

## POROZNA STRUKTURA DENTALNIH CEMENATA

Aleksandra Milutinović-Nikolić, Zorica Vuković, Dušan Jovanović,  
Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju u Beogradu  
Vesna Medić, Klinika za stomatološku protetiku, Stomatološkog fakulteta u Beogradu

**Sadržaj** – Dentalni cementi koji se koriste kao vezivni materijali za trajno fiksiranje fiksnih nadoknada u stomatološkoj protetici predstavljaju hemijski veoma raznorodne supstance. Izbor vrste cementa zavisi od velikog broja funkcionalnih i bioloških zahteva određenog kliničkog problema, kao i uslova rukovanja. Cilj ovog rada bio je utvrđivanje porozne strukture različitih dentalnih cemenata, kao dopunskog parametra koji treba da utiče na izbor vrste cementa koji se koristi u protetici. Utvrđeno je da postoje značajne razlike u ukupnoj zapremini pora ispitivanih cemenata kao i raspodeli veličine pora. Analiza dobijenih rezultata pokazuje da ispitani cement na bazi smola ima najmanju poroznost, pri čemu su sve detektovane pore manje od 20 nm. Zbog toga korišćenje ove vrste cementa predstavlja rešenje koje najbolje štiti od prodora oralnih tečnosti, bakterija i bakterijskih toksina u nezaštićen dentin zuba.

### 1. UVOD

Na tržištu je dostupan veliki broj dentalnih cemenata koji se koriste kao vezivni materijali za trajno fiksiranje fiksnih nadoknada u stomatološkoj protetici. Ovi materijali su različitog hemijskog sastava, i shodno tome različitih mehaničkih i biokompatibilnih svojstava. Dentalni cementi najčešće nastaju kiselo-baznom reakcijom između kisele tečnosti i baznog praha koji u kombinaciji daju matriks u koji se ugrađuju čestice praha. U najvećem broju slučajeva prah su ZnO ili alumosilikatno staklo, a tečnost fosforna ili poli(akrilna) kiselina. Posebnu grupu cemenata čine cementi na bazi smola [1, 2].

Cinkfosfatni cement je najstariji cementirajući agens. Njegova svojstva su najviše ispitana i često se koristi kao standard radi upoređivanja drugih materijala sa njim. Cinkfosfatni cement sadrži cinkfosfatni matriks nastao reakcijom ZnO i fosforne kiseline unutar koga su ugrađene neizreagovane čestice ZnO veličine 2-8  $\mu\text{m}$ . Prah najčešće sadrži 90 % ZnO i 10 % MgO.

Prednosti ove vrste cementa su u velikoj pritisnoj čvrstoći, zadovoljavajućoj debljini cementnog filma kao i dugotrajnoj potvrdi o kliničkoj prihvatljivosti ove vrste cementa i lakom rukovanju. Mane ove vrste cementa ogledaju se u iritirajućem efektu na pulpu, nemogućnosti hemijskog vezivanja ove vrste cementa za strukturu zuba i odsustvo antikariesnog efekta [1, 2].

Cink poli(karboksilatni) cement ili cink poli(akrilatni) cement predstavlja jedan od prvih hemijski adhezivnih dentalnih materijala. Pri mešanju ZnO sa poli(akrilnom) kiselinom nastaje cink poli(karboksilatni) umreženi polimer unutar koga su ostale ugrađene neporeagovane čestice ZnO. Tečna komponenta ovih cemenata je 32-43 % vodeni rastvor poli(akrilne) kiseline relativno visoke molekulske mase. Prah sadrži i do 4 % SnF<sub>2</sub> koji prevashodno služi za ojačavanje a

neznatno u zaštiti od kariesa, jer se fluoridi veoma malo izlužuju.

Ovu vrstu cementa pulpa dobro podnosi. Druga prednost ove vrste cementa predstavlja sposobnost hemijskog vezivanja ove vrste cementa za strukturu zuba. Nedostatak ove vrste cementa je skraćeno vreme rada, tako da se sa ovom vrstom cementa mora da radi izuzetno brzo. Pored toga poli(karboksilatni) cementi imaju malu mehaničku čvrstoću [1, 2].

Staklo-jonomerni cementi predstavljaju materijale nastale ugradnjom čestica alumosilikatnog stakla u umreženi polimer. Praškastu komponentu ove vrste cemenata čine čestice u kiselini rastvorljivog kalcijum- aluminijumfluoro-silikatnog stakla kao i prahova SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, dok je tečna komponenta rastvor polimera ili kopolimera akrilne kiseline. Ovi cementi se dobro hemijski vezuju za gleđ i dentin, poseduju antikaries efekat, koeficijent termičkog širenja im je sličan zubima, imaju veliku pritisnu čvrstoću i malu rastvorljivost. Mana im je što imaju inicijalno nisku pH i što su osetljivi na kontaminaciju vlagom kao i dehidraciju [1, 2].

Kao generalno pravilo važi da su cementi na bazi smola najbolja vrsta cementa za primenu u protetici [3]. Savremeni cementi na bazi smola aktivirani su vidljivom svetlošću, hemijski ili istovremeno i hemijski i svetlošću (dvostruka aktivacija). Matriks čini smola na bazi bisfenol A diglicidilmetakrilata (BIS-GMA) ili uretan dimetakrilatna smola. Kompozit je ispunjen sa 30 do 80 mas. % čestica nanometarskih dimenzija (na primer kvarca, SiO<sub>2</sub> stakla). Smole sa dvostrukim afinitetom, koje se vezuju i za strukturu zuba i za metale, sadrže i hidroksietilmetakrilat (HEMA), N-metakriloil-5- aminosalicilnu kiselinu (5-NMSA) i 10-metakriloiloksidecil dihidrogen fosfat (MDP) kao adhezivne monomere [4].

Cementi na bazi smola poseduju veliku pritisnu čvrstoću i malu rastvorljivost. Glavna mana im je što mogu imati iritirajući efekat na zubnu pulpu i skupljanje u toku procesa umrežavanja, pri čemu se stvara kapilarni prostor na dodirnoj površini cement-dentin [1, 2].

Svaki od navedenih cemenata je po nekim svojim svojstvima bolji od drugih. Po određenim svojstvima moguće je rangirati kvalitet dentalnih cemenata, tako na primer, po pritisnoj čvrstoći cementi se mogu poredati od najjačeg do najslabijeg: cementi na bazi smola, staklo-jonomer, cinkfosfatni, poli(karboksilatni) cementi. Po istom redosledu cementi se mogu poredati i od najmanje rastvornog do najrastvornijeg [1, 2].

Literaturni podaci koji govore o poroznosti pojedinih vrsta cemenata uglavnom se zasnivaju na mikroskopskim merenjima [5-8], dok su porozimetrijska merenja korišćenjem metode živine porozimetrije reda i nije izvršena uporedna

analiza većeg broja različitih dentalnih cementa [9-11].

Metoda živine porozimetrije se zasniva na principu utiskivanja žive u pore pod dejstvom pritiska. Na ovaj način moguće je detektovati samo otvorene pore, koje su jedino i značajne za analizu prodora neželjene tečnosti do unutrašnjosti zuba. Na osnovu ove metode moguće je izračunati veći broj teksturalnih parametara, kao što su: prečnik pora, ukupna zapremina pora, specifična ukupna zapremina pora, specifična površina, ukupna poroznost, raspodela veličine pora po prečnicima i dr. [12].

Uobičajena je podela pora na mikropore čiji je prečnik manji od 2 nm, mezopore ( $2 \text{ nm} < D < 50 \text{ nm}$ ) i makropore ( $D > 50 \text{ nm}$ ) [13]. Živinom porozimetrijom moguće je detektovati mezopore veće od 7,5 nm, kao i makropore.

S obzirom da bi idealan dentalni cement trebalo da bude bez bilo kakvih šupljina prisustvo makropora predstavlja neželjenu pojavu, dok je poželjno svesti sadržaj mezopora na minimum. Cilj ovog rada bio je utvrđivanje porozne strukture različitih dentalnih cementa, kao dopunskog parametra koji treba da utiče na izbor vrste cementa koji se koristi u protetici.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

U radu su korišćeni sledeći komercijalni cementi:

- Cinkfosfatni cement, proizvođača Harvard Cement, Velika Britanija (označen sa ZnP);
- Poli(karboksilatni) cement, proizvođača Harvard Cement, Velika Britanija (označen sa PK);
- Staklo-jonomer - glassionomer GC Fuji I, proizvođača GC America, SAD (označen sa GI);
- Cement na bazi smola, poznat pod zaštićenim nazivom Panavia F, proizvođača Kuraray Co. Ltd. Japan (označen sa SP).

Svi navedeni cementi dobijaju se mešanjem dveju komponenata (A i B) u tačno definisanom odnosu. Uzorci su pripremani u skladu sa proizvođačkim uputstvom i izrađeni u obliku cilindra prečnika 8 mm.

Prva tri ispitana cementa imaju komponentu A u obliku praha, a komponentu B u obliku tečnosti, dok cement na bazi smola nastaje mešanjem dveju pasta u odnosu 1:1. Praškasta komponenta ZnP i PK predstavlja smešu prahova ZnO i MgO u odnosu 10:1. Kod ZnP komponenta B je fosforna kiselina. Odnos komponenata A i B je 1,8 : 1, vreme mešanja je 1,5 min, a očvršćavanja 3,5- 5min. Odnos komponente A i B-poli(akrilne) kiseline kod PK, je 3,6 : 1. Vreme mešanja 1 min, a očvršćavanja 2 – 4 min.

Tačan sastav GI i SP nije dat u proizvođačkoj deklaraciji. Staklo-jonomerni cement (GI) formira se mešanjem komponenata A i B u odnosu 1,8 : 1. Vreme mešanja je 20 s, a očvršćavanja 2,5-3min. Cement na bazi smola SP sadrži i sledeće komponente u pastama A i B: HEMA, 5-NMSA i MDP. Paste A i B mešaju se u odnosu 1:1 u trajanju od 20 s i očvršćavaju od 20 s do 3 minuta.

Gustina uzoraka određivana je korišćenjem piknometarske metode [14].

Porozna struktura ispitivana je metodom živine porozimetrije. U radu je korišćen Carlo Erba Porosimeter 2000, koji radi u opsegu pritisaka 0,1-200 MPa, što odgovara prečniku pora od 7,5 do 15000 nm.

## 3. REZULTATI I DIKUSIJA

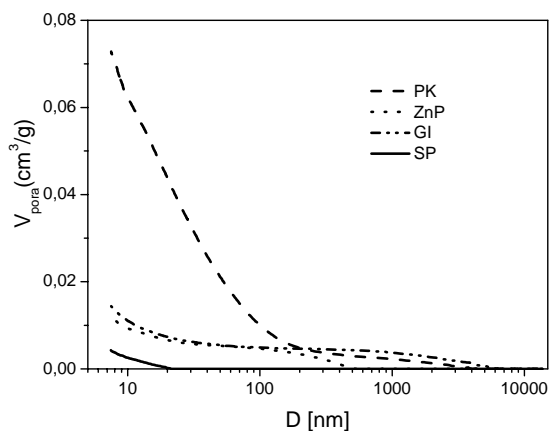
U Tabeli 1. dat je pregled rezultata merenja gustine i nekih osnovnih svojstava porozne strukture dobijenih na osnovu merenja živinom porozimetrijom.

Tabela 1. *Gustina i osnovna svojstva porozne strukture dentalnih cementa*

Oznaka uzorka	Gustina $\text{g/cm}^3$	$V_{\text{uk}}$ $\text{mm}^3/\text{g}$	Poroznost %
ZnP	3,25	12,27	3,84
PK	2,57	72,91	15,80
GI	1,88	14,42	2,64
SP	1,70	4,28	0,72

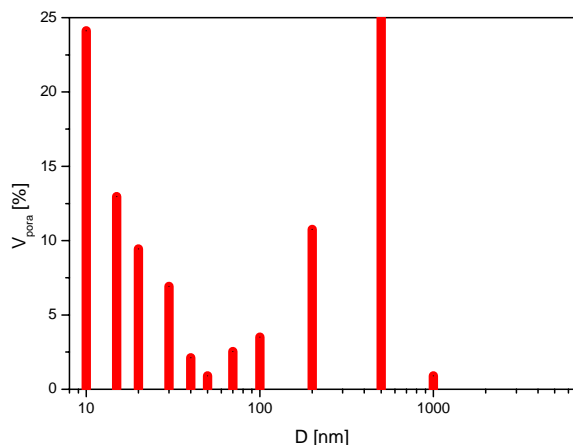
Gde je  $V_{\text{uk}}$  - specifična ukupna zapremina pora

Na sl. 1. prikazane su integralne krive raspodele pora ispitanih dentalnih cementa. Radi boljeg sagledavanja teksturalnih svojstava ispitivanih cementa za svaki od cementa na slikama 2-5 dati su histogrami raspodele veličine pora po prečnicima.

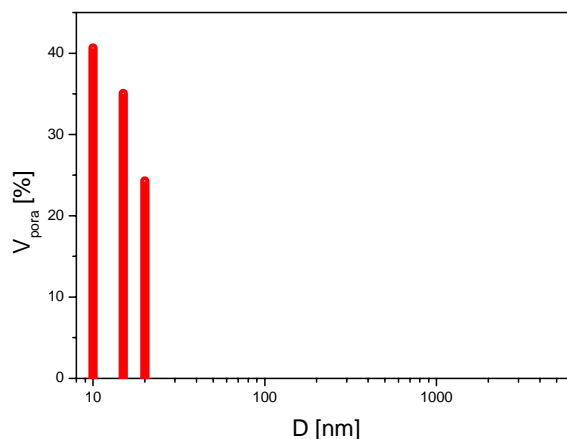


Sl.1. *Integralne krive raspodele veličine pora po prečnicima ispitivanih dentalnih cementa*

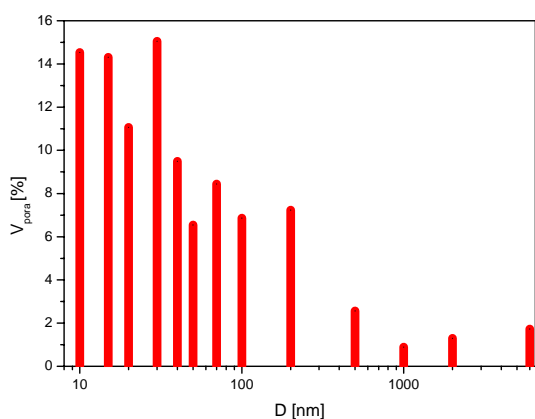
Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 1 i na sl. 2 uočavamo da poli(karboksilatni) cement ima najveću poroznost kao i specifičnu ukupnu zapreminu pora. Ako analiziramo histogram na sl. 3 uočavamo da ova vrsta cementa ima malu zastupljenost makropora većih od 1  $\mu\text{m}$  (~3 %), veću zastupljenost makropora u intervalu 50 nm - 1  $\mu\text{m}$  je (~26 %) i najveći broj pora u mezoporoznoj oblasti 7,5- 50 nm (~71 %). Ako se porozna struktura uvrsti kao kriterijum za izbor vrste cementa u protetici, onda poli(karboksilatni) cement predstavlja najnepovoljnije rešenje.



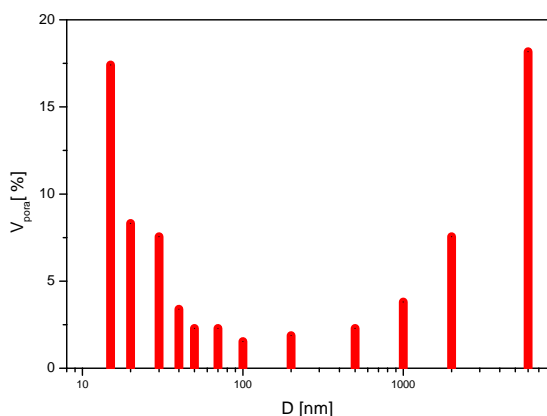
Sl.2. Histogram raspodele veličine pora po prečnicima za cinkfosfatni cement



Sl.5. Histogram raspodele veličine pora po prečnicima za cement na bazi smola



Sl.3. Histogram raspodele veličine pora po prečnicima za poli(karboksilatni) cement



Sl.4. Histogram raspodele pora veličine po prečnicima za staklo-jonomerni cement

Upoređujući rezultate koji su dobijeni za cinkfosfatni i staklo-jonomerni cement može se konstatovati da po nekim teksturalnim svojstvima cinkfosfatni cement predstavlja bolji izbor, dok po drugim prednost treba dati staklo-jonomernom cementu. Cinkfosfatni cement ima manju specifičnu ukupnu zapreminu pora od staklo-jonomernog cementa, a veću poroznost. Kod cinkfosfatnog cementa nisu nađene makropore veće od 1  $\mu\text{m}$  je, a kod staklo-jonomernog cementa je čak ~26 % pora u ovoj oblasti. Što se tiče makropora u intervalu 50 nm - 1  $\mu\text{m}$  one su zastupljenije kod cinkfosfatnog cementa ~43,5 %, dok je njihova zastupljenost kod staklo-jonomernog cementa manja ~12 %. Kad je u pitanju mezoporozna oblast porozna struktura ovih cemenata je veoma slična. Staklo-jonomerni cement ima ~62 % pora u ovoj oblasti, a cinkfosfatni cement ~56,5 %.

Ispitivani cement na bazi smola pokazao je najpoželjniju poroznu strukturu za primenu u protetici, na osnovu svih analiziranih parametara. Ova vrsta cementa imala je ubedljivo najmanju poroznost i specifičnu ukupnu zapreminu pora. Pored toga, sve identifikovane pore nalaze se u mezoporoznoj oblasti, pri čemu su sve pore manje od 20 nm.

#### 4. ZAKLJUČAK

Ispitivana je porozna struktura sledećih komercijalnih cemenata metodom živine porozimetrije: cinkfosfatni cement i poli(karboksilatni) cement, proizvođača Harvard Cement, staklo-jonomerni, GC Fuji I, proizvođača GC America, SAD i cement na bazi smola, Panavia F, proizvođača Kurraray Co. Ltd. Japan.

Utvrđeno je da ako se porozna struktura uvrsti kao kriterijum za izbor vrste cementa u protetici, onda poli(karboksilatni) cement predstavlja najnepovoljnije, a cement na bazi smola najpovoljnije rešenje. Poli(karboksilatni) cement ima najveću poroznost kao i specifičnu ukupnu zapreminu pora, dok cement na bazi smola ima najmanje vrednosti ovih osnovnih svojstava porozne strukture.

Prednost cementa na bazi smola sastoji se i u tome što se kod ovog cementa sve identifikovane pore nalaze se u mezoporoznoj oblasti, pri čemu su sve pore manje od 20 nm. Zbog toga korišćenje cementa na bazi smola predstavlja rešenje koje najbolje štiti od prodora oralnih tečnosti, bakterija i bakterijskih toksina u nezaštićen dentin zuba.

*Ovaj rad je delimično finansiran od strane Ministarstva za nauku i zaštitu životne sredine Vlade Republike Srbije.*

## LITERATURA

- [1] K. J. Anusavice, *Phillios' science of dental materials*, Philadelphia: W. B. Saunders Co. 1996.
- [2] <http://www.brooks.af.mil/dis/DMNOTES/cements.pdf>
- [3] F.J.T. Burke, G.J.P. Fleming, D. Nathanson, P.M. Marquis, "Are Adhesive Technologies Needed to Support Ceramics? An Assessment of the Current Evidence", *J. Adhes. Dent.* vol. 1, pp. 7-22, 2002.
- [4] D. McComb, "Adhesive luting cements - classes, criteria, and usage", *Compend. Contin. Ed. Dent.* vol. 17, pp. 759-773, 1996.
- [5] J. Geirson, J.Y. Thompson, S.C. Bayne, "Porosity evaluation and pore size distribution of a novel directly placed ceramic restorative material", *Dent. Mater.* vol. 20, pp. 987-995, 2004.
- [6] C. Hintschich, E. Raithel, G.T. Craig, G. Bernatzky, E. Alzner, I.M. Brook, R. Collin, "Glass-Ionomer cement: evaluation as an orbital implant", *Graefes Arch. Clin. Exp. Ophthalmol.* vol. 237, pp. 169-174, 1999.
- [7] B.W. Bartenshaw, V. Piddock, "Porosity in water-based dental luting cements", *J. Mater. Sci.-Mater. M.*, vol. 4 (4), pp. 415-417, 1993.
- [8] G.J.P. Fleming, A.A. Farooq, J.E. Barralet, "Influence of powder/liquid mixing ratio on performance of a restorative glass-ionomer dental cement", *Biomaterials* vol. 24, pp. 4173-4179, 2003.
- [9] T. Kuhn, M. P. Jones, "A Model for the dissolution and fluoride release from dental cements", *Biomater. Med. Devices Artif. Organs.* vol. 10(4), pp. 281-293, 1983.
- [10] L. Vujošević, K. Obradović-Đuričić, "Poroznost tvrdih dentalnih tkiva", *Stomatol. Glas. Srb.* vol. 36(2), pp. 95-100, 1989.
- [11] K.E. Watson, K.S. Tenhuisen, P.W. Brown, "The formation of hydroxyapatite-calcium polyacrylate composites", *J. Mater. Sci.-Mater. M.*, vol. 10, pp. 205-213, 1999.
- [12] P. A. Webb, Cl. Orr, *Analytical methods in fine particle technology*, Norcross, GA USA: Micrometrics Instrument Corporation, 1997.
- [13] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, London: Academic Press, 1999.
- [14] S. H. Gregg and K. S. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, New York: Academic Press, 1967.

**Abstract** – Dental luting cements used for prosthetic bonding are chemically divergent substances. The choice of cement is mandated to a large degree by functional and biological demands of particular clinical situation, as well as handling characteristics. The goal of this paper was to establish the porous structure of different dental cements as additional parameter that should influence the choice of type cement used in prosthetics. The significant difference in total pore volume as well as distribution of pore size was found between investigated cements. Analysis of obtained results indicates that resin based cement exhibits the lowest porosity, at the same time having only pores smaller than 20 nm. Therefore the application of this type of cement is the solution that most efficiently protects the interior of tooth from penetration of oral fluids, bacteria and bacterial toxins into unprotected dentine.

## POROUS STRUCTURE OF DENTAL CEMENTS

Aleksandra Milutinović-Nikolić, Zorica Vuković, Dušan Jovanović, Vesna Medić