

**NINA DANEVITCH**

---

Vergleich des Haftverbundes am  
Milchzahndentin unterschiedlicher  
Universaladhäsive nach Lagerungszeiten

-

Eine in vitro-Studie



**INAUGURALDISSERTATION**

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Zahnmedizin  
des Fachbereichs Medizin der Justus-Liebig-Universität Gießen



*édition scientifique*  
**VVB LAUFERSWEILER VERLAG**

**Das Werk ist in allen seinen Teilen urheberrechtlich geschützt.**

**Die rechtliche Verantwortung für den gesamten Inhalt dieses Buches liegt ausschließlich bei der Autorin dieses Werkes.**

Jede Verwertung ist ohne schriftliche Zustimmung der Autorin oder des Verlages unzulässig. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung in und Verarbeitung durch elektronische Systeme.

1. Auflage 2023

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without the prior written permission of the Authors or the Publisher.

1<sup>st</sup> Edition 2023

© 2023 by VVB LAUFERSWEILER VERLAG, Giessen  
Printed in Germany



*édition scientifique*  
**VVB LAUFERSWEILER VERLAG**

STAUFENBERGRING 15, 35396 GIESSEN, GERMANY  
Tel: 0641-5599888 Fax: 0641-5599890  
email: [redaktion@doktorverlag.de](mailto:redaktion@doktorverlag.de)

[www.doktorverlag.de](http://www.doktorverlag.de)

**Vergleich des Haftverbundes am Milchzahndentin  
unterschiedlicher Universaladhäsive  
nach Lagerungszeiten**

-

**Eine *in vitro*-Studie**

**INAUGURALDISSERTATION**  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Zahnmedizin  
des Fachbereichs Medizin  
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

**Danevitch, Nina**

aus Bad Säckingen

Gießen 2022

Aus dem Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde  
Poliklinik für Kinderzahnheilkunde  
des Fachbereichs Medizin der Justus-Liebig-Universität Gießen

Gutachter/in: Prof. Dr. Dr. Norbert Krämer

Gutachter/in: PD Dr. Susanne Gerhardt-Szép

Tag der Disputation: 27.07.2023

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Literaturübersicht .....	3
2.1	Aufbau und Morphologie von Dentin .....	3
2.1.1	Endopeptidasen .....	5
2.2	Schmierschicht (smear layer) .....	6
2.3	Adhäsion .....	6
2.3.1	Allgemeine Mechanismen der Adhäsion .....	6
2.3.2	Adhäsion am Dentin .....	8
2.3.3	Universaladhäsive .....	11
2.3.4	Einfluss von Wasser, Lösungsmittel und pH-Wert .....	12
2.3.5	10-MDP .....	14
2.3.6	Enzymatische und hydrolytische Degradation .....	16
2.4	Adhäsion in der ersten Dentition .....	17
2.5	Haftwertuntersuchungen .....	18
3	Ziel der Studie und Nullhypothese .....	19
4	Material und Methode .....	20
4.1	Material .....	20
4.1.1	Zähne .....	20
4.1.2	Adhäsive .....	20
4.1.3	Komposit und Kompomer .....	21
4.2	Methode .....	23
4.2.1	Lagerung .....	23
4.2.2	Probenherstellung .....	23
4.2.3	Ein- und Ausschlusskriterien .....	27
4.2.4	Versuchsdurchführung $\mu$ TBS .....	27
4.3	Kalibrierung .....	29

## Inhaltsverzeichnis

4.4	Analyse und Darstellung der Frakturmodi .....	29
4.5	Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopische Darstellung.....	30
5	Statistische Auswertung .....	32
5.1	Umgang mit fehlenden Daten.....	32
6	Ergebnisse .....	33
6.1	Kalibrierung.....	33
6.2	Analyse der Haftwerte und Bruchmodi nach 24 Stunden .....	34
6.3	Analyse der Haftwerte und Bruchmodi nach 6 Monaten .....	37
6.4	Analyse der Haftwerte und Bruchmodi nach 12 Monaten .....	39
6.5	Analyse der Haftwerte und Bruchmodi nach allen drei Lagerungszeiten .....	42
6.6	Analyse des pH-Wertes und des Lösungsmittels .....	45
6.7	Licht- und fluoreszenzmikroskopische Untersuchung .....	48
6.8	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung .....	50
6.9	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung .....	57
7	Diskussion .....	65
7.1	Material und Methode .....	66
7.1.1	Humanes Substrat.....	66
7.1.2	Adhäsivsysteme.....	68
7.1.3	Probenherstellung und Versuchsaufbau .....	69
7.1.4	Licht-, Fluoreszenz-, Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie.....	72
7.1.5	Diskussion der Ergebnisse .....	73
7.1.6	Einfluss des pH-Wertes .....	77
7.1.7	Einfluss des Lösungsmittels .....	78
7.1.8	Einfluss des funktionellen Monomers.....	79
8	Bewertung der Nullhypothesen.....	80
9	Schlussfolgerung .....	80

## Inhaltsverzeichnis

10	Ausblick .....	80
11	Zusammenfassung .....	81
12	Summary .....	82
13	Abkürzungsverzeichnis .....	83
14	Darstellungs-, Abbildungs- und Tabellenverzeichnis .....	85
15	Literaturverzeichnis.....	94
16	Anhang .....	107
16.1	Inhaltsstoffe, Anwendung und Chargen der verwendeten Adhäsive .....	107
16.2	Inhaltsstoffe, Anwendung und Chargen der verwendeten Komposite .....	109
17	Publikationen.....	110
18	Stipendium .....	111
19	Ehrenwörtliche Erklärung .....	112
20	Danksagung.....	113



## 1 Einleitung

Karies zählt trotz einer verbesserten Aufklärung immer noch zu den häufigsten Krankheiten weltweit [53]. In Europa variiert die Prävalenz unter den 6-Jährigen zwischen 20 - 90 % [32]. Für Deutschland wurden in den Epidemiologischen Begleituntersuchungen zur Gruppenprophylaxe der Deutschen Arbeitsgemeinschaft für Jugendzahnpflege e.V. (DAJ) in der Gruppe der 3-Jährigen mittlere dmft-Werte von 0,38 bis 0,58 ermittelt, wobei es sich vornehmlich um unbehandelte kariöse Zähne ohne mitgerechneter Initialläsionen, Füllungen bzw. Extraktionen wegen Karies handelt. Umgerechnet sind das durchschnittlich 3,57 Zähne bei Kindern mit Karieserfahrung (für Deutschland gemittelt 13,7 %), wobei es sich bei 73 % um unbehandelte Defektkaries handelt. Der Sanierungsgrad liegt bei 26,1 %. Bei den 6- bis 7-Jährigen besteht eine Kariesprävalenz mit einem dmft-Wert bei 1,73 für ganz Deutschland. Hier liegt mit 57,5 % ein fast doppelt so hoher Sanierungsgrad wie in der Gruppe der 3-Jährigen vor [14]. Insgesamt lässt sich eine Tendenz erkennen, die im Vergleich zu den letzten zehn Jahren zwar einen leichten Rückgang der Karies in der Gruppe der 6- bis 7-Jährigen aufzeigt, jedoch ist der Bedarf an Prävention und Therapie von Karies im Milchgebiss ungebrochen.

Mit minimalinvasiver Restaurations- und Adhäsivtechnik im bleibenden und Milchgebiss werden Methoden eingeführt, die sowohl für den Behandelnden, als auch den Patienten die Behandlung erleichtern und den Erfolg und die Langlebigkeit der Restauration erhöhen sollen. Insbesondere bei der Behandlung von Kindern ist die Geduld und die Compliance des Patienten gefragt. Dabei spielt die Zeit eine wesentliche Rolle. Die Herausforderung an den Behandler besteht darin, unter optimalen Bedingungen eine erfolgreiche Restauration anzufertigen, mit einer möglichen Reduzierung der Arbeitsschritte und der Behandlungsdauer [18]. Die Anforderungen an die Entwicklung von geeigneten Adhäsiven sind dadurch gestiegen. Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Adhäsiv-Generationen entwickelt, die unterschiedliche Vorbehandlungen und Materialien benötigen und jeweils andere Wirkmechanismen ausnutzen. Das weitere, übergeordnete Ziel ist eine optimale Haftung des Füllungsmaterials an der Zahnhartsubstanz. Mit der Einführung der multimodalen Universal-Adhäsive soll, im Gegensatz zu den Mehr-Flaschen-Systemen, einerseits eine Reduktion der Arbeitsschritte und andererseits eine optimale Haftung gewährleistet werden. Ein besonderes Augenmerk muss auf die Adhäsivtechnik und den Haftmechanismus im Dentin gelegt

## Einleitung

werden, weil hier die Makro- und Mikromorphologie des Dentins und endogene Endopeptidasen eine tragende Rolle spielen. Die Morphologie des Milchzahndentins bezüglich Mineralisationsgrad, dem Aufbau der Tubuli und des Kollagengerüsts sowie die chemische Zusammensetzung unterscheiden sich stark von der bleibenden Dentition. Die hydrolytischen und enzymatischen Aktivitäten der Proteasen können zu einer Degradation des Haftverbundes und in diesem Zuge zu Sekundärkaries oder einem Füllungsverlust führen. Je nach pH-Wert und Vorkommen von Wasser kommt es zu unterschiedlichen Aktivitäten der Enzyme.

Im Vergleich zur permanenten Dentition liegen nicht viele Studien zu Universaladhäsiven in der primären Dentition vor. In dieser Studie soll daher erörtert werden, wie sich die Haftungen der ausgewählten Universal-Adhäsive auf Milchzahndentin nach einer Lagerung von 24 Stunden, sechs Monaten und zwölf Monaten in destilliertem Wasser bei 37 °C im unmittelbaren Vergleich verhalten und welche Auswirkungen die unterschiedlichen Materialeigenschaften der Adhäsive bezüglich des funktionellen Monomers, Lösungsmittel und pH-Wert haben. Aufgrund seines chemischen Aufbaus nimmt das funktionelle Monomer 10-MDP eine besondere Stellung ein.

## 2 Literaturübersicht

### 2.1 Aufbau und Morphologie von Dentin

Dentin umhüllt die Pulpa und wird wiederum von Schmelz zum Schutz vor den Einflüssen in der Mundhöhle umgeben. Es bildet die Basis der Zähne und gleicht durch seine Elastizität die Sprödigkeit des Schmelzes während des Kauakts aus [101]. Die weiteren Aufgaben des Dentins bestehen in der Formgebung der Zähne, des Schutzes der Pulpa und der zeitlebenden Bildung von Zahnhartsubstanz bzw. entsprechender Ausbildung bei pathogenen Reizen.

Das Dentin ist mesodermalen Ursprungs und wird zu den mineralisierten Bindegeweben gezählt. Es weist knochenähnliche Eigenschaften auf [94]. Hierbei wird das Orthodentin und dem Reizdentin als Reaktion auf pathogene Reize unterschieden. Das Orthodentin lässt sich in das äußere Manteldentin an der Schmelz-Dentin-Grenze und das innere zirkumpulpare Dentin unterteilen. Das Manteldentin entsteht aus Mesenchymzellen der Zahnpapille und Schmelzmatrixproteinen der Ameloblasten. Hierbei handelt es sich um einen Mineralisationsprozess über Matrixvesikel, wobei Calcium- und Phosphationen gebunden werden ähnlich wie beim Schmelz [10]. Es weist eine Breite von ca. 30 µm auf [76]. Kollagene retikuläre Fasern, die sogenannten *Korff*-Fasern, lagern sich in radiär und s-förmig verlaufenden Bündeln senkrecht zur Basallamina an. Sie bestehen hauptsächlich aus Kollagen-Typ III. Parallel zu den Fasern verlaufend ist ein verzweigtes Netzwerk aus Odontoblastenfortsätzen zu finden. Das zirkumpulpare Dentin wird bei der Entwicklung der Zähne und zeitlebens von diesen Odontoblasten produziert, deren Fortsätze sich in den Tubuli befinden. Der Durchmesser der Tubuli verringert sich von pulpal nach peripher und unterliegt zusätzlich einer peritubulären Mineralisation. Dabei minimiert sich der Durchmesser der Tubuli bei Milchzähnen von durchschnittlich ca. 4,5 auf 1,7 µm. Die Mineralisation im zirkumpulparen Dentin erfolgt über die Ablagerung von Hydroxylapatit-Kristallen zwischen und an den Kollagenfasern und miteinander verschmelzenden Kalkosphärüten. Hierdurch kommt es zu einer dichteren Struktur als im Manteldentin [148]. Dem geht eine Mineralisation des Prädentins von ca. 5 - 20 µm Breite voraus, gefolgt von der Bildung des intertubulären Dentins. Im Vergleich zum intertubulären Dentin weist das peritubuläre Dentin einen höheren Mineralisationsgrad auf. Die kollagenen Fibrillen im zirkumpulparen Dentin verlaufen senkrecht zu den Odontoblastenfortsätzen.

## Literaturübersicht

Der Anteil organischer Bestandteile im Dentin, hauptsächlich Kollagenfasern (90 %), liegt bei 20 %. Den größten Anteil an kollagenen Fasern im Dentin macht der Typ I, gefolgt von Typ III, aus. Anorganische Bestandteile in Form von Hydroxylapatit sind mit einem Anteil von 70 % deutlich geringer vorhanden als im Zahnschmelz [133]. Die amorphen Kalziumphosphat-Kristalle weisen ebenfalls erheblich kleinere und dünnere Strukturen als im Schmelz auf (Länge: 20 nm, Breite: 18 - 20 nm, Dicke: 3,5 nm), wodurch Dentin seine hochelastischen und verformbaren Beschaffenheiten erhält. Des Weiteren befinden sich Proteoglykane, wie beispielsweise das SLRP, die z.B. die Kollagen-Fibrillogenese regulieren, im Dentin [28]. Zusätzlich sind Nicht-Kollagen-Matrix-Proteine, u.a. *dentin sialophosphoprotein* (DSPP), *bone sialoprotein* (BSP), *osteopontin* (OPN), *osteonectin* (ON), *matrix extracellular phosphoglycoprotein* (MEPE), sowie Wachstumsfaktoren, beispielsweise *dentine matrix protein I* (DMP-1) und *tissue growth factor  $\beta$*  (TGF- $\beta$ ), und Matrix-Proteinasen, etwa Matrix-Metalloproteinase (MMP) und Cystein Cathepsine (CC), vorhanden [62, 101]. 10 % des Dentins besteht zudem aus Wasser. Davon sind bis zu 25 % gebundenes Wasser, das wiederum größtenteils an Kollagen gebunden ist [2].

Milchzähne weisen gegenüber der bleibenden Dentition eine unterschiedliche Makro- und Mikromorphologie im Schmelz und im Dentin auf. Der Schmelz und das Dentin sind im Vergleich zur bleibenden Dentition dünner, die Pulpakammer verhältnismäßig größer. Nach *Pilz* beträgt die okklusale Dentindicke der Milchmolaren nur 1,67 – 2,59 mm im Mittelwert [114]. Auch weist das Milchzahndentin sehr große Tubuli mit bis zu 10  $\mu$ m Durchmesser auf [38]. Während das peritubuläre Dentin im Milchzahndentin stärker ausgeprägt ist als in der bleibenden Dentition, zeigt das intertubuläre Dentin einen geringeren Mineralisationsgrad auf [78]. Die Morphologie des Dentins bezüglich Mineralisationsgrad, Dichte und Durchmesser der Tubuli sowie des Kollagengeflechts beeinflussen die notwendige Vorbehandlung der Dentinoberfläche sowie die nachfolgende Reaktion mit den Adhäsiven als bei der bleibenden Dentition.

## Literaturübersicht

### 2.1.1 Endopeptidasen

In der Extrazellulärmatrix (ECM) findet ein ständiger Auf- und Abbau des Gewebes statt. Dieses sogenannte Remodelling wird unter anderem durch Endopeptidasen gewährleistet. Die Endopeptidasen spielen eine wichtige Rolle bei physiologischen Prozessen sowie multiplen Pathologien, wie Malignomen, Arthritis, kardiovaskulären Erkrankungen, periodontalen Erkrankungen etc. Diese Enzyme werden mitunter durch humane Odontoblasten produziert. Zu den proteolytischen Enzyme zählen die Matrix-Metalloproteinasen; eine Familie von Calcium- und Zink-abhängigen Multi-Domän-Enzymen (MMP 1 bis MMP 28), die am Gewebeumbau von Kollagen beteiligt sind [89, 100]. Die MMPs werden unter anderem in die Unter-Gruppen Kollagenasen (MMP-1, -8, -13, -18), Gelatinasen (MMP-2, -9) und Stromelysine (MMP-3, -7, -10-11, -12) eingeteilt [105]. Zur endogenen Regulation der MMPs dienen die *tissue inhibitor of metalloproteinases* (TIMPs). Dabei sind die MMPs 2, -3, -8 und -9 sowie deren Inhibitoren TIMPs in der Degradation von Hybrid-Schichten und in kariösen Läsionen involviert [92, 93, 134]. Ähnlich verhalten sich die Kollagen-degradierenden Enzyme wie die CC. Diese Enzyme können Typ-I- und III-Kollagen sowie Proteoglykane spalten [102, 129].

Die Expression der Enzyme von der Transkription der Desoxyribonukleinsäure (DNS) bis zur Protein-Biosynthese ist abhängig von Wachstumsfaktoren, Zytokinen, Chemikalien aber auch Onkogenen. Auf der anderen Seite kann durch suppressive Faktoren z.B. TGF- $\beta$  die Expression herunterreguliert werden [129]. Die Enzyme werden im inaktivierten Zustand als Präproenzyme sezerniert. Nach Abspaltung einer N-terminalen Signal-Sequenz durch das endoplasmatische Retikulum werden diese dann als Pro-Enzym in das Gewebe abgegeben [89]. Während der Entwicklung des Dentins und anschließender Mineralisation sind die inaktivierten Enzyme in der Zahnhartsubstanz gebunden. Es konnte zusätzlich gezeigt werden, dass ebenfalls lebenslang eine Produktion von z.B. MMP-9 durch gereifte Odontoblasten erfolgt [105]. Eine Aktivierung der Enzyme erfolgt durch Abspaltung der Pro-Gruppe bei einem sauren pH-Wert in Anwesenheit von Proteinase oder Chemikalien. Eine Autoaktivierung sowie eine synergistische Aktivierung zwischen MMP und CC ist ebenfalls möglich. Während die MMPs zur Aktivierung eines sauren Milieus bedürfen, ist ihre Funktionalität auch bei neutralen pH-Wert gegeben. Hingegen sind die CCs im neutralen Bereich instabil und inaktiv [102].

### 2.2 Schmierschicht (smear layer)

In der Zahnerhaltungskunde wird bei einer kariösen Läsion die kariös veränderte Zahnschicht zunächst exkaviert. Hier kommen Handinstrumente oder rotierende Instrumente zur Anwendung. Diese hinterlassen auf der Dentinoberfläche eine Schmierschicht (*smear layer*), bestehend aus Bestandteilen der Zahnhartsubstanz mit organischen und anorganischen Anteilen, zellulären Anteilen der Odontoblastenfortsätze und Bakterien [77]. Dadurch werden die eröffneten Dentinkanälchen oberflächlich ausgeblockt. In Studien konnte gezeigt werden, dass die Schmierschicht einen Abdichtungs(*sealing*)-Effekt auf das Dentin hat [103]. Je nach verwendetem Adhäsivsystem wird diese Schmierschicht entfernt oder in den Haftverbund integriert [136]. Es folgt in der Füllungstherapie mit Kompositen die Applikation des Adhäsivs. Dabei wird zwischen dem Konditionierer zur Vorbereitung der Zahnoberfläche, meist durch Demineralisation, dem Primer zur Infiltration des freigelegten Kollagengeflechts und dem Adhäsiv/Bonding zur Stabilisierung des Kollagengeflechts und zur Verbindung zum hydrophoben Füllungsmaterial unterschieden [136, 138].

### 2.3 Adhäsion

#### 2.3.1 Allgemeine Mechanismen der Adhäsion

Adhäsion (lat. *adhaerere* ‚anhaften‘) ist laut IUPAC der „Prozess zur Anlagerung einer Substanz auf der Oberfläche einer anderen Substanz“ [145]. Der Prozess kann nur in einem Molekül- bzw. Atomabstand von 0,1 bis 1,0 nm-Bereich erfolgen. Dabei benötigte Adhäsionskräfte werden durch eine Aktivierung der Oberfläche erzielt, die chemisch oder mechanisch erzeugt werden kann. Das Ziel besteht darin, eine möglichst große Differenz zwischen der Oberflächenenergie der benetzenden Flüssigkeit und der benetzten Oberfläche herzustellen. In der Grenzschichtreaktion kommt es dann zu Wechselwirkung zwischen Adhäsiv und Adhärens, wodurch Bindungskräfte entstehen, u.a. zählen Wasserstoffbrückenbindungen und kovalente Bindungen hierzu. Zusätzlich lässt sich eine Adhäsion durch eine mechanische Bearbeitung der Oberfläche verbessern. Mikroporositäten, die zu einer wahren und wirksamen Oberflächenvergrößerung führen, ermöglichen eine mikromechanische Retention des Adhäsivs. Diese Oberflächenvergrößerung lässt sich auch mit einer chemischen Vorbehandlung bewirken.

## Literaturübersicht

Dabei werden in der Zahnmedizin bevorzugt Säuren oder Chelate angewendet, die Calcium- und Phosphationen aus dem Hydroxylapatit herauslösen [19, 143].

Adhäsive spielen in der Zahnmedizin eine wichtige Rolle und entwickeln sich durch höhere Ansprüche der Patienten und Zahnärzte fortlaufend weiter. Sie dienen zur Befestigung von zahnmedizinischen Werkstoffen an der Zahnhartsubstanz und decken damit ein weites Spektrum der einzelnen Fachbereiche ab. So werden sie in der Zahnerhaltungskunde bei Komposit- oder Kompomerfüllungen und Fissurenversiegelungen verwendet, in der Prothetik zur Befestigung von indirekten Restaurationen aus Kompositen oder Keramiken, Klebebrücken und Veneers, in der Kieferorthopädie zur Befestigung von Brackets und in der Endodontologie zur Befestigung von Glasfaserstiften. Trotz der Gemeinsamkeit „Adhäsion an der Zahnhartsubstanz“ gibt es aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen in der Verarbeitung und Eigenschaften des Adhäsivs und des entsprechenden Füllungsmaterials große Unterschiede zwischen den einzelnen Haftvermittlern. Füllungsmaterialien für direkte Restaurationen, wie z.B. Komposite oder Kompomere, sind u.a. durch die Ansprüche der Patienten und Zahnärzten nach zahnfarbenen ästhetischen und minimalinvasiven Restaurationen entstanden. Amalgam als seinerzeit Füllungsmaterial der ersten Wahl wies zwar sehr gute Haftwerte und eine gute Langlebigkeit auf, entsprach aber nicht der immer größeren Nachfrage nach Ästhetik, besonders im Frontzahnbereich. Eine Eigenhaftung von Kompositen an der Zahnhartsubstanz, wie sie u.a. bei Glasionomerkementen gegeben ist, ist nicht möglich. Dadurch ist bei ersteren eine chemische sowie mikro- und makroretentive Vorbehandlung des Zahnes notwendig [19, 47].

### 2.3.2 Adhäsion am Dentin

Das Grundprinzip des adhäsiven Haftverbundes besteht in der Demineralisation der Zahnhartsubstanz, Infiltration dieser durch Mikroporositäten und anschließender Polymerisation des Adhäsivs. Im Gegensatz zum hauptsächlich aus organischer Matrix bestehendem Schmelz ist jedoch ein deutlich erhöhter Anteil an organischen Bestandteilen im Dentin enthalten. Nach erfolgter Präparation verbleibt die Schmierschicht aus Zahnhartsubstanz- und organischen Zellbestandteilen. Dadurch unterscheidet sich die Vorgehensweise der Adhäsion am Dentin deutlich in den einzelnen Schritten zur Adhäsion am Schmelz.

Durch *Buonocore* in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde der Meilenstein in der Adhäsivtechnik gelegt. Die damals eingeführte Säure-Ätztechnik erzeugt mittels einer Konditionierung mit 30 - 40 %iger Phosphorsäure ( $H_3PO_4$ ) eine geeignete mikromechanische Retention für Adhäsive [19]. In der Entwicklung der Adhäsive etablierten sich unterschiedliche Generationen an Haftvermittlern, die sich hinsichtlich der Haftmechanismen, der Handhabung und der Anzahl der Flaschen unterschieden. Mittlerweile hat man sich weitestgehend von dieser Einteilung entfernt. Aktuell werden Adhäsive nach ihren Applikationsschritten klassifiziert und in *Etch-and-Rinse*- oder *Self-Etch*-Verfahren unterschieden. Die unterschiedlichen Arten der Adhäsion sind in Abbildung 1, modifiziert nach van Meerbeek et al. [142], dargestellt.

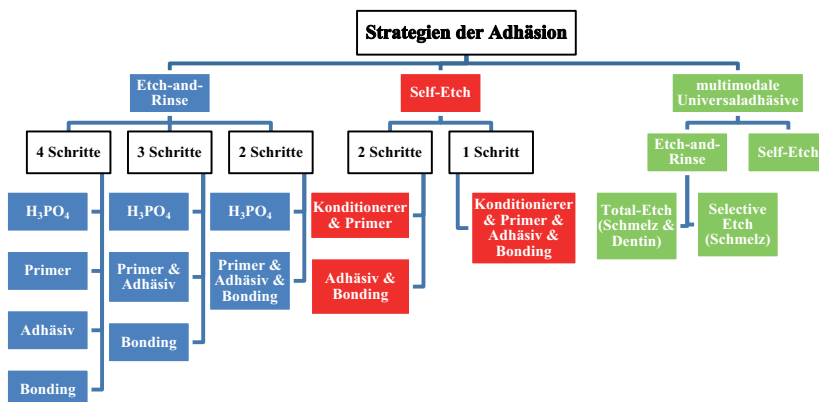
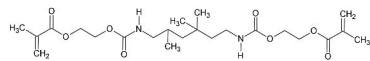
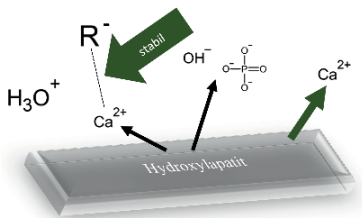


Abb. 1 Einteilung der Adhäsive nach *Etch-and-Rinse*, *Self-Etch* und multimodalen Universaladhäsiven, unterschieden nach der Anzahl der Anwendungsschritte.

## Literaturübersicht

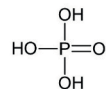
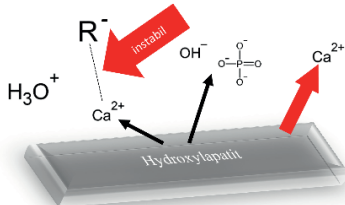
Durch die Säurekonditionierung werden Phosphat- und Hydroxylionen aus der Zahnhartsubstanz herausgelöst. Die Demineralisation des Dentins ermöglicht dem Adhäsiv eine ionische Reaktion mit den Calciumionen des Hydroxylaptit sowie eine Penetration des Kollagengeflechts. Das Prinzip wird durch das Adhäsion-Dekalzifizierungs-Konzept (AD-Konzept) beschrieben [57, 143]. Man unterscheidet dabei zwischen dem Zweig der „Adhäsion“, der „modifizierten Adhäsion“ und der „Dekalzifizierung“, wie in Abb. 2, modifiziert nach van Meerbeek et al. [142], dargestellt. Bei der „Adhäsion“ kommt es vornehmlich durch saure funktionelle Monomere zur Bildung stabiler, bei der Dekalzifizierung hingegen zur Bildung instabiler Monomer-Calcium-Salz-Formationen. Ist die Verbindung zwischen Monomer und Calcium instabil, löst sich diese wieder auf und eine weitere Dekalzifizierung tritt ein. Eine stabile Verbindung limitiert diese Dekalzifizierung und schützt die Kollagenfasern [57]. Durch die Demineralisation des Dentins in den Tubuli entstehen Hohlräume, die durch das Adhäsiv ausgefüllt werden. Der Prozess der Infiltration, die sog. „Hybridisation“ ist abhängig von der Diffusion der Monomere in die Porositäten und der chemischen Interaktion der Monomere mit den Calcium-Ionen.

### a) Adhäsion:



**UDMA**

### b) Dekalzifikation:



**$\text{H}_3\text{PO}_4$**

Abb. 2 Adhäsions-Dekalzifikations-Konzept: Darstellung der a) Adhäsion sowie b) Dekalzifikation mit chemischer Reaktion am Hydroxylapit und Strukturformel des Monomers UDMA respektive der Phosphorsäure.

## Literaturübersicht

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Konzepte untersucht, bei denen eine vollständige oder teilweise Auflösung der Schmierschicht durchgeführt wurden. Je nach Säurestärke und Einwirkzeit der verwendeten Säure oder Primer wurden unterschiedliche Tiefen an Demineralisation erreicht. Im *Etch-and-Rinse*-Verfahren wird die durch Präparation erzeugte Schmierschicht aus Zahnhartsubstanz und Zellbestandteilen sowie das darunter liegende Dentin bis zu 30  $\mu\text{m}$  Tiefe durch eine Säure aufgelöst bzw. demineralisiert. Hierbei spielt die Säurestärke und Einwirkzeit der Säure eine große Rolle. Beim *Self-Etch*-Verfahren werden saure funktionelle Monomere ohne vorherige Konditionierung mit Säuren verwendet. Hierbei können Demineralisationstiefen von bis zu 5  $\mu\text{m}$  erreicht werden.

Strukturell betrachtet entstehen zwischen hydrophobem Adhäsiv und hydrophilem Dentin die Hybridschicht und Tags. Die Hybridschicht bildet die Verbindung zwischen Dentin und Adhäsiv. Sie besteht aus Hydroxylapatit- und Kollagenbestandteilen aus dem Dentin und der Schmierschicht sowie Polymeren des Adhäsivs. Die Stärke der Hybridschicht zeigt einen relevanten Einfluss auf die Adhäsion. Die mikromechanische Komponente des Haftverbundes wird durch die sog. Tags erzeugt, die als Negativrelief die angeätzten offenen Dentintubuli ausfüllen. Bei vorheriger Säurekonditionierung oder Adhäsiven mit einem niedrigem pH-Wert können lange und verzweigte Tags ausgebildet werden, wohingegen bei milden pH-Werten eher eine geringe Anzahl und niedrigere Tags entstehen. Jedoch konnte gezeigt werden, dass Tags den Haftverbund nicht durch ihre Länge oder Anzahl, sondern durch ihre Qualität beeinflussen [6, 86].

Im Haftverbund spielt auch die chemische Interaktion der Polymere und der organischen bzw. anorganischen Bestandteile des Dentins eine tragende Rolle. Um den Anforderungen des hydrophilen Milieus gerecht zu werden, müssen die Adhäsive die geeigneten chemischen Eigenschaften aufweisen, damit es u.a. zu keiner Phasentrennung kommt. In der Adhäsivtechnik ist deshalb die chemische Zusammensetzung der Monomere genau zu betrachten. Als Herausforderung erweist sich hierbei die gegensätzliche Polarität der hydrophilen Zahnhartsubstanz und dem hydrophoben Füllungsmaterial. Allgemein können die funktionellen Monomere als amphiphile Moleküle mit einer Alkylkette einer bestimmten Länge und einem hydrophilen und einem hydrophoben Ende beschrieben werden. Die Aufgabe des funktionellen Monomers ist primär die Verbindung zwischen dem hydrophilen Dentin und dem hydrophoben Füllungsmaterial bzw. Komposit. Meist handelt es sich bei den hydrophilen funktionellen

## Literaturübersicht

Gruppen um Alkohol-, Säureanhydrid- oder Phosphatgruppen, die durch einen Elektronenüberschuss der Sauerstoffatome eine stabile Bindung mit den Calciumatomen der Zahnhartsubstanz eingehen können. Die hydrophobe Gruppe weist meist eine Alkenylgruppe, u.a. Methacrylate, auf, die aufgrund des Elektronenüberschusses durch die  $\pi$ -Elektronen der Kohlenstoffatome eines s-Orbitals und zweier p-Orbitale ( $sp^2$ ) eine Polymerisationsreaktion initiieren, um die Verbindung zum nächsten Monomer des Adhäsivs oder zum Füllungsmaterial aufzunehmen. Vereinfacht lässt sich das Prinzip, wie in Abbildung 3 dargestellt, für hydrophile funktionelle Monomere aufstellen.



Abb. 3 Vereinfachte chemische Strukturformel eines funktionellen Monomers mit hydrophiler und hydrophober Gruppe sowie den Abstandshalter.

Eine große Rolle spielt dabei die Länge des Abstandshalters, dem sogenannten „Spacer“, um eine Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen Polaritäten der hydrophoben und hydrophilen Gruppen zu minimieren [44]. Des Weiteren beeinflusst der Spacer die Reaktivität, Viskosität und das Penetrationsvermögen des funktionellen Monomers [45].

### 2.3.3 Universaladhäsive

Universaladhäsive haben den Vorteil, dass sie multifunktionell im *Etch-and-Rinse*- oder *Self-Etch*-Verfahren angewendet werden können. Mit der Einführung von *Self-Etch*-Adhäsiven, die selbstätzende Primer beinhalten, wurde der Weg von Mehrflaschensystemen zu Einflaschensystemen geebnet. Außerdem wird die Fehlerquote in einer fehlerhaften Applikation, z.B. durch eine falsche Reihenfolge der Arbeitsschritte, minimiert. Statt der drei Phasen von Ätzung, *Priming* bis *Bonding* ergibt sich nun eine Zeitersparnis durch die einmalige Applikation des Adhäsivs [99]. Es müssen jedoch Materialien vereint werden, die chemisch gegensätzliche Eigenschaften aufweisen, wie z.B. unterschiedliche Polaritäten und Reaktivitäten. Universaladhäsive zeigen hierbei eine gute Performance hinsichtlich Haftwerten in der bleibenden Dentition [61, 64, 69].

### 2.3.4 Einfluss von Wasser, Lösungsmittel und pH-Wert

Um eine ausreichende Adhäsivinfiltration zu gewährleisten, sollte das freigelegte Kollagengeflecht ausreichend infiltrierbar sein. Es konnte gezeigt werden, dass Wasserentzug oder eine Übertrocknung der konditionierten Dentinfläche zu einem Kollabieren des Kollagengeflechts führen kann, wodurch bei einem unzureichenden Eindringen des Adhäsivs ein sogenanntes Nanoleakage entstehen kann [66]. Dieser mangelhafte adhäsive Verbund führt zu Spaltbildungen, Hypersensitivitäten durch Flüssigkeitsverschiebung und insuffizienter Haftung [11, 34, 83]. Durch ein suffizientes Wassermanagement der Dentinoberfläche bleibt das dreidimensionale Geflecht hingegen erhalten. Um dem Kollabieren der Kollagenfasern entgegen zu wirken, kann das *wet bonding* eingesetzt werden. Hierbei wird durch selektives Befeuchten der Dentinoberfläche, das sogenannte *rewetting*, nach der Trocknung Wasser zugeführt. Bei Universaladhäsiven ermöglicht Wasser als Lösungsmittel des Adhäsivs die Rehydratation [22, 29]. Des Weiteren dient es der Ionisation der sauren Bestandteile des Adhäsivs. Jedoch muss das überschüssige Lösungsmittel vor der Polymerisation entfernt werden, um eine Phasentrennung oder Blasenbildung zu vermeiden. Durch Gemische mit Ethanol/Wasser, Isopropanol/Wasser oder Aceton/Wasser als azeotrope Gemische, die einen niedrigeren Siedepunkt und ein Dampfdruckmaximum aufweisen, ist eine erleichterte Evaporation des Wassers möglich [11, 15]. Es gilt ein geeignetes Gleichgewicht zwischen „zu trocken“ und „zu feucht“ zu gewährleisten.

Einen Einfluss hat ebenfalls das Dekalzifizierungsvermögen des Adhäsivs. Bei dem *Self-Etch*-Verfahren fehlt der vorangehende Schritt zur Konditionierung der Dentinoberfläche durch Phosphorsäure. Aufgrund dessen weisen *Self-Etch*-Adhäsive einen pH-Wert im sauren Bereich auf. Das Auflösungsvermögen der Hydroxylapatitkristalle hängt von der Säurestärke bzw. -konstante ( $pK_s$ ) der Lösung ab. Je geringer der  $pK_s$ -Wert, desto größer die Azidität. Vereinfacht lässt sich dieses durch den pH-Wert definieren. Funktionelle Adhäsive in Universaladhäsiven weisen einen sauren pH-Wert zur Auflösung der Schmierschicht und des Dentins um die Kollagenfasern auf [64]. Hierbei wird in ultramilde ( $pH \geq 2,5$ ), milde ( $pH \approx 2$ ) mittelstarke ( $pH \approx 1,5$ ), und starke ( $pH < 1$ ) Lösungen unterschieden. Je nach pH-Wert werden unterschiedliche Tiefen der Demineralisation erreicht. Diese werden in Tabelle 1 (S. 13) aufgezeigt und in Abbildung 4 (S. 13), in Anlehnung an van Meerbeek et al., mittels der morphologischen Unterschiede des Dentins dargestellt [143]. Während starke Adhäsive eine Demineralisation bis zu 5

## Literaturübersicht

$\mu\text{m}$  erreichen, reicht die Demineralisation bei den ultramilden Adhäsiven bis in eine Tiefe von 300 nm [126, 143]. Dadurch wird das mikroretentive Relief für das Adhäsiv geschaffen. Die „Porositäten“, also die demineralisierten Dentintubuli werden daraufhin durch ein Adhäsiv ersetzt. Aufgrund der bestehenden Gefahr von Nanoleakage muss dieses jedoch ein ausreichendes Infiltrationsvermögen aufweisen [97].

Tab. 1 Einteilung der Adhäsive nach pH-Wert und ihre Demineralisationstiefen.

Einteilung	pH-Wert	Demineralisationstiefe	Beispiele für Adhäsive
ultramild	> 2,5	~ 200 – 500 nm	ABU, AU, PBa, CUB, CUBQ
mild	~ 2	~ 0,5 – 1 $\mu\text{m}$	PBNT, GBP
mittelstark	1 – 2	1 – 2 $\mu\text{m}$	IBU
stark	< 1	> 5 $\mu\text{m}$	Prompt L-Pop

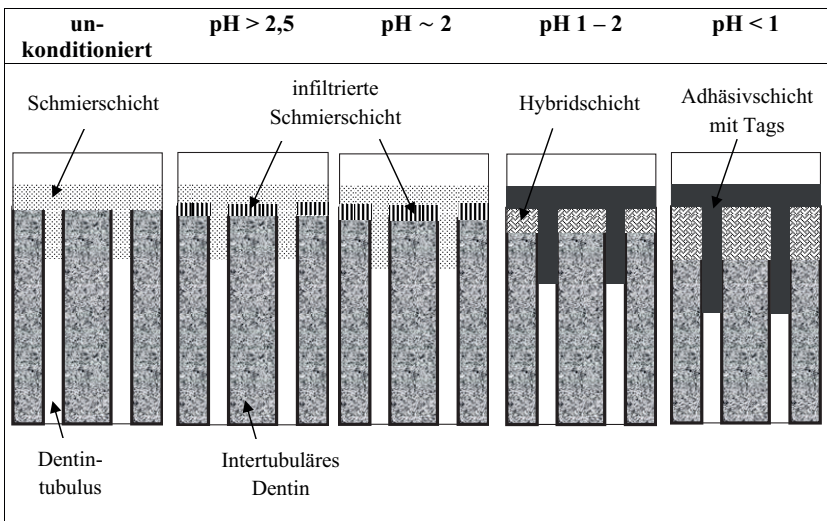


Abb. 4 Morphologische Unterschiede des Dentins je nach pH-Wert. Darstellung der unterschiedlichen Demineralisations- und Eindringtiefen.

## 2.3.5 10-MDP

Das funktionelle Monomer 10-Methacryloyloxy-decyl-dihydrogen-phosphat (10-MDP), mit der chemischen Strukturformel in Abbildung 5, wurde 1981 durch die Firma Kuraray Noritake Dental Inc. (Okayama, Japan) entwickelt. Studien zeigen, dass 10-MDP eine höhere Anzahl stabiler 10-MDP-Calcium-Salze, wie in Abbildung 6 dargestellt, höhere und langlebigere Haftwerte, geringere Mikropermeabilitäten und geringere Nanoleakage als Monomere mit kleinerem oder größerem Spacer aufweisen [43–45, 72, 139, 151]. Hierbei scheinen weniger die Konzentration des 10-MDP oder der Wassergehalt des Adhäsives als vielmehr die weiteren Komponente des Adhäsives Einfluss auf die Bildungsrate der 10-MDP-Calcium-Salze zu nehmen [56]. Adhäsionspromotoren wie HEMA und 4-META werden als hydrophile Monomere den Adhäsiven beigelegt, um die Annäherung des hydrophoben Adhäsives an das hydrophile Substrat zu erreichen. Jedoch steht HEMA im Verdacht, durch Diffusion zu zytotoxischen Reaktionen, Hypersensibilitäten und allergischen Reaktionen zu führen [26, 90]. HEMA-freie MDP-basierte Adhäsive mit 4-META zeigten eine größere Demineralisationseffizienz [57, 74].

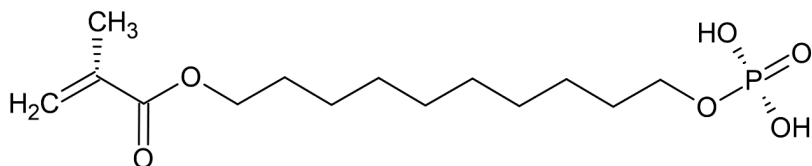


Abb. 5 Chemische Strukturformel des 10-MDPs mit der hydrophilen Gruppe rechts und der hydrophoben Gruppe links.

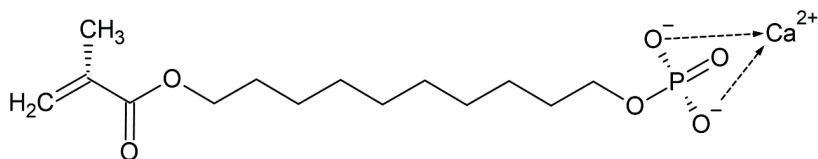


Abb. 6 Chemische Reaktion zwischen 10-MDP und einem ionisierten Calcium-Molekül.

## Literaturübersicht

Die 10-MDP-Calcium-Salze können wie in Abbildung 7 dargestellte Konfigurationen annehmen. Es wurde festgestellt, dass im Dentin die Calcium-Dimere der Verbindungen mit 10-MDP häufiger gebildet wurden als die Mono-Calcium-Salzverbindungen [58, 150].

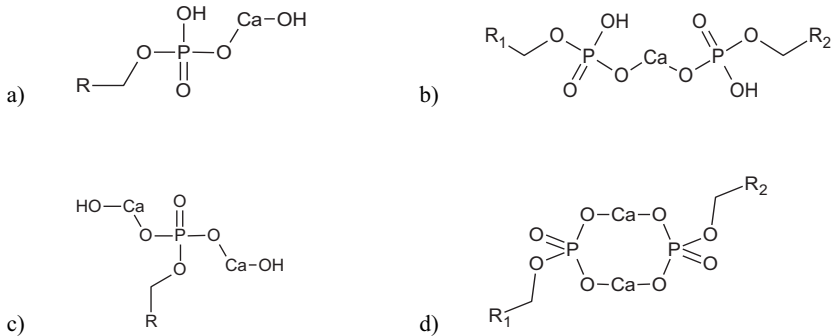


Abb. 7 Chemische Strukturen der 10-MDP-Calcium-Verbindungen, mod. nach Fujita Nakajima, K. et. al. [56]. a) und b) Mono-Calcium-Salz des 10-MDP-Monomers, c) und d) Di-Calcium-Salz des 10-MDP-Monomer.

Besonders die Verbindung zwischen dem Calcium des Dentins und dem Monomer, das sog. *Nanolayering*, konnte bei 10-MDP als stabil und effizient nachgewiesen werden [154, 155]. Diese sogenannte *Imprägnierung* der Kollagenfasern besteht aus einer ca. 4 nm messenden Schicht aus parallel angeordneten 10-MDP-Molekülen mit eingelagerten Calciumsalzen. Es wird angenommen, dass diese eine Art Schutzschicht vor Hydrolyse und Degradation des adhäsiven Verbundes bildet [131, 153]. Dieses Prinzip wird als „modifizierte Adhäsion“ nach *van Meerbeek et al.* [142] im AD-Konzept beschrieben. In Abbildung 8 (S. 16) ist diese modifizierte Adhäsion und das *Nanolayering* abgebildet.

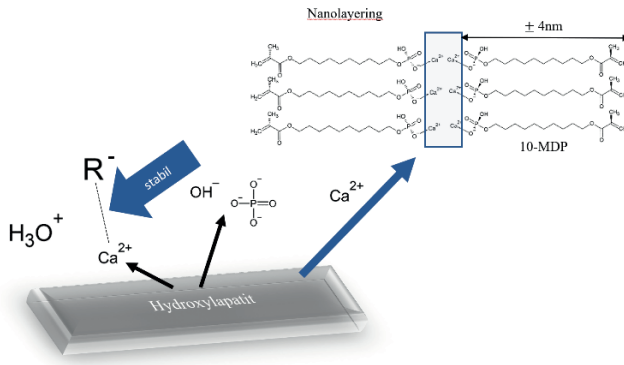


Abb. 8 Modifizierte Adhäsion von 10-MDP am Hydroxylapatit nach dem Adhäsion-Dekalzifikations-Konzept mit Darstellung des Nanolayerings.

### 2.3.6 Enzymatische und hydrolytische Degradation

Der adhäsive Verbund ist nicht inert gegenüber endogenen und exogenen Einflüssen. Dabei sind folgende Mechanismen zu unterscheiden: die enzymatische Degradation durch Endopeptidasen und die chemische Degradation.

Endopeptidasen, die bei Anwesenheit von Wasser pH-aktiviert werden, können die exponierten Kollagenfasern durch Hydrolyse degradieren. Studien zeigten, dass besonders die MMP-2 und -9 involviert sind [104, 111, 134]. Während des adhäsiven Verfahrens werden durch die Demineralisation im sauren Milieu MMP und CC freigelegt und iatrogen aktiviert.

Bei unzureichender Penetration des Adhäsivs entstehen Freiräume im Kollagengeflecht, die per Diffusion durch einen Konzentrationsgradienten mit Wasser gefüllt werden. Dieses Wasser kann einerseits durch das *wet bonding* hinzugefügt worden sein. Dennoch ist für die Polymerisation ein hydrophobes Milieu notwendig. Hierfür dient der Schritt des Verpüsterns kurz nach der Applikation und Einwirkzeit des Adhäsivs. Eine komplette Evaporation des Wassers ist jedoch auch durch Beimischung von Ethanol oder Aceton nicht möglich [42]. Zusätzlich kommt durch gebundenes und freies Wasser in der Extrazellulärmatrix eine weitere Komponente hinzu, die eine hydrolytische Degradation bewirken kann [42, 108, 110].

### 2.4 Adhäsion in der ersten Dentition

Die Adhäsion in der ersten Dentition weist multiple Hürden auf. Sie ist unter anderem abhängig von der Compliance des kleinen Patienten. Aufgrund der Handhabung der Materialien müssen gewisse Bedingungen bei ihrer Verarbeitung vorherrschen. So sollte eine absolute oder mindestens relative Trockenlegung in der Mundhöhle möglich sein. Der Patient muss sich dementsprechend für eine gewisse Zeit ruhig verhalten. Für den Behandler sollte sie dadurch weniger techniksensitiv und darüber hinaus auch weniger zeitaufwendig sein.

Betrachtet man die Studienlage zur Adhäsion in der permanenten Dentition, so lassen sich zahlreiche Untersuchungen zu verschiedenen Adhäsiven finden. Auch hinsichtlich der Universaladhäsive gibt es viele Studien, die die Haftwerte der Adhäsive unter unterschiedlichen Bedingungen getestet haben [5]. Jedoch liegen bis dato nur eine begrenzte Anzahl von Studien bezüglich der Untersuchung von Haftwerten in der ersten Dentition vor. Die erste Dentition unterscheidet sich stark von der permanenten Dentition hinsichtlich der Morphologie und der daraus resultierenden Handhabung der Materialien. Im Gegensatz zur bleibenden Dentition, in der die Haftung auch durch den Schmelz generiert wird, verfügt der Zahn in der ersten Dentition nur über eine dünne Schmelzschicht, die kaum zur Haftung geeignet ist. Dadurch wird das Hauptaugenmerk in der ersten Dentition auf die unmittelbare Haftung am Dentin gelegt. Hierbei muss u.a. durch den geringeren Mineralisationsgrad eine angepasste Reduktion der Ätzzeiten beachtet werden, um eine Überätzung des Dentins zu vermeiden [122]. Dabei steht jedoch meist eine deutlich kleinere retentive Fläche zur Verfügung. Erschwerend kommt hinzu, dass die durchaus größeren Dentintubuli die zur Verfügung stehenden Klebefläche verringern. Es konnte gezeigt werden, dass ein Belassen der Schmierschicht zu einem suffizienten Haftverbund führen kann. Erklärt wird dies durch den Verschluss der Dentintubuli durch die Schmierschicht und einer ausreichenden Penetration der Adhäsive. Hierdurch zeigte sich, dass sich *Self-Etch*-Adhäsive aufgrund milderer pH-Werte als Phosphorsäure durchaus dafür eignen, einen suffizienten Haftverbund durch eine ausreichende Hybridschicht herbeizuführen [77].

Dies führt zu der Hypothese, dass auch Universaladhäsive im *Self-Etch*-Verfahren am Milchzahndentin ohne vorherige Konditionierung mit Phosphorsäure eine suffiziente Haftung am Dentin gewährleisten können.

### 2.5 Haftwertuntersuchungen

Um Adhäsive hinsichtlich ihrer Kompetenz zur Haftvermittlung zwischen Zahnhartsubstanz und Füllungsmaterial zu untersuchen, bedarf es vor den *in vivo*- auch *in vitro*-Untersuchungen. Hier hat sich zwischen zahlreichen Methoden die Evaluation der Haftwerte durchgesetzt. Es werden in diesem Rahmen unterschiedliche Testverfahren angewandt. So können Haftwerte mittels standardisierter Zugversuche (*tensile bond strength* (TBS)) oder Scherversuche (*shear bond strength* (SBS)) bestimmt werden [41, 70]. Hierbei wird zwischen *macro* und *micro*-Versuchen unterschieden. Diese beziehen sich damit auf die Probengröße.

Die zu untersuchenden Proben können im Vorfeld durch verschiedene Simulationen bearbeitet werden. So kann eine Lagerung in Aqua dest. (37°C), eine Lagerung im Kariesmodell, Thermocycling oder ein Kausimulator unterschiedliche Szenarien simulieren [25, 36]. Nach den Untersuchungen können die Proben für weitere Evaluationen genutzt werden. Unter anderem sind Frakturmodi- oder mikroskopische Untersuchungen möglich.

### 3 Ziel der Studie und Nullhypothese

Im Vergleich zum klinisch bewährten Adhäsiv Prime & Bond NT® (Dentsply Detrey GmbH, Konstanz) wurden die Universaladhäsive am Milchzahndentin nach unterschiedlicher Lagerungszeit in dest. Aqua auf folgende Nullhypothesen untersucht:

1. Es liegen keine signifikanten Unterschiede in den Haftwerten oder den Bruchmodi im Vergleich zur Kontrollgruppe PBNT über die verschiedenen Lagerungszeiten vor.
2. Der pH-Wert der Adhäsive hat keinen Einfluss auf die Haftung.
3. Die Lösungsmittel (Wasser, Aceton, Ethanol, Isopropanol) beeinflussen die Haftung nicht.

## 4 Material und Methode

### 4.1 Material

#### 4.1.1 Zähne

Für die *in vitro*-Untersuchung wurden ausschließlich natürlich exfolierte oder aus medizinischen Gründen extrahierte Zähne der ersten Dentition verwendet, die möglichst kariesfrei waren. Das positive Votum der Ethikkommission des Fachbereich Medizin an der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Verwendung humaner Zähne zu wissenschaftlichen Forschungszwecken (AZ 143/09) lag vor. Die Zahnärzte wurden über das Vorhaben der Studie aufgeklärt. Das Sammeln der Zähne erfolgte anonym und nur nach mündlichem Einverständnis des Erziehungsberechtigten und Patienten. Die Zähne stammten aus zahlreichen Praxen in Deutschland und den Niederlanden. Den Praxen wurden Zentrifugenröhrchen (Cellstar© Tubes, Greiner Bio-One) mit einer 0,5 %-igen Chloramin-T-Lösung (aus 98 %igem Chloramin T-Trihydrat, Carl Roth GmbH Co. KG, Karlsruhe) zugesandt, in welche die extrahierten Zähne eingebracht und sofort zurückgesandt wurden (nach UN 3373). Die maximale Verweildauer der Zähne in der 0,5 %-igen Chloramin-T-Lösung betrug drei Wochen.

#### 4.1.2 Adhäsive

Für die Studie wurden sieben lichthärtende Einkomponenten-Universal-Adhäsive, die in Tabelle 2 (S. 22) aufgelistet sind, ausgewählt. Diese Adhäsive wurden im *Self-Etch*-Verfahren ohne vorherige Dentinkonditionierung von sieben Sekunden angewendet. Die Adhäsive wurden bei +4 °C im Kühlschrank kühl und trocken gelagert und nicht über das Haltbarkeitsdatum hinaus verwendet. Nach Anbruch des Adhäsivs wurde dieses maximal 6 Monate verwendet. Aufgrund der großen zeitlichen Abstände zwischen den einzelnen Gruppen wurden verschiedene Chargen der Adhäsive verwendet. Vor jeder Anwendung wurde das Adhäsiv bei Standardbedingungen (25 °C, 1013,25 hPa) kurzzeitig zur besseren Verarbeitung gelagert. Dabei wurde darauf geachtet, dass das Adhäsiv keiner Sonneneinstrahlung oder Tageslichtquelle ausgesetzt war, um eine vorzeitige und unkontrollierte Polymerisation zu verhindern. Vor der Applikation des Adhäsivs wurde dieses geschüttelt, um eine homogene Durchmischung der einzelnen Komponenten zu erzielen. Das Adhäsiv wurde reichlich mittels Einmalapplikatoren aus dem Behälter auf die vorbereitete Dentinoberfläche gegeben, sodass diese vollkommen benetzt war, und je

## Material und Methode

nach Packungsanweisung eingearbeitet werden konnte (Abb. 9, S. 25). Danach erfolgte je nach Vorschrift das vorsichtige Verpüstem des Adhäsivs mit öl- und wasserfreier Luft, bis ein einheitlich glänzender, unbeweglicher Film ohne Blasenbildung auf der Probe entstand. Daraufhin wurde das Adhäsiv für mindestens zehn Sekunden mit der Polymerisationslampe bluephase® G2 (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein) lichtgehärtet. Die Lampe wurde so nah wie möglich an die Dentinoberfläche gebracht ohne diese zu berühren, um eine adäquate Belichtung zu gewährleisten. Die Lichtleistung wurde mit dem *cure rite visible curing light meter* (Dentsply Detrey GmbH, Konstanz) für mindestens zehn Sekunden dreimal hintereinander gemessen und die durchschnittliche Lichtleistung ermittelt. Vor der Verarbeitung jeder einzelnen Gruppe wurde die Lichtlampe auf eine Lichtleistung von durchschnittlich mindestens  $800 \frac{mW}{cm^2}$  getestet. Diese Mindestlichtleistung wird von Herstellern zur adäquaten Verarbeitung der Adhäsive und Komposite bzw. Kompomere gefordert. Zwischen jeder Gruppe wurde die Lampe in der Ladestation gelagert. Für die Kalibrierung und als Vergleichswert zu den Universal-Adhäsiven wurde Prime&Bond® NT (Dentsply Detrey GmbH, Konstanz) ausgewählt.

### 4.1.3 Komposit und Kompomer

Die verwendeten Komposite bzw. Kompomere wurden zwischen den Verwendungen im Kühlschrank bei +4 °C gelagert. Bei jedem erstmaligen Öffnen bzw. vor jeder neuen Gruppe wurde ein Strang von ca. 5 mm verworfen, um ein möglichst homogenes und unpolymerisiertes Material zu verwenden. Als Füllungsmaterial wurde das Universalkomposit Filtek™ Z250 (Farbe A3, 3M Deutschland GmbH, Neuss) verwendet. Dieses wurde aus der Spritze auf einen Heidemannspatel (Pluradent, Offenbach) entnommen und auf die mit Adhäsiv vorbereiteten Dentinoberfläche gegeben, verarbeitet und lichtgehärtet. Zur Befestigung der Stäbchen im Mikrozugversuch an dem Gerät TC 550 (Syndicad, München) wurde das fließfähige Kompomer Dyract®-Flow (Farbe O-A3, Dentsply Sirona, Konstanz) mittels einer Applikatorspitze auf das Stäbchen und den Probenhalter appliziert und für 40 Sekunden mit der bluephase® G2 (Ivoclar Vivadent AG) lichtgehärtet. Dabei wurden die Grenzflächen zwischen dem Dentin und dem Adhäsiv sowie zwischen dem Adhäsiv und dem Komposit freigehalten. Aufgrund der großen zeitlichen Abstände zwischen den einzelnen Gruppen wurden verschiedene Chargen des Komposits und Kompomers verwendet.

Tab. 2 verwendete Adhäsive mit Einteilung nach funktionellem Monomer, Lösungsmittel und pH-Wert im Vergleich zur Kontrollgruppe PBNT.

Adhäsiv-Name	Abkürzung	funktionelle Monomere	Lösungsmittel	pH-Wert
<b>Prime &amp; Bond® NT</b> , Dentsply Detrey GmbH, Konstanz	<b>PBNT</b>	<b>UDMA, PENTA</b>	<b>Aceton</b>	<b>2,1</b>
<b>iBond® Universal</b> , Kulzer GmbH, Hanau	<b>IBU</b>	<b>4-META, MDP</b>	<b>Aceton, Wasser</b>	<b>1,6 - 1,8</b>
<b>G-Premio Bond, GC</b> Europe N.V., Leuven, Belgien	<b>GPB</b>	<b>10-MDP</b>	<b>Aceton</b>	<b>2,1</b>
<b>Clearfil™ Universal Bond</b> , Kuraray Noritake Dental Inc., Okayama, Japan	<b>CUB</b>	<b>10-MDP, Bis-GMA, HEMA</b>	<b>Ethanol, Wasser</b>	<b>2,3</b>
<b>Clearfil™ Universal Bond Quick</b> , Kuraray Noritake Dental Inc., Okayama, Japan	<b>CUBQ</b>	<b>10-MDP, Bis-GMA, HEMA</b>	<b>Ethanol, Wasser</b>	<b>2,3</b>
<b>Prime &amp; Bond active™</b> , Dentsply Detrey GmbH, Konstanz	<b>PBa</b>	<b>10-MDP</b>	<b>Isopropanol, Wasser</b>	<b>2,5</b>
<b>Adhese® Universal</b> , Ivoclar Vivadent, Schaan, Lichtenstein	<b>AU</b>	<b>10-MDP, MCAP, HEMA, Bis- GMA</b>	<b>Ethanol, Wasser</b>	<b>2,5 - 3,0</b>
<b>All-Bond Universal®</b> , Bisco Inc., Schaumburg, USA	<b>ABU</b>	<b>HEMA, IBMA, Bis-GMA, 10- MDP</b>	<b>Ethanol, Wasser</b>	<b>2,5 – 3,5</b>

### 4.2 Methode

#### 4.2.1 Lagerung

Die Milchzähne wurden maximal drei Wochen in einer 0,5 %-iger Chloramin-T-Lösung (aus 98 %igem Chloramin T-Trihydrat, Carl Roth GmbH Co. KG, Karlsruhe) lichtgeschützt und kühl gelagert. Die Zähne wurden visuell inspiziert und mittels eines Scaler SH6/79 (Hu-Friedy EverEdge, USA) von Knochen- und Faserresten des Desmodontalapparates befreit. Kariöse Läsionen wurden mit einem Exkavator (DC 279, Aesculap, Tuttlingen) entfernt. Daraufhin wurden die Zähne einzeln in destilliertem Wasser bei -18° C bis zur weiteren Verarbeitung eingefroren. Aufgrund eines Mangels an Milchzähnen wurden die Zähne für die einzelnen Gruppen in der Reihenfolge ihres Eintreffens eingeteilt. Dadurch entsteht eine randomisierte Verteilung der Zähne. Dennoch wurde auf eine gleichmäßige Verteilung der Zähne innerhalb der Gruppen geachtet, um eine gleich große Anzahl an Stäbchen zu erzeugen. Nach dem Auftauen für die Probenherstellung wurden die Zähne zwischen den einzelnen Arbeitsschritten in destilliertem Wasser aufbewahrt, um eine Austrocknung zu verhindern.

#### 4.2.2 Probenherstellung

Für jede der insgesamt acht Gruppen wurden je fünf Zähne gewählt, um pro Gruppe eine möglichst gleich große Anzahl an Stäbchen zu generieren. Für die Probenherstellung wurden die aufgetauten Milchzähne visuell auf Kariesfreiheit überprüft und gegebenenfalls erneut mit dem Scaler SH6/79 (Hu-Friedy EverEdge, USA) und dem Exkavator (DC 279, Aesculap) gesäubert. Wies der Zahn eine tiefe kariöse Läsion auf, wurde diese zu Anfang mit der Präzisionssäge Isomet 1000 Low Speed Saw (Buehler Wafering Blade, Lake Bluff, USA) unter ständiger Wasserkühlung bei 975 rpm parallel zur Zahnachse komplett abgetrennt. In Abbildung 11 (S. 26) ist die schematische Probenherstellung dokumentiert und mit den jeweiligen Ziffern der Einzelschritte beschriftet, die nun im folgenden Verlauf beschrieben werden. War die Wurzel noch vorhanden, wurde diese, um eine bessere Handhabung zu gewährleisten, ebenfalls mit der Präzisionssäge Isomet 1000 Low Speed Saw (Wafering Blade, Buehler) senkrecht zur Zahnachse auf Höhe der Bifurkation bzw. Trifurkation abgetrennt, koronal jedoch maximal soweit, dass eine Probendicke von mindestens 3 mm Dentinschichtstärke verblieb (1). Bei einer geringeren Dentindicke wurde apikal ein Aufbau aus Filtek Z250

## Material und Methode

(3M Deutschland GmbH, Neuss) angefügt. Um das Dentin freizulegen, wurde die Okklusalfäche bzw. Inzisalkante mit der Präzisionssäge Isomet 1000 Low Speed Saw (Wafering Blade, Buehler) senkrecht zur Zahnachse unter ständiger Wasserkühlung bei 975 rpm abgetrennt (2). Das Sägeblatt (IsoMet™ Diamond Wafering Blades, Buehler) wies eine Stärke von 0,4 mm auf. Vor jeder Gruppe wurde das Sägeblatt (Wafering Blade, Buehler) geschärft. Die Krone wurde okklusal bis zum tiefsten Punkt des Fissurenreliefs gekürzt. Um eine ebene Dentinfläche zu erhalten, wurde mittels der Schleifmaschine Grinder-Polisher Beta (Buehler) mit Siliziumkarbid-Schleifpapier Buehler Met II (Buehler) der Körnung Grit 360 (P600) der Zahn okklusal bzw. inzisal unter ständiger Wasserkühlung bei einer Geschwindigkeit von 30 rpm solange geschliffen, bis eine visuell sichtbar plane Ebene entstand. Danach wurde die Dentinfläche für weitere 60 Sekunden in Achtertouren unter Wasserkühlung auf dem Siliziumkarbid-Schleifpapier Buehler Met II (Buehler) mit einer Körnung Grit 600 (P1200) manuell behandelt (3). Die vorbereitete Dentinoberfläche wurde vorsichtig trocken gepüstert und mit dem jeweiligen Adhäsiv nach Herstellerangabe bearbeitet (4), wie in Abbildung 9 (S. 25) exemplarisch dargestellt. Die erste Kompositschicht von 0,5 mm wurde mit dem Compo-Roller 5300 (KerrHawe SA, Bioggio, Schweiz) aufgetragen und dann mit der Polymerisationslampe bluephase® G2 (Ivoclar Vivadent AG) 40 Sekunden lichtgehärtet. Die nachfolgenden Schichten wurden jeweils mit einer Schichtstärke von 1 mm mit dem Heidemannspatel (Pluradent, Offenbach) als Modellierinstrument aufgetragen und für 40 Sekunden mit der Polymerisationslampe bluephase® G2 (Ivoclar Vivadent AG) polymerisiert, bis ein Kompositaufbau von 5-6 mm Höhe erreicht wurde (5), wie in Abbildung 10 (S. 25) erkennbar.

Daraufhin wurde die Proben je nach Gruppe mit den unterschiedlichen Lagerungszeiten 24 Stunden, sechs Monate bzw. zwölf Monate bei 37 °C in destilliertem Wasser im Wärmeschrank (Unity™ Lab Services, Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) inkubiert. Vor der Stäbchenherstellung wurde die Probe getrocknet und vermessen, um die daraus zu gewinnende Stäbchenanzahl zu ermitteln. Mithilfe von Klebewachs (Supradent-Wachs, Oppermann-Schwedler, Bonn) wurde die Probe mit dem Kompositaufbau nach unten zeigend auf einem Metallobjektträger befestigt und dieser in die Präzisionssäge Isomet 5000 Linear Precision Saw (Buehler) eingespannt, sodass der Sägevorgang von apikal nach koronal erfolgte. Es wurden folgende Einstellungen vorgenommen: Umdrehungsgeschwindigkeit 3450 rpm, Vorschubgeschwindigkeit 2,5

## Material und Methode

mm/min und Vorschubgewicht 75 g, wobei die Probe im 1-mm-Abstand unter ständiger Wasserkühlung mehrfach auf eine Länge von 6 mm eingesägt und dann der Metallobjektträger um 90° Grad gedreht wurde, um das Sägeverfahren zu wiederholen (6; 7). So entstanden Stäbchen von annähernd 0,65 mm Breite, 0,65 mm Höhe und 6 mm Länge, wie in Abbildung 12 (S. 26) dargestellt. Diese Stäbchen wurden aus dem Verbund mittels eines Skalpell (Feather Safety Razor Co., LTD., Osaka, Japan) gelöst. Unter visueller und messtechnischer Kontrolle mittels des Schnelltasters ( $\pm 0,01$  mm, Kroeplin Längenmesstechnik, ODI00D, Kroeplin, Schlüchtern) wurden die Stäbchen je nach den Ein- und Ausschlusskriterien (S. 27) sortiert und für den Mikrozugversuch in destilliertem Wasser gelagert. Stäbchen, die nicht den Einschlusskriterien entsprachen, wurden ausgeschlossen. Stäbchen, die beim Sägevorgang zerbrachen, gingen als *Pretest Failure* (PTF) mit einem Haftwert von 0 MPa in die Wertung ein.

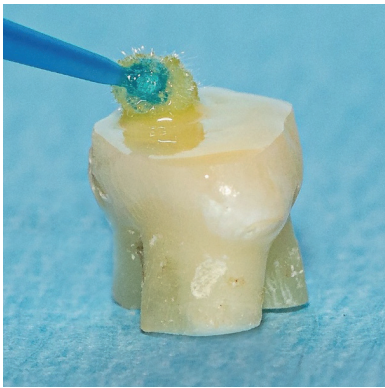


Abb. 9 Applikation des Adhäsivs auf der vorbereiteten Dentinprobe mittels Applikators.

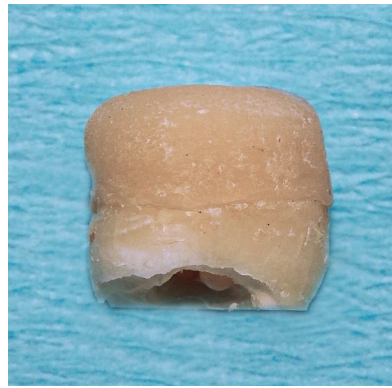
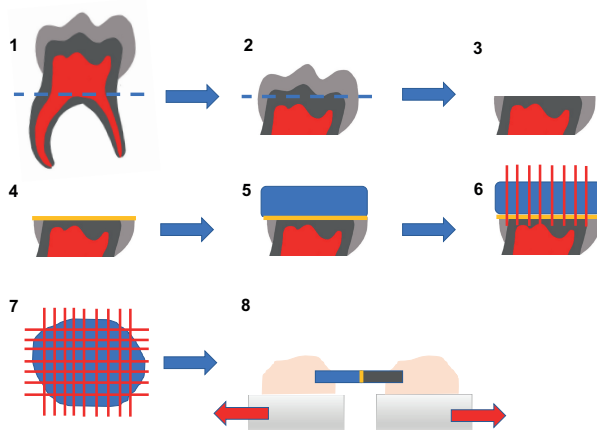


Abb. 10 vollständiger Kompositaufbau auf einer Dentinprobe unten.

## Material und Methode



- |                              |                                  |
|------------------------------|----------------------------------|
| (1) Abtrennung der Wurzel    | (5) Kompositaufbau               |
| (2) Abtrennung der Krone     | (6) senkrecht Sägen der Probe    |
| (3) Oberflächenpräparation   | (7) Sägen der Stäbchen           |
| (4) Applikation des Adhäsivs | (8) Mikrozugversuch der Stäbchen |

Abb. 11 Schema der Probenherstellung

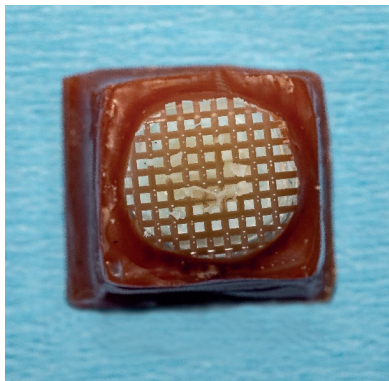


Abb. 12: Aufsicht auf die Stäbchen nach dem Sägevorgang, Probe in Wachs eingebettet.

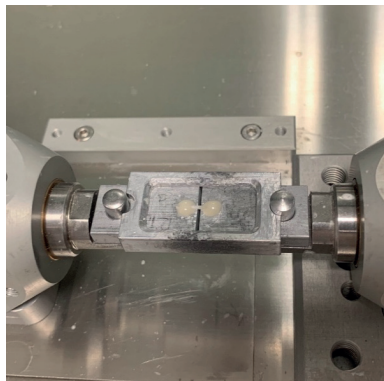


Abb. 13: Aufsicht auf das Gerät TC-550 mit eingespannter Probe zum Mikrozugversuch.

## Material und Methode

### 4.2.3 Ein- und Ausschlusskriterien

Vor jeder Probenherstellung und jedem Mikrozugversuch erfolgte die Überprüfung der Proben hinsichtlich der Ein- und Ausschlusskriterien, um eine gleichbleibende Qualität der Proben und eine Stäbchenanzahl von mindestens 60 Stäbchen pro Gruppe zu gewährleisten.

Einschlusskriterien:

- Kariesfreie Zähne
- Kariesfreies Dentin nach Exkavation
- Ausreichende Größe der Dentinfläche

Ausschlusskriterien:

- Kariöse Läsion größer als ein Drittel des Zahnes
- Zu geringe Dentinfläche
- Zu geringe Dentindicke
- Nicht durchgehender Verbund der Stäbchen zwischen Zahnhartsubstanz, Adhäsiv und Komposit, z.B. durch Blasenbildung im Adhäsiv oder Komposit

### 4.2.4 Versuchsdurchführung $\mu$ TBS

Der Mikrozugversuch (*micro tensile bond strength*,  $\mu$ TBS) wurde an der Zug-/Druck-Maschine TC-550 (Syndicat, München) mit der zugehörigen Zug-/Druck-Software (TC-550, Version 3.1.0.127, München) durchgeführt (7) (Abb. 14, S. 28). Vor jedem Durchgang wurde automatisch eine Testfahrt des Gerätes vorgenommen. Die Stäbchen wurden einzeln vor dem Mikrozugversuch an der Luft getrocknet und dann mithilfe des Schnelltasters (Kroeplin Längenmesstechnik, ODI00D, Kroeplin) mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,01$  mm vermessen. Die Maße wurden in dem zugehörigen Programm für jeden Vorgang eingespeichert. Die Probe wurde mittig auf den Probenhaltern platziert und mit Dyract® Flow (Dentsply Detrey GmbH, Konstanz) befestigt, welches für 40 Sekunden mit der Polymerisationslampe bluephase® G2 (Ivoclar Vivadent AG) lichtgehärtet wurde. Dabei musste die Adhäsivfläche zwischen den beiden Probenhaltern frei liegen (Abb. 13, S. 26). Daraufhin wurde der Mikrozugversuch mit folgenden Einstellungen durchgeführt: maximale Kraft 60 N, Geschwindigkeit 1 mm/min.

## Material und Methode

Sobald der Bruch des Stäbchens erfolgte, stoppte der Zugversuch automatisch. Die Objektträger wurden von dem Gerät entfernt, die Bruchstücke visuell untersucht und nach den Bruchmodi gemäß Tabelle 3 (S. 29) eingeteilt. Mit dem Skalpell (Feather Safety Razor Co., LTD.) wurden die Bruchstücke von den Probenhaltern entfernt und jedes Stäbchen in einem eigenen jeweils beschrifteten SafeSeal Reagiergefäß (Sarstedt AG & Co., Nümbrecht) in destilliertem Wasser aufbewahrt. Das Programm TC-550 (Syndicad) erstellte durch die Zug-/Druck-Messung ein Diagramm der Druckwerte (N) in Abhängigkeit der zurückgelegten Strecke in mm und ermittelte den Haftwert in MPa, wie in Abbildung 14 exemplarisch gezeigt. Die Werte wurden in einer Exceltabelle gespeichert und ausgegeben.

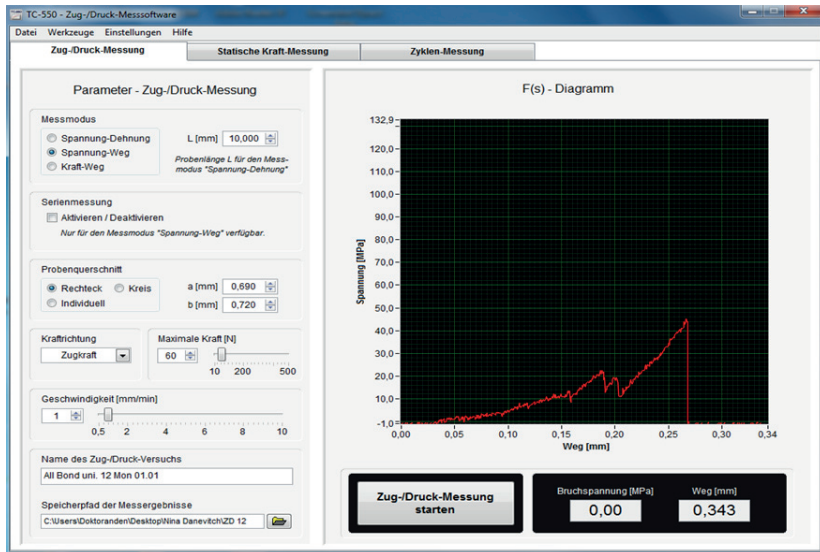


Abb. 14 Darstellung des Programms TC-550 mit den Einstellungen für den Mikrozugversuch.

### 4.3 Kalibrierung

Um eine gleichbleibende Reproduzierbarkeit der Probenherstellung und konstante Haftwerte zu gewährleisten, wurde zu Beginn der Studie eine Kalibrierung durchgeführt. Für die Kalibrierung wurden zehn Milchzähne verwendet. Die Referenzgruppe wurde mit PBNT als Adhäsiv und Filtek™ Z250 (3M Deutschland GmbH, Neuss) als Komposit ausgewählt. Es erfolgte die Probenherstellung nach oben genannter Methode. Nach einer Lagerung von 24 Stunden im Wärmeschrank (Unity™ Lab Services, Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) bei 37 °C wurden die Stäbchen hergestellt und die Haftung im Mikrozugversuch gemessen und anhand der Publikation *Tilch et al. (2014)* verglichen. [79] Dabei wurde auf eine hohe Inter- und Intra-Observer-Reproduzierbarkeit geachtet.

### 4.4 Analyse und Darstellung der Frakturmodi

Nach jedem Mikrozugversuch erfolgte eine visuelle Kontrolle der Bruchfläche zur Einteilung entsprechend der in Tabelle 3 aufgeführten Frakturmodi. Exemplarisch und zur Kontrolle der Frakturmodi erfolgten Bilder unter dem Auflichtmikroskop (4er Objektiv, 3 x Zoom, Belichtung 200 – 400 ms, AZ 100 M, Nikon, Tokio, Japan) sowie im Anschluss unter dem Fluoreszenzmikroskop (AZ 100 M, Nikon) mithilfe von FITC-Filtern (Anregungsfilter 450 – 490 nm, Sperrfilter 515 - 565 nm). Mit der Software NIS-Elements AR 4.00.07 (64 bit) für Windows XP (Nikon) wurden digitalen fluoreszenzmikroskopischen Fotografien der Zahnproben hergestellt.

Tab. 3 Einteilung der Frakturmodi nach kohäsiven, adhäsiven oder gemischten Brüchen sowie Pretest Failure.

<b>Frakturmodi</b>	
<b>0</b>	<i>Pretest Failure</i>
<b>1</b>	Kohäsiver Bruch im Komposit, > 50% der betreffenden Oberfläche
<b>2</b>	Adhäsiver Bruch, > 50% der betreffenden Oberfläche
<b>3</b>	Kohäsiver Bruch in der Zahnhartsubstanz, > 50% der betreffenden Oberfläche
<b>4</b>	Gemischter Bruch in der Zahnhartsubstanz und im Adhäsiv
<b>5</b>	Gemischter Bruch im Komposit und im Adhäsiv
<b>6</b>	Gemischter Bruch durch Komposit, Adhäsiv und Zahnhartsubstanz

### 4.5 Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopische Darstellung

Zur Darstellung der Tags bzw. des Hybridverbunds wurden exemplarisch Proben wie folgt weiterverarbeitet: Für die Darstellung der Tags unter dem Rasterelektronenmikroskop wurden die Proben in 4 % NaOCl-Lösung (aus einer 12%igen Lösung NaOCl, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe) für 20 Minuten gelagert und nachfolgend mit destilliertem Wasser gereinigt. Daraufhin wurden die Stäbchen in 20 % HCl (aus einer 37 %igen Lösung HCl, Sigma-Aldrich) für 30 Minuten gelegt und ebenfalls danach mit destilliertem Wasser gespült. Hier wurden bereits Stäbchen zur Darstellung des Dentins mit den Dentintubuli entnommen. Als nächstes verblieben die Proben zur Darstellung der Tags für 6 Stunden in 37 %iger HCl-Lösung zur Auflösung der Zahnhartsubstanz mit anschließender Spülung mit destilliertem Wasser. Anschließend wurden nun alle Proben in aufsteigender Ethanol-Reihe (60 – 70 – 80 – 90 % für 20 Minuten, 100 % für 1 Stunde) dehydriert. Letztendlich wurden die Proben in 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane (Merk Schuchardt, Hohenbrunn) für zehn Minuten gelegt, um eine *critical-point* Trocknung zu gewährleisten. Vor dem Besputtern wurden die Proben über Nacht getrocknet. Das Besputtern mit Gold unter Argon-Gas-Vakuum (Sputter Coater, Polaron, SC502, Fisons Instruments, Ipswich, UK) erfolgte mit einem Druck von  $1 \times 10^{-1}$  mbar für ca. 60 Sekunden. Die besputterten Proben wurden daraufhin unter dem Rasterelektronenmikroskop (SEM Amray Model 1610 Turbo, Amray, Bedford, MA, USA) untersucht.

Für die Darstellung exemplarischer Proben unter dem Transmissionselektronenmikroskop wurden jeweils Proben mit dem Adhäsiv PBNT, IBU, AU und ABU aus den Lagerungen 24 Stunden, sechs Monaten und zwölf Monaten gewählt. Die Probenvorbereitung sowie die Untersuchung unter dem Transmissionselektronenmikroskop wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um PD Dr. Gärtner an dem Institut für Anatomie und Zellbiologie, Gießen, durchgeführt. Zur Demineralisation wurden die Proben in 10 % gepufferter EDTA-Lösung für 72 Stunden gelagert. Die Proben wurden daraufhin in einer Lösung aus einem Gemisch aus 2,5 % Gluturaldehyd und 2 % Paraformaldehyd in 0,1 M Natrium-Cacodylatpuffer (pH 7,4) für zwölf Stunden bei 4 °C fixiert. Anschließend folgte eine Waschung mit 0,1 M Natrium-Cacodylatpuffer für zwei Stunden bei 4 °C. Es erfolgte sodann eine Postfixierung mit 2 % Osmiumtetroxid in 0,1 M Natrium-Cacodylatpuffer für eine Stunde sowie wieder eine

## Material und Methode

Waschung mit 0,1 M Natrium-Cacodylatpuffer für eine Stunde und eine Waschung mit destilliertem Wasser für 20 Minuten. Nun wurde eine Trocknung mit der aufsteigenden Ethanol-Reihe (50 – 70 – 95 – 100 %) für jeweils eine Stunde durchgeführt. Daraufhin wurden die Proben in eine Immersion in Propylenoxid für 20 Minuten gelegt. Zur Einbettung wurden die Proben in einem Gemisch aus Propylenoxid und Epoxidharz (50:50 %) in einen Rotator für sechs Stunden bei 6 rpm gebracht sowie anschließend in 100 % Epoxidharz unter Vakuum für zwölf Stunden infiltriert. Diese Probenkörper wurden daraufhin erneut in frischem Harz in speziellen Formen eingebettet. Es erfolgte eine Trocknung im Ofen für zwölf Stunden bei 65 °C. Die Proben wurden mit einem Ultra-Microtom in 100 nm dünne Schnitte geschnitten. Es erfolgte eine Färbung der Schnitte mit 2 % Uranylacetat für zehn Minuten und 3 % Bleicitrat für fünf Minuten sowie eine Trocknung unter Standardbedingungen (25 °C, 1013,25 hPa). Die TEM-Darstellung (Zeiss EM 902, Digitalkamera: Slow-scan 2K CCD camera (TRS, TRÖNDLE Restlichtverstärkersysteme, Moorenweis, Deutschland), Aufnahmeprogramm (capturing software) inkl. Anpassung Helligkeit und Kontrast: ImageSP (TRS und SYSPROG, Minsk, Weißrussland)) erfolgte in Zusammenarbeit mit PD Dr. Gärtner, Gießen, und Prof. Dr. Frankenberger, Marburg.

## 5 Statistische Auswertung

Insgesamt lag die Anzahl der einbezogenen Proben für die Auswertung bei  $n=1488$ . Für die statistische Auswertung wurde das Programm SPSS® Statistics Version 26 (IBM®) verwendet. Das Signifikanz-Niveau wurde auf  $p < 0,05$  festgelegt. Zunächst erfolgte die Überprüfung auf Normalverteilung mittels des Kolmogorov-Smirnov-Anpassungs-Tests und Varianzheterogenität geprüft. Wurde eine Normalverteilung ausgeschlossen, erfolgten nichtparametrische Testverfahren.

Es wurden deskriptive Statistiken zur Beschreibung der Verteilung angewendet. Die Überprüfung der Nullhypothese erfolgte mit der einfaktoriellen Varianzanalyse ANOVA bei mehr als zwei Gruppen. Dabei wurde auf einen signifikanten Unterschied einer abhängigen Variablen, die Haftwerte in MPa, zwischen den Gruppen bei einer unabhängigen Variablen, dem Material, geprüft. Hierbei wurden gemischt lineare Modelle angewendet mit der zufälligen Einfluss-Variable Zahn.

Es wurden ebenfalls die Häufigkeit der Bruchmodi nach den unterschiedlichen Lagerungszeiten 24 Stunden, sechs Monaten und zwölf Monaten betrachtet. Hierbei wurde eine deskriptive Statistik angewendet, da die Probenanzahl nicht ausreichend ist.

### 5.1 Umgang mit fehlenden Daten

In der Gruppe CUB konnten aufgrund eines Produktionsstopps von Seiten der Firma Kuraray Noritake Dental Inc., Okayama, Japan keine Daten nach sechs Monaten sowie in der Gruppe CUBQ nur initiale Daten generiert werden.

## 6 Ergebnisse

### 6.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgte mit PBNT. Es wurde zur Referenz die Daten von David Tilch verwendet. [132] Mithilfe des Kolmogorov-Smirnov-Anpassungstest ( $p = 0,325$ ) zeigte sich eine Normalverteilung. Die Haftwerte wurden daraufhin mit der einfaktoriellen Varianzanalyse ONEWAY ANOVA auf einen signifikanten Unterschied untersucht. Es ergab sich dabei keine signifikante Differenz zwischen den Gruppen ( $p = 0,108$ ). Der Mittelwert lag bei 43,61 MPa und die Standardabweichung bei 17,68 MPa.

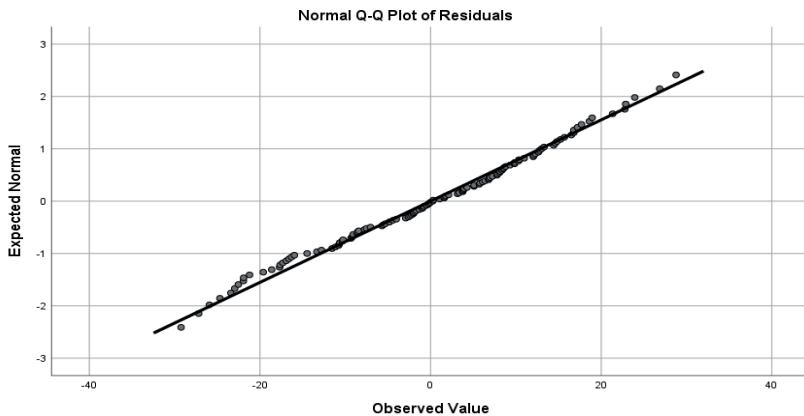


Abb. 15 Quantil-Quantil-Diagramm zur Kalibrierung der Daten mit PBNT nach 24 h Lagerung mit hinreichender Normalverteilung.

## 6.2 Analyse der Haftwerte und Bruchmodi nach 24 Stunden

Nach der Untersuchung der Haftwerte auf Normalverteilung (Kolmogorov-Smirnov-Anpassungstest,  $p < 0,05$ ) erfolgte der Vergleich der einzelnen Gruppen mittels ONEWAY ANOVA (Bonferroni,  $p < 0,05$ ) zur Kontrollgruppe PBNT. In der folgenden Abbildung 16 sind die Haftwerte in MPa, sortiert nach dem pH-Wert der Adhäsive dargestellt. Lediglich die Gruppe GPB und PBa zeigten signifikant niedrigere Haftwerte im Vergleich zu PBNT (ONEWAY ANOVA, Bonferroni, GPB:  $p < 0,001$ ; PBa:  $p = 0,035$ ).

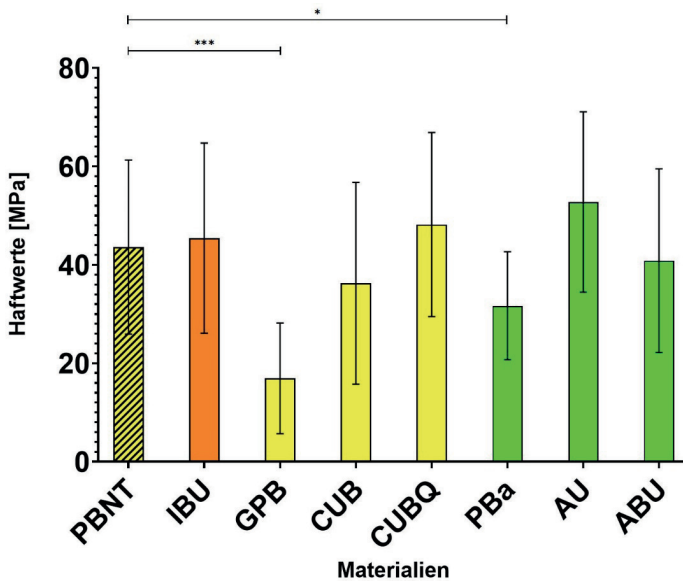


Abb. 16 Darstellung der im Mikrozugversuch produzierten Mittelwerte mit Standardabweichung der Haftwerte in MPa nach 24 Stunden Lagerungszeit, sortiert nach den pH-Werten (orange = mittelstark, gelb = mild, grün = ultramild) im Vergleich zur Kontrollgruppe PBNT links (schraffiert). \*  $p < 0,05$ , \*\*\*  $p < 0,001$ .

## Ergebnisse

Tab. 4 Numerische Darstellung der Haftwerte nach 24 Stunden Lagerungszeit (in MPa und Prozent). Signifikante Werte wurden mit Buchstaben gekennzeichnet (ONEWAY ANOVA, Bonferroni, c:  $p < 0,001$ ; a:  $p = 0,035$ ).

Material	Min. [MPa]	Min-PTF [MPa]	Max. [MPa]	$\bar{x}$ [MPa]	$\sigma$ [MPa]	$\sigma$ [%]
<b>Kontrollgruppe PBNT (n = 56)</b>	14,03	14,03	81,53	43,61	17,68	40,5
<b>IBU (n = 83)</b>	6,94	6,94	95,00	44,50	21,21	47,7
<b>GPB (n = 56)</b>	2,69	2,69	55,66	16,93 <sup>c</sup>	11,25	66,5
<b>CUB (n = 83)</b>	4,73	4,73	72,19	36,24	20,51	56,6
<b>CUBQ (n = 51)</b>	14,72	14,72	89,17	48,19	18,70	38,8
<b>PBa (n = 43)</b>	11,47	11,47	54,32	31,69 <sup>a</sup>	10,96	34,6
<b>AU (n = 69)</b>	11,36	11,36	79,74	52,76	18,32	34,7
<b>ABU (n = 88)</b>	6,86	6,86	71,95	40,84	18,67	45,7

## Ergebnisse

Die Verteilung der einzelnen Frakturmodi innerhalb einer Gruppe und im Vergleich zur Kontrollgruppe PBNT zeigt sich wie in Abbildung 17 dargestellt. Insgesamt traten keine PTF auf. Insbesondere zeigte sich der hohe Anteil an adhäsiver Fraktur des GPB von 100%. Mittels des Licht- und Fluoreszenzmikroskops wurden die Bruchmodi überprüft (s. S. 48).

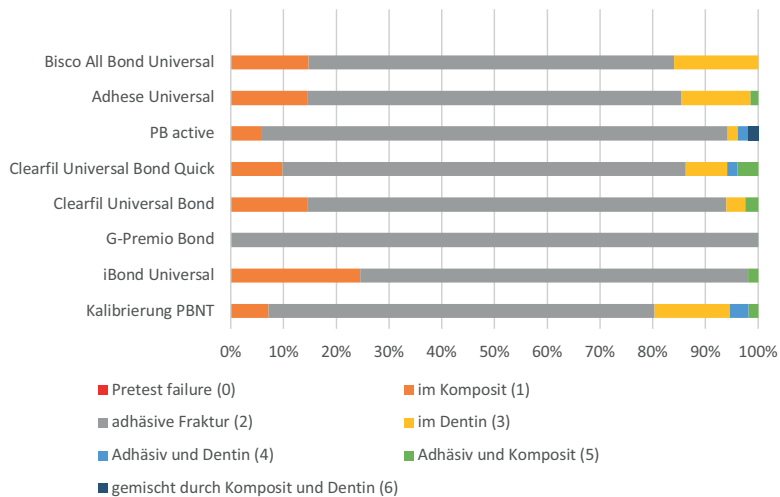


Abb. 17 Prozentuale kumulierte Darstellung der Frakturmodi nach 24 Stunden je Adhäsiv.

### 6.3 Analyse der Haftwerte und Bruchmodi nach 6 Monaten

Aufgrund eines Produktionsstopps des Adhäsivs CUB konnte keine Gruppe nach 6 Monaten Lagerungszeit erstellt werden. In den Gruppen nach 6 Monaten Lagerung zeigte sich eine Normalverteilung unter allen verwendeten Adhäsiven (Kolmogorov-Smirnov-Anpassungstest,  $p < 0,05$ ). Es zeigten sich signifikante Unterschiede in den Haftwerten nach den Mehrfachvergleichen mittels Post-hoc-Tests mit Bonferroni-Korrektur ( $p < 0,05$ ), wie in Abbildung 18 dargestellt. Bei den Adhäsiven ABU ( $p = 0,033$ ) und AU ( $p < 0,001$ ) ließen sich signifikant höhere Werte im Vergleich zur Kontrollgruppe PBNT messen, wohingegen das Adhäsiv GPB ( $p < 0,001$ ) signifikant niedrigere Haftwerte aufwies (ONEWAY ANOVA, Bonferroni,  $p < 0,05$ ). Alle drei Adhäsive ließen sich der Gruppe der ultramilden Adhäsive mit einem pH-Wert von 2 - 3 zuordnen. Das Adhäsiv AU erzielte den höchsten Mittelwert (44,14 MPa) mit der geringsten Standardabweichung (29,0 %). Auch hier zeigte das Adhäsiv IBU wieder den höchsten Haftwert in der Gruppe (77,40 MPa).

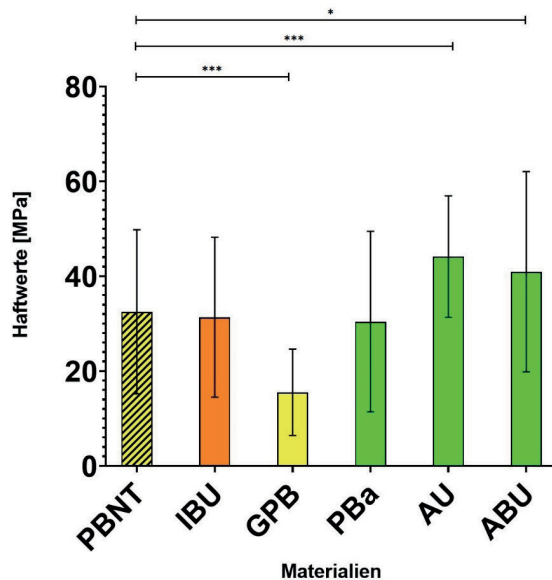


Abb. 18 Darstellung der im Mikrozugversuch produzierten Mittelwerte mit Standardabweichung der Haftwerte in MPa nach 6 Monaten Lagerungszeit, sortiert nach den pH-Werten (orange = mittelstark, gelb = mild, grün = ultramild) im Vergleich zur Kontrollgruppe PBNT links (schraffiert). \*  $p < 0,05$ , \*\*\*  $p < 0,001$ .

## Ergebnisse

Tab. 5 Numerische Darstellung der Haftwerte nach 6 Monaten Lagerungszeit (in MPa und Prozent). Signifikante Werte wurde mit Buchstaben gekennzeichnet (ONEWAY ANOVA, Bonferroni, c:  $p < 0,001$ ; a:  $p = 0,033$ ).

Material	Min. [MPa]	Min-PTF [MPa]	Max. [MPa]	$\bar{x}$ [MPa]	$\sigma$ [MPa]	$\sigma$ [%]
<b>Kontrollgruppe PBNT (n = 107)</b>	2,60	2,60	30,80	13,73	7,30	53,2
<b>IBU (n = 86)</b>	2,84	2,84	77,40	31,34	16,86	53,8
<b>GPB (n = 42)</b>	0,00	3,55	37,16	15,53 <sup>c</sup>	9,10	58,6
<b>PBa (n = 134)</b>	0,00	2,37	72,43	30,43	19,04	62,6
<b>AU (n = 63)</b>	14,67	14,67	67,69	44,14 <sup>c</sup>	12,81	29,0
<b>ABU (n = 62)</b>	0,00	4,94	82,22	40,95 <sup>a</sup>	21,11	51,6

Bei der Frakturanalyse in Abbildung 19 traten bei ABU die geringste Zahl an adhäsiven Frakturen auf (53,2 %). Das Adhäsiv GPB weist wiederum erneut die höchste Anzahl an adhäsiven Frakturen (92,9 %) auf. Es sind PTF bei den Adhäsiven GPB (4,8 %), PBa (3,0 %) und ABU (3,2 %) aufgetreten.

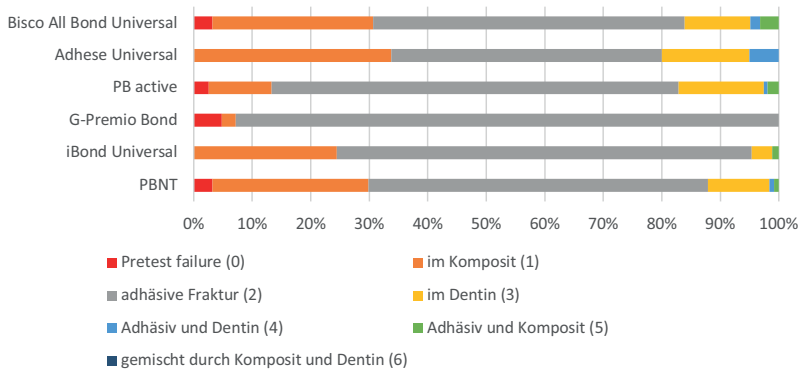


Abb. 19 Prozentuale kumulierte Darstellung der Frakturmodi nach 6 Monaten je Adhäsiv.

#### 6.4 Analyse der Haftwerte und Bruchmodi nach 12 Monaten

Es erfolgte die Prüfung auf Normalverteilung mittels des Kolmogorov-Smirnov-Anpassungstests. Dabei wiesen PBA und GPB keine Normalverteilung auf. Der Mann-Whitney-U-Test ( $p < 0,05$ ) zeigte bei PBA ( $p < 0,001$ ) und GPB ( $p < 0,001$ ) signifikante Unterschiede zur Kontrollgruppe PBNT auf. Im Vergleich zu PBNT wurden in dieser Gruppe signifikant höhere Haftwerte bei AU vermerkt (ONEWAY ANOVA, Bonferroni,  $p = 0,007$ ). Wiederum wies GPB die signifikant niedrigeren Mittelwerte auf (10,89 MPa; Mann-Whitney-U-Test,  $p < 0,001$ ). Als höchster Einzelwert wurden 91,67 MPa von AU generiert. In Abbildung 20 sind die Haftwerte nach zwölf Monaten Lagerungszeit aufgezeigt.

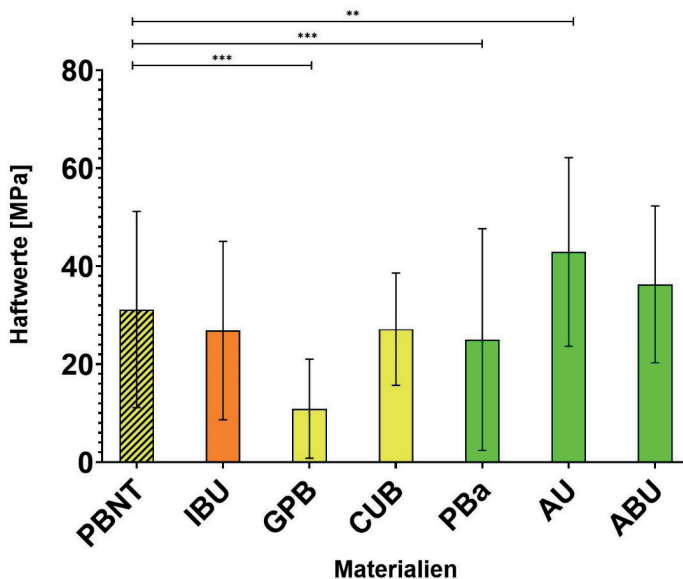


Abb. 20 Darstellung der im Mikrozugversuch produzierten Mittelwerte mit Standardabweichung der Haftwerte in MPa nach 12 Monaten Lagerungszeit, sortiert nach den pH-Werten (orange = mittelstark, gelb = mild, grün = ultramild) im Vergleich zur Kontrollgruppe PBNT links (schraffiert). \*\*  $p < 0,01$ , \*\*\*  $p < 0,001$ .

## Ergebnisse

Tab. 6 Numerische Darstellung der Haftwerte nach 12 Monaten Lagerungszeit (in MPa und Prozent). Signifikante Werte wurde mit Buchstaben gekennzeichnet. (ONEWAY ANOVA, Bonferroni, b:  $p = 0,007$ ; c:  $p < 0,001$ ).

Material	Min. [MPa]	Min-PTF [MPa]	Max. [MPa]	$\bar{x}$ [MPa]	$\sigma$ [MPa]	$\sigma$ [%]
<b>Kontrollgruppe PBNT (n = 49)</b>	0,00	7,34	65,33	31,15	20,03	64,3
<b>IBU (n = 53)</b>	2,93	2,93	69,94	26,85	18,20	67,8
<b>GPB (n = 50)</b>	0,00	4,17	43,89	10,89 <sup>c</sup>	10,12	92,9
<b>CUB (n = 80)</b>	6,15	6,15	58,46	27,14	11,46	42,2
<b>PBa (n = 90)</b>	0,00	2,60	82,21	25,02	22,63	90,5
<b>AU (n = 73)</b>	2,78	2,78	91,67	42,91 <sup>b</sup>	19,25	44,9
<b>ABU (n = 70)</b>	8,98	8,98	78,11	36,27	16,01	44,1

## Ergebnisse

Im Vergleich zur Gruppe nach sechs Monaten Lagerungszeit zeigte nun nach 12 Monaten Lagerungszeit, in Abbildung 21 dargestellt, die Kontrollgruppe PBNT PTF (12,2 %). Ebenfalls wiesen das Adhäsiv GBP und PBa PTF auf, deren prozentualer Anteil auf 12,0 %, respektive 5,6 % anstieg. GBP wies erneut den größten Anteil an adhäsiven Frakturen auf (92,9 %).

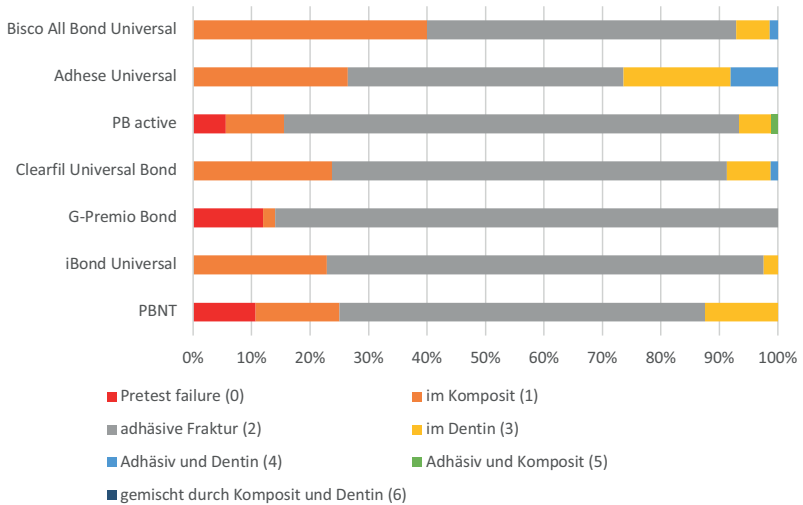


Abb. 21 Prozentuale kumulierte Darstellung der Frakturmodi nach 12 Monaten je Adhäsiv.

### 6.5 Analyse der Haftwerte und Bruchmodi nach allen drei Lagerungszeiten

In der Abbildung 22 sind die jeweiligen Haftwerte nach allen drei Lagerungszeiten dargestellt. Es zeigten sich signifikante Unterschiede innerhalb der Gruppe PBNT, IBU und AU zwischen den Lagerungszeiten 24 Stunden und sechs Monaten sowie 24 Stunden und zwölf Monaten (ONEWAY ANOVA, Bonferroni,  $p < 0,05$ ). Zwischen der Lagerungszeiten 24 Stunden und zwölf Monaten lassen sich ebenfalls signifikante Unterschiede in den Gruppen GPB und CUB erkennen (ONEWAY ANOVA, Bonferroni,  $p < 0,05$ ). Insgesamt nahmen mit zunehmender Lagerungszeit die Haftwerte innerhalb der Adhäsivgruppen ab.

Es zeigten sich im Levene-Test zur Varianzhomogenität beim Parameter Material sowie beim Parameter Lagerung signifikante Unterschiede ( $p < 0,05$ ). Somit liegt eine Varianzheterogenität vor. In der Analyse der fixed effects wurden keine signifikanten Unterschiede in den Variablen Material und Lagerung ( $p = 0,610$ ) festgestellt, sodass sich diese konstant über die Zeit verhalten.

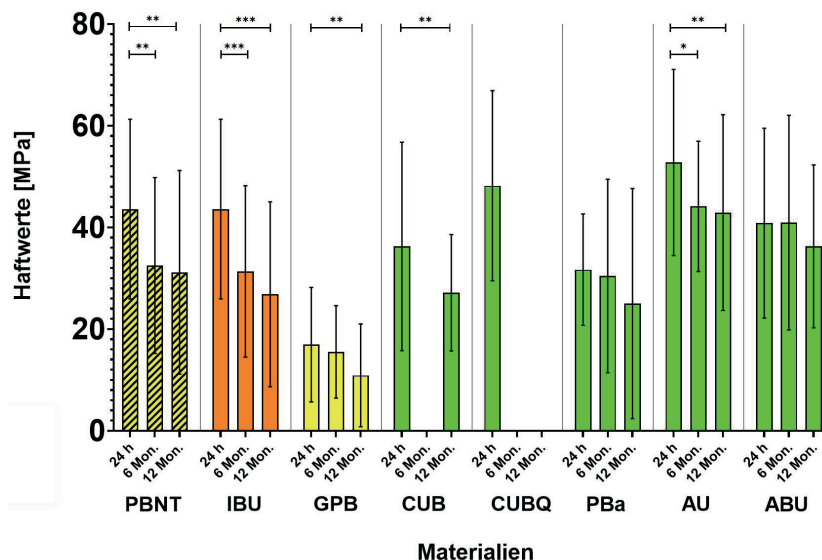


Abb. 22 Darstellung der im Mikrozugversuch produzierten Mittelwerte mit Standardabweichung der Haftwerte in MPa nach allen Lagerungszeiten, sortiert nach den pH-Werten (orange = mittelstark, gelb = mild, grün = ultramild) im Vergleich zur Kontrollgruppe PBNT links (schraffiert). \*  $p < 0,05$ , \*\*  $p < 0,01$ , \*\*\*  $p < 0,001$ .

## Ergebnisse

In der Frakturanalyse nach allen Lagerungszeiten sind in der Abbildung 23 (S. 44) die Modi „Bruch durch die Zahnhartsubstanz“ sowie „Bruch durch Adhäsiv und Zahnhartsubstanz“ als kohäsive Frakturen zusammengeführt worden. Damit ergab sich die neue Tabelle 7. Es zeigten sich im Mann-Whitney-U-Test signifikante Unterschiede zwischen den kohäsiven Frakturen zwischen den Lagerungszeiten 24 Stunden und sechs Monaten bei den Adhäsiven PBNT ( $p < 0,001$ ) und AU ( $p = 0,041$ ) sowie zwischen den Lagerungszeiten sechs und zwölf Monaten beim Adhäsiv PBa ( $p = 0,029$ ). Im Vergleich der adhäsiven Frakturen ergaben sich signifikante Unterschiede beim GPB zwischen den Lagerungszeiten 24 Stunden und sechs Monaten (Mann-Whitney-U-Test,  $p = 0,043$ ) sowie 24 Stunden und zwölf Monaten (Mann-Whitney-U-Test,  $p = 0,04$ ). Die Adhäsive GPB und PBa verzeichneten eine Zunahme von PTF von sechs Monaten zu zwölf Monaten.

Tab. 7 Einteilung der Frakturmodi, modifiziert nach den oben genannten Kriterien.

<b>Frakturmodi</b>	
<b>1</b>	Adhäsiver Bruch, > 50% der betreffenden Oberfläche
<b>2</b>	Kohäsiver Bruch in der Zahnhartsubstanz oder im Komposit, > 50% der betreffenden Oberfläche
<b>3</b>	<i>Pretest failure</i>

## Ergebnisse

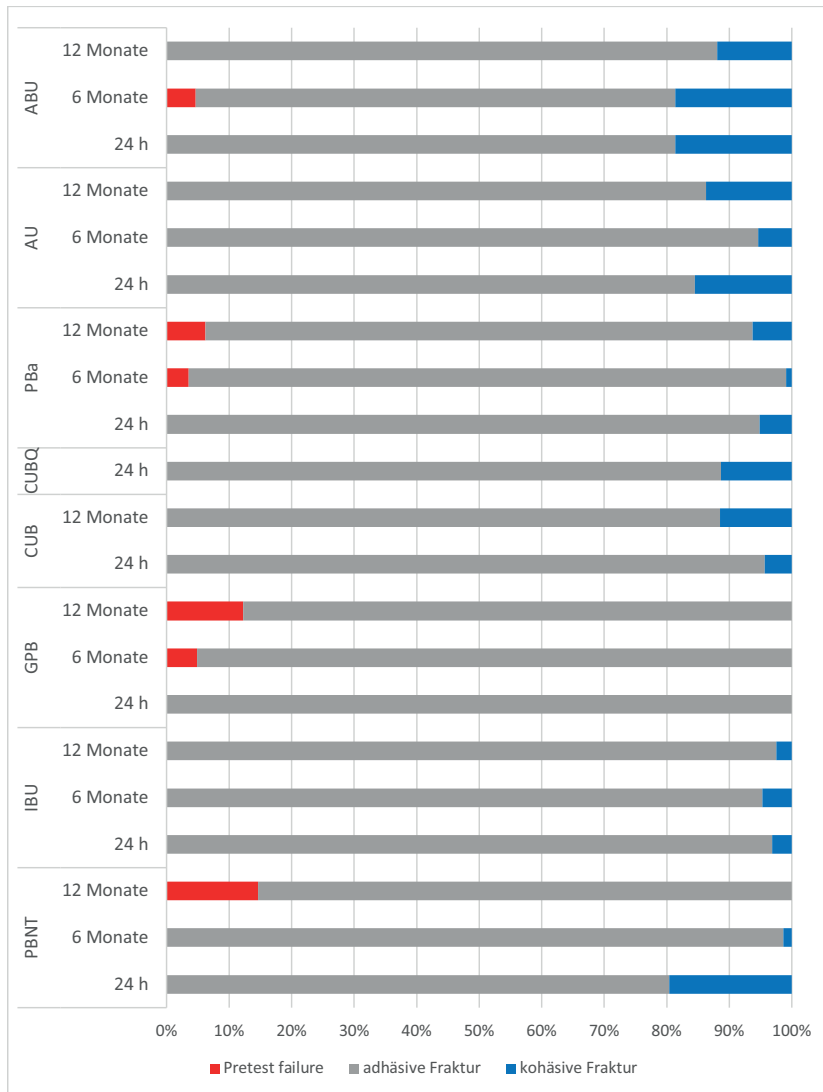


Abb. 23 Prozentuale kumulierte Darstellung der Frakturmodi nach allen Lagerungszeiten je Adhäsiv, sortiert nach dem pH-Wert. Die kohäsiven Frakturen im Komposit oder in der Zahnhartsubstanz wurden zusammengefasst.

## 6.6 Analyse des pH-Wertes und des Lösungsmittels

Zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes nach der abhängigen Variablen des Haftwertes wurden die Adhäsive gemäß der Tabelle 1 (S. 13) eingeteilt. In den folgenden Tabellen 8 sind die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse und der Post-hoc-Untersuchung nach den unterschiedlichen Lagerungszeiten aufgeführt.

Tab. 8 Mehrfachvergleiche der pH-Werte (Post-hoc, Bonferroni,  $\alpha = 0,05$ ) nach 24 Stunden, sechs und zwölf Monaten Lagerungszeit sowie alle Lagerungszeiten zusammengefasst (Gesamt).

<b>24 Stunden Lagerung</b>		
<b>Vergleich der pH-Werte</b>		<b>Signifikanzniveau</b>
<b>ultramild</b>	<b>mild</b>	< 0,001
<b>ultramild</b>	<b>mittelstark</b>	1,000
<b>mild</b>	<b>mittelstark</b>	0,002

<b>6 Monaten Lagerung</b>		
<b>Vergleich der pH-Werte</b>		<b>Signifikanzniveau</b>
<b>ultramild</b>	<b>mild</b>	< 0,001
<b>ultramild</b>	<b>mittelstark</b>	0,077
<b>mild</b>	<b>mittelstark</b>	0,393

<b>12 Monaten Lagerung</b>		
<b>Vergleich der pH-Werte</b>		<b>Signifikanzniveau</b>
<b>ultramild</b>	<b>mild</b>	< 0,001
<b>ultramild</b>	<b>mittelstark</b>	0,031
<b>mild</b>	<b>mittelstark</b>	0,813

<b>Gesamt</b>		
<b>Vergleich der pH-Werte</b>		<b>Signifikanzniveau</b>
<b>ultramild</b>	<b>mild</b>	< 0,001
<b>ultramild</b>	<b>mittelstark</b>	0,372
<b>mild</b>	<b>mittelstark</b>	0,002

## Ergebnisse

Es konnten hochsignifikante Unterschiede zwischen den pH-Werten ultramild/mild ( $p < 0,001$ ) und mild/mittelstark ( $p = 0,002$ ) nach 24 Stunden sowie im gesamten Verlauf festgestellt werden. Nach sechs und zwölf Monaten wiesen die pH-Werte ultramild/mild ebenfalls signifikante Unterschiede ( $p < 0,001$ ) auf. Lediglich nach zwölf Monaten zeigten sich noch die pH-Werte ultramild zu mittelstark signifikant unterschiedlich ( $p = 0,031$ ).

Zur Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittels nach der abhängigen Variablen des Haftwertes wurden die Adhäsive gemäß der Tabelle 9 eingeteilt. In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse und der Post-hoc-Untersuchung nach den unterschiedlichen Lagerungszeiten aufgeführt.

Tab. 9 Mehrfachvergleiche der Lösungsmittel (Post-hoc, Bonferroni,  $\alpha = 0,05$ ) nach 24 Stunden, sechs und zwölf Monaten Lagerungszeit sowie alle Lagerungszeiten zusammengefasst (Gesamt).

<b>24 Stunden Lagerung</b>		
<b>Vergleich der Lösungsmittel</b>		<b>Signifikanzniveau</b>
<b>Aceton</b>	<b>Aceton, Wasser</b>	< 0,001
<b>Aceton</b>	<b>Ethanol, Wasser</b>	< 0,001
<b>Aceton</b>	<b>Isopropanol, Wasser</b>	1,000
<b>Aceton, Wasser</b>	<b>Ethanol, Wasser</b>	1,000
<b>Aceton, Wasser</b>	<b>Isopropanol, Wasser</b>	0,003
<b>Ethanol, Wasser</b>	<b>Isopropanol, Wasser</b>	0,001

<b>6 Monaten Lagerung</b>		
<b>Vergleich der Lösungsmittel</b>		<b>Signifikanzniveau</b>
<b>Aceton</b>	<b>Aceton, Wasser</b>	0,786
<b>Aceton</b>	<b>Ethanol, Wasser</b>	< 0,001
<b>Aceton</b>	<b>Isopropanol, Wasser</b>	1,000
<b>Aceton, Wasser</b>	<b>Ethanol, Wasser</b>	< 0,001
<b>Aceton, Wasser</b>	<b>Isopropanol, Wasser</b>	1,000
<b>Ethanol, Wasser</b>	<b>Isopropanol, Wasser</b>	< 0,001

Ergebnisse

<b>12 Monaten Lagerung</b>		
<b>Vergleich der Lösungsmittel</b>		<b>Signifikanzniveau</b>
<b>Aceton</b>	<b>Aceton, Wasser</b>	0,343
<b>Aceton</b>	<b>Ethanol, Wasser</b>	< 0,001
<b>Aceton</b>	<b>Isopropanol, Wasser</b>	0,745
<b>Aceton, Wasser</b>	<b>Ethanol, Wasser</b>	0,018
<b>Aceton, Wasser</b>	<b>Isopropanol, Wasser</b>	1,000
<b>Ethanol, Wasser</b>	<b>Isopropanol, Wasser</b>	< 0,001

<b>Gesamt</b>		
<b>Vergleich der Lösungsmittel</b>		<b>Signifikanzniveau</b>
<b>Aceton</b>	<b>Aceton, Wasser</b>	< 0,001
<b>Aceton</b>	<b>Ethanol, Wasser</b>	< 0,001
<b>Aceton</b>	<b>Isopropanol, Wasser</b>	0,961
<b>Aceton, Wasser</b>	<b>Ethanol, Wasser</b>	0,002
<b>Aceton, Wasser</b>	<b>Isopropanol, Wasser</b>	0,001
<b>Ethanol, Wasser</b>	<b>Isopropanol, Wasser</b>	< 0,001

Bei der Untersuchung der Mittelwerte der Lösungsmittel zeigte sich eine sehr heterogene Verteilung. So wiesen das Lösungsmittel Aceton und Wasser gegenüber Isopropanol und Wasser durchweg keinen signifikanten Unterschied auf. Ebenfalls zeigte Aceton zum Aceton-Wasser-Gemisch nach sechs und zwölf Monaten keinen signifikanten Unterschied. Ansonsten zeigten die Analysen der Lösungsmittel durchweg signifikante Unterschiede ( $p < 0,05$ ) auf.

## 6.7 Licht- und fluoreszenzmikroskopische Untersuchung

Zur qualitativen Analyse der Bruchmodi wurden licht- und fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dabei lassen sich nur rein visuell betrachtete Brüche der Stäbchen durch die Eigenfluoreszenz des Dentins besser beurteilen. Hier sind die Untersuchungen am Adhäsiv PBA nach sechs Monaten Lagerungszeit exemplarisch dargestellt. Wie in Tabelle 7 (S. 43) eingeteilt, lassen sich die Bruchmodi wie folgt aufzeigen. In Abbildung 24 ist ein adhäsiver Bruch dargestellt. Zu den kohäsiven Brüchen zählen die gemischten als auch die rein in der Zahnhartsubstanz oder im Komposit gebrochenen Stäbchen. Die kohäsiven Brüche sind in Abbildung 25 und 26 (S. 49) repräsentativ abgebildet.

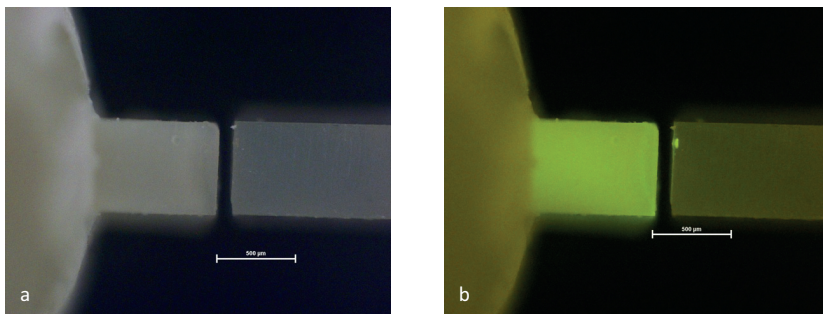


Abb. 24 a) Lichtmikroskopische Darstellung der Probe nach dem Mikrozugversuch mit einer adhäsiven Fraktur, Seitenansicht. b) Fluoreszenzmikroskopische Darstellung derselben Probe nach dem Mikrozugversuch mit einer adhäsiven Fraktur, Seitenansicht. Hierbei zeigt sich links das fluoreszierende Dentin und rechts das Komposit. PBA nach sechs Monaten Lagerung; Auflichtmikroskop (4er Objektiv, 3 x Zoom, Belichtung 200 – 400 ms, AZ 100 M, Nikon, Tokio, Japan), Fluoreszenzmikroskop (AZ 100 M, Nikon) mit FITC-Filtern (Anregungsfilter 450 – 490 nm, Sperrfilter 515 - 565 nm).

## Ergebnisse

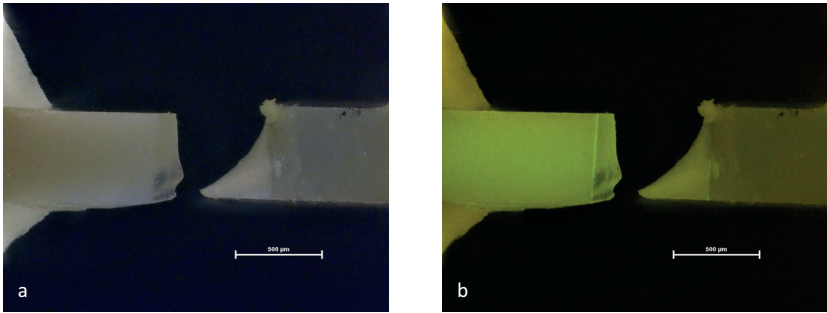


Abb. 25 a) Lichtmikroskopische Darstellung der Probe nach dem Mikrozugversuch mit einer gemischten Fraktur, Seitenansicht. b) Fluoreszenzmikroskopische Darstellung derselben Probe nach dem Mikrozugversuch mit einer gemischten Fraktur, Seitenansicht. Hierbei zeigt sich links das fluoreszierende Dentin und rechts das Komposit mit Teilen von Dentin. PBA nach sechs Monaten Lagerung; Auflichtmikroskop (4er Objektiv, 3 x Zoom, Belichtung 200 – 400 ms, AZ 100 M, Nikon, Tokio, Japan), Fluoreszenzmikroskop (AZ 100 M, Nikon) mit FITC-Filtern (Anregungsfilter 450 – 490 nm, Sperrfilter 515 - 565 nm).

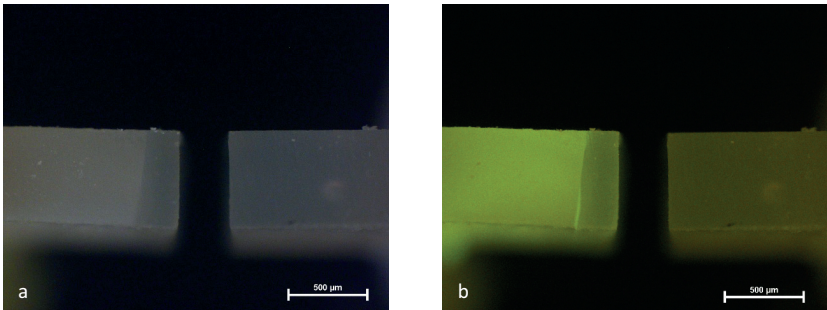


Abb. 26 a) Lichtmikroskopische Darstellung der Probe nach dem Mikrozugversuch mit einer kohäsiven Fraktur, Seitenansicht. b) Fluoreszenzmikroskopische Darstellung derselben Probe nach dem Mikrozugversuch mit einer kohäsiven Fraktur, Seitenansicht. Hierbei zeigt sich links das fluoreszierende Dentin und rechts das Komposit. PBA nach sechs Monaten Lagerung; Auflichtmikroskop (4er Objektiv, 3 x Zoom, Belichtung 200 – 400 ms, AZ 100 M, Nikon, Tokio, Japan), Fluoreszenzmikroskop (AZ 100 M, Nikon) mit FITC-Filtern (Anregungsfilter 450 – 490 nm, Sperrfilter 515 - 565 nm).

## 6.8 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

In den rasterelektronenmikroskopischen Darstellungen der Verbundzone zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Adhäsiven. So konnten bei IBU unterschiedliche Größen der Tags aufgezeigt werden (Abb. 29 – 31, S. 52 – 54), die sich ebenfalls auch bei AU initial finden ließen (Abb. 28, S. 51). Hier konnten des Weiteren auch kleinere Ausläufer an den Tags bemerkt werden. Im Vergleich dazu zeigten sich bei PBa deutlich kürzere Tags mit einer tendenziell glatteren Oberfläche (Abb. 32, S. 55 und Abb. 33, S. 56), korrelierend zu signifikant niedrigeren MPa-Werten nach 12 Monaten Lagerung. Bei der Verbundzone wies IBU, ein mittelstarkes Adhäsiv, ungefähr eine Dicke von 10  $\mu\text{m}$  auf (Abb. 31, S. 54), während AU (Abb. 28, S. 51) und PBa (Abb. 33, S. 56), Vertreter der ultramilden Adhäsive), ungefähr bei 20  $\mu\text{m}$  lagen.

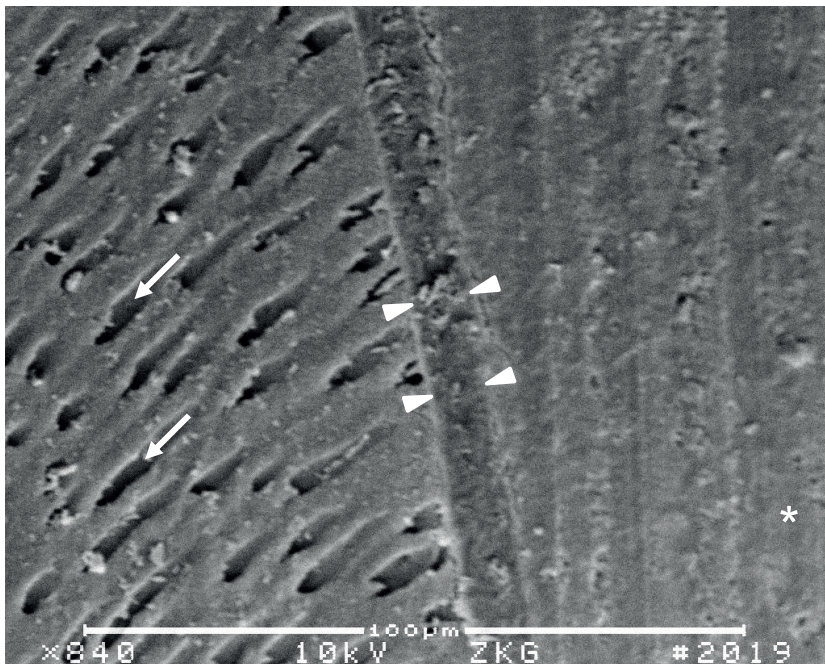


Abb. 27 Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der adhäsiven Verbundzone (weiße Pfeilköpfe). Dargestellt ist das Dentin mit den Dentintubuli (weiße Pfeile) und das Komposit (weißer Stern). ABU nach 24 Stunden Lagerung und Ätzung mit 20%iger HCl für 30 min; Rasterelektronenmikroskop (SEM Amray Model 1610 Turbo, Amray, Bedford, MA, USA), Vergrößerung 840x.

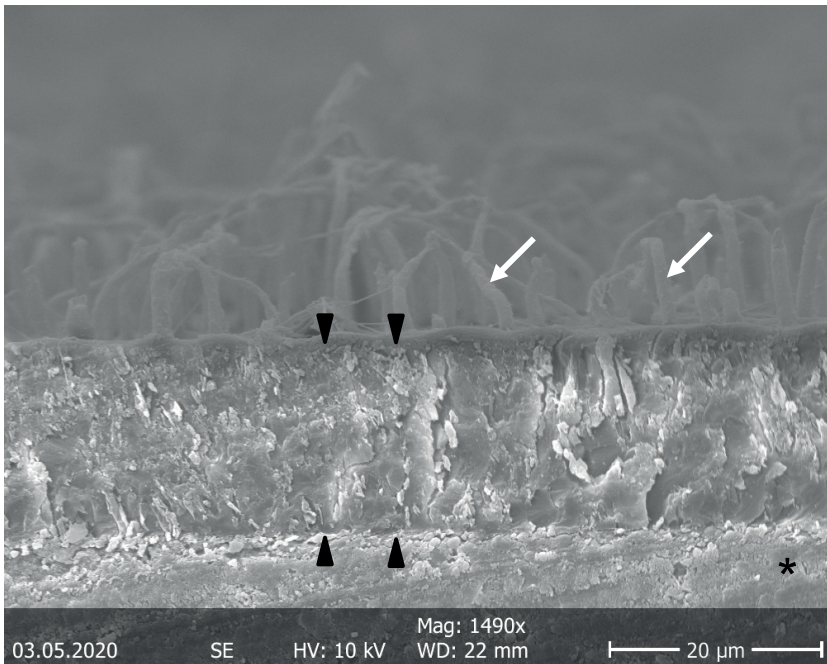


Abb. 28 Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der adhäsiven Verbundzone (schwarze Pfeilköpfe). Dargestellt ist das Komposit (schwarzer Stern) und die Adhäsiv-Tags (weiße Pfeile). AU nach 24 Stunden Lagerung und Ätzung für 6 Stunden in 37 %iger HCl-Lösung zur Auflösung der Zahnhartsubstanz; Rasterelektronenmikroskop (SEM Amray Model 1610 Turbo, Amray, Bedford, MA, USA), Vergrößerung 1490x.

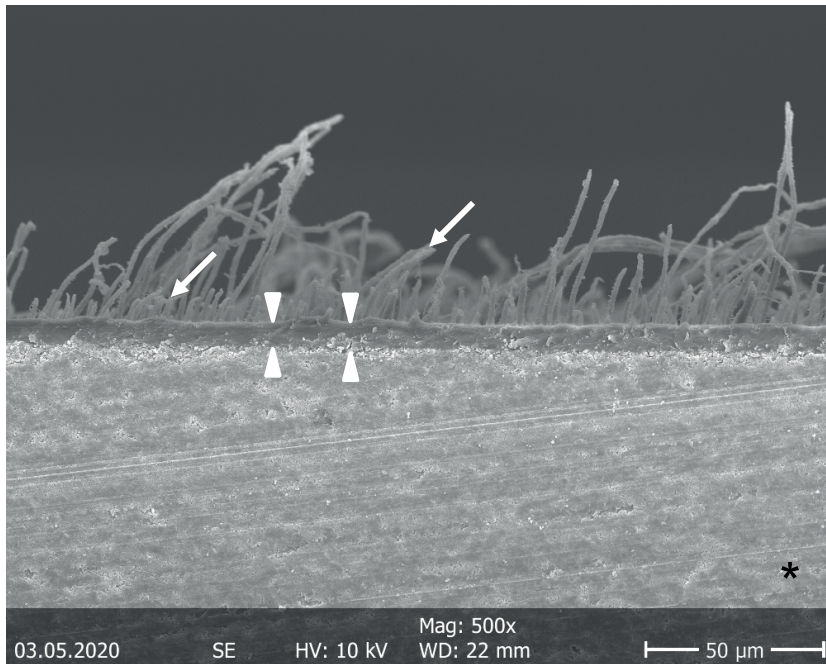


Abb. 29 Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der adhäsiven Verbundzone (weiße Pfeilköpfe). Dargestellt ist das Komposit (schwarzer Stern) und die Adhäsiv-Tags (weiße Pfeile). IBU nach sechs Monaten Lagerung und Ätzung für 6 Stunden in 37 %iger HCl-Lösung zur Auflösung der Zahnhartsubstanz; Rasterelektronenmikroskop (SEM Amray Model 1610 Turbo, Amray, Bedford, MA, USA), Vergrößerung 500x.

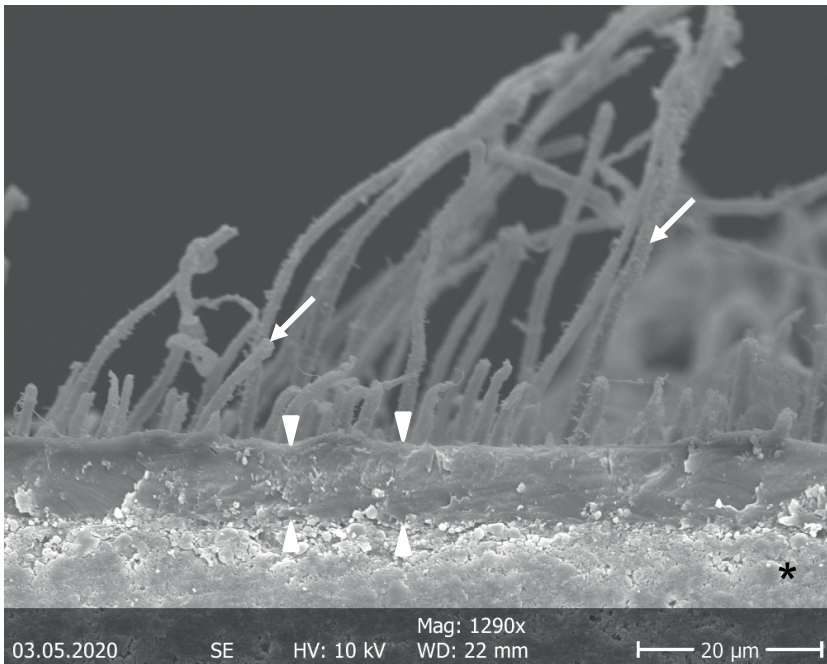


Abb. 30 Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der adhäsiven Verbundzone (weiße Pfeilköpfe). Dargestellt ist das Komposit (schwarzer Stern) und die Tags unterschiedlicher Höhe (weiße Pfeile). IBU nach sechs Monaten Lagerung und Ätzung für 6 Stunden in 37 %iger HCl-Lösung zur Auflösung der Zahnhartsubstanz; Rasterelektronenmikroskop (SEM Amray Model 1610 Turbo, Amray, Bedford, MA, USA), Vergrößerung 1290x.

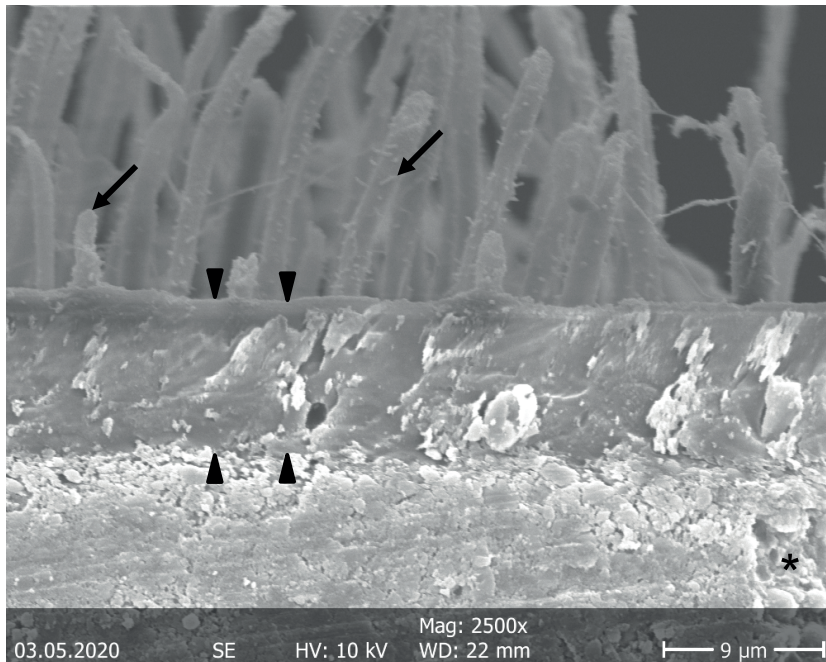


Abb. 31 Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der adhäsiven Verbundzone (schwarze Pfeilköpfe). Dargestellt ist das Komposit (schwarzer Stern) und die Tags (schwarze Pfeile). Bemerke die unterschiedliche Höhe der Tags und die kleinen Ausläufer an den Tags. IBU nach sechs Monaten Lagerung und Ätzung für 6 Stunden in 37 %iger HCl-Lösung zur Auflösung der Zahnhartsubstanz; Rasterelektronenmikroskop (SEM Amray Model 1610 Turbo, Amray, Bedford, MA, USA), Vergrößerung 2500x.

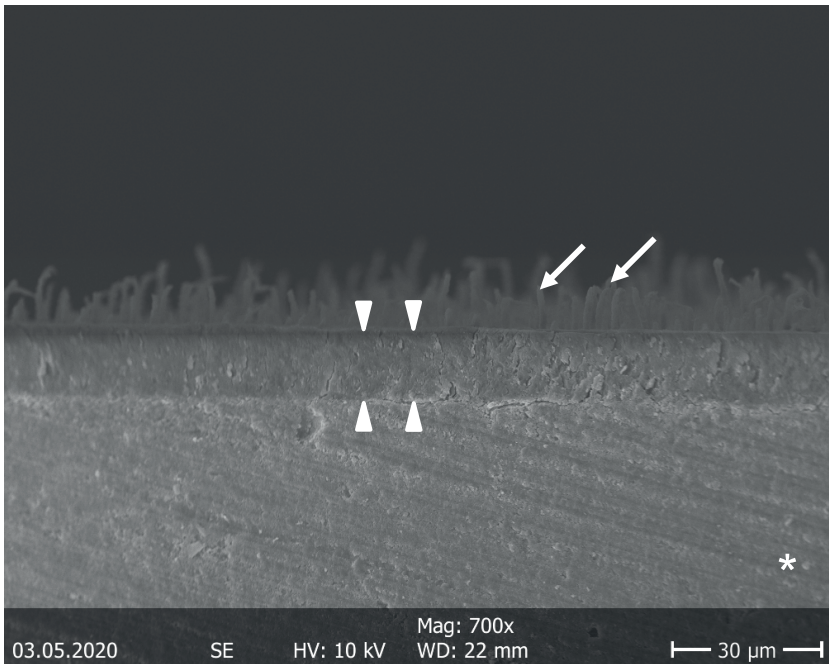


Abb. 32 Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der adhäsiven Verbundzone (weiße Pfeilköpfe). Dargestellt ist das Komposit (weißer Stern) und die Tags (weiße Pfeile). PBA nach zwölf Monaten Lagerung und Ätzung für 6 Stunden in 37 %iger HCl-Lösung zur Auflösung der Zahnhartsubstanz; Rasterelektronenmikroskop (SEM Amray Model 1610 Turbo, Amray, Bedford, MA, USA), Vergrößerung 700x.

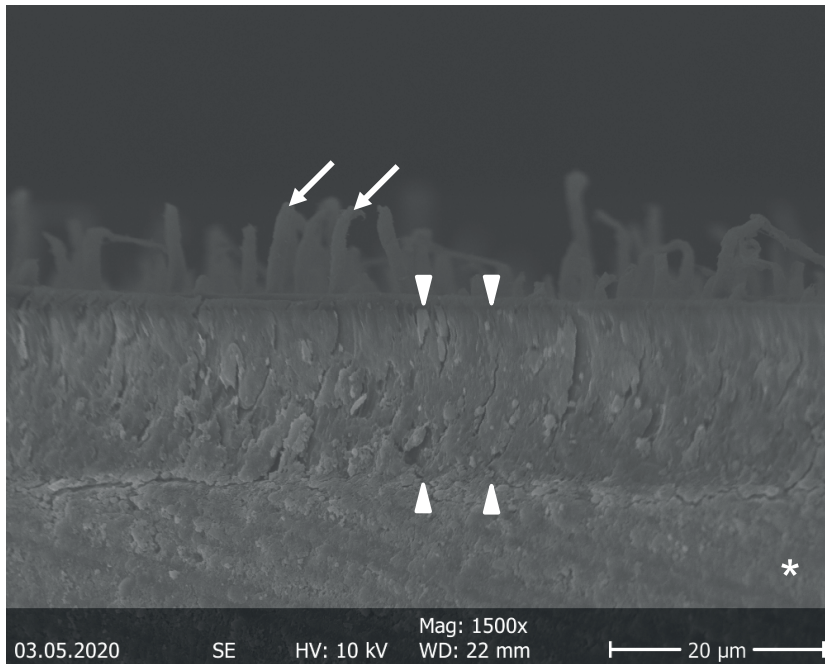


Abb. 33 Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der adhäsiven Verbundzone (weiße Pfeilköpfe). Dargestellt ist das Komposit (weißer Stern) und die Tags (weiße Pfeile). Bemerke die verkürzten Tags. PBa nach zwölf Monaten Lagerung und Ätzung für 6 Stunden in 37 %iger HCl-Lösung zur Auflösung der Zahnhartsubstanz; Rasterelektronenmikroskop (SEM Amray Model 1610 Turbo, Amray, Bedford, MA, USA), Vergrößerung 1500x.

## 6.9 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung

Die Darstellung der Verbundzone unter dem Transmissionselektronenmikroskop (Zeiss EM 902, Digitalkamera: Slow-scan 2K CCD camera (TRS, TRÖNDLE Restlichtverstärkersysteme), Aufnahmeprogramm (capturing software) inkl. Anpassung Helligkeit und Kontrast: ImageSP (TRS und SYSPROG)), wies je nach Adhäsiv bestimmte Charakteristika auf. In Abhängigkeit von der Präparation der Schicht konnten tangential oder vertikal Dentintubuli erfasst werden (Abb. 35, S. 59; Abb. 37 und 38, S. 61 f.). Die Hybridschicht ließ sich anhand der deutlich weniger transluzenteren Schicht am Dentin vermuten (s. Abb. 34 – 40, S. 58 – 64). Diese schien beim Adhäsiv ABU im Verlauf der Lagerungszeit an Opazität zuzunehmen (Abb. 34 – 36, S. 58 – 60). Hier konnten auch Unterschiede in der Homogenität der Adhäsivschicht aufgezeigt werden. Das Adhäsiv ABU wies im Gegensatz zum Adhäsiv AU (Abb. 37, S. 61), das deutliche Präzipitate enthält, eine homogene Adhäsivschicht auf. Auffällig beim mittelstarken Adhäsiv IBU war eine mit der Lagerungszeit zunehmende Einlagerung in der Adhäsivschicht (Abb. 38 – 40, S. 62 – 64). Hierbei zeigte sich ein sich anreichernder Farbverlauf zur Hybrid- und Dentinschicht. Dies stellte sich ähnlich einer „Klaviertastatur“ dar (Abb. 39, S. 63, und Abb. 40, S. 64).

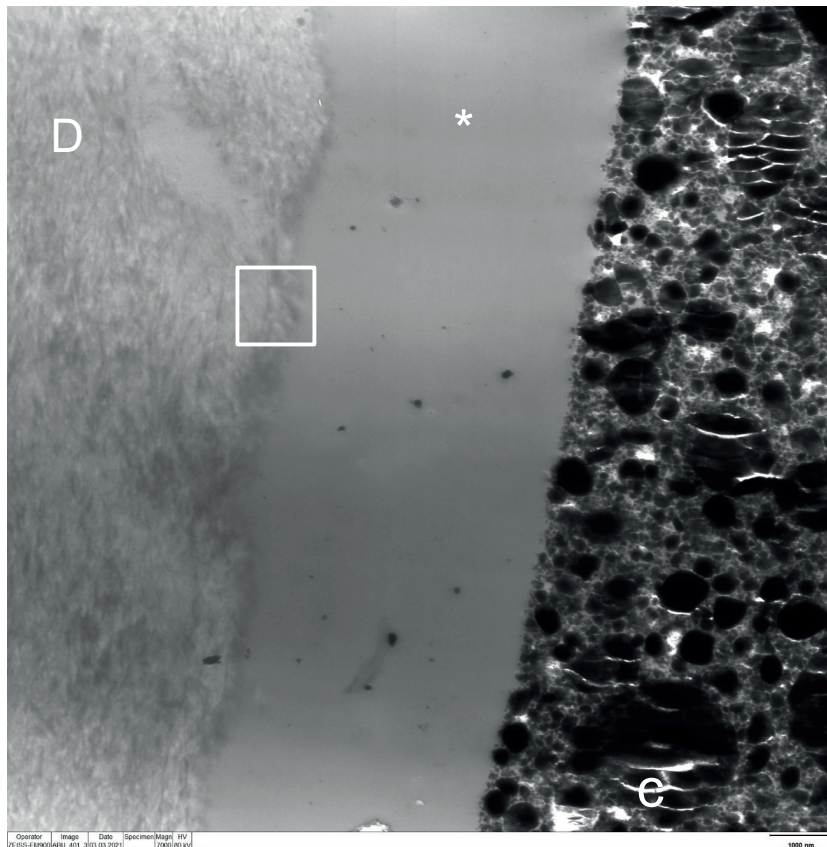


Abb. 34 Transmissionselektronenmikroskopische Darstellung der Verbundzone. Dargestellt ist das Komposit (c), die Adhäsivschicht (weißer Stern) und das Dentin (D) mit reichlich Kollagenfasern. Bemerke die annähernd homogene Adhäsivschicht und die relativ helle Hybridschicht (weißes Quadrat). ABU nach 24 Stunden Lagerung; Transmissionselektronenmikroskop (Zeiss EM 902, Digitalkamera: Slow-scan 2K CCD camera (TRS, TRÖNDLE Restlichtverstärkersysteme), Aufnahmeprogramm (capturing software) inkl. Anpassung Helligkeit und Kontrast: ImageSP (TRS und SYSPROG)), Vergrößerung 7000x.

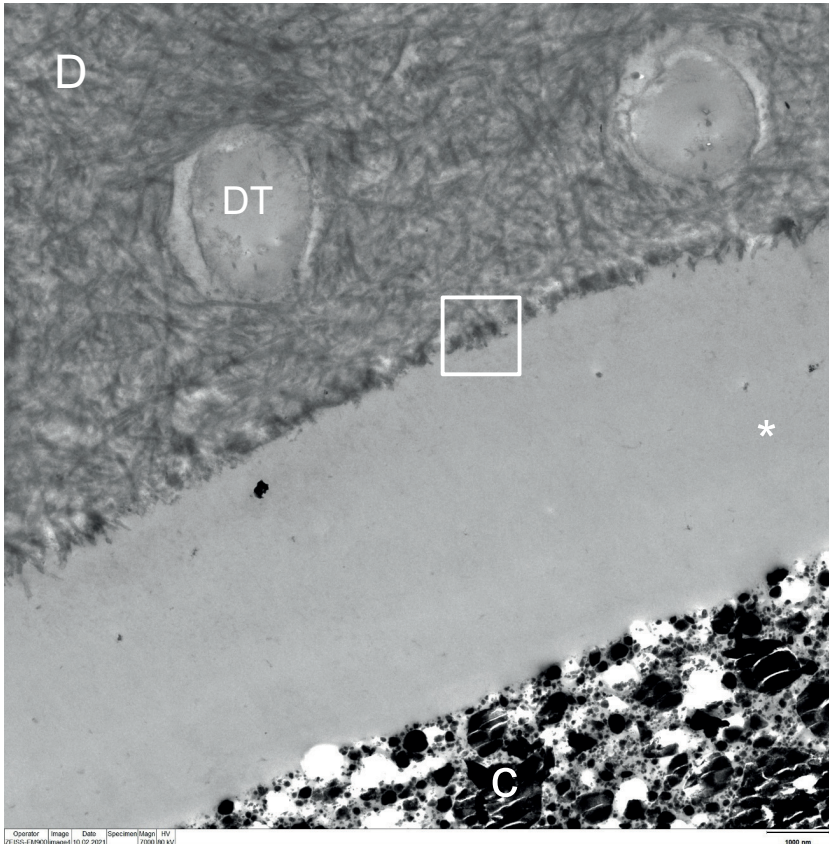


Abb. 35 Transmissionselektronenmikroskopische Darstellung der Verbundzone. Dargestellt ist das Komposit (c), die Adhäsivschicht und das Dentin (D) mit Dentintubuli (DT). Bemerke die annähernd homogene Adhäsivschicht und die sich andeutende Hybridschicht (weißes Quadrat). ABU nach zwölf Monaten Lagerung; Transmissionselektronenmikroskop (Zeiss EM 902, Digitalkamera: Slow-scan 2K CCD camera (TRS, TRÖNDLE Restlichtverstärkersysteme), Aufnahmeprogramm (capturing software) inkl. Anpassung Helligkeit und Kontrast: ImageSP (TRS und SYSPROG)), Vergrößerung 7000x.

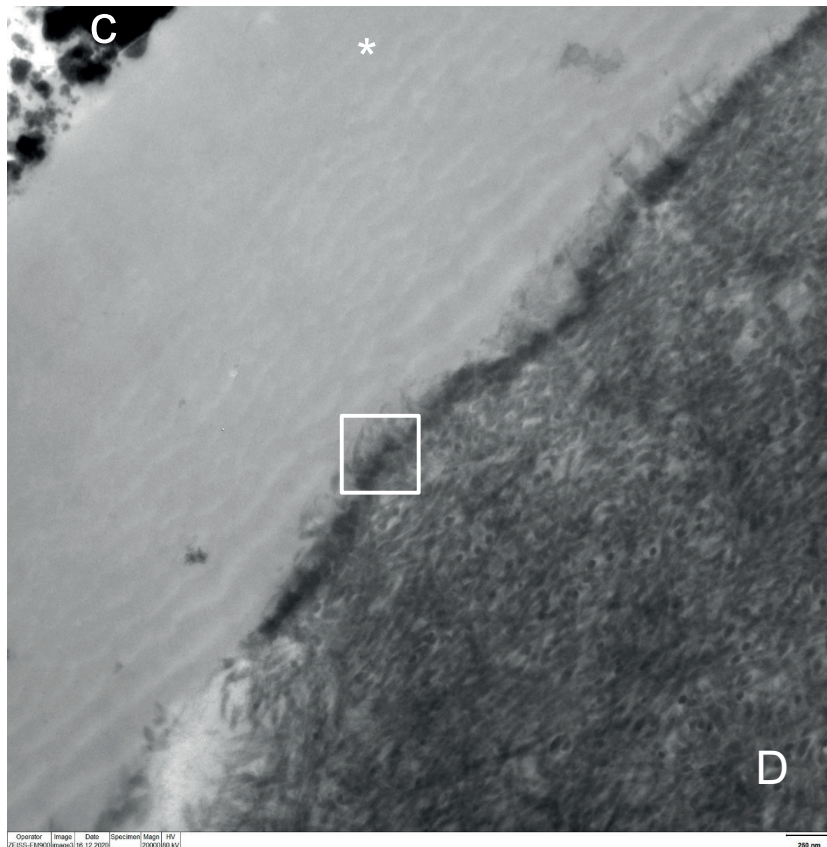


Abb. 36 Transmissionselektronenmikroskopische Darstellung der Verbundzone. Dargestellt ist das Komposit (c), die Adhäsivschicht (weißer Stern) und das Dentin (D). Bemerke die annähernd homogene Adhäsivschicht und die im Vergleich zu den vorherigen Abbildungen deutliche dunklere Hybridschicht (weißes Quadrat). ABU nach zwölf Monaten Lagerung; Transmissionselektronenmikroskop (Zeiss EM 902, Digitalkamera: Slow-scan 2K CCD camera (TRS, TRÖNDLE Restlichtverstärkersysteme), Aufnahmeprogramm (capturing software) inkl. Anpassung Helligkeit und Kontrast: ImageSP (TRS und SYSPROG)), Vergrößerung 7000x.

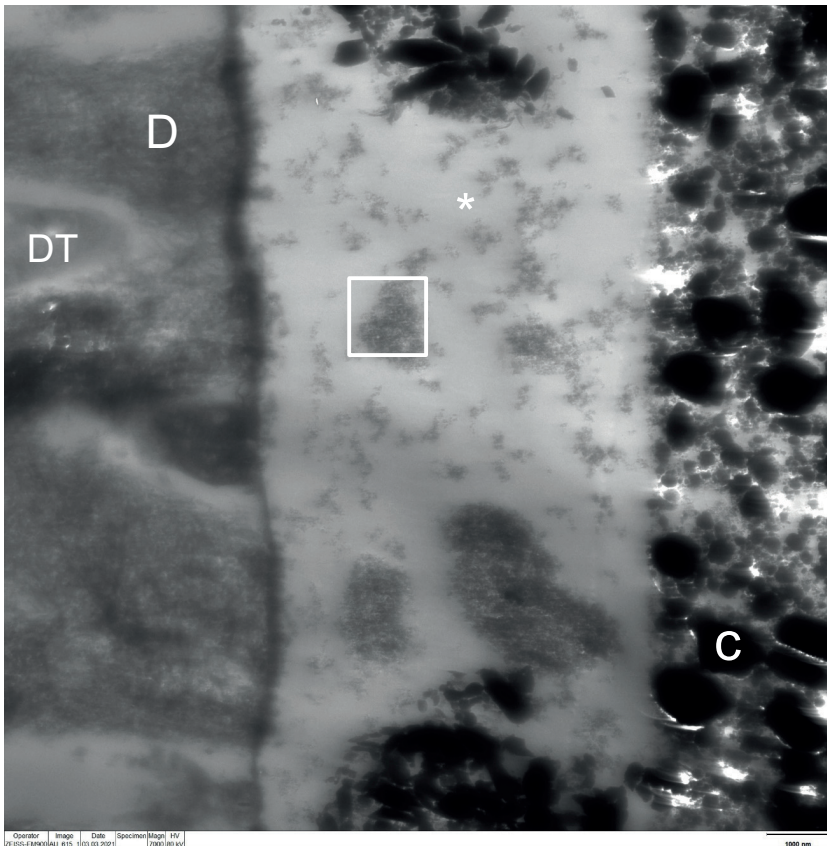


Abb. 37 Transmissionselektronenmikroskopische Darstellung der Verbundzone. Dargestellt ist das Komposit (c), die Adhäsivschicht (weißer Stern) und das Dentin (D) mit Dentintubuli (DT). Beachte die inhomogene Adhäsivschicht mit Präzipitaten (weißes Quadrat). AU nach 24 Stunden Lagerung; Transmissionselektronenmikroskop (Zeiss EM 902, Digitalkamera: Slow-scan 2K CCD camera (TRS, TRÖNDLE Restlichtverstärkersysteme), Aufnahmeprogramm (capturing software) inkl. Anpassung Helligkeit und Kontrast: ImageSP (TRS und SYSPROG)), Vergrößerung 7000x.

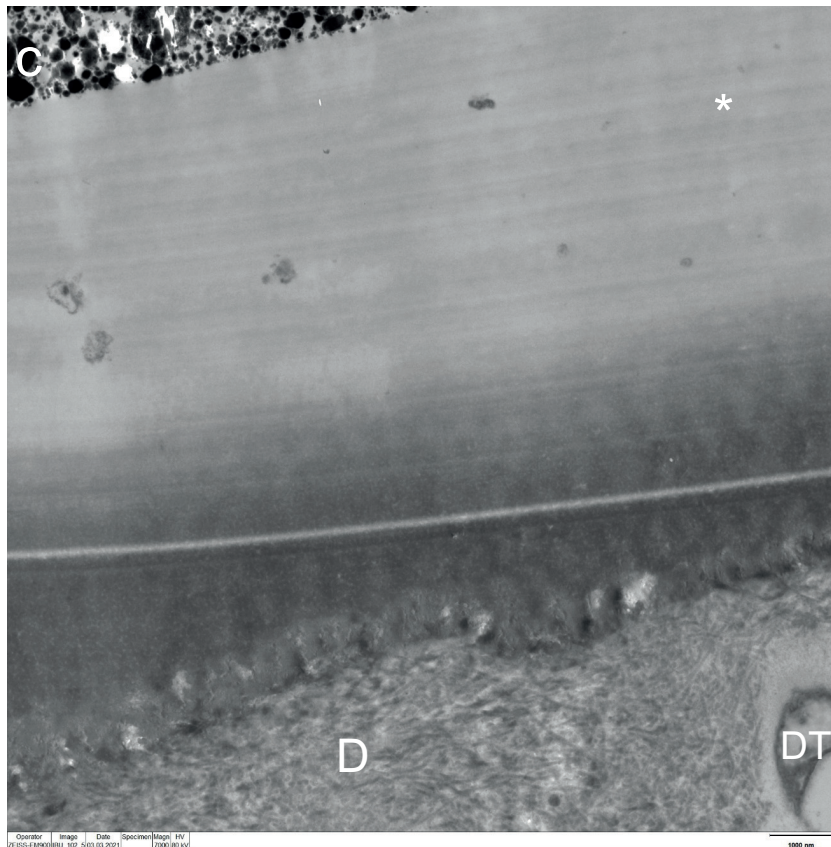


Abb. 38 Transmissionselektronenmikroskopische Darstellung der Verbundzone. Dargestellt ist das Komposit (c), die Adhäsivschicht (weißer Stern) und das Dentin (D) mit Dentintubuli (DT). Bemerke den Verlauf in der Adhäsivschicht zum Dentin hin und die sich andeutende Hybridschicht. Die parallel zur Hybridschicht verlaufende weiße Linie spricht eher für ein Artefakt bei der Probenherstellung. IBU nach 24 Stunden Lagerung; Transmissionselektronenmikroskop (Zeiss EM 902, Digitalkamera: Slow-scan 2K CCD camera (TRS, TRÖNDLE Restlichtverstärkersysteme), Aufnahmeprogramm (capturing software) inkl. Anpassung Helligkeit und Kontrast: ImageSP (TRS und SYSPROG)), Vergrößerung 7000x.

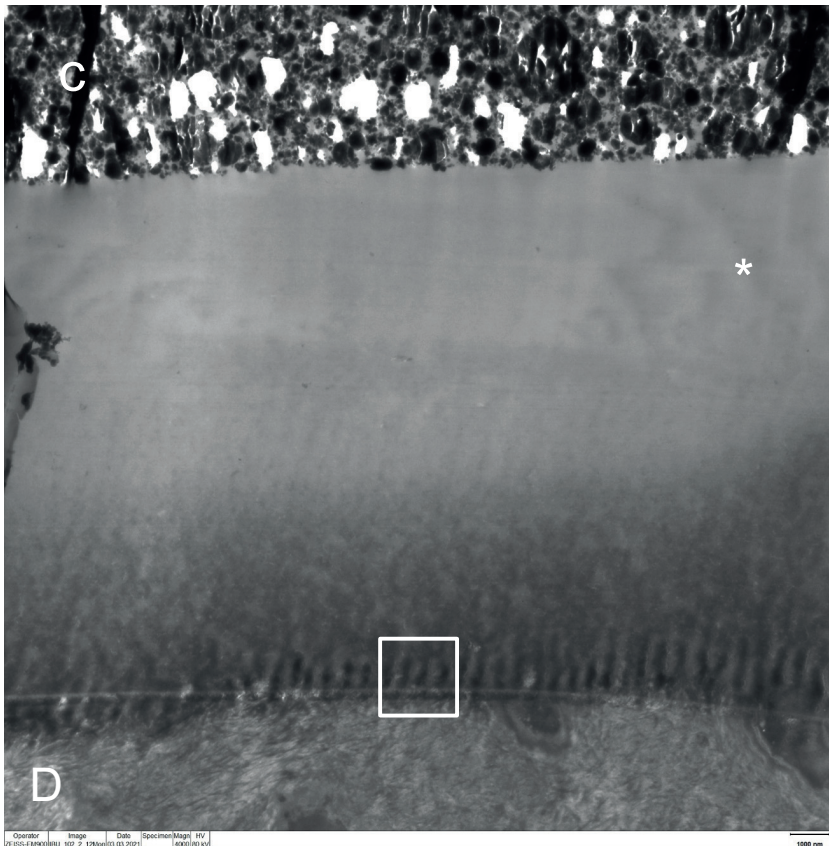


Abb. 39 Transmissionselektronenmikroskopische Darstellung der Verbundzone. Dargestellt ist das Komposit (c), die Adhäsivschicht (weißer Stern) und das Dentin (D) mit Dentintubuli. Bemerke den deutlichen Verlauf in der Adhäsivschicht mit einem „Klaviertastenphänomen“ (weißes Quadrat) in der Hybridschicht. IBU nach zwölf Stunden Lagerung; Transmissionselektronenmikroskop (Zeiss EM 902, Digitalkamera: Slow-scan 2K CCD camera (TRS, TRÖNDLE Restlichtverstärkersysteme), Aufnahmeprogramm (capturing software) inkl. Anpassung Helligkeit und Kontrast: ImageSP (TRS und SYSPROG)), Vergrößerung 4000x.

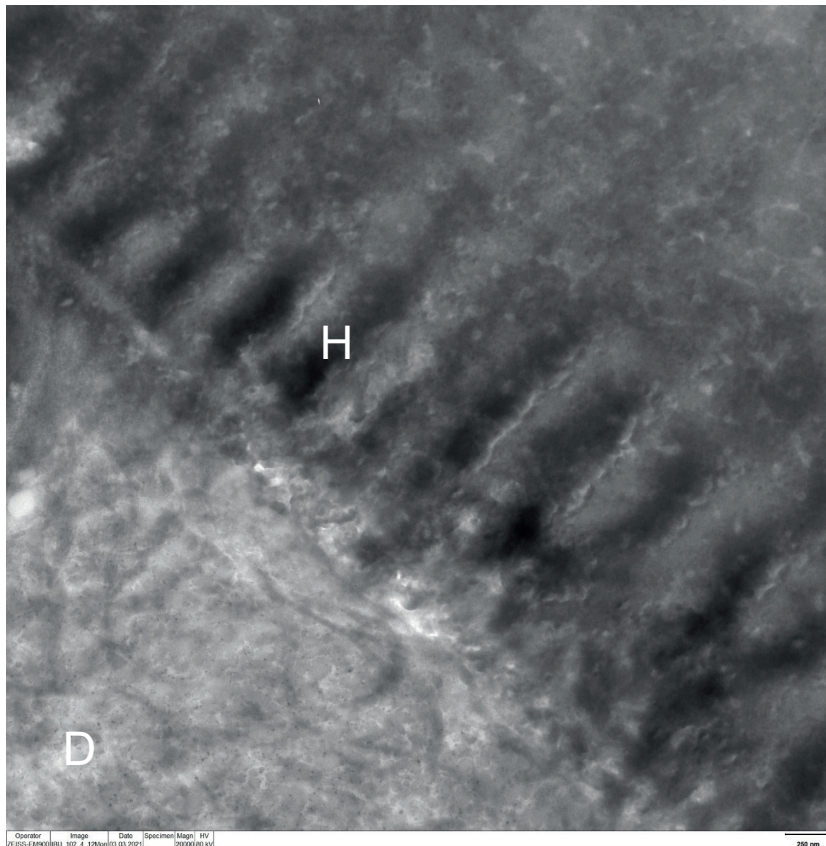


Abb. 40 Transmissionselektronenmikroskopische Darstellung der Hybridschicht. Dargestellt ist die Adhäsivschicht und das Dentin (D) mit Kollagenfasern. Beachte die Adhäsivschicht mit einem „Klaviertastenphänomen“ in der Hybridschicht (H). IBU nach zwölf Monaten Lagerung, Transmissionselektronenmikroskop (Zeiss EM 902, Digitalkamera: Slow-scan 2K CCD camera (TRS, TRÖNDLE Restlichtverstärkersysteme), Aufnahmeprogramm (capturing software) inkl. Anpassung Helligkeit und Kontrast: ImageSP (TRS und SYSPROG)), Vergrößerung 20000x.

## 7 Diskussion

Ziel dieser *in vitro*-Studie war die Verbundfestigkeit von unterschiedlichen Universaladhäsiven im *Self-Etch*-Verfahren am Milchzahndentin nach verschiedenen Lagerungszeiten einander gegenüberzustellen. Die Haftwerte sind nicht als Absolutwerte anzunehmen. Sie dienen der Gegenüberstellung der unterschiedlichen Adhäsive unter Einfluss eines veränderten pH-Wertes und Lösungsmittels sowie des funktionellen Monomers, konkret 10-MDP. Verglichen wurde mit dem Goldstandard PBNT. Die Proben wurden unter standardisierten Bedingungen verarbeitet und in Aqua dest. bei 37 °C gelagert. Es wurden anschließend die Haftwerte nach unterschiedlichen Lagerungszeiten (24 Stunden, sechs Monaten und zwölf Monaten) mithilfe des Mikrozugversuchs gemessen. Exemplarisch wurden Proben unter dem Licht-, Fluoreszenz-, Raster- und Transmissionselektronenmikroskop evaluiert. Hierbei zeigten sich unterschiedliche Haftwerte, wobei AU die signifikant höchsten Haftwerte nach sechs und zwölf Monaten im Vergleich zur Kontrollgruppe PBNT aufwies. Über die verschiedenen Lagerungszeiten hinweg ergaben sich signifikant niedrigere Werte beim Adhäsiv GPB. Je nach Lösungsmittel und pH-Wert zeigten sich ebenfalls Unterschiede bei den Haftwerten. Hinsichtlich der Bruchmodi zeigte sich keine einheitliche Verteilung.

Die Adhäsivtechnik ist seit 1955 durch *Buonocore* etabliert und in der stetigen Weiterentwicklung [142]. Bei der Anwendung spielen die Zeit und Techniksensitivität der verwendeten Materialien eine entscheidende Rolle. Anforderungen wie eine vereinfachte Handhabung und multifunktionaler Einsatz in der permanenten als auch in der primären Dentition förderten die Entwicklung von Universaladhäsiven. Diese zeichnen sich durch ihre multimodale Anwendbarkeit aus. Sie können im sogenannten *Etch-and-Rinse*-Verfahren aber auch im *Self-Etch*-Verfahren angewendet werden [40]. Für die bleibende Dentition liegen zahlreiche Studien vor, um die Ergebnisse der verschiedenen Verfahren zu repräsentieren [21]. In der ersten Dentition liegen nur begrenzt dazu Daten vor [3, 20, 79]. Hierbei werden die *Two-Step Etch-and-Rinse*-Adhäsive in der primären Dentition den *Self-Etch*-Adhäsiven vorgezogen [37, 84].

## Diskussion

### 7.1 Material und Methode

#### 7.1.1 Humanes Substrat

Die *in vitro*-Studie anhand exfolierter und extrahierter Zähne eignet sich grundsätzlich zur präklinischen Untersuchung der Adhäsive. Hierfür halfen u.a. Zahnarztpraxen in ganz Deutschland, die Milchzähne mit Einverständnis der Erziehungsberechtigten und Patienten zur Verfügung zu stellen. Die Milchzähne wurden durch die Zahnärzte nach ausführlicher Aufklärung der Patienten und Bevollmächtigten gesammelt. Dies stellte sich als äußerst mühsam heraus, da für die Studie nicht durchweg Milchzähne ad hoc zur Verfügung standen. Es kam zu längeren Pausen zwischen den Lieferungen.

Die Praxen wurden jeweils schriftlich in die Handhabung der ausgegebenen Röhren mit Chloramin-T-Lösung instruiert. Die Zähne sollten max. vier Wochen in dieser Lösung verbleiben bis zur weiteren Verarbeitung in domo. Trotz alledem sind eine falsche Handhabung als auch zu längeren Lagerungszeiten der Zähne nicht vollständig auszuschließen.

Die Gruppen wurden jeweils beim Eintreffen der Zähne unter eingeschränkter Randomisierung zu je sechs Zähnen pro Gruppe und Lagerungszeit zusammengestellt und anschließend den Adhäsiven zugeordnet. Hierbei wurde auf eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Größe der Dentinfläche innerhalb der Gruppen geachtet, um eine nahezu gleiche Stäbchenanzahl pro Gruppe zu gewährleisten. Aufgrund des reduzierten Angebots des Substrats wurden ebenfalls kariöse Zähne, die maximal eine Schmelzkaries aufwiesen, verwendet. Diese wurde großzügig mittels der Säge entfernt. Hierbei kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass ein Unterschied in der Makro- und Mikromorphologie des Substrates bestanden haben könnte. Auch können aus der Verwendung unterschiedlicher Milchzähne, in Form von Inzisiven und Molaren, und des damit einhergehenden unterschiedlichen morphologischen Aufbaus abweichende Haftwerte resultieren. Die Orientierung der Dentintubuli unterscheidet sich in den Arealen innerhalb des Dentins [31]. Werden diese in der Aufbereitung senkrecht eröffnet, kann hier eine optimalere Penetration des Adhäsivs und damit mögliche höhere Haftwerte erzielt werden. Unterschieden wird ebenfalls zwischen pulpafernem und pulpanahem Dentin. Auch hier zeigten sich unterschiedliche Haftwerte [98, 144]. Der Zahn muss jedoch als Gesamtkonstrukt evaluiert werden, um sich vergleichbaren klinischen Studien anzunähern.

## Diskussion

Dadurch dass vornehmlich mit menschlichem Substrat, dem Dentin, die Untersuchungen durchgeführt wurden, beeinflusst die Zusammensetzung und Lagerung der Zahnhartsubstanz den Versuch erheblich. Somit könnte eine falsche Handhabung der Lagerung u.a. zu einer Übertrocknung durch einen Flüssigkeitsverlust innerhalb der Zahnhartsubstanz führen und damit einen Einfluss auf das Haftvermögen haben. Es zeigen sich dementsprechend Unterschiede zwischen vitalen und devitalen Zähnen. In devitalen Zähnen fehlt der physiologisch zunächst vorhandene Dentinliquor [140]. Dieser wird durch die Pulpa als extrazelluläre Gewebeflüssigkeit produziert und tritt bei externen thermischen, chemischen oder mechanischen Reizen, so u.a. bei der Präparation oder Trockenlegung, aus den Tubuli durch Druckausgleich an der Dentinoberfläche aus [87, 107]. Die natürliche Zahnhartsubstanz unterliegt zwar Schwankungen in der Zusammensetzung, sodass niemals völlig identische Proben erwartet werden können, ermöglicht aber im Gegensatz zu künstlich hergestelltem Hydroxylapatit oder boviner Zahnhartsubstanz den Vergleich der *in-vitro*-Untersuchung mit späteren klinischen Untersuchungen [144].

Die Proben wurden zur Simulation der natürlichen Mundhöhle in einem Inkubationsschrank in Aqua dest. bei 37 °C gelagert. Enoral wirken jedoch weitere Einflüsse auf den Zahn, u.a. die chemische und bakterielle Zusammensetzung des Speichels und der Nahrung sowie die Mastikation auf die Zähne. Dadurch können ebenfalls makro- und mikromorphologische Schwankungen in der Zahnhartsubstanz – dem natürlichen „Biokomposit“ - auftreten [82]. Diese können mittels Verfahren wie dem Thermocycling, dem Kariesmodell oder der Kausimulator annähernd simuliert werden [7, 17, 125, 128]. Zur Untersuchung der Adhäsive bezüglich dieser Einflussfaktoren bedarf es weiterer Studien [36]. Jedoch ist die Übertragbarkeit auf die allumfassende äußerst komplexe Situation enoral und *in vivo* nur eingeschränkt möglich [1, 24, 117]. Bei klinischen Untersuchungen können Kontaminationen mit Speichel oder Blut zu einer Verschlechterung der Adhäsion führen [48]. Durch *in vitro* Untersuchungen können diese Einflüsse ausgeschlossen werden. Die Verbundfestigkeit dient somit als erster Anhaltspunkt zur Evaluation der Adhäsive. Hiermit können grundlegende Eigenschaften der Adhäsive überprüft werden. Weitere Untersuchungen, u.a. der Scherversuch, können angeschlossen werden.

*Post extractionem* wurden die Zähne in einer 0,5%igen Chloramin-T-Lösung gelagert. Chloramin-T ist ein weißer, kristalliner Feststoff, der durch seine hohe oxidative Kraft

## Diskussion

bakterizid wirkt, weshalb Chloramin-T in der Medizin als Desinfektionsmittel und Antiseptikum verwendet wird. Besonders in der Zahnmedizin wird es neben Thymol zur Konservierung extrahierter Zähne für wissenschaftliche Zwecke benutzt. Unter anderem wird Chloramin-T durch seine antimikrobiellen und leicht zytotoxischen Eigenschaften in der Medizin, Zahn- und Veterinärmedizin, Lebensmittelherstellung und Landwirtschaft sowie zur Wasserdesinfektion verwendet. Es wird sowohl zur Oberflächen- und Instrumentendesinfektion als auch zur Desinfektion von Verbrennungen, Verletzungen und als Mundspüllösung angewandt [91]. Chloramin-T eignet sich ebenfalls zur Lagerung von Zähnen über einen begrenzten Zeitraum ohne erheblichen Einfluss auf die Adhäsion [116]. Lagerung in Formalin oder Thymol führten in Studien zu niedrigeren Haftwerten [121]. In dieser Studie wurden die Proben anschließend in Aqua dest. bei 37°C verwahrt.

### 7.1.2 Adhäsivsysteme

Der abhängige Faktor, das verwendete Adhäsiv, sollte idealerweise von einer Charge innerhalb einer Gruppe gleicher Lagerungszeit stammen. Hierdurch lassen sich mögliche während des industriellen Herstellungsprozesses entstandene Unterschiede in der Zusammensetzung vermeiden. Auch eine falsche Lagerung der Adhäsive kann bereits zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung oder einer verfrühten respektive verspäteten Polymerisation führen. Aufgrund des Versuchsaufbaus über einen langen Zeitraum ließ sich jedoch in der vorliegenden Studie nicht immer dieselbe Charge in den Gruppen gleicher Adhäsive verwenden. Entsprechendes gilt für die verwendeten Komposite. Es wurden aktuelle und auf dem Markt frei verkäufliche Adhäsive für die Studie ausgewählt. Die Produkte sind frei verfügbar und bereits in der klinischen Anwendung. Dabei handelt es sich um Vertreter der Universaladhäsive. Die verwendeten Adhäsive unterscheiden sich u.a. in ihrer chemischen Zusammensetzung. Die gemeinsamen Komponenten sind das funktionelle Monomer 10-MDP, ausgenommen PBNT als Kontrollgruppe, und die Lösungsmittel. Weitere Komponente wie Initiatoren, Stabilisatoren und Füllkörper können differieren und somit Einfluss auf die Haftvermittlung ausüben.

Die Adhäsive und das Komposit wurden stets nach Herstellerangaben appliziert und verarbeitet. Die Applikation des Adhäsivs erfolgte in einer bzw. zwei Schichten. Dabei

## Diskussion

sollte die Dentinfläche vollständig benetzt sein. Doch jedes Adhäsiv hat verschiedene Verarbeitungsvorgaben. So wurde u.a. das Adhäsiv GBP durch einen maximalen Luftstrom über 5 sec verpüstert. Dadurch könnte eine Diskontinuität der Adhäsivschicht entstanden sein, die zu den niedrigeren Haftwerten geführt haben könnte. Eine verkürzte Bearbeitung mit dem Luftstrom könnte ebenfalls zu niedrigeren Haftwerten geführt haben. Die optimale Zeit zum Verpüstern und der damit verbundenen Evaporation des Lösungsmittels liegt bei 15 - 30 Sekunden, ist jedoch materialabhängig [54, 55]. Ähnlich verhält es sich mit dem optimalen Luftdruck [39]. Die Adhäsive wiesen unterschiedliche Verarbeitungsschritte bei der aktiven oder passiven Infiltration und der Einwirkzeit auf [71]. So wurden diese hier explizit nach Herstellerangaben verarbeitet, um produktspezifische Fehlerquellen zu vermeiden.

Des Weiteren wurde regelmäßig die Lichtleistung der Polymerisationslampe ( $> 1000 \frac{mW}{cm^2}$ ) überprüft, denn eine unzureichende Polymerisationsleistung verhindert die ausreichende Vernetzung der Moleküle, woraus sich wiederum Instabilitäten in der Hybridschicht ergeben können. Jeder Hersteller gibt dabei eine Mindestintensität an, die jeweils berücksichtigt wurde. Überdies spielt die Polymerisationszeit ebenfalls eine entscheidende Rolle. Um einen ausreichenden Grad an Polymerisation zu erreichen, wurde eine standardisierte Polymerisationszeit von mind. zehn Sekunden bei den Adhäsiven und mind. 40 Sekunden bei den Kompositen durchgeführt. Die Polymerisationslampe wurde regelmäßig vor Verwendung bei einer Gruppe auf ihre Lichtleistung getestet. Hierbei spielen die Parameter Lichtaustrittsfenster, Lichtleistung und Strahlenprofil eine wichtige Rolle [118]. Jedoch müssen auch die Gegebenheiten der Materialien beachtet werden. Die Farbe und Transluzenz sowie auch die Schichtstärke der Materialien beeinflussen die Polymerisation erheblich [112].

### 7.1.3 Probenherstellung und Versuchsaufbau

Um eine Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, sollte möglichst unter standardisierten Bedingungen gearbeitet werden. Das Ziel der Methode ist eine valide Untersuchung des Zielparameters, die wiederholt zuverlässige Ergebnisse anzeigt, welche auch auf ähnliche klinische Ergebnisse schließen lassen können. Hierbei sollten mögliche Fehlerquellen reduziert werden.

## Diskussion

Diese Kriterien werden im Rahmen des Mikrozugversuchs ( $\mu$ TBS) erfüllt, welcher sich hierdurch auch in der Literatur als vorzugswürdige Methode etabliert hat [9, 120, 140]. Der Mikrozugversuch ermöglicht eine effiziente Nutzung des humanen Substrates. Durch die Vielzahl an Proben kann dabei eine zuverlässige *in vitro*-Evaluation der Haftwerte unter standardisierten Bedingungen erfolgen. Weitere Testmöglichkeiten bestehen zwar im Makrozugversuch (*Macro*-TBS) oder dem *Shear Bond Strength Test* (SBS). *Macro*-TBS oder -SBS bieten zwar eine einfache Probenherstellung und -handhabung, sind aber eingeschränkt aussagekräftig, weil hier meist lediglich eine geringe Anzahl an Proben bei einem hohen Bedarf an Zähnen hergestellt werden können. Es entsteht möglicherweise ein verzerrtes Ergebnis mit einer hohen Standardabweichung.

Im Vergleich bieten der *micro*-TBS ( $\mu$ TBS)- oder -SBS-Versuch eine deutlich höhere Probenanzahl. Hier werden Flächen von  $< 1 \text{ mm}^2$  generiert, die eine optimale Ausnutzung des Substrates und damit eine größere Aussagekraft gewährleisten. Die Standardabweichung innerhalb einer Gruppe ist geringer. Dieser Vorteil lässt sich besonders in der ersten Dentition mit einer geringeren Fläche der Zahnhartsubstanz nutzen. Jedoch weisen Milchzähne eine geringere Dicke der Zahnhartsubstanz auf, der gegebenenfalls mit einem zusätzlichen Aufbau entgegengewirkt werden muss. Die *micro*-Untersuchungen sind zwar damit deutlich zeit- und laboraufwendiger sowie weitaus techniksensitiver, ermöglichen aber aussagekräftigere Ergebnisse. (*Micro*-)TBS-Versuche weisen den Vorteil auf, dass sie im Gegensatz zu (*micro*-)SBS-Versuchen eine gleichmäßige Krafteinwirkung auf die Adhäsivfläche bewirken. Daraus resultieren bei (*micro*-)SBS-Versuchen bei deutlich höherer Krafteinwirkung geringere Messwerte. Die Krafteinwirkung ist bei (*micro*-)SBS-Versuchen zudem ungleichmäßiger. Der  $\mu$ TBS-Versuch hat sich als die geeignete Methode für die Untersuchung in dieser Studie gezeigt [70].

Der Versuchsaufbau des  $\mu$ TBS ermöglicht dabei aber eine effektivere Ausnutzung des Substrats zur Herstellung zahlreicher Proben [8]. Durch eine gleichmäßigere Kraftverteilung auf die Adhäsivfläche im Vergleich zu den *Shear Bond Strength Test* sind hier Haftwerte mit höherer Reliabilität reproduzierbar [59]. Besonders unter der Prämisse einer kleineren Fläche der Milchzähne im Vergleich zur permanenten Dentition können dabei Stäbchen mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 0,75 mm und damit einer Fläche von  $0,5625 \text{ mm}^2$  produziert werden. In vielen Studien werden Stäbchen mit einer Fläche von 0,6 -  $1 \text{ mm}^2$  verwendet. Je kürzer die Kantenlänge der Proben, desto

## Diskussion

schwieriger die Herstellung und größer die Gefahr von *Dropouts* oder *Pretest failures*. Gemäß der Theorie von *Griffith* in der Bruchmechanik bestehen in spröden Materialien rissähnliche Defekte [65]. Hier wirkt beim Anlegen einer Spannung eine Spannungskonzentration an deren Spitze, die zum Aufbrechen der Atomverbindungen und damit in der Ausdehnung der Risse resultiert. Es entsteht eine neue Oberfläche. Die Oberflächenenergie nimmt dadurch zu, respektive die elastische Energie der Materie ab [156]. Bei Zugversuchen werden die Dehnung  $\delta$  und die Spannung  $\varepsilon$  eines Prüfkörpers miteinander ins Verhältnis gesetzt, woraus sich das Elastizitätsmodul  $E$  ergibt. Schlanke Prüfkörper befinden sich nach dem *Hooke'schen* Gesetz in einem ebenen Spannungszustand bei einachsiger Beanspruchung im Zugversuch, wohingegen ein dickerer prismatischer Prüfkörper einen ebenen Dehnungszustand ohne messbare Querdehnung aufweist [60]. Es besteht ein inverses Verhältnis zwischen Haftkraft und Probenfläche. Bei kleinerer Stäbchenfläche kann eine größere Haftkraft generiert werden [120]. Es zeigte sich, dass ebenfalls die Form der Proben einen Einfluss auf das Frakturverhalten hat [113]. Die Stäbchenform zeigte die Vorteile einer einfacheren Herstellung und Verteilung der angewandten Kraft auf den Adhäsivverbund [120]. Diese Form ist standardisiert, leichter reproduzierbar und wird häufiger angewandt.

Zu diskutieren ist ebenfalls die Lagerung der Proben während des gesamten Versuches. Hier wurde eine Lagerung des gesamten Zahnes in Aqua dest. bei 37°C durchgeführt. Damit wurde eine ähnliche Situation wie in der menschlichen Mundhöhle simuliert. Es könnten die Proben noch vor der Lagerung dem Sägevorgang unterzogen werden und einzelne Stäbchen gelagert werden. Jedoch ist hier wahrscheinlich das Ergebnis für die einzelnen Dentin-, Adhäsions- und Kompositbereiche eher durch eine Hydrolyse verzerrt.

Während des gesamten Prozesses wurden die Stäbchen, auch in den Zwischenschritten, in Aqua dest. gelagert, um einerseits das Mundmilieu zu imitieren und andererseits eine Dehydratation zu vermeiden und dadurch mögliche äußere Einflüsse auf die Haftwerte zu verringern. Die Wasserlagerung ist gleichzeitig ein limitierender Faktor, weil hierunter mögliche Hydrolysen oder Aktivierungen chemischer Destruktion des Haftverbunds beschleunigt werden können. Zwar zeigten Studien, dass es bei Wasserlagerung zu einem signifikanten Abfall der Haftwerte kommt [12, 85, 115]. Jedoch betrachten diese Studien meist die permanente Dentition und/oder wiesen kürzere Lagerungsperioden auf.

## Diskussion

Während des Sägevorgang und auch während des Mikrozugversuches kann es zu Einflüssen auf den Haftverbund durch Vibration gekommen sein. Um diese zu verringern, wurden die Proben während des Sägens in Klebewachs eingewachst bzw. während des Mikrozugversuches von fließfähigem Komposit (*Flowables*) umgeben. Hier wurde darauf geachtet, dass das fließfähige Komposit zwar das Stäbchen auf der Dentin- bzw. Kompositseite vollständig umhüllt, jedoch nicht die Adhäsivschicht berührte und diese offen ließ.

### 7.1.4 Licht-, Fluoreszenz-, Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Darstellung der Bruchmodi wurde die Licht- bzw. Fluoreszenzmikroskopie angewandt. Damit können visuell die Zahnhartsubstanz und das fluoreszierende Dentin voneinander unterschieden werden und somit die Frakturmodi evaluiert werden. Hierbei könnte es zu Fehlern durch falsche Einschätzung adhäsiver oder gemischter Brüche gekommen sein, falls sehr kleine Teile von Dentin oder Komposit auf den zahnfarbenen Stäbchen übersehen wurden. Hierzu gibt es kein standardisiertes Vorgehen hinsichtlich der Überprüfung am Lichtmikroskop. Es wurden exemplarisch Proben untersucht mit einer vierfachen Vergrößerung. Jedoch ist die geringe Anzahl der Stäbchen pro Gruppe nicht ausreichend, um valide Ergebnisse hinsichtlich der Bruchmodi widerzuspiegeln.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen werden in zahlreichen Publikationen zur Untersuchung von Zahnhartsubstanzen und Oberflächen angewandt. Hiermit lassen sich dreidimensionale Strukturen darstellen. Exemplarisch wurden einige Proben ausgewählt, um eine Beurteilung der Dentin- und der Adhäsivoberfläche durchzuführen. Nach erfolgter An- bzw. Auflösung des Dentins konnten mittels Rasterelektronenmikroskops die Eingänge der Dentintubuli in der Zahnhartsubstanz dargestellt werden. Es zeigt sich weiterhin die Verbundzone beim Adhäsiv ABU initial nach 24 Stunden Lagerung mit einer Breite von ca. 12,5  $\mu\text{m}$  (Abb. 27, S. 50). Nach vollständiger Auflösung des Dentins konnten die Tags der Adhäsive herausgearbeitet werden. Es wurden je nach Adhäsiv unterschiedliche Längen der Tags festgestellt. Dabei hatte das Adhäsiv IBU neben unterschiedlichen Längen der Tags auch kleinere Ausläufer an diesen. (Abb. 31, S. 54). IBU weist in dieser Studie einen mittelstarken pH-Wert und damit einhergehend ein höheres Demineralisationsvermögen auf [143]. AU (Abb. 28, S. 51) und PBa (Abb. 33,

## Diskussion

S. 56) als Vertreter der ultramilden Adhäsive zeigten im Vergleich tendenziell kleinere Tags mit einer Länge von ca. 10  $\mu\text{m}$  sowie eine glattere Oberfläche. Die Verbundzone bei AU (Abb. 28, S. 51) und PBa (Abb. 33, S. 56) ist mit einer Dicke von ca. 20  $\mu\text{m}$  doppelt so groß wie dieselbige bei IBU (Abb. 31, S. 54).

In zahlreichen Studien wird zur Evaluation der Hybridschicht der Verbundzone ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) angewandt [23, 27, 49–52, 143]. Das *scanning transmission electron microscope* war seinerzeit durch Albert Crewe eingeführt worden [80]. Dieses hat aktuell ein Auflösungsvermögen bis zu 45 pm [123]. Ähnlich wie beim Lichtmikroskop werden hier 100 nm dünne Scheiben „durchleuchtet“, jedoch mittels eines Elektronenstrahls abgetastet. In der Querschnittsaufnahme durch die Verbundzone kann neben der Hybridschicht auch das Dentin mit den Kollagenfasern mit beurteilt werden. Die Hybridschicht ließ sich anhand der deutlich weniger transluzenteren Schicht am Dentin vermuten (s. Abb. 34 – 40, S. 58 – 64). Die Adhäsivschicht wies beispielsweise beim Adhäsiv AU (Abb. 37, S. 61) deutliche Präzipitate auf, dass sich mit dem hochdispersen Siliziumdioxid als Inhaltstoff erklären lässt. Beim mittelstarken Adhäsiv IBU war ein mit der Lagerungszeit zunehmender Farbverlauf zur Hybrid- und Dentinschicht (Abb. 38 – 40, S. 62 – 64) zu erkennen. Dies stellte sich ähnlich einer „Klaviertastatur“ dar (Abb. 39 und 40, S. 63 f.).

### 7.1.5 Diskussion der Ergebnisse

Für diese Studie zur Untersuchung der Haftwerte von sieben Universaladhäsiven im Vergleich zur Kontroll-Adhäsiv PBNT nach unterschiedlichen Lagerungszeiten wurden 120 Milchzähne verwendet. Es ergaben sich trotz der gleichmäßigen Verteilung der Zähne anhand der Fläche des Substrates Schwankungen in der Anzahl der Stäbchen. Unter anderem sind dafür auch die Ein- und Ausschlusskriterien verantwortlich. Wurde bei dem jeweilig zu untersuchenden Stäbchen keine intakte, durchgehende und ausreichende dicke Dentinschicht festgestellt, wurden diese Proben in der Messung ausgeschlossen. Ebenfalls wurde bei einem visuell sichtbar inhomogenen Verbund zwischen Zahnhartsubstanz und Komposit die Probe exkludiert. So ergab sich eine Gesamtsumme von 1488 Stäbchen.

Es konnten im Vergleich zur Kontrollgruppe PBNT bei einigen Adhäsiven signifikant höhere Haftwerte teilweise auch über die Lagerungszeiten hinweg produziert werden.

## Diskussion

Hierbei sind u.a. die Adhäsive AU und ABU zu nennen, während das Adhäsiv GPB signifikant niedrigere Werte aufwies. Zusätzlich traten beim GPB in der Gruppe sechs Monate und zwölf Monate Lagerungszeit PTF auf, deren Anzahl mit zunehmender Lagerungszeit anstiegen (5 %; 12 %). Vergleichsweise ähnlich hoch lag die Anzahl der PTF bei der Kontrollgruppe PBNT nach 12 Monaten (12 %). Ebenfalls wies das Adhäsiv PBa eine ansteigende Inzidenz von PTF in den Lagerungszeiten 6 und 12 Monaten (3 %, 6 %) auf.

### 7.1.5.1 Prime & Bond® NT

Die Kontrollgruppe PBNT wies im Verlauf einen signifikanten Abfall der Haftwerte zu den initialen Haftwerten nach 24 Stunden auf ( $p < 0,01$ ;  $p < 0,001$ ). Nach zwölf Monaten traten des Weiteren PTF auf. PBNT enthält als funktionelle Monomere UDMA und PENTA. Das enthaltene Lösungsmittel ist Aceton. PBNT zeigte in Studien im Milchzahndentin nur eine mäßige Penetration der Schmierschicht und damit einhergehend niedrigere Haftwerte [96, 97].

### 7.1.5.2 iBond® Universal

iBond® Universal ist als einziger Vertreter der mittelstarken Adhäsive in dieser Studie vertreten. Es zählt zu den HEMA-freien Adhäsiven, welche Aceton-Wasser basiert sind. Es beinhaltet überdies 4-META und 10-MDP als funktionelle Monomere. Das Molekül 4-META hebt sich durch seine Eigenschaften in der Demineralisierung der Zahnhartsubstanz hervor. Es gilt als ein Adhäsionspromotor [138]. Dadurch können hohe initiale Verbindungen mit der Zahnhartsubstanz generiert werden [151]. Auffällig sind beim Adhäsiv IBU die verschieden hohen und zahlreichen Tags (Abb. 30, S. 53). 4-META zeigt im Vergleich zu 10-MDP jedoch weniger hohe und stabile Haftwerte durch eine schnellere Auflösung der Calcium-Salz-Verbindung mit 4-META [151]. Bei der Untersuchung der Hybridschicht konnte bei dieser eine Schichtstärke von ca. 1  $\mu\text{m}$  gemessen werden. Es kam darüber hinaus zu einer Anreicherung mit Schwermetallen in der Adhäsivschicht hin zur Hybridschicht. Dabei konnte nach 12 Monaten Lagerungszeit eine Zunahme der Intensität dieses Farbverlaufes und eines „Klavertastenphänomens“ beobachtet werden. Diese Art der Säulenbildung innerhalb der Hybridschicht kann für

## Diskussion

die Degradation sprechen. Es kommt durch Aufhebung der kontinuierlichen Hybridschicht zu transluzenteren Bereichen (Abb. 40, S. 64) [135]. Die signifikanten Haftwertabfälle zu den initialen Haftwerten lassen sich möglicherweise damit vereinbaren.

### 7.1.5.3 G-Premio Bond

Bei G-Premio Bond zeigte sich ein signifikanter Abfall der Haftwerte über die Lagerungszeit nach 12 Monaten ( $p < 0,001$ ). Das Adhäsiv wies zudem die häufigsten PFT auf. GPB enthält Aceton als Lösungsmittel und hebt sich in seiner Anwendung durch einen erforderlichen maximalen Luftstrom von den anderen Adhäsiven ab. Jedoch kann es bei einer aggressiven Behandlung der noch nicht polymerisierten Adhäsivfläche zu Blasenbildung oder Rissen dieser kommen [149]. Die Zusammensetzung des Adhäsivs ergibt einen stärkeren hydrophoben Charakter. Dadurch kann es auch zu einer wie in weiteren Studien beobachteten Phasenseparation bei HEMA-freien Adhäsiven gekommen sein [137, 141]. Während einige Studien hohe Haftwerte bei GBP generieren konnten, wobei diese jedoch nur in der bleibenden Dentition durchgeführt wurden, konnte wiederum in anderen Studien eine deutlich schlechtere Performance aufgezeigt werden [106, 149]. In weiteren Studien konnte nachgewiesen werden, dass GPB eine höhere Zytotoxizität aufweist [147].

### 7.1.5.4 Clearfil™ Universal Bond und Clearfil™ Universal Bond Quick

Die nachfolgenden Adhäsive CUB und CUBQ sind Ethanol-Wasser-basierte Adhäsive. In der Anwendung unterscheiden sich die beiden Adhäsive durch ein aktives Einmassieren bei CUB. Als funktionelle Monomere enthalten beide 10-MDP. Auch sind noch Bis-GMA und HEMA vorhanden. Ersteres beeinflusst das Löslichkeitsverhalten der Adhäsive je nach Lösungsmittel in den verschiedenen Schritten der Adhäsion [127].

Im Verlauf der Studie ergab sich jedoch noch vor der geplanten Herstellung der 6-Monats-Gruppe ein Produktionsstopp des Adhäsives CUB. Durch die fehlenden Ergebnisse ist ein Vergleich dieses Adhäsivs in der 6-Monats-Gruppe daher nicht möglich und sollte unter Vorbehalt mit den weiteren Adhäsiven betrachtet werden.

## Diskussion

Nach 12 Monaten zeigte sich gegenüber den initialen Haftwerten vorliegend zwar ein signifikanter Abfall. Dennoch konnte kein erheblicher Unterschied zu PBNT festgestellt werden. Zum initialen Vergleich wurde daraufhin zusätzlich das auf den Markt etablierte Adhäsiv CUBQ in der 24-Stunden-Gruppe überprüft. Dieses enthält neben 10-MDP, Bis-GMA und HEMA hydrophile Amidmonomere. Bis-GMA und HEMA stehen im Verdacht zytotoxisch auf Odontoblasten zu wirken [16, 35]. Es stellte sich ein signifikanter Unterschied zwischen CUB und CUBQ nach 24 Stunden Lagerung dar ( $p = 0,007$ ). In Studien konnte ebenfalls gezeigt werden, dass CUBQ im *Self-Etch*-Modus hohe Haftwerte im Scherversuch generieren konnte [13].

### 7.1.5.5 Prime & Bond active™

PBa gehört zu den ultramilden Adhäsiven. Es enthält als einziges Adhäsiv nicht Ethanol, sondern Isopropanol als Lösungsmittel. Der Alkohol Isopropanol unterscheidet sich chemisch in seiner Strukturformel durch die Anzahl der Kohlenstoffatome und der Lage der Hydroxylgruppe [73]. Isopropanol als Lösungsmittel wies in Studien eine Abnahme der ungebundenen Wassermoleküle, die eine Degradation fördern, und konserviert dadurch die Kollagenstruktur auf [33]. In der vorliegenden Studie zeigten sich nach der Lagerungszeit im Hinblick auf die Haftwerte kein signifikanter Unterschied verglichen zu den initialen Haftwerten. Auch im Vergleich zu PBNT konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Bei der Bruchuntersuchung kam es nach sechs und zwölf Monaten zu PTF.

### 7.1.5.6 Adhese® Universal und All-Bond Universal®

Die Adhäsive ABU und AU haben einen pH-Wert-Bereich von 2,5 – 3,0 bzw. 3,5. Als Lösungsmittel sind Ethanol und Wasser enthalten. Zusätzlich sind ebenfalls Bis-GMA und HEMA vorzufinden. AU und ABU weisen nach sechs Monaten signifikante Unterschiede zu PBNT auf, AU auch nach zwölf Monaten Lagerung. Insgesamt hat AU im Vergleich zu den initialen Haftwerten über die Lagerungszeiten hinweg signifikante höhere Haftwerte. Auch in der Langlebigkeit von Restaurationen mit AU im *Self-Etch*-Modus konnten gute Ergebnisse erzielt werden [88]. AU beinhaltet hochdisperses Siliziumdioxid als Füllkörper, welches sich in Form von Präzipitaten in den

## Diskussion

transmissionselektronenmikroskopischen Analysen widerspiegelt. Bei der Untersuchung der Adhäsive ABU und AU zeigt sich eine Hybridschicht der Stärke von ca. 250 nm, ähnlich wie *Jang et. al* aufzeigen konnte [75]. Nach sechs bzw. zwölf Monaten Lagerung kam es zu einer Anreicherung der Schwermetalle in dieser Hybridschicht.

### 7.1.6 Einfluss des pH-Wertes

Bei der Betrachtung der Ergebnisse unter dem Einfluss des pH-Wertes lässt sich erkennen, dass die Adhäsive ABU und AU, jeweils aus der Kategorie der ultramilden Adhäsive mit einem pH-Wertbereich zwischen 2,5 und 3,5 stammend, in der Gruppe mit der Lagerungszeit sechs Monaten bei beiden Adhäsiven (AU:  $p = < 0,001$ ; ABU:  $p = 0,003$ ), in der Lagerungszeit zwölf Monaten nur das Adhäsiv AU ( $p = 0,002$ ), signifikant höhere Haftwerte im Vergleich zur Kontrollgruppe PBNT aufwiesen. Im Gegensatz dazu erzeugte das Adhäsiv GPB, das mit einem pH-Wert von 2,1 eher den milden Adhäsiven wie das PBNT entspricht, signifikant niedrigere Haftwerte. Milde Adhäsive erreichen hierbei eine Demineralisationsdicke von ca. 1  $\mu\text{m}$ , die ultramilden Adhäsive hingegen eine Demineralisation bis zu ca. 500 nm. Bei steigendem pH-Wert wird die Zahnhartsubstanz und die Schmierschicht nur teilweise demineralisiert, dadurch verringert sich die Dicke der Hybridschicht [95, 119]. Jedoch bleiben die Kollagenfibrillen durch die umschließenden Hydroxylapatitkristalle geschützt und somit das Risiko einer Degradation minimiert. Es zeigte sich dabei ein auffallend deutlicher Unterschied zwischen dem mittelstarken Adhäsiv IBU und der Kontrollgruppe mit signifikant höheren Haftwerten initial und nach zwölf Monaten Lagerungszeit. Dieses Adhäsiv, welches einen pH-Wert von 1,6-1,8 aufweist, vermag das Dentin bis zu einer Demineralisationstiefe von 1-2  $\mu\text{m}$  aufzulösen. Hierbei bildet sich eine deutlichere Hybridschicht aus, wobei die Tags ebenfalls ausgeprägter ausfallen. Ähnliche Strukturen sind bei einer Konditionierung mit Phosphorsäure zu erkennen [6, 81]. Entsprechend wurden hier hochsignifikante Unterschiede aufgezeigt ( $p = 0,002$ ). Das Demineralisationsvermögen steht im Zusammenhang mit dem pH-Wert der Adhäsive. Die starken Adhäsive können eine Hybridschicht mit einer annähernd gleichen Stärke ähnlich der Säure-Konditionierung erreichen [4, 109, 126]. Die Hybridschicht von *Self-Etch*-Adhäsiven ist kontinuierlich, aber dünner [6, 69]. Es konnte hier keine Korrelation

## Diskussion

zwischen einer größeren Hydridschicht und höheren Haftwerten gezeigt werden. Im Gegenteil wiesen die milderer Adhäsive höhere Haftwerte auf.

### 7.1.7 Einfluss des Lösungsmittels

Betrachtet man die verwendeten Lösungsmittel der unterschiedlichen Adhäsive wird in der Kontrollgruppe PBNT und beim GPB Aceton verwendet. Es konnten hochsignifikante Unterschiede zwischen Aceton und Ethanol-Wasser, aber auch zu Aceton-Wasser-Gemischen festgestellt werden ( $p < 0,001$ ). Studien zeigten, dass Aceton die Infiltration von Partikeln im gesunden oder demineralisierten Dentin erleichtert [15]. Eine unzureichende Evaporation kann mit einer Zunahme von Nanoleakage einhergehen [30].

Des Weiteren hat die Konzentration des Lösungsmittels einen Einfluss auf die Haftwerte [46, 130, 146]. *Self-Etch*-Adhäsive beinhalten regelmäßig Wasser, um die Ionisierung der funktionellen Moleküle zu gewährleisten. Starke Adhäsive weisen dabei meist den höheren Gehalt an Wasser auf. Residuen davon verbleiben möglicherweise in der Adhäsivschicht und können dadurch zu einer Degradation führen und mit schlechteren Haftwerten einhergehen [124]. Dies kann ebenfalls auf eine unzureichende Evaporationszeit zurückzuführen sein [30]. Bei manchen *Self-Etch*-Adhäsiven konnten teilweise demineralisierte, nicht infiltrierte Zonen unter der Hybridschicht nachgewiesen werden, die ebenso zu einer Degradation durch freigelegte, ungeschützte Kollagenfasern führen können [23]. Jedoch ist Wasser zur Vermeidung des Kollagenkollaps beim Trocknen des Dentins notwendig. Dies trifft mehrheitlich auf das *Etch-and-Rinse*-Verfahren zu. *Hashimoto et al.* konnte zeigen, dass *Self-Etch*-Adhäsive bessere Resultate bei dehydriertem Dentin als beim normalen Dentin erzeugen konnte [68]. Dies konnte weiterhin auch durch *Hanabusa et al.* bestätigt werden [67]. Es hat sich der Begriff *dry bonding* bei den *Self-Etch*-Adhäsiven geprägt [110]. Die Kontrolle der Feuchtigkeit des Dentins stellt dabei eine herausfordernde Gradwanderung dar. Aufgrund multipler weiterer Bestandteile von Adhäsiven wie u.a. HEMA, unterscheidet sich die Performance der verschiedenen Adhäsive [63].

## Diskussion

### 7.1.8 Einfluss des funktionellen Monomers

Das funktionelle Monomer 10-MDP zeigt in Studien höhere Haftwerte als vergleichbare Monomere [44]. Das 1981 erstmals durch die Firma Kuraray Noritake Dental Inc. (Okayama, Japan) eingeführte Molekül weist eine hydrophile Phosphorsäure-Gruppe, eine hydrophobe Acrylgruppe und einen *Spacer* in Form einer Methylenkette mit zehn Kohlenstoffatomen auf. In Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich in Abhängigkeit der Länge des *Spacers* unterschiedliche Haftwerte generieren lassen. Ein möglicher Grund ist das Prinzip des *Nanolayerings* [155]. Die freigelegten Kollagenfasern werden durch parallel angeordnete 10-MDP-Moleküle umhüllt und so vor äußeren Einflüssen geschützt. In mikroskopischen Untersuchungen wurden diese ca. 4 nm messenden Schichten aufgezeigt. Ein möglicher Schutz vor chemischer und hydrolytischer Degradation hierdurch wird vermutet. 10-MDP soll zudem die adhäsive Verbindung zusätzlich festigen, sodass langlebigere Ergebnisse erzielt werden können [153]. Das kofunktionelle Monomer HEMA steht dabei im Verdacht das *Nanolayering* zu inhibieren [152]. Dennoch wurden sowohl in dieser als auch anderen Studien durch die Materialabhängigkeit begründete unterschiedliche Haftwerte nachgewiesen [106].

## 8 Bewertung der Nullhypothesen

Die untersuchten Nullhypothesen konnten hier teilweise widerlegt werden.

1. Hinsichtlich der Haftwerte konnten teilweise signifikante Unterschiede zur Vergleichsgruppe PBNT generiert werden. Insbesondere das Adhäsiv AU zeigte nach sechs und zwölf Monaten Lagerungszeit signifikant höhere Werte, GBP dagegen signifikant niedrigere Haftwerte auf. Über die Lagerungszeiten hinweg wurden in der Adhäsivgruppe PBNT, IBU und AU signifikante Unterschiede zu den initialen Haftwerten erzielt. Dabei zeigte sich eine Abnahme der Haftwerte.
2. Der pH-Wert der Adhäsive hat einen signifikanten Einfluss auf die Haftung. So wiesen sowohl das mittelstarke Adhäsiv IBU als auch die ultramilden Adhäsive (u.a. AU und ABU) signifikante Unterschiede im Vergleich zum milden Adhäsiv PBNT auf.
3. Ebenfalls konnten signifikante Unterschiede der Lösungsmittel (Wasser, Aceton, Ethanol, Isopropanol) aufgezeigt werden. Hierbei zeigten sich hochsignifikante Unterschiede zwischen Aceton als Lösungsmittel u.a. bei PBNT und Ethanol-Wasser- bzw. Aceton-Wasser-Gemischen.

## 9 Schlussfolgerung

Die Ergebnisse dieser Studie sind sehr heterogen. Es kann nicht einheitlich bestätigt werden, dass Adhäsive mit dem gleichen pH-Werte-Bereich oder dem gleichen Lösungsmittel eine äquivalente Performance zeigen. Die Haftung der Universaladhäsive ist materialabhängig.

## 10 Ausblick

Diese Studie zeigt einen Einblick in die große Varianz der unterschiedlichen Adhäsive, die als multimodale Universaladhäsive eingesetzt werden können. Besonders im Hinblick auf die Behandlung von Kindern und den damit einhergehenden erschwerten Bedingungen können Universaladhäsive eine Alternative zu den herkömmlichen Mehrflaschen-Systemen sein [97]. Es bedarf jedoch weiterer *in vitro* und *in vivo* Untersuchungen, um die klinische Performance der Adhäsive auch in der Langzeitanalyse zu analysieren.

## 11 Zusammenfassung

### Einleitung und Ziel

Mit Einführung der multimodalen Universaladhäsive liegen aktuell nur begrenzt Daten für die primäre Dentition hinsichtlich der Effizienz des funktionellen Monomers 10-Methacryloyloxy-decyldihydrogen-phosphat (10-MDP) vor. Vor diesem Hintergrund sollte in dieser Studie die Verbundfestigkeit an Milchzahndentin nach unterschiedlichen Lagerzeiten von diversen Universaladhäsiven im Vergleich zur Kontrollgruppe Prime&Bond® NT (Dentsply Detrey GmbH/[PBNT]) untersucht werden.

### Material und Methode

Bei 120 extrahierten Milchzähnen wurde auf das vorbereitete Dentin ein Kompositstempel (Filtek™ Z250/3M Deutschland GmbH) jeweils mittels der folgenden Universaladhäsive (Adhese®/Universal/Ivoclar Vivadent [AU], All-Bond Universal®/Bisco [ABU], G-Premio Bond/GC Europe [GPB], iBond®/Universal/Kulzer [IBU], Prime&Bond active™/DentsplyDetrey [PBa]) appliziert. Nach jeweils 24 Stunden, 6 und 12 Monaten Lagerung in Aqua dest. (37°C) wurden insgesamt 1488 Stäbchen gesägt und die Haftung mittels Mikrozugversuch ( $\mu$ -TBS) geprüft. Exemplarisch wurden Proben unter dem Fluoreszenz-, Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskop analysiert.

### Ergebnisse

Im Vergleich zur Kontrollgruppe PBNT (6 Mon.: 32,5 MPa; 12 Mon.: 31,2 MPa) generierte AU (6 Mon.: 44,1 MPa, 12 Mon.: 42,9 MPa, ONEWAY-ANOVA-Test, Bonferoni,  $p < 0,05$ ) die signifikant höchsten Haftwerte. Ultramilde Adhäsive (pH 2,5 - 3,5) erzeugten signifikant höhere Haftwerte als PBNT, während GBP mit einem milden pH-Wert (2,1) signifikant niedrigere Haftwerte aufwies. PBa und ABU zeigten nach den Lagerungszeiten keine signifikanten Unterschiede innerhalb der Gruppe.

### Schlussfolgerung

Universaladhäsive zeigen eine unterschiedliche Verbundfestigkeit an Milchzahndentin auf, so dass keine einheitliche Empfehlung ausgegeben werden kann. Klinische Studien sollten die Ergebnisse bestätigen.

## 12 Summary

### Aim

The aim of the *in vitro* study was the comparison of seven universal adhesives regarding micro-tensile bond strength ( $\mu$ -TBS) to dentine of primary teeth after three different storage periods.

### Designs

120 extracted primary teeth were ground flat to expose caries-free dentine simulating a complete caries removal. The samples were bonded with seven universal adhesives (Adhese®Universal, Ivoclar Vivadent; All-Bond Universal®, Bisco; Clearfil™Universal Bond, Kuraray; G-Premio Bond, GC Europe; iBond®Universal, Kulzer; Prime&Bond active™, DentsplyDetrey; Prime&Bond®NT, Dentsply Detrey) and restored with a composite resin build-up (Filtek™ Z250/3M). After 24 hours, 6 months and 12 months storage in distilled water (37°C), the samples were cut in sticks. With a number of 1488 sticks,  $\mu$ -TBS tests were executed. Afterwards, the fracture mode was analysed under fluorescence microscope with 40x magnification and under a SEM and TEM.

### Results

Compared to the reference group PBNT (32.5 MPa after 6 months; 31.2 MPa after 12 months) two adhesives showed a significantly higher  $\mu$ -TBS after 6 months (AU:44.1 MPa, ABU:40.9 MPa; ONEWAY-ANOVA-Test, Bonferoni,  $p<0.05$ ) and one adhesive after 12 months (AU:42.9 MPa, ONEWAY-ANOVA-Test, mod. LSD  $p<0.05$ ). Whereas GPB revealed a significantly lower bond strength in all storage groups (16.9 MPa after 24h, 15.5 MPa after 6 months, 10.9 MPa after 12 months; ONEWAY ANOVA, Bonferoni,  $p<0.05$ ), two adhesives (AU, IBU) did not suffer from any pretest failures [PTF] after the different storage periods. GPB showed the largest amount of PTF (5% after 6 months, 12% after 12 months).

### Conclusion

After 12 months, PBNT, IBU, CU, AU and GPB showed significantly lower results compared to initial  $\mu$ -TBS, whereas AU revealed the highest outcomes in  $\mu$ -TBS and no PTF. There are further researches nessecary.

## 13 Abkürzungsverzeichnis

AD-Konzept	Adhäsion-Dekalzifizierungs-Konzept
ANOVA	Analysis of variance = Varianzanalyse
ABU	All-Bond Universal®
AU	Adhese® Universal
BHT	Butylhydroxytoluol
Bis-GMA	Bisphenol-A-Diglycidylmethacrylat
BSP	Bone Sialoprotein
CC	Cystein-Cathepsin
CQ	Kampferchinon
CUB	Clearfil™ Universal Bond
CUBQ	Clearfil™ Universal Bond Quick
dmft	decayed/missing/filled teeth
DMP-1	Dentin-Matrix-Protein 1
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DSPP	Dentine-Sialophosphoprotein
D3MA	Decandioldimethacrylat
GPB	G-Premio Bond
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
IBMA	Isobutylmethacrylat
IBU	iBond® Universal
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LSD test	Least significant difference test= Signifikanz-Analyse
10-MDP	10-Methacryloyloxydecyl-Dihydrogenphosphat
MCAP	Methacryliertes Carbonsäurepolymer
MEPE	Matrix-Extrazellular-Phosphoglycoprotein
4-META	4-Methacryloyethyltrimellit-anhydrid
MMP	Matrix-Metalloproteinase
MPa	Mega Pascal
ON	Osteonectin
OPN	Osteopontin
PBa	Prime & Bond active™

## Abkürzungsverzeichnis

PBNT	Prime & Bond® NT
PENTA	Phosphorsäure-modifiziertes Acrylatharz
pH	pondus hydrogenii/potentia hydrogenii = Potential des Wasserstoffatoms
SD	Standard deviation = Standardabweichung
SLRP	Small leucine-rich proteoglycan
TGF- $\beta$	Tissue Growth Factor $\beta$
TIMP	Tissue inhibitor of metalloproteinases
UDMA	Urethan-Dimethacrylat
$\mu$ TBS	Mikro tensile bond strength = Mikro-Zugversuch

## 14 Darstellungs-, Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

<b>Abbildungen</b>	<b>Beschriftung</b>	<b>Seite</b>
<b>Abbildung 1</b>	Einteilung der Adhäsive nach <i>Etch-and-Rinse</i> , <i>Self-Etch</i> und multimodalen Universaladhäsiven, unterschieden nach der Anzahl der Anwendungsschritte.	8
<b>Abbildung 2</b>	Adhäsions-Dekalzifikations-Konzept: Darstellung der a) Adhäsion sowie b) Dekalzifikation mit chemischer Reaktion am Hydroxylapatit und Strukturformel des Monomers UDMA respektive der Phosphorsäure.	9
<b>Abbildung 3</b>	Vereinfachte chemische Strukturformel eines funktionellen Monomers mit hydrophiler und hydrophober Gruppe sowie den Abstandshalter.	11
<b>Abbildung 4</b>	Morphologische Unterschiede des Dentins je nach pH-Wert. Darstellung der unterschiedlichen Demineralisations- und Eindringtiefen.	13
<b>Abbildung 5</b>	Chemische Strukturformel des 10-MDPs mit der hydrophilen Gruppe rechts und der hydrophoben Gruppe links.	14
<b>Abbildung 6</b>	Chemische Reaktion zwischen 10-MDP und einem ionisierten Calcium-Molekül.	14
<b>Abbildung 7</b>	Chemische Strukturen der 10-MDP-Calcium-Verbindungen, mod. nach Fujita Nakajima, K et. al. [56]. a) und b) Mono-Calcium-Salz des 10-MDP-Monomers, c) und d) Di-Calcium-Salz des 10-MDP-Monomer.	15
<b>Abbildung 8</b>	Modifizierte Adhäsion von 10-MDP am Hydroxylapatit nach dem Adhäsion-Dekalzifikation-Konzept mit Darstellung des Nanolayerings.	16
<b>Abbildung 9</b>	Applikation des Adhäsivs auf der vorbereiteten Dentinprobe mittels Applikators.	25
<b>Abbildung 10</b>	Vollständiger Kompositaufbau auf einer Dentinprobe unten.	25
<b>Abbildung 11</b>	Schema der Probenherstellung.	26
<b>Abbildung 12</b>	Aufsicht auf die Stäbchen nach dem Sägevorgang, Probe in Wachs eingebettet.	26

<b>Abbildung 13</b>	Aufsicht auf das Gerät TC-550 mit eingespannter Probe zum Mikrozugversuch.	26
<b>Abbildung 14</b>	Darstellung des Programms TC-550 mit den Einstellungen für den Mikrozugversuch.	28
<b>Abbildung 15</b>	Quantil-Quantil-Diagramm zur Kalibrierung der Daten mit PBNT nach 24 h Lagerung mit hinreichender Normalverteilung.	33
<b>Abbildung 16</b>	Darstellung der im Mikrozugversuch produzierten Mittelwerte mit Standardabweichung der Haftwerte in MPa nach 24 Stunden Lagerungszeit, sortiert nach den pH-Werten (orange = mittelstark, gelb = mild, grün = ultramild) im Vergleich zur Kontrollgruppe PBNT links (schraffiert). * $p < 0,05$ , *** $p < 0,001$ .	34
<b>Abbildung 17</b>	Prozentuale kumulierte Darstellung der Frakturmodi nach 24 Stunden je Adhäsiven.	36
<b>Abbildung 18</b>	Darstellung der im Mikrozugversuch produzierten Mittelwerte mit Standardabweichung der Haftwerte in MPa nach 6 Monaten Lagerungszeit, sortiert nach den pH-Werten (orange = mittelstark, gelb = mild, grün = ultramild) im Vergleich zur Kontrollgruppe PBNT links (schraffiert). * $p < 0,05$ , *** $p < 0,001$ .	37
<b>Abbildung 19</b>	Prozentuale kumulierte Darstellung der Frakturmodi nach 6 Monaten je Adhäsiven.	38
<b>Abbildung 20</b>	Darstellung der im Mikrozugversuch produzierten Mittelwerte mit Standardabweichung der Haftwerte in MPa nach 12 Monaten Lagerungszeit, sortiert nach den pH-Werten (orange = mittelstark, gelb = mild, grün = ultramild) im Vergleich zur Kontrollgruppe PBNT links (schraffiert). ** $p < 0,01$ , *** $p < 0,001$ .	39
<b>Abbildung 21</b>	Prozentuale kumulierte Darstellung der Frakturmodi nach 12 Monaten je Adhäsiven.	41

<b>Abbildung 22</b>	Darstellung der im Mikrozugversuch produzierten Mittelwerte mit Standardabweichung der Haftwerte in MPa nach allen Lagerungszeiten, sortiert nach den pH-Werten (orange = mittelstark, gelb = mild, grün = ultramild) im Vergleich zur Kontrollgruppe PBNT links (schraffiert). * p < 0,05, ** p < 0,01, *** p < 0,001.	42
<b>Abbildung 23</b>	Prozentuale kumulierte Darstellung der Frakturmodi nach allen Lagerungszeiten je Adhäsiven, sortiert nach dem pH-Wert. Die kohäsiven Frakturen im Komposit oder in der Zahnhartsubstanz wurden zusammengefasst.	44
<b>Abbildung 24</b>	a) Lichtmikroskopische Darstellung der Probe nach dem Mikrozugversuch mit einer adhäsiven Fraktur, Seitenansicht. b) Fluoreszenzmikroskopische Darstellung derselben Probe nach dem Mikrozugversuch mit einer adhäsiven Fraktur, Seitenansicht. Hierbei zeigt sich links das fluoreszierende Dentin und rechts das Komposit. PBa nach sechs Monaten Lagerung; Auflichtmikroskop (4er Objektiv, 3 x Zoom, Belichtung 200 – 400 ms, AZ 100 M, Nikon, Tokio, Japan), Fluoreszenzmikroskop (AZ 100 M, Nikon) mit FITC-Filtern (Anregungsfilter 450 – 490 nm, Sperrfilter 515 - 565 nm).	48
<b>Abbildung 25</b>	a: Lichtmikroskopische Darstellung der Probe nach dem Mikrozugversuch mit einer gemischten Fraktur, Seitenansicht. b: Fluoreszenzmikroskopische Darstellung derselben Probe nach dem Mikrozugversuch mit einer gemischten Fraktur, Seitenansicht. Hierbei zeigt sich links das fluoreszierende Dentin und rechts das Komposit mit Teilen von Dentin. PBa nach sechs Monaten Lagerung; Auflichtmikroskop (4er Objektiv, 3 x Zoom, Belichtung 200 – 400 ms, AZ 100 M, Nikon, Tokio, Japan), Fluoreszenzmikroskop (AZ 100 M, Nikon) mit FITC-Filtern (Anregungsfilter 450 – 490 nm, Sperrfilter 515 - 565 nm).	49

<b>Abbildung 26</b>	<p>a) Lichtmikroskopische Darstellung der Probe nach dem Mikrozugversuch mit einer kohäsiven Fraktur, Seitenansicht.</p> <p>b) Fluoreszenzmikroskopische Darstellung derselben Probe nach dem Mikrozugversuch mit einer kohäsiven Fraktur, Seitenansicht. Hierbei zeigt sich links das fluoreszierende Dentin und rechts das Komposit. PBa nach sechs Monaten Lagerung; Auflichtmikroskop (4er Objektiv, 3 x Zoom, Belichtung 200 – 400 ms, AZ 100 M, Nikon, Tokio, Japan), Fluoreszenzmikroskop (AZ 100 M, Nikon) mit FITC-Filtern (Anregungsfilter 450 – 490 nm, Sperrfilter 515 - 565 nm)</p>	49
<b>Abbildung 27</b>	<p>Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der adhäsiven Verbundzone (weiße Pfeilköpfe). Dargestellt ist das Dentin mit den Dentintubuli (weiße Pfeile) und das Komposit (weißer Stern). ABU nach 24 Stunden Lagerung und Ätzung mit 20%iger HCl für 30 min; Rasterelektronenmikroskop (SEM Amray Model 1610 Turbo, Amray, Bedford, MA, USA), Vergrößerung 840x.</p>	50
<b>Abbildung 28</b>	<p>Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der adhäsiven Verbundzone (schwarze Pfeilköpfe). Dargestellt ist das Komposit (schwarzer Stern) und die Adhäsiv-Tags (weiße Pfeile). AU nach 24 Stunden Lagerung und Ätzung für 6 Stunden in 37 %iger HCl-Lösung zur Auflösung der Zahnhartsubstanz; Rasterelektronenmikroskop (SEM Amray Model 1610 Turbo, Amray, Bedford, MA, USA), Vergrößerung 1490x.</p>	51
<b>Abbildung 29</b>	<p>Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der adhäsiven Verbundzone (weiße Pfeilköpfe). Dargestellt ist das Komposit (schwarzer Stern) und die Adhäsiv-Tags (weiße Pfeile). IBU nach sechs Monaten Lagerung und Ätzung für 6 Stunden in 37 %iger HCl-Lösung zur Auflösung der Zahnhartsubstanz; Rasterelektronenmikroskop (SEM Amray Model 1610 Turbo, Amray, Bedford, MA, USA), Vergrößerung 500x.</p>	52

<b>Abbildung 30</b>	Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der adhäsiven Verbundzone (weiße Pfeilköpfe). Dargestellt ist das Komposit (schwarzer Stern) und die Tags unterschiedlicher Höhe (weiße Pfeile). IBU nach sechs Monaten Lagerung und Ätzung für 6 Stunden in 37 %iger HCl-Lösung zur Auflösung der Zahnhartsubstanz; Rasterelektronenmikroskop (SEM Amray Model 1610 Turbo, Amray, Bedford, MA, USA), Vergrößerung 1290x.	53
<b>Abbildung 31</b>	Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der adhäsiven Verbundzone (schwarze Pfeilköpfe). Dargestellt ist das Komposit (schwarzer Stern) und die Tags (schwarze Pfeile). Bemerke die unterschiedliche Höhe der Tags und die kleinen Ausläufer an den Tags. IBU nach sechs Monaten Lagerung und Ätzung für 6 Stunden in 37 %iger HCl-Lösung zur Auflösung der Zahnhartsubstanz; Rasterelektronenmikroskop (SEM Amray Model 1610 Turbo, Amray, Bedford, MA, USA), Vergrößerung 2500x.	54
<b>Abbildung 32</b>	Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der adhäsiven Verbundzone (weiße Pfeilköpfe). Dargestellt ist das Komposit (weißer Stern) und die Tags (weiße Pfeile). PBa nach zwölf Monaten Lagerung und Ätzung für 6 Stunden in 37 %iger HCl-Lösung zur Auflösung der Zahnhartsubstanz; Rasterelektronenmikroskop (SEM Amray Model 1610 Turbo, Amray, Bedford, MA, USA), Vergrößerung 700x.	55
<b>Abbildung 33</b>	Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der adhäsiven Verbundzone (weiße Pfeilköpfe). Dargestellt ist das Komposit (weißer Stern) und die Tags (weiße Pfeile). Bemerke die verkürzten Tags. PBa nach zwölf Monaten Lagerung und Ätzung für 6 Stunden in 37 %iger HCl-Lösung zur Auflösung der Zahnhartsubstanz; Rasterelektronenmikroskop (SEM Amray Model 1610 Turbo, Amray, Bedford, MA, USA), Vergrößerung 1500x.	56

<b>Abbildung 34</b>	Transmissionselektronenmikroskopische Darstellung der Verbundzone. Dargestellt ist das Komposit (c), die Adhäsivschicht (weißer Stern) und das Dentin (D) mit reichlich Kollagenfasern. Bemerke die annähernd homogene Adhäsivschicht und die relativ helle Hybridschicht (weißes Quadrat). ABU nach 24 Stunden Lagerung; Transmissionselektronenmikroskop (Zeiss EM 902, Digitalkamera: Slow-scan 2K CCD camera (TRS, TRÖNDLE Restlichtverstärkersysteme), Aufnahmeprogramm (capturing software) inkl. Anpassung Helligkeit und Kontrast: ImageSP (TRS und SYSPROG)), Vergrößerung 7000x.	58
<b>Abbildung 35</b>	Transmissionselektronenmikroskopische Darstellung der Verbundzone. Dargestellt ist das Komposit (c), die Adhäsivschicht und das Dentin (D) mit Dentintubuli (DT). Bemerke die annähernd homogene Adhäsivschicht und die sich andeutende Hybridschicht (weißes Quadrat). ABU nach zwölf Monaten Lagerung; Transmissionselektronenmikroskop (Zeiss EM 902, Digitalkamera: Slow-scan 2K CCD camera (TRS, TRÖNDLE Restlichtverstärkersysteme), Aufnahmeprogramm (capturing software) inkl. Anpassung Helligkeit und Kontrast: ImageSP (TRS und SYSPROG)), Vergrößerung 7000x.	59
<b>Abbildung 36</b>	Transmissionselektronenmikroskopische Darstellung der Verbundzone. Dargestellt ist das Komposit (c), die Adhäsivschicht (weißer Stern) und das Dentin (D). Bemerke die annähernd homogene Adhäsivschicht und die im Vergleich zu den vorherigen Abbildungen deutliche dunklere Hybridschicht (weißes Quadrat). ABU nach zwölf Monaten Lagerung; Transmissionselektronenmikroskop (Zeiss EM 902, Digitalkamera: Slow-scan 2K CCD camera (TRS, TRÖNDLE Restlichtverstärkersysteme), Aufnahmeprogramm (capturing software) inkl. Anpassung Helligkeit	60

	und Kontrast: ImageSP (TRS und SYSPROG)), Vergrößerung 7000x.	
<b>Abbildung 37</b>	Transmissionselektronenmikroskopische Darstellung der Verbundzone. Dargestellt ist das Komposit (c), die Adhäsivschicht (weißer Stern) und das Dentin (D) mit Dentintubuli (DT). Beachte die inhomogene Adhäsivschicht mit Präzipitaten (weißes Quadrat). AU nach 24 Stunden Lagerung; Transmissionselektronenmikroskop (Zeiss EM 902, Digitalkamera: Slow-scan 2K CCD camera (TRS, TRÖNDLE Restlichtverstärkersysteme), Aufnahmeprogramm (capturing software) inkl. Anpassung Helligkeit und Kontrast: ImageSP (TRS und SYSPROG)), Vergrößerung 7000x.	61
<b>Abbildung 38</b>	Transmissionselektronenmikroskopische Darstellung der Verbundzone. Dargestellt ist das Komposit (c), die Adhäsivschicht (weißer Stern) und das Dentin (D) mit Dentintubuli (DT). Bemerke den Verlauf in der Adhäsivschicht zum Dentin hin und die sich andeutende Hybridschicht. Die parallel zur Hybridschicht verlaufende weiße Linie spricht eher für ein Artefakt bei der Probenherstellung. IBU nach 24 Stunden Lagerung; Transmissionselektronenmikroskop (Zeiss EM 902, Digitalkamera: Slow-scan 2K CCD camera (TRS, TRÖNDLE Restlichtverstärkersysteme), Aufnahmeprogramm (capturing software) inkl. Anpassung Helligkeit und Kontrast: ImageSP (TRS und SYSPROG)), Vergrößerung 7000x.	62
<b>Abbildung 39</b>	Transmissionselektronenmikroskopische Darstellung der Verbundzone. Dargestellt ist das Komposit (c), die Adhäsivschicht (weißer Stern) und das Dentin (D) mit Dentintubuli. Bemerke den deutlichen Verlauf in der Adhäsivschicht mit einem „Klaviertastenphänomen“ (weißes Quadrat) in der Hybridschicht. IBU nach zwölf Stunden	63

	Lagerung; Transmissionselektronenmikroskop (Zeiss EM 902, Digitalkamera: Slow-scan 2K CCD camera (TRS, TRÖNDLE Restlichtverstärkersysteme), Aufnahmeprogramm (capturing software) inkl. Anpassung Helligkeit und Kontrast: ImageSP (TRS und SYSPROG)), Vergrößerung 4000x.	
<b>Abbildung 40</b>	Transmissionselektronenmikroskopische Darstellung der Hybridschicht. Dargestellt ist die Adhäsivschicht und das Dentin (D) mit Kollagenfasern. Beachte die Adhäsivschicht mit einem „Klaviertastenphänomen“ in der Hybridschicht (H). IBU nach zwölf Monaten Lagerung, Transmissionselektronenmikroskop (Zeiss EM 902, Digitalkamera: Slow-scan 2K CCD camera (TRS, TRÖNDLE Restlichtverstärkersysteme), Aufnahmeprogramm (capturing software) inkl. Anpassung Helligkeit und Kontrast: ImageSP (TRS und SYSPROG)), Vergrößerung 20000x.	64

<b>Tabellen</b>	<b>Beschriftung</b>	<b>Seite</b>
<b>Tabelle 1</b>	Einteilung der Adhäsive nach pH-Wert und ihre Demineralisationstiefen.	13
<b>Tabelle 2</b>	Verwendete Adhäsive mit Einteilung nach funktionellem Monomer, Lösungsmittel und pH-Wert im Vergleich zur Kontrollgruppe PBNT	22
<b>Tabelle 3</b>	Einteilung der Frakturmodi nach kohäsiven, adhäsiven oder gemischten Brüchen sowie Pretest Failure.	29
<b>Tabelle 4</b>	Numerische Darstellung der Haftwerte nach 24 Stunden Lagerungszeit (in MPa und Prozent). Signifikante Werte wurden mit Buchstaben gekennzeichnet (ONEWAY ANOVA, Bonferroni, c: $p < 0,001$ ; a: $p = 0,035$ ).	35

<b>Tabelle 5</b>	Nummerische Darstellung der Haftwerte nach 6 Monaten Lagerungszeit (in MPa und Prozent). Signifikante Werte wurde mit Buchstaben gekennzeichnet (ONEWAY ANOVA, Bonferroni, a: $p = 0,033$ ; c: $p < 0,001$ ).	38
<b>Tabelle 6</b>	Nummerische Darstellung der Haftwerte nach 12 Monaten Lagerungszeit (in MPa und Prozent). Signifikante Werte wurde mit Buchstaben gekennzeichnet. (ONEWAY ANOVA, Bonferroni, b: $p = 0,007$ ; c: $p < 0,001$ ).	40
<b>Tabelle 7</b>	Einteilung der Frakturmodi, modifiziert nach oben genannten Kriterien.	43
<b>Tabelle 8</b>	Mehrfachvergleiche der pH-Werte (Post-hoc, Bonferroni, $\alpha = 0,05$ ) nach 24 Stunden, sechs und zwölf Monaten Lagerungszeit sowie alle Lagerungszeiten zusammengefasst (Gesamt).	45
<b>Tabelle 9</b>	Mehrfachvergleiche der Lösungsmittel (Post-hoc, Bonferroni, $\alpha = 0,05$ ) nach 24 Stunden, sechs und zwölf Monaten Lagerungszeit sowie alle Lagerungszeiten zusammengefasst (Gesamt).	46 f.

## 15 Literaturverzeichnis

1. Abdalla AI, Davidson CL: Comparison of the marginal integrity of in vivo and in vitro Class II composite restorations; Band 21. J Dent 1993: 158–162
2. Agee KA, Prakki A, Abu-Haimed T, *et al.*: Water distribution in dentin matrices: bound vs. unbound water; Band 31. Dent Mater 2015: 205–216
3. Agostini FG, Kaaden C, Powers JM: Bond strength of self-etching primers to enamel and dentin of primary teeth; Band 23. Pediatr Dent 2001: 481–486
4. Aguilar-Mendoza JA, Rosales-Leal JI, Rodríguez-Valverde MA, Cabrerizo-Vilchez MA: Effect of acid etching on dentin wettability and roughness: self-etching primers versus phosphoric acid; Band 84. J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater 2008: 277–285
5. Ahmed MH, Yoshihara K, Mercelis B, van Landuyt K, Peumans M, van Meerbeek B: Quick bonding using a universal adhesive; Band 24. Clin Oral Investig 2020: 2837–2851
6. Albaladejo A, Osorio R, Toledano M, Ferrari M: Hybrid layers of etch-and-rinse versus self-etching adhesive systems; Band 15. Med Oral Patol Oral Cir Bucal 2010: e112-8
7. Amend S, Frankenberger R, Lücker S, Domann E, Krämer N: Secondary caries formation with a two-species biofilm artificial mouth; Band 34. Dent Mater 2018: 786–796
8. Armstrong S, Breschi L, Özcan M, Pfefferkorn F, Ferrari M, van Meerbeek B: Academy of Dental Materials guidance on in vitro testing of dental composite bonding effectiveness to dentin/enamel using micro-tensile bond strength ( $\mu$ TBS) approach; Band 33. Dent Mater 2017: 133–143
9. Armstrong S, Geraldini S, Maia R, Raposo LHA, Soares CJ, Yamagawa J: Adhesion to tooth structure: a critical review of "micro" bond strength test methods; Band 26. Dent Mater 2010: e50-62
10. Arnold WH: Konservierende Zahnheilkunde und Parodontologie. 66 Tab. Zahn-Mund-Kiefer-Heilkunde. Thieme, Stuttgart 2010
11. Ayar MK: A review of ethanol wet-bonding: Principles and techniques; Band 10. Eur J Dent 2016: 155–159

12. Bahrololumi N, Beglou A, Najafi-Abrandabadi A, Sadr A, Sheikh-Al-Eslamian S-M, Ghasemi A: Effect of water storage on ultimate tensile strength and mass changes of universal adhesives; Band 9. J Clin Exp Dent 2017: e78-e83
13. Bakry AS, Abbassy MA: Application Modes Affect Two Universal Adhesive Systems' Nanoleakage Expression and Shear Bond Strength; Band 2021. Biomed Res Int 2021: 7375779
14. Basner R, Santamaria RM, Schmoeckel J, Schüler E, Splieth CH: Epidemiologische Begleituntersuchungen zur Gruppenprophylaxe 2016, Bonn 2017
15. Besinis A, van Noort R, Martin N: The use of acetone to enhance the infiltration of HA nanoparticles into a demineralized dentin collagen matrix; Band 32. Dent Mater 2016: 385–393
16. Bianchi L, Ribeiro APD, Oliveira Carrilho MR de, Pashley DH, Souza Costa CA de, Hebling J: Transdental cytotoxicity of experimental adhesive systems of different hydrophilicity applied to ethanol-saturated dentin; Band 29. Dent Mater 2013: 980–990
17. Boutsiouki C, Schmidt M, Lücker S, Domann E, Chakraborty T, Krämer N: Prevention of demineralisation by addition of chlorhexidine in the adhesive procedure of composite resins assessed with an artificial mouth model, Gießen 2018
18. Bücher K, Metz I, Pitchika V, Hickel R, Kühnisch J: Survival characteristics of composite restorations in primary teeth; Band 19. Clin Oral Investig 2015: 1653–1662
19. Buonocore MG: A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces; Band 34. J Dent Res 1955: 849–853
20. Can-Karabulut DC, Oz FT, Karabulut B, Batmaz I, Ilk O: Adhesion to primary and permanent dentin and a simple model approach; Band 3. Eur J Dent 2009: 32–41
21. Cardoso GCd, Nakanishi L, Isolan CP, Jardim PDS, Moraes RR de: Bond Stability of Universal Adhesives Applied To Dentin Using Etch-And-Rinse or Self-Etch Strategies; Band 30. Braz Dent J 2019: 467–475
22. Cardoso MV, Almeida Neves A de, Mine A, *et al.*: Current aspects on bonding effectiveness and stability in adhesive dentistry; 56 Suppl 1. Aust Dent J 2011: 31–44
23. Carvalho RM, Chersoni S, Frankenberger R, Pashley DH, Prati C, Tay FR: A challenge to the conventional wisdom that simultaneous etching and resin infiltration always occurs in self-etch adhesives; Band 26. Biomaterials 2005: 1035–1042

24. Carvalho RM, Manso AP, Geraldeli S, Tay FR, Pashley DH: Durability of bonds and clinical success of adhesive restorations; Band 28. *Dent Mater* 2012: 72–86
25. Cetin AR, Dinc H: Effects of artificial aging on the bond strengths of universal dental adhesives; Band 23. *Niger J Clin Pract* 2020: 1148–1154
26. Cetingüç A, Olmez S, Vural N: HEMA diffusion from dentin bonding agents in young and old primary molars in vitro; Band 23. *Dent Mater* 2007: 302–307
27. Chen C, Niu L-N, Xie H, *et al.*: Bonding of universal adhesives to dentine - Old wine in new bottles?; Band 43. *J Dent* 2015: 525–536
28. Chen S, Birk DE: The regulatory roles of small leucine-rich proteoglycans in extracellular matrix assembly; Band 280. *FEBS J* 2013: 2120–2137
29. Chibinski AC, Stanislawczuk R, Roderjan DA, *et al.*: Clinical versus laboratory adhesive performance to wet and dry demineralized primary dentin; Band 24. *Am J Dent* 2011: 221–225
30. Chimeli TBC, D'Alpino PHP, Pereira PN, Hilgert LA, Di Hipólito V, Garcia FCP: Effects of solvent evaporation on water sorption/solubility and nanoleakage of adhesive systems; Band 22. *J Appl Oral Sci* 2014: 294–301
31. Chowdhary N, Subba Reddy VV: Dentin comparison in primary and permanent molars under transmitted and polarised light microscopy: an in vitro study; Band 28. *J Indian Soc Pedod Prev Dent* 2010: 167–172
32. Colombo S, Paglia L: Dental Sealants Part 1: Prevention first; Band 19. *Ariesdue Srl. Eur J Paediatr Dent* 2018: 80–82
33. Coppel Y, Nasr K, Prigent Y, Grégoire G: Dentin interaction with universal adhesive containing isopropanol solvent studied by solid-state NMR spectroscopy. *Dent Mater* 2022: 7–18
34. da Silva MA, Rangel PM, Barcellos DC, Pagani C, Rocha Gomes Torres C: Bond strength of adhesive systems with different solvents to dry and wet dentin; Band 14. *J Contemp Dent Pract* 2013: 9–13
35. Demirci M, Hiller K-A, Bosl C, Galler K, Schmalz G, Schweikl H: The induction of oxidative stress, cytotoxicity, and genotoxicity by dental adhesives; Band 24. *Dent Mater* 2008: 362–371
36. Deng D, Yang H, Guo J, Chen X, Zhang W, Huang C: Effects of different artificial ageing methods on the degradation of adhesive-dentine interfaces; Band 42. *J Dent* 2014: 1577–1585

37. Ebrahimi M, Janani A, Majidinia S, Sadeghi R, Shirazi AS: Are self-etch adhesives reliable for primary tooth dentin? A systematic review and meta-analysis; Band 21. J Conserv Dent 2018: 243–250
38. Einwag J, Pieper K: Kinderzahnheilkunde. Elsevier Urban & Fischer, München 2005
39. El-Askary FS, van Noort R: Effect of air-drying pressure and distance on microtensile bond strength of a self-etching adhesive; Band 13. J Adhes Dent 2011: 147–153
40. Elkaffas AA, Hamama HHH, Mahmoud SH: Do universal adhesives promote bonding to dentin? A systematic review and meta-analysis; Band 43. Restor Dent Endod 2018: e29
41. Eren D, Bektaş ÖÖ, Siso SH: Three different adhesive systems; three different bond strength test methods; Band 71. Acta Odontol Scand 2013: 978–983
42. Feitosa VP, Leme AA, Sauro S, *et al.*: Hydrolytic degradation of the resin-dentine interface induced by the simulated pulpal pressure, direct and indirect water ageing; Band 40. J Dent 2012: 1134–1143
43. Feitosa VP, Ogliari FA, van Meerbeek B, *et al.*: Can the hydrophilicity of functional monomers affect chemical interaction?; Band 93. J Dent Res 2014: 201–206
44. Feitosa VP, Sauro S, Ogliari FA, *et al.*: Impact of hydrophilicity and length of spacer chains on the bonding of functional monomers; Band 30. Dent Mater 2014: e317-23
45. Feitosa VP, Sauro S, Ogliari FA, *et al.*: The role of spacer carbon chain in acidic functional monomers on the physicochemical properties of self-etch dental adhesives; Band 42. J Dent 2014: 565–574
46. Fontes ST, Lima GS, Ogliari FA, Piva E, Moraes RR: Hybridization morphology and dentin bond stability of self-etch primers with different ethanol/water ratios; Band 100. Odontology 2012: 181–186
47. Frankenberger R (Hrsg): Adhäsive Zahnheilkunde. Wissenschaft und Praxis; 16 Tabellen. Dt. Ärzte-Verl., Köln 2013
48. Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A: Long-term effect of dentin primers on enamel bond strength and marginal adaptation; Band 25. Oper Dent 2000: 11–19
49. Frankenberger R, Lopes M, Perdigão J, Ambrose WW, Rosa BT: The use of flowable composites as filled adhesives; Band 18. Dent Mater 2002: 227–238
50. Frankenberger R, Pashley DH, Reich SM, Lohbauer U, Petschelt A, Tay FR: Characterisation of resin-dentine interfaces by compressive cyclic loading; Band 26. Biomaterials 2005: 2043–2052

51. Frankenberger R, Perdigao J, Rosac BT, Lopes M: 'No-bottle' vs 'multi-bottle' dentin adhesives: A microtensile bond strength and morphological study. Elsevier. Dent Mater 2001: 373–380
52. Frankenberger R, Tay FR: Self-etch vs etch-and-rinse adhesives: effect of thermo-mechanical fatigue loading on marginal quality of bonded resin composite restorations; Band 21. Dent Mater 2005: 397–412
53. Frencken JE, Sharma P, Stenhouse L, Green D, Laverty D, Dietrich T: Global epidemiology of dental caries and severe periodontitis - a comprehensive review; 44 Suppl 18. John Wiley & Sons A/S. J Clin Periodontol 2017: 94-105
54. Fu J, Pan F, Kakuda S, *et al.*: The effect of air-blowing duration on all-in-one systems; Band 31. Dent Mater J 2012: 1075–1081
55. Fu J, Saikaew P, Kawano S, *et al.*: Effect of air-blowing duration on the bond strength of current one-step adhesives to dentin; Band 33. Dent Mater 2017: 895–903
56. Fujita Nakajima K, Nikaido T, Arita A, Hirayama S, Nishiyama N: Demineralization capacity of commercial 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate-based all-in-one adhesive; Band 34. Dent Mater 2018: 1555–1565
57. Fujita Nakajima K, Nikaido T, Francis Burrow M, *et al.*: Effect of the demineralisation efficacy of MDP utilized on the bonding performance of MDP-based all-in-one adhesives; Band 77. J Dent 2018: 59–65
58. Fujita-Nakajima K, Aoki-Tabei N, Arita A, Nishiyama N: NMR study on the demineralization mechanism of the enamel and dentin surfaces in MDP-based all-in-one adhesive; Band 37. Dent Mater J 2018: 693–701
59. Gallusi G, Galeano P, Libonati A, Giuca MR, Campanella V: Evaluation of bond strength of different adhesive systems: Shear and Microtensile Bond Strength Test; Band 2. Oral Implantol (Rome) 2009: 19–25
60. Gerabek WE, Haage BD, Keil G, Wegner W (Hrsg): Enzyklopädie Medizingeschichte. de Gruyter, Berlin 2005
61. Giannini M, Makishi P, Ayres APA, *et al.*: Self-etch adhesive systems: a literature review; Band 26. Braz Dent J 2015: 3–10
62. Goldberg M, Kulkarni AB, Young M, Boskey A: Dentin: structure, composition and mineralization; Band 3. Front Biosci (Elite Ed) 2011: 711–735
63. Grégoire G, Dabsie F, Dieng-Sarr F, Akon B, Sharrock P: Solvent composition of one-step self-etch adhesives and dentine wettability; Band 39. J Dent 2011: 30–39

64. Grégoire G, Sharrock P, Prigent Y: Performance of a universal adhesive on etched and non-etched surfaces: Do the results match the expectations?; Band 66. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 2016: 199–205
65. Gross D, Seelig T: *Bruchmechanik. Mit einer Einführung in die Mikromechanik.* Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg 2016
66. Gwinnett AJ: Chemically conditioned dentin: a comparison of conventional and environmental scanning electron microscopy findings; Band 10. *Dent Mater* 1994: 150–155
67. Hanabusa M, Mine A, Kuboki T, *et al.*: Bonding effectiveness of a new 'multi-mode' adhesive to enamel and dentine; Band 40. *J Dent* 2012: 475–484
68. Hashimoto M, Fujita S, Kaga M, Yawaka Y: Effect of water on bonding of one-bottle self-etching adhesives; Band 27. The Japanese Society for Dental Materials and Devices. *Dent Mater J* 2008: 172–178
69. Hegde MN, Hegde P, Chandra CR: Morphological evaluation of new total etching and self etching adhesive system interfaces with dentin; Band 15. *J Conserv Dent* 2012: 151–155
70. Heintze SD, Rousson V, Mahn E: Bond strength tests of dental adhesive systems and their correlation with clinical results - A meta-analysis; Band 31. *Dent Mater* 2015: 423–434
71. Huang X-Q, Pucci CR, Luo T, *et al.*: No-waiting dentine self-etch concept - Merit or hype; Band 62. *J Dent* 2017: 54–63
72. Inoue S, Koshiro K, Yoshida Y, *et al.*: Hydrolytic stability of self-etch adhesives bonded to dentin; Band 84. *J Dent Res* 2005: 1160–1164
73. Isopropanol. In IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans (Hrsg): Re-evaluation of Some Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide. IARC 1999, 1027–1036
74. Iwai H, Fujita K, Iwai H, *et al.*: Development of MDP-based one-step self-etch adhesive--effect of additional 4-META on bonding performance; Band 32. *Dent Mater J* 2013: 1–9
75. Jang J-H, Lee MG, Woo SU, Lee CO, Yi J-K, Kim D-S: Comparative study of the dentin bond strength of a new universal adhesive; Band 35. *Dent Mater J* 2016: 606–612
76. Koçkapan C: *Curriculum Endodontie. [Dentin, Pulpa, Erkrankungen und Therapien, Pulpotomie, Kofferdam, Wurzelkanalbehandlung, Notfallbehandlung, chirurgische*

- Zahnerhaltung, Zahntrauma, restaurative Therapie, Bleichen]. Quintessenz-Bibliothek. Quintessenz-Verl., Berlin 2003
77. Koibuchi H, Yasuda N, Nakabayashi N: Bonding to dentin with a self-etching primer: the effect of smear layers; Band 17. *Dent Mater* 2001: 122–126
  78. Krämer N, Frankenberger R: Füllungstherapie im Milchgebiss; Band 26. Deutscher Ärzte-Verlag, Köln. *Oralprophylaxe & Kinderzahnheilkunde* 2004: 78–84
  79. Krämer N, Tilch D, Lücker S, Frankenberger R: Status of ten self-etch adhesives for bonding to dentin of primary teeth; Band 24. *Int J Paediatr Dent* 2014: 192–199
  80. Krivanek OL, Chisholm MF, Murfitt MF, Dellby N: Scanning transmission electron microscopy: Albert Crewe's vision and beyond; Band 123. *Ultramicroscopy* 2012: 90–98
  81. Kuntze MM, Mendes Souza BD, Schmidt TF, Almeida J de, Bortoluzzi EA, Felipe WT: Scanning electron microscopy evaluation of dentin ultrastructure after surface demineralization; Band 23. *J Conserv Dent* 2021: 512–517
  82. Lawn BR, Lee JJ-W, Chai H: Teeth: Among Nature's Most Durable Biocomposites; Band 40. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2010: 55–75
  83. Lee Y, Park J-W: Effect of moisture and drying time on the bond strength of the one-step self-etching adhesive system; Band 37. *Restor Dent Endod* 2012: 155–159
  84. Lenzi TL, Gimenez T, Tedesco TK, Mendes FM, Rocha RdO, Raggio DP: Adhesive systems for restoring primary teeth: a systematic review and meta-analysis of in vitro studies; Band 26. *Int J Paediatr Dent* 2016: 364–375
  85. Loguercio AD, Stanislawczuk R, Mena-Serrano A, Reis A: Effect of 3-year water storage on the performance of one-step self-etch adhesives applied actively on dentine; Band 39. *J Dent* 2011: 578–587
  86. Lohbauer U, Nikolaenko SA, Petschelt A, Frankenberger R: Resin tags do not contribute to dentin adhesion in self-etching adhesives; Band 10. *J Adhes Dent. J Adhes Dent* 2008: 97–103
  87. Lutz F, Krejci I, Imfeld T, Elzer A: Hydrodynamisches Verhalten der Dentin-Tubulus-Flüssigkeit unter okklusaler Belastung; Band 101. *Schweiz Monatsschr Zahnmed* 1991: 24–30
  88. Manarte-Monteiro P, Domingues J, Teixeira L, Gavinha S, Manso MC: Multi-Mode adhesives performance and success/retention rates in NCCLs restorations: randomised clinical trial one-year report; Band 6. *Biomater Investig Dent* 2019: 43–53

89. Maskos K: Crystal structures of MMPs in complex with physiological and pharmacological inhibitors; Band 87. *Biochimie* 2005: 249–263
90. Massaro H, Zambelli LFA, Britto AA de, *et al.*: Solvent and HEMA Increase Adhesive Toxicity and Cytokine Release from Dental Pulp Cells; Band 12. *Materials (Basel)* 2019: 2750
91. Masten S, Haneke, Karen E.: Chloramine-T and Metabolite p-Toluenesulfonamide. In *National Toxicology Program, Public Health Service (Hrsg): Toxicity Studies of p-Toluenesulfonamide* 2002, 1–76
92. Mazzoni A, Mannello F, Tay FR, *et al.*: Zymographic analysis and characterization of MMP-2 and -9 forms in human sound dentin; Band 86. *J Dent Res* 2007: 436–440
93. Mazzoni A, Pashley DH, Tay FR, *et al.*: Immunohistochemical identification of MMP-2 and MMP-9 in human dentin: correlative FEI-SEM/TEM analysis; Band 88. *J Biomed Mater Res A* 2009: 697–703
94. Miles AEW: *Structural and Chemical Organization of Teeth*. Academic Press, New York, London 1967
95. Mine A, Munck J de, Cardoso MV, *et al.*: Dentin-smear remains at self-etch adhesive interface; Band 30. *Dent Mater* 2014: 1147–1153
96. Mithiborwala S, Chaugule V, Munshi AK, Patil V: A comparison of the resin tag penetration of the total etch and the self-etch dentin bonding systems in the primary teeth: An in vitro study; Band 3. *Contemp Clin Dent* 2012: 158–163
97. Mithiborwala S, Chaugule V, Munshi AK, Patil V: A comparison of the resin tag penetration of the total etch and the self-etch dentin bonding systems in the primary teeth: An in vitro study; Band 3. *Contemp Clin Dent* 2012: 158–163
98. Munck J de, Mine A, Vivan Cardoso M, *et al.*: Effect of dentin location and long-term water storage on bonding effectiveness of dentin adhesives; Band 30. *Dent Mater J* 2011: 7–13
99. Nagarkar S, Theis-Mahon N, Perdigão J: Universal dental adhesives: Current status, laboratory testing, and clinical performance; Band 107. *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater* 2019: 2121–2131
100. Nagase H, Woessner JF: Matrix Metalloproteinases; Band 274. *J. Biol. Chem.* 1999: 21491–21494
101. Nanci A: *Ten Cate's Oral Histology. Development, Structure, and Function*. Elsevier, Missouri 2018

102. Nascimento FD, Minciotti CL, Geraldeli S, *et al.*: Cysteine cathepsins in human carious dentin; Band 90. J Dent Res 2011: 506–511
103. Nawareg MMA, Zidan AZ, Zhou J, Chiba A, Tagami J, Pashley DH: Adhesive sealing of dentin surfaces in vitro: A review; Band 28. NIH Public Access. Am J Dent 2015: 321–332
104. Niu LN, Zhang L, Jiao K, *et al.*: Localization of MMP-2, MMP-9, TIMP-1, and TIMP-2 in human coronal dentine; Band 39. J Dent 2011: 536–542
105. Palosaari H, Pennington CJ, Larmas M, Edwards DR, Tjaderhane L, Salo T: Expression profile of matrix metalloproteinases (MMPs) and tissue inhibitors of MMPs in mature human odontoblasts and pulp tissue; Band 111. Eur J Oral Sci 2003: 117–127
106. Papadogiannis D, Dimitriadi M, Zafiropoulou M, Gaintantzopoulou M-D, Eliades G: Universal Adhesives: Setting Characteristics and Reactivity with Dentin; Band 12. Materials (Basel) 2019
107. Pashley DH: Dynamics of the pulpo-dentin complex; Band 7. Crit Rev Oral Biol Med 1996: 104–133
108. Pashley DH, Carvalho RM: Dentine permeability and dentine adhesion. Elsevier Science Ltd. J Dent 1997: 355–372
109. Pashley DH, Tay FR, Breschi L, *et al.*: State of the art etch-and-rinse adhesives; Band 27. Dent Mater 2011: 1–16
110. Pashley DH, Tay FR, Carvalho RM, *et al.*: From dry bonding to water-wet bonding to ethanol-wet bonding. A review of the interactions between dentin matrix and solvated resins using a macromodel of the hybrid layer; Band 20. Am J Dent 2007: 8–20
111. Pashley DH, Tay FR, Yiu C, *et al.*: Collagen degradation by host-derived enzymes during aging; Band 83. J Dent Res 2004: 216–221
112. Platt JA, Price RB: Light curing explored in Halifax; Band 39. Oper Dent 2014: 561–563
113. Raposo LHA, Armstrong SR, Maia RR, Qian F, Geraldeli S, Soares CJ: Effect of specimen gripping device, geometry and fixation method on microtensile bond strength, failure mode and stress distribution: laboratory and finite element analyses; Band 28. Dent Mater 2012: e50-62
114. Reichenbach E: Kinderzahnheilkunde im Vorschulalter. Barth, Leipzig 1973

115. Reis A, Martins GC, Paula EA de, Sanchez AD, Loguercio AD: Alternative Aging Solutions to Accelerate Resin-Dentin Bond Degradation; Band 17. J Adhes Dent 2015: 321–328
116. Rolland SL, Carrick TE, Walls AW, McCabe JF: Dentin decontamination using chloramine T prior to experiments involving bacteria; Band 23. Dental Materials 2007: 1468–1472
117. Roulet JF: Marginal integrity: clinical significance; Band 22. J Dent 1994: S9-S12
118. Rueggeberg FA, Giannini M, Arrais CAG, Price RBT: Light curing in dentistry and clinical implications: a literature review; Band 31. Braz Oral Res 2017: e61
119. Salz U, Mücke A, Zimmermann J, Tay FR, Pashley DH: pKa value and buffering capacity of acidic monomers commonly used in self-etching primers; Band 8. Quintessenz Verlags-GmbH. Journal of Adhesive Dentistry 2006: 143–150
120. Sano H, Chowdhury AFMA, Saikaew P, Matsumoto M, Hoshika S, Yamauti M: The microtensile bond strength test: Its historical background and application to bond testing; Band 56. Jpn Dent Sci Rev 2019: 24–31
121. Santana FR, Pereira JC, Pereira CA, Neto, Alfredo J. F., Soares CJ: Influence of method and period of storage on the microtensile bond strength of indirect composite resin restorations to dentine; Band 22. Braz Oral Res 2008: 352–357
122. Sardella TN, Castro FLA de, Sanabe ME, Hebling J: Shortening of primary dentin etching time and its implication on bond strength; Band 33. J Dent 2005: 355–362
123. Sawada H, Shimura N, Hosokawa F, Shibata N, Ikuhara Y: Resolving 45-pm-separated Si-Si atomic columns with an aberration-corrected STEM; Band 64. Microscopy (Oxf) 2015: 213–217
124. Silva e Souza MH, Caneiro KGK, Lobato MF, Silva e Souza PdAR, Goes MF de: Adhesive systems: important aspects related to their composition and clinical use; Band 18. Bauru School of Dentistry. J Appl Oral Sci 2010: 207–214
125. Soriano-Valero S, Román-Rodríguez J-L, Agustín-Panadero R, Bellot-Arcís C, Fons-Font A, Fernández-Estevan L: Systematic review of chewing simulators: Reality and reproducibility of in vitro studies; Band 12. Medicina Oral S.L. J Clin Exp Dent 2020: e1189-e1195
126. Tay FR, Pashley DH: Aggressiveness of contemporary self-etching systems; Band 17. Dent Mater 2001: 296–308
127. Tay FR, Pashley DH, Kapur RR, *et al.*: Bonding BisGMA to dentin--a proof of concept for hydrophobic dentin bonding; Band 86. J Dent Res 2007: 1034–1039

128. Teixeira GS, Pereira GKR, Susin AH: Aging Methods-An Evaluation of Their Influence on Bond Strength; Band 15. Eur J Dent 2021: 448–453
129. Tersariol IL, Geraldeli S, Minciotti CL, *et al.*: Cysteine cathepsins in human dentin-pulp complex; Band 36. J Endod 2010: 475–481
130. Teshima M: Effect of the concentration of water in an MDP-based all-in-one adhesive on the efficacy of smear layer removal and on dentin bonding performance; Band 37. Dent Mater J 2018: 685–692
131. Tian F-C, Wang X-Y, Huang Q, *et al.*: Effect of nanolayering of calcium salts of phosphoric acid ester monomers on the durability of resin-dentin bonds; Band 38. Acta Biomater 2016: 190–200
132. Tilch DP: Sind aktuelle Self-Etch Adhäsive zur Füllungstherapie im Milchzahngebiss geeignet?, Gießen 2016
133. Tjäderhane L, Carrilho MR, Breschi L, Tay FR, Pashley DH: Dentin basic structure and composition - an overview; Band 2012. John Wiley & Sons A/S. Endodontic Topics: 3–29
134. Tjäderhane L, Larjava H, Sorsa T, Uitto VJ, Larmas M, Salo T: The activation and function of host matrix metalloproteinases in dentin matrix breakdown in caries lesions; Band 77. J Dent Res 1998: 1622–1629
135. Tjäderhane L, Nascimento FD, Breschi L, *et al.*: Strategies to prevent hydrolytic degradation of the hybrid layer-A review; Band 29. Dent Mater 2013: 999–1011
136. Vaidyanathan TK, Vaidyanathan J: Recent advances in the theory and mechanism of adhesive resin bonding to dentin: a critical review; Band 88. J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater 2009: 558–578
137. van Landuyt KL, Munck J de, Snauwaert J, *et al.*: Monomer-solvent phase separation in one-step self-etch adhesives; Band 84. J Dent Res 2005: 183–188
138. van Landuyt KL, Snauwaert J, Munck J de, *et al.*: Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives; Band 28. Biomaterials 2007: 3757–3785
139. van Landuyt KL, Yoshida Y, Hirata I, *et al.*: Influence of the chemical structure of functional monomers on their adhesive performance; Band 87. J Dent Res 2008: 757–761
140. van Meerbeek B, Peumans M, Poitevin A, *et al.*: Relationship between bond-strength tests and clinical outcomes; Band 26. Dent Mater 2010: e100-21

141. van Meerbeek B, van Landuyt K, Munck J de, *et al.*: Technique-sensitivity of contemporary adhesives; Band 24. Dent Mater J 2005: 1–13
142. van Meerbeek B, Yoshihara K, van Landuyt K, Yoshida Y, Peumans M: From Buonocore's Pioneering Acid-Etch Technique to Self-Adhering Restoratives. A Status Perspective of Rapidly Advancing Dental Adhesive Technology; Band 22. J Adhes Dent 2020: 7–34
143. van Meerbeek B, Yoshihara K, Yoshida Y, Mine A, Munck J de, van Landuyt KL: State of the art of self-etch adhesives; Band 27. Dent Mater 2011: 17–28
144. Vanajasan PP, Dhakshinamoorthy M, Rao CS: Factors affecting the bond strength of self-etch adhesives: A meta-analysis of literature; Band 14. J Conserv Dent 2011: 62–67
145. Vert M, Doi Y, Hellwich K-H, *et al.*: Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012); Band 84. Pure and Applied Chemistry 2012: 377–410
146. Wang Y, Spencer P, Yao X, Brenda B: Effect of solvent content on resin hybridization in wet dentin bonding; Band 82. J Biomed Mater Res A 2007: 975–983
147. Wawrzynkiewicz A, Rozpedek-Kaminska W, Galita G, *et al.*: The Toxicity of Universal Dental Adhesives: An In Vitro Study; Band 13. Polymers (Basel) 2021
148. Willershausen-Zönnchen B: Kinderzahnheilkunde. Ein Leitfaden für Ärzte und Zahnärzte. Urban & Schwarzenberg, München, Baltimore 1995
149. Yamauchi K, Tsujimoto A, Jurado CA, *et al.*: Etch-and-rinse vs self-etch mode for dentin bonding effectiveness of universal adhesives; Band 61. J Oral Sci 2019: 549–553
150. Yokota Y, Nishiyama N: Determination of molecular species of calcium salts of MDP produced through decalcification of enamel and dentin by MDP-based one-step adhesive; Band 34. Dent. Mater. J. 2015: 270–279
151. Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R, *et al.*: Comparative study on adhesive performance of functional monomers; Band 83. J Dent Res 2004: 454–458
152. Yoshida Y, Yoshihara K, Hayakawa S, *et al.*: HEMA inhibits interfacial nano-layering of the functional monomer MDP; Band 91. J Dent Res 2012: 1060–1065
153. Yoshihara K, Nagaoka N, Nakamura A, Hara T, Yoshida Y, Van MB: Nano-Layering Adds Strength to the Adhesive Interface; Band 100. J Dent Res 2021 05: 515–521

## Literaturverzeichnis

154. Yoshihara K, Yoshida Y, Hayakawa S, *et al.*: Nanolayering of phosphoric acid ester monomer on enamel and dentin; Band 7. Acta Biomater 2011: 3187–3195
155. Yoshihara K, Yoshida Y, Nagaoka N, *et al.*: Adhesive interfacial interaction affected by different carbon-chain monomers; Band 29. Dent Mater 2013: 888–897
156. Zehnder AT: Griffith Theory of Fracture. In Wang QJ, Chung Y-W, Wang QJ1, Chung Y-W1 (Hrsg): Encyclopedia of tribology. Springer US, New York, NY, Springer Reference 2013, 1570–1573

## 16 Anhang

## 16.1 Inhaltsstoffe, Anwendung und Chargen der verwendeten Adhäsive

Adhäsiv-Name	Zusammensetzung	Anwendung	Chargen
<b>Prime &amp; Bond®</b> NT, Dentsply Detrey GmbH, Konstanz	UDMA, Trimethacrylat, PENTA, hochdisperses Siliziumdioxid, CQ- Photoinitiator, Ethyl- 4(Dimethylamino)benzoat, BHT, Cetylaminhydrofluorid, Aceton	a), b), f), h), i)	1511000986, 1804000165
<b>iBond®</b> <b>Universal,</b> Kulzer GmbH, Hanau	4-META, MDP, Methacrylat, Diurethandimethacrylat, Aceton, Wasser	a), b), f), g), i)	10025, K010031
<b>G-Premio Bond,</b> GC Europe N.V., Leuven, Belgien	Aceton, 2-Hydroxy-1,3- dimethacryloxypropan, 10- MDP, 2,2'- (Ethylendioxy)diethyl- dimethacrylat, Diphenyl- (2,4,6-trimethylbenzoyl)- phosphinoxid, 2,6-Di-tert-butyl- p-Cresol	a), b), c), j), i)	1606282, 1801262
<b>Clearfil™</b> <b>Universal Bond,</b> Kuraray Noritake Dental Inc., Okayama, Japan	10-MDP, Bis-GMA, HEMA, hydrophiles aliphatisches Dimethacrylat, kolloidale Kieselerde, Silanhaftvermittler, dl-CQ, Ethanol, Wasser	a), b), e), h), k)	8V0028

## Anhang

<b>Clearfil™</b> <b>Universal Bond</b> <b>Quick</b> , Kuraray Noritake Dental Inc., Okayama, Japan	10-MDP, Bis-GMA, HEMA, hydrophile Amidmonomere, kolloidale Kieselerde, Silanhaftvermittler, Natriumfluorid, dl-CQ, Ethanol, Wasser	a), b), h), k)	18113001
<b>Prime &amp; Bond</b> <b>active™</b> , Dentsply Detrey GmbH, Konstanz	Phosphorsäure-modifiziertes Acrylharz, multifunktionales Acrylat, bifunktionale Acrylate, saure Acrylate, Isopropanol, Wasser, Initiator, Stabilisator	a), b), f), h), i)	1609000398
<b>Adhese®</b> <b>Universal</b> , Ivoclar Vivadent, Schaan, Lichtenstein	10-MDP, MCAP, HEMA, Bis- GMA, D3MA, Ethanol, Wasser, hochdisperses Siliziumdioxid, Initiatoren, Stabilisatoren	a), b), f), i), k)	W07802, X25011
<b>All-Bond</b> <b>Universal®</b> , Bisco Inc., Schaumburg, USA	HEMA, IBMA, Bis-GMA, 10- MDP, Ethanol, Wasser, Initiator, Akzelerator	a), d), i), k)	1600005086

- a) Trockenlegung, aber kein Austrocknen,
- b) Zahnoberfläche vollständig mit Adhäsiv benetzen/einmassieren,
- c) Adhäsiv nach dem Auftragen 10 sec ungestört ruhen lassen,
- d) 2 separate Schichten Adhäsiv auf Zahnoberfläche auftragen, jede Schicht mit Applikator gut einmassieren,
- e) Adhäsiv für 10 sec auf der Zahnoberfläche einreiben,
- f) Adhäsiv für mind. 20 sec auf der Zahnoberfläche einreiben,
- g) Adhäsiv mit öl- und wasserfreier Druckluft verblasen bis glänzender, unbeweglicher Film entsteht,
- h) Adhäsiv mit öl- und wasserfreier Druckluft verblasen für mind. 5 sec bis glänzender, unbeweglicher Film entsteht,
- i) Adhäsiv mit öl- und wasserfreier Druckluft verblasen für mind. 10 sec bis glänzender, unbeweglicher Film entsteht,
- j) Adhäsiv bei maximalem Luftdruck 5 sec mit öl- und wasserfreier Druckluft verblasen bis glänzender, unbeweglicher Film entsteht,
- k) Adhäsiv für 10 sec lichterhärten

## 16.2 Inhaltsstoffe, Anwendung und Chargen der verwendeten Komposite

<b>Komposit-Name</b>	<b>Zusammensetzung</b>	<b>Anwendung</b>	<b>Chargen</b>
<b>Filtek™ Z250,</b> 3M Deutschland GmbH, Neuss	Keramisches Material, Hydrolyseprodukt mit 3- (Trimethoxysilyl)propyl methacrylat, Bisphenol-A- Polyethylenglycol-diether- dimethacrylat, Dimethylacrylat, Bisphenol-A-diglycidyl- methacrylat, 2,2`-Ethylendioxy- diethylmethacrylat, Aluminiumoxid	a), b) c), d)	N765261, N766937, N686416, N920943,
<b>Dyract®-Flow,</b> Dentsply Sirona, Konstanz	Strontiumalumino-Natrium- fluoro-Phosphor-Silikatglas, hochdisperses Siliziumdioxid, Ammoniumsalz aus phosphorsäure-modifiziertem Methacrylatharz, Carbonsäure- mod. Dimethacrylatharz, Diethylenglykol-Dimethacrylat (DGDMA), Kampferchinon, Ethyl-4(Dimethylamino)- benzoat, 2-Hydroxymethoxy- benzophenon, Butylhydroxytoluol, Eisenoxid- Pigmente, Titandioxid	b), c), e)	1602000354, 1602000790, 1509000646, 1509000646, 1605000786, 1805000652

- a) mit Adhäsiv vorbereitete Dentinoberfläche  
b) Material mit leichtem Druck auf die vorbereitete Oberfläche geben, ohne diese mit der Applikationsspitze zu Berühren  
c) Material auf der Oberfläche zügig verteilen, Luftblasen vermeiden  
d) Adhäsiv für 40 sec lichthärten  
e) Adhäsiv für 30 sec lichthärten

## 17 Publikationen

- *Article, Materials* **2023**,16,5948. [https:// doi.org/10.3390/ma16175948](https://doi.org/10.3390/ma16175948)  
*Dentin Bonding Performance of Universal Adhesives in Primary Teeth In Vitro.*  
Danevitch, N.; Frankenberger, R.; Lücker, S.; Gärtner, U.; Krämer, N.
- Posterpräsentation, 15<sup>th</sup> Congress of the European Academy of Paediatric Dentistry (EAPD), Hamburg (Juli 2020), ID: PO0002-50  
*Comparison of seven universal adhesives regarding bonding to dentine of primary teeth after different storage periods*  
Danevitch, N., Lücker, S., Frankenberger, R., Krämer, N.
- Posterpräsentation, 28. Jahrestagung der (DGKIZ), Regensburg (September 2021)  
*Vergleich von Universaladhäsiven am Milchzahndentin nach Lagerungszeiten in vitro*  
Danevitch, N., Lücker, S., Gärtner, U., Frankenberger, R., Krämer, N.

## 18 Stipendium

Im Rahmen des JLU TRAINEE Programms vom Dekanat des Fachbereiches Medizin wird durch das Stipendium das wissenschaftliche Arbeiten im Sinne einer evidenzbasierten Forschung gefördert. Hierbei werden die wissenschaftlichen Projekte, u.a. während der Labortätigkeit oder der Datenerhebung, durch ein Urlaubssemester außerhalb der Studienzeit begleitet. Neben der finanziellen Unterstützung erfolgt ein begleitendes Curriculum, in dem unterschiedliche Arbeitsgruppen ihre Arbeit in der Medizin oder Zahnmedizin präsentieren. Es gehört ebenfalls eine Eingangspräsentation sowie eine abschließende Präsentation auf dem Science Day der Justus-Liebig-Universität. Diese Arbeit wurde auf dem Science Day am 12.11.2021 präsentiert.

## 19 Ehrenwörtliche Erklärung

„Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unzulässige Hilfe oder Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nichtveröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten. Ich versichere, dass Dritte von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen, und dass die vorgelegte Arbeit weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde zum Zweck einer Promotion oder eines anderen Prüfungsverfahrens vorgelegt wurde. Alles aus anderen Quellen und von anderen Personen übernommene Material, das in der Arbeit verwendet wurde oder auf das direkt Bezug genommen wird, wurde als solches kenntlich gemacht. Insbesondere wurden alle Personen genannt, die direkt an der Entstehung der vorliegenden Arbeit beteiligt waren.

Mit der Überprüfung meiner Arbeit durch eine Plagiatserkennungssoftware bzw. ein internetbasiertes Softwareprogramm erkläre ich mich einverstanden.“

Datum

Unterschrift

## 20 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater *Herrn Prof. Dr. Dr. Norbert Krämer* für seine großartige Unterstützung bei dieser Studie sowie dafür, mein Interesse an der Forschung geweckt zu haben.

Ich danke auch *Frau Dr. Susanne Lücker* und *Frau Dr. Stefanie Amend* für die tatkräftige Unterstützung während der gesamten Dissertation und die Hilfestellung im Labor. Dank eurer Geduld und dem Zuspruch war diese Arbeit erst möglich.

Ebenso ist für die tolle Zusammenarbeit mit *Herrn PD Dr. Ulrich Gärtner* und *Frau Papadakis* aus dem Institut für Anatomie in Gießen mein herzlichster Dank gewidmet. Hiermit möchte ich auch *Herrn Prof. Dr. Frankenberger* aus der Abteilung für Konservierende Zahnheilkunde in Marburg für die Unterstützung meinen Dank aussprechen. Somit konnte die Tür zu weiteren Untersuchungsmethoden in der Kinderzahnheilkunde eröffnet werden. Ich hoffe auf eine weitere erfolgreiche Zusammenarbeit.

Des Weiteren danke ich allen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Kollegen und Mitarbeitern der Kinderzahnheilkunde.

Ich danke auch *Herrn Dr. Johannes Herrmann* für die Beratung bei der statistischen Auswertung.

Für die Unterstützung meiner Forschung bedanke ich mich ebenfalls bei dem Dekanat Fachbereich Medizin der Justus-Liebig-Universität Gießen für das Stipendium im Rahmen des JLU TRAINEE Programms. Hier wurden neben der finanziellen Unterstützung das wissenschaftliche Arbeiten vertieft und Einblicke in verschiedene Arbeitsgruppen und Methoden gegeben.

Der größte Dank gilt jedoch meiner Familie, meinem Partner und meinen Freunden. Dank meiner Eltern und ihrer Erziehung, die ich genießen durfte, hatte ich die Möglichkeit, mich während meiner Ausbildung und meines Berufs frei zu entwickeln. Als Vorbilder habt ihr uns Tore geöffnet und den richtigen Weg gezeigt. Meinen Geschwistern danke ich für die motivierende Unterstützung während meiner Dissertation und den regen fachlichen Austausch. Durch meine Freunde hatte ich ihre uneingeschränkte Unterstützung und Motivation während aller Höhen und Tiefen.



*édition scientifique*  
**VVB LAUFERSWEILER VERLAG**

**VVB LAUFERSWEILER VERLAG**  
STAUFENBERGRING 15  
D-35396 GIESSEN

Tel: 0641-5599888 Fax: -5599890  
redaktion@doktorverlag.de  
www.doktorverlag.de

ISBN: 978 3 8359 7149 3



9 783835 197149 3