

Aus der Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie
der Ludwig-Maximilians-Universität München
Direktor: Prof. Dr. Reinhard HICKEL



***Verbundfestigkeit zu einem CAD/CAM-Komposit und zum
Dentin: Einfluss verschiedener Befestigungsmaterialien,
Vorbehandlungen und in-vitro Alterung***

Dissertation

zum Erwerb des Doktorgrades der Zahnmedizin

an der Medizinischen Fakultät der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Sandra Marie Duma

aus

Münster

2023

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

Erster Gutachter: Prof. Dr. Nicoleta Ilie

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Dr. Matthias Folwaczny

Dritter Gutachter: Prof. Dr. Bogna Stawarczyk

Dekan: Prof. Dr. Thomas Gudermann

Tag der mündlichen Prüfung: 25.04.2023

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	3
Zusammenfassung.....	5
Abstract (English)	7
Abbildungsverzeichnis	9
Tabellenverzeichnis	11
Abkürzungsverzeichnis	12
1. Einleitung.....	14
2. Literaturübersicht	16
2.1 Befestigungsmaterialien	16
2.1.1 Zinkphosphatzemente	16
2.1.2 Glasionomerezemente	17
2.1.3 Kunststoffmodifizierte Glasionomerezemente	18
2.1.4 Klassische Befestigungskomposite	20
2.1.5 Befestigungskomposite mit selbststützendem Primer	22
2.1.6 Selbststützende Befestigungskomposite	23
2.1.7 Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften	24
2.2 CAD/CAM-Komposite	25
2.2.1 Eigenschaften	25
2.2.2 Verbund zu CAD/CAM-Kompositen	26
3. Material und Methoden	28
3.1 Studiendesign	28
3.2 Materialien	29
3.2.1 CAD/CAM-Komposit.....	29
3.2.2 Befestigungsmaterialien	30
3.2.3 Zahnmaterial.....	32
3.3 Methode	32
3.3.1 Prüfkörpervorbereitung CAD/CAM-Komposit.....	32
3.3.2 Prüfkörpervorbereitung Dentin	33
3.3.3 Applikation der CAD/CAM-Komposit-Zylinder auf die Prüfkörper	34
3.3.4 Lagerung der Prüfkörper	34
3.3.5 Thermische Wechselbelastung	35
3.3.6 Scherfestigkeitsversuch.....	35
3.3.7 Bruchflächenanalyse	36

3.3.8	Statistische Auswertung	38
4.	Ergebnisse.....	40
4.1	Normalverteilung und Varianzhomogenität	40
4.2	Scherhaftfestigkeit	40
4.3	Weibull-Analyse	45
4.3.1	CAD/CAM-Komposit.....	45
4.3.2	Dentin	49
4.4	Fraktographie.....	51
4.4.1	CAD/CAM-Komposit.....	51
4.4.2	Dentin	57
5.	Diskussion	62
5.1	Materialauswahl und Methodik	62
5.2	Ergebnisse	65
5.2.1	Verbundfestigkeit.....	65
5.2.2	Weibull-Analyse	70
5.2.3	Bruchanalyse	70
6.	Schlussfolgerung.....	73
	Literaturverzeichnis	74
	Danksagung	85
	Affidavit	86

Zusammenfassung

Ziele. Diese *in-vitro* Studie sollte den Einfluss von verwendeter Befestigungsmaterialkategorie, Vorbehandlung der Restauration (sandgestrahlt oder nicht) und *in-vitro* Alterung auf die Scherhaftfestigkeit und den Bruchmodus im Verbund zum Dentin und zu einem CAD/CAM kunststoffbasierten Komposit evaluieren.

Material und Methode. Es wurden 400 Prüfkörper der verschiedenen Befestigungsmaterialkategorien im Verbund zu einem CAD/CAM-Komposit erstellt. Die Hälfte der CAD/CAM-Komposit-Oberflächen ($n = 200$) wurden mit $50\ \mu\text{m}$ Aluminiumoxid und mit einem Druck von 1 bar sandgestrahlt. Weitere 200 Prüfkörper der verschiedenen Befestigungsmaterialkategorien im Verbund zu humanem Dentin wurden erstellt. Die fünf verwendeten Befestigungsmaterialkategorien waren: (1) ein provisorischer Zinkphosphatzement, (2) ein Glasionomierzement, (3) ein kunststoffmodifizierter Glasionomierzement, (4) ein konventioneller Befestigungskomposit mit selbstätzendem Primer, und (5) ein selbstätzender Befestigungskomposit. Alle Prüfkörper wurden bei 100% Luftfeuchtigkeit für 1 h und für weitere 23 h in destilliertem Wasser bei $37\ ^\circ\text{C}$ gelagert. Die Messung der Scherhaftfestigkeiten wurde in einer Universalprüfmaschine mit einer Vorschubbewegung von $0,5\ \text{mm/min}$ entweder nach 24 h ($n = 300$) oder nach zusätzlicher *in-vitro* Alterung (10.000 Thermozyklen zwischen 5 und $55\ ^\circ\text{C}$) ($n = 300$) durchgeführt. Die Bruchmodi wurden unter einem Lichtmikroskop und in ausgewählten Fällen in einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die erhaltenen Daten wurden statistisch mit ein- und mehrfaktorieller Varianzanalysen (ANOVA), gefolgt von einem Games-Howell post-hoc-Tests ($\alpha = 0,05$) ausgewertet. Nichtparametrische Pearson's chi-quadrat Tests und Weibull-Analysen wurden durchgeführt.

Ergebnisse. Die mittleren Scherhaftfestigkeiten variierten je nach verwendetem Substrat (CAD/CAM-Komposit oder Dentin), Befestigungsmaterialkategorie, Vorbehandlung der Restauration und *in-vitro* Alterung. Die höchsten Verbundfestigkeiten zeigten beide Befestigungskomposite, gefolgt von dem kunststoffmodifizierten und dem konventionellen Glasionomierzement. Letztere zeigten im Verbund zum Dentin vergleichbare Verbundfestigkeiten, während der kunststoffmodifizierte Glasionomierzement signifikant bessere Ergebnisse beim Verbund zum CAD/CAM-Komposit aufwies. Das schwächste Befestigungsmaterial im Hinblick auf die Verbundfestigkeiten war der provisorische Zinkphosphatzement. Das Sandstrahlen des CAD/CAM-Komposits führte zu einer signifikanten Zunahme der Verbundfestigkeiten bei allen Befestigungsmaterialien – mit Ausnahme des Zinkphosphatzements. *In-vitro* Alterung führte zu einer signifikanten Abnahme der Verbundfestigkeiten

hauptsächlich bei den konventionellen Zementen. Weibull-Analysen zeigten, dass das zuverlässigste Befestigungsmaterial nach 24 h und nach *in-vitro* Alterung zum Zahn der selbstätzende Befestigungskomposit ist. Nach *in-vitro* Alterung im Verbund zum CAD/CAM-Komposit wies jedoch der konventionelle Befestigungskomposit höhere Zuverlässigkeit auf. Bruchanalysen unter dem Lichtmikroskop identifizierten die häufigsten Bruchmodi als "adhäsiv" und "gemischt". Außerdem konnten lediglich bei den sandgestrahlten Prüfkörpern der beiden Befestigungskomposite deutliche Defekte im CAD/CAM-Komposit nach dem Scherfestigkeitsversuch festgestellt werden. Ein ähnlicher Defekt konnte ein mal im Dentin beobachtet werden.

Schlussfolgerung. Konventionelle oder selbstätzende Befestigungskomposite zeigen die höchsten und zuverlässigsten Verbundfestigkeiten für die dauerhafte Befestigung eines CAD/CAM-Komposits zum Zahn. Das Sandstrahlen des CAD/CAM-Komposits führt zwar für die meisten Befestigungsmaterialkategorien zu höheren Verbundfestigkeiten, sorgt aber auch für Mikrorisse im CAD/CAM-Komposit, deren klinische Auswirkung noch unbekannt ist.

Abstract (English)

Objectives. The purpose of this *in-vitro* study was to evaluate the influence of luting material category, pretreatment of the restoration material (sandblasting or not) and aging on the shear bond strength (SBS) and failure mode to human dentin and a CAD/CAM resin-based composite (RBC).

Methods. 400 specimens of different luting material categories bonding to a CAD/CAM-RBC were prepared. Half of the CAD/CAM-RBC surfaces ($n = 200$) were sandblasted with 50 μm aluminum oxide at a pressure of 1 bar. Another 200 specimens of the different luting material categories bonding to human dentin were prepared. The five categories of luting materials used were: (1) temporary zinc phosphate cement, (2) glass ionomer cement, (3) resin-modified glass ionomer cement, (4) conventional RBC with a self-etching primer, and (5) self-adhesive RBC. All specimens were stored in 100% humidity for 1 h and an additional 23 h in distilled water at 37 °C. Measurements of SBS were carried out at a crosshead speed of 0.5 mm/min either after 24 h ($n = 300$) or after additional aging (10,000 thermo-cycles between 5 and 55 °C) ($n = 300$). Failure modes were evaluated under a stereomicroscope and scanning electron microscope. The data was statistically analyzed using one- and three-way analysis of variance (ANOVA) followed by Games-Howell post-hoc-test ($\alpha = 0.05$). Nonparametric Pearson's chi-square test and Weibull analysis was performed.

Results. SBS varied depending on substrate (CAD/CAM-RBC or dentin), luting material category, pretreatment and aging. The highest bond strengths were recorded for both RBC luting materials, followed by the resin-modified glass ionomer cement and the conventional glass ionomer cement. Latter performed statistically similar when bonding to dentin, but the resin-modified glass ionomer cement showed stronger bond strengths to the CAD/CAM-RBC. The weakest luting material with respect to SBS was the temporary zinc phosphate cement. Sandblasting caused a significant increase in the SBS for all luting materials, except zinc phosphate cement. Aging resulted in a significant decrease in SBS primarily for the conventional cements. Weibull analysis revealed the highest bond reliability to dentin after 24 h and aging for the self-adhesive RBC luting material. However, when bonding to the CAD/CAM-RBC the conventional RBC showed more reliable bond strengths after aging. Fractographic analysis exposed the majority of failure modes as "adhesive" and "mixed" for most luting materials. Moreover, subsurface defects of the CAD/CAM-RBC were found after SBS testing in most of the sandblasted specimens of the RBC luting materials. A similar defect was observed once after SBS testing to dentin.

Conclusions. Using a conventional or a self-adhesive RBC luting material leads to the highest SBS values and the highest bond reliability of a CAD/CAM-RBC to dentin. Sandblasting the CAD/CAM-RBC leads to higher SBS values for the analyzed luting materials, but also to micro-cracks in the CAD/CAM-RBC. The *in-vivo* consequences of these microcracks are still unknown.

Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 1: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus eines GIZ aus (38).</i>	18
<i>Abbildung 2: Strukturformel von 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA).</i>	19
<i>Abbildung 3: Strukturformeln häufig genutzter dentaler Monomere aus (64).</i>	21
<i>Abbildung 4: Studiendesign Teil 1: CAD/CAM-Komposit.</i>	28
<i>Abbildung 5: Studiendesign Teil 2: Dentin.</i>	29
<i>Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Prüfkörpers für den Scherfestigkeitsversuch.</i> ...	34
<i>Abbildung 7: Schematische Darstellung des Scherfestigkeitsversuchs.</i>	36
<i>Abbildung 8: Schematische Darstellung eines adhäsiven Bruchs.</i>	37
<i>Abbildung 9: Schematische Darstellung eines gemischten Bruchs.</i>	37
<i>Abbildung 10: Schematische Darstellung eines kohäsiven Bruchs.</i>	38
<i>Abbildung 11: Kastengrafik zur Darstellung der Scherhaftfestigkeiten zum CAD/CAM-Komposit nach 24 h.</i>	44
<i>Abbildung 12: Kastengrafik zur Darstellung der Scherhaftfestigkeiten zum CAD/CAM-Komposit nach in-vitro Alterung.</i>	44
<i>Abbildung 13: Kastengrafik zur Darstellung der Scherhaftfestigkeiten zum Dentin.</i>	45
<i>Abbildung 14: Weibull-Diagramm der Verbundfestigkeiten der nicht-sandgestrahlten Prüfkörper nach 24 h.</i>	46
<i>Abbildung 15: Weibull-Diagramm der Verbundfestigkeiten der sandgestrahlten Prüfkörper nach 24 h.</i>	47
<i>Abbildung 16: Weibull-Diagramm der Verbundfestigkeiten der nicht-sandgestrahlten Prüfkörper nach in-vitro Alterung.</i>	48
<i>Abbildung 17: Weibull-Diagramm der Verbundfestigkeiten der sandgestrahlten Prüfkörper nach in-vitro Alterung.</i>	48
<i>Abbildung 18: Weibull-Diagramm der Verbundfestigkeiten zum Dentin nach 24h.</i>	50
<i>Abbildung 19: Weibull-Diagramm der Verbundfestigkeiten zum Dentin nach in-vitro Alterung.</i> ..	50
<i>Abbildung 20: Adhäsiver Bruch (BQM, 24 h, nicht-sandgestrahlt); Z = Zugzone, D = Druckzone; rotes „*“ und rote unterbrochene Linie: Befestigungsmaterial, Pfeil: Substrat (CAD/CAM-Komposit).</i>	53
<i>Abbildung 21: Gemischter Bruch (BSE, 24 h, nicht-sandgestrahlt); Z = Zugzone, D = Druckzone; rotes „*“: Befestigungsmaterial, Pfeil: Substrat (CAD/CAM-Komposit).</i>	54
<i>Abbildung 22: Lichtmikroskopische Aufnahme (BSE, 24 h, sandgestrahlt); Pfeile verweisen auf den Defekt, „*“ markiert Reste von Befestigungsmaterial.</i>	55

- Abbildung 23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme desselben Prüfkörpers wie in Abb. 22. Eine stärkere Vergrößerung der betroffenen Region (Bildausschnitt A) lässt den Defekt vermuten (weiße Pfeile). 55
- Abbildung 24: Querschnitt durch einen Defekt im CAD/CAM-Komposit senkrecht zur Vorschubrichtung der Guillotine (BSE, 24 h, sandgestrahlt). Der schwarze Pfeil weist auf die sandgestrahlte Oberfläche des CAD/CAM-Komposits; der weiße Pfeil zeigt auf den geschädigten CAD/CAM-Komposit in der Tiefe. 56
- Abbildung 25: Querschnitt durch einen Defekt im CAD/CAM-Komposit senkrecht zur Vorschubrichtung der Guillotine (BQM, 24 h, sandgestrahlt). Bildausschnitt B zeigt die Tiefe des geschädigten CAD/CAM-Komposits. 56
- Abbildung 26: Balkendiagramm zur Veranschaulichung der Häufigkeit der Bruchmodi in Abhängigkeit vom Befestigungsmaterial für das Substrat Dentin. 57
- Abbildung 27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines adhäsiven Bruchs (BSE, 24 h). Substrat (unten) und Gegenstück (Zylinder, oben) nach dem Bruch werden dargestellt. Das Befestigungsmaterial („*“) bedeckt den Zylinder zu 100% und löste sich vollständig vom Zahn. Eine Vergrößerung des Substrats (A) wird rechts dargestellt und zeigt die ehemalige Verbundfläche umgeben von Befestigungsmaterialresten. 58
- Abbildung 28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines gemischten Bruchs (BQM, 24 h). Substrat (unten) und Gegenstück (Zylinder, oben) nach dem Bruch werden dargestellt. „*“ markiert Reste des Befestigungsmaterials an Zylinder und Zahnhartsubstanz. Bildausschnitt B zeigt eine Vergrößerung der ehemaligen Verbundfläche. 58
- Abbildung 29: Lichtmikroskopische Aufnahme eines kohäsiven Bruchs (PQM nach in-vitro Alterung). Beide Oberflächen - sowohl das Dentin (a) als auch der CAD/CAM-Komposit-Zylinder (b) - sind diffus mit Zement bedeckt. 59
- Abbildung 30: Lichtmikroskopische Aufnahme eines adhäsiven Bruchs (M nach in-vitro Alterung). Der Zement zeigt eine craquelierte Oberfläche durch Dehydratation. 59
- Abbildung 31: Lichtmikroskopische Aufnahme eines adhäsiven Bruchs (MQM, 24 h). Das Dentin (a) weist leichte Zementüberschüsse außerhalb der Verbundfläche auf, während der Zylinder (b) zu 100% mit Zement bedeckt ist. 60
- Abbildung 32: Lichtmikroskopische Aufnahme eines adhäsiven Bruchs (BSE, 24 h). Das Dentin (a) weist leichte Zementüberschüsse außerhalb der Verbundfläche auf, während der Zylinder (b) zu 100% mit Zement bedeckt ist. 60
- Abbildung 33: Lichtmikroskopische Aufnahme eines gemischten Bruchs (BQM, 24 h). Ca. 25% des Befestigungsmaterials befindet sich in der Mitte der Verbundfläche auf dem Dentin (a). Der Zylinder (b) weist die komplementären Befestigungsmaterialreste auf (ca. 75%). 61
- Abbildung 34: Lichtmikroskopische Aufnahme eines adhäsiven Bruchs (BQM, 24 h). Riss im Dentin nach Scherfestigkeitsversuch; Pfeile markieren den Riss. 61

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Handelsname, Abkürzung, Lot-Nr. und Inhaltsstoffe desselben kunststoff-basierten CAD/CAM-Komposits lt. Hersteller.</i>	29
<i>Tabelle 2: Handelsname, Abkürzung, Materialtyp, Lot-Nr. und Inhaltsstoffe lt. Hersteller.</i>	30
<i>Tabelle 3: Handelsname und Art der Anwendung lt. Hersteller.</i>	31
<i>Tabelle 4: Scherhaftfestigkeiten (SBS) zum CAD/CAM-Komposit in MPa (Mittelwert \pm Standardabweichung) in Abhängigkeit von Befestigungsmaterial, Vorbehandlung und Alterung (Einfaktorielle Varianzanalyse (ANOVA) und Games-Howell post-hoc-Test, bei $\alpha = 0,05$). Großbuchstaben beziehen sich auf Zeilenvergleiche, Kleinbuchstaben auf Spaltenvergleiche. Gleiche Buchstaben identifizieren diejenigen Gruppen, die sich statistisch nicht signifikant voneinander unterscheiden.</i>	40
<i>Tabelle 5: Scherhaftfestigkeiten (SBS) zum Dentin in MPa (Mittelwert \pm Standardabweichung) in Abhängigkeit von Befestigungsmaterial und Alterung (Einfaktorielle Varianzanalyse (ANOVA) und Games-Howell post-hoc-Test, bei $\alpha = 0,05$). Großbuchstaben beziehen sich auf Zeilenvergleiche, Kleinbuchstaben auf Spaltenvergleiche. Gleiche Buchstaben identifizieren diejenigen Gruppen, die sich statistisch nicht signifikant voneinander unterscheiden.</i>	41
<i>Tabelle 6: Weibull-Modul (m) mit Standardfehler in Klammern und Bestimmtheitsmaß (R^2) für jedes Material je nach Alterung und Vorbehandlung.</i>	49
<i>Tabelle 7: Weibull-Module (m) mit Standardfehler in Klammern und Bestimmtheitsmaß (R^2) für jedes Material je nach Alterung.</i>	50
<i>Tabelle 8: Verteilung der Brucharten für CAD/CAM-Komposit als Substrat und Anteil der Defekte im CAD/CAM-Komposit je nach Vorbehandlung (%).</i>	51

Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche
AD	Adhäsion-Dekalzifizierung
BHT	Butylhydroxytoluol
Bis-EMA	Bisphenol-A ethoxyliertes Dimethacrylat
Bis-GMA	Bisphenol-A-Diglycidylmethacrylat
BQM	Bifix QM
BSE	Bifix SE
CAD/CAM	Computer-Aided-Design/Computer-Aided-Manufacturing
cm	Zentimeter
DC	Degree of conversion/Konversionsrate
DF	Disperse Füllkörper
DMA	Dimethylacetamid
D3MA	Decandiol-Dimethacrylat
E _{IT}	Eindruck-Modul
F _{Bruch}	Kraft beim Bruch
Gew. %	Gewichtsprozent
GIZ	Glasionomerzement
GPa	Gigapascal
g	Gramm
grit	Kornungsgröße
h	Stunde
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
H _{IT}	Eindruckhärte
HSD	Honestly significant difference
IPN	Interpenetrating polymer network/ Polymerinfiltrierte Keramik
ISO	International Organization for Standardization
K _{IC}	Bruchzähigkeit
kV	Kilovolt
LED	Lichtemittierende Diode
LOT	Abkürzung für Chargennummer
M	Meron
MDP	Methacryloyloxy-Decyl-Dihydrogen-Phosphat
MET	Methacryloxyethyl Trimellit Säure
MPa	Megapascal
MPTS	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
MQM	Meron QM
m	Weibull-Modul
mA	Milliampere
min	Minute
mm	Millimeter
mW/cm ²	Milliwatt pro Quadratcentimeter
N	Newton
NSB	Nicht-sandgestrahlt
NTP	Notchless Triangular Prism
n	Anzahl

nm	Nanometer
Phenyl-P	2- (Methacryloyloxyethyl)Phenylhydrogenphosphat
PMMA	Polymethylmetacrylat
PQM	Provicol QM Plus
p	Signifikanzwert
R ²	Bestimmtheitsmaß
RBC	Resin-based composite
REM	Rasterelektronenmikroskop
SB	Sandgestraht
SBS	Shear bond strength/Scherhaftfestigkeit
SiC	Siliziumcarbid
s	Sekunde
TEGDMA	Triethylenglykoldimethacrylat
TMPTMA	1,1,1-Trimethylolpropantrimethacrylat
UDMA	Urethandimethacrylat
UTMA	Urethan Tetramethacrylat
µm	Mikrometer
σ	Sigma
σ ₀	charakteristische Festigkeit
°C	Grad Celsius
°	Winkel
∅	Durchmesser

1. Einleitung

Der Fortschritt digitaler Technologien zusammen mit dem Wunsch der Patienten nach hochqualitativen, ästhetischen und unkomplizierten zahnmedizinischen Restaurationen führten im letzten Jahrzehnt zu großer Beliebtheit von Computer-aided design/ Computer-aided manufacturing (CAD/CAM) Systemen. Diese verbinden Vorteile wie schnelle, einfache und reproduzierbare Herstellung indirekter Restaurationen mit der Möglichkeit gewisse Arbeitsschritte vollständig zu umgehen. Somit kann sich beispielsweise die Herstellung von Provisorien und konventionellen Abdrücken sowie das Verlegen von Arbeitsschritten in das zahntechnische Labor erübrigen.

Allerdings ist nicht jedes Restaurationsmaterial durch CAM-Systeme bearbeitbar. Deswegen stellte sich die Produktion von neuen, kompatiblen Restaurationsmaterialien als ein Hauptanliegen der dentalen Industrie dar. Neben den Keramiken erfahren dabei auch die kunststoff-basierten Komposite – die sich als direkte Füllungsmaterialien zuvor vielfach bewährt hatten – große Beliebtheit. Durch standardisierte, industrielle Hitzepolymerisation unter großem Druck, zeigen diese konventionellen Komposite deutlich verbesserte mechanische Eigenschaften (1). Weitere Vorteile liegen in der kostengünstigen Herstellung und intraoralen Reparaturfähigkeit (2). Außerdem gelten sie im Vergleich zu Keramiken als weniger abrasiv gegenüber dem Antagonisten (3) und zeigen eine hohe Ermüdungsbeständigkeit (4).

Klinischer Erfolg wird jedoch nach wie vor durch die Langlebigkeit der Restauration definiert und deswegen nicht zuletzt auch durch die Zuverlässigkeit des Verbunds zum Zahn (5). Damit ist die Langzeitprognose jeder Restauration abhängig von der Wahl des richtigen Befestigungsmaterials für das jeweilige Restaurationsmaterial. Zwischen Befestigungs- und Restaurationsmaterial kann ein mechanischer und/oder chemischer Verbund zustande kommen. Die Chancen für einen chemischen Verbund am CAD/CAM-Komposit sind jedoch wegen der industriell optimierten Herstellung und damit einhergehenden hohen Konversionsrate – also dem Verhältnis der Konzentration aliphatischer C=C-Doppelbindungen im polymerisierten Komposit zu der im unpolymerisierten Zustand (6) – sehr gering (7). Deswegen bleibt die mikromechanische Verriegelung durch vorheriges Sandstrahlen des CAD/CAM-Komposits als einzige Möglichkeit für einen optimierten Verbund (8). Eine vorläufige klinische Studie mit einem Beobachtungszeitraum von zwei Jahren berichtet von einem Versagen des Verbunds in 7,1% der Fälle für Teilkronen hergestellt aus einem CAD/CAM-Komposit (9). Diese Ergebnisse deuten auf eine erhöhte Anfälligkeit für Verbundversagen hin. Die von den Herstellern empfohlene Vorgehensweise für die Befestigung beinhaltet das Sandstrahlen des CAD/CAM-Komposits mit Aluminiumoxid, was von vielen Autoren als kritisch angesehen wird, da es zu Defekten im Material führen kann (10, 11).

Wissenschaftliche Erkenntnisse, inwiefern diese Defekte Einfluss auf den klinischen Erfolg haben, fehlen jedoch.

Die meisten Studien konzentrieren sich außerdem auf die von den Herstellern empfohlenen Befestigungsmaterialien, was in überwiegende Daten für Befestigungskomposite resultiert (12). Untersuchungen zu anderen Kategorien von Befestigungsmaterialien, wie zum Beispiel Glasionomer- oder Phosphatzemente, sowie zu dem Einfluss von *in-vitro* Alterung auf den Verbund werden benötigt. Außerdem ist es von großer Bedeutung, die Verbundfestigkeiten der untersuchten Befestigungsmaterialien nicht nur im Hinblick zum CAD/CAM-Komposit, sondern auch zur natürlichen Zahnhartsubstanz zu eruieren und miteinander vergleichen zu können. Dadurch können mögliche Schwachstellen erkannt und in der klinischen Anwendung behoben werden.

Das Ziel dieser Dissertation war folglich sowohl die Verbundfestigkeit der Befestigungsmaterialien zum CAD/CAM-Komposit, als auch zur natürlichen Zahnhartsubstanz (Dentin) zu bestimmen. Dazu wurden fünf gängige Kategorien von Befestigungsmaterialien und der Einfluss von Sandstrahlen durch zwei verschiedene Vorbehandlungen des CAD/CAM-Komposits untersucht. Um die Langzeiteigenschaften des Verbunds beurteilen zu können, wurde eine *in-vitro* Alterung durch 10.000 Thermozyklen simuliert.

Die getesteten Nullhypothesen sind:

- 1) Es gibt keine Unterschiede in den Verbundfestigkeiten der einzelnen Befestigungsmaterialien zum CAD/CAM-Komposit und zum Dentin.
- 2) *In-vitro* Alterung hat keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit.
- 3) Sandstrahlen hat als Vorbehandlung des CAD/CAM-Komposits keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeiten zu den verschiedenen Befestigungsmaterialien.

2. Literaturübersicht

2.1 Befestigungsmaterialien

Befestigungsmaterialien sollen eine stabile, langfristige Verbindung zwischen der natürlichen Zahnhartsubstanz und der Restauration schaffen (5). Gleichzeitig erhöhen sie die Bruchfestigkeit sowohl der Restauration als auch des Zahnes (13). Außerdem versiegeln sie den Randspalt der Restauration und stellen dadurch eine Barriere gegen bakterielle Mikroleakage dar (14, 15). Ein ideales Befestigungsmaterial sollte gute mechanische Eigenschaften, Biokompatibilität, adäquate Verarbeitungs- und Aushärtezeiten, niedrige Löslichkeit und Wasseraufnahme und möglichst niedrige Spannungen während des Aushärtens vorweisen (16). Es kann dabei für definitive oder provisorische Zwecke dienen.

Es vereinigt weder ein Material alle gewünschten Eigenschaften auf sich, noch ist eine Befestigungsmaterialkategorie gleichermaßen geeignet für die gesamte Bandbreite an indirekten Restaurationsmaterialien (17, 18). Deswegen benötigt ihre Verwendung eine gründliche Auseinandersetzung mit den Eigenschaften, sowie Vor- und Nachteilen eines jeden Materials.

2.1.1 Zinkphosphatzemente

Den Ursprung des Zinkphosphatzements stellte ein 1855 eingeführter Zement dar, der aus Zinkoxid und einer wässrigen Lösung von Zinkchlorid bestand (19). Wenige Jahre später führten Modifikationen der wässrigen Komponente zum Zinkphosphatzement (20). Das auch unter dem Namen „Harvardzement“ bekannte Befestigungsmaterial ist damit eins der ältesten bekannten Zemente in der Zahnmedizin. Seitdem wurde es über ein Jahrhundert lang verbessert und zählt auch heute im klinischen Alltag zum Goldstandard.

Die Pulverkomponente besteht zum größten Teil aus Zinkoxid ($\pm 90\%$) und Magnesiumoxid ($\pm 10\%$). Die Flüssigkeit ist zusammengesetzt aus Orthophosphorsäure (H_3PO_4), Wasser (30 - 40%) und kleinen Teilen Aluminium- und Zinkphosphat. Diese wird mit dem Pulver zu einer Paste gemischt und härtet durch eine Säure-Base Reaktion aus (21).

Das Endprodukt wurde als eine Matrix aus amorphen Zink-Phosphaten mit unreaktierten Zink-Oxid-Partikeln (2 - 8 μm) beschrieben. Zusätzlich bilden sich sogenannte „Hopeite Kristalle“ ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) durch die Anwesenheit von überschüssigem Wasser aus. Diese reduzieren die Festigkeit des Zementes (22).

Da Zinkphosphatzemente im klinischen Alltag häufig nach Augenmaß angemischt werden, ergibt sich eine klinisch induzierte hohe Variabilität der mechanischen Eigenschaften. Fleming et al. untersuchten hierzu die Zemente nach Anmischen durch medizinische Fachangestellte und fanden in mindestens 70% der Fälle Druckfestigkeiten unter dem Standard von 70 MPa und in 25% der Fälle sogar deutlich reduzierte Werte (< 40 MPa) (23).

Abgebundene Zinkphosphatzemente weisen eine geringere Zytotoxizität als kunststoffbasierte Befestigungsmaterialien auf (24). Sowohl die exotherme Abbindereaktion, als auch der niedrige pH-Wert der Phosphorsäure können jedoch die Pulpa schädigen (21, 5). Dies gilt insbesondere dann, wenn der Zusatz von Phosphorsäure zugunsten der Verarbeitungszeit erhöht wird. Der Zusatz von Calciumhydroxid neutralisiert die Phosphorsäure und kann darüber hinaus die Bildung von Tertiärdentin fördern (25).

Der gehärtete Zement geht weder einen adhäsiven Verbund mit dem Zahn noch mit dem Restaurationsmaterial einher (5, 26). Die Restauration wird auf dem Zahnstumpf durch bestehende Unterschnitte und einer rauen Oberfläche verkeilt. Da der Zement eine hohe initiale Festigkeit besitzt, ist er besonders geeignet für die konventionelle Befestigung von Metalllegierungen oder zur temporären Befestigung (27). Zinkphosphatzemente sind außerdem kostengünstig und einfach zu verarbeiten und besitzen eine adäquate Druckfestigkeit für klinische Zwecke (5, 26, 28). Allerdings weisen sie auch eine hohe Auflösungsrate im Mundmilieu auf (29).

2.1.2 Glasionomerezemente

Beinahe ein Jahrhundert nach der Einführung der Zinkphosphatzemente, trugen Alan Wilson und Brian Kent 1972 maßgeblich zu dem ersten verwendbaren Glasionomerezement (GIZ) bei (30). Pulverisierte Aluminium-Silikat-Gläser, mit hohem Fluorid- und Calciumgehalt, werden mit der wässrigen Lösung der Polyacrylsäure und Weinsäure gemischt (31). Die entstehende Paste härtet durch eine Säure-Base-Reaktion unter Ausbildung von Chelatbindungen aus (21).

Die Abbindereaktion (Abb. 1) findet dabei in zwei Phasen statt. Zunächst lösen sich durch die Polyacrylsäure Na^+ und Ca^{2+} - Ionen, gefolgt von Al^{3+} - Ionen aus dem Glas heraus. Die Polycarbonsäureketten bilden mit den Ionen Salzbrücken, die das Gerüst des Zements darstellen. In der anfänglichen Gelationsphase findet eine Vernetzung der Polyacrylsäure vermehrt mit Ca^{2+} - Ionen statt. Das Produkt ist ein feuchtigkeitsempfindliches und instabiles Calciumpolycarboxylat. Nach den ersten Minuten ersetzen immer mehr Al^{3+} - Ionen die Ca^{2+} - Ionen und vernetzen die Matrix dadurch über mehrere Stunden. Nach ca. 24 h endet die Ausbildung des stabileren Aluminium-Polycarboxylatkomplexes (31–34). Etwa 80% der finalen Verbundfestigkeit wird bereits nach 15 min erreicht (35). Die anhaltende Abbindereaktion führt zu einer

Nachhärtung des Zements und kann bis zu ein Jahr andauern (36). Bapna et al. untersuchten die mechanischen Eigenschaften eines GIZ unter trockenen und feuchten Bedingungen. Zu Beginn der Abbindereaktion kann die Anwesenheit von Wasser die Auslösung stabilisierender Kationen induzieren. Danach ist das Eindringen von Wasser in die Zementstruktur sogar erwünscht und verringert die Tendenz des GIZ zur Rissinitiierung unter Zugbelastung. Durch Lagerung an der Luft dehydriert der Zement hingegen, was zu niedrigeren mechanischen Eigenschaften und Rissen in der Oberfläche führt (craquelierte Oberfläche) (37).

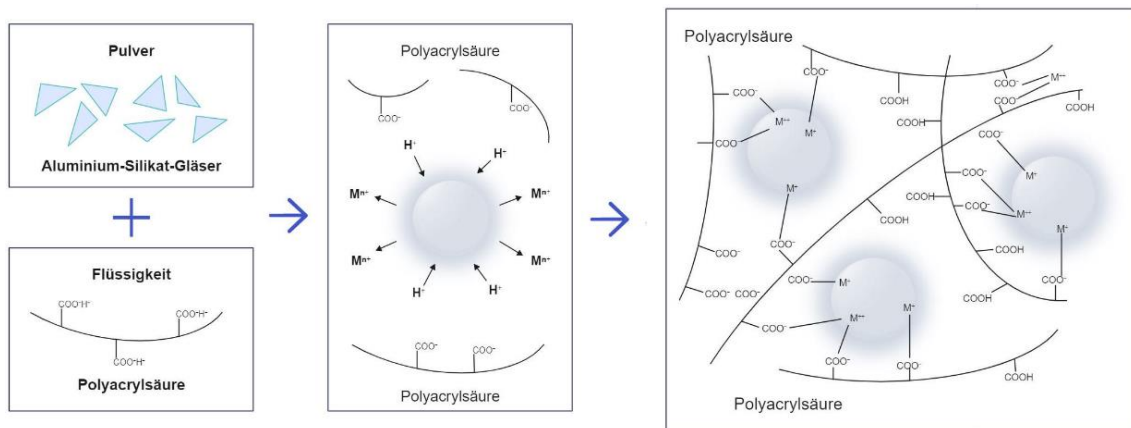


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus eines GIZ aus (38).

Ein Vorteil von GIZ ist die chemische Bindung der Carboxylatgruppen durch Ionen- und Wasserstoffbrücken an das Hydroxylapatit der Zahnhartsubstanz (39). Durch den höheren Anteil von Apatitkristallen im Schmelz, sind die Verbundfestigkeiten typischerweise höher als zum Dentin (40). Ein weiterer Vorteil ist die stetige, jedoch mit der Zeit abnehmende, Fluoridabgabe des GIZ nach dem Aushärten (41). In einer klinischen Studie wurden Klasse-V-Kavitäten mit Komposit- und GIZ-Füllungen versorgt und die Kariesinzidenz untersucht. Nach fünf Jahren zeigten 1% der GIZ- und 6% der Kompositfüllungen Sekundärkaries, was durch einen kariostatischen Effekt des Fluorids erklärt werden kann (42). Außerdem gelten GIZ als biokompatibel (43). Nachteilig sind, neben der bereits erwähnten Sensibilität gegenüber Feuchtigkeit und Austrocknung, die geringeren Verbundfestigkeiten im Vergleich zu Befestigungskompositen (44) und eine geringere Verschleißbeständigkeit (45). Außerdem zeigen GIZ eine langsame Aushärtung, die erst nach einem Tag als abgeschlossen gilt (46).

2.1.3 Kunststoffmodifizierte Glasionomere

Kunststoffmodifizierte GIZ sollten die bekannten Nachteile und Probleme der konventionellen GIZ überwinden, um die klinische Anwendung attraktiver zu

machen (47). Sie wurden in den 1980er Jahren eingeführt und enthalten dieselben essentiellen Komponenten ihrer Vorgänger (basisches Glas-Pulver, Wasser, Polyacrylsäure). Außerdem enthalten sie zusätzlich organische Monomere, typischerweise 2-Hydroxyethyl-Methacrylat, kurz HEMA, und ein Initiatorsystem (48). Sie härten sowohl durch Säure-Base Reaktion als auch durch Photopolymerisation aus und benötigen daher die zusätzliche Anwendung einer Polymerisationslampe (48). Diese beiden Abbindereaktionen konkurrieren miteinander und inhibieren sich zum Teil, was in einer komplexen Struktur der resultierenden Produkte enden könnte (49). Der Verbundmechanismus von kunststoffmodifizierten GIZ wurde noch nicht vollständig geklärt.

Die kunststoffmodifizierten GIZ besitzen ähnliche Vorteile wie die konventionellen GIZ. Dazu gehören die chemische Bindung an den Hydroxylapatitkristallen von Schmelz und Dentin (39), Fluoridabgabe und einfache Handhabung (50, 51). Außerdem haben sie durch die Photopolymerisation eine geringere Abbindezeit und eine höhere initiale Festigkeit (52, 47). Im Allgemeinen zeigen sie zwar geringere Druck-, Scher-, und Biegefestigkeiten als Befestigungskomposite, aber höhere mechanische Eigenschaften als ohne Kunststoffmodifikation (47).

Es wurde gezeigt, dass das Monomer HEMA (Abb. 2) vorwiegend in den ersten 24 h aus den kunststoffmodifizierten GIZ eluiert wird (53). Die Diffusion von HEMA durch Dentin (54), sowie die nachgewiesene Zytotoxizität auf die Zellen des Pulpagewebes (55) kompromittiert die Biokompatibilität dieses Materials. Ein weiterer Nachteil von HEMA ist die polare Gruppe (-OH), die Wassermoleküle anzieht und dadurch zu einem Aufquellen des Zements führt (56). Außerdem zeigen sie wie die konventionellen GIZ eine hohe Anfälligkeit für Dehydratation (57).

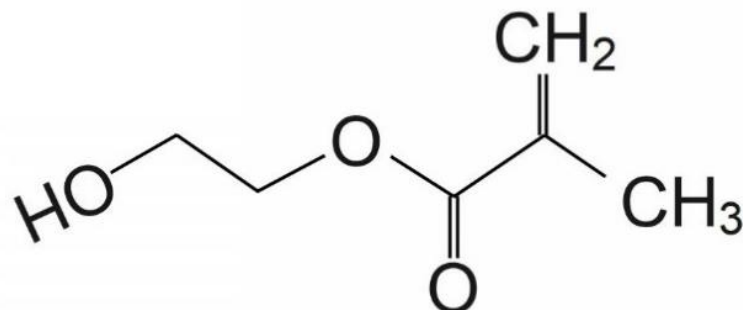


Abbildung 2: Strukturformel von 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA).

2.1.4 Klassische Befestigungskomposite

Befestigungskomposite besitzen hauptsächlich eine organische Polymermatrix, anorganische Füllkörper und ein Initiatorsystem. Mit Einführung des wichtigsten Monomervertreter, Bisphenol-A-(di)-methacrylat (BisGMA, „Bowen Monomer“), startete 1962 die Ära der modernen kunststoffbasierten Komposite (58). BisGMA hat aufgrund seiner Molekülstruktur (Abb. 3) eine hohe Steifigkeit und Viskosität. In Kombination mit Monomeren geringerer Molekularmasse, zum Beispiel Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA), steigt die Beweglichkeit und damit die Konversionsrate des Polymers (59). Weitere häufig genutzte Monomere in Befestigungskompositen sind Urethandimethacrylat (UDMA), Bisphenol-A ethoxyliertes Dimethacrylat (Bis-EMA), Decandiol-Dimethacrylat (D3MA) und Urethan Tetramethacrylat (UTMA) (60). Asmussen et al. untersuchten den Einfluss der Monomerzusammensetzung eines Komposits auf dessen mechanische Eigenschaften (59). Die Zugfestigkeit des Komposits steigt, wenn BisGMA durch TEGDMA oder UDMA ersetzt wird, infolge einer erhöhten Konversionsrate. Jedoch geht eine erhöhte Konversionsrate nicht in allen Fällen mit besseren mechanischen Eigenschaften. So führt zum Beispiel ein niedrigerer Anteil von BisGMA zugunsten von TEGDMA zu einer niedrigeren Biegefestigkeit. Höhere Anteile von BisGMA und UDMA führen außerdem zu einem niedrigeren E-Modul. Im Falle von UDMA liegt dies an der flexibleren Molekülstruktur, während bei BisGMA eine niedrigere Konversionsrate eine höhere Verformbarkeit begünstigt (59). Neben dem Anteil anorganischer Füllkörper, beeinflusst auch die Monomerzusammensetzung die Polymerisationsschrumpfung des Befestigungskomposits (61). Ein erhöhter Anteil von TEGDMA führt beispielsweise zu einer höheren Polymerisationsschrumpfung (12,5%) (62) als BisGMA (5,2%) (63).

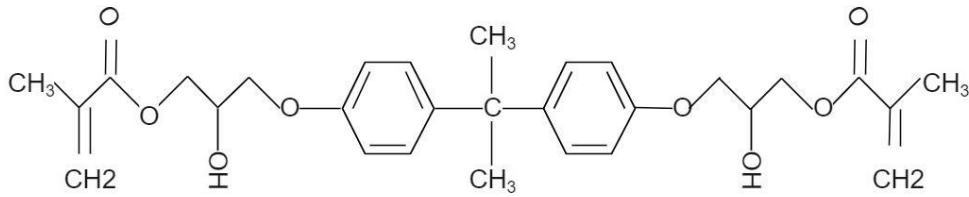
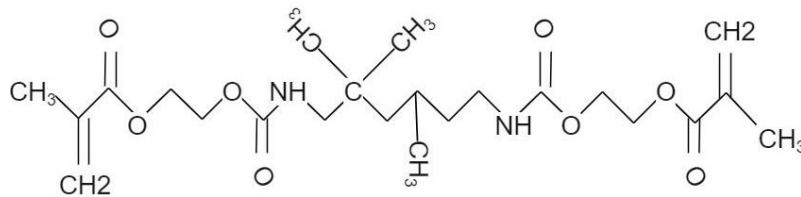
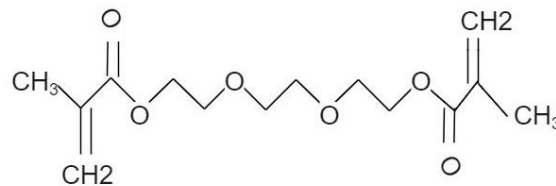
**BisGMA****UDMA****TEGDMA**

Abbildung 3: Strukturformeln häufig genutzter dentaler Monomere aus (64).

Die anorganischen Füllkörper bestehen aus Quarz, kolloidalem Siliziumdioxid (Silica) und Aluminosilikatgläsern, die Barium-, Strontium- oder Zirkonoxid enthalten (60). Höhere Füllkörperkonzentrationen in Kompositen resultieren nicht nur in höheren Festigkeiten und geringerer Wasseraufnahme (65), sondern auch in einer besseren Abrasionsbeständigkeit (66). Außerdem wurde aufgezeigt, dass ein höherer Füllkörperanteil mit geringerer Polymerisationsschrumpfung und einem höheren E-Modul einhergeht (67). Darüber hinaus steigt die Bruchzähigkeit (K_{IC}) des Komposits indem die Füllkörper der Rissausbreitung entgegenwirken bzw. diese ablenken (68).

Zur Initiierung der Abbindereaktion eines Komposits (radikalische Polymerisation) absorbiert ein Campherchinon das sichtbare Licht einer Polymerisationslampe und wird in einen angeregten Zustand überführt. Ein oder mehrere tertiäre Amine dienen als Cointiatoren und bilden mit dem angeregten Campherchinon einen Komplex. Dabei spaltet das tertiäre Amin ein Proton ab und ein freies, aminabgeleitetes Radikal entsteht (69, 70).

Klassische Befestigungskomposite werden als solche definiert, da sie für den Verbund zur Zahnhartsubstanz ein separates Adhäsiv (1-, 2-, oder 3-Stufen-Systeme) benötigen. Dabei ist für den Verbund vor allem das Dentin mit seiner Schmierschicht limitierend. Diese wurde definiert als eine Lage aus Zahnsubstratrümmern von 0,5 - 15 µm Länge, die durch jegliches Beschleifen des Dentins entsteht (71). Für den erfolgreichen adhäsiven Verbund zum darunterliegenden Dentin muss die Schmierschicht entweder entfernt, verändert oder integriert werden (72). Der Verbund zum Schmelz wird durch das vorherige Ätzen mit Phosphorsäure und die Ausbildung eines mikroretentiven Ätzmusters möglich (73). In dieses fließt ein niedrigvisköses Adhäsiv oder Komposit und führt zur Ausbildung von sogenannten „Kunststoffzotten“, die eine Länge von bis zu 50 µm erreichen (73, 74). Untersuchungen zeigten, dass eine ca. 35%ige Konzentration der Phosphorsäure (75) und eine Ätzdauer von 30 - 60 s (76) zu einer optimalen Tiefe der Kunststoffzotten und den besten Verbundfestigkeiten führt.

Die Adhäsive zur Befestigung klassischer Befestigungskomposite werden danach eingeteilt, wie sie mit der Schmierschicht des Dentins umgehen:

1. Die Schmierschicht komplett entfernende Systeme:

Das Ätzen des Dentins mit Phosphorsäure erlaubt die Ausbildung einer Hybridschicht. Diese entsteht durch die mikroretentive Verzahnung des Monomers mit dem freigelegten kollagenen Netzwerk des Dentins (77, 78).

2. Die Schmierschicht integrierende oder teilauflösende Systeme (79, 80). Die nachfolgenden zwei Untergruppen stellen hierfür Beispiele dar.

2.1.5 Befestigungskomposite mit selbstätzendem Primer

Hierfür wird ein separates selbstätzendes Adhäsiv benötigt (1-Stufen-System), sodass das vorherige Ätzen der Zahnhartsubstanz entfällt. Diese Primer schaffen zum einen eine mikroretentive mechanische Verankerung durch das Herauslösen anorganischer Substanzen aus der Zahnhartsubstanz. Zum anderen bilden sie meist zusätzlich durch enthaltene saure Monomere chemische Bindungen zu den Mineralsalzen des Hydroxylapatits aus (Adhäsions-Dekalzifizierungs-Konzept, kurz AD) (81). Saure Monomere mit chemischer Bindungskapazität können beispielsweise 10-MDP (Methacryloyloxy-Decyl-Dihydrogen-Phosphat, Phenyl-P (2-(Methacryloyloxyethyl)Phenylhydrogenphosphat) oder 4-MET (4-Methacryloxyethyl Trimellit Säure) sein (81). Die Fähigkeit dieser funktionellen Monomere durch ihre Carboxyl- und Phosphatgruppen ionische Bindungen zum Ca^{2+} des Hydroxylapatits auszubilden, wurde zuerst durch Yoshida et al. 2004 beschrieben. Die ionischen Bindungen durch 10-MDP sollen im Vergleich zu den anderen genannten Monomeren außerdem effektiver und stabiler in wässriger Umgebung sein (82).

2.1.6 Selbststützende Befestigungskomposite

Das Material RelyX Unicem als erster und bis heute meist untersuchter Vertreter dieser Untergruppe wurde 2002 eingeführt. Selbststützende Befestigungskomposite benötigen kein separates Adhäsivsystem zur Konditionierung der Zahnhartsubstanz. Somit vereinfachen sie die Handhabung dieser Materialien im klinischen Alltag. Laut den Untersuchungen von Monticelli et al. bilden sich durch selbststützende Befestigungskomposite an den Grenzflächen keine Hybridschicht bzw. Kunststoffzotten aus. Sie können die Schmierschicht nicht auflösen und infiltrieren sie bis zum darunterliegenden Dentin nur bedingt (83). Nichtsdestotrotz soll ihre Adhäsivität auf die Interaktion der enthaltenen multifunktionellen Methacrylate mit der Zahnhartsubstanz zurückzuführen sein. Durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie konnte eine chemische Interaktion zwischen den Ca-Atomen des Hydroxylapatits und dem Komposit nachgewiesen werden (84).

Die Biege- und Druckfestigkeit von RelyX Unicem war Untersuchungen zufolge leicht unter der von klassischen Befestigungskompositen, jedoch wesentlich höher als bei einem Zinkphosphatzement, GIZ und einem kunststoffmodifizierten GIZ (85). Die Verschleißbeständigkeit mehrerer selbststützender Befestigungskomposite zeigte sich ebenfalls größtenteils unter der eines konventionellen Befestigungskomposits (86). Ähnlich wie GIZ zeigen sie außerdem die Möglichkeit geringe Mengen an Fluoridionen an ihre Umgebung abzugeben und somit der Demineralisation der Zahnhartsubstanzen an Restaurationsrändern entgegenzuwirken (87).

In Bezug auf die Scherhaftfestigkeiten zur Zahnhartsubstanz zeigte RelyX Unicem bessere Verbundfestigkeiten als ein untersuchter konventioneller GIZ (88). Im Vergleich zu anderen konventionellen Befestigungskompositen zeigte RelyX Unicem zwar einen schwächeren Verbund zum Schmelz, aber keine signifikanten Unterschiede bezogen auf die Haftung zum Dentin, auch nach *in-vitro* Alterung (89, 88). Während die separate Schmelzätzung für die selbststützenden Komposite sinnvoll erscheint, wurde sie für das Dentin sogar als nachteilig für den Verbund eingestuft (90, 91). Dies kann an der Unfähigkeit des selbststützenden Befestigungskomposits liegen, das freigelegte Kollagen zu infiltrieren (91). Außerdem wurden in den Studien von Piwowarczyk et al. trotz der dual-härtenden Eigenschaft der untersuchten Befestigungskomposite, bessere Verbundfestigkeiten nach Lichthärtung als durch alleinige Autopolymerisation belegt (89, 92).

Piwowarczyk et al. untersuchten die Scherhaftfestigkeiten verschiedener Befestigungsmaterialien zu Edelmetalllegierungen und verschiedenen Keramiken. Sie belegten höhere Verbundfestigkeiten zu den statistisch ähnlichen klassischen Befestigungskompositen und selbststützenden Befestigungskompositen als zu einem Zinkphosphatzement, GIZ und kunststoffmodifizierten GIZ (92). RelyX Unicem zeigte außerdem in einer

anderen experimentellen Studie eine ähnlich gute marginale Adaptation zwischen Restauration und Zahnhartsubstanz wie klassische Befestigungskomposite (93).

2.1.7 Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften

Alle in der vorliegenden Dissertation verwendeten Befestigungsmaterialien wurden zuvor in einer Studie von Ilie im Hinblick auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht (94). Im Folgenden sollen die Ergebnisse und Interpretationen dieser Studie als Grundlage für die nachfolgende Dissertation zusammengefasst werden.

Die verwendeten Befestigungsmaterialien stellten einen Zinkphosphatzement (PQM), einen konventionellen GIZ (M), einen kunststoffmodifizierten GIZ (MQM), einen konventionellen (BQM) und einen selbstätzenden Befestigungskomposit (BSE) dar. Der Hersteller aller Materialien ist Voco GmbH (Cuxhaven, Deutschland). Folgende mechanische Eigenschaften der Materialien wurden nach 24 h und nach *in-vitro* Alterung eruiert: Biegefestigkeit und Biegemodul in einem Drei-Punkt-Biegeversuch; die viskoelastischen Eigenschaften Verlustmodul und Verlustfaktor; die quasi-statischen mechanischen Eigenschaften Eindringhärte (H_{IT}) und Eindringmodul (E_{IT}) durch einen Instrumentierten Eindringversuch; und die Bruchzähigkeit durch einen Notchless Triangular Prism (NTP) Test.

Für den Zinkphosphatzement (PQM) konnte bei allen angewendeten mechanischen Tests keine Messung durchgeführt werden, da dieser entweder beim Befestigen in die Testvorrichtung oder bereits während der *in-vitro* Alterung versagte.

Der GIZ (M) zeigte sich als das Material mit den schwächsten mechanischen Eigenschaften (niedrige Bruchfestigkeit, Biegefestigkeit und Biegemodul). Diese Eigenschaften nahmen nach *in-vitro* Alterung wegen der Sprödigkeit und dem Vorliegen von Poren in der Materialstruktur weiter ab. Die viskoelastischen Parameter Verlustmodul und Verlustfaktor sanken nach der *in-vitro* Alterung ab, was ein Zeichen für die Nachhärtung des Materials ist.

Der kunststoffmodifizierte GIZ (MQM) bewies sich als weniger spröde als der konventionelle GIZ (M). Als einziges Material zeigte dieser verbesserte mechanische Eigenschaften nach *in-vitro* Alterung. Auch hier kann man von einer fortschreitenden Nachhärtung durch die anhaltende Säure-Base-Reaktion ausgehen, während das Polymer die mechanische Stabilität des Materials sichert.

Die höchsten mechanischen Eigenschaften zeigten die beiden Befestigungskomposite (BQM und BSE). Das selbstätzende Befestigungskomposit (BSE) hatte dabei eine höhere Biegefestigkeit und ein geringeres Biegemodul als das konventionelle Befestigungskomposit (BQM),

was ein Indikator für geringere Füllkörpermenge ist. Nach der *in-vitro* Alterung nahmen diese Eigenschaften für BSE jedoch ab, als Zeichen einer hydrophileren organischen Matrix und höheren Wasseraufnahme. H_{IT} - und E_{IT} -Werte sanken nach *in-vitro* Alterung bei beiden Materialien, blieben jedoch höher für BQM. Als Konsequenz des höheren Anteils an organischer Matrix, waren die viskoelastischen Eigenschaften wiederum höher für BSE. Verlustmodul und Verlustfaktor stiegen oder blieben gleich nach *in-vitro* Alterung bei den Befestigungskompositen, was auf die Plastifizierung der Polymere zurückzuführen ist.

2.2 CAD/CAM-Komposite

CAD/CAM-Technologien zur computerunterstützten Fertigung von Zahnersatz wurden in den letzten Jahrzehnten immer populärer (95). Sie wurden entwickelt um hochwertige, ästhetische zahnmedizinische Versorgungen schnell und unkompliziert für Zahnarzt und Patient zu generieren. Ein Scanner registriert dabei entweder intraoral oder extraoral die Ausgangssituation, beispielsweise einen präparierten Stumpf. Unabhängig davon, wo die Produktion der Restauration stattfindet – in der Zahnarztpraxis („chairside“), im Labor oder in einem zentralen Produktionszentrum – wird die Restauration immer digital durch eine Software konstruiert und durch eine Schleifmaschine gefräst (96). Die von den Schleifmaschinen verarbeitbaren Materialien sind Metalle (Titan(-legierungen), Chrom-Kobalt), Keramiken (Glas- und Oxidkeramiken), polymerinfiltrierte Keramiken, Polymere auf PMMA- oder Methacrylatbasis und kunststoffbasierte Komposite.

Letztere waren schon lange vor ihrer Einführung als CAD/CAM-Rohlinge im Jahr 2000 als direkte Füllungsmaterialien bekannt. Die Zusammensetzung der direkten und indirekten Komposite sind vergleichbar. Füllkörper sind in einer Polymermatrix aus Dimethacrylaten eingebettet, während ein Silan die Füllkörper an der Matrix bindet (97). Diese frühen CAD/CAM-Komposite wurden im Verlauf der Jahre in ihrer Zusammensetzung und der Anwendung von kombinierter Licht- und Hitzepolymerisation in ihren mechanischen Eigenschaften verbessert (98).

2.2.1 Eigenschaften

Signifikante Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften erfuhren die CAD/CAM-Komposite jedoch erst durch industrielle Polymerisation unter großer Hitze und hohem Druck. Dies führt zu einer geringeren Anzahl und Größe von Defekten und folglich einer höheren Dichte der Polymermatrix, was die mechanischen Eigenschaften wie Biegefestigkeit, Härte und Bruchzähigkeit erhöht (1). Nichtsdestotrotz sind die Keramiken in ihren mechanischen Eigenschaften allgemein überlegen. E-Modul, Biegefestigkeit und Härte von Glaskeramiken sind signifikant höher als die von kunststoff-basierten

Kompositen (2). Außerdem zeigen sie bessere optische Eigenschaften (99) und eine bessere Abrasionsbeständigkeit (100). Jedoch haben CAD/CAM-Komposite auch wichtige Vorteile gegenüber Keramiken. Durch ihre geringere Härte zeigen sie einen geringeren Verschleiß der antagonistischen Zahnschubstanz. Dagegen haben Restaurationen aus Glaskeramik in einer Studie von Stawarczyk et al. in 50% der Fälle Schmelzrisse beim Antagonisten verursacht (100). Außerdem ist ihre Produktion wesentlich kostengünstiger, da sie einen geringeren Verschleiß der Bohrer einer CAD/CAM-Fräsmaschine aufweisen (2). Im Falle eines klinischen Defekts der Restauration, kann diese leichter und weniger sichtbar intraoral repariert werden. Dafür muss die Restauration sandgestrahlt oder durch einen Bohrer angeraut werden, bevor ein direkter Komposit mit sehr ähnlichen mechanischen und optischen Eigenschaften wie die Restauration aufgetragen werden kann (2). Im Vergleich zu Keramiken sind sie weniger anfällig für Abplatzungen während des Fräsvorgangs (101), und erlauben dennoch eine geringere Schichtstärke bei besserer Frakturresistenz der Restauration (102, 4). Außerdem zeigten sie in einer klinischen Studie nach 3 Jahren *in-vivo* als Inlays gleichermaßen gute Erfolge und eine sogar bessere Farbstabilität als die verwendete Glaskeramik (103).

2.2.2 Verbund zu CAD/CAM-Kompositen

Die Polymerisation unter industriell optimierten Bedingungen sorgt für eine hohe Konversionsrate bei den CAD/CAM-Kompositen (7). Dadurch sind im Gegensatz zu direkten Kompositen nur noch wenige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen (C=C) verfügbar, die eine chemische Bindung eingehen könnten. Die vorrangige Vorgehensweise zum Herstellen eines dauerhaften Verbundes zu einem CAD/CAM-Komposit ist folglich die mikromechanische Verriegelung durch eine vergrößerte Oberfläche (8).

Diese Vergrößerung der Oberfläche kann bei indirekten Restaurationen durch das Sandstrahlen mit Aluminiumoxid (Korundstrahlen) oder das Ätzen mit Flußsäure (HF) realisiert werden. Bereits für indirekte Komposit-Füllungen wurde zuvor berichtet, dass die Erhöhung der Oberflächen-Rauheit einen größeren positiven Effekt auf die Verbundfestigkeit hat, als die chemische Konditionierung. Dafür soll das Sandstrahlen effektiver als das Ätzen mit Flußsäure sein (104). Eldafrawy et al. untersuchten in ihrer Studie den Verbund zu CAD/CAM-Kompositen, die in polymer-infiltrierte Keramik Netzwerke (IPN) und Polymere mit dispersen Füllkörpern (DF, kunststoff-basierte Komposite) eingeteilt werden können. Sie bestätigten die größere Effektivität des Sandstrahlens gegenüber dem Ätzen für kunststoff-basierte Komposite (DF). Im Gegensatz dazu zeigte sich für IPN, durch die Ausbildung einer ausgeprägten Honigwabenstruktur nach dem Ätzen, ein signifikant größerer positiver Effekt durch Ätzen als durch Sandstrahlen (105). Außerdem wurde gezeigt, dass nach dem Sandstrahlen die Oberfläche des

Restaurationsmaterials mit Aluminiumpartikeln übersät ist (106). Diese Partikel können einen Verbund zu einem aufgetragenen Silan herstellen (Al-O-Si) (107).

3. Material und Methoden

3.1 Studiendesign

Abb. 4 - 5 geben eine Übersicht über das vorliegende Studiendesign. Die Studie wird in zwei Untersuchungsgebiete aufgeteilt. Es wurde einerseits die Verbundfestigkeit des CAD/CAM-Komposits zum Befestigungsmaterial und andererseits die Verbundfestigkeit der Zahnschubstanz (Dentin) zum Befestigungsmaterial untersucht. Bei der Verbundfestigkeit zum CAD/CAM-Komposit wurde dieser zusätzlich zwei verschiedenen Vorbehandlungsmöglichkeiten unterzogen: dem Beschleifen mit 600-grit Siliziumcarbid (SiC) Schleifpapier und das zusätzliche Sandstrahlen mit 50 µm Aluminiumoxid. In beiden Untersuchungsgebieten – CAD/CAM-Komposit und Dentin – wurde zudem der Einfluss von *in-vitro* Alterung auf den Verbund untersucht. Dazu durchliefen die Prüfkörper 10.000 Zyklen in einem Thermowechselbad zwischen 5 und 55 °C.

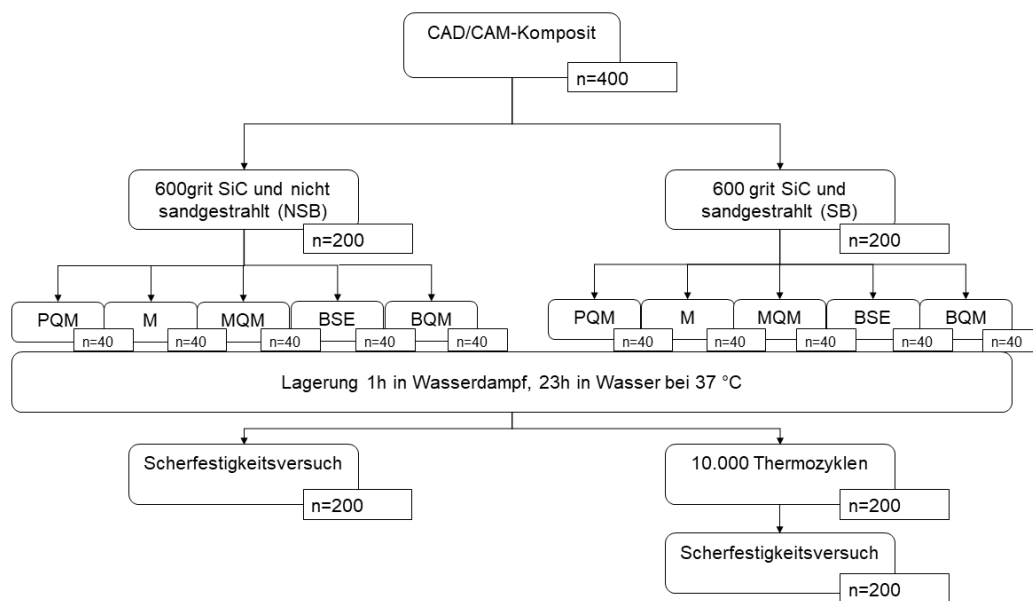


Abbildung 4: Studiendesign Teil 1: CAD/CAM-Komposit.

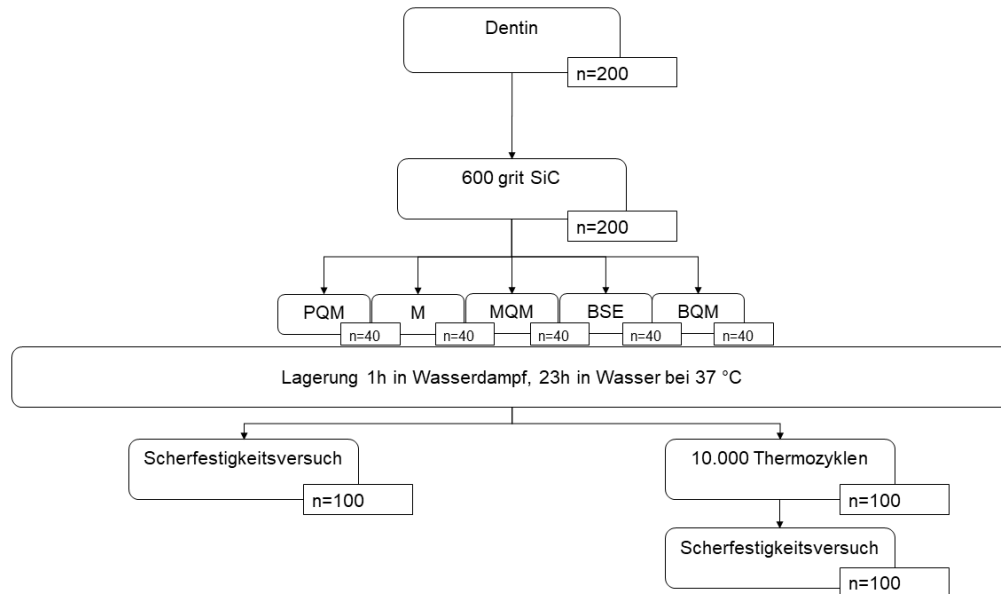


Abbildung 5: Studiendesign Teil 2: Dentin.

3.2 Materialien

Tab. 1 - 3 geben einen Überblick über die verwendeten Materialien der Firma Voco GmbH (Cuxhaven, Deutschland) und die Art der Anwendung laut Hersteller.

3.2.1 CAD/CAM-Komposit

Tabelle 1: Handelsname, Abkürzung, Lot-Nr. und Inhaltsstoffe desselben kunststoff-basierten CAD/CAM-Komposits lt. Hersteller.

Handelsname	Abkürzung	Lot-Nr.	Inhaltsstoffe
Grandio Blocs	GB	1905635	86% anorganische Füllstoffe in einer Polymermatrix (14% UDMA+DMA)
Grandio Disc	GD	1838335	86% anorganische Füllstoffe in einer Polymermatrix (14% UDMA+DMA)

UDMA: Urethandimethacrylat

DMA: Dimethylacetamid

3.2.2 Befestigungsmaterialien

Tabelle 2: Handelsname, Abkürzung, Materialtyp, Lot-Nr. und Inhaltsstoffe lt. Hersteller.

Handelsname	Abkürzung	Materialtyp	Lot-Nr.	Inhaltsstoffe
Provicol QM Plus	PQM	Eugenolfreier temporärer Zinkphosphatzement mit Calciumhydroxid	1907633	Katalysator: ZnO, Ca(OH) ₂ , MgO, Öl Basis: Fettsäuren, modifiziertes Kolophonium, Öl, SiO ₂
Meron	M	Glassionomerzement	1906388	Reaktives Glas, Pigmente (Eisenoxide), Polyacrylsäure, Weinsäure, Wasser
Meron Plus QM	MQM	Kunststoffmodifizierter Glassionomerzement	1908135	Methacrylate, Peroxid, Reaktives Glas, SiO ₂ , Pigmente, Polyacrylsäure, Weinsäure, Wasser, BHT
Bifix QM	BQM	Dualhärtender universeller kunststoff-basierter Komposit	1905094	Katalysator: Dimethacrylate, Benzoylperoxid, SiO ₂ , Bariumaluminiumsilikat – Glaskeramik, BHT Basis: Dimethacrylate, Campherchinon, Amin, SiO ₂ , Bariumaluminiumsilikat – Glaskeramik, BHT Füllstoffgehalt: 70,2 Gew.%
Bifix SE	BSE	Dualhärtender selbstadhäsiver Kunststoff-basierter Komposit	1910348	Katalysator: Dimethacrylate, Phosphorsäure-Dimethacrylat-Ester, Methacrylate, BPO, SiO ₂ , Bariumaluminiumsilikat – Glaskeramik, BHT

				Basis: Dimethacrylate, Methacrylate, Campherchinon, Amin, SiO ₂ , Bariumaluminiumsilikat – Glaskeramik, BHT	
				Füllstoffgehalt: 66,3 Gew.%	
Ceramic Bond	-	Silan-Haftvermittler	1843482	Organische MPTS, Aceton	Säure,
Futurabond DC	-	Dualhärtendes selbstätzendes Bonding (Adhäsiv)	Flüssigkeit 1: 1850723 Flüssigkeit 2: 1850722	Bis-GMA, TMPTMA, Campherchinon, BHT, SiO ₂ , Säuren, Fluoride, Ethanol	HEMA, Amine, organische Katalysatoren,

ZnO: Zinkoxid

Ca(OH)₂: Calciumhydroxid

MgO: Magnesiumoxid

SiO₂: Siliziumdioxid

BHT: Butylhydroxytoluol

Bis-GMA: Bisphenol-A-Diglycidylmethacrylat

HEMA: 2-Hydroxyethylmethacrylat

TMPTMA: 1,1,1-Trimethylolpropantrimethacrylat

MPTS: 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan

Tabelle 3: Handelsname und Art der Anwendung lt. Hersteller.

Handelsname	Art der Anwendung
Provicol Plus	QM Anwendung mit der QuickMix-Spritze und dem Mischkanülenaufsatz Typ 10.
Meron	Applikationskapsel schütteln und zur Aktivierung auf eine harte Oberfläche drücken. Sofort in einen Hochfrequenzmischer (RotoMix, 3M ESPE, Seefeld, Deutschland) für 10 s einspannen. In eine Applikationszange einsetzen und Hebel betätigen.

Meron Plus QM	Anwendung mit der QuickMix-Spritze und dem Mischkanülenaufsatz Typ 10.
Bifix QM	Benötigt Ceramic Bond und Futurabond DC Anwendung mit der QuickMix-Spritze und dem Mischkanülenaufsatz Typ 11.
Bifix SE	Anwendung mit der QuickMix-Spritze und dem Mischkanülenaufsatz Typ 14 oder 15.
Ceramic Bond	Auf die Restauration auftragen, 60 s einwirken lassen und mit öl-freier Luft trocknen.
Futurabond DC	Flüssigkeit Nr. 1 und 2 im 1:1-Verhältnis mischen, für 20 s in das Dentin einarbeiten und 5 s mit öl-freier Luft trocknen. Lichthärtung für 10 s.

3.2.3 Zahnmaterial

Für die vorliegende Dissertation wurden 50 humane Molaren der 2. Dentition verwendet. Es wurde darauf geachtet, dass keine Füllungen oder kariöse Läsionen sichtbar waren. Die verwendeten Zähne wurden von verschiedenen, nicht beteiligten Behandlern extrahiert und maximal 6 Monate in einer Lösung aus destilliertem Wasser und Natriumazid (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) gelagert.

3.3 Methode

3.3.1 Prüfkörpervorbereitung CAD/CAM-Komposit

25 CAD/CAM Blöcke (Grandio Blocs, Voco GmbH) wurden mit einer Säge unter Wasserkühlung (Isomet Low-Speed Saw, Buehler, Leinfelden-Echterdingen, Deutschland) in jeweils 16 Quader geschnitten (0,7 cm x 0,7 cm x 0,4 cm). Die resultierenden 400 CAD/CAM-Komposit Quader wurden in kaltpolymerisierenden Kunststoff (Technovit 4004 transparent, Heraeus Kulzer GmbH, Wehrheim, Deutschland) eingebettet und dienten als Substrat für den Verbund. Als Form wurde hierfür ein Zylinder aus rostfreiem Stahl verwendet. Weitere 400 CAD/CAM-Komposit-Zylinder (\varnothing 3 mm x 2 mm) wurden aus demselben Material (Grandio Disc, Voco GmbH) gefertigt, um später an dem Substrat befestigt zu werden. Um die Flächenbeschaffung eines CAD/CAM-Komposits nach dem Fräsmaschinenvorgang zu simulieren, wurden alle CAD/CAM-Komposit-Oberflächen mit SiC-Schleifpapier der Körnungsgröße 600 grit (Hermes, EXAKT Advanced Technologies GmbH, Norderstedt,

Deutschland) in einer Schleif- und Poliermaschine (SS-200, Leco Corporation, Michigan, USA) geschliffen.

Die Hälfte der eingebetteten Prüfkörper ($n = 200$) und die Hälfte der Zylinder ($n = 200$) wurden mit $50 \mu\text{m}$ Aluminiumoxid für 10 s in einem Winkel von 90° bei 1 bar und in 5 mm Entfernung sandgestrahlt. Daraufhin wurden sie für 5 min im destilliertem Wasser eines Ultraschallbads gereinigt.

Ein Haftvermittler (Ceramic Bond) war lediglich für das Material BQM notwendig. Dieser wurde nach Herstellerangaben (Tab. 3) dünn auf beide CAD/CAM-Komposit-Oberflächen aufgebracht.

3.3.2 Prüfkörpervorbereitung Dentin

Mit einer Säge (Isomet Low-Speed-Saw) wurden die Zahnkronen von 50 karies- und füllungsfreien Molaren zunächst von den Wurzeln abgetrennt. Danach wurde ca. 1 mm unterhalb der Zentralfissur bei niedriger Umdrehungszahl und unter ständiger Wasserkühlung ein Schnitt senkrecht zur Zahnachse gesetzt. Die Zahnkrone wurde daraufhin um 90° gedreht um einen weiteren Schnitt parallel zur Zahnachse zu setzen. Somit ergab eine Zahnkrone vier freigelegte Dentinflächen. Diese wurden randomisiert in 10 Gruppen ($n = 20$) aufgeteilt und sofort weiterverarbeitet.

Die resultierenden 200 Zahnfragmente wurden zentral, mit der Dentinfläche nach außen zeigend, in kaltpolymerisierenden Kunststoff (Technovit 4004) eingebettet. Dabei diente ein Zylinder aus rostfreiem Stahl als Form. Nach dem Abbinden des Kunststoffs wurden die Prüfkörper mit SiC-Schleifpapier der Körnunggröße 600 grit (Hermes) in einer Schleif- und Poliermaschine (SS-200) geschliffen. Das Schleifen erfolgte in kreisenden Bewegungen, um Spuren in verschiedenen Richtungen zu generieren.

200 Zylinder ($\varnothing 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) aus einem CAD/CAM-Komposit (Grandio Disc, Voco GmbH), die zuvor mit einer Säge (Isomet Low-Speed-Saw) geschnitten wurden, wurden für den Verbund zum Zahn wiederverwendet. Die Zylinder wurden analog zur bereits beschriebenen Vorgehensweise geschliffen, sandgestrahlt und im Ultraschallbad gereinigt.

Eine Vorbehandlung des CAD/CAM-Komposits und des Dentins war ausschließlich für das Material BQM notwendig. Hier wurde ein Haftvermittler (Ceramic Bond) nach Herstellerangaben (Tab. 3) auf den CAD/CAM-Komposit aufgetragen. Futurabond DC wurde für die Konditionierung des Dentins nach Herstellerangaben angemischt und aufgetragen (Tab. 3). Die Lichthärtung erfolgte mit einer LED-Einheit (Bluephase® Style, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein; spezifische Ausstrahlung = 1386 mW/cm^2 , gemessen durch ein Spektralphotometer, MARC System, Bluelight analytics, Halifax, NS, Canada).

3.3.3 Applikation der CAD/CAM-Komposit-Zylinder auf die Prüfkörper

Die Befestigungsmaterialien wurden nach Herstellerangaben gemischt (Tab. 3) und sofort mit einem Einweg-Applikator auf den Zylinder appliziert. Daraufhin wurde der Zylinder auf die Substratoberfläche geklebt und eine statische Belastung von 4 kg für 5 s durch Fingerdruck aufrechterhalten. Dies wurde durch eine Waage gemessen (MAUL tronic S, Jakob Maul GmbH, Bad König, Deutschland). Überschüssiges Material wurde durch einen Einweg-Applikator vorsichtig entfernt.

Vor dem Lichthärten wurde bei BQM und BSE ein Glycerin-Gel zur Vermeidung der sauerstoffinhibierenden Schicht verwendet (Liquid Strip, Ivoclar Vivadent). Die Materialien BQM, BSE und MQM wurden von okklusal und zwei lateralen Seiten für jeweils 20 s mit einer LED-Einheit (Bluephase® Style) polymerisiert. Abb. 6 stellt schematisch einen fertigen Prüfkörper dar.

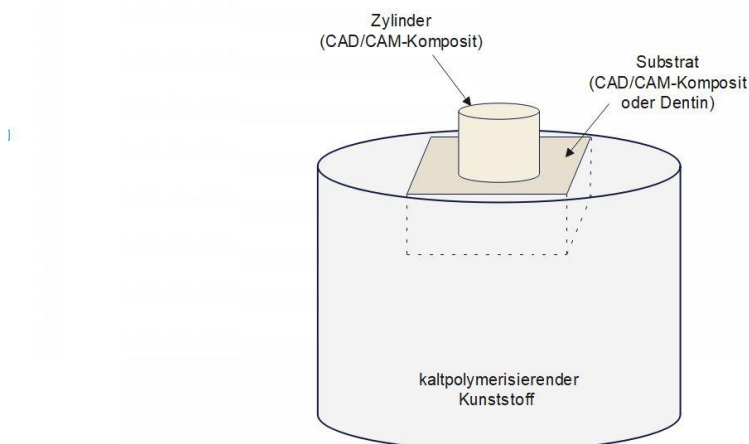


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Prüfkörpers für den Scherfestigkeitsversuch.

3.3.4 Lagerung der Prüfkörper

Die resultierenden Prüfkörper ($n = 600$) wurden zunächst für 1 h in 100% Luftfeuchtigkeit gelagert. Dazu wurde ein geschlossener Behälter mit destilliertem Wasser im Brutschrank bei 37 °C vorbereitet, bis das Wasser die gewünschte Temperatur erreicht hatte. Die Prüfkörper wurden in diesem Behälter auf einer treibenden Oberfläche fixiert. Nach 1 h folgte die Lagerung in destilliertem Wasser bei 37 °C für weitere 23 h, um ein Intervall von 24 h bis zu dem Scherfestigkeitsversuch oder der thermischen Wechselbelastung zu gewährleisten.

3.3.5 Thermische Wechselbelastung

Nach 24 h der Lagerung folgte für die Hälfte der Prüfkörper aus jeder Material-Gruppe die thermische Wechselbelastung für 10.000 Zyklen in destilliertem Wasser zwischen 5 und 55 °C mit einer Tauchzeit von 30 s pro Bad und einer Transferzeit von ca. 10 s zwischen den Bädern (Willytec, Dental Research Division, München, Deutschland).

3.3.6 Scherfestigkeitsversuch

Die Prüfkörper wurden für die Versuche stets in denselben Zylinder aus rostfreiem Stahl fixiert. Dieser wurde in die Haltevorrichtung einer Universalprüfmaschine (Z 2.5, Zwick Roell, Ulm, Deutschland) befestigt. Dabei sollte sich die Verbundfläche exakt parallel zur Guillotine befinden. Außerdem wurde darauf geachtet, dass die Guillotine sich möglichst nahe an der Verbundfläche befindet, ohne dass diese durch den Prüfkörper oder den Stahl-Zylinder eine Reibung erfährt.

Über eine PC-gesteuerte Messelektronik konnte der Schertest gestartet werden. Dabei bewegte sich die Guillotine mit einer konstanten Vorschubbewegung von 0,5 mm/min auf den CAD/CAM-Komposit-Zylinder zu (Abb. 7). Nachdem der Kontakt zum Zylinder erreicht wurde, kam es durch die andauernde Vorschubbewegung zu einer größer werdenden Kraft auf den Verbund. Diejenige Kraft, die zum Abriss des Zylinders vom Prüfkörper führte, wurde als Bruchkraft (F_{Bruch} in N) aufgezeichnet. Zur Berechnung der Scherhaftfestigkeit musste die Bruchkraft durch die Verbundfläche (A) von 7,0 mm² geteilt werden, wie in folgender Formel dargestellt:

$$\text{Scherhaftfestigkeit } \sigma \text{ [MPa]} = \frac{F_{Bruch}}{A}$$

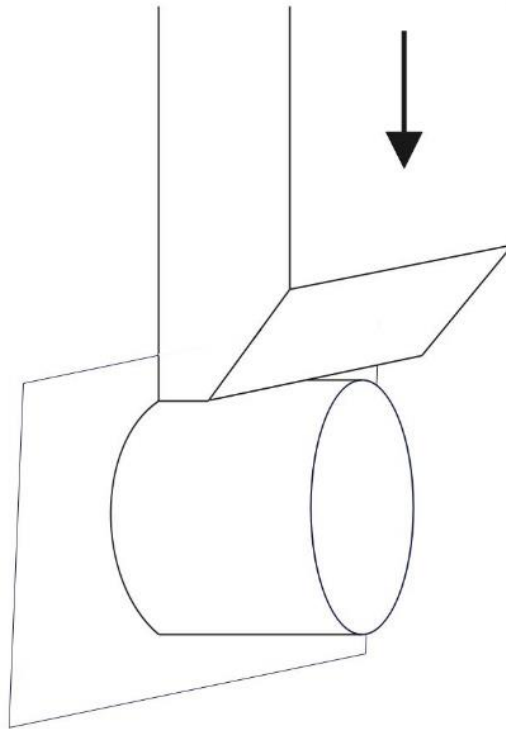


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Scherfestigkeitsversuchs.

3.3.7 Bruchflächenanalyse

Die Bruchflächen wurden in einem Stereomikroskop (Stemi 508, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) untersucht, um den Bruchmechanismus zu bestimmen. Die Oberflächen wurden mit einer Mikroskopie-Kamera (Axiocam 305 color, Carl Zeiss AG) fotografiert. Danach wurden diese mit einer Computer-Software (Image J, Java®, Sun Microsystems, Inc., Santa Clara, USA) analysiert und zur Dokumentation gespeichert. Ausgewählte Prüfkörper wurden in einem Rasterelektronenmikroskop (Supra 55 VP, Carl Zeiss AG) bei 10 kV untersucht. Zuvor mussten diese auf einen REM-Probenträger fixiert und mit einer 58 nm starken Gold-Palladium-Schicht besputtert werden (Polaron Range Sputter Coater SC7620, Quorum Technologies, Newhaven, England). Einige Prüfkörper wurden vor der Analyse im Rasterelektronenmikroskop mit einer Säge (Isomet Low-Speed-Saw) senkrecht zur Vorschubrichtung der Guillotine geschnitten, um eine Betrachtung des Substrats in der Tiefe zu erlauben. Die Querschnittsfläche wurde daraufhin nacheinander mit SiC-Schleifpapier der Körnungsgröße 1200 grit, 1500 grit, 2000 grit, 2500 grit und 4000 grit (Hermes) geschliffen und mit einem Diamantspray-beschichteten (DP-Spray, Struers GmbH, Puch, Österreich) Poliertuch (DP-Pan 200 mm, Struers GmbH) poliert.

Alle Prüfkörper brachen an der Grenze von Befestigungsmaterial zu Substrat (adhäsiv). Diese Brüche wurden zusätzlich folgendermaßen klassifiziert:

(1) Adhäsiv, wenn das Befestigungsmaterial sich vollständig von einer der beiden Oberflächen (Substrat bzw. Zylinder) gelöst hatte (Abb. 8).

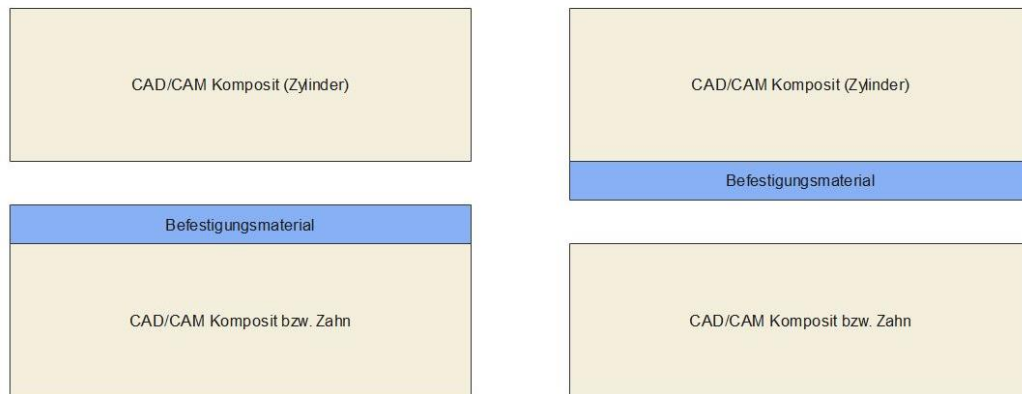


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines adhäsiven Bruchs.

(2) Gemischt, wenn die Bruchlinie durch das Befestigungsmaterial führte. Dabei waren beide Oberflächen (Substrat bzw. Zylinder) mit Befestigungsmaterial bedeckt, wobei dieses in der Summe 100% ergab (Abb. 9).



Abbildung 9: Schematische Darstellung eines gemischten Bruchs.

(3) Kohäsiv, wenn der Bruch innerhalb des Befestigungsmaterials entstand, und mehr als die Hälfte beider Oberflächen (Substrat bzw. Zylinder) mit Befestigungsmaterial bedeckt waren (Abb. 10).



Abbildung 10: Schematische Darstellung eines kohäsiven Bruchs.

Des Weiteren konnten nach dem Scherfestigkeitsversuch in bestimmten Prüfkörpern Risse im Substrat – senkrecht zur Vorschubrichtung der Guillotine – beobachtet werden. Diese Risse wurden nicht als kohäsive Brüche im Substrat definiert, da die Oberfläche des Substrats intakt blieb. Sie wurden jedoch in der Statistik einbezogen und werden im Weiteren als „Defekte“ bezeichnet.

3.3.8 Statistische Auswertung

Die Daten wurden mit der IBM SPSS Statistik Computer Software analysiert (Version 25, International Business Machines Corporation, New York, USA).

Ein Kolmogorov-Smirnov-Test wurde zur Überprüfung der Normalverteilung angewendet. Die Varianzhomogenität wurde mithilfe des Levene Test bestimmt. Mittelwert und Standardabweichung wurden für jede Gruppe berechnet. Ein- und mehrfaktorielle Varianzanalysen (ANOVA) wurden durchgeführt, um die Mittelwerte der Gruppen miteinander zu vergleichen. Zudem wurden Games-Howell HSD (honestly significant difference) post-hoc-Tests ($\alpha = 0,05$) durchgeführt. Die mehrfaktorielle Varianzanalyse hat die Effekte mehrerer unabhängiger Variablen (Material, Alterung, Vorbehandlung) quantifiziert. Pearson's chi-square Test erlaubte Rückschlüsse auf Zusammenhänge zwischen nicht-parametrischen (nominalen) Variablen wie Material, Bruchmodus, Alterung und Vorbehandlung.

Die Weibullverteilung lässt eine Zuverlässigkeitsvoraussage des Verbundes zu. Dieses Modell stellt die kumulative Ausfallswahrscheinlichkeit folgendermaßen dar (108):

$$F(\sigma) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right]$$

σ stellt die gemessene Verbundfestigkeit dar, σ_0 die charakteristische Festigkeit, die per Definition bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von 63% liegt. Je geringer dieser Wert ist, desto eher versagt der Verbund schon bei geringerer Belastung.

Der Doppellogarithmus dieser Formel lautet:

$$\ln \ln \frac{1}{1-F} = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0$$

In einem Koordinatensystem wird pro Gruppe der Logarithmus der gemessenen Verbundfestigkeit ($\ln \sigma$) gegen den Doppellogarithmus der kumulativen Ausfallwahrscheinlichkeit ($\ln \ln [1/(1-F)]$) aufgetragen. Eine Regressionsgerade wird durch die erhaltenen Punkte konstruiert. Ihre Steigung ist direkt proportional zur Zuverlässigkeit der Verbundfestigkeit und entspricht dem Weibull-Modul (m). Das Bestimmtheitsmaß (R^2) beschreibt zudem die Anpassungsgüte der Regression. Je näher dieser Wert an 1 bzw. 100% liegt, desto weniger streuen die Einzelwerte um die Regressionsgerade (109).

Der Standardfehler der linearen Regression pro Gruppe erlaubt eine Berechnung des 95% Konfidenzintervall des Weibull-Moduls. Dies erfolgt über die Formel $1,96 \times$ Standardfehler. Zum Mittelwert (m) addiert bzw. davon subtrahiert (\pm) ergibt dies die Ober- bzw. Untergrenze des 95% Konfidenzintervalls.

4. Ergebnisse

4.1 Normalverteilung und Varianzhomogenität

Ein Kolmogorov-Smirnov-Test wurde für die 20 Gruppen des CAD/CAM-Komposits und die 10 Gruppen des Dentins angewendet, um zu überprüfen, ob die gegebenen Verteilungen innerhalb der Gruppen von der Normalverteilung abweichen. Dabei galt eine Gruppe als nicht-normalverteilt, wenn $p < 0,05$.

16 von 20 Gruppen des CAD/CAM-Komposits und 7 von 10 Gruppen des Dentins wiesen eine Normalverteilung auf. Die fehlende Normalverteilung kann bei den jeweiligen Gruppen durch das Versagen des Verbunds vor dem Scherfestigkeitsversuch zurückgeführt werden, worauf später noch näher eingegangen werden soll.

Levene's Test der Varianzhomogenität wurde durchgeführt, um die Gleichheit der Varianzen der Gruppen zu überprüfen. Die Nullhypothese, dass alle Gruppenvarianzen gleich sind, musste hier für beide Substratmaterialien verworfen werden ($p < 0,001$). Allerdings spielt die Varianzheterogenität eine untergeordnete Rolle, da alle Gruppen gleich starke Zellen vorweisen ($n = 20$). Die Ergebnisse der Varianzanalyse wurden über den robusten HC3-Schätzer abgesichert.

4.2 Scherhaftfestigkeit

Die Verbundfestigkeiten werden in den Tab. 4 - 5 zusammengefasst. Die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA) und des Games-Howell post-hoc-Tests beziehen sich dabei auf alle 30 Gruppen (CAD/CAM-Komposit und Dentin). Dies erlaubt einen Zeilen- und Spaltenvergleich zwischen beiden Tabellen.

Tabelle 4: Scherhaftfestigkeiten (SBS) zum CAD/CAM-Komposit in MPa (Mittelwert \pm Standardabweichung) in Abhängigkeit von Befestigungsmaterial, Vorbehandlung und Alterung (Einfaktorielle Varianzanalyse (ANOVA) und Games-Howell post-hoc-Test, bei $\alpha = 0,05$). Großbuchstaben beziehen sich auf Zeilenvergleiche, Kleinbuchstaben auf Spaltenvergleiche. Gleiche Buchstaben identifizieren diejenigen Gruppen, die sich statistisch nicht signifikant voneinander unterscheiden.

Substrat	CAD/CAM-Komposit			
Alterung	24 h		Nach <i>in-vitro</i> Alterung	
Material/ Vorbehandlung	Nicht sandgestrahlt	Sandgestrahlt	Nicht sandgestrahlt	Sandgestrahlt
BQM	13,0 ± 3,9 ^{Aab}	28,0 ± 6,3 ^{Ba}	12,7 ± 3,0 ^{Aab}	22,5 ± 6,2 ^{Ba}
BSE	14,1 ± 3,9 ^{Aa}	26,8 ± 4,7 ^{Ba}	15,1 ± 4,6 ^{Aa}	21,9 ± 7,8 ^{Ba}
MQM	10,2 ± 3,4 ^{Ab}	20,2 ± 4,2 ^{Bb}	10,5 ± 3,8 ^{Ab}	22,1 ± 5,2 ^{Ba}
M	3,3 ± 1,4 ^{Bc}	7,6 ± 3,0 ^{Ac}	<0,1 ± 0,1 ^{Cc}	4,6 ± 3,7 ^{ABb}
PQM	1,3 ± 0,7 ^{Ad}	1,3 ± 0,3 ^{Ad}	<0,1 ± <0,1 ^{Bc}	<0,1 ± <0,1 ^{Cc}

Tabelle 5: Scherhaftfestigkeiten (SBS) zum Dentin in MPa (Mittelwert ± Standardabweichung) in Abhängigkeit von Befestigungsmaterial und Alterung (Einfaktorielle Varianzanalyse (ANOVA) und Games-Howell post-hoc-Test, bei $\alpha = 0,05$). Großbuchstaben beziehen sich auf Zeilenvergleiche, Kleinbuchstaben auf Spaltenvergleiche. Gleiche Buchstaben identifizieren diejenigen Gruppen, die sich statistisch nicht signifikant voneinander unterscheiden.

Substrat	Dentin	
Alterung	Nach <i>in-vitro</i> Alterung	
Material	24 h	
BQM	14,3 ± 6,9 ^{Aa}	10,9 ± 5,8 ^{Aa}
BSE	9,0 ± 1,7 ^{Ca}	6,3 ± 3,1 ^{Da}
MQM	4,9 ± 3,5 ^{Cb}	2,8 ± 2,5 ^{Cb}
M	5,8 ± 2,5 ^{Ab}	3,1 ± 1,7 ^{Bb}
PQM	0,2 ± 0,3 ^{BCc}	<0,1 ± <0,1 ^{Bc}

Bei CAD/CAM-Komposit als Substrat zeigte die mehrfaktorielle Varianzanalyse einen statistisch signifikanten ($p = 0,005$) Interaktionseffekt zwischen Alterung, Vorbehandlung und Befestigungsmaterial. Die zweifaktorielle ANOVA zeigte signifikante Interaktionseffekte zwischen Material und Alterung ($p = 0,008$), Alterung und Vorbehandlung ($p = 0,021$) und besonders deutlich zwischen Material und Vorbehandlung ($p < 0,001$).

Die Ergebnisse zeigen höhere Scherhaftfestigkeiten für die sandgestrahlten Gruppen im Vergleich zu den nicht-sandgestrahlten Gruppen. Dies gilt sowohl für die Messung nach 24 h als auch nach der *in-vitro* Alterung und für alle Materialien mit Ausnahme von PQM. Einfaktorielle Varianzanalysen (ANOVA) bestätigen signifikant höhere Werte durch Sandstrahlen für die Materialien BQM ($p < 0,001$), MQM ($p < 0,001$) und M ($p < 0,001$). BSE zeigt ähnlich signifikant höhere Werte nach 24h ($p < 0,001$) und eine geringere Signifikanz bei der gealterten Gruppe ($p = 0,012$).

Bei den Materialien M und PQM kam es nach der *in-vitro* Alterung bei einer hohen Anzahl von Prüfkörpern zu einem Verbundversagen vor dem Scherhaftfestigkeitstest. Dieses Versagen entstand entweder durch eine spontane Ablösung während der thermischen Belastung oder beim Befestigen des Prüfkörpers in die Haltevorrichtung des Messapparats durch das Eigengewicht der Guillotine. Die Anzahl belief sich auf 100% bei dem Material PQM und 10% (sandgestrahlt) bzw. 75% (nicht-sandgestrahlt) bei dem Material M. Denjenigen Prüfkörpern, die durch eine spontane Ablösung während der thermischen Belastung versagten, wurde der Wert $F_{\text{Bruch}} = 0 \text{ N}$ zugeordnet. Denjenigen Prüfkörpern, die die thermische Belastung überstanden hatten, jedoch beim Fixieren in die Messapparatur versagten, wurde der Wert $F_{\text{Bruch}} = 0,01 \text{ N}$ zugeordnet, da der kleinste messbare Wert dieser Dissertation darüber lag ($F_{\text{Bruch}} = 0,018 \text{ N}$). Eine signifikante Abnahme der Scherhaftfestigkeiten nach *in-vitro* Alterung konnte für die Materialien M (Nicht-sandgestrahlt: $p < 0,001$; Sandgestrahlt: $p = 0,041$) und PQM (Nicht-sandgestrahlt und sandgestrahlt: $p < 0,001$) festgestellt werden.

BQM und BSE stellten sich als die Befestigungsmaterialien mit den höchsten Verbundfestigkeiten heraus. Die beiden Befestigungskomposite waren außerdem in allen Alterungs- und Vorbehandlungsgruppen nicht signifikant voneinander zu unterscheiden. Die mittleren Verbundfestigkeiten von MQM lagen zwischen den Befestigungskompositen und den konventionellen Zementen. Der GIZ M wies signifikant geringere Verbundfestigkeiten auf als die kunststoffmodifizierte Variante MQM. Allerdings waren die mittleren Verbundfestigkeiten von M in allen Gruppen – außer der nicht-sandgestrahlten und gealterten Gruppe – signifikant höher als bei PQM.

Bei Dentin als Substratmaterial zeigte eine zweifaktorielle Varianzanalyse (ANOVA) keinen statistisch signifikanten Effekt zwischen Befestigungsmaterial und Alterung ($p = 0,281$).

BQM und BSE wiesen die höchsten Verbundfestigkeiten auf ($p = 0,080$ nach 24 h und $p = 0,086$ nach *in-vitro* Alterung). Die Verbundfestigkeiten von MQM und M lagen im Mittelfeld und unterschieden sich statistisch nicht voneinander.

PQM stellte sich auch im Verbund zum Dentin als schwächstes Material heraus. Auch hier versagte nach der *in-vitro* Alterung der Verbund aller Prüfkörper bereits vor der Messung.

Eine statistisch signifikante Abnahme der Verbundfestigkeiten nach *in-vitro* Alterung konnte für die Materialien M ($p = 0,004$) und BSE ($p = 0,016$) festgestellt werden.

Beim Vergleich der Befestigungsmaterialien zu den verschiedenen Substraten, zeigte sich der Verbund von BQM schwächer zum Zahn als zum sandgestrahlten CAD/CAM-Komposit, aber vergleichbar zum Verbund des nicht-sandgestrahlten CAD/CAM-Komposits ($p = 0,976$ nach 24 h und $p = 0,814$ nach *in-vitro* Alterung). Wurde der Games-Howell post-hoc-Test ausschließlich für die 20 Gruppen des Substrats CAD/CAM-Komposit durchgeführt, ist eine signifikante Abnahme der Verbundfestigkeit des sandgestrahlten BQM nach *in-vitro* Alterung festzustellen ($p = 0,042$). Diese ist bei Auswertung aller 30 Gruppen knapp nicht mehr vorhanden ($p = 0,087$). Im Falle von BSE und MQM war die Verbundfestigkeit zum Zahn signifikant niedriger als zum CAD/CAM-Komposit. M hatte vergleichbare Verbundfestigkeiten zum Zahn wie zum sandgestrahlten CAD/CAM-Komposit, und damit signifikant bessere Verbundfestigkeiten als zum nicht-sandgestrahlten CAD/CAM-Komposit. Die Verbundfestigkeiten von PQM waren nach 24h zum Zahn signifikant schwächer als zum CAD/CAM-Komposit und vergleichbar mit den Verbundfestigkeiten zum CAD/CAM-Komposit nach *in-vitro* Alterung.

Folgende Kastengrafiken (Abb. 11 - 13) sollen nochmals die Verteilung der Scherhaftfestigkeiten verdeutlichen.

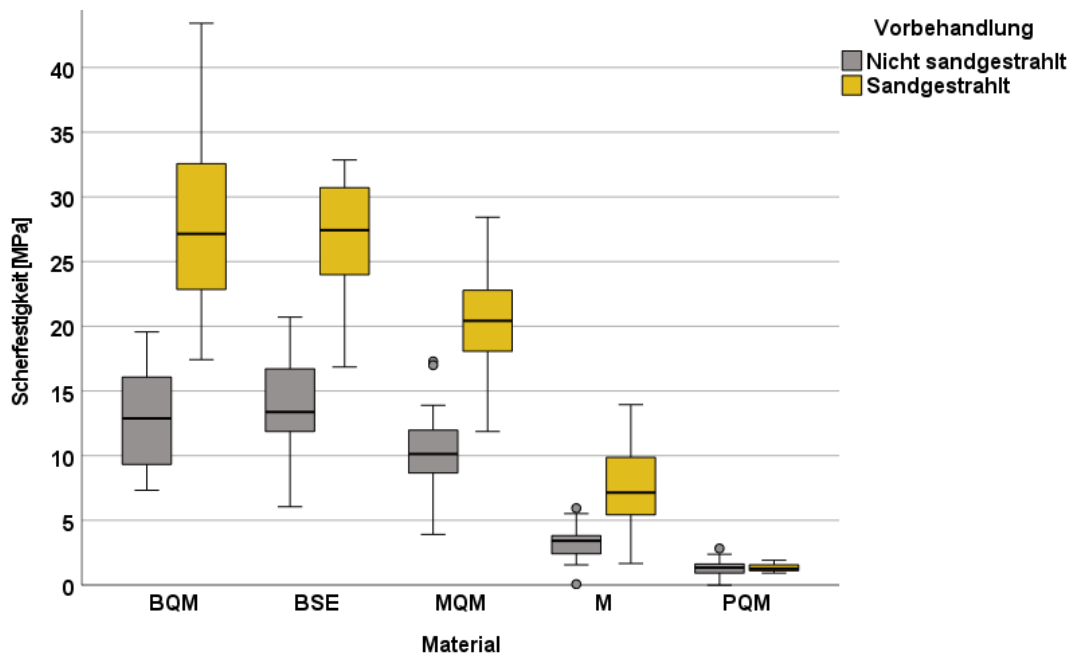


Abbildung 11: Kastengrafik zur Darstellung der Scherhaftfestigkeiten zum CAD/CAM-Komposit nach 24 h.

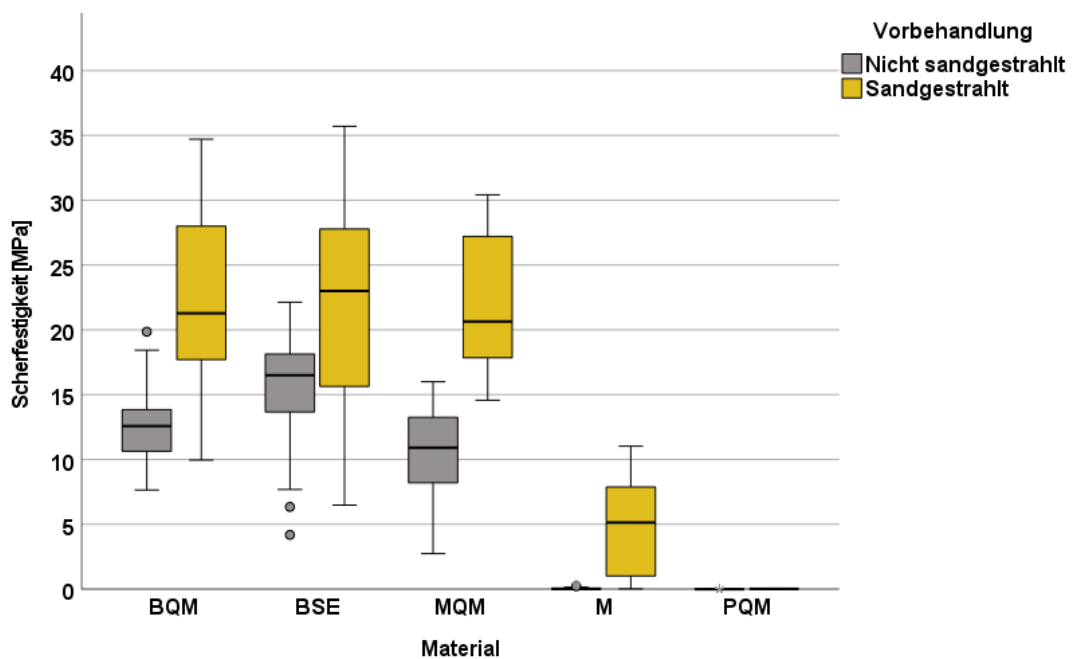


Abbildung 12: Kastengrafik zur Darstellung der Scherhaftfestigkeiten zum CAD/CAM-Komposit nach in-vitro Alterung.

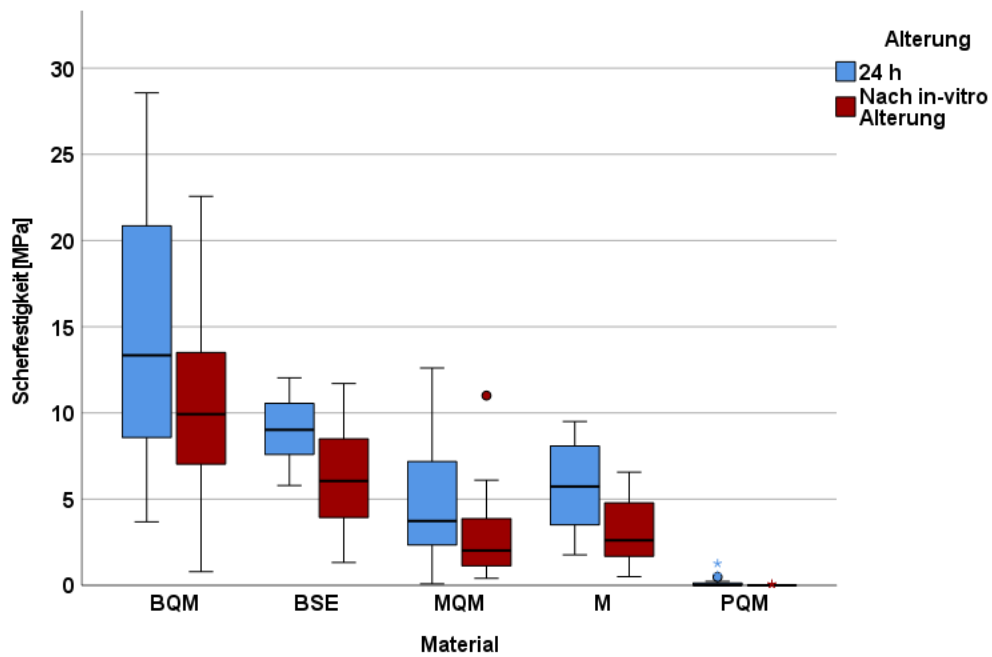


Abbildung 13: Kastengrafik zur Darstellung der Scherhaftfestigkeiten zum Dentin.

4.3 Weibull-Analyse

4.3.1 CAD/CAM-Komposit

Für CAD/CAM-Komposit als Substrat wird die Weibullverteilung in den Abb. 14 - 17 in Abhängigkeit von Vorbehandlung und Alterung veranschaulicht. Korrespondierende Weibull-Module (m) und Bestimmtheitsmaße (R^2) werden in Tab. 6 aufgelistet.

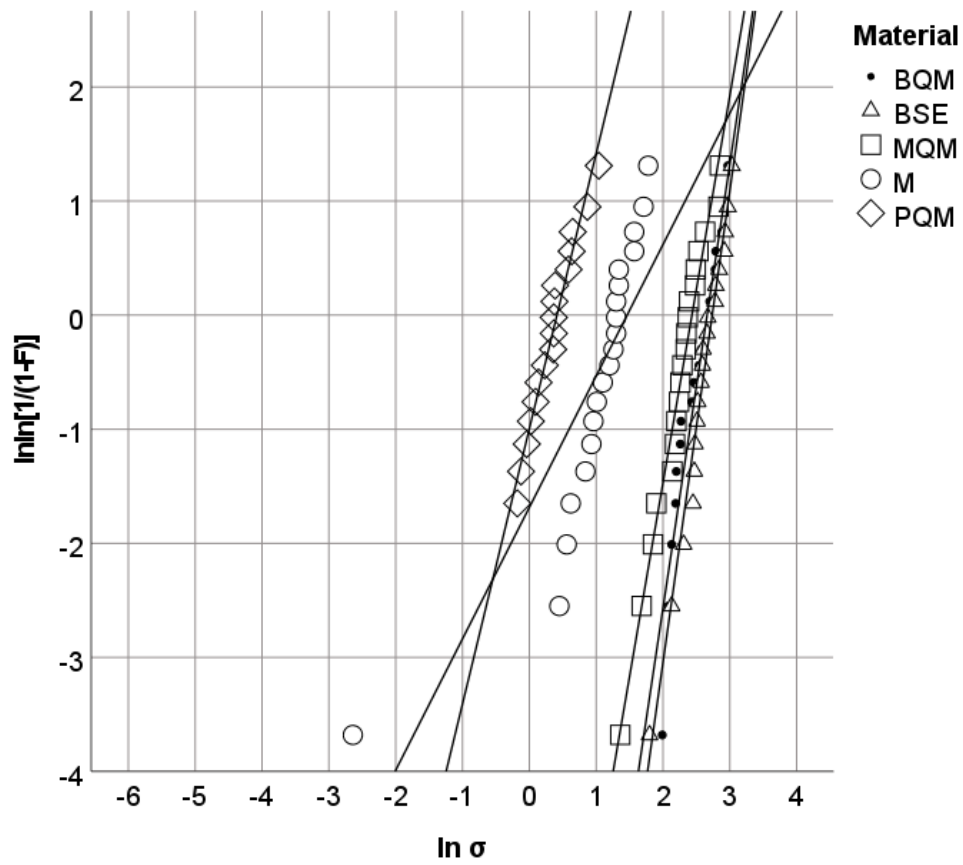


Abbildung 14: Weibull-Diagramm der Verbundfestigkeiten der nicht-sandgestrahlten Prüfkörper nach 24 h.

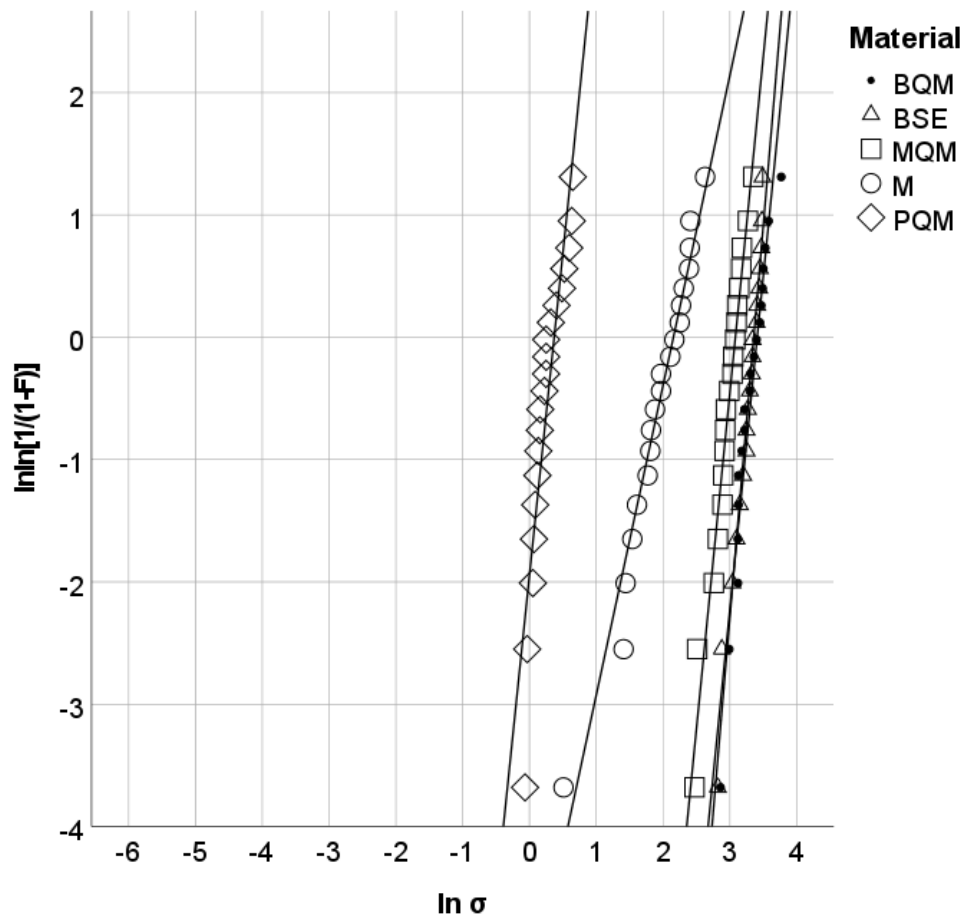


Abbildung 15: Weibull-Diagramm der Verbundfestigkeiten der sandgestrahlten Prüfkörper nach 24 h.

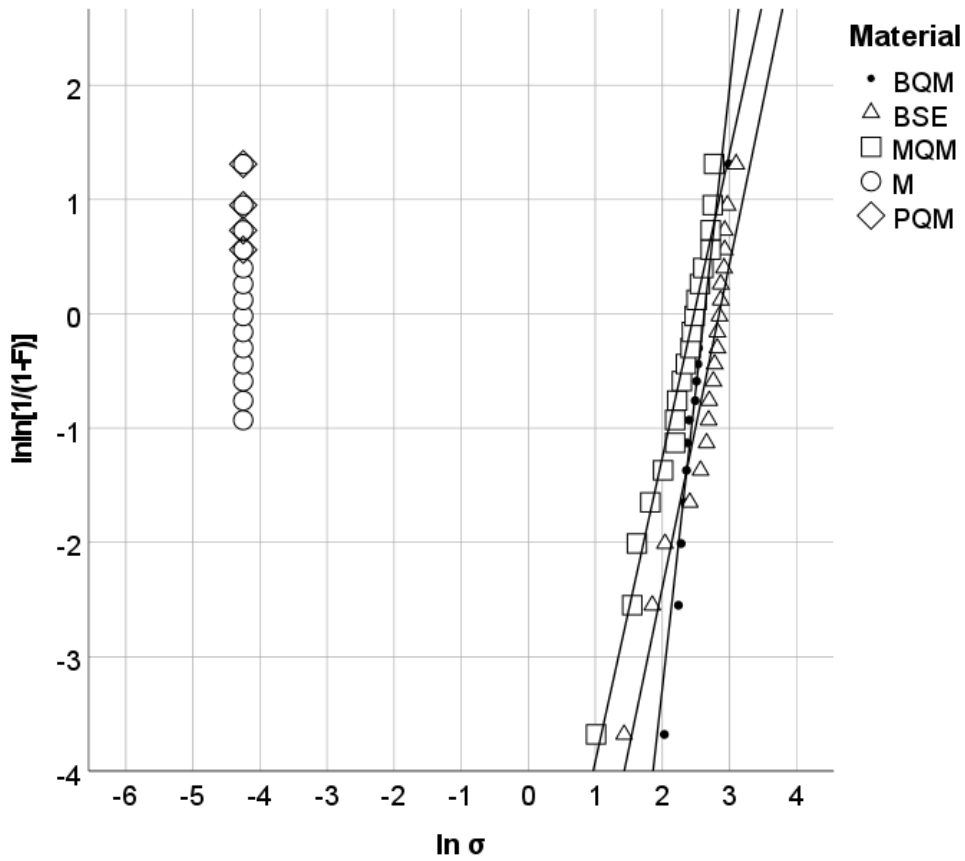


Abbildung 16: Weibull-Diagramm der Verbundfestigkeiten der nicht-sandgestrahlten Prüfkörper nach in-vitro Alterung.

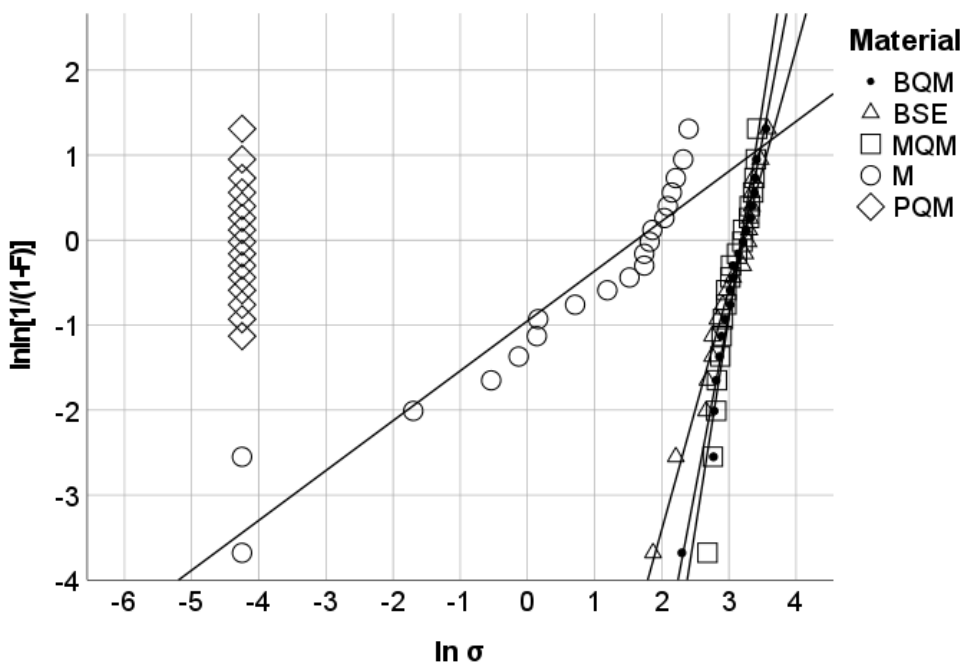


Abbildung 17: Weibull-Diagramm der Verbundfestigkeiten der sandgestrahlten Prüfkörper nach in-vitro Alterung.

Tabelle 6: Weibull-Modul (m) mit Standardfehler in Klammern und Bestimmtheitsmaß (R^2) für jedes Material je nach Alterung und Vorbehandlung.

Alterung	24 h				<i>In-vitro</i> Alterung	
	Material/ Vorbehandlung	Nicht- Sandgestrahlt	Sandgestrahlt	Nicht- Sandgestrahlt	Sandgestrahlt	
BQM	m	3,9 (0,26)	5,4 (0,33)	5,2 (0,36)	4,1 (0,18)	
	R^2	0,93	0,94	0,92	0,97	
BSE	m	4,1 (0,15)	6,4 (0,24)	2,8 (0,22)	2,8 (0,12)	
	R^2	0,98	0,98	0,9	0,97	
MQM	m	3,4 (0,12)	5,5 (0,22)	2,7 (0,10)	5,0 (0,40)	
	R^2	0,98	0,97	0,98	0,89	
M	m	1,2 (0,16)	2,5 (0,11)	-	0,6 (0,05)	
	R^2	0,74	0,97	-	0,93	
PQM	m	2,4 (0,11)	5,3 (0,51)	-	-	
	R^2	0,71	0,86	-	-	

Die Zuverlässigkeit der jeweiligen Materialien wurde stark durch die Vorbehandlung bestimmt (sandgestrahlt oder nicht). Eine Ausnahme stellte hier die gealterte Gruppe von BSE dar, für die das selbe Weibull-Modul für beide Vorbehandlungsgruppen verzeichnet werden konnte. Die meisten Materialien zeigten nach *in-vitro* Alterung eine geringere Zuverlässigkeit auf. Hier gab es eine Ausnahme bei BQM (nicht-sandgestrahlt), das nach *in-vitro* Alterung eine leichte, aber statistisch signifikante Zunahme der Zuverlässigkeit erfuhr. Die Weibull-Module beider Befestigungskomposite und des kunststoffmodifizierten GIZ MQM waren statistisch ähnlich nach 24 h. Jedoch zeigte BQM die höchste Zuverlässigkeit nach *in-vitro* Alterung. Die geringsten Weibull-Module zeigten die konventionellen Zemente M und PQM, besonders nach *in-vitro* Alterung. Da der Logarithmus von 0 nicht definiert ist, konnte das Weibull-Modul für diejenigen Prüfkörper, die vor der Messung versagt hatten, nicht berechnet werden.

4.3.2 Dentin

Für das Substratmaterial Dentin wird die Weibullverteilung in den Abb. 18 - 19 dargestellt. Korrespondierende Weibull-Module (m) und Bestimmtheitsmaße (R^2) werden in Tab. 7 aufgelistet.

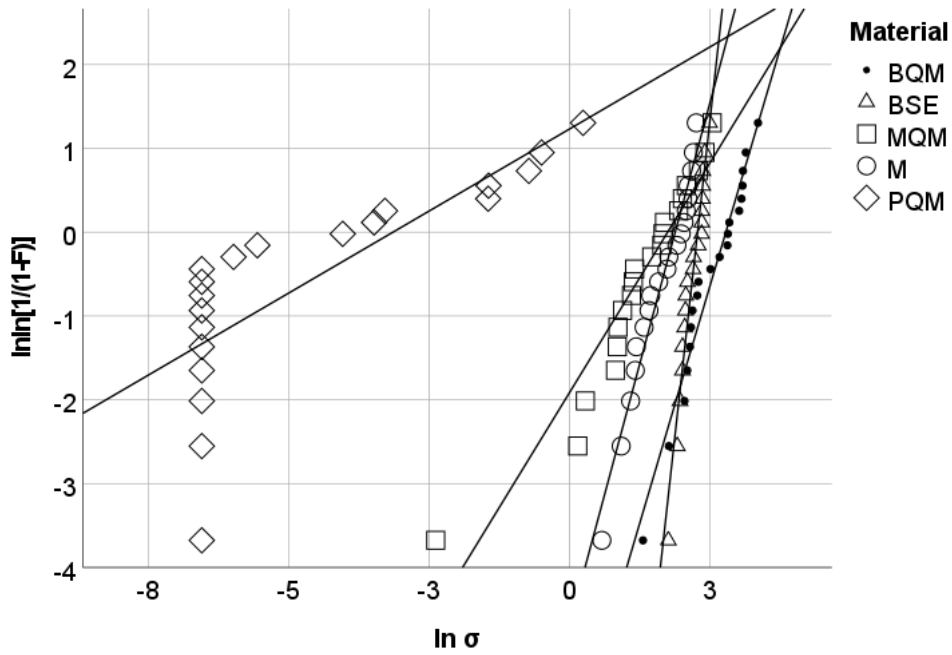


Abbildung 18: Weibull-Diagramm der Verbundfestigkeiten zum Dentin nach 24h.

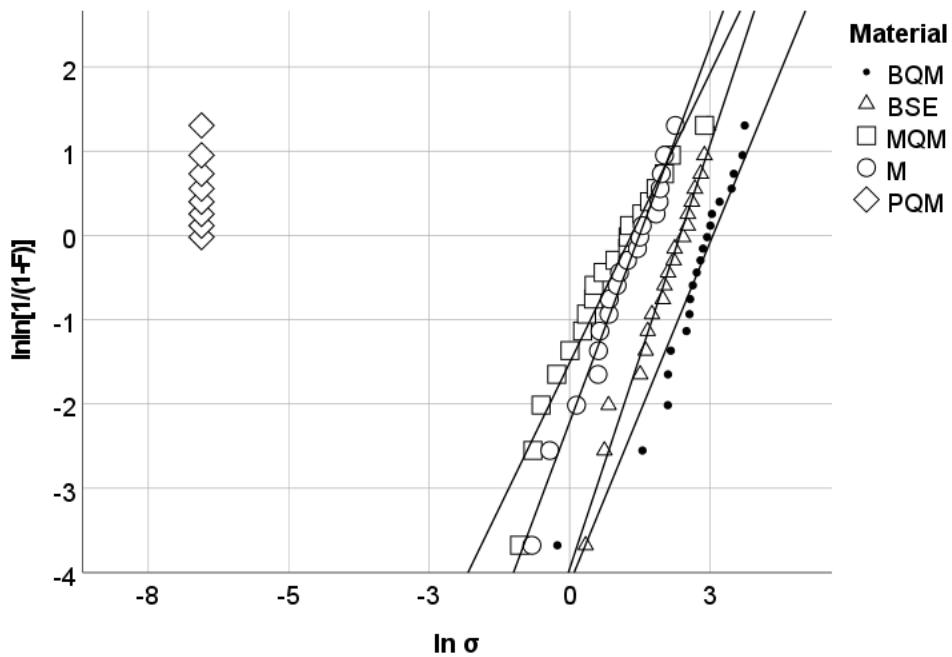


Abbildung 19: Weibull-Diagramm der Verbundfestigkeiten zum Dentin nach in-vitro Alterung.

Tabelle 7: Weibull-Module (m) mit Standardfehler in Klammern und Bestimmtheitsmaß (R^2) für jedes Material je nach Alterung.

Alterung		24 h	<i>In-vitro</i> Alterung
Material			
BQM	m	2,3 (0,11)	1,6 (0,11)
	R ²	0,96	0,93
BSE	m	6,0 (0,35)	2,0 (0,07)
	R ²	0,94	0,98
MQM	m	1,1 (0,08)	1,4 (0,08)
	R ²	0,92	0,95
M	m	2,5 (0,11)	1,8 (0,06)
	R ²	0,96	0,98
PQM	m	0,4 (0,07)	-
	R ²	0,62	-

Das Befestigungskomposit BSE zeigte die zuverlässigsten Verbundfestigkeiten nach 24 h und nach *in-vitro* Alterung auf. Darauf folgen der GIZ M und das Befestigungskomposit BQM, die sich statistisch ähnlich präsentieren. Das geringste Weibull-Modul und Bestimmtheitsmaß zeigte PQM. Auch hier konnte das Weibull-Modul für diejenigen Prüfkörper, die vor der Messung versagt hatten, nicht berechnet werden.

4.4 Fraktographie

4.4.1 CAD/CAM-Komposit

Die häufigsten Bruchmechanismen der vorliegenden Dissertation waren adhäsiv und gemischt. Abb. 20 - 21 zeigen diese beiden Bruchmechanismen im Rasterelektronenmikroskop. Eine Ausnahme stellte das Material PQM dar, bei dem größtenteils das Material in sich zerbrach. Diesen Prüfkörpern wurde die Bruchdefinition kohäsiv (im Befestigungsmaterial) zugeordnet. Ein kohäsiver Bruch im CAD/CAM-Komposit oder Dentin konnte nicht verzeichnet werden.

Die Verteilung der Brucharten für sandgestrahlte und nicht-sandgestrahlte Prüfkörper wird in Tab. 8 gezeigt. Diese ist unabhängig von der Alterung, da ein nicht-parametrischer Pearson's chi-quadrat Test keine Korrelation zwischen Bruchart und Alterung fand ($p = 0,473$).

Tabelle 8: Verteilung der Brucharten für CAD/CAM-Komposit als Substrat und Anteil der Defekte im CAD/CAM-Komposit je nach Vorbehandlung (%).

Material	Adhäsiv	Gemischt	Kohäsiv	Defekte im CAD/CAM-Komposit
Nicht-sandgestrahlt				
BQM	62,5	37,5	0	0
BSE	52,5	47,5	0	0
MQM	40	60	0	0
M	92,5	7,5	0	0
PQM	0	2,5	97,5	0
Sandgestrahlt				
BQM	25	75	0	65
BSE	20	80	0	67,5
MQM	32,5	67,5	0	0
M	62,5	27,5	0	0
PQM	0	10	90	0

Ein nicht-parametrischer Pearson's chi-quadrat Test zeigte eine Korrelation zwischen Material und Bruchmechanismus ($p < 0,001$) und Vorbehandlung und Bruchmechanismus ($p < 0,001$). Die Befestigungskomposite zeigten mehr gemischte Brüche als die konventionellen Zemente PQM und M. Außerdem konnten nach dem Sandstrahlen für die jeweiligen Materialien mehr gemischte als adhäsive Brüche beobachtet werden.

Bei einigen Prüfkörpern konnten nach dem Scherfestigkeitsversuch deutliche Defekte im CAD/CAM-Komposit beobachtet werden. Diesen Prüfkörpern war gemeinsam, dass sie alle den Befestigungskompositen BQM und BSE zugerechnet werden konnten und sandgestrahlt wurden. In diesen Gruppen waren die Defekte des CAD/CAM-Komposits nicht der Ausnahmefall, sondern konnten bei beiden Materialien in der Mehrzahl der Fälle beobachtet werden (vgl. Tab. 8). Eine einfaktorielle Varianzanalyse (ANOVA) zeigte einen deutlichen Zusammenhang zwischen den Scherhafffestigkeiten und den Defekten im CAD/CAM-Komposit ($p < 0,001$). Diese Defekte kamen also nachweislich bei höheren Scherhafffestigkeiten zustande. Sandgestrahlte Prüfkörper von BQM und BSE, bei denen nach Scherhafffestigkeitstestung keine Defekte im CAD/CAM-Komposit beobachtet werden konnten, zeigten keine Korrelation von Scherhafffestigkeit und Bruchmechanismus ($p = 0,093$).

Die folgenden Abbildungen zeigen die häufigsten Brucharten adhäsiv (Abb. 20) und gemischt (Abb. 21). Abb. 22 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Defekts im CAD/CAM-Komposit. Abb. 23 zeigt eine REM-Aufnahme desselben Prüfkörpers. Es ist deutlich zu sehen, dass die Defekte im CAD/CAM-Komposit einfacher im Lichtmikroskop zu erkennen sind. Die runde Fläche in der Mitte der Abb. 20 - 23 stellt die ehemalige Verbundfläche dar. Diese ist jeweils umgeben von Befestigungsmaterialresten. Die Pfeile in Abb. 22 zeigen auf einen deutlichen Defekt in der Druckzone des CAD/CAM-Komposits nach dem Scherfestigkeitsversuch. Die Abb. 24 - 25 zeigen die Defekte des CAD/CAM-

Komposit im Querschnitt. Abb. 24 zeigt den geschädigten CAD/CAM-Komposit nach Sandstrahlen sowohl an der Oberfläche als auch in der Tiefe (ca. 45° Rotation im vgl. zum Blickwinkel von Abb. 20 - 23). Abb. 25 erlaubt eine direkte Sicht auf die Tiefe des Defekts (90° Rotation im vgl. zum Blickwinkel von Abb. 20 - 23). Die horizontale weiße Fläche in der Mitte stellt die Tiefe des Defekts dar (ca. 40 µm). Die dunklere Fläche darunter zeigt unbeschädigten CAD/CAM-Komposit; die undefinierte Region darüber stellt Befestigungsmaterialreste dar.

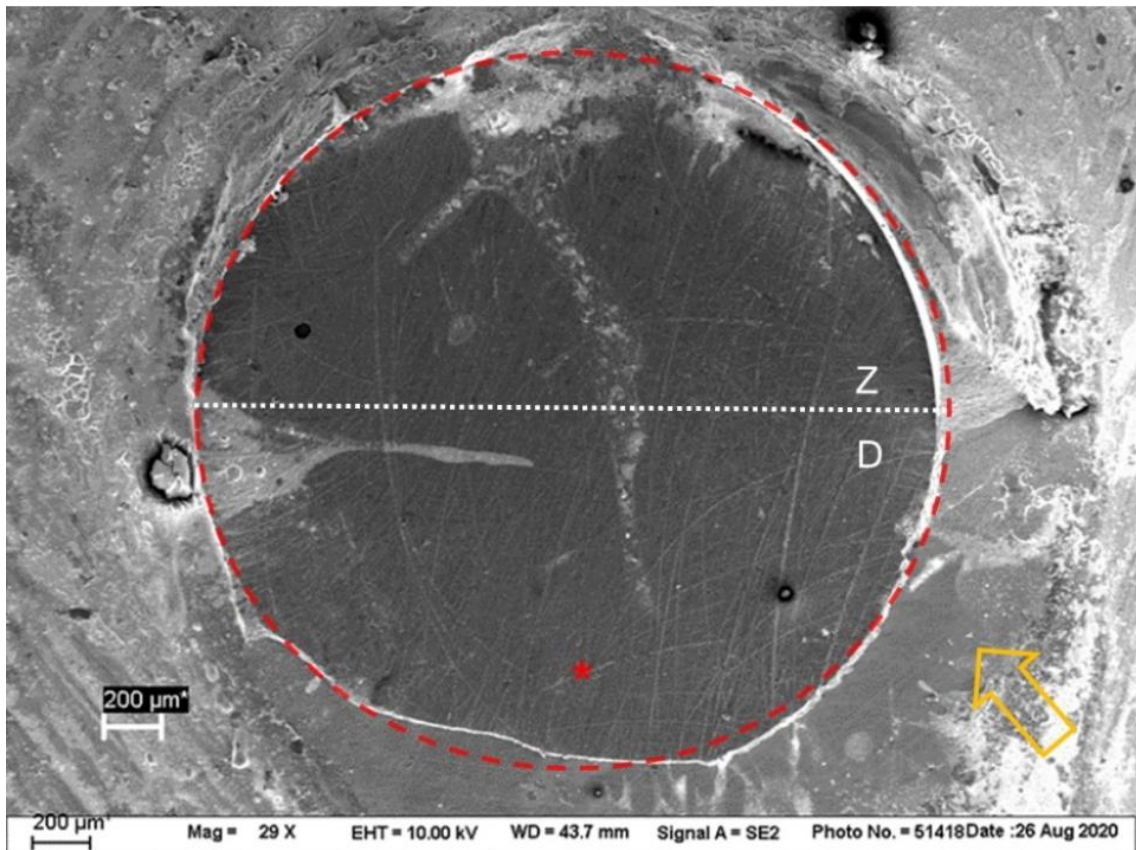


Abbildung 20: Adhäsiver Bruch (BQM, 24 h, nicht-sandgestrahlt); Z = Zugzone, D = Druckzone; rotes „*“ und rote unterbrochene Linie: Befestigungsmaterial, Pfeil: Substrat (CAD/CAM-Komposit).

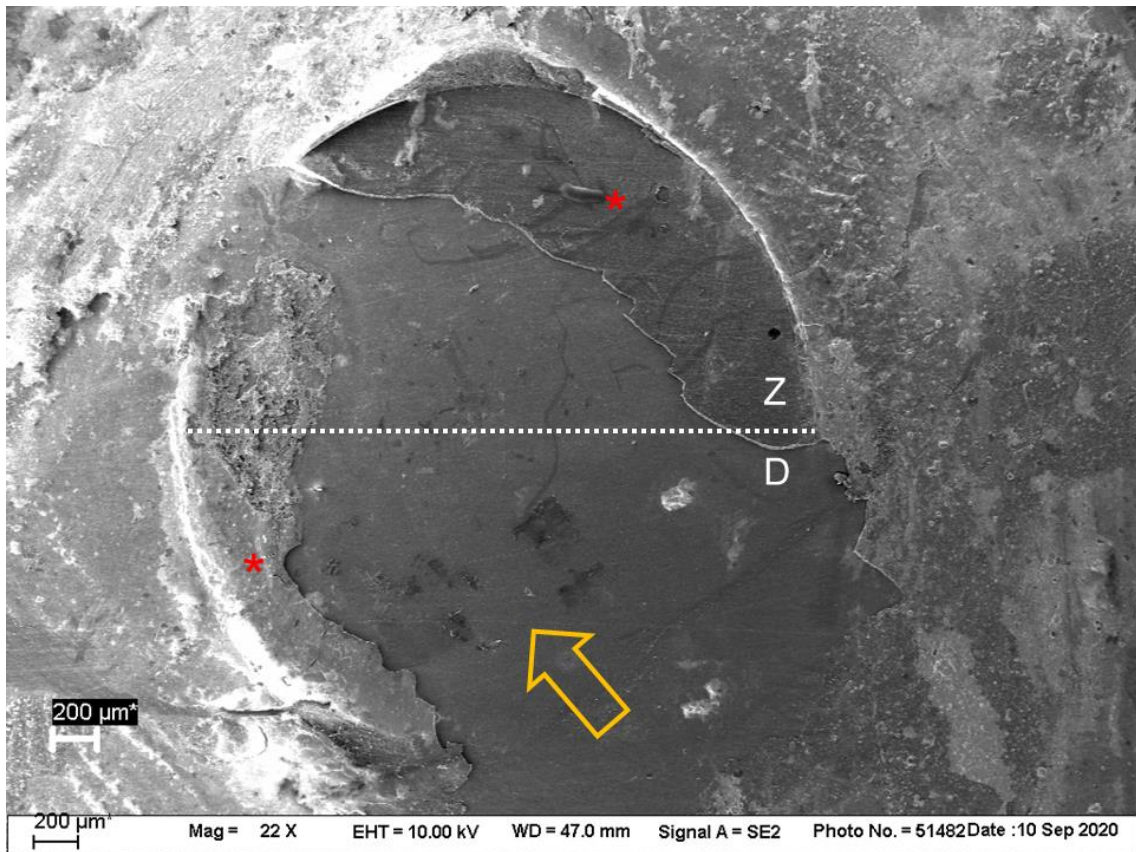


Abbildung 21: Gemischter Bruch (BSE, 24 h, nicht-sandgestrahlt); Z = Zugzone, D = Druckzone; rotes „*“: Befestigungsmaterial, Pfeil: Substrat (CAD/CAM-Komposit).



Abbildung 22: Lichtmikroskopische Aufnahme (BSE, 24 h, sandgestrahlt); Pfeile verweisen auf den Defekt, „*“ markiert Reste von Befestigungsmaterial.

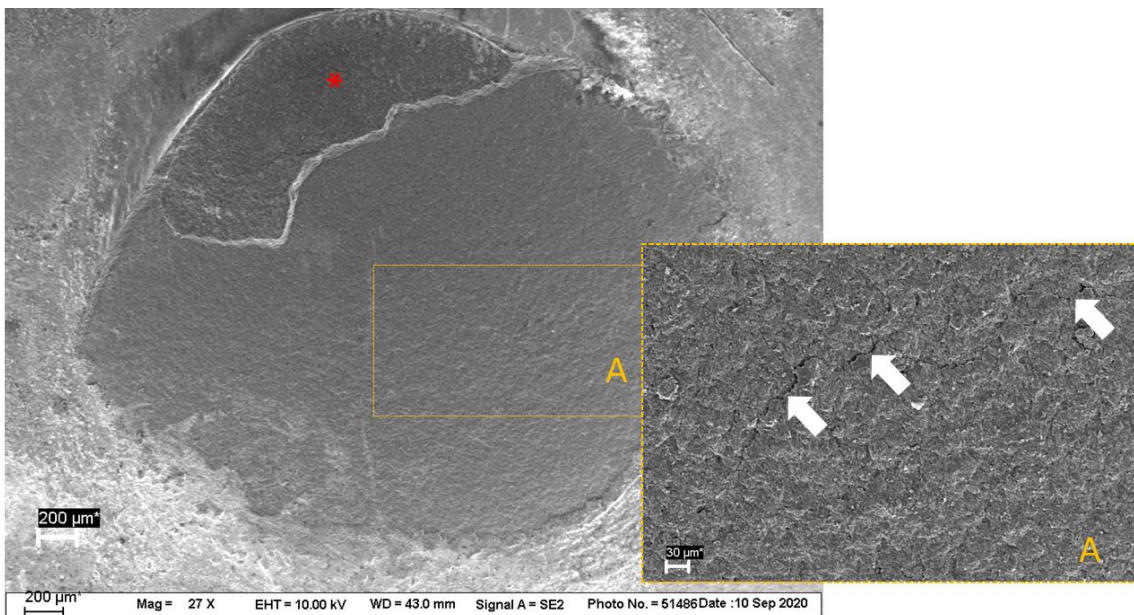


Abbildung 23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme desselben Prüfkörpers wie in Abb. 22. Eine stärkere Vergrößerung der betroffenen Region (Bildausschnitt A) lässt den Defekt vermuten (weiße Pfeile).

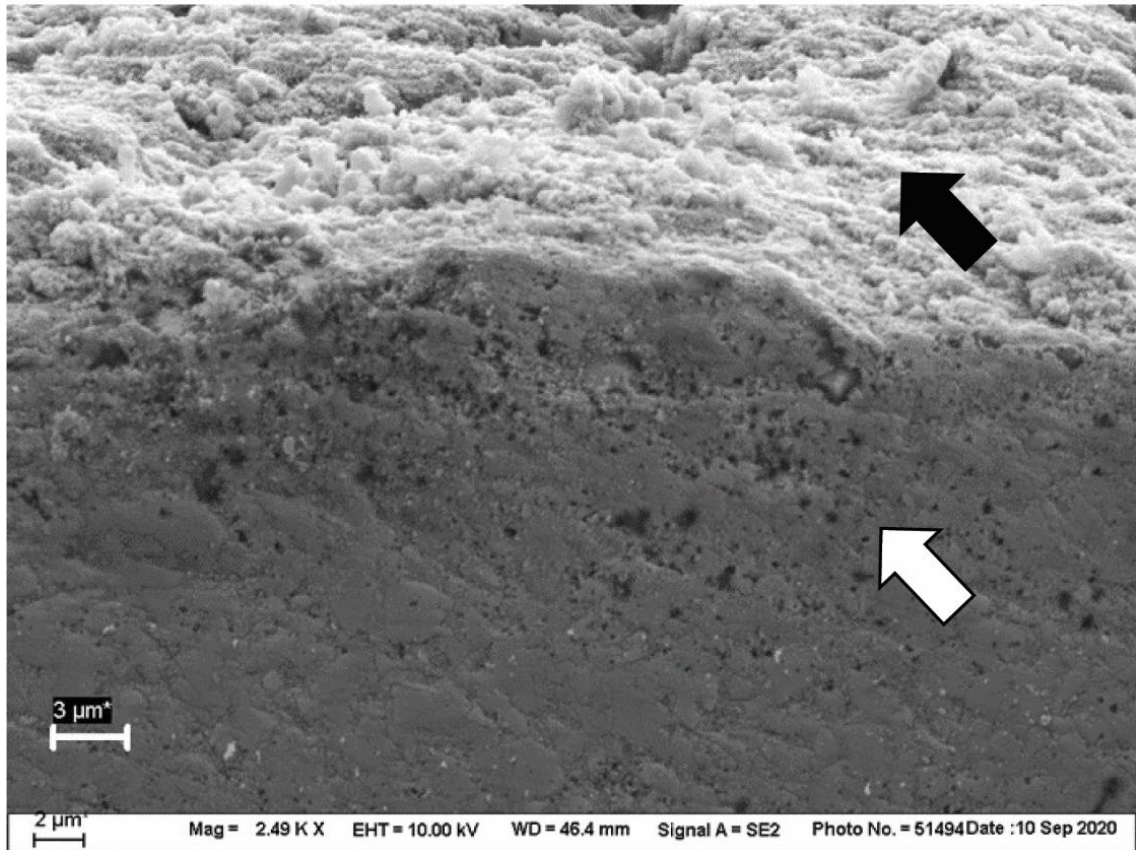


Abbildung 24: Querschnitt durch einen Defekt im CAD/CAM-Komposit senkrecht zur Vorschubrichtung der Guillotine (BSE, 24 h, sandgestrahlt). Der schwarze Pfeil weist auf die sandgestrahlte Oberfläche des CAD/CAM-Komposits; der weiße Pfeil zeigt auf den geschädigten CAD/CAM-Komposit in der Tiefe.

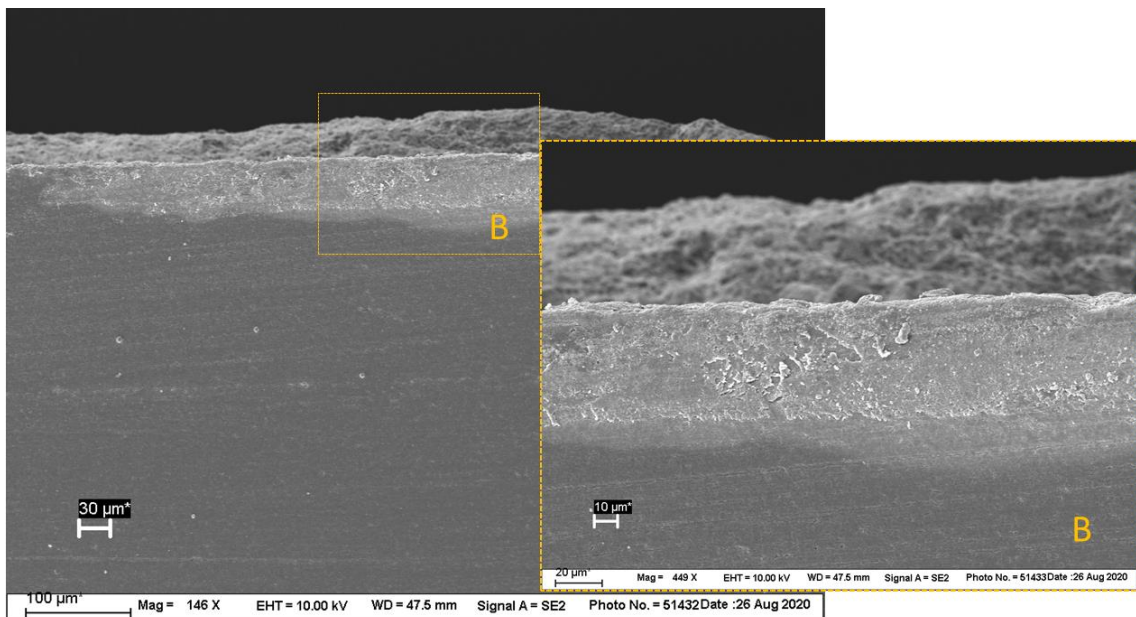


Abbildung 25: Querschnitt durch einen Defekt im CAD/CAM-Komposit senkrecht zur Vorschubrichtung der Guillotine (BQM, 24 h, sandgestrahlt). Bildausschnitt B zeigt die Tiefe des geschädigten CAD/CAM-Komposits.

4.4.2 Dentin

Die Verteilung der Bruchmodi bei dem Substrat Dentin wird in Abb. 26 veranschaulicht. Diese ist unabhängig von der Alterung da ein nicht-parametrischer Pearson's chi-quadrat Test keine Korrelation zwischen Bruchmodus und Alterung fand ($p = 0,364$). BQM wies beinahe zu gleichen Teilen adhäsive und gemischte Brüche auf. Für die anderen Materialien (BSE, MQM, M) kamen vorwiegend adhäsive Brüche vor.

Die Abb. 27 - 28 zeigen REM-Aufnahmen der beiden häufigsten Bruchmechanismen (adhäsiv und gemischt). Die Abb. 29 - 33 zeigen beispielhaft lichtmikroskopische Aufnahmen typischer Bruchmodi der jeweiligen Befestigungsmaterialien. Bei dem Material PQM stellte die häufigste Bruchart der kohäsive Bruch dar, bei dem das Befestigungsmaterial in sich versagte (Abb. 29). Abb. 30 zeigt die charakteristische craquelierte Oberfläche von M, bedingt durch die trockene Lagerung und Dehydratation des GIZ zwischen Scherfestigkeitsversuch und lichtmikroskopischer Aufnahme. Die Abb. 31 - 33 stellen adhäsive Brüche (MQM und BSE) und einen gemischten Bruch (BQM) dar. Einmalig konnte nach dem Scherfestigkeitsversuch ein deutlicher Defekt in der Zahnhartsubstanz bei dem Material BQM beobachtet werden (Abb. 34).

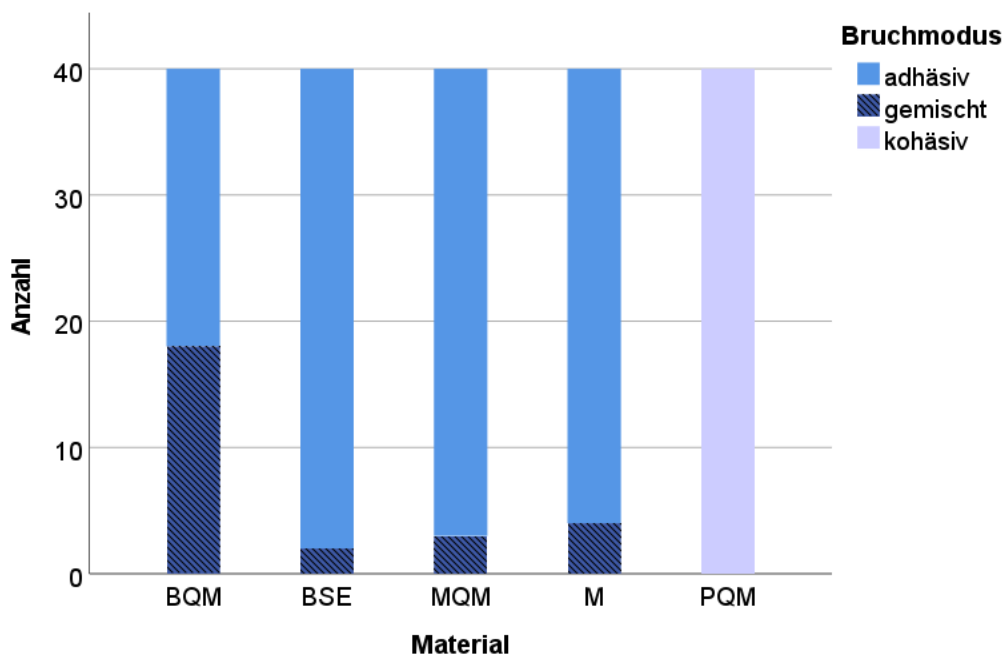


Abbildung 26: Balkendiagramm zur Veranschaulichung der Häufigkeit der Bruchmodi in Abhängigkeit vom Befestigungsmaterial für das Substrat Dentin.

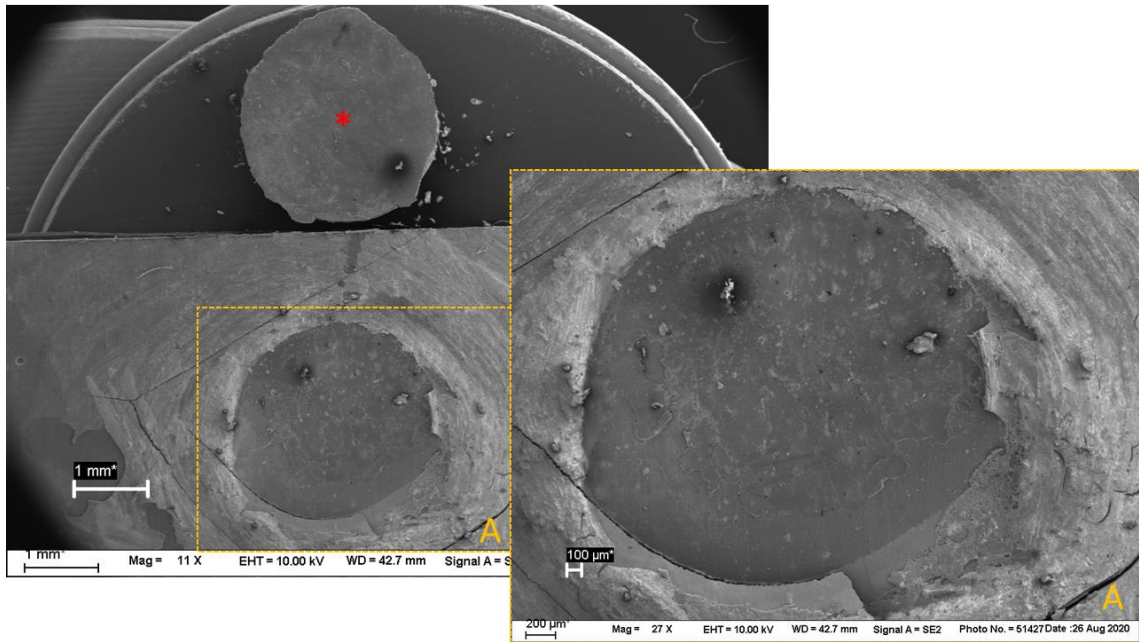


Abbildung 27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines adhäsiven Bruchs (BSE, 24 h). Substrat (unten) und Gegenstück (Zylinder, oben) nach dem Bruch werden dargestellt. Das Befestigungsmaterial („*“) bedeckt den Zylinder zu 100% und löste sich vollständig vom Zahn. Eine Vergrößerung des Substrats (A) wird rechts dargestellt und zeigt die ehemalige Verbundfläche umgeben von Befestigungsmaterialresten.

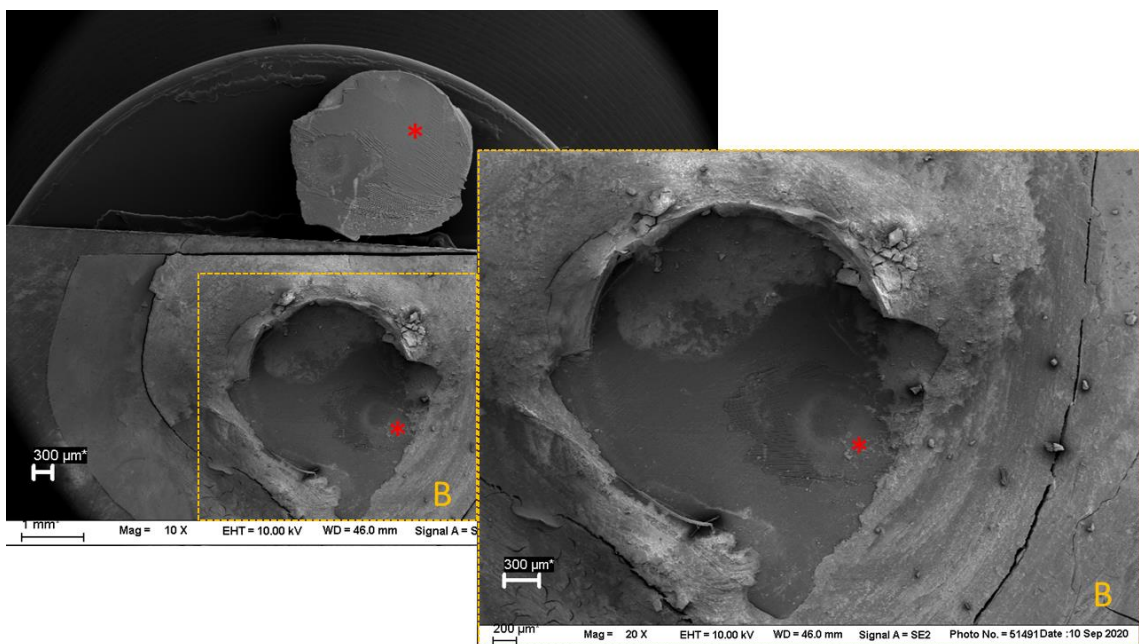


Abbildung 28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines gemischten Bruchs (BQM, 24 h). Substrat (unten) und Gegenstück (Zylinder, oben) nach dem Bruch werden dargestellt. „*“ markiert Reste des Befestigungsmaterials an Zylinder und Zahnhartsubstanz. Bildausschnitt B zeigt eine Vergrößerung der ehemaligen Verbundfläche.

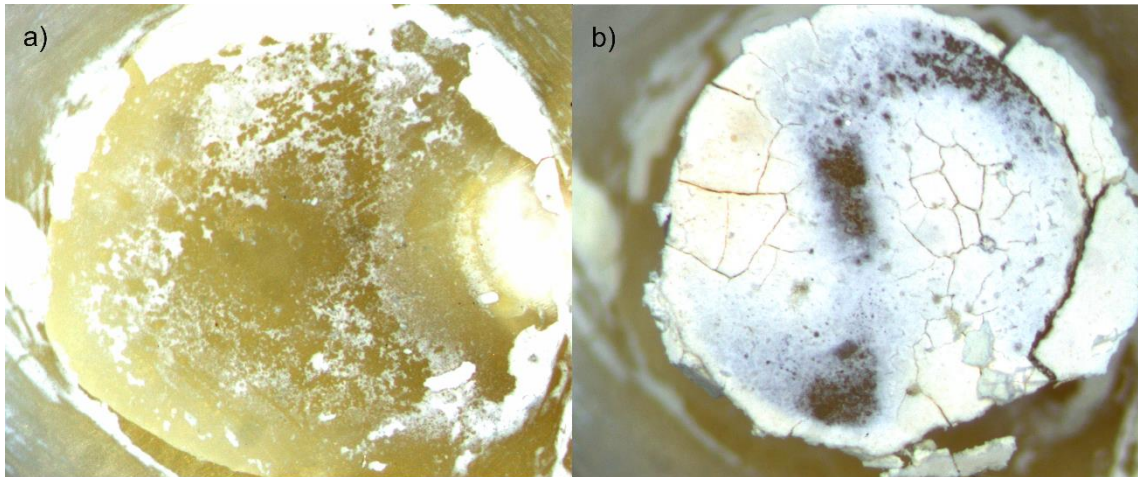


Abbildung 29: Lichtmikroskopische Aufnahme eines kohäsiven Bruchs (PQM nach in-vitro Alterung). Beide Oberflächen - sowohl das Dentin (a) als auch der CAD/CAM-Komposit-Zylinder (b) - sind diffus mit Zement bedeckt.

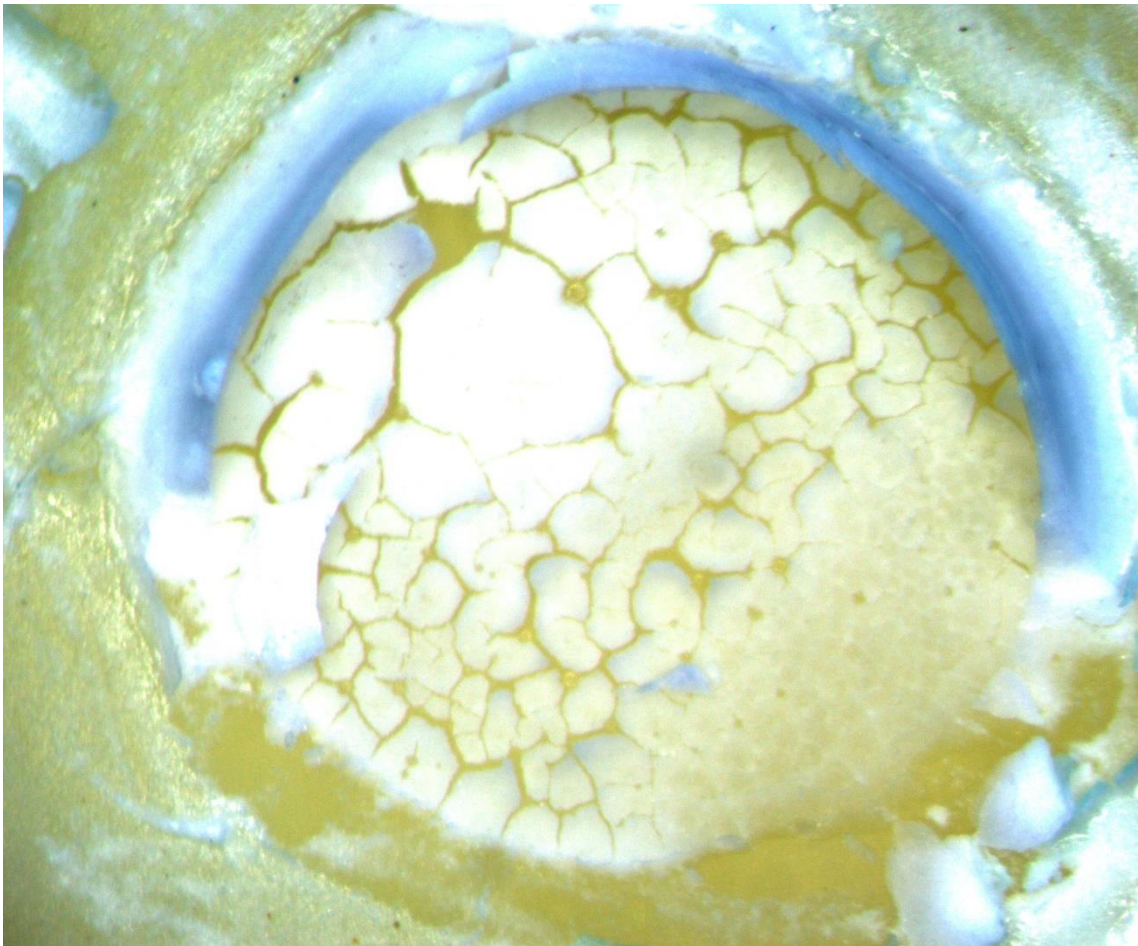


Abbildung 30: Lichtmikroskopische Aufnahme eines adhäsiven Bruchs (M nach in-vitro Alterung). Der Zement zeigt eine craquelierte Oberfläche durch Dehydratation.

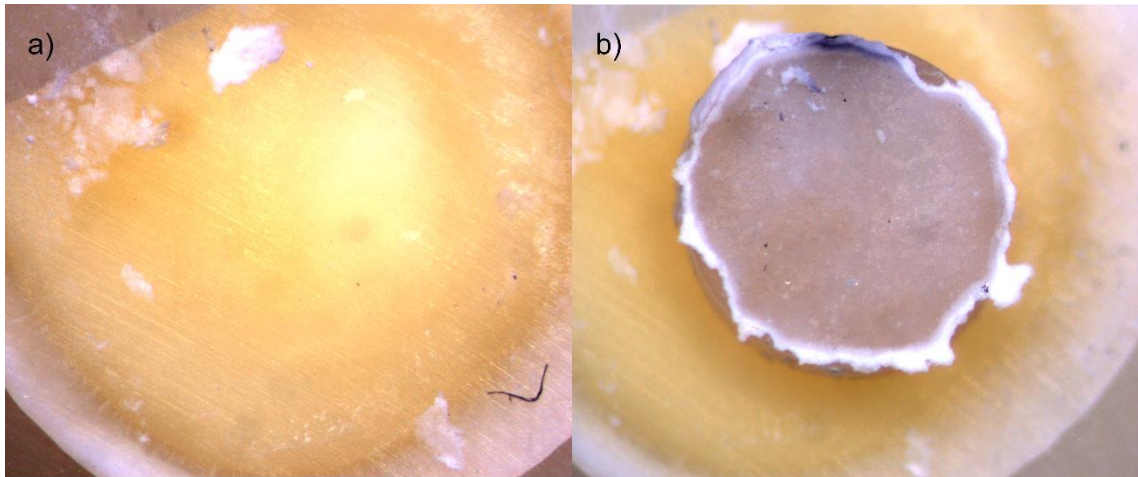


Abbildung 31: Lichtmikroskopische Aufnahme eines adhäsiven Bruchs (MQM, 24 h). Das Dentin (a) weist leichte Zementüberschüsse außerhalb der Verbundfläche auf, während der Zylinder (b) zu 100% mit Zement bedeckt ist.

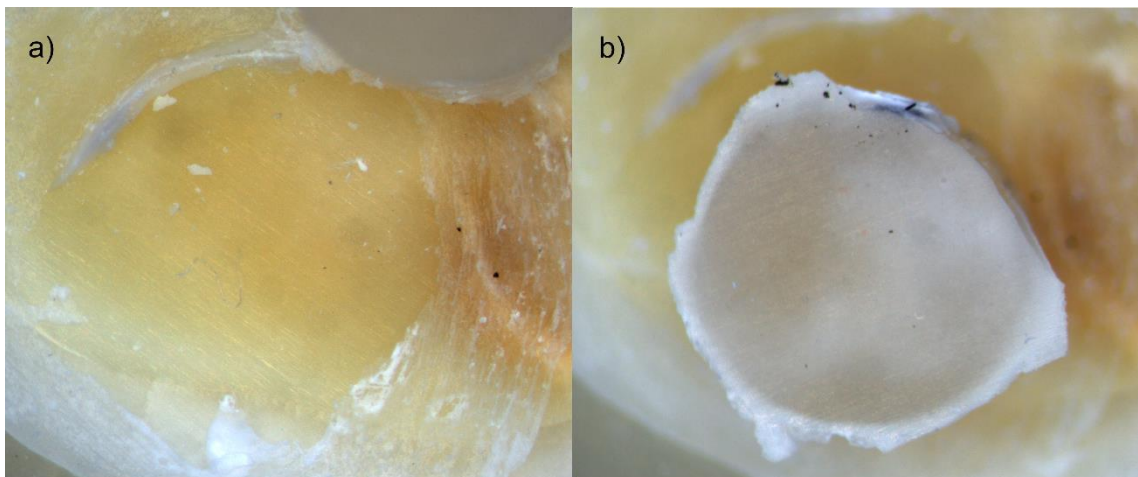


Abbildung 32: Lichtmikroskopische Aufnahme eines adhäsiven Bruchs (BSE, 24 h). Das Dentin (a) weist leichte Zementüberschüsse außerhalb der Verbundfläche auf, während der Zylinder (b) zu 100% mit Zement bedeckt ist.

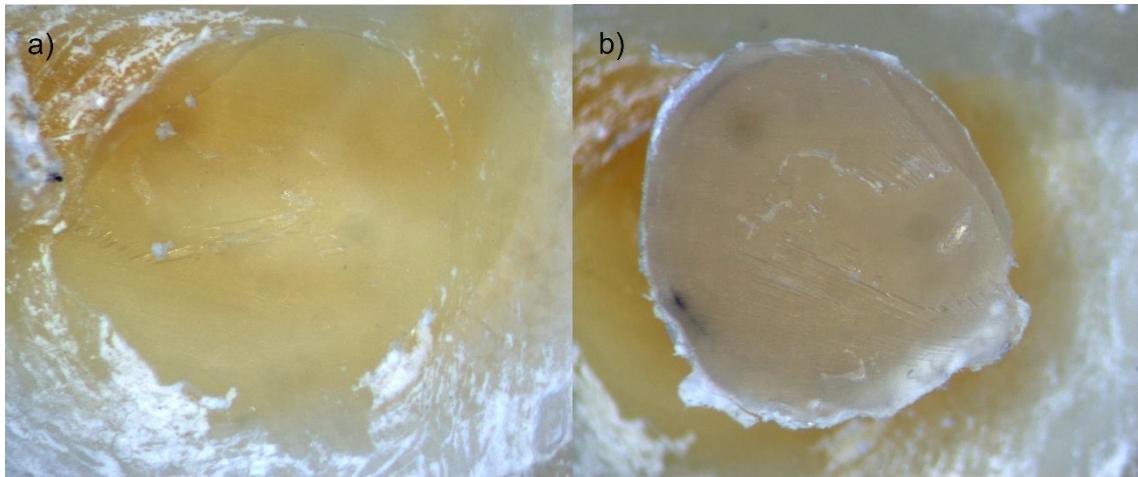


Abbildung 33: Lichtmikroskopische Aufnahme eines gemischten Bruchs (BQM, 24 h). Ca. 25% des Befestigungsmaterials befindet sich in der Mitte der Verbundfläche auf dem Dentin (a). Der Zylinder (b) weist die komplementären Befestigungsmaterialreste auf (ca. 75%).

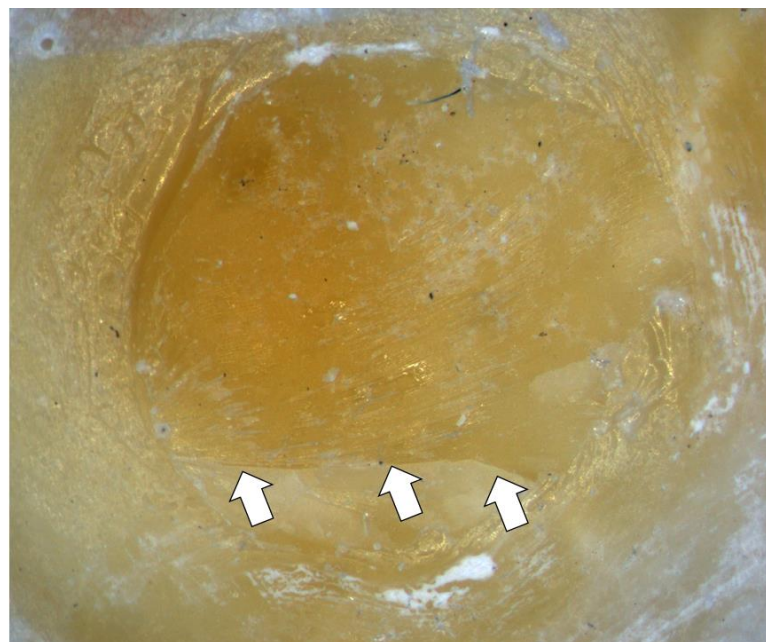


Abbildung 34: Lichtmikroskopische Aufnahme eines adhäsiven Bruchs (BQM, 24 h). Riss im Dentin nach Scherfestigkeitsversuch; Pfeile markieren den Riss.

5. Diskussion

CAD/CAM-Komposite haben sich als eine ernstzunehmende Alternative zu Keramiken bewährt. Jedoch bleibt die Frage, wie man einen dauerhaften Verbund zur Zahnhartsubstanz gewährleistet, in der Literatur zum Teil umstritten. Dabei stellt zum einen das Sandstrahlen des CAD/CAM-Komposits als Vorbereitung für den Verbund eine Grundlage für Diskussionen dar. Zum anderen bleibt die Wahl des zu verwendenden Befestigungsmaterials wenig und sehr einseitig untersucht. Deshalb hat es sich die vorliegende Dissertation zum Ziel gesetzt, die Verbundfestigkeiten zu einem CAD/CAM-Komposit und zum Dentin mit den fünf gängigen Befestigungsmaterialkategorien und nach *in-vitro* Alterung systematisch zu erforschen. Zusätzlich wurden zwei Vorbehandlungsmöglichkeiten des Restaurationsmaterials – mit und ohne Sandstrahlen – einbezogen. Die Materialauswahl und Methodik sowie die Ergebnisse der Dissertation sind Gegenstand der nachfolgenden Diskussion.

5.1 Materialauswahl und Methodik

Das Befestigen dentaler Restaurationsmaterialien lässt sich in adhäsive Befestigung (Befestigungskomposite) und konventionelle Befestigung (Zemente) einteilen. Die ausgewählten Befestigungsmaterialkategorien dieser Dissertation stellen eine Auswahl der wichtigsten Vertreter beider Befestigungsarten dar. Neben dem verwendeten Restaurationsmaterial hängt die Auswahl der Befestigungsart bzw. des Befestigungsmaterials von der klinischen Situation ab. Die Empfehlung des Herstellers für die definitive Befestigung von CAD/CAM-Kompositen besteht in der Verwendung eines konventionellen Befestigungskomposits. Deswegen konzentrieren sich alle bekannten Studien bis dato auf adhäsive Befestigungsmaterialien (12). Die Kenntnis der Verbundfestigkeiten anderer Befestigungsmaterialkategorien zu einem CAD/CAM-Komposit, beispielsweise des in dieser Dissertation verwendeten temporären Zinkphosphatzements oder GIZ, ist jedoch notwendig, da in einer klinischen Situation definitive Restaurationen oft zunächst provisorisch eingesetzt werden müssen oder auch die Herstellung von Langzeitprovisorien aus CAD/CAM-Kompositen denkbar ist.

Das in dieser Dissertation verwendete CAD/CAM-Komposit (GB/GD) weist einen höheren Füllstoffgehalt (86%) auf als andere erhältliche CAD/CAM-Komposite – beispielsweise Lava Ultimate (3M ESPE), Shofu (Shofu Dental Corp., Kyoto, Japan), Cerasmart (GC Europe, Leuven, Belgien), Brilliant Crios (Coltene/Whaledent AG, Altstätten, Schweiz) (Füllstoffgehalt zwischen 60 - 80%) (110). Der Füllstoffgehalt hat neben Unterschieden in der Beschaffenheit der Polymermatrix einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des CAD/CAM-Komposits. CAD/CAM-Komposite nehmen bei

Wasserlagerung im Gegensatz zu Keramiken Wasser auf, wodurch sich ihre Bruchfestigkeit – in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung – verringern kann (111). Laut einer Studie von Alamoush et al. zeigen die E-Module der fünf untersuchten CAD/CAM-Komposite, darunter GB mit 14,8 GPa, keinen signifikanten Unterschied zum E-Modul des Dentins (16,5 GPa) (110). Die optimale Befestigung zum genannten CAD/CAM-Komposit geht laut Hersteller mit der Konditionierung der Restauration mit einem Silan (Ceramic Bond) und der Konditionierung des Zahnes mit einem Adhäsiv einher (Futurabond DC oder Futurabond U werden als Adhäsive desselben Herstellers angegeben). Letzteres kann wie das in dieser Dissertation verwendete Adhäsiv Futurabond DC als selbstätzender Primer verwendet werden. Eine vorherige selektive Schmelzätzung oder Schmelz- und Dentinätzung ist optional.

Die Lagerungszeit der extrahierten Zähne soll keinen signifikanten Einfluss auf die Haftkraft haben (112, 113). Dennoch wurde auf eine Lagerung von unter 6 Monaten zwischen Extraktion und Weiterverarbeitung geachtet. Die Verbundfestigkeit an das Dentin hängt außerdem von der Entfernung des Dentins zur Pulpa ab (tiefes oder oberflächliches Dentin) (114, 115). Es wurde nachgewiesen, dass die Querschnittsfläche des Dentins in der Nähe der Pulpa zu etwa 22% und in der Nähe der Schmelz-Dentin-Grenze zu etwa 1% von Dentintubuli bedeckt ist (116). Dabei erreicht das pulpanahe Dentin 30 - 40% geringere Haftfestigkeiten als pulpafernes Dentin (117). Auch die Anordnung der Dentintubuli hat Einfluss auf die Verbundfestigkeit, wie Watanabe et al. herausfanden. Sie erhielten die niedrigsten Scherfestigkeiten in der Nähe der Pulpa und mit der Ausrichtung der Dentintubuli parallel zur Scherebene (54 MPa). Die höchsten Scherfestigkeiten wurden im Dentin im Bereich der Zahnhöcker erreicht, mit der Scherebene senkrecht zu den Dentintubuli (92 MPa) (115). Deswegen wurde auf eine einheitliche Schnitthöhe und eine stets horizontale Schnitfführung zur Sicherstellung einer ähnlichen Anordnung der Dentintubuli geachtet. Geringe Abweichungen sind hierbei jedoch nicht auszuschließen. Alle CAD/CAM-Komposit- und Dentin-Prüfkörper wurden randomisiert, um einen Einfluss von lokalisationsabhängigen Substratunterschieden so gering wie möglich zu halten.

Nach dem Einbetten der Substratmaterialien, wurden diese mit 600 grit SiC-Schleifpapier geschliffen, um die Schmierschicht des Dentins und die Oberfläche des CAD/CAM-Komposits nach dem Fräsvorgang zu simulieren (118, 119). Beim Fixieren der CAD/CAM-Komposit-Zylinder auf dem Substrat wurde eine statische Last von 4 kg durch Fingerdruck appliziert. Dies stellte in einer Studie von Zortuk et al. den mittleren applizierten Druck bei der Zementierung von Kronen durch 15 Zahnärzte dar (120). Die Druckapplikation auf das Befestigungsmaterial beeinflusst dessen Filmstärke (121). ISO Standards verlangen bei der Zementierung eine Filmstärke von max. 25 µm bei konventionellen Zementen (122) und max. 50 µm für Befestigungskomposite (123), um den optimalen Sitz einer Restauration zu gewährleisten. Dies

verdeutlicht, dass die verwendete Methodik der klinischen Situation mehr entspricht als beispielsweise das Aufbringen des Befestigungsmaterials durch die gängigere Matrizentechnik, bei der das Material in einem Hohlraum über mehrere mm auf das Substrat geschichtet wird. Außerdem wurde für den selbstadhäsiven Befestigungskomposit RelyX Unicem ein thixotropes Verhalten nachgewiesen, das eine verbesserte Adaptation an das Substrat und damit einhergehend weniger Poren an der Grenzfläche aufweist, wenn es unter Druck appliziert wird (91). Von einem ähnlichen Verhalten bei anderen Befestigungsmaterialkategorien ist auszugehen, was nochmals die klinische Relevanz der verwendeten Methodik verdeutlicht. Jedoch muss die verwendete Methode auch kritisch betrachtet werden, da das Entfernen der Befestigungsmaterialreste um den CAD/CAM-Komposit-Zylinder zu einem Verrutschen desselben führen konnte. Diese Risiken wurden durch einen einzigen Anwender und durch das vorherige Aneignen der Methode in mehreren Vorversuche minimiert.

Die Lagerung der Prüfkörper bei hoher Luftfeuchtigkeit war essentiell für die konventionellen Zemente, die in der initialen Abbindephase eine Sensibilität gegenüber Feuchtigkeit und Austrocknung zeigen. Um diese kritische Phase der Zemente in einer klinischen Situation zu überbrücken, werden Schutzlacke empfohlen (30). Die weitere Lagerung der Prüfkörper für 23 h in destilliertem Wasser gibt den Materialien die Möglichkeit zur Nachpolymerisation und zur Einlagerung von Wasser (37).

Um eine Beurteilung über die Langzeitprognose des Verbunds treffen zu können, hat sich die thermische Wechselbelastung bewährt. Der Wechsel zwischen den temperierten Bädern von 5 °C und 55 °C simuliert die thermische Ermüdung des Verbunds *in-vivo* (124). In einer klinischen Studie wurden jedoch weniger extreme Temperaturunterschiede am Zahn beim Trinken von heißen und kalten Getränken registriert, die außerdem von einer kürzeren Dauer und lokalisationsabhängig waren (125, 126). Eine Einschätzung wie oft diese Zyklen *in-vivo* durchlaufen werden ist jedoch schwierig und hängt nicht zuletzt auch von den Lebensgewohnheiten des Patienten ab. Wenn von 20 - 50 Zyklen pro Tag ausgegangen wird, sollten 10.000 Thermozyklen ca. einer klinischen Tragedauer von einem Jahr entsprechen (124). Diese *in-vitro* Alterung erzeugt durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten Spannungen an den Grenzschichten, die zu einem Versagen des Verbunds führen können (127). Außerdem führt die Wasseraufnahme bei den Befestigungsmaterialien zu einer allmählichen hydrolytischen Degradation (128).

Die Verbundfestigkeit lässt sich über verschiedene Testmethoden bestimmen. Laut Placido et al. sind die häufigsten Testmethoden die Zug- und Scherversuche, die im Makroverfahren mit einer Verbundfläche von ca. 7 mm² und im Mikroverfahren mit ca. 1 mm² durchgeführt werden können. Dabei zeigen Mikroscher- und Mikrozugversuche meist höhere Verbundfestigkeiten.

Sie repräsentieren aber die tatsächlichen Scherhaftfestigkeiten, durch ihre relativ dickere Adhäsivschicht und ihre relativ weitere Entfernung zur Lasteinleitung und daraus resultierenden Zugspannungen, schlechter als Versuche im Makroverfahren (129). Vorteile von Scher- gegenüber Zugfestigkeitstests liegen in der einfachen Prüfkörperherstellung und des simplen Testprotokolls (130). Jedoch gibt es auch Kritik an den Scherversuchen hinsichtlich der nicht uniformen Spannungsverteilungen entlang der Grenzflächen (131, 132). Darauf soll im weiteren Verlauf der Diskussion noch näher eingegangen werden. Außerdem sollen die Scherhaftfestigkeiten abhängig sein von Probengröße und -form, der Belastungskonfiguration und Materialeigenschaften wie beispielsweise des E-Moduls (132). Die Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mm/min wird in den meisten Studien im Zusammenhang mit dem Schertest verwendet (119). Mit kohäsiven Brüchen oder Verbundversagen vor dem Test wird je nach Studie statistisch unterschiedlich umgegangen. Diese genannten Faktoren haben einen großen Einfluss auf die Varianz der Scherhaftfestigkeitswerte der verschiedenen Studien (119). Bruchzähigkeitstest (K_{IC}) gelten als eine Alternative, um die tatsächliche Kraft, die zum Lösen eines Verbundes zwischen zwei Grenzflächen benötigt wird, zu eruiieren. Jedoch zeigen sie auch Schwierigkeiten in der Umsetzung (11).

5.2 Ergebnisse

5.2.1 Verbundfestigkeit

Die Grundlage für den klinischen Erfolg neuartiger CAD/CAM-Komposit-Restaurationen bildet ein zuverlässiger und langfristiger Verbund zur Restauration und zur Zahnhartsubstanz. Hierfür ist die Wahl des richtigen Befestigungsmaterials essentiell. Die erste Nullhypothese, dass sich die verschiedenen Befestigungsmaterialkategorien nicht in ihren Verbundfestigkeiten zum CAD/CAM-Komposit und zum Zahn unterscheiden, kann verworfen werden.

Der temporäre Zinkphosphatzement PQM zeigte sowohl zum Zahn als auch zum CAD/CAM-Komposit die schwächsten Verbundfestigkeiten und unterschied sich signifikant von allen anderen Befestigungsmaterialien. PQM zeigte außerdem als einziges Material keine verbesserten Verbundfestigkeiten zum CAD/CAM-Komposit nach dem Sandstrahlen. Da Zinkphosphatzemente keinen adhäsiven Verbund zu Zahn oder Restauration eingehen (26, 5), ist in einer klinischen Situation die Verkeilung durch Unterschnitte oder retentive Flächen essentiell. Außerdem wurden für PQM überwiegend kohäsive Brüche im Befestigungsmaterial nach dem Scherfestigkeitsversuch beobachtet. Laut der thermodynamischen Adhäsionstheorie, ist die maximale Adhäsionskraft limitiert durch die Kohäsionsfestigkeit des Adhäsivs (133). Um die tatsächliche Scherhaftfestigkeit in einem Versuch zu eruiieren, ist zu erwarten, dass der

Verbund an der Grenzfläche zum Adhäsiv bzw. Befestigungsmaterial versagt. Es wurde diskutiert, ob man kohäsive Brüche aus dem Datensatz und der Statistik entfernen (119) oder sie als Null-Werte definieren soll (134). Die in dieser Dissertation erhaltenen Verbundfestigkeiten von PQM, müssen also in Wirklichkeit dessen schwachen mechanischen Eigenschaften zugeschrieben werden (94). Nach *in-vitro* Alterung konnte wegen dem frühzeitigen Versagen des Verbunds kein Prüfkörper gemessen werden. Dies könnte an einer hohen Wasseraufnahme oder auch höheren Löslichkeit des Materials durch das enthaltene Calciumhydroxid liegen (94).

Der GIZ M zeigte signifikant bessere Verbundfestigkeiten als PQM, insbesondere beim Verbund zum Dentin ($5,8 \pm 2,5$ MPa) und zum sandgestrahlten CAD/CAM-Komposit ($7,6 \pm 3,0$ MPa) nach 24 h. Die höheren Verbundfestigkeiten sind auf der Fähigkeit des GIZ, ionische Bindungen mit dem Hydroxylapatit des Zahnes einzugehen, zurückzuführen (39). Dies gilt auch für polare Gruppen von Restaurationsmaterialien (26). Mujdeci et al. zeigten in ihrer Studie, dass die Verbundfestigkeiten eines konventionellen GIZ zur Zahnhartsubstanz durch das Sandstrahlen erhöht werden konnten. In ihrer Studie variierten die Verbundfestigkeiten zum Dentin von 5,7 MPa in der Kontrollgruppe bis 7,1 MPa in der sandgestrahlten Gruppe (135). Diese Ergebnisse sind ähnlich zu den vorliegenden Verbundfestigkeiten von M nach 24 h zum Dentin und zum sandgestrahlten CAD/CAM-Komposit. Nach *in-vitro* Alterung sank zwar die Verbundfestigkeit zu beiden Substraten ($3,1 \pm 1,7$ MPa zum Zahn; $4,6 \pm 3,7$ MPa zum sandgestrahlten CAD/CAM-Komposit), blieb aber signifikant höher als der Verbund zum nicht-sandgestrahlten CAD/CAM-Komposit ($< 0,1 \pm 0,1$ MPa). Obwohl die Nachhärtung des GIZ eine bessere Verbundfestigkeit nach *in-vitro* Alterung vermuten würde, war dies nicht der Fall. Eine mögliche Erklärung dafür könnten die vielen Poren und Defekte darstellen, die das Material anfällig für repetitive Dehnungs- und Kontraktionsspannungen sowie hydrolytischen Abbau machen könnten (94).

Der kunststoffmodifizierte GIZ MQM zeigte im Verbund zum Zahn nach 24 h eine statistisch ähnliche Verbundfestigkeit wie der konventionelle GIZ M ($4,9 \pm 3,5$ MPa). Sowohl M als auch MQM zeigten signifikant geringere Verbundfestigkeiten als beide Befestigungskomposite. Dies könnte durch die nicht im Verbund integrierte Schmierschicht des Dentins erklärt werden (136). Im Gegensatz dazu zeigte sich MQM beim Verbund zum CAD/CAM-Komposit in allen Vorbehandlungs- und Alterungsgruppen signifikant besser als M und sogar statistisch ähnlich zu den nicht-sandgestrahlten Gruppen von BQM. Die zusätzliche Komponente von organischen Monomeren in einem GIZ scheint sich positiv auf den Verbund zum CAD/CAM-Komposit auszuwirken. Eine chemische Bindung durch den Restmonomergehalt im CAD/CAM-Komposit (137) könnte hierfür von Bedeutung gewesen sein. In einer Studie von Fritz et al. hatten vier kunststoffmodifizierte GIZ höhere Verbundfestigkeiten zu Schmelz und Dentin als ein konventioneller GIZ, jedoch niedrigere als ein

Befestigungskomposit. Die Lagerung in Wasser für bis zu 6 Monate führte außerdem zu keiner negativen Auswirkung auf die Verbundfestigkeiten (138). Für MQM führte die *in-vitro* Alterung ebenfalls zu keiner Veränderung der Verbundfestigkeiten (Nicht-sandgestrahlt: $10,2 \pm 3,4$ MPa nach 24 h, $10,5 \pm 3,8$ MPa nach *in-vitro* Alterung, $p = 1$; Sandgestrahlt: $20,2 \pm 4,2$ MPa nach 24 h, $22,1 \pm 5,2$ MPa nach *in-vitro* Alterung, $p = 0,783$). Eine Nachhärtung durch voranschreitende Säure-Base-Reaktion bei mechanischer Stabilisierung des Zements durch die Polymerkomponente könnte hierfür eine Erklärung darstellen (94). Der Verbund zum Zahn hingegen war vergleichbar mit dem des konventionelle GIZ M und nahm durch *in-vitro* Alterung leicht ab ($2,8 \pm 2,5$ MPa).

Multifunktionelle Methacrylate wie 10-MDP, 4-MET oder Phenyl-P sind ein wesentlicher Bestandteil selbstätzender Befestigungskomposite, um das Dentin gleichzeitig demineralisieren und infiltrieren zu können. Die Verbundfestigkeit von RelyX Unicem – dem ersten und am besten untersuchten Vertreter selbstätzender Befestigungskomposite – zum Dentin soll in den meisten Studien ähnlich derer von konventionellen Befestigungskompositen sein (139). In der vorliegenden Dissertation gab es im Verbund zum Dentin nach 24 h ebenfalls keinen signifikanten Unterschied von BSE ($9,0 \pm 1,7$ MPa) zu BQM ($14,3 \pm 6,9$ MPa). Dies war jedoch am Limit des Signifikanz-Niveaus ($p = 0,08$). Selbstätzende Befestigungskomposite bilden im Gegensatz zu konventionellen Befestigungskompositen keine Hybridschicht im Dentin aus (140, 91, 141, 142). Für RelyX Unicem wurde gezeigt, dass dieser sowohl durch eine radikalische Polymerisationsreaktion als auch durch eine Säure-Base-Reaktion aushärtet. Der Verbundmechanismus ist im Wesentlichen ähnlich zu dem der GIZ. Es wird sowohl eine Grenzflächenschicht mit Komponenten der Schmierschicht, als auch zusätzlich regionale Nano-Hybridschichten ausgebildet (140). So wirkt sich eine Entfernung der Schmierschicht durch vorherige Phosphorsäureätzung sogar negativ auf den Verbund aus, da das freigelegte Kollagenetzwerk das visköse Komposit am Erreichen tieferer Dentinschichten hindert (91).

Die Verbundfestigkeit eines selbstätzenden Befestigungskomposits zu Restaurationsmaterialien wurde nur in wenigen Studien untersucht. In einer Studie von Ferracane et al. wiesen die Verbundfestigkeiten von selbstätzenden Befestigungskompositen zu Zirkonoxidkeramiken keine signifikanten Unterschiede zu konventionellen Befestigungskompositen auf. Beide waren jedoch signifikant höher nach der Vorbehandlung der Zirkonoxidkeramik durch Sandstrahlen (143). BSE und BQM zeigten im Verbund zum CAD/CAM-Komposit nach 24 h auch in dieser Dissertation keine signifikanten Unterschiede zueinander ($p = 0,882$ (nicht-sandgestrahlt) und $p = 0,999$ (sandgestrahlt)). Nagasawa et al. untersuchten die Verbundfestigkeiten eines selbstätzenden Befestigungskomposits zu mehreren CAD/CAM-Kompositen. Sie fanden bei 6 von 7 CAD/CAM-Kompositen keine höheren Scherhaftfestigkeiten durch alleiniges Sandstrahlen (Dauer: 5 s, Druck: 3 bar,

70 µm Aluminiumoxid), sondern nur wenn ein zusätzliches Silan auf den CAD/CAM-Komposit aufgetragen wurde (144). Dies widerspricht unseren Ergebnissen da Sandstrahlen des CAD/CAM-Komposits auch ohne die Anwendung von Silan signifikant höhere Verbundfestigkeiten erzielen konnte ($p < 0,001$).

Nach *in-vitro* Alterung zeigte BSE im Verbund zum Zahn im Gegensatz zu BQM eine signifikant niedrigere Verbundfestigkeit ($p = 0,016$). Dies kann durch die niedrigere Biegefestigkeit und das niedrigere E-Modul nach *in-vitro* Alterung bei BSE, als Zeichen einer hydrophileren organischen Matrix und höheren Wasseraufnahme als bei BQM, erklärt werden (94). Beim nicht-sandgestrahlten CAD/CAM-Komposit gab es allerdings keine Änderung der Verbundfestigkeit nach *in-vitro* Alterung ($p = 0,972$). Dies war beim sandgestrahlten CAD/CAM-Komposit als Substrat nur knapp auch der Fall ($p = 0,095$). Im Verbund zum CAD/CAM-Komposit zeigte BSE nach *in-vitro* Alterung demnach keine signifikanten Unterschiede zu BQM ($p = 0,308$ (nicht-sandgestrahlt) und $p = 1$ (sandgestrahlt)).

Der konventionelle Befestigungskomposit BQM hat im Verbund zum CAD/CAM-Komposit das Silan Ceramic Bond und beim Verbund zum Zahn den selbstätzenden Primer Futurabond DC benötigt. Dieser Primer wirkt nach dem Adhäsions-Dekalzifizierungs-Konzept sowohl durch die mikroretentive Komponente der Säure, als auch durch die chemische Bindung saurer Monomere (z.B. 10-MDP) zum Hydroxylapatit des Zahns (81). In der vorliegenden Dissertation zeigte BQM zum Zahn die höchsten Verbundfestigkeiten ($14,3 \pm 6,9$ MPa), wenn auch – wie zuvor beschrieben – knapp kein signifikanter Unterschied zu BSE bestand ($p = 0,08$). Die morphologischen Eigenschaften der Grenzfläche (selbstätzender Primer zu Zahn) sind zu einem großen Teil davon abhängig, wie die funktionellen Monomere mit dem Dentin umgehen. Die Tiefe der Dentininfiltation hängt dabei im Wesentlichen von dem pH-Wert des Adhäsivs ab und kann von wenigen Hundert Nanometer ($\text{pH} > 2,5$) bis zu einigen Mikrometer tief ($\text{pH} \leq 1$) reichen. Lediglich bei starken selbstätzenden Adhäsiven kommt es zur Ausbildung der typischen Kunststoffzotten (resin tags) im Dentin (81). Bei Futurabond DC ($\text{pH} = 1,5$) wurde eine Infiltrationstiefe des Dentins von bis zu 30 µm gefunden (145), was beinahe den Infiltrationstiefen konventioneller (etch-and-rinse) Adhäsiven nahekommt (146). Nichtsdestotrotz gehen höhere Infiltrationstiefen nicht unbedingt mit höheren Verbundfestigkeiten einher (145).

Im Verbund zum CAD/CAM-Komposit dient das Silan als Haftvermittler zum Befestigungskomposit, ähnlich wie es für Glaskeramiken beschrieben wurde (147). Dabei geht im Falle von Glaskeramiken das Silan mit dem Substrat Siloxanbindungen (Si-O-Si) ein (148). Eine andere Theorie besagt, dass das Silan die Benetzbarkeit der Glaskeramik verbessert, indem es den Kontaktwinkel des Befestigungskomposits zum Restaurationsmaterial reduziert (149). Gleichzeitig reagiert das Silan mit dem Befestigungskomposit und dient

somit als Haftvermittler zwischen beiden Materialien. Es wurde außerdem gezeigt, dass die Restaurationsoberfläche nach dem Sandstrahlen mit Aluminiumpartikeln übersät ist (106) und dass diese Partikel ebenfalls einen Verbund zum aufgetragenen Silan herstellen können (Al-O-Si) (107). Dieses Phänomen könnte zusammen mit der vergrößerten Oberfläche durch Sandstrahlen zu höheren Verbundfestigkeiten geführt haben (nicht-sandgestrahlt $13,0 \pm 3,9$ MPa, sandgestrahlt $28,0 \pm 6,3$ MPa). Jedoch zeigten Yano et al., dass das Sandstrahlen mit Aluminiumoxid chemische Veränderung auf der CAD/CAM-Komposit-Oberfläche erzeugen, indem die Dichte der Silanol-Gruppen reduziert wird. Folglich wäre das Sandstrahlen allein der Grund für die Erhöhung der Scherhaftfestigkeiten und eine kombinierte Nutzung des Silans hätte keinen synergistischen Effekt (150). Dies steht im Gegensatz dazu, was Nagsawa et al. für einen selbstätzenden Komposit in Verbindung mit Sandstrahlen und Silanisieren postuliert hat (144). Für die vorliegende Dissertation wäre eine zusätzliche Gruppe von BQM ohne Anwendung des Silans nötig gewesen, um in Bezug darauf Schlüsse ziehen zu können.

Nach *in-vitro* Alterung zeigte die Verbundfestigkeit von BQM zum sandgestrahlten CAD/CAM-Komposit knapp keine signifikante Abnahme ($p = 0,087$). Wären die 10 Dentin-Gruppen nicht in der statistischen Analyse berücksichtigt worden, hätte BQM zum sandgestrahlten CAD/CAM-Komposit eine signifikante Abnahme ergeben ($p = 0,006$). Dies könnte durch die Anfälligkeit für Hydrolyse der Al-O-Si-Bindungen, die zuvor beschrieben wurde, erklärt werden (151). Im Verbund zum Zahn und zum nicht-sandgestrahlten CAD/CAM-Komposit konnte keine signifikante Abnahme nach *in-vitro* Alterung beobachtet werden. Dies könnte an den – im Vergleich zu den anderen Materialien – weiterhin hohen mechanischen Eigenschaften von BQM nach *in-vitro* Alterung liegen (94). Die zweite Nullhypothese, dass 10.000 Thermozyklen keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeiten hat, kann also zum Teil für die untersuchten Befestigungsmaterialien verworfen werden.

Basierend auf den vorliegenden Ergebnissen, kann auch die dritte Nullhypothese, dass das Sandstrahlen des CAD/CAM-Komposits keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeiten hat, für alle Materialien mit Ausnahme des Zinkphosphatzements verworfen werden. Die Verbundfestigkeiten von BQM, BSE, MQM und M stiegen durch das Sandstrahlen nach 24 h im Mittel um das Doppelte. Nach *in-vitro* Alterung blieb der Unterschied von MQM und M zu den nicht-sandgestrahlten Prüfkörpern hoch, während er für die Befestigungskomposite abnahm. Diese Ergebnisse bestätigen den positiven Effekt des Sandstrahlens mit Aluminiumoxid auf die Verbundfestigkeiten zu CAD/CAM-Kompositen, wie von mehreren Studien zuvor beschrieben (8, 152, 153, 12).

5.2.2 Weibull-Analyse

Der alleinige Vergleich von Mittelwerten ist ungenügend, um die Leistung eines Materials bewerten zu können. Die zusätzliche Durchführung einer Weibull-Analyse zur Bestimmung der Zuverlässigkeit eines Materials hat sich deshalb bewährt (154). Im Verbund zum CAD/CAM-Komposit erhöhte das Sandstrahlen die Zuverlässigkeit aller Befestigungsmaterialien nach 24 h. *In-vitro* Alterung führte zu einer Abnahme der Zuverlässigkeit bei den meisten Gruppen. Dabei zeigten die beiden Befestigungskomposite beim Verbund zum sandgestrahlten im Vergleich zum nicht-sandgestrahlten CAD/CAM-Komposit eine größere Abnahme der Zuverlässigkeit. Der konventionelle Befestigungskomposit BQM zeigte die höchste Zuverlässigkeit nach *in-vitro* Alterung (nicht-sandgestrahlt $m = 5,2 \pm 0,7$; sandgestrahlt: $m = 4,1 \pm 0,4$). Die geringste Zuverlässigkeit und das niedrigste Bestimmtheitsmaß kann den konventionellen Zementen zugeschrieben werden. Dies könnte an den vielen Poren der gehärteten Zemente im Vergleich zu den Befestigungskompositen liegen (94). Liegen besonders viele oder große Poren zufällig in der Zugzone des Verbunds, kommt es zu einer schnelleren Abscherung des befestigten Zylinders. Im Verbund zum Zahn zeigte sich der selbstätzende Befestigungskomposit BSE nach 24 h ($m = 6,0 \pm 0,7$) und nach *in-vitro* Alterung ($m = 2,0 \pm 0,1$) zuverlässiger als BQM, was gegensätzlich zu den entsprechenden mittleren Verbundfestigkeiten ist. Das Verwenden eines selbstätzenden Primers auf Dentin scheint im Mittel zu höheren Verbundfestigkeiten zu führen, allerdings auch zu einer höheren Streuung der Werte. Dies könnte zum einen durch Variationen in der Handhabung und dem Mischverhältnis des Primers erklärt werden. Die unterschiedliche intrinsische Feuchtigkeit des Dentins sowie die unterschiedliche Beschaffenheit des Dentins je nach Tiefe könnte ein weiterer wichtiger Grund für die geringere Zuverlässigkeit des Adhäsivsystems sein (114). Der GIZ M zeigte analog zu der Verbundfestigkeit eine größere Zuverlässigkeit im Verbund zum Zahn als zum CAD/CAM-Komposit. Zum Zahn war die Zuverlässigkeit (24 h: $m = 2,5 \pm 0,2$; gealtert: $m = 1,8 \pm 0,1$) sogar vergleichbar mit der von BQM (24 h: $m = 2,3 \pm 0,2$; gealtert: $m = 1,6 \pm 0,2$) und signifikant höher als bei der kunststoffmodifizierten Variante MQM (24h: $m = 1,1 \pm 0,2$; gealtert: $m = 1,4 \pm 0,2$). Die stärkeren ionischen Bindungen zum Hydroxylapatit des Zahnes im Vergleich zu den polaren Komponenten des CAD/CAM-Komposits könnten hierfür ein Grund sein (39).

5.2.3 Bruchanalyse

Nach dem Scherfestigkeitsversuch ließen sich Defekte im CAD/CAM-Komposit nachweisen, die ausschließlich bei den sandgestrahlten Prüfkörpern der Befestigungskomposite beobachtet werden konnten (vgl. Tab. 8). Ein ähnlicher Defekt entstand einmalig auch im Dentin bei dem Material BQM. Diese Defekte stellten sich als Risse im CAD/CAM-Komposit (Abb. 22) bzw. Dentin dar (Abb. 34). Sie konnten nicht als kohäsive Brüche im Substrat klassifiziert werden, da

die Oberfläche des Substrats intakt blieb (155). Jedoch können sie als Vorstufe zu kohäsiven Brüchen interpretiert werden. Angesichts dessen, dass sie in beiden Substratmaterialien und stets in der Druckzone zu finden waren, ist es naheliegend, dass sie zum Teil auf die Mechanik des Scherfestigkeitstest zurückzuführen sind.

Versluis et al. beschreiben den Scherfestigkeitstest als einen einfachen und häufig verwendeten Test um die Verbundfestigkeit zweier unterschiedlicher Materialien zu bestimmen und zu vergleichen. Jedoch wurde er ebenfalls kritisiert, nachdem vermehrt kohäsive Brüche im Substrat beobachtet und falsch interpretiert wurden (155). Wenn der Scherfestigkeitstest die tatsächliche Verbundfestigkeit misst, sind zwei mögliche Bruchmodi zu erwarten: adhäsiv oder gemischt (119). Es konnte gezeigt werden, dass die vermehrten kohäsiven Brüche beim Scherfestigkeitstest mit einer ungleichmäßigen Spannungsverteilung und folglich einer vergrößerten Tendenz der einwirkenden Kräfte, sich in das Substrat zu verteilen, zusammenhängen (155, 132, 156, 129). Die maximalen Scherspannungen konnten 0,3 mm unter dem Belastungspunkt (Guillotine) identifiziert werden (131). Unmittelbar danach steigt die Tendenz der Kräfte, sich in das Substrat zu verteilen, und kann durch erhöhte Reibung sogar verstärkt werden (155). Die sandgestrahlte Oberfläche des CAD/CAM-Komposits in der vorliegenden Dissertation führte zu einer größeren Reibung, und daher zu einer größeren Tendenz der Spannungen in das Substrat zu führen. Außerdem wurde die Tendenz für kohäsive Brüche vermehrt bei höheren und mittleren Scherhaftfestigkeiten beobachtet (155). Das einmalige Auftreten eines ähnlichen Defekts im Dentin wurde auch in der vorliegenden Dissertation bei dem Befestigungsmaterial mit den höchsten Verbundfestigkeiten beobachtet (BQM). Im Scherfestigkeitsversuch erfährt das Befestigungsmaterial vorwiegend eine Druckspannung – mit Ausnahme der Zugspannungen direkt am Belastungspunkt – während die Kräfte, die auf das Substrat (Dentin oder CAD/CAM-Komposit) wirken vorwiegend Zugspannungen sind (155). Da Dentin eine schwache Zugfestigkeit besitzt und diese außerdem auch von der Richtung der einwirkenden Kraft zu den Dentintubuli abhängt (157), könnten diese Faktoren zu dem entsprechenden Defekt geführt haben.

Außerdem wurde gezeigt, dass das Sandstrahlen unmittelbar den CAD/CAM-Komposit schädigen und zu kleinen Defekten an seiner Oberfläche führen kann (10, 11). Diese können die Entstehung der Defekte zusätzlich begünstigen. Diese Dissertation bestätigt indirekt, dass Mikrorisse nach dem Sandstrahlen im CAD/CAM-Komposit vorliegen und dass diese wegen der Mechanik und der Spannungsverteilungen beim Scherfestigkeitstest zu den beobachteten Defekten an den entsprechenden Stellen führten. Diese Defekte könnten von hoher klinischer Relevanz sein, da sie die Langzeiteigenschaften des Restaurationsmaterials deutlich verringern könnten (10).

Angesichts der oben beschriebenen Erkenntnisse, ist auch die Formel zur Berechnung der Verbundfestigkeit zu hinterfragen. Denn die Verbundfläche (A)

ist nach dem Sandstrahlen deutlich vergrößert, was eine Berechnung nach der Formel $\sigma = F_{\text{Bruch}}/A$ falsifiziert.

Bei der Analyse der Bruchflächen war es wesentlich einfacher die beschriebenen Defekte im Substrat unter dem Lichtmikroskop zu identifizieren als im Rasterelektronenmikroskop (vgl. Abb. 22 und 23). Dies kann durch die Schattenbildung bei einer seitlichen Lichtquelle im Lichtmikroskop erklärt werden. Das Rasterelektronenmikroskop erlaubt jedoch eine höhere Schärfentiefe und bei Bedarf eine größere Vergrößerung, wobei feine Details und Fehler in den Materialien leichter erkannt werden (158).

6. Schlussfolgerung

Folgende Schlussfolgerungen können basierend auf den Ergebnissen dieser Dissertation gezogen werden:

- Die verschiedenen Befestigungsmaterialkategorien unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Verbundfestigkeiten zum CAD/CAM-Komposit und zur Zahnhartsubstanz. Das selbstätzende und das konventionelle Befestigungskomposit zeigten die höchsten und zuverlässigsten Verbundfestigkeiten. Dabei zeigte das konventionelle Befestigungskomposit geringe Vorteile durch seine höhere Zuverlässigkeit nach *in-vitro* Alterung und seiner am Limit des Signifikanz-Niveaus besseren Verbundfestigkeit zum Zahn.
- *In-vitro* Alterung führte vorwiegend bei den konventionellen Zementen zu einer signifikanten Abnahme der Verbundfestigkeiten zu beiden Substraten. Im Verbund zum Zahn zeigte das selbstätzende Befestigungskomposit eine signifikante Abnahme.
- Das Sandstrahlen des CAD/CAM-Komposits erhöht die Verbundfestigkeiten aller untersuchten Befestigungsmaterialien – mit Ausnahme des temporären Zinkphosphatzements – signifikant.
- Das Sandstrahlen beschädigt die Oberfläche des CAD/CAM-Komposits. Die feinen Mikrorisse können bei bestimmten Scherkräften zu einer Beschädigung des CAD/CAM-Komposits in der Tiefe führen. Klinische Auswirkungen dieser Risse sind bisher nicht bekannt. Ein Bruch der CAD/CAM-Komposit Restauration bei Einwirkung bestimmter Kräfte *in-vivo* ist jedoch nicht auszuschließen.

Literaturverzeichnis

1. Nguyen J-F, Migonney V, Ruse ND, Sadoun M. Resin composite blocks via high-pressure high-temperature polymerization. *Dental Materials* 2012; 28(5):529–34.
2. Ruse ND, Sadoun MJ. Resin-composite Blocks for Dental CAD/CAM Applications. *Journal of Dental Research* 2014; 93(12):1232–4.
3. Stawarczyk B, Liebermann A, Eichberger M, Güth J-F. Evaluation of mechanical and optical behavior of current esthetic dental restorative CAD/CAM composites. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2016; 55:1–11.
4. Magne P, Schlichting LH, Maia HP, Baratieri LN. In vitro fatigue resistance of CAD/CAM composite resin and ceramic posterior occlusal veneers. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 2010; 104(3):149–57.
5. Hill EE, Lott J. A clinically focused discussion of luting materials. *Australian Dental Journal* 2011; 56(s1):67–76.
6. Moraes LGP, Rocha RSF, Menegazzo LM, Araújo EB de, Yukimito K, Moraes JCS. Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites. *Journal of Applied Oral Science* 2008; 16(2):145–9.
7. Mainjot AK, Dupont NM, Oudkerk JC, Dewael TY, Sadoun MJ. From Artisanal to CAD-CAM Blocks: State of the Art of Indirect Composites. *Journal of Dental Research* 2016; 95(5):487–95.
8. Eldafrawy M, Ebroin MG, Gailly PA, Nguyen J-F, Sadoun MJ, Mainjot AK. Bonding to CAD-CAM Composites: An Interfacial Fracture Toughness Approach. *Journal of Dental Research* 2017; 97(1):60–7.
9. Zimmermann M, Koller C, Reymus M, Mehl A, Hickel R. Clinical Evaluation of Indirect Particle-Filled Composite Resin CAD/CAM Partial Crowns after 24 Months. *Journal of Prosthodontics* 2018; 27(8):694–9.
10. Yoshihara K, Nagaoka N, Maruo Y, Nishigawa G, Irie M, Yoshida Y et al. Sandblasting may damage the surface of composite CAD–CAM blocks. *Dental Materials* 2017; 33(3):e124-e135.
11. Ilie N, Ruse ND. Shear bond strength vs interfacial fracture toughness — Adherence to CAD/CAM blocks. *Dental Materials* 2019; 35(12):1769–75.
12. Mine A, Kabetani T, Kawaguchi-Uemura A, Higashi M, Tajiri Y, Hagino R et al. Effectiveness of current adhesive systems when bonding to CAD/CAM indirect resin materials: A review of 32 publications. *Japanese Dental Science Review* 2019; 55(1):41–50.

13. Burke FJT. The effect of variations in bonding procedure on fracture resistance of dentin-bonded all-ceramic crowns. *Quintessence International* 1995; 26(4).
14. Rossetti PHO, Valle ALd, Carvalho RM de, Goes MF de, Pegoraro LF. Correlation between margin fit and microleakage in complete crowns cemented with three luting agents. *Journal of Applied Oral Science* 2008; 16(1):64–9.
15. White SN, Furuichi R, Kyomen SM. Microleakage through dentin after crown cementation. *Journal of Endodontics* 1995; 21(1):9–12.
16. Rosenstiel SF, Land MF, Crispin BJ. Dental luting agents: A review of the current literature. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 1998; 80(3):280–301.
17. Peutzfeldt A, Sahafi A, Flury S. Bonding of Restorative Materials to Dentin With Various Luting Agents. *Operative Dentistry* 2011; 36(3):266–73.
18. Diaz-Arnold AM, Vargas MA, Haselton DR. Current status of luting agents for fixed prosthodontics. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 1999; 81(2):135–41.
19. Sorel S. Procédé pour la formation d'un ciment très-solide par l'action d'un chlorure sur l'oxyde de zinc. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* 1855; 41:784–5.
20. Pierce CN. Filling materials of oxide of zinc and glacial phosphoric acid. *The Dental Cosmos* 1879; 21:696–7.
21. Pameijer CH, Fraunhofer JA von. A Review of Luting Agents. *International Journal of Dentistry* 2012; 2012:752861.
22. Servais GE, Cartz L. Structure of Zinc Phosphate Dental Cement. *Journal of Dental Research* 1971; 50(3):613–20.
23. Fleming GJP, Marquis PM, Shortall ACC. The influence of clinically induced variability on the distribution of compressive fracture strengths of a hand-mixed zinc phosphate dental cement. *Dental Materials* 1999; 15(2):87–97.
24. Diemer F, Stark H, Helfgen E-H, Enkling N, Probstmeier R, Winter J et al. In vitro cytotoxicity of different dental resin-cements on human cell lines. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2021; 32(1):1–11.
25. Smith AJ, Cassidy N, Perry H, Begue-Kirn C, Ruch J-V, Lesot H. Reactionary dentinogenesis. *International Journal of Developmental Biology* 2003; 39(1):273–80.
26. van Zeghbroeck L. Cements Part I: Theoretical Considerations. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* 1995; 7(2):49–58.
27. Habib B, Fraunhofer JA von, Driscoll CF. Comparison of Two Luting Agents Used for the Retention of Cast Dowel and Cores. *Journal of Prosthodontics* 2005; 14(3):164–9.
28. O'Brien WJ. *Dental materials and their selection*, 2002. Quintessence 2002.

29. Dupuis V, Laviole O, Potin-Gautier M, Castetbon A, Moya F. Solubility and disintegration of zinc phosphate cement. *Biomaterials* 1992; 13(7):467–70.
30. Smith DC. Development of glass-ionomer cement systems. *Biomaterials* 1998; 19(6):467–78.
31. Wilson AD, Kent BE. The glass-ionomer cement, a new translucent dental filling material. *Journal of Applied Chemistry* 1971; 21(11):313.
32. Crisp S, Wilson AD. Reactions in Glass Ionomer Cements: I. Decomposition of the Powder. *Journal of Dental Research* 1974; 53(6):1408–13.
33. Crisp S, Wilson AD. Reactions in Glass Ionomer Cements: III. The Precipitation Reaction. *Journal of Dental Research* 1974; 53(6):1420–4.
34. Crisp S, Pringuer MA, Wardleworth D, Wilson AD. Reactions in Glass Ionomer Cements: II. An Infrared Spectroscopic Study. *Journal of Dental Research* 1974; 53(6):1414–9.
35. Powis DR, Follerås T, Merson SA, Wilson AD. Materials Science: Improved Adhesion of a Glass Ionomer Cement to Dentin and Enamel. *Journal of Dental Research* 1982; 61(12):1416–22.
36. Wasson EA, Nicholson JW. Studies on the setting chemistry of glass-ionomer cements. *Clinical Materials* 1991; 7(4):289–93.
37. Bapna MS, Gadia CM, Drummond JL. Effects of aging and cyclic loading on the mechanical properties of glass ionomer cements. *European Journal of Oral Sciences* 2002; 110(4):330–4.
38. Lohbauer U. Dental glass ionomer cements as permanent filling materials?—properties, limitations and future trends. *Materials* 2010; 3(1):76–96.
39. Fukuda R, Yoshida Y, Nakayama Y, Okazaki M, Inoue S, Sano H et al. Bonding efficacy of polyalkenoic acids to hydroxyapatite, enamel and dentin. *Biomaterials* 2003; 24(11):1861–7.
40. Pereira LCG, Nunes MCP, Dibb RGP, Powers JM, Roulet J-F, Lima Navarro MF de. Mechanical properties and bond strength of glass-ionomer cements. *Journal of Adhesive Dentistry* 2002; 4(1).
41. Forsten L. Fluoride release and uptake by glass ionomers. *European Journal of Oral Sciences* 1991; 99(3):241–5.
42. Tyas MJ. Cariostatic effect of glass ionomer cement: a five-year clinical study. *Australian Dental Journal* 1991; 36(3):236–9.
43. Sasanaluckit P, Albustany KR, Doherty PJ, Williams DF. Biocompatibility of glass ionomer cements. *Biomaterials* 1993; 14(12):906–16.
44. McLean JW. Dentinal bonding agents versus glass-ionomer cements. *Quintessence International* 1996; 27(10).

45. Xie D, Brantley WA, Culbertson BM, Wang G. Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements. *Dental Materials* 2000; 16(2):129–38.
46. Matsuya S, Maeda T, Ohta M. IR and NMR Analyses of Hardening and Maturation of Glass-ionomer Cement. *Journal of Dental Research* 1996; 75(12):1920–7.
47. Uno S, Finger WJ, Fritz U. Long-term mechanical characteristics of resin-modified glass ionomer restorative materials. *Dental Materials* 1996; 12(1):64–9.
48. J.W. McLean, J.W. Nicholson, A.D. Wilson. Proposed nomenclature for glass-ionomer dental cements and related materials. *Quintessence International* 1994; 25:587–9.
49. Berzins DW, Abey S, Costache MC, Wilkie CA, Roberts HW. Resin-modified Glass-ionomer Setting Reaction Competition. *Journal of Dental Research* 2009; 89(1):82–6.
50. Momoi Y, McCabe JF. Fluoride release from light-activated glass ionomer restorative cements. *Dental Materials* 1993; 9(3):151–4.
51. Dunne SM, Goolnik JS, Millar BJ, Seddon RP. Caries inhibition by a resin-modified and a conventional glass ionomer cement, in vitro. *Journal of Dentistry* 1996; 24(1):91–4.
52. Mitra SB. Adhesion to dentin and physical properties of a light-cured glass-ionomer liner/base. *Journal of Dental Research* 1991; 70(1):72–4.
53. Palmer G, Anstice HM, Pearson GJ. The effect of curing regime on the release of hydroxyethyl methacrylate (HEMA) from resin-modified glass-ionomer cements. *Journal of Dentistry* 1999; 27(4):303–11.
54. Hamid A, Hume WR. Diffusion of resin monomers through human carious dentin in vitro. *Dental Traumatology* 1997; 13(1):1–5.
55. Kan KC, Messer LB, Messer HH. Variability in Cytotoxicity and Fluoride Release of Resin-modified Glass-ionomer Cements. *Journal of Dental Research* 1997; 76(8):1502–7.
56. Attin T, Buchalla W, Kielbassa AM, Hellwig E. Curing shrinkage and volumetric changes of resin-modified glass ionomer restorative materials. *Dental Materials* 1995; 11(5):359–62.
57. Sidhu SK, Sherriff M, Watson TE. The Effects of Maturity and Dehydration Shrinkage on Resin-modified Glass-ionomer Restorations. *Journal of Dental Research* 1997; 76(8):1495–501.
58. Bowen RL. Dental filling material comprising vinyl-silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl methacrylate. US Patent 3,066,112;1962.

59. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dental Materials* 1998; 14(1):51–6.
60. Chen M-H. Update on Dental Nanocomposites. *Journal of Dental Research* 2010; 89(6):549–60.
61. Braga RR, Ballester RY, Ferracane JL. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: A systematic review. *Dental Materials* 2005; 21(10):962–70.
62. Stansbury JW. Cyclopolymerizable Monomers for Use in Dental Resin Composites. *Journal of Dental Research* 1990; 69(3):844–8.
63. Stansbury JW. Synthesis and Evaluation of Novel Multifunctional Oligomers for Dentistry. *Journal of Dental Research* 1992; 71(3):434–7.
64. Tiu J, Belli R, Lohbauer U. Characterization of Heat-Polymerized Monomer Formulations for Dental Infiltrated Ceramic Networks. *Applied Sciences* 2021; 11(16):7370.
65. Li Y, Swartz ML, Phillips RW, Moore BK, Roberts TA. Materials Science Effect of Filler Content and Size on Properties of Composites. *Journal of Dental Research* 1985; 64(12):1396–403.
66. Peutzfeldt A. Dual-cure resin ceme: in vitro wear and effect of quantity of remaining double bonds, filler volume, and light curing. *Acta Odontologica Scandinavica* 1995; 53(1):29–34.
67. Gonçalves F, Kawano Y, Braga RR. Contraction stress related to composite inorganic content. *Dental Materials* 2010; 26(7):704–9.
68. Manhart J, Kunzelmann K-H, Chen HY, Hickel R. Mechanical properties of new composite restorative materials. *Journal of Biomedical Materials Research* 2000; 53(4):353–61.
69. Jakubiak J, Allonas X, Fouassier JP, Sionkowska A, Andrzejewska E, Linden LÅ et al. Camphorquinone–amines photoinitiating systems for the initiation of free radical polymerization. *Polymer* 2003; 44(18):5219–26.
70. Cook WD. Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphorquinone/amine initiator system. *Polymer* 1992; 33(3):600–9.
71. Eick JD, Wilko RA, Anderson CH, Sorensen SE. Scanning Electron Microscopy of Cut Tooth Surfaces and Identification of Debris by Use of the Electron Microprobe. *Journal of Dental Research* 1970; 49(6):1359–68.
72. Pashley DH, Carvalho RM. Dentine permeability and dentine adhesion. *Journal of Dentistry* 1997; 25(5):355–72.
73. Retief DH. Effect of Conditioning the Enamel Surface with Phosphoric Acid. *Journal of Dental Research* 1973; 52(2):333–41.

74. Ramesh Kumar KR, Shanta Sundari KK, Venkatesan A, Chandrasekar S. Depth of resin penetration into enamel with 3 types of enamel conditioning methods: A confocal microscopic study. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* 2011; 140(4):479–85.
75. Shinchi MJ, Soma K, Nakabayashi N. The effect of phosphoric acid concentration on resin tag length and bond strength of a photo-cured resin to acid-etched enamel. *Dental Materials* 2000; 16(5):324–9.
76. Legler LR, Retief DH, Bradley EL. Effects of phosphoric acid concentration and etch duration on enamel depth of etch: An in vitro study. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* 1990; 98(2):154–60.
77. Nakabayashi N, Kojima K, Masuhara E. The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. *Journal of Biomedical Materials Research* 1982; 16(3):265–73.
78. Nakabayashi N, Nakamura M, Yasuda N. Hybrid Layer as a Dentin-Bonding Mechanism. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* 1991; 3(4):133–8.
79. Chigira H, Yukitani W, Hasegawa T, Manabe A, Itoh K, Hayakawa T et al. Self-etching dentin primers containing phenyl-P. *Journal of Dental Research* 1994; 73(5):1088–95.
80. Watanabe I, Nakabayashi N, Pashley DH. Bonding to ground dentin by a phenyl-P self-etching primer. *Journal of Dental Research* 1994; 73(6):1212–20.
81. van Meerbeek B, Yoshihara K, Yoshida Y, Mine A, J. DM, van K.L. L. State of the art of self-etch adhesives. *Dental Materials* 2011; 27(1):17–28.
82. Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R, Nakayama Y, Okazaki M, Shintani H et al. Comparative Study on Adhesive Performance of Functional Monomers. *J Dent Res* 2004; 83(6):454–8.
83. Monticelli F, Osorio R, Mazzitelli C, Ferrari M, Toledano M. Limited Decalcification/Diffusion of Self-adhesive Cements into Dentin. *Journal of Dental Research* 2008; 87(10):974–9.
84. Gerth HUV, Dammaschke T, Züchner H, Schäfer E. Chemical analysis and bonding reaction of RelyX Unicem and Bifix composites—A comparative study. *Dental Materials* 2006; 22(10):934–41.
85. Piwowarczyk A, Lauer H-C. Mechanical properties of luting cements after water storage. *Operative Dentistry* 2003; 28(5):535–42.
86. Furuichi T, Takamizawa T, Tsujimoto A, Miyazaki M, Barkmeier WW, Latta MA. Mechanical Properties and Sliding-impact Wear Resistance of Self-adhesive Resin Cements. *Operative Dentistry* 2016; 41(3):E83-E92.
87. Pellizzari VA, Michels AC, Luiz ST, Souza EM de, Tabchoury CPM, Rached RN. Fluoride Ion Release of Self-Adhesive Resin Cements and Their Potential to Inhibit In Situ Enamel and Dentin Demineralization. *Operative Dentistry* 2017; 42(5):548–58.

88. Abo-Hamar SE, Hiller K-A, Jung H, Federlin M, Friedl K-H, Schmalz G. Bond strength of a new universal self-adhesive resin luting cement to dentin and enamel. *Clinical Oral Investigations* 2005; 9(3):161–7.
89. Piwowarczyk A, Bender R, Ottl P, Lauer H-C. Long-term bond between dual-polymerizing cementing agents and human hard dental tissue. *Dental Materials* 2007; 23(2):211–7.
90. Hikita K, van Meerbeek B, Munck J de, Ikeda T, van Landuyt K, Maida T et al. Bonding effectiveness of adhesive luting agents to enamel and dentin. *Dental Materials* 2007; 23(1):71–80.
91. Munck J de, Vargas M, van Landuyt K, Hikita K, Lambrechts P, van Meerbeek B. Bonding of an auto-adhesive luting material to enamel and dentin. *Dental Materials* 2004; 20(10):963–71.
92. Piwowarczyk A, Lauer H-C, Sorensen JA. In vitro shear bond strength of cementing agents to fixed prosthodontic restorative materials. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 2004; 92(3):265–73.
93. Behr M, Rosentritt M, Regnet T, Lang R, Handel G. Marginal adaptation in dentin of a self-adhesive universal resin cement compared with well-trying systems. *Dental Materials* 2004; 20(2):191–7.
94. Ilie N. Comparative Analysis of Static and Viscoelastic Mechanical Behavior of Different Luting Material Categories after Aging. *Materials* 2021; 14(6):1452.
95. Duret F, Blouin J-L, Duret B. CAD-CAM in dentistry. *The Journal of the American Dental Association* 1988; 117(6):715–20.
96. Beuer F, Schweiger J, Edelhoff D. Digital dentistry: an overview of recent developments for CAD/CAM generated restorations. *British Dental Journal* 2008; 204(9):505–11.
97. Ferracane JL. Resin composite—State of the art. *Dental Materials* 2011; 27(1):29–38.
98. Lauvahutanon S, Takahashi H, Shiozawa M, Iwasaki N, Asakawa Y, Oki M et al. Mechanical properties of composite resin blocks for CAD/CAM. *Dental Materials Journal* 2014; 33(5):705–10.
99. Güth J-F, Zuch T, Zwinge S, Engels J, Stimmelmayer M, Edelhoff D. Optical properties of manually and CAD/CAM-fabricated polymers. *Dental Materials Journal* 2013; 32(6):865–71.
100. Stawarczyk B, Özcan M, Trottmann A, Schmutz F, Roos M, Hämmerle C. Two-body wear rate of CAD/CAM resin blocks and their enamel antagonists. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 2013; 109(5):325–32.
101. Tsitrou EA, Northeast SE, van Noort R. Brittleness index of machinable dental materials and its relation to the marginal chipping factor. *Journal of Dentistry* 2007; 35(12):897–902.

102. Schlichting LH, Maia HP, Baratieri LN, Magne P. Novel-design ultra-thin CAD/CAM composite resin and ceramic occlusal veneers for the treatment of severe dental erosion. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 2011; 105(4):217–26. 8.
103. Fasbinder DJ, Dennison JB, Heys DR, Lampe K. The clinical performance of CAD/CAM-generated composite inlays. *The Journal of the American Dental Association* 2005; 136(12):1714–23.
104. Spitznagel FA, Horvath SD, Guess PC, Blatz MB. Resin Bond to Indirect Composite and New Ceramic/Polymer Materials: A Review of the Literature. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* 2014; 26(6):382–93.
105. Eldafrawy M, Ebroin MG, Gailly PA, Nguyen J-F, Sadoun MJ, Mainjot AK. Bonding to CAD-CAM Composites: An Interfacial Fracture Toughness Approach. *J Dent Res* 2017; 97(1):60–7.
106. Darvell BW, Samman N, Luk WK, Clark RKF, Tideman H. Contamination of titanium castings by aluminium oxide blasting. *Journal of Dentistry* 1995; 23(5):319–22.
107. Matinlinna JP, Lung CYK, Tsoi JKH. Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: A review. *Dental Materials* 2018; 34(1):13–28.
108. Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability. *Journal of Applied Mechanics* 1951; 18(3):293–7.
109. Khalili A, Kromp K. Statistical properties of Weibull estimators. *Journal of Materials Science* 1991; 26(24):6741–52.
110. Alamoush RA, Silikas N, Salim NA, Al-Nasrawi S, Satterthwaite JD, Landi E. Effect of the Composition of CAD/CAM Composite Blocks on Mechanical Properties. *BioMed Research International* 2018; 2018:4893143.
111. Wendler M, Stenger A, Ripper J, Priewich E, Belli R, Lohbauer U. Mechanical degradation of contemporary CAD/CAM resin composite materials after water ageing. *Dental Materials* 2021; 37(7):1156–67.
112. Goodis HE, Marshall GW, White JM, Gee L, Hornberger B, Marshall SJ. Storage effects on dentin permeability and shear bond strengths. *Dental Materials* 1993; 9(2):79–84.
113. Mitchem JC, Gronas DG. Effects of time after extraction and depth of dentin on resin dentin adhesives. *The Journal of the American Dental Association* 1986; 113(2):285–7.
114. Pereira PNR, Okuda M, Sano H, Yoshikawa T, Burrow MF, Tagami J. Effect of intrinsic wetness and regional difference on dentin bond strength. *Dental Materials* 1999; 15(1):46–53.
115. Watanabe LG, Marshall GW, Marshall SJ. Dentin shear strength: Effects of tubule orientation and intratooth location. *Dental Materials* 1996; 12(2):109–15.

116. Pashley DH. Clinical correlations of dentin structure and function. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 1991; 66(6):777–81.
117. Suzuki T, Finger WJ. Dentin adhesives: site of dentin vs. bonding of composite resins. *Dental Materials* 1988; 4(6):379–83.
118. McInnes PM, Wendt SL, Retief DH, Weinberg R. Effect of dentin surface roughness on shear bond strength. *Dental Materials* 1990; 6(3):204–7.
119. Scherrer SS, Cesar PF, Swain MV. Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: A critical literature review. *Dental Materials* 2010; 26(2):e78-e93.
120. Zortuk M, Bolpaca P, Kilic K, Ozdemir E, Aguloglu S. Effects of Finger Pressure Applied By Dentists during Cementation of All-Ceramic Crowns. *European Journal of Dentistry* 2010; 4(4):383–8.
121. Yu Z, Strutz JM, Kipnis V, White SN. Effect of Dynamic Loading Methods on Cement Film Thickness In Vitro. *Journal of Prosthodontics* 1995; 4(4):251–5.
122. ISO ISO. 9917-1: dentistry-water-based cements—part 1: powder/liquid acid–base cements. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization 2007.
123. Standard I. ISO 4049 polymer based filling, restorative and luting materials. International Organization for Standardization 2000; 1:27.
124. Gale MS, Darvell BW. Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *Journal of Dentistry* 1999; 27(2):89–99.
125. Youngson CC, Barclay CW. A pilot study of intraoral temperature changes. *Clinical Oral Investigations* 2000; 4(3):183–9.
126. Ernst C-P, Canbek K, Euler T, Willershausen B. In vivo validation of the historical in vitro thermocycling temperature range for dental materials testing. *Clinical Oral Investigations* 2004; 8(3):130–8.
127. Torstenson B, Brännström M. Contraction gap under composite resin restorations: effect of hygroscopic expansion and thermal stress. *Operative Dentistry* 1988; 13(1):24–31.
128. Söderholm K-J, Zigan M, Ragan M, Fischlschweiger W, Bergman M. Hydrolytic Degradation of Dental Composites. *Journal of Dental Research* 1984; 63(10):1248–54.
129. Placido E, Meira JBC, Lima RG, Muench A, Souza RM de, Ballester RY. Shear versus micro-shear bond strength test: A finite element stress analysis. *Dental Materials* 2007; 23(9):1086–92.
130. McDonough WG, Antonucci JM, He J, Shimada Y, Chiang MYM, Schumacher GE et al. A microshear test to measure bond strengths of dentin–polymer interfaces. *Biomaterials* 2002; 23(17):3603–8.

131. DeHoff PH, Anusavice KJ, Wang Z. Three-dimensional finite element analysis of the shear bond test. *Dental Materials* 1995; 11(2):126–31.
132. van Noort R, Noroozi S, Howard IC, Cardew G. A critique of bond strength measurements. *Journal of Dentistry* 1989; 17(2):61–7.
133. Baldan A. Adhesion phenomena in bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2012; 38:95–116.
134. Pashley DH, Carvalho RM, Sano H, Nakajima M, Yoshiyama M, Shono Y et al. The microtensile bond test: A review. *Journal of Adhesive Dentistry* 1999; 1(4).
135. Mujdaci A, Gokay O. The effect of airborne-particle abrasion on the shear bond strength of four restorative materials to enamel and dentin. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 2004; 92(3):245–9.
136. Tay FR, Smales RJ, Ngo H, Wei SHY, Pashley DH. Effect of different conditioning protocols on adhesion of a GIC to dentin. *Journal of Adhesive Dentistry* 2001; 3(2).
137. Barutçigil K, DüNDAR A, Batmaz SG, Yıldırım K, Barutçugil Ç. Do resin-based composite CAD/CAM blocks release monomers? *Clinical Oral Investigations* 2021; 25(1):329–36.
138. Fritz UB, Finger WJ, Uno S. Resin-modified glass ionomer cements: Bonding to enamel and dentin. *Dental Materials* 1996; 12(3):161–6.
139. Radovic I, Monticelli F, Goracci C, Vulicevic ZR, Ferrari M. Self-adhesive resin cements: a literature review. *J Adhes Dent* 2008; 10(4).
140. Al-Assaf K, Chakmakchi M, Palaghias G, Karanika-Kouma A, Eliades G. Interfacial characteristics of adhesive luting resins and composites with dentine. *Dental Materials* 2007; 23(7):829–39.
141. Goracci C, Cury AH, Cantoro A, Papacchini F, Tay FR, Ferrari M. Microtensile bond strength and interfacial properties of self-etching and self-adhesive resin cements used to lute composite onlays under different seating forces. *Journal of Adhesive Dentistry* 2006; 8(5).
142. Yang B, Ludwig K, Adelung R, Kern M. Micro-tensile bond strength of three luting resins to human regional dentin. *Dental Materials* 2006; 22(1):45–56.
143. Ferracane JL, Stansbury JW, Burke FJT. Self-adhesive resin cements – chemistry, properties and clinical considerations. *Journal of Oral Rehabilitation* 2011; 38(4):295–314.
144. Nagasawa Y, Hibino Y, Eda Y, Nakajima H. Effect of surface treatment of CAD/CAM resin composites on the shear bond strength of self-adhesive resin cement. *Dental Materials Journal* 2021; 40(2):364–78.

145. Wagner A, Wendler M, Petschelt A, Belli R, Lohbauer U. Bonding performance of universal adhesives in different etching modes. *Journal of Dentistry* 2014; 42(7):800–7.
146. Langer A, Ilie N. Dentin infiltration ability of different classes of adhesive systems. *Clinical Oral Investigations* 2013; 17(1):205–16.
147. Lung CYK, Matinlinna JP. Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: An overview. *Dental Materials* 2012; 28(5):467–77.
148. Plueddemann EP. Adhesion through silane coupling agents. *The Journal of Adhesion* 1970; 2(3):184–201.
149. Tian T, Tsoi JK-H, Matinlinna JP, Burrow MF. Aspects of bonding between resin luting cements and glass ceramic materials. *Dental Materials* 2014; 30(7):e147-e162.
150. Yano HT, Ikeda H, Nagamatsu Y, Masaki C, Hosokawa R, Shimizu H. Effects of alumina airborne-particle abrasion on the surface properties of CAD/CAM composites and bond strength to resin cement. *Dental Materials Journal* 2021; 40(2):431–8. .
151. Underhill PR, Duquesnay DL. Corrosion resistance imparted to aluminum by silane coupling agents. In: *Silanes and other coupling agents*. CRC Press; 2020. p. 149–58.
152. Reymus M, Roos M, Eichberger M, Edelhoff D, Hickel R, Stawarczyk B. Bonding to new CAD/CAM resin composites: influence of air abrasion and conditioning agents as pretreatment strategy. *Clinical Oral Investigations* 2019; 23(2):529–38.
153. Peumans M, Valjakova EB, Munck J de, Mishevskva CB, van Meerbeek B. Bonding effectiveness of luting composites to different CAD/CAM materials. *Journal of Adhesive Dentistry* 2016; 18(4):289–302.
154. Quinn JB, Quinn GD. A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials. *Dental Materials* 2010; 26(2):135–47.
155. Versluis A, Tantbirojn D, Douglas WH. Why do Shear Bond Tests Pull Out Dentin? *Journal of Dental Research* 1997; 76(6):1298–307.
156. Tantbirojn D, Cheng Y-S, Versluis A, Hodges JS, Douglas WH. Nominal Shear or Fracture Mechanics in the Assessment of Composite-Dentin Adhesion? *Journal of Dental Research* 2000; 79(1):41–8.
157. Carvalho RM, Fernandes CAO, Villanueva R, Wang L, Pashley DH. Tensile strength of human dentin as a function of tubule orientation and density. *Journal of Adhesive Dentistry* 2001; 3(4).
158. Scherrer SS, Quinn GD, Quinn JB. Fractographic failure analysis of a Procera® AllCeram crown using stereo and scanning electron microscopy. *Dental Materials* 2008; 24(8):1107–13.

Danksagung

Der größte Dank gebührt Frau Prof. Dr. Nicoleta Ilie für ihre intensive Betreuung während der gesamten Zeit. Ohne ihr Engagement, ihre Geduld und ihrer konstruktiven Kritik wäre diese Dissertation nicht zustande gekommen.

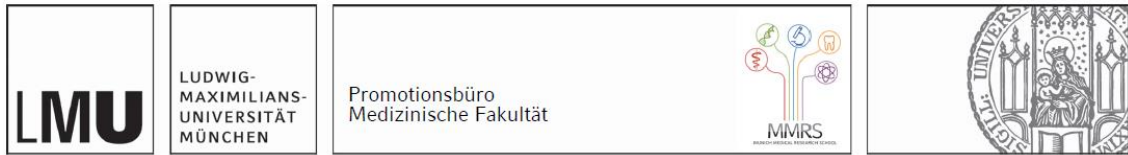
Zusätzlich bedanke ich mich bei der medizinisch-technischen Assistentin Frau Gisela Dachs für die freundliche Unterstützung beim Mikroskopieren.

Der Firma Voco GmbH (Cuxhaven, Deutschland) danke ich für die Bereitstellung aller benötigten Materialien und der zuvorkommenden Hilfe bei jeglichen Fragen.

Ich danke außerdem meiner Seminargruppe für den regelmäßigen und regen Austausch der wissenschaftlichen Diskussionsthemen und die Stellungnahmen zum eigenen Fortschritt.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Freund Tobi und meiner Familie für die unermüdliche Unterstützung, die mir Kraft und Motivation zur Finalisierung dieser Arbeit gegeben haben.

Affidavit



Eidesstattliche Versicherung

_____ Duma, Sandra Marie _____

Name, Vorname

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel:

Verbundfestigkeit zu einem CAD/CAM-Komposit und zum Dentin: Einfluss verschiedener Befestigungsmaterialien, Vorbehandlungen und in-vitro Alterung

selbständig verfasst, mich außer der angegebenen keiner weiteren Hilfsmittel bedient und alle Erkenntnisse, die aus dem Schrifttum ganz oder annähernd übernommen sind, als solche kenntlich gemacht und nach ihrer Herkunft unter Bezeichnung der Fundstelle einzeln nachgewiesen habe.

Ich erkläre des Weiteren, dass die hier vorgelegte Dissertation nicht in gleicher oder in ähnlicher Form bei einer anderen Stelle zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht wurde.

Freudenstadt, 11.09.2022

Sandra Duma

Ort, Datum

Unterschrift Doktorandin bzw. Doktorand