



Baghdadit – Biozemente in der Anwendung als endodontischer Funktionswerkstoff

Inauguraldissertation zur Erlangung der Doktorwürde
der Medizinischen Fakultät
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Anna Dahinten

Oktober 2022



Aus der Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und Kiefergesundheit
Abteilung für Funktionswerkstoffe der Medizin und Zahnheilkunde
der Universität Würzburg
Direktor: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Groll

**Baghdadit – Biozemente in der Anwendung als endodontischer
Funktionswerkstoff**

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Medizinischen Fakultät
der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Anna Dahinten
aus Bastheim

Würzburg, Oktober 2022

Referent: Prof. Dr. Uwe Gbureck

Korreferent: Prof. Dr. Gabriel Krastl

Dekan: Prof. Dr. Matthias Frosch

Tag der mündlichen Prüfung: 24.04.2023

Die Promovendin ist Zahnärztin.

Für meine Familie
In Liebe und Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

I	Abbildungsverzeichnis	I
II	Tabellenverzeichnis	III
III	Abkürzungsverzeichnis	IV
1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Kenntnisstand	5
2.1	Füllungsmaterialien in der Endodontie	5
2.1.1	Kernmaterial	5
2.1.2	Wurzelkanalfüllpasten	6
2.1.3	Hydraulische Calciumsilicatzemente (HCSC)	8
2.2	Biozemente der experimentellen Anwendung	11
2.2.1	Calciumphosphatzement (CPC)	11
2.2.2	Calciumzirkoniumsilicatzement	13
3	Material und Methoden	16
3.1	Synthese der Ausgangsstoffe	16
3.1.1	Herstellung der mechanisch aktivierten Pulverphase Baghdadit	16
3.1.2	Herstellung der Zementpasten	17
3.1.3	Herstellung der mit Baghdadit gefüllten Sealer	19
3.2	Charakterisierung der Zementformulierungen	20
3.2.1	Injektionsversuch der Zementpasten	20
3.2.2	pH-Wert-Messungen	21
3.2.3	Druckfestigkeit der ausgehärteten Zemente	22
3.2.4	Phasenanalyse durch Röntgendiffraktometrie (XRD)	23
3.3	Charakterisierung der Sealer	26
3.3.1	Versuch zur Fließfähigkeit	26
3.3.2	Raman-Spektroskopie	27

3.3.3	Druckfestigkeit der Sealer	28
3.4	Antibakterielle Wirksamkeit ausgewählter Proben	28
3.5	Röntgensichtbarkeit ausgewählter Proben.....	32
3.6	In-vitro-Versuch am Rinderzahn	34
3.6.1	Aufbereitung und Spülung der Testzähne	34
3.6.2	Wurzelkanalfüllung und Deckfüllung	36
3.6.3	Röntgenkontrolle	38
3.6.4	Volumetrischer Farbstoffpenetrationstest	39
3.7	Statistik	43
4	Ergebnisse	44
4.1	Materialcharakteristika der experimentellen Zemente.....	44
4.1.1	Injizierbarkeit der Zementpasten	44
4.1.2	pH-Wert der Zementpasten	48
4.1.3	Druckfestigkeit der ausgehärteten Zemente	49
4.1.4	Phasenzusammensetzung der ausgehärteten Zemente	50
4.2	Materialcharakteristika der experimentellen Sealer.....	53
4.2.1	Fließfähigkeit der Sealer.....	53
4.2.2	Qualitativer Polymerisationsgrad der Sealer	55
4.2.3	Druckfestigkeit der Sealer	58
4.3	Antibakterielle Wirksamkeit ausgewählter Proben	59
4.4	Röntgensichtbarkeit ausgewählter Proben.....	62
4.5	Die Wurzelkanalbehandlung am Rinderzahn	65
4.5.1	Verarbeitbarkeit des experimentellen Biozements	65
4.5.2	Dichtigkeit der endodontischen Füllungsmaterialien	67
5	Diskussion.....	71
6	Zusammenfassung und Ausblick	82
7	Literaturverzeichnis	83
8	Anhang.....	95

I Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Dentale Anwendungsgebiete für HCSC.....	10
Abbildung 2: Darstellung der atomaren Struktur von Baghdadit.....	14
Abbildung 3: Schematischer Aufbau und Strahlengang eines Röntgendiffraktometers	24
Abbildung 4: Anordnung des Versuchsaufbaus zur Prüfung der Fließfähigkeit	27
Abbildung 5: Anordnung der Prüfkörper in der 24-Well-Platte mit einer Bakterienart	30
Abbildung 6: Anordnung des Versuchsaufbaus zur Ermittlung der Röntgensichtbarkeit	33
Abbildung 7: Bestimmung der Röntgensichtbarkeit anhand des Graphen	34
Abbildung 8: Übersicht über die verschiedenen Wurzelkanalfüllungen.....	36
Abbildung 9: Digitales Bild der Röntgenaufnahme in vestibulo-oraler Richtung eines in der Länge normierten Rinderzahnes.....	38
Abbildung 10: Erstellung der Kalibriergerade für die Messungen am UV/Vis- Spektrophotometer	40
Abbildung 11: Stereomikroskop-Aufnahme des Querschnitts boviner Zähne.....	41
Abbildung 12: Verlauf der Extrusionskraft-Verfahrweg-Kurven der drei Zementformulierungen.....	45
Abbildung 13: Extrudierte Masse der Zementpasten.....	47
Abbildung 14: Verlauf der pH-Wert-Kurven während der Abbindephase der Zementpasten.....	48
Abbildung 15: Druckfestigkeit der ausgehärteten Zemente.....	49
Abbildung 16: Röntgendiffraktogramme der drei Zementformulierungen.....	51
Abbildung 17: Prozentuale Umsetzung der einzelnen kristallinen Komponenten der drei ausgehärteten Zemente.	52
Abbildung 18: Fließfähigkeit der Methacrylat-basierten Sealer	54
Abbildung 19: Raman-Spektren der experimentellen Sealer und Ausgangsmaterialien	56
Abbildung 20: Druckfestigkeit der Methacrylat-basierten Sealer.....	58
Abbildung 21: Zellaktivität von Testkeim Staphylococcus aureus.....	59
Abbildung 22: Zellaktivität von Testkeim Streptococcus mutans	60
Abbildung 23: Röntgenbildaufnahmen der Probenkörper	62
Abbildung 24: Ermittlung des Aluminiumäquivalents	63
Abbildung 25: Röntgenopazitätswerte der ausgewählten Materialien.....	64
Abbildung 26: Aufsicht auf einen bovinen Zahn mit apikalem Zement-Plug aus Baghdadit.....	66

Abbildung 27: Digitales Bild der Röntgenaufnahme des Rinderzahnes mit apikalem Zement-Plug aus Bagdadit.....	67
Abbildung 28: Absorptionsspektren der im UV/Vis-Spektrophotometer gemessenen Farblösungen	68
Abbildung 29: Konzentration des Methylenblau-Farbstoffs.....	69

II Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Beispiele von Wurzelkanalfüllpasten auf Calciumsilicat-Basis.....	8
Tabelle 2: Zusammensetzung von ProRoot® MTA.....	9
Tabelle 3: Beispiele von Calciumphosphatformulierungen	12
Tabelle 4: Übersicht der für die Baghdadit-Synthese verwendeten Chemikalien.....	16
Tabelle 5: Zusammensetzung der Zementformulierungen.....	18
Tabelle 6: Messparameter der Röntgendiffraktometrie zu den experimentellen Zementen	25
Tabelle 7: Übersicht über die verwendeten Puffer und Medien.....	29

III Abkürzungsverzeichnis

Bag100Bru	zu 100 wt% mit Baghdadit substituierter Bruschi-Zement
Bag50Bru	zu 50 wt% mit Baghdadit substituierter Bruschi-Zement
BisEMA	Bisphenol-A-Ethoxylat-Dimethacrylat
CPC	Calciumphosphatzement (engl.: Calcium phosphate cement)
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
GDMA	Glycerol-Dimethacrylat
HA	Hydroxylapatit
HCSC	Hydraulischer Calciumsilicatzement (engl.: Hydraulic calcium silicate cement)
maBag	mechanisch aktivierter Baghdadit-Zement
MCPA	Monocalciumphosphat-Anhydrat
MTA	Mineral Trioxid Aggregate
NaClO	Natriumhypochlorit
NaPP	Natriumpyrophosphat
PBS	Phosphatgepufferte Salzlösung (engl.: Phosphate-buffered saline)
PLR	Pulver-Flüssigkeitsverhältnis (engl.: Powder/Liquid Ratio)
SBF	Simulierte Körperflüssigkeit (engl.: Simulated body fluid)
T _A	Aluminiumäquivalent (mm Al)
T _S	Dicke des Probenkörpers (mm)
TSY	Trypticase Soy Yeast Extract Medium
UDMA	Urethan-Dimethacrylat
WST-1	4-[3-(4-Iodophenyl)-2-(4-Nitrophenyl)-2H-5-Tetrazolium]-1,3-Benzendisulfonat
wt %	Gewichtsprozent (engl.: Weight percent)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: X-Ray diffraction)
α-TCP	Alpha-Tricalciumphosphat
β-TCP	Beta-Tricalciumphosphat

1 Einleitung und Zielsetzung

Der Einsatz biokeramischer Zemente bietet die Vorteile, Biokompatibilität und Bioaktivität zu gewährleisten und das Heilungsergebnis umliegender Gewebe positiv zu beeinflussen [1]. Biokeramiken können in bioinerte (z. B. Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid), bioaktive (z. B. Hydroxylapatit, bioaktives Glas und Glaskeramik) oder bioabbaubare (z. B. Tricalciumphosphat) Materialien klassifiziert werden [2, 3]. Die Biokompatibilität eines medizinischen Werkstoffs besteht darin, langfristig nicht schädlich auf das direkt anliegende vitale Gewebe zu wirken, was durch relative chemische Inertheit erfüllt wird [4]. Der Begriff Bioaktivität umfasst die Fähigkeit, in Kontakt mit lebenden Zellen und Geweben zu treten. Ein wichtiges Merkmal hierbei ist die Fähigkeit, mit vitalem Knochen durch die Bildung einer apatitreichen Oberflächenschicht interagieren zu können [5]. Das zelluläre Verhalten wird beeinflusst, um die Infiltration oder Resorption des Biomaterials und damit die Regeneration eines Hartgewebedefektes durch funktionales, körpereigenes Gewebe zu ermöglichen [5]. Diese Eigenschaften sind unter anderem auf die Ähnlichkeit in der Struktur zu Hydroxylapatit, der mineralischen Knochen- und Zahnhartsubstanz, zurückzuführen [6]. In der Vergangenheit wurde die Entwicklung biokeramischer Materialien vor allem im Feld skelettaler Defekte vorangetrieben [7]. Biokeramische Werkstoffe bieten ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten, welche neben dem Feld der Chirurgie auch in der restaurativen Zahnheilkunde und Endodontie genutzt werden können [5, 8, 9]. In der Endodontie finden sie vor allem aufgrund ihrer odontogenen und osteogenen Eigenschaften Zuspruch [2].

Die Endodontie befasst sich mit der Ätiologie und Pathologie pulpaler als auch periradikulärer Erkrankungen sowie deren Diagnose und Behandlung. Die Pulpa ist der sterile Weichgewebeskern eines Zahnes, bestehend aus vaskularisiertem und innerviertem Bindegewebe. Eine Verletzung der Pulpa kann zum Eindringen von Mikroorganismen und damit zur Infektion führen. Mögliche Ursachen, die zu einer Pulpitis führen können, sind Karies, nicht kariesbedingter Zahnhartsubstanzverlust wie Knirschen oder Pressen, Traumata oder iatrogen verursachte Maßnahmen. Die Entzündung der Pulpa kann auf das periapikale Gewebe übergreifen und eine apikale Osteolyse verursachen [10]. Aus der

Infektion kann eine Nekrose resultieren, wodurch die endodontische Aufbereitung sowie der anschließende dichte Verschluss des devitalen Zahnes meist unausweichlich wird. Das Ziel der endodontischen Aufbereitung ist die Erweiterung, Reinigung, Formgebung und der anschließend dichte Verschluss des gesamten Wurzelkanalsystems. Die Präparation des Kanalsystems wird unter Anwendung von Spüllösungen mit desinfizierender, gewebeauflösender Wirkung in Kombination mit einer instrumentellen, mechanischen Aufbereitung durchgeführt [11]. Die Wurzelkanalfüllung soll den präparierten und desinfizierten Hohlraum verschließen, das Eindringen von Mikroorganismen und Gewebeflüssigkeiten verhindern und das Risiko einer Reinfektion vermeiden. Um einen dichten, dreidimensionalen Verschluss des Kanals zu gewährleisten, sollte das ausgehärtete Material Dimensionsstabilität und Porenfreiheit aufweisen. Da kein Wurzelfüllmaterial allein diesen Anforderungen gerecht wird, kommt meist ein Kernmaterial in Kombination mit einer Wurzelkanalfüllpaste (Sealer) zur Anwendung [12]. Nach den Qualitätsleitlinien der Europäischen Gesellschaft für Endodontologie (European Society of Endodontology) sind folgende Anforderungen an ein Wurzelfüllmaterial zu stellen [13]:

- unlöslich und undurchlässig für Gewebeflüssigkeiten
- biokompatibel und nicht resorbierbar
- bakteriostatisch oder bakterizid
- ausreichendes Abdichtungsvermögen
- leicht applizierbar und leicht entfernbar
- ausreichende Verarbeitungszeit
- radioopak und keine Verfärbung der Zahnhartsubstanz

Dentale Biokeramiken für den Gebrauch in der Endodontie sollten dementsprechend nicht nur biokompatibel und bioaktiv sein, sondern über eine gewisse Formstabilität verfügen. Ihre optischen Eigenschaften sollten denen der natürlichen Zahnfarbe entsprechen und ihre mechanischen Eigenschaften denen des jeweiligen Indikationsbereichs. Darüber hinaus sollten sie leicht applizierbar oder injizierbar sein [14]. Das Angebot bioaktiver Zemente in der Endodontie umfasst weitgehend kommerzielle Produkte, die als Hauptbestandteil Tri- und Dicalciumsilicat enthalten [15].

Seit ihrer Einführung in den 1990er Jahren erweiterte sich das Indikationsspektrum vom apikalen Verschluss über die Perforationsdeckung bis hin zur Entwicklung bioaktiver Versiegelungswerkstoffe zur Obturation von Wurzelkanälen [16]. Die Erhaltung oder Wiederherstellung der Aktivität und Funktion von Pulpa und periapikalen Gewebe kann durch den Einsatz von Biozementen mit bioaktiven Eigenschaften bei einer endodontischen Therapie ermöglicht werden. Diesbezüglich ist die Anwendung von bioaktiven Zementen insbesondere in der regenerativen Endodontie indiziert. Diese hat nicht die Erweiterung, Reinigung und Obturation des Wurzelkanalsystems zum Ziel, sondern beruht auf der Umsetzung biologisch basierter Verfahren, um das nekrotische Gewebe zu ersetzen und neue Strukturen der Zahnhartsubstanz zu bilden [17]. Es gibt weitere Zementformulierungen, die auf Calciumphosphat, -aluminat oder -sulfat basieren, deren Anwendung in der Endodontie jedoch weniger verbreitet ist [18]. All diesen Zementen ist eine hydraulische Abbindereaktion mit Wasser gemeinsam, wodurch eine feste Masse entsteht. Die Anwendung eines gegenüber Feuchtigkeit toleranten Materials stellt einen großen Vorteil in Bezug auf einen zahnmedizinischen Werkstoff dar, da Feuchtigkeit im Arbeitsfeld in Form von Speichel oder Blut die Fixierung und Platzierung von Materialien beeinträchtigen kann [16].

Baghdadit ($\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$), ein Biozement bestehend aus Calciumzirkoniumsilicat, besitzt ebenfalls hydraulische Reaktivität [19]. In kürzlich erschienenen Studien konnte gezeigt werden, dass Baghdadit potenziell die Eigenschaften eines Materials für die endodontische Anwendung besitzt. Neben der hydraulischen Aktivität konnte eine nachweisbare Röntgenopazität ohne die Beigabe weiterer Additive für das Material gezeigt werden. Silicatische Zemente aus Baghdadit sind durch das im Zementgefüge enthaltene Zirkon ohne weiteren Zusatz röntgenopak [20]. Daneben sind Eigenschaften wie Bio- und Zytokompatibilität für das Material nachgewiesen worden [20]. In der Literatur konnte bereits ein bioaktiver Effekt von Baghdadit auf das zelluläre Verhalten gezeigt werden, wodurch die osteogene Differenzierung und Regeneration knöcherner Defekte gefördert werden konnte [21, 22]. Des Weiteren erfolgt die Zementbildung unter alkalischen Bedingungen, weshalb für Baghdadit das Potenzial einer antimikrobiellen Wirksamkeit bestehen könnte [19].

Baghdadit wurde zum Gegenstand dieser experimentellen Studie, um dessen Eignung als alternativen endodontischen Biozement zu überprüfen. Ziel war es, nach eigenständiger Herstellung und Sinterung des Zementpulvers $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ verschiedene Materialkompositionen mit Baghdadit auf ihre Materialeigenschaften und -charakteristika zu untersuchen. Hinsichtlich der untersuchten Stoffmerkmale soll gezeigt werden, ob die Zementformulierung Baghdadit vorteilhafte Eigenschaften als Funktionswerkstoff in der Endodontie aufweist.

In einem ersten Ansatz wurde das Löslichkeitsprodukt des Zementpulvers durch eine mechanische Aktivierung derart gesteigert, dass eine Abbindereaktion abläuft und Baghdadit als Einkomponentenzement reagieren lässt. Zwei weitere Zementformulierungen verwenden das mechanisch aktivierte Baghdadit zu je 50 wt% und 100 wt% in Kombination mit Calcium(bis)dihydrogenphosphat, wonach eine Reaktion zum Biomineral Brushit erfolgt und ein calciumangereichertes, zirkonhaltiges Silicat verbleibt [20]. Alle drei Zemente wurden gezielt synthetisiert und hinsichtlich der Injizierbarkeit, des Verlaufs des pH-Wertes während der Abbindereaktion, der Druckfestigkeit und Phasenzusammensetzung durch Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Als Referenzzement diente ProRoot® MTA (Dentsply DeTrey GmbH, Konstanz, Deutschland), ein kommerziell erhältlicher Calciumsilicatzement. Daneben wurde das mechanisch aktivierte Baghdadit zu je drei verschiedenen Gewichtsanteilen in eine organische Matrix eingebaut und der neu entwickelte Werkstoff auf seine Eignung als Wurzelkanalversiegelungsmaterial geprüft. Nach deutscher Norm DIN EN ISO 6876:2012 wurde die Fließfähigkeit getestet sowie der qualitative Polymerisationsgrad mittels Raman-Spektroskopie ermittelt und die Druckfestigkeit des Materials geprüft. Zur Untersuchung der antibakteriellen Wirksamkeit wurden ausgewählte Probenkörper mit fakultativ anaeroben Bakterien beimpft und die Stoffwechselaktivität mittels Farbumschlag nachgewiesen. Die Röntgenopazität ausgewählter Probenkörper wurde anhand des Aluminiumäquivalents, orientierend an der Norm DIN EN ISO 13116:2014 ermittelt. Um einen Eindruck von der praxisnahen Verarbeitung und Anwendung der experimentellen Wurzelfüllmaterialien zu gewinnen, wurden bovine Zähne sowohl mit den neu entwickelten als auch mit bewährten Materialien aus der Zahnheilkunde gefüllt. Im Anschluss wurde eine volumetrische Farbstoffpenetrationstestung zur Untersuchung der Dichtigkeit der jeweiligen Wurzelkanalfüllung durchgeführt.

2 Kenntnisstand

2.1 Füllungsmaterialien in der Endodontie

Die zur Füllung eines Wurzelkanals zur Verfügung stehenden Materialien lassen sich grundsätzlich in zwei Kategorien einteilen. Das Kernmaterial stellt einerseits den prozentual größten Teil einer Wurzelkanalfüllung dar, welcher andererseits durch die Wurzelkanalfüllpaste (Sealer) vervollständigt wird. Hydraulische Calciumsilicatzemente (HCSC) ergänzen und begünstigen als bioaktive Materialien in bestimmten klinischen Fällen die endodontische Therapie. Im weiteren Verlauf wird auf die genannten endodontischen Materialien eingegangen.

2.1.1 Kernmaterial

Zur Obturation des Wurzelkanals hat sich die Anwendung eines volumenstabilen Wurzelkanalfüllstiftes in Kombination mit einer Wurzelkanalfüllpaste bewährt. Das Kernmaterial sollte bei einer Wurzelfüllung einen möglichst großen prozentualen Anteil einnehmen, da es im Vergleich zu den meisten Wurzelkanalfüllpasten keine Kontraktion bei der Aushärtung aufweist [11]. Bei Wurzelkanalfüllstiften wird zwischen halbfesten und festen Kernmaterialien unterschieden. Halbfeste Guttapercha-Stifte stellen in der Endodontie das gebräuchlichste und weitverbreitetste Kernmaterial dar. Daneben wurden feste Stifte aus Metall angeboten [12], deren Anwendung sich unter anderem aufgrund eines unzureichenden Abdichtungsvermögens nicht bewährt hat [23, 24].

Die Zusammensetzung von Guttapercha-Stiften kann je nach Hersteller variieren, sie bestehen im Wesentlichen aus Guttapercha (19 – 45 %), Zinkoxid als Füllstoff (33 – 61,5 %), Wachsen oder Kunststoffen als Weichmacher (1,0 – 4,1 %), Schwermetallsulfaten wie zum Beispiel Bariumsulfat (1,5 – 31,2 %) als Röntgenkontrastmittel, Farbpigmenten (1,5 – 3,4 %) und einigen Spurenelementen wie z. B. Cadmium, Eisen, Kupfer, Schwefel oder Titan (< 1 %) [12, 25]. Guttapercha gilt als biologisch inert und biokompatibel. Auf das in den Wurzelkanalfüllstiften enthaltene Zinkoxid ist jedoch eine gewisse Zytotoxizität zurückzuführen [26, 27]. Bei Guttapercha

handelt es sich chemisch um das trans-Isomer des Polyisoprenmoleküls (trans-1,4-Polyisopren) und ist damit der chemischen Struktur des Naturkautschuks (cis-1,4-Polyisopren) ähnlich [28]. Während Kautschuk bei Raumtemperatur eine amorphe Struktur aufweist, ist Guttapercha zu 60 % kristallin [23]. In Abhängigkeit von der Temperatur liegt Guttapercha in zwei verschiedenen kristallinen Formen vor und kann mit unterschiedlichen Fülltechniken verarbeitet werden. Kommerzielle Guttapercha-Stifte bestehen aus der Guttapercha der β -Form, sind bei Raumtemperatur dimensionsstabil und finden ihre Anwendung in Kaltfülltechniken. Durch Erwärmen auf 42 – 49 °C kann die β -Form in die α -Form überführt werden, welche klebrig und plastisch verformbar ist [29]. Die Guttapercha der α -Form wird für thermoplastische Obturationstechniken verwendet. Bei Erwärmung über 53 – 59 °C geht die α -Form in eine amorphe und fließfähige Phase über, die bei regelmäßiger Abkühlung wieder zur Bildung der dimensionsstabilen β -Form führt [29].

Diese Strukturveränderungen gehen jedoch mit einer Volumenveränderung einher. Die Guttapercha dehnt sich bei steigender Temperatur leicht aus und kontrahiert im Rahmen des Abkühlungsprozesses [12]. Bei der Verarbeitung thermoplastischer Wurzelfüllungen ist es daher ratsam, während der Abkühlungsphase einen vertikalen Kondensationsdruck auf die geschmolzene Guttapercha auszuüben, um die Materialkontraktion zu kompensieren [24]. Die Anwendung von Guttapercha als Kernmaterial zur Obturation des Wurzelkanals hat sich seit langem durch die guten Verarbeitungseigenschaften und das gute Abdichtungsvermögen gegenüber Feuchtigkeit bewährt [30]. Darüber hinaus ist es kostengünstig, nicht resorbierbar, röntgenopak, führt zu keiner Verfärbung der Zahnhartsubstanz und gewährleistet die Entfernbareit bei einer Revision. Nach heutigem Kenntnisstand entspricht Guttapercha damit dem gängigsten Kernmaterial zur Obturation des Wurzelkanalsystems [24].

2.1.2 Wurzelkanalfüllpasten

Wurzelkanalfüllpasten fungieren als dünnflüssige, klebrige Pasten und ermöglichen das Positionieren und Befestigen des Kernmaterials wie Guttapercha-Stifte im Wurzelkanal. Sie gleichen die Inkongruenz zwischen der inneren Wurzelkanaloberfläche und dem

volumenstabilen Kernmaterial aus [31]. Dabei dienen sie als hermetischer Versiegler für Dentintubuli, laterale und akzessorische Kanäle und verhindern das Entstehen eines Mikroleakage zwischen Restaurationsmaterial und Zahnhartsubstanz [32]. Microleakage ist definiert als die klinisch nicht nachweisbare Diffusion von Bakterien, Flüssigkeiten, Ionen oder Molekülen an der Grenzfläche zwischen Zahn und Füllungsmaterial, was zum Versagen einer Wurzelkanalbehandlung führen kann [33]. Um eine unzureichende Wandständigkeit der Wurzelkanalfüllung durch den Sealer zu vermeiden, sollte die eingesetzte Menge möglichst gering gehalten werden, da die meisten Sealer eine Aushärtungsschrumpfung aufweisen [34].

Entsprechend der enthaltenen Hauptkomponente können Wurzelkanalfüllpasten in Materialien auf der Basis von Zinkoxid-Eugenol, Epoxidharz, Polydimethylsiloxan, Calciumsalicylat, Methacrylat, Glasionomer- und Tricalciumsilicatzement unterteilt werden [32]. Die Anwendung der Wurzelkanalfüllpaste auf Epoxidharzbasis hat sich seit ihrer Einführung durch das gute Abdichtungsvermögen bis heute bewährt [35-37]. Das Produkt AH Plus® (Dentsply DeTrey GmbH, Konstanz, Deutschland) stellt ein Zweikomponentensystem auf Epoxid-Amin-Polymer-Basis dar. Im Zuge einer Polyadditionsreaktion reagieren die Diepoxide der Paste A mit den Polyaminen der Paste B, wodurch ein dimensionsstabiles Netzwerk entsteht [38]. Neben der Dimensionsstabilität konnten für das Material gute chemische und physikalische Eigenschaften wie die geringe Löslichkeit und Adhäsion an Dentin und Guttapercha nachgewiesen werden [39-41]. AH Plus® wurde aufgrund des guten Versiegelungsvermögens als Standard vieler Studien gewählt und kommt als Referenzmaterial in dieser Arbeit zur Anwendung. Der Sealer auf Epoxidharzbasis besitzt jedoch kein bioaktives Potenzial und ist diesbezüglich Materialien auf Tricalciumsilicatbasis unterlegen [42].

Mit dem zunehmenden Einsatz biokeramischer Werkstoffe in der Medizin werden auch Ein-Pasten-Systeme Calciumsilicat-basierter Sealer in der klinischen Anwendung aufgrund ihrer Bioverträglichkeit immer populärer [43]. Aktuelle Studien zeigen, dass Sealer auf Tricalciumsilicatbasis hinsichtlich der Eigenschaften als Versiegelungsmaterial kommerziellen Sealern auf Epoxidharzbasis entsprechen [32, 44].

Im Vergleich zeigen sie einen größeren antimikrobiellen Effekt [32], wodurch die Eliminierung restlicher Keime und Neubesiedlung des Wurzelkanals verhindert werden kann. Gleichzeitig besitzen biokeramische Versiegelungswerkstoffe eine ausgezeichnete Biokompatibilität. Studien zum bioaktiven Potenzial Calciumsilicat-basierter Sealer weisen darauf hin, dass bei Kontakt mit dem periapikalen Gewebe ein positiver Effekt auf die Knochenregeneration beobachtet werden konnte [45, 46]. Im Gegensatz dazu wirken Wurzelkanalfüllpasten auf der Basis von Epoxidharz bei direktem Kontakt mit vitalem Gewebe zyto- und genotoxisch [47]. Der Nachteil biokeramischer Sealer besteht in der Kostenintensität und der Revidierbarkeit im Zuge einer Revision [43]. In Tabelle 1 sind Beispiele kommerziell erhältlicher Wurzelkanalfüllpasten auf Calciumsilicat-Basis genannt [32, 43].

Tabelle 1: Beispiele von Wurzelkanalfüllpasten auf Calciumsilicat-Basis.

Produktname	Hersteller	Bestandteile
Bio Root™ RCS	Septodont, Frankreich	Tricalciumsilicat, Zirkonoxid, Calciumchlorid-2-hydrat
Endo CPM® Sealer	Egeo, Argentinien	Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Bismuthoxid, Bariumsulfat, Propylenglykolalginat, Natriumcitrat, Calciumchlorid
iRoot® SP/ EndoSequence® BC/ Total Fill® BC Sealer	Innovative BioCeramix Inc., Kanada	Zirkonoxid, Calciumsilicat, Calciumphosphat, Calciumhydroxid, Füllstoffe, Verdickungsmittel
MTA-Fillapex	Angelus, Brasilien	Salicylat-Harz, Verdünnungsmittel, MTA, Calciumwolframat, Titandioxid, Silikondioxid

2.1.3 Hydraulische Calciumsilicatzemente (HCSC)

HCSC wurden vor mehr als 20 Jahren für die Anwendung in der Endodontie eingeführt [48, 49]. Anfang der 1990er Jahre wurde an der Loma-Linda-Universität (Kalifornien, USA) von Torabinejad und Mitarbeitern das MTA (Mineral Trioxid Aggregate) entwickelt und im Jahr 1997 von der Food and Drug Administration (FDA) für die Verwendung in den Vereinigten Staaten zugelassen [50]. MTA ist ein zu 75 wt% auf Portlandzement basierender Werkstoff, der sich hauptsächlich aus den Bestandteilen Di-

und Tricalciumsilicat zusammensetzt. Bei der Herstellung werden 20 wt% Bismuthoxid zur Erzielung einer ausreichenden Röntgenopazität beigefügt. Zudem sind 5 – 10 wt% Gips in der Zementformulierung enthalten, um die Abbindezeit zu verkürzen [51]. In Tabelle 2 ist die genaue Zusammensetzung von ProRoot® MTA aufgezeigt [52].

Tabelle 2: Zusammensetzung von ProRoot® MTA.

Summenformel	Chemischer Name	Mineralname
Ca_3SiO_5	Tricalciumsilicat	Alit
Ca_2SiO_4	Dicalciumsilicat	Belit
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Tricalciumaluminat	Aluminat
Bi_2O_3	Bismuthoxid	Bismit
$\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	Calciumsulfat-Dihydrat	Gypsum

ProRoot® MTA (Dentsply DeTrey GmbH, Konstanz, Deutschland) wird in 0,5 g Pulverbeuteln mit beiliegenden 0,18 g Ampullen mit sterilem Wasser (Aquadest) angeboten. Beim Mischvorgang wird das Wasser nach und nach zum Pulver gegeben und bis zur gewünschten Konsistenz manuell vermischt. Laut Hersteller liegt das ideale Gewichtsverhältnis zwischen Pulver und Flüssigkeit bei 3:1 (Dentsply Sirona). Die Abbindezeit für ProRoot® MTA beträgt im Durchschnitt 2 h 45 min und ist damit im Vergleich zu anderen endodontischen Füllungsmaterialien und neuen Biokeramiken relativ lang [52, 53].

HCSC binden durch die Reaktion mit Wasser ab. Beim Hydratationsprozess trägt eine Reihe sich überlappender Reaktionsmechanismen zwischen den Zementbestandteilen und dem beigefügten Wasser zur Aushärtung bei [54]. Auf dem Ausgangsmaterial wird ein nanoporöses, amorphes Calciumsilicathydratgel abgeschieden, während Kristalle aus Calciumhydroxid in den vorhandenen Kapillarporen des Calciumsilicathydratgels keimen und wachsen [55]. Die Hydratationsprodukte wurden als rhomboedrische Kristallstrukturen aus Calciumhydroxid (Portlandit) innerhalb eines kolloidalen Calciumsilicathydratgels beschrieben, welches sich mit der Zeit verfestigt [15]. Der Prozess der Selbsthärtung von HCSC beschreibt vor allem die Bildung eines festen Netzwerks, das mit einer zunehmenden Dichte und mechanischen Festigkeit verbunden

ist [55]. Dabei wird der Einfluss von Bismuthoxid (Bi_2O_3) in der Literatur umstritten diskutiert. Einerseits wird Bismuthoxid als Additiv beschrieben, welches die Hydratisierung des MTA-Zements beeinflusst und als Teil des Calciumsilicathydratgels gebunden wird [56]. Andererseits gilt Bismuthoxid als inert und unbeteiligt im Reaktionsmechanismus der Hydratisierung (siehe Anhang A und B) [54]. Bismuthoxid oder Eisen sind HCSC als stark absorbierende Substanzen für eine gute Röntgensichtbarkeit zugesetzt. Der Nachteil ist, dass durch die Oxidation der beigefügten Schwermetalloxide Zahnverfärbungen auftreten können [57]. In Verbindung mit Blut konnten Zahnverfärbungen bei dem Einsatz von HCSC verstärkt beobachtet werden [58, 59]. Die vom pH-Wert abhängigen Porositäten innerhalb der Mikrostruktur dieser Zemente können Blutbestandteile aufnehmen und sind vermutlich ausschlaggebend für die entstandenen Verfärbungen [60]. Neben ProRoot® MTA wurde eine Vielzahl weiterer HCSC entwickelt, die als Röntgenkontrastmittel Zirkoniumdioxid oder Tantaloxid enthalten, durch das jeweils Farbstabilität gewährleistet werden soll [14].

HCSC eignen sich insbesondere zur Deckung von Defekten, die in direktem Kontakt mit vitalem, vaskularisiertem Gewebe stehen. In Abbildung 1 sind mögliche Applikationsstellen und Indikationen für die Anwendung von HCSC dargestellt.

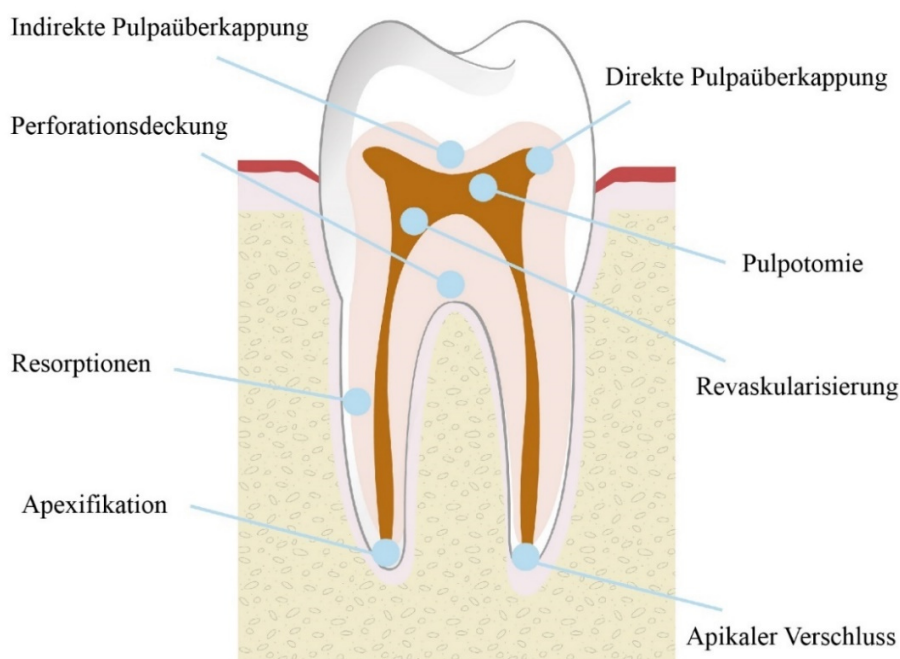


Abbildung 1: Dentale Anwendungsgebiete für HCSC (modifiziert nach Primus et al. [16]).

In der Endodontie wird der Einsatz von HCSC angesichts ihrer guten Abdichtungseigenschaften und der sehr guten Biokompatibilität immer beliebter [61]. Die hermetische Abdichtung wird durch eine chemische Bindung mit der Mikrostruktur der Zahnhartsubstanz bewirkt [9]. HCSC werden in der Literatur als bioaktive Materialien beschrieben, die bei Kontakt mit simulierten Körperflüssigkeiten (engl.: Simulated body fluid, SBF) eine Oberflächenschicht aus Apatit bilden [62]. Diese Werkstoffe können Einfluss auf die Zelldifferenzierung zur Stimulierung der Gewebereparatur apatitreicher Strukturen wie Knochen, Dentin oder Wurzelzement nehmen [15, 63]. Calciumsilicate fördern die Bildung einer Hartgewebsbrücke und dienen der Vitalerhaltung der Pulpa [50, 51]. Für die Materialien konnte eine Differenzierung von Zellen des Pulpa-Dentin-Komplexes und die Biomineralisation beobachtet werden [64]. Der stark alkalische pH-Wert von HCSC wird auf eine konstante Freisetzung von Calcium und die Bildung von Calciumhydroxid zurückgeführt [65]. Infolgedessen kann während und nach der Abbindung das Wachstum von Bakterien durch den Einsatz von HCSC gehemmt werden. Nachteile von HCSC, im Speziellen von ProRoot® MTA, sind neben dem hohen Preis die lange Abbindezeit, die geringe mechanische Festigkeit und die schwierige Handhabung, was jedoch auch Anreiz für zahlreiche Weiterentwicklungen gab [66].

2.2 Biozemente der experimentellen Anwendung

Gegenstand dieser Arbeit sind experimentelle Zementformulierungen, die einerseits in Calciumphosphatzemente (CPC) und andererseits in Calciumzirkoniumsilicatzemente, namentlich Baghdadit, eingeteilt werden können. Im Folgenden wird auf die Stoffklassen dieser zwei selbsthärtenden Zementverbindungen eingegangen.

2.2.1 Calciumphosphatzement (CPC)

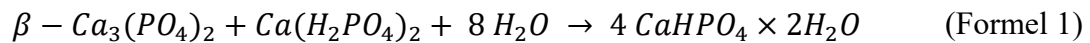
Der anorganische Teil des Knochen- und Zahnhartgewebes von Wirbeltieren besteht zu einem großen Teil aus der festen Mineralphase Hydroxylapatit (HA) [67]. HA besteht prinzipiell aus Calcium-, Phosphat- und Hydroxidionen ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3[\text{OH}]$). Brown und Chow entdeckten in den 1980er Jahren erstmals selbsthärtende CPC-Formulierungen [68], die sich aus Calciumionen (Ca^{2+}) und Orthophosphaten (PO_4^{3-}) zusammensetzen.

Diese synthetisch hergestellten CPC ähneln dem Calciumphosphat biologischer Hartgewebe sowohl in der chemischen als auch in der röntgendiffraktometrisch kristallinen Struktur [69]. Sie besitzen daher ideale Voraussetzungen für die Wiederherstellung von Hartgewebdefekten und können als biomimetische Zementformulierungen betrachtet werden. Biomimetische Zemente sollen die Funktionen und Charakteristika von Knochen so wenig wie möglich beeinflussen und sich dem Knochengewebe ähnlich verhalten [70]. CPC stellt einen Oberbegriff für chemische Verbindungen im ternären System $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ dar, die ausgehend von einer flüssigen oder pastösen Phase in einen festen Zustand überführt werden können, sodass das Endprodukt der chemischen Reaktion eine neue Calciumphosphatverbindung ist [71, 72]. In Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung kommt es bei der Abbindung grundsätzlich zur Bildung zweier Endprodukte. Bis zu einem pH-Wert von 4,2 bildet sich ein Dicalciumphosphatdihydrat namens Brushit. Ab einem pH-Wert von 4,2 findet hingegen die Kristallisation eines nicht-stöchiometrischen calciumarmen HA statt [71]. Aufgrund dessen werden CPC in Brushit-bildende und Apatit-bildende Zementformulierungen unterteilt [73]. In Tabelle 3 sind Beispiele von Calciumphosphatverbindungen einschließlich der typischen Abkürzungen, chemischen Summenformel und dem molaren Verhältnis von Calcium- und Phosphationen (Ca/P) gezeigt [71].

Tabelle 3: Beispiele von Calciumphosphatformulierungen.

Verbindungen	Summenformel	molares Verhältnis Ca/P
Monocalciumphosphatmonohydrat (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$	0,5
Monocalciumphosphatanhydrat (MCPA)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,5
Dicalciumphosphatdihydrat (DCPD, „Brushit“)	$\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	1
Dicalciumphosphatanhydrat (DCPA, „Monetit“)	CaHPO_4	1
α -Tricalciumphosphat (α -TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
β -Tricalciumphosphat (β -TCP, „Whitlockit“)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Hydroxylapatit (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67

Bruskit (DCPD) wird im Rahmen einer Säure-Base-Reaktion bei der Abbindung im Sauren gebildet. Die Herstellung kann beispielsweise ausgehend von einem leicht basischen Calciumphosphat wie β -TCP (β -Ca₃[PO₄]₂) und einem sauren Calciumphosphat wie MCPA (Ca[H₂PO₄]₂) mit Wasser zu einem neutralen DCPD (CaHPO₄×2H₂O) erfolgen (Formel 1) [73].



Das Endprodukt der Bruskit-bildenden CPC weist im Vergleich zu den Apatit-bildenden CPC eine höhere Löslichkeit und bessere Resorbierbarkeit im physiologischen Bereich auf, weshalb ihnen besonderes Interesse gilt [74, 75]. Je höher die Löslichkeit, desto kürzer jedoch die Abbindezeit der Bruskit-bildenden CPC. Um eine für die klinische Anwendung akzeptable Abbindezeit zu erreichen, werden daher Abbindeverzögerer wie Citrate, Pyrophosphate oder Sulfate zur Hemmung des Kristallwachstums eingesetzt [76]. Bruskit-bildende CPC eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Biokompatibilität, Bioresorbierbarkeit und osteokonduktiven Eigenschaften zur Anwendung als Biokeramik. Ihre intrinsische Porosität dient als Leitstruktur zur Regeneration von Hartgewebsdefekten und ermöglicht den Transport von Arzneimitteln, Biomolekülen oder Zellen für die Gewebekonstruktion (engl.: Tissue Engineering) [71]. Die breite klinische Anwendung Bruskit-bildender CPC wird bisher jedoch noch durch die komplizierte Handhabung, das unvorhersehbare Abbauverhalten in vivo und die geringe mechanische Festigkeit eingeschränkt [75, 77].

2.2.2 Calciumzirkoniumsilicatzement

Baghdadit (Ca₃ZrSi₂O₉) ist ein Mineral aus Calciumzirkoniumsilicat, von dem erstmals im Jahr 1986 berichtet wurde [78]. Das Mineral wurde in der Region Qala-Dizeh im Nordosten des Iraks erstmalig entdeckt und nach Baghdad, der Hauptstadt des Iraks, benannt. Der Name und das Mineral wurden offiziell von der International Mineralogical Association (IMA, Baghdadit, 1982-075) anerkannt. Baghdadit ist ein sehr selten in der Natur vorkommendes Mineral und wird als farbloser, glasartig glänzender Feststoff beschrieben, welcher zu einem muscheligen Bruch neigt [78]. In einer Studie von Plaisier

et al. konnten mittels Neutronenpulverbeugung Ähnlichkeiten zwischen den Gitterparametern von natürlich vorkommenden Baghdadit-Kristallen und synthetisch hergestellten Baghdadit nachgewiesen werden [79]. In Abbildung 2 ist die atomare Struktur eines monoklinen Baghdadit-Kristalls gezeigt.

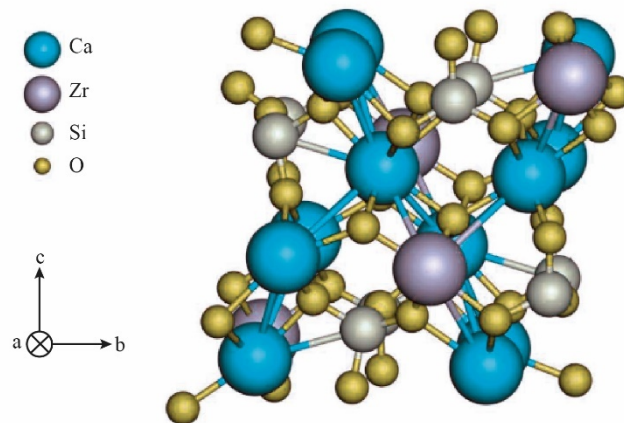


Abbildung 2: Darstellung der atomaren Struktur von Baghdadit ($\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$) entlang der a-Achse (modifiziert nach Jodati et al. [22]).

Die Synthese von Baghdadit-Pulver kann auf zwei Arten erfolgen. In den meisten Studien wurde das Pulver in einem Sol-Gel-Prozess hergestellt [80-82]. Eine weitere Möglichkeit ist die Synthese ausgehend von einer direkten Festkörperreaktion durch Sinterung bei hohen Temperaturen [20, 83], wie es in dieser Studie zur Anwendung kam. Bei der direkten Festkörpersynthese wird das Baghdadit-Pulver durch das Mischen der Ausgangsmaterialien Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Siliciumdioxid (SiO_2) und Calciumcarbonat (CaCO_3) in einem molaren Verhältnis von 1:2:3 hergestellt [22]. Die Homogenisierung der Pulvermischung erfolgt in einer Kugelmühle. Anschließend wird das Baghdadit-Pulver durch mehrmaliges Sintern bei Temperaturen von über 1300 °C synthetisiert [20].

Biokeramiken auf Calciumsilicatbasis haben in den letzten Jahren große Beachtung in der Anwendung als Material zur Regeneration von Hartgewebe gefunden [55]. Im medizinischen Bereich sind insbesondere ihre Bioaktivität, mechanischen Eigenschaften und biologische Abbaubarkeit von Interesse. Calciumsilicat-Keramiken weisen jedoch nur eine geringe chemische Stabilität auf [84]. Zirkoniumdioxid (ZrO_2) wurde

ursprünglich im Bereich der orthopädischen Chirurgie aufgrund seiner Härte, hohen Dichte, guten Verschleißfähigkeit und Biokompatibilität eingeführt [85]. Mit der Einbindung von Zirkoniumdioxid (ZrO_2) als dritte Komponente in das Gerüst der Calciumsilicatkeramik konnten die physikochemischen Eigenschaften verbessert werden [86]. Zirkon ist als vierwertiges Ion in der Lage, Calcium ionisch zu binden und ein stabiles Netzwerk im Zuge der Baghdadit-Synthese auszubilden [84].

In vergangenen Studien wurde Baghdadit bereits auf seine Eigenschaften und möglichen Anwendungen als Biomaterial für die Knochenregeneration untersucht [80-82, 87, 88]. Hinsichtlich der Bioaktivität konnten sowohl *in vitro* als auch *in vivo* die Fähigkeit zur Apatitbildung nachgewiesen werden [21, 89]. Die Zellaktivität und Bildung von Apatit wird von dem Ionenaustausch an der Oberfläche der Biokeramik beeinflusst. Beim Eintauchen in eine Lösung aus SBF werden Ca^{2+} - und Si^{2+} -Ionen an der Oberfläche der Baghdadit-Keramik freigesetzt, durch die anschließende Adsorption von PO_4^{3-} -Ionen kommt es zur Ausbildung einer amorphen Apatitschicht [84, 89]. Ramaswamy et al. konnten für Baghdadit eine erhöhte Adhäsion, Proliferation und Differenzierung humaner Osteoblasten im Vergleich zu Calciumsilicat ($CaSiO_3$) nachweisen [80]. Es wird angenommen, dass die Adhäsion und Stimulierung des Zellwachstums mit der chemischen Zusammensetzung und biologischen Abbaubarkeit der Biokeramik zusammenhängt [55]. Baghdadit weist, verglichen mit Calciumsilicat ($CaSiO_3$), eine höhere Oberflächenrauigkeit und langsamere Dissoziation auf und begünstigt somit die Adhäsion von Osteoblasten [55, 80]. Die niedrigere Abbaugeschwindigkeit und der damit verbundene langsamere Anstieg des pH-Wertes wirken sich positiv auf das Zellwachstum und die Osseointegration aus [90]. In weiteren Studien konnte für Baghdadit eine höhere Knochenbildungsrate gegenüber Biokeramiken auf Calciummagnesiumsilicat- [91] oder β -TCP-Basis [92] gezeigt werden.

In der Zahnmedizin bzw. im Fachbereich der Endodontie wurden Baghdadit-basierte Anwendungen als bioaktiver Zement noch nicht eingehend untersucht. In dieser Studie soll auf die Eigenschaften von Baghdadit ($Ca_3ZrSi_2O_9$) als endodontischer Werkstoff eingegangen werden.

3 Material und Methoden

3.1 Synthese der Ausgangsstoffe

Die Herstellung des mechanisch aktivierten Baghdadit-Pulvers erfolgte auf dem Weg der direkten Festkörpersynthese durch Sinterung bei Temperaturen von 1400 °C. Mit der mechanisch aktivierten Pulverphase wurden drei verschiedene Zementformulierungen aufgestellt sowie drei Methacrylat-basierte Sealer mit einem variierenden Füllstoffgehalt an mechanisch aktiviertem Baghdadit-Pulver entwickelt. Im weiteren Verlauf wird die Synthese der oben genannten Ausgangsstoffe detailliert beschrieben.

3.1.1 Herstellung der mechanisch aktivierten Pulverphase Baghdadit

In Tabelle 4 ist eine Übersicht der Chemikalien dargestellt, welche für die Festkörpersynthese des mechanisch aktivierten Baghdadit-Pulvers genutzt wurden.

Tabelle 4: Übersicht der für die Baghdadit-Synthese verwendeten Chemikalien.

Material	Summenformel	Artikelnummer	Chargennummer	Firma
Siliciumdioxid	SiO ₂	1.13126	K52561126 048	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Zirkoniumdioxid	ZrO ₂	230693	102415052	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland
Calciumcarbonat	CaCO ₃	1.12120	A1040220 817	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	20839.366	21K034025	VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland
Ethanol	C ₂ H ₆ O	K928.4	132321130	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland

Für die Synthese des Pulvers Baghdadit (Ca₃ZrSi₂O₉) wurden 49,38 g SiO₂ (0,823 mol) mit 250 ml Isopropanol unter dem Abzug vermengt. Die Nassmischung diente einer besseren Verarbeitbarkeit und um ein kompakteres Volumen zu erhalten. Das benetzte

Siliciumdioxid wurde anschließend in einem Mahlbecher aus Zirkonoxid mit sechs Kugeln 30 min bei 200 rpm ohne Richtungswechsel mithilfe einer Planeten-Kugelmühle (Retsch PM400, Haan, Deutschland) durchmischt. Es wurde eine dickflüssige Masse erzeugt, in die 45,23 g ZrO_2 (0,368 mol) und 122,31 g $CaCO_3$ (1,223 mol) zugegeben wurden. Die gesamte Mischung wurde für 30 min bei 200 rpm ohne Richtungswechsel in die Kugelmühle gegeben. Um aus dem Material mit kleisterartiger Konsistenz ein Pulver zu erhalten, wurde der Inhalt der Mahlbecher drei Tage unter den Abzug gestellt, damit das Isopropanol entweichen konnte. Anschließend erfolgte eine manuelle Mahlung und Siebung auf kleiner 355 nm Partikelgröße. Die Sinterung des Pulvers wurde im Ofen (ASM 30/H Spezial, Arnold Schröder Industrieöfen GmbH, Flörsheim, Deutschland) bei 1400 °C für 5 h durchgeführt. Dieser Vorgang wurde nach erneuter Mahlung und Siebung wiederholt. Anschließend folgte eine dritte Sinterung bei 1400 °C für 8 h und ein vierter Sinterungsschritt bei 1450 °C für 3 h.

Um das Pulver in einen mechanisch aktivierten Zustand zu überführen, wurden 125 g des hergestellten Baghdadit-Pulvers (0,304 mol) mit 180 ml Ethanol in einem Mahlbecher mit 100 Kugeln vermengt und anschließend eine Nassmahlung für 24 h in der Kugelmühle bei 200 rpm ohne Richtungswechsel durchgeführt. Für die Trocknung des Pulvers wurde die Nassmischung für ca. 48 h unter den Abzug gestellt. Nachdem das Pulver bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, folgte eine manuelle Mahlung mit Mörser und Pistill.

3.1.2 Herstellung der Zementpasten

Für die vorliegende Arbeit wurden drei Zementformulierungen festgelegt, die sich auf die kürzlich erschienenen Publikationen von Holzmeister et al. [19] und No et al. [20] beziehen. In Tabelle 5 ist die Zusammensetzung der Zementformulierungen aus der jeweiligen Pulver- und Flüssigphase dargestellt.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Zementformulierungen.

	maBag	Bag100Bru	Bag50Bru	Referenz
Pulver	Baghdadit	Baghdadit + MCPA	Baghdadit + β -TCP + MCPA	ProRoot® MTA
Flüssigkeit	Aqua valde purificata	0,1 M NaPP	0,1 M NaPP	Aqua valde purificata

Bei dem Zement maBag handelt es sich um einen einphasigen Zement, der sich aus mechanisch aktiviertem Baghdadit-Pulver und Reinstwasser (Aqua valde purificata) zusammensetzt. Bag100Bru ist ein mit Baghdadit substituierter Bruschiit-bildender Zement, bei dem die Pulverphase β -TCP ($<125\mu\text{m}$, Hersteller FMZ, 14 h 1400 °C, 6 h 1000 °C, Chargen-Nr.: 14.02.17) mit 100 wt% Baghdadit ersetzt wurde. Bei Bag50Bru wurden 50 wt% des β -TCPs durch Baghdadit substituiert. Für die Abbindung zum Bruschiit-bildenden Zement ist Calcium(bis)dihydrogenphosphat (MCPA, Art-Nr.: C11-01, Chargen-Nr.: MV5818, Fa. Budenheim, Budenheim, Deutschland) in der Pulverphase von Bag100Bru und Bag50Bru enthalten.

Für das Pulver von Bag100Bru wurden 8,31 g MCPA (0,036 mol) und 11,04 g des mechanisch aktivierten Baghdadit-Pulvers (0,027 mol) in einer Kaffeemühle (Clatronic International GmbH, Kempen, Deutschland) 30 s lang gemahlen. Der Vorgang wurde für das Pulver von Bag50Bru mit 5,52 g β -TCP (0,018 mol), 8,31 g MCPA (0,036 mol) und 5,52 g des mechanisch aktivierten Baghdadit-Pulvers (0,014 mol) wiederholt. Als Flüssigmedium diente bei den Bruschiit-bildenden Zementen eine 0,1 M Natriumpyrophosphat-Lösung. Diese wurde im Vorfeld mit 6,65 g Natriumpyrophosphat (0,025 mol, NaPP, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland, Art.Nr: P8010, Chargen-Nr.: MKBR1321V) und 250 ml Reinstwasser in einem Messkolben hergestellt. Im Rahmen dieser Arbeit diente als Referenz zu den drei verschiedenen Zementensystemen das in der Zahnheilkunde gebräuchliche ProRoot® MTA (Dentsply Sirona, Konstanz, Deutschland), das in einem Verhältnis von 0,5 g/0,18 ml, entsprechend der vom Hersteller gelieferten Mengen, angemischt wurde.

3.1.3 Herstellung der mit Baghdadit gefüllten Sealer

Die Zusammensetzung der Methacrylat-basierten Sealer orientierte sich an der von Rostirolla et al. [93] verwendeten Formulierung. Die organische Matrix setzte sich zusammen aus 70 wt% UDMA (Biosynth Carbosynth, Nobelova, Bratislava, Art.-Nr.: FU32484, Chargen-Nr.: 324841801), 15 wt% GDMA (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland, Art.-Nr.: 436895, Chargen-Nr.: STBJ1224) und 15 wt% BisEMA (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland, Art.-Nr.: 5059, Chargen-Nr.: MKCP5233). Im Zuge der Arbeit wurden drei verschiedene Sealer mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt gewählt. Damit das mechanisch aktivierte Baghdadit-Pulver in die organische Matrix integriert werden konnte, wurde es im Vorfeld silanisiert. Je 60 g Baghdadit (0,146 mol) wurden mit 100 ml Ethanol, 2 ml Reinstwasser und 2 ml Silan (Silane A 174, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) vermengt und für 2 h auf einem Magnetrührer mittels Magnetrührfisch bei 300 U/min durchmischt. Das silanisierte Pulver wurde mithilfe eines trichterförmigen Rundfilterpapiers von der flüssigen Komponente getrennt und konnte nach einer 24-stündigen Trocknungsphase unter dem Abzug manuell gemahlen und weiterverarbeitet werden.

Der organischen Matrix wurden manuell je 40 wt% (**Sealer40**), 50 wt% (**Sealer50**) und 60 wt% (**Sealer60**) silanisiertes Baghdadit-Pulver hinzugefügt. Um eine ausreichende Vermengung zu erzielen, wurde die Masse in einem Planetenzentrifugalmischer („Thinky“, Planetary Vacuum Mixer, Thinky Corporation, Tokyo, Japan) in zwei Schritten durchmischt (Step 1: 200 U/20 s, Step 2: 1000 U/180 s). Dieser Vorgang wurde nach Zugabe von jeweils 1 mol% der beiden Photoinitiatoren Campherchinon (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland) und Dibenzoylperoxid (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) wiederholt. Bis zur weiteren Verarbeitung wurde der Sealer in einem lichtgeschützten Gefäß aufbewahrt. Vor der Probenherstellung wurden der Masse manuell 1 mol% N,N-Dimethyl-4-Toluidin (Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland) hinzugefügt, um einen ausreichenden Polymerisationsgrad zu erzielen. Für die Umsetzung der Photoinitiatoren wurde eine Polymerisationslampe („bluephase“, Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein) mit einer Lichtleistung von 1200 mW/cm² genutzt.

3.2 Charakterisierung der Zementformulierungen

Im Folgenden wird die Methodik der Versuche zu den allgemeinen Materialcharakteristika der festgelegten Zementformulierungen beschrieben. Die drei Zemente wurden hinsichtlich der Injizierbarkeit, des pH-Verlaufs während der Abbindereaktion, der Druckfestigkeit und Phasenzusammensetzung durch Röntgendiffraktometrie untersucht.

3.2.1 Injektionsversuch der Zementpasten

Der Versuch der Injizierbarkeit wurde durchgeführt, um ein geeignetes Pulver-Flüssigkeitsverhältnis (engl.: Powder/Liquid Ratio, PLR) für die Verarbeitung und Applikation der Zemente herauszufinden. Der Versuch wurde mit 5 ml Luer-Lok-Spritzen (Becton, Dickinson and Company, Franklin Lakes, USA) und einer konischen Kanüle („TIP 18 GA TT .033 GREEN 50 PC“, Nordson EFD, Feldkirchen, Deutschland) als Aufsatz durchgeführt. Die Durchführung erfolgte an der mechanischen Prüfmaschine („Z010“, Zwick/Roell, Ulm, Deutschland) mithilfe einer Eigenkonstruktion. Die Kraft, die zum Injizieren der Zementmasse notwendig war, wurde mittels einer 10 kN-Messdose und der Software „TestXpert® II“ (Zwick/Roell, Ulm, Deutschland) aufgezeichnet. Dabei betrug die obere Kraftgrenze 200 N, die Prüfgeschwindigkeit 30 mm/min, die Vorkraft 0,5 N und die Geschwindigkeit bis zum Erreichen der Vorkraft 5 mm/min.

Das PLR für die unterschiedlichen Zementpasten wurden nach manuellem Anmischen und händischem Gefühl bei der Verarbeitung gewählt. Zement maBag wurde mit drei verschiedenen PLR von 1,5 g/ml, 2 g/ml und 2,5 g/ml geprüft. Der Zement Bag100Bru mit vier verschiedenen PLR von 1,5 g/ml, 2 g/ml, 2,5 g/ml und 3 g/ml und Bag50Bru ebenfalls mit vier verschiedenen PLR von 2 g/ml, 2,5 g/ml, 3 g/ml und 3,5 g/ml. Wegen des hohen Materialverbrauchs wurde darauf verzichtet, die Messung mit der kostenintensiven Referenz ProRoot® MTA durchzuführen.

Um die Masse der extrudierten Zementmengen berechnen zu können, wurde zunächst das Leergewicht der Spritze mit aufgesetzter Kanüle bestimmt. Anschließend wurden Zementpulver und Flüssigkeit auf einer Glasplatte mit Hilfe eines Spatels für ca. 30 s angemischt und portionsweise in die 5 ml Luer-Lok-Spritze gefüllt. Das Gewicht der mit Zement befüllten Spritze wurde vor der Injektionsprüfung bestimmt. Die Prüfung startete etwa 60 s nach Anmischbeginn. Nach dem Versuch wurde die Spritze mit unterschiedlicher Menge an Restbefüllung ebenfalls gewogen. Die Injizierbarkeit wurde mit folgender Formel berechnet:

$$I [\%] = \frac{(\text{Ausgangsgewicht} - \text{Endgewicht})}{\text{Ausgangsgewicht}} \times 100 \% \quad (\text{Formel 2})$$

I [%]:	Prozentsatz der injizierten Masse
Ausgangsgewicht [g]:	Zementmasse in Spritze vor dem Injektionsversuch minus Leergewicht Spritze
Endgewicht [g]:	Zementmasse in Spritze nach dem Injektionsversuch minus Leergewicht Spritze

Die Messung wurde drei Mal pro PLR der unterschiedlichen Zemente durchgeführt. Anhand dessen wurden der Mittelwert und die Standardabweichung der injizierbaren Masse in Prozent ermittelt. Somit erhielt man eine Aussage darüber, mit welchem PLR die jeweilige Zementpaste am effizientesten appliziert werden konnte.

3.2.2 pH-Wert-Messungen

Die Bestimmung des pH-Wertes während des Abbindens der Zemente erfolgte mit Hilfe eines pH-Meters („inoLab Level 2“, WTW GmbH, Weilheim). Vor der Messung wurde das Gerät mit den Pufferlösungen von pH 4, pH 7 und pH 10 kalibriert. Sowohl die Kalibrierung als auch die experimentelle Messung der Zementpasten wurden mittels einer pH-Sonde, bestehend aus einem von Kaliumchlorid-Lösung umgebenen Draht, gemessen. Über einen im pH-Meter integrierten Drucker wurden die Ergebnisse dokumentiert.

Die Prüfung erfolgte bei Zement maBag und Bag100Bru mit einem PLR von 2 g/ml, Zement Bag50Bru wurde mit einem PLR von 2,5 g/ml und ProRoot® MTA mit 0,5 g/0,18 ml untersucht. Die Zemente wurden in dem entsprechenden PLR auf einer Glasplatte angemischt, in eine zylinderförmige Silikonform gegeben und nach etwa 30 s mit der pH-Elektrode in Kontakt gebracht. Über die Zeit von 1 h hinweg wurde jede Minute ein pH-Wert bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Bei jedem Material wurden drei pH-Wert-Messungen durchgeführt. Es sollte die Tendenz der pH-Wert-Veränderung dokumentiert werden.

3.2.3 Druckfestigkeit der ausgehärteten Zemente

Die mechanische Festigkeit wurde pro Zement mit drei verschiedenen PLR getestet. Sowohl bei maBag als auch bei Zement Bag100Bru wurde das PLR von 1,5 g/ml, 2 g/ml und 2,5 g/ml gewählt. Bei Zement Bag50Bru, der sich auch bei höherem Pulveranteil gut verarbeiten ließ, wurde das PLR von 2 g/ml, 2,5 g/ml und 3 g/ml getestet. Aufgrund des hohen Materialverbrauchs bei der Probenherstellung wurde davon abgesehen, Probenkörper mit der kostenintensiven Referenz ProRoot® MTA herzustellen.

Das Anmischen von Pulver und Flüssigkeit erfolgte mit einem Spatel auf einer Glasplatte für etwa 30 s. Anschließend wurde die Paste in eine Silikonform gestrichen. Für den Druckversuch ergaben sich so zwölf quaderförmige, 6 mm x 6 mm x 12 mm große Prüfkörper. Nach 1 h wurden die Silikonformen mit dem Zement in ein Wasserbad (Hartenstein GmbH, Würzburg Deutschland) gegeben und bei 37 °C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit für 24 h gelagert. Für die Durchführung der Messung wurden die hergestellten Probenkörper aus dem Wasserbad genommen, entformt und mithilfe eines digitalen Messschiebers (Mahr GmbH, Esslingen, Deutschland) auf $\pm 0,01$ mm in ihrer Dicke und Breite vermessen.

Als Druckfestigkeit wird die Widerstandsfähigkeit eines Werkstoffs gegen Druckkräfte bezeichnet. Sie ist durch den Quotienten der maximalen Kraft F_{\max} , welche zum Versagen des Werkstoffs führt, und die Querschnittsfläche der Probe ($d \times b$) festgelegt. Dies ist gemäß der Formel 3 definiert:

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{F}{d \times b} \quad (\text{Formel 3})$$

σ : Druckfestigkeit [N/mm^2]

d : Probendicke [mm]

F : Bruchkraft [N]

b : Probenbreite [mm]

A : Querschnittsfläche [mm^2]

Die Abmessungen der quaderförmigen Prüfkörper wurden in die Software „TestXpert® II“ (Zwick/Roell, Ulm, Deutschland) eingegeben. Anschließend wurde der Quader auf einer Vorrichtung zwischen zwei planen Edelstahlstempeln der Universal-Materialprüfmaschine („Z010“, Firma Zwick/Roell, Ulm, Deutschland) platziert. Die Messung erfolgte mit einer 10 kN-Messdose, welche an der oberen Prüfvorrichtung befestigt war. Der Prüfkörper wurde in der Vertikalen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mm/min bis zum Bruch belastet. Die maximale Stauchung lag bei 30 %. Aus der aufgewendeten Kraft F (N) und der zuvor ermittelten Querschnittsfläche (mm^2) errechnete die Software die Druckfestigkeit σ (N/mm^2). Aus jeweils zehn Messungen für die verschiedenen PLR der drei Zemente wurden der Mittelwert und die Standardabweichung für die Druckfestigkeit (MPa) ermittelt.

3.2.4 Phasenanalyse durch Röntgendiffraktometrie (XRD)

Unter Röntgendiffraktometrie (engl.: X-Ray diffraction, XRD) wird eine Methode zur Untersuchung kristalliner Substanzen bezeichnet. Kristallgitter, welche eine geordnete atomare Struktur aufweisen, sind in der Lage, die eingedrungenen Röntgenstrahlen charakteristisch zu beugen. Die Aufzeichnung der Beugungsereignisse in Beziehung mit einem bestimmten Einstrahlwinkel bei einer definierten Wellenlänge liefert eine qualitative und quantitative Analyse, entsprechend der charakteristischen Strukturmerkmale eines Werkstoffs. Mittels der Analyse-Software werden die

Informationen über Phasenzusammensetzung und mikrostrukturelle Eigenschaften digitalisiert [94]. Amorphe Strukturen können durch die Röntgendiffraktometrie nicht charakterisiert werden. In Abbildung 3 ist die Funktionsweise eines XRD vereinfacht dargestellt.

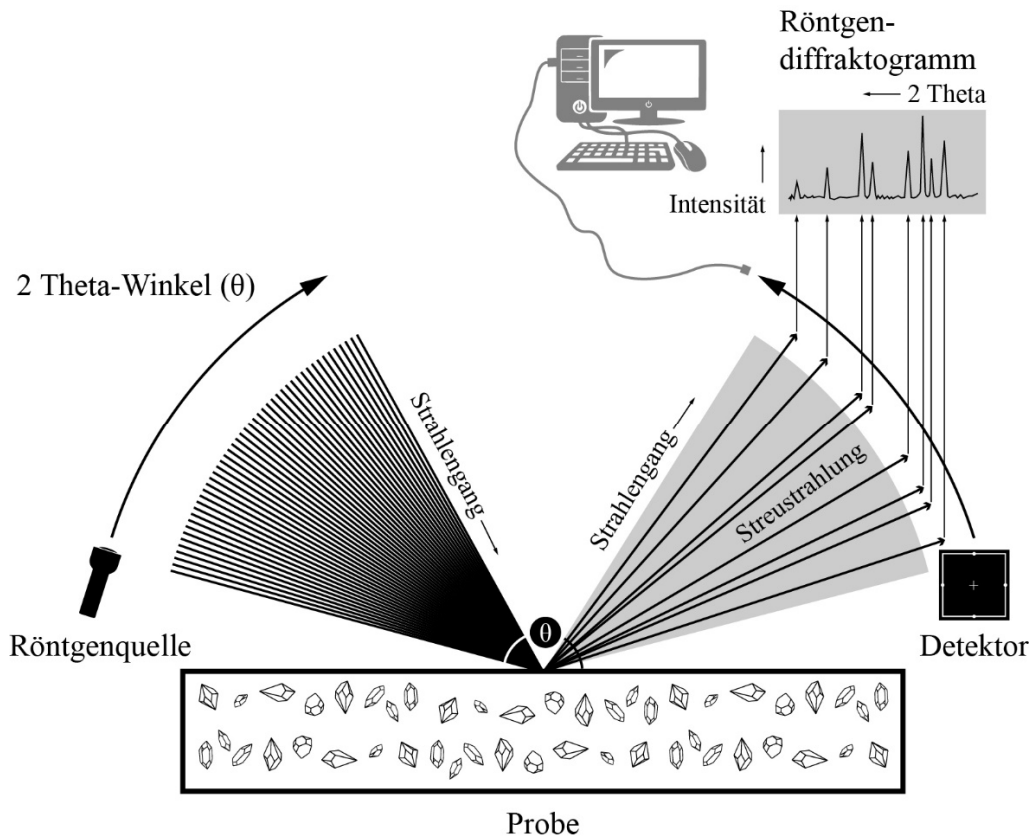


Abbildung 3: Schematischer Aufbau und Strahlengang eines Röntgendiffraktometers (modifiziert nach Petschick [95]).

Für die Messung am Röntgendiffraktometer wurden die ausgehärteten Zemente zuvor 24 h in einen Trockenschrank (Mettler GmbH + Co. KG, Schwabach, Deutschland) gestellt, um einen möglichst hohen kristallinen Anteil messen zu können. Der Zement wurde anschließend mit Mörser und Pistill manuell gemahlen und auf einen Messteller gegeben. Mit einer Glasplatte wurde die Pulverprobe in der Vertiefung des Messtellers komprimiert, um eine glatte Oberfläche mit einheitlichem Niveau zu schaffen. Für die Bestimmung der Phasenzusammensetzung wurde der Messteller in die Vorrichtung des Röntgendiffraktometers (Bruker D8 Advance DaVinci Design Diffractometer, Bruker GmbH, Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland) eingespannt. Die Einstellungen, welche für die Messung angewandt wurden, sind der Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6: Messparameter der Röntgendiffraktometrie zu den experimentellen Zementen.

Messparameter	maBag/Bag100Bru/Bag50Bru
Beschleunigungsspannung	40 kV
Stromstärke	40 mA
Winkelbereich 2θ	7 – 70°
Scangeschwindigkeit	0,4 s/step
Schrittweite	0,02°
Scantyp	Coupled Two Theta/Theta

Die qualitative Analyse wurde durch die Software „Diffrac.EVA“ (Bruker GmbH, Bruker AXS, Karlsruhe Deutschland) ermittelt. Die Auswertung der erhaltenen Diffraktogramme erfolgte mit Hilfe der PDF2 Datenbank (ICDD, Philadelphia, USA). Eine quantitative Aussage über die Phasenzusammensetzung ließ sich mit der Software „Diffrac.TOPAS“ (Bruker GmbH, Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland) treffen. Die Rietveld-Methode ermöglicht mittels Standardisierung der Pulverbeugungsanalyse durch die Verwendung von berechneten Referenzbeugungsmustern auf der Grundlage von Kristallstrukturmodellen eine quantitative Aussage [96]. Das experimentelle Beugungsmuster wird dabei iterativ mit einem Referenzmuster verglichen. Ausgehend von den theoretisch kristallinen Strukturen der enthaltenen Phasen, die mit „Diffrac.EVA“ bestimmt wurden, erfolgte eine Verfeinerung der Parameter Skalenfaktor, Gitterparameter, Kristallitgröße und Mikrodehnung, sodass diese den in der experimentellen Probe vorliegenden Phasen gleichen. Durch die Verfeinerung erhaltenen Parameter wurde die Berechnung des kristallinen Gehalts der vorhandenen Phasen im gemessenen Spektrum ermöglicht.

3.3 Charakterisierung der Sealer

Im weiteren Verlauf wurde auf die Versuchsdurchführung zur Materialcharakterisierung der drei experimentellen Sealer mit einem unterschiedlichen Füllstoffgehalt an mechanisch aktiviertem Bahgdadit-Pulver eingegangen. Das Material wurde nach deutscher Norm DIN EN ISO 6876:2012 auf die Fließfähigkeit getestet und hinsichtlich des qualitativen Polymerisationsgrads mittels Raman-Spektroskopie und der Druckfestigkeit geprüft.

3.3.1 Versuch zur Fließfähigkeit

Die drei verschiedenen Sealerformulierungen wurden nach deutscher Norm (DIN EN ISO 6876:2012) zu Wurzelkanalversiegelungswerkstoffen in der Zahnheilkunde auf ihre Fließfähigkeit geprüft. Es wurden zwei 5 mm dicke Glasplatten auf eine Größe von 40 mm x 40 mm zugeschnitten. Die Glasplatten hatten ein Gewicht von $20 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$. Wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, wurde dem Gemisch aus organischer Matrix, silanisierten Bahgdadit und Photoinitiatoren manuell 1 mol% N,N-Dimethyl-4-Toluidin hinzugefügt. Dieser Zeitpunkt wurde als Mischbeginn definiert. Mittels einer von 0,01 – 1 ml graduierten Spritze („Injekt®-F“ Luer Solo, Braun, Bad Arolsen, Deutschland) wurden $0,05 \text{ ml} \pm 0,005 \text{ ml}$ des gemischten Sealers auf eine der Glasplatten aufgebracht. 180 s nach Mischbeginn wurde die zweite Glasplatte zentral auf den Versiegelungswerkstoff aufgelegt und ein Gewicht von 100 g darauf platziert. Die Gesamtmasse von $120 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$ führte zu einer Kompression der Sealmasse. Nach weiteren 7 min wurde das Gewicht abgenommen und der größte und kleinste Durchmesser der ausgehärteten Scheibe mit Hilfe eines digitalen Messschiebers gemessen. Für jeden der drei Sealer wurden drei Messungen durchgeführt, der Mittelwert berechnet und als Fließfähigkeit notiert [97]. In Abbildung 4 ist der Versuchsaufbau zur Prüfung der Fließfähigkeit gezeigt.



Abbildung 4: Anordnung des Versuchsaufbaus zur Prüfung der Fließfähigkeit. Das 100 g Gewicht ist auf den zwei 20 g Glasplatten mit dem dazwischenliegenden und komprimierten Material platziert.

3.3.2 Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie handelt es sich um ein Verfahren zur Analyse chemischer Strukturen und deren molekularer Zusammensetzung mittels einer monochromatischen Lichtquelle. Bei der Wechselwirkung zwischen den Photonen des Lichts und der zu untersuchenden Probe können unelastische Streuprozesse auftreten, die zur Emission von Licht mit einer anderen Wellenlänge führen. Dieses Phänomen wird als Raman-Effekt bezeichnet. Das gestreute Licht wird gesammelt und liefert in Bezug auf molekulare Schwingungen Informationen über die Probe [98].

Der vorliegende experimentelle Versiegelungswerkstoff besteht aus einer Methacrylat-basierten Matrix, die im unpolymerisierten Zustand C=C-Doppelbindungen enthält. Diese sollten nach der Polymerisation vollständig zu C-C-Einfachbindungen umgesetzt werden, um den Restmonomergehalt und damit die Zytotoxizität eines dentalen Werkstoffs möglichst gering zu halten. Ein hoher Anteil verbleibender Monomere wirkt sich zudem nachteilig auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Materials selbst aus [99]. Im Folgenden wurde die Raman-Spektroskopie genutzt, um die C=C-Valenzschwingung in der unpolymerisierten Probe des Sealers qualitativ zu detektieren und in Vergleich zur polymerisierten Probe zu stellen.

Die Messungen am Raman-Spektrometer (DXR SmartRaman Spektrometer, Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) umfassten die der organischen Matrix ohne Initiatoren, des silanisierten Baghdadit-Pulvers sowie der drei verschiedenen Sealerformulierungen im unpolymerisierten und polymerisierten Zustand. Pro Material wurden jeweils fünf Spektren gemessen. Dabei betrug die Wellenlänge des Lasers 780 nm, um eine vorzeitige Polymerisation der Sealer bei der Messung zu verhindern.

3.3.3 Druckfestigkeit der Sealer

Analog zum Druckversuch der ausgehärteten Zemente wurden die Sealer auf ihre Druckfestigkeit untersucht. Nach dem Anmischen der einzelnen Komponenten wurde die Sealmasse mithilfe einer 5 ml Luer-Lok-Spritze in eine durchsichtige Silikonform mit zwölf quaderförmigen Aussparungen gefüllt. Anschließend wurden die 6 mm x 6 mm x 12 mm großen Probenkörper mit der Polymerisationslampe für 20 s von jeder Seite ausgehärtet. Nach der Aushärtung lagerten die Silikonformen mit den Probenkörpern für 24 h in einem Wasserbad bei 37 °C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Die Durchführung der Druckmessung erfolgte, wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, an der Universal-Materialprüfmaschine („Z010“, Zwick/Roell, Ulm, Deutschland). Die maximale Stauchung wurde dabei auf 50 % erhöht, um einen Bruch der Probenkörper zu garantieren. Im Übrigen wurden alle Prüfparameter aus dem Druckversuch der Zemente übernommen.

3.4 Antibakterielle Wirksamkeit ausgewählter Proben

Die Materialien, die für den Versuch ausgewählt wurden, waren die drei Zementformulierungen maBag (PLR: 2 g/ml), Bag100Bru (PLR: 2 g/ml) und Bag50Bru (PLR: 2,5 g/ml), die Referenz ProRoot® MTA (PLR: 0,5 g/0,18 ml) und Sealer50. Um deren antibakteriellen Effekt beim direkten Kontakt mit adhärenen Bakterien zu bestimmen, wurde der WST-1-Assay angewandt. Das Prinzip dieser biologischen Messung beruht auf einer Umwandlung des wasserlöslichen Tetrazoliumsalz in einen Formazan-Farbstoff durch das Enzym Succinatdehydrogenase. Hierbei kommt es zu

einem Farbumschlag von Magenta zu Gelb-Orange. Das Tetrazoliumsalz dient somit als Marker der Stoffwechselaktivität lebender Zellen. Dabei steht die zu messende Absorption in einem direkt proportionalen Verhältnis zur Anzahl der vorhandenen, vitalen Zellen.

Es wurden Rundproben mit einem Durchmesser von $11,5 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ und einer Höhe von $2 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ angefertigt. Pro Material wurden vier Prüfkörper für den Versuch gewählt. Die weitere Versuchsdurchführung zur antibakteriellen Wirksamkeit wurde in Kooperation mit dem Personal der biologischen Abteilung des Instituts für Funktionswerkstoffe der Medizin und Zahnheilkunde umgesetzt. Zur Probenvorbereitung wurden die Prüfkörper 30 min in 70 %iges Ethanol eingelegt und sterilisiert, dabei wurden sie nach der Hälfte der Zeit gewendet. Anschließend wurden die Probenkörper zur Trocknung unter sterilen Bedingungen an der Luft inkubiert. In Tabelle 7 sind die für den folgenden Versuch genutzten Puffer und Medien, deren Zusammensetzung, Hersteller und der Herstellungsprozess aufgezeigt.

Tabelle 7: Übersicht über die verwendeten Puffer und Medien.

Puffer/Medien	Zusammensetzung	Hersteller	Herstellungsprozess
TSY-Medium	1,2 g Hefeextrakt	Applichem, A1552, 1000	Autoklavieren bei $121 \text{ }^\circ\text{C}$ für 20 min, Lagerung bei Raumtemperatur
	12 g tryptic soy broth	Millipore, A1553, 1.05459.0500	
	400 ml Reinstwasser		
PBS-Puffer	100 ml 10x Dulbecco's phosphate buffered saline	Sigma Aldrich, D1408-500ml	Autoklavieren bei $121 \text{ }^\circ\text{C}$ für 20 min, Lagerung bei Raumtemperatur
	900ml Reinstwasser		
WST-1-Reagenz	Farbstoff WST-1 (4-[3-(4-Iodophenyl)-2- (4-Nitrophenyl)-2H-5- Tetrazolium]-1,3 Benzendisulfonat)	Roche CELLPRO- RO via Sigma Aldrich, 11644807001	1:100-Verdünnung in PBS lt. Herstellerangaben

Die verwendeten Testkeime dieses Versuchs sind *Staphylococcus aureus* (ATCC, 6538) und *Streptococcus mutans* (DSM, 20523). Beide zählen zu den grampositiven und fakultativ anaeroben Bakterien.

Um zu Beginn des Versuchs eine ausreichende Menge an Bakteriensuspension zu erhalten, wurde mit einer Öse eine Kolonie von einer Agarplatte in 10 ml TSY-Medium überführt und unter sterilen Verhältnissen 24 h bei 37 °C im Inkubationsschüttler (Heidolph GmbH & Co KG, Schwabach, Deutschland) gelagert. Nach 24 h wurden 1 ml der angesetzten Kultur zu 30 ml TSY-Medium hinzugegeben und 2 h auf dem Inkubationsschüttler aufbewahrt. Anschließend wurden die Prüfkörper in einer 24-Well-Platte angeordnet und jeweils 1 ml der Bakteriensuspension zu den Proben pipettiert. Die 24-Well-Platte wurde daraufhin 24 h im Inkubator (Heraeus via Thermo Fisher Scientific Germany BV & Co KG, Braunschweig, Deutschland) bei 37 °C ohne Schütteln gelagert. Die Anordnung der Prüfkörper in der 24-Well-Platte ist in Abbildung 5 dargestellt.

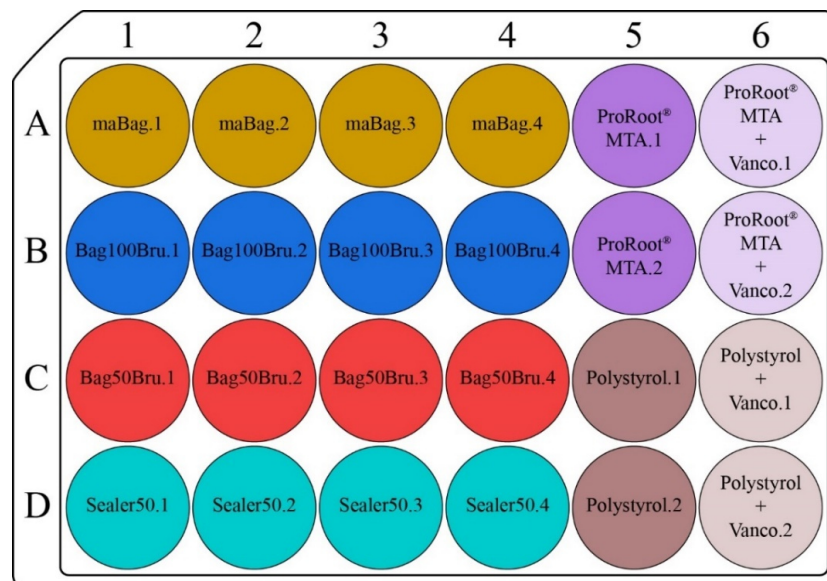


Abbildung 5: Anordnung der Prüfkörper in der 24-Well-Platte mit einer Bakterienart. A1 – 4 = maBag, B1 – 4 = Bag100Bru, C1 – 4 = Bag50Bru, D1 – 4 = Sealer50, A5/B5 = ProRoot® MTA als materialtechnische Negativkontrolle, A6/B6 = ProRoot® MTA mit 1 mg/ml Vancomycin als Positivkontrolle (antibakterielle Wirkung), C5/D5 = Polystyrol als assaytechnische Negativkontrolle/ohne Prüfkörper, C6/D6 = Polystyrol mit 1 mg/ml Vancomycin als assaytechnische Postivkontrolle/ohne Prüfkörper (antibakterielle Wirkung).

Als antimikrobielle Positivkontrolle diente das Zellkultur-Polystyrol der 24-Wellplatte (Nunc™ via VWR®, 734-0992) plus Zugabe des Antibiotikums Vancomycin. Daneben wurden zwei Prüfkörper der Referenz ProRoot® MTA ebenfalls mit 1 mg/ml Vancomycin im TSY-Medium versetzt und als weitere antimikrobiell wirksame Positivkontrolle gewertet. Als assaytechnische Negativkontrolle nutzte man das Zellkultur-Polystyrol der 24-Wellplatte, als materialtechnische Negativkontrolle und Referenz dienten zwei Prüfkörper ProRoot® MTA.

Bei den zu prüfenden Materialien wurde angenommen, dass diese keine löslichen Substanzen abgeben und nur der direkte Kontakt mit den Prüfkörpern einen antibakteriellen Effekt hervorrufen würde. Aus diesem Grund wurden nicht-adhärenente Bakterien von den Proben der 24-Well-Platte abgesaugt. Anschließend folgte ein Waschen der Proben mit jeweils 1 ml PBS-Puffer und dessen Absaugung. Um die Zellaktivität der adhärenenten Bakterien nachzuweisen wurde jeweils 0,5 ml der WST-1-Gebrauchslösung auf die Proben der 24-Well-Platte pipettiert und für 1 h ohne Schütteln in den Inkubator gestellt.

Im Anschluss wurden auf eine 96-Well-Platte jeweils 2 x 200 µl aus den Überständen der Prüfkörper und jeweiligen Kontrollen pipettiert, sodass für jedes biologische Replikat (Prüfkörper) jeweils zwei technische Replikate für die Messung zur Verfügung standen. Als Blank wurden 2 x 200 µl der reinen WST-1-Gebrauchslösung auf die 96-Well-Platte gegeben. Im ELISA-Reader (Spark 20M, Tecan Deutschland GmbH, Crailsheim, Deutschland) wurde der entstandene Farbumschlag mit einem Messfilter von 450 nm und einem Referenzfilter von 650 nm gemessen. Der ausgegebene Wert entsprach dem der optischen Dichte, ermittelt aus der Differenz von $OD_{450\text{ nm}}$ und $OD_{650\text{ nm}}$. Aus den ausgegebenen Rohdaten wurde wiederum die Differenz mit dem Leerwert der WST-1-Gebrauchslösung gebildet. Anhand der erhaltenen Daten wurden der Mittelwert und die Standardabweichung für die Zellaktivität der Bakterien in Kontakt mit den verschiedenen Materialien bestimmt.

3.5 Röntgensichtbarkeit ausgewählter Proben

Die Durchführung zum Versuch der Röntgensichtbarkeit orientierte sich an der deutschen Norm DIN EN ISO 13116:2014 zu Prüfverfahren zur Bestimmung der Röntgensichtbarkeit von Materialien in der Zahnheilkunde [100]. Für den Versuch wurden die drei Zementformulierungen maBag (PLR: 2g/ml), Bag100Bru (PLR: 2 g/ml) und Bag50Bru (PLR: 2,5 g/ml), der ProRoot® MTA-Zement (PLR: 0,5 g/0,18 ml) und Sealer50 ausgewählt. Die Formen für die Materialproben wurden aus 1 mm dicken Titanplättchen hergestellt, in die ein Loch mit einem Durchmesser von 10 mm gebohrt wurde. Die Plättchen wurden auf einer röntgenstrahlendurchlässigen Glasplatte fixiert und die Aussparung mit dem zu untersuchenden Material gefüllt, sodass 1 mm dicke Probenkörper entstanden. Es wurden jeweils fünf Formen für fünf separate Röntgenbildaufnahmen mit dem jeweiligen Material befüllt.

Die Röntgenaufnahmen erfolgte 24 h nach der Herstellung der Prüfkörper mit dem Intraoralstrahler „Heliodont Plus“ (Dentsply Sirona Deutschland GmbH, Bensheim, Deutschland). Die Aufnahmen wurden mit einer Röhrenspannung von 60 kV, einem Röhrenstrom von 7 mA und einer Bestrahlungszeit von 0,20 s angefertigt. Mittels eines zugeschnittenen Distanzstücks wurde ein konstanter Fokus-Film-Abstand von 40 cm gewährleistet. Zur Anfertigung der Röntgenbilder wurde ein Aluminiumstufenkeil neben dem Titanplättchen auf der Glasplatte platziert. Die zehn Stufen des Aluminiumkeils verfügen über unterschiedliche Dicken von 0,5 – 5 mm in Abständen von 0,5 mm. Die Aufnahmen erfolgten im rechten Winkel zur Speicherfolie („Vista Scan Plus“, Größe 2, Dürr Dental SE, Bietigheim-Bissingen, Deutschland), auf der Probenkörper und Aluminiumstufenkeil mittig angeordnet wurden. Nach dem Auslösen des Röntgenbildes erfolgte die Digitalisierung durch einen Speicherfolienscanner („Vista Scan“, Dürr Dental SE, Bietigheim-Bissingen, Deutschland). In Abbildung 6 ist die Anordnung des Aluminiumstufenkeils mit Titanplättchen auf der Glasplatte für die Röntgenbildaufnahmen gezeigt.

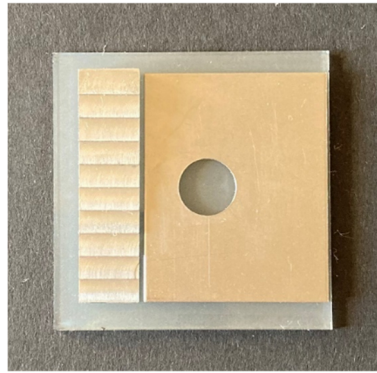


Abbildung 6: Anordnung des Versuchsaufbaus zur Ermittlung der Röntgensichtbarkeit. Aluminiumtreppe (absteigende Dicke von oben nach unten) und das 1 mm dicke Titanplättchen mit einer 10 mm runden Aussparung für das zu testende Material, zusammen auf einer Glasplatte platziert.

Die Auswertung der digitalen Röntgenbilder erfolgte mit der Software „Image J“ (Wayne Rasband, National Institutes of Health, USA). Auf jedem Röntgenbild wurde zunächst der mittlere Grauwert für jede Stufe des Aluminiumkeils bestimmt. Dafür wurde ein rechteckiger Bereich innerhalb der Software definiert, um bei allen Messungen eine gleich große Fläche zu ermitteln. Aus diesen Daten wurde jeweils der Mittelwert für den Grauwert der Stufen 1 – 10 berechnet. Für jede Aluminiumstufe wurde anschließend der ermittelte Grauwert gegen die Dicke der dazugehörigen Stufe aufgetragen, woraus sich ein Graph ergibt. Als Wert für die Röntgensichtbarkeit eines Probenkörpers mit der Dicke T_S dient das Aluminiumäquivalent. Aus dem Graphen soll sich der entsprechende Wert für Aluminium (T_A) für die einzelnen Proben ermitteln lassen. Durch das Verhältnis T_A/T_S wird der Wert für die Röntgensichtbarkeit eines Probenkörpers mit einer Dicke von 1,0 mm angegeben. Pro Röntgenbild eines Materials wurden jeweils drei Messungen für den mittleren Grauwert durchgeführt. Aus diesen drei Messungen wurde wiederum der Mittelwert festgelegt. Für jedes Material ergab sich so der Grauwert, mit dem anhand des Graphen das Aluminiumäquivalent (mm) und somit die Röntgensichtbarkeit bestimmt werden konnte. In Abbildung 7 ist der Graph, welcher sich aus den mittleren Grauwerten der zehn Aluminiumstufen ergibt, gezeigt.

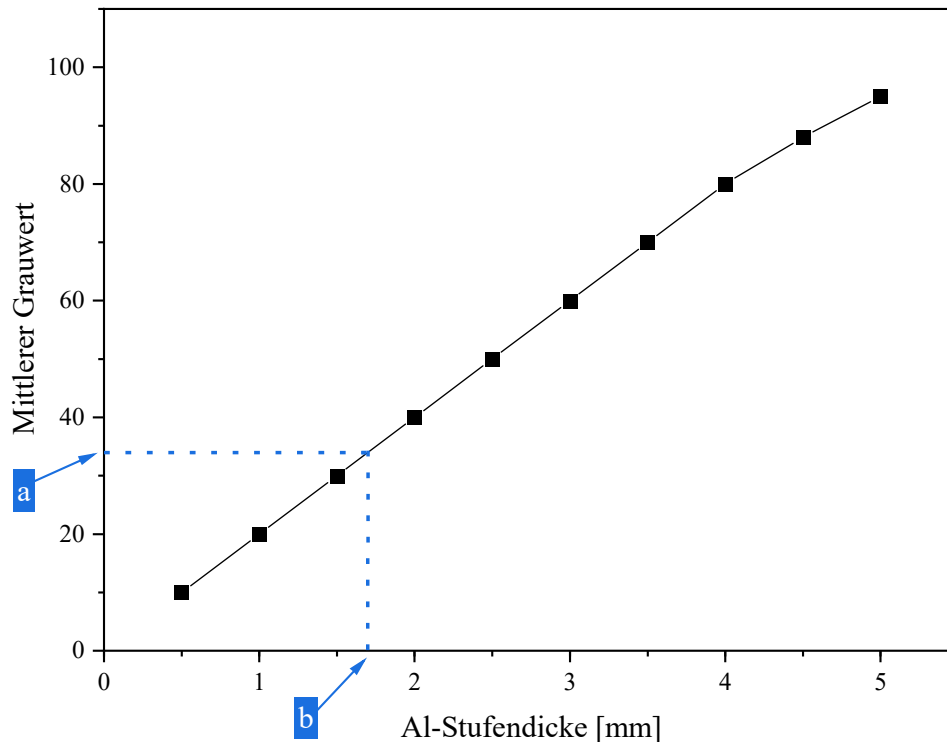


Abbildung 7: Bestimmung der Röntgensichtbarkeit anhand des Graphen (modifiziert nach DIN EN ISO 13116 [100]). Jeder der zehn Aluminiumstufen (0,5 – 5 mm) wurde ein mittlerer Grauwert (■) anhand der Röntgenaufnahmen des Aluminiumstufenkeils zugeordnet. Mithilfe des Graphen kann für den gemessenen mittleren Grauwert eines Probenkörpers das entsprechende Aluminiumäquivalent zugewiesen werden. a: Mittlerer Grauwert des Probenkörpers, b: Aluminiumäquivalent des Probenkörpers (mm).

3.6 In-vitro-Versuch am Rinderzahn

Sechs bovine Zähne wurden sowohl mit den neu entwickelten als auch mit bewährten endodontischen Materialien aus der Zahnheilkunde gefüllt, um einen Eindruck von der praxisnahen Verarbeitung und Anwendung der experimentellen Wurzelfüllmaterialien zu erhalten. Im Anschluss wurde eine volumetrische Farbstoffpenetrationstestung zur Untersuchung der Dichtigkeit der jeweiligen Wurzelkanalfüllung durchgeführt.

3.6.1 Aufbereitung und Spülung der Testzähne

Für den Versuch wurden sechs seitliche Frontzähne der zweiten Dentition von Rindern ausgewählt. Nach der Extraktion wurden die Zähne in 1 %iger Chloramin-T-Lösung (Apotheke des Universitätsklinikums Würzburg) bei Raumtemperatur gelagert. Zur

Standardisierung wurden die bovinen Zähne von koronal und apikal mit einer diamantierten Bandsäge (EXAKT-Apparatebau, Otto Herrmann, Norderstedt, Deutschland) auf eine Länge von 18 mm (8 mm Kronenlänge, 10 mm Wurzellänge) gekürzt. Die Länge wurde ausgehend vom tiefsten Punkt der Schmelz-Zement-Grenze von vestibulär festgelegt. Das Pulpagewebe wurde mit Hilfe von K-Feilen (ISO 40, VDW GmbH, München, Deutschland) entfernt und der Wurzelkanal mit destilliertem Wasser gespült. Anschließend erfolgte die Erweiterung und Normierung des Wurzelkanals auf einen Durchmesser von 2,3 mm mit einer Hartmetallfräse (410 RFX 023, 15 mm Länge, BUSCH & CO. GmbH & Co. KG, Engelskirchen, Deutschland) im Fräsgerät F1 Degussa (DeguDent GmbH, Hanau, Deutschland). Um einen geradlinigen Zugang zu schaffen, wurde das koronale Pulpenkavum mit zylindrischen Diamantschleifern (Nr. 882 314 012, Komet Dental, Gebr. Brasseler GmbH & Co. KG, Lemgo, Deutschland) in einem roten Winkelstück (INTRA matic, Lux 2 24 LN, KaVo Dental, Biberach, Deutschland) unter Wasserkühlung (50 ml/min) erweitert. Unter Verwendung eines Rosenbohrers (Nr. 191 204 180, Pulpabohrer „Müller“, Komet Dental, Gebr. Brasseler GmbH & Co. KG, Lemgo, Deutschland) in einem blauen Winkelstück (INTRA matic, Lux 2 20 LN, KaVo Dental, Biberach, Deutschland) wurden verbliebene Überhänge von koronal entfernt.

Vor der Wurzelkanalfüllung wurden die sechs Testzähne in ein Ultraschallbad (Bandelin Sonorex, Berlin, Deutschland) zur endodontischen Spülung gegeben. Die bovinen Zähne wurden für 30 min in 3 %iger Natriumhypochlorit-Lösung (NaClO, Apotheke des Universitätsklinikums Würzburg) gereinigt, gefolgt von 2 min in 2 %iger Ethylendiamintetraacetat-Lösung (EDTA, lege artis Pharma GmbH + Co. KG, Dettenhausen, Deutschland). Im Anschluss wurden die Zähne wiederum 3 min in 3 %iger NaClO-Lösung gegeben. Zwischen jedem Wechsel der Spüllösungen wurde der Wurzelkanal mit destilliertem Wasser und einem Interdentalbürstchen (0,8 mm, grün, TePe D-A-CH GmbH, Hamburg, Deutschland) gereinigt.

3.6.2 Wurzelkanalfüllung und Deckfüllung

In Abbildung 8 ist eine Übersicht der ausgewählten Materialien sowie die Zusammensetzung der jeweiligen Wurzelkanalfüllung der sechs bovinen Zähne dargestellt.

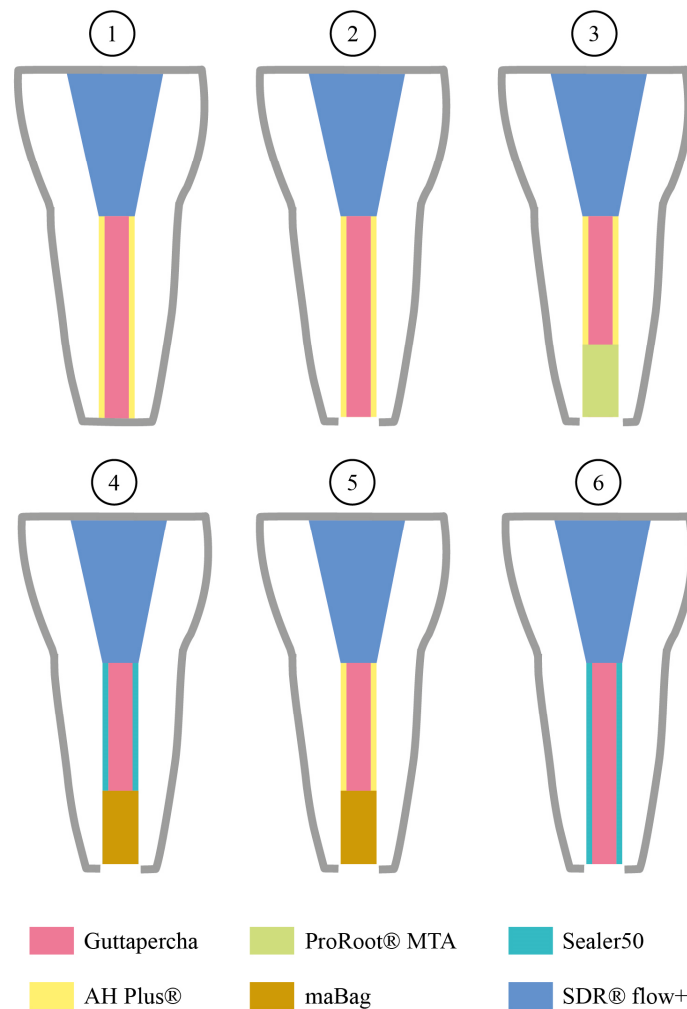


Abbildung 8: Übersicht über die verschiedenen Wurzelkanalfüllungen. Dargestellt sind die sechs in der Länge normierten Rinderzähne mit den jeweiligen Wurzelkanalfüllungen der verwendeten Materialien. 1 = Negativkontrolle, 2 = Positivkontrolle, 3 = ProRoot® MTA, 4 = Sealer50 & maBag, 5 = maBag, 6 = Sealer50. Alle Zähne wurden koronal mit dem fließfähigen Komposit SDR® flow+ verschlossen. Die graue Linie stellt die jeweilige Versiegelung der Zähne dar. Mit Ausnahme der Negativkontrolle, deren Oberfläche vollständig versiegelt wurde, ist der Bereich der apikalen Öffnung bis 1 mm im Durchmesser der Zähne 2 – 6 nicht versiegelt worden.

Um ein ordentliches Arbeiten zu gewährleisten, wurden die Zähne zunächst von apikal mit Parafilm® M (Bemis Company, Neenah, USA) abgedichtet und anschließend auf einer 40 x 40 mm großen Glasplatte mithilfe eines knetbaren Silikons (Polysiloxan, Omnident Dental-Handelsgesellschaft mbH, Rodgau, Deutschland) fixiert.

Die Wurzelkanalfüllung erfolgte von orthograd unter Einsatz des OP-Mikroskops (OPMI 111, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) bei 0,6-facher Vergrößerung. Für den apikalen Plug wurde der Zement auf einer Glasplatte angemischt, mit einer Applikationshilfe („Applikatorpistole“, Innendurchmesser 1,2 mm, LyDenti®, Großbeeren, Deutschland) aufgenommen und apikal platziert. Mittels abgemessener Papierspitze (roeko, ISO-Gr. 080, Coltène/Whaledent GmbH + Co. KG, Langenau, Germany) und Plugger (Gr. 12, Hu-Friedy, Chicago, USA) wurde der Zement verdichtet. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis der apikale Plug eine Höhe von 4 mm erreichte. Mit in destilliertem Wasser getränkten Einmal-Applikatoren (Microbrush® gelb, Young Innovations Europe GmbH, Heidelberg, Deutschland) wurden anschließend die Kanalwände von Zementresten gereinigt. Nach der Trocknung konnten die Kanalwände mithilfe von Papierspitzen (roeko, ISO-Gr. 080, Coltène/Whaledent GmbH + Co. KG, Langenau, Germany) mit dem jeweiligen Sealer dünn benetzt werden. Im Falle des experimentellen, Methacrylat-basierten Sealers erfolgte vor der Applikation eine Konditionierung der Kanalwände mit einem Universaladhäsiv (Scotchbond™ Universal, 3M Deutschland GmbH, Neuss, Deutschland) und dessen Lichthärtung (20 s, bluephase, Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein). Nach dem Applizieren der experimentellen Sealer-Matrix erfolgte eine erneute Lichthärtung für 20 s. Der Wurzelkanal wurde unter Zuhilfenahme einer „Obturation Gun“ (180 °C, B&L SuperEndo Beta, B&L Biotech, USA) mit Guttapercha schrittweise bis 1 mm unter die Schmelz-Zement-Grenze gefüllt. Es wurde die Squirting-Technik angewandt, bei der jede einzelne Schicht der erwärmten Guttapercha mit einem Plugger im Wurzelkanal verdichtet wurde.

Vor der Deckfüllung wurden in der koronalen Kavität die Reste von Sealer und Guttapercha mit in Ethanol (70 %, Otto Fischar GmbH & Co. KG, Saarbrücken, Deutschland) getränkten Einmal-Applikatoren entfernt. Anschließend wurde die Guttapercha im Wurzelkanal durch einen Tropfen Komposit (SDR® flow+, Dentsply

DeTrey GmbH, Konstanz, Deutschland) und dessen Polymerisation (20 s) abgedeckt. Es folgte die Konditionierung des Schmelzes mit 37 %iger Phosphorsäure (Omni-Etch, Omnident Dental-Handelsgesellschaft mbH, Rodgau, Deutschland) für 30 s und das Abspülen mit Wasser für 20 s. Nach dem Trocknen wurde das Dentin mit Scotchbond™ Universal für jeweils 20 s konditioniert und lichtpolymerisiert. Die koronale Kavität wurde anschließend mit dem fließfähigen Komposit in jeweils 4 mm Schichten aufgefüllt, dabei wurde jede Schicht für etwa 20 s lichtgehärtet.

3.6.3 Röntgenkontrolle

Um die Wandständigkeit der Wurzelkanalfüllungen zu kontrollieren, wurde von allen Zähnen eine digitale Röntgenkontrollaufnahme mittels Röntgenspeicherfolie (Vista Scan Plus, Größe 4, Dürr Dental SE, Bietigheim-Bissingen, Deutschland) in vestibulo-oraler Richtung angefertigt. Anschließend wurden die Zähne in einem Wasserbad (Hartenstein GmbH, Würzburg, Deutschland) bei 100 % Luftfeuchtigkeit und 37 °C aufbewahrt. In Abbildung 9 ist ein digitales Bild der Röntgenbildaufnahme eines wurzelkanalbehandelten und -gefüllten Rinderzahnes gezeigt.



Abbildung 9: Digitales Bild der Röntgenaufnahme in vestibulo-oraler Richtung eines in der Länge normierten Rinderzahnes mit einer Wurzelkanalfüllung aus AH Plus® und Guttapercha.

3.6.4 Volumetrischer Farbstoffpenetrationstest

Für den volumetrischen Farbstoffpenetrationstest wurden die endodontisch behandelten Zähne im Durchmesser bis 1 mm vor der apikalen Öffnung versiegelt und für drei Tage in eine Methylenblau-Lösung (2 % Methylenblau B, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) eingelegt. Nach Entfernung der Versiegelung erfolgte deren Auflösung in 65 %iger Salpetersäure (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) für weitere drei Tage. Die Konzentration des von apikal in den Zahn eingedrungenen und in Lösung gegangenen Farbstoffs konnte anschließend mit dem UV/Vis-Spektrophotometer (G10S UV-VIS BIO, Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) gemessen werden.

Erstellung einer Kalibriergerade

Zur Bestimmung der Farbstoffkonzentration wurde zunächst eine Verdünnungsreihe für die Erstellung einer Kalibriergerade angefertigt. Beim Vermischen einer zuvor hergestellten 2 %igen Methylenblau-Lösung mit der 65 %igen Salpetersäure war eine sukzessive Veränderung der Farblösung zu beobachten, was vermutlich auf eine partielle Protonierung der Aminogruppe der Methylenblauverbindung zurückzuführen ist. Da bei dieser Methode die mit Methylenblau gefärbten Zähne für drei Tage in Kontakt mit der 65 %igen Salpetersäure standen, wurde eine Lösung aus 2 ml der 2 %igen Methylenblau-Lösung und 3 ml der 65 %igen Salpetersäure hergestellt und erst nach drei Tagen die Verdünnungsreihe mit Reinstwasser angefertigt. Nach Herstellung verschiedener Konzentrationen mit Reinstwasser und der Ermittlung eines geeigneten Konzentrationsintervalls wurden fünf verschiedene Kalibrierlösungen ausgewählt. Die Lösungen mit bekannter Konzentration wurden im UV/Vis-Spektrophotometer vermessen und die Kalibriergerade anhand der ermittelten Absorptionsmaxima bei 587 nm erstellt. In Abbildung 10 (a) ist das Wellenlängen-Spektrum der Lösungen mit bekannter Konzentration aufgezeigt. Abbildung 10 (b) zeigt die mithilfe der Absorptionsmaxima bei 587 nm erstellte Kalibriergerade.

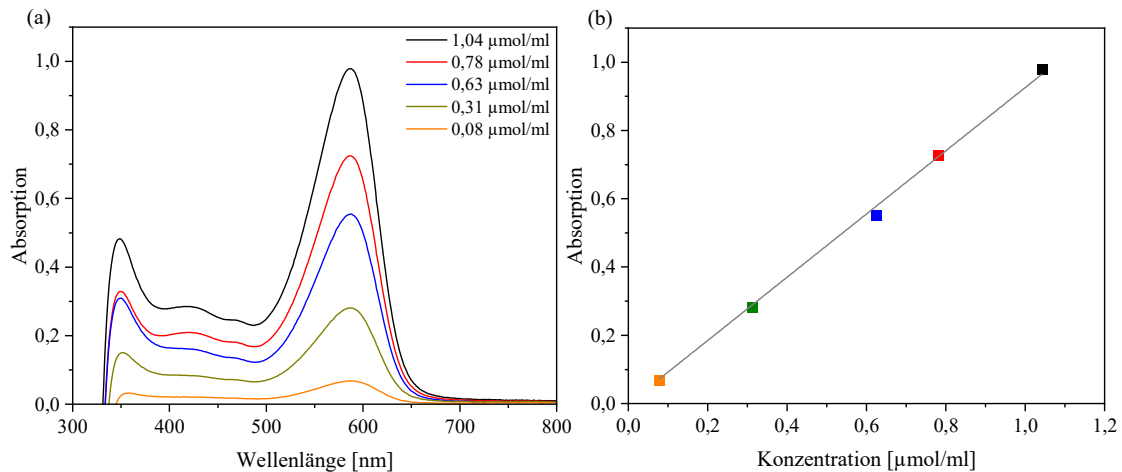


Abbildung 10: Erstellung der Kalibriergerade für die Messungen am UV/Vis-Spektrophotometer. (a) Absorptionsspektren der UV/Vis-Spektroskopie verschieden konzentrierter Methylenblau-/Säure-Lösungen; (b) Kalibriergerade, erstellt anhand der Absorptionsmaxima bei 587 nm der Methylenblau-/Säure-Lösungen mit bekannter Konzentration.

Die Absorptionsmaxima bei 350 nm wurde für die Bestimmung der Farbstoffkonzentration als unerheblich angesehen, da der Stoff Methylenblau Licht im sichtbaren Bereich zwischen 530 – 700 nm absorbiert. Für den Versuch wurden auftretende Peaks in diesem Wellenlängenbereich deshalb relevant. Über eine Geradengleichung kann die Kalibriergerade das Verhältnis zwischen der gemessenen Absorption und der dabei vorliegenden Farbstoffkonzentration darstellen (Formel 4):

$$y = m \times x + t \quad (\text{Formel 4})$$

y: gemessene Absorption

x: Konzentration [$\mu\text{mol/ml}$]

m: Steigung der Geraden

t: y-Achsenabschnitt

Anhand der Kalibriergerade ist so die Berechnung der Konzentration des von den Zähnen aufgenommenen und in Lösung gegangenen Farbstoffs ermittelbar. Dabei entspricht t dem y-Achsenabschnitt, der idealerweise gegen null läuft. Durch m ist die Steigung der Geraden festgelegt, y definiert die gemessene Absorption des in Lösung gegangenen Farbstoffs und x beschreibt die gesuchte Konzentration in $\mu\text{mol/ml}$.

Vorversuch Versiegelung

Bei einem ersten Probelauf war festzustellen, dass eine Versiegelung mit zwei Schichten Nagellack nicht suffizient war und neben dem von der Versiegelung ausgesparten, apikalen Teil der Wurzel auch Teile der Krone von außen blau eingefärbt waren. Um festzustellen, wie weit das Methylenblau von außen in die Zahnhartsubstanz eines bovinen Zahnes eindringen kann, wurde ein nicht wurzelkanalbehandelter und unversiegelter seitlicher Frontzahn für drei Tage in 2 ml der 2 %igen Methylenblau-Lösung eingelegt. Dabei ragte die Wurzelspitze aus der Lösung heraus, um ein Eindringen der Lösung in den Wurzelkanal und die Färbung von innen zu verhindern. Anschließend wurden sowohl von dem in die Farblösung eingelegten Zahn als auch von einem gänzlich unbehandelten seitlichen Frontzahn Querschnitte angefertigt und Aufnahmen mit dem Stereomikroskop (Carl Zeiss Discovery V.20, Carl Zeiss AG, Feldbach, Schweiz) erstellt. In Abbildung 11 ist der Querschnitt eines unbehandelten Rinderzahnes im Vergleich zu dem Querschnitt eines mit Methylenblau eingefärbten Rinderzahnes dargestellt.

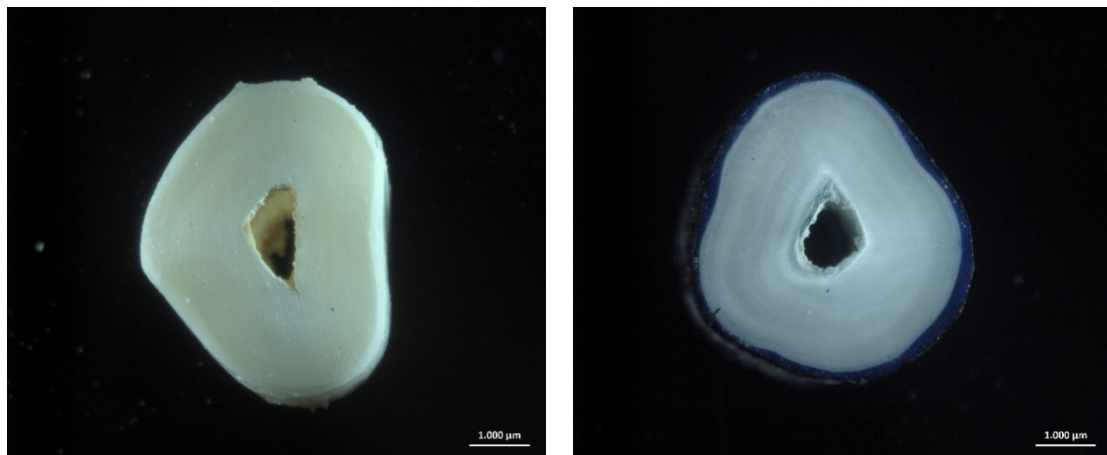


Abbildung 11: Stereomikroskop-Aufnahme des Querschnitts boviner Zähne. Links: Querschnitt eines unbehandelten Zahnes. Rechts: Querschnitt eines mit Methylenblau eingefärbten Zahnes.

Dabei konnte beobachtet werden, dass vor allem die Wurzelaußenkontur eine tiefblaue Färbung annahm. Entsprechend der konzentrisch verlaufenden Wachstumslinien des Dentins sind sowohl bei dem nicht eingefärbten als auch bei dem eingefärbten Querschnitt hellere und dunklere Ringe zu beobachten, die bei dem eingefärbten Zahn

jedoch deutlicher hervortraten. Für den Versuch wurde geschlussfolgert, dass eine der Farblösung nicht standhaltende Versiegelung mit Nagellack zu ausschlaggebenden Veränderungen der Ergebnisse führen kann.

Schließlich wurde als erste Schicht der Versiegelung nach einem erfolgreichen Testlauf Scotchbond™ Universal (3M Deutschland GmbH, Neuss, Deutschland) gewählt. Nach Applikation einer dünnen Schicht bis 1 mm im Durchmesser vor der apikalen Öffnung und der anschließenden Polymerisation für 20 s von jeder Seite des Zahnes wurde Nagellack als zweite Versiegelungsschicht aufgetragen. Bei der Negativkontrolle erfolgte eine vollständige Versiegelung aller Zahnoberflächen. Nach 24 h Trocknung unter dem Abzug wurden die versiegelten Zähne in 10 ml Rollrandgläser (Hartenstein GmbH, Würzburg Deutschland) mit 2 ml der 2 %igen Methylenblau-Lösung luftdicht verschlossen und für drei Tage im Wasserbad bei 37 °C und 100 % Luftfeuchtigkeit gelagert. Hiernach wurden die Zähne mit Reinstwasser abgewaschen und die Versiegelung mittels Skalpell (No. 15, Feather Safety Razor Co., Ltd, Japan) und Schleifpapier (P500, WS-FLEX 18-B, Hermes Schleifmittel GmbH, Hamburg, Deutschland) entfernt. Für die Auflösung in 3 ml der 65 %igen Salpetersäure wurden die Zähne für drei Tage in 15 ml Zentrifugenröhrchen (Greiner Bio-One International GmbH, Kremsmünster, Österreich) aufbewahrt. Um den aufgelösten Debris von der extrahierten Farblösung zu trennen, wurden die erhaltenen Lösungen bei 4500 rpm für 5 min zentrifugiert (Sigma® 3–16 K, Sigma Laborzentrifugen GmbH, Osterode am Harz, Deutschland). Anschließend wurden 2 ml der jeweiligen Lösung abpipettiert und die Konzentration des von den Zähnen aufgenommenen und in Lösung gegangenen Farbstoffs mit dem UV/Vis-Spektrophotometer bestimmt.

Für die Messung am UV/Vis-Spektrophotometer wurden Einmal-UV-Küvetten (1,5 ml halbmikro, Brand GmbH + Co. KG, Wertheim, Deutschland) mit 1 ml der zu untersuchenden Farblösung befüllt. Die Steuerung erfolgte über die VISIONlite™ 5 Software (ThermoFischer Scientific, Waltham, USA). Der erfasste Wellenlängenbereich betrug 200 – 800 nm, die Absorption wurde in einem Intervall von 1 nm erfasst. Abhängig von ihren Stoffeigenschaften kann eine Substanz einen oder mehrere Peaks im gemessenen Absorptionsspektrum aufweisen. Eine Zunahme der Absorbanz bei einer

bestimmten Wellenlänge kann mit der steigenden Konzentration eines Stoffes einhergehen. Bei zu hoch konzentrierten Lösungen konnte kein eindeutiges Absorptionsmaximum bestimmt werden, weshalb die entsprechenden Lösungen in einem Verhältnis von 1:10 mit Reinstwasser verdünnt wurden. Mit den gemessenen Werten für die Absorptionsmaxima bei 587 nm wurden anhand der Kalibriergerade die gesuchten Konzentrationen ermittelt. Im Anschluss wurde das Ergebnis mit dem Verdünnungsfaktor 10 multipliziert, um den definitiven Wert für die Konzentration des Farbstoffs, welcher jeweils von den sechs Zähnen aufgenommen wurde, bestimmen zu können.

3.7 Statistik

Für die statistische Analyse wurde das Programm Sigma-Plot (Version 12.5, Systat Software GmbH, San José, CA, USA) verwendet. Die auf statistische Signifikanz untersuchten Daten wurden als Mittelwert \pm Standardabweichung angegeben. Zunächst wurden die einzelnen Daten der untersuchten Variablen mittels des Shapiro-Wilk-Tests ($p = 0,05$) hinsichtlich einer Gauss'schen Normalverteilung überprüft. Zur Prüfung der Varianz-Homogenität innerhalb der einzelnen Gruppen diente der Levene-Median-Test. Die statistische Analyse wurde mit einer einfaktoriellen Varianzanalyse (One-Way ANOVA) durchgeführt und anschließend der Holm-Sidak- oder Tukey-Test für den Vergleich der experimentellen Daten angewandt. Das Signifikanzniveau wurde entsprechend dem orientierenden Charakter der Untersuchung auf $p \leq 0,05$ festgesetzt.

4 Ergebnisse

4.1 Materialcharakteristika der experimentellen Zemente

Nachfolgend werden die Ergebnisse zu den Versuchen der Injizierbarkeit, des Verlaufs des pH-Wertes während der Abbindezeit, der Druckfestigkeit und der Phasenzusammensetzung durch Röntgendiffraktometrie zu den experimentellen Zementen dargestellt.

4.1.1 Injizierbarkeit der Zementpasten

Die allgemeine Injizierbarkeit der Zementpasten wurde anhand einer Extrusionskraft-Verfahrweg-Kurve charakterisiert. Die aufgebrachte Extrusionskraft (N) wird dabei in Abhängigkeit zum Verfahrweg (mm) des Spritzenkolbens während des Injektionsversuchs dargestellt. Die Kraftgrenze des Versuchs wurde auf 200 N festgelegt, um im Falle einer manuellen Injektion ein einfaches Extrudieren ohne hohen Kraftaufwand garantieren zu können. In Abbildung 12 ist der Injektionsprozess der drei getesteten Zementpasten bei jeweils unterschiedlichem PLR aufgezeigt.

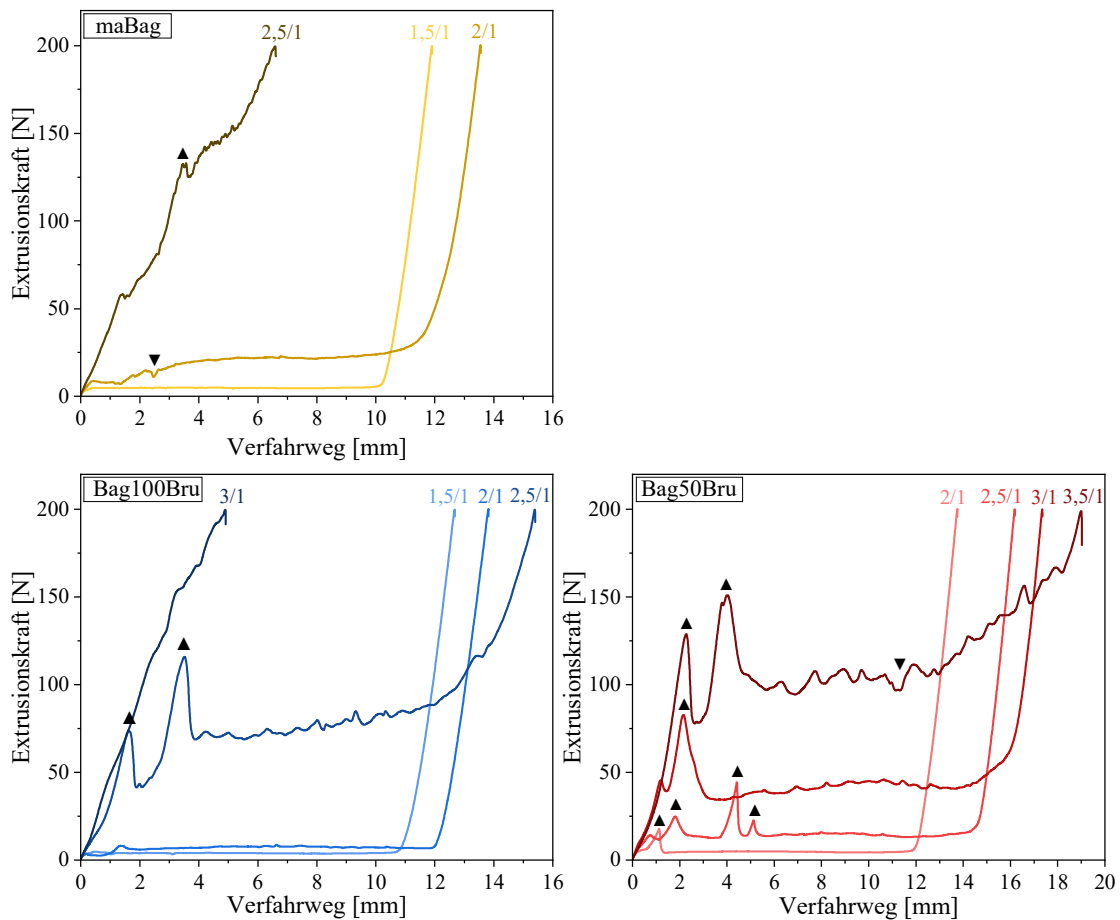


Abbildung 12: Verlauf der Extrusionskraft-Verfahrweg-Kurven der drei Zementformulierungen. Die Injizierbarkeit der Zementpasten maBag, Bag100Bru und Bag50Bru wurde mit unterschiedlichen PLR getestet. Jede Messkurve ist mit dem entsprechenden Zahlenwert des PLR (g/ml) gekennzeichnet. ▲: Agglomeratbildungen, ▼: Luftblasen.

Die Extrusionskraft nahm in Abhängigkeit zum Verfahrweg des Spritzenkolbens bei jedem der drei Zemente mit steigendem PLR zu. Je höher der Pulveranteil, desto höher die Kraft, die zum Injizieren der Zementpasten aufgewendet werden musste. Der Verlauf einer idealen Paste ist durch einen initialen Anstieg der Extrusionskraft und ein anschließendes Kraftmaximum, welches beim Injektionsprozess auf ein Plateau absinkt, gekennzeichnet. Ein gleichmäßig verlaufendes Kraftplateau deutet auf eine hohe Homogenität der Paste hin. Beim Entleeren der Spritze steigt die Kraft abschließend auf ein Maximum an, das der zuvor festgelegten Kraftgrenze entspricht. Die Kraftgrenze wurde in diesem Fall auf 200 N festgelegt. Die Messkurven der einzelnen Zementpasten zeigen jedoch mehrere Mängel auf. Auffallend sind die Agglomeratbildungen, die durch eine nicht vollständig homogene Vermengung der Zementpasten entstehen können. In der

Messkurve sind Agglomerate an den einzelnen Peaks der Extrusionskraft bis zur Überwindung der verstopften Kanüle zu erkennen. Bei den Zementpasten maBag und Bag100Bru kam es bei einem hohen Pulveranteil durch die rasche Agglomeratbildung zur vorzeitigen Beendigung des Injektionsprozesses. Dabei konnte die Zementpaste nicht vollständig aus der Spritze entleert werden. Eine weitere Schwierigkeit stellt das Befüllen der Spritze dar, wodurch Luftblasen entstehen können, die sich durch das schnelle Absinken und Ansteigen der Messkurve auszeichnen. Ein nahezu idealer Kurvenverlauf wird bei den Zementen maBag und Bag100Bru für die Messkurven mit einem PLR von 2 g/ml beschrieben und bei Zement Bag50Bru durch die Messkurve mit einem PLR von 2,5 g/ml. Die Zementmasse, welche aus der Spritze extrudiert werden konnte, wurde mithilfe der Formel 2 (Kapitel 3.2.1) berechnet. In Abbildung 13 ist die durch den Injektionsversuch ermittelte Extrusionsmenge (%) in Abhängigkeit von der Zementformulierung und dem PLR prozentual dargestellt.

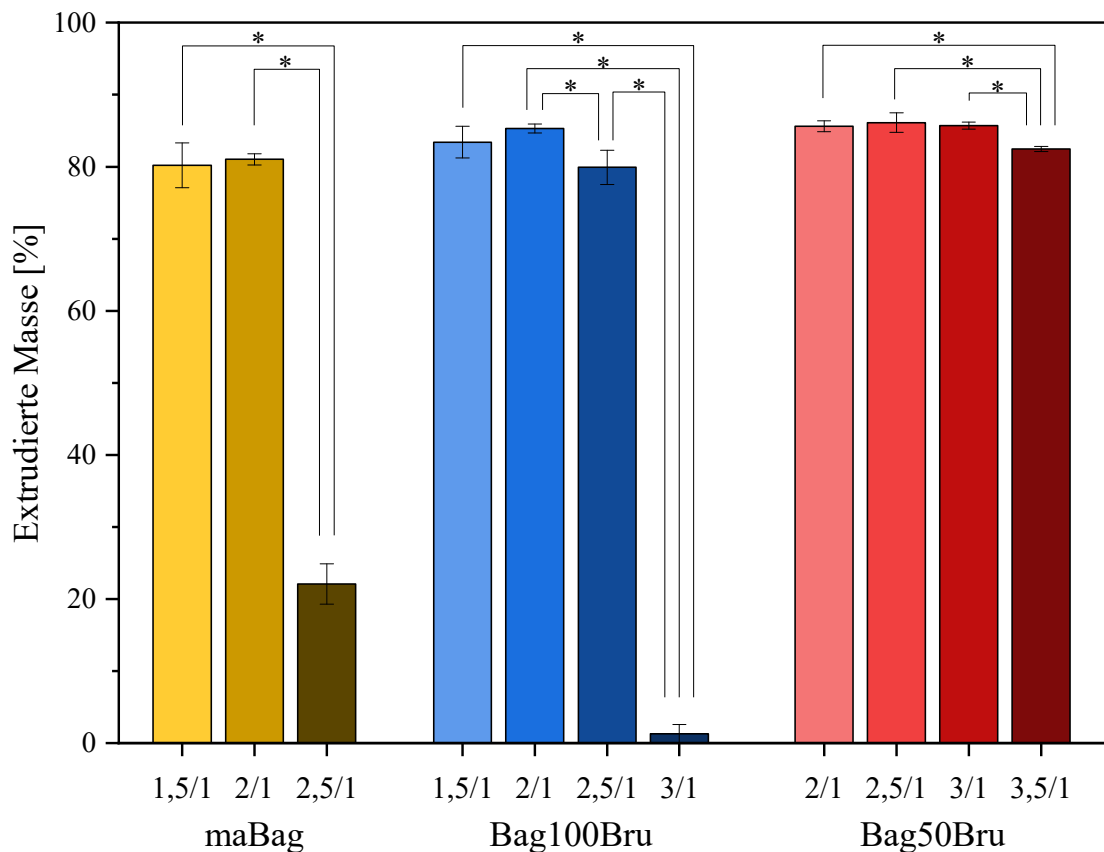


Abbildung 13: Extrudierte Masse der Zementpasten maBag, Bag100Bru und Bag50Bru in Abhängigkeit vom PLR. Die x-Achse ist mit den entsprechenden Zahlenwerten für das PLR (g/ml) der zugehörigen Säule gekennzeichnet. Alle Werte sind Mittelwerte \pm Standardabweichung von jeweils drei Versuchsansätzen, *: $p < 0,05$.

Durch die verringerten Werte für die Zementpasten maBag und Bag100Bru bei einem erhöhten PLR zeigen sich die Schwierigkeiten in der Anwendung hoher Mengen feingemahlener Baghdadit-Pulvers. Der durchschnittliche Wert für die injizierbare Masse bei maBag mit einem PLR von 2 g/ml war signifikant höher als der entsprechende Wert mit einem PLR von 2,5 g/ml ($81,03 \% \pm 0,78 \%$ vs. $22,08 \% \pm 2,79 \%$; $p < 0,05$). Zement Bag100Bru konnte mit einem PLR von 3 g/ml noch manuell verarbeitet, aber nur in geringer Menge extrudiert werden. Dagegen ließ sich Zement Bag50Bru auch bei höheren PLR noch gut verarbeiten und injizieren, was auf den geringeren Anteil feinpulvrigen Baghdadits zurückgeführt werden kann. Das Optimum für die extrudierte Masse konnte mit einem PLR von 2 g/ml bei maBag ($81,03 \% \pm 0,78 \%$) und Bag100Bru ($85,31 \% \pm 0,62 \%$) erreicht werden. Bag50Bru konnte bei einem PLR von 2,5 g/ml am effizientesten extrudiert werden ($86,12 \% \pm 1,35 \%$).

4.1.2 pH-Wert der Zementpasten

Um den Verlauf des pH-Wertes der einzelnen Zementformulierungen während ihrer Abbindephase zu charakterisieren, wurde der pH-Wert über einen Zeitraum von 1 h, unmittelbar nach dem Anmischen der jeweiligen Zementpaste in einem Abstand von einer Minute aufgezeichnet. In Abbildung 14 ist der Verlauf des pH-Wertes gegen die Zeit (min) dargestellt.

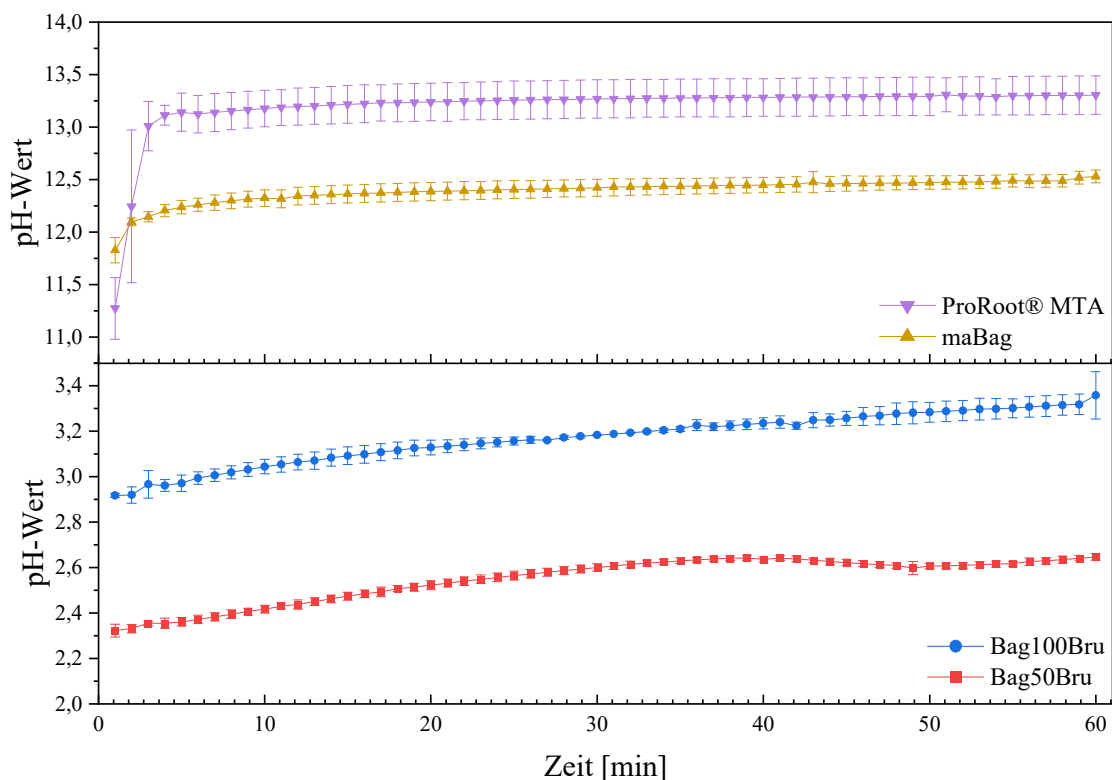


Abbildung 14: Verlauf der pH-Wert-Kurven während der Abbindephase der Zementpasten ProRoot® MTA (PLR: 0,5 g/0,18 ml), maBag (PLR: 2 g/ml), Bag100Bru (PLR: 2 g/ml) und Bag50Bru (PLR: 2,5 g/ml) über einen Zeitraum von 60 min. Alle Werte sind Mittelwerte \pm Standardabweichung von jeweils drei Versuchsansätzen.

Der pH-Wert der mit Baghdadit substituierten Bruschi-Zemente Bag100Bru und Bag50Bru verlief während der Abbindephase im sauren Milieu, während der einphasige Baghdadit-Zement maBag wie auch der Referenzzement ProRoot® MTA eine Abbinde im basischen Bereich aufzeigten. In den ersten Minuten war ein initialer Anstieg des pH-Wertes bei Zement ProRoot® MTA zu verzeichnen. Ebenso zeigte der

Zement maBag einen anfänglich stärkeren Anstieg des pH-Wertes als die Zemente Bag100Bru und Bag50Bru. Alle Zemente weisen im aufgezeichneten Zeitraum einen leichten Kurvenanstieg des Verlaufs des pH-Wertes auf.

4.1.3 Druckfestigkeit der ausgehärteten Zemente

Als allgemeines Materialcharakteristikum wurde die Druckfestigkeit der drei Zementformulierungen bestimmt. Pro Zement wurden drei verschiedene PLR gewählt und miteinander verglichen. In Abbildung 15 sind die gemittelten Druckfestigkeitswerte (MPa) der Zementgruppen bei jeweils unterschiedlichem PLR dargestellt.

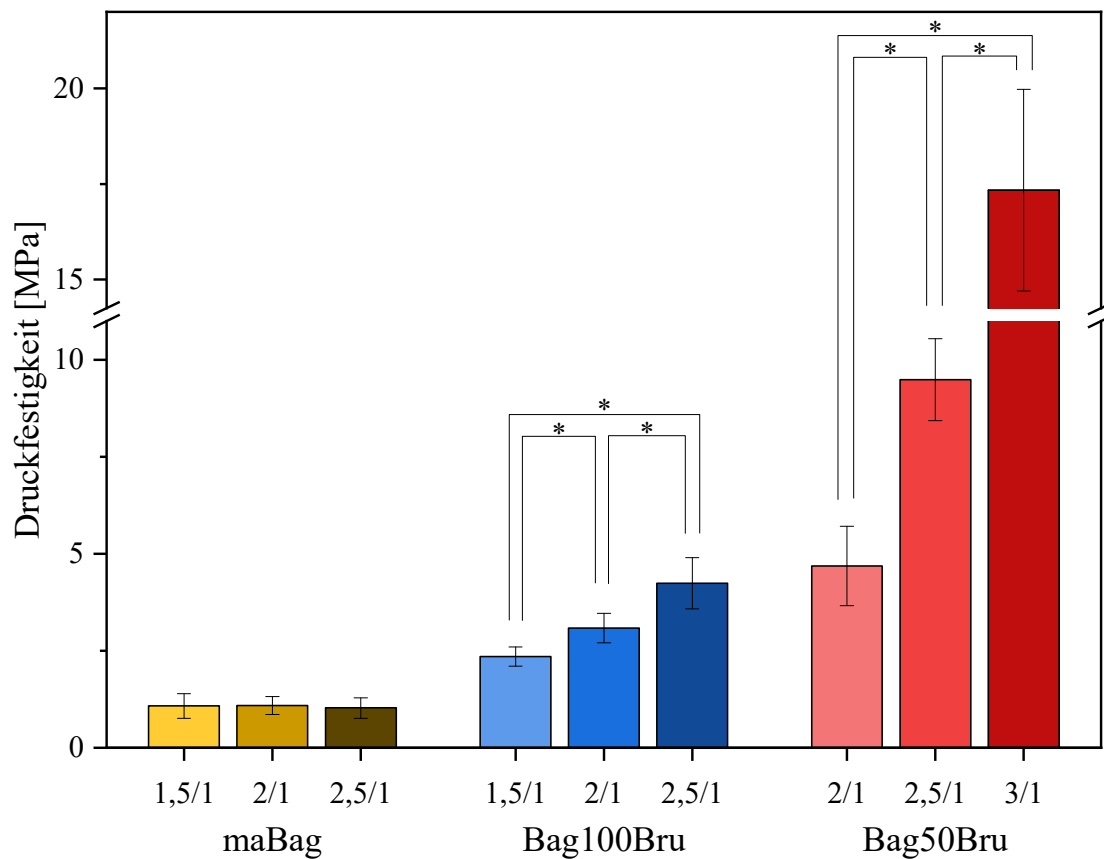


Abbildung 15: Druckfestigkeit der ausgehärteten Zemente in Abhängigkeit vom PLR nach 24 h Lagerung bei 37 °C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit. Die x-Achse ist mit den entsprechenden Zahlenwerten für das PLR (g/ml) der zugehörigen Säule gekennzeichnet. Alle Werte stellen Mittelwert \pm Standardabweichung von jeweils zehn Versuchsansätzen dar, *: $p < 0,05$.

Im Vergleich zu Bag50Bru und Bag100Bru weist der Zement maBag eine geringere Druckfestigkeit auf. Allgemein nimmt die Druckfestigkeit mit abnehmendem Baghdadit-Charakter der geprüften Zementformulierung zu. Innerhalb der Zementgruppe maBag konnte kein statistisch signifikanter Unterschied für die einzelnen PLR festgestellt werden, wohingegen die Druckfestigkeit sowie die Streuung mit steigendem PLR innerhalb der Zementgruppe Bag100Bru und Bag50Bru signifikant zunimmt.

4.1.4 Phasenzusammensetzung der ausgehärteten Zemente

Qualitative Phasenzusammensetzung

Zur Bestimmung der qualitativen Phasenzusammensetzung der abgebundenen und getrockneten Zementpulver diente die Software „Diffrac.EVA“. Hierzu wurden die charakteristischen Beugungsmuster der Proben mit den in der Datenbank ICDD (International Centre for Diffraction Data) enthaltenen korrespondierenden Pulverbeugungsmustern (Powder Diffraction File, PDF) verglichen. Die Zemente maBag und Bag100 Bru wurden mit einem PLR von 2 g/ml getestet, Zement Bag50Bru mit 2,5 g/ml. In Abbildung 16 sind die Spektren der Röntgendiffraktometrie für die drei experimentellen Zemente zwischen einem 2 Theta Winkel von 10° und 40° dargestellt.

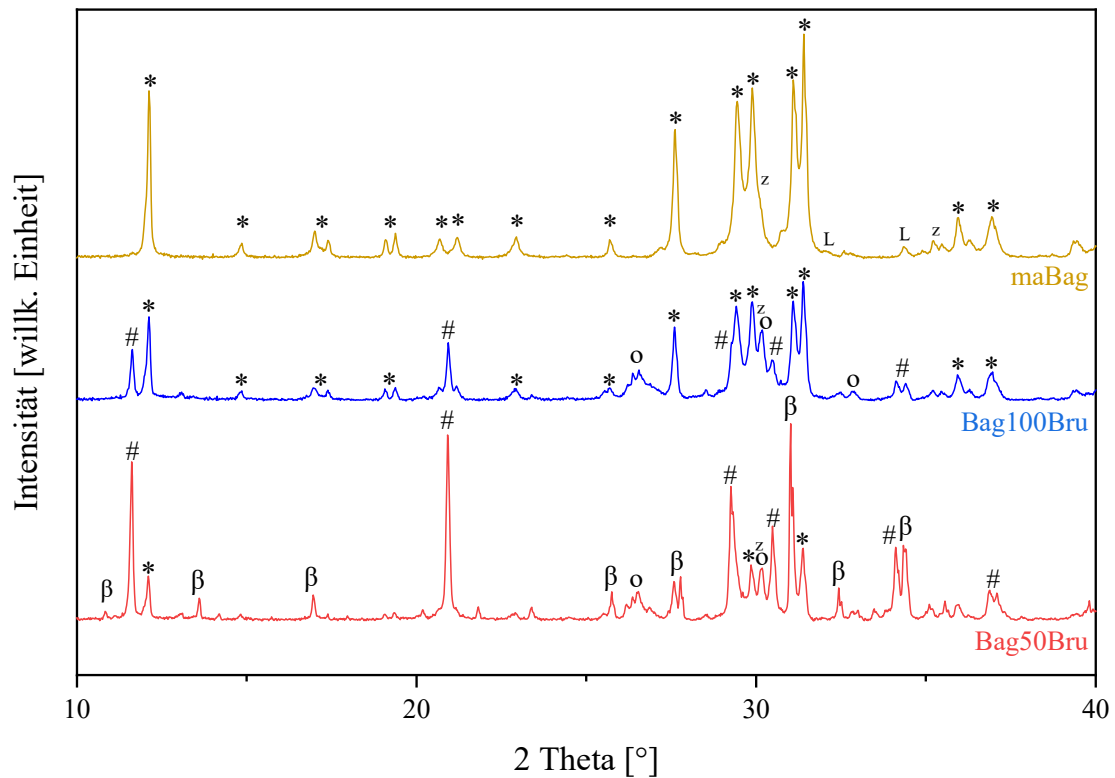


Abbildung 16: Röntgendiffraktogramme der drei Zementformulierungen maBag (braun, PLR: 2 g/ml), Bag100Bru (blau, PLR: 2 g/ml) und Bag50Bru (rot, PLR: 2,5 g/ml). Die Messungen wurden nach dem Aushärten der Zemente und nach der Trocknung für 24 h im Trockenschrank durchgeführt. * = Baghdadit (ICDD-PDF #39-0195), z = ZrO_2 (ICDD-PDF #37-1413), L = Larnit (ICDD-PDF #09-0351), # = Brushit (ICDD-PDF #09-0077), o = Monetit (ICDD-PDF #09-0080), β = Whitlockit (ICDD-PDF #09-0169).

Neben der Hauptphase Baghdadit (ICDD-PDF #39-0195) bestand der ausgehärtete Zement maBag aus kleineren Nebenphasen wie Zirkoniumdioxid (ICDD-PDF #37-1413) und Larnit (ICDD-PDF #09-0351), einem Dicalciumsilicat (Ca_2SiO_4). Anhand des Röntgendiffraktogramms von Bag100Bru konnte die Bildung von Brushit (ICDD-PDF #09-0077) und Monetit (ICDD-PDF #09-0080) sowie größere Mengen nicht umgesetztes Baghdadit und Spuren von Zirkoniumdioxid nachgewiesen werden. Das Spektrum von Zement Bag50Bru zeigte deutliche kristalline Peaks für Whitlockit (ICDD-PDF #09-0169) und belegte die Bildung von Brushit und Monetit. Daneben konnten kleinere Peaks für Baghdadit detektiert werden. Whitlockit besitzt eine dem β -TCP ähnliche Struktur und weist ein vergleichbares röntgendiffraktometrisches Spektrum auf. Ein Nachteil bei der Verwendung des XRD ist die Peaküberlappung, wodurch manche Peaks

für eine kristalline Phase qualitativ nicht eindeutig bestimmbar sind. Durch eine große Anzahl der im Material vorhandenen Phasen wird die Überlagerung begünstigt [56].

Quantitative Phasenzusammensetzung

Um die quantitative Zusammensetzung der kristallinen Phasen der drei Zementformulierungen zu analysieren, wurde die Software „Diffrac.TOPAS“ verwendet. Die Zementphasen wurden mittels Rietveld-Analyse identifiziert. Abbildung 17 zeigt den prozentualen Anteil der vorhandenen Phasen an den ausgehärteten Zementformulierungen für jeweils drei unterschiedliche PLR.

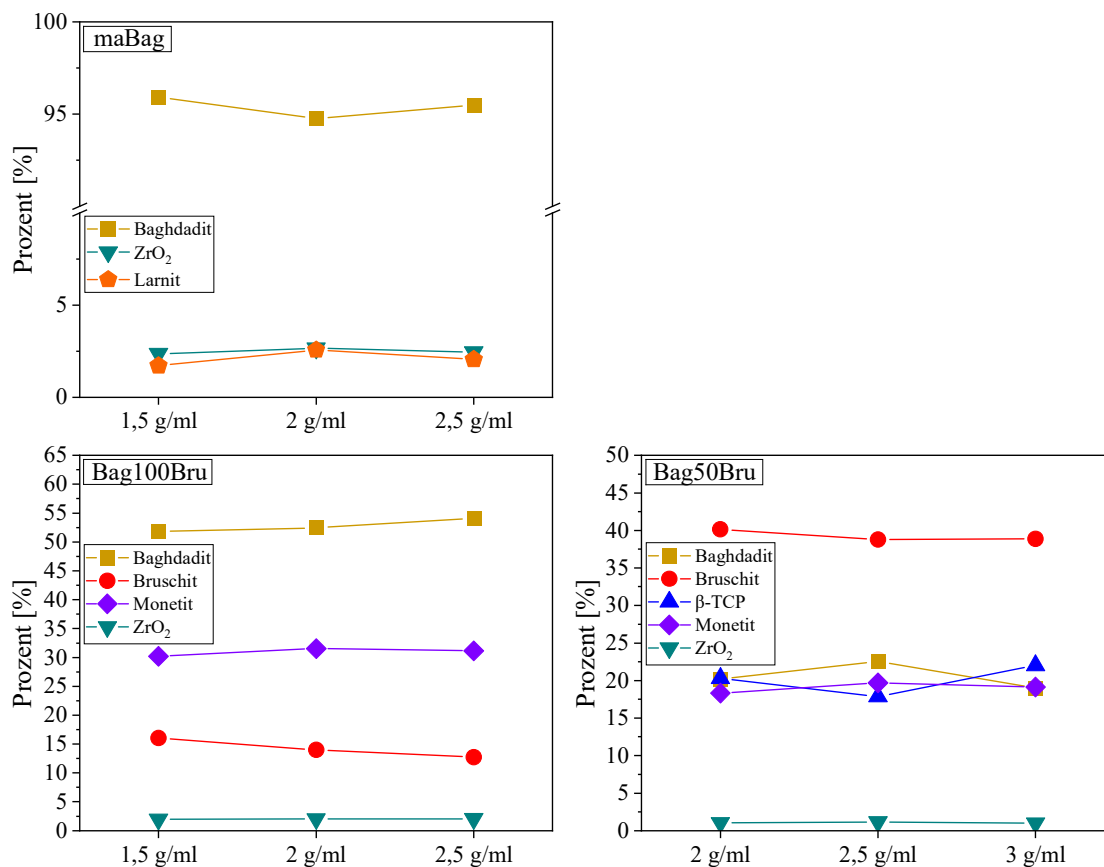


Abbildung 17: Prozentuale Umsetzung der einzelnen kristallinen Komponenten der drei ausgehärteten Zemente: maBag, Bag100Bru und Bag50Bru. Die Messungen wurden nach dem Aushärten der Zemente und nach der Trocknung für 24 h im Trockenschrank durchgeführt. Dargestellt ist die Veränderung des prozentualen Gehalts (%) der kristallinen Komponenten in Abhängigkeit vom PLR (g/ml).

Die Analyse quantifizierte für Zement maBag bei einem PLR von 2 g/ml die Hauptphase Baghdadit (94,77 %) und kleinere Nebenphasen wie Zirkoniumdioxid (2,66 %) und Larnit (2,57 %). Entsprechend dem abnehmenden Pulvergehalt von Baghdadit bei der Synthese der Zemente maBag, Bag100Bru und Bag50Bru wurde durch die quantitative Analyse ein abnehmender Prozentsatz an Baghdadit ($95,4 \% \pm 0,005 \%$ vs. $52,78 \% \pm 0,01 \%$ vs. $20,57 \% \pm 0,015 \%$) erkennbar. Bei den Zementen Bag100Bru und Bag50Bru konnte ebenfalls ein niedriger Prozentsatz von 1 – 2 % Zirkoniumdioxid aus der Pulverphase Baghdadit detektiert werden. Das PLR scheint keinen ausschlaggebenden Einfluss auf die Umsetzung der Edukte und die prozentuale Zusammensetzung der Zemente zu haben. Die abgewogenen Pulveranteile können von den gemessenen Daten abweichen, da amorphe Anteile mit dem XRD nicht erfasst werden können.

4.2 Materialcharakteristika der experimentellen Sealer

Im weiteren Verlauf wird auf die Ergebnisse zu den Materialcharakteristika Fließfähigkeit, qualitativer Polymerisationsgrad und Druckfestigkeit der drei experimentellen Sealerformulierungen eingegangen.

4.2.1 Fließfähigkeit der Sealer

Die Analyse der Fließfähigkeit der Sealer mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt an Baghdadit orientierte sich an den Standardbedingungen der Norm DIN EN ISO 6876:2012 [97]. Mittels einer graduierten Spritze wurden $0,05 \text{ ml} \pm 0,005 \text{ ml}$ des pastösen Werkstoffs auf einer Glasplatte aufgebracht und nach 180 s ab Mischbeginn eine zweite Glasplatte und ein Gewicht von 100 g auf der Sealmasse platziert. 10 min nach Mischbeginn wurde die komprimierte Scheibe des zu prüfenden Werkstoffs auf ihren kleinsten und größten Durchmesser vermessen und der Mittelwert als Fließfähigkeit notiert. In Abbildung 18 ist die Fließfähigkeit der experimentellen Wurzelkanalversiegelungswerkstoffe in Abhängigkeit zum Füllstoffgehalt dargestellt.

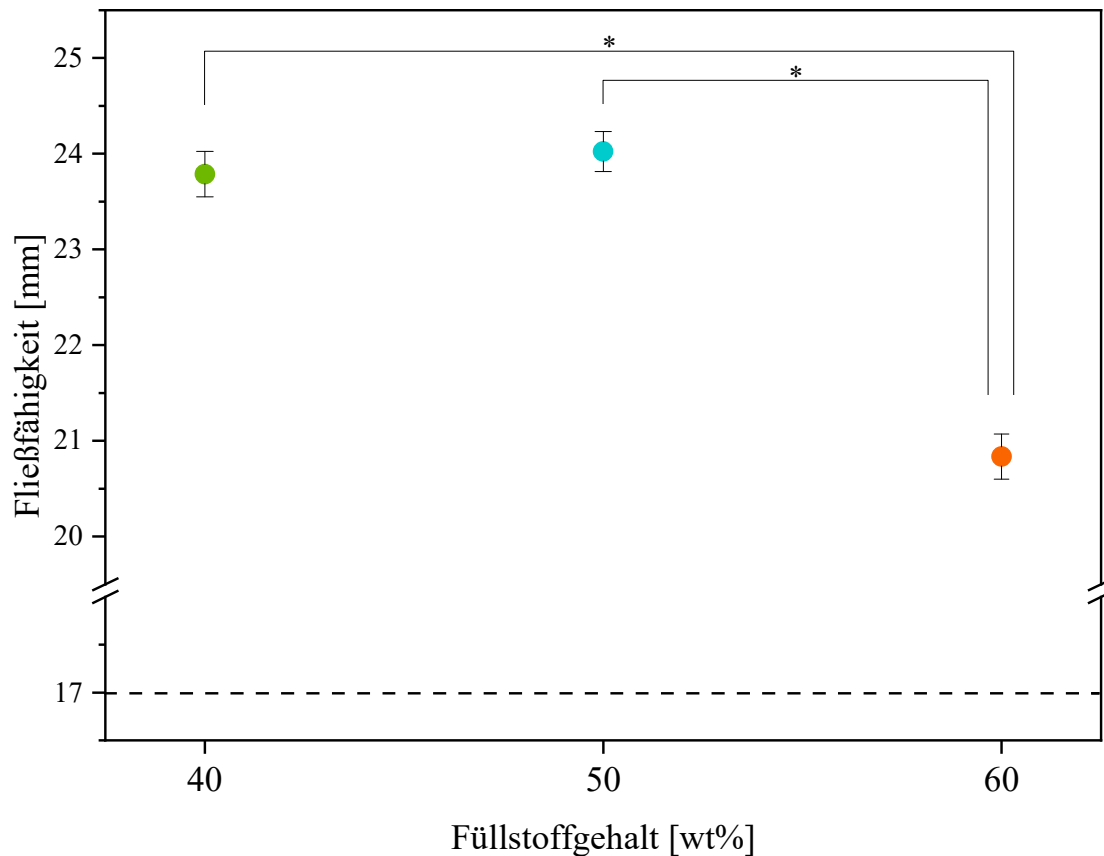


Abbildung 18: Fließfähigkeit der Methacrylat-basierten Sealer mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt Baghdadit. Die gestrichelte Linie zeigt das geforderte Minimum von 17 mm für die Fließfähigkeit nach ISO 6876:2012 an. Alle Werte stellen Mittelwert \pm Standardabweichung von jeweils drei Versuchsansätzen dar, *: $p < 0,05$.

Die Norm DIN EN ISO 6876 gibt vor, dass der minimale Durchmesser einer komprimierten Scheibe für die Fließfähigkeit des getesteten Materials ≥ 17 mm betragen sollte. Damit liegen alle experimentellen Wurzelkanalversiegelungswerkstoffe über dem geforderten Wert. Sealer40 und Sealer50 weisen annähernd gleiche Werte für die Fließfähigkeit auf (23,79 mm \pm 0,24 mm vs. 24,02 mm \pm 0,21 mm). Dabei konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den Sealern mit einem Füllstoffgehalt von 40 wt% bzw. 50 wt% festgestellt werden. Sealer60 mit einem Füllstoffgehalt von 60 wt% Baghdadit zeigt im Vergleich einen erniedrigten Wert für die Fließfähigkeit (20,84 mm \pm 0,24 mm). Gegenüber Sealer60 zeigten sowohl die Werte von Sealer40 als auch von Sealer50 einen signifikanten Unterschied an ($p < 0,05$).

4.2.2 Qualitativer Polymerisationsgrad der Sealer

Die Raman-Spektroskopie bietet die Möglichkeit, Molekülstrukturen zu detektieren und aufzuklären. Im Folgenden diente sie zum Nachweis der C=C-Doppelbindung in den Materialproben der unpolymerisierten Sealer und der organischen Matrix. Die qualitative Bewertung des Polymerisationsgrads wurde durch die anschließende Messung der polymerisierten Sealerproben ermöglicht. Der Polymerisationsgrad beschreibt den Anteil des bei der Polymerisation verbrauchten Monomers. Bei der Polymerisationsreaktion sollten möglichst viele Doppelbindungen der Monomere zu Einfachbindungen der Polymere umgesetzt werden, um den Restmonomergehalt möglichst gering zu halten. Ein hoher Anteil verbleibender Monomere in dentalen Werkstoffen wirkt sich nachteilig auf das Material sowie den Organismus aus. In Abbildung 19 sind die gemessenen Raman-Spektren der drei experimentellen Sealer vor und nach der Polymerisation sowie die Messkurven ihrer Ausgangsstoffe, der organischen Matrix ohne Initiatoren und des silanisierten Baghdadit-Pulvers gezeigt.

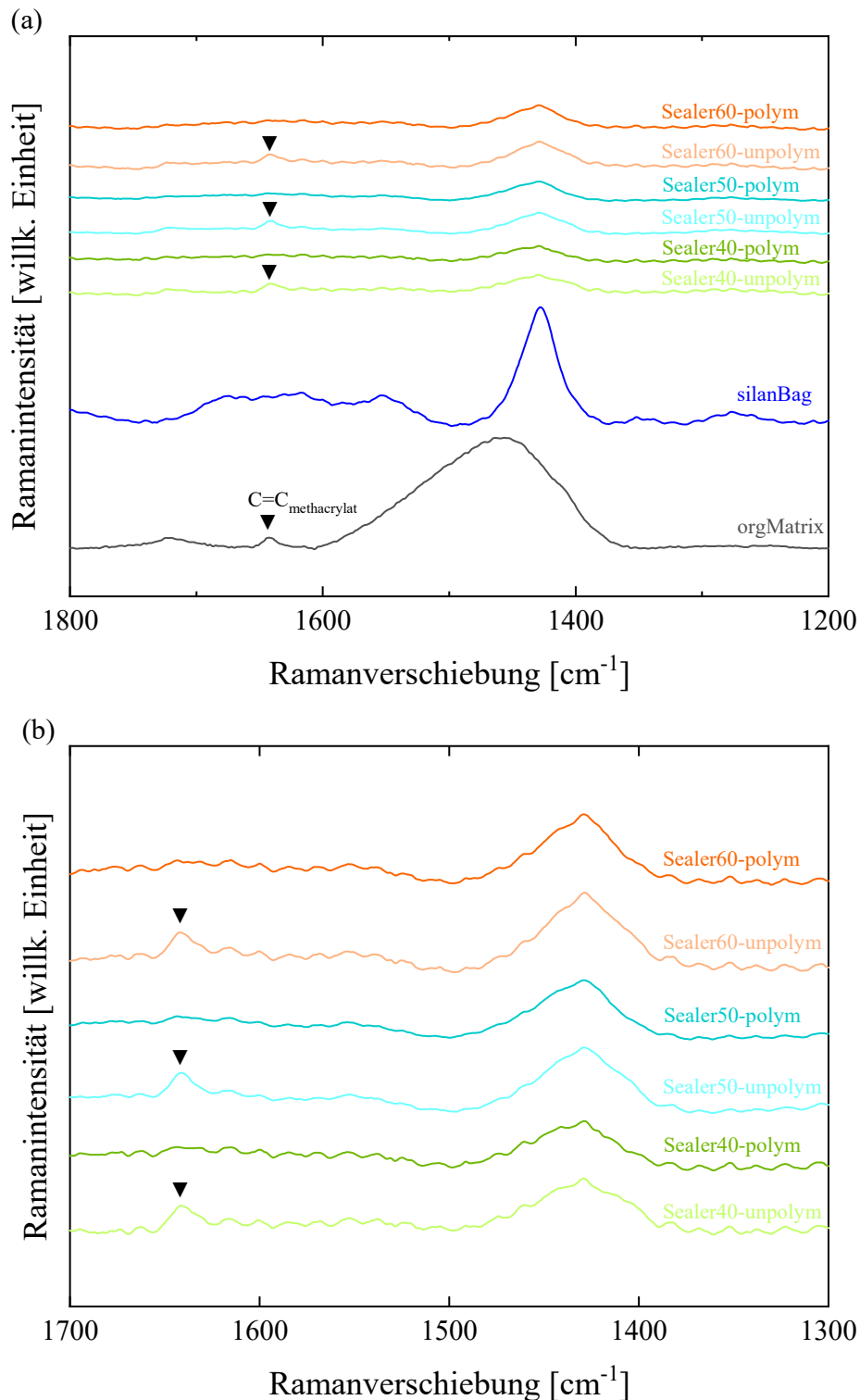


Abbildung 19: Raman-Spektren der experimentellen Sealer und Ausgangsmaterialien. (a) Raman-Spektren der organischen Matrix (orgMatrix, grau), des silanisierten Baghdaditpulvers (silanBag, blau) sowie der drei verschiedenen Sealer im unpolymerisierten (Abk.: -unpolym) und polymerisierten Zustand (Abk.: -polym). ▼: C=C-Doppelbindung bei 1643 cm⁻¹; (b) Vergrößerung der Raman-Spektren der drei experimentellen Sealer im unpolymerisierten und polymerisierten Zustand. Alle Werte der Messkurven aus (a) und (b) ergaben sich aus den Mittelwerten von fünf Versuchsansätzen.

Eine Abnahme des methacrylischen Doppelbindungspeaks ist im Vergleich zwischen den unpolymerisierten zu den polymerisierten Proben der Sealer deutlich zu erkennen. Der Peak für die methacrylische C=C-Bindung ist bei den polymerisierten Proben der Sealer nahezu verschwunden. Die Messkurven lassen daher vermuten, dass die Umsetzung der Doppelbindung und damit der Grad der Polymerisation günstig zu bewerten sind. Der im Normalfall zur Berechnung herangezogene aromatische C=C-Peak bei 1610 cm^{-1} war in obiger Messung nicht nachzuweisen, weshalb eine quantitative Analyse des Polymerisationsgrads nicht durchgeführt werden konnte. Die Proben der einzelnen Sealer weisen unabhängig von der Polymerisation einen Peak bei 1428 cm^{-1} auf. Den Messkurven zufolge kann der Ursprung dieses Peaks auf das silanisierte Baghdadit-Pulver zurückgeführt werden. Im Vergleich ist ein Anstieg des Peaks bei 1428 cm^{-1} von Sealer40 über Sealer50 nach Sealer60 zu beobachten. Je höher der Baghdadit-Gehalt des Sealers, desto größer der entsprechende Peak bei 1428 cm^{-1} .

4.2.3 Druckfestigkeit der Sealer

Als beschreibende Materialeigenschaft wurde die Druckfestigkeit (MPa) aller drei experimentellen Sealer in Abhängigkeit zu ihrem unterschiedlichen Füllstoffgehalt an Baghdadit (wt%) bestimmt. Die Ergebnisse des Druckfestigkeitsversuchs für die drei Methacrylat-basierten Sealer sind in Abbildung 20 dargestellt.

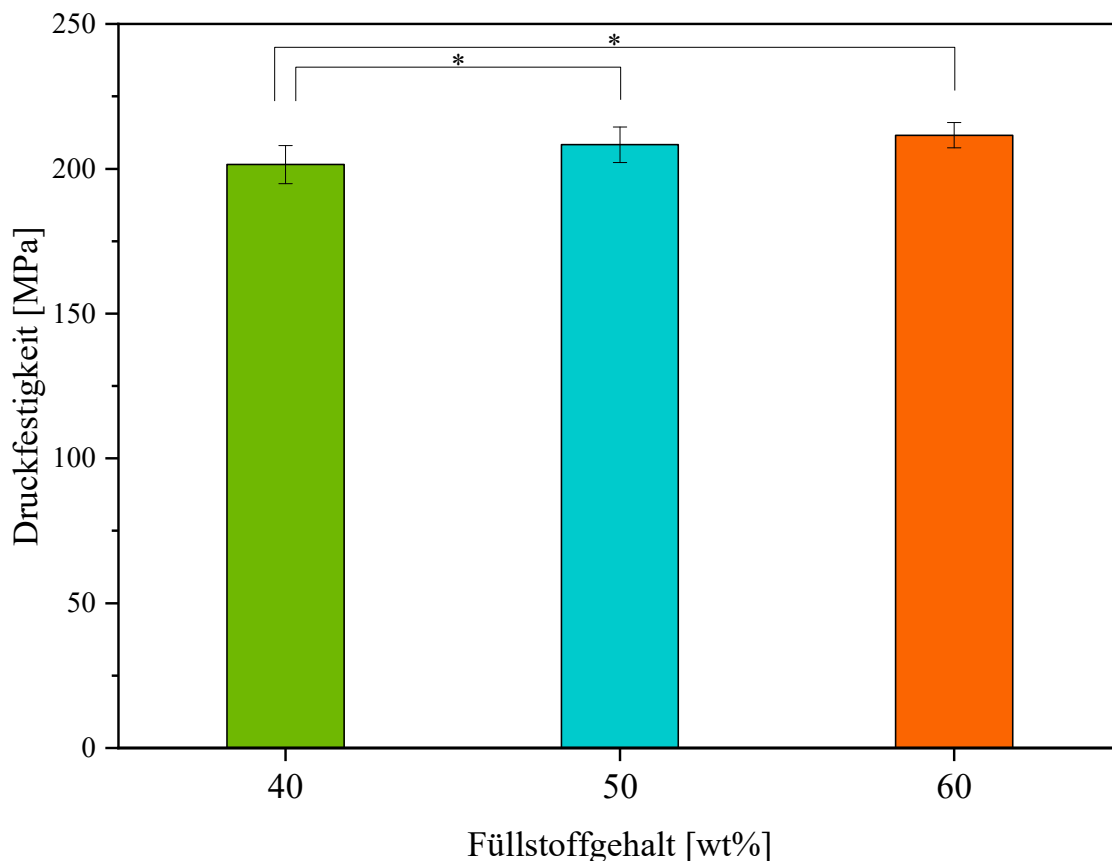


Abbildung 20: Druckfestigkeit der Methacrylat-basierten Sealer mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt Baghdadit (wt%). Alle Werte stellen Mittelwert \pm Standardabweichung von jeweils zehn Versuchsansätzen dar, *: $p < 0,05$.

An den gemittelten Ergebnissen des Druckfestigkeitsversuchs ist ein geringfügiger Anstieg mit einem zunehmenden Füllstoffgehalt an Baghdadit zu erkennen. Die Werte von Sealer40 (201,52 MPa \pm 6,60 MPa) zeigten gegenüber den Werten von Sealer50 (208,33 MPa \pm 6,14 MPa) und Sealer60 (211,64 MPa \pm 4,33 MPa) statistische Signifikanz.

4.3 Antibakterielle Wirksamkeit ausgewählter Proben

Zur Ermittlung der antibakteriellen Eigenschaften wurde eine biologische Prüfung mit dem WST-1-Reagenz zur Messung der antimikrobiellen Zellaktivität angewandt. Anhand des bei der Reaktion entstandenen Farbumschlags konnte die Absorption und damit die Anzahl der vorhandenen Zellen bestimmt werden. Somit wurde eine quantitative Aussage über das Bakterienwachstum auf den ausgewählten Materialproben ermöglicht. Die Testkeime dieses Versuchs waren *Staphylococcus aureus* und *Streptococcus mutans*. Abbildung 21 stellt die Ergebnisse der Absorption und damit der Zellaktivität für den Testkeim *Staphylococcus aureus* in Abhängigkeit von den ausgewählten Materialproben dar.

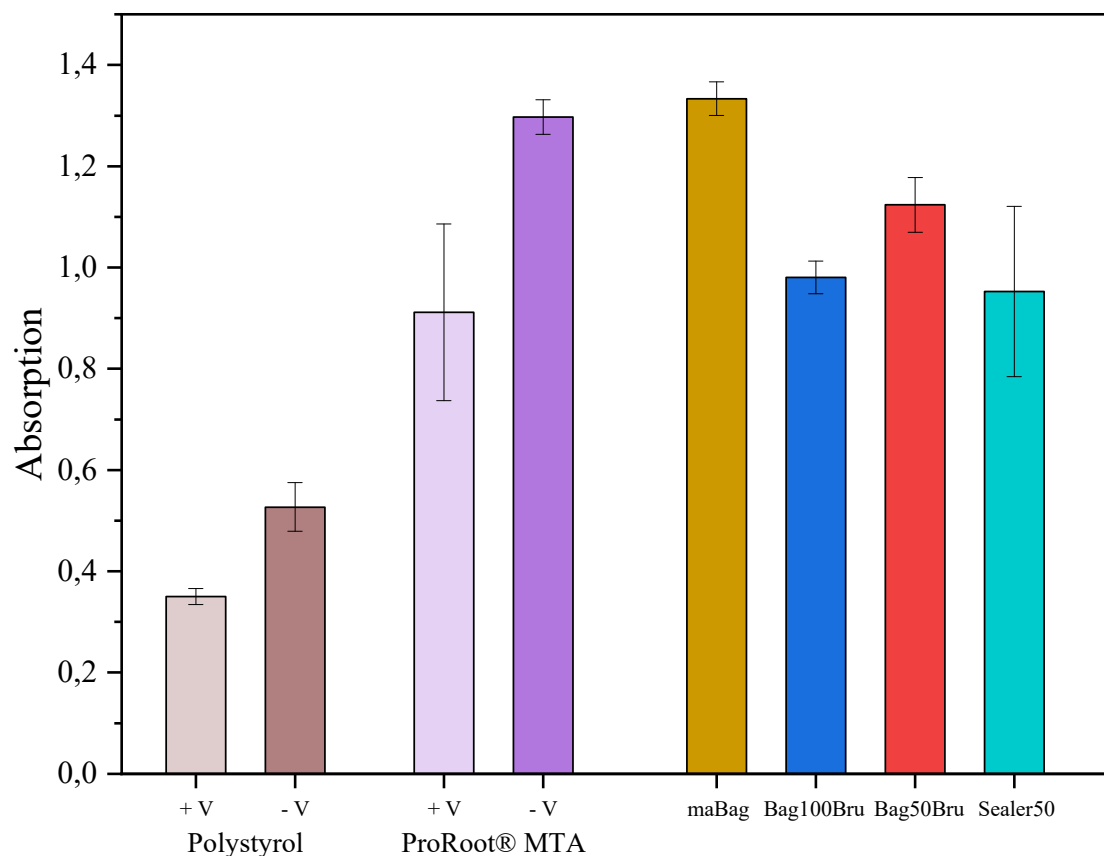


Abbildung 21: Zellaktivität von Testkeim *Staphylococcus aureus* mit den ausgewählten Materialien. Die Absorption steht in einem direkt proportionalen Verhältnis zur Anzahl vitaler Zellen. Polystyrol + V = antimikrobielle Positivkontrolle, Polystyrol - V = assaytechnische Negativkontrolle, ProRoot® MTA + V = antimikrobielle Positivkontrolle, ProRoot® MTA - V = materialtechnische Negativkontrolle.

Die jeweiligen Positivkontrollen, die mit Vancomycin inkubiert wurden, weisen geringere Messwerte für das Bakterienwachstum auf als ohne den Zusatz des Antibiotikums. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass der Assay technisch funktioniert hat. Im Vergleich zum Referenzmaterial ProRoot® MTA ohne Vancomycin zeigten Zement Bag100Bru und Sealer50 eine Hemmung des Bakterienwachstums von 26 % – 38 %. Der Zement Bag50Bru wies nur eine schwache Hemmung von 12 % im Vergleich zur materialtechnischen Negativkontrolle ProRoot® MTA auf. Bei Zement maBag war für *Staphylococcus aureus* hingegen keine Hemmung der antibakteriellen Zellaktivität im Vergleich zu ProRoot® MTA ohne Vancomycin zu beobachten. In Abbildung 22 sind die Ergebnisse der Zellaktivität für den Testkeim *Streptococcus mutans* in Abhängigkeit von den ausgewählten Materialproben dargestellt.

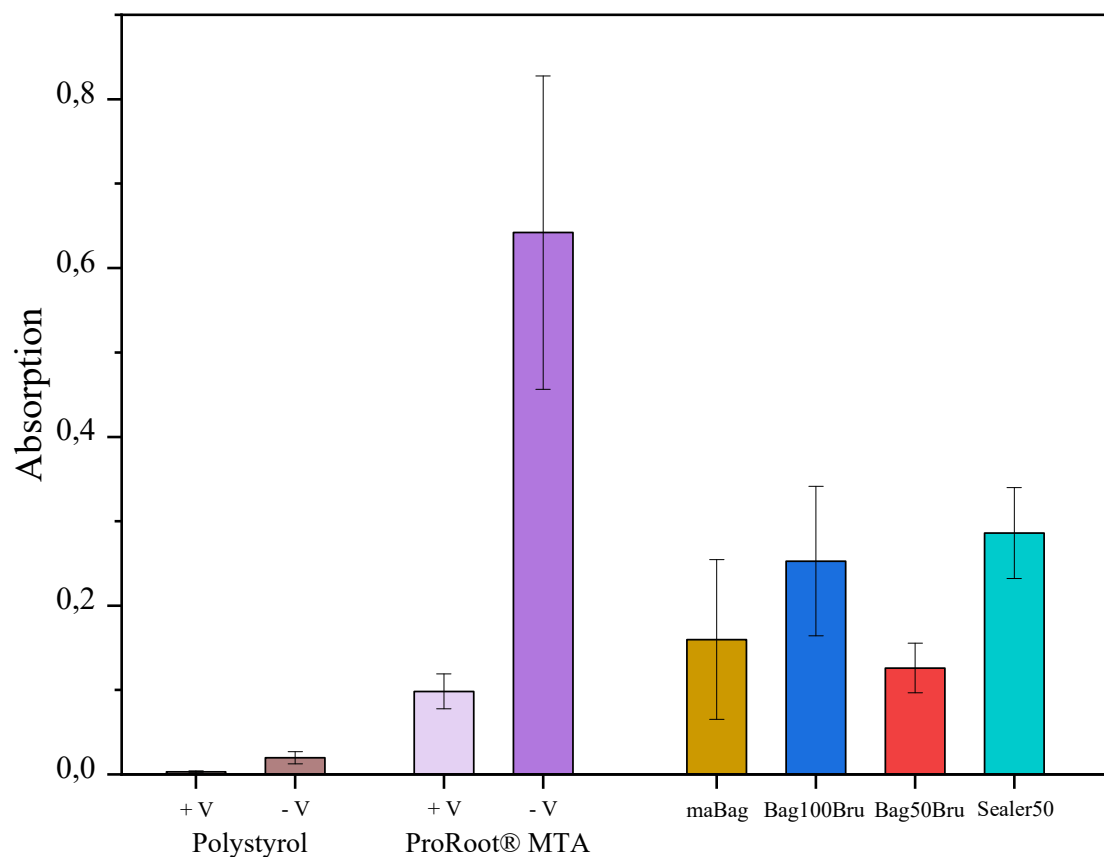


Abbildung 22: Zellaktivität von Testkeim *Streptococcus mutans* mit den ausgewählten Materialien. Die Absorption steht in einem direkt proportionalen Verhältnis zur Anzahl vitaler Zellen. Polystyrol + V = antimikrobielle Positivkontrolle, Polystyrol – V = assaytechnische Negativkontrolle, ProRoot® MTA + V = antimikrobielle Positivkontrolle, ProRoot® MTA – V = materialtechnische Negativkontrolle.

Nach den vorliegenden Ergebnissen hat der Assay technisch funktioniert, da die mit Vancomycin versetzten Positivkontrollen im Vergleich zur jeweiligen Inkubation ohne Vancomycin das Bakterienwachstum hemmen. Die Zugabe von Vancomycin führte auf dem Polystyrol der assaytechnischen Positivkontrolle bei insgesamt geringerem Bakterienwachstum zu einer nahezu vollständigen Hemmung. Bei dem Referenzmaterial ProRoot® MTA war eine 6,5-fache Reduktion im Vergleich zum ausgeprägten Wachstum auf der entsprechenden Negativkontrolle ohne Antibiotikum nachzuweisen. Trotz der hohen Streuung der Messwerte innerhalb der verschiedenen Probenotypen ist eine Hemmung des Bakterienwachstums für die experimentellen Materialien im Vergleich zur materialtechnischen Negativkontrolle ProRoot® MTA zu erkennen. Zement Bag50Bru weist im prozentualen Verhältnis zu ProRoot® MTA ohne Vancomycin mit 20 % den geringsten Wert für die bakterielle Zellaktivität unter den experimentellen Zementen auf. Verglichen mit der Materialreferenz ProRoot® MTA ohne antibakterielle Wirkung erzielte der Zement maBag eine Hemmung von 75 %. Bei Sealer50 und Bag100Bru war eine Hemmung von 55 % – 60 % im Vergleich zu ProRoot® MTA ohne Vancomycin festzustellen.

4.4 Röntgensichtbarkeit ausgewählter Proben

Die Röntgenopazität wurde nach den Vorgaben der Norm DIN EN ISO 13116:2014 zur Bestimmung der Röntgensichtbarkeit von Materialien in der Zahnheilkunde bestimmt [100]. Für den Versuch wurden die drei Zementformulierungen maBag (PLR: 2 g/ml), Bag100Bru (PLR: 2 g/ml) und Bag50Bru (PLR: 2,5 g/ml) sowie die Referenz ProRoot® MTA (PLR: 0,5 g/0,18 ml) und der selbst entwickelte Sealer50 getestet. Für jedes Material wurden 24 h nach dem Anmischen fünf Röntgenbilder von jeweils fünf Versuchsproben angefertigt. In Abbildung 23 ist jeweils eine der fünf Röntgenbildaufnahmen der ausgewählten Materialien mit dem Aluminiumstufenkeil gezeigt.

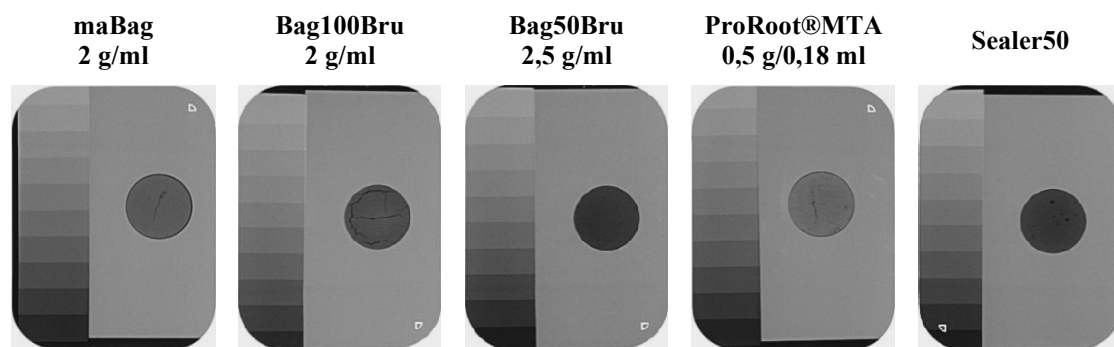


Abbildung 23: Röntgenbildaufnahmen der Probenkörper in der Titanform mit Aluminiumstufenkeil. Aluminiumstufenkeil (links) mit absteigender Dicke von oben (5 mm Al, hell) nach unten (0,5 mm Al, dunkel) und Materialprobe innerhalb der 10 mm runden Aussparung des Titanplättchens (rechts).

Mithilfe der Software „Image J“ (Wayne Rasband, National Institutes of Health, USA) wurde zunächst anhand des Aluminiumstufenkeils eine Gerade für die mittleren Grauwerte der einzelnen Stufen für Aluminium ermittelt. Mithilfe der Geraden war es möglich, den durch die Software gemessenen Wert für den mittleren Grauwert des Probenkörpers in das Aluminiumäquivalent umzuwandeln. Der entsprechende Wert für Aluminium wird durch das Verhältnis T_A/T_S eines Probenkörpers mit einer Dicke von 1 mm angegeben. In Abbildung 24 ist die Ermittlung des Aluminiumäquivalents für das jeweilige Material mithilfe der zuvor erstellten Geraden für den mittleren Grauwert dargestellt.

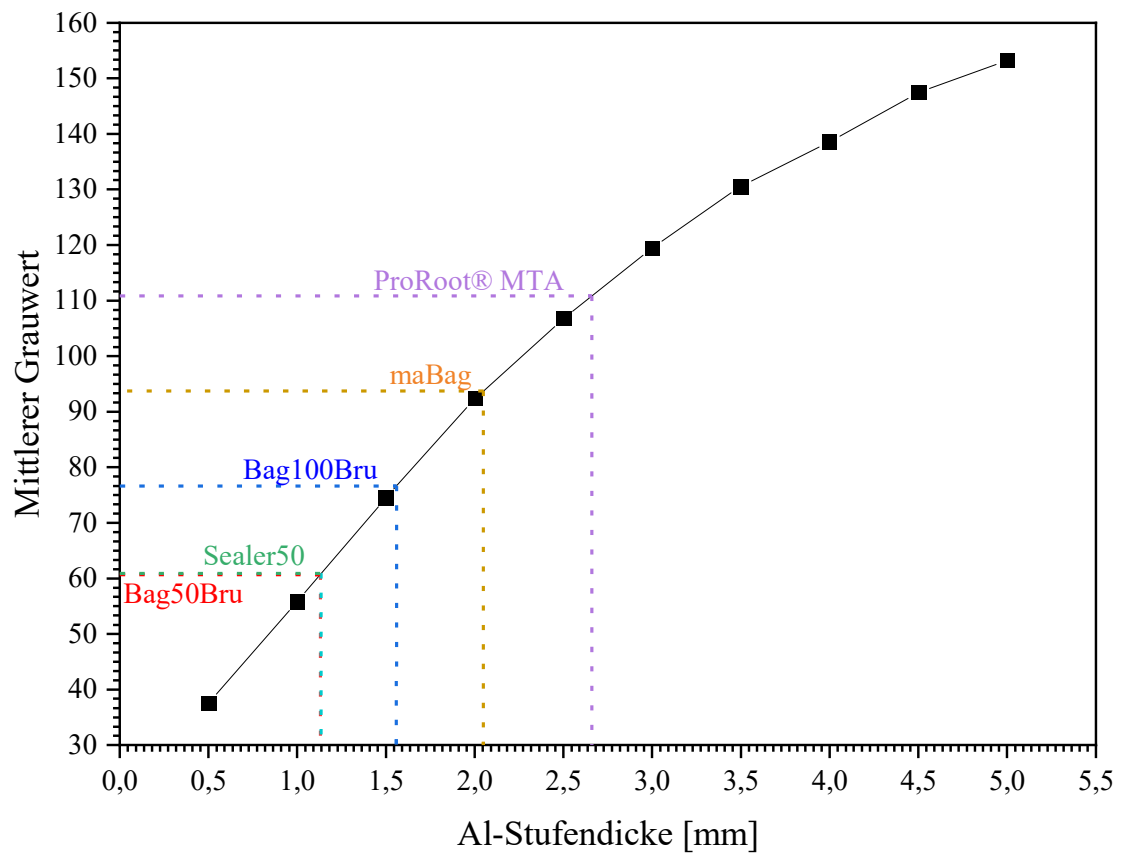


Abbildung 24: Ermittlung des Aluminiumäquivalents (mm) der Materialien in Relation zum mittleren Grauwert. Alle zehn Werte für den mittleren Grauwert der Aluminiumstufen (■) ergaben sich aus dem Mittelwert von 5x5 Messungen der zehn Aluminiumstufen.

Abbildung 25 zeigt die aus der Geraden ermittelte äquivalente Röntgensichtbarkeit (mm Al) zwischen den verschiedenen Materialien.

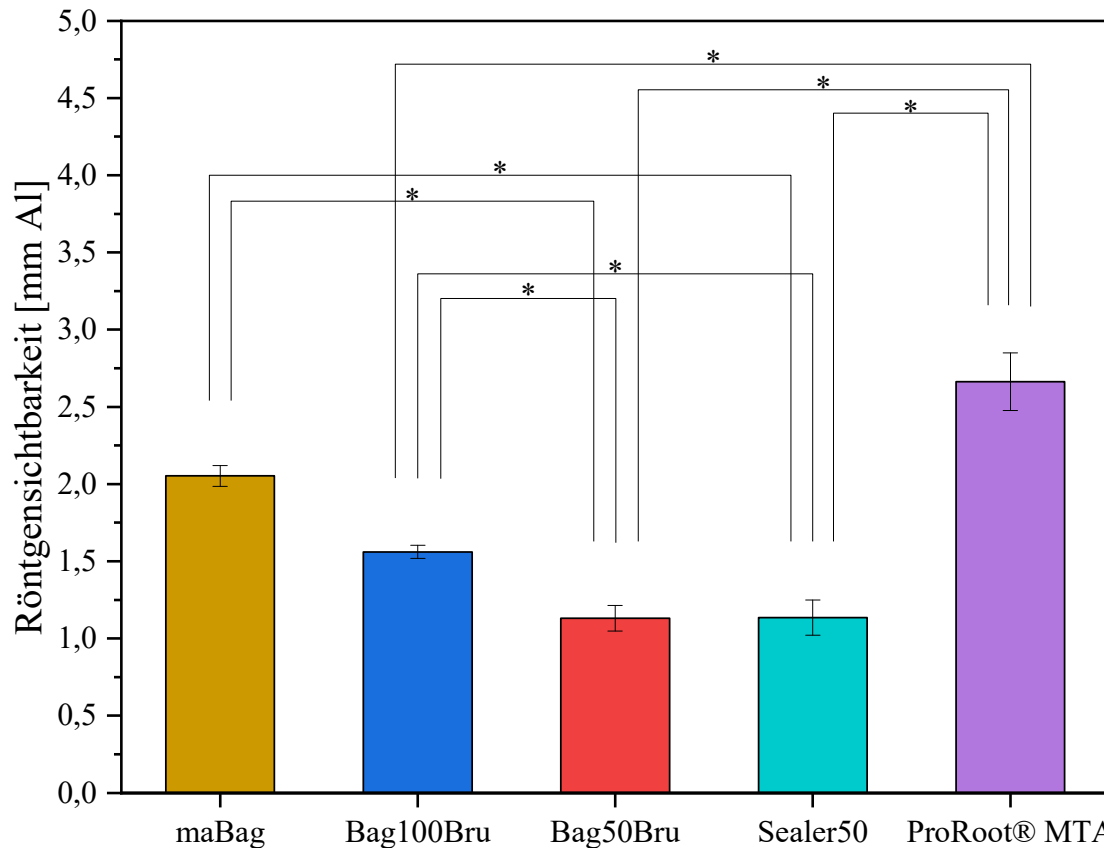


Abbildung 25: Röntgenopazitätswerte der ausgewählten Materialien angegeben als Aluminiumäquivalent (mm Al). Alle Werte stellen Mittelwert \pm Standardabweichung von jeweils 3x5 Messungen eines Materials dar, *: $p < 0,05$.

Aluminium mit einer Schichtdicke von 1 mm zeigt ein ähnliches Röntgenabsorptionsverhalten wie das von Dentin, weshalb es sich zur Bestimmung der Röntgenopazität dentaler Werkstoffe bewährt hat [101, 102]. Der Äquivalenzwert von Aluminium für die Röntgenopazität von Dentin beträgt etwa 1,03 mm Al, der des Zahnschmelzes etwa 1,91 mm Al [103]. Um die Qualität einer Wurzelkanalfüllung beurteilen zu können, sollte die Röntgenopazität endodontischer Zemente und Füllungswerkstoffe von Dentin und umliegenden Knochen zu unterscheiden sein. Nach den vorliegenden Ergebnissen weisen alle Prüfkörper einen Äquivalenzwert für die Röntgenopazität von > 1 mm Al auf. Die Röntgensichtbarkeit nimmt innerhalb der Reihe der experimentellen Materialien mit steigendem Baghdadit-Anteil in der

Zementformulierung zu. Das Ergebnis für maBag weist ohne jegliche Zugabe von Additiven den höchsten Wert unter den experimentellen Zementen auf. Zwischen den Werten des Zements Bag50Bru und Sealer50, welche beide einen Anteil von 50 wt% Baghdadit in ihrer Materialkomposition enthalten, konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden ($1,13 \text{ mm Al} \pm 0,08 \text{ mm Al}$ vs. $1,14 \text{ mm Al} \pm 0,11 \text{ mm Al}$). Ebenso war keine Signifikanz zwischen den Werten von maBag ($2,05 \text{ mm Al} \pm 0,07 \text{ mm Al}$) und Bag100Bru ($1,56 \text{ mm Al} \pm 0,04 \text{ mm Al}$) bzw. ProRoot® MTA ($2,66 \text{ mm Al} \pm 0,19 \text{ mm Al}$) zu beobachten.

4.5 Die Wurzelkanalbehandlung am Rinderzahn

Im Folgenden werden die Ergebnisse des in-vitro-Versuchs am Rinderzahn geschildert. Im Besonderen wird auf die Verarbeitung und Anwendung des experimentellen Zements maBag eingegangen sowie auf die Ergebnisse der volumetrischen Farbstoffpenetrationstestung.

4.5.1 Verarbeitbarkeit des experimentellen Biozements

Der Zement maBag wurde mit einem PLR von 2:1 auf einer Glasplatte angemischt und wie die Materialreferenz ProRoot® MTA portionsweise mit einer Applikatorpistole aufgenommen und im Wurzelkanal platziert. Mittels Plugger und abgemessener Papierspitze wurde die Zementmasse verdichtet. Dieser Vorgang wurde wiederholt bis apikal ein Zement-Plug mit einer Höhe von 4 mm entstand. In Abbildung 26 ist eine Aufnahme der Sicht durch das OP-Mikroskop auf den apikalen Zement-Plug aus Baghdadit gezeigt.

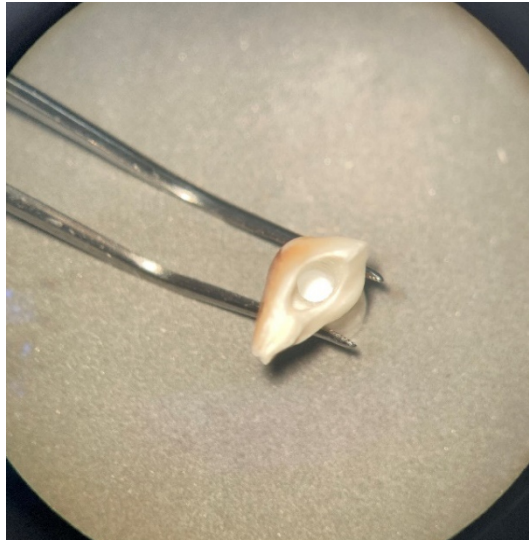


Abbildung 26: Aufsicht auf einen bovinen Zahn mit apikalem Zement-Plug aus Baghdadit durch das OP-Mikroskop (OPMI 111, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) bei 0,6-facher Vergrößerung.

Das 24 h nassgemahlene und mechanisch aktivierte Baghdadit-Pulver stellt ein feines weißes Pulver dar, welches eine mittlere Partikelgröße von $0,97\ \mu\text{m}$ (Anhang C) besitzt. Es gilt je feiner ein Zementpulver gemahlen wird, desto schneller bindet es ab. Durch die schnelle Festigkeitsentwicklung kam es zur raschen Verstopfung des Lumens der Applikatorpistole, was die Applikation des experimentellen Zements erschwerte und eine zügige und stetige Reinigung des Lumens der Applikationshilfe erforderte. Das Verdichten des Zements gegen die Glasplatte als festes Widerlager war problemlos möglich. Ebenso stellte der vertikale Druck beim Komprimieren der warmen Guttapercha auf dem Zement-Plug keine Schwierigkeit dar. Die Entfernung etwaiger Zementreste an der Kanalwand war mit in destilliertem Wasser getränkten Einmal-Applikatoren möglich. Der 2,3 mm im Durchmesser dicke apikale Zement-Plug aus Baghdadit stellte auf der Röntgenbildaufnahme in vestibulo-oraler Richtung eine röntgenopake und weitgehend homogene Masse dar, die einen gleichmäßigen Kontakt zur Wurzelkanalwand aufzuweisen scheint. In Abbildung 27 ist die Röntgenbildaufnahme des bovinen Zahnes mit der Wurzelkanalfüllung aus apikalem Zement-Plug aus Baghdadit, Sealer AH Plus® und Guttapercha gezeigt.

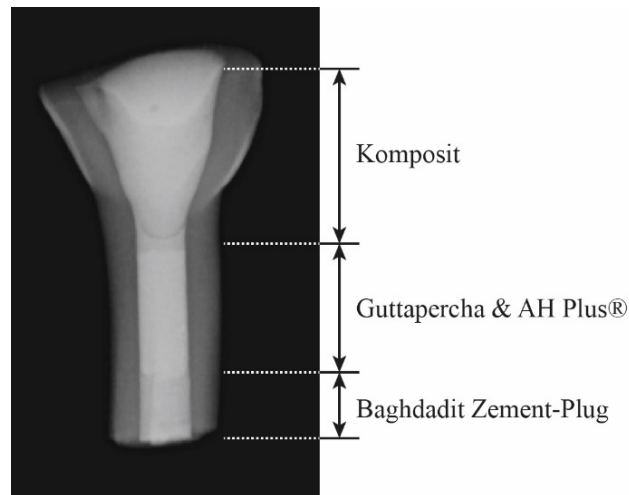


Abbildung 27: Digitales Bild der Röntgenaufnahme des Rinderzahnes mit apikalem Zement-Plug aus Baghdadit.

4.5.2 Dichtigkeit der endodontischen Füllungsmaterialien

Um die Dichtigkeit der experimentellen Materialien als endodontisches Füllungsmaterial zu testen, wurden sechs bovine Zähne aufbereitet und sowohl mit den neu entwickelten als auch mit bewährten Materialien aus der Zahnheilkunde gefüllt. Es wurde ein volumetrischer Farbstoffpenetrationstest durchgeführt, bei dem die gefüllten und versiegelten Zähne für drei Tage in eine Methylenblau-Lösung eingelegt wurden, gefolgt von deren Auflösung in Salpetersäure für weitere drei Tage. Die Konzentration des von apikal in den Zahn eingedrungenen Farbstoffs konnte anschließend durch die Messung der Absorption am UV/Vis-Spektrophotometer ermittelt werden. Um das Absorptionsmaximum eindeutig bestimmen zu können, wurden die zu hoch konzentrierten Lösungen in einem Verhältnis von 1:10 mit Reinstwasser verdünnt. In Abbildung 28 sind die gemessenen Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich von 475 – 700 nm dargestellt.

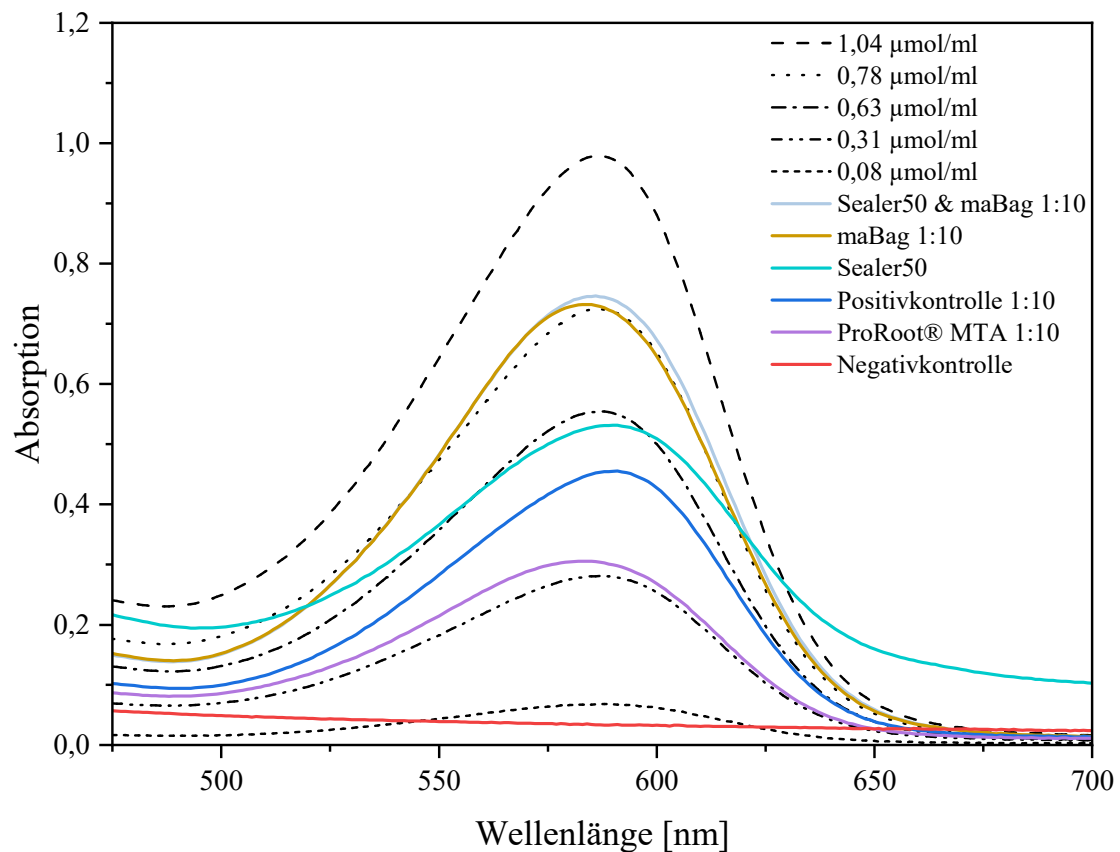


Abbildung 28: Absorptionsspektren der im UV/Vis-Spektrophotometer gemessenen Farblösungen. Die gestrichelten bzw. gepunkteten Messkurven stellen das zuvor gemessene Konzentrationsintervall der fünf Lösungen mit bekannter Konzentration zur Herstellung der Kalibriergerade dar. Die farbigen Messkurven zeigen die Absorptionsspektren der mit Säure aufgelösten Zahn-/Farblösungen in Bezug auf die unterschiedliche Wurzelkanalfüllung der zu prüfenden Materialien. Die verdünnten Lösungen tragen die Kennzeichnung 1:10 hinter dem Materialnamen in der Legende.

Methylenblau absorbiert Licht im Bereich von 530 – 700 nm und besitzt ein Absorptionsmaximum bei 660 nm. Die Absorptionsmaxima der gemessenen Methylenblau-/Säure-Lösungen liegen bei etwa 587 nm. Die Linksverschiebung erklärt sich vermutlich aus der chemischen Interaktion zwischen Methylenblau-Lösung und Salpetersäure in einem Zeitraum von drei Tagen. Mittels der gemessenen Absorptionsmaxima für die unterschiedlichen Lösungen konnte anhand der erstellten Kalibriergerade die gesuchte Konzentration des Farbstoffs ermittelt werden, welcher jeweils von den sechs unterschiedlich gefüllten Zähnen aufgenommen wurde. Um den definitiven Wert für die Farbstoffkonzentration zu bestimmen, wurden die ermittelten Konzentrationen der zuvor verdünnten Lösungen mit dem Verdünnungsfaktor 10

multipliziert. In Abbildung 29 ist das Ergebnis für die berechneten Konzentrationen ($\mu\text{mol/ml}$) des Farbstoffs Methyleneblau in Bezug auf die verwendeten Wurzelfüllmaterialien dargestellt.

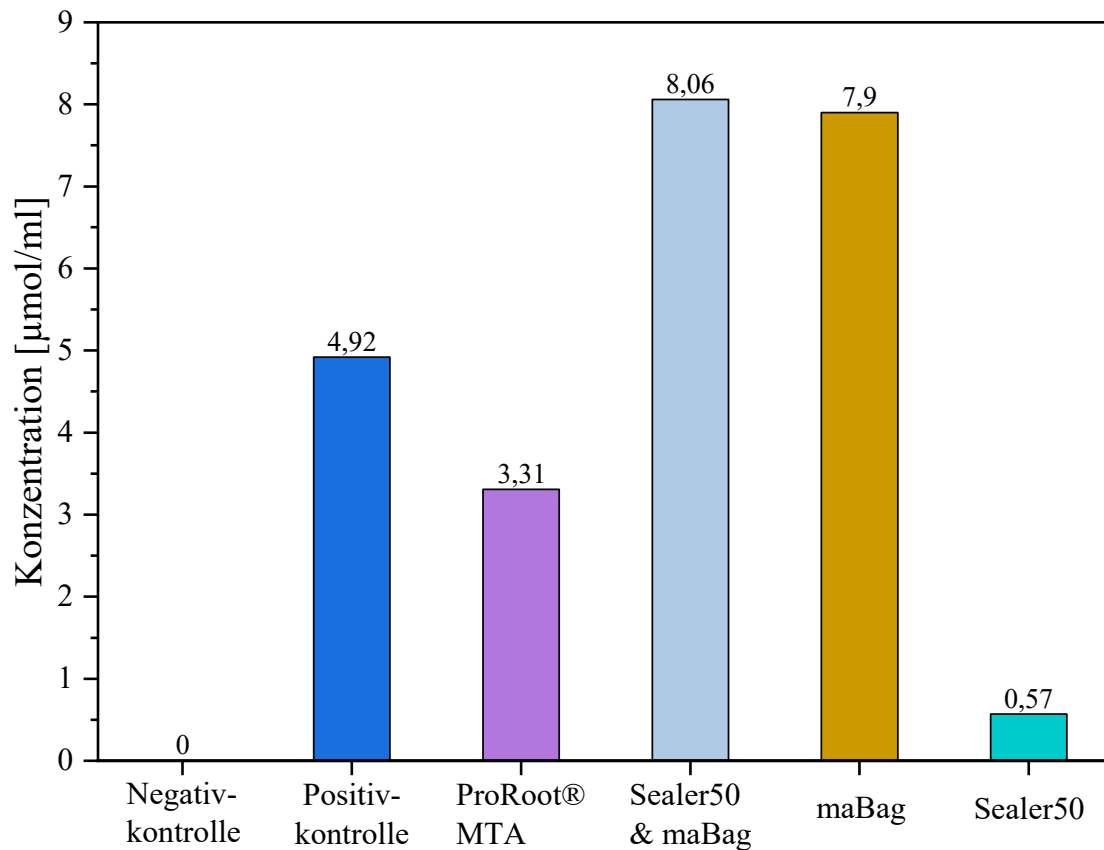


Abbildung 29: Konzentration des Methyleneblau-Farbstoffs, welcher von apikal in die Rinderzähne mit jeweils unterschiedlicher Wurzelkanalfüllung eindringen konnte. Die Säulen sind mit der jeweiligen Konzentration ($\mu\text{mol/ml}$) in Abhängigkeit von dem jeweiligen Wurzelkanalfüllmaterial der sechs Rinderzähne dargestellt. Negativkontrolle (vollständig versiegelt) = AH Plus® und Guttapercha; Positivkontrolle = AH Plus® und Guttapercha; ProRoot® MTA = AH Plus®, Guttapercha und apikaler Zement-Plug aus ProRoot® MTA; Sealer50 & maBag = Sealer50, Guttapercha und apikaler Zement-Plug aus maBag; maBag = AH Plus®, Guttapercha und apikaler Zement-Plug aus maBag; Sealer50 = Sealer50 und Guttapercha.

Der Versuch der volumetrischen Farbstoffpenetrationstestung hat technisch funktioniert, da die Negativkontrolle, bei der alle Zahnoberflächen versiegelt wurden, keine messbare Konzentration an Methylenblau aufgenommen hat. Die Positivkontrolle mit Guttapercha und AH Plus® als Referenzmaterial weist ein Eindringen des Farbstoffs von apikal mit einer messbaren Konzentration (4,92 µmol/ml) auf. Im Vergleich dazu weist die Wurzelkanalfüllung mit dem apikalen Zement-Plug aus ProRoot® MTA einen geringeren Wert für die Konzentration an aufgenommenen Farbstoff (3,31 µmol/ml) auf. Der experimentelle Methacrylat-basierte Sealer50 erreicht den niedrigsten Wert für die aufgenommene Farbstoffkonzentration (0,57 µmol/ml). Bei der Anwendung von Sealer50 wurde die Wand des Wurzelkanallumens im Vorfeld mit einem Universaladhäsiv konditioniert. Die Zähne, die apikal mit dem experimentellen Zement maBag verschlossen wurden, wiesen vergleichbare Werte für die Konzentration (8,06 µmol/ml vs. 7,90 µmol/ml) auf und haben im Vergleich zu den anderen Materialien die höchste Konzentration an Farbstoff aufgenommen.

5 Diskussion

Biokeramische Zemente in der Endodontie umfassen aktuell weitestgehend Materialien, die auf der Basis von Tri- und Dicalciumsilicat bestehen [16]. Der erste auf dem Markt verfügbare bioaktive HCSC war das MTA, das bereits 1990 von Torabinejad et al. für die endodontische Anwendung entwickelt wurde [48, 49]. Bis heute sind Produkte wie ProRoot® MTA und etliche Weiterentwicklungen durch ihre positiven, odontogenen und osteogenen Eigenschaften bekannt. Ziel der Arbeit war es, den Biozement Baghdadit ($\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$) in Form verschiedener Materialkompositionen auf dessen Materialeigenschaften und -charakteristika im Hinblick auf die Anwendung als alternativen endodontischen Biozement zu untersuchen. Die Hypothese lautete, dass die Zementformulierung Baghdadit Materialcharakteristika aufweist, die für eine Anwendung als hydraulischen Biozement in der Endodontie von Vorteil sind. Baghdadit als reiner Biozement wies in dieser Studie Eigenschaften wie Sprödigkeit, Alkalität, mäßige antibakterielle Wirkung und Röntgenopazität auf. In Form eines Verbundwerkstoffs lässt sich Baghdadit in eine organische Matrix integrieren und trägt hinsichtlich der untersuchten Charakteristika zu keiner negativen Beeinflussung der Eigenschaften bei. In Bezug auf die Anforderungen an einen endodontischen Werkstoff sind jedoch weitere Studien notwendig.

Ein wichtiger Aspekt, um die klinische Anwendung endodontischer Materialien zu vereinfachen, ist die Applizierbarkeit bzw. Injektionsfähigkeit in enge, sehr feine Strukturen des Wurzelkanalsystems [14]. Die Beurteilung der Injizierbarkeit der experimentellen Zementpasten fand hinsichtlich der benötigten Extrusionskraft sowie der extrudierten Menge in Abhängigkeit zum PLR statt. Mit einer Zunahme des PLR nahm die Extrusionskraft, die zum Injizieren der Zementpaste aufgewendet werden musste, bei jedem der drei Zemente zu. Ebenso wich das Aussehen der Extrusionskraft-Verfahrweg-Kurve mit steigendem PLR zunehmend von dem Verlauf einer idealen Paste ab. Die extrudierte Menge für die experimentellen Zementpasten nahm mit steigendem PLR und einem höheren Anteil des 24 h nassgemahlten Baghdadit-Pulvers ab. Dies kann auf die geringe Partikelgrößenverteilung (Anhang C) des mechanisch aktivierten Zementpulvers und der Agglomeratbildung, die eine Blockierung der Kanüle verursachte, zurückgeführt

werden. Ein Herabsetzen des PLR hat zwar einen positiven Effekt auf die Injizierbarkeit, geht aber mit einer Reduktion der mechanischen Eigenschaften durch die Erhöhung der Zementporosität einher [104]. Bereits mit der Herstellung der Rohpulver werden die Qualität und Eigenschaften eines hydraulischen Zements beeinflusst. Die Injizierbarkeit kann durch eine Einstellung der Partikelgröße modifiziert und optimiert werden. Durch die Reduktion der Partikelgröße kann einerseits eine Verbesserung der Injizierbarkeit erreicht werden, andererseits führt eine längere Mahldauer zur Agglomeratbildung, begleitet von einer Abnahme der Injizierbarkeit und Druckfestigkeit [105]. In zukünftigen Studien könnte eine Verbesserung der Injizierbarkeit durch die Einstellung einer bimodalen Partikelgrößenverteilung erreicht werden, z. B. durch die Zugabe grob- oder feinkörniger Füllstoffpartikel [106]. Da sich die Abbindereaktion von hydraulischen Zementen nachteilig auf die Injektionsfähigkeit auswirkt, kann auch der Zusatz von Abbindeverzögerern von Vorteil sein [107]. Bestandteil neu entwickelter HCSC wie z. B. Biodentine™ ist eine Flüssigkeit, die wasserlösliche Polymere auf Polycarboxylatbasis enthält, um die Plastizität des Materials zu erhöhen und die Applizierbarkeit zu vereinfachen. Das Material MTAFlow™ White wird mit einem silikonhaltigen Gel auf Wasserbasis gemischt und ist bereits als injizierbare Applikationsmethode kommerziell verfügbar [14].

Ein alkalisches Milieu ist von entscheidender Bedeutung für die Gewebereparatur und Induktion einer mineralisierten Hartsubstanzbarriere durch hydraulische Zemente [14, 56]. Der initiale Verlauf des pH-Wertes während der Abbindereaktion des reinen Baghdadit-Zements maBag befand sich wie erwartet im alkalischen Bereich. Holzmeister et al. konnten für das 24 h nassgemahlene Baghdadit-Pulver im Vergleich ebenfalls einen pH-Wert von etwa 12,3 nachweisen [19]. In der Literatur werden hydratisierte MTA-Zemente mit einem anfänglichen pH-Wert von 10,2 beschrieben, der 3 h nach dem Anmischen auf 12,5 ansteigt [53, 108]. Damit weisen die in der Literatur beobachteten Werte für ProRoot® MTA einen geringgradig niedrigeren Verlauf auf als die in dieser Studie gemessenen pH-Werte von anfänglich 11,3 bis auf 13,3 innerhalb 1 h nach dem Mischen des Pulvers mit Wasser. Der gemessene Verlauf des pH-Wertes von maBag ist folglich mit den in der Literatur verfügbaren Daten von ProRoot® MTA vergleichbar. Die Bruschi-Zemente Bag50Bru und Bag100Bru zeigten während der Abbindereaktion

hingegen einen Verlauf des pH-Wertes im Sauren auf. Ein saures Milieu kann die biokompatiblen Eigenschaften und Zytokompatibilität eines Materials nachteilig beeinflussen [109]. In einer Studie von No et al. konnte durch die Beimengung von Baghdadit zu Bruschi-Zementen die Auswirkungen des Säuregehalts in einem Kulturmedium mit primären humanen Osteoblasten verringert werden [20]. Dies könnte insbesondere während der frühen Abbindephase, wenn die Körperflüssigkeiten eng mit dem eingebrachten Zement interagieren, von Vorteil sein [20]. Aufgrund des leichten Anstieges der pH-Wert-Kurven sollte der Verlauf in weiterführenden Studien über einen längeren Zeitraum beobachtet werden, um dessen Konstanz zu prüfen.

Die Druckfestigkeit von hydraulischen Zementen gilt als eine wichtige physikalische Eigenschaft, die in Korrelation mit dem Grad der Hydratation steht [110]. Als biokeramischer Zement sollte das Material je nach Indikationsgebiet über eine entsprechende Standfestigkeit und Dimensionsstabilität verfügen. Die Druckfestigkeit der experimentellen Zemente nahm mit einem zunehmenden Anteil der Baghdadit-Pulverphase an der entsprechenden Zementformulierung ab. Ähnliche Ergebnisse konnten für die Zemente Bag100Bru und Bag50Bru in der Publikation von No et al. beobachtet werden [20]. Die Druckfestigkeit für maBag mit einem PLR von 2 g/ml betrug in dieser Studie $1,09 \text{ MPa} \pm 0,23 \text{ MPa}$. Der Wert für die Druckfestigkeit in der von Holzmeister et al. durchgeführten Studie für die identische Zementformulierung mit einem PLR von 2 g/ml erreichte im Vergleich einen niedrigeren Wert von $0,38 \text{ MPa} \pm 0,07 \text{ MPa}$ [19]. In der Literatur erstrecken sich die gemessenen Druckfestigkeitswerte für reine Baghdadit-Gerüste von $0,06 - 2,1 \text{ MPa}$ [19, 81, 82, 84, 111, 112]. Ein Vergleich der dokumentierten Druckfestigkeitswerte von Biozementen fällt allgemein schwer, da sich durch die unterschiedliche Vorgehensweise bei der jeweiligen Probenherstellung und -behandlung eine große Variationsbreite für die Druckfestigkeit ergibt. Beim Herauslösen der Probenkörper aus der Silikonform musste sehr vorsichtig vorgegangen werden, um ein Zerbröckeln zu vermeiden. Im Allgemeinen neigen Baghdadit- und Bruschi-Zemente zu einem sehr spröden Verhalten mit einer geringen Druckbelastung [19, 77]. Aufgrund des spröden Verhaltens wurde Baghdadit in früheren Studien meist als gesinterter poröser Keramikblock [83, 113] oder als hochporöses Gerüst in Form eines Verbundwerkstoffs verwendet [114]. Für reine Bruschi-bildende CPC sind Druckfestigkeiten von

1 – 60 MPa beschrieben, wobei der Durchschnitt für trockene, abgebundene Prüfkörper bei $10 \text{ MPa} \pm 13 \text{ MPa}$ liegt [115, 116]. Die Baghdadit-substituierten Bruschit-Zemente dieser Studie liegen somit im Bereich der Durchschnittswerte für Bruschit-bildende CPC. Der in der Literatur angegebene Wert für die Druckfestigkeit von ProRoot® MTA liegt nach 24 h bei 40 MPa [53]. Die Druckfestigkeit liegt damit über den Werten der experimentellen Zemente, dennoch werden die mechanischen Eigenschaften von MTA-Zementen als unzureichend beschrieben. Für eine ausreichende Verarbeitbarkeit wurden in dieser Studie für alle Zemente ein relativ niedriges PLR genutzt, wodurch sowohl die Endhärte als auch die Porosität und damit die Abdichtungseigenschaften der Biozemente negativ beeinflusst werden. In zukünftigen Studien sollte der Fokus daher auf die Verarbeitbarkeit von Baghdadit-Zementen mit einem höheren PLR für eine Anwendung in der Endodontie gelegt werden.

Die Phasenanalyse mittels XRD ermöglicht die Identifizierung kristalliner Phasen eines Materials. Bei dem einphasigen Baghdadit-Zement maBag waren sowohl qualitativ als auch quantitativ die Nebenphasen Zirkoniumdioxid und Dicalciumsilicat nachweisbar. Ähnliche Ergebnisse wurden in der Publikation von Holzmeister et al. beobachtet [19]. Diese Nebenphasen können einerseits aus den noch vorhandenen und nicht abreagierten Ausgangsmaterialien des Rohpulvers stammen oder durch Abrieb des Zirkonium-Mahlbeckers bei der Herstellung in der Kugelmühle entstehen [19]. In der Literatur wird der Vorgang einer längeren Mahldauer mit einer Zunahme des amorphen Anteils im Zementpulver assoziiert, was wiederum die hydraulische Reaktivität selbsthärtender Zementformulierungen erhöhen sollte [117]. Die mechanische Aktivierung des Zementpulvers der 24 h Nassmahlung beruht auf einer Verringerung der Partikel- und Kristallitgröße, einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und somit einer Erhöhung des amorphen Anteils. Diese Effekte führen zu einer höheren Auflösungsrate und einer höheren Löslichkeit, was eine stärkere Übersättigung der Zementflüssigkeit bewirkt und das Abbinden des Zements beschleunigt [19]. Amorphe Strukturen können jedoch anhand eines Röntgendiffraktogramms nicht charakterisiert werden. Für das 24 h nassgemahlene Baghdadit-Pulver wurde eine Amorphisierung von 10 % nachgewiesen, die im Vergleich zu anderen Zementpulvern wesentlich weniger ausgeprägt war [19]. Ausgehend von der XRD-Analyse für die Zemente Bag100Bru und Bag50Bru konnten

nur kleine Beugungspeaks für das mechanisch aktivierte Rohpulver Baghdadit nachgewiesen werden, weshalb angenommen werden kann, dass Baghdadit in den modifizierten Bruschit-Zementen in quantitativer Weise reagierte [20]. Bei der dabei gebildeten Bruschit-Phase konnten keine kristallographischen Abweichungen beobachtet werden. Da keine weiteren Beugungspeaks auftraten, wird vermutet, dass die gebildeten Nebenprodukte amorpher Natur sein müssen [20].

Der Einbau der silanisierten Baghdadit-Pulverphase als anorganischer und bioaktiver Füllstoff in eine Methacrylat-basierte Matrix verfolgte das Ziel, Wurzelstrukturen, welche zuvor der chemomechanischen Aufbereitung unterzogen wurden, zu stärken. In Studien haben sich bereits Systeme mit Orthophosphaten als Füllstoffpartikel in einer organischen Matrix durch ihre Eigenschaften wie Biokompatibilität, Bioaktivität, Radioopazität und das Abdichtungsvermögen bewährt [118]. Hinsichtlich der Materialcharakterisierung der experimentellen Sealer in dieser Studie konnte eine ausreichende Fließfähigkeit entsprechend der Norm DIN EN ISO 6876:2012 festgestellt werden. Die von Rostirolla et al. entwickelten Sealerformulierungen mit jeweils 50 wt% anorganischem Füllstoff aus HA und α -TCP entsprachen hingegen nicht dem vorgegebenen Minimalwert (10 wt% HA + 40 wt% YbF₃: 14,63 mm \pm 0,88 mm; 10 wt% α -TCP + 40 wt% YbF₃: 16,26 mm \pm 0,63 mm) [93]. AH-Plus®, der aktuelle Goldstandard, wies in einer aktuellen Studie einen im Vergleich zu Calciumsilicat-basierten Sealern niedrigeren Wert für die Fließfähigkeit auf (AH Plus®: 32,8 mm \pm 1,7 mm vs. Totalfill BC Sealer: 42,0 mm \pm 1,3 mm vs. MTA-Fillapex: 46,5 mm \pm 9,2 mm) [119]. Das Fließverhalten eines Sealers beschreibt die wichtige Fähigkeit in Unregelmäßigkeiten und akzessorische Kanäle des Wurzelkanalsystems einzudringen und die Zutrittsporte für Gewebsflüssigkeiten und Mikroorganismen zu versiegeln. Je fließfähiger ein Material, desto größer ist jedoch das Risiko einer apikalen Extrusion über die Wurzelspitze hinaus, was gegebenenfalls zu einer Schädigung des periapikalen Gewebes führen kann. In der überarbeiteten Version der Norm ISO 6876:2012 wurde der Standard für den Mindestwert der Fließfähigkeit so bereits von ehemals 20 mm auf 17 mm herabgesetzt.

Die Bewertung Methacrylat-basierter Materialien hinsichtlich des Polymerisationsgrads ist erforderlich, da die Freisetzung von Monomeren als Folge einer unzureichenden Polymerisation im Laufe der Zeit mit einer schlechten Dimensionsstabilität und Zytotoxizität verbunden ist [120]. Die Polymerisation einer Methacrylat-basierten Matrix ist von verschiedenen intrinsischen und extrinsischen Faktoren abhängig wie z. B. der Wellenlänge des emittierten Lichts, der Lichtintensität, der Belichtungszeit, dem Abstand der Lichtquelle und der Art des Initiatorsystems [99]. Die Absorptions- und Streumechanismen bei der Lichtpolymerisation werden zudem durch die Größe, die Form, den Gehalt und die Transluzenz der anorganischen Füllstoffpartikel beeinflusst. Dementsprechend haben die chemische Zusammensetzung, Mikrostruktur und morphologischen Aspekte der anorganischen Füllstoffe Auswirkungen auf die Lichtdurchlässigkeit und den Polymerisationsgrad [99]. Siliciumdioxid (SiO_2) als Füllstoffpartikel ist häufig Bestandteil kommerzieller Produkte, da es einen angemessenen Brechungsindex aufweist, kostengünstig ist, leicht zu synthetisieren und einfach modifiziert werden kann [121]. Zirkoniumdioxid (ZrO_2) als chemisch inerte Werkstoff mit einer unpolaren Oberfläche lässt sich hingegen nicht modifizieren und silanisieren, weshalb nur über eine silankodierte Verbindung eine Kopplung an die organische Matrix hergestellt werden kann [122]. Baghdadit ($\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$) enthält sowohl die Pulverphase SiO_2 als auch ZrO_2 und konnte damit in eine organische Matrix integriert werden. In Studien konnte gezeigt werden, dass Füllstoffe aus Zirkoniumdioxid die Transluzenz von Kompositmaterialien verringerten [122]. Durch den hohen Brechungsindex werden Kompositmaterialien mit einem lichthärtenden Initiatorsystem daher nur unzureichend gehärtet [121]. Der Versuch zum Polymerisationsgrad der experimentellen Sealer zur qualitativen Beurteilung der nach der Polymerisation verbliebenen C=C-Doppelbindungen konnte trotz des enthaltenen Zirkoniumdioxids günstig bewertet werden. Dies könnte mit dem in dieser Studie gewählten dualhärtenden System aus den lichthärtenden Komponenten Campherchinon und Dibenzoylperoxid und der chemisch härtenden Komponente N,N-Dimethyl-4-Toluidin zusammenhängen. Die in der vorliegenden Studie verwendeten Füllstoffe aus Baghdadit könnten in zukünftigen Forschungen in Sealerformulierungen auf Epoxidharzbasis integriert werden, um die Thematik der unvollständigen Polymerisation zu umgehen.

Die Druckfestigkeit der experimentellen Sealer nahm geringfügig mit einem erhöhten Gewichtsanteil Baghdadit zu. In einer Studie von No et al. wurde ebenfalls gezeigt, dass mit einem zunehmenden Volumenanteil Baghdadit (durchschnittliche Partikelgröße: $D_{50}=1,7 \mu\text{m}$) die Druckfestigkeit für einen Verbundwerkstoff erhöht werden konnte [123]. Im Vergleich zur Druckfestigkeit von Bio Root™ RCS ($32,50 \text{ MPa} \pm 8,74 \text{ MPa}$) [124], einem Calciumsilicat-basierten Sealer weisen die experimentellen Versiegelungswerkstoffe auf Methacrylatbasis eine weitaus höhere Druckfestigkeit auf. Für die Druckfestigkeit von AH Plus®, dem Goldstandard unter den Sealern, ist in der Literatur ein Wert von $7,68 \text{ MPa} \pm 0,41 \text{ MPa}$ dokumentiert [125]. Die Widerstandsfähigkeit gegenüber Wurzelfrakturen wird von mehreren Faktoren beeinflusst, unter anderem durch die Art des Wurzelkanalfüllmaterials, die verbleibende Dentinstärke und das abschließende Spülverfahren [126]. Ein Sealer, der die Widerstandskraft von endodontisch behandelten Zähnen gegenüber einer Druckbelastung erhöhen kann, wäre vorteilhaft, um das geschwächte Wurzelkanalsystem vor Frakturen zu bewahren [127].

Zahnmedizinische Werkstoffe unterliegen einer ständigen Konfrontation mit den in der Mundhöhle vorhandenen Mikroorganismen und mikrobiellen Toxinen. Eine der häufigsten Komplikationen, die bei einer endodontischen Therapie zum Versagen der Wurzelkanalbehandlung führen kann, ist die anhaltende oder sekundäre intraradikuläre Infektion [128]. Eine antibakterielle Wirksamkeit, die ausgehend von dem eingebrachten Material erreicht wird, kann zur Eliminierung persistierender Mikroorganismen beitragen. In einer kürzlich erschienen Studie wurde festgestellt, dass unabhängig von der Art der Infektion zu den am häufigsten nachgewiesenen Bakterien im Wurzelkanal die Spezies Firmicutes, Bacteroidetes, Proteobakterien, Actinobakterien und Fusobakterien gehören [129]. Ein in der Literatur üblicherweise verwendeter Testkeim, um die antimikrobielle Aktivität von Materialien gegenüber einer endodontischen Infektion zu testen, ist *Enterococcus faecalis* [128, 130-132]. Dieser wird vermutlich durch den Eingriff in das Wurzelkanalsystem eingeschleppt und ist häufig mit dem Versagen einer Wurzelkanalbehandlung assoziiert [128]. Bei den in dieser Studie verwendeten Bakterien *Staphylococcus aureus* und *Streptococcus mutans* handelt es sich um fakultative Anaerobier, die gewöhnlich nicht Bestandteil des etablierten Biofilms einer

endodontischen Infektion im sauerstoffarmen Milieu des Wurzelkanals sind. Nichtsdestotrotz war es im Rahmen dieser Studie wichtig, das Merkmal der antibakteriellen Wirksamkeit mit den verfügbaren Testkeimen für die gewählten Materialien zu testen. Die Ergebnisse der WST-1-Assays für die Reduktion der bakteriellen Zellaktivität ausgehend von den verwendeten Materialien fiel für die zwei getesteten Bakterienstämme sehr unterschiedlich aus. Im Vergleich zur Materialreferenz ProRoot® MTA war eine ausgeprägtere Reduktion der Zellaktivität von *Streptococcus mutans* gegenüber *Staphylococcus aureus* für die experimentellen Materialien zu beobachten. Es gilt zu beachten, dass ebenso kein ausgeprägtes Wachstum von *Streptococcus mutans* auf der Negativkontrolle des Zellkulturplastiks festgestellt werden konnte und die Streuung der erzielten Werte für die getesteten Materialien sehr hoch war. Die geringere Anheftung der Bakterien kann durch die glatte Oberflächenbeschaffenheit des Zellkulturplastiks im Vergleich zur unbearbeiteten Oberfläche der Prüfkörper bedingt sein. Des Weiteren wurde der Assay, limitiert durch die technische Ausrüstung, nur unter aeroben Bedingungen durchgeführt. Dies kann gegebenenfalls die Bildung von Zellagregaten bewirken, sodass keine homogene Aussaat auf die Prüfkörper erreicht wurde. Es wird empfohlen eine Wiederholung des Assays unter anaeroben Bedingungen durchzuführen, für die ein gleichmäßigeres Wachstum von *Streptococcus mutans* zu erwarten ist. Entgegen der ermittelten Alkalität des Zements maBag und der materialtechnischen Negativkontrolle ProRoot® MTA war für *Staphylococcus aureus* eine im Vergleich zu den anderen Materialien geringere antibakterielle Wirkung zu beobachten. Der Literatur sind ebenfalls widersprüchliche Ergebnisse für die antibakterielle Wirksamkeit von MTA gegenüber *Staphylococcus aureus* zu entnehmen [65, 133]. Die Diskrepanz der Ergebnisse kann auf variierende Parameter bei der Umsetzung antimikrobieller Tests wie z. B. der Art der Testmethode, Auswahl der Mikroorganismen oder Konzentration des Probenmaterials zurückgeführt werden [65]. In der Literatur sind nur vereinzelt Daten über die antibakteriellen Eigenschaften von Baghdadit verfügbar. Laut Bakhsheshi-Rad et al. weisen Biokeramiken aus Baghdadit eine geringe antibakterielle Wirksamkeit auf [113]. Durch den Einbau antibakteriell wirksamer Zusätze wie Vancomycin [113] oder Zinkoxid [89] konnte ein antibakterieller Effekt von Baghdadit in der Vergangenheit beobachtet werden. Weitere Zusätze, die in aktuellen Studien zur Verbesserung der antibakteriellen Wirksamkeit von MTA-

Zementen beitragen, sind Nanosilberpartikel [134] oder Stickstoffmonoxid-freisetzende Additive [135].

Endodontische Biozemente sollten über eine ausreichende Röntgenopazität verfügen, um zwischen dem eingebrachten Material und dem umliegenden anatomischen Gewebe wie Dentin und Knochen unterscheiden zu können [136]. Die Ausdehnung und Homogenität des Materials sollten nach der endodontischen Behandlung im Röntgenbild sichtbar werden, um so die Beurteilung der Qualität einer Wurzelkanalbehandlung zu ermöglichen. In der Reihe der experimentellen Zemente nimmt die Röntgensichtbarkeit mit steigendem Baghdaditgehalt zu, was auf den höheren Anteil der Zementphase und des integrierten Zirkoniumdioxids in der jeweiligen Materialformulierung zurückgeführt werden kann. Den höchsten Wert für die Röntgenopazität unter den experimentellen Materialien erreichte der rein einphasige Zement maBag mit einem Äquivalenzwert für Aluminium von $2,05 \text{ mm Al} \pm 0,07 \text{ mm Al}$. Damit kommt er der Röntgensichtbarkeit von Biodentine™, einem kommerziell verfügbaren Calciumsilicatzement, gleich [136]. Die Bruschit-bildenden Zemente sowie Sealer50 zeigten hingegen eine Ähnlichkeit, die dem Aluminiumäquivalent von Dentin entspricht [103]. Nach den Vorgaben der vorliegenden Norm DIN EN ISO 13116 muss der Wert für die Röntgensichtbarkeit eines Materials, dem Mindestwert, der in der jeweiligen Produktnorm festgelegt ist, entsprechen [100]. Die Anforderung der Norm 6876:2012 für die Röntgensichtbarkeit von Wurzelkanalversiegelungswerkstoffen ist mit einem Mindestwert von 3 mm Al beschrieben [97]. Entsprechend dieser Norm erreicht keiner der hier getesteten Prüfkörper einen für die Röntgensichtbarkeit ausreichenden Wert. Nach der Auswertung entsprechend den Vorgaben der Norm DIN EN ISO 13116 wurde auch für den gemittelten Wert von ProRoot® MTA nicht das Aluminiumäquivalent von 3 mm Al erreicht. Adel et al. konnten für den Aluminiumgleichwert von ProRoot® MTA einen Wert von etwa $3,2 \text{ mm Al}$ bei einem PLR von 3:1 nachweisen [137]. Das PLR in dieser Studie lag mit $0,5 \text{ g}/0,18 \text{ ml}$ für ProRoot® MTA minimal niedriger, woraus sich der Unterschied für die geringere Röntgenopazität von $2,66 \text{ mm Al} \pm 0,19 \text{ mm Al}$ durch eine höhere intrinsische Materialporosität erklären lassen könnte. In der aktuellen Literatur sind hingegen auch Werte um die $6,38 \text{ mm Al}$ für die Röntgenopazität von ProRoot® MTA dokumentiert [14]. Es gilt zu beachten, dass die mit einem optischen Dichtemessgerät ermittelten

Röntgenopazitätswerte für konventionelle Röntgenbilder von der Norm 6876:2012 als Goldstandard angesehen werden [136]. Bei digitalen Röntgenbildern wird dagegen eine Software verwendet, um die Graustufenwerte zu analysieren. Dabei gibt es in der Literatur bisher keine Einigkeit darüber, inwiefern die Röntgensichtbarkeit durch digitale Bilder von endodontischen Materialien beeinflusst wird [136]. Die abweichenden Ergebnisse für die Röntgenopazität von ProRoot® MTA könnten so ebenfalls auf die Verwendung unterschiedlicher Geräte und Auswertungsmethoden zurückzuführen sein. Der Vergleich von analoger zu digitaler Auswertung von Röntgenbildern ist daher in weiterführenden Studien zu empfehlen.

Ein grundlegendes Ziel der endodontischen Behandlung ist es, eine möglichst vollständige und dauerhafte Versiegelung des Wurzelkanalsystems zu garantieren. Diese sollte durch das verwendete Material gewährleistet werden und das Entstehen eines Mikroleakage verhindern [138]. In der Literatur sind eine Vielzahl von Methoden in Studien zur apikalen Abdichtungsfähigkeit von Wurzelkanalfüllungsmaterialien zu finden. Dazu zählen zum Beispiel die Untersuchung mittels Farbstoffpenetration, Infiltration wässriger Farbstofflösungen, Messung der bakteriellen Penetration, elektrochemische Techniken oder Radioisotopenmessung [138, 139]. In dieser Studie wurde die volumetrische Farbstoffpenetrations-Messung am UV/Vis-Spektrophotometer zur quantitativen Ermittlung der Farbstoffkonzentration von Methylenblau gewählt. Im Vergleich zur linearen Farbstoffpenetrationsmethode wird das Sägen der Zähne und der damit verbundene Substanzverlust vermieden, der die exakte Penetrationstiefe von Methylenblau verfälschen könnte [139]. Da die Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Abdichtungseigenschaften bei einer Vielzahl der Studien variierten, war ein direkter Vergleich der einzelnen Versiegelungen miteinander schwierig. Zudem diente der Versuch dieser Studie lediglich einer Orientierung im Hinblick auf die Anwendung des Biozements Baghdadit im Wurzelkanal. In weiteren Studien ist daher ein größerer Stichprobenumfang erforderlich, um eine statistisch signifikante Aussage treffen zu können. Entsprechend der Ergebnisse erreichte die Wurzelkanalfüllung aus Guttapercha und dem experimentellen Sealer50 einen niedrigeren Wert für die Farbstoffaufnahme von Methylenblau im Vergleich zur Positivkontrolle aus Guttapercha und AH Plus®. Komabayashi et al. dokumentierten dagegen für den Grad der Undichtigkeit von

Methacrylat-basierten Sealern einen annähernd gleichen bis höheren Wert im Vergleich zu AH-Plus® [32]. Die Wurzelkanalfüllung mit ProRoot® MTA als apikalen Zement-Plug wies gegenüber der Positivkontrolle aus Guttapercha und AH Plus® einen niedrigeren Wert für die Farbstoffkonzentration und damit eine höhere Dichtigkeit auf. In einer kürzlich erschienenen Studie, basierend auf einem bakteriellen Mikroinfiltrationsmodell, konnten geringere Abdichtungseigenschaften für MTA-basierte Zemente verglichen mit Epoxidharz-basierten Füllstoffen beobachtet werden [138]. In der Literatur sind jedoch auch höhere Werte für die bakterielle Infiltration von AH Plus® gegenüber ProRoot® MTA dokumentiert [140]. Die Rinderzähne mit dem apikalen Zement-Plug aus maBag weisen unabhängig von dem anschließend verwendeten Sealer einen ähnlich hohen Wert für die Farbstoffkonzentration von Methylenblau auf und damit den geringsten Wert für die Dichtigkeit unter den experimentellen Materialien. Zum einen kann das Eindringen des Farbstoffs mit der Flüssigkeitsaufnahme durch das hydraulische Material selbst aufgrund des niedrigen PLR und der damit einhergehenden Materialporosität zusammenhängen. Das Porenvolumen könnte daher mit einem erhöhten Pulveranteil reduziert und die Materialhomogenität verbessert werden [141]. Zum anderen kann die Aufnahme des Farbstoffs auch auf das Eindringen zwischen Wurzelkanalwand und Material zurückgeführt werden. Die guten Abdichtungseigenschaften von HCSC basieren unter anderem auf einer leichten Expansion von etwa 0,2 – 6 % bei der Aufnahme von Wasser [15] und der chemischen Bindung zu der Mikrostruktur der Zahnhartsubstanz [9]. In weiterführenden Studien gilt es daher herauszufinden, ob Gleiches für Bahgdadit zutrifft. Es kann zudem davon ausgegangen werden, dass Farbstoffpartikel mit einer kleineren Molekülgröße tiefer als Bakterien eindringen können und aus den vorliegenden Ergebnissen kein Rückschluss auf die bakterielle Infiltration der getesteten Materialien getroffen werden kann [142]. Daneben wird die Farbstoffpenetration von Methylenblau möglicherweise durch eine hohe Alkalität des Materials beeinträchtigt, sodass der Einfluss von Baghdadit oder ProRoot® MTA auf die Farbstabilität von Methylenblau als beeinflussender Faktor in Betracht gezogen werden sollte [143]. Im Vergleich zur volumetrischen Farbstoffpenetrationstestung könnte in zukünftigen Studien daher die Messung der bakteriellen Penetration von Interesse sein.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In kürzlich erschienenen Studien hat sich die Zementformulierung Baghdadit ($\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$) durch Eigenschaften wie eine hydraulische Aktivität, Röntgenopazität und bioaktive Wirkung als potenzielles Material für die endodontische Anwendung qualifiziert. Ziel dieser Studie war es, Baghdadit als einphasigen Biozement und in Form verschiedener Materialzusammensetzungen auf vorteilhafte Eigenschaften im Hinblick auf die Anwendung als endodontischen Funktionswerkstoff zu untersuchen.

Nach eigenständiger Herstellung des mechanisch aktivierten Zementpulvers $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$, erfolgte die Charakterisierung der verschiedenen Zementformulierungen maBag, Bag100Bru und Bag50 Bru hinsichtlich der Injizierbarkeit, des pH-Verlaufs während der Abbindung, der Druckfestigkeit und Phasenzusammensetzung mittels XRD. Daneben wurde Baghdadit zu je drei verschiedenen Gewichtsanteilen als Füllstoff in eine Methacrylat-basierte Matrix integriert und hinsichtlich der Fließfähigkeit entsprechend der Norm DIN EN ISO 6876:2012, des qualitativen Polymerisationsgrads und der Druckfestigkeit geprüft. Mit einer Auswahl der oben genannten Materialien erfolgte die Untersuchung der antibakteriellen Wirksamkeit, der Röntgensichtbarkeit orientierend an der Norm DIN EN ISO 13116:2014 und der Dichtigkeit im Wurzelkanal. Hinsichtlich der Materialeigenschaften besaß Baghdadit eine sehr spröde Morphologie, die bisher nur mit einem niedrigen Pulver-Flüssigkeitsverhältnis verarbeitbar war. Im Vergleich zu Bag100Bru und Bag50Bru wurde für maBag eine Abbindung im Alkalischen bei einem pH-Wert von etwa 12,3 festgestellt, wohingegen nur eine mäßige bis geringe antibakterielle Wirkung gegenüber *Staphylococcus aureus* und *Streptococcus mutans* zu beobachten war. Durch das im Zementgefüge integrierte Zirkoniumdioxid wies der rein einphasige Baghdaditzement eine Röntgenopazität von $2,05 \text{ mm Al} \pm 0,07 \text{ mm Al}$ auf. Hinsichtlich der apikalen Abdichtungseigenschaften erreichte der Verbundwerkstoff mit Baghdadit ein besseres Ergebnis als der Biozement selbst ($0,57 \text{ } \mu\text{mol/ml}$ vs. $8,06 \text{ } \mu\text{mol/ml}$). Die untersuchten Materialeigenschaften für reinen Baghdadit gilt es für eine Anwendung in der Endodontie in weiteren Studien anzupassen und zu optimieren. Der Einfluss von Baghdadit als Biozement auf pulpale Zellen und die Stimulierung der Zahnhartsubstanzbildung könnte in Zukunft weiter Aufschluss über die Eignung als endodontischen Funktionswerkstoff geben.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Song W., Li S., Tang Q., Chen L., Yuan Z., In vitro biocompatibility and bioactivity of calcium silicate-based bioceramics in endodontics (Review), *Int J Mol Med* 48(1) (2021).
- [2] Motwani N., Ikhar A., Nikhade P., Chandak M., Rathi S., Dugar M., et al., Premixed bioceramics: A novel pulp capping agent, *J Conserv Dent* 24(2) (2021) 124-129.
- [3] Hench L.L., Bioceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 81(7) (1998) 1705-1728.
- [4] Williams D.F., On the mechanisms of biocompatibility, *Biomaterials* 29(20) (2008) 2941-2953.
- [5] Raghavendra S.S., Jadhav G.R., Gathani K.M., Kotadia P., Bioceramics in endodontics - a review, *J Istanb Univ Fac Dent* 51(3 Suppl 1) (2017) 128-137.
- [6] Jitaru S., Hodisan I., Timis L., Lucian A., Bud M., The use of bioceramics in endodontics - literature review, *Clujul Med* 89(4) (2016) 470-473.
- [7] Srinath P., Azeem P.A., Reddy K.V., Review on calcium silicate-based bioceramics in bone tissue engineering, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 17(5) (2020) 2450-2464.
- [8] Khan A.S., Syed M.R., A review of bioceramics-based dental restorative materials, *Dent Mater J* 38(2) (2019) 163-176.
- [9] Chitra S., Mathew N.K., Jayalakshmi S., Balakumar S., Rajeshkumar S., Ramya R., Strategies of Bioceramics, Bioactive Glasses in Endodontics: Future Perspectives of Restorative Dentistry, *Biomed Res Int* 2022 (2022) 2530156.
- [10] Karamifar K., Tondari A., Saghiri M.A., Endodontic Periapical Lesion: An Overview on the Etiology, Diagnosis and Current Treatment Modalities, *Eur Endod J* 5(2) (2020) 54-67.
- [11] Hellwig E., Schäfer E., Klimek J., Attin T., Einführung in die Zahnerhaltung: Prüfungswissen Kariologie und Parodontologie, 7 ed., Deutscher Zahnärzte Verlag, Köln, 2018.
- [12] Hülsmann M., Checklisten der Zahnmedizin. Endodontie, 1 ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2008.
- [13] Quality guidelines for endodontic treatment: consensus report of the European Society of Endodontology, *Int Endod J* 39(12) (2006) 921-930.

- [14] Pelepenko L.E., Saavedra F., Antunes T.B.M., Bombarda G.F., Gomes B., Zaia A.A., et al., Physicochemical, antimicrobial, and biological properties of White-MTAFlow, *Clin Oral Investig* 25(2) (2021) 663-672.
- [15] Prati C., Gandolfi M.G., Calcium silicate bioactive cements: Biological perspectives and clinical applications, *Dent Mater* 31(4) (2015) 351-370.
- [16] Primus C.M., Tay F.R., Niu L.N., Bioactive tri/dicalcium silicate cements for treatment of pulpal and periapical tissues, *Acta Biomater* 96 (2019) 35-54.
- [17] Pulyodan M.K., Paramel Mohan S., Valsan D., Divakar N., Moyin S., Thayyil S., Regenerative Endodontics: A Paradigm Shift in Clinical Endodontics, *J Pharm Bioallied Sci* 12(Suppl 1) (2020) 20-26.
- [18] Ha W., Kahler B., Walsh L.J., Classification and Nomenclature of Commercial Hygroscopic Dental Cements, *Eur Endod J* 2(1) (2017) 1-10.
- [19] Holzmeister I., Weichhold J., Groll J., Zreiqat H., Gbureck U., Hydraulic reactivity and cement formation of baghdadite, *Journal of the American Ceramic Society* 104(7) (2021) 3554-3561.
- [20] No Y.J., Holzmeister I., Lu Z.F., Prajapati S., Shi J., Gbureck U., et al., Effect of Baghdadite Substitution on the Physicochemical Properties of Brushite Cements, *Materials* 12(10) (2019).
- [21] Li J.J., Akey A., Dunstan C.R., Vielreicher M., Friedrich O., Bell D.C., et al., Effects of Material-Tissue Interactions on Bone Regeneration Outcomes Using Baghdadite Implants in a Large Animal Model, *Adv Healthc Mater* 7(15) (2018) e1800218.
- [22] Jodati H., Yilmaz B., Evis Z., Calcium zirconium silicate (baghdadite) ceramic as a biomaterial, *Ceramics International* 46(14) (2020) 21902-21909.
- [23] Heidemann D., Diedrich P., Horch H.-H., Koeck B., *Praxis der Zahnheilkunde. Endodontie*, 4 ed., Urban & Fischer, München, 2001.
- [24] Stock C., Walker R., Gulavivala K., *Endodontie*, 1 ed., Elsevier Urban & Fischer, München, 2005.
- [25] Friedman C.M., Sandrik J.L., Heuer M.A., Rapp G.W., Composition and mechanical properties of gutta-percha endodontic points, *J Dent Res* 54(5) (1975) 921-925.
- [26] Pascon E.A., Spångberg L.S., In vitro cytotoxicity of root canal filling materials: 1. Gutta-percha, *J Endod* 16(9) (1990) 429-433.
- [27] Szep S., Grumann L., Ronge K., Schriever A., Schultze M., Heidemann D., In vitro cytotoxicity of medicated and nonmedicated gutta-percha points in cultures of gingival fibroblasts, *J Endod* 29(1) (2003) 36-40.

- [28] Liao S.C., Wang H.H., Hsu Y.H., Huang H.M., Gutmann J.L., Hsieh S.C., The investigation of thermal behaviour and physical properties of several types of contemporary gutta-percha points, *Int Endod J* 54(11) (2021) 2125-2132.
- [29] Schilder H., Goodman A., Aldrich W., The thermomechanical properties of gutta-percha. 3. Determination of phase transition temperatures for gutta-percha, *Oral Surg Oral Med Oral Pathol* 38(1) (1974) 109-114.
- [30] Yildirim A., Lübbers H.T., Yildirim V., Endodontic filling points with gutta percha - requirements, composition and properties, *Swiss Dent J* 126(1) (2016) 40-41.
- [31] Afkhami F., Nasri S., Valizadeh S., Bacterial leakage assessment in root canals sealed with AH Plus sealer modified with silver nanoparticles, *BMC Oral Health* 21(1) (2021) 577.
- [32] Komabayashi T., Colmenar D., Cvach N., Bhat A., Primus C., Imai Y., Comprehensive review of current endodontic sealers, *Dent Mater J* 39(5) (2020) 703-720.
- [33] Muliyar S., Shameem K.A., Thankachan R.P., Francis P.G., Jayapalan C.S., Hafiz K.A., Microleakage in endodontics, *J Int Oral Health* 6(6) (2014) 99-104.
- [34] Wu M.K., De Gee A.J., Wesselink P.R., Leakage of four root canal sealers at different thickness, *Int Endod J* 27(6) (1994) 304-308.
- [35] Lone M.M., Khan F.R., Lone M.A., Evaluation of Microleakage in Single-Rooted Teeth Obturated with Thermoplasticized Gutta-Percha Using Various Endodontic Sealers: An In-Vitro Study, *J Coll Physicians Surg Pak* 28(5) (2018) 339-343.
- [36] Gettleman B.H., Messer H.H., ElDeeb M.E., Adhesion of sealer cements to dentin with and without the smear layer, *J Endod* 17(1) (1991) 15-20.
- [37] Timpawat S., Amornchat C., Trisuwan W.R., Bacterial coronal leakage after obturation with three root canal sealers, *J Endod* 27(1) (2001) 36-39.
- [38] Ruiz-Linares M., Bailón-Sánchez M.E., Baca P., Valderrama M., Ferrer-Luque C.M., Physical properties of AH Plus with chlorhexidine and cetrimide, *J Endod* 39(12) (2013) 1611-1614.
- [39] Schäfer E., Zandbiglari T., Solubility of root-canal sealers in water and artificial saliva, *Int Endod J* 36(10) (2003) 660-669.
- [40] McMichen F.R., Pearson G., Rahbaran S., Gulabivala K., A comparative study of selected physical properties of five root-canal sealers, *Int Endod J* 36(9) (2003) 629-635.
- [41] Lee K.W., Williams M.C., Camps J.J., Pashley D.H., Adhesion of endodontic sealers to dentin and gutta-percha, *J Endod* 28(10) (2002) 684-688.

- [42] Viapiana R., Guerreiro-Tanomaru J.M., Hungaro-Duarte M.A., Tanomaru-Filho M., Camilleri J., Chemical characterization and bioactivity of epoxy resin and Portland cement-based sealers with niobium and zirconium oxide radiopacifiers, *Dent Mater* 30(9) (2014) 1005-1020.
- [43] Al-Haddad A., Che Ab Aziz Z.A., Bioceramic-Based Root Canal Sealers: A Review, *Int J Biomater* 2016 (2016) 9753210.
- [44] Asawaworarit W., Pinyosopon T., Kijssamanmith K., Comparison of apical sealing ability of bioceramic sealer and epoxy resin-based sealer using the fluid filtration technique and scanning electron microscopy, *J Dent Sci* 15(2) (2020) 186-192.
- [45] Bae W.J., Chang S.W., Lee S.I., Kum K.Y., Bae K.S., Kim E.C., Human periodontal ligament cell response to a newly developed calcium phosphate-based root canal sealer, *J Endod* 36(10) (2010) 1658-1663.
- [46] Bryan T.E., Khechen K., Brackett M.G., Messer R.L., El-Awady A., Primus C.M., et al., In vitro osteogenic potential of an experimental calcium silicate-based root canal sealer, *J Endod* 36(7) (2010) 1163-1169.
- [47] Kim M., Hayashi M., Yu B., Lee T.K., Kim R.H., Jo D.W., Cytotoxicity and Genotoxicity of Epoxy Resin-Based Root Canal Sealers before and after Setting Procedures, *Life (Basel)* 12(6) (2022).
- [48] Lee S.J., Monsef M., Torabinejad M., Sealing ability of a mineral trioxide aggregate for repair of lateral root perforations, *J Endod* 19(11) (1993) 541-544.
- [49] Torabinejad M., Watson T.F., Pitt Ford T.R., Sealing ability of a mineral trioxide aggregate when used as a root end filling material, *J Endod* 19(12) (1993) 591-595.
- [50] Parirokh M., Torabinejad M., Dummer P.M.H., Mineral trioxide aggregate and other bioactive endodontic cements: an updated overview-Part I: vital pulp therapy, *Int Endod J* 51(2) (2018) 177-205.
- [51] Camilleri J., Pitt Ford T.R., Mineral trioxide aggregate: a review of the constituents and biological properties of the material, *Int Endod J* 39(10) (2006) 747-754.
- [52] Kaur M., Singh H., Dhillon J.S., Batra M., Saini M., MTA versus Biodentine: Review of Literature with a Comparative Analysis, *J Clin Diagn Res* 11(8) (2017) Zg01-Zg05.
- [53] Torabinejad M., Hong C.U., McDonald F., Pitt Ford T.R., Physical and chemical properties of a new root-end filling material, *J Endod* 21(7) (1995) 349-353.
- [54] Li Q., Coleman N.J., The hydration chemistry of ProRoot MTA, *Dent Mater* J 34(4) (2015) 458-465.

- [55] Wu C., Chang J., A review of bioactive silicate ceramics, *Biomed Mater* 8(3) (2013) 032001.
- [56] Camilleri J., Characterization of hydration products of mineral trioxide aggregate, *Int Endod J* 41(5) (2008) 408-417.
- [57] Możyńska J., Metlerski M., Lipski M., Nowicka A., Tooth Discoloration Induced by Different Calcium Silicate-based Cements: A Systematic Review of In Vitro Studies, *J Endod* 43(10) (2017) 1593-1601.
- [58] Lenherr P., Allgayer N., Weiger R., Filippi A., Attin T., Krastl G., Tooth discoloration induced by endodontic materials: a laboratory study, *Int Endod J* 45(10) (2012) 942-949.
- [59] Krug R., Ortmann C., Reich S., Hahn B., Krastl G., Soliman S., Tooth discoloration induced by apical plugs with hydraulic calcium silicate-based cements in teeth with open apices-a 2-year in vitro study, *Clin Oral Investig* 26(1) (2022) 375-383.
- [60] Namazikhah M.S., Nekoofar M.H., Sheykhrezae M.S., Salariyeh S., Hayes S.J., Bryant S.T., et al., The effect of pH on surface hardness and microstructure of mineral trioxide aggregate, *Int Endod J* 41(2) (2008) 108-116.
- [61] Torabinejad M., Parirokh M., Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review-Part II: leakage and biocompatibility investigations, *J Endod* 36(2) (2010) 190-202.
- [62] Niu L.N., Jiao K., Wang T.D., Zhang W., Camilleri J., Bergeron B.E., et al., A review of the bioactivity of hydraulic calcium silicate cements, *J Dent* 42(5) (2014) 517-533.
- [63] Reyes-Carmona J.F., Felipe M.S., Felipe W.T., Biomineralization ability and interaction of mineral trioxide aggregate and white portland cement with dentin in a phosphate-containing fluid, *J Endod* 35(5) (2009) 731-736.
- [64] Zanini M., Sautier J.M., Berdal A., Simon S., Biodentine induces immortalized murine pulp cell differentiation into odontoblast-like cells and stimulates biomineralization, *J Endod* 38(9) (2012) 1220-1226.
- [65] Parirokh M., Torabinejad M., Mineral trioxide aggregate: a comprehensive literature review-Part I: chemical, physical, and antibacterial properties, *J Endod* 36(1) (2010) 16-27.
- [66] Tawil P.Z., Duggan D.J., Galicia J.C., Mineral trioxide aggregate (MTA): its history, composition, and clinical applications, *Compend Contin Educ Dent* 36(4) (2015) 247-264.
- [67] Glimcher M., Bone: Nature of the Calcium Phosphate Crystals and Cellular, Structural, and Physical Chemical Mechanisms in Their Formation, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 64 (2006) 223-282.

- [68] Brown L.C.C., Brown W.E., Chow L.C., A New Calcium Phosphate, Water-setting Cement, 1986.
- [69] Driessens F., Boltong M., Khairoun I., Maeyer E., Ginebra M.-P., Wenz R., et al., Applied Aspects of Calcium Phosphate Bone Cement Application, 2000, pp. 253-260.
- [70] Combes C., Bareille R., Rey C., Calcium carbonate-calcium phosphate mixed cement compositions for bone reconstruction, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 79A(2) (2006) 318-328.
- [71] Dorozhkin S.V., Self-setting calcium orthophosphate formulations, *J Funct Biomater* 4(4) (2013) 209-311.
- [72] Bohner M., Brunner T.J., Stark W.J., Controlling the reactivity of calcium phosphate cements, *Journal of Materials Chemistry* 18(46) (2008) 5669-5675.
- [73] Bohner M., Reactivity of calcium phosphate cements, *Journal of Materials Chemistry* 17(38) (2007) 3980-3986.
- [74] Gbureck U., Dembski S., Thull R., Barralet J.E., Factors influencing calcium phosphate cement shelf-life, *Biomaterials* 26(17) (2005) 3691-3697.
- [75] Luo J., Engqvist H., Persson C., A ready-to-use acidic, brushite-forming calcium phosphate cement, *Acta Biomaterialia* 81 (2018) 304-314.
- [76] Bohner M., Merkle H.P., Landuyt P.V., Trophard G., Lemaitre J., Effect of several additives and their admixtures on the physico-chemical properties of a calcium phosphate cement, *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 11(2) (1999) 111-116.
- [77] Schroter L., Kaiser F., Stein S., Gbureck U., Ignatius A., Biological and mechanical performance and degradation characteristics of calcium phosphate cements in large animals and humans, *Acta Biomaterialia* 117 (2020) 1-20.
- [78] Al-Hermezi H.M., Mckie D., Hall A.J., Baghdadite, a new calcium zirconium silicate mineral from Iraq, *Mineralogical Magazine* 50 (1986) 119-123.
- [79] Plaisier J.R., Jansen J., de Graaff R.A.G., Ijdo D.J.W., Structure Determination of $\text{Ca}_3\text{HfSi}_2\text{O}_9$ and $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ from Powder Diffraction, *Journal of Solid State Chemistry* 115(2) (1995) 464-468.
- [80] Ramaswamy Y., Wu C., Van Hummel A., Combes V., Grau G., Zreiqat H., The responses of osteoblasts, osteoclasts and endothelial cells to zirconium modified calcium-silicate-based ceramic, *Biomaterials* 29(33) (2008) 4392-4402.
- [81] Roohani-Esfahani S.I., Dunstan C.R., Davies B., Pearce S., Williams R., Zreiqat H., Repairing a critical-sized bone defect with highly porous modified and unmodified baghdadite scaffolds, *Acta Biomater* 8(11) (2012) 4162-4172.

- [82] Sadeghzade S., Shamoradi F., Emadi R., Tavangarian F., Fabrication and characterization of baghdadite nanostructured scaffolds by space holder method, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 68 (2017) 1-7.
- [83] Schumacher T.C., Volkmann E., Yilmaz R., Wolf A., Treccani L., Rezwani K., Mechanical evaluation of calcium-zirconium-silicate (baghdadite) obtained by a direct solid-state synthesis route, *J Mech Behav Biomed Mater* 34 (2014) 294-301.
- [84] Sadeghpour S., Amirjani A., Hafezi M., Zamanian A., Fabrication of a novel nanostructured calcium zirconium silicate scaffolds prepared by a freeze-casting method for bone tissue engineering, *Ceramics International* 40 (2014).
- [85] Piconi C., Maccauro G., Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials* 20(1) (1999) 1-25.
- [86] Silva G.F., Bosso R., Ferino R.V., Tanomaru-Filho M., Bernardi M.I., Guerreiro-Tanomaru J.M., et al., Microparticulated and nanoparticulated zirconium oxide added to calcium silicate cement: Evaluation of physicochemical and biological properties, *J Biomed Mater Res A* 102(12) (2014) 4336-4345.
- [87] Lu Z., Wang G., Roohani-Esfahani I., Dunstan C.R., Zreiqat H., Baghdadite ceramics modulate the cross talk between human adipose stem cells and osteoblasts for bone regeneration, *Tissue Eng Part A* 20(5-6) (2014) 992-1002.
- [88] Mirkhalaf M., Dao A., Schindeler A., Little D.G., Dunstan C.R., Zreiqat H., Personalized Baghdadite scaffolds: stereolithography, mechanics and in vivo testing, *Acta Biomater* 132 (2021) 217-226.
- [89] Yadav S., Majumdar S., Ali A., Krishnamurthy S., Singh P., Pyare R., In-vitro analysis of bioactivity, hemolysis, and mechanical properties of Zn substituted Calcium Zirconium silicate (baghdadite), *Ceramics International* 47(11) (2021) 16037-16053.
- [90] Schumacher T.C., Aminian A., Volkmann E., Lührs H., Zimnik D., Pede D., et al., Synthesis and mechanical evaluation of Sr-doped calcium-zirconium-silicate (baghdadite) and its impact on osteoblast cell proliferation and ALP activity, *Biomed Mater* 10(5) (2015) 055013.
- [91] Najafinezhad A., Abdellahi M., Ghayour H., Soheily A., Chami A., Khandan A., A comparative study on the synthesis mechanism, bioactivity and mechanical properties of three silicate bioceramics, *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* 72 (2017) 259-267.
- [92] Luo T., Wu C., Zhang Y., The in vivo osteogenesis of Mg or Zr-modified silicate-based bioceramic spheres, *J Biomed Mater Res A* 100(9) (2012) 2269-2277.
- [93] Rostirolla F.V., Leitune V.C.B., Bohns F.R., Portella F.F., Samuel S.M.W., Collares F.M., Calcium phosphates as fillers for methacrylate-based sealer, *Clin Oral Invest* 23(12) (2019) 4417-4423.

- [94] Bunaciu A.A., Udriștioiu E.G., Aboul-Enein H.Y., X-ray diffraction: instrumentation and applications, *Crit Rev Anal Chem* 45(4) (2015) 289-299.
- [95] Petschick R., Röntgendiffraktometrie in der Sedimentologie (K5), Hüssner, H., Hinderer, M., Götz, A. & Petschick, R. (Eds.) - Schriftenreihe der DGG, *Sediment* (2002) 99-118.
- [96] Rietveld H.M., The Rietveld method, *Physica Scripta* 89(9) (2014) 098002.
- [97] DIN EN ISO 6876 Zahnheilkunde - Wurzelkanalversiegelungswerkstoffe (ISO 6876:2012); Deutsche Fassung EN ISO 6876:2012, (2012) 1-12.
- [98] Butler H.J., Ashton L., Bird B., Cinque G., Curtis K., Dorney J., et al., Using Raman spectroscopy to characterize biological materials, *Nat Protoc* 11(4) (2016) 664-87.
- [99] Fidalgo-Pereira R., Carpio D., Torres O., Carvalho O., Silva F., Henriques B., et al., The influence of inorganic fillers on the light transmission through resin-matrix composites during the light-curing procedure: an integrative review, *Clin Oral Invest* (2022).
- [100] DIN EN ISO 13116 Zahnheilkunde - Prüfverfahren zur Bestimmung der Röntgensichtbarkeit von Materialien (ISO 13116:2014); Deutsche Fassung EN ISO 13116:2014, (2015) 1-10.
- [101] Manson-Hing L.R., An investigation of the roentgenographic contrast of enamel, dentine, and aluminum, *Oral Surg Oral Med Oral Pathol* 14 (1961) 1456-1472.
- [102] Willems G., Noack M.J., Inokoshi S., Lambrechts P., Van Meerbeek B., Braem M., et al., Radiopacity of composites compared with human enamel and dentine, *J Dent* 19(6) (1991) 362-365.
- [103] Hitij T., Fidler A., Radiopacity of dental restorative materials, *Clin Oral Investig* 17(4) (2013) 1167-1177.
- [104] Mahmood S., Palin W., Gbureck U., Addison O., Hofmann M., Effect of Mechanical Mixing and Powder to Liquid Ratio on the Strength and Reliability of a Brushite Bone Cement, *Key Engineering Materials* 361-363 (2008) 307-310.
- [105] Weichhold J., Gbureck U., Goetz-Neunhoeffler F., Hurle K., Setting Mechanism of a CDHA Forming alpha-TCP Cement Modified with Sodium Phytate for Improved Injectability, *Materials* 12(13) (2019).
- [106] Gbureck U., Spatz K., Thull R., Barralet J.E., Rheological enhancement of mechanically activated alpha-tricalcium phosphate cements, *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials* 73B(1) (2005) 1-6.
- [107] Montufar E.B., Maazouz Y., Ginebra M.P., Relevance of the setting reaction to the injectability of tricalcium phosphate pastes, *Acta Biomaterialia* 9(4) (2013) 6188-6198.

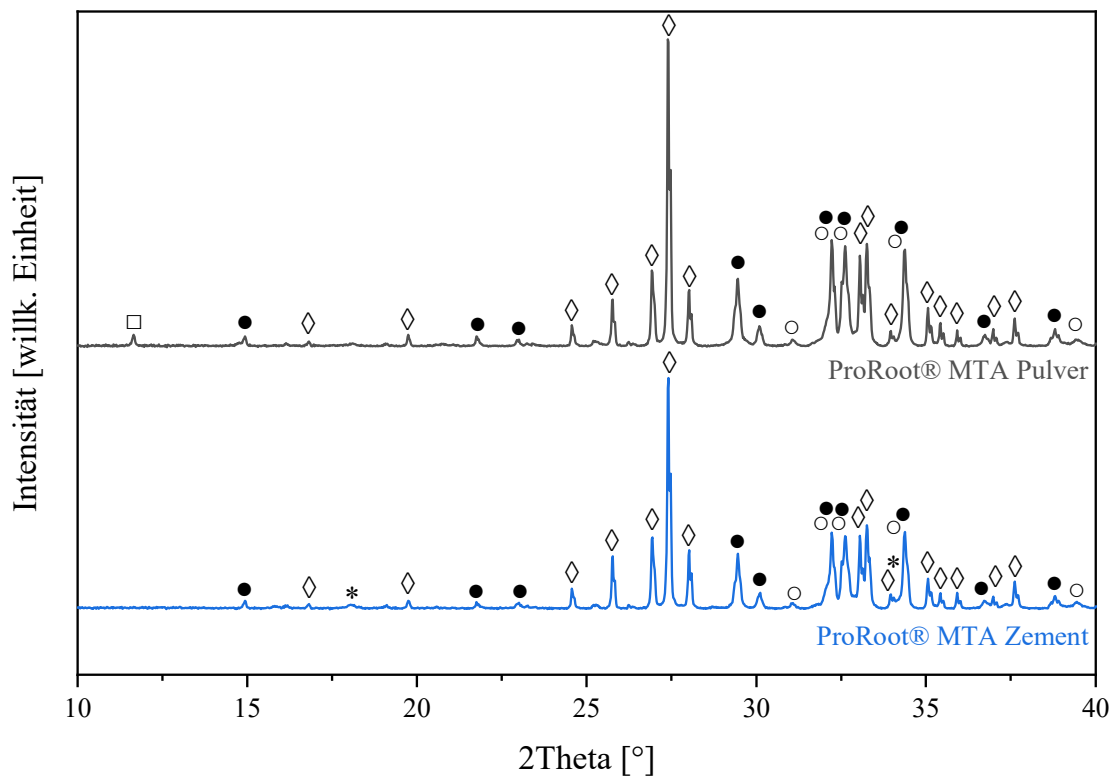
- [108] Roberts H.W., Toth J.M., Berzins D.W., Charlton D.G., Mineral trioxide aggregate material use in endodontic treatment: a review of the literature, *Dent Mater* 24(2) (2008) 149-164.
- [109] Chai F., Blanchemain N., Lefevre A., Hildebrand H.F., In vitro studies on the influence of precultural conditioning method on osteoblast reactions of a new type of injectable calcium cement material, *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials* 77B(1) (2006) 104-113.
- [110] Kayahan M.B., Nekoofar M.H., McCann A., Sunay H., Kaptan R.F., Meraji N., et al., Effect of Acid Etching Procedures on the Compressive Strength of 4 Calcium Silicate-based Endodontic Cements, *Journal of Endodontics* 39(12) (2013) 1646-1648.
- [111] Sehgal R.R., Roohani-Esfahani S.I., Zreiqat H., Banerjee R., Nanostructured gellan and xanthan hydrogel depot integrated within a baghdadite scaffold augments bone regeneration, *J Tissue Eng Regen Med* 11(4) (2017) 1195-1211.
- [112] Sadeghzade S., Emadi R., Ahmadi T., Tavangarian F., Synthesis, characterization and strengthening mechanism of modified and unmodified porous diopside/baghdadite scaffolds, *Materials Chemistry and Physics* 228 (2019).
- [113] Bakhsheshi-Rad H., Hamzah E., Ismail A., Aziz M., Hadisi Z., Kashefian M., et al., Novel nanostructured baghdadite-vancomycin scaffolds: In-vitro drug release, antibacterial activity and biocompatibility, *Materials Letters* 209 (2017).
- [114] Arefpour A., Kasiri-Asgarani M., Monshi A., Karbasi S., Doostmohammadi A., Rostami S., In vitro bioactivity of baghdadite-coated PCL -graphene nanocomposite scaffolds: mechanism of baghdadite and apatite formation, *Materials Technology* 36(13) (2021) 761-770.
- [115] Hurlle K., Weichhold J., Brueckner M., Gbureck U., Brueckner T., Goetz-Neunhoeffler F., Hydration mechanism of a calcium phosphate cement modified with phytic acid, *Acta Biomaterialia* 80 (2018) 378-389.
- [116] Charriere E., Terrazzoni S., Pittet C., Mordasini P., Dutoit M., Lemaitre J., et al., Mechanical characterization of brushite and hydroxyapatite cements, *Biomaterials* 22(21) (2001) 2937-2945.
- [117] Mejdoub R., Hammi H., Khitouni M., Suñol J.J., M'nif A., The effect of prolonged mechanical activation duration on the reactivity of Portland cement: Effect of particle size and crystallinity changes, *Construction and Building Materials* 152 (2017) 1041-1050.
- [118] Dorozhkin S.V., Calcium orthophosphates in dentistry, *J Mater Sci Mater Med* 24(6) (2013) 1335-1363.

- [119] Almeida M.M., Rodrigues C.T., Matos A.A., Carvalho K.K., Silva E.J., Duarte M.A., et al., Analysis of the physicochemical properties, cytotoxicity and volumetric changes of AH Plus, MTA Fillapex and TotalFill BC Sealer, *J Clin Exp Dent* 12(11) (2020) 1058-1065.
- [120] Sarosi C., Moldovan M., Soanca A., Roman A., Gherman T., Trifoi A., et al., Effects of Monomer Composition of Urethane Methacrylate Based Resins on the C=C Degree of Conversion, Residual Monomer Content and Mechanical Properties, *Polymers (Basel)* 13(24) (2021).
- [121] Hong G., Yang J., Jin X., Wu T., Dai S., Xie H., et al., Mechanical Properties of Nanohybrid Resin Composites Containing Various Mass Fractions of Modified Zirconia Particles, *Int J Nanomedicine* 15 (2020) 9891-9907.
- [122] Yang J., Shen J., Wu X., He F., Xie H., Chen C., Effects of nano-zirconia fillers conditioned with phosphate ester monomers on the conversion and mechanical properties of Bis-GMA- and UDMA-based resin composites, *J Dent* 94 (2020) 103306.
- [123] No Y.J., Roohani-Esfahani S.I., Lu Z.F., Schaer T., Zreiqat H., Injectable radiopaque and bioactive polycaprolactone-ceramic composites for orthopedic augmentation, *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials* 103(7) (2015) 1465-1477.
- [124] Baghdadi I., AbuTarboush B., Zaazou A., Skienhe H., Ozcan M., Zakhour M., et al., Effect of sintering temperature on the physiochemical properties, microstructure, and compressive strength of a bioceramic root canal sealer reinforced with multi-walled carbon nanotubes and titanium carbide, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 119 (2021).
- [125] Barros J., Silva M.G., Rodrigues M.A., Alves F.R., Lopes M.A., Pina-Vaz I., et al., Antibacterial, physicochemical and mechanical properties of endodontic sealers containing quaternary ammonium polyethylenimine nanoparticles, *Int Endod J* 47(8) (2014) 725-734.
- [126] Ulusoy O.I., Sen O.G., Zeyrek S., Kaya M., Paltun Y.N., Effect of final irrigation protocols on the fracture resistance of roots with varying dentine thickness, *European Journal of Oral Sciences* 129(2) (2021).
- [127] Baghdadi I., AbuTarboush B.J., Zaazou A., Skienhe H., Özcan M., Zakhour M., et al., Investigation of the structure and compressive strength of a bioceramic root canal sealer reinforced with nanomaterials, *J Appl Biomater Funct Mater* 19 (2021) 22808000211014747.
- [128] Prada I., Micó-Muñoz P., Giner-Lluesma T., Micó-Martínez P., Muwaquet-Rodríguez S., Albero-Monteagudo A., Update of the therapeutic planning of irrigation and intracanal medication in root canal treatment. A literature review, *J Clin Exp Dent* 11(2) (2019) e185-e193.

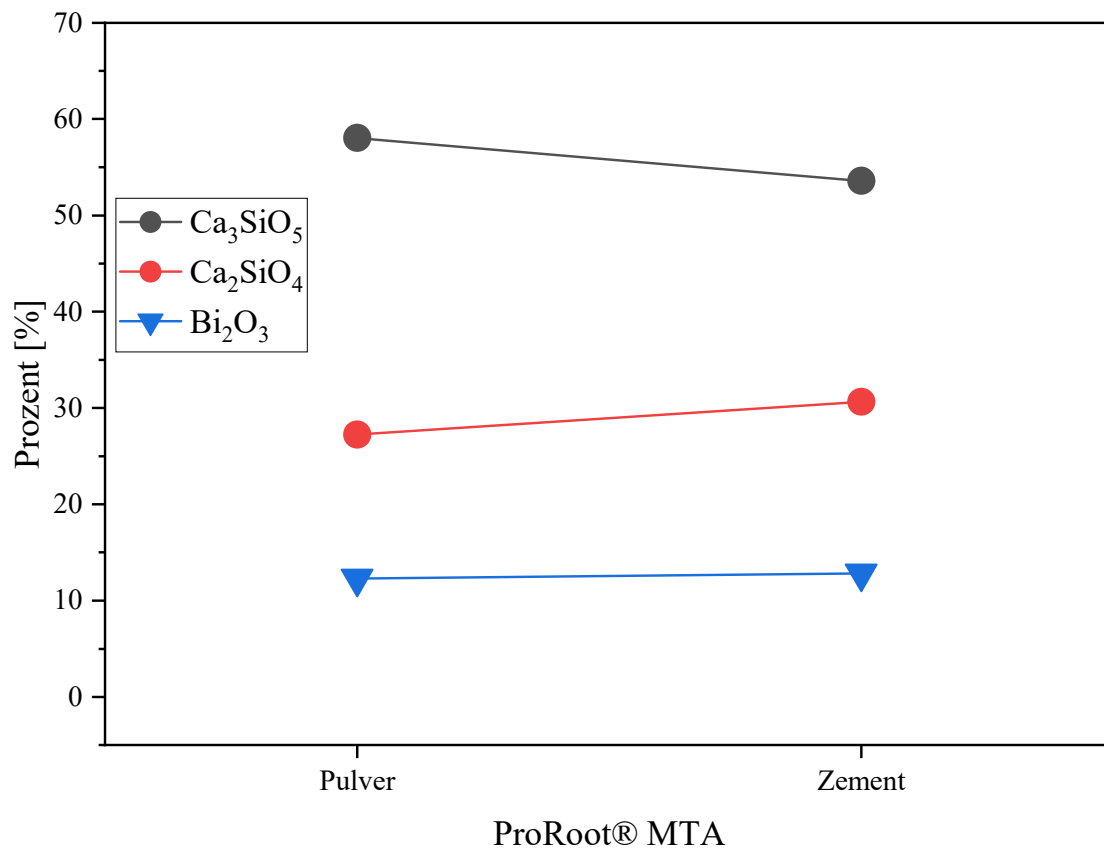
- [129] Manoil D., Al-Manei K., Belibasakis G.N., A Systematic Review of the Root Canal Microbiota Associated with Apical Periodontitis: Lessons from Next-Generation Sequencing, *Proteomics Clin Appl* 14(3) (2020) e1900060.
- [130] Xu J., He J., Shen Y., Zhou X., Huang D., Gao Y., et al., Influence of Endodontic Procedure on the Adherence of *Enterococcus faecalis*, *J Endod* 45(7) (2019) 943-949.
- [131] Alghamdi F., Shakir M., The Influence of *Enterococcus faecalis* as a Dental Root Canal Pathogen on Endodontic Treatment: A Systematic Review, *Cureus* 12(3) (2020) e7257.
- [132] Kranz S., Guellmar A., Braeutigam F., Tonndorf-Martini S., Heyder M., Reise M., et al., Antibacterial Effect of Endodontic Disinfections on *Enterococcus Faecalis* in Dental Root Canals-An In-Vitro Model Study, *Materials (Basel)* 14(9) (2021).
- [133] Sheykhrezai M.S., Aligholi M., Ghorbanzadeh R., Bahador A., A Comparative Study of Antimicrobial Activity of Proroot MTA, Root MTA, and Portland Cement on *Actinobacillus Actinomycetemcomitans*, *Iran Endod J* 3(4) (2008) 129-133.
- [134] Jonaidi-Jafari N., Izadi M., Javidi P., The effects of silver nanoparticles on antimicrobial activity of ProRoot mineral trioxide aggregate (MTA) and calcium enriched mixture (CEM), *J Clin Exp Dent* 8(1) (2016) e22-26.
- [135] Shin J.H., Ryu J.J., Lee S.H., Antimicrobial activity and biocompatibility of the mixture of mineral trioxide aggregate and nitric oxide-releasing compound, *J Dent Sci* 16(1) (2021) 29-36.
- [136] Ochoa-Rodríguez V.M., Wilches-Visbal J.H., Roma B., Coaguila-Llerena H., Tanomaru-Filho M., Gonçaves A., et al., Radiopacity of endodontic materials using two models for conversion to millimeters of aluminum, *Braz Oral Res* 34 (2020) e080.
- [137] Adel S., Wada T., Kawashima N., Abdou A., Watanabe H., Kurabayashi T., et al., Preparation and properties of tristrontium aluminate as an alternative component of mineral trioxide aggregate (MTA) cement, *Dent Mater J* 40(1) (2021) 184-190.
- [138] Dioguardi M., Alovise M., Sovereto D., Troiano G., Malagnino G., Di Cosola M., et al., Sealing ability and microbial leakage of root-end filling materials: MTA versus epoxy resin: A systematic review and meta-analysis, *Heliyon* 7(7) (2021) e07494.
- [139] Nepal M., Shubham S., Tripathi R., Khadka J., Kunwar D., Gautam V., et al., Spectrophotometric analysis evaluating apical microleakage in retrograde filling using GIC, MTA and biodentine: an in-vitro study, *BMC Oral Health* 20(1) (2020) 37.

- [140] Amezcua O., Gonzalez Á C., Borges Á H., Bandeca M.C., Estrela C.R., Estrela C., Sealing ability of root-end filling materials, *J Contemp Dent Pract* 16(3) (2015) 210-214.
- [141] Huang Z., Xu J.Y., Leng B.L., Ren W.B., Chang S., Wang Z.H., et al., Study on the Effects of Powder-Liquid Ratio and Cement Ratio on Mechanical Properties and Microscopic Characteristics of Polymer-Cement Composite, *Advances in Civil Engineering* 2021 (2021).
- [142] Kazem M., Eghbal M.J., Asgary S., Comparison of bacterial and dye microleakage of different root-end filling materials, *Iran Endod J* 5(1) (2010) 17-22.
- [143] Souza E.M., Pappen F.G., Shemesh H., Bonanato-Estrela C., Bonetti-Filho I., Reliability of assessing dye penetration along root canal fillings using methylene blue, *Aust Endod J* 35(3) (2009) 158-163.

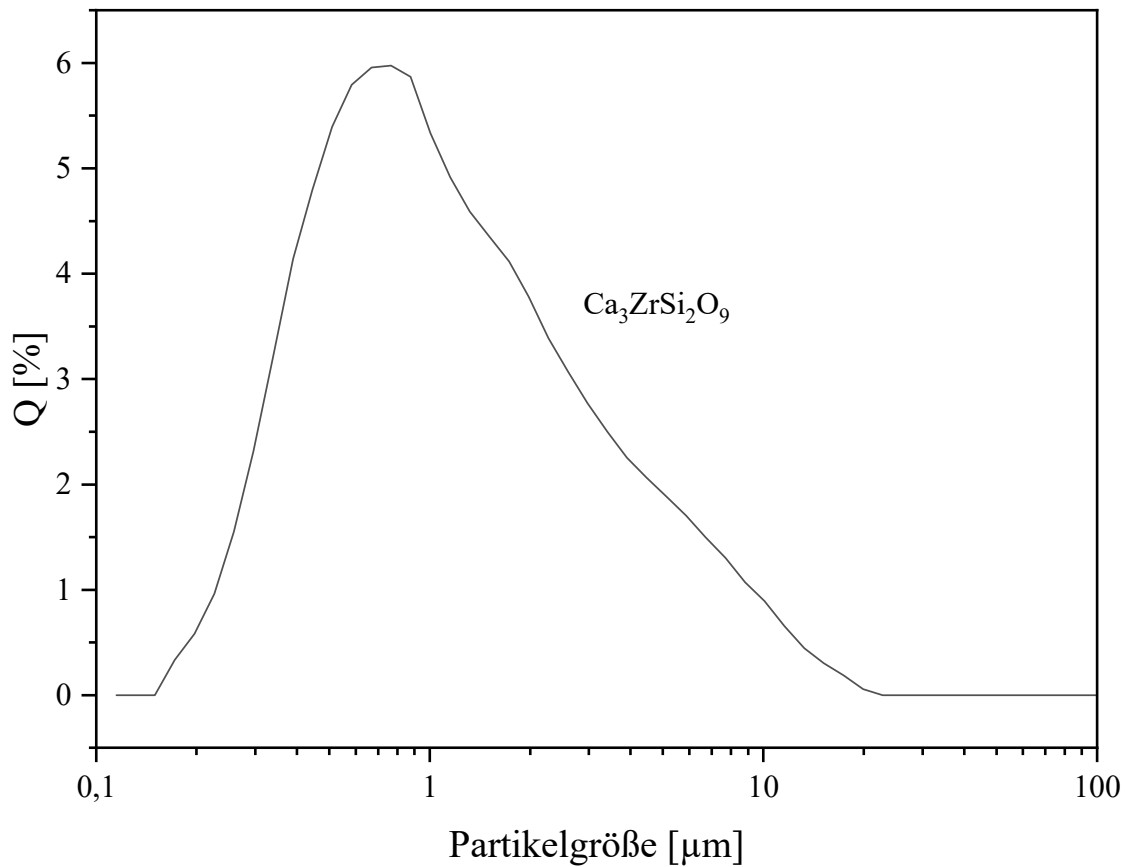
8 Anhang



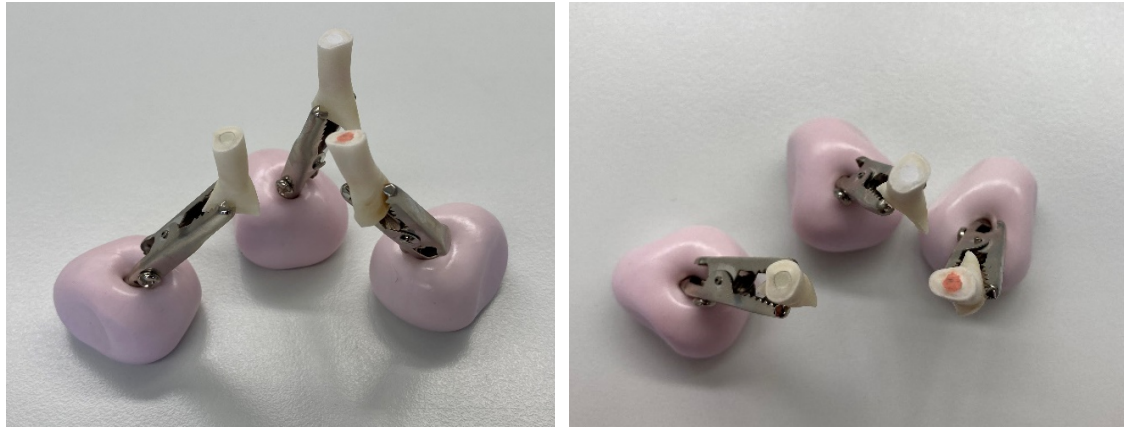
Anhang A: Röntgendiffraktogramme von ProRoot® MTA in Form des hydratfreien Rohpulvers (grau) und des hydratisierten und abgebundenen Zementpulvers (blau). Das PLR des abgebundenen Zements betrug 0,5 g/0,18 ml. Die Messung des Zementpulvers wurde nach vollständiger Aushärtung und nach der Trocknung für 24 h im Trockenofen durchgeführt. \diamond = B_2O_3 (ICDD-PDF #27-0053, Bismit); \bullet = Ca_3SiO_5 (ICDD-PDF #42-0551, Alit); \circ = Ca_2SiO_4 (ICDD-PDF #33-0302, Belit); \square = $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ (ICDD-PDF #36-0432, Gypsum); $*$ = $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ICDD-PDF #44-1481, Portlandit). Die XRD-Analyse zeigt, dass die Hauptphasen von ProRoot® MTA Bismit (Bi_2O_3), Alit (Ca_3SiO_5) und Belit (Ca_2SiO_4) sind. Im Rohpulver sind Spuren von Gips vorhanden. In der abgebundenen Zementform ist die Bildung von Portlandit zu beobachten.



Anhang B: Quantitative Auswertung des Röntgendiffraktogramms von ProRoot® MTA. Dargestellt sind nur die Pulverphasen, die einen großen Anteil bei beiden Hydratationszuständen einnehmen. Beim Vergleich der quantitativen Zusammensetzung des Rohpulvers mit dem hydratisierten Zement ist ein nahezu gleichbleibender prozentualer Anteil von Bi₂O₃ in beiden Hydratationszuständen (Pulver: 12,30 % vs. Zement: 12,38 %) festzustellen. Es konnte nachgewiesen werden, dass Bi₂O₃ als inerter Bestandteil der Zementformulierung nicht am Hydratationsprozess teilnimmt.



Anhang C: Partikelgrößenverteilung des 24 h nassgemahlene und mechanisch aktivierten Baghdadit-Zementpulvers ($\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$). Alle Werte der Messkurve ergaben sich aus den Mittelwerten von drei Versuchsansätzen. Die Messung der Partikelgröße (μm) des 24 h nassgemahlene Baghdadit-Pulvers ergab für den mittleren Durchmesser ein Wert von $D_{50} = 0,97 \mu\text{m} \pm 0,14 \mu\text{m}$.



Anhang D: Abbildung von drei der wurzelkanalgefüllten Rinderzähnen. Linkes Bild: Frontale Aufsicht auf den apikalen Teil der bovinen Zähne. Rechtes Bild: Aufsicht auf die Wurzelkanalfüllung von apikal. Anordnung der verschieden wurzelkanalgefüllten Rinderzähne jeweils von links nach rechts: AH Plus®, Guttapercha und apikaler Zement-Plug aus ProRoot® MTA (links), AH Plus®, Guttapercha und apikaler Zement-Plug aus Baghdadit (mittig), AH Plus® und Guttapercha (rechts).

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Uwe Gbureck, der mir nach meinem Studium an der Universität Regensburg die Möglichkeit gab, im Bereich der regenerativen Biozemente zu forschen. Vielen Dank für die Überlassung des interessanten Promotionsthemas und für die professionelle Betreuung.

Herrn Prof. Dr. med. dent. Gabriel Krastl danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ein herzlicher Dank gilt den Mitarbeitern des Instituts für Funktionswerkstoffe der Medizin und Zahnheilkunde, im Besonderen Isabell Biermann für ihre freundliche, offene und hilfsbereite Unterstützung im Labor. Vielen Dank an Csaba Gergely für die Unterstützung bei der Versuchsplanung zur UV/Vis-Spektroskopie. Mein Dank gilt auch Anton Hofmann für die Bereitstellung meiner Versuchsaufbauten. Dr. rer. nat. Tatjana Schilling und Alevtina Rosenthal danke ich insbesondere für die Begleitung und Durchführung der biologischen Prüfung zur antibakteriellen Wirksamkeit.

Dr. med. dent. Sebastian Soliman danke ich für die wissenschaftliche Anregung zur Gestaltung des in-vitro-Versuchs am Rinderzahn. Vielen Dank für die freundliche Unterstützung und die Bereitstellung der notwendigen Geräte und Materialien.

Außerdem möchte ich meiner Familie für ihren Rückhalt und ihre grenzenlose Unterstützung danken. Danke an Daniel, Florian, Sebastian, David und Mama, ohne welche ich nicht da wäre, wo ich jetzt bin.

Abschließend möchte ich allen Freunden und Wegbegleitern danken, im Besonderen Stefan Schmitt für die Ratschläge bei der Gestaltung meiner Doktorarbeit und meinem Partner Jonathan, der mir in jeder Lage zur Seite stand.