

WPŁYW DODATKU KWASÓW KARBOKSYLOWYCH NA CZAS WIĄZANIA I WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE CEMENTÓW SZKŁO-JONOMEROWYCH

MONIKA BIERNAT*, LIDIA CIOŁEK, ZBIGNIEW JAEGERMANN, PAWEŁ PĘCZKOWSKI

INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH, ZAKŁAD TECHNOLOGII CERAMIK, UL. POSTĘPU 9, 02-676 WARSZAWA

*E-MAIL: M.BIERNAT@ICIMB.PL

Streszczenie

Cementy szkło-jonomerowe powstają w czasie utwardzania kompozycji złożonych z dwóch składników: szklanego proszku i płynu wiążącego będącego wodnym roztworem polikwasów alkenowych. Wiązanie cementu polega na reakcji kwasowo-zasadowej, gdy jony pierwiastków metalicznych uwalniane z powierzchni szkła wiążą się z polianionami pochodzącymi z polikwasu. Z uwagi na szybki przebieg tej reakcji do płynu wiążącego dodawane są różne wiązki, które wydłużają czas wiązania kompozycji. Są to najczęściej hydroksykwasy karboksylowe zdolne do kompleksowania jonów uwalnianych ze szkła.

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływu dodatku wybranych hydroksykwasów karboksylowych (winowego, cytrynowego i jabłkowego) oraz kwasu szczawiowego na właściwości kompozycji szkło-jonomerowych. Na potrzeby badań płyny wiążące otrzymywano na podstawie syntezowanego w ICiMB roztworu kopolimeru kwasu akrylowego i itakonowego, wody oraz ww. kwasów karboksylowych. Właściwości kompozycji szkło-jonomerowych otrzymanych na podstawie uzyskanych płynów wiążących określano poprzez pomiar czasu wiązania, a właściwości utwardzonych cementów na podstawie wytrzymałości na ściskanie.

Wyniki badań wskazują, że dodatek hydroksykwasów karboksylowych, a zwłaszcza kwasu jabłkowego, powoduje zmniejszenie lepkości płynu wiążącego, wydłużenie czasu wiązania kompozycji szkło-jonomerowej, a także ułatwia zarabianie cementu. Niestety dodatek ten wpływa niekorzystnie na właściwości wytrzymałościowe otrzymywanych cementów, zmniejszając ich wytrzymałość na ściskanie. Dodatek do płynu wiążącego kwasu szczawiowego może powodować zmianę przebiegu procesu wiązania kompozycji szkło-jonomerowej. W zależności od rodzaju stosowanych dodatków i ich zawartości procentowej w płynie wiążącym czas wiązania kompozycji może zostać skrócony lub wydłużony nie zmieniając przy tym właściwości wytrzymałościowych cementów.

Uzyskane wyniki badań wykazują, że na przebieg procesu wiązania kompozycji szkło-jonomerowych może mieć wpływ kilka czynników równocześnie, co może być istotne przy projektowaniu materiałów do nowych zastosowań.

Słowa kluczowe: cementy szkło-jonomerowe, czas wiązania, wytrzymałość na ściskanie

[Inżynieria Biomateriałów 136 (2016) 2-10]

EFFECTS OF CARBOXYLIC ACID ADDITION ON THE SETTING TIME AND COMPRESSIVE STRENGTH OF GLASS-IONOMER CEMENTS

MONIKA BIERNAT*, LIDIA CIOŁEK, ZBIGNIEW JAEGERMANN, PAWEŁ PĘCZKOWSKI

INSTITUTE OF CERAMICS AND BUILDING MATERIALS, DEPARTMENT OF CERAMIC TECHNOLOGY, 9 POSTĘPU STREET, 02-676 WARSAW, POLAND

*E-MAIL: M.BIERNAT@ICIMB.PL

Abstract

Glass-ionomer cements are created through the curing process of compositions made of two components: glass powder and a bonding liquid - an aqueous solution of polyalkenoic acids. Cement setting is based on an acid-base reaction; when ions of metal elements released from the glass surface bond with polyanions derived from the polyacid. Since the reaction is very fast, various compounds are added to the bonding liquids to extend the composition setting time. These are most often carboxylic hydroxyacids capable of complexing ions released from the glass.

The work presents test results regarding the effects of the addition of selected carboxylic hydroxyacids (tartaric, citric, and malic acid) and oxalic acid on the glass-ionomer composition properties. For the purposes of the study, bonding liquids were obtained on the basis of the solution of acrylic acid-itaconic acid copolymer synthesised in the Institute of Ceramics and Building Materials (ICiMB), water and the above listed carboxylic acids. Properties of the glass-ionomer compositions obtained with the bonding liquids were determined through the setting time measurement, while the properties of the cured cements were determined on the basis of compressive strength.

Test results indicate that addition of carboxylic hydroxyacids, especially malic acid, reduces the bonding liquid viscosity, extends the glass-ionomer composition setting time, and facilitates cement mixing. Unfortunately, this additive has negative influence on the strength of the cements obtained, reducing their compressive strength. The addition of oxalic acid to the bonding liquid may modify the setting process of glass-ionomer composition. Depending on the type of additives and their percentage content in the bonding liquid, the composition setting time may be reduced or extended, without changing the strength properties of the cements.

Test results indicate that there may be several factors that simultaneously affect the glass-ionomer composition setting process, which may be of significance in developing materials for new applications.

Keywords: glass-ionomer cements, setting time, compressive strength

[Engineering of Biomaterials 136 (2016) 2-10]

Wprowadzenie

Cementy szkło-jonomerowe są dobrze znanymi materiałami znajdującymi zastosowanie w stomatologii zachowawczej i protetyce [1-3]. Wykazują wysoką adhezję do szkliwa i zębiny, a w czasie ich utwardzania następuje chemiczne wiązanie z hydroksyapatytem zawartym w tkankach zębowych, co zapewnia szczelność i trwałość wypełnienia. Cementy szkło-jonomerowe charakteryzują się ponadto wysoką wytrzymałością mechaniczną, brakiem skurczu podczas wiązania i niskim współczynnikiem rozszerzalności termicznej. Z uwagi na powyższe zalety stosuje się je również w otolaryngologii, np. do mocowania elementów kostnych, implantów lub rekonstrukcji łańcucha kosteczek słuchowych [4,5], jak również prowadzone są prace nad zastosowaniem cementów szkło-jonomerowych do wytwarzania klejów dla ortopedii [6-8].

Szczegółne miejsca i warunki aplikacji materiałów szkło-jonomerowych wymagają spełnienia ściśle określonych wymagań. Bardzo ważna jest możliwość łatwego mieszania (zarabiania) kompozycji, a także odpowiedni czas wiązania i wytrzymałość mechaniczna otrzymanego cementu.

Wiązanie cementu szkło-jonomerowego polega na reakcji kwasowo-zasadowej zachodzącej pomiędzy proszkiem i płynem, na skutek łączenia jonów metali uwalnianych ze szklanego proszku z polianionami pochodzącymi z wodnego roztworu polikwasu alkenowego. Przebieg reakcji w tak prostym systemie składników jest z reguły bardzo szybki i przez to nie spełnia wymagań użytkowych dla materiałów szkło-jonomerowych. Dlatego konieczne jest stosowanie dodatków. Zgodnie z danymi literaturowymi na kinetykę procesu wiązania szkło-jonomerów wpływają związki kompleksujące jony metalu pochodzące z proszku szklanego, np. niektóre hydroksykwasy karboksylowe [9-12].

Najbardziej znanym i powszechnie stosowanym w cementach szkło-jonomerowych dodatkiem jest kwas L(+) winowy. Dane literaturowe wskazują, że kompleksowanie przez kwas L(+) winowy jonów pochodzących ze szkła zachodzi szybciej aniżeli reakcja tych jonów z polianionami pochodzącymi z polikwasu akrylowego, przez co następuje początkowe opóźnienie wiązania cementu [13,14]. Dzięki temu dodatek tego kwasu wpływa na wydłużenie czasu pracy z cementem szkło-jonomerowym, co umożliwia wykonanie różnych działań aplikacyjnych przed całkowitym jego utwardzeniem. Jednocześnie wiadomo, że szybkość kompleksowania nie jest jedynym czynnikiem wpływającym na kinetykę utwardzania cementów szkło-jonomerowych.

Na podstawie badań przeprowadzonych z udziałem kwasów glikolowego i winowego wykazano, że dużą rolę w przebiegu reakcji wiązania szkło-jonomerów mogą odgrywać też czynniki strukturalne [15]. W obu wymienionych kwasach występują identyczne grupy chelatujące, a jedynie kwas winowy powoduje zwiększenie szybkości utwardzania w końcowym etapie procesu. Crisp i Wilson wskazali iż na otrzymany efekt może mieć wpływ struktura kwasu winowego, która umożliwia tworzenie mostków pomiędzy parą jonów metali [15].

Czynnikiem mającym wpływ na kinetykę wiązania cementów szkło-jonomerowych może być również wartość pH [16]. Szczególnie na początkowym etapie utwardzania niskie pH może wzmacniać efektywność uwalniania jonów z powierzchni szkła i zwiększać szybkość wiązania.

Na przestrzeni wielu lat przebadano bardzo dużą liczbę różnych dodatków mających wpływ na kinetykę utwardzania cementów szkło-jonomerowych np.: hydroksykwasy karboksylowe, kwasy hydroksybenzoesowe, diketony, czy różne związki zasadowe [9]. Nie wszystkie z tych związków nadają się jednak do aplikacji w materiałach posiadających kontakt z ludzkim organizmem.

Introduction

Glass-ionomer cements are common materials used in restorative dentistry and prosthodontics [1-3]. They demonstrate high adhesion to enamel and dentin, whereas during their curing process, chemical bonding with hydroxyapatite present in dental tissues takes place, which ensures tightness and durability of the filling. Moreover, glass-ionomer cements are characterised by high mechanical strength, no setting contraction and low thermal expansion coefficient. Due to the above advantages, they are also used in otolaryngology, e.g. for fixing osseous elements, implants or ossicular chain reconstruction [4,5], as well as there are studies being carried out on the use of glass-ionomer cements to make bone cements [6-8].

Specific places and conditions of applying glass-ionomer materials must comply with strict requirements. Easy composition mixing, as well as proper setting time and mechanical strength of the cement are very important.

Glass-ionomer cement setting involves an acid-base reaction between powder and liquid as a consequence of metal ions released from the glass powder connecting with the polyanions derived from the aqueous solution of polyalkenoic acid. With such a simple system of components, a reaction usually happens very quickly and does not fulfil performance requirements for glass-ionomer materials. Therefore, additives are necessary. According to literature, the kinetics of the glass-ionomer setting process is affected by complexing agents for metal ions derived from the glass powder, e.g. some carboxylic hydroxyacids [9-12].

The most known and commonly used additive in glass-ionomer cements is L(+)-tartaric acid. Literature shows that the complexing of ions released from the glass by means of L(+)-tartaric acid is quicker than the reaction of these ions with polyanions derived from polyacrylic acid. As a result, the cement setting process is initially delayed [13,14]. Therefore, the addition of this acid extends the glass-ionomer handling time, which allows performing various actions related to applying the cement before it is completely cured. At the same time, it is known that the complexing time is not the only factor affecting the kinetics of the glass-ionomer cement curing process.

Tests on glycolic acid and tartaric acid demonstrated that structural factors may also play an important role in the glass-ionomer setting reaction [15]. There are identical chelating groups in both acids, although it is only tartaric acid that accelerates curing in the final stage of the process. Crisp and Wilson showed that what determines the final effect is probably the tartaric acid structure, which allows the forming of bridges between the pair of metal ions [15].

Another factor influencing the kinetics of glass-ionomer cement setting may also be the pH value [16]. Low pH may enhance the effectiveness of releasing ions from the glass surface and accelerate the setting, especially at the beginning of the curing process.

Throughout the many years, the influence on the kinetics of the glass-ionomer cement curing has been studied for a very large number of different additives, such as carboxylic hydroxyacids, hydroxybenzoic acids, diketones, or other alkaline compounds [9]. However, not all of those compounds are suitable to be applied in materials being in contact with human body. Among the safe and non-toxic carboxylic hydroxyacids, the most widely described ones are the previously mentioned tartaric acid and citric acid.

Prentice et al. indicate the potential use of oxalic acid in glass-ionomer materials [16]. It is the strongest organic acid, and therefore it may cause rapid release of metal ions.

Pośród bezpiecznych i nietoksycznych hydroksykwasów karboksylowych najszerszej opisywany jest wspomniany kwas winowy oraz kwas cytrynowy.

Prentice i in. wskazują na potencjalne wykorzystanie w materiałach szkło-jonimerowych kwasu szczawiowego [16]. Jest to najmocniejszy kwas organiczny i z uwagi na to może powodować szybkie uwalnianie jonów metali. Ponadto kwas szczawiowy i jego sole stosuje się w dentystyce jako: środki znieczulające, uszczelniacze i środki do wstępnej obróbki ubytków w celu polepszenia wiązania [17,18]. Można założyć, że również w materiałach szkło-jonimerowych będzie obniżał wrażliwość zębiny na ból i polepszał szczelność wypełnień.

W Zakładzie Technologii Ceramiki ICiMB przeprowadzono badania z udziałem kwasu jabłkowego, który stosowany jest szeroko w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym, gdzie pełni rolę regulatora kwasowości. Jest naturalnym kwasem, występuje w wielu ziołach i owocach, jest lepszym zakwaszaczem niż kwas cytrynowy i dobrze rozpuszcza się w wodzie i etanolu. Ponadto ogranicza rozwój bakterii patogennych i chorobotwórczych grzybów [19,20].

Biorąc pod uwagę powyższe informacje, w ramach niniejszej pracy postanowiono zbadać wpływ powszechnie znanych hydroksykwasów di- i trikarboksylowych (winowego, jabłkowego i cytrynowego), w połączeniu z kwasem szczawiowym na właściwości wytrzymałościowe i użytkowe (czas wiązania) wytwarzanego w ICiMB cementu szkło-jonimerowego.

Materiały i metody

Jako podstawowe składniki kompozycji szkło-jonimerowej zastosowano:

- komponent proszkowy cementu do wypełnień i odbudowy G-J CHEMADENT, wytworzony ze szkła wapniowo-fluoroglinokrzemianowego w Zakładzie Technologii Ceramiki ICiMB;
- wodne roztwory kopolimeru kwasu akrylowego i itakonowego (AA-IA), stanowiące podstawę płynów wiążących kompozycji, zeszytezwane w oparciu o opis patentowy „Stomatologiczna kompozycja szkło-jonimerowa” [21] w Zakładzie Technologii Ceramiki ICiMB.

Do badań, jako dodatki do płynów wiążących, wytypowano hydroksykwasy karboksylowe: L(+)-winowy (Avantor) – nazywany dalej w niniejszej pracy winowym, cytrynowy (Avantor) i jabłkowy (Fluka) oraz kwas dikarboksylowy – kwas szczawiowy (Avantor).

Roztwory kopolimeru syntezowano z kwasów akrylowego (AA) (Aldrich) i itakonowego (IA) (Aldrich) w stosunku molowym 4:1, w roztworze wodnym, w atmosferze gazu obojętnego, w obecności inicjatora wolnorodnikowego, a następnie poddawano zatężaniu do pożądanego stężenia ok. 50% na wyparce obrotowej. Postęp reakcji i przebieg zatężania określano poprzez badania: współczynnika załamania światła, gęstości i lepkości otrzymanego płynu. Powyższe badania wykonywano przy zachowaniu stałej temperatury 23,5°C (TABELA 1).

Otrzymane roztwory kopolimeru stanowiły podstawę do wytwarzania płynów wiążących kompozycji szkło-jonimerowych, które uzyskiwano poprzez dodawanie do porcji roztworu kopolimeru określonych ilości hydroksykwasy karboksylowego (TABELA 2). Ze względu na małą rozpuszczalność kwasu szczawiowego w wodzie i w zeszytezwanym roztworze kopolimeru, kwas ten stosowano jako drugi dodatek do wybranych płynów wiążących, poza kwasem winowym lub kwasem jabłkowym. Poza tym w celu zwiększenia rozpuszczalności kwasu szczawiowego badania prowadzono z płynem wiążącym, w którym stężenie roztworu kopolimeru obniżono do 45% (TABELA 3).

Furthermore, oxalic acid and its salts are used in dentistry as: anaesthetics, sealants, and agents for pretreatment of cavities for better bonding [17,18]. It may also be assumed that in glass-ionomer materials, it will reduce dentin sensitivity to pain and improve tightness of fillings.

The Department of Ceramic Technology of ICiMB carried out tests on malic acid, which is widely used in the food and pharmaceutical industries as an acidity regulator. It is a natural acid, it is present in many herbs and fruits; it is a better acidifier than citric acid and it demonstrates good solubility in water and ethanol. Furthermore, it inhibits the growth of pathogenic bacteria and fungi [19,20].

Taking into consideration the above data, this work involved the testing of the influence of commonly known di- and tricarboxylic hydroxyacids (tartaric, malic, and citric) in combination with oxalic acid on the strength and performance (setting time) properties of glass-ionomer cement made in ICiMB.

Materials and Methods

The following base components of glass-ionomer composition were used:

- G-J CHEMADENT powder cement component for dental fillings and restoration made of calcium-fluoroaluminosilicate glass in the Department of Ceramic Technology of ICiMB;
- aqueous solutions of acrylic acid-itaconic acid copolymer (AA-IA), constituting the basis for composition bonding liquids, synthesised in accordance with the patent description “Dental glass-ionomer composition” [21] in the Department of Ceramic Technology of ICiMB.

For testing purposes, the following carboxylic hydroxyacids were selected as additives to the bonding liquids: L(+)-tartaric acid (Avantor) - named further in this article as tartaric acid, citric acid (Avantor), and malic acid (Fluka), as well as dicarboxylic acid - oxalic acid (Avantor).

Copolymer solutions were synthesised from acrylic acid (AA) (Aldrich) and itaconic acid (IA) (Aldrich) with a molar ratio of 4:1, in an aqueous solution, under inert gas atmosphere, in the presence of a radical initiator, and then the solution was condensed to the desired concentration of ca. 50%, using a rotary evaporator. Reaction and condensation progress was determined through the tests of the liquid's index of refraction, density and viscosity. The above tests were performed at a fixed temperature of 23.5°C (TABLE 1).

Copolymer solutions obtained constituted the basis for making bonding liquids for glass-ionomer compositions, which was achieved through the addition of specific amounts of a carboxylic hydroxyacid to a portion of the copolymer solution (TABLE 2). Due to low solubility of oxalic acid in water and in the synthesised copolymer solution, the acid was used as a second additive to selected bonding liquids, apart from tartaric acid or malic acid. What is more, in order to increase oxalic acid solubility, the tests were carried out with the use a bonding liquid with the copolymer solution concentration reduced to 45% (TABLE 3).

All the glass-ionomer composition samples were made in the same way, in the same conditions determined by PN EN ISO 9917-1 “Dentistry. Water-based cements. Part 1: Powder/liquid acid-base cements.” A weighed-out amount of powder divided into two equal parts and a proper amount of bonding liquid were placed on a glass plate. Quantitative ratio of powder to liquid was 2.4g:1ml. The above proportion was determined on the basis of the type of a powder component used. One of the half portions of powder was added to the whole portion of the liquid and mixed for 30 s.

TABELA 1. Właściwości fizykochemiczne zsyntezowanego 50% roztworu kopolimeru kwasu akrylowego i kwasu itakonowego.**TABLE 1. Physicochemical properties of the synthesised 50% acrylic acid-itaconic acid copolymer solution.**

Kolor Colour	Zapach Odour	Współczynnik załamania światła Index of refraction*	Gęstość Density [g/cm ³]**	Lepkość Viscosity [mPas]***
bezbardwy do słomkowego colourless to straw colour	niewyczuwalny zapach kwasu akrylowego imperceptible smell of acrylic acid	1.427	1.2359	6969

* Współczynnik załamania światła określano przy użyciu refraktometru typu RL3 Polskich Zakładów Optycznych / Index of refraction was determined with a RL3 type refractometer of Polish Optical Industries
 ** Gęstość określano gęstościomierzem przepływowym Mettler Toledo / Density was determined with a Mettler Toledo flow density meter
 *** Lepkość oznaczano przy użyciu reometru rotacyjnego RVDVIII+ Brookfield / Viscosity was determined with the use of an RVDVIII+ Brookfield rotary rheometer

TABELA 2. Skład procentowy płynów wiążących sporządzonych z 50% roztworu kopolimeru AA-IA z dodatkiem kwasów karboksylowych.**TABLE 2. Percent composition of bonding liquids made of 50% AA-IA copolymer solution with added carboxylic hydroxyacids.**

Płyn wiążący Bonding liquid	Rodzaj i zawartość kwasu karboksylowego w płynie wiążącym Type and content of carboxylic hydroxyacid in bonding liquid [%]	Zawartość 50% roztworu kopolimeru AA-IA w płynie wiązącym Content of 50% AA-IA copolymer solution in bonding liquid [%]
1 a	Kwas winowy Tartaric acid	5
1b		10
1c		15
1d		20
2a	Kwas cytrynowy Citric acid	5
2b		10
2c		15
2d		20
3a	Kwas jabłkowy Malic acid	5
3b		10
3c		15
3d		20

Wszystkie próbki kompozycji szkło-jonomerowych sporządzano w taki sam sposób, zachowując warunki określone przez normę PN EN ISO 9917-1 „Stomatologia. Cementy wiążące z udziałem wody. Część 1: Cementy kwasowo-zasadowe w postaci proszku i płynu”. Na płytce szklanej umieszczano odważoną ilość proszku podzieloną na dwie równe części oraz odpowiednią ilość płynu wiążącego. Stosunek ilościowy proszku do płynu wynosił 2,4 g : 1 ml. Powyższa proporcja wynikała z rodzaju zastosowanego komponentu proszkowego. Do całej ilości płynu wprowadzono połowę proszku i mieszano przez 30 s. Następnie dodano pozostały proszek i mieszano do uzyskania jednolitej masy przez następne 30 s. Dla sporządzonych kompozycji szkło-jonomerowych oznaczano czas wiązania. Z tak przygotowanych kompozycji formowano próbki do badań i dla utwardzonych cementów wyznaczano wytrzymałość na ściskanie po 24 h.

TABELA 3. Skład procentowy płynów wiążących sporządzonych z 45% roztworu kopolimeru AA-IA z dodatkiem kwasu szczawowego i wybranych kwasów karboksylowych.**TABLE 3. Percent composition of bonding liquids made of 45% AA-IA copolymer solution with added oxalic acid and selected carboxylic hydroxyacids.**

Płyn wiążący Bonding liquid	Zawartość / Content [%]			
	45% roztwór kopolimeru AA-IA 45% AA-IA copolymer solution	kwas winowy tartaric acid	kwas jabłkowy malic acid	kwas szczawowy oxalic acid
4a	90	10	-	-
4b	89.5	10	-	0.5
4c	89	10	-	1
4d	88	10	-	2
4e	87	10	-	3
4f	86	10	-	4
5a	90	-	10	-
5b	89.5	-	10	0.5
5c	89	-	10	1
5d	88	-	10	2
5e	87	-	10	3
5f	86	-	10	4

Then, the remaining powder was added and mixed for another 30 s until a homogeneous mass was obtained. Setting time was determined for the glass-ionomer compositions prepared. Test samples were taken from such prepared compositions and the compressive strength of cured cements was determined after 24 h.

Setting time

Setting time of glass-ionomer compositions was determined at $37 \pm 1^\circ\text{C}$ with the use of a penetrometer with a mass of 400 ± 5 g with a blunt-tip needle 1 mm in diameter. After a mould was filled with the material in a plastic state, the test was performed by lowering the penetrometer tip vertically to the surface of the material in ten-second intervals, with the tip touching the material for 5 s. The time that passed from the end of the mixing of the composition to the point when the needle no longer left any circular imprints on the material surface visible with double zoom - is considered the setting time.

Czas wiązania

Czas wiązania kompozycji szkło-jonomerowych określano w temperaturze $37 \pm 1^\circ\text{C}$ przy pomocy penetrometru o masie 400 ± 5 g zakończonego igłą z płaską końcówką o średnicy 1 mm. Po napełnieniu formy materiałem w stanie plastycznym przeprowadzono badanie poprzez opuszczenie końcówki penetrometru pionowo na jego powierzchnię w odstępach dziesięciosekundowych i pozostawianie jej przez 5 s. Za czas wiązania przyjęto czas, jaki upłynął od końca mieszania kompozycji do momentu, gdy opuszczona igła nie pozostawiała kolistych śladów na powierzchni, widocznych przy dwukrotnym powiększeniu.

Wytrzymałość na ściskanie

Z każdej kompozycji przygotowano po pięć próbek cementów szkło-jonomerowych w kształcie walców. Tuż po zakończeniu mieszania, badanymi kompozycjami w stanie plastycznym wypełniano formy ze stali nierdzewnej, otrzymując próbki o średnicy 4 mm i wysokości 6 mm. Po upływie 1 godziny próbki szlifowano, wyjmowano z form, zanurzano w wodzie i przechowywano przez 24 godziny w cieplarni utrzymującej temperaturę $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Parametry wytrzymałościowe utwardzonych kompozycji określono z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej LR 10K produkcji Lloyd Instruments, o maksymalnym obciążeniu 10 kN i szybkości posuwu głowicy 0,7 mm/min. Wartości wytrzymałości na ściskanie obliczane były przez program komputerowy na podstawie wprowadzonych wymiarów próbek i zmierzonego obciążenia maksymalnego.

Dla uzyskanych wyników wytrzymałości na ściskanie sporządzono analizę statystyczną przy pomocy pakietu statystycznego SPSS ver. 23 (Statistical Package for the Social Sciences) określając za pomocą testu t-Studenta statystycznie istotne różnice (p) pomiędzy niezależnymi grupami próbek.

Wyniki i dyskusja

Utworzenie kompozycji szkło-jonomerowej z udziałem zsyntezowanego roztworu kopolimeru AA-IA może sprawiać problemy ze względu na jego wysoką lepkość i szybkie wiązanie kompozycji. Dodanie wytypowanych hydroksykwasów karboksylowych obniżyło lepkość wyjściowego roztworu kopolimeru, a czas wiązania kompozycji został wydłużony powyżej 1,5 minuty, tj. minimum określonego dla tego typu cementów w normie PN-EN ISO 9917-1. Z przeprowadzonych badań wynika, że najsilniejszy spadek lepkości roztworu kopolimeru następował przy dodatku kwasu jabłkowego (płyn wiążące 3a–3d), z którego udziałem zarabianie kompozycji szkło-jonomerowej przebiegało najłatwiej (RYS. 1).

Czas wiązania kompozycji wzrastał najsilniej również w przypadku dodatku kwasu jabłkowego do płynów wiążących. Już 10% zawartość tego kwasu powodowała wzrost czasu wiązania do ponad 3 minut (płyn 3b), a dodatek 20% (płyn 3d) skutkowało wzrostem czasu wiązania przekraczającym 4 min. Dla kompozycji zawierających płyny wiążące z kwasem winowym czas wiązania wzrastał najwolniej wraz ze wzrostem zawartości kwasu, uzyskując w efekcie wartość niemal o 40% niższą niż kompozycje zawierające płyny z kwasem jabłkowym. Wartości czasów wiązania dla kompozycji zawierających płyny z kwasem cytrynowym znajdowały się pomiędzy wartościami czasów wiązania kompozycji z kwasem winowym i jabłkowym. Utworzenie kompozycji zawierającej kwas cytrynowy było możliwe dopiero przy 10% dodatku tego kwasu (płyn 2b) (RYS. 2).

Compressive strength

Five glass-ionomer cement cylindrical samples were taken from each composition. Upon finishing the mixing process, stainless steel moulds were filled with the tested compositions in a plastic state, thus obtaining samples with a diameter of 4 mm and a height of 6 mm. After 1 h, the samples were sanded, taken out of moulds, immersed in water and stored for 24 h in an incubator set to a fixed temperature of $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Strength parameters of the cured compositions were determined with the use of a testing machine LR 10K produced by Lloyd Instruments with a maximum load of 10 kN and a head travel speed of 0.7 mm/min. Compressive strength values were calculated by a computer program based on the sample dimensions and the maximum load measured.

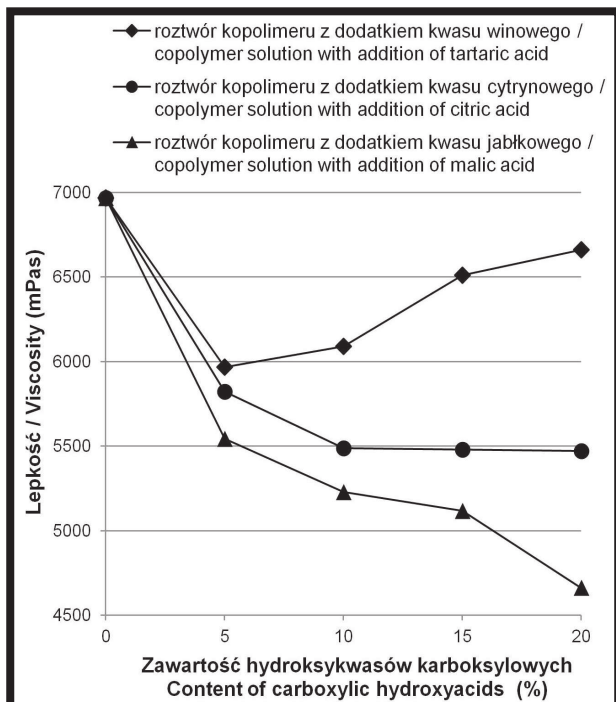
Statistical analysis for the obtained results of compressive strength was made using statistical packed SPSS ver. 23 (Statistical Package for the Social Sciences) and statistically significant differences (p-value) for two independent groups of samples were evaluated by t-Student test.

Results and Discussions

Glass-ionomer composition may be difficult to make with the synthesised AA-IA copolymer solutions, due to its high viscosity and a short setting time of the composition. The addition of the selected carboxylic hydroxyacids reduced the viscosity of the output copolymer solution, extending the composition setting time to more than 1.5 minutes, i.e. the minimum requirement specified for this type of cements in PN-EN ISO 9917-1. The tests performed indicate that the highest reduction in viscosity occurred after the addition of malic acid (bonding liquids 3a–3d), which resulted in the easiest mixing of the glass-ionomer composition (FIG. 1).

The highest increase in the composition setting time was also observed for the addition of malic acid to the bonding liquids. As low as 10% content of this acid already caused the setting time to increase to more than 3 min (liquid 3b), while the addition of 20% (liquid 3d) resulted in the increase of the setting time of more than 4 min. In compositions containing bonding liquids with tartaric acid, the increase in acid content caused the slowest increase in the setting time which the resulting value was almost 40% lower than in compositions containing liquids with malic acid. Setting time values for compositions containing liquids with citric acid fell between the setting time values for compositions with tartaric acid and malic acid. It was not possible to prepare a composition with citric acid until 10% addition of this acid was reached (liquid 2b) (FIG. 2).

Through reducing the bonding liquids viscosity and extending the setting time, the addition of low molecular carboxylic hydroxyacids had positive influence on the easier mixing of the glass-ionomer compositions. Unfortunately, this additive had negative influence on the strength of the cements obtained (TABLE 4). Test results showed that cements containing bonding liquids 3a and 3b with added malic acid of 5% and 10% demonstrated the highest compressive strength. However, the higher content of this acid in a bonding liquid caused the higher reduction in cement strength to values below 100 MPa, which does not meet the requirements of PN-EN ISO 9917-1. Statistically significant differences were observed between the compressive strength values for the cements based on liquids 3a and 3b ($p=0.037$). Statistically significant differences were also observed between the remaining compressive strength values for the cements containing malic acid ($p<0.001$).



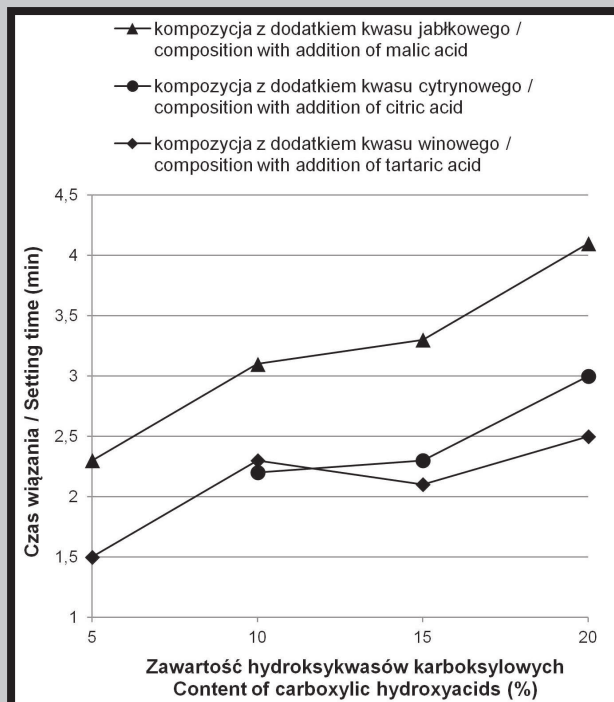
RYS. 1. Lepkość płynów wiążących w zależności od rodzaju i zawartości hydroksykwasów karboksylowych.

FIG. 1. Bonding liquid viscosity depending on the type and content of carboxylic hydroxyacids.

Poprzez obniżenie lepkości płynów wiążących i wydłużenie czasu wiązania, dodatek małych cząsteczkowych hydroksykwasów karboksylowych wpływał korzystnie na możliwość łatwego zarobienia kompozycji szkło-jonomerowych. Niestety dodatek ten wpływał niekorzystnie na właściwości wytrzymałościowe otrzymywanych cementów (TABELA 4). Wyniki badań wykazały, że najwyższą wytrzymałość na ściskanie posiadają cementy zawierające płyny wiążące 3a i 3b z dodatkiem kwasu jabłkowego w ilości 5% i 10%. Natomiast dalsze podnoszenie zawartości tego kwasu w płynie wiążącym powoduje znaczny spadek wytrzymałości cementów do wartości poniżej 100 MPa, co nie spełnia wymagań normy PN-EN ISO 9917-1. Pomiędzy wartościami wytrzymałości na ściskanie dla cementów na bazie płynów 3a i 3b stwierdzono istotne statystycznie różnice ($p=0,037$). Również pomiędzy resztą wartości wytrzymałości na ściskanie dla cementów zawierających kwas jabłkowy stwierdzono istotne statystycznie różnice ($p<0,001$).

Najbardziej stabilnymi wartościami wytrzymałości na ściskanie (powyżej 100 MPa) charakteryzowały się cementy na podstawie płynów wiążących 1a – 1d, zawierające kwas winowy. Nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic pomiędzy wartościami wytrzymałości na ściskanie dla cementów zawierających płyny 1a i 1b, z dodatkiem kwasu winowego w ilości 5% i 10%. Pomiędzy wartościami wytrzymałości na ściskanie dla cementów na bazie płynów 1b i 1d stwierdzono istotne statystycznie różnice ($p<0,001$). Wykazano także istotne statystycznie różnice ($p<0,05$) pomiędzy resztą wartości wytrzymałości na ściskanie dla cementów zawierających kwas winowy.

Wartości wytrzymałości na ściskanie dla cementów zawierających płyny z kwasem cytrynowym znajdowały się pomiędzy wartościami wytrzymałości dla cementów z dodatkiem kwasu winowego i jabłkowego. Stwierdzono istotne statystycznie różnice pomiędzy wartościami wytrzymałości na ściskanie dla cementów na bazie płynów 2a i 2c oraz 2b i 2c ($p<0,001$).



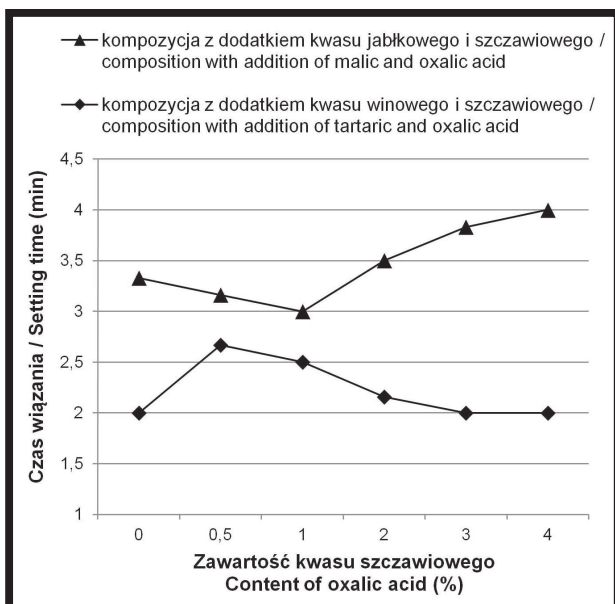
RYS. 2. Czas wiązania kompozycji szkło-jonomerowych w zależności od rodzaju i zawartości hydroksykwasów karboksylowych.

FIG. 2. Glass-ionomer composition setting time depending on the type and content of carboxylic hydroxyacids.

TABELA 4. Wytrzymałości na ściskanie cementów szkło-jonomerowych w zależności od rodzaju i zawartości hydroksykwasów karboksylowych w płynach wiążących.

TABLE 4. Glass-ionomer cement compressive strengths depending on the type and content of carboxylic hydroxyacids in the bonding liquids.

Płyn wiążący Bonding liquid	Rodzaj i zawartość hydroksykwasu karboksylowego w płynie wiążącym Type and content of carboxylic hydroxyacid in bonding liquid [%]		Wytrzymałość na ściskanie (odchylenie standardowe) Compressive strengths (standard deviation) [MPa]
	Rodzaj kwasu	Zawartość (%)	
1a	Kwas winowy Tartaric acid	5	140.2 (11.02)
1b		10	135.9 (4.76)
1c		15	124.6 (1.94)
1d		20	111.6 (6.76)
2a	Kwas cytrynowy Citric acid	10	129.6 (8.48)
2b		15	122.8 (5.08)
2c		20	68.5 (3.18)
3a	Kwas jabłkowy Malic acid	5	154.0 (6.22)
3b		10	140.8 (9.55)
3c		15	98.2 (5.28)
3d		20	53.1 (4.81)



RYS. 3. Czas wiązania kompozycji szkło-jonomerowych w zależności od zawartości kwasu szczawowego.

FIG. 3. Glass-ionomer composition setting time depending on the content of oxalic acid.

Rolę modyfikatora przebiegu reakcji wiązania w kompozycjach szkło-jonomerowych może odgrywać kwas szczawowy. Jak wykazali Prentice i in. [16] może on wpływać na czas wiązania nie zmieniając właściwości wytrzymałościowych.

Biorąc pod uwagę najwyższe wartości czasów wiązania dla kompozycji z udziałem kwasu jabłkowego oraz największą stabilność wartości wytrzymałości na ściskanie dla cementów z udziałem kwasu winowego, do dalszych badań wytypowano płyny wiążące o zawartości wspomnianych kwasów równej 10% i niskich zawartościach kwasu szczawowego: od 0,5% do 4% (TABELA 3).

Badania wykazały, że małe dodatki kwasu szczawowego (0,5% wag. i 1% wag.) wpływają na czasy wiązania utworzonych kompozycji w różny sposób (RYS. 3). Dla kompozycji zawierających płyn wiążący z kwasem winowym czas wiązania wzrasta najbardziej po dodaniu kwasu szczawowego w ilości 0,5% wag. (płyn 4b). Mniejszy wzrost czasu wiązania zaobserwowano dla dodatku kwasu szczawowego w ilości 1% wag. i 2% wag. (płyn 4c i 4d). Dalszy dodatek kwasu szczawowego nie wydłuża czasu wiązania kompozycji.

Natomiast dla kompozycji utworzonych na podstawie płynów z dodatkiem kwasu jabłkowego czas wiązania maleje po dodaniu kwasu szczawowego w ilościach 0,5% wag. (płyn 5b) i 1% wag. (płyn 5c). Większy dodatek kwasu szczawowego powoduje wzrost czasu wiązania.

Otrzymane wyniki wykazują, że na przebieg wiązania kompozycji szkło-jonomerowych ma wpływ wiele czynników równocześnie. Niektóre z nich mogą oddziaływać synergicznie, a inne znoszą się wzajemnie. Efekt skrócenia czasu wiązania przez dodatek kwasu szczawowego może wynikać z obniżenia pH układu i szybszego uwalniania jonów metali z powierzchni szkła. Niemniej jednak możliwe jest również szybkie tworzenie się nierozpuszczalnych soli szczawianowych z uwalnianych ze szkła jonów. Odmiennie wyniki czasów wiązania dla kompozycji zawierających kwas winowy i jabłkowy świadczą też o tym, że duży wpływ mogą mieć czynniki strukturalne wpływające na łatwość kompleksowania uwalnianych jonów.

The cements based on bonding liquids 1a–1d containing tartaric acid were characterised by the most stable compressive strength values (more than 100 MPa). No statistically significant differences were observed between the compressive strength values for the cements containing liquids 1a and 1b with added tartaric acid of 5% and 10%. Statistically significant differences were observed between the compressive strength values for the cements based on liquids 1b and 1d ($p < 0.001$). Statistically significant differences were also demonstrated between the remaining compressive strength values for the cements containing tartaric acid ($p < 0.05$).

Compressive strength values for cements containing liquids with citric acid fell between the compressive strength values for cements with tartaric acid and malic acid. Statistically significant differences were demonstrated between the compressive strength values for the cements based on liquids 2a and 2c, as well as between 2b and 2c ($p < 0.001$).

Oxalic acid may function in glass-ionomer compositions as a setting reaction modifier. As demonstrated by Prentice et al. [16], it may affect the setting time without affecting the strength properties.

With respect to the highest setting time values for compositions with malic acid and the highest stability of the compressive strength values for cements with tartaric acid - bonding liquids with a content of the above acids amounting to 10% and a low content of oxalic acid ranging from 0.5% to 4% were selected for further studies.

Tests demonstrated that small additions of oxalic acids (0.5 wt% and 1 wt%) affect the setting time values of the compositions differently (FIG. 3). For compositions containing liquid with tartaric acid, the setting time increases most after adding 0.5 wt% of oxalic acid (liquid 4b). Lower increase of the setting time was observed for the addition of 1 wt% and 2 wt% of oxalic acid (liquids 4c and 4d). If more oxalic acid is added, the setting time is not extended.

However, for compositions based on liquids with malic acid, the setting time is reduced after the addition of 0.5 wt% (liquid 5b) and 1 wt% (liquid 5c) of oxalic acid. However, if more oxalic acid is added, the setting time is extended.

Results indicate that glass-ionomer composition setting depends on many factors at a time. Some of them may have synergic effect, others neutralise one another. The effect of reducing the setting time after the addition of oxalic acid may stem from a lower pH of the system and faster release of metal ions from the glass surface. Nevertheless, it is also possible that insoluble oxalic salts are formed from the ions released from glass. Different results of the setting times for the compositions containing tartaric acid and malic acid also suggest that structural factors may have considerable influence, as they facilitate released ions complexing.

Strength test results of cements based on bonding liquids containing oxalic acid does not demonstrate a considerable influence of oxalic acid on the compressive strength of cements that contain it (TABLE 5). For cements containing liquids with malic acid and oxalic acid, no statistically significant differences were observed between the compressive strength values. Statistically significant differences ($p < 0.05$) were demonstrated between the compressive strength values for some cements based on liquids containing tartaric acid and oxalic acid: 4e and 4a ($p = 0.034$), 4e and 4b ($p = 0.029$), 4e and 4d ($p = 0.031$), 4f and 4a ($p = 0.019$), 4f and 4b ($p = 0.016$), 4f and 4d ($p = 0.017$).

Test results confirm the hypothesis proposed by Prentice et al. [16] that poorly soluble particles of precipitated oxalic salts are likely to stay strongly embedded in the glass-ionomer cement network, not affecting its strength properties. Due to their sufficiently low sizes, oxalates may serve as a filler that influences the high strength of cement matrix.

TABELA 5. Wytrzymałości na ściskanie cementów szkło-jonomerowych w zależności od zawartości kwasu szczawiowego w płynach wiążących.

TABLE 5. Glass-ionomer cement compressive strengths depending on the content of oxalic acid in the bonding liquids.

Płyn wiążący Bonding liquid	Rodzaj i zawartość hydroksykwasu karboksylowego w płynie wiążącym Type and content of carboxylic hydroxyacid in bonding liquid [%]	Zawartość kwasu szczawiowego w płynie wiążącym Content of oxalic acid in bonding liquid [%]	Wytrzymałość na ściskanie (odchylenie standardowe) Compressive strengths (standard deviation) [MPa]
4a	Kwas winowy Tartaric acid	10	-
4b			0.5
4c			1
4d			2
4e			3
4f			4
5a	Kwas jabłkowy Malic acid	10	-
5b			0.5
5c			1
5d			2
5e			3
5f			4

Wyniki badań wytrzymałościowych dla cementów otrzymanych na bazie płynów wiążących zawierających kwas szczawiowy nie wykazują znaczącego wpływu zawartości kwasu szczawiowego na wytrzymałość na ściskanie cementów z jego udziałem (TABELA 5). Dla cementów zawierających płyny z kwasem jabłkowym i kwasem szczawiowym nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic pomiędzy wartościami wytrzymałości na ściskanie. Istotne statystycznie różnice ($p < 0,05$) wykazano pomiędzy wartościami wytrzymałości na ściskanie dla niektórych cementów na bazie płynów zawierających kwas winowy i kwas szczawiowy: 4e i 4a ($p = 0,034$), 4e i 4b ($p = 0,029$), 4e i 4d ($p = 0,031$), 4f i 4a ($p = 0,019$), 4f i 4b ($p = 0,016$), 4f i 4d ($p = 0,017$).

Wyniki badań potwierdzają hipotezę Prentice'a i in. [16], że słabo rozpuszczalne cząstki wytrąconych soli szczawianowych prawdopodobnie pozostają silnie wbudowane w sieć cementu szkło-jonomerowego nie zmieniając jego właściwości wytrzymałościowych. Wystarczająco małe rozmiary szczawianów sprawiają, że mogą one pełnić rolę wypełniacza wpływającego na wysoką wytrzymałość matrycy cementu.

Wnioski

Wpływ dodatku hydroksykwasów karboksylowych na reakcję wiązania kompozycji szkło-jonomerowej opiera się głównie na zdolności do kompleksowania jonów pierwiastków metalicznych uwalnianych z powierzchni proszku szklanego, co powoduje początkowe opóźnienie wiązania cementu. Spośród rozpatrywanych hydroksykwasów karboksylowych na wydłużenie czasu wiązania kompozycji szkło-jonomerowej wytwarzanej w ICiMB w największym stopniu wpływał kwas jabłkowy. 10% dodatek kwasu jabłkowego do płynu wiążącego pozwalał również na uzyskanie cementu o wytrzymałości na ściskanie przewyższającej 100 MPa.

Conclusions

The effects of the carboxylic hydroxyacids addition on the glass-ionomer composition setting is mainly based on the ability to form complexes with ions of metal elements released from the glass powder surface, what initially delays the cement setting. Among the carboxylic hydroxyacids considered, malic acid had the strongest influence on the extension of the setting time of the glass-ionomer composition made in ICiMB. With 10% addition of malic acid to the bonding liquid, the cement obtained was characterised by a compressive strength higher than 100 MPa.

Other factors, such as the pH value of the system or structural factors, may also affect the glass-ionomer composition setting process and the easiness of ion complexing. Tests on the bonding liquids containing oxalic acid demonstrated that the addition of this acid may accelerate or inhibit the setting process depending on its content and composition components. At the same time, the addition of this acid does not cause significant changes in the compressive strength values of the cements obtained. Through the appropriate selection of carboxylic acid additives, we may obtain glass-ionomer compositions with desired properties to meet different user requirements.

Na przebieg wiązania kompozycji szkło-jonomerowych oraz na łatwość kompleksowania jonów mogą mieć wpływ również inne czynniki, jak pH układu czy czynniki strukturalne. Na podstawie badań z udziałem płynów wiążących zawierających kwas szczawiowy wykazano, że dodatek tego kwasu może w zależności od jego zawartości oraz od składu kompozycji powodować przyspieszenie lub spowolnienie jej wiązania. Jednocześnie dodatek tego kwasu nie powoduje znaczących zmian wytrzymałości na ściskanie uzyskanych cementów. Poprzez odpowiedni dobór dodatków kwasów karboksylowych można otrzymywać kompozycje szkło-jonomerowe o pożądanym właściwościach spełniających różne wymagania aplikacyjne.

Podziękowania

Praca była finansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

Autorzy składają serdeczne podziękowania Pani Marii Bobrowskiej za okazaną pomoc w trakcie powstawania publikacji.

Acknowledgments

The work was financed from resources assigned to the statutory activity of the Institute of Ceramics and Building Materials in Warsaw.

The authors would like to thank Ms. Maria Bobrowska for support during the work on this publication.

Piśmiennictwo

- [1] Karaś J.: Materiały stosowane do odbudowy twardych tkanek zębowych – część I. Szkło i Ceramika 4 (2006) 9-13.
- [2] Karaś J.: Materiały stosowane do odbudowy twardych tkanek zębowych – część II. Szkło i Ceramika 5 (2006) 28-32.
- [3] Wilson A.D., McLean J.W.: Glass ionomer cement. Quintessence Publishing Co, Chicago, IL, USA (1988).
- [4] Karaś J., Floriańczyk T., Ciolek L., Jaegermann Z.: Materiały szkło-jonomerowe dla otocirurgii. Szkło i Ceramika 1 (2006) 8-13.
- [5] Ramsden R.T., Herdman R.C.T., Lye R.H.: Ionomeric bone cement in otoneurological surgery. Journal of Laryngology and Otology 106 (1992) 949-953.
- [6] Hatton P.V., Hurrell-Gillingham K., Brook I.M.: Biocompatibility of glass-ionomer bone cements. Journal of Dentistry 34 (2006) 598-601.
- [7] Brook I.M., Hatton P.V.: Glass-ionomers: bioactive implant materials. Biomaterials 19 (1998) 565-571.
- [8] Jonck L.M., Grobbelaar C.J., Strating H.: The biocompatibility of glass-ionomer cement in joint replacement-bulk testing. Clinical Materials 4 (1989) 85-107.
- [9] Wilson A.D., Crisp S., Ferner A.J.: Reactions in glass-ionomer cements: IV. Effect of chelating comonomers on setting behavior. Journal of Dental Research 55 (1976) 489-495.
- [10] Cook W.D.: Dental polyelectrolyte cements. III. Effect of additives on their rheology. Biomaterials 4 (1983) 85-88.
- [11] Cook W.D.: Setting of dental polyelectrolyte cements-viscosity studies of model systems. Journal of Biomedical Materials Research 17 (1983) 283-291.
- [12] Hill R.G., Wilson A.D.: A rheological study of the role of additives on the setting of glass-ionomer cements. Journal of Dental Research 67 (1988) 1446-1450.

References

- [13] Prosser H.J., Jerome S.M., Wilson A.D.: The effect of additives on the setting properties of a glass-ionomer cement. Journal of Dental Research 61 (1982) 1195-1198.
- [14] Crisp S., Ferner A.J., Lewis B.G., Wilson A.D.: Properties of improved glass ionomer cement formulations. Journal of Dentistry 3 (1975) 125-130.
- [15] Crisp S., Wilson A.D.: Reactions in glass-ionomer cements: V. Effect of incorporating tartaric acid in the cement liquid. Journal of Dental Research 55 (1976) 1023-31.
- [16] Prentice L.H., Tyas M., Burrow M.F.: The effect of oxalic acid incorporation on the setting time and strength of a glass-ionomer cement. Acta Biomaterialia 2 (2006) 109-112.
- [17] Gillam D.G., Mordan N.J., Sinodinou A.D., Tang J.Y., Knowles J.C., Gibson I.R.: The effects of oxalate-containing products on the exposed dentine surface: an SEM investigation. Journal of Oral Rehabilitation 28 (2001) 1037-1044.
- [18] Pashley D.H., Carvalho R.M., Pereira J.C., Villanueva R., Tay F.R.: The use of oxalate to reduce dentin permeability under adhesive restorations. American Journal of Dentistry 14 (2001) 89-94.
- [19] Massilia R.M., Melgar M.J., Belloso M.O.: Antimicrobial activity of malic acid against *Listeria monocytogenes*, *Salmonella Enteritidis* and *Escherichia coli* O157:H7 in apple, pear and melon juices. Food Control. 20 (2009) 105-112.
- [20] Almasoud A., Hettiarachchy N., Rayaprolu S., Babu D., Min Kwon Y., Mauromoustakos A.: 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 (2016) 560-564.
- [21] Karaś J., Floriańczyk T., Polesiński Z.: Stomatologiczna kompozycja szkło-jonomerowa. Opis patentowy PL 188324 (2005).