

N. Schlüter<sup>1</sup>, C. Gressbach<sup>1</sup>, C. Ziemann<sup>1</sup>, T. Winterfeld<sup>1</sup>, C. Ganß<sup>1</sup>

# Kompositbasierte Beschichtungen zur Prävention von Dentinerosionen

## *Resin-based coatings for preventing dentine erosion*



N. Schlüter

**Einleitung:** Fluoride in Kombination mit Zinn-Ionen haben sich in der Therapie von Schmelzläsionen als effektiv erwiesen, sind jedoch zur Behandlung von Dentinläsionen weniger wirkungsvoll. Als Alternative kommen daher Beschichtungen mit kompositbasierten Materialien in Frage, über deren Effektivität jedoch wenig bekannt ist. Im vorliegenden In-vitro-Experiment wurde daher untersucht, ob sich Beschichtungen mit 3 unterschiedlich charakterisierten selbstätzenden Produkten (Clearfil SE, Kuraray Dental, Chiyoda, TKY, Japan; Seal&Protect, Dentsply DeTrey GmbH, Konstanz, Deutschland; Admira Protect, Voco GmbH, Cuxhaven, Deutschland) in Bezug auf ihre protektiven Eigenschaften unterscheiden.

**Methode:** Proben von humanem Dentin wurden nach Herstellerangaben mit Clearfil SE, Seal&Protect oder Admira Protect beschichtet (n = 16 pro Gruppe) und einem Erosions/Abrasions-Modell mit Thermocycling (0,5 % Zitronensäure, pH 2,5 für 2 min alternierend 5 oder 55 °C, nach jeder Säureeinwirkung automatisierte Bürstabrasion für 15 sec mit einer NaF-Zahnpastenslurry; insgesamt 1.020 Zyklen) ausgesetzt. Beschichtungsdicke, Verschleiß und Zahnhartsubstanzverlust wurden profilometrisch quantifiziert.

**Ergebnisse:** Beschichtungen mit Clearfil SE zeigten zwar einen kontinuierlichen Verschleiß, waren jedoch auch nach 1.020 Zyklen noch auf nahezu allen Probenoberflächen nachweisbar. Seal&Protect erwies sich als deutlich weniger stabil, bereits nach 120 Zyklen fanden sich erste Verluste und nach 420 Zyklen waren 64 % der Beschichtungen verloren gegangen. Admira Protect zeigte zunächst deutliche Quell-effekte, nach 180 Zyklen zeigten sich erst Verluste, nach 420 Zyklen waren 54 % und nach 1.020 Zyklen 93 % der Beschichtungen verloren gegangen. Entsprechend war ein deutlicher Zahnhartsubstanzverlust messbar.

**Schlussfolgerung:** Selbstätzende kompositbasierte Materialien zeigen offenbar deutliche Unterschiede in ihren protektiven Eigenschaften. Die Studie gibt erste Hinweise da-

**Introduction:** Fluorides combined with Sn-ions are effective agents for preventing erosive enamel loss, but are much less effective in dentine. Thus it has been suggested to coat eroding dentine surfaces with resin-based materials. However, little is known about the durability of such coatings. The present experiment therefore seeks to investigate, whether coatings with three substantially different self-etching products (Clearfil SE, Kuraray Dental, Chiyoda, TKY, Japan; Seal&Protect, Dentsply DeTrey GmbH, Konstanz, Germany; Admira Protect, Voco GmbH, Cuxhaven, Germany) differ with regard to durability and protective properties.

**Methods:** Human dentine samples were coated with Clearfil SE, Seal&Protect or Admira Protect according to the manufacturer and subjected to an erosion/abrasion protocol including thermocycling (0.5 % citric acid, pH 2.5 for 2 min alternating 5 or 55 °C, after each acid impact automated brushing abrasion for 15 sec with NaF-toothpaste slurry, load 200 g; overall 1020 cycles). Thickness of coatings, wear and dentine loss were monitored profilometrically.

**Results:** Coatings with Clearfil SE exhibited some degree of wear, but even after 1020 cycles almost all surfaces remained coated. In contrast, Seal&Protect coatings were much less effective, after 120 cycles de-coating started, after 420 cycles 64 % of the coatings were lost. For Admira Protect distinct swelling was observed initially, de-coating started after 180 cycles, after 420 cycles 54 % and after 1020 cycles 93 % of the coatings were lost. Correspondingly, significant dentine loss was observed.

**Conclusion:** Self-etching resin-based materials are distinctly different with respect to their durability on dentine surfaces under abrasion/erosion/thermocycling conditions. The results give first evidence that Clearfil SE is potentially suitable for coating eroding dentine.

*Keywords: erosion; abrasion; resin; coating; dentine*

<sup>1</sup> Poliklinik für Zahnerhaltungskunde und Präventive Zahnheilkunde, Medizinisches Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde, Justus-Liebig-Universität Gießen, Deutschland

**Peer-reviewed article:** eingereicht: 15.09.2014, revidierte Fassung akzeptiert: 25.09.2014

**DOI** 10.3238/dzz.2014.0564-0572

rauf, dass Clearfil SE möglicherweise ein geeignetes Material zur Beschichtung erodierenden Dentins sein könnte. (Dtsch Zahnärztl Z 2014; 69: 564–572)

*Schlüsselwörter: Erosion; Abrasion; Komposit; Beschichtung; Dentin*

## Einleitung

Erosionen der Zahnhartsubstanz sind multifaktoriell bedingte Defekte, die primär säurebedingt sind und sich im Zusammenwirken mit physikalischen Faktoren bei der Funktion oraler Strukturen und bei der häuslichen Mundhygiene in typischen Defektformen manifestieren. Sie gehören zu den physiologischen Verschleißerscheinungen der Dentition solange sie schmerzlos sind, die Integrität der Zähne nicht bedrohen und wenn ihre Progressionsrate in Bezug zur Lebenserwartung adäquat ist. Vor diesem Hintergrund bedürfen (progediente) Erosionen bei Jugendlichen und jungen Erwachsenen besonderer Beachtung und sollten frühzeitig diagnostiziert und kausal behandelt werden. Dabei steht die Identifikation und Verringerung der Säureexposition im Vordergrund. Ein weiterer zentraler Präventions- und Therapieansatz besteht in der Verbesserung der Säureresistenz der Zahnoberflächen. Dazu eignen sich besonders regelmäßige häusliche Applikationen von Fluoriden in Verbindung mit Zinn [10]. In-vitro- und In-situ-Studien haben gezeigt, dass Schmelzerosionen durch entsprechende Mundspüllösungen um 65–90 % und durch entsprechende Zahnpasten um 55–70 % verringert werden können. Im Dentin sind solche Produkte jedoch weit weniger effektiv [7, 8]. Gerade vor dem Hintergrund, dass Dentin beispielsweise bei Läsionen der Glattflächen oder am Fundus von Dellen im Bereich der Höcker Spitzen bereits bei relativ kleinen Zahnhartsubstanzverlusten exponiert sein kann, sind effektivere Therapiestrategien erforderlich. Vor allem für schmerzhafte oder rasch progrediente Läsionen mit Dentinbeteiligung ist neben der Fluorid-/Zinnapplikation die Beschichtung mit Dentinadhäsiven oder kompositbasierten Desensibilisierungsmitteln vorgeschlagen worden [16]. Grundsätzlich sind solche Beschichtungen geeignet, nicht nur die Erosionen oftmals begleitende Dentinhypersensibilität zu reduzieren, sondern die Progression eines erosiven Mineralverlusts von Dentin für eine gewisse Zeit nahezu vollständig zu verhindern [2, 3, 18, 21, 22]. Klinische Studien haben jedoch wenig vielversprechende Ergebnisse gezeigt, da bereits nach 6–9 Monaten kein protektiver Effekt mehr nachweisbar war [4, 17]. Ziel muss es daher sein, Materialien zu finden, die unter den komplexen thermo-chemischen und mechanischen Interaktionen auf erodierendem Dentin dauerhaft verankert bleiben und sich, wie beispielsweise selbststützende Präparate, gleichzeitig unkompliziert applizieren lassen. Bislang ist jedoch über die protektiven Eigenschaften der marktüblichen Produkte wenig bekannt. Im vorliegenden Experiment wurde daher in einem Erosions-/Abrasions-Modell bei gleichzeitigem Thermocycling untersucht, ob sich 3 unterschiedlich charakterisierte selbststützende Produkte in Bezug auf ihre protektiven Eigenschaften unterscheiden.

## Introduction

Dental erosion is the loss of dental hard tissue primarily induced by the direct impact of acids. The defects show a typical appearance caused by the interaction of the erosively altered dental hard tissue with physical impacts, for example from oral functioning or from oral hygiene measures. As long as the resulting defects are painless, the integrity of the teeth is not threatened and the progression rate corresponds with the patients' age, erosion is part of the physiological wear of teeth. However, progressive erosion particularly in adolescents or young adults surely is a pathological condition and should be diagnosed and treated as early as possible, preferably with causal measures. The identification and the reduction of acid exposure is the priority objective. A second central preventive and therapeutic approach is increasing the acid resistance of tooth surfaces. To this end the regular home use of fluorides in combination with stannous ions is recommended [10]. In vitro and in situ studies have shown notable efficacy; the application of respective mouth rinses can reduce enamel erosion by 65–90 %, respective toothpastes achieve reductions between 55 and 70 %. In dentine, however, such products are less effective [7, 8]. Dentine can be exposed even at early stages of erosion, for example at smooth surfaces or at the base of dents at cusp tips. Therefore, more effective strategies are desirable and of major importance. In particular in case of painful and rapidly progressing lesions with involvement of dentine, the application of dentine adhesives or of resin-based desensitizers is proposed as an alternative or a supplementary therapy [16]. Such coatings are able not only to reduce erosion associated hypersensitivities but also to inhibit erosion progression nearly completely [2, 3, 18, 21, 22]. Unfortunately, clinical trials have not shown promising results regarding the long-term efficacy and the durability of the coatings since after 6–9 month in service. No protective effect was found [4, 17].

The goal for new strategies for therapy of dentine erosion must therefore be to find materials, which are durably retained even under complex chemo-physical impacts and are easy to apply, such as self-etching preparations. Up to now, only little is known about the protective properties of the respective marketed products. The present study, therefore, investigated in a cyclic erosion-abrasion model including thermocycling, whether three self-etching adhesive systems with different composition characteristics differ in durability and protective properties.

Produkt Product	Zusammensetzung Composition	Anwendung Mode of application		
Seal & Protect LOT 1203000059	di- and trimethacrylate resins PENTA (dipentaerythritol penta acrylate monophosphate) functionalised amorphous silica photoinitiators BHT (butylated hydroxytoluene) cetylamine hydrofluoride triclosane acetone	20 sec Applikation, einige Sekunden verblasen, 10 sec licht-härten, weitere Applikation für 20 sec, einige Sekunden verblasen, 10 sec lighthärten  <i>20 sec application, gentle air blowing for few seconds, 10 sec light curing, second application for 20 sec, gentle air blowing for few seconds, 10 sec light curing</i>		
Admira Protect LOT 1228399	Bis-GMA (bisphenol-A diglycidylmethacrylate) HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) urethandimethacrylate BHT (butylated hydroxytoluene) acetone Ormocer® organic acids	20 sec Applikation, einige Sekunden verblasen, 10 sec licht-härten, weitere Applikation für 20 sec, einige Sekunden verblasen, 10 sec lighthärten  <i>20 sec application, gentle air blowing for few seconds, 10 sec light curing, second application for 20 sec, gentle air blowing for few seconds, 10 sec light curing</i>		
Clearfil SE LOT 041914	<b>Primer</b>		<b>Adhäsiv / Adhesive</b>	
	<b>Zusammensetzung Composition</b>	<b>Anwendung Mode of application</b>	<b>Zusammensetzung Composition</b>	<b>Anwendung Mode of application</b>
	MDP (10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate) HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) hydrophilic aliphatic dimethacrylate dl-camphorquinone N,N-diethanol-p-toluidine water	20 sec Applikation; einige Sekunden verblasen  <i>20 sec application; gentle air blowing for few seconds</i>	MDP (10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate) HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) Bis-GMA (bisphenol-A diglycidylmethacrylate) hydrophobic aliphatic dimethacrylate dl-camphorquinone N,N-diethanol-p-toluidine silanated colloidal silica	Applikation; einige Sekunden verblasen, 10 sec lighthärten  <i>application; gentle air blowing for a few seconds, 10 sec light curing</i>

**Tabelle 1** Zusammensetzung und Anwendung der verwendeten Produkte (nach Herstellerangaben).

**Table 1** Composition of the products used and mode of application (according to the manufacturer).

## Material und Methoden

### Herstellung der Dentinproben

Für die Studie wurden Proben aus humanem koronalen Dentin verwendet. Vormalig impaktierte, frisch extrahierte Zähne wurden in einer gesättigten Thymollösung (Thymol, Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz) desinfiziert. Die Wurzeln wurden von den Kronen abgesetzt und der Schmelzmantel wurde entfernt. Aus dem verbleibenden Dentin wurden longitudinale Schnitte präpariert, die unter ausreichender Wasserkühlung (50 ml/min) plangeschliffen und poliert wurden (Exakt Trennschleifsystem und Exakt Mikroschleifgerät, Exakt-Apparatebau, Norderstedt, Deutschland; Siliziumkarbid Schleifscheiben 15 und 3 µm, Leco, St. Joseph, USA). Die Proben wurden von Smear-Layer befreit (0,5 % Zitronensäure, 10 sec; Zitronensäuremonohydrat, Merck, Darmstadt, Deutschland; nativer pH 2,5) und mit einem lighthärtenden Kunststoff (Technovit 7230 VLC, Kulzer-Exakt, Wehrheim, Deutschland) auf Probenträger für eine Bürstmaschine (SD Mechatronik GmbH, Feldkirchen-Westerham, Deutschland) aufgebracht. Die Proben wurden auf 3 Gruppen (n = 16 pro Gruppe) aufgeteilt und mit einem von 3 Produkten (Clearfil SE, Kuraray Dental, Chiyoda, TKY, Japan; Seal&Protect, Dentsply DeTrey GmbH, Konstanz, Deutschland; Admira Protect, Voco GmbH, Cuxhaven, Deutschland; s. Tab. 1) entsprechend der Herstellerangaben beschichtet. An-

## Materials and methods

### Specimen preparation

Coronal dentine specimens from freshly extracted previously impacted human third molars were used. The teeth were disinfected after extraction by storage in saturated thymol solution (Thymol, Fluka Chemie AG, Buchs, Switzerland). The crowns were separated from the roots and the enamel was removed. Longitudinal slices were prepared from the remaining dentine, ground flat and polished under sufficient water flow (50 ml/min; Exakt Abrasive Cutting System and Exakt Microgrinder, Exakt-Apparatebau, Norderstedt, Germany; silicon carbide polishing discs, 15 and 3 µm; Leco, Michigan, USA). The specimens were freed of smear layer (0.5 % citric acid, 10 sec; citric acid monohydrate, Merck, Darmstadt, Germany; native pH 2.5) and mounted with a light curing acrylic (Technovit 7230 VLC, Kulzer-Exakt, Wehrheim, Germany) on special holders for a brushing machine (SD Mechatronik GmbH, Feldkirchen-Westerham, Germany). The specimens were divided into 3 groups (n = 16 per group) and coated with one of 3 products (Clearfil SE, Kuraray Dental, Chiyoda, TKY, Japan; Seal&Protect, Dentsply DeTrey GmbH, Konstanz, Germany; Admira Protect, Voco GmbH, Cuxhaven, Germany; Tab. 1) according to manufacturers' instructions. Afterwards, all surfaces were checked for

schließlich wurden alle Probenoberflächen im Hinblick auf Beschädigungen unter einem Mikroskop (SMZ-2T, Nikon, Tokyo, Japan) bei zehnfacher Vergrößerung kontrolliert.

#### Versuchsablauf

Die Proben wurden Erosions-Abrasions-Zyklen mit gleichzeitigem Thermocycling ausgesetzt. Die Säureeinwirkungen erfolgten mit 0,5 % Zitronensäure für 2 min alternierend bei 5 °C und 55 °C. Nach jeder Säureeinwirkung wurden die Probenhalter für 2 min in einer automatischen Bürstmaschine in Zahnpastenslurry (NaF, 1450 ppm F-, RDA 80; 1 Teil Zahnpaste, 3 Teile destilliertes Wasser; Dentagard Original, Colgate-Palmolive, Hamburg, Deutschland) eingelegt und während dieser Zeit für 15 sec gebürstet (ADA Referenzzahnbürste soft, „zick-zack“ Bewegung, 150 Oszillationen/min, linearer Verfahrenweg 6 mm, Verfahrensgeschwindigkeit 60 mm/sec, 200 g Auflagegewicht). Sowohl nach der Säureeinwirkung als auch nach der Abrasion wurden die Proben unter fließendem Wasser für jeweils 30 sec abgespült. Insgesamt wurden 1.020 Zyklen, jeweils bestehend aus einer Säureeinwirkung und einer Abrasion, durchgeführt. Alle Lösungen wurden täglich frisch angesetzt.

#### Messmethode

Der Verschleiß/Verlust der Beschichtungen beziehungsweise der Substanzverlust des unterliegenden Dentins wurden profilometrisch bestimmt (optischer Sensor, MicroProf, Fries Research & Technology GmbH, Bergisch-Gladbach, Deutschland). Zu diesem Zweck wurde die Stufenhöhe zwischen einer Referenzfläche aus Edelstahl auf dem Probenträger und der Probenoberfläche vor der Adhäsivapplikation (Baseline), direkt nach der Adhäsivapplikation (initiale Beschichtungsdicke) und nach jeweils 60 Zyklen bis zu einer Zyklenzahl von 420 bestimmt. Die meisten Proben, die mit Seal&Protect behandelt worden waren, zeigten zu diesem Zeitpunkt bereits einen vollständigen Verlust der Beschichtungen und wurden daher nicht weiter analysiert. Die mit Clearfil SE und mit Admira Protect behandelten Proben wurden den Versuchsbedingungen weiter ausgesetzt und nach 540, 660, 780 und 1.020 Zyklen weiter profilometrisch ausgewertet.

Auf jeder Probe wurden 3 Profilschriebe (200 Pixel, 32 Hertz, Sensor H0) mit einer Länge von jeweils 4 mm im Abstand von 200 µm unter Feuchtigkeitskontrolle aufgezeichnet. Dazu wurden die Proben vor jedem Profilschrieb mit einem Tropfen Wasser benetzt, welcher nach 30 sec mit einem saugfähigen Zellstofftuch berührungslos entfernt wurde. Die Profilschriebe wurden mit der Software Mark III (Fries Research & Technology GmbH Bergisch-Gladbach, Deutschland) ausgewertet. Auf den Profilschrieben wurde im Bereich der Referenzfläche sowie der Versuchsfläche je eine Ausgleichsgerade mit 0,5 mm Länge konstruiert. Der vertikale Abstand zwischen den beiden parallelen Geraden stellte die Stufenhöhe zwischen beiden Arealen in µm dar. Die Stufenhöhe einer Probe wurde als Mittelwert der 3 Profilschriebe angegeben. Die initiale Dicke und der Verschleiß der Beschichtungen sowie schließlich der Verlust an Zahnhartsubstanz wurde als Differenz zur Baselinemessung definiert. Eine Beschichtung wurde als verloren gewertet, wenn die Differenz zu Baseline  $\leq 0$  war.

damage under a microscope (10-fold magnification, SMZ-2T, Nikon, Tokyo, Japan).

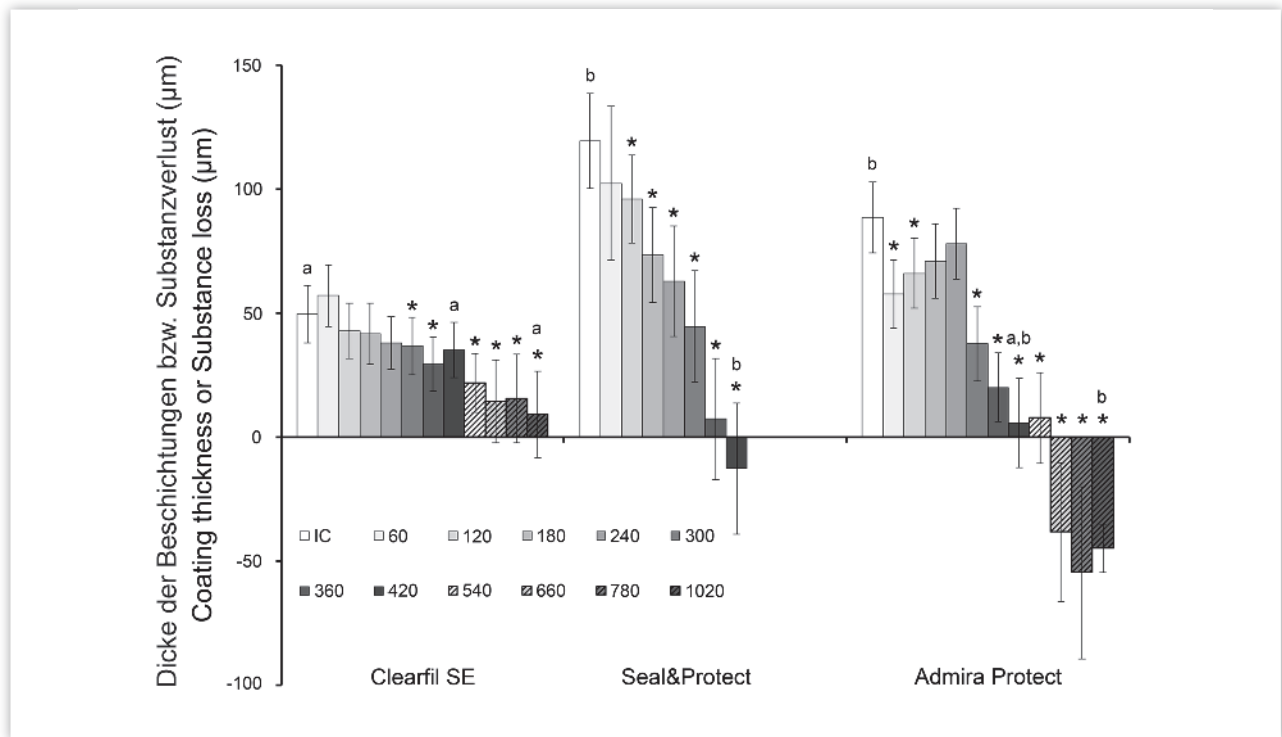
#### Protocol

Specimens were subjected to an erosive-abrasive challenge including thermocycling. The acid impact was performed with 0.5 % citric acid for 2 min alternatingly at 5 °C and 55 °C. After each acid impact, sample holders were immersed in the brushing machine for 2 min in toothpaste slurry (NaF, 1450 ppm F-, RDA 80; 1 part toothpaste, 3 parts distilled water; Dentagard Original, Colgate-Palmolive, Hamburg, Germany) and within this time brushed for 15 sec (ADA reference toothbrush soft, „zig-zag“ pattern, 150 oscillations/min, linear traverse path 6 mm, travel velocity 60 mm/sec, 200 g load). After both the acid challenge and the abrasive impact, specimens were thoroughly rinsed with tap water for 30 sec. A total of 1020 cycles were performed; each cycle consisted of one acid impact and one abrasion. All solutions were freshly prepared on a daily basis.

#### Measuring method

Wear/loss of coatings or dimension of substance loss was determined profilometrically (contactless optical sensor, MicroProf, Fries Research & Technology GmbH, Bergisch-Gladbach, Germany). The step height between an external stainless steel reference area and the specimen surface was measured at the beginning of the study prior to coating (baseline), directly after coating (initial coating thickness) as well as after each 60 cycles up to a total number of 420 cycles. After this number of cycles most Seal&Protect coatings were lost and tissue loss occurred; therefore this group was not further analysed. The specimens of the two other groups, Clearfil SE and Admira Protect, were further treated and analysed after a total of 540, 660, 780 and 1020 cycles.

On each specimen 3 traces (200 Pixel, 32 Hertz, Sensor H0) with a total length of 4 mm at 200 µm intervals were recorded. For moisture control, a drop of water was placed on the specimens' surfaces, contactlessly removed after 30 sec with a piece of absorbent tissue and the measurement was directly started. The traces were analysed with special software (Mark III, Fries Research & Technology GmbH Bergisch-Gladbach, Germany). On both the reference area and the specimens' surface, parallel regression lines were constructed with a length of 0.5 mm. The vertical distance (µm) between both was defined as step height. The step height per specimen was calculated as the mean of the 3 traces. For quantifying the initial coating thickness and for monitoring wear of coatings or loss of dental hard tissue, the difference to the baseline measurement was calculated. A coating was defined as lost when the difference to baseline was  $\leq 0$ .



**Abbildung 1** Profilometrische Messwerte ( $\mu\text{m}$ , Mittelwert  $\pm$  Standardfehler) zu Beginn (IC = initiale Beschichtungsdicke) und nach 60 bis 1.020 Zyklen. Negative Werte bedeuten Verlust an Zahnhartsubstanz.

\* = statistisch signifikant zwischen IC und dem jeweiligen Messzeitpunkt innerhalb einer Gruppe ( $p$  jeweils  $\leq 0,005$ ); statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Gruppen zu den Messzeitpunkten IC, 420 Zyklen und 1.020 Zyklen sind durch unterschiedliche Kleinbuchstaben dargestellt ( $p$  jeweils  $\leq 0,05$ ).

**Figure 1** Profilometric values ( $\mu\text{m}$ , mean  $\pm$  standard error) initially (IC = initial coating thickness) and after 60 to 1.020 cycles. Negative values indicate dentine loss.

\* = statistically significant between IC and the respective measurement time point within one group ( $p \leq 0.005$  each); statistically significant differences between groups at measurement time points IC, 420 cycles and 1.020 cycles are indicated by different lower case letters ( $p \leq 0.05$  each).

## Statistik

Alle statistischen Prozeduren wurden mit IBM SPSS Statistik, Version 22 (Armonk, NY, USA) durchgeführt. Für einzelne Messzeitpunkte in den Gruppen Clearfil SE und Admira Protect wurden signifikante Abweichungen von der Normalverteilung festgestellt (Kolmogorov-Smirnov-Anpassungstest). Daher wurden für alle Vergleiche nicht-parametrische Tests verwendet. Der Vergleich der Gruppen untereinander nach Beschichtung, nach 420 Zyklen und nach 1.020 Zyklen erfolgte mit dem Kruskal-Wallis Test für unabhängige Stichproben und dem Mann-Whitney-U-Test als Anschlussstest. Das Signifikanzniveau wurde auf 0,05 festgelegt. Für den Vergleich der initialen Dicke der Beschichtung mit den Messwerten der folgenden Beobachtungszeitpunkte innerhalb einer Gruppe wurde der Wilcoxon Test für abhängige Stichproben verwendet. Das Signifikanzniveau wurde auf 0,005 (Bonferroni-Anpassung) festgelegt.

## Ergebnisse

Die Dicke der Beschichtungen bzw. Substanzverluste können Abbildung 1 entnommen werden, die Retention der Beschichtungen ist in Tabelle 2 dargestellt.

## Statistics

All statistical procedures were done with IBM SPSS statistics, version 22 (Armonk, NY, USA). There was a significant deviation from normal distribution for some measurement time points in the groups Clearfil SE and Admira Protect (Kolmogorov-Smirnov test). Therefore, non-parametric tests were used for all comparisons. The comparison of groups after coating application (initial coating thickness), after 420 cycles and after 1020 cycles was performed with the Kruskal-Wallis test for independent samples and the Mann-Whitney-U-Test as post hoc. The level of significance was set to 0.05. For comparison of the initial coating thickness and values at the subsequent time points within one group the Wilcoxon test for dependent samples was used. The level of significance was set to 0.005 (Bonferroni adjustment).

## Results

The calculated coating thickness/substance loss values are displayed in figure 1. The retention rate of coatings is shown in table 2.

Die initiale Dicke von Clearfil SE war signifikant niedriger ( $p \leq 0,01$ ) als die von Admira Protect und Seal&Protect, letztere unterschieden sich nicht signifikant voneinander.

Clearfil SE erwies sich als sehr stabil. Nach 300 Zyklen nahm die Beschichtungsdicke zwar signifikant ab, ab dem Messzeitpunkt 540 Zyklen zeigten sich vereinzelt Verluste, jedoch waren auch nach 1.020 Zyklen 83 % der Proben noch beschichtet. Die Abnahme der Messwerte, wie in Abbildung 1 dargestellt, war also eher durch Verschleiß als durch den Verlust an Beschichtungen gekennzeichnet.

Seal&Protect dagegen zeigte die schlechtesten Ergebnisse. Die Messwerte nahmen bereits nach 120 Zyklen signifikant im Vergleich zur initialen Schichtdicke ab; nach 420 Zyklen konnte bereits ein Verlust an Zahnhartsubstanz gemessen werden. Im Gegensatz zu den Beschichtungen mit Clearfil SE stand weniger der Verschleiß, sondern vielmehr der Verlust der Beschichtungen im Vordergrund. Bereits nach 120 Zyklen zeigten sich vereinzelt Verluste, nach 420 Zyklen waren mehr 64 % der Beschichtungen verloren gegangen.

Auch Admira Protect war Clearfil SE deutlich unterlegen. Nach einem initial signifikanten Verschleiß stiegen die Werte zunächst wieder an, um dann nach 300 Zyklen deutlich abzufallen. Ab dem Messzeitpunkt 180 Zyklen traten vereinzelt Retentionsverluste auf, nach 420 Zyklen waren 54 % und nach 1.020 Zyklen 93 % der Beschichtungen verloren gegangen. Nach 660 Zyklen konnten bereits deutliche Zahnhartsubstanzverluste nachgewiesen werden.

## Diskussion

Dentinadhäsive sind für den Verbund von Kompositen an präparierten Zahnoberflächen entwickelt worden. Die mechanische Bearbeitung des Dentins führt zur Ausbildung eines Smear-Layers, der durch Adhäsivsysteme entweder modifiziert oder entfernt wird. Selbsttätige Adhäsive sind so konzipiert, dass sie durch die Schmierschicht hindurch bis in das normal strukturierte Dentin demineralisieren und penetrieren können [20]. Eine erosiv veränderte Oberfläche unterscheidet sich jedoch deutlich von einer mechanisch bearbeiteten. Durch erosive Säureeinwirkungen wird die organische Matrix demineralisiert, sodass zumindest unter experimentellen Bedingungen eine mehrere Mikrometer dicke Kollagenfaserschicht exponiert wird. Diese kollagene Matrix wird in vivo vermutlich durch intraorale proteolytische Enzyme permanent abgebaut, sodass demineralisierte organische Strukturen mit nennenswerter Schichtstärke höchstwahrscheinlich nicht vorkommen [6]. Über die Histologie klinischer Erosionen ist wenig bekannt, jedoch dürften aktive Läsionen frei von Smear-Layer sowie durch Demineralisation und offene Tubuli charakterisiert sein. Daher wurden die Proben zu Beginn für einige Sekunden mit Zitronensäure behandelt, um den präparationsbedingten Smear-Layer zu entfernen. Wir haben in Vorversuchen rasterelektronenmikroskopisch und mit Elementanalysen nachgewiesen, dass der Smear-Layer vollständig entfernt war, die Säureeinwirkung jedoch nicht zu einer umfangreichen Freilegung der organischen Strukturen im Dentin führte. Damit entsprach die Oberfläche der Situation, die in der Mundhöhle von Patienten mit Erosionen vermutet wird.

The initial coating thickness of Clearfil SE was significantly lower ( $p \leq 0.01$ ) than that after coating with Admira Protect and Seal&Protect; the latter two did not differ significantly.

Coatings with Clearfil SE were most durable. After 300 cycles the coating thickness decreased significantly, after 540 cycles single coatings were lost, but even after 1020 cycles 83 % of the specimens remained coated. The reduction of values as displayed in Fig. 1 was induced rather by wear than by loss of retention.

Seal&Protect showed the worst results. Values significantly decreased as of 120 cycles; after 420 cycles dentine tissue loss occurred. In contrast to the coatings with Clearfil SE, a complete loss of coatings was found rather than wear. Already after 120 cycles retention loss started, after 420 cycles 64 % of the coatings were lost.

Admira Protect was also much less effective than Clearfil SE. After an initial loss of coating thickness, values increased up to 300 cycles and afterwards again decreased significantly. As of 180 cycles loss of coatings started; after 420 cycles 54 % and after 1020 cycles 93 % of coatings were lost. After 660 cycles distinct loss of dentine was found.

## Discussion

Dentine adhesives are developed for bonding composite materials to bur treated dentine. This mechanical treatment results in the formation of a smear layer, which is modified or removed by the adhesive system. Self-etching systems must be able to etch and penetrate through the smear layer and to infiltrate the dentine underneath [20]. An erosively altered surface, however, differs distinctly from a mechanically treated surface. An acid impact demineralises the organic structures, leads, at least under in vitro conditions, to the exposure of a collagenous layer several micrometers in thickness. Under in vivo conditions, however, such layers probably do not exist, because the matrix is continuously degraded by intraoral proteolytic enzymes [6]. Overall, little is known about the histology of in vivo erosion; however, considering the pathomechanism of erosion, it can be assumed that such lesions are free from smear layer and are characterised by opened tubules and slight demineralisation. To mimic this particular histological feature, specimens were pre-treated for a few seconds with citric acid. In pre-tests, we have verified by scanning electron microscopy and by element analysis that the smear layer was completely removed without any extensive exposure of the organic structures. The resulting surface corresponded, therefore, with the assumed in vivo histology of dentine erosion.

The erosion-abrasion protocol used in the present study is an innovation for investigating the durability of resin-based coatings used for therapy of dental erosion in dentine. Coatings on tooth surfaces are interfaces prone to a huge variety of biological, chemical, physico-mechanical or thermal impacts, which are clearly different from those impacting the dentine-

	IC	60	120	180	240	300	360	420	540	660	780	1020
CF	100	100	100	100	100	100	100	100	92	83	83	83
S&P	100	100	93	93	79	57	36	36	---	---	---	---
Admira	100	100	100	93	93	64	50	46	29	8	7	7

**Tabelle 2** Retentionsrate (%) der Beschichtungen mit Clearfil SE (CF), Seal&Protect (S&P) und Admira Protect (Admira). Differenzen  $\leq 0$  zwischen Baseline und den folgenden Messzeitpunkten IC (initiale Beschichtungsdicke) sowie 60 bis 1020 Zyklen wurden als vollständiger Verlust definiert.

**Table 2** Retention rate (%) of coatings with Clearfil SE (CF), Seal&Protect (S&P) or Admira Protect (Admira). Differences  $\leq 0$  between baseline and values at IC (initial coating thickness) and 60 to 1.020 cycles each were defined as total loss. (Abb. 1, Tab. 1 u. 2: N. Schlüter)

Das in der Studie verwendete Erosions-Abrasions-Protokoll mit Thermocycling ist eine Innovation für die Untersuchung der protektiven Eigenschaften von kompositbasierten Beschichtungen zur Therapie von Erosionsdefekten im Dentin. Beschichtungen auf Zahnoberflächen stellen Grenzflächen mit äußerst vielfältigen biologischen, chemischen, physiko-mechanischen sowie thermischen Interaktionen dar, die sich von denen des Grenzsystems Dentin-Hybridschicht-Restaurationsmaterial unterscheiden. Die Bestimmung von Haftwerten allein hat daher sicher nur limitierte Aussagekraft für die vorliegende Fragestellung. Die entsprechenden relevanten Faktoren wurden im vorliegenden Versuch daher im Sinne eines dauerhaften thermo-chemo-mechanischen Stress simuliert. Die angewandten Versuchsbedingungen lehnten sich an bisher verwendete Versuchsbedingungen an [9]. Temperaturwechsel zwischen 5 und 55 °C stellen den Temperaturbereich auf Zahnoberflächen dar [11] und werden standardmäßig bei Thermocyclingversuchen verwendet. Geht man von 2 Zahnputzereignissen am Tag aus, entsprechen 420 Bürstereignisse etwa einem halben Jahr häuslicher Mundhygiene, 1.020 Zyklen entsprechend etwa eineinhalb Jahren.

Seal&Protect ist ein Produkt zur Therapie von Hypersensibilitäten und wurde in diese Untersuchung eingeschlossen, da zu diesem Material die meisten publizierten Daten vorliegen [2, 3, 17, 21, 22]. Die organische Matrix besteht aus einfachen Di- und Trimethacrylaten sowie PENTA, dessen Phosphatgruppe die haftvermittelnde Struktur darstellt. PENTA kann Hydroxylapatit demineralisieren und ermöglicht die Diffusion von Monomeren ins Dentin [12]. Seal&Protect war etwa bis 120 Zyklen nahezu vollständig auf der Probenoberfläche retiniert, mit zunehmender Zyklenzahl nahm die Retention der Beschichtungen jedoch ab, während die Zahnhartsubstanzverluste entsprechend deutlich zunahmten. Ähnliche Ergebnisse fanden sich in der Studie von *Wegehaupt et al.* [21], in der zwar ohne Thermocycling, jedoch mit vergleichbaren Bürsteinwirkungen (40 min Bürstzeit entsprechend 240 Zyklen im vorliegenden Versuch) eine nahezu vollständige Schutzwirkung nachweisen werden konnte. Nach längerer Bürstzeit dagegen (100 min, entsprechend etwa 360 Zyklen im vorliegenden Versuch) zeigte sich kein protektiver Effekt mehr [21]. Ebenso bestätigen die vorliegenden Ergebnisse die klinischen Daten von *Sundaram et al.* [17]. Adhäsive, die PENTA enthalten, zeigen grundsätzlich ähnliche Haftwerte wie andere selbststättende Produkte [14], sodass von den entsprechenden komplexer formulierten Dentinadhäsiven möglicherweise bessere Ergebnisse als von dem hier verwendeten Desensitizer zu erwarten sind.

hybrid layer-restoration-material system. The analysis of bond strength values has therefore probably only limited explanatory power. Thus, the relevant factors were investigated in the present study with a long-term simulation of thermo-chemo-mechanical stress. The protocol was chosen according to previous performed studies [9]. The changes in temperature (5 °C and 55 °C) represent the in vivo temperature range on tooth surfaces [11] and are standard for thermocycling studies. Assuming two tooth brushing events per day, 420 erosion-abrasion cycles simulate approximately half a year of oral hygiene, 1020 cycles approximately one and a half years respectively.


Seal&Protect is a resin-based desensitiser and was included because it was widely used in similar experiments in the literature [2, 3, 17, 21, 22]. The organic matrix of this product contains di- and trimethacrylates as well as PENTA, the phosphate group of which represents the adhesion promoting structure. PENTA is able to demineralise hydroxyapatite and facilitates the diffusion of monomers into dentine [12]. Nearly all Seal&Protect coatings were retained up to 120 cycles, but afterwards increasing de-coating occurred resulting in loss of dental hard tissue. Comparable results were found in the study by *Wegehaupt et al.* [21], using comparable brushing impacts (40 min brushing corresponding to 240 cycles in the present study) but without thermocycling. Under these conditions, almost complete protection was found; after a longer brushing duration (100 min brushing corresponding to 360 cycles in the present study), however, these coatings were not effective [21]. The present results also corroborate the outcome of the clinical study of *Sundaram et al.* [17]. Adhesives containing PENTA in general show similar bond strength values as other self-etching products [14]; thus, PENTA-based adhesives might show better retention rates than the respective desensitiser used in the present study.

In comparison to Seal&Protect Admira Protect showed a somewhat better retention and as a consequence better protective effects. The product contains Bis-GMA and HEMA, the latter is hydrophilic; it increases the wetting properties of dentine and promotes bond strength. Due to these hydrophilic properties, however, the material can adsorb water even in polymerised state, which may cause swelling and staining; HEMA is also prone to hydrolysis phenomena [19]. In the present study this is reflected in the increase of coating thickness up to 240 cycles and a subsequent loss of retention. The demineralisation causing component of Admira Protect con-

Im Vergleich zu Seal&Protect zeigte Admira Protect eine etwas bessere Retention und damit auch bessere protektive Eigenschaften. Das Produkt basiert auf Bis-GMA und HEMA, welches aufgrund seiner Hydrophilie die Benetzungseigenschaften des Dentins und dadurch die Haftwerte deutlich verbessert. Aufgrund seiner hydrophilen Eigenschaften adsorbiert es jedoch auch in polymerisiertem Zustand Wasser, was zu Volumenzunahme und Verfärbungen führen kann; ebenso ist HEMA anfällig für Hydrolysephänomene [19]. Diese Eigenschaft zeigt sich im vorliegenden Versuch in der Zunahme der Schichtdicke bis Zyklus 240 und anschließendem Retentionsverlust. Die demineralisierende Komponente von Admira Protect besteht aus organischen Säuren, ansonsten ist ein anorganisch-organisches Copolymer (Ormocer) enthalten. Das entsprechende Adhäsiv (Admira Bond) ist ähnlich zusammengesetzt, wird jedoch nach Phosphorsäureätzung angewendet. Zur Haftung sind jedoch wenig Daten publiziert, prinzipiell scheint dieses Material aber ähnliche Haftwerte aufzuweisen wie Clearfil SE [1].

Das eindeutig beste Ergebnis zeigte sich für Beschichtungen mit Clearfil SE, die selbst nach 1.020 Zyklen noch nahezu vollständig retiniert waren, wenn auch mit zunehmender Versuchsdauer ein kontinuierlicher Verschleiß messbar war. Clearfil SE ist ein etabliertes und gut untersuchtes 2-Schritt selbstätzendes Dentinadhäsiv [13, 15]. Es ist ein komplex zusammengesetztes Produkt, dessen Haftung durch MDP vermittelt ist. Dieses Molekül gehört zu der Gruppe der sauren Phosphatmonomere und sein Wirkungsmechanismus ist gut untersucht. MDP adsorbiert an Hydroxylapatit und entmineralisiert es. Neben elektrostatischen Interaktionen der Phosphatgruppe von MDP mit Kalzium-Ionen des Hydroxylapatits können sich auch kovalente Bindungen durch Kondensation mit Phosphationen des Hydroxylapatits ausbilden. Weiterhin entstehen durch Selbstorganisation von MDP-Molekülen, welche durch jeweils ein Kalzium-Ion verbunden sind, Nanoschichten [5]. Clearfil SE gehört zu den milden selbstätzenden Adhäsiven, möglicherweise ist diese Eigenschaft in Verbindung mit der Affinität von MDP zu Kalzium für den Verbund zu der Smear-Layer-freien, leicht demineralisierten Oberfläche von Dentinerosionen besonders geeignet.

## Schlussfolgerung


Zusammengefasst zeigen diese ersten Ergebnisse, dass kompositbasierte Beschichtungen erosiv/abrasiv bedingte Dentinläsionen wirkungsvoll verringern können. Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede in den protektiven Eigenschaften eines Adhäsivs und 2 kompositbasierten Desensitisern. Die Studie gibt erste Hinweise darauf, dass Clearfil SE ein geeignetes Material für das Beschichten erodierenden Dentins sein könnte. Projizierte Effekte von eineinhalb Jahren in vivo legitimieren jedoch die Forderung nach dauerhafteren und damit effektiveren Beschichtungen. 

**Interessenkonflikt:** Die Autoren erklären, dass kein Interessenkonflikt im Sinne der Richtlinien des International Committee of Medical Journal Editors besteht.

sists of organic acids; additionally, an inorganic-organic copolymer (Ormocer) is part of the preparation. The respective adhesive system (Admira Bond) is comparably composed, but requires a total-etch procedure with phosphoric acid. Bond strength data of Admira Bond are limited, but one study has shown comparable values to those of Clearfil SE [1].

The best results were found for the coatings with Clearfil SE, which were nearly completely retained until 1020 cycles, even though a continuous wear occurred. Clearfil SE is an established and intensively investigated 2-step self-etching dentine adhesive [13, 15]. It is a complexly composed product, including MDP as relevant molecule for bonding. This molecule is member of a group of acidic phosphate monomers and the mode of action of this compound is well known. MDP adsorbs to hydroxyapatite and induces demineralisation. In addition to electrostatic interactions of the phosphate group of MDP with the calcium ions of hydroxyapatite covalent bindings from condensation with the phosphate ions of the hydroxyapatite can occur. Furthermore, nano-layers can be formed by self-organisation of MDP molecules, connected via a calcium ion [5]. Clearfil SE is a mild self-etching adhesive which may make it, in conjunction with the affinity of MDP to calcium, particularly suitable for a strong and durable bond to the smear layer free and slightly demineralised surfaces of dentine erosion.

## Conclusion

The results of the present study show that resin-based coatings can effectively reduce erosive dentine wear. However, marked differences between the tested adhesive and resin-based desensitisers with respect to durability and protective properties were found. The study indicates that Clearfil SE might be an appropriate material for the coating of eroded dentine. Projected effects of one and a half years clinical service, however, emphasise the need for seeking more effective coating strategies. 

### Korrespondenzadresse

Prof. Dr. C. Ganß  
Poliklinik für Zahnerhaltungskunde und Präventive Zahnheilkunde  
Medizinisches Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde  
Justus-Liebig-Universität, 35392 Gießen, Deutschland  
carolina.ganss@dentist.med.uni-giessen.de



## Literatur

1. Abdalla AI, Feilzer AJ: Four-year water degradation of a total-etch and two self-etching adhesives bonded to dentin. *J Dent* 2008;36:611–617
2. Azzopardi A, Bartlett DW, Watson TE, Sherriff M: The measurement and prevention of erosion and abrasion. *J Dent* 2001;29:395–400
3. Azzopardi A, Bartlett DW, Watson TE, Sherriff M: The surface effects of erosion and abrasion on dentine with and without a protective layer. *Br Dent J* 2004;196:351–354
4. Bartlett D, Sundaram G, Moazzez R: Trial of protective effect of fissure sealants, in vivo, on the palatal surfaces of anterior teeth, in patients suffering from erosion. *J Dent* 2011;39:26–29
5. Fukegawa D, Hayakawa S, Yoshida Y, Suzuki K, Osaka A, Van Meerbeek B: Chemical interaction of phosphoric acid ester with hydroxyapatite. *J Dent Res* 2006;85:941–944
6. Ganss C, Lussi A, Schlueter N: The histological features and physical properties of eroded dental hard tissues. *Monogr Oral Sci* 2014;25:107
7. Ganss C, Lussi A, Schlueter N: Dental erosion as oral disease: insights in etiological factors and pathomechanisms, and current strategies for prevention and therapy. *Am J Dent* 2012;25:251–264
8. Ganss C, Schulze K, Schlueter N: Toothpaste and erosion. *Monogr Oral Sci* 2013;23:88–99
9. Ganss C, von Hinckeldey J, Tolle A, Schulze K, Klimek J, Schlueter N: Efficacy of the stannous ion and a biopolymer in toothpastes on enamel erosion/abrasion. *J Dent* 2012;40:1036–1043
10. Huysmans MC, Young A, Ganss C: The role of fluoride in erosion therapy. *Monogr Oral Sci* 2014;25:230–243
11. Longman CM, Pearson GJ: Variations in tooth surface temperature in the oral cavity during fluid intake. *Biomaterials* 1987;8:411–414
12. Moszner N, Salz U, Zimmermann J: Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. *Dent Mater* 2005;21:895–910
13. Peumans M, Kanumilli P, De Munck J, Van Landuyt K, Lambrechts P, Van Meerbeek B: Clinical effectiveness of contemporary adhesives: a systematic review of current clinical trials. *Dent Mater* 2005;21:864–881
14. Sarr M, Kane AW, Vreven J et al.: Microtensile bond strength and interfacial characterization of 11 contemporary adhesives bonded to bur-cut dentin. *Oper Dent* 2010;35:94–104
15. Scherrer SS, Cesar PE, Swain MV: Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: a critical literature review. *Dent Mater* 2010;26:e78–e93
16. Sundaram G, Bartlett D, Watson T: Bonding to and protecting worn palatal surfaces of teeth with dentine bonding agents. *J Oral Rehabil* 2004;31:505–509
17. Sundaram G, Wilson R, Watson TE, Bartlett D: Clinical measurement of palatal tooth wear following coating by a resin sealing system. *Oper Dent* 2007;32:539–543
18. Sundaram G, Wilson R, Watson TE, Bartlett DW: Effect of resin coating on dentine compared to repeated topical applications of fluoride mouthwash after an abrasion and erosion wear regime. *J Dent* 2007;35:814–818
19. van Landuyt K, Snauwaert J, De Munck J et al.: Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials* 2007;28:3757–3785
20. van Meerbeek B, De Munck J, Yoshida Y et al.: Buonocore memorial lecture. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. *Oper Dent* 2003;28:215–235
21. Wegehaupt FJ, Tauböck TT, Attin T: Durability of the anti-erosive effect of surfaces sealants under erosive abrasive conditions. *Acta Odontol Scand* 2013;71:1188–1194
22. Wegehaupt FJ, Tauböck TT, Sener B, Atukeren J: Influence of light-curing mode on the erosion preventive effect of three different resin-based surface sealants. *Int Dent J* 2012;2012:874359