

Ocena możliwości zastosowania ZrO_2 jako czynnika wprowadzającego kontrast radiologiczny w cemencie typu MTA

MGR INŻ. LIDIA CIOŁEK, DR INŻ. ZBIGNIEW JAEGERMANN,
DR INŻ. MONIKA BIERNAT, MGR INŻ. ZDZISŁAW WIŚNIEWSKI

ZAKŁAD BIOMATERIAŁÓW, ODDZIAŁ CERAMIKI I BETONÓW INSTYTUTU CERAMIKI
I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH, UL. POSTĘPU 9, 02-676 WARSZAWA

1. WPROWADZENIE

Preparaty typu MTA (ang. *Mineral Trioxide Aggregate*) oparte na krzemianie trójwapniowym $3CaO \cdot SiO_2$ od wielu lat uważa się za preferowane materiały do wypełniania wstecznych kanałów korzeniowych. Leczenie takie jest konieczne wówczas, gdy dojdzie do perforacji ściany korzenia podczas preparacji kanału pod wkład koronowo-korzeniowy. Gdy uszkodzenie jest rozległe lub występuje prawdopodobieństwo przepchnięcia materiału stosowanego do zamknięcia, perforacja nie może być wypełniona od strony kanału. Wymaga wtedy zamknięcia od zewnątrz z chirurgicznym odsłonięciem miejsca uszkodzenia. Jednym ze stosowanych klinicznie środków jest preparat o nazwie ProRoot MTA [1–3], który dzięki wykazywanym właściwościom uważany jest za najbardziej odpowiedni do zamykania perforacji. Biogodność tkankowa MTA wynika głównie ze składu chemicznego. W licznych badaniach wykazano, że MTA stymuluje fosfatazę zasadową, która odgrywa dużą rolę w cementogenezie [2, 3]. Powstanie cementu na powierzchni uszkodzonego korzenia jest niezbędnym warunkiem szczelnego zamknięcia perforacji i regeneracji uszkodzonej tkanki. Dzięki materiałom typu MTA możliwe jest leczenie pozwalające na zachowanie zębów, które do tej pory kwalifikowano do usunięcia.

Cementy typu MTA do zastosowań w endodoncji powinny wiązać w wilgotnym środowisku, ściśle przylegać do tkanek zęba, zachowywać stałą objętość, być łatwe w użyciu oraz dawać czytelny kontrast na zdjęciach rentgenowskich. Po zaaplikowaniu wykazywany kontrast pozwala odróżnić je od sąsiadujących struktur anatomicznych. W 1979 r. Eliasson i Haasken [4] ustanowili standard porównawczy, wykorzystując wartości mierzonych gęstości optycznych i zaproponowali sposób obliczania równoważnej grubości płytek aluminium. Najczęściej kontrast RTG wprowadza się, dodając proszek złota lub srebra, a także siarczan baru, tlenek cynku lub tlenek bizmutu. Czynnikiem wprowadzającym kontrast może także być tlenek cyrkonu [5]. W cementach zawierających tlenek bizmutu jako czynnik wprowadzający kontrast odnotowuje się włączanie jonów Bi^{3+} w strukturę krzemianów wapnia [6], a także ich łągowanie z cementem [7]. Podczas obserwacji klinicznych już niewielkie ilości tych jonów wykazują pewną toksyczność

SŁOWA KLUCZOWE

cement typu MTA,
kontrast radiologiczny,
 ZrO_2

KEYWORDS

MTA type cement,
radiological contrast,
 ZrO_2

mgr inż. Lidia Ciołek



Absolwentka Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH. Jako pracownik Zakładu Biomateriałów ICiMB aktywnie uczestniczy w projektowaniu, wytwarzaniu i ocenie właściwości biomateriałów dla stomatologii, otocznictwa i ortopedii. Szczególne miejsce wśród naukowych zainteresowań zajmują bioszkła

o działaniu antybakteryjnym.

e-mail: l.ciolek@icimb.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań mających na celu określenie wpływu tlenku cyrkonu (IV) na kontrast radiologiczny i właściwości użytkowe cementu typu MTA (ang. *Mineral Trioxide Aggregate*). W tym celu opracowano spiek krzemianu trójwapnia $3CaO \cdot SiO_2$ i z jego udziałem wytworzono szereg komponentów proszkowych do cementu typu MTA, zawierających ZrO_2 w zakresie 0–40% mas. Kontrast radiologiczny wytworzonych cementów oceniano poprzez porównanie stopnia ich przeświecalności na zdjęciach RTG ze stopniem przeświecalności równoważników aluminium (Al). Jako właściwości użytkowe zostały scharakteryzowane: czas wiązania, wytrzymałość na ściskanie i łatwość zarabiania cementu.

Przeprowadzone badania pokazały, że obiecującym materiałem do wypełniania wstecznych kanałów korzeniowych może być opracowany cement typu MTA z udziałem 25% mas. ZrO_2 . Posiada on zarówno pożądane właściwości użytkowe, jak i wystarczający dla wizualnej oceny kontrast radiologiczny. Jego stopień przeświecalności na zdjęciu RTG jest na takim samym poziomie jak równoważnik Al o grubości 8 mm odpowiadający 6 mm zębiny z warstwą szkliwa grubości 1 mm.

SUMMARY

Evaluation of the possibility of using ZrO_2 as a radiological contrast agent in the MTA type cement

The paper presents the results of research to determine the effect of zirconium oxide (IV) on radiological contrast and on the useful properties of MTA type cement (*Mineral Trioxide Aggregate*). For this purpose, a sintered tricalcium silicate $3CaO \cdot SiO_2$ was developed and a number of powder components for MTA type cement containing ZrO_2 in the range of 0–40 wt% were produced. The radiological contrast of cements was evaluated by comparing the degree of their translucency in X-ray images with the translucency of aluminium (Al) equivalents. Setting time, compressive strength and ease of cement mixing were characterized as useful properties.

As promising material for backward filling of root canals, the developed MTA type cement containing 25 wt% of ZrO_2 can be considered. It has both desirable useful properties and sufficient radiological contrast for visual assessment. Its degree of translucency in X-ray pictures was at the same level as the Al equivalent with a thickness of 8 mm corresponding to 6 mm dentine with a 1 mm layer of enamel.

i wpływają negatywnie na wzrost komórek zęba [8], prowadząc nawet do ich śmierci [9]. W długookresowych obserwacjach klinicznych cementów MTA dostępnych na rynku zanotowano pojawianie się przebarwień okolicznych tkanek struktur zęba, co dla pacjentów jest istotnym problemem estetycznym.

Celem niniejszej pracy jest wytworzenie spieku, opracowanie zmodyfikowanego składu cementu oraz określenie właściwości użytkowych i wpływu tlenku cyrkonu na kontrast radiologiczny cementu typu MTA po wprowadzeniu ZrO_2 do komponentu proszkowego.

Opracowanie cementu dla endodoncji charakteryzującego się dobrymi właściwościami użytkowymi z jednoczesnym ograniczeniem wad estetycznych pochodzących od materiału, stanowi szansę na wprowadzenie na rynek lepszego produktu. Jako materiał odniesienia zastosowano opracowany w ICiMB cement typu MTA o symbolu K1 [10], zawierający w swoim składzie tlenek bizmutu jako czynnik wprowadzający kontrast RTG.

2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

2.1. Materiał

Do przygotowania spieków zastosowano mączkę kwarcową MK.056/001 (Strzeblowskie Kopalnie Surowców Mineralnych), węglan wapnia cz.d.a. (POCh), wodorotlenek wapnia cz.d.a. (Merck) oraz tlenek glinu cz.d.a. (POCh). Do wprowadzenia kontrastu radiologicznego zastosowano tlenek cyrkonu (IV) cz.d.a. (Merck).

2.2. Procedura przygotowania spieku

W celu przygotowania komponentu proszkowego do cementu typu MTA wytworzono spiek krzemianu trójwapnia. Z uwagi na pogląd, że zmiany reaktywności różnych faz $3CaO \cdot SiO_2$ w stosunku do wody są związane przede wszystkim z defektami struktury [11], w składzie spieku zamieniono 0,3% mas. SiO_2 taką samą ilością tlenku glinu. Wygrzewanie spieku prowadzono w piecu elektrycznym w temperaturze $1480^\circ C$. Z uwagi na prowadzoną reakcję w fazie stałej spiek wygrzewano trzykrotnie i za każdym razem mielono wsad w celu lepszego homogenizacji. Przygotowano dwie partie spieków różniące się czasem syntezy w piecu. Podczas syntezy spieku A_2018 czas przetrzymywania w piecu wynosił 8 godzin, natomiast spieku B_2018 był krótszy i wynosił 6 godzin. Uzyskane spieki mielono w porcelanowym młynie kulowym, a następnie w młynie obrotowo-wibracyjnym.

2.3. Uziarnienie składników komponentu proszkowego

Analizę uziarnienia wykonano przy użyciu laserowego analizatora firmy Malvern Instruments Mastersizer 2000, z wykorzystaniem metody niskokątowego rozpraszania światła laserowego (LALLS). Zastosowane urządzenie pozwala na badanie wielkości ziaren w szerokim zakresie od $0,1 \mu m$ do $2000 \mu m$ z błędem rzędu 0,5%. Z uwagi na aktywność hydrolytyczną spieku próbki dyspergowano w izopropanolu. W otrzymanym raporcie z badania oprócz pełnego rozkładu ziarnowego wyznaczone są wielkości charakterystyczne: $D_v(0,1)$ – wartość wymiaru cząstki, poniżej której występuje 10% obj. populacji badanej próbki, $D_v(0,5)$ – wartość wymiaru cząstki, poniżej której występuje 50% obj. populacji badanej próbki, $D_v(0,9)$ – wartość wymiaru cząstki, poniżej której występuje 90% obj. populacji badanej próbki.

2.4. Badania czasu wiązania i zarabialności otrzymanych cementów

Czas wiązania opracowanych cementów określano w temp. $37 \pm 1^\circ C$ przy pomocy penetrometru o masie 160 ± 5 g, zakończonego igłą z płaską końcówką o $\varnothing = 1$ mm [12]. Po napełnieniu formy w kształcie walca o wymiarach $d = 10$ mm i $h = 5$ mm materiałem w stanie plastycznym przeprowadzono badanie poprzez opuszczanie końcówki penetrometru pionowo na jego powierzchnię i pozostawienie jej na

5 s. Igłę penetrometru opuszczano w odstępach dziesięciosekundowych aż do momentu, gdy przestała pozostawiać w materiale kolistego wgłębienia widoczne przy dwukrotnym powiększeniu. Za czas wiązania przyjmowano czas, jaki upłynął od końca mieszania do momentu, gdy igła nie pozostawia kolistych śladów na powierzchni cementu. Zastosowany penetrometr metryczny Gilmore'a nie był zgodny z normą ISO 6876 [13], gdyż charakteryzował się mniejszą średnicą igły i większym obciążeniem.

Do oceny zarabialności wytworzonych cementów, czyli zdolności do utworzenia homogenicznej mieszaniny z komponentu proszkowego i płynu, zastosowano pięciostopniową skalę: 1* – bardzo łatwo zarobić, 2* – łatwo zarobić, 3* – wymaga dłuższego zarabiania, 4* – trudno zarobić, 5* – nie można zarobić.

2.5. Badania wytrzymałości na ściskanie cementów

Wytrzymałość na ściskanie określano z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej LR 10K produkcji Lloyd Instruments, o zakresie pomiarowym 2–9500 N i szybkości posuwu głowicy $0,75$ mm/min.

Wymieszane cementy umieszczano z niewielkim nadmiarem w formach ze stali nierdzewnej w kształcie walców o $\varnothing = 4$ mm i $h = 6$ mm. Dla każdej serii badanego cementu przygotowano minimum 6 próbek. Po upływie 1 godziny, próbki szlifowano, wyjmowano z form, zanurzano w wodzie i przechowywano przez 23 godz. w suszarce utrzymującej temperaturę $37 \pm 1^\circ C$. Uzyskane wyniki przedstawiono jako wartości średnie.

2.6. Ocena kontrastu radiologicznego

Próbki do badań przygotowano w formie krążków o $\varnothing = 10$ mm i $h = 2$ lub 3 mm oraz wzorce z Al w formie prostopadłościaków o boku 10 mm i $h = 5$ mm, 6 mm, 7 mm i 8 mm. Próbki układano wraz z odpowiednimi wzorcami na filmie radiologicznym FOMA DENTIX do wykonywania zdjęć zgrzyzowych o wymiarach 30 mm \times 40 mm i czułości E (Kodak) oraz naświetlano promieniami X za pomocą aparatu do zdjęć zewnątrzustnych GENDEX DC DENS z zachowaniem warunków ekspozycji 65 kV i 7,5 mA. Odległość tubusa aparatu od powierzchni filmu wynosiła 2 cm. Po naświetlaniu film poddano obróbce w automatycznej wywoływarce RTG, uzyskując obrazy radiologiczne o różnym stopniu przeświecalności. Na wykonanych cyfrowych zdjęciach radiologicznych porównano wizualnie stopień przeświecalności krążka cementu i płytek wzorców Al.

W zastosowanej metodzie w przypadku wyższego kontrastu RTG na błonie po obróbce uzyskuje się obraz o wyższej przeświecalności. Materiały odpowiednie do wypełnień w endodoncji w formie kształtek o grubości 1 mm powinny posiadać kontrast porównywalny z płytką Al o grubości 3 mm. Przyjęty równoważnik Al dla warstwy zębiny o grubości 1 mm wynosi 1 mm, a dla 1 mm warstwy szkliva 2,1 mm.

2.7. Oznaczanie w związanym cemencie zawartości As i Pb rozpuszczalnych w rozcieńczonym kwasie solnym

Do oznaczenia zawartości arsenu i ołowiu w związanym cemencie zastosowano metodykę opisaną w normie [14].

Oznaczanie ołowiu wykonano metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej ze wzbudzeniem w płomieniu (FAAS), wykorzystując spektrometr SpektAA 200 firmy Varian. Pomiar wykonano przy długości fali 217 nm. Oznaczenie arsenu wykonano metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem spektrofotometru Spekol 11 firmy Carl Zeiss Jena. Oznaczenie polegało na zaabsorbowaniu arsenowodoru i pomiarze absorbancji przy długości fali 540 nm.

W celu przygotowania próbek do badań wymieszano wystarczającą ilość proszku i płynu każdego badanego cementu tak, aby otrzymać co najmniej 4 g cementu. Cementy w stanie plastycznym umieszczano w folii polietylenowej i zamykano szczelnie.

Tab. 1. Wpływ proporcji proszek/płyn oraz stężenia CaCl_2 na czas wiązania, wytrzymałość na ściskanie i zarabialność wytworzonych cementów w porównaniu do cementu odniesienia.

Nazwa cementu/spieku	Proporcja proszek/płyn [g/ml]	Rodzaj płynu	Czas wiązania [min]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Uwagi o zarabianiu
K1	3,6/1	15% CaCl_2	35	81,6±7,6	1*
B_2018	3,6/1	15% CaCl_2	27	136,8±9,3	1*
		10% CaCl_2	60	125,0±12,1	1*
	3,0/1	15% CaCl_2	48	94,0±6,8	1*
		10% CaCl_2	>60	86,2±5,6	1*

1* – bardzo łatwo zarobić

Tab. 2. Wpływ uziarnienia spieku na czas wiązania, wytrzymałość na ściskanie i zarabialność wytworzonych cementów.

Nazwa proszku ze spieku	Skład ziarnowy [μm]			Czas wiązania [min]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Uwagi o zarabianiu
	Dv (0,1)	Dv (0,5)	Dv (0,9)			
A_2018	1,049	7,932	25,043	38	121,5±9,9	1*
B_2018	0,905	7,984	29,601	27	136,8±9,3	1*

1* – bardzo łatwo zarobić

Tab. 3. Właściwości użytkowe cementów z różnym udziałem ZrO_2 w komponencie proszkowym, zarabianych przy proporcji 3,6 g proszku/1,0 ml 15% CaCl_2 .

Nazwa spieku	Udział ZrO_2 [%]	Czas wiązania [min]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Uwagi o zarabianiu
B_2018	0	27	136,8±9,3	1*
	10,0	48	140,2±6,5	1*
	20,0	50	118,5±7,9	1*
	22,2	53	111,4±7,2	1*
	25,0	>60	97,5±9,3	1*
	30,0	>60	95,9±3,7	1*
	40,0	>60	69,9±1,2	1*

1* – bardzo łatwo zarobić

Splaszczano cementy, ściskając palcami tak, aby powstały cienkie krążki. Następnie umieszczano krążki w cieplarni na 24 godziny w temperaturze $37\pm 1^\circ\text{C}$. Po upływie tego czasu rozkruszano krążki na drobny proszek w agatowym moździerzu z agatowym tłuczkiem. Otrzymany proszek przesiano przez sito o boku oczka $40\ \mu\text{m}$.

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. Wytworzenie cementu typu MTA oraz jego charakterystyka

Po mieleniu spieku i klasyfikacji ziarnowej na sicie $40\ \mu\text{m}$ otrzymano proszki o bardzo podobnym uziarnieniu: 50% obj. populacji było poniżej $7,932\ \mu\text{m}$ dla spieku A_2018 i $7,984\ \mu\text{m}$ dla spieku B_2018.

Następnie określono udziały komponentu proszkowego i płynu w cementach, wykorzystując spiek B_2018. W tym celu wytypowano dwie proporcje proszek/płyn, przy których zarabiano cementy (3,0 g/1,0 ml i 3,6 g/1,0 ml). Jako płyn stosowano świeżo przygotowany roztwór wodny CaCl_2 o stężeniu 10% mas. lub 15% mas. Dla przygotowanych cementów określono: zdolność do zarabiania, czas wiązania i wytrzymałość na ściskanie. Wszystkie cementy charakteryzowały się bardzo dobrą zarabialnością (tab. 1).

Cement uzyskany przy proporcji 3,6 g/1,0 ml z płynem będącym 15% mas. roztworem CaCl_2 charakteryzował się krótszym czasem wiązania niż cement odniesienia i znacznie wyższą wytrzymałością na ściskanie. Cement zarabiany przy tej samej proporcji płynem będącym 10% mas. roztworem CaCl_2 miał również wysoką wytrzymałość na ściskanie, jednak jego czas wiązania wynosił 60 min. W celu zbliżenia parametrów opracowywanego cementu do przyjętego wzorca sprawdzono czy obniżenie proporcji proszek/płyn

pozwole uzyskać oczekiwane parametry. Cementy zarabiane przy proporcji 3,0 g proszku na 1,0 ml 15% mas. roztworu CaCl_2 wykazały wytrzymałość na ściskanie $94,0\ \text{MPa}$ i czas wiązania 48 min. Po zarobieniu przy tej samej proporcji 10% mas. roztworem CaCl_2 czas wiązania wydłużył się jeszcze bardziej, a wytrzymałość spadła do $86,2\ \text{MPa}$. Biorąc pod uwagę parametry materiału odniesienia i uzyskane wyniki dla opracowywanego cementu do dalszych badań wytypowano proporcję 3,6 g proszku/1,0 ml płynu i roztwór zawierający 15% mas. CaCl_2 jako płyn do zarabiania cementu. Warto zauważyć, że pomimo mniejszej średnicy igły penetrometru i większego obciążenia niż zalecany w normie [13], czas wiązania otrzymanych materiałów jest krótszy niż podany przez Kaupa [15] dla stosowanych klinicznie cementów Biodentine i ProRoot MTA, dla których wynosi odpowiednio $85,66\ \text{min}$ i $228,33\ \text{min}$.

Następnie dla wytypowanej proporcji proszek/płyn oraz stężenia CaCl_2 w płynie do zarabiania cementu oceniono właściwości użytkowe cementu na bazie spieku A_2018, posiadającego niemal identyczny parametr Dv (0,5) jak spiek B_2018. Na bazie spieku A_2018 uzyskano cement o dłuższym czasie wiązania i mniejszej wytrzymałości na ściskanie (tab. 2). Taki wynik może świadczyć o tym, że mniejsze ziarna spieku B_2018 charakteryzujące się niższym Dv (0,1) skracają czas wiązania dzięki większej powierzchni właściwej, na której zachodzą reakcje wiązania. Zaobserwowano także, że szybciej związany cement wykazał większą wytrzymałość na ściskanie. Łatwe tworzenie zwartej konsystencji cementu poprzez szybciej zachodzące reakcje wiązania mniejszych ziaren powinno usprawnić pracę klinicytom podczas aplikacji.

Mając świadomość, że wprowadzenie do proszku czynnika dającego kontrast radiologiczny może także wydłużyć czas wiązania cementu, do dalszych badań wytypowano spiek B_2018.

Kolejnym etapem pracy było wprowadzanie do komponentu proszkowego czynnika dającego kontrast radiologiczny. Zastosowano ZrO_2 o uziarnieniu, którego wielkości charakterystyczne Dv (0,1), Dv (0,5) i Dv (0,9) wynosiły odpowiednio: $6,489\ \mu\text{m}$, $14,243\ \mu\text{m}$ i $25,899\ \mu\text{m}$. Wielkość charakterystyczna uziarnienia Dv (0,1) i Dv (0,5) tlenku cyrkonu była wyższa, a Dv (0,9) niższa niż użytego w badaniu kontrastu spieku B_2018.

Komponenty proszkowe złożone ze spieku B_2018 i z ZrO_2 mieszano przez 30 min w młynku obrotowo-wibracyjnym. Udział ZrO_2 w przygotowanych komponentach proszkowych mieścił się w zakresie 0–40% mas. (tab. 3). Zwiększenie udziału czynnika wprowadzającego kontrast we wszystkich badanych materiałach skutkowało wydłużaniem czasu wiązania. Przy 10% udziale ZrO_2 w komponencie proszkowym odnotowano niewielki wzrost wytrzymałości na ściskanie w stosunku do wytrzymałości cementu bez jego udziału. Według Colemana [13], ziarna tlenku cyrkonu o wielkości z zakresu $0,2\text{--}5,0\ \mu\text{m}$, które same nie uczestniczą w reakcjach wiązania cementu, mogą stanowić miejsca zarodkowania do strącania i wzrostu wczesnych produktów jego hydratacji. Stąd można wnioskować, że obserwowany wzrost wytrzymałości mógł wiązać się z obecnością bardzo drobnych ziaren ZrO_2 i ich wpływem na wzrost produktów hydratacji cementu. Natomiast przy wyższych udziałach w komponencie proszkowym ZrO_2 , będącego składnikiem inertnym w odniesieniu do reakcji wiązania cementu, odnotowywano spadek wytrzymałości na ściskanie. Niezależnie od udziału tlenku cyrkonu, wszystkie cementy cechowały się bardzo łatwą zarabialnością.

Chcąc potwierdzić bezpieczeństwo składu chemicznego opracowanego materiału, oznaczono zawartości As i Pb rozpuszczalnych w rozcieńczonym kwasie solnym w związanym cemencie przygotowanym na bazie spieku B_2018 z dodatkiem 25% mas. ZrO_2 oraz płynu będącego 15% roztworem $CaCl_2$. W badanym materiale zawartość arsenu i ołowiu pozostawała poniżej granicy oznaczalności zastosowaną metodą.

3.2. Ocena kontrastu radiologicznego

Dla wszystkich otrzymanych próbek cementów MTA zawierających ZrO_2 oceniono kontrast radiologiczny. Zgodnie z opisaną metodą przygotowano krążki cementów o grubości 3 mm. Następnie krążki umieszczano w górnej części kliszy, a płytki wzorcowe o różnych grubościach Al w jej dolnej części. Najgrubsza zastosowana płytka (8 mm) zawsze znajdowała się po prawej stronie kliszy. Po wykonaniu zdjęć (rys. 1) porównano stopień przeświecalności krążków i płytek. Zastosowana wizualna ocena pozwala stwierdzić, że tylko niektóre z wytworzonych cementów umożliwiają osiągnięcie mocniejszego kontrastu niż równoważniki przewidziane dla szkliwa i zębiny.

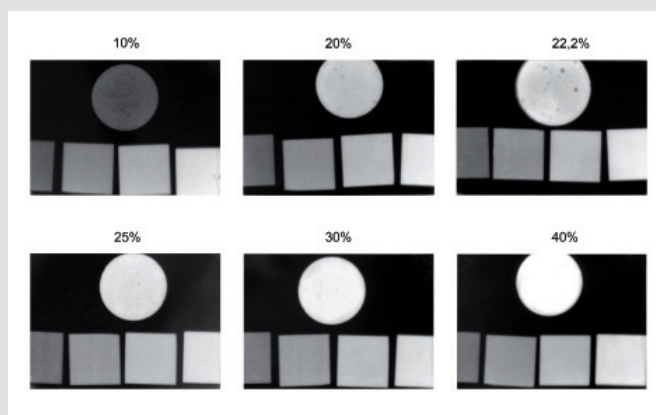
Próbka cementu zawierająca 10% mas. ZrO_2 pochłania promieniowanie RTG podobnie jak wzorec Al o grubości 5 mm, czyli jej stopień przeświecalności jest równoważny 3 mm zębiny z 1 mm warstwą szkliwa. Uzyskany wynik można uznać za porównywalny z przedstawionym przez Colemana [16] dla Biodentine (1,5 mm Al dla próbki o grubości 1 mm). Przy 20% mas. ZrO_2 w cemencie uzyskany stopień przeświecalności jest porównywalny ze wzorcem Al o grubości 7 mm. Cementy zawierające $\geq 25\%$ mas. ZrO_2 wykazują przeświecalność w stopniu takim samym lub wyższym niż wzorec płytki Al o grubości 8 mm, czyli równoważnym 6 mm zębiny z 1 mm warstwą szkliwa.

W normie ISO 9917-1 jako nieprzepuszczalny dla promieni RTG określono materiał, którego nieprzepuszczalność dla promieniowania jest co najmniej równoważna nieprzepuszczalności płytki aluminiowej o takiej samej grubości. Norma ta do oznaczenia nieprzepuszczalności dla promieniowania przewiduje analizę uzyskanych klisz z użyciem densytometru. Jednak w praktyce klinicznej do oceny stopnia wypełnienia kanału korzeniowego materiałem typu MTA najczęściej wykorzystuje się ocenę stopnia przeświecalności na standardowych zdjęciach RTG. Dobrze widoczny na takim zdjęciu materiał wypełniający kanał korzeniowy zęba zdecydowanie ułatwia stomatologom diagnostykę. Dlatego w niniejszej pracy zastosowano tę metodę do oceny kontrastu radiologicznego.

4. PODSUMOWANIE

W Zakładzie Biomateriałów w ramach realizowanego zadania opracowano nowy skład cementu typu MTA. Wytworzono spiek krzemianu trójwapnia i z jego udziałem opracowano szereg komponentów proszkowych. Jako czynnik dający kontrast radiologiczny zastosowano ZrO_2 w składzie nowego komponentu proszkowego, dzięki czemu wyeliminowano obecny w cemencie K1 tlenek bizmutu. Wytworzone komponenty proszkowe do cementu MTA różniły się zawartością wprowadzonego ZrO_2 . Wyniki badań otrzymanych cementów zarabianych w proporcji 3,6 g proszku/1,0 ml płynu będącego 15% roztworem $CaCl_2$ wskazują, że ilość wprowadzonego tlenu cyrkonu ma wpływ nie tylko na stopień przeświecalności cementu na zdjęciach RTG, lecz także wydłuża czas wiązania i obniża wytrzymałość na ściskanie.

Odpowiedni kontrast na zdjęciach RTG wykazują cementy zawierające 25–40% mas. ZrO_2 , o czym świadczy ich stopień przeświecalności będący na takim samym lub wyższym poziomie jak równoważnik Al odpowiadający 6 mm zębiny z 1 mm warstwą szkliwa. Ponadto cementy te charakteryzują się bardzo dobrą zarabialnością. Jako obiecujący materiał do wypełniania wstecznych kanałów



Rys. 1. Zdjęcia RTG krążków cementów o grubości 3 mm wytworzonych z różnym udziałem (% wt.) ZrO_2 oraz płytek wzorcowych Al o grubościach 5, 6, 7 i 8 mm. (Cechujący się najwyższą przeświecalnością wzorec Al o grubości 8 mm na każdym ze zdjęć znajduje jako skrajny po prawej stronie).

korzeniowych może być rozpatrywany opracowany cement typu MTA z udziałem 25% mas. ZrO_2 . Posiada on pożądane właściwości użytkowe, wystarczający kontrast radiologiczny i wytrzymałość na ściskanie większą niż cement K1 stanowiący materiał odniesienia. Poza osiągnięciem odpowiedniego kontrastu radiologicznego zaletą zastosowania tlenu cyrkonu (IV) w opracowanym cemencie będzie również wyeliminowanie problemu estetycznego związanego z przebarwieniami okolicznych tkanek struktur zęba, jaki pojawia się w cementach z udziałem tlenu bizmutu.

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

LITERATURA

- [1] Main C. i in., *Repair of Root Perforation Using Mineral Trioxide Aggregate: A Long-term Study*, „Journal of Endodontics” 2004, Vol. 30, No. 2, 80–83
- [2] Torabinejad M., Chivan N., *Clinical applications of mineral trioxide aggregate*, „Journal of Endodontics” 1999, Vol. 25, No. 3, 197–205
- [3] Balto H.A., *Attachment and Morphological Behavior of Human Periodontal Ligament Fibroblasts to Mineral Trioxide Aggregate: A Scanning Electron Microscope Study*, „Journal of Endodontics” 2004, Vol. 30, No. 1, 25–29
- [4] Eliasson S.T., Haasken B., *Radiopacity of impression materials*, „Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology and Oral Radiology” 1979, Vol. 47, No. 5, 485–491
- [5] Camilleri J., *Evaluation of the physical properties of an endodontic Portland cement incorporating alternative radiopacifiers used as root-end filling material*, „International Endodontic Journal” 2010, Vol. 43, No. 3, 231–240
- [6] Camilleri J., *Hydration mechanisms of mineral trioxide aggregate*, „International Endodontic Journal” 2007, Vol. 40, No. 6, 462–470
- [7] Camilleri J., *Characterization of hydration products of mineral trioxide aggregate*, „International Endodontic Journal” 2008, Vol. 41, No. 5, 408–417
- [8] Min K.S., Chang H.S., Bae J.M., Park S.H., Hong C.U., Kim E.C., *The induction of heme oxygenase-1 modulates bismuth oxide-induced cytotoxicity in human dental pulp cells*, „Journal of Endodontics” 2007, Vol. 33, No. 11, 1342–1346
- [9] Camilleri J., Montesin F.E., Papaioannou S., McDonald F., Pitt Ford T.R., *Biocompatibility of two commercial forms of mineral trioxide aggregate*, „International Endodontic Journal” 2004, Vol. 37, No. 10, 699–704
- [10] Sprawozdanie z realizacji projektu NR15003106: Badania nad syntezą cementów do wybranych zastosowań w endodoncji wraz z oceną ich biofunkcjonalności i biogodności.
- [11] Kurdowski W., *Chemia cementu i betonu*, Kraków 2010
- [12] ISO 9917-1 Stomatologia. Cementy wiążące z udziałem wody. Część 1: Cementy kwasowo-zasadowe w postaci proszku i płynu
- [13] ISO 6876 Stomatologia – Materiały do wypełniania kanału korzeniowego
- [14] ZN/BB/MSJ-01/2007 „Cement szkło-jonomerowy dla otocznirugii. Wymagania i badania”
- [15] Kaup M., Schafer E., Dammaschke T., *An in vitro study of different material properties of Biodentine compared to ProRoot MTA*, „Head & Face Medicine” 2005, Vol. 11, No. 16, 1–8
- [16] Coleman N.J., Li Q., *The impact of zirconium oxide radiopacifier on the early hydration behaviour of white Portland cement*, „Materials Science and Engineering: C” 2013, Vol. 33, No. 1, 427–433