

Význam 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate “10-MDP” v adhesivní stomatologii (Přehledový článek)

The role of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate in adhesive dentistry (Review article)

Hammal, M., Černý, D., Voborná, I., Mounajjed, R.

Milad Hammal, D.D.S.¹, MUDr. Daniel Černý^{1, 2}, MUDr. Iva Voborná, Ph.D.¹, MUDr. Radek Mounajjed D.D.S., Ph.D.^{1, 2}

¹ Klinika zubního lékařství, LF UP a FN, Olomouc

² Soukromá stomatologická klinika D.C.M., Hradec Králové

Abstrakt

Souhrn: Vývoj dentálních adhesivních systémů je v poslední době velmi významný. Oprávněný je požadavek klinických zubních lékařů na existenci spolehlivých adhezivních systémů, které zajistí kvalitní propojení různých povrchů během stomatologického ošetření. Vstup funkčních monomerů jako 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate “10-MDP” je považován za velmi efektivní a jeden z nejvíce používaných funkčních monomerů se schopností se připojit jak na oxidy kovu, tak na tvrdou zubní tkáň. Dlouhodobá stabilita vazby mezi 10-MDP a různými dalšími materiály je stále ve stadiu bádání. Mechanismus vazby adhesivních systémů obsahující monomer MDP je založen na mikromechanické a chemické vazbě.

Závěr: Autoři se snaží během této přehledové publikace osvětlit přesný mechanismus funkce tohoto funkčního monomeru ve vztahu k adhezi na sklovinu, dentin a zirkonium. 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate “10-MDP” je jeden z nejvíce používaných funkčních monomerů se schopností se připojit jak na oxidy kovu, tak na tvrdé zubní tkáně. Dihydrogen fosfátová skupina z molekuly MDP je zodpovědná za chemickou vazbu na oxidy kovu a zubní tkáň, zatímco methakrylová skupina je nezbytná ke kopolymerizaci molekuly 10-MDP a matrix monomeru v pryskyřičném cementu.

Decylová skupina (s 10 atomy uhlíku) zabrání penetraci vody do adhezivního spoje a tím zamezuje hydrolytickou degradaci vazby.

Dlouhodobá stabilita vazby mezi 10-MDP a různými dalšími materiály je stále ve stadiu bádání, proto by se stomatologové mohli setkat s degradací vazby pryskyřice a zirkoniové keramiky v čase.

Klíčová slova: 10-MDP, methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate, dentální adhesiva, samoleptací adhesiva, hydroxylapatit, zirkoniové náhrady, funkční monomer.

Abstract

The development of dental adhesive materials has recently been very significant. There is a justified requirement of clinical dentists to have reliable adhesive materials that ensure quality interconnection of different material surfaces during dental treatment. The introduction of functional monomers such as 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (10-MDP) is considered to be very effective and one of the most common functional monomers with the ability to bind to metal oxides as well as hard dental tissues. The long-term stability of the bond between 10-MDP and various other materials is still the subject of the research. The bonding mechanism of adhesive materials containing the MDP monomer is based

on micromechanical and chemical bonding. The authors of this review article attempt to elucidate the exact functional mechanism of this monomer as for the adhesion to enamel, dentine and zirconium.

Conclusion: The 10-MDP is one of the most used functional monomers with ability to bind to both metal oxides and hard dental tissues. The dihydrogen phosphate group from the MDP molecule is responsible for chemical bonding to metal oxides and dental tissues, while the methacrylic group is inevitable for copolymerization of the 10-MDP molecule and the monomer matrix in the resin cement. The decyl group (with ten carbon atoms) prevents the penetration of water into the adhesive bond and thus disable any hydrolytic degradation of the bond. The long-term stability of the bond between 10-MDP and other materials is still the subject of the research, so the dentists may encounter with degradation of the resin and zirconium-ceramic bond over time.

Key words: 10-MDP, methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate, dental adhesives, self-etch adhesives, hydroxylapatite, Zirconia restoration.

Úvod

Současné adhezivní systémy se dělí na skupinu total-etch a self-etch. Adhezivní systémy total-etch jsou považovány za zlatý standard ve smyslu vazby na naleptanou sklovinu [17].

Na druhé straně leptání dentinu kyselinou fosforečnou je poměrně agresivní proces, při kterém dochází k rozpuštění a odstranění přirozené ochrany kolagenu. Po aplikaci adhezivního systému vzniká komplex pryskyřice a kolagenu, který je v čase náchylný na degradaci díky absorpci vody a tento proces je pravděpodobně podpořený zdokumentovanou enzymatickou degradací [15].

Větší počet kroků během aplikace total-etch skupiny a zároveň agresivita dělá z tohoto typu adhezivního systému technicky citlivou proceduru. Při použití total-etch systému může občas docházet k pooperační citlivosti [3].

Výše zmíněné faktory vedly k vývoji self-etch "samoleptatelné" adhezivní systémy.

Některé self-etch adhezivní systémy obsahují specifické funkční monomery, jako je 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen fosfát (10-MDP) (obr. 1), 4-methacryloxyethyl trimellitic kyselinu (4-MET) a 2-methacryloxyethyl phenyl hydrogen fosfát (Phenyl-P), které zlepšují kvalitu adheze. Chemická vazba založená na monomeru "10-MDP" je nejen efektivnější, ale také stabilnější při kontaktu s vodou než vazba získaná pomocí monomerů 4-MET a Phenyl-P [20, 26].

Funkční monomery pomáhají s kondicioningem zubních tkání, zvyšují penetraci monomeru adhezivního systému a také zajišťují chemickou vazbu na tvrdé zubní tkáň [21]. 10-MDP je jeden z nejvíce používaných funkčních monomerů [24]. Je to hydrofilní monomer s *fosfátovou skupinou*, který zvyšuje difuzi pryskyřice a zlepšuje adhezi díky dekalifikaci a interakci s vápníkovými ionty (anorganickou částí). Vzniká hydrolytická stabilní sůl 10-MDP-Ca. Dále

se umí vázat na amino skupiny dentinové kolagenní sítě (organická část) [7].

10-MDP je v literatuře popisován jako nejúspěšnější materiál na trhu pro chemickou vazbu k tvrdým zubním tkáním [25].

Monomer 10-MDP má schopnost produkovat ve vodě nerozpustné soli MDP-Ca /, které přispívají k ochraně kolagenových vláken. K zajištění nejlepší adheze musíme monomer vtírat do dentinu a nechat působit delší dobu [4].

Mechanismus vazby 10-MDP

Mechanismus vazby adhezivních systémů obsahující monomer "10 MDP" byl intenzivně zkoumán a byly objeveny dva mechanismy. Mikromechanická vazba a chemická vazba, což se jeví jako výhodné pro dlouhodobou prognózu prováděného ošetření. Mikromechanická vazba přispívá k zajištění pevnosti proti mechanickému namáhání a poskytuje okamžitou rezistenci adhezivního systému. Chemická vazba naproti tomu snižuje hydrolytickou degradaci a prodlužuje těsnost okrajového uzávěru v čase [22, 23]. Dihydrogenfosfátová skupina z monomeru 10-MDP je zodpovědná za leptání a chemickou vazbu, zatímco dlouhý karbonylový řetězec poskytuje hydrofobní vlastnosti a hydrolytickou stabilitu tomuto kyselému monomeru. 10-MDP tvoří silnou iontovou vazbu s vápníkem z hydroxylapatitu "HAP" skloviny a dentinu, tato vazba je považovaná za klíčovou ve funkci 10-MDP [26].

1. Mechanismus vazby se sklovinou

Sklovina má vyšší podíl anorganické části s maticovou strukturou na rozdíl od dentinové kolagenní sítě. Stupeň demineralizace skloviny, interakce se smear layer a hloubka demineralizovaného dentinu je silně závislá na agresivitě self-etch adhezivního systému, což je dáno pH a chemickým složením adheziva [19].

Obecně jsou self-etch adhezivní systémy klasifikovány do čtyř kategorií: „Strong“ ($\text{pH} < 1$), „intermediately strong“ ($\text{pH} \approx 1.5$), „mild“ ($\text{pH} \approx 2$) and „ultra-mild“ ($\text{pH} \geq 2.5$) [19].

„Strong“ self-etch adhezivní systémy poskytují dobré vazebné parametry [11], mají velmi nízké pH (< 1) a mechanismus jejich fungování je podobný jako u total-etch adheziv, jelikož téměř kompletně odleptají smear layer. Adhezivní systémy patřící do kategorie „mild“ self-etch nejsou schopné dosáhnout kvalitní vazby ke sklovině, tam je doporučeno leptat kyselinou fosforečnou [13].

2. Mechanismus vazby na dentin

Principem vazby adhezivních systémů obsahujících MDP k dentinu je současné leptání, priming a integrace smear layer do adhezivního spoje [11]. Smear layer zůstává ponechána z velké části neporušená. Tato skutečnost může vést k menší pooperační citlivosti [14].

Potenciál vazby funkčních monomerů souvisí s jejich aciditou. Obecně je přijímáno, že u adhezivních systémů s velmi nízkým pH (Strong) [$\text{pH} < 1$], je reakce s hydroxylapatitem velmi agresivní a dentin zůstává po jeho působení téměř kompletně demineralizovaný [26]. Výsledná hybridní vrstva, která neobsahuje krystaly hydroxylapatitu „HAP“ je náchylná na degradační procesy podobné těm, které se dějí u zjednodušených systémů ERA „Etch and Rins Adhesive“ [22, 2]. Ačkoli srovnání účinností funkčních monomerů ve vodném prostředí ukazuje, že mírně kyselé adhezivní systémy ($\text{pH} \approx 2$) podpořené monomerním 10-MDP selektivně demineralizuje povrch dentinu a ukazuje se, že tvoří poměrně tenkou hybridní vrstvu ačkoli ještě produkují silnější a stabilnější vazbu na krystaly hydroxylapatitu „HAP“. Další studie [26, 22] ukazují, že monomer 10-MDP poskytuje silnější a stabilnější iontovou vazbu na hydroxylapatitu „HAP“ ve srovnání s ostatními funkčními monomery (např. 4-META, Phenyl-P), které se v současné době používají v adhezivních systémech. Dalším důležitým objevem je pravděpodobná schopnost 10-MDP inhibovat sekundární kaz [8]. Tento závěr je odvozen od přítomnosti vrstvy odolné vůči kyselému působení (acid-base resitant „brushite-rich“ dentine zone /ABRZ/). Tato vrstva se nachází na bázi hybridní vrstvy a je tvořena adhezivním systémem obsahujícím 10-MDP. Vrstva obsahuje hustě naskládané krystaly, které odolávají působení demineralizačního roztoku ($\text{pH} 4,5$) a hypochloridu sodného [9].

3. Mechanismus vazby k Oxidu zirkoničitému (ZrO_2) a dentálním kovům

Oxid zirkoničitý je kovový krystalický oxid a obsahuje typickou hydroxylovou skupinu podobně, jako ostatní oxidy kovů.

Zirkonia se začala používat v zubním lékařství kvůli svým dobrým mechanickým vlastnostem, biokompatibilitě, nízké adhezenci bakteriálního povlaku a také díky přijatelným optickým vlastnostem [5]. Dosažení kvalitní adheze mezi protetickými pracemi na bázi zirkonia a pryskyřičným cementem je dále velkou výzvou, protože pevnost vazby mezi těmito dvěma substráty je stále nízká. Toto je dáno díky polykrystalické struktuře krystalů Y-TZP s absencí amorfního nekrystalického leptatelného skla, dále nízkou povrchovou energií a nízkou smáčivostí [18]. Povrch zirkonia má velkou odolnost proti korozi a chemicky neinteraguje s adhezivními materiály [10]. Nemožnost leptání povrchu zirkonia, odkazuje protetické náhrady vyrobené z tohoto materiálu pouze na konvenční cementaci a tím obtížnost výroby náhrad, které jsou závislé na adhezivní cementaci jako jsou například fasety.

Některé studie [1, 16] ukázaly, že chemické vazby mezi pryskyřičným cementem a povrchem zirkonia může být dosaženo použitím primeru a pryskyřičného cementu s obsahem monomeru 10-MDP. Ačkoli ještě není mechanismus vazby 10-MDP na zirkonii plně objasněn, byly již vysloveny některé teorie fungování této vazby. Nagaoka et al. hodnotili chemickou interakci a vazebnou sílu mezi 10-MDP a zirkonií. Popsali, že vazba mezi 10-MDP a zirkonií není pouze iontová, ale uplatňují se i vodíkové můstky. Dále uvádějí, že monomer 10-MDP může být absorbován na povrch zirkoniových částic pomocí vodíkových můstků nebo iontovou interakcí mezi P-OH a Zr-OH skupinami nebo mezi P-O⁻ a potenciálně pozitivními Zr ionty [12] (obr. 2). Musíme mít však na mysli, že hydrolyza může být příčinou degradace vzniklé vazby [6].

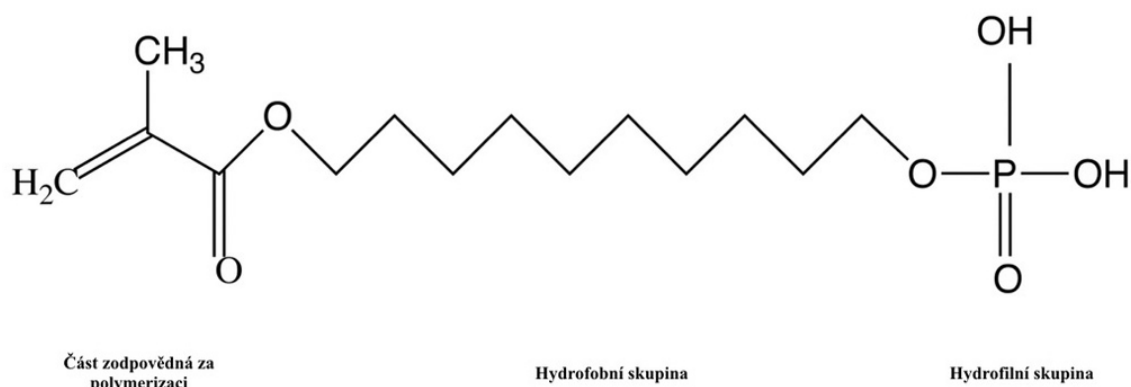
Souhrn výhod použití funkčního monomeru „10 MDP“ v adhezivní stomatologii:

1. Redukce pooperační citlivosti.
2. Silná chemická vazba mezi 10-MDP a hydroxylapatitem (vápníkem) za vzniku (MDP-Ca soli).
3. Část krystalů hydroxylapatitu zůstává v kolagenové síti a tím omezuje hydrolytickou degradaci.
4. Self-etch systémy nevyžadují nutně separátní leptání (méně kroků), nebo nevyžadují specifické nároky na vlhkost kavity, což z nich dělá technicky méně náročné řešení.

Klinická doporučení pro aplikaci self-etch adhezivních systémů obsahujících 10-MDP:

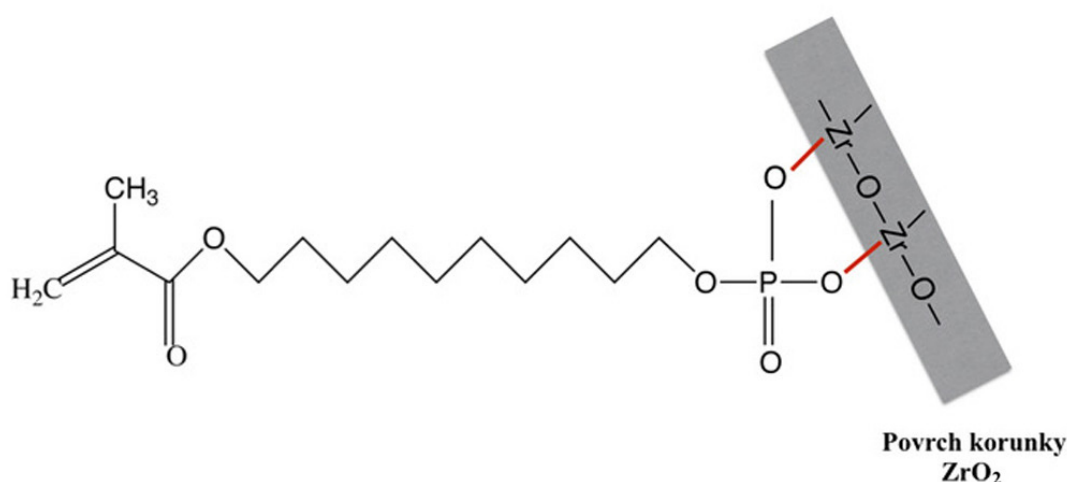
Dentin a sklovina jsou rozdílné substráty a pro dosažení optimální adheze vyžadují odlišnou přípravu:

1. Dentin: bez leptání kyselinou fosforečnou.



Obr. 1. Skladba chemického vzorce 10-MDP

Fig. 1. Chemical formula and sections of 10-MDP



Obr. 2. Chemická vazba mezi 10-MDP a oxidu kovu (ZrO₂)

Fig. 2. Chemical connection between 10-MDP and metal oxide

2. Sklovina: selektivní leptání 30 s, oplach vodou 30 s, vysušení kavity vzduchem, dentin a kolagenová vlákna jsou pokryta smear layer po preparaci, nehrozí tedy riziko přesušení dentinu.
3. Aplikace adheziva s 10-MDP: aktivní vtírání do dentinu 10 – 20 s, a pouze lehká aplikace na sklovinu. Aktivní vtírání do dentinu povede k lepší infiltraci monomeru a následně vznikne lepší vazba.
4. Odsátí přebytků savkou, vysušení micro-brushem, dále při použití proudu vzduchu s postupně stoupající intenzitou po dobu 10 s. Cílem je ponechat lesklý povrch kavity bez viditelného pohybu povrchu při foukání vzduchu.

Závěr

10-MDP je jeden z nejvíce používaných funkčních monomerů se schopností se připojit jak oxidy kovu, tak na tvrdé zubní tkáň.

Dihydrogen fosfátová skupina z molekuly MDP je zodpovědná za chemickou vazbu na oxidy kovu a zubní tkáň, zatímco methakrylová skupina je nezbytná ke kopolymerizaci molekuly 10-MDP a matrix monomeru v pryskyřičném cementu.

Decylová skupina (s 10 atomy uhlíku) zabrání penetraci vody do adhezivního spoje a tím zamezuje hydrolytickou degradaci vazby.

Dlouhodobá stabilita vazby mezi 10-MDP a různými dalšími materiály je stále ve stadiu bádání, proto by stomatologové měli očekávat degradaci vazby pryskyřice a zirkoniové keramiky v čase.

Literatura

1. AMARAL, R., OZCAN, M., BOTTINO, M., A., VALANDRO, L., F.: Microtensile bond strength of a resin cement to glass infiltrated zirconia-reinforced ceramic: the effect of surface conditioning. Dent Mater. 2006; 22 (3): 283 – 290.

2. BEDRAN-RUSSO, A., LEME-KRAUS, A., A., VIDAL, C., M., P., TEIXEIRA, E., C.: An Overview of Dental Adhesive Systems and the Dynamic Tooth-Adhesive Interface. *Dent Clin North Am.* 2017; 61 (4): 713 – 731.
3. CARDOSO, M., V., DE ALMEIDA NEVES, A., MINE, A., COUTINHO, E., VAN LANDUYT, K., DE MUNCK, J. et al.: Current aspects on bonding effectiveness and stability in adhesive dentistry. *Aust Dent J.* 2011; 56 Suppl 1: 31 – 44.
4. CARRILHO, E., CARDOSO, M., MARQUES FERREIRA, M., MARTO, C., M., PAULA, A., COELHO, A., S.: 10-MDP Based Dental Adhesives: Adhesive Interface Characterization and Adhesive Stability-A Systematic Review. *Material Basel.* 2019; 7; 12 (5).
5. DENRY, I., KELLY, J., R.: State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater.* 2008; 24 (3): 299 – 307.
6. CHEN, C., CHEN, Y., LU, Z., QIAN, M., XIE, H., TAY, F., R.: The effects of water on degradation of the zirconia-resin bond. *J Dent.* 2017; 64: 23 – 29.
7. CHIGIRA, H., YUKITANI, W., HASEGAWA, T., MANABE, A., ITOH, K., HAYAKAWA, T. et al.: Self-etching dentin primers containing phenyl-P. *J Dent Res.* 1994; 73 (5): 1 088 – 1 095.
8. INOUE, G., TSUCHIYA, S., NIKAIDO, T., FOXTON, R., M., TAGAMI, J.: Morphological and mechanical characterization of the acid-base resistant zone at the adhesive-dentin interface of intact and caries-affected dentin. *Oper Dent.* 2006; 31 (4): 466 – 472.
9. LI, N., NIKAIDO, T., TAKAGAKI, T., SADR, A., MAKISHI, P., CHEN, J. et al.: The role of functional monomers in bonding to enamel: acid-base resistant zone and bonding performance. *J Dent.* 2010; 38 (9): 722 – 730.
10. LOHBAUER, U., ZIPPERLE, M., RISCHKA, K., PETSCHL, A., MULLER, F., A.: Hydroxylation of dental zirconia surfaces: characterization and bonding potential. *Journal of biomedical materials research Part B, Applied biomaterials.* 2008; 87 (2): 461 – 467.
11. MOSZNER, N., SALZ, U., ZIMMERMANN, J.: Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. *Dent Mater.* 2005; 21 (10): 895 – 910.
12. NAGAOKA, N., YOSHIHARA, K., FEITOSA, V., P., TAMADA, Y., IRIE, M., YOSHIDA, Y. et al.: Chemical interaction mechanism of 10-MDP with zirconia. *Scientific reports.* 2017; 7: 455 – 463.
13. NAZARI, A., SHIMADA, Y., SADR, A., TAGAMI, J.: Pre-etching vs. grinding in promotion of adhesion to intact enamel using self-etch adhesives. *Dent Mater J.* 2012; 31 (3): 394 – 400.
14. OPDAM, N., J., ROETERS, F., J., FEILZER, A., J., VERDONSCHOT, E., H.: Marginal integrity and postoperative sensitivity in Class 2 resin composite restorations in vivo. *J Dent.* 1998; 26 (7): 555 – 562.
15. PERDIGAO, J., REIS, A., LOGUERCIO, A., D.: Dentin adhesion and MMPs: a comprehensive review. *J Esthet Restor Dent.* 2013; 25 (4): 219 – 241.
16. QIAN, M., LU, Z., CHEN, C., ZHANG, H., XIE, H.: Alkaline nanoparticle coatings improve resin bonding of 10-met-hacryloyloxydecyldihydrogenphosphate-conditioned zirconia. *Int J Nanomedicine.* 2016; 11: 5 057 – 5 066.
17. SOFAN, E., SOFAN, A., PALAIA, G., TENORE, G., ROMEO, U., MIGLIAU, G.: Classification review of dental adhesive systems: from the IV generation to the universal type. *Annali di stomatologia.* 2017; 8 (1): 1 – 17.
18. STEINER, R., HEISS-KISIELEWSKY, I., SCHWARZ, V., SCHNABL, D., DUMFAHRT, H., LAIMER, J. et al.: Zirconia Primers Improve the Shear Bond Strength of Dental Zirconia. *J Prosthodont.* 2019.
19. TAY, F., R., PASHLEY, D., H.: Aggressiveness of contemporary self-etching systems. I: Depth of penetration beyond dentin smear layers. *Dent Mater.* 2001; 17 (4): 296 – 308.
20. VAN LANDUYT, K., L., SNAUWAERT, J., DE MUNCK, J., PEUMANS, M., YOSHIDA, Y., POITEVIN, A. et al.: Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials.* 2007; 28 (26): 3 757 – 3 785.
21. VAN LANDUYT, K., L., YOSHIDA, Y., HIRATA, I., SNAUWAERT, J., DE MUNCK, J., OKAZAKI, M. et al.: Influence of the chemical structure of functional monomers on their adhesive performance. *J Dent Res.* 2008; 87 (8): 757 – 761.
22. VAN MEERBEEK, B., DE MUNCK, J., YOSHIDA, Y., INOUE, S., VARGAS, M., VIJAY, P. et al.: Buonocore memorial lecture. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. *Oper Dent.* 2003; 28 (3): 215 – 235.
23. VAN MEERBEEK, B., YOSHIHARA, K., YOSHIDA, Y., MINE, A., DE MUNCK, J., VAN LANDUYT, K., L.: State of the art of self-etch adhesives. *Dent Mater.* 2011; 27 (1): 17 – 28.
24. WANG, T., NIKAIDO, T., NAKABAYASHI, N.: Photocure bonding agent containing phosphoric methacrylate. *Dent Mater.* 1991; 7 (1): 59 – 62.
25. WATANABE, I., NAKABAYASHI, N., PASHLEY, D., H.: Bonding to ground dentin by a phenyl-P self-etching primer. *J Dent Res.* 1994; 73 (6): 1 212 – 1 220.
26. YOSHIDA, Y., NAGAKANE, K., FUKUDA, R., NAKAYAMA, Y., OKAZAKI, M., SHINTANI, H. et al.: Comparative study on adhesive performance of functional monomers. *J Dent Res.* 2004; 83 (6): 454 – 458.

MUDr. Radek Mounajjed DDS., Ph.D.
D.C.M Klinika
V Kopečku 76/10
Hradec Králové 50003
mounajjed@me.com