

**Lek. dent. Mia Sulwińska**

**„Wpływ czasu aplikacji i rodzaju systemu wiążącego na wytrzymałość połączenia MTA z materiałem kompozytowym.”**

## **STRESZCZENIE**

### **Wstęp**

Agregat mineralnych trójtlenków (*Mineral Trioxide Aggregate* – MTA) należy do pierwszej generacji materiałów bioceramicznych przeznaczonych do użytku w endodoncji jako materiał zastępujący zębinę. Składem przypomina, powszechnie stosowany w budownictwie, cement portlandzki, został jednak wzbogacony o środek dający kontrast na zdjęciach rentgenowskich. MTA jest cementem hydraulicznym, czyli takim, który wiąże i pozostaje stabilny w wilgotnych warunkach środowiska, co wyróżnia go wśród innych materiałów stosowanych w stomatologii. Innymi zaletami są: biokompatybilność, zdolność indukowania gojenia miazgi i tkanek przyzębia, działanie przeciwbakteryjne, przeciwzapalne oraz szczelność. Unikalne i bardzo pożądane w stomatologii cechy sprawiły, że obecnie jest dostępna duża grupa materiałów krzemianowo-wapniowych o składzie podobnym do MTA, a spektrum ich przeznaczenia jest coraz szersze.

Przy wielu zaletach, MTA ma również wady; ze względu na nieodpowiednią estetykę i wytrzymałość mechaniczną powinno być przykryte innym materiałem odtwórczym. Długi czas wiązania materiału powoduje, że procedurę kliniczną należy wykonać na dwóch wizytach, co zwiększa ryzyko niepowodzenia związane z koniecznością stosowania wypełnienia tymczasowego.

Obecnie do pokrywania cementów krzemianowo-wapniowych najczęściej używa się materiałów kompozytowych. Dotychczas przeprowadzone badania nie dają jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, po jakim czasie MTA może zostać przykryte kompozytem i jaki system wiążący jest najbardziej skuteczny w łączeniu tych materiałów.

## **Cel pracy**

1. Ocena wytrzymałości połączenia MTA z materiałem kompozytowym w zależności od:
  - a) czasu aplikacji systemu wiążącego
  - b) zastosowanej techniki adhezyjnej – *total-etch* lub *self-etch*
  - c) rodzaju MTA
2. Ocena wytrzymałości cementu MTA w zależności od czasu wiązania
3. Ocena mikrostruktury badanych materiałów oraz połączenia MTA–kompozyt

## **Materiały i metody**

Do badań użyto trzech cementów bioceramicznych: ProRoot MTA, MTA+, Retro MTA, materiału kompozytowego Filtek Ultimate *flow* w kolorze A2, systemu wiążącego Single Bond Universal oraz 36-procentowego kwasu ortofosforowego.

**Badanie wytrzymałości połączenia MTA–kompozyt** wykonano w dwóch etapach. W pierwszym oceniono wpływ czasu i strategii adhezyjnej, co pozwoliło na określenie optymalnego czasu przykrycia MTA kompozytem oraz porównanie skuteczności strategii adhezyjnych. W drugim etapie badania oceniono wytrzymałość połączenia różnych cementów MTA w czasie, który w pierwszym etapie okazał się najbardziej korzystny.

Wykonano próbki, w których na MTA aplikowano system wiążący w technice TE lub SE ( $n = 15$ ) i materiał kompozytowy. W pierwszym etapie badania porównywano wytrzymałość na ścinanie technologiczne (SBS) połączenia ProRoot MTA z kompozytem aplikowanym:

- bezpośrednio po przygotowaniu MTA (PR/0/TE i PR/0/SE)

- po 24 h (PR/24/TE i PR/24/SE)
- po 72 h (PR/72/TE i PR/72/SE)

W drugim etapie żywica i kompozyt były aplikowane po 24 h na:

- ProRoot MTA (PR/24/TE i PR/24/SE)
- MTA+ (+/24/TE i +/24/SE)
- Retro MTA (Re/24/TE i Re/24/SE)

Próbki przechowywano przez 24 h w temp. 37°C i wilgotności względnej > 95%, po czym poddano testowi SBS. Przeprowadzono analizę przełomów próbek.

Do **badania wytrzymałości MTA** materiały bioceramiczne mieszano i nakładano do matryc silikonowych w kształcie walca. Połowę próbek każdego rodzaju MTA (n = 12) poddano testowi rozciągania średnicowego (DTS) po czasie, kiedy wartości SBS były najniższe (po 24 h), pozostałe po czasie, kiedy wartości SBS były najwyższe (po 48 h). Do tego czasu próbki przechowywano w temp. 37°C i wilgotności względnej > 95%.

Oba badania wytrzymałościowe (SBS i DTS) przeprowadzono w uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 przy prędkości przesuwu belki poprzecznej 2 mm/min.

Do analizy statystycznej danych zastosowano uogólnione modele liniowe z efektami mieszanymi, uwzględniono elastyczne błędy standardowe. Przyjęto poziom istotności  $p < 0,05$ .

Do **badania mikrostruktury cementów i połączenia** wykonano 6 próbek, łącząc trzy rodzaje MTA z kompozytem, z zastosowaniem systemu wiążącego w strategii TE lub SE. Materiały łączono po 24 h od przygotowania cementów. Do czasu aplikacji kompozytu oraz przez kolejną dobę próbki przechowywano w temp. 37°C i wilgotności względnej > 95%, a następnie w suchym środowisku i temp. pokojowej. Po tygodniu powierzchnie próbek wypolerowano, wypłukano

oraz osuszono i napyłono warstwą złota w napyłarce 108C Auto Carbon Coater. Badanie mikrostruktury cementów oraz przekrojów połączenia MTA–kompozyt wykonano w elektronowym mikroskopie skaningowym Hitachi S-4700 wyposażonym w system mikroanalizy rentgenowskiej UltraDry EDS Detector przy powiększeniach od  $\times 500$  do  $\times 2500$ , a analizę składu chemicznego przy powiększeniu  $\times 2500$  (25 kV).

## Wyniki

Badanie SBS w zależności od **czasu i strategii adhezyjnej** wykazało, że wytrzymałość połączenia była największa w grupie, w której system wiążący aplikowano po 24 h; najmniejsza, kiedy aplikowano go bezpośrednio po przygotowaniu MTA ( $p < 0,001$ ). Między grupami, w których system wiążący aplikowano po 24 h i 72 h, nie stwierdzono istotnych różnic ( $p = 0,31$ ). W każdej grupie strategia TE okazała się bardziej skuteczna ( $p = 0,018$ ;  $p = 0,010$ ;  $p = 0,023$ ). Najwyższe wartości średnie uzyskano kolejno w podgrupach PR/24/TE ( $6,893 \pm 5,249$  MPa) i PR/72/TE ( $5,190 \pm 3,656$  MPa), natomiast najniższe w podgrupie PR/0/SE ( $0,741 \pm 0,39$  MPa) i PR/0/TE ( $1,515 \pm 1,218$  MPa).

W badaniu SBS w zależności od **rodzaju MTA i techniki adhezyjnej** najwyższe wartości wytrzymałości uzyskano w grupie ProRoot MTA, kolejno w podgrupach: PR/24/TE ( $6,893 \pm 5,249$  MPa), następnie PR/24/SE ( $3,064 \pm 2,536$  MPa). Najniższa była wytrzymałość połączenia Retro MTA z kompozytem w podgrupie Re/24/SE ( $1,356 \pm 0,83$  MPa), nieco wyższa w Re/24/TE ( $2,031 \pm 0,967$  MPa). Wytrzymałość połączenia w grupie ProRoot MTA była znamienne wyższa niż w grupach MTA+ i Retro MTA (odpowiednio:  $p = 0,002$  i  $p < 0,001$ ). Różnice między grupami MTA+ i Retro MTA nie były istotne statystycznie ( $p = 0,098$ ). Technika TE była skuteczniejsza niż SE dla ProRoot MTA ( $p = 0,010$ ) i Retro MTA ( $p = 0,037$ ).

W obu częściach badania analiza faktograficzna wykazała przewagę przełomów kohezyjnych w MTA.

Czas wiązania materiału miał istotny wpływ na **wytrzymałość cementu** w przypadku MTA+ i ProRoot MTA – w podgrupach badanych po 48 h wartości wytrzymałości były statystycznie większe w porównaniu do podgrup ocenianych po 24 h (odpowiednio:  $p < 0,001$  i  $p = 0,043$ ).

Największą wytrzymałość na rozciąganie – średnio 9,49 MPa ( $\pm$  SD = 2,57 MPa) – stwierdzono w odniesieniu do próbek MTA+ poddanych badaniu po 48 h od aplikacji cementu, najmniejszą dla Retro MTA po 24 h – 5,40 MPa ( $\pm$  SD = 1,08 MPa).

Podczas **analizy obrazów SEM** we wszystkich cementach zaobserwowano pęcherzyki, drobne pęknięcia, pory oraz przekroje kanalików. Cementy różniły się kształtem ziaren środka dającego kontrast w obrazach rtg. Cement MTA+ był najbardziej porowaty i miał najmniej homogenny rozkład pierwiastków.

Większość obrazów przekrojów połączenia ujawniła pęknięcia w MTA, a w obrębie warstwy żywicy widoczne były drobiny cementu. W grupie Retro/SE w cemencie, na granicy z warstwą adhezyjną zauważono struktury, nieobserwowane w innych próbkach, których głównym składnikiem był wapń.

## **Wnioski**

Przeprowadzone badania, ze swoimi ograniczeniami pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Wytrzymałość połączenia MTA z kompozytem jest uzależniona od czasu aplikacji systemu wiążącego. Aplikacja kompozytu bezpośrednio po zarobieniu MTA skutkuje najniższą wytrzymałością połączenia, dlatego wskazane jest odroczenie procedury o co najmniej 24 h.
2. Technika adhezyjna wpływa na wytrzymałość połączenia MTA–kompozyt, skuteczniejsza jest strategia TE, za wyjątkiem MTA+, gdzie nie ma istotnego znaczenia.

3. Spośród ocenianych cementów krzemianowo-wapniowych najbardziej korzystne wydaje się połączenie materiału kompozytowego z ProRoot MTA.
4. Wytrzymałość MTA rośnie z upływem czasu. Badania nie potwierdzają bezpośredniej zależności między wytrzymałością cementów krzemianowo-wapniowych a wytrzymałością połączenia tych materiałów z kompozytem.
5. Najbardziej optymalne połączenie preparatów krzemianowo-wapniowych z kompozytem zapewnia ProRoot MTA, w strategii TE przy aplikacji kompozytu po 24 h od zarobienia cementu. Natomiast najmniejsza wytrzymałość połączenia oraz analiza jego struktury wskazują, że połączenie Retro MTA–kompozyt przy użyciu techniki SE nie jest zalecane.

**ABSTRACT**

## **Introduction**

Mineral Trioxide Aggregate (MTA) belongs to the first generation of bioceramic materials for the use in endodontics as a dentin replacement material. Its composition resembles that of Portland cement used in the construction industry with an addition of a radiopaque ingredient. MTA is a hydraulic cement, that is, one that sets and remains stable in wet conditions, which is a unique feature among other dental materials. Other advantages include biocompatibility, ability to induce healing of dental pulp and periodontal tissues, antibacterial and anti-inflammatory properties as well as good sealability. The unique and highly desirable features in dentistry are the reason that a large group of calcium-silicate cements, with a composition similar to MTA, is now available and the spectrum of their uses is widening.

With many advantages, MTA also has some drawbacks; due to insufficient esthetics and low mechanical strength, it should be covered with other restorative material. Long setting time of the cement means that the clinical procedure should be performed on two visits, which increases the risk of treatment failure due to the need for a temporary filling.

Currently, calcium-silicate cements are most often covered with a dental composite. The research carried out so far has not given a definite answer to when is the best time to cover MTA with composite and which adhesive system is the most effective in bonding these materials.

## **The aim of the study**

1. Evaluation of the bond strength of composite material to MTA depending on:
  - a) application time of the adhesive system
  - b) the adhesive technique used – total-etch or self-etch
  - c) MTA type
2. Assessment of the strength of MTA depending on the setting time
3. Assessment of the microstructure of tested materials and the adhesive layer between MTA and composite

### **Materials and methods**

Three bioceramic cements were used in the study: ProRoot MTA, MTA+, Retro MTA, flowable composite material Filtek Ultimate shade A2, Single Bond Universal adhesive and 36% orthophosphoric acid.

**The assessment of the bond strength of a composite to MTA** was performed in two stages. The first one evaluated the influence of time when the adhesive was applied and the type of adhesive strategy used. It allowed determining the optimal time to cover the MTA with a composite and comparing the effectiveness of adhesive techniques. In the second stage of the study, the bond strength of composite to various types of MTA was assessed, when applied at a time which, in the first stage of the study, proved to be the most beneficial.

Samples (n = 15) were prepared in which adhesive system in TE or SE mode and a composite were applied over MTA. In the first stage of the research comparison was made among shear bond strength of composite to ProRoot MTA when applied:

- immediately after MTA placement (PR/0/TE and PR/0/SE)
- after 24 h (PR/24/TE and PR/24/SE)
- after 72 h (PR/72/TE and PR/72/SE)

In the second stage, the resin and the composite were applied after 24 h over:



- ProRoot MTA (PR/24/TE and PR/24/SE)
- MTA+ (+/24/TE and +/24/SE)
- Retro MTA (Re/24/TE and Re/24/SE)

Before being tested the specimens were stored for 24 h at 37°C and relative humidity of > 95%. The fractographic analysis was carried out.

For testing **the strength of MTA**, the bioceramic materials were mixed and applied into cylindrical silicon matrices. Half of the specimens of each kind of MTA (n = 12) were subjected to diametral tensile strength test (DTS) after the time when SBS values were the lowest (after 24 h), remaining ones, at the time when the SBS values were the highest (after 48 h). Until then, the samples were stored at 37°C and relative humidity of > 95%.

Both strength tests (SBS and DTS) were performed in a universal testing machine Zwick/Roell Z020 at a crosshead speed of 2 mm/min.

For statistical analysis of the data generalized linear models with mixed effects and flexible standard errors were used. The level of significance was set at  $p < 0.05$ .

**For the analysis of the microstructure of the cements and the adhesive layer**, 6 samples were prepared in which composite was bonded to three types of MTA with the adhesive used in the TE or SE technique. The materials were bonded 24 h after the application of the cement. Until the MTA was covered with composite and for the next 24 h the samples were stored at 37°C and relative humidity of > 95% and then in a dry environment and room temperature. After a week, the surfaces of the specimens were polished, rinsed and sputter coated with gold in a 108C Auto Carbon Coater. The microstructure analysis of the cements and the cross-sections of the MTA–composite bond was made in a scanning electron microscope Hitachi S-4700 equipped with energy-dispersive spectroscopy detector (UltraDry EDS Detector) at the magnifications

from  $\times 500$  to  $\times 2500$ , and the elemental analysis at the magnification of  $\times 2500$  (25 kV).

## Results

In relation to the **time and adhesive strategy** used the SBS test showed that the bond strength was the highest in the group in which the adhesive was applied after 24 h; the lowest when applied immediately after MTA placement ( $p < 0.001$ ). Between the groups in which the bonding system was used after 24 h and 72 h, there were no statistically significant differences. In all groups TE strategy proved to be more effective ( $p = 0.018$ ;  $p = 0.010$ ;  $p = 0.023$ ). The highest average values were obtained in subgroups PR/24/TE ( $6.893 \pm 5.249$  MPa) and PR/72/TE ( $5.190 \pm 3.656$  MPa), while the lowest ones in the subgroup PR/0/SE ( $0.741 \pm 0.39$  MPa) and PR/0/TE ( $1.515 \pm 1.218$  MPa).

In relation to the **type of MTA and adhesive technique** used, the highest strength values were obtained in the ProRoot MTA group, in the subgroups: PR/24/TE ( $6.893 \pm 5.249$  MPa), followed by PR/24/SE ( $3.064 \pm 2.536$  MPa). The bond strength between Retro MTA and composite was the lowest in the subgroup Re/24/SE ( $1.356 \pm 0.83$  MPa), slightly higher in Re/24/TE ( $2.031 \pm 0.967$  MPa). Bond strength in the ProRoot MTA group was significantly higher than in the MTA+ and Retro MTA groups ( $p = 0.002$  and  $p < 0.001$ , respectively). Differences between the MTA+ and Retro MTA groups were not statistically significant ( $p = 0.098$ ). The TE technique was more effective than the SE for ProRoot MTA ( $p = 0.010$ ) and Retro MTA ( $p = 0.037$ ). In both parts of the study, the fractographic analysis showed that most of the failures were cohesive in nature.

The setting time of the material had a significant impact on the **cement strength** in the case of MTA+ and ProRoot MTA – in subgroups tested after 48 h, the strength values were statistically higher compared to the subgroups evaluated after 24 h ( $p < 0.001$  and  $p = 0.043$ , respectively). The highest diametral tensile strength – on average 9.4 MPa ( $\pm$  SD = 2.57 MPa) – was found in MTA+ samples tested after 48 h from cement application, the smallest for Retro MTA after 24 h – 5.40 MPa ( $\pm$  SD = 1.08 MPa).

During the **analysis of SEM images** bubbles, small cracks, pores and cross-sections of channels were observed in all types of cement. Types of MTA differed in the shape of radiopaque particles. MTA+ was the most porous and had the least homogeneous distribution of elements. Most images of cross-sections of the adhesive layer revealed cracks in the MTA, and cement particles were visible within the resin. In the Retro/SE group in MTA, adjacent to the adhesive layer, structures not observed in other samples, the main component of which was calcium, were noticed.

## **Conclusions**

Within the limitations of this study, it can be concluded that:

1. The bond strength of composite to MTA depends on the time of application of the bonding system. The placement of composite over freshly mixed MTA results in the lowest bond strength, therefore it is advisable to postpone the procedure by at least 24 h.
2. Adhesive technique affects the strength of the MTA–composite bond, the TE strategy is more effective, with the exception of MTA+, where it is of no importance.
3. Among the calcium-silicate cements evaluated, the choice of ProRoot MTA seems to provide the strongest bond with composite material.
4. The strength of MTA increases over time. The research does not confirm a direct relationship between the strength of calcium-silicate cements and the bond strength of composite to MTA.
5. The most optimal bond between calcium silicate cement and composite is provided when ProRoot MTA is covered with composite after 24 h since its application with the use of TE strategy. However, the lowest bond

strength and the analysis of microstructure indicate that bonding composite to Retro MTA using the SE technique is not recommended.