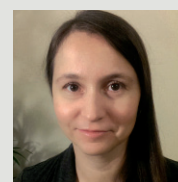


# Badanie wpływu dodatku kwasu jabłkowego na właściwości cementu szkło-jonomerowego

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.

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

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

## 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 polisole.

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 zateżaniu otrzymanego roztworu do pożądanego stężenia kopolimeru (50%) na wyparce obrotowej. Postęp reakcji i przebieg zateżania 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 zateżania 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.

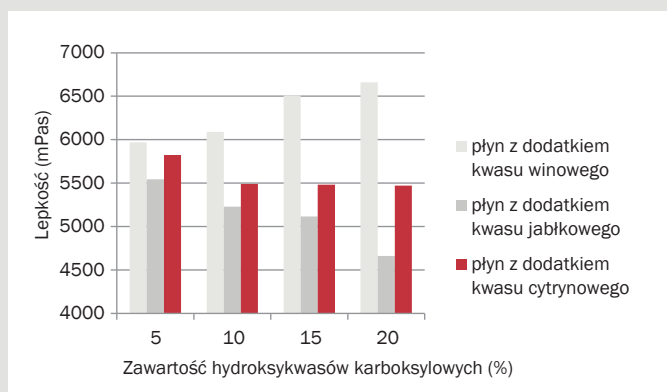
Dodatek rozpatrywanych hydroksykwasów karboksylowych do otrzymanego roztworu kopolimeru wpływał na zmianę jego lepkości, współczynnika załamania światła i gęstości (tabela 1).

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

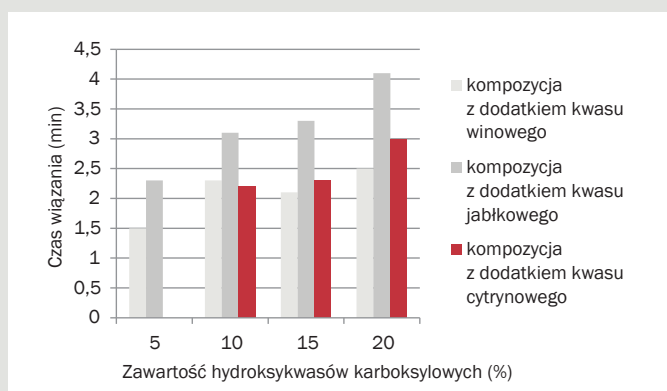
Rodzaj i zawartość hydroksykwasu karboksylowego w roztworze kopolimeru [%]	Współczynnik załamania światła	Gęstość [g/ml]	Lepkość, [mPas]	
Kwas winowy	5	1,430	1,2472	5968
	10	1,433	1,2668	6091
	15	1,436	1,2837	6510
	20	1,442	1,3012	6661
Kwas cytrynowy	5	1,430	1,2442	5823
	10	1,433	1,2562	5489
	15	1,436	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.

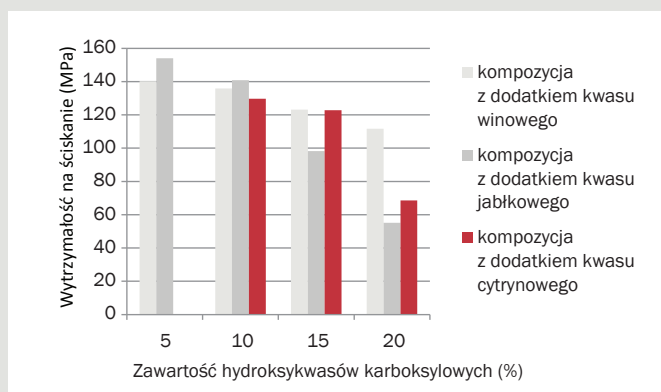
także, że im większa była zawartość kwasu w kompozycji, tym silniejszy był jego wpływ na czas wiązania cementu. Najlepsze wyniki uzyskano dla kompozycji z kwasem jabłkowym, którego 10% zawartość powodowała wzrost czasu wiązania do ponad 3 minut, a dodatek 20% skutkowało wzrostem czasu wiązania przekraczającym 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 otocznictwa*, „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.