKSGAARD & IRIE 1988, HANSEN & SWIFT 1989, HUANG & SÖDERHOLM 1989, HINOURA ET AL. 1991, IMAI ET AL. 1991, UNO & ASMUSSEN 1992, LUTZ ET AL. 1993). In den vergangenen fünf Jahren lässt sich ein Trend beobachten, der sich vom Prinzip der komplizierten, so genannten Mehrflaschensysteme immer weiter entfernt und der Einfachheit halber Einflaschensysteme oder One-bottle-Systeme bevorzugt. Die mehrteiligen Systeme waren meist zu zeitaufwendig und zu kompliziert und mussten vor allem richtig angewandt werden, um optimale Resultate zu erzielen. So gelangt man zunehmend und aktuell zu den One-bottle-Systemen, die einfacher in der Handhabung sind und gleichzeitig gute Haftwerte vorweisen (HALLER 1997, REINHARDT 1997, VAN MEERBEEK ET AL. 1997, SANKIN 2003, GUTJAHR & HOLZMEIER 2003, MÜLLER 2003, REINHARDT 2005).

3. Experimenteller Teil

Diese Studie setzt sich aus drei verschiedenen Versuchsreihen zusammen:

1. Scherhaftfestigkeitsmessungen
2. Farbstoffpenetrationstests von MO/OD - Komposit - Füllungen, die im cervikalen Bereich dentinbegrenzt sind, um den Randschluss kontrollieren zu können.
3. Elektronenmikroskopischer Vergleich der Kunststoff - Dentin Verbundzone.

3.1. Material

Für die Scherhaftfestigkeitsmessungen wurden 120 extrahierte menschliche Weisheitszähne, für die Farbstoffpenetrationstests 15 extrahierte menschliche Weisheitszähne und für den elektronenmikroskopischen Vergleich vier extrahierte menschliche Weisheitszähne verwendet. Diese Zähne wurden nach der Entfernung in Wasser zwischen gelagert.

Als Test- und Füllungswerkstoff wurde in allen Untersuchungen das Feinhybrid -Komposit Arabesk (Farbe A3) der Firma VOCO [Cuxhaven, Germany] eingesetzt. Herstellerangaben (aus der Gebrauchsinformation): "Arabesk ist ein universeller, lichthärtender, röntgensichtbarer Feinhybrid - Komposite - Füllungswerkstoff für den Front - und Seitenzahnbereich sowie für die Inlaytechnik. Es enthält 60 VOL -% (= 76,5 Gew -%) anorganische Füllstoffe, Mikrofüller (ca. 0,05 µm) und Kleinstpartikelfüllstoffe (ca. 0,5 - 2 µm). Die Monomere bestehen aus BIS-GMA, UDMA und TEDMA. Arabesk ist hochglanzpolierbar und zeichnet sich durch hohe Stabilität und Farbbeständigkeit aus. Arabesk härtet durch Halogenlicht (Blaulicht) aus."

Als Haftvermittler und selbstätzender Primer für den Kunststoff - Dentin - Verbund wurde Glycerindimethacrylatphosphat (kurz: PGDMA) getestet. Dieser PGDMA-Ester wurde selbst synthetisiert und ist genauer gesagt ein Phosphorsäureestergemisch des Glycerindimethacrylats, das allerdings nicht näher analysiert wurde.

Es enthält noch 5000ppm Kampferchinon und 7500ppm Amin als Aktivator. Aus dem PGDMA-Ester wurden neun verschiedene Rezepturen hergestellt und jede Rezeptur wurde einzeln getestet. Die neun Rezepturen stellen sich wie folgt dar: das PGDMA 10, 20, 30, 40

wurde mit jeweils 10%, 20%, 30%, 40% TEGDMA gemischt. Das PGDMA 20+8, 30+8, 40+8 wurde jeweils wieder mit TEGDMA gemischt, zusätzlich wurde 8% Elastomer zugegeben. Bei dem Elastomer handelt es sich um eine Polyacrylsäure mit der mittleren Molmasse 2000. Bei den verbleibenden zwei Rezepturen wurde PGDMA mit HPMA im Verhältnis 2:1 gemischt, sowie mit 10% HEMA bzw. 20% HEMA Zusatz getestet. Außerdem wurde als Dentinhaftvermittler "Prompt L-pop" einbezogen, um einen Vergleich mit einem handelsüblichen Produkt zu haben.

3.2. Methode

3.2.1. Scherhaftfestigkeitsmessungen

3.2.1.1. Einteilung der Scherhaftfestigkeitsmessungen

In dieser Untersuchung kamen 9 Dentinhaftvermittler - Rezepturen zum Einsatz.

- 1- PGDMA 10
- 2- PGDMA 20
- 3- PGDMA 20+8
- 4- PGDMA 30
- 5- PGDMA 30+8
- 6- PGDMA 40
- 7- PGDMA 40+8
- 8- PGDMA : HPMA = 2:1 + 10% HEMA
- 9- PGDMA : HPMA = 2:1 + 20% HEMA

die alle mit der gleichen Technik verarbeitet wurden:

Dentinoberfläche trocken blasen für 5 s, PGDMA-Rezepturen mit Wasser im Verhältnis 1:1 vermischen, aufbringen auf das Dentin und für 30 s einmassieren, 20 s verblasen, polymerisieren für 20 s.

3.2.1.2. Versuchskörperherstellung und Versuchsanordnung für die Scherhaftfestigkeitsmessungen

Um die haftvermittelnde Wirkung dieser Dentinadhäsiv - Rezepturen zu überprüfen, wurden die Kronen extrahierter menschlicher Zähne im Dentinbereich horizontal abgetrennt. Diese Schnittflächen wurden mit dem Poliergerät DP - U2 der Firma Struers [Denmark] auf 600er Siliziumcarbid - Nassschleifscheiben der Firma Struers [Denmark] bei etwa 500 U/min nachbearbeitet, um eine einheitliche Textur der Dentin - Oberfläche zu gewährleisten. Um sicher zu stellen, dass auch die letzten Schmelzreste entfernt wurden und dass das Pulpenkavum nicht angeschliffen wurde, folgte noch eine lichtmikroskopische Kontrolle der Dentin - Oberfläche. Die Zähne wurden dann mit der beschliffenen Fläche auf einer Glasplatte fixiert. Danach wurde eine Form so über die Zähne auf die Glasplatte gestellt, dass sich die Dentin - Oberfläche im Zentrum der Zylinderoberfläche befand. Die Zähne wurden nun in einem autopolymerisierenden Kunststoff (Technovit® der Firma Kulzer [Wehrheim, Germany]) eingebettet. Die hierzu benutzte Form war exakt auf die Aussparung in der Vorrichtung für die Scherhaftfestigkeitsmessung abgestimmt. Damit sichergestellt werden konnte, dass die Dentin - Oberfläche und die Kunststoff - Einbettung eine Ebene bildeten und die Dentin - Oberfläche nicht mit darunter geflossenem Kunststoff verunreinigt war, wurde kurz nach dem Aushärten des Autopolymerisates die Oberfläche des eingebetteten Zahnes nochmals kurz angeschliffen. Die Kontinuität der Schleifspuren auf der Kunststoffeinbettung und der Dentin - Oberfläche wurde noch einmal lichtmikroskopisch überprüft. Nun erfolgte das Aufbringen der Dentinadhäsive auf die Dentinflächen. Bei den 9 Versuchsreihen mit dem PGDMA wurde jeweils eine unterschiedliche Anzahl von Zähnen benutzt und danach der Mittelwert errechnet. Um einen Komposit - Zylinder aus dem Feinhybrid - Komposit Arabesk der Firma VOCO mit definierter Haftfläche anpolymerisieren zu können, wurde ein Glasröhrchen mit vier Millimeter Innendurchmesser zentral auf die Dentin - Oberfläche gesetzt. Nach dem Einbringen des Komposits in das Glasröhrchen und der guten Adaptation des Kunststoffes an die Haftvermittler - Oberfläche wurde das Feinhybrid - Kompositmaterial für 40 Sekunden photopolymerisiert. Danach konnte das Glasröhrchen leicht abgenommen werden.

Die Photopolymerisation erfolgte mit der Polymerisationslampe Translux - CL der Firma Kulzer [Wehrheim, Germany]. Die so entstandenen Prüfkörper wurden nun für zirka 24 Stunden in auf 37 Grad Celsius temperiertem Wasser gelagert.

Nach dem Abkühlen der Prüfkörper auf Raumtemperatur konnte die Scherhaftfestigkeit auf der Materialprüfmaschine T 22 K (Tensile Testing Machine) der Firma J. J. Lloyds Inst. [Gerlingen, Germany] bei einer Vorschubgeschwindigkeit von etwa 1 Millimeter pro Minute ermittelt werden.

Zur Aufzeichnung der gemessenen Scherhaftfestigkeit wurde der Dual - Penrecorder PM 8245 der Firma Phillips an die Materialprüfmaschine angeschlossen.

Die folgende Abbildung soll schematisch das Pinzip des durchgeführten Scherversuchs und dessen Versuchsaufbau näher erläutern:

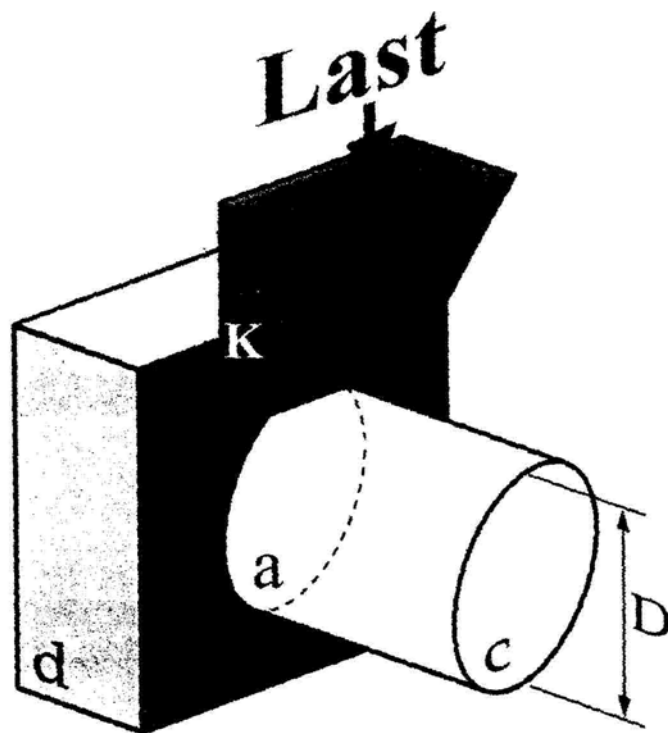


Abb. 2: Schematische Darstellung des Scherversuches

Legende zur Abbildung:

a = Dentinhaftvermittler und Haftfläche zwischen Dentin und Komposit,
 c = Komposit, d = Dentin, K = Scherkeil, D = Durchmesser der Haftfläche zwischen
 Dentin und Komposit

3.2.1.3. Versuchsreihen für die Scherhaftfestigkeitsmessungen

Alle neun Rezepturen wurden in gleicher Art und Weise verarbeitet: Dentin trocknen

5 s, anrühren von PGDMA-Rezeptur mit H₂O im Verhältnis von 1:1, einmassieren 30s, 20s verblasen, 20s polymerisieren, Kunststoffzylinder aus Arabesk aufbringen 45s, 40s auspolymerisieren, 24h in 37° C warmem Wasser lagern + Scherversuch

3.2.1.4. Auswertungsverfahren der Scherhaftfestigkeitsmessungen

Zur Aufzeichnung der gemessenen Scherhaftfestigkeit wurde der Dual - Penrecorder PM 8245 der Firma Phillips genutzt. Durch den konstanten Papiervorschub des Penrecorders sind bei jeder Scherhaftfestigkeitsmessung Abscherkurven aufgezeichnet worden. Bei diesen Aufzeichnungen handelt es sich dem Typ nach um Spannungs - Dehnungs - Diagramme.

Die Scherhaftfestigkeit ergibt sich aus der zur Trennung des Probenkörpers erforderliche Kraft (F) und der Fläche (A), die für den Kunststoff- Dentin - Verbund zur Verfügung steht. Die zur Abscherung des Kompositzylinders von der Dentinoberfläche erforderliche Kraft (F) entspricht dem maximalen Ausschlag (Peak) der Spannungs - Dehnungs - Diagramme (= Abscherkurven). Die durch den Innendurchmesser des Glasröhrchens von vier Millimeter begrenzte Kontaktbeziehungsweise Haftfläche beträgt nach der Flächenformel eines Kreises:

$$A = \frac{\pi \cdot d^2}{4} = \frac{\pi \cdot 4 \text{ mm}^2}{4} = 12,57 \text{ mm}^2$$

Alle gemessenen Kräfte (F) beziehen sich also auf eine Fläche von 12,57 mm².

Ein Ausschlag im Spannungs - Dehnungs - Diagramm von 1 cm entspricht einer Kraft von 20 Newton. Nach der Formel der Scherhaftfestigkeit bzw. des Druckes (= Kraft pro Fläche) entspricht 1 cm somit einer Scherhaftfestigkeit von 20 N/12,57 mm² = 1,59 N/ mm².

Die Scherhaftfestigkeit berechnet sich dann wie folgt:

Scherhaftfestigkeit (X) = maximaler Schreiberausschlag in cm • 1,59 N/ mm²

Zur Umrechnung in weitere übliche Einheiten gilt:

1 N /mm² = 1 MPa = 145,038 p/ sp.inch

In dieser Studie werden alle Ergebnisse der Scherhaftfestigkeitsmessungen in der internationalen Einheit MPa angegeben.

Die Berechnung der Scherhaftfestigkeitswerte und deren statistische Auswertung erfolgte mit Hilfe eines Statistik - Programms (SPSS for Windows Release 5.0.1) an einem Personal Computer.

Aus den einzelnen Scherhaftfestigkeitswerten wurden folgende statistische Größen ermittelt:

1. Mittelwert (X)

Der Mittelwert (X quer) stellt das arithmetische Mittel der Einzelmesswerte dar:

$$X = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n}$$

X = Scherhaftfestigkeit
n = Anzahl der Proben

2. Varianz (s²) und Standardabweichung (s)

Die Varianz (s²) ist ein Maß für die Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X)^2}{n-1}$$

Die positive Wurzel der Varianz wird als Standardabweichung (s) bezeichnet.

$$s = + \sqrt{s^2} \rightarrow s = + \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X)^2}{n-1}}$$

3. Medianwert (χ)

Der Medianwert (x Schlange) stellt, bei ungerader Anzahl der Einzelwerte, den mittleren der nach Größe geordneten Einzelwerte dar. Bei gerader Anzahl der Einzelwerte stellt der Medianwert das arithmetische Mittel der beiden in der Mitte stehenden Einzelwerte dar. Der Medianwert entspricht dem 50% - Wert der Rangordnung.

4. Quartilwerte Q_1 und Q_3 (Q_1 und Q_3)

Die Quartilwerte Q_1 und Q_3 sind als diejenigen Werte definiert, unterhalb denen 25% bzw. 75% der Einzelwerte liegen.

Der Quartilwert Q_2 ist der Wert, unterhalb dessen 50% der Einzelwerte liegen und ist gleich dem Medianwert ($Q_2 = \chi$).

5. Statistische Auswertung (U - Test)

Bei der statistischen Auswertung der Messergebnisse wurde ein Testverfahren gewählt, das nicht an eine Verteilung gebunden ist (verteilungsfreier Test oder parameterfreies Testverfahren).

Als parameterfreies Testverfahren zur Signifikanzanalyse diente der U - Test nach MANN und WHITNEY. Bei diesem Test wird die Untersuchung auf Gleichverteilung zweier Stichproben über eine Rangordnung bestimmt (Rangsummentest für unverbundene Stichproben). Die Werte beider Stichproben werden dazu gemeinsam der Größe nach geordnet und mit einer Rangordnung versehen (wobei zusätzlich notiert wird, zu welcher Stichprobe der jeweilige Wert gehört). Der kleinste Wert erhält den Rangplatz 1, der größte Wert den Rangplatz n. Treten gleich große Werte auf, so spricht man von Bindungen, und es wird jedem dieser Werte der Mittelwert ihrer Rangplätze zugeordnet (Mittelrangmethode).

Mit Hilfe der Summe der Rangplätze (R_1 und R_2) und der folgenden Formeln berechnen sich die Werte U_1 und U_2 :

$$U_1 = m \cdot n + m(m+1)/2 - R_1 \quad \text{und} \quad U_2 = m \cdot n + n(n+1)/2 - R_2$$

Die Testgrößen U_1 bzw. U_2 geben die Größe der Abweichung von der angenommenen Gleichheit der Grundgemeinsamkeiten wieder. Der kleinere der beiden Werte U_1 und U_2 wird als Prüfgröße U bezeichnet.

Mit U und der folgenden Formel kann man u berechnen:

$$u = \frac{U - m \cdot n / 2}{\sqrt{m \cdot n(m + n + 1) / 12}}$$

oder wenn Bindungen vorhanden sind mit der korrigierten Formel für den U - Test, die dann lautet ($m + n = S$):

$$u = \frac{U - m \cdot n / 2}{\sqrt{[m \cdot n / S(S-1)] [(S^3 - S) / 12 - \sum_{i=1}^r (t_i^3 - t_i) / 12]}}$$

$i=1$

Dabei bezeichnet r die Anzahl der Gruppen gleicher Messwerte (Zahl der so genannten Bindungen) und t_i die Anzahl der (gleicher) Messwerte in einer Gruppe.

Die Nullhypothese fordert gleiche Grundgemeinsamkeiten der beiden Stichproben.

Beim U - Test wird in zweiseitiger Fragestellung überprüft, ob die aufgestellte Nullhypothese, dass die Zufallsvariable (hier: Scherhaftfestigkeit) in beiden Grundgemeinsamkeiten die gleiche Verteilung besitzt, angenommen werden kann oder abgelehnt werden muss.

Wird die Nullhypothese abgelehnt, so wird die Alternativhypothese angenommen, welche besagt, dass die Zufallsvariable in der einen Grundgemeinsamkeit größer oder kleiner ist als in der anderen.

Für die vorliegenden Ergebnisse wurde bei der Signifikanzanalyse eine Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha = 0,05$ für die Bezeichnung signifikant (s) und $\alpha = 0,01$ für die Bezeichnung Hoch signifikant (Hs) angenommen, d. h. sie liegen auf dem 5 - Prozent - Niveau für signifikant oder auf 1 - Prozent - Niveau für Hoch signifikant der Verlässlichkeit. Das entspricht einem Testniveau von $p = 5\%$ bzw. $p=1\%$.

Die Nullhypothese wird abgelehnt, wenn folgendes zutrifft:

$$|U| \geq U_{1-\alpha/2}$$

(Irrtumswahrscheinlichkeit α beim zweiseitigen bzw. $\alpha / 2$ beim einseitigen Test).

Wird die Nullhypothese angenommen, so sind die beiden Stichproben nicht signifikant (ns) verschieden. Wird aber die Nullhypothese abgelehnt, so sind die beiden Stichproben signifikant (s) bzw. hochsignifikant (Hs) verschieden (TOUTENBURG et al. 1991).

3.2.2. Randständigkeit von MO bzw OD - Komposit - Füllungen, die im cervikalen Bereich dentinbegrenzt sind.

3.2.2.1. Einteilung der Farbstoffpenetrationstests

In dem folgenden Test kamen nur 2 Dentinhaftvermittler - Rezepturen und 2 Techniken zum Einsatz:

- 1-PGDMA 30-30 s präparieren OD oder MO Kavitäten, trocknen, *einmassieren 30 s*, polymerisieren 40 s, Kästen mit Komposit beschicken und polymerisieren 40s in zwei Schritten, in Farbbad legen (rot) 24h, belasten unter der Maschine 2500 mal im blauen Farbbad.
- 2-PGDMA 30-1min : präparieren OD oder MO Kavitäten, trocknen, *einmassieren 1 min*, polymerisieren 40 s, Kästen mit Komposit beschicken und polymerisieren 40s in zwei Schritten, in Farbbad legen (rot) 24h, belasten unter der Maschine 2500 mal im blauen Farbbad.
- 3- Prompt L-pop: präparieren OD oder MO Kavitäten, trocknen, einmassieren 30 s, polymerisieren 40 s, Kästen mit Komposit beschicken und polymerisieren 40s in zwei Schritten, in Farbbad legen (rot) 24h, belasten unter der Maschine 2500 mal im blauen Farbbad.

Um die Dichtigkeit eines dentinbegrenzten Komposit - Füllungsrandes zu überprüfen, wurden in 15 extrahierten menschlichen Weisheitszähnen, die in Wasser zwischengelagert waren, MO/OD - Kavitäten präpariert, die im cervikalen, approximalen Bereich bis ins Wurzelentin reichten. Der gesamte Schmelzbereich wurde angeschrägt.

3.2.2.2. Vorgehensweisen für die Applikation der Dentinhaftvermittler

Bei dem **Haftvermittler PGDMA 30 und dem Prompt L-pop (One - Bottle – Bond)** wurde die Kavität zuerst für 5 s ausgeblasen. Danach wurde das PGDMA 30 s bzw 1min gründlich einmassiert, sowohl auf Schmelz als auch auf Dentin. Das Dentin - Adhäsiv wurde in alle Kavitätenwände einmassiert und getrocknet, es wurde darauf geachtet, Ansammlungen in den Kästen zu vermeiden, dies benötigte einen Zeitraum von etwa 30 s, dann erfolgte die Polymerisation des Dentin - Adhäsivs 40 s.

3.2.2.3. Vorgehensweisen für das Legen der MO bzw. OD - Komposit - Füllungen

Nachdem einer der Dentin - Haftvermittler (PGDMA oder Prompt L - pop) aufgetragen und polymerisiert worden war, wurde der Kasten komplett bis zur Okklusalfäche mit dem Feinhybrid-Komposit Arabesk in zwei Schritten gefüllt. Die sich anschließende Polymerisation begann cervikal und erfolgte in zwei Schritten von je 40s.

Für das PGDMA 30 wurden zehn und für das Prompt L- pop fünf MO oder OD - Füllungen in menschlichen, kariesfreien Weisheitszähnen nach diesen Füllungs-vorschriften gelegt. Dadurch erhielt man 15 Kästen, an denen man den Kunststoff - Dentin - Verbund beurteilen konnte.

3.2.2.4. Durchführung der Farbstoffpenetrationstests

Nach dem Legen der MO/OD - Komposit - Füllung erfolgten Farbstoffpenetrationstests, um den Randschluss und damit die Dichtigkeit zu überprüfen. Besonderer Wert wurde vor allem auf dem Randschluss im cervikalen, dentinbegrenzten Bereich gelegt. Diese Farbstoffpenetrationstests lassen sich in zwei Abschnitte unterteilen:

- a) Farbstoffpenetrationstest an unbelasteten Füllungen
- b) Farbstoffpenetrationstest unter bzw. nach mechanischer Belastung

3.2.2.4.1. Farbstoffpenetrationstest an unbelasteten Füllungen

Dieser Test hat das Ziel, Randundichtigkeiten, die schon während des Legens der Füllung oder kurz danach entstanden sind, aufzudecken, um so eine Aussage machen zu können, ob überhaupt ein dichter Kunststoff - Dentin - Verbund existiert.

Dazu wurden zunächst alle Füllungen 24 Stunden in wässriger Neufuchsin - Lösung bei 37 Grad Celsius gelagert, danach erfolgte die Beurteilung der Randdichtigkeit der Kompositfüllungen. Die Kunststoffoberflächen wurden nach der Lagerung nach einem mehrfach beschriebenen Verfahren (REINHARDT 1989a, REINHARDT 1989b) mit Arkansassteinchen und feinen flexiblen Scheiben ausgearbeitet. Mit Hilfe dieser rotierenden Instrumente wurden Überschüsse entfernt, die Füllung nachkonturiert und die Komposit - Oberflächen von anhaftenden Farbresten gereinigt.

Jetzt wurden die MO/OD - Komposit - Füllungsänder lichtmikroskopisch auf Randeinfärbungen hin genau untersucht.

3.2.2.4.2. Farbstoffpenetrationstest unter mechanischer Belastung und die Versuchsanordnung

Ziel dieser Tests war es, die Beanspruchung der Komposit - Füllung und damit auch des Dentin - Adhäsivs durch Kaukräfte zu simulieren, die zu Randspalten führen können und diese Randdichtigkeiten darzustellen bzw. nachzuweisen, um so eine Aussage machen zu können, ob der Kunststoff- Dentin - Verbund nach mechanischer Belastung noch Bestand hat.

Nach der oben beschriebenen Dichtigkeitsprüfung wurde jede dieser MO/OD - Füllungen einem Belastungstest unterzogen. Dafür mussten die Zähne bis zur Schmelz - Dentin -Grenze in Gips gesockelt werden. Die Form für den Gipssockel war so bemessen, dass der entstehende Gipssockel in eine Halterung für den Farbstoffpenetrationstest unter mechanischer Belastung passte. Nachdem der Gips abgebunden hatte, wurden die mesialen bzw. distalen Füllungsänder freigelegt. Der gesockelte Zahn wurde nach dem endgültigen Aushärten des Gipses in der für den Test vorgesehenen Halterung befestigt und mit einer wässrigen Methylenblau - Lösung überschichtet. Die Last wurde über einen leicht abgeflachten Stempel von etwa zwei Millimeter Durchmesser auf die Füllungsmittte übertragen.

Jede Komposit - Füllung wurde 2500 Wechselbelastungen von jeweils 250 Newton bei einer maximalen Frequenz von einem Hertz ausgesetzt. Nachdem eine Füllung 2500 Belastungen unterworfen war, wurde der Zahn ausgebettet. Anschließend konnten die Komposit -

Füllungsänder auf Randspalten oder auf Randundichtigkeiten hin lichtmikroskopisch untersucht werden.

Die Ergebnisse wurden, um sie später besser vergleichen zu können, photographisch dokumentiert.

Eine Darstellung des Versuchsaufbaus und der Versuchsvorrichtung für den Farbstoff-Penetrationstest der Komposit - Füllungen unter mechanischer Belastung zeigt die nachfolgende Abbildung:

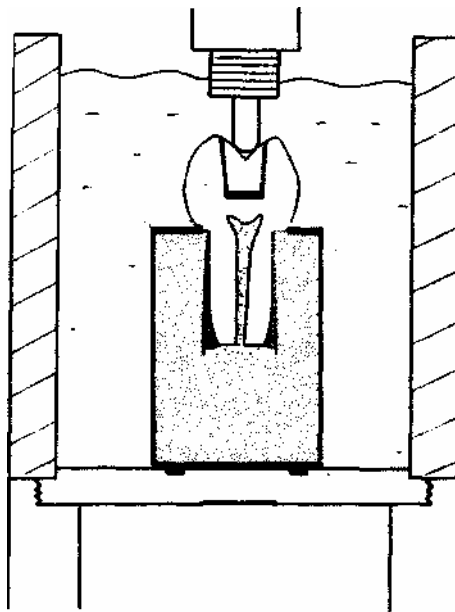


Abb. 3: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung und der Versuchsvorrichtung für den Farbstoffpenetrationstest unter mechanischer Belastung.

3.2.3. Elektronenmikroskopischer Vergleich der Kunststoff- Dentin - Verbundzone

3.2.3.1. Verfahren für den elektronenmikroskopischen Vergleich

In dieser Versuchsreihe kam eine Dentinhaftvermittler - Rezeptur / Technik zum Einsatz: Dentin getrocknet 5 s, PGDMA 30 mit H₂O im Verhältnis 1:1 anmischen, PGDMA 30 30 s einmassieren, verblasen 20 s, polymerisieren 20 s

3.2.3.2. Testkörperherstellung und Versuchsanordnung für den elektronenmikroskopischen Vergleich

Um die Kunststoff - Dentin - Verbundzone dieser Dentinadhäsiv - Rezeptur und Technik elektronenmikroskopisch vergleichen zu können, wurden die Kronen von vier extrahierten menschlichen Zähnen im Dentinbereich horizontal abgetrennt.

Es folgte nun für die vier elektronenmikroskopischen Proben die gleiche technische Vorgehensweise wie bei den Proben des Scherversuchs (siehe 3.2.1.2 *Versuchskörperherstellung und Versuchsanordnung für die Scherhaftfestigkeitsmessungen*) Die Applikations- und Polymerisationszeiten, sowie die Anwendungsvorschriften für den Haftvermittler sind aus 3.2.1.3. *Versuchsreihen für die Scherhaftfestigkeitsmessung* zu entnehmen, hier jedoch mit dem Unterschied, dass die Proben zum einen nicht in Technovit® eingebettet und die Dentinfläche ganz mit den Feinhybrid - Komposit Arabesk abgedeckt wurden und zum anderen, dass die so entstandenen Prüfkörper nach zirka 24 - stündiger Wasserlagerung (37 Grad Celsius) nochmals vertikal, also senkrecht zur ersten Schliifffläche angeschliffen wurden, um einen Transversalschnitt durch die Kunststoff- Dentin - Verbundzone zu erhalten. Diese Schliifffläche wurde mit einem 37% -igen phosphorsäurehaltigen Ätzgel 15 Sekunden angeätzt, danach für eine Minute mit Wasser abgespült, dann für 7 Minuten mit einer 10% -igen Natriumhypochlorit - Lösung (NaOCl) behandelt, wiederum gewässert und abgespült. Zum Schluss wurden die Oberflächen mit dem ölfreien Luftstrom getrocknet. Die auf diese Art gewonnenen Proben wurden mit Gold besputtert. Später wurden im Rasterelektronenmikroskop (PSE 500, Firma Phillips) die Kunststoff - Dentin - Verbundzonen der einzelnen Dentinhaftvermittler - Systeme betrachtet, verglichen und photodokumentiert.

4. Ergebnisse

4.1. Versagenstyp und Zeitaufwand unterschiedlicher Anwendungsarten

Sofort nach dem Scherversuch wurde jeder Scherhaftfestigkeitsprüfkörper unter einem Lichtmikroskop betrachtet. Diese Vorgehensweise erfolgte zur Feststellung des Versagenstypes, d.h. ob der Kompositzylinder aus dem Dentin herausgerissen wurde und es damit zu einem kohäsiven Versagen im Dentinbereich gekommen wäre, oder ob noch Komposit an der Testkörperoberfläche verblieb, denn dann wäre es zu einem kohäsiven Versagen im Komposit gekommen, oder ob an der Prüfkörperoberfläche noch die einheitlichen Schleifspuren der Polierscheibe zu erkennen sind, was als ein Anzeichen für ein adhäsives Versagen des Kunststoff bzw. Adhäsiv - Dentin - Verbundes zu bewerten ist. Bei dieser kleinen zusätzlichen Untersuchung konnte ein eindeutiger Trend festgestellt werden: bei fast allen Testkörpern der 9 Versuchsreihen kam es zu einem rein kohäsiven Versagen im Bereich des Adhäsiv - Dentin – Verbundes. Bei keinem Prüfkörper rissen die Kunststoffzylinder Dentin heraus. Nachfolgende Abbildung zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme als Beispiel von Testkörperoberflächen, bei denen es zu einem kohäsiven Versagen im Bereich des Kunststoff - Adhäsiv - Verbundes gekommen ist.



Abb. 3: Aufnahme einer beispielhaften Testkörperoberfläche für die Testreihen der Dentin - Haftvermittler nach erfolgtem Scherversuch.

Sehr selten kam es zu einem rein adhäsiven Versagen des Haftvermittler - Dentin – Verbundes; an den Prüfkörperoberflächen dieser Testkörper waren die einheitlichen Schleifspuren der Polierscheibe noch deutlich zu erkennen.

Ein kohäsives Versagen im Dentin konnte bei keinem der Prüfkörper aller Versuchsreihen festgestellt werden: an fast allen Testkörperoberflächen verblieben nach dem Scherversuch noch Haftvermittlerreste.

Das PGDMA-Ester / Wasser - Gemisch ist in der Lage, nach Applikation auf einer Dentinfläche den Smear - Layer aufzulösen. Dieser wird dann mit dem Absprühen des Gemisches entfernt. Die Ätzwirkung des Gemisches ist so stark, dass es sogar die Kraft besitzt, die Pfropfen aus Dentintrümmern, die durch das Präparieren in die Dentintubuli hinein gedrückt werden, rückstandlos aus den Tubuli herauszulösen.

Als Beweis wird nachfolgend eine 1200 - fach vergrößerte elektronenmikroskopische Aufnahme einer mit dem PGDMA-Ester / Wasser - Gemisch behandelten und später abgesprayten Dentinoberfläche abgebildet.

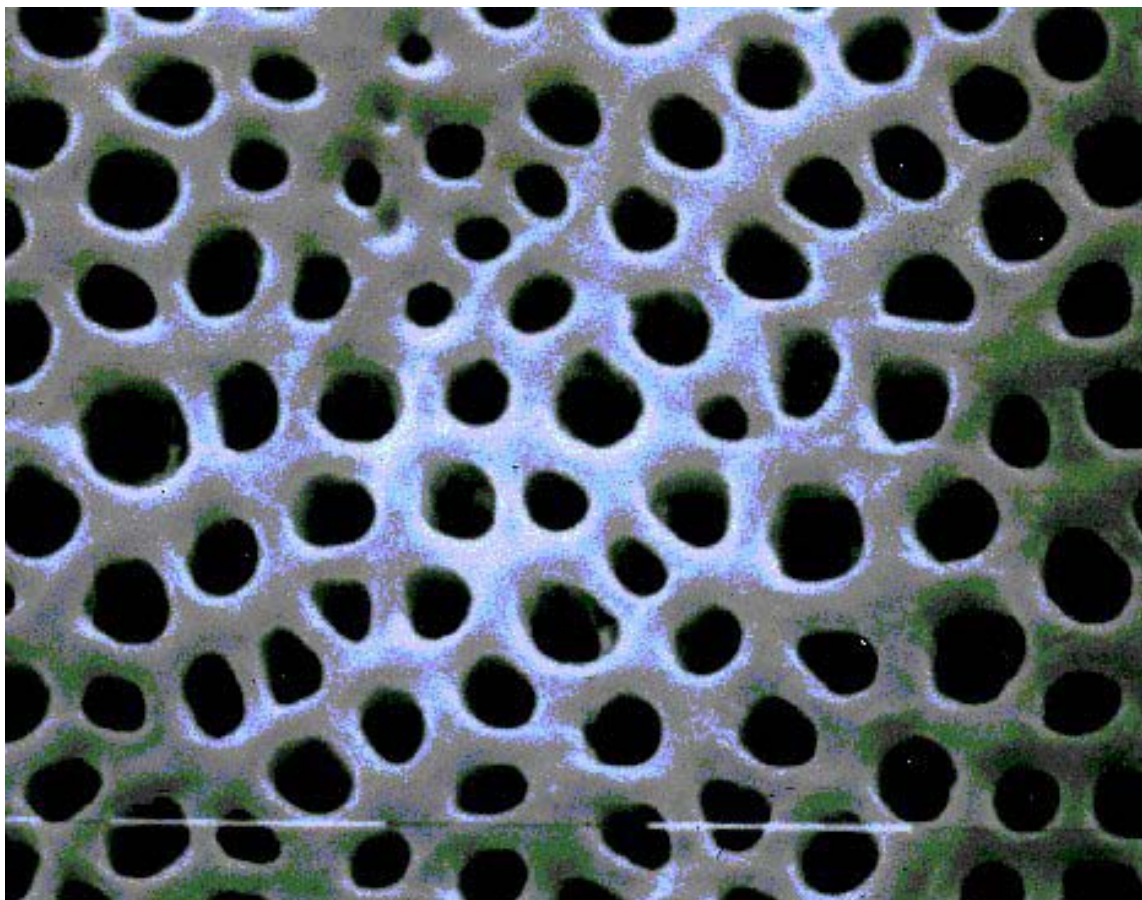


Abb. 4: Rasterelektronenmikroskopische Abbildung einer Dentinoberfläche, die mit einem PGDMA-Ester / Wasser - Gemisch für 30s konditioniert und anschließend für 60s mit H₂O abgesprayt wurde (Vergrößerungsfaktor: 1200, Balkenlänge=10µm).

Man erkennt deutlich die vielen offenen, leeren, quer angeschliffenen Dentintubuli. Aus ihnen wurden alle Pfropfen aus Dentintrümmern durch die Behandlung mit dem PGDMA-Ester / Wasser - Gemisch herausgelöst.

Das PGDMA-Ester / Wasser - Gemisch kann somit in einem Dentin -Haftvermittler als selbstkonditionierender Dentinprimer eingesetzt werden, der sowohl Schmelz als auch Dentin konditioniert und die konventionelle Säureätzung, die das Mikrorelief im Schmelz erzeugt und den Smear - Layer auflöst, überflüssig machen.

4.2. Ergebnisse der Scherhaftfestigkeitsmessungen

Der höchste mittlere Scherhaftfestigkeitswert für den Kunststoff - Dentin - Verbund konnte mit dem PGDMA 30 erzielt werden. Man benötigte im Durchschnitt für die Durchtrennung des Kunststoff - Dentin - Verbunds am Dentin eine Kraft von 20,48 Newton pro Quadratmillimeter Haftfläche (= MPa). Eine ähnlich hohe, durchschnittliche Scherhaftfestigkeit von 18,51 MPa konnte mit dem PGDMA 40/8 in der Verhaftung des Komposits am Dentin erreicht werden. Alle Mischungen des PGDMA wurden in der gleichen Art und Weise verarbeitet wie das PGDMA 30. Alle anderen Mischungen fielen nicht signifikant anders aus. Der schlechteste Wert lag ca. 20% unter dem Besten, alle anderen Mischungen dazwischen. Die einzelnen arithmetischen Mittel sind der nachfolgenden tabellarischen Übersicht zu entnehmen. Die Tabelle gibt ferner Auskunft über die Standardabweichung (Angabe hinter der Scherhaftfestigkeit in MPa), Varianz und die Anzahl der getesteten Proben.

Haftvermittler	Anzahl der Proben	Scherhaftfestigkeit in MPa	Varianz
PGDMA 10	10	16,74 ± 3,6	12,96
PGDMA 20	27	17,76 ± 3,2	10,24
PGDMA 20 + 8	15	16,04 ± 2,7	7,29
PGDMA 30	15	20,48 ± 3,2	10,24
PGDMA 30 + 8	10	18,21 ± 3,5	12,25
PGDMA 40	10	18,29 ± 2,9	8,41
PGDMA 40 + 8	9	18,45 ± 2,3	5,29
PGDMA:HPMA = 2:1+10% HEMA	10	16,26 ± 4,8	23,04
PGDMA:HPMA = 2:1+20% HEMA	15	18,42 ± 1,9	3,61

Tabelle 1: Ergebnisse der Scherhaftfestigkeitsmessungen der neun experimentellen Dentin -Haftvermittler (1 bis 9)

Einen Graphischen Überblick über diese Angaben vermittelt die nachfolgende Darstellung:

Scherhaftfestigkeit der verschiedenen Dentin – Haftvermittler

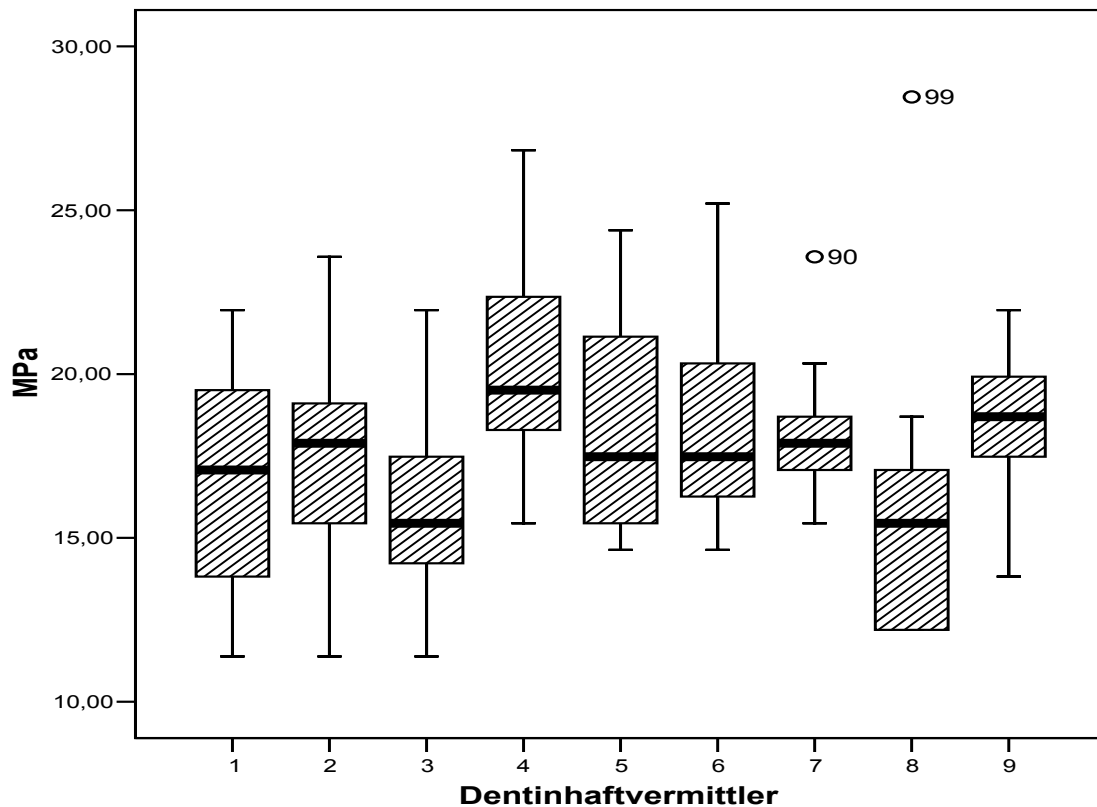


Diagramm 2: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Scherhaftfestigkeitsmessungen der neun experimentellen Dentin - Haftvermittler in MPa

Legende zum Diagramm 2:

Der \top - Wert gibt in der Graphik den höchsten, gemessenen Scherhaftfestigkeitswert (= Maximalwert) für den entsprechenden Dentin - Haftvermittler wieder.

Der \perp - Wert gibt in der Graphik den kleinsten gemessenen Scherhaftfestigkeitswert (= Minimalwert) für den entsprechenden Dentin - Haftvermittler wieder.

Der Oberrand des grauen Feldes stellt den Quartilwert Q_3 (Q_3 - Wert) und der Unterrand des grauen Feldes den Quartilwert Q_1 (Q_1 - Wert) für den entsprechenden Dentin - Haftvermittler dar.

Der schwarze Balken innerhalb des gestreiften Feldes gibt die Lage des Medianwertes für den entsprechenden Dentinhaftvermittler wieder. Die zwei Kreise über den Haftvermittlern 7 und 8 stellen zwei gemessene Werte dar, die auffallend abwichen.

4.3. Statistische Auswertung der Scherhaftfestigkeitsmessungen

Nach der Bestimmung der arithmetischen Mittel der Scherhaftfestigkeitswerte, der Standardabweichungen und der Varianzen folgte die Signifikanzanalyse dieser Ergebnisse. Die zuvor beschriebenen Ergebnisse der Scherhaftfestigkeitsmessungen wurden anhand des statistischen Prüfverfahrens, nichtparametrischer U - Test nach MANN und WHITNEY, auf signifikante Unterschiede hin untersucht. Basierend auf zwei Irrtumswahrscheinlichkeiten von 5% und 1%, bzw. zwei Signifikanzniveaus $\alpha = 0,05$ und $\alpha = 0,01$, kann man die Ergebnisse der Signifikanzanalyse in drei Gruppen einteilen:

1. $\alpha > 0,05$ nicht signifikant verschieden (ns)
2. $\alpha < 0,05$ signifikant verschieden (s)
3. $\alpha < 0,01$ hochsignifikant verschieden (Hs)

Die beiden hochsignifikanten Unterschiede bei den Scherwerten liegen zwischen Dentinhaftvermittler 4 und 3 und zwischen 4 und 8, also zwischen dem Dentinhaftvermittler mit den höchsten Scherwerten und den beiden Dentinhaftvermittlern mit den niedrigsten Scherwerten. Der Dentinhaftvermittler 3 weist als einziger Dentinhaftvermittler drei signifikante Unterschiede auf. Diese liegen zwischen den Haftvermittlern 6, 7 und 9. Weitere signifikante Unterschiede befinden sich zwischen den Dentinhaftvermittlern 4 und 1 und zwischen 4 und 2 sowie zwischen 8 und 7 und zwischen 8 und 9. Dentinhaftvermittler 4 hat die besten Scherwerte und Dentinhaftvermittler 8 weist die schlechtesten Scherwerte auf. Alle anderen Dentinhaftvermittler sind nicht signifikant verschieden. Nachfolgende tabellarische Darstellung veranschaulicht die Ergebnisse des nichtparametrischen U - Test nach MANN und WHITNEY auf dem Signifikanzniveau α .

Dentinhaftvermittler

10	20	20+8	30	30+8	40	40+8	2:1+10	2:1+20	
	ns	ns	s	ns	ns	ns	ns	ns	10
		ns	s	ns	ns	ns	ns	ns	20
			Hs	ns	s	s	ns	s	20+8
				ns	ns	ns	Hs	ns	30
					ns	ns	ns	ns	30+8
						ns	ns	ns	40
							s	ns	40+8
								s	2:1+10
									2:1+20

Tabelle 2: Ergebnisse der Signifikanzanalyse des nichtparametrischen U - Tests (MANN und WHITNEY) auf dem Signifikanzniveau α . (**ns**) : $\alpha > 0,05$ nicht signifikant verschieden, (**s**) : $\alpha < 0,05$ signifikant verschieden und (**Hs**) : $\alpha < 0,01$ hochsignifikant verschieden

4.4. Ergebnisse der Farbstoffpenetrationstests von MO/OD - Komposit - Füllungen, die im cervikalen Bereich dentinbegrenzt sind

Das Ziel der Farbstoffpenetrationstests war eine Aussage zu ermöglichen, ob bei einer MO/OD - Komposit - Füllung, deren Ränder cervical Dentin begrenzt sind, ein sicherer Randschluss erfolgt sowie ob dieser Kunststoff - Dentin - Verbund auch unter mechanischer Belastung Bestand hat und welche Füllungsbereiche vorrangig Randspalten aufweisen.

Unmittelbar nach Fertigstellung der Komposit - Füllung folgte der „*Farbstoffpenetrationstest an unbelasteten Füllungen*“. Dazu wurden die kompositgefüllten Zähne für 24 Stunden in einer wässrigen Neufuchsin - Lösung bei 37 Grad Celsius gelagert. Nachdem dies geschehen war, folgte eine genaue lichtmikroskopische Untersuchung der Füllungsränder, besonders am Übergang zum Dentin, um Farbstoffeinlagerungen am Übergang Komposit - Zahnhartsubstanz aufzudecken. Solche Farbstoffeinlagerungen am Füllungsrand würden darauf hindeuten, dass es während oder nach dem Legen der Füllung zur Ablösung des Füllungsmaterials von der Zahnhartsubstanz gekommen ist, dass die Füllung Randspalten aufweist und damit kein Kunststoff - Zahnhartsubstanz - Verbund vorhanden war oder nicht mehr vorhanden ist.

Durch die lichtmikroskopische Untersuchung der Füllungsränder der in den zwei Testreihen mit Hilfe des Dentinhaftvermittler PGDMA 30 gelegten Komposit - Füllungen kam man zu folgendem Ergebnis: Bei beiden Versuchsreihen gab es im unbelasteten Zustand keine Farbeinlagerungen am Übergang Dentin - Komposit. Ein einziger Füllungsrand des PGDMA besaß eine ganz leichte Farbeinlagerung am Übergang Dentin – Komposit. An den Übergängen Schmelz – Komposit der mit PGDMA behandelten Zähne kam es bei 9 von 10 Zähnen zu deutlichen Farbeinlagerungen.

An den Füllungsrändern jener Füllungen, die mit Prompt L-pop gelegt wurden, konnte weder an den Übergängen Dentin - Komposit in den Kästen noch an den Übergängen Schmelz - Komposit irgendeine Farbstoffpenetration unter dem

Lichtmikroskop beobachtet werden. Um sicher zu gehen, dass es sich bei den Farbstoffeinlagerungen an den Rändern der Füllungen um eine richtige Farbstoffpenetration und damit um Randspalten handelte und nicht nur um eine erhöhte Farbstoffaffinität des Dentinadhäsivs, wurden diese Füllungen dem *Farbstoffpenetrationstest unter mechanischer Belastung* unterzogen. Dieser Test sollte Aufschluss darüber geben, ob der Kunststoff - Dentin - Verbund auch unter mechanischer Belastung, wie zum Beispiel beim Kauakt, bestehen bleibt. Dazu wurden die kompositgefüllten Zähne in Gips gesockelt, mit einer wässrigen Methylenblau - Lösung überschichtet und mit einem Stempel von etwa zwei Millimeter Durchmesser in der Füllungsmittle mit 250 Newton belastet (vgl. 3.2.2.4.). Jede Komposit - Füllung wurde 2500 Wechselbelastungen bei einer maximalen Frequenz von einem Hertz ausgesetzt. Dann wurden die Füllungen wieder von den Farbresten gesäubert und die Komposit - Füllungsänder abermals auf Randspalten oder auf Randundichtigkeiten hin lichtmikroskopisch untersucht und die Ergebnisse photographisch dokumentiert.

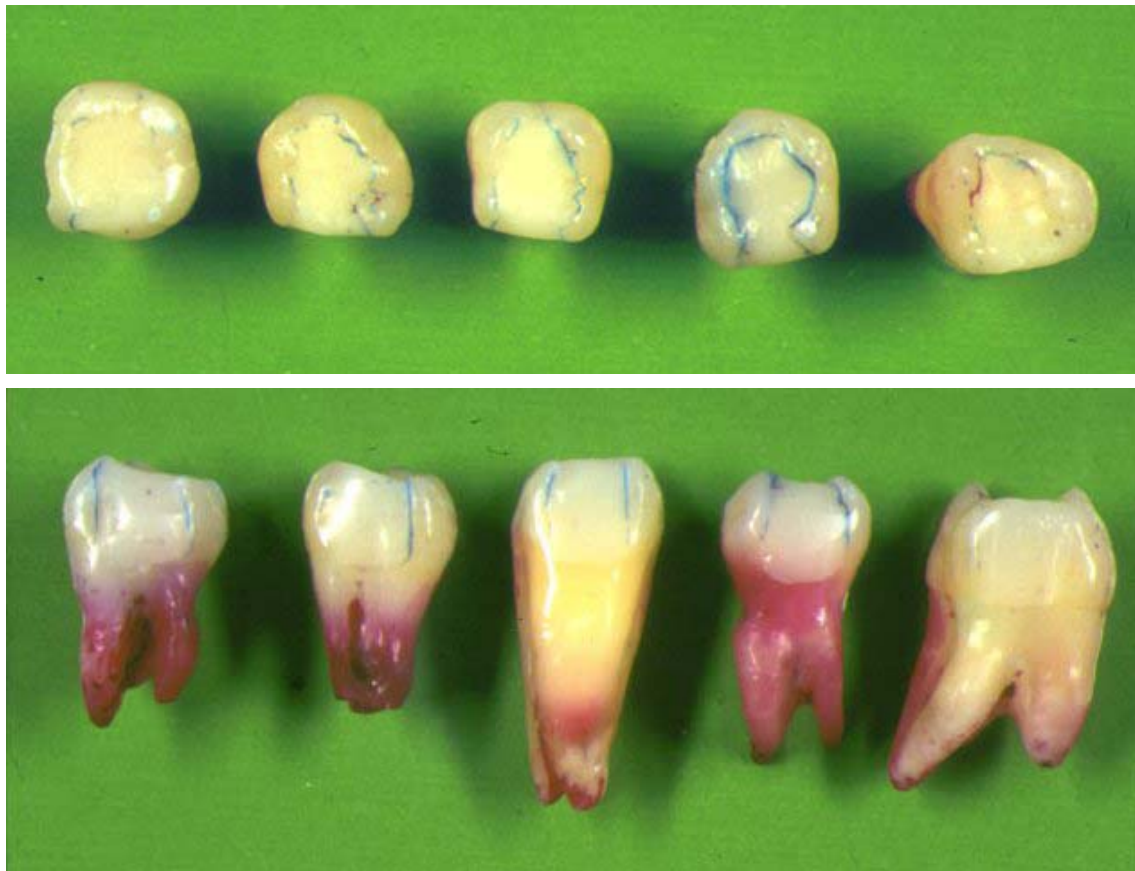


Abb. 5 + 6: Mit Dentin - Haftvermittler PGDMA 30 (30s) gelegte MO/OD - Komposit - Füllungen nach 2500 - facher Belastung mit 250 Newton

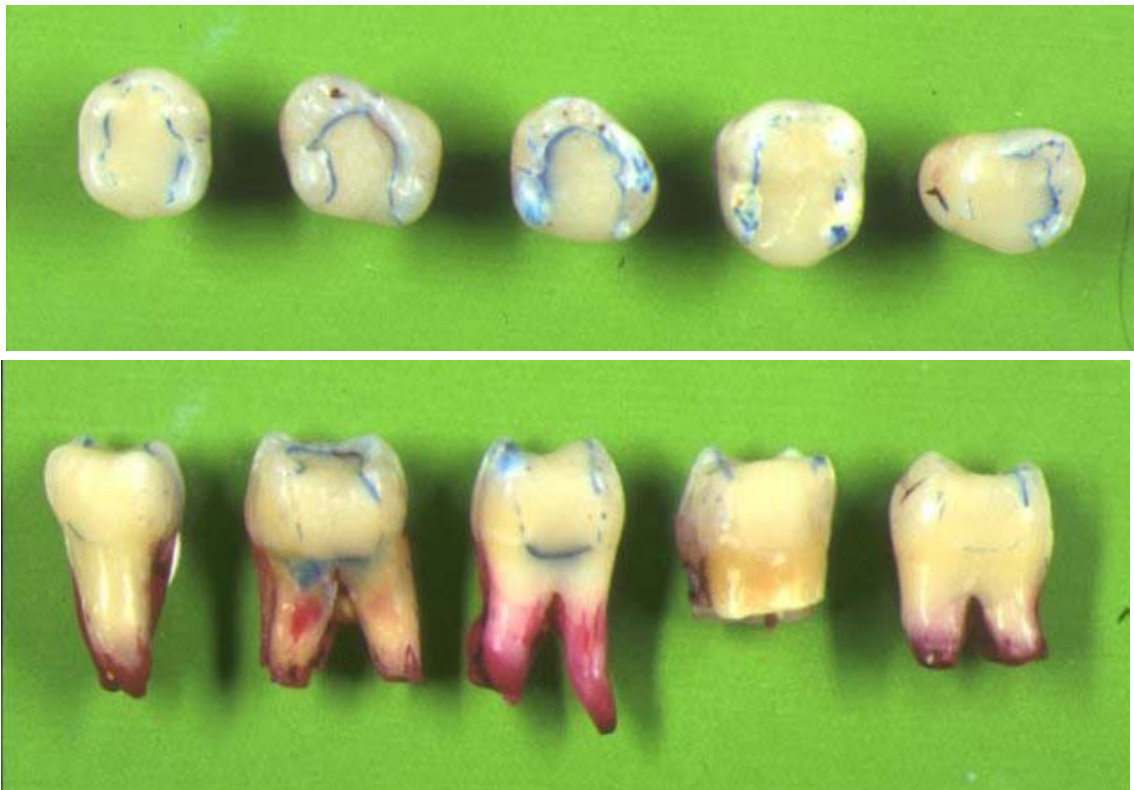


Abb. 7 + 8: Mit Dentin - Haftvermittler PGDMA 30 (1min) gelegte MO/OD - Komposit - Füllungen nach 2500 - facher Belastung mit 250 Newton

Die Abbildungen 5, 6, 7 und 8 zeigen insgesamt vier Farbphotos, auf denen das Ergebnis des „Farbstoffpenetrationstests nach mechanischer Belastung“ mit den fünf MO/OD -Komposit – Füllungen des PGDMA 30 (30sec) und PGDMA 30 (1min) zu sehen ist. Auf diesen Photos wurden die fünf MO/OD - Komposit - Füllungen mit ihren dentinbegrenzten approximalen Kästen sowie mit dem schmelzbegrenzten koronalen Anteil abgelichtet.

Darauf weisen alle zehn Zähne eine unterschiedlich deutliche, mittlere bis starke Farbstoffpenetration im koronalen Bereich der Füllung auf. (siehe Abb. 5 + 7) Die Kästen der Abbildung 8 lassen auch Farbstoffpenetrationen im dentinbegrenzten Bereich der Füllungen erkennen. Auch hier weisen alle Zähne dieser Versuchsreihe am Übergang Schmelz-Komposit eine zumindest leichte Farbstoffpenetration auf.

Daraus lässt sich folgern, dass mit Hilfe des Dentin - Haftvermittlers PGDMA 30 zwischen Komposit und dem konditionierten Schmelz kein ausreichender Verbund möglich ist, wohl aber zwischen Komposit und Dentin.

Nachdem die Zähne fotografiert worden waren, wurden sie in sagittaler Richtung durchtrennt, um die Tiefe der Farbstoffpenetration beurteilen zu können. Bei allen Zähnen erreichte die Farbstoffpenetration höchstens jenen Punkt, wo sich der Boden mit der parapulpären Wand des Kastens trifft, in keinem Fall ging sie noch auf die parapulpäre Wand der Kästen über.



Abb. 9 + 10: Mit Dentin - Haftvermittler Prompt L-pop gelegte MO/OD - Komposit - Füllungen nach 2500 - facher Belastung mit 250 Newton

Die Abbildungen 9 + 10 zeigen das Ergebnis des *Farbstoffpenetrationstests unter mechanischer Belastung* von fünf mit Dentin -Haftvermittler Prompt L-pop gelegten MO/OD - Komposit – Füllungen. Bei den abgelichteten fünf Kästen erkennt man gegebenenfalls eine leichte Farbstoffpenetration im dentinbegrenzten Bereich der Füllung. Das gleiche gilt für den Übergang Schmelz – Komposit. Bei leichter, punktueller Farbstoffpenetration handelt es sich um einen Verarbeitungsfehler durch mangelnde Adaptation des Komposits an den Zahnschmelz. Es ist also mit dem Dentin - Haftvermittler Prompt L-pop eher möglich, einen Kunststoff - Verbund mit dem unconditionierten Schmelz herzustellen und zu gewährleisten, als mit dem experimentellen Produkt. Auch kam es mit Prompt L-pop kaum zu Randundichtigkeit im cervikalen Dentinbereich. Daraus lässt sich schließen, dass es mit dem Dentin - Haftvermittler Prompt L-pop bei der Füllungstherapie gelingen kann, einen belastungsstabilen Kunststoff - Dentin - Verbund und Kunststoff -Schmelz - Verbund zu etablieren.

4.5. Ergebnisse des elektronenmikroskopischen Vergleichs der Kunststoff-Dentin -Verbundzone

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Kunststoff - Dentin - Verbundzone des experimentellen Dentin - Haftvermittlers PGDMA 30 wiedergegeben.

Die Ergebnisse werden zum besseren Verständnis mit Hilfe der angefertigten elektronenmikroskopischen Aufnahmen vorgestellt.

Durch das 15 - sekündige Anätzen der Verbundzone stellt sich diese dreidimensional auf den elektronenmikroskopischen Photos dar. Die Behandlung mit Natriumhypochlorit entfernte alle organischen Bestandteile von der Testkörperoberfläche und aus den Dentintubuli.

Am unteren Rand der Photos ist eine Skalierung zu sehen. Ihr kann man den Vergrößerungsfaktor der elektronenmikroskopischen Abbildung entnehmen. Die Länge einer weißen Markierung entspricht in Wirklichkeit 10 µm.

Als erstes folgt in Abbildung 11 eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Kunststoff - Dentin - Verbundzone, die entsteht, wenn man das Dentin vor der Applikation des Komposits mit dem experimentellen Dentin - Haftvermittler PGDMA 30 behandelt. Das Photo wurde mit 1200 - facher Vergrößerung aufgenommen.

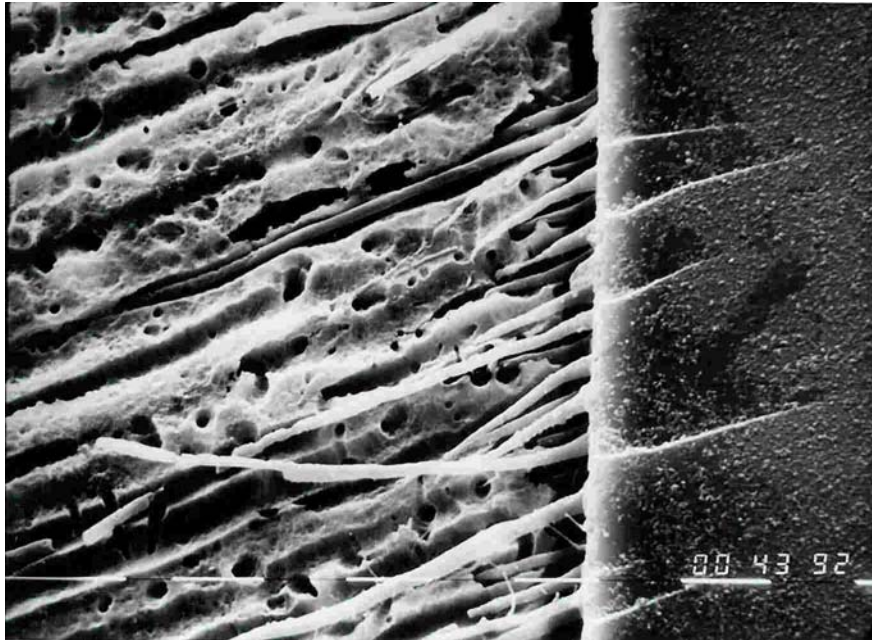


Abb.11: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Verbundzone nach Dentinbehandlung mit PGDMA 30 (1200 - fache Vergrößerung, Balkenlänge 10 μ m)

Am rechten Rand der elektronenmikroskopischen Aufnahme sieht man deutlich das homogene Erscheinungsbild des applizierten Komposits. Eigentlich müsste anschließend an die Kompositschicht eine Hybridschicht zu sehen sein, die aber hier nicht zu erkennen ist. Statt der zu erwartenden Hybridschicht ist scheinbar ein "Spalt" von 2 bis 4 μ m zu erkennen. Dieser könnte durch die Kombination der Apatit-Auflösung durch den PGDMA - Ester und nachfolgender Hypochlorid – Behandlung entstanden sein. Aus der Kompositschicht strahlen viele „tags“ in die Dentintubuli. Die „tags“ erreichen eine Länge von bis zu 50 μ m und mehr, was vor dem Hintergrund des stark geätzten Dentins gut zu erkennen ist. Auch hier, wie bei den anderen Aufnahmen, wurden alle organischen Bestandteile, die nicht mehr vom Hydroxyl - Apatit oder von dem später applizierten Kunststoff umhüllt waren, durch die Behandlung der Dentinoberfläche mit Natriumhypochlorit aufgelöst und entfernt.

Vor der Applikation musste weder Schmelz noch Dentin mit Phosphorsäure konditioniert werden, da die Rezeptur mit dem PGDMA-Ester einen selbstätzenden Primer enthält, der nach der Einwirkzeit nicht abgespült zu werden braucht, sondern nur eingetrocknet wird. Bei der Anwendung müssen PGDMA und Wasser im Verhältnis 1:1 miteinander vermischt werden, diese Mischung wird dann auf die Zahnhartsubstanzen aufgetragen.

Abbildung 12 zeigt noch einmal eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Kunststoff-Dentin –Verbundzone, die sich ausbildet, wenn man PGDMA auf das Dentin aufträgt. Zur besseren Übersicht erfolgte bei dieser Aufnahme nur eine 600 – fache Vergrößerung.

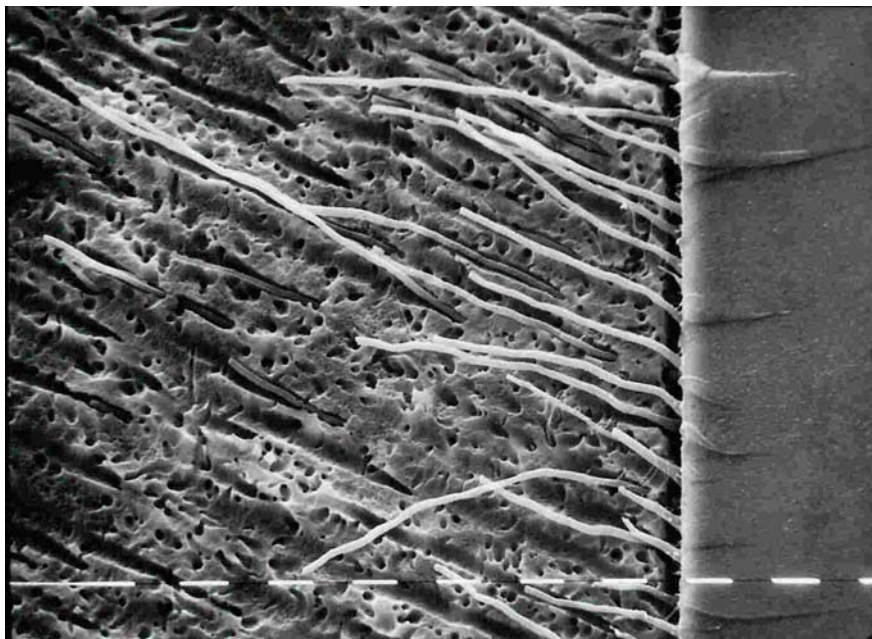


Abb. 12: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Verbundzone nach Dentinbehandlung mit PGDMA 30 (600 – fache Vergrößerung, Balkenlänge 10 μ m)

Auf dieser Aufnahme erkennt man rechts deutlich die aufgebrauchte Komposit- bzw. Haftvermittler-Schicht. An diese Schicht schließt sich wieder der oben erwähnte Spalt an, der durchgehend gleichmäßig erscheint und eine Stärke von 2 bis 4 μ m aufweist. Ausgehend davon ziehen "tags" in die Dentintubuli. Diese Kunststoffzapfen verlaufen teilweise parallel zueinander. Die Länge von bis zu 100 μ m ist durch die 600 – fache Vergrößerung besser zu beurteilen als durch die 1200 – fache Vergrößerung. Durch die Behandlung mit Natriumhypochlorid sind die "tags" besonders gut vor dem Hintergrund des stark geätzten Dentins zu erkennen.

5. Diskussion

5.1. Diskussion der Versuchsergebnisse

5.1.1. Diskussion der Scherhaftfestigkeitsmessungen

In dieser Studie sollte der Einsatz von Glycerindimethacrylatphosphat als Haftvermittler für den Kunststoff - Dentin –Verbund untersucht und optimiert werden. Dabei handelt es sich um eine Verbindung, mit der schon Buonocore experimentiert hat, allerdings ohne Erfolg (Buonocore et al 1956). Die Frage nach der Wirkstoffzusammensetzung, mit welcher der bestmögliche Kunststoff - Dentin - Verbund zu erzielen ist, war von vordergründigem Interesse. Wirft man einen Blick auf die Ergebnisse der Scherkraftversuche, fällt auf, dass alle neun experimentell synthetisierten Haftvermittler allenfalls den in der Literatur geforderten 17-20 MPa (DAVIDSON et al. 1984, ASMUSSEN & MUNKSGAARD 1985, MUNKSGAARD et al. 1985) Wert erreichen. Die neun Haftvermittler lassen sich folgendermaßen beschreiben: als Grundlage galt das Glycerindimethacrylphosphat, das mit TEGDMA gemischt wurde, und zwar jeweils mit 10%, 20%, 30%, 40%, hier genannt PGDMA 10, PGDMA 20, PGDMA 30, PGDMA 40. Drei dieser Mischungen wurden noch zusätzlich mit 8% Elastomer gemischt. Bei dem Elastomer handelt es sich um eine Polyacrylsäure mit der mittleren Molmasse 2000. Hier genannt PGDMA 20+8, PGDMA 30+8, PGDMA 40+8. Die zwei verbleibenden experimentellen Haftvermittler bestanden aus einer Mischung von PGDMA mit HPMA im Verhältnis 2:1, sowie einem Zusatz von 10% HEMA sowie 20% HEMA, hier genannt PGDMA 2:1+10 und PGDMA 2:1+20. Diese neun experimentellen Mischungen des Glycerinmethacrylats ergaben keine signifikanten Unterschiede der Scherwerte, die allesamt in einem Bereich zwischen 16-20MPa lagen. In Hinblick auf solche Scherhaftfestigkeitswerte, die im unteren Grenzbereich der nach Literatur erforderlichen Werte liegen, können diese Mischungen unter Umständen schon als brauchbare „Ein - Flaschen" - Dentinhaftvermittler bezeichnet werden.

Eine eventuell veränderte Anwendung gilt es in einer weiteren wissenschaftlichen Arbeit zu überprüfen. Eine mögliche Steigerung der Scherfestigkeit könnte durch die Anwendung des "wet-bonding" erreicht werden. Dieser Eindruck wird bestätigt, wenn man die Ergebnisse mit einer vorangegangenen Studie vergleicht (REINHARDT 1997). Gegebenenfalls müssten aber auch andere Beimischungen getestet werden.

Von unterschiedlichen Autoren wurde in zahlreichen Studien festgestellt, dass mit manchen Dentinadhäsiven auf feuchtem Dentin höhere Haftwerte für den Kunststoff - Dentin - Verbund zu erzielen waren als auf trockenem Dentin (KANCA 1992a, KANCA 1992b, KANCA 1992c, PERDIAGO et al. 1993, HALLER 1997, REINHARDT 1997). Dieser Zusammenhang wird damit erklärt, dass es durch die Dentinkonditionierung mit einer Säure zu einer Freilegung des Kollagennetzwerkes des intertubulären Dentins kommt. Erfolgt nach dem Abspülen des Ätzelgels eine exzessive Trocknung des Dentins, führt dies zu einem Kollabieren oder Verkleben der durch die Konditionierung freigelegten Kollagenfasern. Durch das Kollabieren der Kollagenfasern kommt es zu einem Verschluss der interfibrillären Mikroporositäten. 1992 stellten Van Meerbeek und Mitarbeiter in ihrer Studie fest, dass dieser Verschluss die Monomerpenetration in das demineralisierte Dentin und damit die Ausbildung der Kunststoff - Dentin - Interdiffusionszone bzw. der Hybridschicht behindert (VAN MEERBEEK et al. 1992a). Dies kann durch das Feuchthalten der Dentinoberfläche verhindert werden. Die interfibrillären Hohlräume werden durch das Wasser offen gehalten. Dieses Verfahren bietet eine höhere Sicherheit als jenes, nach dem eine Wiederbefeuchtung der Dentinoberfläche es möglich machen soll, die verschlossenen interfibrillären Hohlräume wieder zu öffnen (SUH 1991, PASHLEY et al. 1993, PERDIGAO et al. 1993, PASHLEY et al. 1994, TAY et al. 1994, VARGAS & SWIFT 1994, TAY et al. 1995, TAY et al. 1996a, VAN MEERBEEK et al. 1997).

Doch birgt die „wet - bonding“ - Technik auch die Gefahr eines „over-wetting“ - Phänomens, wenn die Dentinoberfläche zu nass ist. Eine zu große Menge an Feuchtigkeit kann die Penetration der hydrophilen Primermonomere in das durch die Konditionierung freigelegte Kollagennetzwerk stark beeinträchtigen. Des Weiteren kann, infolge des Verdünnungseffektes der Monomere durch die Feuchtigkeit, die komplette Polymerisation des applizierten Dentinhaftvermittlers beeinträchtigt werden.

Diese beiden Punkte führen dazu, dass sich keine homogene und dauerhaft stabile Hybridschicht ausbilden kann. Es bleiben in der Kunststoff verstärkten Dentinschicht löchrige Bereiche zurück, in denen bei der Polymerisation zu hohe Wasseranteile waren oder Bereiche, in denen das Kollagenetz nicht vollständig in Kunststoff eingebettet wurde. Die Folge ist ein schlechter Kunststoff - Dentin - Verbund, der keine längere Beständigkeit vermuten lässt und damit den Langzeiterfolg einer Kompositrestauration fragwürdig macht (TAY et al. 1996). Diese Effekte sind bei der in der vorliegenden Arbeit angewandten Vorgehensweise aber nicht zu befürchten. Hier wurden Wirkstoff (Phosphorsäureester und Wasser) im vorgegebenen Verhältnis (1:1) gemischt und aufgetragen. Der Wirkstoff dringt hierbei in die durch seine Säurewirkung erzeugten Hohlräume ein und verbleibt dort auch bei der Trocknung. Er selbst schützt also die Kollagenfibrillen vor dem Kollaps bzw. Verkleben. Die Resultate dieser Arbeit lassen den Schluss zu, dass die hier erprobten Zumischungen nach Art und Menge keine Steigerung der Haftwerte bringen; ob durch eine eventuell optimierte Anwendung jedoch eine Steigerung der Haftwerte zu erreichen ist gilt es in weiteren Versuchen zu klären.

Dabei darf man allerdings nicht außer Acht lassen, dass die hier erreichten Werte im Vergleich zu den von Buonocore festgestellten Werten eine Verfünf- bis Verneunfachung der Haftfestigkeit darstellt (BUONOCORE et al. 1956). Bei aller Zufriedenheit hierüber und über das Potential des Glycerin-Dimethacrylates stellte sich aber auch die Frage, ob auf dem Gebiet der Dentin - Haftvermittlung eventuell mehr als 40 Jahre vertan wurden, oder ob das hier entwickelte Verfahren auch Risiken in sich birgt, wie z. B. die Hydrolyse der Phosphorsäureester -Verbindung bzw. Bindung.

Buonocore muss man zugute halten, dass er mit Autopolymerisaten arbeiten musste und noch nicht mit Photopolymerisaten arbeiten konnte. Daraus ergibt sich die Frage, ob sich diese Anwendungstechnik der Phosphorsäureester ohne weiteres und mit dem gleichen guten Erfolg auch auf die Autopolymerisate übertragen lässt? Diese Fragen müssen spätere Studien beantworten.

Nach der Abscherung des Komposit - Teststempels erfolgte, wie im Versuchsaufbau beschrieben, die lichtmikroskopische Kontrolle der Frakturmodi. Mit Hilfe des Lichtmikroskops konnte eine Unterscheidung getroffen werden, ob es zu einem kohäsiven Versagen im Dentin oder im Komposit oder zu einem adhäsiven Versagen des Kunststoff- Dentin - Verbundes gekommen war. Wie die Untersuchungen aber gezeigt haben, kam es bei fast allen Prüfkörpern zu einem "waschbrettartigem" kohäsiven Bruch

innerhalb des Haftvermittlers. Dessen Festigkeit ist in den hier durchgeführten Versuchsreihen offensichtlich der limitierende Faktor. Über "Versteifungsmöglichkeiten", wie z.B. Füllstoffzusatz, müssen spätere Untersuchungen Aufschluss geben.

Wenn es einen Schwellenwert bzw. einen Grenzwert gibt, ab dem mit kohäsiven Versagen im Dentin zu rechnen ist, liegt dieser Wert oberhalb der in der vorliegenden Studie erreichten 18 bis 20 MPa. Dieser Schwellenwert korreliert zwar nicht mit dem von Prati und Mitarbeiter, die vermuteten, dass bei Zug- und Scherspannungen über 14 bis 15 MPa mit kohäsiven Abrissen zu rechnen sei (PRATI et al. 1990). Dafür stimmt das Ergebnis dieser Studie mit dem Ergebnis der Untersuchung von Frankenberg und Mitarbeiter überein, dass kohäsive Aussprengungen aus dem Dentin ab ungefähr 20 MPa zu erwarten seien. Sie kamen in ihrer Studie zu der Vermutung, dass bei Milchzahndentin mit 15 MPa bereits ein Grenzbereich erreicht werde, zu dem man am bleibenden Zahn erst bei Kräften von über 20 MPa gelange. In ihrer Studie am Dentin der bleibenden Dentition fanden sie bei den Adhäsiven der dritten und vierten Generation in 40 % (Syntac[®]) bzw. 66 % (All-Bond[®] 2) der Fälle gemischt adhäsiv - kohäsive Frakturen mit Dentinaussprengungen (FRANKENBERGER et al. 1997b). Bemerkenswert ist, dass dieser Grenzwert bzw. Schwellenwert von 17-20 MPa mit dem Haftwert übereinstimmt, den Dentinadhäsive laut Literatur zu leisten haben, um der Schrumpfungsspannungen des Komposits zu widerstehen und damit den Erfolg der Kompositfüllung zu ermöglichen (DAVIDSON et al. 1984, ASMUSSEN & MUNKSGAARD 1985, MUNKSGAARD et al. 1985).

5.1.2. Diskussion der Farbstoffpenetrationstests und des Langzeiterfolges des

Kunststoff-Dentin - Verbundes

Die Farbstoffpenetrationstests mit den Dentin - Haftvermittlern PGDMA 30 und dem im Handel erhältlichen Produkt Prompt L-pop[®] wurden durchgeführt, da der Vergleich der Scherhaftfestigkeitsmessungen der verschiedenen experimentellen Dentin - Haftvermittler nur orientierenden Charakter für apikal dentinbegrenzte Kavitäten von Typ Klasse II besitzt. Die Präparationsrichtung und die Dentintubuli verlaufen nach der Anfertigung einer dentinbegrenzten MO/OD - Kavität im cervikalem Bereich nahezu parallel, ganz im Gegensatz zu der Scherversuchpräparation, bei der die Dentintubuli fast ausnahmslos senkrecht angeschnitten werden. Die senkrecht angeschnittenen Dentintubuli bieten, zumindest nach Auflösung des Smear - Layers, eine potentielle Verankerungsmöglichkeit, die im apikalen Bereich des Kastens einer dentinbegrenzten Klasse - II - Kavität fehlt (REINHARDT 1997). Diese andere Verlaufsrichtung der Tubuli und der wesentlich größere Konfigurationsfaktor (= C-Faktor), dabei handelt es sich um das Verhältnis von gebundener zu freier Fläche der Komposit - Füllung, erschweren den Kunststoff -Dentin - Verbund (FEILZER et al. 1987, ref. In HALLER 1994). Die Farbstoffpenetrationstests sollten zur Klärung der Frage beitragen, ob es die zum Teil guten Scherhaftfestigkeitswerte ermöglichen, einen Kunststoff - Dentin - Verbund zu erzeugen, der auch unter schwierigeren Bedingungen, wie bei einer MO/OD - Kavität mit okklusaler Belastung, Bestand hat. Aus diesem Grunde wurde der Haftvermittler mit den besten Scherhaftfestigkeitswerten und das "Prompt L-pop" der Firma ESPE getestet. Dieses Produkt wurde ausgewählt, weil es in seiner Rezeptur (Hema – Phosphorsäureester) und Anwendung dem eigenem gleicht. Schon nach der eintägigen Lagerung in einer wässrigen Neufuchsin – Lösung zeigte sich als eindeutiges Ergebnis, dass neun der zehn schmelzbegrenzten Füllungsänder der MO/OD - Füllungen mit dem experimentellen Dentin - Haftvermittler PGDMA 30 Farbeinlagerungen aufwiesen. Diese Farbeinlagerungen verstärkten sich unter der okklusalen Belastung, auch der letzte Rand wies nach 2500 - facher Belastung mit 250 Newton eine leichte Farbstoffdiffusion auf. Dies lässt nur den Schluss zu, dass ein eventuell anfänglich existierender Kunststoff- Schmelz - Verbund spätestens unter mechanischer Belastung verloren geht.

Die dentinbegrenzten Anteile der 10 untersuchten Zähne wiesen bis auf einen Zahn keine Farbstoffeinlagerungen auf. Der Dentin – Komposit Verbund ist danach sehr wohl möglich. Als "one-bottle-bond" wäre das PGDMA 30 aber so nicht zu verwenden. Zu prüfen wäre, ob eine in einem separaten Schritt durchgeführte Schmelzätzung die Situation verbessern kann. Besser sahen die Füllungsrän­der jener Klasse - II - Füllungen aus, die mit dem Prompt L-pop gelegt wurden. Die 2500 - fache Belastung mit 250 Newton überstanden sie mit einer deutlich geringeren Farbstoffdiffusion im schmelz-oder dentinbegrenzten Bereich der Kavitätenwände. Mit diesem Dentin - Haftvermittler ist es also eher möglich, einen Kunststoff - Dentin -Verbund zu erzeugen, der mechanische Belastungen dauerhaft überstehen kann. Ebenfalls scheint es eher zu gelingen, einen Kunststoff - Schmelz - Verbund herzustellen, der auf die traditionelle Säureätzung verzichten kann.

In der Literatur wird die Versorgung von dentinbegrenzten Klasse - II - Kavitäten mit direkten Kompositfüllungen zeitlich unterschiedlich gesehen. Bis zu den Jahren 1994 / 1995 schien es unmöglich, eine Klasse - II - Kavität mit einer direkten Kompositfüllung zu versorgen. So bezeichnete Haller in seiner Veröffentlichung aus dem Jahre 1994 die Versorgung von dentinbegrenzten Klasse - II - Kavitäten mit direkten Kompositfüllungen als derzeit kontraindiziert (HALLER 1994). Prati und Mitarbeiter wiesen in ihrer Studie mit Hilfe von Silbernitrat nach, dass die Anzahl der Undichtigkeiten (mikroleakage) der Restaurationen infolge von Langzeitlagerung, okklusaler Belastung oder Temperaturwechselbelastung steigt (PRATI et al. 1994). Genauso kam die Untersuchung von Hannig und Mitarbeiter mit den Dentinhaftvermittlern Denthesive® II und Gluma® nach Temperaturwechselbelastung und nach einer die Mastikation simulierenden okklusalen Belastung zu dem Ergebnis, dass sich mit den untersuchten Füllungstechniken am cerviko - approximalen Kavitätenrand von dentinbegrenzten Klasse - II - Kompositfüllungen kein belastungsstabiler Randschluss bewerkstelligen lässt (HANNIG et al. 1995). Schuckar & Geurtsen zogen aus ihrer Studie eine ähnliche Schlussfolgerung, wiesen aber auch darauf hin, dass die Randqualität nach einer traditionellen Säureätzung besser ist (SCHUCKAR & GEURTSSEN 1995). Die Forschergruppe um Thonemann fand in ihrer Studie heraus, dass Füllungs­rän­der der mit Syntac® gelegten, dentinbegrenzten Klasse - II - Kompositfüllungen schon direkt nach dem Legen zu 7% Randspalten zum Dentin aufwiesen. Durch die Lagerung in physiologischer Kochsalzlösung vergrößerte sich dieser Anteil ohne irgendeine Belastung innerhalb von vier Tagen auf 19% (THONEMANN et al. 1995).

Auch die indirekte Versorgung von Klasse - II - Kavitäten scheint mit einigen Problemen behaftet, aber eher möglich zu sein. Die Arbeitsgruppe um Thonemann kam nach ihrer Studie, die sich mit dem Randspaltverhalten von Keramikinlays mit Dentinadhäsiven beschäftigte, zu dem Ergebnis, dass im Dentin auch bei Verwendung hochvisköser Befestigungskomposite sowie bei der Einhaltung der Produktkette eine Vermeidung von Randspalten nicht vollständig möglich ist. Aber sie merkten an, dass die gefundenen Werte für bestimmte Adhäsiv / Befestigungskomposit - Kombinationen in den Bereichen liegen, wie sie auch in Kavitäten gefunden werden, die vollständig vom Schmelz begrenzt sind (THONEMANN et al. 1994). Als bemerkenswert zu all diesen Untersuchungen bleibt aber festzuhalten, dass im Gegensatz zu diesen der kritische Bereich bei der eigenen Rezeptur eben nicht im dentinbegrenzten Anteil des Füllungsrandes lag.

Wichtig für den Erfolg einer Kompositfüllung ist auch die lange Beständigkeit des Kunststoff - Dentin - Verbundes. Diese kann durch zwei Faktoren beeinträchtigt werden, zum einen durch Mikro- bzw. Nanoleckagen und zum anderen durch die Hydrolyse des Dentin – Haftvermittlers selbst. Diesen beiden Ursachen ist gemein, dass sie einen Fehlschlag der Füllungstherapie bedeuten.

Laut Haller ist zum Mikro- bzw. Nanoleakage anzumerken, dass die Festigkeit der Hybridschicht im Wesentlichen von der Festigkeit und dem Zustand der Kollagenfasern und vom Fließverhalten der applizierten Monomere sowie deren Polymerisation abhängt (HALLER 1997). Wenn nach der Konditionierung mit einer Säure das demineralisierte Dentin nicht vollständig von Kunststoff penetriert wird, kann Wasser in das nicht von Kunststoff eingebettete Kollagennetzwerk eindringen (Mikro- bzw. Nanoleakage). Dieses Wasser kann, worauf auch schon in der Literaturübersicht hingewiesen wurde, zu einer Quellung des Kollagens und zum Zerfall des Kollagennetzwerkes führen. Dies hat wiederum zur Folge, dass die Haftung des applizierten Komposits klinisch unzureichend ist (FUKUSHIMA & HORBIE 1990, PASHLEY 1992, VAN MEERBEEK et al. 1992b, VAN STRIJP et al. 1992, ERICKSON 1994, HALLER 1997).

Daraus lässt sich folgern, dass der Langzeiterfolg mit einer dünnen, vollständig mit Monomer infiltrierten Hybridschicht größer ist als der mit einer stärkeren, unvollständig penetrierten Demineralisationsschicht.

Diese Folgerung wird durch Studien unterstützt, in denen eine 1-2 μm tiefe Demineralisation als ausreichend für eine adäquate Haftfestigkeit erachtet wird. Die durchschnittliche Demineralisation des intertubulären Dentins liegt, laut Van Meerbeek, bei ca. 7 μm (VAN MEERBEEK et al. 1992a). Eine nur 1-2 μm tiefe Demineralisationszone hat den Vorteil, dass eine solche dünne Demineralisationsschicht viel einfacher für das Monomer zu infiltrieren ist (NAKABAYASHI 1982 ref. in: HARADA et al. 1998). Finger und Mitarbeiter fanden jedoch keine Abhängigkeit der Scherhaftfestigkeit von der Stärke der Hybridschicht (FINGER et al. 1994 ref. in: HARADA et al. 1998). Van Meerbeek und Mitarbeiter stellten in ihrer Studie fest, „dass eine wirkungsvolle und dauerhafte Adhäsion zum Dentin vor allem von der Bildung einer klar definierten, vollständigen erhärteten dünnen Hybridschicht abhängt, in Verbindung mit gut abdichtenden Kunststoffzotten“ (VAN MEERBEEK et al. 1997). Zumindest der zweite Teil dieser Forderung wird von der eigenen Rezeptur nahezu optimal erfüllt.

Bei den konventionellen Dentin - Haftvermittlern wurde schon früh die Hydrolyse als Begründung für die nachlassende Dentinhaftung angeführt, besonders bei denen, die Phosphorsäureester von Methacrylaten enthielten und ohne Vorbehandlung des Smear - Layers auf die Dentinoberfläche appliziert wurden. Solche Systeme basieren auf der Annahme, dass die Dentinhaftung über eine bislang nicht nachgewiesene Ionenbindung mit den Calcium - Ionen des Hydroxylapatits des Dentins zustande kommt. Die im Laufe der Zeit starke Schwächung des initialen Kunststoff- Dentin - Verbundes nach Wasserlagerung wurde mit der Hydrolyseanfälligkeit der Esterbindung der Methacrylat-Phosphorsäureester begründet (ELIADES et al. 1985, REINHARDT et al. 1987, HUANG & SÖDERHOLM 1989).

Im Jahre 1991 vermuteten Yu und Mitarbeiter und ein Jahr später Van Strijp und Mitarbeiter, dass der Hauptgrund für die Reduktion der Haftfestigkeit des Kunststoff - Dentin - Verbundes infolge Wasserlagerung in der Auflösung des Smear - Layers zu suchen ist und weniger auf einen hydrolytischen Zerfall der Bondermoleküle zurückzuführen ist (YU et al. 1991, VAN STRIJP et al. 1992). Bei den gemessenen Werten von 2-6 MPa handle es sich um die Eigenfestigkeit bzw. die Haftfestigkeit des Smear - Layers am Dentin.

Die Hydrolyseanfälligkeit vieler Ester ist aus Lehrbüchern der Chemie bekannt.

Die Hydrolysestabilität ist auch bei den in dieser Studie verwendeten Phosphorsäureestern ein potentieller Risikofaktor, sowohl für die Lagerung eines möglichen kommerziellen Produktes, als auch für den Langzeiterfolg der mit diesem Produkt gelegten Komposit - Füllungen.

Die Klärung dieses Sachverhaltes ist für die Lagerstabilität solcher Produkte wichtig, weil eine Veränderung des Phosphorsäureester - Gemisches zu einem signifikanten Abfall der Scherhaftfestigkeit führen kann und damit ein dauerhafter Kunststoff- Dentin - Verbund in Frage gestellt werden könnte. Zudem ist ungeklärt, ob die Hydrolyseanfälligkeit von Phosphorsäureestern nach der Polymerisation des Kunststoffs noch von entscheidender Bedeutung ist. Denn nach der Härtung des Komposits sind sie in einer dreidimensional vernetzten Kunststoffmatrix mit einem begrenzten Wasserzutritt eingebettet oder liegen überwiegend als Salze vor.

In diesem Zusammenhang kann nur auf eine orientierende Studie von Reinhardt aus dem Jahre 1998, die parallel zu dieser Studie angefertigt worden ist, hingewiesen werden. In ihr wurden Klasse - II - Füllungen, die mit Hilfe des Phosphathaftvermittlers der Firma Merz und mit dem Komposit Arabesk der Firma VOCO gelegt worden waren, nach 24-stündiger Wasserlagerung 2500 mal mit 250 N belastet. Alle Füllungen überstanden laut Farbstoffpenetrationstest diese Belastung ohne jegliche Randspaltbildung. Danach wurden diese Zähne bei 37 Grad Celsius 18 Monate in Wasser gelagert und danach dem gleichen mechanischen Belastungstest unterworfen. Da auch nach diesem Test die Füllungsänder keine Farbstoffpenetration zeigten, konnte eine nennenswerte Schwächung des Kunststoff- Dentin - Verbundes durch Hydrolyse ausgeschlossen werden.

In der Literatur wird die Beständigkeit des Kunststoff - Dentin - Verbundes durch unterschiedliche vergleichende Tests, z. B. durch Scher - oder Zugfestigkeitstests, Ausstoßversuche, Farbstoffdiffusionstests, einen elektronenmikroskopischen Vergleich der Ränder von Klasse - IV bzw. Klasse - II - Kavitäten, oder nach einer Lagerung in einem wässrigen Medium von unterschiedlicher Dauer überprüft. In einigen Studien, in denen die Haftfestigkeiten verschiedener Dentinadhäsive ermittelt wurden, konnte nachgewiesen werden, dass die Haftfestigkeit nach Wasserlagerung signifikant abnahm und sich der Kunststoff - Dentin - Verbund somit nicht als langfristig hydrolysestabil erwies (NAKABAYASffl et al. 1992, HALLER et al. 1993, PASHLEY et al. 1995).

Im Gegensatz hierzu fand die Gruppe um Friedl keinen signifikanten Einfluss einer 120 - tägigen Wasserlagerung auf die Zugfestigkeit des Kunststoff - Dentin - Verbundes mit dem Dentin - Haftvermittler All-Bond[®] 2, aber die gemessenen Zugfestigkeitswerte verringerten sich. Bei einem zweiten Dentin -Haftvermittler (Syntac[®]) fand die Forschergruppe aber eine signifikante Reduktion der Zugfestigkeit des Verbundes im pulpenfernen Dentin durch die Langzeitwasserlagerung (FRIEDL et al. 1995).

Frankenberger und Mitarbeiter kamen in ihrer Studie zu einem tendenziell ähnlichen Ergebnis, nämlich, dass im Ausstoßversuch die Haftwerte für den Komposit - Dentin - Verbund nach einer 90-tägigen Wasserlagerung mit Temperaturwechselbelastung geringfügig abnahmen. Diese Reduzierung der Haftfestigkeit aller dort getesteten Dentin - Haftsysteme war aber nicht signifikant. Die Forscher beobachteten bei den Kompomeren sogar einen deutlichen Anstieg der Haftwerte, dies wurde aber auf die hygroskopische Expansion dieser Materialien zurückgeführt (FRANKENBERGER et al. 1996).

Im Jahre 1997 wurde die Studie der Forschungsgruppe um Tinschert veröffentlicht, die sich mit der hydrolytischen Beständigkeit des Verbundes von Rinderdentin mit einem silanisierten Keramikprüfkörper beschäftigt, der mit modernen Dentin - Haftvermittlern und einem Kompositzement auf der Dentinfläche befestigt wurde. Das Ergebnis dieser Studie war, dass es nach einer 90 - tägigen Lagerung in einem Speichel - ähnlichen Bad zu einem durchschnittlichen Abfall der Haftfestigkeit gegenüber der initialen Haftung von über 50 Prozent kam, teilweise bis zu 90 Prozent. Die Forschungsgruppe gelangte durch dieses Ergebnis zu der Auffassung, dass die Langzeitbeständigkeit heutiger Dentin - Haftvermittler als unzureichend zu beurteilen ist und gaben die Empfehlung, bei der klinischen Anwendung der adhäsiven Zementierungstechnik nach wie vor auf einen möglichst hohen Schmelzanteil der Präparationsränder zu achten (TINSCHERT et al. 1997). Zu einem etwas konträren Ergebnis ihrer Untersuchung kamen Haller & Jakob. In dieser Studie wurde die Beständigkeit der Dentinhaftung von Komposit und Kompomer bei Verwendung verschiedener Haftvermittler im Langzeitversuch überprüft. Die Proben wurden einer sechsmonatigen Wasserlagerung mit mehrmaligen Temperaturwechselbelastungen unterzogen, danach wurde ihre Ausstoßfestigkeit gemessen und mit den initialen Haftwerten verglichen.

Sie stellten fest, dass die künstliche Alterung bei Syntac[®] und Scotchbond[®] Multipurpose zu einer signifikanten Zunahme, bei dem Haftvermittler für das Kompomer Dyract[®] zu einer signifikanten Abnahme der Haftwerte führte.

Die Haftwerte der anderen, getesteten Adhäsive waren unverändert oder nicht signifikant erhöht. Bei den Präparaten All-Bond[®], A.R.T. Bond[®] und Gluma[®] 2 kam es aber zu einer Zunahme der Randspaltbildung.

Bei den Komponieren Dyract[®] und Compoglass[®] waren dagegen die Ränder auch nach der künstlichen Alterung immer noch zu hundert Prozent perfekt (HALLER & JAKOB 1998). Gerade bei Ausstoßversuchen bleibt aber zu bedenken, dass eine Steigerung der Dentinhaftung auf einer Volumenzunahme als Folge der langen Wasserlagerung durch Wasseraufnahme bzw. Quellung zurückzuführen sein könnte. Auch bei der Studie von Thonemann und Mitarbeiter kam es infolge einer einjährigen Lagerung in physiologischer Kochsalzlösung (ohne thermomechanische Wechselbelastung) an den Klasse - II - Kompositfüllungen zu einer signifikanten Steigerung des Spaltanteils von initial 7% über 19% nach vier Tagen auf 37% des dentinbegrenzten Füllungsrandes am Ende der Versuchszeit. Diese Restaurationen waren mit Syntac[®] gelegt worden. Die Randspaltanalyse wurde mit Hilfe eines Elektronenmikroskops durchgeführt (THONEMANN et al. 1995).

Ebenfalls eine Randanalyse machten Blunck und Roulet, um den Einfluss der Wasserlagerung auf die Wirksamkeit der Dentinadhäsive zu evaluieren. Sie untersuchten die Effekte an zylindrischen und Klasse - V - Kavitäten nach einer einjährigen Wasserlagerung und anschließender Temperaturwechselbelastung. Bei dem rasterelektronenmikroskopischen Vergleich der Füllungsänder wurde festgestellt, dass es, abgesehen von den Füllungen mit OptiBond[®] FL, bei den anderen getesteten Dentinadhäsiven zu einem prozentual deutlichen Abfall der Randqualität "kontinuierlicher Rand" kam.

Bei OptiBond[®] FL sank der Anteil der Randqualität „kontinuierlicher Rand“ an den Klasse - V - Kavitäten nur geringfügig von 96% auf 90% nach einem Jahr. Dagegen fiel der Anteil „kontinuierlicher Rand“ bei Gluma[®] CPS auf 79%, bei Denthesive[®] II auf 76% und bei Prime & Bond[®] 2.0 auf 63% des gesamten Füllungsrandes. Das deutlich bessere Abschneiden von OptiBond[®] FL wurde mit der Tatsache erklärt, dass es sich bei OptiBond[®] FL um ein gefülltes Dentinadhäsiv - System handelt. Dadurch soll die applizierte Schichtstärke höher sein, woraus resultiert, dass nach der Polymerisation eine dickere und elastischere Pufferzone entsteht, die thermische Expansion besser kompensieren kann. Bei diesen zum Teil konträren Ergebnissen bleibt zu bedenken, ob nicht neben materialspezifischen auch verarbeitungstechnische Einflüsse vorliegen.

5.1.3. Diskussion des elektronenmikroskopischen Vergleichs

Betrachtet man die Verbundzonen auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen, kommt man zum Ergebnis, dass durch die Anwendung des Dentin - Haftvermittlers PGDMA 30 ein guter Verbund erzielt worden ist. Das Photo dieser Verbundzone (Abb. 11) zeigt eine hohe Anzahl „tags“, die in das Dentin ziehen, eine Hybridschicht ist bei dieser Vergrößerung aber nicht zu sehen. Hingegen scheint sich im Grenzbereich Dentin - Kunststoff ein ca 5µm breiter Spalt gebildet zu haben. In Anbetracht der Scherwerte erscheint es plausibel, dass sich dieser während der Probenbehandlung (mit Phosphorsäure und Hypochlorid) im Bereich einer möglicherweise nicht optimalen "Infiltrationszone" gebildet hat.

Auf den Photos sieht man, dass „tags“ regelmäßig von der Kompositschicht in das darunter liegende Dentin ziehen. Ob diese „tags“ oder Zotten auch in vivo auftreten, wird in der Literatur konträr diskutiert. Zum Beispiel wird die Meinung vertreten, dass infolge einer Anästhesie der Pulpenkavuminnendruck und damit auch der Tubulusinnendruck praktisch reduziert wird. Dadurch können sich die „tags“ auch in vivo bilden, wie schon in der Literaturübersicht angemerkt wurde (MÜLLER & RAAB 1990, PRATI et al. 1990). Erickson hingegen hält es für unwahrscheinlich, dass solche Tubulieausgüsse in vivo vorkommen, weil die Tubuli nicht leer sind (ERICKSON 1994). Iwaku und Mitarbeiter wollen nachgewiesen haben, dass die am vitalen Dentin, also in vivo, erzeugten „tags“ wesentlich kürzer sind als die an extrahierten Zähnen (IWAKU et al. 1981 ref. in: SWIFT et al. 1995).

Wenn man sich die Abbildungen 11 und 12 anschaut und dabei genau den Übergang der „tags“ in die Hybridschicht betrachtet, ist zu erkennen, dass sich die „tags“ in diesem Bereich kegelförmig verdicken. Dies kommt durch die Auflösung des peritubulären Dentins infolge der Säure - Ätzung zustande. (ERICKSON 1994). Damit belegen diese Fotos aber neben dem guten Penetrationsvermögen auch die gute Ätzwirkung der eigenen Rezeptur. Von diesen Erweiterungen der Tubuli -Öffnungen und den „tags“ - Verdickungen glaubt die Forschergruppe um Van Meerbeek, dass sie nicht nur eine zusätzliche mikromechanische Verankerung bringen, sondern auch zusammen mit den Kunststoff - Zotten die eröffneten Dentintubuli versiegeln (VAN MEERBEEK et al. 1997). Wie schon in der Literaturübersicht beschrieben wurde, hat eine Versiegelung der

Dentintubuli einen positiven Effekt hinsichtlich der Vermeidung postoperativer Beschwerden, denn sie trägt dazu bei, dass rasche, Schmerz auslösende Flüssigkeitsverschiebungen im Pulpa-Tubuluskomplex vermieden werden können. Außerdem ist dadurch die Pulpa gegenüber der Einwanderung von Mikroorganismen sicher geschützt (LUTZ et al. 1991, PASHLEY 1992). Bei einem Vergleich der Scherhaftfestigkeitswerte der einzelnen Dentin - Haftvermittler mit den von ihnen erzielten Zottenlängen kommt man zu dem Ergebnis, dass die „tags“ zwar zu der mikromechanischen Verankerung als retentives Element beitragen können, dies aber nur eine untergeordnete Rolle spielen kann. Dieser Sachverhalt könnte die Ergebnisse von Prati und Mitarbeiter sowie Pashley bestätigen, wonach die Tubulieausgüsse nur wenig zur Dentinhaftung beitragen (PRATI et al. 1990, PASHLEY 1992). Auf diesen Sachverhalt wurde schon in der Literaturübersicht hingewiesen. Auch Haller merkt an, dass es Hinweise darauf gibt, dass die intertubuläre Kunststoff – Dentin - Hybridschicht stärker zur Komposit - Dentinhaftung beitrage als die Kunststoff- Zapfen in den Tubuli (HALLER 1992). Ähnlich sieht es auch Erickson in seiner Veröffentlichung, in der er feststellt, dass die Penetration von Bonding - Material in das intertubuläre Dentin wichtiger sei als die tubulären Kunststoff - Zapfen (ERICKSON 1994).

Dies wurde mit der fehlenden Wandständigkeit begründet, die eine Folge der Polymerisationsschrumpfung ist, der resilienten Auskleidung der eröffneten Tubuluseingänge mit einem Kollagenschlauch und der inkompletten Polymerisation der „tags“, bedingt durch die Gegenwart der Liquorflüssigkeit, und der inhomogen wabigen Struktur der Zotten als eine Folge der Durchmischung von Monomer und Dentinliquor (NAKABAYASHI 1985, PRATI et al. 1990, MÜLLER & RAAB 1990, PASHLEY & PASHLEY 1991, HARNIRATTISAI et al. 1992, SWIFT et al. 1995).

Dagegen vertritt Blunck die Meinung, dass die ausgefüllten Tubuli - Systeme zum Teil zur Retention beitragen (BLUNCK 1996). Ähnlich äußern sich Van Meerbeek und Mitarbeiter in ihrer Veröffentlichung zu diesem Thema. Sie erklären, dass neben dem Hybridisierungsprozess auch die in den eröffneten Dentintubuli ausgebildeten Kunststoff - Dentin - Zotten zur endgültigen Dentin - Haftfestigkeit beitragen (VAN MEERBEEK et al. 1997). Hierfür bietet die eigene Rezeptur optimale Voraussetzungen.

Abschließend sei aber noch kurz darauf hingewiesen, dass Buonocore & Quigley zu den ersten gehörten, die in ihrer Veröffentlichung aus dem Jahre 1958 auf den Zusammenhang zwischen dem Auftreten und der Dicke einer durch Monomerpenetration bzw. chemische Bindungen veränderten Dentinoberfläche nach Applikation des Dentin - Haftvermittlers einerseits und der Verbundfestigkeit andererseits hinwiesen (BUONOCORE & QUIGLEY 1958).

5.1.4. Diskussion der Applikationszeit und Applikationsfreundlichkeit

Neben der hohen Erfolgsquote der Kompositrestaurationen, der geringen Fehleranfälligkeit bei der Verarbeitung, einem geringen Anschaffungspreis und der größtmöglichen Scher- bzw. Haftfestigkeit, ist für die Akzeptanz eines Dentin - Haftvermittlers in der zahnärztlichen Praxis vor allem der Zeitbedarf entscheidend, den man für die Applikation des Dentinhaftvermittlers benötigt. Des Weiteren spielt die einfache und angenehme Verarbeitung des Adhäsiv - Systems für den kommerziellen Erfolg auf dem Markt eine ausschlaggebende Rolle. Die Dentinhaftvermittler der neusten Generation vereinigen zwar viele diese wünschenswerten Eigenschaften, wie zum Beispiel geringster Zeitaufwand, höchste Haftwerte, unanfällig gegen äußere Einflüsse usw., allerdings ist oft penibel auf die einzelnen Anwendungsschritte zu achten. Diese lassen sich experimentell oft gut realisieren. Der Zahnarzt vor Ort wird aber oft vor unlösbare Aufgaben gestellt, diese auch umzusetzen.

Die Entscheidung für den Kauf und die Verwendung eines bestimmten Dentin - haftvermittlers ist also ein Kompromiss zwischen vielen wünschenswerten Merkmalen. Die Optimierung des Einsatzes von Glyceridimethacrylatphosphat als Haftvermittler für den Kunststoff - Dentin - Verbund muss auch einen Vergleich des Zeitbedarfs bzw. der Zeitersparnis berücksichtigen. Die doppelte Applikation eines „Ein - Flaschen“ - Haftvermittlers benötigt z.B. deutlich mehr Zeit als Mehrflaschensysteme. Man muss einschränkend sagen, dass die Zeit zum Einmassieren des PGDMA von 30 s relativ lang ist, viele Hersteller geben für das Einmassieren kürzere Zeiten oder machen sogar keine Zeitvorgabe.

Die Polymerisationszeit wurde in dieser Studie für alle experimentellen Dentin - Haftvermittler auf 20 s standardisiert. Dazu muss man anmerken, dass diese Polymerisationszeit noch unter der Forderung von LUTZ und Mitarbeitern liegt (LUTZ et al. 1992). In ihr wird, für eine ausreichende Polymerisation des Dentin - Haftvermittlers im Dentin, eine Mindestbelichtungszeit von 60 s unter direkter Bestrahlung gefordert. Daraus ergibt sich, dass der von vielen Herstellern von „Ein - Flaschen“ - Produkten in ihrer Werbung versprochene große Zeitgewinn gegenüber experimentellen Dentin - Haftvermittlern wie PGDMA nicht existent ist. Viel wahrscheinlicher ist es sogar, dass sich der Sachverhalt umgekehrt darstellt.

Oft ist eine mehrschrittige Anwendung und eine höhere Anzahl von Komponenten nicht unbedingt mit einem höheren Zeitaufwand verbunden. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch andere Autoren. 1993 schrieben Lutz und Mitarbeiter: „Die Mehrteiligkeit ist insofern nur bedingt relevant, als die Verarbeitungszeit nicht mit der Anzahl der Elemente korreliert“ (LUTZ et al. 1993). Auch vertraten sie die Meinung, dass die für den Aufbau der Dentinhaftung angegebenen Zeiten von 30 bis 150 s, infolge inkorrekt Anwendung der einzelnen Elemente, eindeutig zu kurz seien. Zum Thema Mehrschrittigkeit merkte Blunck an, dass beim Vergleich des Zeitbedarfs, selbst bei den damals neuesten Entwicklungen, keine bedeutenden Unterschiede bezüglich der Anzahl der Arbeitsschritte und der Arbeitszeiten bestehe, und dass der Vorteil der schnelleren Applikation der „Ein - Flaschen“ - Systeme in Frage zu stellen sei, wenn man, um eine sichere Randdichtigkeit im Schmelz zu gewährleisten, zusätzlich die Schmelz - Ätztechnik berücksichtige (BLUNCK 1996). Hickel publizierte zum Thema Zeitersparnis, dass die derzeit im Trend liegenden „Ein - Flaschen“ - Adhäsive meist keine Zeitersparnis böten, obwohl dies nicht selten fälschlicherweise suggeriert würde (HICKEL 1997). Haller berichtete, dass ein Zeitvorteil der Ein - Komponenten - Adhäsive nur gegenüber Mehr - Komponenten - Präparaten mit selbst konditionierenden Primern, aber nicht gegenüber solchen mit Total - Etching bestehe (HALLER 1997).

Die neun experimentell synthetisierten Haftvermittler ätzen Schmelz und konditionieren Dentin genauso wie die Total - Etch - Technik. Diese von Haller 1992 aufgestellte Forderung der Total - Etch - Technik, dass eine gemeinsame Vorbehandlung von Schmelz und Dentin anzustreben sei, wird gewährleistet. Dies diene der Verringerung der notwendigen Arbeitsschritte und damit der Vereinfachung der adhäsiven Restaurationstechnik (HALLER 1992). In seiner Veröffentlichung aus den Jahre 1996 führte Blunck die Vorteile der Total -

Etch - Technik und damit die gemeinsame Behandlung von Schmelz und Dentin aus, da die exakte Unterscheidung von Schmelz und Dentin und die getrennte Applikation der Konditionierungsmittel unter klinischen Situationen äußerst schwierig sei. Des Weiteren stellt die Total - Etch - Technik für ihn nicht nur eine Vereinfachung der Arbeitsschritte dar, sondern ebenfalls eine größere Sicherheit, um auch im Grenzbereich des Kavitätenrandes zwischen Schmelz und Dentin randdichte Füllungen applizieren zu können (BLUNCK 1996).

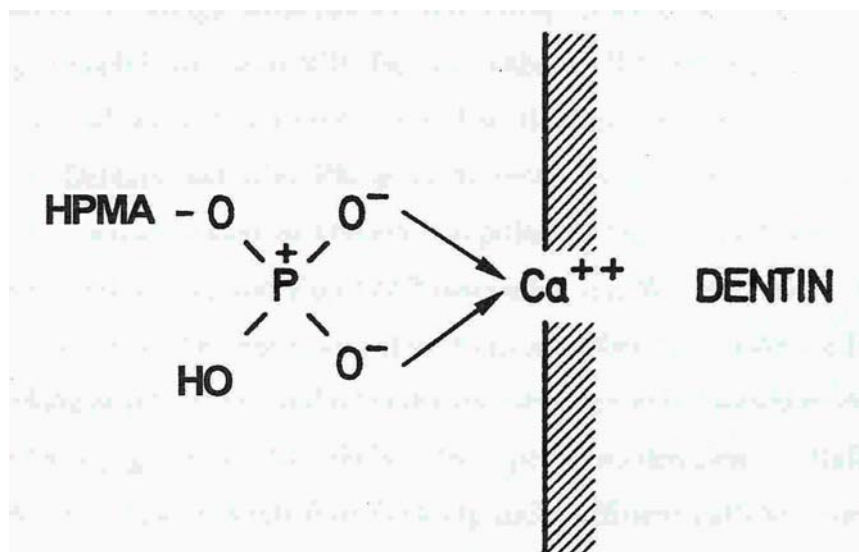
Eine ähnliche Meinung über die gemeinsame Behandlung von Schmelz und Dentin vertrat 1997 auch Reinhardt. Er merkte an, dass es für die Handhabung eines Präparates sicher von Vorteil wäre, wenn Schmelz und Dentin einheitlich behandelt werden könnten. Damit wäre dann die wenig praxisgerechte Unterscheidung zwischen Schmelz und Dentin überflüssig (REINHARDT 1997). Die Behandlung des Dentins mit dem Dentin – Haftvermittler PGDMA besitzt gegenüber der Total - Etch - Technik den Vorteil, dass man sich das lästige Abspülen des Ätzens ersparen kann. Auch kann man mit ihrer Hilfe auf die traditionelle Säureätzung des Schmelzes verzichten. Nach der Einwirkzeit wird die organisch - modifizierte Phosphorsäure einfach eingetrocknet. Diese Verarbeitungstechnik vereinfacht nicht nur die Anwendung von Dentin -Haftvermittlern und reduziert die Fehlermöglichkeit bei der Anwendung, sondern erspart dem Anwender auch noch Zeit.

Reinhardt fordert in seiner Veröffentlichung aus dem Jahre 1997, dass man bei der Bewertung des Handhabungskomforts eines Dentin - Haftvermittlers auch die Anzahl der Handgriffe, die für die Herstellung des Kunststoff - Dentin - Verbundes nötig sind, berücksichtigt. Er stellte in seiner Studie fest, dass die im Trend liegenden Ein - Phasen - Haftvermittler auch bei der Anzahl der Handgriffe nicht unbedingt zu den Gewinnern zählen (REINHARDT 1997).

Viele dieser Bedingungen bzw. Voraussetzungen für ein erfolgreiches Bond werden von der eigenen Rezeptur erfüllt, bleibt nur noch die Verbesserung des Randschlusses.

5.2. Allgemeine Diskussion

Bei der Entwicklung und der Synthese von Molekülen bzw. Monomeren mit funktionellen Gruppen und deren späterer Verwendung in Dentin - Haftvermittlern wurde diesen Gruppen immer eine besondere haftvermittelnde Aufgabe für den erwünschten Kunststoff - Dentin - Verbund zugedacht. Beim Einsatz von Phosphorsäureestern als Dentin - Haftvermittler, wie z.B. dem HPMA-Phosphorsäureester oder dem auch hier getesteten Glycerindimethacrylatphosphat, wurde die Erwartung gehegt, dass es zu einem chemischen Verbund zwischen dem Apatit des Dentins und den Monomeren des Dentinadhäsivs kommt, indem sich die Phosphorsäureester mit der Phosphatgruppe an das Calcium der Dentinoberfläche anlagern, wie in der nachfolgende Skizze gezeigt.



Graphik 8: Bonding - Mechanismus des Dentin - Haftvermittlers auf HPMA-Phosphorsäureesterbasis mit dem Ca⁺⁺ der Dentinoberfläche

Auch heute noch werden solche Phosphorsäureester in vielen Dentin -Haftvermittlern eingesetzt, obwohl der erstrebte chemische Verbund noch immer nicht nachgewiesen werden konnte, und man zwischenzeitig die Idee von der chemischen Bindung des Komposits an das Dentin zugunsten eines mikromechanischen Verbundes verließ.

Wie schon erwähnt, kommt der HPMA-Phosphorsäureester in dem Merz - Produkt Resulcin[®] AquaPrime + MonoBond vor und der Phosphorsäureester des Glycerin-Dimethacrylates in der Sevriton[®] -Kavitätenversiegelung von Amalgamated Dental Ltd. zum Einsatz. PENTA (Dipentaerytritol-pentamethacryl-monophosphat) und andere fanden bzw. finden bis heute z.B. in den Produkten wie Prisma[®] Universalbond 3 und Prime & Bond[®] 2.1 der Firma De Trey Dentsply, aber auch in Clearfil[®] Bond, Clearfil[®] New Bond und Clearfil[®] Photo Bond des Herstellers Kuraray Verwendung. Scotchbond[®] von 3M und Dentin Bonding Agent[®] von Johnson & Johnson enthielten in ihrer Rezeptur Chlorphosphatester. Der Dimethacrylat-Phosphatester kam in dem Produkt XR Bonding System[®] der Firma Kerr Sybron zum Einsatz. Einige der oben aufgeführten Produkte wurden und werden noch immer als selbst ätzende Adhäsiv - Systeme eingesetzt. Die in ihnen enthaltenen Phosphorsäureester lösen teilweise den Smear - Layer auf (HALLER 1992, VAN MEERBEEK et al. 1994, RUYTER 1995, HALLER 1997, REINHARDT 1997).

Der potentielle Wirkungsmechanismus von Phosphorsäureester wird aus der obigen Darstellung (Graphik 8) ersichtlich. Bei der näheren Betrachtung dieser Darstellung wird deutlich, dass es sich um einen ionischen Bindungsmechanismus zwischen dem Calcium des Dentins und dem Phosphorsäureester handelt. Solche Ionenbindungen benötigen, um sich ausbilden zu können, ein polares Lösungsmittel, wie zum Beispiel Wasser. Die Verwendung von Kunststoffmaterialien mit Wasser oder in Anwesenheit von Wasser war bis in die jüngste Gegenwart unvorstellbar. Dies hatte zur Folge, dass in vielen jahrelang angebotenen Produkten der Industrie die Phosphorsäureester unpolare Monomere zugegeben wurden und diese dadurch ihre Wirkung nicht effizient entfalten konnten.

Bei der Optimierung eines Haftvermittlers stellt der Zusatz von Lösungsmitteln, wie Aceton, nach eigener Meinung nur eine Zwischenstufe dar. Durch die Schlepperwirkung der wasserverdrängenden Lösungsmittel wie Aceton oder Alkohol ist es möglich, die Festigkeit des Kunststoff - Dentin - Verbundes zu steigern.

Die Verbesserung des Kunststoff - Dentin - Verbundes liegt darin begründet, dass es mit aceton - oder alkoholhaltigen Rezepturen erstmals gelingt, die Monomere effektiv in das zuvor mit Hilfe von Säurekonditionierung teildemineralisierte Dentin einzubringen. Ob es aber den noch lokal vorhandenen Wasserresten auch schon unter diesen „wet -technique“ - Bedingungen gelingt, die Wechselwirkungen der Phosphorsäureester mit dem Calcium im Apatit des Dentins im Sinne der obigen Skizze (Graphik 8) ausreichend zu fördern, bleibt zu bezweifeln.

Im Gegensatz dazu stehen HPMA-Phosphorsäureester - Gemische, die aus 50 % Wasser und 50 % HPMA-Phosphorsäureester bestehen. Diese werden auf das frisch präparierte und unvorbehandelte Dentin aufgetragen. Dabei handelt es sich um eine homogene und klare Lösung, solange im eingesetzten HPMA-Phosphorsäureester - Gemisch das Verhältnis von mono- zu di-Ester nicht deutlich unter 1,2 liegt. Der pH - Wert dieser Mischung liegt so niedrig, dass sie in der Lage ist, den Schmelz wie reine Phosphorsäure zu ätzen. Diese Fähigkeit macht eine revolutionäre Änderung der konventionellen Säure - Ätz -Technik möglich. Zum einen wird Schmelz und Dentin ähnlich dem total - etch - Prinzip identisch behandelt, und andererseits hat das Anwendungsprinzip der organisch - modifizierten Phosphorsäure gegenüber dem total - etch - Prinzip den praktischen und Zeit sparenden Vorteil, dass man auf das Abspülen der applizierten Säure mit Wasser verzichten kann und sie nur noch einzutrocknen braucht.

Von einem Scheitern der Dentin - Ätzung und des chemischen Dentin - Adhäsionsverfahrens kann infolge dieser Ergebnisse und Zusammenhänge keine Rede mehr sein, denn der Erfolg dieses Anwendungsprinzips beruht zunächst auf dem Prozess, dass die wässrige Lösung des Phosphorsäureesters in der Lage ist, den Smear - Layer und die Pfropfen der Schmierschicht in den Dentintubuli aufzulösen, den Schmelz mit einem retentiven Mikrorelief zu versehen und das oberflächliche Dentin zu demineralisieren (siehe 4.1. Abb.3 und 4). Diese Phosphorsäureester – Wasser - Lösungen ätzen Schmelz und Dentin, dabei dringen sie durch die Konditionierung in die Zahnhartsubstanzen und vor allem in das Dentin ein. Dieser Sachverhalt sollte dazu führen, dass die Eindringtiefe mit der Ätztiefe übereinstimmt, dadurch dürfte mit diesem Adhäsiv - System kein Mikro- und Nanoleakage mehr auftreten.

Die Ausbildung der „tags“ in den Dentintubuli, zu sehen auf den elektronenmikroskopischen Photos der Kunststoff - Dentin –Verbundzonen, ist als Beweis anzusehen, dass die Phosphorsäureester in der Lage sind, das entmineralisierte Dentin zu penetrieren.

Ein weiterer Pluspunkt für die Anwendung vieler Phosphorsäureester - Rezepturen ist es, dass sie nach dem Eintrocknungsvorgang eine hohe Viskosität aufweisen, was es nahezu unmöglich macht, sie mit Druckluft wieder aus den durch die Säurekonditionierung des Dentins entstandenen Hohlräumen und dem freiliegenden Kollagennetzwerk zu entfernen. Dadurch stützen sie praktisch das Kollagennetzwerk und bewahren es vor dem Kollabieren. Deswegen könnte man sie als Kollagen „selbststützende“, die mikromechanische Verankerung fördernde Primer bezeichnen.

Neben diesem von den meisten Autoren mittlerweile favorisierten

Dentinhaftungsmechanismus trägt aber auch die chemische Adhäsion bzw. Bindung zum Erfolg des Anwendungskonzepts der organisch - modifizierten Phosphorsäure bei. Während des Ätzvorganges steigt der pH — Wert an, bis sich ein Gleichgewicht zwischen De - und Remineralisation ausbildet. Durch den Wasserentzug, d.h. durch das Eintrocknen der wässrigen Phosphorsäureester - Lösung, werden die während der Konditionierung in Lösung gegangenen Bestandteile, wie Smear - Layer und aufgelöste Apatitkristalle aus dem Schmelz oder dem Dentin, überwiegend als Präzipitate wieder ausgefällt und nachfolgend in die Bondingschicht wie ein Mikrofüller eingebaut. Ein weiterer Effekt des Wasserentzuges ist es, dass es zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten einer verstärkten Remineralisation an der Oberfläche der Apatitkristalle kommt. Dabei ist es sogar möglich, dass an den Kristalloberflächen auch HPMA - veresterte Phosphatgruppen eingebaut werden. Dieser Einbau konnte von Subirade & Lebugle experimentell für HEMA-Phosphorsäureester durch eine Fällung von Apatit aus wässrigen Ca^{2+} - und PO_4^{3-} - Lösungen in Gegenwart von HEMA-Phosphorsäureestern bewiesen werden (SUBIRADE & LEBUGLE 1991). In einer späteren Studie stellten die gleichen Autoren fest, dass die Acrylgruppen der in das Apatitgitter eingebauten Phosphorsäureester ihre Reaktivität behielten (SUBIRADE & LEBUGLE 1993). Aus diesen Erkenntnissen kann gefolgert werden, dass der Erfolg der experimentellen Dentinhaftvermittler am Dentin auf zwei Mechanismen beruht:

1. Einer mikromechanischen Verankerung im Dentin
2. Einem Verbundfestigkeitsanteil, der durch die chemische Bindungen zwischen Apatitkristallen und Kunststoffmatrix entsteht

5.3. Diskussion der Fehlermöglichkeiten

Durch eine vergleichende Untersuchung analysierte die hier vorliegende Studie neun experimentelle Dentinhaftvermittler auf Phosphatesterbasis und ein kommerzielles Präparat unter gleichen Bedingungen, insbesondere auf die Scherhaftfestigkeit des Kunststoff- Dentin - Verbundes hin. Dabei stellte sich heraus, dass die Haftfestigkeit / Scherhaftfestigkeit nicht nur von den verwendeten Materialien und ihrer Anwendung abhängig ist, auf das diese Studie ausgerichtet war. Vielmehr gibt es weitere Faktoren, die die Scherhaftfestigkeitswerte beeinflussen können, Fehlerquellen, die die Ergebnisse der experimentellen Studie verfälschen können. Diese die Haftfestigkeit beeinflussenden Faktoren können einerseits durch das Versuchsmaterial (Zahnmaterial oder Kunststoff) selbst bedingt sein, andererseits können durch mess- und auswertungsbedingte Fehler Abweichungen auftreten. Des Weiteren sind die Ergebnisse von anwendungsbedingten Faktoren und von den Fähigkeiten des Anwenders abhängig. Ein wichtiger Faktor für den Kunststoff - Dentin - Verbund und damit für die Scherhaftfestigkeit ist das Zahnmaterial selbst. Der Verbund wird möglicherweise von der Lagerung der extrahierten Zähne, vom Alter und dem Mineralisationsgrad der Zähne, der Lage des Kavitätenbodens im Dentin, d.h. pulpenah oder pulpenfern, und der Beschaffenheit der Dentinoberfläche beeinflusst. Wie Wulbrandt 1993 in seiner Dissertation nachwies, hat das Medium, in dem die Zwischenlagerung der Zähne nach der Extraktion bis zum Versuch erfolgt, signifikante Einflüsse auf die Haftfestigkeit verschiedener Dentinadhäsive am Dentin. So wird zum Beispiel mit Scotchbond® eine signifikant höhere Haftung am Dentin erzielt, wenn man die Proben, anstatt in einer 0,9% -igen NaCl - Lösung, in einer 2,5% -igen Glutaraldehyd - Lösung lagerte. Bei anderen Haftvermittlern kam es in dieser oder anderen chemischen Lösungen auch zur Verringerung der Haftwerte (WULBRANDT 1993). Dass diese Einflüsse bei der Zahnhartsubstanz Dentin, im Unterschied zum Schmelz, so gravierende Auswirkungen haben, ist ursächlich auf den wesentlich höheren Anteil an organischen Bestandteilen wie Kollagen zurückzuführen.

Auch ist nicht weiter verwunderlich, dass der Zusatz von Desinfektionsmitteln auf Alkohol- oder Aldehydbasis besonders den organischen Anteil des Dentins verändern kann. Solche Zusätze können zum Beispiel die Struktur des Kollagens verändern, es vielleicht denaturieren oder sogar mit ihm reagieren. Um dieser Problematik aus dem Wege zu gehen, wurden in dieser Studie die für die Versuche benötigten Zähne nach der Extraktion in reinem Wasser bei 5°C zwischengelagert.

Ein weiterer Risikofaktor für einen hervorragenden Kunststoff - Dentin - Verbund wurde in der Literatur mit der Sklerosierung des Dentins infolge von Alterung und kariösen Veränderungen des Dentins beschrieben. Dass die Haftwerte einiger Dentinhaftvermittler am sklerosierten Dentin unter denen liegen, die am unveränderten Dentin zu erzielen sind, begründet Hickel damit, dass sklerosiertes Dentin deutlich weniger säurelöslich sei als pathologisch unverändertes Dentin (HICKEL 1997).

Lambrechts und Mitarbeiter erklärten in ihrer Veröffentlichung dieses Problem ebenfalls so: " Je mehr sklerotisches Dentin vorhanden ist, je weniger effektiv ist die Dentinkonditionierung und die Kunststoffanlagerung. Größte Misserfolge treten bei stark sklerosierten Läsionen auf" (LAMBRECHTS et al. 1998).

Schaller und Mitarbeiter fanden in ihrer Studie einen hochsignifikanten Zusammenhang zwischen kariesfreien bzw. kariös veränderten Dentinscheiben und der Haftung aller dort getesteten Materialien: die Haftkraft war am normalen Dentin signifikant höher als am kariös veränderten Dentin (SCHALLER et al. 1998). Um in der vorliegenden Studie diesen Faktor, der das Ergebnis verfälschen könnte, ausschließen und die Scherhaftfestigkeitswerte der einzelnen Dentinhaftvermittler miteinander vergleichen zu können, wurden nur frisch extrahierte, kariesfreie menschliche Weisheitszähne verwendet.

Ein weiterer Faktor, der die Festigkeit des Kunststoff- Dentin - Verbundes beeinflussen könnte, ist die Restdentinstärke, auf der das Dentinadhäsiv angewandt wird, bzw. die pulpennahe oder pulpenferne Lage der Füllung. Die Restdentinstärke wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Im Jahre 1984 kam Causton in einer Untersuchung mit einem Dentinhaftvermittler zu dem Ergebnis, dass die gemessenen Haftwerte in tiefen Dentinschichten im Vergleich zu oberflächlichen Dentinschichten nur etwa den halben Betrag aufweisen (CAUSTON 1984).

Mitchem & Gronas mussten in einer ähnlichen Studie an unterschiedlichen Dentinschichten auch feststellen, dass die Haftkraft von Kompositmaterialien in pulpennahen Dentinschichten durchweg schwächer ist als in schmelznahen Dentinschichten (MITCHEM & GRONAS 1986).

Zwei Jahre später zeigten Suzuki & Finger in ihrer Studie, dass für verschiedene Haftvermittler die Haftkraft fast linear mit zunehmender Restdentinstärke ansteigt. Die Abnahme der Haftwerte der Kunststoffe bei geringeren Restdentinstärken erklärten sie durch den stärkeren Austritt von Dentinliquor im pulpennahen Dentin (SUZUKI & FINGER 1988).

Zu diesem Thema kamen Blunck und Mitarbeiter in ihrer Studie zu einem eher konträren Ergebnis. Danach kommt bei In - vitro - Versuchen weder der Lage der Füllung im Zahn bzw. der Restdentinstärke, noch dem Zeitpunkt der Präparation oder der Extraktion eine entscheidende Rolle zu (BLUNCK et al. 1990).

Auch Friedl und Mitarbeiter stellten in einer Untersuchung fest, dass weder die Dentintiefe oder die Dentinfeuchtigkeit, noch die Lagerungszeit oder das Material allein einen signifikanten Einfluss auf die Haftfestigkeit hatten (FRIEDL et al. 1995). Die Dentinschnitttiefe bzw. die Restdentinstärke ist ein Faktor, der möglicherweise die Scherhaftfestigkeit des Kunststoff - Dentin - Verbundes beeinflussen kann. Dieser Faktor konnte in der vorliegenden Studie nicht mit Hilfe einer standardisierten Dentinschnitttiefe oder einer standardisierten Restdentinstärke eliminiert werden. Die Dentinschnitttiefe wurde im Rahmen der Scherversuche grundsätzlich so gewählt, dass die nach Abschleifen des Schmelzes ebene, schmelzfreie Dentinoberfläche zur Aufnahme der Kunststoffzylinder gerade ausreichte und dass diese schmelzfreie Dentinebene möglichst pulpenfern lag. Eine genau definierte Dentinschnitttiefe war jedoch aufgrund der unterschiedlichen Ausformungen der menschlichen Weisheitszähne und der oben beschriebenen Voraussetzungen nicht möglich. Wurde durch den Schleifvorgang die Pulpa akzidentell eröffnet, wurden diese Zähne verworfen und nicht mehr für die Versuche verwendet. Obwohl somit keine Unterscheidung zwischen pulpennahem und pulpenfermem Dentin getroffen werden konnte (dies gab die Morphologie des Zahns vor) zeichnet sich die Studie durch sehr geringe Standardabweichungen aus: sie liegen zwischen 1,9 und 4,8 MPa.

Dies deutet darauf hin, dass für die Scherhaftfestigkeit des Kunststoff - Dentin - Verbundes in diesen Versuchsreihen die Restdentinstärke, ähnlich wie bei Blunck und Mitarbeitern 1990 und der Gruppe um Friedl 1995, eine nur untergeordnete Rolle spielen kann.

Bei Reinhardt findet man bei gleichem Versuchsaufbau ähnlich geringe Standardabweichungen zwischen 1,2 bis 4,4 MPa (REINHARDT 1997). Die Oberflächenrauigkeit des Dentins könnte ein weiterer, den Kunststoff - Dentin - Verbund beeinflussender Faktor sein. Hierzu fanden FINGER und Mitarbeiter in ihrer Studie aber keinen signifikanten Einfluss auf die Dentinhaftung bei der Verarbeitung von Dentinhaftvermittler (FINGER et al. 1989). Um auch diesen eventuellen Störfaktor ausschließen zu können, wurde die Oberflächenrauigkeit des Dentins standardisiert. Dies geschah für die Farbstoffpenetrationstests durch die Verwendung von nicht farbkodierten,

normal gekörnten, birnenförmigen Diamanten. Um für die Scherhaftfestigkeitsversuche die benötigte ebene und schmelzfreie Dentinoberfläche zu erhalten, wurden die Schnittflächen der horizontal abgetrennten Zähne auf 600er Siliziumcarbid - Nassschleifscheiben bei max. 500 U/min nachbearbeitet. Mit Hilfe eines Lichtmikroskops wurde die einheitliche Textur überprüft. Diese Bearbeitung und damit die Standardisierung der Oberflächenrauigkeit des Dentins erfolgte auch bei anderen Autoren im Rahmen ihrer Untersuchungen zur Haft- bzw. Scherhaftfestigkeit mit Nassschleifscheiben, allerdings zum Teil mit unterschiedlicher Körnung (MUNKSGARD & ASMUSSEN 1984, NOLDEN 1985, STANFORD et al. 1985, KOMATSU & FINGER 1986, PAUL & SCHÄRER 1993, WULBRANDT 1993, SCHALLER et al. 1994, FRIEDL et al. 1995, FRANKENBERGER et al. 1997a, FRANKENBERGER et al. 1997b, REINHARDT 1997, HARADA et al. 1998).

Außer diesen Einflüssen existieren, wie schon angedeutet, sicherlich auch versuchsmaterialherstellungs- und versuchsmaterialverarbeitungstechnische Faktoren, die den Kunststoff- Dentin - Verbund beeinflussen.

Ein Risiko liegt in der grundsätzlichen Verarbeitungsproblematik der Versuchsmaterialien. So kamen Erickson 1994 und Söderholm 1995 in ihren Studien zu dem Schluss, dass ein zu exzessives Verblasen des Haftvermittlers zu einer zu dünnen Bondingschicht führt. Bei einer Bondingschichtstärke von unter 15 µm inhibiert der atmosphärische Sauerstoff die Polymerisation (ERICKSON 1994, SÖDERHOLM 1995).

Eine solche behinderte Polymerisation des Dentinhaftvermittlers hat zur Folge, dass der Kunststoff - Dentin - Verbund mindestens stark geschwächt würde, was sich dann in schlechten Scherhaftfestigkeitswerten und defekten Füllungen niederschlagen würde. Blunck weist in seiner Veröffentlichung auf eine weitere mögliche Fehlerquelle bei der Verarbeitung von Mehr - Komponenten - Haftvermittlern hin: „Eine mögliche Fehlerquelle bei der Applikation von Dentinhaftmitteln liegt in der Anzahl von Mischvorgängen. Dies bezieht sich sowohl auf die korrekte Dosierung der einzelnen Komponenten, als auch auf die Verwechslung von einzelnen Fläschchen eines Dentinhaftmittelsystems und somit auf das Vermischen von falschen Komponenten" (BLUNCK 1996). Ebenfalls in einer deutlichen Verschlechterung des Kunststoff - Dentin - Verbundes dürfte sich, besonders unter Praxisbedingungen, die Kontamination der präparierten Dentinoberfläche mit Speichel und Blut oder mit Öl aus dem Kompressor oder dem geölte Winkelstück auswirken. 1997 wiesen Frankenger und Mitarbeiter in Versuchen nach, dass eine Kontamination des

Schmelzätzmustern mit Speichel oder Öllösung zu dramatischen Festigkeitseinbußen des Verbunds am Schmelz führt, was die eindeutige Forderung nach Kofferdam in der Adhäsivtechnik unterstreicht (FRANKENBERGER et al. 1997a). Dass dies auch und besonders für das Dentin gilt, wiesen Krejci und Mitarbeiter für die Kontamination des Adhäsivs mit Speichel nach (KREJCI et al. 1992). Es kam zu einer dramatischen Verschlechterung der Dentinrandverhältnisse.

Andererseits sind mögliche Ergebnisabweichungen sicherlich auch in Unregelmäßigkeiten bei der Anfertigung der Probenkörper für die Scherhaftfestigkeitsversuche oder bei der Herstellung der MO/OD - Füllung für die Farbstoffdiffusionsversuche von Seiten des Untersuchers begründet. Zu Unregelmäßigkeiten in den Ergebnissen könnten auch messtechnische Faktoren beigetragen haben. So würden die Scherhaftfestigkeitswerte beim Scherversuch zu hoch gemessen, wenn sich der Stempel in der Scherapparatur verklemmt oder infolge exzentrischer Belastung verkeilt. Um diesen Fehler sicher ausschließen zu können, wurden für die Auswertung nur Scherhaftfestigkeitsmessungen berücksichtigt, bei denen sich nach dem Scherversuch der Stempel ohne Mühe aus der Apparatur entfernen ließ.

Dass in der vorliegenden Studie alle diese Fehlermöglichkeiten weitestgehend vermieden werden konnten, dazu mag als sicheres Indiz die geringe Streubreite der Messwerte dienen.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende In - vitro - Studie beschäftigte sich mit der Frage, inwieweit eine Zusammensetzung von glycerindimethacrylatphosphathaltigen Rezepturen (Abkürzung: PGDMA-Ester) für den Kunststoff - Zahnhartsubstanz -Verbund zu optimieren sei. Neben den zentralen Scherhaftfestigkeitsmessungen wurden Farbstoffdiffusionstests an direkten, dentinbegrenzten Klasse - II - Kompositrestaurationen und ein elektronenmikroskopischer Vergleich der Kunststoff - Dentin - Verbundzonen angefertigt, um eine optimale Wirkstoffzusammensetzung zu finden, mit der ein bestmöglicher Verbund zu erzielen ist. Abgesehen von den Phosphorsäureestern standen dafür frisch extrahierte, menschliche Weisheitszähne als Versuchsmaterial zur Verfügung, des Weiteren ein im Handel erhältlicher Haftvermittler für Füllungs- und Befestigungskunststoffe und ein Feinhybrid - Komposit.

Die insgesamt neun Versuchsreihen, alle nach der gleichen Verarbeitungsweise ausgeführt, wurden mit einer unterschiedlichen Anzahl von Proben hergestellt und Schertests unterzogen. Für jede dieser Versuchsreihen wurde ein experimenteller Haftvermittler anderer Zusammensetzung auf der Basis des Glycerindimethacrylat-phosphats produziert.

Die Resultate dieser Untersuchungen stellen sich wie folgt dar:
Alle neun experimentell synthetisierten Haftvermittler ergaben annähernd die gleiche Scherhaftfestigkeit zwischen 16 und 20 MPa. Keiner der neun Haftvermittler brachte auffallend bessere oder schlechtere Ergebnisse. Teilweise wurden Werte erreicht, die von der Literatur als akzeptable Haftwerte gefordert werden.

Folgende Vorteile sind mit den getesteten PGDMA-Rezepturen verbunden:

- > Schmelz und Dentin werden identisch behandelt, das wässrige Estergemisch ersetzt die klassische Säure - Ätz - Technik.
- > Das Spülen mit Wasser im Mund entfällt, Reaktionsprodukte sowie eventuell unverbrauchte Phosphorsäureester werden in die Matrix einpolymerisiert.
- > Äztiefe und Eindringtiefe sind weitestgehend identisch.
- > Maßnahmen zur Einhaltung eines bestimmten Feuchtigkeitsgehaltes des Dentins sind nicht erforderlich (kein „over - wetting“, aber auch kein Austrocknen).
- > Der PGDMA-Ester weist gegenüber der konventionellen Säure - Ätz - Technik eine Zeitersparnis auf oder ist ähnlich schnell angewandt und steht in der Einfachheit und dem Anwendungskomfort den anderen Techniken in nichts nach.
- > Die getesteten Rezepturen haben ein sehr gutes Benetzungs- und Penetrationsvermögen und ermöglichen somit einen guten Dentinverbund

7. Literaturverzeichnis

- ASMUSSEN, E., MUNKSGAARD, E. C. (1985):** Adhesion of restorative resins to dentinal tissues.
In: Vanherle G., Smith D. C.: Posterior Composite Resin Dental Restorative Materials.
Minnesota Mining + Mfg. Co., USA, 217-229
- ASMUSSEN, E., ANTONUCCI, J. M., BOWEN, R. L. (1988):** Adhesion to dentin means of Gluma resin.
J Dent Res 96, 584-589
- ASMUSSEN, E., HANSEN, E. K., PEUTZFELD, A. (1991):** Influence of the solubility parameter of intermediary resin on the effectiveness of the Gluma bonding System.
J Dent Res 70(9): 1290-1293
- ASMUSSEN, E., UNO, S. (1994):** Chemische und physikochemische Aspekte des Dentinbonding.
Phillip J 11 (4): 143-147
- BLUNCK, U., POHL, M., DIEKER, A. (1990):** Extraktionszeitpunkt und Kavitätenlage bei der In - vitro - Prüfung von Dentinhaftmitteln.
Dtsch Zahnärztl Z 45 (10): 639 - 642
- BLUNCK, U. (1996):** Dentinhaftmittel und Komponiere.
Quintessenz 47 (1): 19 - 35
- BORGGREVEN, J. M. P. M., HOPPENBROUWER, P. M. M., GORISSEN, R. (1979):** Radiochemical determination of the metabolic activity of collagen in mature dentin.
J Dent Res 58: 2120-2124
- BOWEN, R. L., COBB, E. N., RAPSON, J. E. (1982):** Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues: Improvement in bond strength to dentin.
J Dent Res 61 (9): 1070-1076
- BUDDECKE, E. (1981):** Biochemische Grundlagen der Zahnmedizin.
De Gruyter, Berlin New York
- BUONOCORE, M. G. (1955):** A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces.
J Dent Res 34: 849-853
- BUONOCORE, M., WILEMAN, W., BRUDEVOLD, F. (1956):** A report on a resin composition capable of bonding to human dentin surfaces.
J Dent Res 35 (6): 846-851
- BUONOCORE, M. G., QUIGLEY, M. (1958):** Bonding of a synthetic resin material to human dentin: preliminary histological study of the bond area.
J Am Dent Assoc 57: 807 - 811
- CAUSTON, B. E. (1984):** Improved bonding of composite restorative to dentine.
Br J Dent 156: 93-95
- CHAPPELL, R. P., COBB, C. M., SPENCER, P., EICK, J. D. (1994):** Dentinal tubule anastomosis: A potential factor in adhesive bonding?
J Prosthet Dent 72 (2): 183-188

- COX, C. F., FELTON, D., BERGENHOLTZ, G. (1988):** Histopathological response of infected cavities treated with Gluma and Scotchbond dentin bonding agent.
Am J Dent 1:189-194
- DAVIDSON, C. L., DEE GEE, A. J., FEIZLER, A. (1984):** The competition between the composite-dentin bond strength and the polymerization contraction stress.
J Dent Res 63:1396
- DENTSPLY SANKIN KK (2003):** One-Bottle dental bonding composition
EP 1 346 717 1A
- DICKINSON, G. L., STEVENS, J. T., OVERBERGER, J. E., MCCUTCHEON, W. R. (1991):** Comparison of shear bond strengths of some third - generation dentin bonding agents.
Oper Dent 16: 223-230
- EICK, J. D., ROBINSON, S. J., COBB, C. M., CHAPPELL, R. P., SPENCER, P. (1992):** The dentinal surface: its influence on dentinal adhesion. Part II.
Quintessence Int 23 (1): 43-51
- EICK, J. D., ROBINSON, S. J., CHAPPELL, R. P., COBB, C. M., SPENCER, P. (1993A):** The dentinal surface: its influence on dentinal adhesion. Part III.
Quintessence Int 24 (8): 571 - 582
- EICK, J. D., ROBINSON, S. J., BYERLEY, T. J., CHAPPELOW, C. C. (1993B):** Adhesives and nonshrinking dental resins of the future.
Quintessence Int 24 (9): 632 - 640
- ELIADES, G. C., CAPUTO, A. A., VOUGIOUKLAKIS, G. J. (1985):** Composition, wetting properties and bond strength with dentin of 6 new dentin adhesives.
Dent Mater 1: 170-176
- ELIADES, G.C., PALAGHIAS, G., VOUGIOUKLAKIS, G. J. (1990):** Surface reactions of adhesives on dentin.
Dent Mater 6: 208-216
- ERICKSON, R. L. (1994):** Oberflächen - Interaktionen von Dentin - Adhäsiv - Materialien.
Phillip J 11 (4): 149-1 58
- FEIZLER, A. J., DE GEE, A. J., DAVIDSON, C. L. (1987):** Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration.
J Dent Res 66:1636
- FELTON, D. A., BERGENHOLTZ, G., KANOY, B. E. (1991):** Evaluation of the desensitizing effect of Gluma dentin bond on teeth prepared for complete - coverage restorations.
Int J Prosthodont 4 (3): 292 - 298
- FINGER, W. J., MANABE, A., ALKER, B. (1989):** Dentin surface roughness vs. bond strength of dentin adhesives. Dent Mater 5: 319-323

- FINGER, W. J., INOUE, M., ASMUSSEN, E. (1994):** Effect off wettability of adhesive resins on bonding to Dentin. Am J Dent7:35-38
ref. in:
- HARADA, N., YAMADA, T., INOKOSHI, S., TAGAMI, J. (1998):** Tensile bond strengths and adhesive Interfaces of ten dentin bonding Systems.
J Med Dent Sci 45:85-96
- FRANKENBERGER, R., KRÄMER, N., SINDEL, J. (1996):** Haftfestigkeit und Zuverlässigkeit der Verbindung Dentin - Komposit und Dentin - Kompomer.
Dtsch. Zahnärztl. Z 51 (10): 556 - 560
- FRANKENBERGER, R., SINDEL, J., KRÄMER, N. (1997A):** Beeinflussen Dentinadhäsive und ihre Applikatoren die Schmelzhaftung?
Dtsch. Zahnärztl. Z 52 (3): 202 - 205
- FRANKENBERGER, R., SINDEL, J., KRÄMER, N., PETSCHLT, A. (1997B):** Die Verbindung von Adhäsivsystemen verschiedener Generationen mit Schmelz und Dentin der ersten und zweiten Dentition.
Dtsch. Zahnärztl. Z 52 (12): 795 - 799
- FREYER, P., CHAPPELL, R. P., ROBINSON, S. J., EICK, J. D. (1996):** Dentin adhesives: shear bond strength testing and characterization.
J Dent Res 75 (Spec Iss), 386, AbstrNo 2951
- FRIEDL, K.-H., POWERS, J. M., HILLER, K.-A., SCHMALZ, G. (1995):** Der Komposit - Dentinverbund nach Anwendung von Dentinadhäsiv - Systemen.
Dtsch Zahnärztl Z 50 (8): 577 - 581
- FUKUSHIMA, T., HORBIE, T. (1990):** Influence of water on bonding of various methacrylates to dentin treated with 10% citric acid - 3% ferric chloride solution.
Dent Mater J 9(1): 12-1 8
- GUTJAHR, S., HOLZMEIER, M.(2003):** i Bond: Die 7. Bonding Generation. Schneller-einfacher- sicherer.
Dent Spiegel 23(6), 46
- HAGGER, O. (1951):** Swiss Patent No. 278946, granted 15 November 1951.
ref in:
PAUL, S. J. U. P. SCHÄRER (1993) Scherhaftfestigkeit von Dentinhaftmitteln unter intrapulpärem Druck und Temperaturwechsel.
Schweiz Monatsschr Zahnmed 103 (6): 709 - 714
- HALLER, B. (1992):** Aktueller Stand der Komposit - Dentinhaftung.
Zahnärztl Mitt 82 (18): 86 - 97
- HALLER, B., HOFMANN, N., KLAIBER, B., PFANNKUCH, A. (1993):** Beständigkeit des Komposit - Dentinverbundes bei künstlicher Alterung.
Dtsch Zahnärztl Z 48 (2): 100 –104
- HALLER, B. (1994):** Mechanismus und Wirksamkeit von Dentinhaftvermittlern.
Dtsch Zahnärztl Z 49 (10): 750 – 759

- HALLER, B., MOLL, K. (1996):** Dentinhaftung von Ein- und Mehrkomponenten-Adhäsiven im Scherversuch. ref. in:
- HALLER, B. (1997):** Einkomponenten - Adhäsive - Aktueller Entwicklungsstand. In: Heidemann, D. (Hrsg.): Deutscher Zahnärzte Kalender 1997, 56. Jahrgang Carl Hanser Verlag, München Wien, 169-188
- HALLER, B. (1997):** Einkomponenten - Adhäsive - Aktueller Entwicklungsstand. In: Heidemann, D. (Hrsg.): Deutscher Zahnärzte Kalender 1997, 56. Jahrgang Carl Hanser Verlag, München Wien, 169-188
- HALLER, B., JAKOB, M. O. (1998):** Beständigkeit der Dentinhaftung von Komposit und Komponier - Eine In - Vitro - Studie über sechs Monate. Acta Med Dent Helv 3 (2): 15-22
- HANNIG, M., BOTT, B., MÖLLER, O. (1995):** Das Randschlussverhalten von Kompositfüllungen mit Keramikinserts in dentinbegrenzten Klasse - II - Kavitäten. Dtsch Zahnärztl Z 50 (1 1): 828 - 831
- HANSEN, S. E., SWIFT, E. J. JR. (1989):** Microleakage with Gluma: Effects of unfilled resin polymerization and storage time. Am J Dent 2 (5): 266-268
- HARADA, N., YAMADA, T., INOKOSHI, S., TAGAMI, J. (1998):** Tensile bond strengths and adhesive Interfaces of ten dentin bonding Systems. J Med Dent Sei 45: 85-96
- HARNIRATTISAI, C., INOKOSHI, S., SHIMADA, Y., HOSODA, H. (1992):** Interfacial morphology of an adhesive composite resin and etched caries - affected dentin. Oper Dent 17:222-228
- HAYAKAWA, T., HORIE, K. (1991):** Adhesiveness of amide monomers to tooth structure. Dent Mater J 10 (2): 165-171
- HELLWIG, E., KLIMEK, J., ATTIN, T. (1995):** Einführung in die Zahnerhaltung. Urban und Schwarzenberg, München Wien Baltimore
- HICKEL, R. (1997):** Moderne Füllungswerkstoffe. Dtsch Zahnärztl Z 52 (9): 572 - 585
- HINOURA, K., MIYAZAKI, M., ONOSE, H. (1991):** Effect of irradiation time to light - cured resin composite on dentin bond strength. Am J Dent 4 (6): 273-276
- HUANG, G. T., SÖDERHOLM, K.-J.M. (1989):** In vitro investigation of shear bond strength of a phosphate based dentinal bonding agent. Scand J Dent Res 97: 84 - 92
- IMAI, Y., KADOMA, Y., KOJIMA, K., AKIMOTO, T., IKAKURA, K., OHTA, T. (1991):** Importance of polymerization initiator Systems and interfacial initiation of polymerization in adhesive bonding of resin to dentin. J Dent Res 70 (7): 1088 – 1091
- IWAKU, M., NAKAMICHI, I., NAKAMURA, K., HORIE, K., SUIZU, S., FUSAYAMA, T. (1981):** Tags penetrating dentin of a new adhesive resin. Bull Tokyo Med Dent Univ 28:45 – 54 ref. in:
SWIFT, E. J. JR., J. PERDIGÃO, H. O. HEYMANN(1995): Bonding to enamel and dentin: A brief history and state of the art, 1995. Quintessence Int 26 (2): 95 –110

- KRAMER, I. R. H., MC LEAN, J. W. (1952):** Alterations in the staining reactions of dentine resulting from a constituent of a new self-polymerising resin.
Br J Dent 93:150-153
- KANCA, J. (1992 A):** Resin bonding to wet Substrate. I. Bonding to dentin.
Quintessence Int 23 (1): 39 – 41
- KANCA, J. (1992 B):** Improving bond strength through acid etching of dentin and bonding to wet dentin surfaces.
J Am Dent Assoc 123 (September): 35 - 43
- KANCA, J. 1992 C):** Effect of resin primer solvents and surface wetness on resin composite bond strength to dentin.
Am J Dent 5 (4): 213 – 215.
- KATO, H., ITOH, K., WAKUMOTO, S. (1988):** The bonding efficiency of chemically and visible light cured composite Systems.
Dent Mater J 7(1): 13-18
- KOMATSU, M., FINGER, W. (1986):** Dentin bonding agents: correlation of early bond strength with margin gaps.
Dent Mater 2: 257 - 262
- KREJCI, I., LUTZ, F., PERISIC, U. (1992):** Auswirkungen der Verarbeitungstechnik auf die Dentinhaftung.
Schweiz Monatsschr Zahnmed 102 (8): 924 - 929
- KUBO, S., FINGER, W. J., MÜLLER, M., PODSZUN, W. (1991):** Principles and mechanisms of bonding with Dentin adhesive materials.
J Esthet Dent 3(2):62-69
- LACY, A. M., PERRINE, C. E., WATANABE, L. G. (1996):** Effect of light-curing primers on adhesive bond strength to dentin.
J Dent Res 75 (Spec Iss), 386, Abstr No 2945
- LAMBRECHTS, P., VAN MEERBEEK, B., PERIDIGAO, J., GLADYS, S., BRAEM, M. VANHERLE, G. (1998):** Die restaurative Behandlung erosiver Läsionen.
Phillip J 15 (9-10): 285 - 298
- LUTZ, F., KREJCI, I., IMFELD, T., ELZER, A. (1991):** Hydrodynamisches Verhalten der Dentin - Tubulus - Flüssigkeit unter okklusaler Belastung. Schweiz Monatsschr Zahnmed 101 (1): 24 - 30
- LUTZ, F., KREJCI, I., FRISCHKNECHT, A. (1992):** Lichtpolymerisation: Grundlagen und Praxistips für die korrekte Anwendung. Schweiz Monatsschr Zahnmed 102 (5): 575 - 582
- LUTZ, F., KREJCI, I., SCHÜPBACH, P. (1993):** Adhäsivsysteme für zahnfarbene Restaurationen.
Schweiz Monatsschr Zahnmed 103 (5): 537 - 549
- MASUHARA, E. (1969):** Über die Chemie eines neuen haftfähigen Kunststoff - Füllungsmaterials.
Dtsch Zahnärztl Z 24 (7): 620 - 628
- MASUHARA, E. (1982):** Die neuentwickelten haftfähigen Kunststoffe und ihre klinische Anwendung.
Dtsch Zahnärztl Z 37:155-159
- MISRA, D. N. (1989):** Adsorption of 4-Methacryloxyethyl trimellitate anhydride (4-META) on hydroxyapatite and its role in composite bonding.
JDentRes68(1):42-47

- MITCHEM, J. C., GRONAS, D. G. (1986):** Effects of time after extraction and depth of dentin on resin dentin adhesives
J Am Dent Assoc 113 (August): 285 – 287
- MÜLLER, H., RAAB, W. H.-M. (1990):** Einfluß der Lokalanästhesie auf die Thermoregulation der Zahnpulpa.
Dtsch Zahnärztl Z 45 (4): 216 – 218
- MÜLLER, F. (2003) :** Bonding mit nur einer Flasche.
Zahnarzt Wirtschaft Praxis (ZWP) Spezial
4, 34
- MUNKSGAARD, E. C., ASMUSSEN, E. (1984):** Bond strength between dentin and restorative resins mediated by mixtures of HEMA and Glutaraldehyde.
J Dent Res 63 (8): 1087 -1089
- MUNKSGAARD, E. C., IRIE, M., ASMUSSEN, E. (1985):** Dentin-polymer bond promoted by Gluma and various resins.
J Dent Res 64:1409
- MUNKSGAARD, E. C., IRIE, M. (1988):** Effect of load - cycling on bond between composite fillings and dentin established by Gluma and various resins.
Scand J Dent Res 98: 579 - 583
- MUNKSGAARD, E. C. (1990):** Amine - induced polymerization of aqueous HEMA / Aldehyde during action as a dentin bonding Agent.
J Dent Res 69 (6): 1236 -1239
- NAKABAYASHI, N. (1982):** Resin reinforced dentine due to infiltration of monomers into the dentine at the adhesive interface (English abstract).
JJ Dent Mater 1:78-81
ref. in:
Harada, N., T. Yamada, S. Inokoshi, J. Tagami (1998): Tensile bond strengths and adhesive Interfaces of ten dentin bonding Systems.
J Med Dent Sci 45: 85-96
- NAKABAYASHI, N., KOJIMA, K., MASUHARA, E. (1982):** The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth Substrates.
J Biomed Mater Res 16:265 - 273
- NAKABAYASHI, N. (1985):** Bonding of restorative materials to dentine: the present Status in Japan.
Int Dent 135:145-154
- NAKABAYASHI, N., TAKARADA, K. (1992):** Effect of HEMA on bonding to dentin.
Dent Mater 8:125-130
- NAKABAYASHI, N., KIYOMURA, M., TAKARADA, K. (1992):** Durable bonding to Dentin.
J Dent Res (Spec Iss) 71,169, Abstr. No. 512
- NAKABAYASHI, N. (1994):** Adhäsiv - Bonding mit 4 - META.
Phillip J 11 (4): 159-162
- NIKAIDO T., PODSZUN, W., MÜLLER, M., NAKABAYASHI, N. (1990):** Effect of sulfonamides and 4 - MET on adhesion to tooth Substrates.
Dent Mater 6: 78 - 82
- NOLDEN, R. (1985 B):** Verbundeffekte mit Primern.
Dtsch Zahnärztl Z 40:935 – 939

- PAUL, S. J., SCHÄRER, P.: (1993):** Scherhaftfestigkeit von Dentinhaftmittlern unter intrapulparem Druck und Temperaturwechsel.
Schweiz Monatsschr Zahnmed 103 (6): 709 – 714
- PASHLEY, D. H. (1991 A):** Dentin bonding: Overview of the Substrate with respect to adhesive material.
J Esthet Dent 3(2):46-50
- PASHLEY, D. H., PASHLEY, E. L. (1991):** Dentin permeability and restorative dentistry: A Status report for the American Journal of Dentistry.
Am J Dent 4(1): 5-9
- PASHLEY, D. H. (1992):** The effects of acid etching on the pulpodentin complex.
Oper Dent 17:229-242
- PASHLEY, D. H., CIUCCHI, B., SANO, H., HORNER, J. A. (1993):** Permeability of dentin to adhesive agents.
Quintessence Int 24 (9): 618-631
- PASHLEY, D. H., CIUCCHI, B., SANO, H. (1994):** Dentin as bonding substrate.
Dtsch Zahnärztl Z 50 (11): 844 - 847
- PASHLEY, D. H., SANO, H., CIUCCHI, B., YOSHIYAMA, M., CARVALHO, R. M. (1995):** Adhesion testing of dentin bonding agents: A review.
Dent Mater 11: 117-125
- PERDIGÃO, J., SWIFT, E. J. JR., CLOE, B. C. (1993):** Effects of etchants, surface moisture, and resin composite on dentin bond strength.
Am J Dent 6 (2): 61-64
- PEUTZFELDT, A., ASMUSSEN, E. (1992):** Influence of aldehydes on selected mechanical properties of resin composites.
J Dent Res 71 (8): 1522 -1524
- PRATI, C., BIAGINI, G., RIZZOLI, C., NUCCI, C., ZUCCHINI, C., MONTANARI, G. (1990):** Shear bond strength and SEM evaluation of dentinal bonding Systems.
Am J Dent 3 (6): 283-288
- PRATI, C., TAO, L., SIMPSON, M., PASHLEY, D. H. (1994):** Permeability and microleakage of class II resin composite restorations.
J Dent 22:49-56
- REINHARDT, J. W., CHAN, D. C. N., BOYER, D. B. (1987):** Shear strengths of ten commercial dentin bonding agents.
Dent Mater 197 (3): 43-45
- REINHARDT, K. – J. (1989 A):** Belastbarkeit und Randständigkeit von Kompositfüllungen.
Dtsch Zahnärztl Z 44 (9): 669 - 672
- REINHARDT, K. – J. (1989 B):** Vorteil und Risiko des Kunststoffinlays.
Dtsch Zahnärztl Z 44 (10): 769 - 773
- REINHARDT, K. – J. (1997):** Aktuelle Perspektiven der Dentin - Haftvermittlung.
Phillip J 14 (3-4): 101-112
- REINHARDT, K. – J. (2005):** All- in- One.
Dent Praxis XXII (5-6), 151 (2005)
- RUYTER, I. E. (1995):** Die chemischen Grundlagen dentaler Adhäsivsysteme.
Phillip J 12 (10): 481-488
- SCHALLER, H. G., KIELBASSA, A. M., DAIBER, B. (1994):** Die Zughaftung verschiedener Dentinhaftvermittler in Abhängigkeit von der Dentinpermeabilität.
Dtsch Zahnärztl Z 49 (10): 830 – 833

- SCHALLER, H. G., KIELBASSA, A. M., HAHN, P., ATTIN, T., HELLWIG, E. (1998):** Die Haftung von Dentinhaftvermittlern an kariös verändertem Dentin. Dtsch Zahnärztl Z 53 (1): 69 -72
- SCHMID, H., LUTZ, F., HIRSBRUNNER, E. (1986):** Klasse - V - Füllungen mit Super - Bond, 2 - Jahres - Resultate. Schweiz Monatsschr Zahnmed 96 (5): 679 - 687
- SCHRÖDER, H. E. (1987):** Orale Strukturbiologie. Thieme, Stuttgart New York, 3. Aufl.
- SCHUCKAR, M., GEURTSSEN, W. (1995):** Die approximal - zervikale Randdichte von Klasse - II - Kompositfüllungen nach Temperaturwechselbelastung. Dtsch Zahnärztl Z 50 (2): 164 -166
- SÖDERHOLM, K. –J. M. (1991):** Correlation of in vivo and in vitro performance of adhesive restorative materials: A report of the ASC MD156 Task Group on Test Methods for the Adhesion of Restorative Materials. Dent Mater 7:74-83
- SÖDERHOLM, K. –J. M. (1995):** Does resin based dentine bonding work ? Int Dent J 45(6):371-381
- STANFORD, J. W., SABRI, Z., JOSE, S. (1985):** A comparison of the effectiveness of dentine bonding agents. Int Dent J 35(2):139-144
- SUBIRADE, M., LEBUGLE, A. (1991):** Solubility of an organic phosphate in an apatitic calcium phosphate. Ann Chim (Paris) 16 (1): 41
- SUBIRADE, M., LEBUGLE, A. (1993):** Study of an inorganic - organic interface between a calcium phosphate and a phosphorylated monomer. Ann Chim (Paris) 18 (3): 183
- SUH, B. I. (1991):** All - Bond ---Fourth generation dentin bonding system. J Esthet Dent 3 (4): 139 -147
- SUZUKI, T., FINGER, W. J. (1988):** Dentin adhesives: site of dentin vs. bonding of composite resins. Dent Mater 4: 379 – 383
- SWIFT, E. J. JR., PERDIGÃO, J., HEYMANN, H. O. (1995):** Bonding to enamel and dentin: A brief history and state of the art, 1995. Quintessence Int 26 (2): 95 -110
- TAY, F. R., GWINNETT, A. J., PANG, K. M., WEI, S. H. Y. (1994):** Structural evidence of a sealed tissue interface with a total - etch wet - bonding technique in vivo. J Dent Res 73(3):629-636
- TAY, F. R., GWINNETT, A. J., FANG, K. M., WEI, S. H. Y. (1995):** Variability in microleakage observed in a total - etch wet - bonding technique under different handling conditions. J Dent Res 74 (5): 1168 -1178
- TAY, F. R., GWINNETT, A. J., PANG, K. M., WIE, S. H. Y. (1996 A):** Resin permeation into acid - conditioned, moist, and dry dentin: A paradigm using water - free adhesive primers. J Dent Res 75 (4): 1034 -1044

- TAY, F. R., GWINNETT, A. J., WEI, S. H. Y. (1996 B):** Micromorphological spectrum from overdrying to overwetting acid - conditioned dentin in water - free, acetone - based, single - bottle primer / adhesives.
Dent Mater 12: 236-244
- THONEMANN, B., SCHMALZ, G., BRANDENSTEIN, S., MILLER, K.-A. (1994):** Randspaltverhalten von Keramikinlays mit Dentinadhäsiven in vitro.
Dtsch Zahnärztl Z 49 (10): 840 – 844
- THONEMANN, B., FEDERLIN, M., SCHMALZ, G., HILLER, K.-A. (1995):** Kunststoffausquellung bei Kavitätenrändern im Dentin.
Dtsch Zahnärztl Z 50 (1 1): 847 - 850
- TINSCHERT, J., WILKE, M., ESSER, M., MARX, R. (1997):** Haftfestigkeit und hydrolytische Beständigkeit neuerer Dentinhaftervermittler.
Dtsch Zahnärztl Z 52 (4): 295 - 298
- TJAN, A. H. L., TJAN, A. H., SUN, J. C., TJAN, Y. M. (1996):** Bond strengths of Advance ionomer cement with various dentin adhesives.
J Dent Res 75 (Spec Iss), 171, Abstr No 1230
ref. in:
HALLER, B. (1997): Einkomponenten - Adhäsive - Aktueller Entwicklungsstand
Jn: Heidemann, D. (Hrsg.): Deutscher Zahnärzte Kalender 1997, 56. Jahrgang
Carl Hanser Verlag, München Wien, 169 -188
- TOUTENBERG, H., TOUTENBERG, S., WALTHER, W. (1991):** Datenanalyse und Statistik für Zahnmediziner.
Carl Hanser Verlag, München Wien
- UNO, S., ASMNSSEN, E. (1992):** Selected variables in bonding to dentin.
Scand J Dent Res 100:130 -132
- VAN MEERBEEK, B., INOKOSHI, S., BRAEM, M., LAMBRECHTS, P., VANHERLE, G. (1992 A):** Morphological aspects of the resin - dentin interdiffusion zone with different dentin adhesive systems.
J Dent Res 71 (8): 1530 – 1540
- VAN MEERBEK, B., VANHERLE, G., LAMBRECHTS, P., BREAM, M. (1992 B):** Dentin - and enamel - bonding agents. Curr Opin Dent 2:117-127
- VAN MEERBEEK, B., DEHM, A., GORET-NICAISE, M., BRAEM, M., LAMBRECHTS, P., VANHERLE, G. (1993):** Comparative SEM and TEM examination of the ultrastructure of the resin -dentin interdiffusion zone.
J Dent Res 72 (2): 495-501
- VAN MEERBEEK, B., LAMBRECHTS, P., INOKOSHI, S., BRAEM, M., VANHERLE, G. (1994):** Adhäsion an mineralisierten Geweben beeinflussende Faktoren.
Phillip J 11 (12): 589-596
- VAN MEERBEEK, B., LAMBRECHTS, P., VANHERLE, G. (1997):** Kunststoff- Dentin - Grenzflächen nach Total - Etch / Total - Bonding.
Phillip J 14 (9-10): 313-315
- VAN STRIJP, A. J. P., KLONT, B., TEN CATE, J. M. (1992):** Solubilization of dentin matrix Collagen in situ.
J Dent Res 71 (8): 1498 -1502
- VARGAS, M. A., SWIFT, E. J. JR. (1994):** Microleakage of resin composites with wet versus dry bonding.
Am J Dent 7 (4): 187-1 89

- WATSON, T. F., DE J. WILMOT, D. M. (1992):** A confocal microscopic evaluation of the interface between Syntac adhesive and tooth tissue.
J Dent 20 (5): 302-310
- WULBRANDT, T. (1993):** Experimentelle Untersuchungen zur Haftung von zahnärztlichen Materialien am Dentin bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen.
Med. Diss., Münster (Westfalen), 1993
- YU, X. Y., JOYNT, R. B., WIECZKOWSKI, G. JR., DAVIS, E. L. (1991):** Scanning electron microscopic and energy dispersive x - ray evaluation of two smear layer mediated dentinal bonding agents.
Quintessence Int 22: 305

8. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich für die gute Betreuung und Unterstützung während meiner Dissertation bei meinem Doktorvater Prof. Dr. K.- J. Reinhardt bedanken.

Außerdem gilt mein Dank meinen Eltern und Anja Schulz für ihre ständige Motivation.

9. LEBENSLAUF

