

Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Direktor Prof. Dr. Reinhard Hickel

**In vitro Untersuchungen zur mechanischen Stabilität
endodontischer Materialien nach Alterung**

Dissertation

zum Erwerb des Doktorgrades der Zahnmedizin
an der Medizinischen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Stefanie Wildgen

aus
München

Jahr
2018

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München

Berichterstatlerin: Prof. Dr. Dipl-Ing. Nicoleta Ilie

Mitberichterstatte: Prof. Dr. Dr. Johannes Randzio

Dekan: Prof. Dr. med. dent. Reinhard Hickel

Tag der mündlichen Prüfung: 14.06.2018

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Literaturübersicht	3
2.1	Chemie und Eigenschaften ausgewählter Materialklassen aus dem Anwendungsbereich der Endodontie	3
2.1.1	Epoxid-Amin-Harz.....	3
2.1.2	Methacrylat	5
2.1.3	Polysiloxan.....	8
2.1.4	Zinkoxid-Eugenol	9
2.1.5	Calciumhydroxid.....	11
2.1.6	Glasionomerzement.....	12
2.1.7	Hydraulischer Kalziumsilikatzement	14
2.2	Begriffserklärungen zur Anwendung endodontischer Materialien	18
2.2.1	Direkte -und indirekte Überkappung, Liner und Bases	18
2.2.2	Indikationen bioaktiver endodontischer Zemente	20
2.2.3	Temporäre Wurzelkanalfüllpasten und Wurzelkanalsealer	23
3	Material und Methode	25
3.1	Materialauswahl	25
3.2	Herstellung und Lagerung der Prüfkörper	35
3.3	Die instrumentierte Eindringprüfung	38
3.4	Statistische Verfahren	39
4	Ergebnisse	41
4.1	Polymere	41
4.1.1	AH Plus	45
4.1.2	2Seal	46
4.1.3	Adseal.....	47
4.1.4	EndoRez	48
4.1.5	Epiphany	49
4.2	Zinkoxid-Eugenol und Calciumhydroxid	49
4.2.1	Tubli-Seal.....	54
4.2.2	Cp-Cap	55

4.2.3	Pulpal.....	55
4.2.4	Pulp canal Sealer	56
4.2.5	Ultracal	57
4.2.6	Hydroxyline.....	58
4.3	Glasionomerzement und modifizierter Glasionomerzement	59
4.3.1	Ketac Bond.....	63
4.3.2	Vitre Bond	64
4.3.3	Fuji Lining.....	65
4.4	Hydraulischer Kalziumsilikatzement.....	66
4.4.1	Biodentine	70
4.4.2	MTA Angelus grau	71
4.4.3	MTA Angelus weiß.....	73
4.4.4	Medcem.....	74
4.4.5	MTA rapid.....	75
4.4.6	Pro Root MTA.....	76
5	Diskussion.....	78
5.1	Diskussion der Materialauswahl und Methodik.....	78
5.2	Diskussion der Ergebnisse	81
5.2.1	Polymere	81
5.2.2	Zinkoxid-Eugenol und Calciumhydroxid	85
5.2.3	Glasionomerzement und modifizierter Glasionomerzement.....	88
5.2.4	Hydraulischer Kalziumsilikatzement	90
6	Zusammenfassung und Ausblick	94
	Literaturverzeichnis	97
	Abkürzungsverzeichnis	116
	Abbildungsverzeichnis	118
	Tabellenverzeichnis	119
	Anhang.....	121
	Danksagung.....	122
	Eidesstattliche Versicherung	123

1 Einleitung

Als Endodont wird die anatomisch-funktionelle Einheit der Zahnpulpa mit dem umliegenden Dentin bezeichnet. Das Endodont steht mit dem Foramen apicale der Wurzelspitze, und auch über akzessorische Kanäle mit dem Parodontium in Verbindung. Aus diesem Grund befasst sich die Endodontologie auch mit der Behandlung der periapikalen Region (Hellwig, et al., 2007). Diese Erläuterungen lassen bereits den Umfang einer Selektion aus dem Bereich „endodontische Materialien“ erahnen.

Im Bereich Endodontie können bei einer Indikation völlig unterschiedliche Stoffe zum Einsatz kommen, aber auch sehr spezifische Materialien in verschiedenen Bereichen angewendet werden. Es ergeben sich für jede Indikation besondere Anforderungen in der Wirkungsweise und den Materialeigenschaften. Die jeweiligen, spezifischen Anforderungen können von den angebotenen Produkten nur in unterschiedlichem Maße erfüllt werden. Bei einem Material zur Überkappung der vitalen Pulpa stehen zum Beispiel die Bioaktivität und -kompatibilität sowie die antibakterielle Wirkung, die Druckfestigkeit, die Isolierung gegenüber Temperaturschwankungen und auch die Verarbeitbarkeit im Fokus. Um endodontische Materialien wie Sealer, Liner, Bases und hydraulische Kalziumsilikatzemente langfristig erfolgreich einzusetzen, werden die spezifischen Materialeigenschaften um weitere biologische, physikalische und praktische Anforderungen ergänzt. Mit Hilfe moderner Prüfverfahren und Testmethoden sind detaillierte Aussagen zu all diesen Materialeigenschaften möglich. Bei der Literaturrecherche zu den mikromechanischen Eigenschaften Härte und Elastizitätsmodul für Materialien aus dem Bereich der Endodontie, wird man jedoch nur schwer fündig. Die wenigen Angaben dazu, behandeln meist nur sehr kleine Materialgruppen, wodurch diese Studien keinen Gesamteindruck zu den unterschiedlichen Stoffklassen vermitteln können. Vergleiche zwischen den Studien sind durch unterschiedliche Methodik nur schwer möglich. Aufgrund der breiten Verteilung der endodontischen Materialien auf verschiedene Stoffklassen, zeigen sich stark abweichende Werte hinsichtlich der mikromechanischen Eigenschaften.

Die Entwicklung von Wurzelkanalsealern verlief von pastenartigen Sealern, über Zemente hin zu Polymeren. In Zukunft erhofft man durch interne Verklebung und Ausbildung eines Monoblocks eine Verstärkung des endodontisch behandelten Zahnes zu erreichen, um so das Frakturrisiko minimieren zu können (Mounce, 2007). Auch im Bereich der bioaktiven Zemente gibt es einige Neuerungen. In der endodontischen Chirurgie haben sie sich be-

währt, inzwischen wird ihr Einsatz auch als Dentinersatzmaterial geprüft (Kenchappa, et al., 2015). Daraus lässt sich schließen, dass in diesem Bereich die Generierung von Labor-
daten an Wichtigkeit gewinnt. Die Untersuchung mikromechanischer Eigenschaften endo-
dontischer Materialien aus verschiedenen Stoffklassen soll die Wissenslücke schließen,
und zum Verständnis der Materialeigenschaften dieses großen Gebietes beitragen. Mit der
vorliegenden Studie werden die mikromechanischen Eigenschaften Vickershärte und Elas-
tizitätsmodul von 20 verschiedenen endodontischen Materialien gezeigt, sowie deren Ver-
halten nach Alterung unter Laborbedingungen in einem Zeitraum von sechs Monaten.
Durch statistische Auswertung werden die Unterschiede der mikromechanischen Eigen-
schaften der Materialien, sowie der Einfluss der Zeit detektiert. Nicht zuletzt sollen die
Untersuchungen einen Anstoß dazu geben weitere Werkstoffkennwerte zu generieren, um
diese Grundlagenforschung voran zu treiben.

2 Literaturübersicht

2.1 Chemie und Eigenschaften ausgewählter Materialklassen aus dem Anwendungsbereich der Endodontie

Die Endodontie befasst sich mit der Pathologie des Pulpa-Dentin-Komplexes und des periapikalen Gewebes. In diesem Bereich kommen unterschiedliche Wirkstoffe und Materialien zum Einsatz. Die folgende Auswahl stellt einen Auszug der Materialklassen dar, die sowohl zur Vitalerhaltung des Pulpa-Dentin-Komplexes als auch bei der Behandlung des erkrankten Endodonts zur Anwendung kommen. Die Chemie dieser Stoffklassen und deren Eigenschaften werden im Folgenden erläutert.

2.1.1 Epoxid-Amin-Harz

Epoxidharze sind Kunstharze, die in Verbindung mit einem Härter zu einem duroplastischen, makromolekularen Kunststoff reagieren. Sie werden aus Epichlorhydrin und Diphenolen hergestellt. Durch abwechselnde Kondensation in alkalischer Lösung entsteht ein Epoxy-Makromolekül. Epoxidharze besitzen gute mechanische Eigenschaften und zeigen eine hohe Beständigkeit gegenüber Temperaturschwankungen und Chemikalien. Sie gelten daher als hochwertige und auch teure Kunststoffe (Domke, 1986). Die erste Herstellung von Epoxidharzen fand in der Schweiz durch De Trey Frères SA statt. 1945 wurde erstmals ein Epoxidharz als Klebstoff vorgestellt (Seymour & Raymond, 1981). 1954 wurde durch André Schroeder ein Wurzelkanalsealer auf Epoxidharz Basis entwickelt (Schroeder, 1954). Das Präparat AH 26 (Dentsply De Trey, Konstanz) zählt zu den weltweit am meisten verwendeten Wurzelkanalsealern (Rödig, et al., 2005). Das Nachfolgeprodukt AH Plus (Dentsply De Trey, Konstanz) wurde 1995 eingeführt.

Zu beiden Sealern existieren zahlreiche Studien. Bei der Bewertung neuer Wurzelkanalfüllmaterialien werden diese häufig als „Goldstandard“ zum Vergleich herangezogen (Saleh, et al., 2004), (Sevimay & Dalat, 2003), (Tagger, et al., 2002). Bei beiden Produkten handelt es sich um Bisphenol basierte Epoxidharze. Diese stellen 75 % der weltweit verwendeten Epoxidharze dar. Als Härter kommen basische Amine zur Anwendung. Die Verbesserung des Produkts AH Plus gegenüber AH 26 liegt hauptsächlich im Austausch des Hexamethylentetramin zu einem diskundären Diamin. Aus Hexamethylentetramin wird im sauren Milieu Formaldehyd abgespalten, dies beeinträchtigte die Biokompatibilität des

AH 26 als Wurzelkanalsealer (Koulaouzidou, et al., 1998), (Spångberg, et al., 1993). Der Sealer AH Plus wird auch unter anderen Namen, wie zum Beispiel „Topseal“ oder „2 Seal“ vertrieben. Weitere Beispiele von Sealern dieser Stoffklasse sind „Adseal“ (Cumdente, Tübingen, Deutschland), „Perma Evolution“ (Alfred Becht GmbH, Offenburg, Deutschland) und „Acroseal“ (Septodont, Cedex, France), welcher einen Calciumhydroxidzusatz enthält. Hinsichtlich der Zugabe von Calciumhydroxid in eine polymere Matrix ist anzumerken, dass die Calciumionenabgabe nur in geringem Maße stattfindet (Eldeniz, et al., 2007) und diese nur nachgewiesen werden kann solange die Komponenten nicht ausgehärtet sind (Duarte, et al., 2000). Bei vergleichenden Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Zusammensetzung - hinsichtlich Art und Menge der Einzelkomponenten, entscheidenden Einfluss auf Werkstoffeigenschaften wie Löslichkeit, Adhäsion, Abbindezeit und thermische Stabilität hat (Marciano, et al., 2011).

AH Plus wird als Referenzmaterial bei Untersuchungen neuer Wurzelkanalsealer herangezogen, da dieser Sealer hinsichtlich der biologischen, praktischen und physikalischen Anforderungen in zahlreichen Studien untersucht wurde und, wie nachfolgend erläutert, gute Ergebnisse gezeigt hat. Obwohl auch bei AH Plus initial eine geringe Formaldehydfreisetzung messbar ist, können Epoxidharze im abgebundenen Zustand als biokompatibel und als nicht irritierend auf das apikale Gewebe bewertet werden (Geurtsen & Leyhausen, 1997), (Tronstad & Wennberg, 1980). AH Plus weist mäßige antimikrobielle Eigenschaften auf. Diese sind auf den Inhaltsstoff Bisphenol-A-(di)-methacrylat und die Formaldehydfreisetzung während des Abbindevorgangs zurückzuführen (Cobancara, et al., 2004).

Die dreidimensionale bakteriendichte Obturation des Wurzelkanals stellt einen wichtigen Faktor für einen dauerhaften Erfolg der Behandlung dar. Die Dichtigkeit von Wurzelkanalsealern kann mit Isotopen, Bakterien, elektrochemischen Untersuchungen, gaschromatografischen Methoden oder Farbstoffen überprüft werden. Allgemein kann für AH Plus und AH 26 eine gute Dichtigkeit ausgesprochen werden, die durch die oben besprochenen Methoden determiniert wurden (Suprabha, et al., 2002), (Matloff, et al., 1982), (Delivanis & Chapman, 1982).

Das langfristige Abdichtungsvermögen eines Wurzelkanalsealers wird durch verschiedene Werkstoffeigenschaften beeinträchtigt. Positiven Einfluss hat dabei die geringe Abbindeexpansion der Epoxidharze (4- 5%), sowie die Volumenstabilität nach Aushärtung (Ørstavik, et al., 2001). Außerdem zeigt AH Plus eine verhältnismäßig hohe Haftkraft so-

wohl zum Dentin, als auch zu Guttapercha (Lee, et al., 2002). Um eine dreidimensionale Obturation zu erreichen spielt das Fließverhalten eine wichtige Rolle. Es konnte belegt werden, dass AH Plus aufgrund der guten Fließeigenschaften in Seitenkanäle penetrieren kann und diese abdichtet (Venturi, et al., 2003). Positive Auswirkungen auf die Langzeitstabilität hat die geringe Löslichkeit (Schäfer & Zandbiglari, 2003), sowie die geringe Wasseraufnahme von 0,25 Gew% (Vitti, et al., 2013).

2.1.2 Methacrylat

Die erste industrielle Produktion polymerer Acrylester erfolgte 1927 durch die Firma Rohm und Hass in Darmstadt. Im Gussverfahren konnten sie 1934 erstmals Plexiglas aus Methylmethacrylaten herstellen (Riddle, 1954). Bereits 1975 wurde der Kunststoffsealer Hydron (Fa. Hydron Technologies, Pompano Beach, USA) entwickelt. Dieser Sealer enthielt eine sehr hydrophile Matrix und musste wegen Wasseraufnahme und Quellung (Benkell, et al., 1976) sowie anderen negativen klinischen Ergebnissen vom Markt genommen werden (Ebert & Roggendorf, 2012), (Osins, et al., 1983), (Reid, et al., 1992). Daraufhin wurden einige Versuche unternommen um die Materialeigenschaften für den Einsatz in Wurzelkanälen zu verbessern (Zidan & El Deeb, 1985), (Leonard, et al., 1996), (Ahlberg & Tay, 1998). Nach einigen Jahren und vielen neuen Erkenntnissen konnten die Versuche von Kataoka und Kollegen (Kataoka, et al., 2000) zu der Entwicklung von adhäsiven Sealern auf Methacrylatbasis führen.

In der Füllungstherapie haben sich Klebetechniken in Verbindung mit Kompositen auf Methacrylatbasis längst etabliert. Auch in der Endodontie hofft man Dentinkanälchen und Feinheiten des Wurzelkanalsystems mit Hilfe von adhäsiven Systemen füllen zu können, um so die Zähne zu stabilisieren (Rawlinson, 1989), (Patel, et al., 2007). Außerdem sollte durch die neue Technik das Risiko von Wurzellängsfrakturen nach Wurzelkanalbehandlung reduziert werden (Schwartz, 2006).

In einer Übersichtsarbeit von Kim et al. wurden alle gängigen Sealer auf Methacrylatbasis, ähnlich wie die Dentinbonding-Systeme in vier Generationen eingeteilt (Kim, et al., 2010). Im Folgenden werden die beiden bekanntesten Systeme „Epiphany/Resilon“ und „Endo-Rez“ vorgestellt.

Das Resilon-System

Im Jahr 2003 kam mit der Entwicklung von Epiphany¹ (Fa. Pentron Clinical Technologies, Wallingford, USA) ein Wurzelkanalsealer auf den deutschen Markt, der wie ein fließfähiges, mäßig gefülltes Komposit auf Methacrylatbasis aufgebaut ist. Bei Sealern dieser Stoffklasse besteht die Möglichkeit zur Selbst- und Lichthärtung (Ebert & Roggendorf, 2012). Der Sealer Epiphany besteht aus einer Matrix aus BisGMA (Bisphenol-A-glycidyl-(di)methacrylat), ethoxyliertem BisGMA, UDMA (Urethan-di-methacrylat) und hydrophilen, difunktionalen Methacrylaten sowie Photoinitiatoren. Der Füllstoffanteil beträgt 70% und besteht aus Calciumhydroxid, Bariumglas, Bariumsulfat, Wismutoxichlorid und Silikat (Ebert & Roggendorf, 2012). Der Sealer wird in Verbindung mit einem selbstätzenden Primer und Dentinhaftvermittlern kombiniert. Ein adhäsiver Verbund zu dem Füllmaterial Guttapercha ist nicht möglich. Deshalb wurde gleichzeitig mit dem Sealer Epiphany ein Ersatz zu Guttapercha entwickelt, das die gleiche Konsistenz aufweist, und mit allen etablierten Fülltechniken wie Guttapercha verwendet werden kann. Dieses neuartige Kernmaterial (Resilon) besteht aus dem Polymer Polycaprolacton, Füllstoffen und bioaktivem Glas (Firma Resilon Research LLC, Madison, USA) (Ebert & Roggendorf, 2012). Der Vorteil dieses Materials soll im adhäsiven Verbund zwischen Sealer und Kernmaterial liegen. Mit dem Resilon System soll also ein sogenannter „Monoblock“ aus Primer, Sealer und Kernmaterial im Wurzelkanal möglich sein (Rödig, et al., 2005).

Das EndoRez-System

Bei dem 2001 eingeführtem Sealer EndoRez (Ultradent, West South Jordan, UT, USA) handelt es sich um einen dualhärtenden, fließfähigen Kompositsealer auf UDMA-Basis. Im Gegensatz zu Epiphany ist er niedrig gefüllt und wird ohne Primer verwendet. Durch den Zusatz von Phosphatesteren wurden die hydrophilen Eigenschaften erhöht. Dadurch erhofft man ein besseres Anfließen an die noch leicht feuchte Kanalwand zu erreichen (Ebert & Roggendorf, 2012), (Rödig, et al., 2005).

Da auch dieser Sealer keine Verbindung zu Guttapercha aufbauen kann, wurden für das System Guttapercha Spitzen mit Kunststoffkomponenten (Polybutadien-Diisocyanat-Methacrylat) überzogen (EndoRez Points, Ultradent). Somit ist eine Haftung zwischen

¹ Epiphany wird heute auch unter anderen Namen (RealSeal, Next, SimpliFill, InnoEndo, Resinate) vertrieben (Pameijer & Zmener, 2010).

methacrylatbasierten Sealern und dem Wurzelfüllungs-Kernmaterial ermöglicht (Grubbs, et al., 2000).

Neben den verschiedenen Untersuchungen zu Biokompatibilität und Zytotoxizität der Sealer und des Kernmaterials, zu deren bakterieller Dichtigkeit, Verträglichkeit mit den Wurzelkanalspülflüssigkeiten und deren Entfernbarkeit sind noch spezielle Untersuchungen zu beiden oben genannten Systemen notwendig. Zudem stellt sich auch hier die Frage in wie weit die adhäsive Dentinhaftung im schwierigen Bereich des Wurzelkanals, mit den anatomischen Besonderheiten funktioniert. Zusätzlich kommt es intrakanalär auch zu einem sehr hohen C-Faktor, das heißt, zu einem ungünstigen Verhältnis von gebundenen zu ungebundenen Flächen. Dies führt zur vermehrten Schrumpfung bei der Polymerisation, und somit zu Spannungen im Material. Anders als bei der koronalen Anwendung muss noch geklärt werden ob die Dentinhaftung funktioniert - auch im Fall der Sklerosierung, Kontamination mit Spülflüssigkeiten und mit Restfeuchtigkeit.

Eine weitere Herausforderung ist die Adhäsion des Sealers zum Kernmaterial, wobei nicht gesichert ist, ob ein Monoblock gebildet werden kann und ob dadurch der Frakturwiderstand der Wurzel erhöht wird. Zahlreiche Studien zeigen ein besseres Abdichtungsvermögen der adhäsiven Sealer gegenüber konventionellen Systemen mit Guttapercha, diese Ergebnisse werden teilweise mit der Ausbildung eines Monoblocks begründet (Sandhya, et al., 2011), (Tunga & Bodrumlu, 2006), (Raina, et al., 2007), (Aptekar & Ginnan, 2006). Die Autoren großer Übersichtsartikel kommen zu dem Ergebnis, dass die adhäsiven Fülltechniken einen interessanten Ansatz bieten aber laut zahlreichen, unabhängigen Studien nicht in allen Anforderungen besser sind als konventionelle Systeme und weiterhin kritisch zu betrachten sind. Unter anderem führt die besondere Anatomie des Wurzelkanalsystems noch zu großen Schwierigkeiten bei der Anwendung von Adhäsivsystemem (Ebert & Roggendorf, 2012), (Rödig, et al., 2005), (Kim, et al., 2010). Pameijer und Zmener sprechen nach Literaturvergleich der Ergebnisse von ex vivo und in vivo Tests zu den adhäsiven Systemen, von einer widersprüchlichen Datenlage, die kritisch zu beobachten ist. Trotzdem kommen sie zu dem Schluss, dass das EndoREZ- und Resilonsystem nun über zehn Jahre erfolgreich angewendet wird und methacrylatbasierte Kompositsealer auch in Zukunft einen Platz in der Endodontie haben werden (Pameijer & Zmener, 2010). Nach Mounce besteht kein Zweifel, dass die Zukunft der Endodontie „adhäsiv“ ist. Die Möglichkeit eines adhäsiven Verbundes von der apikalen Konstriktion über die Kanalverzweigungen bis hin zur okklusalen Oberfläche sei erreichbar (Mounce, 2007).

2.1.3 Polysiloxan

Polysiloxan ist eine chemische Bezeichnung für Silikon. Silikone sind Polymere aus einzelnen Siloxaneinheiten (Si–O–Si Verbindungen). Dabei sind die Siliziumatome der Siloxaneinheit mit organischen Resten gesättigt, so dass die Bezeichnung „Polyorganosiloxan“ eine genauere Bezeichnung darstellt. Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Silikonen sind gemahlenes Silizium und Methylchlorid, diese werden zu Chlormethylsilanen umgesetzt und weiterverarbeitet. Der organische Anteil im Endprodukt liegt meist unter 35% (Domke, 1986). Silikone sind aufgrund ihres anorganischen Gerüsts und den organischen Resten in gewisser Weise Hybride. Sie nehmen eine Zwischenstellung zwischen Silikaten und organischen Polymeren ein. Da unterschiedliche Siloxaneinheiten in einem Molekül miteinander verknüpft werden können, resultiert eine Vielzahl möglicher Verbindungen mit unterschiedlichen Eigenschaften. Wie die organischen Kunststoffe können auch Silikone in verschiedene Systeme eingeteilt werden. Zum Beispiel nach der Art der organischen Reste, sowie der daraus resultierenden Struktur der Verbindungen, wie cyclische-, lineare- oder vernetzte Polymere. Weitere Systeme werden entweder nach der Art der Reaktion als additions- oder kondensationsvernetzende Silikone, oder nach Ein- und Zweikomponentensystemen unterschieden (Schliebs & Ackermann, 1987), (Ackermann & Damrath, 1989). Typische Eigenschaften der Silikone sind die hohe Wärme-, Witterungs- und Coronabeständigkeit. Sie zeigen ein ausgesprochen hydrophobes Verhalten und eine überragende Trennwirkung durch den hohen Benetzungswinkel. Auf mineralischen Untergründen zeigen sie jedoch eine gute Haftung (Brahm, 2009).

In der Zahnmedizin finden flüssige bis knetbare Silikone Anwendung als Abformmaterialien. Hinsichtlich Dimensionsstabilität und dem, in dieser Anwendung negativem hydrophoben Verhalten konnten die dentalen Silikone stetig verbessert werden. 1999 wurde mit RoekoSeal Automix RSA (Coltène/Whaledent, Langenau, Deutschland) erstmals ein Wurzelkanal Sealer auf Silikonbasis vorgestellt. Es handelt sich um ein additionsvernetzendes Polydimethylpolymethylhydrogensiloxan das in einer Doppelmischkanüle (Base/Katalysator) angeboten wird. Dieser Sealer kann mit allen Fülltechniken in Verbindung mit Guttapercha verwendet werden.

Bei dem 2004 erschienen Nachfolgeprodukt Roeko GuttaFlow (Coltène/Whaledent, Langenau, Deutschland) handelt es sich um die Silikonbasis des RoekoSeal Automix mit einem Zusatz von etwa 30 µm großen Guttaperchakügelchen als Füller (Mokeem-Saleh, et al., 2010). Durch diesen Zusatz soll die einfache, sogenannte GuttaFlow Methode ermög-

licht werden. Bei dieser wird lediglich ein Guttapercha Masterpoint platziert und das übrige Wurzelkanalvolumen mit Roeko GuttaFlow aufgefüllt.

Als positive Materialeigenschaften von Silikonen sind die hohe Gewebeverträglichkeit (Gencoglu, et al., 2003), (Schwarze, et al., 2002), (Bouillaguet, et al., 2004) und die geringe Löslichkeit (Schäfer & Zandbiglari, 2003) zu nennen. Desweiteren wird die mäßige Volumenexpansion (Hammad, et al., 2008) bei der Abbindereaktion als Vorteil in der Anwendung als Sealer gesehen. Eine typische Eigenschaft der Silikone liegt allerdings auch in der Hydrophobie und einem hohen Benetzungswinkel (Tummala, et al., 2012). Damit können die niedrigeren Penetrationstiefen in die Dentintubuli erklärt werden (Cergneux, et al., 1987). Es resultiert daraus eine geringere Kontaktfläche zum Dentin was wiederum negative Auswirkungen auf die Dichtigkeit der Obturation hat (Kouvas, et al., 1989). Allerdings schließt RoekoSeal Automix in diversen Dichtigkeitsuntersuchungen gut ab (Wu, et al., 2006), (Bouillaguet, et al., 2004).

Die Anwendung der sogenannten GuttaFlow Methode (Beschreibung siehe oben) zeigt jedoch keine guten Ergebnisse hinsichtlich des Abdichtungsverhaltens (Sandhya, et al., 2011), (Brackett, et al., 2006). Im Vergleich zu Methacrylatsealern zeigt GuttaFlow einen hohen Anteil an Lufteinschlüssen in Form von Poren (Mokeem-Saleh, et al., 2010). Warmfüllmethoden in Verbindung mit RoekoSeal Automix oder Roeko GuttaFlow werden aufgrund der Abbindebeschleunigung und der daraus resultierenden schlechteren Adhäsion nicht empfohlen (Wu, et al., 2003).

2.1.4 Zinkoxid-Eugenol

Nelkenöl ist seit Jahrhunderten bekannt für seine anästhesierende Wirkung bei Zahnschmerzen. Die pharmakologisch wirksame Komponente ist das fast wasserunlösliche Phenolderivat Eugenol. Eugenol ist der Hauptbestandteil (80%) des Nelkenöls.

Ende des 19. Jahrhunderts wurde die Mischung mit Zinkoxid erstmals beschrieben (Chrisshol, 1873). Pasten auf Basis von Zinkoxid-Eugenol (ZOE) bzw. ZOE-Zemente werden als Zweikomponenten-Präparate angeboten. Meist in Form eines Zinkoxid Pulvers ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) das mit Eugenol (2-Allyl-2-Methoxyphenol) angemischt wird. Dem Pulver ist häufig Zinkacetat und Zinkstearat zugesetzt, um eine Beschleunigung der Abbindereaktion und eine höhere Festigkeit zu erzielen. Der Flüssigkeit werden neben Eugenol (30-100%) oftmals weitere, teils ätherische Öle und auch Baumharze zugesetzt. Diese reduzieren die

Eugenolfreisetzung und beeinflussen die Konsistenz des Endproduktes. Durch Vermischen der Komponenten kommt es zur Ausbildung von Chelat - Bindungen und es entsteht Zinkeugenolat ($[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2]_2 \text{Zn}$) (Wilson, et al., 1973). Auch bei sachgerechtem Anmischen oder reduziertem Eugenolanteil liegt stets freies Eugenol und Zinkoxid vor. Dieses schwächt die Integrität des Zinkeugenolats, so dass ein wenig widerstandsfähiger, poröser Zement vorliegt (Smith, 1958).

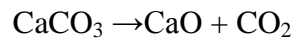
ZOE-Zemente finden Anwendung als vorübergehendes Befestigungsmaterial für Zahnersatz, als Liner und Base, als Pulpentherapeutikum, als „Zahnfleischverband“ nach Parodontalchirurgie, als Wurzelkanalmedikament und- Sealer (Jones, 1998). Es wirkt an sich bakterizid, wobei diese Wirkung durch Zinkoxid verstärkt wird (Meeker, et al., 1986). Wie bei den meisten pharmakologisch wirksamen Stoffen entscheidet auch bei Eugenol die Konzentration über eine heilsame- oder toxikologische Wirkung. So wirkt es in geringer Konzentration antibakteriell, in hoher Konzentration jedoch zellschädigend (Kasugai, et al., 1991). Ein weiterer gewünschter Effekt ist die anästhesierende Wirkung (Markowitz, et al., 1992), in direktem Kontakt zu Nervenzellen ist Eugenol allerdings irreversibel neurotoxisch (Brodin, 1988). Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass Eugenol auf verschiedenen biochemischen Ebenen entzündungshemmend wirkt (Cox, et al., 1987), (Watts & Paterson, 1987). Demgegenüber steht eine negative, vermehrte Vasodilatation pulpaler Blutgefäße (Olgart, et al., 1989), die wiederum zur Pulpanekrose führen kann (Kim, 1990). Auch auf die (Schleim-) Haut kann Eugenol reizend wirken, zudem verfügt es über ein hohes allergisierendes Potential (Atsumi, et al., 2005).

Durch Kontakt mit Speichel oder intratubulärer Flüssigkeit des Dentins kommt es zur Hydrolyse und somit zur Freisetzung von Zinkoxid und Eugenol. Freies Eugenol kann durch Dentin diffundieren, die Konzentration freien Eugenols im Pulpenkavum korreliert mit der Dentinschichtstärke (Hume, 1984). Deshalb haben ZOE-Zemente positive Eigenschaften in der Verwendung als provisorisches Befestigungsmaterial nach Präparation. Die Verwendung zur direkten Überkappung ist heute unzulässig. Als Sealer darf es nur verwendet werden, wenn die Gefahr des Überpressens ausgeschlossen werden kann (Markowitz, et al., 1992). Besonders im anglo-amerikanischen Raum wird es häufig bei Pulpotomien eingesetzt. Dabei fördert ZOE jedoch nicht die Regeneration, sondern dient lediglich der Präservierung des Gewebes (American Academy of Pediatric Dentistry, 2004).

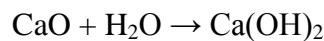
Bei allen genannten Indikationen ist zu beachten, dass es zu Wechselwirkungen zwischen Eugenol und Kunststoffen wie Adhäsiven- und Kompositmaterialien kommt. Deshalb sollte ZOE nicht angewendet werden, wenn nachfolgend adhäsive Restaurationen geplant sind (Mosharraf & Zare, 2014), (Itskovich, et al., 2014). Eine weitere Einschränkung besteht in der Verwendung von ZOE-Sealern nach der Anwendung von Calciumhydroxid als Wurzelkanaleinlage, da ZOE durch Calciumhydroxid-Rückstände nicht abbindet (Margelos, et al., 1997).

2.1.5 Calciumhydroxid

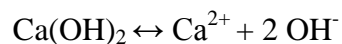
Calciumhydroxid wird aus Kalkstein hergestellt. Durch Erhitzung des Kalksteins auf eine Temperatur von 900-1200°C kommt es zu einer chemischen Umwandlung und es entsteht Calciumoxid (CaO) und Kohlendioxid (CO₂).



Das Calciumoxid reagiert mit Wasser zu Calciumhydroxid (Ca(OH)₂).



Calciumhydroxid ist ein weißes, geruchloses Pulver. Bei längerem Kontakt mit Wasser dissoziiert es trotz seiner schlechten Löslichkeit in Calciumionen (Ca²⁺) und Hydroxylionen (OH⁻).



Die Freisetzung der Ionen bedingt den stark basischen pH-Wert des Calciumhydroxids von 12,5 – 12,8. In diesem Vorgang liegt die medizinische Wirkung des Calciumhydroxids begründet (Herrmann, 1920). Dadurch wirkt es stark antibakteriell (Estrela, et al., 1995). Wird Calciumhydroxid im Sinne eines Pulpa-Therapeutikums eingesetzt, führt der hohe pH-Wert zur Entstehung einer Koagulationsnekrose im angrenzenden Pulpagewebe. Dadurch wird die Pulpa zur Regeneration stimuliert und die Bildung einer Hartgewebsbarriere induziert (Doyle, et al., 1962), (Estrela, et al., 1995), (Ranly & Garcia-Godoy, 2000), (Kim, 2002), (Swarup, et al., 2014).

Die schlechte Löslichkeit des Calciumhydroxids (Athanasiadis, et al., 2007) ist ein Vorteil, da dadurch die Ionen bei Kontakt zu Gewebeflüssigkeit über einen längeren Zeitraum freigesetzt werden (Fava & Saunders, 1999). Die Ionenabgabe des Calciumhydroxids kann durch die Mischung zu Pasten in verschiedenen Trägersubstanzen gesteuert werden (de Andrade Ferreira, et al., 2004). Calciumhydroxid wird in Form von wässrigen- oder alkoholischen Lösungen angeboten (Suspension in destilliertem Wasser, Kochsalzlösung, Propylenglycol), als Paste (Olivenöl, Eugenol, Glycerin, Salben die Anästhetika oder Glukokortikoide enthalten), als erhärtende Paste oder Lack in Harzen (Ethymethylketon, Kanadabalsam), als Beimischung zu Polymeren oder Guttapercha, sowie als Zement (Calciumhydroxid reagiert mit Salicylsäureester zu Calciumsalicylat-Zement).

Die Trägersubstanz beeinflusst die Ionenabgabe hinsichtlich der Quantität und Dauer der Abgabe. Dies führt zu einer unterschiedlich stark ausgeprägten Alkalisierung und somit Wirkung des Calciumhydroxids. Auch die Diffusion durch das umliegende Dentin wird durch die Trägersubstanz beeinflusst (Calt, et al., 1999), (de Andrade Ferreira, et al., 2004), (Rödig, 2009). Der erste dokumentierte Einsatz von Calciumhydroxid erfolgte als antibakterielle Einlage im Wurzelkanal (Herrmann, 1920). Heute ist es das am häufigsten verwendete intrakanaläre Medikament (Lee, et al., 2009). Weitere Indikationen für Calciumhydroxid sind die direkte- und indirekte Überkappung (Accorinte, et al., 2008) und die Apexifikation (Cvek & Sundström, 1974). Desweiteren findet es Anwendung bei Pulpotomien (Yildiz & Tosun, 2014) und bei der Behandlung von internen- und externen Resorptionen (Carrotte, 2004). Zudem wird Calciumhydroxid sowohl als Beimischung zu Wurzelkanal Sealern verwendet (Desai & Chandler, 2009), als auch in Guttaperchaspitzen (Economides, et al., 1999).

2.1.6 Glasionomerzement

Alan Wilson und Brian Kent konnten in den frühen 1960ern den Glasionomerzement (GIZ) entwickeln, 1975 hielt er Einzug in die Zahnheilkunde (Kent & Wilson, 1973). Dieser entstand aus den Silikatzementen, welche hinsichtlich ihrer Bruchanfälligkeit, der Anfälligkeit zu Erosionen bedingt durch Säure aus der Nahrung und dem mangelnden Verbund zur Zahnhartsubstanz verbessert werden sollten. Außerdem bestand der Verdacht, dass Silikatzemente pulpale Sensitivitäten verursachen können (Baig & Fleming, 2015). Wilson und Batchelor experimentierten mit verschiedenen Säuren um die Phosphorsäure der Silikatzemente zu ersetzen. Ein Anteil von 25% Polyacrylsäure in der Lösung erbrach-

te verbesserte Eigenschaften (Wilson, 1968). Wilson und Kent erkannten außerdem die wichtige Rolle des Aluminium-Silikat-Verhältnisses. Mit einer fluorid- und calciumreichen Zusammensetzung konnten sie die Verarbeitungs- und Aushärtezeiten verändern (Wilson & Kent, 1972). Weitere Optimierungen der Materialeigenschaften wurden nach Entdeckung des Einflusses von chelatbildenden Agenzien erreicht. Eine Zugabe von Weinsäure als Chelatbildner führte zu einer Verzögerung der Abbindereaktion (Wilson, et al., 1976). Heute kommen auch Itakon, Malein- sowie Polyalkensäuren zur Anwendung, wodurch die Werkstoffeigenschaften der GIZ weiter verbessert wurden (Baig & Fleming, 2015).

Nach dem Anmischen der Bestandteile kommt es charakteristischerweise zur Ausbildung zweier Härtungsphasen. Beide Säure-Base-Reaktionen sind empfindlich gegenüber Feuchtigkeit (Ionenausschwemmung) als auch Austrocknung (Wasserverlust) (Guggenberger, et al., 1998). In der ersten Phase bildet sich innerhalb zirka fünf Minuten, durch Ionisierung, das instabile Calciumpolycarboxylat (erste Gelbildung). Aus diesem Hydrogel entsteht durch den Einbau von Al^{3+} -Ionen innerhalb von 24 Stunden ein stabiler, räumlich vernetzter Calcium-Aluminium-Polycarboxylat-Komplex (Guggenberger, et al., 1998).

GIZ haften an der Zahnhartsubstanz, indem die Carboxylgruppen der Säure über Ionen- und Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Hydroxylapatit des Zahnes reagieren (Triana, et al., 1994). Verglichen mit der Haftung von modernen Adhäsivsystemen an Dentin und Schmelz fällt die Haftung der GIZ allerdings weitaus geringer aus (Scaminaci Russo, et al., 2014). Ein Vorteil der GIZ besteht in der Fluoridabgabe (Forsten, 1991). Diese sinkt jedoch kontinuierlich innerhalb der ersten Wochen nach Füllungslegung (Aboush, et al., 1995). GIZ scheinen Fluorid aus der Zahnpaste zu absorbieren und an die Füllungsperipherie abzugeben (Hatibovic-Kofman, et al., 1997). GIZ Füllungen zeigen in klinisch kontrollierten Studien wenig Sekundärkaries (Mjör, 1996).

Neben den konventionellen GIZ wurden später auch hochvisköse, sogenannte stopfbare GIZ und auch metallverstärkte, sogenannte Cermet-Zemente entwickelt. Eine weitere Abwandlung stellen die, Ende der 80er Jahre entwickelten kunststoffmodifizierten GIZ (Hybridionomere) dar. Bei diesen fügte man, um eine initiale Photopolymerisation und eine längere Verarbeitungszeit zu ermöglichen Methacrylatgruppen an die Polyacrylsäuren der konventionellen GIZ an. Die Flüssigkeit enthält zusätzlich hydrophile Monomere, meist HEMA (Hydroxy-Ethyl-Methacrylat) und Fotoakzeleratoren. Die lichtgesteuerte Kopolymerisation führt zu einer schnellen Ausbildung eines stabilen Gefüges, danach kommt es

zur Säure-Base-Reaktion wie bei den konventionellen GIZ (Leyhausen, et al., 1998), (Attin, et al., 1996).

Im Zeitalter der Komposite werden GIZ heute wegen ihrer wesentlich geringeren Biegefestigkeit und Härte in der bleibenden Dentition als provisorisches oder semipermanentes Füllungsmaterial verwendet (Bagheri, et al., 2007). Die Vorteile der GIZ liegen in der einfachen und schnellen Verarbeitung, da sie auch ohne Applikation von Haftvermittlern an die Zahnschubstanz binden. Trotz der sinkenden Indikationen für Unterfüllungen, nehmen die GIZ in der Kinderzahnheilkunde einen wichtigen klinischen Platz ein (Aggarwal, et al., 2014). Als Befestigungszemente kommen konventionelle- und lichtehtärtende GIZ ebenfalls zum Einsatz (Djordje, et al., 2013).

Als Wurzelkanalsealer werden die GIZ-Präparate Endion (Voco GmbH, Cuxhafen, Dtl.) und Ketac Endo (3M Espe AG Dental Products, Seefeld, Dtl.) angeboten. Ein Vorteil dieser Sealer ist die gute Gewebeverträglichkeit. Die Abbinde-schrumpfung hebt den Vorteil der guten Dentinhaftung von Glasionomerzementen jedoch wieder auf. In Microleakage-Studien schneiden Wurzelkanalsealer auf der Basis von GIZ deshalb meist unzureichend ab (De Gee, et al., 1994).

2.1.7 Hydraulischer Kalziumsilikatzement

Zu den in der Zahnmedizin bekannten hydraulischen Kalziumsilikatzementen gehören der medizinische Portlandzement, das Mineral-Trioxide-Aggregate (MTA) und ein Dentinersatzmaterial („Biodentine“, Septodont, Cedex, France).

MTA besteht zu 75% aus Portlandzement, Biodentine ist eine Weiterentwicklung des MTA und beinhaltet einige der Hauptbestandteile des Portlandzementes. Kalziumsilikatzemente gehören zu den bioaktiven Zementen (Gandolfi, et al., 2013). In diesem Kapitel sollen die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der verschiedenen Kalziumsilikatzemente gezeigt werden. An dieser Stelle sei auf die Übersichtsarbeit von Darvell und Wu hingewiesen, die „Portlandzement-ähnliche endodontische Materialien“ vergleichen (Darvell & Wu, 2011).

Portlandzement

Als Erfinder des Portlandzementes gilt der Engländer Joseph Aspdin. Für sein 1823 erhaltenes Patent zur „Entwicklung von künstlichem Stein“ verwendete er erstmals den Begriff Portlandzement. Der Begriff ist angelehnt an den Kalkstein der auf der Halbinsel Portland abgebaut wurde (Riepel, 2008).

Portlandzement (PZ) ist ein feines Pulver das durch das Vermahlen von Ton- und Kalkstein hergestellt wird. Dieses Pulver wird bei 1400°C zu sogenannten Klinkern gebrannt. Man nennt diesen Vorgang Kalzinierung. Die Kalzinierung bewirkt eine chemische und physikalische Veränderung des Rohmaterials. Die Klinker werden wiederum zu einem feinen Pulver zermahlen. Die Hauptbestandteile sind (Camilleri, et al., 2008), (Islam, et al., 2006):

- Tricalciumsilikat (55%)
- Dicalciumsilikat (20%)
- Tricalciumaluminat (10%)
- Tricalciumaluminoferrit (10%).

Um die Abbindezeit zu erhöhen werden bestimmte Mengen (3-6%) an Gips (CaSO_4) zugeführt (Bramante, et al., 2013). Portlandzement ist ein „hydraulischer Zement“, das bedeutet, dass er die Eigenschaft hat, auch unter Wasser abzubinden. Nach Anmischen des Pulvers mit Wasser kommt es zu einer mehrphasigen Hydratisierungsreaktion, bei der die verschiedenen Oxidverbindungen zunächst ein kolloidales Gel bilden. Bei der Reaktion von Di- und Tricalciumsilikat mit Wasser entstehen Calciumsilikathydrate unter Freisetzung von Calciumhydroxid (Portlandit). Die Dissoziation in Calcium und Hydroxylionen bewirkt eine starke Alkalisierung des Zementes. Diese Reaktion geht auch in Ruhephasen, das heißt im abgebundenen Zustand niemals gegen Null (Benedix, 2011).

Die Zementstruktur besteht aus Mikroporen und Kapillaren, in denen Wasser eingeschlossen vorliegt. Dieses Wasser wird mit Calciumhydroxid gesättigt und osmotisch bedingt wieder an die Oberfläche abgegeben (hydraulisch). Die freien Poren absorbieren wieder Wasser aus der Umgebung, so dass in der Zementmatrix ein Kreislauf von ein- und ausdiffundierendem Wasser entsteht. Dieser Effekt ist ein Charakteristikum des Portlandzementes (Schwarze, 2004), (Steffen & van Waes, 2009).

Mineral Trioxide Aggregate

Der erste Kalziumsilikatzement in der Zahnmedizin wurde 1993 beschrieben und Mineral Trioxide Aggregate (MTA) genannt. MTA wurde Anfang der 1990er an der Universität Loma Linda (Kalifornien, USA) entwickelt (Torabinejad, et al., 1993). Kommerzielle MTA Produkte sind eine Mischung aus Portlandzement (75%), Bismutoxid (20%) als Röntgenkontrastmittel, und Gips (max. 3%) zur Regulierung der Abbindezeit. Somit sind die Hauptbestandteile von MTA in der Reihenfolge ihres Anteils am Gesamtvolumen (Schwarze, 2004):

- Tricalciumsilikat
- Bismutoxid
- Dicalciumsilikat
- Tricalciumaluminat
- Tetracalciumaluminoferrit
- Gips

Die Abbindereaktionen unterscheiden sich kaum gegenüber Portlandzementen. Der Abbindevorgang ist nach 3 bis 4 Stunden abgeschlossen (Camilleri, et al., 2005). Der ausgehärtete Zement hat einen pH-Wert von 12 bis 13, was einer Calciumhydroxidsuspension entspricht, weist eine geringe Löslichkeit von 0,1 bis 1% auf und verfügt über eine Druckfestigkeit von 70 MPa (Butt, et al., 2014).

In der Literaturübersicht „Understanding mineral trioxide aggregate / Portland-cement“ von Steffen und van Waes wurden 50 Studien zu Portlandzement sowie dem Produkt MTA hinsichtlich ihrer chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften, sowie deren Biokompatibilität ausgewertet. Sie kommen zu dem Schluss, dass die Ergebnisse der Studien, die Unterschiede aufzeigen konnten, stets auf die Substitution von Bismut zurückgeführt werden können. Bis auf die höhere Radioopazität des MTA konnten keine signifikanten Unterschiede zu Portlandzement festgestellt werden. Außerdem weisen sie darauf hin, dass die Unterschiede zwischen weißem und grauem MTA signifikant größer sind als zwischen weißem MTA und weißem Portlandzement. Die weißen Zemente enthalten weniger Chromophore (Fe_2O_3) und zeigen eine geringere und gleichmäßigere Partikelgröße als die graue Variante. Außerdem kommt durch das Brennen der Rohstoffe mit Gas,

anstatt Kohle oder Öl, ein geringerer Anteil an Schwermetallen zustande (Steffen & van Waes, 2009).

Biodentine

Der Zement Biodentine (Fa. Septodont) wurde 2009 in den USA und 2011 in Deutschland als bioaktives Dentinersatzmaterial eingeführt. Mit Biodentine sollen laut Hersteller einige Nachteile des MTA (lange Abbindezeit, geringe Druck- und Biegefestigkeit, schwierige Handhabung, Risiko von Zahnverfärbungen, sowie der hohe Materialpreis) verbessert, und somit der Indikationsbereich des MTA erweitert werden (Dammachke, 2012).

Das Pulver besteht hauptsächlich aus Tri- und Dicalciumsilikat, den Hauptbestandteilen des Portlandzements. Weitere Bestandteile sind Zirkoniumdioxid als Röntgenkontrastmittel, sowie Calciumcarbonat, das die Kristallisation und Mikrostruktur des Zementes beeinflusst, und somit für eine schnellere Abbindezeit von 9-12 Minuten sorgt (Grech, et al., 2013), (Camilleri, et al., 2013). Im Gegensatz zu MTA und PZ wird Biodentine nicht mit Wasser, sondern mit einer speziellen Flüssigkeit angemischt. Diese besteht aus Wasser, Calciumchlorid und Polycarboxylat. Calciumchlorid dient als Reaktionsbeschleuniger. Polycarboxylat ist ein wasserlösliches Polymer, das die Härte des Endproduktes erhöht, indem es den Wassergehalt reduziert und zu einer größeren Gefügestruktur führt (Camilleri, et al., 2013).

Grundvoraussetzung bioaktiver Zemente ist deren Biokompatibilität. Zahlreiche in vitro und in vivo Studien belegen eine sehr gute Biokompatibilität für MTA und Portlandzement (Koh, et al., 1998), (Roberts, et al., 2008), (Sarkar, et al., 2005). MTA weiß, MTA grau und Portlandzement erwiesen sich gleichermaßen als nicht zyto- oder neurotoxisch (Ribeiro, et al., 2006), (Saidon, et al., 2003). Bei verschiedenen in vitro Tests mit Biodentine zeigten sich ebenfalls keine Anzeichen hinsichtlich Zyto- oder Genotoxizität oder Mutagenität. Der Zement hat keinen negativen Einfluss auf die Zellfunktionen (Laurent, et al., 2008).

Die Bioaktivität (Zellregeneration, Zellapposition, Zellneubildung, Hartgewebeinduktion) der Zemente beruht auf dem hohen pH-Wert, bedingt durch die Calciumhydroxidbildung, sowie der Fähigkeit Apatit an der Grenzfläche zu Geweben zu bilden. Außerdem sorgen die Poren und Kapillaren für eine große, biointeraktive Oberfläche (Gandolfi, et al., 2013), (Kim, 2002), (Schwartz, et al., 1999). Bioaktivität zeigen sowohl Portlandzement (Holland,

et al., 2001), (Menezes, et al., 2004), als auch Mineral Trioxide Aggregate (Gandolfi, et al., 2011). Biodentine zeigte im Vergleich zu MTA eine höhere Freisetzung von Calcium und eine verlängerte Alkalinisierungsaktivität in Verbindung mit einer beachtlichen Porenstruktur und Wasseraufnahme. Die Apatitstruktur (CaP) an der Probenoberfläche unterscheidet sich deutlich von der bei MTA (Gandolfi, et al., 2013).

2.2 Begriffserklärungen zur Anwendung endodontischer Materialien

2.2.1 Direkte -und indirekte Überkappung, Liner und Bases

Wird eine Dentinwunde (pathologisch, traumatisch oder iatrogen entstanden) mit dem Ziel der Vitalerhaltung der darunterliegenden Pulpa mit einem Material abgedeckt, spricht man von einer Überkappung. In sehr kleiner Menge (max. Stecknadelkopfgroß) wird bei der indirekten Überkappung ein Material bzw. ein Medikament (Liner, Subbase) auf die dünne Dentinschicht über der darunterliegenden Pulpa appliziert. Bei der direkten Überkappung handelt es sich um eine punktuelle Applikation eines Materials bzw. Medikaments (Liner) auf die Eröffnung der Pulpa im Dentin. Die so behandelte Pulpa-Dentin Einheit muss daraufhin zusätzlich mit einem der Indikation entsprechenden Material zur Abschirmung schädlicher Einflüsse dicht verschlossen werden (Füllung, Unterfüllung, Base). Das am häufigsten verwendete und wissenschaftlich untersuchte Überkappungsmaterial, insbesondere zur direkten Überkappung stellt das Calciumhydroxid dar (da Rosa, et al., 2017). Die Wirkungsweise und Zusammensetzungen von Calciumhydroxid werden in Kapitel 2.1.5 beschrieben.

Auf der Suche nach Definitionen zu den Begriffen „Liner“ und „Base“ als Überkappungs- und Unterfüllungsmaterialien werden Differenzen sowie Überschneidungen in der Literatur deutlich. Der Begriff „Liner“ und dessen Definition unterliegt einem Wandel (Weiner, 2011). Im Folgenden Abschnitt sollen die Begriffe geklärt werden.

Liner und Bases werden unter dem eigentlichen Restaurationsmaterial eingesetzt um postoperative Sensitivitäten zu reduzieren. Zudem sollen bestimmte Materialeigenschaften, wie zum Beispiel eine erhöhte Temperaturleitfähigkeit bei Amalgam Restaurationen durch

Bases ausgeglichen werden, um so die Pulpa zu schützen (Ferracane, 2001). Liner werden als dünne Zementschicht zum Schutz der Pulpa definiert, Bases dagegen seien dickere Schichten (Anusavice, 2003). Im deutschsprachigen Raum werden die Begriffe „Liner“ und „Base“ oft mit „Überkappung“ und „Unterfüllung“ gleichgesetzt. Der Fachbuchautor Hellwig beschreibt zum Thema „indirekte Überkappung“ die pulpennahe Einlage als „Subbase“ und die darüberliegende Unterfüllung als „Base“. Lacke und Liner beschreibt er zusammen als „Harze, die in einem organischen Lösungsmittel gelöst sind. Liner haben außerdem therapeutische Zusätze wie Calciumhydroxid und Zinkoxid“ (Hellwig, et al., 2007). Diese Definition zu Linern findet man auch in einer Stellungnahme der Bundeszahnärztekammer. Vor der Anwendung von Dentinhaftvermittlern sind Liner jedoch kontraindiziert (Bundeszahnärztekammer, 2014).

Heute weiß man, dass postoperative Sensitivitäten hauptsächlich durch Bakterien und deren Nebenprodukte verursacht werden. Die Bakterien der oralen Flora dringen über kapillare Kräfte in die Randspalten vorhandener Restaurationen ein. Dieses Phänomen wird als Microleakage bezeichnet (Craig & Powers, 2002). Der Begriff Microleakage kann erweitert werden, und bezeichnet die Durchlässigkeit für bakterielle-, chemische- und molekulare Substanzen über den Randspalt zwischen Zahn und Restaurationsmaterial (Kanika, et al., 2011). Bedingt durch die Erfolge der Komposit- und Dentine Bonding Technologie ist ein starker Rückgang im Bedarf an Linern und Bases zu verzeichnen. Gründe hierfür sind bei dieser Technik die weitgehend ausreichende und dauerhafte Abschirmung exogener Einflüsse gegenüber der Pulpa sowie die gute Verträglichkeit für das Pulpagewebe bei Dentinschichtstärken über 0,5 mm. Der Autor Harders spricht bei der Anwendung von fließfähigen Kompositen am Kavitätenboden von Linern (Harders, 2007). Als Begründung gibt er eine Studie an, die eine Reduzierung von Microleakage an Kompositfüllungen zeigt, wenn als erste Schicht ein fließfähiges Komposit verwendet wurde (Korkmaz, et al., 2007).

Die Induktion von Hartgewebe stellt jedoch ebenfalls einen entscheidenden Faktor für den Erfolg von Überkappungen dar. Die Induktion von Reparaturdentin (bridging) erfolgt bei Calciumhydroxid und hydraulischem Kalziumsilikatcement (MTA und Biodentin) in höherer Dichte im Vergleich zu einem Überkappungsmaterial in Form eines methacrylatbasierten Dentinadhäsivs (Single Bond Universal, 3M Espe, Seefeld, Deutschland) (Nowicka, et al., 2015).

Für indirekte und direkte Überkappungen war das Medikament der Wahl lange das Calciumhydroxid (Horsted-Bindslev, et al., 2003), (da Rosa, et al., 2017). Als weiteres Überkappungsmaterial wurde auch Zinkoxid-Eugenol häufig beschrieben. Inzwischen wird aus verschiedenen Gründen (siehe Kapitel 2.1.4) davon abgeraten (Markowitz, et al., 1992). Heute werden für die indirekte und direkte Überkappung auch Mineral Trioxide Aggregate sowie der bioaktive Zement „Biodentine“ empfohlen (Dammachke, 2012), (Mente, 2009), (da Rosa, et al., 2017).

2.2.2 Indikationen bioaktiver endodontischer Zemente

Bedingt durch die spezifischen Eigenschaften und Wirkungen auf das Endodont und Parodont kommen die bioaktiven Kalziumsilikatzemente bei einem breiten Spektrum an Indikationen zum Einsatz. Die inzwischen vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten und die Terminologie der Indikationen sollen hier kurz aufgezeigt werden. Die genauen Vorgehensweisen dieser Behandlungen werden in verschiedenen Publikationen hervorragend beschrieben. Als Beispiel sei hier die Arbeit von Johannes Mente „Mineral Trioxide Aggregate - Indikationen und Beschreibung der praktischen klinischen Anwendung anhand von Fallbeispielen“ zu nennen (Mente, 2009). Im Folgenden treffen die Indikationen auf MTA und Biodentine zu. Ausnahmen werden erläutert. Veröffentlichungen findet man vermehrt zu MTA, da diese bereits seit 1990 erhältlich sind. (Gandolfi, et al., 2013), (Mente, 2009), (Rödig, 2011), (Vizgirda, et al., 2004), (Steffen & van Waes, 2009), (Butt, et al., 2014)

Direkte und indirekte Überkappung

Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, werden hydraulische Kalziumsilikatzemente erfolgreich als Überkappungsmaterial eingesetzt. Die positive Wirkung auf das Pulpagewebe, mit einem hartgewebeinduzierenden Effekt beruht ähnlich wie bei Calciumhydroxid auf dem hohen pH-Wert der hydraulischen Kalziumsilikatzemente (Kim, 2002).

MTAs und Biodentine regen die Pulpazellen an, neues, sogenanntes Reparaturdentin und Tertiärdentin zu bilden (Koubi, et al., 2013). Die Induktion von Hartgewebe stellt einen entscheidenden Faktor für den Erfolg von Überkappungen dar. Biodentine wird darüber hinaus auch für die direkte Überkappung empfohlen und zeigt beste Ergebnisse als Dentinersatzmaterial bei großen Kavitäten. Die Überlegenheit von Biodentine gegenüber MTA zeigt sich bei diesen Indikationen durch eine bessere Randdichtigkeit. Dies kommt zustan-

de durch vermehrte Ablagerung von Apatit an der Grenzfläche zum Dentin (Han & Okiji, 2011). Außerdem eignet sich Biodentine auch als Material für temporäre und zervikale Füllungen, es entspricht somit den Anforderungen als Liner und Base.

Gegen diesen Einsatz, und die Verwendung hydraulischer Kalziumsilikatzemente als generelles Unterfüllungsmaterial spricht der höhere Materialpreis, die Farbe, die Randdichtigkeit und die geringere Druck- und Biegefestigkeit (Damaschke, 2012).

Pulpotomie

Die Pulpotomie ist die Entfernung des koronalen Anteils der Pulpa des Zahnes. Pulpotomien werden nur in der Kinderzahnheilkunde durchgeführt, da nur in Milchzähnen Reparatur- und Heilungsmöglichkeiten für die in den Wurzeln verbleibenden Pulpenanteile bestehen (Heinrich-Weltzien & Künisch, 2003). Im Gegensatz zur direkten Überkappung wird diese Behandlung bei einer großflächigen Freilegung der Pulpa in Folge von Karies oder Trauma in Betracht gezogen. Die aktuellen Leitlinien zur Pulpotomie empfehlen heute die Verwendung von hydraulischen Kalziumsilikatzementen (MTA), und nicht mehr das Calciumhydroxid zur Auflage auf die verbleibende Pulpa (Krämer, 2007).

Seit vielen Jahrzehnten sind Calciumhydroxidprodukte das Standardmaterial bei verschiedenen Verfahren zur Vitalerhaltung (Regenerationsverfahren) der Pulpa. Neben allen anderen Materialien, die hier angewendet wurden, konnte es als Goldstandard bezeichnet werden (Kopel, 1997). Heute werden die Erfolge der bioaktiven Zemente den Calciumhydroxidprodukten gegenübergestellt. In allen Parametern, die für den Erfolg bei der direkten Überkappung und der Pulpotomie entscheidend sind, konnten Studien mit hydraulischen Kalziumsilikatzementen (MTA) eine Überlegenheit gegenüber Calciumhydroxid zeigen. So fällt die höhere Randdichtigkeit als Barriere gegen bakterielles Mikroleakage (Han & Okiji, 2011) und die gute Induktion zur Bildung von Hartgewebe auf (Srinivasan, et al., 2006). MTAs zeigen außerdem eine bessere Biokompatibilität (Aeinehchi, et al., 2007), (Mitchell, et al., 1999).

Apexifikation

Zähne mit abgeschlossenem Wurzelwachstum haben an der Wurzelspitze (Apex) eine Konstriktion. Diese Hartsubstanzbarriere ist für die Schaffung einer dichten Wurzelfüllung äußerst hilfreich. Bei jugendlichen Zähnen mit nicht abgeschlossenem Wurzelwachstum

fehlt diese Barriere. Wird eine Wurzelkanalbehandlung notwendig, besteht die Gefahr, Material in das umliegende Gewebe, den Knochen oder auch in die Kieferhöhle zu überpressen. Bei der Apexifikation wird die Bildung einer natürlichen Konstriktion mit Einlage von Calciumhydroxid in den offenen Wurzelkanal herbeigeführt. Der Vorgang der Hartsubstanzbildung vollzieht sich über mehrere Monate und benötigt mehrere Sitzungen. Mit Hilfe von bioaktiven Zementen können offene Wurzelspitzen in einer Sitzung direkt verschlossen werden. Aufgrund der vielen positiven Eigenschaften kann der Zement dauerhaft in Kontakt mit dem apikalen Gewebe verbleiben (Laurent, et al., 2008), (Han & Okiji, 2011).

Perforationsdeckung

Eine Wurzelperforation stellt eine pathologische Verbindung zwischen dem stützenden parodontalen Zahnapparat und dem Wurzelkanalsystem dar. Sie kann iatrogene oder pathologische Ursachen haben. Zu erster zählen Komplikationen, die während der endodontischen Behandlung oder im Rahmen rekonstruierender Verfahren, wie zum Beispiel der Wurzelstiftpräparation auftreten können. Pathologische Prozesse, die eine Verbindung zwischen dem Wurzelkanalsystem und dem Parodont zur Folge haben, können Karies oder resorptive Prozesse sein (Mente, et al., 2014)

Ein ideales Material zur retrograden Wurzelkanalfüllung, zur Reparatur von Perforationen und zur Apexifikation sollte eine Regeneration der parodontalen Gewebe induzieren. Zu diesen Geweben gehört unter anderem das Parodontalligament, der Wurzelzement und der umliegende Knochen (Schwarze, 2004). In mehreren Studien konnte gezeigt werden, dass hydraulische Kalziumsilikatzemente (MTA) in der Lage sind, die Regeneration von Parodontalligamentfibroblasten zu fördern und die Anlagerung von zementoblastenähnlichen Zellen sowie die Neubildung von Knochen zu induzieren (Schwartz, et al., 1999). Als Material, das in der endodontischen Chirurgie zum Einsatz kommt, ist es von großem Vorteil, dass dieses auch in Gegenwart von Flüssigkeiten wie Blut problemlos abbindet (Torabinejad, et al., 1994), es folgten zahlreiche Studien, die das bestätigen.

Retrograde und orthograde Wurzelkanalfüllung

Unter einer retrograden Wurzelkanalfüllung versteht man die Füllung eines Wurzelkanals von der Wurzelspitze ausgehend. Diese wird im Zuge einer Wurzelspitzenresektion

(WSR), das heißt einer chirurgischen Entfernung der Wurzelspitze notwendig. Die Durchführung einer WSR wird notwendig, wenn eine vorausgehende Wurzelkanalfüllung nicht zum Erfolg geführt hat. Ziel der retrograden Wurzelfüllung ist es, einen dichten Abschluss einer Wurzelkanalfüllung zu erhalten. Neben den positiven bioaktiven Effekten der Kalziumsilikatzemente auf die umliegenden Gewebe, sei hier auch die Eigenschaft erwähnt, dass diese auch in nasser Umgebung abbinden und dicht abschließen (Torabinejad, et al., 1994).

In einigen Studien wurden die bioaktiven Zemente auch als orthogrades Wurzelfüllmaterial empfohlen (als Wurzelkanalsealer). Auch bei dieser Verwendung zeigen die oben genannten Eigenschaften der Zemente einen positiven Einfluss (Rödig, 2011). Aufgrund der hohen Endhärte sind die Zemente im Falle einer Revision allerdings nur schlecht zu entfernen (Vizgirda, et al., 2004). Aus diesem Grund wurden spezielle MTA basierte Sealer entwickelt. Materialeigenschaften wie Fließverhalten, Filmdicke, Radioopazität, Abbindezeit sowie Dimensionsstabilität entsprechen dem ISO-Standard für Wurzelkanalsealer.

In einer Literaturübersicht informiert Rödig über vier verschiedene Sealer auf Basis hydraulischer Kalziumsilikatzemente (MTA). Laut der Studie konnte hinsichtlich der Dichtigkeit dieser Sealer kein signifikanter Unterschied im Vergleich zu einem epoxidbasierten Sealer (AH Plus) festgestellt werden. Außerdem waren die Haftwerte am Wurzeldentin beinahe viermal höher als bei dem Produkt AH Plus. Die Ergebnisse sind allgemein vielversprechend, wobei klinische Untersuchungen noch ausstehen (Rödig, 2011).

2.2.3 Temporäre Wurzelkanalfüllpasten und Wurzelkanalsealer

Das Ziel einer Wurzelkanalfüllung (WF) ist der dauerhafte, hermetische und biokompatible Verschluss des gesamten Wurzelkanalsystems. Dieser Verschluss soll das Passieren von Flüssigkeiten und Mikroorganismen von koronal und apikal verhindern. Das gebräuchlichste und am besten untersuchte WF-Material ist Guttapercha. Mit diesem Material alleine ist es allerdings, unabhängig von der Verarbeitung und Methode, nicht möglich eine dauerhaft dichte WF zu erreichen (Tagger, et al., 1994), (Skinner & Himell, 1987). Guttapercha soll als Kernmaterial in Verbindung mit einer erhärtenden Wurzelfüllpaste (Sealer) verwendet werden. Dem Sealer kommt die Aufgabe zu, die Inkongruenzen zwischen dem Kernmaterial und der Form der Wurzelkanalwand volumenstabil auszufüllen. Wurzelfüllpasten jeglicher Art sind als alleiniges Füllmaterial ebenfalls nicht in der Lage den Wur-

zelkanal dauerhaft, bakteriendicht und hermetisch auszufüllen (Wesselink, 1995). Grund dafür ist, dass fast alle WF-Pasten kontrahieren und so eine ungenügende Wanddichtigkeit resultiert (De Gee, et al., 1994).

Neben den nur temporär eingesetzten, weichbleibenden WF-Pasten ist mit dem Begriff „Sealer“ immer die WF-Paste zum dauerhaften Verschluss durch die Wurzelfüllung gemeint. Ein idealer Sealer sollte folgende Kriterien erfüllen (Grossman, 1976):

- **Biologische Anforderungen:** biokompatibel, bakteriostatisch/bakterizid, nicht resorbierbar
- **Physikalische Anforderungen:** dimensionsstabil, porenfrei, unlöslich in Gewebeflüssigkeiten, undurchlässig für Flüssigkeiten, gute Haftung an der Zahnhartsubstanz
- **Praktische Anforderungen:** ausreichende Verarbeitungszeit, leicht applizierbar, leicht entfernbar, radioopak, keine Verfärbung der Zahnhartsubstanz

Kann oder soll die Wurzelkanalbehandlung aus verschiedenen Gründen nicht in einer Sitzung abgeschlossen werden, wird eine antiseptisch wirkende Paste in den Wurzelkanal eingebracht. Diese wird auch als „medikamentöse Einlage“, „weichbleibende WF-Paste“ oder „temporäre WF-Paste“ beschrieben. Auch hier gilt die Anwendung von calciumhydroxidhaltigen Pasten als Mittel der Wahl (Rödig & Hülsmann, 2005). Als veraltet anzusehen ist die Verwendung eugenolhaltiger Pasten (Bawazir, 2014). Diese werden in offiziellen Stellungnahmen ebenfalls nicht mehr empfohlen (Schäfer & Hickel, 1999). Aufgrund seiner guten antimikrobiellen Wirkung kann Chlorhexidin ebenfalls als medikamentöse Einlage, in Form eines Gels empfohlen werden. Als nachteilig gegenüber dem Calciumhydroxid ist hier die nicht gewebeauflösende Wirkung, sowie die fehlende Neutralisation von Endotoxinen zu beachten (Rödig & Hülsmann, 2005).

Häufig finden auch kortikosteroidhaltige Pasten Verwendung. Umstritten ist jedoch der Einfluss auf die periapikale Heilung sowie die antibakterielle Wirkung. Grundsätzlich werden Zusätze wie Paraformaldehyd, Kortikosteroide und Phenol-Derivate aufgrund ihrer lokalen und systemischen Nebenwirkungen kritisch betrachtet und nicht mehr empfohlen (Schäfer & Hickel, 1999). Dahingegen argumentiert Walton, dass der intrakanaläre Gebrauch von kortikosteroidhaltigen Medikamenten (z. B. Ledermix) als sicher angenommen werden kann. Aufgrund der geringen Abgabemenge sei von keinen bis nur sehr geringen systemischen Nebenwirkungen auszugehen (Walton, 2002).

3 Material und Methode

3.1 Materialauswahl

Aus dem Spektrum endodontischer Materialien wurden für vorliegende Untersuchung Produkte zu den Anwendungsbereichen Sealer, Liner und Bases sowie zu den Indikationen bioaktiver, endodontischer Zemente ausgewählt. Durch die getroffene Auswahl werden die verschiedenen Stoffklassen gezeigt. Weitere Kriterien für die Einbeziehung zu vorliegender Studie waren die Erhältlichkeit und die aktuelle Verwendung auf dem deutschen Markt, sowie die Anwendung gemäß aktueller Empfehlungen. Letztendlich kamen nach Abschluss der Vorversuche folgende Materialien zur Untersuchung:

Tabelle 1: Liste der Materialien sortiert nach Stoffklassen. Mit Hersteller, Darreichungsform, Indikation und Lotnummer.

Produkt	Stoffklasse	Hersteller	Darreichungsform Ausgangsprodukt	Indikation	Lot Nummer
1. Ultracal XS	Calciumhydroxid	Ultradent Products, South Jordan, USA	Fertige Paste in Applikations-spritze	Temporäre Wurzelkanalfüllpaste	1-800-552-5512
2. Hydroxylite SN	Calciumhydroxid in Ethylmethyleketon	Merz Dental GmbH, Lütjenburg, Dtl.	Lack und Verdünner	Liner (indirekte Übk)	636317
3. Adseal	Epoxid-Amin-Harz	Cumdente, Tübingen, Dtl.	Doppelschubspritze	Sealer	72901331
4. AH Plus Jet	Epoxid-Amin-Harz	Dentsply De Trey GmbH, Konstanz, Dtl.	Doppelschubspritze mit Mischkanüle	Sealer	1,003E+09
5. 2Seal easymix	Epoxid-Amin-Harz	VDW, München, Dtl.	Doppelschubspritze mit Mischkanüle	Sealer	1,003E+09
6. Ketac-Bond Aplicap	Glasionomerzement	3M ESPE AG Dental Products, Seefeld, Dtl.	Aplicap Kapsel	Base	388005
7. Vitre Bond	Glasionomerzement	3M ESPE AG Dental	Pulver und Flüssigkeit	Base	P: N114766

Produkt	Stoffklasse	Hersteller	Darreichungsform Ausgangsprodukt	Indikation	Lot Nummer
		Products, Seefeld, Dtl.			F: N109036
8. Fuji Li-ning LC	Glasionomerzement kunststoffmodifiziert	3M ESPE AG Dental Produkte, Seefeld, Dtl.	Pulver und Flüssigkeit	Base	1007021
9. Biodentine	Kalziumsilikatzement	Septodont, Cedex, France	Pulver in Mischkapsel und Flüssigkeit in Ampulle	Base, Liner (ind. u. dir.-ÜbK), bioakt, endod. Zement	B02050
10. Medcem	Kalziumsilikatzement (med. Portlandzement)	Medcem GmbH, Weinfelden, Schweiz	Pulver in Portionkapsel	Base, Liner (ind. u. dir.-ÜbK), bioakt, endod. Zement	Mwz 100709
11. MTA Angelus grau	Kalziumsilikatzement	Angelus Industria de Produtos Odontologicos S/A, Londrina, Brasil	Pulver und Flüssigkeit	Base, Liner (ind. u. dir.-ÜbK), bioakt, endod. Zement	12872
12. MTA Angelus weiß	Kalziumsilikatzement	Angelus Industria de Produtos Odontologicos S/A, Londrina, Brasil	Pulver und Flüssigkeit	Base, Liner (ind. u. dir.-ÜbK), bioakt, endod. Zement	22013
13. MTA rapid	Kalziumsilikatzement	Cumdente, Tübingen, Dtl.	Pulver und Flüssigkeit	Base, Liner (ind. u. dir.-ÜbK), bioakt, endod. Zement	14414-0
14. Pro Root MTA	Kalziumsilikatzement	Dentsply Tulsa Dental, Johnson City, USA	Pulver in Portionsbeutel und Flüssigkeit in Portionsampulle	Base, Liner (ind. u. dir.-ÜbK), bioakt, endod. Zement	9001921
15. EndoRez	Methacrylat	Ultradent Products, South Jordan, USA	Doppelschubspritze mit Mischkanüle	Sealer	B5BH2
16. Epiphany	Methacrylat	Pentron Clinical, Wallingford, USA	Doppelschubspritze mit Mischkanüle	Sealer	202377
17. Cp-Cap	Zinkoxid-Eugenol/Calciumhydroxid	Lege artis, Dettenhausen, Dtl.	Pulver und Flüssigkeit	Base, Liner (ind. u. dir.-ÜbK)	P: 0170210 F: 0160210

Produkt	Stoffklasse	Hersteller	Darreichungs- form Ausgangs- produkt	Indikation	Lot Nummer
18. Pulpal	Zinkoxid-Eugenol	Merz Dental GmbH, Lüt- jenburg, Dtl.	Pulver und Flüs- sigkeit	Base, Liner (ind. ÜbK)	F: 32110
					P: 40110
19. Pulp canal Sealer	Zinkoxid-Eugenol	Kerr Italia S.r.l., Scafati, Italia	Pulver und Flüs- sigkeit	Sealer	3490325
20. Tubli-Seal	Zinkoxid-Eugenol	Kerr Italia S.r.l., Scafati, Italia	Paste und Paste	Sealer	3458738

„ind. u. dir. ÜbK“ = indirekte und direkte Überkappung; „bioakt, endod. Zement“ = bioaktiver, endodontischer Zement.

Die folgende Beschreibung der Produkte basiert auf den Herstellerangaben (Packungsbeilagen, Produktdossiers und Sicherheitsdatenblätter). Die Verarbeitung der Materialien erfolgte stets nach Herstellervorschrift.

1. Ultracal XS (Utradent Products):

■ Indikation:

Zur Anwendung bei Apexifikationsbehandlungen und als temporäre Wurzelkanaleinlage

■ Zusammensetzung:

35 %ige Calciumhydroxid-Paste in wässriger Lösung, röntgensichtbar durch 20% Bariumsulfat

■ Verarbeitung:

Fertige Paste in Applikationsspritze mit Navi Tip. Nach der Instrumentierung füllen Sie den Kanal von apikal an aufwärts. Bleiben Sie mindestens 2 mm vom Apex entfernt.

2. Hydroxylite SN (Merz Dental):

■ Indikation:

Pulpathapeutikum, d. h. zur Desensibilisierung und zum Schutz frisch präparierter Dentinwunden, als medikamentöse Unterlage unter Amalgam-, Zement- und Kunststofffüllungen, als Verband der frischen Dentin-Wunde nach dem Beschleifen der Zähne, als Pulpaschutz vor Anwendung der Schmelz-Ätz-Technik, bei flachen Kavitäten als alleiniger Pulpaschutz, als Liner ohne Unterfüllung.

- **Zusammensetzung:**

Die Suspension enthält Calciumhydroxid in Ethylmethylether als Dispersionsmittel

- **Verarbeitung:**

Vor jeder Anwendung Flasche gut durchschütteln. Hydroxylite kann mit verschiedenen Instrumenten in dünner lackähnlicher Schicht aufgetragen werden. Diese Schicht trocknet innerhalb 20 Sekunden. Wird eine dickere Schicht gewünscht, soll diese in einzelnen Lagen aufgebracht und einzeln getrocknet werden.

3. Adseal (3M):

- **Indikation:**

Wurzelkanalsealer für definitive Wurzelkanalfüllungen in Verbindung mit Wurzelkanal- (Guttapercha) Points.

- **Zusammensetzung:**

Basis: Mischung aus Epoxy-Oligomeren, Ethylenglycolsalicylat, Calciumphosphat, Bismuthsubcarbonat, Zirkoniumoxid

Katalysator: Mischung aus Polyaminobenzoat, Triethanolamin, Calciumphosphat, Bismuthsubcarbonat, Zirkoniumoxid, Calciumoxid.

- **Verarbeitung:**

Doppelkolbenspritze zu 13,5 g (Basis 9 g, Katalysator 4,5 g). Adseal auf Mischblock vorlegen und durchmischen bis homogene Farbe vorliegt (etwa nach 45 s Mischzeit).

4. AH Plus Jet (Dentsply DeTrey):

- **Indikation:**

Permanenter Wurzelkanalverschluss von Zähnen der zweiten Dentition in Kombination mit Wurzelkanal-Stiften.

- **Zusammensetzung:**

Paste A: Bisphenol-A-Epoxidharz

Bisphenol-F-Epoxidharz, Calciumwolframat, Zirkoniumoxid, hochdisperses Siliciumdioxid, Eisenoxid

Paste B: Dibenzyl- Diamin, Aminoadamantin

Tricyclodecan-Diamin, Calciumwolframat, Zirkoniumoxid, hochdisperses Siliciumdioxid, Silikonöl

- Verarbeitung: Mithilfe der Doppelkammerspritze und dem mixing tip werden die Pasten 1:1 gemischt. Die Verarbeitungszeit beträgt mind. 4 Stunden bei 23°C. Die Aushärtezeit beträgt mind. 8 Stunden bei 37°C.

5. **2Seal easymix** (VDW GmbH)

- Ist identisch zu dem Produkt **AH Plus Jet** (Dentsply De Trey), siehe oben

6. **Ketac Bond Aplicap** (3M ESPE):

- Indikation:
Basisfüllungen unter Composite und Amalgam, erweiterte Fissurenversiegelung ohne Säureätztechnik, Stumpfaufbauten
- Zusammensetzung:
es sind keine Herstellerangaben erhältlich
- Verarbeitung:
Die Kapsel mit dem Aplicap Aktivator 2 s aktivieren. Die Kapsel in einem Hochfrequenzmischgerät (z. Bsp. CapMix) 10 s, oder im Rotationsmischer (z. B. RotoMix) 8 s mischen und mit dem Aplicap Applier applizieren.
Verarbeitungszeit incl. Mischen 1 min 45 s, Abbindung (ab Mischbeginn) 4 min, Abbindung im Mund 2 min 15 s.

7. **Vitre Bond** (3M ESPE):

- Indikation:
Vitre Bond ist geeignet als Abdeckung oder Unterfüllung von Kompositen, Amalgam, Keramik und Metall
- Zusammensetzung:
Die Pulverkomponente ist ein lichtempfindliches Fluor-Aluminiumsilikat-Glas. Die flüssige Komponente ist eine lichtempfindliche polyalkenische Säure
- Verarbeitung:
Pulver mit dem Dosierlöffel entnehmen und abstreifen. Das Pulver auf einen

Mischblock geben. Ein Dosierlöffel Pulver und ein Tropfen Lösung ergeben das gewünschte Pulver-Lösung-Verhältnis. Dieses kann in der Viskosität verändert werden (1 Löffel auf 2 Tropfen bzw. 2 Löffel auf 1 Tropfen). Mischungswerte außerhalb dieser Werte werden nicht empfohlen.

Das Pulver wird mit einem Zementspatel schnell (10-15 sec) in die Lösung gemischt. Zu intensives Anmischen verkürzt die Applikationszeit. Den Zement in dünner Schicht (0,5 mm) auf das Dentin applizieren. Die Arbeitszeit beträgt 2 Minuten 40 Sekunden. Die Unterfüllung 30 Sekunden mit einer Halogenlampe oder einem Polymerisationsgerät gleicher Intensität aushärten.

8. **Fuji Lining LC** (GC Corporation):

- Indikation: Als Unterfüllung oder Liner in präparierten Kavitäten
- Zusammensetzung: es sind keine Herstellerangaben erhältlich
- Verarbeitung: Das Standardverhältnis von Pulver zu Flüssigkeit beträgt 1,4 / 1,0 g, entsprechend einem Messlöffel Pulver zu einem Tropfen Flüssigkeit. Mit dem Plastikspatel das Pulver auf dem Mischblock in zwei gleiche Teile aufteilen. Die erste Portion mit der gesamten Flüssigkeit für 5-10 s mischen. Das restliche Pulver hinzufügen und für weitere 10-15 s mischen. Zement mit einem geeigneten Instrument platzieren und mit einer Handlichtlampe (470 nm Wellenlänge) 30 s lighthärten. Bei Applikation über 1,6 mm nach der Schichttechnik verfahren.

9. **Biodentine** (Septodont):

- Indikation:
(siehe 2.2.2 „Indikationen bioaktiver, endodontischer Zemente“)
- Zusammensetzung:
Tricalciumsilikatpulver, Calciumchloridlösung, sonstige Bestandteile
- Verarbeitung:
Pulverkapsel leicht gegen feste Oberfläche klopfen, öffnen und in den Kapselhalter legen. Den gesamten Inhalt der Einzeldosis Flüssigkeit in die Pulverkapsel leeren. Kapsel verschließen und in einen Kapselrüttler (z. B. CapMix, Rotomix, Ultramat) einspannen und 30 s mischen. Kapsel öffnen und Konsistenz überprüfen. Wird eine festere Konsistenz bevorzugt 30 – 60 s warten und erneut kontrollieren. Die Mischung mit dem Spatel aus der Kapsel entnehmen und mit einem geeigneten Instrument applizieren.

10. Medizinischer Portlandzement MED-PZ (Medcem GmbH)

- Indikation:
(siehe 2.2.2 „Indikationen bioaktiver, endodontischer Zemente“)
- Zusammensetzung:
 SiO_2 , Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 , CaO , MgO sowie unlösliche Reste von CaO , K_2SO_4 , Na_2SO_4
- Verarbeitung:
Eine Kapsel enthält ca. 0,35 g medizinischen Portlandzement.
Das Pulver und normales Wasser (idealerweise steril) wird auf einer Glasplatte oder einem Anmischblock bereitgelegt. Dann werden in kleinen Portionen beide Medien gemischt. Ist das Material in seiner Konsistenz zu dick, ein wenig Wasser dazu spateln. Ist es zu dünn, wenig Pulver dazu spateln. Als Pfropf (Plug) wird die Konsistenz eher dicker gewählt, als Überkappungsmaterial eher wie bei einem dünnflüssigen Liner. Diese Mischvorgänge sollten nach ca. 3 Minuten abgeschlossen sein.
Nach 3 bis 4 Minuten beginnt der Zement ein Gel zu bilden. Bis dann sollte das Material auf die zu behandelnde Zahnstruktur aufgebracht sein. Gemäß ISO 1997-1 ist diese erste Gel-Abbindephase nach ca. 195 Minuten beendet. Nach 25 Tagen sind 95% der Endhärte erreicht.

11./12 MTA grey (Angelus) / MTA white (Angelus):

(diese Materialien werden in vorliegender Arbeit als MTA Angelus grau bzw. weiß bezeichnet)

- Indikation:
(siehe 2.2.2 „Indikationen bioaktiver, endodontischer Zemente“)
- Zusammensetzung:
Pulver: SiO_2 , K_2O , Al_2O_3 , Na_2O , Fe_2O_3 , SO_3 , CaO , Bi_2O_3 , MgO , unlösliche Rückstände von CaO , KSO_4 , NaSO_4 , kristallines Silica
Flüssigkeit: destilliertes Wasser
- Verarbeitung:
Der Inhalt eines MTA-Sachets (oder 1 Löffel MTA) wird mit einem Tropfen destilliertem Wasser für 30 Sekunden mit einem Spatel vermischt. Der Zement kann mit einer Amalgam Pistole oder einem anderen geeigneten Instrument appliziert

werden. Die Verarbeitungszeit kann verlängert werden indem der angemischte Zement mit einem feuchten Gazestreifen abgedeckt wird um die Dehydrierung zu verlangsamen.

13. MTA rapid (Cumdente):

- Indikation:
(siehe 2.2.2 „Indikationen bioaktiver, endodontischer Zemente“)
- Zusammensetzung:
SiO₂, K₂O, Al₂O₃, Na₂O, Fe₂O₃, SO₃, CaO, Bi₂O₃, MgO,
unlösliche Rückstände von CaO, KSO₄, NaSO₄, kristallines Silica
- Verarbeitung:
Durch manuelles Mischverhältnis einstellbare Konsistenz. Pulver und Flüssigkeit auf einer Glasplatte vorlegen und mittels Spatel zu einer festen, plättchenförmig - schuppenden Konsistenz anrühren. Nach 10-15 Minuten ist das Material hart.

14. Pro Root MTA (Dentsply):

- Indikation:
(siehe 2.2.2 „Indikationen bioaktiver, endodontischer Zemente“)
- Zusammensetzung:
SiO₂, K₂O, Al₂O₃, Na₂O, Fe₂O₃, SO₃, CaO, Bi₂O₃, MgO,
unlösliche Rückstände von CaO, KSO₄, NaSO₄, kristallines Silica
- Verarbeitung:
Den Inhalt eines Beutels auf einen Anmischblock geben. Das Ende einer Micro Dose Ampulle mit Pro Root Flüssigkeit (steriles Wasser) abschneiden und den gesamten Inhalt neben das Zementpulver geben. Die Flüssigkeit portionsweise unter das Pulver mischen. Der Mischvorgang sollte etwa eine Minute dauern. Nach Bedarf können weitere ein oder zwei Tropfen Flüssigkeit hinzugefügt werden. Die Verarbeitungsdauer beträgt rund fünf Minuten. Die Aushärtung erfolgt über einen Zeitraum von fünf Stunden.

15. EndoRez (Ultradent):

- Indikation:
Wurzelkanalsealer für definitive Wurzelkanalfüllungen. Obwohl EndoREZ Points

empfohlen werden, kann EndoREZ bei allen üblichen endodontischen Obturationstechniken eingesetzt werden.

■ **Zusammensetzung:**

es sind keine Angaben vom Hersteller erhältlich.

■ **Verarbeitung:**

Doppelspritze mit Mischkanüle, Skini Syringe und Navi Tip. Das Material kann direkt in den Kanal appliziert werden. Nach setzen des Masterpoints und Accessory Points 40 s lichthärten. Die initiale Oberflächenpolymerisation mit Licht reicht nur weniger als 0,3 mm tief und unterstützt einen sofortigen Verschluss. EndoREZ ist in 20-30 Min. voll auspolymerisiert. Bei dem Obturationsverfahren mit EndoREZ Accelerator werden die Accessory Points (nicht der Masterpoint) vor dem Einsetzen in EndoREZ Accelerator eingetaucht. Dadurch geschieht die vollständige Aushärtung im Kanal in 5 Minuten.

16. Epiphany (Pentron Clinical):

■ **Indikation:**

Das Epiphany System ist beim Verschluss von Wurzelkanälen indiziert. Das zum Epiphany Sealer passende Wurzelfüllmaterial aus Resilon wird empfohlen.

■ **Zusammensetzung:**

es sind keine Angaben vom Hersteller erhältlich.

■ **Verarbeitung:**

Nach Trocknung des Kanals wird Epiphany Primer im Wurzelkanalraum einmassiert. Der Sealer wird aus der Doppelkolbenspritze auf einen Mischblock vorgelegt. Nach Bedarf kann dieser mit einem Epiphany Verdünnern in der Konsistenz angepasst werden. Der Kanal kann nun mit Resilon Spitzen (laterale Kondensation) gefüllt werden. Bei Anwendung der vertikalen Kompaktion wird empfohlen koronal eine abschließende Versiegler-schicht einzubringen.

Nach Abschluss 40 Sekunden lichthärten. Die Wurzelkanalfüllung härtet nach 45 Minuten selbst.

17. Cp-Cap (Lege artis):

■ **Indikation:**

Cp-Cap dient als Pulpenschutz zur direkten und indirekten Überkappung der Pul-

pa, sowie zum Befestigen von Provisorien nach Präparation von vitalen Zahnstümpfen.

■ **Zusammensetzung:**

Lösung: Eugenol, Kolophonium, Perubalsam

Pulver: Calciumhydroxid, Zinkoxid, Zinkacetat-Dihydrat, Zirkonium(IV)-oxid und Kanadabalsam

■ **Verarbeitung:**

ein Tropfen Cp-Cap Lösung mit möglichst viel Cp-Cap Pulver rasch, so dick wie möglich (im Mischungsverhältnis von 1 Teil Lösung zu 6 Teilen Pulver), zu einer kurzabreißenden Konsistenz anrühren. Diese Mischung mit dem Kugelstopfer in die gereinigte und trockene Kavität applizieren.

18. Pulpal (Merz Dental):

■ **Indikation:**

provisorisches Verschluss- oder temporäres Füllungsmaterial, bei reversiblen pulpitischen Beschwerden bei geschlossener Dentindecke (indirekte Pulpaüberkappung), zur temporären Befestigung von definitiven und provisorischen Restaurationen, zur Unterfüllung von definitiven Füllungen und Kronen

■ **Zusammensetzung:**

Pulpal Pulver enthält Zinkoxid, Pulpal Flüssigkeit enthält Eugenol

■ **Verarbeitung:**

Für die individuelle Verarbeitungskonsistenz werden Pulver und Flüssigkeit (Mischungsverhältnis = 0,4 g : 0,3 g) getrennt auf eine Glasplatte gegeben. Das Pulver wird bei Raumtemperatur nach und nach mit dem Spatel in die Flüssigkeit gemischt und gründlich durchgespatelt, bis eine sahnig-cremige Konsistenz entstanden ist. Die Mischzeit beträgt 15 – 30 sec. Der Zement wird mit einem feuchten Wattebausch an den Kavitätenboden angedrückt. Die Verarbeitungszeit beträgt 1,5 – 2 min, die Endhärte ist nach 24 Stunden erreicht.

19. Pulp canal Sealer (Kerr):

■ **Indikation:**

zur definitiven Wurzelkanalfüllung in Verbindung mit Wurzelkanalstiften

■ **Zusammensetzung:**

(laut Sicherheitsdatenblatt)

Pulver: Zinkoxid, Silberpulver, Thymol-Jodid, Kunstharz

Flüssigkeit: Eugenol, Canada Balsam

■ Verarbeitung:

Einen gestrichenen Messlöffel Pulver auf einen Mischblock aufbringen. Einen Tropfen Flüssigkeit mit der Pipette hinzufügen. Pulver- und Flüssigkeitsbehältnisse sofort verschließen. Mit einem Spatel Pulver und Flüssigkeit auf kleiner Fläche anrühren. Verarbeitungszeit 45 Minuten, intraorale Abbindezeit > 60 Minuten.

20. Tubli-Seal (Kerr):

■ Indikation:

Tubli-Seal wird zusammen mit Guttapercha-Spitzen zur endgültigen Obturation von Wurzelkanälen verwendet.

■ Zusammensetzung:

es sind keine Angaben vom Hersteller erhältlich, in der Literatur wird Tubli-Seal wie folgt deklariert (Ingle, et al., 2002):

Basis-Paste: Zinkoxid, Bariumsulfat, Mineralöl, Maisstärke, Lecithin

Katalysator: Kunstharz, Eugenol, Thymol-Jodid

■ Verarbeitung:

Die Paste wird auf dem Mischblock zubereitet indem je gleiche Längen Basispaste und Akzelerator mit dem Spatel während 1 Minute vermengt werden. Bei Raumtemperatur (23 ± 2 °C) und einer rel. Luftfeuchtigkeit von 50 ± 10 % hat Tubli-Seal eine Verarbeitungszeit von 8-20 Minuten und eine Abbindezeit von einer Stunde.

3.2 Herstellung und Lagerung der Prüfkörper

Die zu messenden Materialien wurden auf ein Zahnscheibchen aufgetragen, das auf einen Objektträger geklebt wurde. Die Herstellung dieser Proben wurde wie folgt vorgenommen. Im Vorfeld wurden extrahierte menschliche Molaren gesammelt (Anzahl ca. 70). Diese sind bis zur vollständigen Sammlung (max. drei Monate) in einer ca. 0,01%igen Wasser-Natriumazid Lösung aufbewahrt worden. Die Molarenkronen wurden in 2 mm dicke Scheibchen zerteilt (ca. 3 Scheibchen pro Zahn).

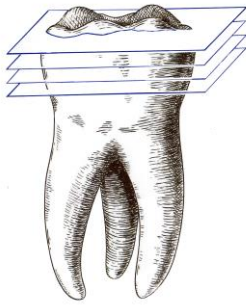


Abbildung 1: Schnittebenen der Zahnscheibchen

Dies erfolgte mit einer Präzisionskreissäge (VC-50 Vari, Leco corporation) in Verbindung mit einem rotierenden Diamantsägeblatt (Diamond Blade, 5“ x 0,15“ x 1/2“, Leco corporation). Die Dentinscheibchen wurden 30 s mit Natriumhypochlorid 3% (Hedinger, Deutschland) gespült, danach mit destilliertem Wasser gereinigt und in destilliertem Wasser aufbewahrt. Nach grober Trocknung mit dem Luftbläser wurden die Scheibchen auf zuvor angerauten Objektträgern aus Vinyl befestigt. Dies geschah mittels Säureätztechnik (Total Etch, Ivoclar Vivadent) in Verbindung mit einem Dentinhaftvermittler (XP Bond, Dentsply).

Eine wichtige Voraussetzung für die Messbarkeit der Materialien mit der instrumentierten Eindringprüfung ist die Planparallelität und die Glattheit der Oberfläche. Die Parallelität wurde durch Verdrängung des Materials mit Hilfe einer Aufbringvorrichtung erzeugt. Diese Vorrichtung besteht aus einem Glasobjektträger, an dem an den Enden jeweils ein kleiner Sockel angebracht wurde. Diese Sockel wurden so beschliffen, dass der darauf befestigte Objektträger exakt planparallel zur Tischebene liegt (siehe Abb. 2).

Die zu prüfenden Materialien wurden nach den Herstellerangaben (siehe Kapitel 3.1) verarbeitet. Die hergestellten Pasten (Mischung von Pulver und Flüssigkeit oder Paste und Paste, auf Mischblock, aus Mischkanülen oder gerüttelten Kapseln) wurden auf das Zahnscheibchen appliziert. Dieses wurde zuvor getrocknet jedoch nicht völlig dehydriert. Auf das applizierte Probenmaterial wurde anschließend ein Stück steife Folie (Directa Matrix Strips, SDI) gelegt um ein Verkleben zu verhindern und um eine glatte Oberfläche zu schaffen. Mit Hilfe des planen „Tischchens“ (Sockel und Glasobjektträger) wurde das Material angedrückt bzw. verdrängt.

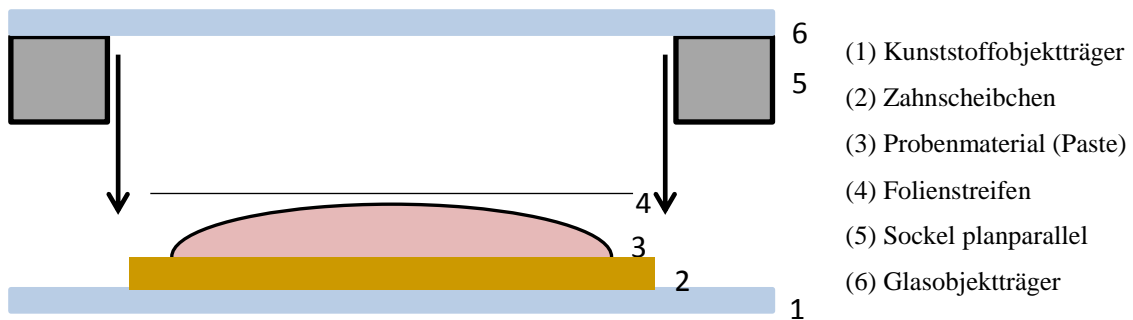


Abbildung 2: Vorrichtung zur Planparallelisierung der Probenmaterialien

Direkt nach der Herstellung wurden die Prüfkörper in eine spezielle Lagerungsbox gelegt.

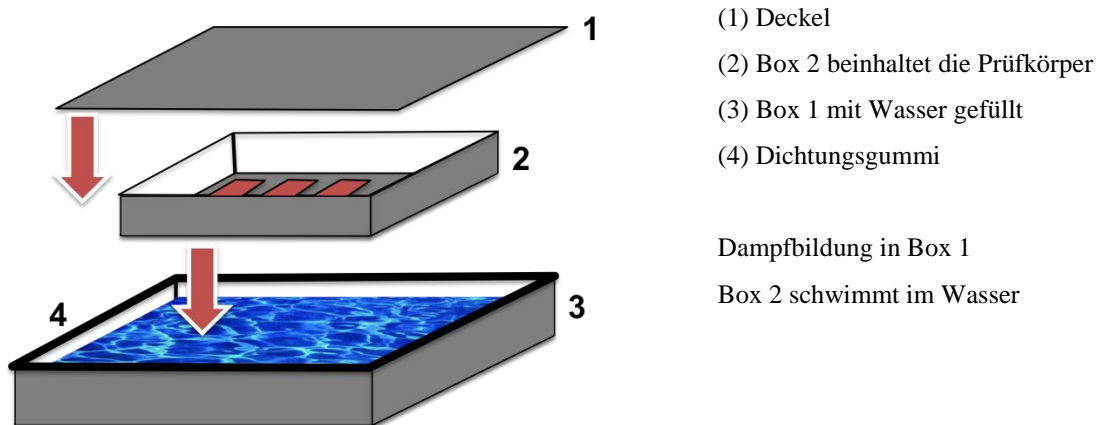


Abbildung 3: Lagerungsbox

Die Abdeckfolie (siehe 4, Abb. 2) wurde nach einer Stunde entfernt. Eine Ausnahme bilden hier die Materialien, die nicht unter Luftkontakt abbinden (AH Plus, 2Seal, Adseal). Bei diesen wurde zusätzlich ein Glycingel (Airblock Gel, Dentsply De Trey) am Rand des Materials aufgetragen. Die Folie und das Gel wurden erst nach 24 Stunden entfernt. Das Glycingel wurde mit einem Schaumstoffpellet unter Verwendung einer Lupenbrille abgewischt.

Die Prüfkörper wurden bis zu sechs Monate gelagert und nach Ablauf bestimmter Zeitintervalle (siehe nachfolgender Text) gemessen. Um eine wasserdampfgesättigte Umgebung bei 37°C zu schaffen, wurde eine spezielle Aufbewahrungsbox (siehe Abbildung 3) hergestellt. Sie besteht aus einem dicht abgeschlossenen, flachen Behälter. In diesem schwimmen je zwei weitere Schalen ohne Deckel auf destilliertem Wasser. Durch die Umgebungstemperatur von 37°C im Wärmeschrank entsteht Wasserdampf in der abgeschlossenen Aufbewahrungsbox. Der Dampf umgibt die Prüfkörper, die in der offenen Schale liegen. Um Tropfnässe, ausgehend vom Deckel der Box und den inneren Wänden der Schalen zu verhindern, wurden diese Flächen mit einem dünnen Schwammtuch ausgekleidet.

Der Messvorgang der mechanischen Eigenschaften zum ersten Lagerungszeitintervall wurde 24 Stunden nach Herstellung der Prüfkörper vorgenommen, darauf folgten die weiteren Messungen nach einer Woche, vier Wochen, drei Monaten und sechs Monaten. Jeder der sechs Prüfkörper, die pro Material hergestellt wurden, durchlief alle fünf Messungen jeweils zu den oben genannten Zeitpunkten. Je nach Oberflächenbeschaffenheit des zu untersuchenden Materials dauerte ein Messvorgang 30 bis 40 Minuten. In dieser Zeit befand sich die Probe in klimatisierter, trockener Raumluft (ca. 20°C).

3.3 Die instrumentierte Eindringprüfung

Zur Messung der mikromechanischen Eigenschaften wurde das Messsystem (Fischerscope H100C, Fischer, Sindelfingen) gemäß DIN 50 359, Entwurf DIN 55 676 und Technical Report ISO TR 14 577 verwendet (Ilie, 2004).

Unter Zuhilfenahme des integrierten Auflichtmikroskops (40-fache Vergrößerung) wurden für jeden Messvorgang Messkoordinaten auf der Oberfläche der Prüfkörper festgelegt. Aus den erhaltenen Messergebnissen wurden nach Beobachtung des Messverlaufs für jeden Prüfkörper je fünf Messdaten gesammelt und in die Auswertung einbezogen. Offensichtliche Fehlmessungen (über Luftblasen oder Messungen auf einem Zirkondioxid-Korn, Rissbildung) wurden von der Bewertung ausgeschlossen.

Mit der instrumentierten Eindringprüfung wurden die folgenden Werkstoffkenngrößen bestimmt (Berechnung der Werkstoffkenngrößen gemäß DIN EN ISO 14577-1 und ASTM E 2546):

- Eindringhärte H_{IT} (umwertbar in Vickershärte HV).

- Elastischer Eindringmodul E_{IT} .
(Helmut Fischer GmbH, 2015).

Bei der instrumentierten Eindringprüfung wird eine Diamantpyramide mit quadratischer Grundfläche (nach Vickers) langsam mit konstanter Geschwindigkeit ($2 \mu\text{m/s}$) senkrecht auf die Oberfläche der zuvor festgelegten Messpunkte der Prüfkörper abgesenkt. Im Laufe des Prüfvorganges wird die Prüfkraft F und die Eindringtiefe h sowohl bei Prüfkraftzunahme als auch -rücknahme gemessen. Aus der Eindringtiefe wird dann der Universalhärtewert $HU = F/A$ (A = Oberfläche des Eindrucks) berechnet. Bei der kontinuierlichen Steigerung der Prüfkraft ($F_{\text{max}} = 300 \text{ mN}$) wird gleichzeitig die Eindringtiefe des Vickersdiamanten gemessen. Dabei wird auch der elastische Eindringungsmodus bestimmt, der sich aus der Steigerung der Tangente an die Entlastungskurve bei $F = F_{\text{max}}$ ergibt. Das elastische Eindringmodul darf mit dem Elastizitätsmodul (E-Modul) des Probenwerkstoffes verglichen werden (Ilie & Hickel, 2011).

Der Messungszyklus erfolgt in vier Etappen. In der ersten Phase wird der gesamte Härteeindruck bestimmt, indem die Prüfkraft von minimal bis maximal (300 mN) aufgebracht wird. Dabei entsteht die plastische und elastische Verformung, die den Härteeindruck ergibt. In diesem Zeitabschnitt erfolgt eine Härteberechnung. In der zweiten Phase wird die maximale Prüfkraft eine gewählte Zeit ($t = 5 \text{ s}$) konstant gehalten. In dieser Zeit ist es möglich das Kriechverhalten des Materials einzuschätzen. In der dritten Phase wird die Prüfkraft reduziert. Dabei wird aus der Steigerung der sich ergebenden Kurve bei F_{max} das „Elastische Eindringmodul“ berechnet. Die vierte Phase gibt Informationen über die Härte an der Oberfläche und den Härteverlauf innerhalb oberflächennaher Grenzschichten sowie über die plastischen und elastischen Eigenschaften des Werkstoffes, die bei minimaler Prüfkraft gewonnen werden können (Helmut Fischer GmbH, 2015)

3.4 Statistische Verfahren

Die so gewonnenen Daten wurden einer deskriptiven und induktiven Auswertung unterzogen. Diese wurde mit dem statistischen Programm SPSS 22.0 erstellt. Statistisch wurden Aussagen zu den Unterschieden der gemessenen mikromechanischen Eigenschaften innerhalb der einzelnen Materialien in Abhängigkeit zu den Messintervallen generiert. Damit lässt sich die Frage nach dem Einfluss der Zeit auf die Entwicklung der Eigenschaften E-Modul und Vickershärte beantworten. Zudem wurde überprüft welche Materialien sich

innerhalb ihrer Stoffklasse voneinander unterscheiden, bzw. welche Materialien ähnliche Eigenschaften aufweisen. Sowohl für die Fragestellungen nach dem Einfluss der Zeit, sowie nach den Unterschieden zwischen den Materialien wurde die Rangvarianzanalyse nach Friedman eingesetzt. Aufgrund der kleinen Fallzahl und den Verstößen gegen die Normalverteilungsannahme wurde ein nichtparametrisches Verfahren zur Untersuchung von Unterschieden verwendet. Der Friedman Test entspricht der einfaktoriellen Varianzanalyse für verbundene Stichproben. Die Berechnung des Tests erfolgt durch das Ermitteln der Rangsummen der k Bedingungen über die N Testobjekte. Sollte die Nullhypothese korrekt sein, müssten die verschiedenen Rangsummen nicht oder nur kaum voneinander abweichen. Die Bestimmung des Signifikanzniveaus erfolgt durch Berechnung einer Teststatistik und anschließendem Vergleich des errechneten Wertes mit einem Tabellenwert (Bortz & Lienert, 2008).

Die Nullhypothese lautete: Die Messungen unterscheiden sich bei den k -Bedingungen nicht. Als Signifikanzniveau wurde bei allen Tests der Wert 0,05 verwendet. Wird ein p -Wert ermittelt, der größer als dieser Wert ist, wird somit das Signifikanzniveau verfehlt. Im Allgemeinen spricht man von hochsignifikanten Ergebnissen bei $p < 0,01$. Von signifikanten Ergebnissen spricht man bei $0,01 < p < 0,05$ (Eckey, 2006). Um dem zufälligen Auftreten von Signifikanzen zu begegnen, wurde eine sog. Bonferroni Korrektur angewendet.

4 Ergebnisse

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Form von Übersichtsdiagrammen anhand einer Gruppeneinteilung, sowie tabellarisch zu den einzelnen Materialien. Eine denkbare Einteilung der endodontischen Materialien nach ihrer Zusammensetzung ergibt die vier Stoffgruppen:

- Polymere
- Zinkoxid-Eugenol und Calciumhydroxid
- Glasionomerzemente und kunststoffmodifizierte Glasionomerzemente
- hydraulische Kalziumsilikatzemente

Die statistische Auswertung gibt Aufschluss zu den Unterschieden der mikromechanischen Eigenschaften innerhalb der Materialien einer Gruppe, sowie zu den Veränderungen zwischen den Messintervallen jedes Materials. Bei beiden Fragestellungen wurde die Rangvarianzanalyse nach Friedman herangezogen. In den Tabellen der Einzelmaterialien werden statistische Unterschiede zwischen den Messintervallen durch hochgestellte Buchstaben hervorgehoben, so verdeutlicht ein Wert ^A einen (hoch)-signifikanten Unterschied zu einem Wert ^B. Die Nullhypothese lautete: Es gibt keine Unterschiede der mikromechanischen Eigenschaften im zeitlichen Verlauf. Das Signifikanzniveau beträgt 0,05.

Zu einigen Messzeitpunkten konnten keine Daten generiert werden. Nähere Erläuterungen folgen in anschließender Diskussion.

4.1 Polymere

Die Polymere, die in dieser Arbeit untersucht wurden, gehören zu den Gruppen Epoxidharze (AH Plus, 2Seal, Adseal) und Methacrylate (EndoRez, Epiphany). Aufgrund der zum Zeitpunkt 24 Stunden noch stattfindenden plastischen Verformung der Materialien AH Plus, 2Seal und Adseal konnten zu dem Messintervall 24 Stunden keine Daten generiert werden. Im Rahmen der Vorversuche mussten die Silikone (RoekoSeal Automix und Roeko GuttaFlow) aufgrund ihrer niedrigen Härte und ihrem nichtlinear elastischen Verhalten als nicht messbar mit dem Indentierungsversuch eingestuft werden. Das Material Perma Evolution (Alfred Becht GmbH, Offenburg, Deutschland) der Gruppe Epoxidharze zeigte in den Voruntersuchungen keine validierbaren Ergebnisse, so dass es in vorliegender Ar-

beit nicht berücksichtigt wurde. Erläuterungen zu den genannten Materialien, sowie zur Dauer des Aushärtvorgangs von Sealern der Epoxid-Amin-Gruppe werden unter 5.2.1 diskutiert.

Die folgende Grafik gibt Aufschluss zur Verteilung der Vickershärte der Polymere zu den einzelnen Messintervallen.

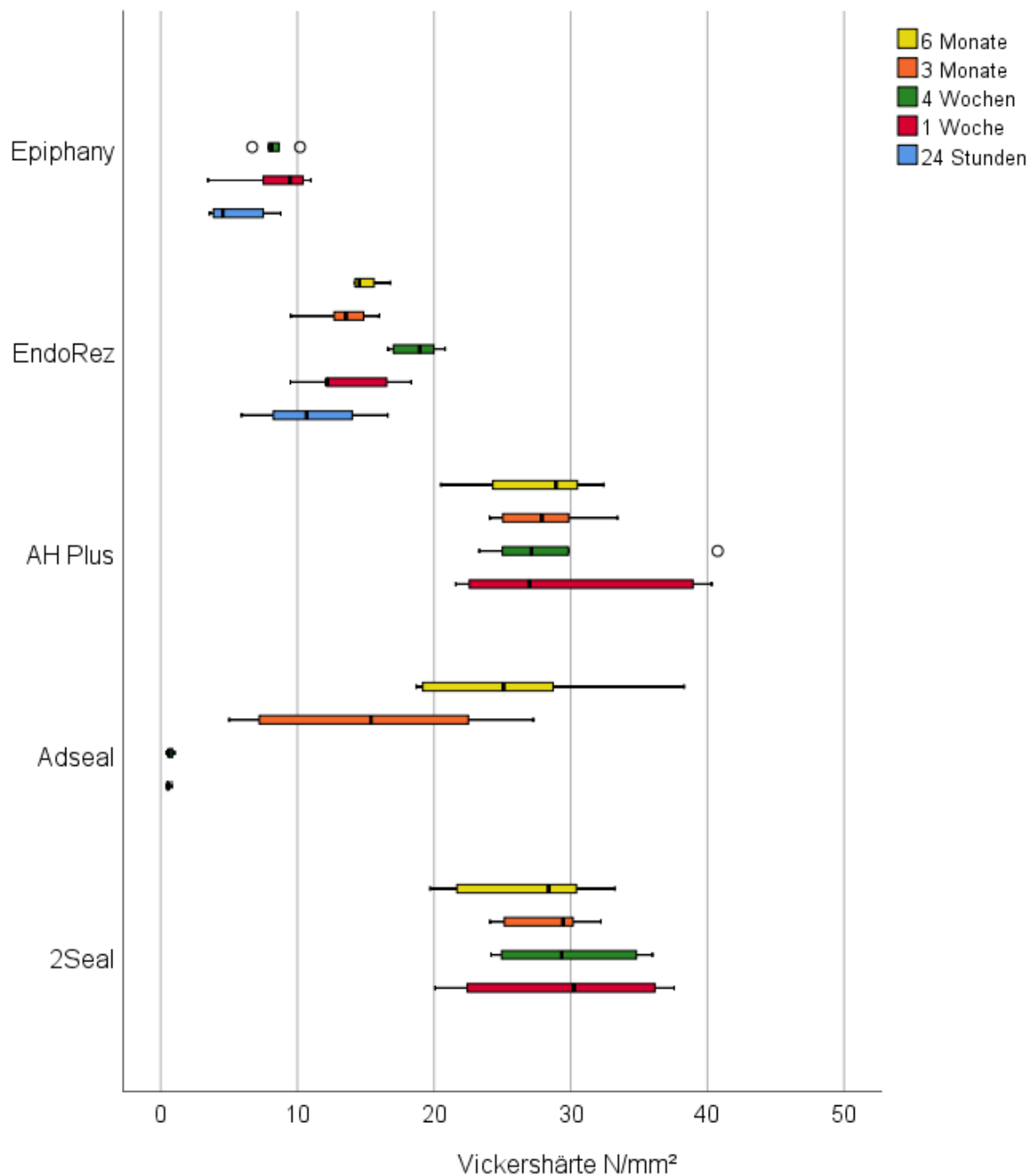


Abbildung 4: Polymere - Vickershärte zu Material und Messintervall

Abbildung 4 veranschaulicht die ungleiche Ausprägung der Eigenschaft Vickershärte bei den Polymeren, mit Ausnahme der Epoxide AH Plus und 2Seal, die in der Eigenschaft Vickershärte vergleichbar sind. Das dritte Material auf Epoxidbasis (Adseal) erreicht erst nach sechs Monaten eine komparable Endhärte. Mit Hilfe der Rangvarianzanalyse nach Friedman wird gezeigt, dass sich das Material Epiphany hochsignifikant vom Material 2Seal (p-Wert 0,002) sowie vom Material AH Plus (p-Wert 0,001) unterscheidet. Ein signifikanter Unterschied liegt ebenfalls beim Vergleich Adseal mit 2Seal, sowie Adseal mit AH Plus vor (p-Werte 0,028 bzw. 0,023).

Die folgende Grafik gibt Aufschluss zur Verteilung des E-Moduls der Polymere zu den einzelnen Messintervallen.

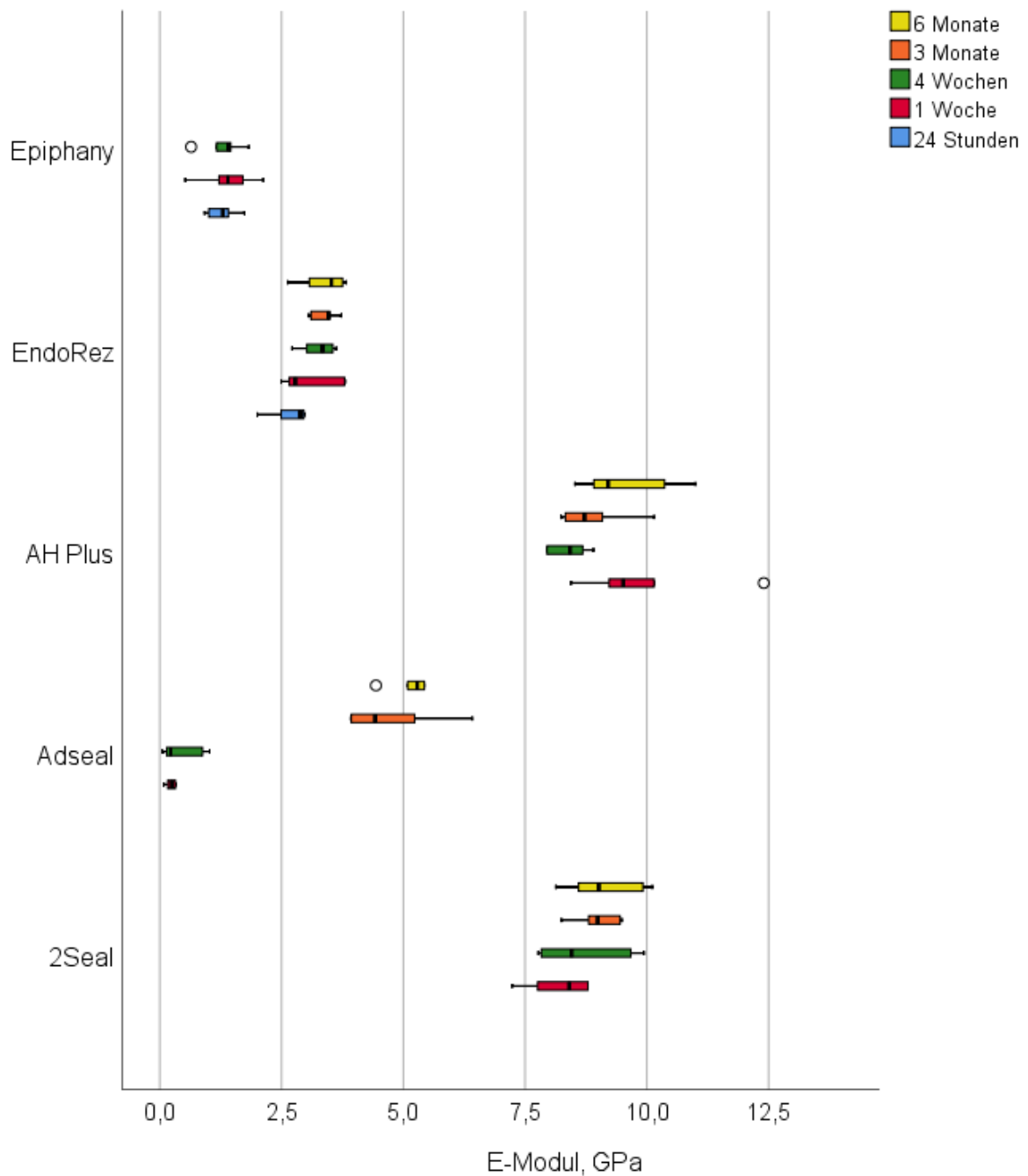


Abbildung 5: Polymere - E-Modul zu Material und Messintervall

Abbildung 5 zeigt, dass die Polymere auch in der Eigenschaft des E-Moduls inhomogen auftreten. Dabei weisen 2Seal und AH Plus ähnliche Werte auf. Laut Statistik unterscheidet sich lediglich das Material Epiphany von 2Seal (p-Wert 0,001) sowie von AH Plus (p-Wert 0,000), in beiden Fällen hochsignifikant.

4.1.1 AH Plus

Bei dem Material AH Plus handelt es sich um einen Wurzelkanalsealer auf Epoxid-Amin-Harz Basis. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 2: AH Plus. Vickershärte in N/mm^2

AH Plus	Min.	Median	Max.
1 Woche	21,6	27,0^A	40,3
4 Wochen	23,3	27,1^A	40,7
3 Monate	24,1	27,9^A	33,4
6 Monate	20,5	28,9^A	32,4

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Bei der statistischen Untersuchung der Unterschiede zwischen den Messintervallen konnten keine Veränderungen der Vickershärte im Laufe der Zeit festgestellt werden.

Folgende Tabelle zeigt den Elastizitätsmodul zu den Messintervallen.

Tabelle 3: AH Plus. E-Modul in GPa

AH Plus	Min.	Median	Max.
1 Woche	8,4	9,5^A	12,4
4 Wochen	7,9	8,4^B	8,9
3 Monate	8,2	8,7^{AB}	10,1
6 Monate	8,5	9,2^{AB}	11

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die Statistik zeigt einen hochsignifikanten Unterschied in der zeitlichen Entwicklung des E-Moduls (p-Wert 0,002), der paarweise Vergleich verdeutlicht, dass ein signifikanter Unterschied (p-Wert 0,044) zwischen 1 Woche und 4 Wochen vorliegt. Der Elastizitätsmodul

sinkt zwischen den Messintervallen 1 Woche und 4 Wochen, daraufhin bleibt er statistisch gleich.

4.1.2 2Seal

Bei dem Material 2Seal handelt es sich um einen Wurzelkanalsealer auf Epoxid-Amin-Harz Basis. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 4: 2Seal. Vickershärte in N/mm^2

2Seal	Min.	Median	Max.
1 Woche	20,1	30,2^A	37,6
4 Wochen	24,2	29,3^A	36,0
3 Monate	24,1	29,4^A	32,2
6 Monate	19,7	28,4^A	33,2

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die statistische Untersuchung konnte für die Vickershärte keine Unterschiede zwischen den Messintervallen aufzeigen (p-Wert 0,782).

Folgende Tabelle zeigt den Elastizitätsmodul zu den Messintervallen.

Tabelle 5: 2Seal. E-Modul in GPa

2Seal	Min.	Median	Max.
1 Woche	7,2	8,4^A	8,8
4 Wochen	7,8	8,5^A	9,9
3 Monate	8,2	9,0^A	9,5
6 Monate	8,1	9,0^A	10,1

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die Eigenschaft E-Modul zeigt statistisch ebenfalls keine Veränderung zwischen den Messintervallen (p-Wert 0,564)

4.1.3 Adseal

Bei dem Material Adseal handelt es sich um einen Wurzelkanalsealer auf Epoxid-Amin-Harz Basis. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 6: Adseal. Vickershärte in N/mm²

Adseal	Min.	Median	Max.
1 Woche	0,4	0,5^A	0,5
4 Wochen	0,4	0,6^A	1
3 Monate	5	15,4^{AB}	27,3
6 Monate	18,7	25,1^B	38,3

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die Statistik zeigt einen hochsignifikanten Unterschied (p-Wert 0,001) in der zeitlichen Entwicklung der Vickershärte. Der paarweise Vergleich verdeutlicht, dass ein hochsignifikanter Unterschied (p-Wert 0,002) zwischen 1 Woche und 6 Monaten, sowie ein signifikanter Unterschied (p-Wert 0,010) zwischen 4 Wochen und 6 Monaten vorliegt.

Folgende Tabelle zeigt den Elastizitätsmodul zu den Messintervallen.

Tabelle 7: Adseal. E-Modul in GPa

Adseal	Min.	Median	Max.
1 Woche	0,1	0,2^A	0,3
4 Wochen	0,1	0,2^A	1
3 Monate	3,9	4,4^{AB}	6,4
6 Monate	4,4	5,3^B	5,4

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Auch bei der Entwicklung des E-Moduls ist ein hochsignifikanter Unterschied erkennbar (p-Wert 0,002). Der paarweise Vergleich zeigt, dass signifikante Unterschiede (p-Werte jeweils 0,010) zwischen 1 Woche und 6 Monaten, sowie zwischen 4 Wochen und 6 Monaten vorliegen.

4.1.4 EndoRez

Bei dem Material EndoRez handelt es sich um einen Wurzelkanalsealer auf Methacrylat Basis. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 8: EndoRez. Vickershärte in N/mm^2

EndoRez	Min.	Median	Max.
24 Stunden	5,9	10,7^A	16,6
1 Woche	9,5	12,2^{AB}	18,3
4 Wochen	16,6	18,9^B	20,8
3 Monate	9,5	13,5^{AB}	16
6 Monate	10	14,5^{AB}	16,8

Min. = Minimalwert, *Max.* = Maximalwert

Die Statistik zeigt einen signifikanten Unterschied in der zeitlichen Entwicklung der Vickershärte (p-Wert 0,021). Der paarweise Vergleich verdeutlicht, dass dieser zwischen 24 Stunden und 4 Wochen vorliegt (p-Wert 0,027).

Folgende Tabelle zeigt den E-Modul zu den Messintervallen.

Tabelle 9: EndoRez. E-Modul in GPa

EndoRez	Min.	Median	Max.
24 Stunden	2	2,9^A	3
1 Woche	2,5	2,8^A	3,8
4 Wochen	2,7	3,3^A	3,6
3 Monate	3,1	3,5^A	3,7
6 Monate	2,6	3,5^A	3,8

Min. = Minimalwert, *Max.* = Maximalwert

Die statistische Untersuchung der Eigenschaft E-Modul konnte keine Unterschiede zwischen den Messintervallen aufzeigen. Hier sind die Unterschiede insgesamt nicht signifikant (p-Wert 0,104).

4.1.5 Epiphany

Bei dem Material Epiphany handelt es sich um einen Wurzelkanalsealer auf Methacrylat Basis. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 10: Epiphany. Vickershärte in N/mm^2

Epiphany	Min.	Median	Max.
24 Stunden	3,6	4,5 ^A	8,8
1 Woche	3,5	9,4 ^A	11
4 Wochen	6,7	8,1 ^A	10,2

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die statistische Untersuchung konnte für die Vickershärte keine Unterschiede zwischen den Messintervallen aufzeigen (p-Wert 0,091).

Tabelle 11: Epiphany. E-Modul in GPa

Epiphany	Min.	Median	Max.
24 Stunden	0,9	1,3 ^A	1,7
1 Woche	0,5	1,4 ^A	2,1
4 Wochen	0,6	1,41 ^A	1,8

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die statistische Untersuchung des E-Modul stellt ebenfalls keine Unterschiede zwischen den Messintervallen fest (p-Wert 0,247).

4.2 Zinkoxid-Eugenol und Calciumhydroxid

Die Materialien aus den Stoffklassen Zinkoxid-Eugenol sowie Calciumhydroxid stellten sich anspruchsvoll gegenüber den Lagerungsbedingungen sowie der Messmethode dar. Zwölf Materialien dieser Stoffklassen wurden im Rahmen der Voruntersuchungen beobachtet. Von acht ausgewählten Materialien der Klasse Calciumhydroxid bzw. Mischungen aus diesem mit Zinkoxid-Eugenol konnten nur zwei Materialien die Vorversuche durchlaufen. Keines der vier Materialien der Klasse Zinkoxid-Eugenol konnte bis zum

Messintervall sechs Monate beständig bleiben. Aufgrund der ähnlichen Materialeigenschaften sowie der Tatsache, dass es sich bei dem Material Cp-Cap ebenfalls um eine Mischung beider Komponenten handelt, werden diese Stoffklassen zusammen beschrieben und auch miteinander verglichen. Neben den vier Vertretern aus der Stoffklasse der Zinkoxid-Eugenol-Zemente (Tubli Seal, Pulp Canal Sealer und Pulpal) werden im folgenden Abschnitt auch das Material Ultracal (Calciumhydroxid in wässriger Lösung), Hydroxyline (Calciumhydroxid in Ethylmethylketon) sowie das Material Cp-Cap (calciumhydroxidhaltiger ZOE-Zement) vorgestellt.

Die folgenden Grafiken sollen eine Übersicht zu diesen Materialien darstellen. Ob es signifikante Unterschiede zwischen den Materialien gibt wurde statistisch geprüft. Die Ergebnisse fließen bei den Erläuterungen zur jeweiligen Grafik ein. Das Aufzeigen der Ergebnisse der einzelnen Materialien erfolgt anschließend.

Die folgende Grafik gibt Aufschluss zur Verteilung der Vickershärte der Materialien der Gruppe Zinkoxid-Eugenol und Calciumhydroxid zu den einzelnen Messintervallen.

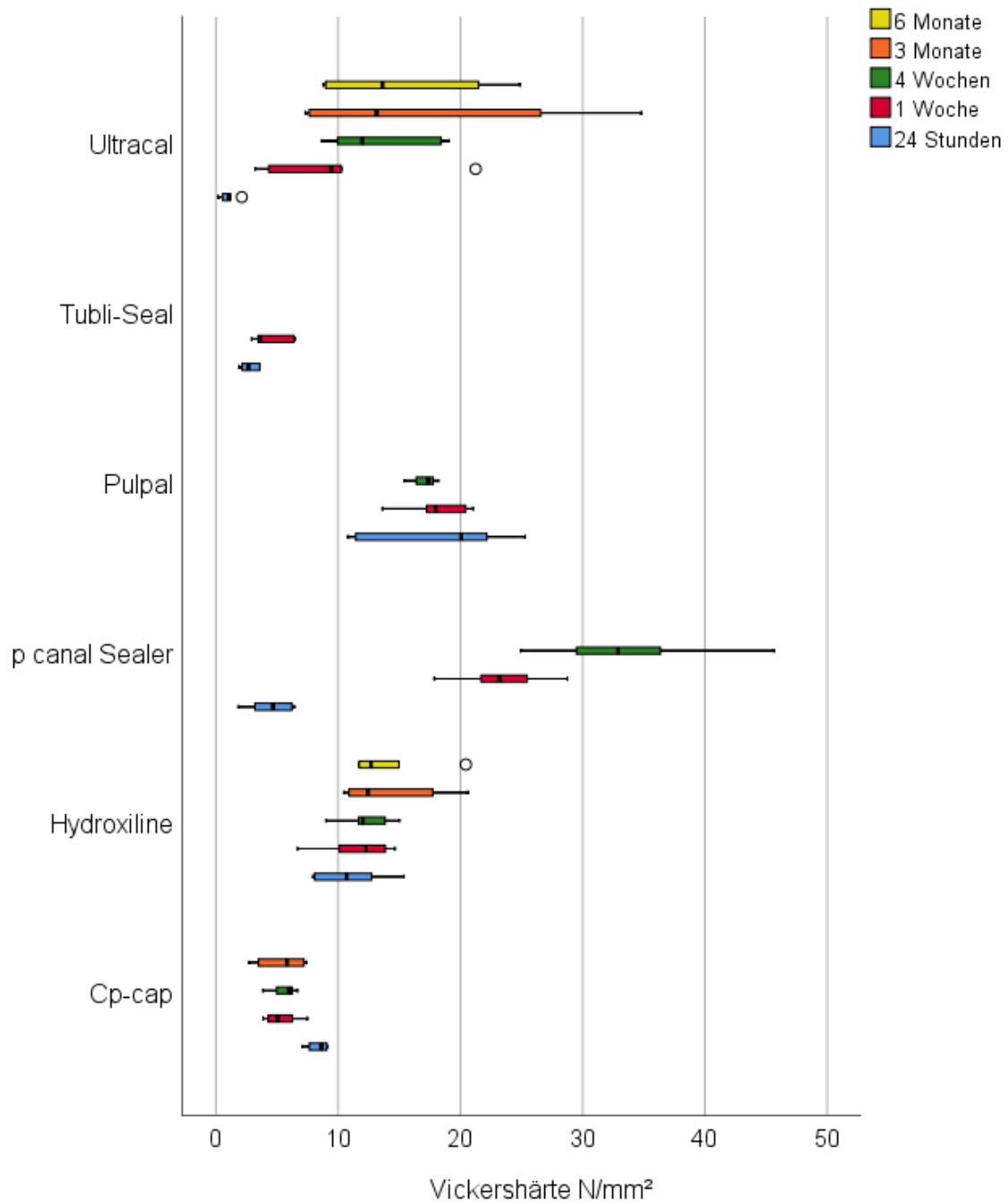


Abbildung 6: Calciumhydroxid und ZOE - Vickershärte zu Material und Messintervall

Abbildung 6 veranschaulicht die Uneinheitlichkeit der Materialien dieser Gruppe. Dies widerspiegelt sich sowohl in der Messbarkeit an sich, sowie im Einfluss der Zeit, als auch in Form der unterschiedlich starken Streuung der Messwerte. Die Statistik erkennt in dieser Konstellation hochsignifikante Unterschiede der Vickershärte zwischen den Materialien (p-Wert 0,000). Die paarweisen Vergleiche zeigen hochsignifikante Unterschiede zwischen Tubli Seal und Pulpal (p-Wert 0,002) sowie Tubli Seal und Pulp canal Sealer (p-Wert 0,000). Ebenfalls hochsignifikant unterschiedlich sind Cp-Cap und Pulp canal Sealer (p-Wert 0,006). Ein weiterer signifikanter Unterschied wurde zwischen Cp-Cap und Pulpal gefunden (p-Wert 0,046).

Die folgende Grafik gibt Aufschluss zur Verteilung des E-Moduls der Materialien der Gruppe Zinkoxid-Eugenol und Calciumhydroxid zu den einzelnen Messintervallen.

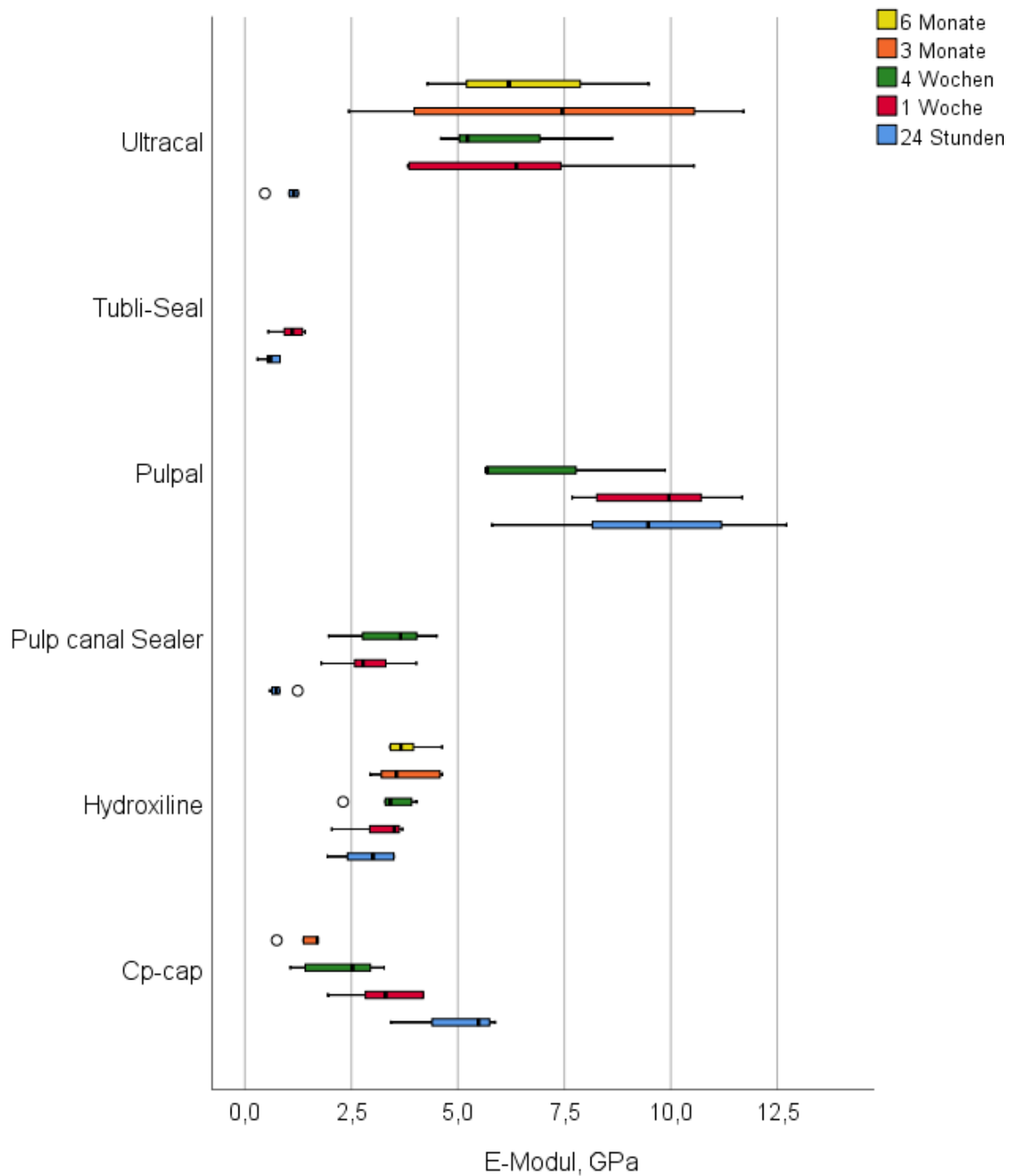


Abbildung 7: Calciumhydroxid und ZOE - E-Modul zu Material und Messintervall

Auch bei Betrachtung der mikromechanischen Eigenschaft E-Modul fällt in dieser Gruppe die Diversität der einzelnen Vertreter auf. Eine Gemeinsamkeit dieser Materialien ist, dass sich der E-Modul in niedrigen Bereichen ansiedelt. In dieser Materialgruppe scheint eine Tendenz zur Abnahme des E-Moduls erkennbar. Der Einfluss der Zeit wird bei den einzelnen Materialien besprochen. Zwischen den Materialien kann statistisch ein hochsignifikanter Unterschied des E-Moduls erkannt werden. Die paarweisen Vergleiche zeigen hochsignifikante Unterschiede zwischen Tubli Seal und Ultracal (p-Wert 0,008) sowie Pulpal (p-Wert 0,000). Auch die Materialien Pulp canal Sealer und Pulpal können nicht miteinander verglichen werden (p-Wert 0,011).

4.2.1 Tubli-Seal

Bei dem Material Tubli-Seal handelt es sich um einen Wurzelkanalsealer auf Zinkoxid-Eugenol Basis. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 12: Tubli-Seal. Vickershärte in N/mm^2

Tubli-Seal	Min.	Median	Max.
24 Stunden	1,9	2,7^A	3,6
1 Woche	2,9	3,6^A	6,5

Min. = Minimalwert, *Max.* = Maximalwert

Folgende Tabelle zeigt den E-Modul zu den Messintervallen

Tabelle 13: Tubli-Seal. E-Modul in GPa

Tubli-Seal	Min.	Median	Max.
24 Stunden	0,3	0,6^A	0,8
1 Woche	0,6	1,1^A	1,4

Min. = Minimalwert, *Max.* = Maximalwert

Die statistische Untersuchung konnte sowohl für die Vickershärte (p-Wert 0,414) als auch den E-Modul (p-Wert 0,102) keine Unterschiede zwischen den Messintervallen aufzeigen.

4.2.2 Cp-Cap

Das Material Cp-Cap beinhaltet Calciumhydroxid sowie Zinkoxid-Eugenol. Es findet Anwendung bei Überkappungen. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 14: Cp-Cap. Vickershärte in N/mm^2

Cp-cap	Min.	Median	Max.
24 Stunden	7	8,6^A	9,1
1 Woche	3,9	5,0^A	7,5
4 Wochen	3,9	6,0^A	6,7
3 Monate	2,7	5,8^A	7,4

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Folgende Tabelle zeigt den E-Modul zu den Messintervallen.

Tabelle 15: Cp-Cap. E-Modul in GPa

Cp-cap	Min.	Median	Max.
24 Stunden	3,4	5,5^A	5,9
1 Woche	2	3,3^A	4,2
4 Wochen	1,1	2,5^A	3,3
3 Monate	0,7	1,7^A	1,7

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die Statistik zeigt sowohl für die Vickershärte als auch den E- Modul einen Unterschied (beide p-Werte 0,042) im zeitlichen Verlauf, jedoch sind die paarweisen Vergleiche alle- samt nicht signifikant. Das bedeutet, dass eine Veränderung zwischen den Messintervallen feststellbar ist, jedoch nicht detektiert werden kann wo genau diese stattfindet.

4.2.3 Pulpal

Das Material Pulpal auf Basis von Zinkoxid-Eugenol wird als Liner und Base angewendet. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 16: Pulpal. Vickershärte in N/mm^2

Pulpal	Min.	Median	Max.
24 Stunden	10,8	20,1^A	25,3
1 Woche	13,6	18,0^A	21,0
4 Wochen	15,4	17,4^A	18,2

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Es gibt insgesamt keinen Unterschied, da der p-Wert (0,717) deutlich über dem Signifikanzniveau liegt.

Folgende Tabelle zeigt den E-Modul zu den Messintervallen.

Tabelle 17: Pulpal. E-Modul in GPa

Pulpal	Min.	Median	Max.
4 Wochen	5,8	9,5^A	12,7
1 Woche	7,7	10,0^A	11,7
24 Stunden	5,7	5,7^A	9,9

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Statistisch verändert sich der E-Modul bei Pulpal nicht (p-Wert 0,368).

4.2.4 Pulp canal Sealer

Bei dem Material Pulp canal Sealer handelt es sich um einen Wurzelkanalsealer auf Zinkoxid-Eugenol Basis. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 18: Pulp canal Sealer. Vickershärte in N/mm^2

Pulp canal Sealer	Min.	Median	Max.
24 Stunden	1,9	4,7^A	6,4
1 Woche	17,9	23,2^{AB}	28,8
4 Wochen	25	32,9^B	45,6

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Folgende Tabelle zeigt den E-Modul zu den Messintervallen.

Tabelle 19: Pulp canal Sealer. E-Modul in GPa

Pulp canal sealer	Min.	Median	Max.
24 Stunden	0,6	0,7^A	1,2
1 Woche	1,8	2,8^{AB}	4
4 Wochen	2	3,7^B	4,5

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die Statistik zeigt sowohl für die Vickershärte als auch das E- Modul einen Unterschied im zeitlichen Verlauf (beide p-Werte 0,015). Bei den paarweisen Vergleichen zeigt sich ein signifikanter Unterschied zwischen 24 Stunden und 4 Wochen, ebenfalls bei beiden Parametern (p-Werte jeweils 0,013). Die Messwerte für E-Modul und Vickershärte steigen im Verlauf der Zeit signifikant an.

4.2.5 Ultracal

Das Material Ultracal ist eine Calciumhydroxidpaste zur Anwendung bei Apexifikationsbehandlungen und als temporäre Wurzelkanaleinlage. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 20: Ultracal. Vickershärte in N/mm²

Ultracal	Min.	Median	Max.
24 Stunden	0,2	1,0^A	2,1
1 Woche	3,2	9,4^B	21,2
4 Wochen	8,7	12,0^{AB}	19,1
3 Monate	7,3	13,1^{AB}	34,8
6 Monate	8,8	13,6^{AB}	24,9

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die Statistik zeigt einen signifikanten Unterschied (p-Wert 0,043) in der zeitlichen Entwicklung der Vickershärte. Der paarweise Vergleich verdeutlicht, dass ein signifikanter Unterschied (p-Wert 0,045) zwischen 24 Stunden und 1 Woche vorliegt. In diesem Zeit-

raum steigt die Vickershärte an, in den nachfolgenden Messintervallen bleibt die Härte statistisch gesehen unverändert.

Folgende Tabelle zeigt den E-Modul zu den Messintervallen.

Tabelle 21: Ultracal. E-Modul in GPa

Ultracal	Min.	Median	Max.
24 Stunden	0,5	1,1^A	1,2
1 Woche	3,8	6,4^B	10,5
4 Wochen	4,6	5,2^{AB}	8,6
3 Monate	2,4	7,5^{AB}	11,7
6 Monate	4,3	6,2^{AB}	9,5

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Bei Untersuchungen der Messdaten zum E-Modul konnte ebenfalls ein signifikanter Unterschied (p-Wert 0,034) festgestellt werden, auch hier zeigt der paarweise Vergleich einen signifikanten Unterschied (p-Wert 0,019) zwischen 24 Stunden und 1 Woche.

4.2.6 Hydroxyline

Das Material Hydroxyline ist eine Calciumhydroxidsuspension in Ethylmethylketon. Es kommt zur Anwendung bei Apexifikationsbehandlungen und als temporäre Wurzelkanaleinlage. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 22: Hydroxyline. Vickershärte in N/mm²

Hydroxyline	Min.	Median	Max.
24 Stunden	7,9	10,7^A	15,4
1 Woche	6,7	12,3^{AB}	14,6
4 Wochen	9,0	12,0^{AB}	15,0
3 Monate	10,5	12,4^{AB}	20,6
6 Monate	11,7	12,7^B	20,4

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die Statistik zeigt einen signifikanten Unterschied (p-Wert 0,020) in der zeitlichen Entwicklung der Vickershärte. Der paarweise Vergleich zeigt, dass dieser Unterschied zwischen 24 Stunden und 6 Monaten vorliegt (p-Wert 0,027).

Folgende Tabelle zeigt den E-Modul zu den Messintervallen.

Tabelle 23: Hydroxylite. E-Modul in GPa

Hydroxylite	Min.	Median	Max.
24 Stunden	1,9	3,0^A	3,5
1 Woche	2	3,5^{AB}	3,7
4 Wochen	2,3	3,4^{AB}	4
3 Monate	2,9	3,6^B	4,6
6 Monate	3,4	3,7^B	4,6

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Bei Untersuchungen der Messdaten zum E-Modul konnte ein hochsignifikanter Unterschied (p-Wert 0,007) festgestellt werden, hier zeigt der paarweise Vergleich einen signifikanten Unterschied (p-Wert 0,027) zwischen 24 Stunden und 3 Monaten, sowie einen hochsignifikanten Unterschied zwischen 24 Stunden und 6 Monaten.

4.3 Glasionomerzement und modifizierter Glasionomerzement

Die folgenden Grafiken stellen eine Übersicht zu dem Glasionomerzement Ketac Bond und den kunststoffmodifizierten GIZ Fuji Lining und Vitre Bond dar. Bei den Vertretern dieser Gruppe handelt es sich um Materialien die als Base eingesetzt werden. Bei Fuji Lining gibt der Hersteller auch die Indikation als Liner an (Begriffe siehe 2.2.1).

Ob es signifikante Unterschiede zwischen den Materialien gibt wurde statistisch geprüft. Die Ergebnisse fließen bei den Erläuterungen zu den Grafiken ein. Das Aufzeigen der Ergebnisse der einzelnen Materialien erfolgt anschließend.

Die folgende Grafik gibt Aufschluss zur Verteilung der Vickershärte der Materialien der Gruppe Glasionomerzement und kunststoffmodifizierter GIZ zu den einzelnen Messintervallen.

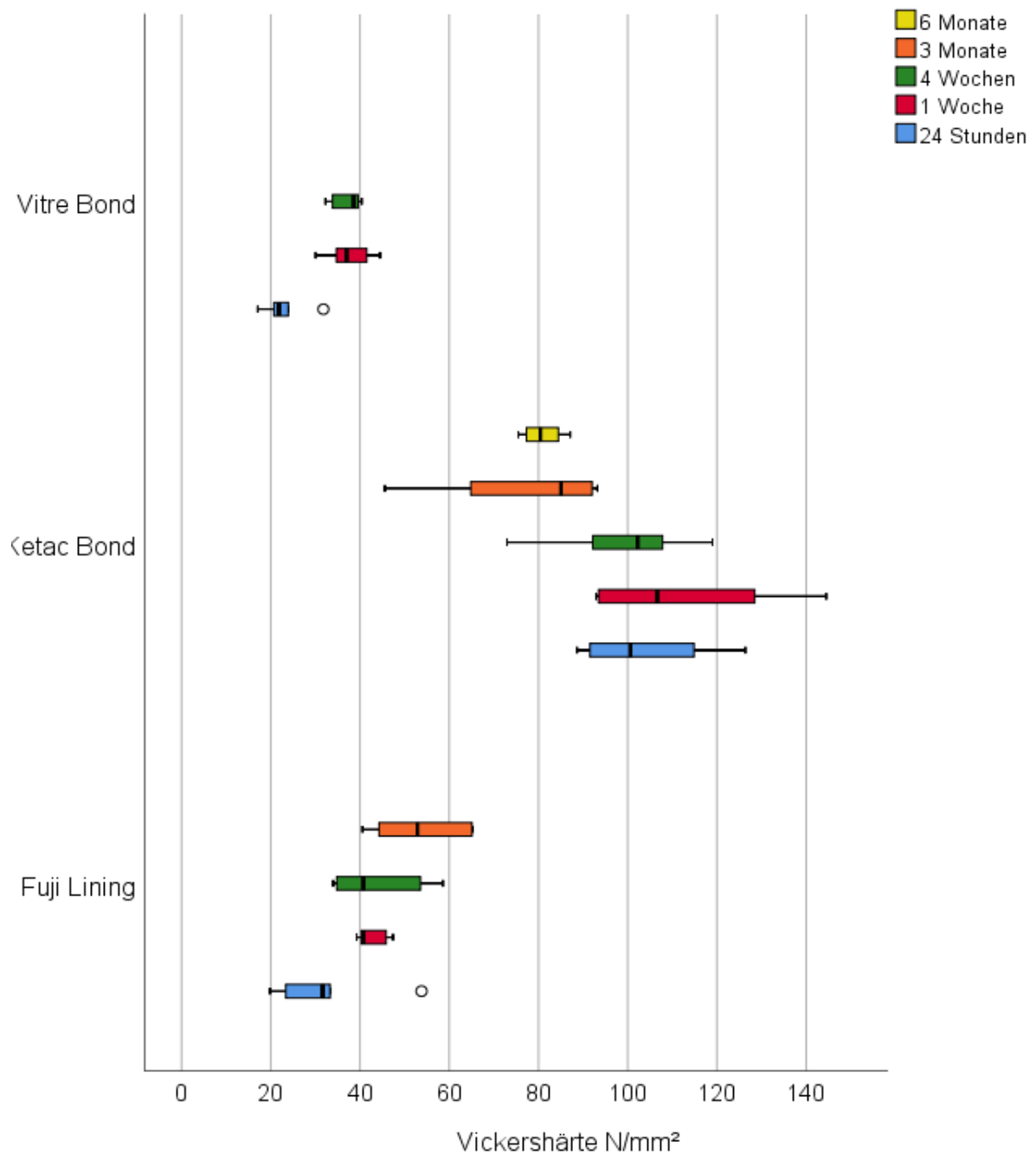


Abbildung 8: GIZ und modifizierte GIZ - Vickershärte zu Material und Messintervall

Abbildung 8 zeigt die Entwicklung der Vickershärte der Glasionomierzemente die im Bereich Pulpaschutz zum Einsatz kommen. Zu erkennen sind die höheren Werte des klassischen GIZ im Vergleich zu den modifizierten Varianten. Laut Statistik liegt jedoch nur zwischen den Materialien Vitre Bond und Ketac Bond ein Unterschied vor. Dieser ist hochsignifikant mit einem p-Wert von 0,000. Die Prüfkörper der Materialien Fuji Lining und Vitre Bond konnten aufgrund zunehmender Versprödung die fünf Messintervalle nicht vollständig durchlaufen.

Die folgende Grafik gibt Aufschluss zur Verteilung der Vickershärte der Materialien der Gruppe Glasionomerzement und kunststoffmodifizierter GIZ zu den einzelnen Messintervallen.

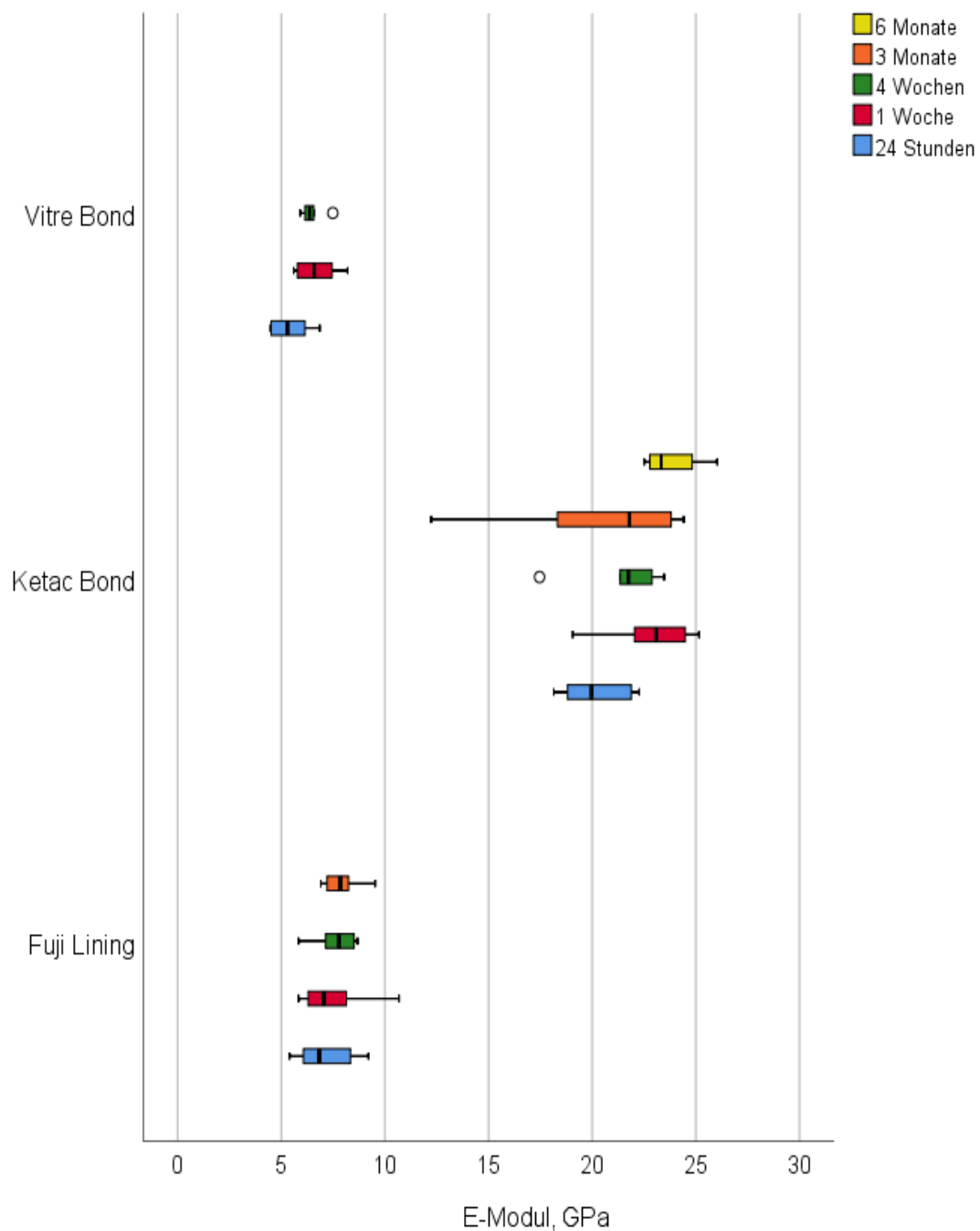


Abbildung 9: GIZ und modifizierte GIZ – E-Modul zu Material und Messintervall

Auch in der Eigenschaft E-Modul ist der Unterschied zwischen den modifizierten und dem klassischen GIZ erkennbar. Die statistische Untersuchung jedoch bestätigt nur einen Unterschied zwischen dem Material Vitre Bond und dem Material Ketac Bond. Dieser Unterschied ist hochsignifikant mit einem p-Wert von 0,001. Angaben zur zeitlichen Entwicklung folgen in der Darstellung der einzelnen Materialien.

4.3.1 Ketac Bond

Das Material Ketac Bond ist ein Glasionomerzement zur Verwendung als Base. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 24: Ketac Bond. Vickershärte in N/mm^2

Ketac Bond	Min.	Median	Max.
24 Stunden	88,6	100,6^A	126,4
1 Woche	92,9	106,6^A	144,5
4 Wochen	73,0	102,2^A	119,0
3 Monate	45,6	85,1^A	93,2
6 Monate	75,5	80,4^A	87,1

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Folgende Tabelle zeigt den E-Modul zu den Messintervallen.

Tabelle 25: Ketac Bond. E-Modul in GPa

Ketac Bond	Min.	Median	Max.
24 Stunden	18,1	20,0^A	22,3
1 Woche	19,1	23,1^A	25,2
4 Wochen	17,5	21,8^A	23,5
3 Monate	12,2	21,8^A	24,4
6 Monate	22,5	23,3^A	26

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die Statistik zeigt im Friedmantest einen signifikanten Unterschied im zeitlichen Verlauf der Entwicklung der Vickershärte sowie des E-Moduls (beide p-Werte 0,037), jedoch sind die paarweisen Vergleiche allesamt nicht signifikant. Das bedeutet, dass zwar eine Veränderung der Werte zwischen den Messintervallen stattfand, jedoch kann nicht detektiert werden wo genau die Unterschiede liegen.

4.3.2 Vitre Bond

Das Material Vitre Bond ist ein kunststoffmodifizierter Glasionomermazement zur Verwendung als Base. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 26: Vitre Bond. Vickershärte in N/mm^2

Vitre Bond	Min.	Median	Max.
24 Stunden	17,1	21,8^A	31,8
1 Woche	30,1	37,0^B	44,5
4 Wochen	32,2	38,6^B	40,4

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die Statistik zeigt einen signifikanten Unterschied im zeitlichen Verlauf der Vickershärte (p-Wert 0,011). Der paarweise Vergleich verdeutlicht, dass ein solcher Unterschied zwischen 24 Stunden und 1 Woche vorliegt (p-Wert 0,028), sowie zwischen 24 Stunden und 4 Wochen (p-Wert 0,028). Zu Beginn erfolgt ein Anstieg der Härte, die Messintervalle 1 Woche und 4 Wochen zeigen jedoch keinen Unterschied mehr.

Folgende Tabelle zeigt den E-Modul zu den Messintervallen.

Tabelle 27: Vitre Bond. E-Modul in GPa

Vitre Bond	Min.	Median	Max.
24 Stunden	4,5	5,3^A	6,9
1 Woche	5,6	6,6^A	8,2
4 Wochen	5,9	6,4^A	7,5

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Bei der statistischen Untersuchung zur Entwicklung des E-Moduls konnte kein Unterschied festgestellt werden.

4.3.3 Fuji Lining

Das Material Fuji Lining ist ein kunststoffmodifizierter Glasionomerkement zur Verwendung als Liner und Base. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 28: Fuji Lining. Vickershärte in N/mm^2

Fuji Lining	Min.	Median	Max.
24 Stunden	19,9	31,6^A	53,8
1 Woche	39,3	40,9^{AB}	47,4
4 Wochen	34	40,7^{AB}	58,6
3 Monate	40,6	52,9^B	65,2

Min. = Minimalwert, *Max.* = Maximalwert

Die Statistik zeigt einen signifikanten Unterschied (p-Wert 0,019) in der zeitlichen Entwicklung der Vickershärte. Der paarweise Vergleich zeigt, dass dieser Unterschied zwischen dem Messintervall 24 Stunden und 3 Monaten vorliegt (p-Wert 0,020).

Folgende Tabelle zeigt den E-Modul zu den Messintervallen.

Tabelle 29: Fuji Lining. E-Modul in GPa

Fuji Lining	Min.	Median	Max.
24 Stunden	5,4	6,8^A	9,2
1 Woche	5,8	7,0^A	10,7
4 Wochen	5,8	7,8^A	8,7
3 Monate	6,9	7,8^A	9,5

Min. = Minimalwert, *Max.* = Maximalwert

Bei der Untersuchung des E-Moduls wurde die Nullhypothese bestätigt (p-Wert 0,241). Es konnte im Gesamtverlauf der Messintervalle kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

4.4 Hydraulischer Kalziumsilikatzement

Die folgenden Grafiken stellen eine Übersicht zu den hydraulischen Kalziumsilikatzementen dar. Dazu gehören die Mineraltrioxid-Aggregate Angelus grau und weiß, MTA rapid und Pro Root MTA. Sowie der medizinische Portlandzement Medcem und das Material Biodentine. Ob es signifikante Unterschiede zwischen den Materialien gibt wurde statistisch geprüft. Die Ergebnisse fließen bei den Erläuterungen zu den Grafiken ein. Das Aufzeigen der Ergebnisse der einzelnen Materialien erfolgt anschließend.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse des Materials Biodentine zum Messintervall 1 Woche in der Diskussion kritisch betrachtet werden.

Die folgende Grafik gibt Aufschluss zur Verteilung der Vickershärte der Materialien der Gruppe hydraulische Kalziumsilikatzemente zu den einzelnen Messintervallen.

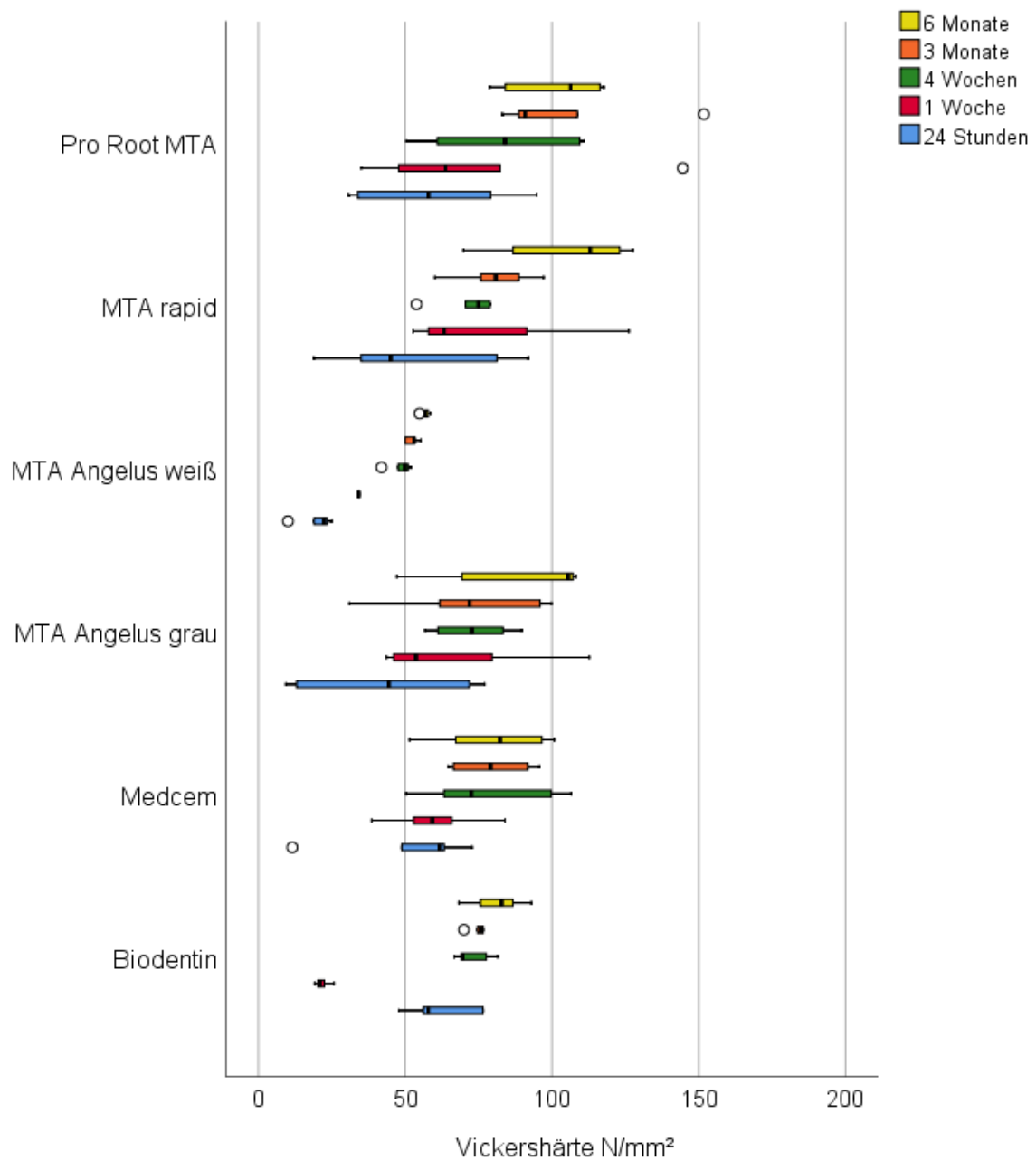


Abbildung 10: hydraulische Kalziumsilikatzemente - Vickershärte zu Material und Messintervall

In der Übersichtsgrafik zu den hydraulischen Kalziumsilikatzementen ist eine Einheitlichkeit dieser Stoffklasse erkennbar. Anhand der statistischen Auswertung kann gezeigt werden, dass sich lediglich das Material MTA Angelus weiß von den Materialien MTA rapid (p-Wert 0,046), Pro Root MTA (p-Wert 0,014) sowie dem Portlandzement Medcem (p-Wert 0,005) signifikant unterscheidet. MTA Angelus weiß zeigt im Vergleich zu diesen signifikant geringe Werte in der Eigenschaft Vickershärte. Zwischen MTA Angelus weiß und Biodentine, sowie zwischen Biodentine und den weiteren Vertretern der hydraulischen Kalziumsilikatzemente liegt kein Unterschied vor.

Die folgende Grafik gibt Aufschluss zur Verteilung des E-Moduls zu den einzelnen Messintervallen der Materialien der Gruppe hydraulische Kalziumsilikatzemente

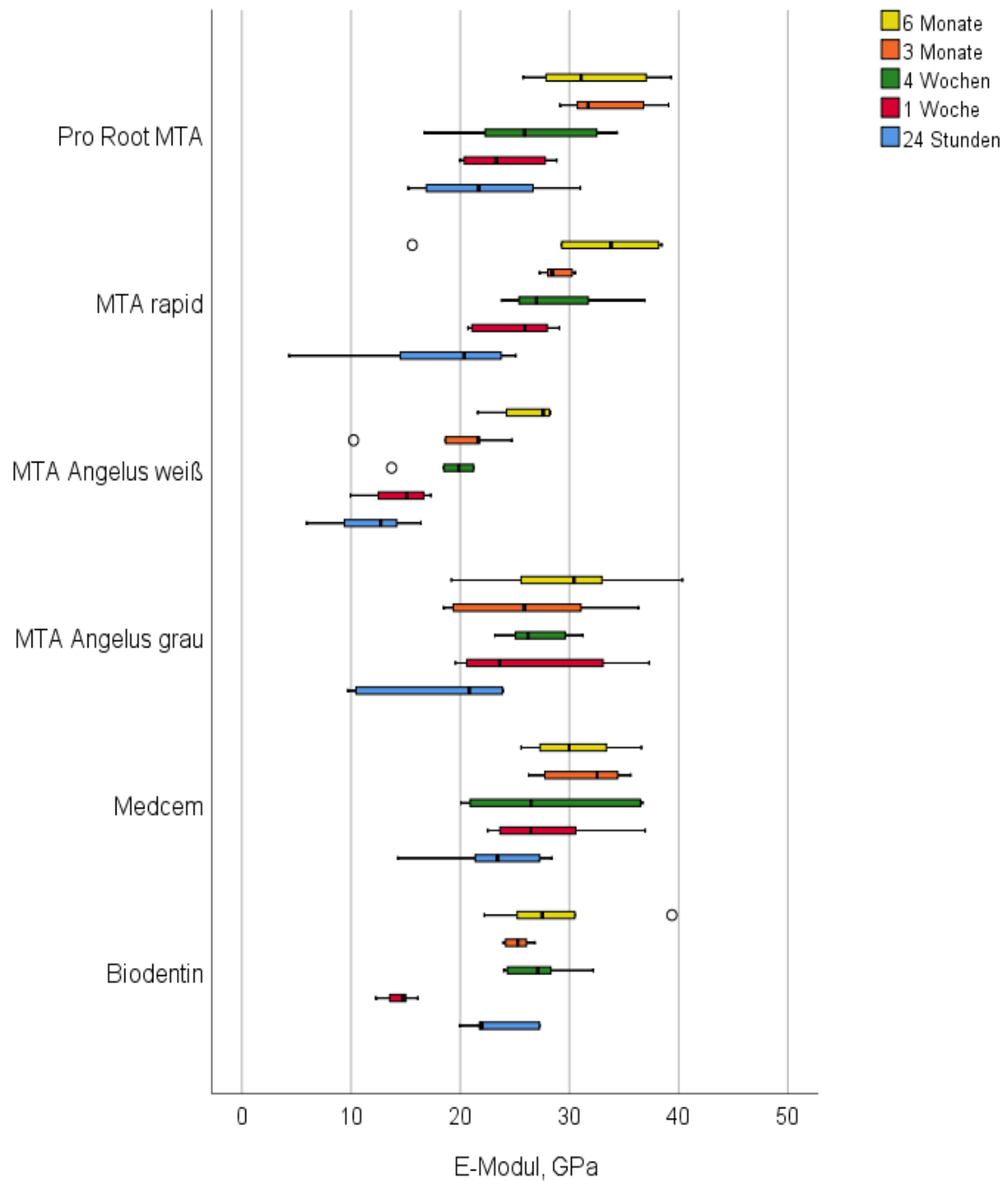


Abbildung 11: hydraulische Kalziumsilikatzemente - E-Modul zu Material und Messintervall

Auch an dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse des Materials Biodentine zum Messintervall 1 Woche in der Diskussion kritisch betrachtet werden. Anhand der statistischen Auswertung kann jedoch eindeutig festgestellt werden, dass sich das Material Biodentine hinsichtlich des Elastizitätsmoduls nicht von den anderen Kalziumsilikatzementen unterscheidet.

Jedoch unterscheidet sich MTA Angelus weiß von den Materialien MTA rapid (p-Wert 0,003) und dem Material Pro Root MTA (p-Wert 0,002) hochsignifikant. MTA Angelus weiß zeigt im Vergleich zu diesen eine hochsignifikant geringere Ausprägung des E-Moduls.

4.4.1 Biodentine

Das Material Biodentine ist ein hydraulischer Kalziumsilikatzement. Die Anwendung wird beschrieben unter 2.2.2 Indikationen bioaktiver endodontischer Zemente. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 30: Biodentine. Vickershärte in N/mm^2

Biodentine	Min.	Median	Max.
24 Stunden	47,8	57,9^{AB}	76,5
1 Woche	19,2	21,1^A	25,8
4 Wochen	66,7	69,7^{AB}	81,5
3 Monate	70	75,9^{AB}	76,6
6 Monate	68,3	82,8^B	93

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Statistisch zeigt sich ein signifikanter Unterschied in den Werten der Vickershärte der einzelnen Messintervalle (p-Wert 0,031). Der paarweise Vergleich detektiert diesen zwischen dem Messintervall 1 Woche und 6 Monaten (p-Wert 0,017).

Da die Validität des Ergebnisses zum Zeitpunkt 1 Woche kritisch betrachtet werden muss (siehe Diskussion der Ergebnisse) wurde die statistische Überprüfung gleichermaßen unter Ausschluss dieses Zeitintervalls durchgeführt. Hier konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen Werten der Vickershärte der einzelnen Messintervalle festgestellt werden (p-Wert 0,118).

Folgende Tabelle zeigt den E-Modul zu den Messintervallen.

Tabelle 31: Biodentine. E-Modul in GPa

Biodentine	Min.	Median	Max.
24 Stunden	20	22,0^A	27,3
1 Woche	12,3	14,8^A	16,1
4 Wochen	24	27,1^A	32,2
3 Monate	23,9	25,3^A	26,8
6 Monate	22,2	27,5^A	39,4

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Auch hier zeigt sich ein signifikanter Unterschied der einzelnen Messintervalle (p-Wert 0,034), jedoch sind keine signifikanten Einzelvergleiche nachgewiesen worden.

Da die Validität des Ergebnisses zum Zeitpunkt 1 Woche kritisch betrachtet werden muss (siehe Diskussion der Ergebnisse) wurde die statistische Überprüfung gleichermaßen unter Ausschluss dieses Zeitintervalls durchgeführt. Hier konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen Werten des E-Moduls der einzelnen Messintervalle festgestellt werden (p-Wert 0,118) Aus diesem Grund wird kein paarweiser Vergleich vorgenommen.

4.4.2 MTA Angelus grau

Das Material MTA Angelus grau ist ein hydraulischer Kalziumsilikatzement. Die Anwendung wird beschrieben unter 2.2.2 Indikationen bioaktiver endodontischer Zemente. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 32: MTA Angelus grau. Vickershärte in N/mm²

MTA Angelus grau	Min.	Median	Max.
24 Stunden	9,4	44,5^A	77,1
1 Woche	43,7	53,7^{AB}	112,8
4 Wochen	56,8	72,7^{AB}	89,7
3 Monate	31	71,9^{AB}	99,8
6 Monate	47,2	105,5^B	108,2

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die Statistik zeigt einen signifikanten Unterschied in der zeitlichen Entwicklung der Vickershärte (p-Wert 0,020), der paarweise Vergleich zeigt, dass dieser zwischen 24 Stunden und 6 Monaten vorliegt (p-Wert 0,014). Im Verlauf des sechs monatigen Messintervalls zeigt das Material eine signifikante Zunahme der Vickershärte.

Folgende Tabelle zeigt den E-Modul zu den Messintervallen.

Tabelle 33: MTA Angelus grau. E-Modul in GPa

MTA Angelus grau	Min.	Median	Max.
24 Stunden	9,7	20,8^A	24
1 Woche	19,6	23,6^A	37,3
4 Wochen	23,2	26,2^A	31,2
3 Monate	18,5	25,9^A	36,3
6 Monate	19,2	30,4^A	40,3

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die Statistik zeigt einen hochsignifikanten Unterschied im zeitlichen Verlauf des E-Moduls (p-Wert 0,034), jedoch sind die paarweisen Vergleiche allesamt nicht signifikant. Das bedeutet, dass die ersichtliche Steigerung des E-Moduls zwar hochsignifikant ist, jedoch kann zwischen den einzelnen Messintervallen kein Unterschied detektiert werden.

4.4.3 MTA Angelus weiß

Das Material MTA Angelus weiß ist ein hydraulischer Kalziumsilikatzement. Die Anwendung wird beschrieben unter 2.2.2 Indikationen bioaktiver endodontischer Zemente. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 34: MTA Angelus weiß. Vickershärte in N/mm²

MTA Angelus weiß	Min.	Median	Max.
24 Stunden	10,1	22,4^A	25
1 Woche	34	34,2^{AB}	34,4
4 Wochen	41,9	49,9^{AB}	52
3 Monate	50	53,1^{AB}	55,3
6 Monate	54,9	56,9^B	58,7

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die Statistik zeigt einen hochsignifikanten Unterschied (p-Wert 0,003) in der zeitlichen Entwicklung der Vickershärte. Der paarweise Vergleich verdeutlicht, dass ein hochsignifikanter Unterschied (p-Wert 0,003) zwischen 24 Stunden und 6 Monaten vorliegt. Die Vickershärte ist in diesem Zeitraum gestiegen.

Folgende Tabelle zeigt den E-Modul zu den Messintervallen.

Tabelle 35: MTA Angelus weiß. E-Modul in GPa

MTA Angelus weiß	Min.	Median	Max.
24 Stunden	6	12,7^A	16,4
1 Woche	10	15,1^{AB}	17,3
4 Wochen	13,7	19,9^{AB}	21,2
3 Monate	10,2	21,6^{AB}	24,7
6 Monate	21,6	27,6^B	28,3

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Bei Untersuchungen der Messdaten zum E-Modul konnte ebenfalls ein hochsignifikanter Unterschied (p-Wert 0,003) festgestellt werden, auch hier zeigt der paarweise Vergleich einen hochsignifikanten Anstieg (p-Wert 0,003) zwischen 24 Stunden und 6 Monaten.

4.4.4 Medcem

Das Material Medcem ist ein hydraulischer Kalziumsilikatzement. Die Anwendung wird beschrieben unter 2.2.2 Indikationen bioaktiver endodontischer Zemente. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 36: Medcem. Vickershärte in N/mm²

Medcem	Min.	Median	Max.
24 Stunden	11,5	61,8^A	72,8
1 Woche	38,6	59,2^A	84
4 Wochen	50,3	72,5^A	106,6
3 Monate	64,7	79,0^A	95,7
6 Monate	51,5	82,3^A	100,9

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die Statistik zeigt einen signifikanten Unterschied (p-Wert 0,026) in der zeitlichen Entwicklung der Vickershärte. Jedoch sind die paarweisen Vergleiche allesamt nicht signifikant.

Folgende Tabelle zeigt den E-Modul zu den Messintervallen.

Tabelle 37: Medcem. E-Modul in GPa

Medcem	Min.	Median	Max.
24 Stunden	14,3	23,4^A	28,4
1 Woche	22,5	26,5^A	36,9
4 Wochen	20,1	26,5^A	36,7
3 Monate	26,3	32,5^A	35,6
6 Monate	25,6	30,0^A	36,6

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Bei der Untersuchung des E-Moduls wurde die Nullhypothese bestätigt. Es gibt keinen Unterschied zwischen den Messintervallen (p-Wert 0,163)

4.4.5 MTA rapid

Das Material MTA rapid ist ein hydraulischer Kalziumsilikatzement. Die Anwendung wird beschrieben unter 2.2.2 Indikationen bioaktiver endodontischer Zemente. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 38: MTA rapid. Vickershärte in N/mm^2

MTA rapid	Min.	Median	Max.
24 Stunden	18,9	45,1^A	92
1 Woche	52,7	63,3^{AB}	126,3
4 Wochen	53,9	74,9^{AB}	78,9
3 Monate	60,1	80,8^{AB}	97,1
6 Monate	69,8	113,0^B	127,6

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die Statistik zeigt einen signifikanten Unterschied (p-Wert 0,036) in der zeitlichen Entwicklung der Vickershärte. Der paarweise Vergleich detektiert diesen Unterschied zwischen 24 Stunden und 6 Monaten (p-Wert 0,019). Es liegt ein signifikanter Anstieg der Vickershärte vor.

Folgende Tabelle zeigt den E-Modul zu den Messintervallen.

Tabelle 39: MTA rapid. E-Modul in GPa

MTA rapid	Min.	Median	Max.
24 Stunden	4,3	20,4^A	25,1
1 Woche	20,7	25,9^{AB}	29,1
4 Wochen	23,8	27,0^{AB}	36,9
3 Monate	27,3	28,4^B	30,5
6 Monate	15,6	33,8^B	38,5

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Bei Untersuchungen der Messdaten zum E-Modul konnte ein hochsignifikanter Unterschied (p-Wert 0,008) festgestellt werden, hier zeigt der paarweise Vergleich einen signifikanten Unterschied zwischen 24 Stunden und 3 Monaten (p-Wert 0,035), sowie einen signifikanten Unterschied (p-Wert 0,010) zwischen 24 Stunden und 6 Monaten. Auch hier handelt es sich um einen Anstieg des Parameters E-Modul.

4.4.6 Pro Root MTA

Das Material Pro Root MTA ist ein hydraulischer Kalziumsilikatzement. Die Anwendung wird beschrieben unter 2.2.2 Indikationen bioaktiver endodontischer Zemente. Folgende Tabelle zeigt die Vickershärte zu den Messintervallen.

Tabelle 40: Pro Root MTA. Vickershärte in N/mm^2

Pro Root MTA	Min.	Median	Max.
24 Stunden	30,7	57,9^A	94,8
1 Woche	35,1	63,8^A	144,6
4 Wochen	50,4	84,0^A	110,9
3 Monate	83,1	90,9^A	151,7
6 Monate	78,8	106,3^A	117,7

Min. = Minimalwert, Max. = Maximalwert

Die Statistik zeigt einen signifikanten Unterschied (p-Wert 0,021) in der zeitlichen Entwicklung der Vickershärte. Bei den paarweisen Vergleichen ergibt sich jedoch keine Signifikanz.

Folgende Tabelle zeigt den E-Modul zu den Messintervallen.

Tabelle 41: Pro Root MTA. E-Modul in GPa

Pro root MTA	Min.	Median	Max.
24 Stunden	15,2	21,7^A	31
1 Woche	20	23,3^{AB}	28,8
4 Wochen	16,7	25,9^{AB}	34,4
3 Monate	29,1	31,7^B	39,1
6 Monate	25,8	31,1^B	39,3

Min. = Minimalwert, *Max.* = Maximalwert

Der statistische Vergleich der Messintervalle zur Eigenschaft E-Modul stellt einen hochsignifikanten Unterschied fest (p-Wert 0,002). Der paarweise Vergleich zeigt, dass ein Unterschied zwischen 24 Stunden und 3 Monaten vorliegt (p-Wert 0,010), als auch zwischen 24 Stunden und 6 Monaten (p-Wert 0,010).

5 Diskussion

5.1 Diskussion der Materialauswahl und Methodik

Mit der vorliegenden Studie werden die mikromechanischen Eigenschaften Vickershärte und Elastizitätsmodul von 20 verschiedenen endodontischen Materialien gezeigt, sowie deren Verhalten nach Alterung unter Laborbedingungen in einem Zeitraum von sechs Monaten. Durch statistische Auswertung werden die Unterschiede der mikromechanischen Eigenschaften der Materialien, sowie der Einfluss der Zeit detektiert. Die Bestimmung der Mikrohärte (Vickershärte) und des Elastizitätsmoduls wurde mit Hilfe eines speziellen Indentationsmessgerätes (Fischerscope H100c, Fischer, Sindelfingen) durchgeführt. Es wurden Materialien verschiedener zahnmedizinischer Stoffklassen, die im Bereich der Endodontie Anwendung finden, untersucht. Bei den Vorversuchen kamen 13 Sealer aus fünf verschiedenen Stoffklassen, sieben Materialien zur Verwendung als Pulpenschutz, fünf temporäre Wurzelkanalpasten und sechs verschiedene hydraulische Kalziumsilikatzemente zur Auswahl. Die Indikationen reichen vom Schutz der vitalen Pulpa, bis hin zur Versorgung endodontischer Probleme oder Misserfolge.

Aus Untersuchungen anderer Autoren ist festzustellen, dass meist nur kleine Gruppen endodontischer Materialien zum Vergleich herangezogen werden. Durch fehlende Standardisierung im Vorgehen ist zudem die Vergleichbarkeit zwischen den Autoren schwierig. Häufiger als Härteuntersuchungen finden bei endodontischen Materialien Festigkeitsuntersuchungen statt. Bei Restaurationsmaterialien wie den Kompositen finden vergleichende Härtemessungen jedoch oft Anwendung. Im Gegensatz zu Zug-, Druck- und Biegefestigkeitsversuchen kann die Härtemessung zerstörungsfrei und an sehr geringen Schichtstärken erfolgen. Die Definition von Härte ist einfach, und eine Umrechnung von Martenshärte in Vickershärte ist möglich. Zudem kann mithilfe des Indentationsmessverfahrens der Elastizitätsmodul gewonnen werden. Mithilfe der Parameter Vickershärte und Elastizitätsmodul kann die Alterung der Materialien verfolgt werden. Dennoch wird das hier gewählte Verfahren nicht allen Stoffklassen gerecht. Bei den Materialien, die sich im oberen Härtebereich einordnen (KetacBond Aplicap und die hydraulischen Kalziumsilikatzemente) sowie bei den kunststoffmodifizierten GIZ kam es bei der Indentation teilweise zu Rissen und Brüchen durch zunehmende Austrocknung. Die Silikone (RoekoSeal Automix und Roeko

GuttaFlow) hingegen konnten aufgrund der hohen plastischen Verformung keine validen Ergebnisse generieren.

Die Härteprüfung nach Vickers wird in drei Bereiche unterteilt (DIN EN ISO 6507). Die Kraft der bei dieser Arbeit gewählten Prüfmethode (0,3 N) liegt im Mikrobereich, was sie besonders für Zahnmaterialien geeignet werden lässt (Soares, et al., 2014). Das gewählte Mikroindentationsverfahren erfordert glatte, ebene Oberflächen und geht von einer einheitlichen Materialcharakteristik in tieferliegenden Bereichen aus. Der Faktor Oberfläche hat großen Einfluss auf die Messergebnisse. Bei Versuchen im Makrobereich (49,03 N - 980,7 N) spielt dieser Parameter meist nur eine untergeordnete Rolle, bei Reduktion der Prüfkraft verstärkt sich der Einfluss jedoch (Tabor, 1951). Sowohl experimentelle Untersuchungen, als auch theoretische Überlegungen haben für makroskopische Messungen eine Unabhängigkeit der Härte von der Rauigkeit der Oberfläche gezeigt. Die im Verhältnis zum Eindringkörper um Größenordnungen kleineren Unebenheiten der Probenoberfläche bewirken keine Änderung der Eindringtiefe (Tabor, 1951). Ändert sich, wie im Falle der Mikroindentation, das Verhältnis der Größe des Diamanten zur Unebenheit auf Eins (beides gleich groß), sind die Auswirkungen der nicht mehr planen Oberfläche leicht ersichtlich. Durch sorgfältige Präparation der Probe kann dieser Einfluss minimiert werden.

Im Gegensatz zu den Kompositen sind jedoch die meisten hier verwendeten Materialien nur schlecht oder gar nicht polierbar. Da eine Politur endodontischer Materialien keine klinische Relevanz hat, wurde auf die Politur der Prüfkörper verzichtet. Eine Bearbeitung der Oberfläche würde zudem oftmals eine Veränderung der Härte durch Verdichtung bewirken oder den Abtrag einer materialspezifischen Oberfläche erzeugen. Die Auswirkungen der Verfestigung sind nur dicht an der Oberfläche messbar, dem Messbereich von Härtemessverfahren im Mikrometerbereich (Braunovic, 1971). Bei dem hier verwendeten Härtemessgerät (Fischerscope H100c) beträgt die maximale Indentierungstiefe 150 µm.

Durch Indentierung im Bereich der Korngrößen resultieren ebenfalls inhomogene Materialwerte. Die an verschiedenen Stellen gemessenen Materialparameter repräsentieren die gesamte Probe, man geht also von einem homogenen Gefüge aus. Mit Hilfe der Mikroindentation werden sehr kleine Bereiche vermessen. Diese sind unter Umständen kleiner als die Korngrößen bzw. Füllkörper im Material. Es wird demnach nicht die Härte des Gefüges gemessen, sondern einzelner Körner. Erst durch vielfache Messungen, und Mittelung der Resultate durch geeignete Homogenisierungsverfahren kann die Gefügehärte bestimmt

werden (Tertsch, 1953). Bei einigen Materialien, wie zum Beispiel dem Zinkoxid-Eugenol-Zement mit Calciumhydroxid-Zusatz (Cp-Cap) ist unabhängig von der Anmischdauer- und -art, bereits ohne Zuhilfenahme optischer Vergrößerung eine inhomogene Struktur erkennbar. In vielen Stoffklassen ist Zirkonoxid zugesetzt. Indentierungen in Zirkonoxidpartikel führen zu einzelnen extremen Spitzenwerten bei den Messergebnissen. Dazu kommen teilweise unterschiedliche Mittelwerte am Rand des Prüfkörpers im Vergleich zu den Messpunkten im Zentrum. Dennoch wurde kein spezielles Homogenisierungsverfahren angewendet. Nach genauem Studieren der Graphenverläufe wurden fehlerhafte Ergebnisse aussortiert. Fehlerhafte Messungen kommen zum Beispiel bei Indentierung mit Rissbildung, Indentierung im Feld großer Gläser (bei den Glasionomorzementen), oder Indentierungen innerhalb von Lufteinschlüssen des Materials bzw. in Füllkörperpartikel vor. Die Messpunktbestimmung erfolgte mit Hilfe von Auflichtmikroskopie.

Das Design der Prüfkörper wurde einheitlich gewählt, unabhängig von der jeweiligen Anwendungsform der Materialien *in vivo*, so dass eine gute Vergleichbarkeit der jeweiligen Messergebnisse resultiert. Da jeder Probenkörper innerhalb der sechs Monate, für alle Messzyklen wiederverwendet wurde, war es wichtig eine große Oberfläche zur Verfügung zu haben. Aus diesem Grund konnte nicht auf eine Methode mit künstlichen Wurzelkanalmodellen oder standardisiert aufbereiteten Molaren zurückgegriffen werden. Bei diesen Untersuchungen erfolgt das Einbringen des Sealers in den Wurzelkanal meist mithilfe der Kondensationsmethode. Das Einbringen des Sealers unter Druck und in dünnen Schichten führt im Ergebnis zu einer geringeren Anzahl von Lufteinschlüssen in Form von Poren (Mutal & Gani, 2005).

Bei der Prüfkörpergestaltung und der Lagerung der Proben hat die Feuchtigkeit, beziehungsweise Trockenheit, Einfluss auf das Material. Als Kompromiss wurde als Träger für die Materialien ein Dentinscheibchen mit dentinähnlicher Restfeuchtigkeit gewählt. Die Lagerung erfolgte bei 37°C und 100% Luftfeuchtigkeit. Diese Form der Lagerung kann ebenfalls nicht allen Materialien gerecht werden. So konnte man erkennen, dass für die Glasionomorzemente tendenziell zu trockene Verhältnisse vorlagen. Im Laufe der Lagerung und Indentierung kam es zur sogenannten „Craquelierung“. Bei einigen Calciumhydroxiden jedoch konnte auf der Oberfläche eine vermehrte Wasseranlagerung beobachtet werden. Für die Methacrylate stellt der Kontakt zu Luftsauerstoff ein Problem dar. Bei den Zinkoxid-Eugenol-Zementen führt die im Laufe der Lagerung häufig zu beobachtende Vo-

lumenänderung zu Unebenheiten in der Oberfläche. Die Einflüsse der Bedingungen und deren Auswirkungen werden im Folgenden für die jeweiligen Stoffklassen beschrieben.

5.2 Diskussion der Ergebnisse

5.2.1 Polymere

Die Kunststoffe, die in der Endodontie eine wichtige Rolle spielen, siedeln sich im Anwendungsbereich der Wurzelkanalsealer an. Seit Jahrzehnten sind Sealer auf Zinkoxid-Basis erfolgreich in Gebrauch (Cohen & Burns, 2002). Von dieser Stoffklasse ausgehend wurde versucht die Materialeigenschaften entsprechend den Anforderungen eines Sealers weiter zu entwickeln (Lucena-Martin, et al., 2002). Mit der Absicht einer Verbesserung der Bindung zur Zahnstruktur hielten die Methacrylate Einzug bei den endodontischen Sealern (Hiraishi, et al., 2006). Die Polymere, die in dieser Arbeit untersucht wurden, gehören zu den Gruppen Epoxidharze (AH Plus, 2 Seal, Adseal), Methacrylate (EndoRez, Epiphany) und Silikone (RoekoSeal Automix, Roeko GuttaFlow). Die Silikone (RoekoSeal Automix und Roeko GuttaFlow) sind aufgrund ihrer niedrigen Härte und ihrem nichtlinear elastischen Verhalten nicht messbar. Zu dieser Erkenntnis kamen auch die Autoren um Mokeem-Saleh, die unter sehr ähnlichen Bedingungen vergleichende Härteuntersuchungen an GuttaFlow, zwei Methacrylat-basierten- und einem Zinkoxid-basierten Sealer vornahmen. Desweiteren untersuchten sie die Porosität dieser Sealer mittels Microcomputertomographie. GuttaFlow wies dabei eine Porendichte von 1,89 %. auf Diese ist um den Faktor 8,5 höher als bei dem Sealer EndoRez (Mokeem-Saleh, et al., 2010).

Nach Ørstavik sollten Sealer als Ergänzung zu den Anforderungen auch Elastizität aufweisen, um sich bei mastikatorischen Kräften den Kanalkrümmungen anpassen zu können. In dieser Hinsicht können Elastomere Vorteile bieten (Ørstavik, et al., 2001). Neben dem Silikonsealer Roeko GuttaFlow, der hochfeine Guttapercha Partikel als Füller enthält, und so laut Hersteller mit der einfachen und schnellen „GuttaFlow Methode“ angewendet werden kann, steht die aufwendige und techniksensitive Adhäsivmethode mit Methacrylat Sealern und speziellen Füllstiften. Bei dieser Methode soll ein sogenannter „Monoblock“ im Wurzelkanal ausgebildet werden. In der Monoblock Theorie ist Härte eine wichtige Eigenschaft. Um Belastungen Stand zu halten sollte die Sealer- Füllmaterial-Einheit einen hohen Härtegrad aufweisen (Tay & Pashley, 2007). Bei den koronal angewendeten Kompositen (hoch gefüllte Polymethylmethacrylate) ist eine hohe Härte wichtig um Abrasion zu ver-

meiden. Dies spielt in der Endodontie keine Rolle, jedoch machen Härteunterschiede Aussagen zu den Abbindereaktionen der Einzelkomponenten, beziehungsweise zum Polymerisationsgrad innerhalb eines Materials. Eine hohe Konversionsrate führt zu einer Verbesserung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften, und zu einer Verringerung verschiedener biologischer Reaktionen (Beriati, et al., 2009).

Als ein Ergebnis vorliegender Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Sealer auf Epoxidharzbasis deutlich härter sind als Methacrylat basierte Sealer. Die erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen Längsfrakturen soll jedoch ein Vorteil methacrylatbasierter Sealer gegenüber anderen Sealern sein (Shipper, et al., 2004), (De Oliveira, et al., 2006), (Hammad, et al., 2008), (Schäfer, et al., 2007). Es gibt bereits Untersuchungen zur Steigerung der Härte methacrylatbasierter Sealer, durch den Zusatz neuer Füller (Leitune, et al., 2013). Konkrete Angaben zur Härte des Sealers AH Plus (Epoxidharz), der zu den am häufigsten untersuchten Sealern gehört, konnten nur in zwei, durch Medline veröffentlichten Studien gefunden werden. Dabei handelt es sich um eine Studie, die die Auswirkungen der Zugabe von Benzalkoniumchlorid untersucht (Arias-Moliz, et al., 2015), sowie einer Studie, die die weichmachenden Effekte durch Endosolv-R und Xylene ermittelt (Shenoi, et al., 2014). Die Form der Prüfkörper wurde bei Shenoi et al. vergleichbar mit der Form der Prüfkörper in vorliegender Arbeit gewählt. Shenoi gibt eine Lagerung von zwei Wochen bei ebenfalls 37°C und 100% Luftfeuchtigkeit an. Arias-Moliz macht zur Lagerung keine Angaben. Die ermittelte Vickershärte des unbehandelten Sealers AH Plus liegt bei Shenoi bei 163,92 ($\pm 6,99$) und bei Arias-Moliz bei 21,78 ($\pm 1,51$). Im Vergleich dazu wurden in vorliegender Untersuchung im gesamten Messzeitraum von 6 Monaten ein Minimal- bzw. Maximalwert von 20,5-40,7 (VHN) ermittelt.

Beide verwenden bei der Härteprüfung Kräfte im Mikrobereich, das heißt zwischen 0,098 N und 1,961 N, und greifen auf die klassische Vickershärteprüfung mit optischer Ausmessung der Eindruckdiagonalen zurück. Arias-Moliz belastet mit 100 g für 20 s, Shenoi mit 10 g für 10 s. Die Vickershärte ist unabhängig von der Prüfkraft, allerdings gilt dies nur für große Prüfkraft von mindestens 50 N. Mit kleiner werdender Prüfkraft zeigen sich folgende Abweichungen (Dengel, 1988):

- Die Streuung zwischen den Ergebnissen mehrerer Einzelmessungen steigt merklich an. Bei einer Prüfkraft von 20...2...0,2 N ist eine Streuung von 4...8...16 % als normal anzusehen.

- Das Verhältnis des bleibenden (gemessenen) Eindrucks zum gesamten Eindruck (plastisch + elastisch) wird immer kleiner. Die Härte steigt daher scheinbar an.
- In einem Prüfbereich von 3 N herab bis auf 0,1 N kann sich das Verhältnis Eindruck-diagonale / Korngröße bemerkbar machen (Dengel, 1988). Außerdem sollen Prüfeindrücke mit Diagonalen kleiner 20 µm vermieden werden, da sonst die Prüfungenaugigkeit zu groß wird.

Aus genannten Gründen, und der Tatsache, dass Shenoj et al. eine geringe Prüfkörperanzahl mit jeweils nur drei Indentierungen zur Auswertung herangezogen haben, könnten die ermittelten Werte als falsch hoch begründet werden.

Bei den Studien zur Aushärtungsdauer der Epoxidharz Sealer differieren ebenfalls die Aussagen. Die Autoren geben für die Dauer der Abbindereaktion von AH Plus 10 Stunden (Marin-Bauza, et al., 2010), und auch 38 Stunden (Baldi, et al., 2012) an. Bei dem Vorgängermaterial AH 26 soll die Reaktion erst nach vier Wochen abgeschlossen sein (Allan, et al., 2001). In vorliegender Untersuchung konnte festgestellt werden, dass die Aushärtungsreaktion der Epoxide nach 24 Stunden nicht vollständig abgeschlossen war. Dies äußert sich in einer plastischen Verformung der gesamten planparallelen Oberfläche der Prüfkörper und führte folglich zu Fehlmessungen. Innerhalb einer Woche konnten jedoch plausible und reproduzierbare Daten erhoben werden. In vorliegender Studie wurde folglich eine Aushärtungsreaktion von maximal einer Woche für die Epoxide konstatiert. Außerdem konnte gezeigt werden, dass sich die Vickershärte innerhalb der Messintervalle eine Woche bis 6 Monate bei den Materialien AH plus und 2Seal statistisch nicht mehr verändert. Der Epoxid Sealer Adseal jedoch zeigt erst nach sechs Monaten eine vergleichbare Endhärte wie AH Plus bzw. 2 Seal. Bei dem Material Adseal zeigt sich eine hochsignifikante Steigerung der Vickershärte zwischen dem Messintervall eine Woche und dem Zeitpunkt sechs Monate, sowie eine signifikante Steigerung des E-Moduls im gleichen Zeitraum. Ein weiterer Sealer dieser Stoffklasse, Perma Evolution, konnte dahingegen keine aussagekräftigen Ergebnisse erzielen. Das Material erschien nach Aushärtung farblich uneinheitlich und es entwickelten sich zunehmend Unebenheiten in der Oberfläche. Bei mikroskopischer Betrachtung unterscheiden sich die einzelnen Prüfkörper zudem hinsichtlich ihrer Porosität. Aufgrund der resultierenden hohen Streuung wurde auf eine Darstellung der Ergebnisse verzichtet. Auf die großen Unterschiede in der gleichen Stoffklasse weisen auch andere Studien hin. Die Zusammensetzung der Einzelkomponenten hat ent-

scheidenden Einfluss auf die Werkstoffeigenschaften wie Abbindezeit, Löslichkeit, Adhäsion und thermische Stabilität (Marciano, et al., 2011).

Zu den Sealern auf Methacrylatbasis konnte nur eine Studie, die Härtewerte untersucht und angibt, gefunden werden. Die Autoren um Mokeem-Saleh verglichen die Vickershärte, die Porosität und den Konversionsgrad von Real Seal und EndoRez. Für Real Seal geben sie eine Härte von 26,72 ($\pm 2,46$) VHN, (Belastung 300 g/10 s), einen Konversionsgrad von 85,26% und die Porosität mit 0,41 Vol% an. Bei EndoRez liegen die Werte bei 28,54 ($\pm 3,85$) VHN, 70,02 % und 0,67 Vol% (Mokeem-Saleh, et al., 2010). Die Materialien Real Seal und EndoRez zeigen keinen signifikanten Unterschied in der Härte. Die Messungen wurden nach einigen Stunden Lagerung bei 37°C und 100% Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die Aussagen zur Vickershärte sind vergleichbar mit den Werten für AH Plus in dieser Arbeit. Bei dem Messintervall eine Woche liegen diese bei 27,0 (Min. 21,6-Max. 40,3) liegen jedoch weit über den ermittelten Werten von EndoRez und Epiphany (Real Seal). Erklärungen zu den Unterschieden der Ergebnisse können im Versuchsaufbau gesucht werden. In der Studie von Mokeem-Saleh et al. wurden die Sealer in 12x2 mm große Zylinderformen appliziert und mit einem Plättchen mit Gegendruck verschlossen. Durch diese Form der Prüfkörperlagerung besteht kein Kontakt zu Luftfeuchtigkeit- und Sauerstoff. Im Gegensatz zu Mokeem-Saleh wurden die Materialien in vorliegender Studie auf Dentinscheibchen appliziert und mit einem Stück steifer Folie bis zur 24 Stunden Messung abgedeckt. Nach Entfernung dieser Folie hat die Probenoberfläche Kontakt zur wasserdampfgesättigten Luft. Eine Reaktion auf Sauerstoff wurde am freiliegenden Rand der Proben festgestellt. In diesem Bereich fand keine Härtungsreaktion statt. Speziell bei dem Sealer Epiphany konnte im Laufe der Lagerung eine Veränderung der Oberfläche beobachtet werden. Dies ist wohl eine Folge von dimensional Veränderungen und evtl. einer nachträglichen Reaktion mit Luft. Auswirkungen verschiedener Lagerungsbedingungen wurden durch Nielson et al. untersucht. Es wurde die Aushärtungsdauer von Epiphany in Luft, und unter Luftausschluss, sowie nach Lagerung in Phosphat gepufferter Salzlösung (PBS) untersucht. In PBS und unter Luftausschluss härtete der Resilon (Methacrylat) Sealer innerhalb von 30 min aus, wobei in PBS oberflächlich eine ungehärtete Schicht verblieb. Unter Luftkontakt war die Aushärtungsreaktion erst nach einer Woche abgeschlossen (Nielsen, et al., 2006). Andere Autoren bestimmten die Dauer der Polymerisation von Epiphany mit zwei Wochen (Beriat, et al., 2009).

Nach den Leitlinien der American Dental Association / American National Standards Institute (ANSI / ADA) entsprechen die Volumenänderungen des Materials Epiphany nicht den Vorgaben zu Wurzelkanalsealern (Resende, et al., 2009), (Marín-Bauza, et al., 2012). Ausgeprägte Volumenänderungen wurden auch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet und führten zum Abbruch der Messungen. Für Epiphany wird eine Expansion von 8,1% (im Vergleich dazu AH Plus 1,3%), sowie eine Löslichkeit von 3,4% (AH plus 0,2%) angegeben (Versiani, et al., 2006). Aufgrund dieser Tatsachen, und den unterschiedlichen Bedingungen, wie Gegendruck und Lagerung ohne Kontakt zu Feuchtigkeit und Luft, könnten die durch Mokeem-Saleh weit höher ermittelten Werte der Methacrylat Sealer erklären.

5.2.2 Zinkoxid-Eugenol und Calciumhydroxid

Aus den Materialgruppen Calciumhydroxid und Zinkoxid-Eugenol wurden zwölf Materialien für die Untersuchung ausgewählt. Die Indikationen dieser Stoffklassen umfassen sowohl den Pulpenschutz, in Form von Überkappings- und Unterfüllungsmaterialien oder temporären Zementen, als auch die medikamentöse Einlage im Wurzelkanal und die Wurzelkanalsealer. Von diesen zwölf Materialien konnten nur sechs Materialien Ergebnisse generieren, wobei die Untersuchungen in den meisten Fällen frühzeitig abgebrochen wurden. Diese Tatsache veranschaulicht die Heterogenität in diesen Stoffklassen und die Empfindlichkeit gegenüber den Lagerungsbedingungen.

Bei den messbaren Vertretern handelt es sich um vier Zinkoxid-Eugenol Zemente (CP-Cap, Pulpal, Pulp canal Sealer, Tubli-Seal), ein Calciumhydroxid in wässriger Suspension (Ultracal) und einem Calciumhydroxid in Form eines Lackes (Hydroxyline).

Die Calciumhydroxide in wässriger Suspension gehören zu den „nichterhärtenden Calciumhydroxid Pasten“. Neben dem Material Ultracal wurden auch Calxyl (Oco Präparate, Dirmstein, Deutschland) und Calcicur (Voco GmbH, Cuxhafen, Deutschland) in den Versuchen untersucht. Diese Calciumhydroxid Präparate schienen die Luftfeuchtigkeit zu Lagerungsbedingungen zu absorbieren, die Proben zerflossen nahezu. Nach experimentellem Umstellen des Wassergehalts in der Umgebung durch tägliches Öffnen des Deckels zeigten sich ausgetrocknete Oberflächen mit den typischen Craquelierungen. Eine weitere Ausprägung der Probenoberflächen waren verschiedenartige kristalline Ausfällungen. Umso verwunderlicher, dass aus dieser Gruppe das Material Ultracal eine messbare Härte aufweist, und die Prüfkörper über den sechs monatigen Messzeitraum stabil blieben. Die

Absorption und Abgabe von Wasser schien ausgeglichener zu erfolgen. Die drei wässrigen Suspensionen Calxyl, Calcicur und Ultracal unterscheiden sich kaum in ihrer Zusammensetzung. Der Calciumhydroxid-Anteil beträgt bei Calcicur 45%, Ultracal setzt sich zusammen aus 35% Calciumhydroxid, 2% Bariumsulfat, Wasser und unbekannten Additiven. Im Sicherheitsdatenblatt von Calxyl wird neben Calciumhydroxid auch Calciumoxid angegeben. Dieses zieht Wasser und Kohlenstoffdioxid an, bis es allmählich zu Calciumcarbonat zerfällt. Die Temperatur- und Feuchtigkeitsabhängigkeit und die resultierenden Reaktionsprodukte sind genau beschrieben (Dubina, et al., 2013). Es ist zu vermuten, dass es sich bei Ultracal um eine besonders feinkörnige Suspension handelt, da dieses Material durch eine dünne Kanüle direkt in den Wurzelkanal appliziert werden kann. Ultracal zeigt eine zunehmende Härte mit Maximum bei drei Monaten. Dieses Verhalten deutet auf eine Reaktion des Calciumhydroxids mit den Additiven hin. Verschiedene Autoren haben bereits Anfragen zu den Additiven an den Hersteller gestellt, jedoch gibt dieser keine Informationen preis. Meist handelt es sich bei nichtdeklarierten Additiven um Methylcellulose (Beltes, et al., 1997).

Der zweite messbare Vertreter der Calciumhydroxide ist der Liner Hydroxyline. Die Trägersubstanz hat entscheidenden Einfluss auf die Wirkung des Calciumhydroxids (Rödig, 2009). Hydroxyline zeigt weder antimikrobielle Effekte, noch konnte eine Calciumionen Freisetzung festgestellt werden (Staehle, et al., 1989). Es ist anzunehmen, dass die gemessene Härte dieses Lackes nur eine Werkstoffeigenschaft der Trägersubstanz Ethylmethylketon darstellt. Die vier weiteren Materialien, die in den Abbildungen 6 und 7 gezeigt werden, gehören zur Gruppe der Zinkoxid-Eugenol Zemente (Cp-Cap, Pulpal, Pulp canal Sealer, Tubli-Seal). Auch in dieser Gruppe ist die große Heterogenität auffallend. Die genaue Zusammensetzung der Materialien scheint die Werkstoffeigenschaften Härte und Elastizitätsmodul stark zu beeinflussen. Als Gemeinsamkeit aller Proben dieser Gruppe zeigt sich eine zunehmende Brüchigkeit, mit vorausgehender Craquelierung, sowie die Veränderung der Oberfläche durch Expansion und Ausfällungen. Diese Umstände, sowie die zunehmende Streuung führten zum Abbruch der Messungen.

Zinkoxid-Eugenol Zemente reagieren auf die umgebende Luftfeuchtigkeit und die Temperatur. So gibt der Hersteller von Cp-Cap (Lege artis, Dettenhausen, Dtl.) an, dass hohe Temperaturen zu einer Verkürzung der Abbindezeit, und hohe Luftfeuchtigkeit zu einer verlängerten Reaktion führen. Cp-Cap bindet laut Hersteller innerhalb von 40-220 s ab. Für den Zement Tubli-Seal wurde eine Aushärtungsdauer von 70 min festgestellt (Mc Michen,

et al., 2003). Eine andere Aussage lautet, dass die Reaktion von Tubli-Seal erst nach vier Wochen abgeschlossen ist (Allan, et al., 2001). Ein Grund für die zunehmende Bruchanfälligkeit kann die Aufnahme von Wasser durch die umgebende Luftfeuchtigkeit sein. Durch Kontakt mit Flüssigkeit kommt es zur Hydrolyse und somit zur Freisetzung von Zinkoxid und Eugenol (Hume, 1984). Das freie Eugenol schwächt die Integrität des Zinkeugenolats, so dass ein wenig widerstandsfähiger, poröser Zement vorliegt (Smith, 1958). Aufgrund nicht validierbarer Messergebnisse nach den Vorversuchen wurden die Untersuchungen zu folgenden Materialien eingestellt. Die Calciumsalicylate Apexit Plus (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) und Sealapex (Kerr Italia S.r.l., Scafati, Italia), sowie Gangrän Merz (Merz Dental GmbH, Lütjenburg, Deutschland), eine Mischung aus Calciumhydroxid und Glycerin-Fettsäureestern. Bei den Calciumsalicylaten findet die Reaktion zwischen dem Calciumhydroxid und den Salicylat-Estern, die als Protonen Donor fungieren, statt. Es kommt zur Säure-Basen-Reaktion mit simultaner Salz- oder Chelat Bildung. Die Calciumsalicylate werden zu den Zementen gezählt, jedoch reicht die Reaktion der Komponenten nicht aus, um ein ausreichend festes Gefüge zu bilden. Auch die sogenannte Verseifungsreaktion, wie sie bei Gangrän Merz stattfindet, führt nicht zu einer messbaren Härte. Die Härtungsreaktion wird in Kontakt mit Wasser erreicht, indem Hydroxylionen die ungesättigten Doppelbindungen des Öls aufbrechen.

Die Calciumsalicylate Apexit Plus und Sealapex gehören zu den häufiger untersuchten Materialien dieser Stoffklasse. Es wurde festgestellt, dass Sealapex unter Luft nicht aushärtet (Erdemir, et al., 2003), bzw. nicht unter trockenen Bedingungen aushärtet, bei 100% Luftfeuchtigkeit jedoch innerhalb von 2-3 Wochen abbindet (Allan & Williams, 2001). Bei der Untersuchung der Löslichkeit acht verschiedener Sealer aus sechs Stoffklassen in künstlichem Speichel, zeigte Sealapex die signifikant höchsten Werte (Schäfer & Zandbiglari, 2003). Eine weitere Studie gibt neben Sealapex für Apexit Plus die höchste Löslichkeit an (Mc Michen, et al., 2003). Auch die volumetrische Expansion der Calciumsalicylate wird mehrfach beschrieben. In feuchter Umgebung wurden 80-200% Expansion gemessen (Caceido & von Fraunhofer, 1988).

Poren und Flüssigkeitsgefüllte Hohlräume findet man grundsätzlich bei jeder Art von Sealern. Jedoch ist die Anzahl und Größe bei Zinkoxid-Eugenol basierten Sealern höher im Vergleich zu Epoxidharz Sealern und Glasionomer Sealern. Am meisten Poren und Hohlräume weisen Sealer auf, die Calciumhydroxid enthalten (Mutal & Gani, 2005). Die genannten Eigenschaften der Stoffklassen Calciumhydroxide und Zinkoxid-Eugenol Zemente

machen ein Indentationshärtemessverfahren über einen längeren Zeitraum schwierig bis unmöglich.

5.2.3 Glasionomerzement und modifizierter Glasionomerzement

Bei den Glasionomerzementen (GIZ) wurden zur Untersuchung speziell die Varianten ausgewählt, die für den Einsatz als Liner oder Base vorgesehen sind. Die Materialien Fuji Lining LC und Vitre Bond sind sogenannte kunststoffmodifizierte GIZ, KetacBond Aplicap ist ein konventioneller Glasionomerzement. Eine wichtige Eigenschaft dieser Unterfüllungsmaterialien ist, dass sie einfach, in dünnen Schichten und auf kleinen Flächen appliziert werden können. Außerdem sollte die Aushärtung rasch einsetzen, damit die Übersichtung mit dem Folgematerial stattfinden kann. Eine hohe Endhärte hat für diese Indikation eine geringere Priorität. Höhere Härte ist bei Glasionomerzementen mit kleineren Glasparkiteln und geringerer Porosität assoziiert (Xie, et al., 2000). Bei endodontisch behandelten Zähnen wird GIZ als Unterfüllung vor Komposit empfohlen, da die Frakturresistenz durch Reduzierung des Schrumpfungsstress und der Kaubelastung steigt (Pereira, et al., 2015)

An den ermittelten Werten ist die weit höhere Härte des konventionellen GIZ im Vergleich zu den kunststoffmodifizierten GIZ ersichtlich. Dies wird in vergleichenden Studien bestätigt. Neben der niedrigeren Härte, zeigen kunststoffmodifizierte GIZ auch eine geringere Biegefestigkeit und diametrale Zugfestigkeit. (Xie, et al., 2000). Die Härte von Ketac Bond Aplicap reicht fast an die Härte von Ketac Molar, einem GIZ für lasttragende Indikationen heran. Diese liegt nach vier wöchiger Lagerung bei $120 \pm 3,2$ VHN (ohne Einheit) (Ellakuria, et al., 2003), in vorliegender Studie wurde zu diesem Zeitpunkt für Ketac Bond ein mittlerer Wert von $102,2 \text{ N/mm}^2$ ermittelt.

Auffallend ist auch der Härteverlauf. Variationen der Härte sind ein Indikator der stattfindenden Reaktionen. Die Säure-Base Reaktion findet auch bei den kunststoffmodifizierten GIZ nach erfolgter Lichthärtung statt. Diese Reaktion führt zu einem stabilen, räumlich vernetzten Calcium-Aluminium-Polycarboxylat-Komplex (Ludwig, 2004). Bei mehreren Untersuchungen des Härteverlaufes, als Indikator für diese Reaktion, konnte eine kontinuierliche Steigerung bis zu einer Woche, und eine darauffolgende Stagnation festgestellt werden (Silva, et al., 2007), (Tüzüner & Ulusu, 2012). Andere bestimmen den maximalen Härtegrad nach 30 Tagen (Shintome, et al., 2009), weitere Studien stellen signifikante Unterschiede der Härte, zwischen den Materialien, und bei den einzelnen Verläufen innerhalb

der Lagerung fest (Ellakuria, et al., 2003). Nur eine Studie zieht die Unterfüllungsmaterialien Fuji Lining LC und Vitre Bond mit ein. In dieser wurde für Vitre Bond eine Steigerung der Härte bis zu 39 Tage, und bei Fuji Lining LC das Maximum bei 90 Tagen festgelegt (Kanchanavasita, et al., 1998). Die vorliegende Arbeit bestätigt diese Ergebnisse.

Bei dem konventionellen GIZ KetacBond wird durch statistische Rangvarianzanalyse kein Unterschied zwischen den Ergebnissen der Vickersärte der einzelnen Messintervalle angezeigt. Jedoch erkennt man, dass die Vickershärte bei einer Woche ein Maximum zeigt und bei den nachfolgenden Messungen wieder absinkt. Einen wesentlichen Einfluss auf die Härte der GIZ hat die umgebende Feuchtigkeit. Alle in diesem Kapitel genannten Autoren wählten eine Lagerung in destilliertem Wasser. Wasserlagerung führt zu niedrigeren Härtewerten als eine Lagerung in trockener Umgebung, künstlicher Speichel als Medium erzeugt die geringsten Härtewerte (Kanchanavasita, et al., 1998). Bei Austrocknung hingegen kommt es zu einer Abbindekontraktion, sowie zu matt-opaken und craquelierten Oberflächen (Hellwig, et al., 2007). Bei einer Untersuchung zur Beeinflussung der Härte verschiedener Glasionomermemente durch unterschiedliche Feuchtigkeitsgrade während der Lagerung, konnten die Auswirkungen veranschaulicht werden (Tsuruta & Viohl, 1996). In dieser Studie kamen ebenfalls die lichtaktivierten, modifizierten Glasionomermemente Fuji Lining LC und Vitre Bond zum Einsatz. Als trockene Lagerung bezeichneten sie eine Umgebung mit 36% relativer Luftfeuchtigkeit, als feuchte Lagerung eine Umgebung mit 100% relativer Luftfeuchtigkeit (beide 37°C). Die maximale Lagerungsdauer betrug eine Woche. Die Erhebung der Vickershärte erfolgte mit einer Belastung von 300 g. Die ermittelte Vickershärte (Angaben ohne Einheit) liegt nach einer Woche für Fuji Lining LC nach trockener Lagerung bei 56,8 ($\pm 4,4$), nach feuchter Lagerung bei 16,6 ($\pm 2,6$). Dazu im Vergleich die in vorliegender Arbeit erhaltenen Werte (in N/mm²) nach einer Woche Lagerung 40,9 ($\pm 6,5$). Vitre Bond erreichte nach trockener Lagerung eine Vickershärte von 69,9 ($\pm 6,4$), nach feuchter Lagerung 15,4 ($\pm 2,7$). Dazu im Vergleich die hier erhaltenen Werte nach einer Woche Lagerung 37 ($\pm 7,5$). Eine weitere Aussage der Studie von Tsuruta und Viohl ist, dass die Oberflächenhärte von GIZ, bei trockener Lagerung zunehmend steigen, die Werte bei anschließender Lagerung in Wasser jedoch wieder abnehmen (Tsuruta & Viohl, 1996). Anhand dieser Aussage könnte das Verhalten des konventionellen GIZ KetacBond erklärt werden. Im Laufe der Lagerung kann bei KetacBond ein Anstieg der Härte bis zu einer Woche beobachtet werden, daraufhin folgt eine kontinuierliche Abnahme. In den verwendeten Lagerungsboxen (Abb. 3) wurden mehrere Proben gelagert. Zur

Durchführung der Messungen wurde der Deckel jeweils geöffnet um die Prüfkörper zu entnehmen, wobei Wasserdampf entwich. Deshalb konnte in der ersten Woche eine relative Luftfeuchtigkeit von 100% nicht kontinuierlich aufrechterhalten werden. Nach Abschluss der Messung nach einer Woche, sind die folgenden Intervalle länger, so dass ein stetiges, feuchtes Milieu erhalten bleibt. Der Härteverlauf des konventionellen GIZ zeigt aufgrund der hohen Feuchtigkeitssensitivität die Reaktion auf die Wasserdampfsättigung der Umgebung. Das Absinken der Härte wird zusätzlich dadurch beeinflusst, dass sehr hohe Messergebnisse bei zunehmender Lagerungsdauer häufig mit Rissbildungen einhergehen. Messungen die mit Rissbildungen einhergehen, können jedoch nicht in die Auswertung einfließen.

Ebenfalls auffallend an den Ergebnissen der Glasionomerkemente ist die Entwicklung des Elastizitätsmoduls. Statistisch gesehen bleibt der E-Modul bei allen drei GIZ unverändert im Verlauf der Messintervalle. Jedoch ist bei den kunststoffmodifizierten GIZ eine gleichmäßige, schwache Steigung ersichtlich, wohingegen bei KetacBond der E-Modul nach einer Woche sinkt um nach drei Monaten wieder anzusteigen. Bei der sechs Monats Messung erreicht der E-Modul sein Maximum. Der E-Modul verhält sich demnach proportional zur Entwicklung der Härte. Der Elastizitätsmodul beschreibt den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung bei der Verformung eines festen Körpers bei linear elastischem Verhalten. Er ist umso größer, je mehr Widerstand der Verformung entgegengebracht wird. Ein Material mit hohem Elastizitätsmodul besitzt damit eine höhere Steifigkeit (Kuchlin, 2011). Dieses Materialverhalten zeigt sich in einer zunehmenden Versprödung der Prüfkörper. Von der Problematik der zunehmenden Versprödung der konventionellen GIZ berichten auch die Autoren um Xie, wie folgt. Die konventionellen GIZ zeigen sich entweder sehr spröde, oder mit nur geringem Anteil bleibender Deformation. Die kunststoffmodifizierten GIZ hingegen weisen durch die flexible Polymermatrix eine deutliche bleibende Deformation auf, bevor es zum Bruch kommt (Xie, et al., 2000).

5.2.4 Hydraulischer Kalziumsilikatzement

Zu den sechs hydraulischen Kalziumsilikatzementen die in dieser Arbeit zur Untersuchung herangezogen wurden, gehören die sogenannten Mineraltrioxidaggregate (MTA), medizinischer Portlandzement und das Material Biodentine. Die Unterschiede und Gemeinsamkeiten in der Zusammensetzung wurden in Kapitel 2.1.7 erläutert.

Im Ergebnisteil werden die mikromechanischen Eigenschaften des Kalziumsilikatzementes Biodentine ohne Berücksichtigung des Messintervalls eine Woche dargestellt. Zu diesem Messzeitpunkt konnten Daten erhoben werden, jedoch mussten diese als Messfehler beurteilt werden. Ohne das Messintervall zu einer Woche stellt sich die Vickershärte als auch der E-Modul kontinuierlich leicht steigend dar. Statistisch konnte bei beiden Eigenschaften jedoch kein Unterschied zwischen den Zeitpunkten festgestellt werden. Obgleich die Prüfkörperherstellung und die jeweilige Härtemessung an unterschiedlichen Tagen stattfanden, und zudem ein großer Datensatz (Mittelwertberechnung aus 30 Messdaten von 90 Messpunkten) vorlag, wird geschlussfolgert, dass es sich bei dem Messintervall eine Woche um eine Verunreinigung des Indenters handeln muss. Dafür spricht, dass keine Veröffentlichung gefunden werden konnte, die ähnlich niedrige Härtewerte zu diesem Zeitpunkt angibt. Nachforschungen zu den spezifischen Additiven des Silikatzementes Biodentine (Calciumcarbonat, Calciumchlorid, Polycarboxylat) konnten ebenfalls keine Bestätigungsgrundlage bieten (Grech, et al., 2013), (Camilleri, et al., 2013). Es wird angegeben, dass Polycarboxylat in Zementen als Fließmittel zugegeben wird, mit den Nebenwirkungen erhöhter Porosität, Verringerung der Festigkeit und Erstarrungsverzögerung (Kampen & Richter, 2014). Allerdings sei dies ein Phänomen bei Silikatzementen für Bauzwecke.

Bei der Literaturrecherche zu den verschiedenen Kalziumsilikatzementen kann festgestellt werden, dass die Unterschiede zwischen den Materialien häufig untersucht wurden. Hinsichtlich der Biokompatibilität und Bioaktivität sollen zwischen MTA, Portlandzement und Biodentine nur sehr geringe bis keine Unterschiede vorliegen (Gandolfi, et al., 2011), (Roberts, et al., 2008). Abweichende Ergebnisse physikalisch-chemischer Eigenschaften, seien stets auf die Substitution von Bismutoxid (MTA) zurückzuführen. Außerdem wird darauf hingewiesen, dass die Unterschiede zwischen weißem und grauem MTA signifikant größer sind als zwischen weißem MTA und weißem Portlandzement (Steffen & van Waes, 2009). Hinsichtlich der mikromechanischen Eigenschaften kann diese Aussage durch vorliegende Untersuchung bestätigt werden. Biodentine unterscheidet sich in Vickershärte und E-Modul nicht von den weiteren Kalziumsilikatzementen. Der einzige weiße Vertreter der MTAs (MTA Angelus weiß) erzielte jedoch deutlich geringere Härtewerte, im Vergleich zu den grauen Vertretern und Medcem. Auch die Autoren um Elnaghy, die die Härte von Biodentine und weißem MTA (ohne Herstellerangabe) verglichen haben, kommen zu dem Ergebnis, dass MTA weiß eine geringere Vickershärte aufweist als Biodentine. Die Untersuchungen fanden unter dem Einfluss von Lagerung in Lösungen unterschiedlicher pH-

Werte statt (Elnaghy, 2014). Eine weitere Veröffentlichung macht die gegenteilige Aussage – weißes MTA sei signifikant härter als Biodentine. Verwendet wurde hier white Pro Root MTA (Dentsply Tulsa Dental). Für die Untersuchung wurde ein Apexifikationsmodell erstellt und die Materialien wurden unter verschiedenen Bedingungen (feucht und trocken) untersucht (Caronna, et al., 2014). Ebenfalls nicht übereinstimmend mit den Ergebnissen vorliegender Arbeit ist die Aussage des Autors Danesh. Dieser behauptet, dass eine herausragende Eigenschaft der MTAs die deutlich höhere Härte gegenüber Portlandzementen sei. Die Ergebnisse lauten: Pro Root MTA VHN $40,0 \pm 16,7$ und PZ VHN $16,3 \pm 4,2$ (Danesh, et al., 2006). Bei dieser Studie wurde kein medizinischer Portlandzement verwendet, sondern ein Portlandzement für Bauzwecke. In eigener Untersuchung wird dargestellt, dass kein Unterschied zwischen dem medizinischen Portlandzement Medcem und den übrigen hydraulischen Kalziumsilikatzementen vorliegt.

An diesen Ergebnissen, sowie in den bereits erwähnten Studien (Elnaghy, 2014), (Caronna, et al., 2014) sind ebenfalls große Abweichungen zwischen der ermittelten Härte von MTA erkennbar. Es kann angenommen werden, dass die jeweiligen Versuchsbedingungen, in oben genannten Beispielen Feuchtigkeit und pH-Wert, auf MTA einen größeren Einfluss hat als auf Biodentine. Bei einer Untersuchung des Einflusses der Lagerungsbedingungen auf verschiedene Zemente, stellte sich heraus, dass MTA nach Aushärtung in Wasser eine instabile Oberfläche entwickelt und nach 24 h lediglich eine Härte (N/mm^2) von $37,5 \pm 3,1$ zeigt. Bei trockener Lagerung hingegen wird eine Härte von $207,7 \pm 47,2$ erreicht (Rhim, et al., 2012).

Bei der Recherche über die Datenbank Medline konnten sieben Angaben zur Härte von weißem MTA gefunden werden (in fünf von sieben wird kein Hersteller genannt), zwei Angaben zu grauem MTA und zwei Angaben zu Biodentine. Die Ergebnisse der Autoren variieren stark. Folgende Ergebnisse werden als VHN ohne Einheit angegeben. So werden für weißes MTA Vickershärten von $35,9 \pm 2,9$ nach sieben Tagen, bis hin zu $103,3 \pm 29,7$ nach zehn Tagen genannt (Elnaghy, 2014), (Caronna, et al., 2014). Für das graue Pro Root MTA wird eine Härte von $51,5 \pm 4,7$ nach sieben Tagen angegeben (Wang, et al., 2015). Im Vergleich dazu wird in vorliegender Studie ein Medianwert von $63,8 \text{ N/mm}^2$ (Perzentile 25 = 44,6; Perzentile 75 = 97,8) für Pro Root MTA erzielt. Die große Varianz der Ergebnisse erschwert es, klare, evidenzbasierte Aussagen zu machen.

Bei all den aufgeführten Literaturangaben kann kein Zusammenhang zwischen Lagerungsdauer und Härte festgestellt werden. Dahingegen zeigt sich in vorliegender Studie bei allen MTAs ein statistisch signifikanter Einfluss der Zeit auf die mikromechanischen Eigenschaften. Ausgenommen sind die Materialien Biodentine und Medcem, die sich im Verlauf der Messintervalle statistisch nicht verändern.

Die Uneinheitlichkeit der Aussagen der Literatur kann damit begründet werden, dass viele Faktoren die Eigenschaften der Kalziumsilkatzemente beeinflussen. So hat neben dem Einfluss von Feuchtigkeit auch die Anmischtechnik große Auswirkungen. So wird beschrieben, dass nach Trituration die höchste Härte in Verbindung mit einer kürzeren Abbindezeit erreicht wird, durch Ultraschall (US) unterstütztes Anmischen verlängert sich jedoch die Aushärtungsreaktion (Saghiri, et al., 2014). Mit steigender US-Behandlungszeit sinkt die Härte signifikant obwohl die Verdichtung steigt. Jedoch zeigt MTA bei einer US-Applikation von nur 2 s eine höhere Härte und Dichtigkeit als bei Hand Applikation (Parashos, et al., 2014). Daneben werden die Materialeigenschaften auch von der Dosis des zugegebenen Wassers, der Menge untergemischter Luft und dem ausgeübten Kondensationsdruck bei der Applikation beeinflusst (Lee, et al., 2004). Auch die Menge und Partikelgröße des zugesetzten Bismutoxids hat Einfluss auf die Härte von MTA. In zwei Untersuchungen dazu werden signifikante Unterschiede gezeigt, jedoch mit gegenteiliger Aussage (Grazziotin-Soares, et al., 2014), (Saghiri, et al., 2015).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Mit vorliegender Studie wird das Verhalten endodontischer Materialien nach Alterung unter Laborbedingungen in einem Zeitraum von sechs Monaten gezeigt. Ausgewertet werden die mikromechanischen Eigenschaften Vickershärte und Elastizitätsmodul von 20 endodontischen Materialien. Die verschiedenen Stoffklassen finden Anwendung im Bereich der Wurzelkanalbehandlung mit Sealern und der temporären Wurzelkanaleinlage, sowie bei der Vitalerhaltung der Pulpa. Mit den hydraulischen Kalziumsilikatzementen kommen die Indikationen Pulpotomie, Apexifikation, Perforationsdeckung und retrograde Wurzelkanalfüllung hinzu. Die gewählten Lagerungsbedingungen von 37 °C und 100% Luftfeuchtigkeit, in Verbindung mit der Messmethodik der Mikroindentation werden nicht allen Materialklassen gerecht. Aufgrund der Unvereinbarkeit wurden neun von 29 Materialien im Verlauf der Vorversuche von der Auswertung ausgeschlossen. Trotzdem wurde die einheitliche Vorgehensweise und die lange Lagerungsdauer zur besseren Vergleichbarkeit für alle Stoffklassen beibehalten.

Bei den erhobenen Daten zur Stoffklasse der Polymere zeigt sich eine große Divergenz der Ergebnisse. Trotz der hier einheitlichen Indikation als Sealer reicht die mikromechanische Eigenschaft Vickershärte (VHN) von 0,7 N/mm² als Minimalwert bis hin zu maximalen Werten von 40 N/mm². Der E-Modul verteilt sich von 0,4 bis 9,2 GPa. In beiden Eigenschaften liefert der Epoxid Sealer Adseal die Minimalwerte und der Epoxid Sealer AH Plus die Maximalwerte. Der Unterschied zwischen Adseal versus AH Plus und 2Seal wird statistisch bestätigt. Die Unterschiede liegen somit nicht nur zwischen den Epoxiden und den Methacrylaten. Der Methacrylat Sealer Epiphany zeigt sogar hochsignifikant niedrigere Werte bei Vickershärte und E-Modul als die Epoxide AH Plus und 2Seal, EndoRez als Methacrylat unterscheidet sich innerhalb der Polymere jedoch nicht. Einen deutlichen Einfluss der Alterung zeigt hingegen Adseal, mit hochsignifikant steigenden Eigenschaften innerhalb des Messzeitraumes.

Die Zinkoxid-Eugenol Zemente sind seit Jahrzehnten in Gebrauch, jedoch nicht Bestandteil aktueller Untersuchungen. Aufgrund der hohen Löslichkeit und aufgrund von volumetrischen Veränderungen machen die Zemente Härtemessungen nur erschwert möglich. Die Calciumhydroxide reagieren ebenfalls sensibel auf Schwankungen der Luftfeuchtigkeit und zeigen Ausfällungsreaktionen. Die Hersteller versuchen die Wirkung des Eugenols und die der Calciumhydroxide in einem Produkt zu vereinen. Sowohl bei der Vickershärte als auch

beim E-Modul werden hochsignifikante Unterschiede zwischen den Materialien detektiert. Die Vickershärte variiert von $0,2 \text{ N/mm}^2$ (Ultracal, 24 h) bis $45,6 \text{ N/mm}^2$ (Pulp canal Sealer, 6 Monate). Der E-Modul reicht von $0,3 \text{ GPa}$ (Tubli Seal, 24 h) bis $25,3 \text{ GPa}$ (Pulpal, 24 h). Vergleicht man die Vickershärte der sechs Vertreter der Stoffklasse ZOE und Calciumhydroxid so ist festzustellen, dass sich bei vier paarweisen Vergleichen (hoch)signifikante Unterschiede zeigen, bei der Eigenschaft E-Modul sind es drei. Es liegt also eine große Heterogenität vor. Die Alterung hat keinen Einfluss auf die Eigenschaften der ZOE-Zemente, mit Ausnahme des Materials Pulp canal Sealer das mit einer Steigerung der Härte und des E-Moduls reagiert. Beide Calciumhydroxide (Hydroxyline und Ultracal) zeigen jedoch signifikant steigende Eigenschaften im Verlauf der Messintervalle.

Bei den Glasionomorzementen konnte bestätigt werden, dass die Modifizierung mit Kunststoff zu einer reduzierten Härte, sowie zu einem niedrigeren E-Modul führt. Zwischen den Materialien Ketac Bond und Vitre Bond ist dieser Unterschied sogar hochsignifikant. Die erzielten Minimal- bzw Maximalwerte liegen bei $17,1 \text{ N/mm}^2$ (Vitre Bond, 24 h) bis $144,5 \text{ N/mm}^2$ (Ketac Bond, 1 Woche), sowie im Bereich von $4,5 \text{ GPa}$ (Vitre Bond, 24 h) bis 26 GPa (Ketac Bond, 6 Monate). Auch bei Betrachtung des zeitlichen Verlaufs zeigen sich Unterschiede durch Alterung. Bei dem konventionellen GIZ verändert sich die Härte und der E-Modul statistisch gesehen nicht mehr nach dem Messintervall zu 24 Stunden. Bei den modifizierten Vertretern hingegen kommt es zu einem signifikanten Anstieg der Härte, der E-Modul hingegen bleibt unverändert.

Bei den hydraulischen Kalziumsilikatzementen handelt es sich um drei graue-, sowie ein weißes MTA, einen medizinischen Portlandzement und das Material Biodentine. Es konnten homogene, eindeutige Ergebnisse generiert werden. Es wird bestätigt, dass sich Biodentine und medizinischer Portlandzement hinsichtlich ihrer Härte und des E-Moduls nicht von den MTAs unterscheiden. Weißes MTA hingegen zeigt eine mit $10,7 \text{ N/mm}^2$ (24 h, Minimalwert) signifikant geringere Vickershärte als die grauen Vertreter MTA rapid ($127,6 \text{ N/mm}^2$, 6 Monate, Maximalwert) und Pro Root MTA, sowie hochsignifikant geringere Werte als der Portlandzement Medcem. Der E-Modul des MTA Angelus weiß liegt hochsignifikant unter dem der MTAs -rapid und -Pro Root. Der E-Modul der Gruppe hydraulische Kalziumsilikatzemente erstreckt sich von $4,3 \text{ GPa}$ (MTA rapid, 24 h) bis hin zu $40,3 \text{ GPa}$ (Angelus grau, 6 Monate).

Die Veränderungen der Eigenschaften durch Alterung zeigt sich Einheitlich bei allen Materialien in einer Steigerung der Härte und des E-Moduls. Signifikante Steigerungen der Vickershärte werden bei Biodentine und MTA Angelus grau detektiert, MTA Angelus weiß steigt hochsignifikant. Beim E-Modul sind ebenfalls Anstiege erkennbar, statistisch steigen jedoch nur MTA Angelus weiß, MTA rapid und Pro Root MTA, allesamt hochsignifikant.

Es ist ein Anstieg der Veröffentlichungen bei den hydraulischen Kalziumsilikatzementen zu verzeichnen, diese werden des Öfteren auch als bioaktive, endodontische Zemente zusammengefasst. Der Wunsch nach hoher Biokompatibilität, Bioaktivität und Biomimetik spiegelt sich auch in der steigenden Zahl an Untersuchungen zu Calciumphosphatzementen wieder. In modifizierter Form, als Sealer, soll das Material vielversprechend sein. Calcium reagiert in feuchter Umgebung mit Phosphat zu Hydroxylapatit, dem Hauptbestandteil der Zahn- und Knochensubstanz (Jacob, et al., 2014), (Suzuki, et al., 2015). Die Zukunft geht deutlich hin zur Regeneration und Erhaltung der Substanz, anstelle der Reparatur (Seemann, 2014). Dies kann bei der Induktion der Gefäßneubildung innerhalb des Wurzelkanals beginnen. Die Autoren sprechen von einer neuen Ära in der Endodontie (Al-rahabi & Ali, 2014). Die fortwährende Entwicklung der Methoden und Materialien machen auch in Zukunft die Erhebung von Labordaten zu spezifischen Materialeigenschaften notwendig und spannend.

Literaturverzeichnis

- Aboush, Y., Torabzadeh, H. & Lee, A. R., 1995. One-year fluoride release from fluoride-containing restorative materials. *J Dent Res*, Issue 74, p. 881.
- Accorinte, M. et al., 2008. Evaluation of mineral trioxide aggregate and calcium hydroxide cement as pulp-capping agents in human teeth. *J Endod*, 34(1), pp. 1-6.
- Ackermann, J. & Damrath, V., 1989. Chemie und Technologie der Silicone II: Herstellung und Verwendung von Siliconpolymeren. *Chemie in unserer Zeit*, 3(23), pp. 86-99.
- Adanir, N., Cobankara, F. & Belli, S., 2006. Sealing properties of different resin-based root canal sealers. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 77(1), pp. 1-4.
- Aeinehchi, M., Dadvand, S., Fayazi, S. & Bayat-Movahed, S., 2007. Randomized controlled trial of mineral trioxide aggregate and formocresol for pulpotomy in primary molar teeth. *Int Endod J*, 4(40), pp. 261-267.
- Aggarwal, V., Singla, M., Yadav, S. & Yadav, H., 2014. Effect of flowable composite liner and glass ionomer liner on class II gingival marginal adaptation of direct composite restorations with different bonding strategies. *J Dent*, 42(5), pp. 619-25.
- Ahlberg, K. & Tay, W., 1998. A methacrylate-based cement used as a root canal sealer. *Int Endod J*, 31(1), pp. 15-21.
- Allan, N., Walton, R. & Schaeffer, M., 2001. Setting times for endodontic sealers under clinical usage and in vitro conditions. *J Endod*, 6(27), pp. 421-3.
- Allan, N. & Williams, M., 2001. Setting times for endodontic Sealers under clinical usage and in vitro condition. *J Endod*, 27(6), pp. 421-3.
- Alrahabi, M. & Ali, M., 2014. Root canal revascularization. The beginning of a new era in endodontics. *Saudi Med J*, 35(5), pp. 429-34.
- American Academy of Pediatric Dentistry, 2004. Guideline on pulp therapy for primary and young permanent teeth. *Pediatr Dent*, Issue 26, pp. 115-9.
- Anusavice, K., 2003. *Phillips's Science of Dental Materials*. 11 ed. Philadelphia: WB Saunders.
- Aptekar, A. & Ginnan, K., 2006. Comparative analysis of microleakage and seal for 2 obturation materials: Resilon / Epiphany and gutta-percha. *J Can Dent Assoc*, 72(3), p. 245.
- Arias-Moliz, M. et al., 2015. The effect of benzalkonium chloride additions to AH Plus sealer. Antimicrobial, physical and chemical properties. *J Dent*, 43(7).
- Athanassiadis, B., Abbott, P. & Walsh, L., 2007. The use of calcium hydroxide, antibiotics and biocides as antimicrobial medicaments in endodontics. *Aust Dent J*, 52(1 Suppl), pp. 64-82.

- Atsumi, T., Fujisawa, S. & Tonosaki, K., 2005. A comparative study of the antioxidant/prooxidant activities of eugenol and isoeugenol with various concentrations and oxidation conditions. *Toxicol In Vitro*, 19(8), pp. 1025-33.
- Attin, T., Vataschki, M. & Hellwig, E., 1996. Properties of resin-modified glassionomer restorative materials and two polyacid-modified resin composite materials. *Quintessence Int*, 27(3), pp. 203-9.
- Bagheri, R., Tyas, M. & Burrow, M., 2007. Comparison of the effect of storage media on hardness and shear punch strength of tooth-colored restorative materials. *Am J Dent*, 20(5), pp. 329-34.
- Baig, M. S. & Fleming, G. J., 2015. Conventional glass-ionomer materials: A review of the developments in glass powder, polyacid liquid and the strategies of reinforcement. *J Dent*, Issue 34, pp. 897-912.
- Baldi, J. et al., 2012. Variability of physicochemical properties of an epoxy resin sealer taken from different parts of the same tube. *Int Endod J*, 45(10), pp. 915-20.
- BAM, 2006. *Bundesamt für Materialprüfung: Dünnschichttechnik, Elektrochemie, Oberflächenmesstechnik*. [Online]
Available at:
http://www.bam.de/de/kompetenzen/fachabteilungen/abteilung_6/fg64/fg64_medien/ag1_normen.pdf.
[Accessed 05 01 2015].
- Bartel, D., 2010. *Simulation von Tribosystemen. Grundlagen und Anwendungen*. Wiesbaden: Springer.
- Bawazir, O., 2014. Micro leakage of composite resin restorations following contamination with primary teeth root canal filling materials: an in vitro study. *Oral Health Dent Manag*, 13(3), pp. 866-9.
- Beltes, P., Pissiotis, E., Koulaouzidou, E. & Kortsaris, A., 1997. In vitro release of hydroxyl ions from six types of calcium hydroxide nonsetting pastes. *J Endod*, 23(7), p. 413-5.
- Benedix, R., 2011. *Bauchemie - Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten*. 5. Auflage ed. Wiesbaden: Vieweg und Teubner.
- Benkell, B. et al., 1976. Use of a hydrophilic plastic as a root canal filling material. *J Endod*, 2(7), pp. 196-202.
- Beriat, N., Ertan, A., Cehreli, Z. & Gulsahi, K., 2009. Time-dependent conversion of a methacrylate-based sealer polymerized with different light-curing units. *J Endod*, 35(1), pp. 110-2.
- Bolhari, B., Nekoofer, M., Sharifian, M. & Ghabrai, S., 2014. Acid and microhardness of mineral trioxide aggregate and mineral trioxide aggregate-like materials. *J Endod*, 40(3), pp. 432-5.
- Bortz, J. & Lienert, G., 2008. *Kurzgefasste Statistik für die klinische Forschung*. 3. Auflage Hrsg. Berlin Heidelberg New York: Springer.

- Bouillaguet, S. et al., 2004. Cytotoxicity and sealing properties of four classes of endodontic sealers evaluated by succinic dehydrogenase activity and confocal laser scanning microscopy. *Eur J Oral Sci*, 112(2), pp. 182-7.
- Brackett, M. et al., 2006. Comparison of seal after obturation techniques using a polydimethylsiloxane-based root canal sealer. *J Endod*, 32(12), pp. 1188-90.
- Brahm, M., 2009. *Polymerchemie kompakt*. 2. Auflage ed. Stuttgart: Hirzel Verlag.
- Bramante, C. et al., 2013. Biocompatibility and setting time of CPM-MTA and white Portlandcement clinker with or without calcium sulfate. *J Appl Oral Sci*, 31(1), pp. 32-6.
- Braunovic, M., 1971. Effect of grain boundaries and free surfaces. In: A. S. F. METALS, Hrsg. *The science of hardness testing and its research applications*. Metals Park, Ohio: American Society for Metals.
- Brodin, P., 1988. Neurotoxic and analgesic effects of root canal cements and pulp-protecting dental materials. *Endod Dent Traumatol*, 4(1), pp. 1-11.
- Bundeszahnärztekammer, 2014. *Kapitel 01- Zahnerhaltung*. [Online] Available at: http://www.bzaek.de/fileadmin/PDFs/za/AKZ/IZA/Kapitel01_Zahnerhaltung.pdf [Accessed 2015].
- Burnett, S. & Walker, J., 2002. Comparison of ferric sulfate, formocresol, and a combination of ferric sulfate/formocresol in primary tooth vital pulpotomies: A retrospective radiographic survey. *ASDC J Dent Child*, 69(1), pp. 44-8.
- Butt, N. et al., 2014. Comparison of physical and mechanical properties of mineral trioxide aggregate and Biodentine. *Indian J Dent Res*, 25(6), pp. 692-7.
- Caceido, R. & von Fraunhofer, J., 1988. The properties of endodontic Sealer cements. *J Endod*, 14(11), pp. 527-34.
- Calt, S., Serper, A., Özcelik, B. & Dalat, M., 1999. pH changes and calcium ion diffusion from calcium hydroxide dressing materials through root dentin. *J Endod*, 25(5), pp. 329-31.
- Camilleri, J., Montesin, F., Brady, K. & al, e., 2005. The constitution of mineral trioxide aggregate. *Dent Mater*, 21(4), pp. 297-303.
- Camilleri, J. et al., 2008. The constitution, physical properties and biocompatibility of modified accelerated cement. *Dent Mater*, 24(3), pp. 341-50.
- Camilleri, J., Sorrentino, F. & Damidot, D., 2013. Investigation of the hydration and bioactivity of radiopacified tricalcium silicate cement, Biodentine and MTA Angelus. *Dental Materials*, 29(5), pp. 580-93.
- Caronna, V. et al., 2014. Comparison of the surface hardness among 3 materials used in an experimental apexification model under moist and dry environments. *J Endod*, 40(7), pp. 986-9.

- Carrotte, P., 2004. Endodontics: Part 9. Calcium hydroxide, root resorption, endo-perio lesions. *Br Dent J*, 197(12), pp. 735-43.
- Cavenago, B. et al., 2014. Influence of powder-to-water ratio on radiopacity, setting time, pH, calcium ion release and micro-CT volumetric solubility of white mineral trioxide aggregate. *Int Endod J*, 47(2), pp. 120-6.
- Cergneux, M., Ciucchi, B., Dietschi, J. & Holz, I., 1987. The influence of the smear layer on the sealing ability of canal obturation. *Int Endod J*, 20(5), pp. 228-32.
- Chrisshol, E., 1873. *Proceedings of the Tennessee Dental 7th annual meeting*. Nashville, s.n., p. 517.
- Cobancara, F. et al., 2004. In vitro antibacterial activities of root canal sealers by using two different methods. *J Endod*, 30(1), pp. 57-60.
- Cohen, S. & Burns, R., 2002. *Pathways of the Pulp*. 8th.edn ed. St.Louis: Mosby.
- Cox, C., Keall, H., Ostro, E. & Bergenholtz, G., 1987. Biocompatibility of surface sealed dental materials against exposed pulps. *J Prosth Dent*, 57(1), pp. 1-8.
- Craig, R. & Powers, J., 2002. *Restorative dental materials*. 11 ed. St. Louis: Mosby.
- Cvek, m. & Sundström, B., 1974. Treatment of non-vital permanent incisors with calcium hydroxide. V. Histologic appearance of roentgenographically demonstrable apical closure of immature roots. *Odontol Revy*, 25(4), pp. 379-91.
- da Rosa, W. et al., 2017. Current trends and future perspectives of dental pulp capping materials: A systematic review.. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, p. Epub ahead of print.
- Dammaschke, T., 2011. Direkte Überkappung der Pulpa mit einem neuen bioaktiven Zement. *Quintessenz*, 62(11), pp. 1433-8.
- Dammaschke, T., 2012. Biodentine - Eigenschaften und Wirkungsweise. *Quintessenz*, 63(10), pp. 1273 - 9.
- Dammaschke, T., Gerth, H., Züchner, H. & Schäfer, E., 2005. Chemical and physical surface and bulk material characterization of white Pro Root MTA and two Portlandcement. *Dent Mater*, 21(8), pp. 731-8.
- Danesh, G. et al., 2006. A comparative study of selected properties of ProRoot mineral trioxide aggregate and two Portland cements. *Int Endod J*, 39(3), pp. 213-9.
- Darvell, B. W. & Wu, R. C., 2011. "MTA" - An hydraulic Silicate Cement: Review update and setting reaction. *dent mater*, 27(5), pp. 407-422.
- de Andrade Ferreira, F. et al., 2004. Evaluation of pH levels and calcium ion release in various calcium hydroxide endodontic dressings. *Oral Pathol Oral Radiol Endod*, 97(3), pp. 388-92.
- De Gee, A., Wu, M. & Wesselink, P., 1994. Sealing properties of Ketac-Endo glass ionomer cement and AH26 root canal sealers. *Int Endod J*, 27(5), pp. 239-44.

- de Oliveira, D., Barbizam JV, J., Trope, M. & Teixeira, F., 2006. Comparison between gutta-percha and resilon removal using two different techniques in endodontic retreatment. *J Endod*, 32(4), pp. 362-4.
- De Oliveira, D., Barbizam JV, J., Trope, M. & Teixeira, F., 2006. Comparison between gutta-percha and resilon removal using two different techniques in endodontic retreatment. *J Endod*, 32(4), pp. 362-4.
- Delivanis, P. & Chapman, K., 1982. Comparison and reliability of techniques for measuring leakage and marginal penetration. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol*, 53(4), pp. 410-6.
- Dengel, D., 1988. Auswirkungen einer Dachkante auf die Mikrohärte nach Vickers und Knoop. *Materialprüfung* 30, pp. 184-6.
- Desai, S. & Chandler, N., 2009. Calcium Hydroxide-Based Root Canal Sealers: A Review. *J Endod*, 35(4), pp. 475-80.
- Dietmann, H., 1992. *Einführung in die Elastizitäts- und Festigkeitslehre*. 3.Auflage ed. Leipzig: Alfred Kröner Vrelag.
- Djordje, A. et al., 2013. An in vitro atomic force microscopic study of commercially available dental luting materials. *Microsc Res Tech*, 76(9), pp. 924-30.
- Domke, W., 1986. *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*. 10. verbesserte Auflage Hrsg. Düsseldorf: Cornelsen Verlag.
- Doyle, W., McDonald, R. & Mitchell, D., 1962. Formocresol versus calcium hydroxide in pulpotomy. *ASDC J Dent Child*, 29(6), pp. 86-9.
- Duarte, M. et al., 2000. Evaluation of pH and calcium ion release of three root canal sealers. *J Endod*, 26(7), pp. 389-90.
- Dubina, E. et al., 2013. Influence of water vapour and carbon dioxide on free lime during storage at 80 °C, studied by Raman spectroscopy. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, Band Epub, pp. 299-303.
- Ebert, J. & Roggendorf, M., 2012. Adhäsive Wurzelkanalfüllung: Alles nur noch geklebt. *Quintessenz*, 63(5), pp. 625-31.
- Eckey, H. F., 2006. Kleine Abhandlungen - Statistische Signifikanz (p - Wert). *Wirtschaftswissenschaftliches Studium : WiSt ; Zeitschrift für Studium und Forschung*, 35(7), pp. 415-8.
- Economides, N., Koulaouzidou, E., Beltes P, P. & Kortsaris, A., 1999. vitro release of hydroxid ions from calcium hydroxide gutta percha points. *J Endod*, 25(7), pp. 481-2.
- Eichner, K. & Kappert, H., 2005. *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung*. 8. Auflage ed. s.l.:Georg Thieme Verlag.
- Eldeniz, A., Erdemir, A., Kurtoglu, F. & Esener, T., 2007. Evaluation of pH and calcium ion release of Acroseal sealer in comparison with Apexit and Sealapex sealers. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod*, 103(3), pp. 86-91.

- Eliades, 2007. Orthodontic materials research and applications: part 2. Current status and projected future developments in materials and biocompatibility. *American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics : official publication of the American Association of Orthodontists, its constituent societies, and the American Board of Orthodontics*, 131(2), pp. 253-62.
- Eliades, G. & Palaghias, G., 1993. In vitro characterization of visible light-cured glass ionomer liners. *Dent Mater*, 9(3), pp. 198-203.
- Ellakuria, J. et al., 2003. Effect of one-year water storage on the microhardness of resin-modified versus conventional glass-ionomer cements. *Dent Mater*, 19(4), pp. 286-90.
- Elnaghy, A., 2014. Influence of acidic environment on properties of biodentine and white mineral trioxide aggregate: a comparative study. *J Endod*, 40(7), pp. 953-7.
- Erdemir, A., Adanir, N. & Belli, S., 2003. In vitro evaluation of the dissolving effect of solvents on root canal sealers. *J Oral Sci*, 45(3), pp. 123-6.
- Estrela, C., Sydney, G., Bammann, L. & Felipe, J. O., 1995. Mechanism of action of calcium and hydroxyl ions of calcium hydroxide on tissue and bacteria. *Braz Dent J*, 6(2), pp. 85-90.
- Fahrmeir, L., Künstler, R., Pigeot, I. & Tutz, G., 2001. *Statistik - Der Weg zur Datenanalyse*. 3. Auflage Hrsg. Heidelberg / New York: Springer Verlag Berlin.
- Fava, L. & Saunders, W., 1999. Calcium hydroxide pastes: classification and clinical indications. *Int Endod J*, 32(4), pp. 257-82.
- Ferracane, J., 2001. *Materials in dentistry: principles and applications*. 2 ed. Philadelphia: Lipincott Williams and Wilkins.
- Forss, H. & Seppä, L., 1991. In vitro abrasion resistance and hardness of glass-ionomer cements. *Dent Mater*, 7(1), pp. 36-9.
- Forsten, L., 1991. Fluoride release and uptake by glass ionomers. *Scan Dent Res*, 99(3), pp. 241-5.
- Frankenberger, R. & Krämer, N., 1999. Glasionomerzemente. In: W. Boer, ed. *Metallfreie Restaurationen*. Balingen: Spitta Verlag.
- Fuks, A., Holan, G., Davis, J. & Eidelman, E., 1997. Ferric sulfate versus dilute formocresol in pulpotomized primary molars: long-term follow up. *Pediatr Dent*, 19(5), pp. 327-330.
- Fuss, Z., Charniaque, O., Pilo, R. & Weiss, E., 2000. Effect of various mixing ratios on antibacterial properties and hardness of endodontic sealers. *J Endod*, 26(9), pp. 519-22.
- Gandolfi, M. et al., 2013. In Vitro Screening of the Apatite-Forming Ability, Biointeractivity and Physical Properties of a Tricalcium Silicate Material for Endodontics and Restorative Dentistry. *Dent J*, 1(4), pp. 41-60.

- Gandolfi, M., Siboni, F. & Prati, C., 2012. Chemical-physical properties of TheraCal. A novel light-curable MTA-like material for pulp capping. *Int Endod J*, 45(6), pp. 571-9.
- Gandolfi, M. et al., 2011. Development of the foremost light-curable calcium-silicate MTA cement as root-end in oral surgery. Chemical-physical properties, bioactivity and biological behaviour. *Dent Mater*, 27(7), pp. 134-57.
- Gencoglu, N., Türkmen, C. & Ahiskali, R., 2003. A new silicon-based root canal sealer (Roekoseal-Automix). *J Oral Rehabil*, 30(7), pp. 753-7.
- Geurtsen, W. & Leyhausen, G., 1997. Biological aspects of root canal filling materials - histocompatibility, cytotoxicity and mutagenicity. *Clin Oral Investig*, 1(1), pp. 5-11.
- Grazziotin-Soares, R. et al., 2014. Effect of bismuth oxide on white mineral trioxide aggregate: chemical characterization and physical properties. *Int Endod J*, 47(6), pp. 520-33.
- Grech, L., Mallia, B. & Camilleri, J., 2013. Characterization of set Intermediate Restorative Material, Biodentine, Bioaggregate and a prototype calcium silicate cement for use as root-end filling materials. *Int Endod J*, 46(7), pp. 632-41.
- Grossman, L., 1976. Physical properties of root canal cements. *J Endod*, 2(6), pp. 166-75.
- Grubbs, R., Broz, M., Dean, J. & Bates, F., 2000. Selectively epoxidised polyisoprene-polybutadiene blockcopolymers. *Macromolecules*, Volume 33, pp. 2308-10.
- Guggenberger, R., May, R. & Stefan, K., 1998. New trends in glass-ionomer chemistry. *Biomater*, 19(6), pp. 479-38.
- Hammad, M., Qualtrough, A. & Silikas, N., 2008. Extended setting shrinkage behavior of endodontic sealers. *J Endod*, 34(1), pp. 90-3.
- Han, L. & Okiji, T., 2011. Uptake of calcium and silicon released from calcium silicate-based endodontic materials into rootcanal dentine. *Int Endod J*, 44(12), pp. 1081-7.
- Harders, J., 2007. *Die wichtigsten Indikationen für ein Flowable Composite*, www.dental-online-community.de: DGZMK.
- Hatibovic-Kofman, S., Koch, G. & Ekstrand, J., 1997. Glass ionomer materials as a rechargeable fluoride-release system. *Int J Paediatr Dent*, 7(2), pp. 65-73.
- Haumann, C. & Love, R., 2003. Biocompatibility of dental materials used in contemporary endodontic therapy: a review. Part 2: Root canal filling materials. *Int Endod J*, 36(3), pp. 147-60.
- Heinrich-Weltzien, R. & Künisch, J., 2003. Endodontische Behandlung im Milchgebiss. Möglichkeiten und Grenzen einzelner Therapiemethoden. *Quintessenz*, 54(8), pp. 847-56.
- Hellwig, E., Klimek, J. & Attin, T., 2007. *Einführung in die Zahnerhaltung*. 5 ed. Köln: Deutscher Zahnärzte Verlag.

- Helmut Fischer GmbH, 2014. *Mikrohärte Messsysteme*. [Online]
Available at: <http://mikrohaerte.de/instrumentierte-eindringprufung/>
[Accessed 18 November 2015].
- Helmut Fischer GmbH, 2015. [Online]
Available at: <http://mikrohaerte.de/instrumentierte-eindringprufung/>
[Accessed 21 Oktober 2015].
- Hermann, K., 2014. *Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen*. 2. überarbeitete Auflage
ed. Renningen: Expert.
- Herrmann, B., 1920. *Kalziumhydroxid als Mittel zum Behandeln und Füllen von Wurzelkanälen*, Würzburg: s.n.
- Hiraishi, N., Loushine, R. & Vano, M., 2006. Is an oxygen inhibited layer required for bonding of resin-coated guttapercha to a methacrylate-based root canal sealer. *J Endod*, 32(5), p. 429–33.
- Holland, R., deSouza, V., Nery, M. & al., e., 2001. Reaction of rat connective tissue to implanted dentin tube filled with MTA, Portland cement or calzium hydroxid. *Braz Dent J*, 12(1), pp. 3-8.
- Horsted-Bindslev, P., Vilkins, V. & Sidlauskas, A., 2003. Direct pulp capping of human pulps with a dentine bonding system or with calcium hydroxide cement. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol*, 96(5), pp. 591-600.
- Hume, W., 1984. An analysis of the release and the diffusion through dentin of eugenol from zinc oxide-eugenol mixtures. *J dent Res*, 63(6), pp. 881-4.
- Ilie, N., 2004. *Messmethoden zur Charakterisierung von Kompositfüllungswerkstoffen*, München: s.n.
- Ilie, N. & Hickel, R., 2011. Investigation on a methacrylate-based flowable composite based on the SDR technology. *Dent Mater*, Issue 27, pp. 348-55.
- Ingle, J. I. & Bakland, L. K., 1994. *Endodontics*. 4th ed ed. Baltimore: Williams & Willkins.
- Ingle, J., Newton, C. & West, J., 2002. Obturation of the radicular space. In: J. Ingle & L. Bakland, Hrsg. *Endodontics*. 5th. Hrsg. London: BC Decker, Inc., pp. 571-668.
- Islam, I., Chng, H. & Yap, A., 2006. Comparison of the physical and mechanical properties of MTA and Portland cement. *J Endod*, 32(3), pp. 193-7.
- Issler, L., Ruoff, H. & Häfele, P., 2006. *Festigkeitslehre - Grundlagen*. 2. Auflage Hrsg. Heidelberg: Springer Verlag.
- Itskovich, R., Lewinstein, I. & Zilberman, U., 2014. The Influence of Zinc Oxide Eugenol (ZOE) and Glass Ionomer (GI) Base Materials on the Microhardness of Various Composite and GI Restorative Materials. *Open Dent J*, 8(7), pp. 13-9.
- Jacob, G. et al., 2014. Periapical tissue reaction to calcium phosphate root canal sealer in porcine model. *Indian J Dent Res*, 25(1), pp. 22-7.
- Jones, D., 1998. Dental cements: an update. *J Can Dent Assoc*, 64(8), pp. 569-70.

- Kaack, M., 2002. *Elastische Eigenschaften von NiTi-Formgedächtnis-Legierungen*, Bochum: s.n.
- Kampen, R. & Richter, T., 2014. *Betonzusätze - Zusatzmittel und Zusatzstoffe*, Düsseldorf: Verein Deutscher Zementwerke e.V..
- Kanca, J., 1990. An alternative Hypothesis to the cause of pulpal inflammation in teeth treated with phosphoric acid on the dentin. *Quintessence Int*, 21(2), pp. 83-6.
- Kanchanasavita, W., Anstice, H. & Pearson, G., 1998. Long-term surface micro-hardness of resin-modified glass-ionomers. *J Dent*, 26(8), pp. 707-12.
- Kanika, V., Pradhuman, V. & Ashwarya, T., 2011. Evaluation of Microleakage of Various restorative materials - An in-vitro study. *J Life Sc*, 3(1), pp. 29-32.
- Kasugai, S., Hasegawa, N. & Ogura, H., 1991. Application of the MTT colorimetric assay to measure cytotoxic effects of phenolic compounds on established rat dental pulp cells. *J dent Res*, 70(2), pp. 127-30.
- Kataoka, H., Yoshioka T, T. & Suda, H., 2000. Dentin bonding and sealing ability of a new root canal resin sealer. *J Endod*, 26(4), pp. 230-5.
- Kenchappa, M., Gupta, S., Gupta, P. & Sharma, P., 2015. Dentine in a capsule: clinical case reports. *J Indian Soc Pedod Prev Dent*, 33(3), pp. 250-4.
- Kent, B. & Wilson, A., 1973. The properties of a glass-ionomer cement. *Br Dent J*, Issue 135, pp. 322-6.
- Kim, S., 1990. Neurovascular interactions in the dental pulp in health and inflammation. *J Endod*, 16(2), pp. 48-53.
- Kim, S., 2002. Endodontic microsurgery. In: *Pathways of the Pulp*. 8. Auflage ed. St. Louis: Mosby.
- Kim, Y. et al., 2010. Critical review on methacrylate resin-based root canal sealers.. *J Endod*, 36(3), pp. 383-99.
- Koh, E., McDonald, F., Pitt Ford, T. & Torabinejad, M., 1998. Cellular response to mineral trioxide aggregate. *J Endod*, 24(8), pp. 543-7.
- Kopel, H., 1997. The pulp capping procedure in primary teeth „revisited“. *J Dent Child*, 64(5), pp. 327-33.
- Korkmaz, Y., Ozel, E. & Atta, N., 2007 . Effect of flowable composite lining on microleakage and internal voids in Class II composite restorations. *J Adhes Dent*, 9(2), pp. 189-94.
- Koubi, G., Colon, P., Franquin, J. & Hartmann, A., 2013. Clinical evaluation of the performance and safety of a new dentine substitute, Biodentine, in the restoration of posterior teeth -a prospective study. *Clin Oral Invest*, 17(1), pp. 243-9.
- Koulaouzidou, E. et al., 1998. Cytotoxicity of three resin-based root canal sealers: an in vitro evaluation. *Endod Dent Traumatol*, 14(4), pp. 182-5.

- Kouvas, V. et al., 1989. Influence of smear layer on depth of penetration of three endodontic sealers: an SEM study. *Endod Dent Traumatol*, 14(4), pp. 191-5.
- Krämer, N., 2007. *Neue klinische Leitlinien zur Endodontie in der 1. Dentition. Behandlungsempfehlung für die Pulpotomie*. [Online] Available at: <http://www.bzb-online.de/> [Zugriff am 13.12.2015].
- Kuchlin, H., 2011. *Taschenbuch der Physik*. 20. Auflage ed. Leipzig: Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag.
- Laurent, P., Camps, J., de Meo, M. & Dejou, J., 2008. About I. Induction of specific cell responses to a CA3SiO5-based posterior restorative material. *Dent Mater*, 24(11), pp. 1486-94.
- Lee, B. et al., 2011. A novel urethane acrylate-based root canal sealer with improved degree of conversion, cytotoxicity, bond strengths, solubility, and dimensional stability. *J Endod*, 37(2), pp. 246-9.
- Lee, K., Williams, M., Camps, J. & Pashley, D., 2002. Adhesion of endodontic sealers to dentin and gutta-percha. *J Endod*, 28(10), pp. 684-8.
- Lee, M. et al., 2009. Current trends in endodontic practice: emergency treatments and technological armamentarium. *J Endod*, 35(1), pp. 35-39.
- Lee, S., Monsef, M. & Torabinejad, 1993. Sealing ability of a mineral trioxide aggregate for repair of lateral root perforations. *J Endod*, 19(11), pp. 541-44.
- Lee, S., Monsef, M. & Torabinejad, M., 2004. Sealing ability of mineral trioxide aggregate for repair of lateral root perforations. *Endodontie*, 13(3), pp. 211-21.
- Leitune, V. et al., 2013. Niobium pentoxide as a new filler for methacrylate-based root canal sealers. *Int Endod J*, 46(3), pp. 205-10.
- Leonard, J., Gutmann, J. & Guo, I., 1996. Apical and coronal seal of roots obturated with a dentine bonding agent and resin. *Int Endod J*, 29(2), pp. 76-83.
- Leyhausen, G. et al., 1998. Biocompatibility of various light-curing and one conventional glass ionomer cements. *Biomater*, 19(2), pp. 559-64.
- Lucena-Martin, C. et al., 2002. A comparative study of apical leakage of Endomethasone, Top Seal and Roeko Seal sealer cements. *J Endod*, 28(6), p. 423-6.
- Ludwig, K., 2004. Befestigungskomposit, Befestigungsmaterialien und Glas Polyalkenoat-Zement. In: K. Ludwig, ed. *Lexikon der zahnmedizinischen Werkstoffkunde*. Berlin: Quintessenz Verlag, pp. 14-15, 37-39, 118-9.
- Lung, C. et al., 2015. Effect of silanization of hydroxyapatite fillers on physical and mechanical properties of a bis-GMA based resin composite. *J Mech Behav Biomed Mater*, 54(9), pp. 283-94.
- Maekawa, L. et al., 2012. In vitro antimicrobial activity of AH Plus, EndoREZ and Epiphany against microorganisms. *Indian J Dent Res*, 23(4), pp. 469-72.

- Marciano, M. et al., 2011. Physical Properties and Interfacial Adaptation of Three Epoxy Resin-based Sealers. *J Endod*, 37(10), pp. 1417-21.
- Margelos, J., Eliades, G., Verdelis, C. & Palaghias, G., 1997. Interaction of calcium hydroxide with zinc oxide-eugenol type sealers: a potential clinical problem. *J Endod*, 23(1), pp. 43-8.
- Marin-Bauza, G., Rached-Junior, F. & Souza-Gabriel, A., 2010. Physicochemical properties of methacrylate resin-based root canal sealers. *J Endod*, 36(9), p. 1531.
- Marín-Bauza, G. et al., 2012. Physicochemical properties of endodontic sealers of different bases. *J Appl Oral Sci*, 20(4), pp. 455-61.
- Markowitz, K., Moynihan, M., Liu, M. & Kim, S., 1992. Biologic properties of eugenol and zinc oxide-eugenol. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol*, 73(6), pp. 729-37.
- Marolf, R., 1984. Glasionomerzemente: Materialeigenschaften und klinische Anwendung. Eine Literaturübersicht. *Schweiz Monatsschr Zahnheilk*, Issue 94, p. 117.
- Matloff, I., Jensen, J., Singer, L. & Tabibi, A., 1982. A comparison of methods used in root canal sealability studies. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol*, 53(2), pp. 203-8.
- Mc Michen, F., Oearson, G., Rahbaran, S. & Gulabivala, K., 2003. A comparative study of selected physical properties of five root-canal sealers. *Int Endod J*, 36(9), pp. 629-35.
- Meeker, H., Najafi, M. & Linke, H., 1986. Germicidal properties of dental cavity liners, bases, and cements. *Gen dent*, 34(6), pp. 474-8.
- Menezes, R. et al., 2004. Histologic evaluation of pulpotomies in dog using two types of MTA and regular and white Portland cements as wound dressings. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod*, 98(3), pp. 376-9.
- Mente, J., 2009. Mineral Trioxid Aggregate Indikationen und Beschreibung der praktischen klinischen Anwendung anhand von Fallbeispielen. *Quintessenz*, 60(8), pp. 921-32.
- Mente, J. et al., 2014. Treatment outcome of mineral trioxide aggregate: repair of root perforations-long-term results. *J Endod*, 6(40), pp. 790-6.
- Meryon, S. & Brock, A., 1990. In vitro comparison of the cytotoxicity of twelve endodontic materials using a new technique. *Int Endod J*, 3(10), pp. 203-10.
- Meryon, S., Stephens, P. & Browne, R., 1983. A comparison of the in vitro cytotoxicity of two glass-ionomer cements. *J Dent Res*, 62(6), pp. 769-73.
- Miletic, I. et al., 2000. Cytotoxic effect of four root filling materials. *Endod Dent Traumatol*, 16(6), pp. 287-90.
- Mitchell, P., Pitt Ford, T., Torabinejad, M. & McDonald, F., 1999. Osteoblast biocompatibility of mineral trioxide aggregate. *Biomaterials*, 20(2), pp. 167-73.
- Mjör, I. A., 1996. Glass-ionomer cement restorations and secondary caries: A preliminary report. *Quintessence Int*, 27(171).

- Moakeem-Saleh, A. et al., 2010. A laboratory evaluation of the physical and mechanical properties of selected root canal sealers. *Int Endod J*, 43(10), pp. 882- 8.
- Mosharraf, R. & Zare, S., 2014. Effect of the type of endodontic sealer on the bond strength between fiber post and root wall dentin. *J Dent*, 4(11), pp. 455-63.
- Mounce, R., 2007. Say what you will: the future of endodontic obturation is bonded. *Endod Prac*, 48(10).
- Mutal, L. & Gani, O., 2005. Presence of pores and vacuoles in set endodontic sealers. *Int Endod J*, 38(10), pp. 690-6.
- Nasser, K., 2007. *Moderne Mess- und Prüfverfahren für metallische und andere anorganische Überzüge*. Renningen: expert verlag.
- Natale, L. et al., 2015. Ion release and mechanical properties of calcium silicate and calcium hydroxide materials used for pulp capping. *IntEndod J*, 48(1), pp. 89-94.
- Nielsen, B., Beeler, W., Vy, C. & Baumgartner, J., 2006. Setting times of Resilon and other sealers in aerobic and anaerobic environments. *J Endod*, 32(2), pp. 130-2.
- Nowicka, A. et al., 2015. Tomographic Evaluation of Reparative Dentin Formation after Direct Pulp Capping with Ca(OH)₂, MTA, Biodentine, and Dentin Bonding System in Human Teeth.. *J Endod*, 4(18), pp. 1234-40.
- Olgart, L., Edwall, B. & Gazelius, B., 1989. Local neurogenic mediators in control of pulpal blood flow. *J Endod*, 15(9), pp. 409-12.
- Ørstavik, D., 2005. Materials used for root canal obturation: technical, biological and clinical testing. *Endod Topics*, Issue 12, pp. 25-38.
- Ørstavik, D., Kerekes, K. & Eriksen, H., 1987. Clinical performance of three endodontic sealers. *Endod Dent Traumatol*, 3(4), pp. 178-86.
- Ørstavik, D., Nordahl, I. & Tibballs, J., 2001. Dimensional change following setting of root canal sealer materials. *Dent Mater*, 17(6), pp. 512-9.
- Orucoglu, H., Sengun, A. & Yilmaz, N., 2005. Apical leakage of resin based root canal sealers with a new computerized fluid filtration meter. *J Endod*, 31(12), pp. 886-90.
- Osins, B., Carter, P. & Shihe-Levine, M., 1983. Microleakage of four root canal sealer cements as determined by an electrochemical technique. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol*, 56(1), pp. 80-8.
- Ozcan, S., Yikilgan, I., Uctasli, M. & Kurklu, Z., 2013. Comparison of time-dependent changes in the surface hardness of different composite resins. *Eur J Dent*, 7(Suppl 1), pp. 20-5.
- Pameijer, C. & Zmener, O., 2010. Resin materials for root canal obturation. *Dent Clin North Am*, 45(2), pp. 325-44.
- Parashos, P., Phoon, A. & Salthorn, C., 2014. Effect of ultrasonication on physical properties of mineral trioxide aggregate. *Biomed Res Int*, o.A(o.A).

- Patel, D. et al., 2007. The penetration of RealSeal primer and Tubliseal into root canal dentinal tubules: a confocal microscopy study. *Int Endot J*, 40(1), pp. 67-71.
- Paufler, P., Shakhverdova, P. & al, e., 2008. About 200 years after Mohs – Nanoscratching LiB3O5.. *Crystal Research and Technology*, 43(11), pp. 1109-16.
- Pereira, R. et al., 2015. Effect of Restorative Protocol on Cuspal Strain and Residual Stress in Endodontically Treated Molars. *Oper Dent*.
- Profeta, A., 2014. Preparation and properties of calcium-silicate filled resins for dental restoration. Part II: Micro-mechanical behaviour to primed mineral-depleted dentine. *Acta Odontol Scand*, 72(8), pp. 607-17.
- Raina, R. et al., 2007. Evaluation of the quality of the apical seal in Resilon/Epiphany and Guttapercha/AH -plus-filled root canals by using fluid filtration approach. *J Endod*, 33(8), pp. 944-7.
- Ranly, D. & Garcia-Godoy, F., 2000. Current and potential pulp therapies for primary and young permanent teeth. *J Dent*, 28(3), pp. 153-61.
- Rawlinson, A., 1989. Sealing root canals with low viscosity resins in vitro: a scanning electron microscopy study of canal cleansing and resin adaptation. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol*, 68(3), pp. 330-8.
- Reid, R., Abbott, P., Mcnamara, J. & Heithersay, G., 1992. A five-year study of Hydron root canal fillings. *Int Endod J*, 25(4), pp. 213-20.
- Resende, L. et al., 2009. A comparative study of physicochemical properties of AH Plus, Epiphany, and Epiphany SE root canal sealers. *Int Endod J*, 42(9), pp. 785-93.
- Rhim, E. et al., 2012. Comparison of the microhardness and morphology of five different retrograde filling materials in aqueous and dry conditions. *Scanning*, 34(6), pp. 359-66.
- Ribeiro, D., Sugui, M., Matsumoto, M. & al., e., 2006. Genotoxicity and cytotoxicity of MTA and regular and white Portland cement on chinese hamster ovary cells in vitro. *Oral Surg Oral Mes Oral Pathol Oral Radiol Endod*, 101(2), pp. 258-61.
- Riccio, C. & Piccirillo, P., 1989. Critical analysis of the composition of endodontic cements. *Arch Stomatol (Napoli)*, 30(4), pp. 699-703.
- Riddle, E., 1954. *Monomeric Acrylic Esters*. New York: Reinhold.
- Riepel, F., 2008. *Die wirtschaftliche und technologische Entwicklung der Zementindustrie unter besonderer Berücksichtigung der Verdienste von Hans Hauenschild*, Wien: s.n.
- Roberts, H., Toth, J., Berzins, D. & Charlton, D., 2008. Mineral trioxide aggregate material use in endodontic treatment: a review of the literature. *Dent Mater*, 24(2), pp. 149-64.
- Rödig, R. & Hülsmann, M., 2005. Die medikamentöse Einlage in der Endodontie. *Endodontie*, 14(3), pp. 281-95.

- Rödig, T., 2009. Einfluss verschiedener Trägersubstanzen auf die Eigenschaften intrakanalärer Kalziumhydroxidpasten. *Endodontie*, 18(1).
- Rödig, T., 2011. Die Verwendung von Mineral Trioxide Aggregate als Wurzelkanal Sealer. *Endodontie*, 20(3), pp. 337-43.
- Rödig, T., Attin, T. & Hülsmann, M., 2005. Die Wurzelkanalsealer AH 26, Ah Plus und Roeko Seal - Eine Literaturübersicht. *Endodontie*, 14(2), pp. 153-76.
- Rödig, T., Hülsmann, M. & Paque, F., 2005. Adhäsive Wurzelkanalfüllmaterialien- Eine Literaturübersicht. *Endodontie*, 14(4), pp. 363-78.
- Rosatto, C. et al., 2015. Mechanical properties, shrinkage stress, cuspal strain and fracture resistance of molars restored with bulk-fill composites and incremental filling technique. *J Dent*, 9(5), p. epub ahead of print.
- Sachdeva, G., Sachdeva, L., Goel, M. & Bala, S., 2014. Regenerative endodontic treatment of an immature tooth with a necrotic pulp and apical periodontitis using platelet-rich plasma (PRP) and mineral trioxide aggregate (MTA): a case report. *Int Endod J*, 48(9), pp. 902-10.
- Saghiri, M. et al., 2014. Effects of various mixing techniques on physical properties of white mineral trioxide aggregate. *Dent Traumatol*, 30(3), pp. 240-5.
- Saghiri, M. et al., 2013. Removal of white mineral trioxide aggregate cement: a promising approach. *Biomed Res Int*.
- Saghiri, M. et al., 2015. Radiopacifier particle size impacts the physical properties of tricalcium silicate-based cements. *J Endod*, 41(2), pp. 225-30.
- Saghiri, M. et al., 2013. Mechanical response of dental cements as determined by nanoindentation and scanning electron microscopy. *Microsc Microanal*, 6(19), pp. 1458-64.
- Saidon, J. et al., 2003. Cell and cell tissue reactions to mineral trioxide aggregate and Portland cement. *Oral Surg Med Oral Pathol Oral Radiol Endod*, Volume 95, pp. 483-9.
- Saleh, I., Ruyter, I., Haapasalo, M. & Orstavik, D., 2004. Survival of *Enterococcus faecalis* in infected dentinal tubules after root canal filling with different root canal sealers in vitro. *Int Endod J*, Volume 37, pp. 193-8.
- Salem Milani, A., Banifateme, A., Rahimi, S. & Jafarabadi, M., 2015. The effect of using propylene glycol as a vehicle on the microhardness of mineral trioxide aggregate. *Gen Dent*, 63(3), pp. 43-6.
- Sandhya, K., Prasannalatha, N. & Vikas, P., 2011. An in vitro assessment of apical microleakage in root canals obturated with gutta-flow, resilon, thermafil and lateral condensation: A stereomicroscopic study. *J Conserv Dent*, Volume 14, pp. 173-7.
- Sarkar, N. et al., 2005. Physicochemical basis of biological properties of mineral trioxide aggregate. *J Endod*, Issue 31, pp. 97-100.

- Scaminaci Russo, D., Pierleoni, F., Buti, J. & Ferrari, M., 2014. In vitro comparison of bonding effectiveness of different adhesive strategies. *Am J Dent*, 27(6), pp. 323-9.
- Schäfer, E. & Hickel, R., 1999. *Wurzelkanalfüllpasten und -füllstifte*, s.l.: DGZMK.
- Schäfer, E. & Zandbiglari, T., 2003. Solubility of root-canal sealers in water and artificial saliva. *Int Endod J*, Issue 36, pp. 660-669.
- Schäfer, E., Zandbiglari, T. & Schäfer, J., 2007. Influence of resin based adhesive root canal fillings on the resistance to fracture of endodontically treated roots: an in vitro preliminary study. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod*, 103(2), pp. 274-9.
- Schliebs, R. & Ackermann, J., 1987. Chemie und Technologie der Silicone I. *Chemie in unserer Zeit*, 21(4), p. 121-7.
- Schroeder, A., 1954. Mitteilungen über die Abschlussdichtigkeit von Wurzelfüllmaterialien und erster Hinweis auf ein neuartiges Wurzelfüllmaterial. *Schweiz Monatsschr Zahnheilkd*, Volume 64, pp. 921-31.
- Schroeder, U., 1987. A two-year follow-up of primary molars pulpotomized with a gentle technique and capped with calcium hydroxide. *Scand J Dent Res*, Volume 39, pp. 273-8.
- Schwartz, R., 2006. Adhesive dentistry and endodontics. Part 2: bonding in the root canal system- the promise and the problems: a review. *J Endod*, Volume 32, pp. 1125-34.
- Schwartz, R., Mauger, M., Clement, D. & Walker, W., 1999. Mineral Trioxide Aggregate: a new material for endodontics. *J Am Dent Assoc*, 130(7), pp. 967-75.
- Schwarze, T., 2004. MTA - eine Literaturübersicht. *Endodontie*, 13(3), p. 216.
- Schwarze, T., Leyhausen, G. & Geurtsen, W., 2002. Long-term cytocompatibility of various endodontic sealers using a new root canal model. *J Endod*, 28(11), pp. 749-53.
- Seemann, R. S. F. e. a., 2014. Restorative dentistry and restorative materials over the next 20 years: A Delphi survey. *Dent Mater*, 30(4), pp. 442-8.
- Sevimay, S. & Dalat, D., 2003. Evaluation of penetration and adaptation of three different sealers: a SEM study. *J Oral Rehabil*, 30(9), pp. 951-5.
- Seymour & Raymond, B., 1981. History of the Development and Growth of Thermosetting Polymers. *J Macromol Sci*, 15(6), p. 1165-71.
- Shenoi, P., Badole, G. & Khode, R., 2014. Evaluation of softening ability of Xylene & Endosolv-R on three different epoxy resin based sealers within 1 to 2 minutes - an in vitro study. *Restor Dent Endod*, 39(1), pp. 17-23.
- Shintome, L., Nagayassu, M., Di Nicolo, R. & Myaki, S., 2009. Microhardness of glass ionomer cements indicated for the ART technique according to surface protection treatment and storage time. *Braz Oral Res*, 23(4), pp. 439-45.

- Shipper, G., Ørstavik, D., Teixeira, F. & Trope, M., 2004. An evaluation of microbial leakage in roots filled with a thermoplastic synthetic polymer-based root canal filling material (Resilon). *J Endod*, 30(5), pp. 342-7.
- Silva, R. et al., 2007. In vitro microhardness of glass ionomer cements. *J Mater Sci Mater Med*, 18(1), pp. 139-42.
- Skinner, R. L. & Himell, V. T., 1987. The sealing ability of injection-molded thermoplasticized gutta-percha with and without sealer. *J Endod*, 13(7), pp. 315-7.
- Smith, D., 1958. The setting of zinc oxide-eugenol mixtures. *Br Dent J*, 313(105).
- Soares, P. et al., 2014. Measurement of Elastic Modulus and Vickers Hardness of Surround Bone Implant Using Dynamic Microindentation - Parameters Definition. *Braz Dent J*, 25(5), pp. 385-90.
- Spångberg, L., Barbosa, S. & Lavigne, G., 1993. AH 26 releases formaldehyde. *J Endod*, 19(12), pp. 596-8.
- Srinivasan, V., Patchett, C. & Waterhouse, P., 2006. Is there life after Buckley's formocresol? Part I- A narrative review of alternative interventions and materials. *Int J Paediatr Dent*, Volume 16, pp. 117-27.
- Staehle, H. J., 1998. *Pulpaschutz unter Kompositrestaurationen*, Heidelberg: DGZMK.
- Staehle, H., Pioch, T. & Hoppe, W., 1989. The alkalizing properties of calcium hydroxide compounds. *Endod Dent Traumatol*, 5(3), pp. 147-52.
- Steffen, R. & van Waas, H., 2009. Understanding mineral trioxide aggregate / Portland-cement: A review of literature and background factors. *European Archives of Paediatric Dentistry*, 2(10), pp. 100-4.
- Strickling, 1988. *Vergleichende Untersuchungen zur Härte von Aufbrennlegierungen und die klinische Relevanz von Härteangaben*, Marburg: s.n.
- Suprabha, B., Sudha, P. & Vidja, M., 2002. A comparative evaluation of sealing ability of root canal sealers. *Indian J Dent Res*, Volume 13, pp. 31-36.
- Suzuki, Y. et al., 2015. Development of a novel fluorapatite-forming calcium phosphate cement with calcium silicate: in vitro and in vivo characteristics. *Dent Mater J*, 34(2), pp. 263-9.
- Swarup, S. et al., 2014. Pulpal response to nano hydroxyapatite, mineral trioxide aggregate and calcium hydroxide when used as a direct pulp capping agent: an in vivo study. *J Clin Pediatr Dent*, 38(3), pp. 201-6.
- Tabor, D., 1951. *The Hardness of Metals*. s.l.: Oxford University Press.
- Tagger, M., Katz, A. & Tamse, A., 1994. Apical seal using the GPII method in straight canals compared with lateral condensation. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol*, 78(2), pp. 225-31.
- Tagger, M., Tagger, E., Tjan, A. & Bakland, L., 2002. Measurement of adhesion of endodontic sealers to dentin. *J Endod*, 28(5), pp. 351-4.

- Tay, F. & Pashley, D., 2007. Monoblocks in root canals: a hypothetical or a tangible goal. *J Endod*, 33(4), pp. 391-8.
- Tayler, H., 1997. *Cement chemistry*. 2. Edition ed. London: Thomas Telford.
- Tertsch, H., 1953. Mikrohärteprüfung und Praxis. *Radex - Rundschau*, Volume 3, pp. 126-8.
- Torabinejad, M., Higa, R., McKendry, D. & Pitt Ford, T., 1994. Dye leakage of four root end filling materials: effects of blood contamination. *J Endod*, 20(4), pp. 159-63.
- Torabinejad, M., Watson, T. F. & Pitt Ford, T. R., 1993. Sealingability of a mineral trioxide aggregate when used as a root end filling material. *J Endod*, 19(12), pp. 591-5.
- Triana, R., Prado, C., Garro, J. & Garcia-Godoy, F., 1994. Dentin bond strength of fluoride-releasing materials. *Am J Dent*, 7(5), p. 252.
- Trixner, K., 2006. *Einfluss der Belichtungsart auf das Polymerisationsverhalten moderner Komposite*, München: s.n.
- Tronstad, L. & Wennberg, A., 1980. In vitro assessment of the toxicity of filling materials. *Int Endod J*, 13(3), pp. 131-8.
- Tsuruta, S. & Viohl, J., 1996. Influence of Storage Humidity on Hardness of Light-cured Glass Polyalkenoate Cements. *Dent Mat J*, 1(15), pp. 51-7.
- Tummala, M. et al., 2012. Assessment of the wetting behavior of three different root canal sealers on root canal dentin. *J Conserv Dent*, Issue 15, pp. 109-12.
- Tuncay, Ö. et al., 2015. Effect of gaseous ozone and light-activated disinfection on the surface hardness of resin-based root canal sealers. *Scanning*, Issue 30. April, p. Epub ahead of print.
- Tunga, U. & Bodrumlu, E., 2006. Assessment of the sealing ability of a new root canal obturation material. *J Endod*, Issue 32, pp. 876-8.
- Tüzüner, T. & Ulusu, T., 2012. Effect of antibacterial agents on the surface hardness of a conventional glass-ionomer cement. *J Appl Oral Sci*, 20(1), pp. 45-49.
- Venturi, M. et al., 2003. A preliminary analyses of the morphology of lateral canals after root canal filling using a tooth-clearing technique. *Int Endod J*, Issue 36, pp. 54-63.
- Versiani, M. et al., 2006. A comparative study of physicochemical properties of AH Plus and Epiphany root canal sealants. *Int Endod J*, 39(6), pp. 464-71.
- Vitti, R. et al., 2013. Physical properties of MTA Fillapex sealer. *J Endod*, 39(7), pp. 915-8.
- Vizgirda, P. et al., 2004. A comparison of laterally condensed gutta-percha, thermoplastized gutta-percha and mineral trioxide aggregate as root canal filling materials. *J Endod*, 30(2), pp. 103-6.
- Wahlen, A., 2007. *Die Wirkung verschiedener LED-Geräte auf die Durchhärtungstiefe verschiedener Composite*, Aachen: s.n.

- Walton, R. E., 2002. Inter-appointment flare-ups: incidence, related factors, prevention, and management. *Endod Topics*, 1(3), pp. 67-76.
- Walton, R. & Thorabinejad, M., 2002. *Principals and Practice of Endodontics*. 3rd edn. ed. London: Saunders.
- Wang, J. et al., 2015. Physicochemical and biological properties of a novel injectable polyurethane system for root canal filling. *Int J Nanomedicine*, 17(Januar), pp. 697-709.
- Wang, Z., Ma, J., Shen, Y. & Haapasalo, M., 2015. Acidic pH weakens the microhardnes and microstructure of three tricalcium silicate materials. *Int Endod J*, 48(4), pp. 323-32.
- Wanibe, H. et al., 2011. Selected physical properties of PEMA-based resin for possible use in root canal filling material. *Dent Mater J*, 30(1), pp. 52-7.
- Watson, T. et al., 2014. Present and future of glass-ionomers and calcium-silicate cements as bioactive materials in dentistry: Biophotonics-based interfacial analyses in health and disease. *Dent Mater*, 30(1), pp. 50-61.
- Watts, A. & Paterson, R., 1987. Pulpal response to a zinc oxide-eugenol cement. *Int Endod J*, 20(2), pp. 82-6.
- Weiner, R., 2011. Liners and bases in general dentistry. 56(1), pp. 11-22.
- Wesselink, P. R., 1995. Die Wurzelkanalfüllung (I). *Endodontie*, 1 3, 4(3), p. 181.
- Williams, C. et al., 2006. A comparison of cohesive strength and stiffness of resilon and gutta-percha. *J Endod*, Issue 32, pp. 553-555.
- Wilson, A., Clinton, D. & Miller, R., 1973. Zinc oxide-eugenol cements: IV. Microstructure and hydrolysis. *J Dent Res*, Issue 52, p. 253.
- Wilson, A., Crisp, S. & Ferner, A., 1976. Reactions in glass-ionomer cements IV. Effect of chelating comonomers on setting behaviour. *J Dent Res*, Issue 55, pp. 489-95.
- Wilson, A. D., 1968. Dental silicate cements IV. Alternative liquid cement formers. *J Dent Res*, Issue 47, pp. 1133-6.
- Wilson, A. & Kent, B., 1972. A new translucent cement for dentistry. The glass ionomer cement. *Brit dent J*, Issue 132, pp. 133-5.
- Wrbas, K., Kielbassa, A. & Hellwig, E., 1998. Das Wasseraufnahmeverhalten unterschiedlicher Wurzelkanalsealer. *Dtsch Zahnärztl Z*, Issue 53, pp. 146-151.
- Wrbas, K., Kielbassa, A. & Hellwig, E., 1998. Das Wasseraufnahmeverhalten verschiedener Wurzelkanalsealer. *Dtsch Zahnärztl Z*, 53(146).
- Wu, M., van der Sluis, L., Ardila, C. & Wesselink, P., 2003. Fluid movement along the coronal two-thirds of root fillings placed by three different gutta-percha techniques. *Int Endod J*, 36(8), pp. 533-40.

- Wu, M., van der Sluis, L. & Wesselink, P., 2006. A 1-year follow-up study on leakage of single-cone fillings with RoekoRSA sealer. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod*, 101(5), pp. 662-7.
- Xie, D., Brantley, W., Culbertson, B. & Wang, G., 2000. Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements. *Dent Mater*, 16(2), pp. 129-38.
- Yang, S. et al., 2007. In vitro evaluation of the sealing ability of newly developed calcium phosphate-based root canal sealer. *J Endod*, 33(8), pp. 978-81.
- Yasuda, Y., Kamaguchi, A. & Saito, T., 2008. In vitro evaluation of the antimicrobial activity of a new resin-based endodontic sealer against endodontic pathogens. *J Oral Sci*, 3(50), pp. 309-313.
- Yildiz, E. & Tosun, G., 2014. Evaluation of formocresol, calcium hydroxide, ferric sulfate, and MTA primary molar pulpotomies. *Eur J Dent*, 2(8), pp. 234-40.
- Zidan, O. & El Deeb, M., 1985. The use of a dentinal bonding agent as a root canal sealer. *J Endod* 1985, Issue 11, pp. 176-8.
- Zimmerli, B. & Strub, M., 2010. Composite materials: composition, properties and clinical applications. A literature review. *Schweizer Monatsschrift fur Zahnmedizin*, 120(11), pp. 972-86.

Abkürzungsverzeichnis

A	Eindruckoberfläche
AAE	American Association of Endodontists
Abb.	Abbildung
Al ³⁺	Aluminiumionen
A _s	Kontakttoberfläche
BisGMA	Bisphenol-A- glycidyl- (di)methacrylat
C	Celsius
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid
ca.	circa
Ca ²⁺	Calciumionen
CaO	Calciumoxid
CaP	Calciumphosphat (Apatit)
CaSO ₄	Gips
cm	Zentimeter
CO ₂	Kohlendioxid
CP	Caries profunda
D	Federkonstante
D	Durchmesser
d ²	Eindruckoberfläche
DGZMK	Deutsche Gesellschaft für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
DIN	Deutsches Institut für Normung
EIT	elastisches Eindringmodul
E-Modul	Elastizitätsmodul
EN	Europäische Norm
F	Prüfkraft
Fa.	Firma
Fe ³⁺	Eisenionen
g	Gramm
GIZ	Glasionomerzement
GPa	Gigapascal
h	Stunde
H ₂ O	Wasser
HB	Brinellhärte
HEMA	Hydroxy-ethyl-methacrylat
HIT	Eindringhärte
HM	Martenshärte
HU	Universalhärtewert
HV	Vickershärte
ISO	Internationales Institut für Normung
min.	Minuten
ml	Milliliter
mm	Millimeter
µm	Micrometer
MPa	Megapascal
MTA	Mineral-Trioxide-Aggregate
N	Newton
nm	Nanometer
OH ⁻	Hydroxylionen

P	Prüfkraft
Pa	Pascal
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität
PZ	Portlandzement
rel.	relativ(e)
rmGIZ	Kunststoffmodifizierter (resin modified) Glasionomerzement
s	Sekunden
TM	Trademark
UDMA	Urethan-di-methacrylat
US	Ultraschall
VHN	Vickers Hardness Numbers
W	Arbeit
WF	Wurzelkanalfüllung
WSR	Wurzelspitzenresektion
Zn	Zink
ZOE	Zinkoxid-Eugenol

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schnittebenen der Zahnscheibchen	36
Abbildung 2:	Vorrichtung zur Planparallelisierung der Probenmaterialien	37
Abbildung 3:	Lagerungsbox	37
Abbildung 4:	Polymere - Vickershärte zu Material und Messintervall	42
Abbildung 5:	Polymere - E-Modul zu Material und Messintervall	44
Abbildung 6:	Calciumhydroxid und ZOE - Vickershärte zu Material und Messintervall	51
Abbildung 7:	Calciumhydroxid und ZOE - E-Modul zu Material und Messintervall	53
Abbildung 8:	GIZ und modifizierte GIZ - Vickershärte zu Material und Messintervall	60
Abbildung 9:	GIZ und modifizierte GIZ – E-Modul zu Material und Messintervall	62
Abbildung 10:	hydraulische Kalziumsilikatzemente - Vickershärte zu Material und Messintervall	67
Abbildung 11:	hydraulische Kalziumsilikatzemente - E-Modul zu Material und Messintervall	69

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Liste der Materialien sortiert nach Stoffklassen. Mit Hersteller, Darreichungsform, Indikation und Lotnummer.	25
Tabelle 2:	AH Plus. Vickershärte in N/mm^2	45
Tabelle 3:	AH Plus. E-Modul in GPa.....	45
Tabelle 4:	2Seal. Vickershärte in N/mm^2	46
Tabelle 5:	2Seal. E-Modul in GPa	46
Tabelle 6:	Adseal. Vickershärte in N/mm^2	47
Tabelle 7:	Adseal. E-Modul in GPa	47
Tabelle 8:	EndoRez. Vickershärte in N/mm^2	48
Tabelle 9:	EndoRez. E-Modul in GPa.....	48
Tabelle 10:	Epiphany. Vickershärte in N/mm^2	49
Tabelle 11:	Epiphany. E-Modul in GPa	49
Tabelle 12:	Tubli-Seal. Vickershärte in N/mm^2	54
Tabelle 13:	Tubli-Seal. E-Modul in GPa	54
Tabelle 14:	Cp-Cap. Vickershärte in N/mm^2	55
Tabelle 15:	Cp-Cap. E-Modul in GPa.....	55
Tabelle 16:	Pulpal. Vickershärte in N/mm^2	56
Tabelle 17:	Pulpal. E-Modul in GPa	56
Tabelle 18:	Pulp canal Sealer. Vickershärte in N/mm^2	56
Tabelle 19:	Pulp canal Sealer. E-Modul in GPa.....	57
Tabelle 20:	Ultracal. Vickershärte in N/mm^2	57
Tabelle 21:	Ultracal. E-Modul in GPa	58
Tabelle 22:	Hydroxyline. Vickershärte in N/mm^2	58
Tabelle 23:	Hydroxyline. E-Modul in GPa	59
Tabelle 24:	Ketac Bond. Vickershärte in N/mm^2	63
Tabelle 25:	Ketac Bond. E-Modul in GPa	63
Tabelle 26:	Vitre Bond. Vickershärte in N/mm^2	64
Tabelle 27:	Vitre Bond. E-Modul in GPa	64

Tabelle 28:	Fuji Lining. Vickershärte in N/mm^2	65
Tabelle 29:	Fuji Lining. E-Modul in GPa	65
Tabelle 30:	Biodentine. Vickershärte in N/mm^2	70
Tabelle 31:	Biodentine. E-Modul in GPa	71
Tabelle 32:	MTA Angelus grau. Vickershärte in N/mm^2	71
Tabelle 33:	MTA Angelus grau. E-Modul in GPa	72
Tabelle 34:	MTA Angelus weiß. Vickershärte in N/mm^2	73
Tabelle 35:	MTA Angelus weiß. E-Modul in GPa	73
Tabelle 36:	Medcem. Vickershärte in N/mm^2	74
Tabelle 37:	Medcem. E-Modul in GPa	74
Tabelle 38:	MTA rapid. Vickershärte in N/mm^2	75
Tabelle 39:	MTA rapid. E-Modul in GPa	75
Tabelle 40:	Pro Root MTA. Vickershärte in N/mm^2	76
Tabelle 41:	Pro Root MTA. E-Modul in GPa	76

Anhang

Danksagung

Ich danke meiner Betreuerin Prof. Dr. Dipl-Ing. Nicoleta Ilie für die Bereitstellung des Themas, Ihre Unterstützung und Ihre Geduld.

Meinen Freunden und meiner Familie für den Austausch und Ihren Rückhalt in der Zeit der Erstellung dieser Arbeit.

Herrn Frederic Klein für den freundlichen Austausch über die Auswertungsmöglichkeiten des Datensatzes.

Eidesstattliche Versicherung

Wildgen, Stefanie

Name, Vorname

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

In vitro Untersuchungen zur mechanischen Stabilität endodontischer

Materialien nach 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.

München, 25.06.2018

Stefanie Wildgen

Ort, Datum

Unterschrift Doktorandin/Doktorand