

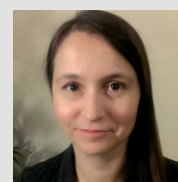
Badanie wpływu dodatku kwasu jabłkowego na właściwości cementu szkło-jonomerowego

DR INŻ. MONIKA BIERNAT, MGR INŻ. LIDIA CIOŁEK, DR INŻ. ZBIGNIEW JAEGERMANN
INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH

Cementy szkło-jonomerowe są dobrze znanymi materiałami znajdującymi szerokie zastosowanie w stomatologii, np. do wypełnień ubytków, szczelnych podkładów pod wypełnienia lub do osadzania uzupełnień protetycznych [1-3]. Stosuje się je również w otolaryngologii, np. do mocowania elementów kostnych i różnych implantów lub rekonstrukcji łańcucha kosteczek słuchowych [4]. Ponadto, pojawiły się doniesienia o pracach nad zastosowaniem cementów szkło-jonomerowych do wytwarzania klejów, mających zastosowanie w ortopedii [5]. Z uwagi na tak specyficzne miejsca aplikacji materiałów szkło-jonomerowych, powinny one spełniać ściśle określone właściwości. Bardzo ważna jest możliwość łatwego mieszania cementu, odpowiedni czas wiązania i wytrzymałość mechaniczna utworzonej kompozycji.

Cementy szkło-jonomerowe złożone są najczęściej z dwóch składników: proszku o charakterze zasadowym, który stanowi szkło gliko-krzemianowe zawierające w składzie chemicznym tlenki różnych metali i płynu wiążącego o charakterze kwasowym, będącego wodnym roztworem polikwasów alkenowych, np. homo- lub kopolimeru kwasu akrylowego. Wiązanie cementu polega na reakcji kwasowo-zasadowej zachodzącej pomiędzy proszkiem a płynem, w wyniku

dr inż. Monika Biernat



Adiunkt w Zakładzie Technologii Ceramiki Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Swoją aktywność naukową skupia wokół zagadnień związanych z wykorzystaniem polimerów jako dodatków do materiałów ceramicznych i kompozytami ceramika-polimer. Zajmuje się otrzymywaniem i charakterystyką biomateriałów, opracowywanych dla medycyny regeneracyjnej i stomatologii.
e-mail: m.biernat@icimb.pl

STRESZCZENIE

Kwas jabłkowy to naturalny metabolit uczestniczący w cyklu kwasów trójkarboksylowych, występujący powszechnie w przyrodzie i stosowany np. w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym. Należy on do grupy hydroksykwasów karboksylowych, które w stomatologii znajdują zastosowanie jako dodatki do kompozycji szkło-jonomerowych.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań, dotyczących wpływu dodatku kwasu jabłkowego na właściwości kompozycji szkło-jonomerowych uzyskiwanych przez zmieszanie płynów wiążących z komponentem proszkowym. Na potrzeby badań płyny wiążące otrzymywano na podstawie syntezowanego roztworu kopolimeru kwasu akrylowego i itakonowego, wody oraz wybranych hydroksykwasów karboksylowych: winowego, cytrynowego i jabłkowego. Ocenę właściwości uzyskanych płynów przeprowadzono przez określenie ich lepkości, gęstości i współczynnika załamania światła. Właściwości otrzymanych kompozycji szkło-jonomerowych określano przez pomiar czasu wiązania oraz wytrzymałości na ściskanie.

Wyniki badań pokazują, że dodatek kwasu jabłkowego powoduje zmniejszenie lepkości płynu wiążącego i wydłużenie czasu wiązania kompozycji szkło-jonomerowej w większym stopniu aniżeli kwas winowy i cytrynowy oraz zwiększa wytrzymałość cementu na ściskanie. Informacje te mogą stanowić podstawę do podjęcia dalszych badań w celu opracowania materiałów do nowych zastosowań.

SUMMARY

Investigation of the effect of malic acid addition on the glass-ionomer cement properties

Malic acid is a natural metabolite that is a part of the tricarboxylic acid cycle, which is common in nature and is used for example, in food and pharmaceutical industry. Malic acid belongs to a group of carboxylic hydroxyacids which are also used in stomatology as additives to glass-ionomer compositions.

This paper presents the results of the research on the influence of addition of malic acid on properties of glass-ionomer compositions, which were obtained through mixing of glass-ionomer setting liquid with glass-ionomer powder component. For the research needs, glass-ionomer setting liquid was obtained based on synthesized copolymer solution of acrylic and itaconic acid, water and selected carboxylic hydroxyacids: tartaric acid, citric acid and malic acid. The evaluation of properties of obtained liquids was performed by determination of their viscosity, density and refraction index. Properties of the obtained glass-ionomer compositions were determined by measuring of their setting time and compressive strength.

The results of the research show that addition of malic acid causes a decrease of viscosity of glass-ionomer setting liquid and an increase of setting time of glass-ionomer composition, in much higher degree than in case of addition of tartaric or citric acid, and it increases a compressive strength of cement. This information can be a basis for taking on further research on developing materials for new applications.

SŁOWA KLUCZOWE

cementy szkło-jonomerowe, czas wiązania, wytrzymałość na ściskanie, kwas jabłkowy

KEYWORDS

Glass-ionomer cements, setting time, compressive strength, malic acid

której jony metalu uwalniane ze szkła wiążą się z polianionami pochodzącymi z polikwasu, tworząc polisolety.

Czas wiązania cementu szkło-jonomerowego jest ściśle określony w zależności od jego przeznaczenia. Dla niektórych zastosowań wciąż poszukuje się materiału, którego czas wiązania byłby na tyle długi, aby umożliwić wykonanie wszelkich działań aplikacyjnych przed całkowitym utwardzeniem. Zgodnie z doniesieniami w literaturze, wydłużenie czasu wiązania szkło-jonomerów powoduje dodatek związków kompleksujących jony metalu pochodzące z proszku szklanego, np. niektórych hydroksykwasów karboksylowych, a zwłaszcza kwasu winowego [6-10].

W materiałach przeznaczonych do kontaktu z organizmem człowieka istotne jest wykorzystanie surowców nietoksycznych, najlepiej naturalnych. Spośród kwasów karboksylowych, które spełniają to wymaganie, przebadano dotychczas m. in. kwas cytrynowy, winowy oraz szczawiowy [4-8, 11]. Dodatek tych kwasów do płynu wiążącego w kompozycji szkło-jonomerowej podaje również opis patentowy, wg którego z powodzeniem otrzymywane są w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych (dalej ICiMB) cementy do zastosowań stomatologicznych G-J CHEMADENT [12].

Biorąc pod uwagę powyższe informacje, w ramach niniejszej pracy postanowiono zbadać wpływ naturalnie występującego w przyrodzie kwasu jabłkowego (hydroksykwasu dikarboksylowego) na właściwości fizykochemiczne płynu wiążącego i gotowego cementu szkło-jonomerowego. Kwas jabłkowy jest kwasem owocowym, występuje w wielu ziołach i owocach. Stosowany jest szeroko w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym, gdzie pełni rolę regulatora kwasowości. Jest lepszym zakwaszaczem niż kwas cytrynowy i dobrze rozpuszcza się w wodzie i etanolu. W środowisku kwaśnym ogranicza rozwój bakterii patogennych i chorobotwórczych grzybów [113, 14].

W celach porównawczych przeprowadzono analogiczne badania wpływu kwasów: winowego, cytrynowego i szczawiowego na właściwości cementu szkło-jonomerowego.

Materiały i metody

Do badań zastosowano:

- komponent proszkowy cementu do wypełnień i odbudowy G-J CHEMADENT, wytworzony ze szkła wapniowo-fluoro-glinokrzemianowego w Zakładzie Technologii Ceramiki ICiMB;
- płyn wiążący, syntetyzowany według opisu patentowego „Stomatologiczna kompozycja szkło-jonomerowa” [12];
- kwasy karboksylowe: winowy (Avantor), cytrynowy (Avantor), szczawiowy (Avantor), jabłkowy (Fluka).

Synteza płynu wiążącego polegała na kopolimeryzacji kwasów akrylowego (Aldrich) i itakonowego (Aldrich), w stosunku molowym 4:1, w roztworze wodnym, w atmosferze azotu, w obecności inicjatora wolnorodnikowego, a następnie zateżeniu otrzymanego roztworu do pożądanego stężenia kopolimeru (50%) na wyparce obrotowej. Postęp reakcji i przebieg zateżenia określano dzięki badaniom: lepkości, gęstości i współczynnika załamania światła otrzymywanego płynu. Lepkość oznaczano przy użyciu reometru rotacyjnego RVDVIII+ Brookfield. Gęstość określano gęstościomierzem przepływowym Mettler Toledo. Współczynnik załamania światła określano przy użyciu refraktometru. Powyższe badania wykonywano przy zachowaniu stałej temperatury 23,5°C.

Otrzymany roztwór kopolimeru stanowił podstawę do wytwarzania płynów wiążących kompozycji szkło-jonomerowych. Płyny wiążące uzyskiwano przez dodawanie do porcji roztworu kopolimeru kwasów karboksylowych w takich ilościach, aby końcowe ich stężenie w roztworze wynosiło: 5%, 10%, 15% i 20%, po czym uzyskiwane roztwory mieszano przez 20 minut w celu ujednorodnienia. Następnie badano właściwości uzyskiwanych płynów wiążących. W przypadku kwasu szczawiowego nie udało się uzyskać płynu

wiążącego ze względu na zbyt małą rozpuszczalność tego kwasu w otrzymanym roztworze kopolimeru.

W warunkach określonych przez normę PN EN ISO 9917-1 „Stomatologia. Cementy wiążące z udziałem wody. Część 1: Cementy kwasowo-zasadowe w postaci proszku i płynu” [temp. (23±1)°C, wilgotność (50±10)%], sporządzano na podstawie uzyskanych płynów kompozycje szkło-jonomerowe, zachowując stosunek ilościowy proszku do płynu 2,4g:1ml. Powyższa proporcja wynikała z rodzaju zastosowanego komponentu proszkowego. Dla otrzymanych kompozycji szkło-jonomerowych oznaczano zgodnie z metodyką opisaną w ww. normie czas wiązania i wytrzymałość na ściskanie po upływie 24h.

Omówienie wyników badań

W wyniku syntezy i zateżenia roztworu kopolimeru uzyskano płyn w kolorze bezbarwnym do słomkowego, bez zapachu kwasu akrylowego i współczynnika załamania światła 1,427, gęstości 1,2359 g/ml i lepkości 6969 mPas. Wysoka lepkość roztworu kopolimeru sprawiała problemy podczas wprowadzania komponentu proszkowego w celu otrzymania kompozycji szkło-jonomerowej.

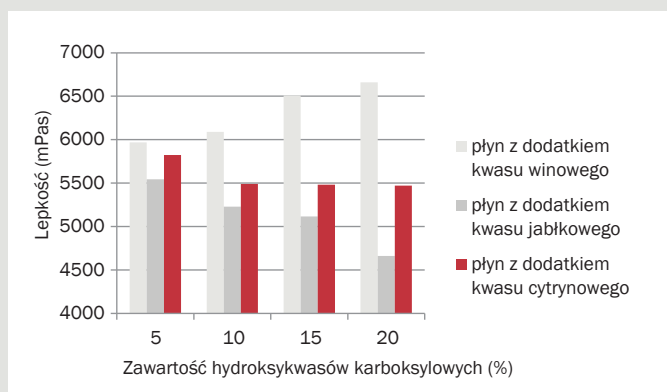
Dodatek rozpatrywanych hydroksykwasów karboksylowych do otrzymanego roztworu kopolimeru wpływał na zmianę jego lepkości, współczynnika załamania światła i gęstości (tabela 1).

Tabela 1. Wpływ dodatku hydroksykwasów karboksylowych na zmianę właściwości fizykochemicznych roztworu kopolimeru.

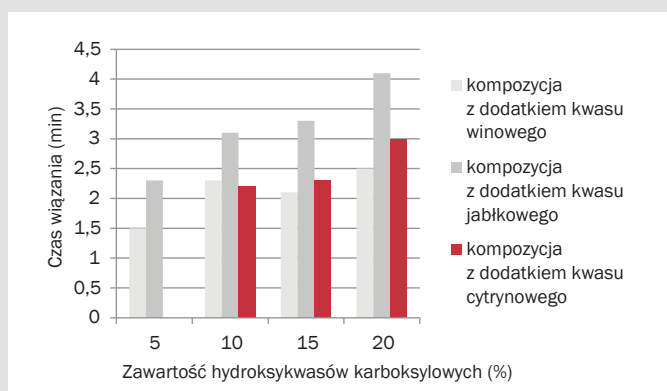
| Rodzaj i zawartość hydroksykwasu karboksylowego w roztworze kopolimeru [%] | Współczynnik załamania światła | Gęstość [g/ml] | Lepkość, [mPas] | |
|--|--------------------------------|----------------|-----------------|------|
| Kwas winowy | 5 | 1,430 | 1,2472 | 5968 |
| | 10 | 1,433 | 1,2668 | 6091 |
| | 15 | 1,436 | 1,2837 | 6510 |
| | 20 | 1,442 | 1,3012 | 6661 |
| Kwas cytrynowy | 5 | 1,430 | 1,2442 | 5823 |
| | 10 | 1,433 | 1,2562 | 5489 |
| | 15 | 1,436 | 1,2707 | 5481 |
| | 20 | 1,441 | 1,2837 | 5471 |
| Kwas jabłkowy | 5 | 1,430 | 1,2442 | 5544 |
| | 10 | 1,433 | 1,2562 | 5230 |
| | 15 | 1,436 | 1,2707 | 5117 |
| | 20 | 1,441 | 1,2837 | 4662 |
| Roztwór kopolimeru bez dodatku hydroksykwasów karboksylowych | 1,427 | 1,2359 | 6969 | |

Im większy dodatek kwasu, tym mniejsza lepkość w przypadku kwasów cytrynowego i jabłkowego. Dla płynu z dodatkiem kwasu winowego spadek lepkości zaobserwowano tylko dla 5% zawartości tego kwasu. Większe ilości kwasu winowego powodowały ponowne stopniowe wzrastanie lepkości roztworu. Najsilniejszy spadek lepkości płynu obserwowano przy dodatku kwasu jabłkowego (rys. 1). Zarabianie kompozycji szkło-jonomerowej płynem z udziałem tego kwasu przebiegało najłatwiej.

Utworzenie kompozycji szkło-jonomerowej z udziałem czystego, zsyntezowanego roztworu kopolimeru, nie było możliwe ze względu na natychmiastowe wiązanie, czyli czas wiązania cementu krótszy niż 1,5 min tj. minimum określone dla tego typu cementów w normie PN EN ISO 9917-1. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że dodatek wszystkich rozpatrywanych hydroksykwasów karboksylowych powodował wydłużenie czasu wiązania. Zaobserwowano



Rys. 1. Lepkość płynu wiążącego w zależności od zawartości hydroksykwasów karboksylowych.



Rys. 2. Czas wiązania kompozycji szkło-jonomerowych w zależności od zawartości hydroksykwasów karboksylowych.

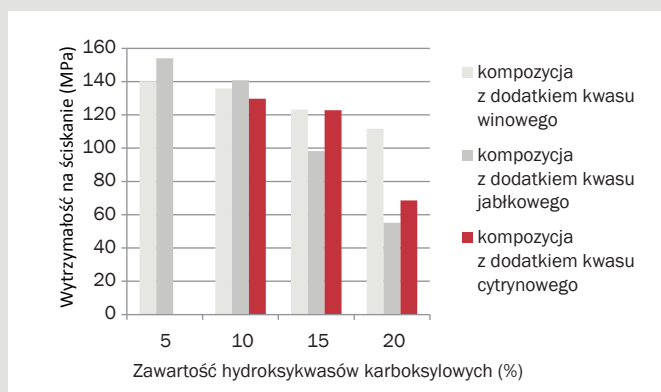
także, że im większa była zawartość kwasu w kompozycji, tym silniejszy był jego wpływ na czas wiązania cementu. Najlepsze wyniki uzyskano dla kompozycji z kwasem jabłkowym, którego 10% zawartość powodowała wzrost czasu wiązania do ponad 3 minut, a dodatek 20% skutkowało wzrostem czasu wiązania przekraczającym 4 minuty. Dla kompozycji z kwasem winowym czas wiązania wzrastał najwolniej wraz ze wzrostem zawartości kwasu, uzyskując w efekcie wartość niemal o 40% niższą niż kompozycje z kwasem jabłkowym. Natomiast utworzenie kompozycji zawierającej kwas cytrynowy było możliwe dopiero przy 10% dodatku tego kwasu (rys. 2).

W cementach szkło-jonomerowych, im większa jest zawartość małowcząsteczkowego kwasu karboksylowego, tym mniejsza wytrzymałość mechaniczna. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że najwyższą wytrzymałość na ściskanie posiadają kompozycje z dodatkiem kwasu jabłkowego w ilości 5% i 10%. Niestety dalsze podnoszenie zawartości tego kwasu w kompozycji powoduje znaczny spadek wytrzymałości mechanicznej. Najbardziej stabilnymi wartościami wytrzymałości na ściskanie charakteryzowały się kompozycje zawierające kwas winowy (rys. 3).

Podsumowanie

Wpływ dodatku kwasu jabłkowego na reakcję wiązania kompozycji szkło-jonomerowej jest podobny do wcześniej już opisywanego wpływu hydroksykwasów karboksylowych, np. kwasu winowego. Opiera się on na zdolności do chelatowania jonów metali uwalnianych z proszku szkła, będącego składnikiem kompozycji szkło-jonomerowej, co powoduje początkowe opóźnienie wiązania cementu.

Pośród rozpatrywanych hydroksykwasów karboksylowych, kwas jabłkowy w największym stopniu wpływa na wydłużenie czasu wiązania kompozycji szkło-jonomerowej. Dodatek tego kwasu



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie kompozycji szkło-jonomerowych w zależności od zawartości hydroksykwasów karboksylowych.

skutkuje również największym obniżeniem lepkości płynu wiążącego, co ułatwia wytworzenie jednorodnej masy cementu. Wyniki wykazują ponadto, że nawet 10% dodatek kwasu jabłkowego do płynu wiążącego pozwala na uzyskanie cementu o wytrzymałości na ściskanie przewyższającej 100 MPa.

Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować, że przy odpowiednim doborze składu kompozycji, kwas jabłkowy może stanowić dodatek do cementów szkło-jonomerowych o różnych wymaganiach aplikacyjnych. Na uzyskanie długich czasów wiązania przy jednocześnie dużych wytrzymałościach mechanicznych mogłyby pozwolić również kompozycje szkło-jonomerowe z kombinacją kwasu jabłkowego i innych hydroksykwasów karboksylowych.

Otrzymane wyniki mogą stanowić podstawę do opracowania materiałów na bazie cementów szkło-jonomerowych o długim czasie wiązania, które mogłyby znaleźć zastosowanie nie tylko w stomatologii, ale także na przykład w chirurgii ortopedycznej.

LITERATURA

- [1] Karaś J., Polesiński Z. (1993), *Cementy dentystyczne*, „Szkło i Ceramika”, nr 4, 1-6
- [2] Karaś J. (2006), *Materiały stosowane do odbudowy twardych tkanek zębowych – część I*, „Szkło i Ceramika”, nr 4, 9-13
- [3] Karaś J. (2006), *Materiały stosowane do odbudowy twardych tkanek zębowych – część II*, „Szkło i Ceramika”, nr 5, 28-32
- [4] Karaś J., Floriańczyk T., Ciołek L., Jaegermann Z. (2006), *Materiały szkło-jonomerowe dla otolaryngologii*, „Szkło i Ceramika”, nr 1, 8-13
- [5] Hatton P. V., Hurrell-Gillingham K., Brook I. M. (2006), *Biocompatibility of glass-ionomer bone cements*, „Journal of Dentistry”, 34, 598-601
- [6] Wilson A. D., Crisp S., Ferner A. J. (1976), *Reactions in glass-ionomer cements: IV. Effect of chelating comonomers on setting behavior*, „J. Dent. Res.”, 55, 489-95
- [7] Crisp S., Wilson A. D. (1976), *Reactions in glass-ionomer cements: V. Effect of incorporating tartaric acid in the cement liquid*, „J. Dent. Res.”, 55, 1023-31
- [8] Cook W. D. (1983), *Dental polyelectrolyte cements. III. Effect of additives on their rheology*, „Biomaterials”, 4, 85-8
- [9] Cook W. D. (1983), *Setting of dental polyelectrolyte cements-viscosity studies of model systems*, „J. Biomed. Mater. Res.”, 17, 283-91
- [10] Hill R. G., Wilson A. D. (1988), *Archeological study of the role of additives on the setting of glass-ionomer cements*, „J. Dent. Res.”, 67, 1446-50
- [11] Prentice L. H., Tyas M. (2006), *The effect of oxalic acid incorporation on the setting time and strength of a glass-ionomer cement*, „Acta Biomaterialia”, 2, 109-112
- [12] Karaś J., Floriańczyk T., Polesiński Z. (2005), *Stomatologiczna kompozycja szkło-jonomerowa*, „Opis patentowy PL 188324”
- [13] Massilia R. M., Melgar M. J., Belloso M. O. (2009), *Antimicrobial activity of malic acid against Listeria monocytogenes, Salmonella Enteritidis and Escherichia coli O157:H7 in apple, pear and melon juices*, „Food Control”, 20, 105-112
- [14] Almasoud A., Hettiarachchy N., Rayaprolu S., Babu D., Min Kwon Y., Mauromoustakos A. (2016), *Inhibitory effects of lactic and malic organic acids on autoinducer type 2 (AI-2) quorum sensing of Escherichia coli O157:H7 and Salmonella Typhimurium*, „LWT - Food Science and Technology”, 66, 560-564

Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.