

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

ДИПЛОМНА РОБОТА

на здобуття другого (магістерського) рівня вищої освіти

на тему:

«Шляхи хімічної модифікації стоматологічних цементів»

Виконав:

студент II курсу, групи Х-2м

спеціальності 102 – хімія

Романишин М.В.

Керівник: к. ф. м. н. доц. Складанюк М.Б.

Рецензент: к.т.н. доц. Микитин І.М.

Івано-Франківськ – 2023

Романишин М.В. Шляхи хімічної модифікації стоматологічних цементів.

- Дипломна робота з напрямку підготовки 102–хімія. – Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника. – Івано-Франківськ, 2023, 28 с.

Дипломна робота є рукопис, що містить опис стоматологічних цинк-фосфатних, силікофосфатних, силікатних, склоіономерних і МТА-цементів на основі мінерал-триоксид-агрегату, оцінка їх хімічної модифікації, якісна характеристика складу і властивостей цементів. Охарактеризовано основні стадії формування склоіономерного цементу, його хімічну модифікацію та синтез, а також мінерального триоксидного наповнювача. Під час дослідження оцінили вплив додавання деяких лужних солей, як хлорид кальцію (CaCl_2), оксид кальцію (CaO), фторид натрію (NaF) і нітрат кальцію $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ до цементу МТА і СЦ і оцінили час їх схоплювання, профіль вивільнення іонів кальцію, рН. Первинний і кінцевий час схоплювання цементів вимірювався за допомогою голчастого апарату Gillmore. Під час дослідження цементи МТА, що містять CaO , продемонстрували вищі показники ніж в СЦ, а NaF продемонстрували менше вивільнення кальцію. Цементи СЦ, що містять CaCl_2 і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ призводять до значно більшого вивільнення кальцію в порівнянні з МТА, а NaF більше виділення фтору. Крім того, досліджувалися переваги між стандартним склоіономерним цеметом зі звичним вмістом сполук і СЦ, який містить в собі CaCl_2 і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ призвело до значно більшого вивільнення кальцію. Цементи МТА, що містили додані в свій склад CaCl_2 та CaO , продемонстрували вищі показники виділення кальцію, ніж стандартний МТА, а цемент МТА, який містив NaF продемонстрував менше вивільнення кальцію порівняно з звичайним МТА(табл.1). При зміні рН при зануренні в фізіологічний SBF-розчин вищі показники були в МТА: 8.55 проти 8.03 в СЦ (таб.3). По часу остаточного схоплювання найкращий показник спостерігалися в МТА+5% CaO 14.08 ± 0.7 , а в СЦ+5% CaO 40.21 ± 0.94 (таб.2). Літ. 18,21,23,24.

Ключові слова: склоіономерний цемент, мінерал триоксид агрегат, лужні солі, SBF-розчин, голчастий апарат Гілмора.

M.V. Romanyshyn Ways of chemical modification of dental cements.

- Thesis on the field of preparation 102–chemistry. - Prykarp. national University named after V. Stefanyka. - Ivano-Frankivsk, 2023, 30 p.

The thesis is a manuscript containing a description of dental zinc-phosphate, silico-phosphate, silicate, glass-ionomer and MTA cements based on mineral-trioxide-aggregate, evaluation of their chemical modification, qualitative characteristics of the composition and properties of cements. The main stages of glass ionomer cement formation, its chemical modification and synthesis, as well as mineral trioxide filler are characterized. During the study, the effect of adding some alkaline salts such as calcium chloride (CaCl_2), calcium oxide (CaO), sodium fluoride (NaF) and calcium nitrate [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] to MTA and CIC cement was evaluated and their setting time, profile release of calcium ions, pH. The initial and final setting times of the cements were measured using a Gillmore needle apparatus. In the study, MTA cements containing CaO showed higher rates than those in SAC, while NaF showed less calcium release. CIC cements containing CaCl_2 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ lead to a significantly greater release of calcium compared to MTA, and NaF to a greater release of fluorine. In addition, the advantages between the standard glass ionomer cement with the usual content of compounds and SIC, which contains CaCl_2 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, led to a significantly greater release of calcium. MTA cements containing added CaCl_2 and CaO showed higher calcium release rates than standard MTA, and MTA cement containing NaF showed less calcium release compared to regular MTA (Table 1). When the pH changed during immersion in the physiological SBF solution, the indicators were higher in the MTA: 8.55 versus 8.03 in the SIC (tab. 3). According to the time of final setting, the best indicator was observed in MTA+5% CaO 14.08 ± 0.7 , and in SIT+5% CaO 40.21 ± 0.94 (table 2).

Keywords: glass ionomer cement, mineral trioxide aggregate, alkaline salts, SBF solution, Gilmore's needle apparatus.

Зміст

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	8
1.1. Види стоматологічних цементів.....	8
1.1.1.Цинк-фосфатні цементи.....	9
1.1.2. Силікатні цементи.....	10
1.1.3 Силікофосфатні цементи.....	11
1.1.4. Цинкооксидевгенольні цементи.....	12
1.1.5. Полімерні стоматологічні матеріали, що містять гідроксид кальцію.....	13
1.1.6. Цемент парацин.....	13
1.1.7. Полікарбоксилатні цементи.....	13
1.1.8. Цинксульфатні цементи.....	14
1.1.9.Склоіономерні цементи.....	14
1.1.10. МТА (Мінерал Триоксид Агрегат).....	16
 РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	18
2.1. Основна реакція твердіння склоіономерного цементу.....	18
2.2. Синтез склоіономерних цементів.....	19
2.3. Хімічна модифікація цементу МТА і СІЦ для зменшення часу схоплювання та покращення біоактивних властивостей шляхом додавання лужних солей.....	20
2.3.1. Мінеральний триоксидний наповнювач (МТА) як об'єкт дослідження.....	21
2.3.2.Вплив різних чинників на цементі МТА і СІЦ та їх характеристика.....	22
2.3.3. Оцінка часу схоплювання за допомогою голчастого Апарату Гілмора.....	23
2.3.4. Варіації рН.....	24
2.3.5. Статистичний аналіз.....	24

2.4. Внесення в стоматологічні цементі додаткових хімічних речовин.....	24
2.4.1. Використання кальцій карбонату.....	25
2.4.2. Використання кальцій фосфату.....	27
2.4.3. Додавання розгалужених полімерів.....	27
2.4.4. Додавання силікатів.....	29
2.4.5. Додавання керамічних наповнювачів.....	30
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ.....	32
3.1. Модифіковані склоіономерні цементі.....	32
3.2. Вивільнення іонів кальцію.....	32
3.3. Час схоплення стоматологічних цементів	
СІЦ і МТА.....	34
3.4. Варіації рН.....	35
ВИСНОВКИ.....	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	41

ВСТУП

Актуальність теми. Дослідження стоматологічних цементів і оцінка хімічної модифікації є важливим аспектом у сфері хімії та медицини. Розгляд різних груп стоматологічних цементів виявляють якісну характеристику складу і властивостей цементів, а також за допомогою аналізу і методів дослідження оцінюється порівняльна характеристика того чи іншого стоматологічного цементу, хімічна відмінність, переваги одним над іншим цементом та виокремити кращі за хімічними властивостями для ефективного застосування їх у медицині.

Мета та завдання дослідження. *Мета роботи полягає у дослідженні, розгляді та аналізі асортименту стоматологічних цементів, оцінити хімічні властивості різних видів і виділити переваги одного цементу над іншими.*

Об'єктом дослідження є стоматологічні цементи.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- Проаналізувати широкий асортимент стоматологічних цементів, дати їм хімічну характеристику.
- Промодифікувати стоматологічні цементи і виокремити окремі види за хімічними властивостями.

Наукова новизна одержаних результатів: в ході досліджень виділено стоматологічні склоіономерні і МТА-цементи з найоптимальнішими хімічними модифікаціями для практичного застосування в медичній діяльності.

Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні хімічної модифікації стоматологічних цементів, зокрема склоіономерних та МТА-цементів, виокремленні їхніх найкращих хімічних якостей і властивостей для практичного застосування в стоматології, а також формулюванні висновків і оформленні тексту рукопису.

Структура і обсяг роботи. Структура роботи обумовлена метою і завданнями. Робота складається із вступу, трьох розділів, висновків та списку

використаних джерел (28 найменувань). Повний обсяг дипломної роботи складає 40 сторінок.

Практичне значення одержаних результатів

Виокремлено стоматологічні склоіономерні та МТА-цементи з найкращими хімічними модифікаціями для медичного практичного застосування.

РОЗДІЛ 1

Літературний огляд

Цементи залежно від складу й призначення поділяються на такі типи:

- ✓ цинк-фосфатні;
- ✓ бактерицидні;
- ✓ силікатні;
- ✓ цемент парацин;
- ✓ силікофосфатні;
- ✓ цинкооксидевгенольні;
- ✓ полімерні;
- ✓ полікарбоксилатні;
- ✓ склоіономерні;
- ✓ цинксульфатні [1].



а



б



Мал.1.1. Стоматологічні цементи

Стоматологічні цементи можуть мати різноманітний склад: до складу може входити фосфат цемент, який включає 90% оксиду цинку, оксид магнію, кремнеземи, ортофосфорну кислоту; стоматологічні цементи на основі силікатовмісної суміші, до складу яких входить алюмосилікат і ортофосфорна кислота.

1.1.1.Цинк-фосфатні цементи

Поділяються на два типи: дрібнодисперсні та середньої дисперсності. Кожний тип цементу відповідно, поділяється на два класи: швидкого і простого твердіння.

Склад цинк-фосфатного цементу:

Порошок:

- ✓ ·оксид цинку – 75-90 %
- ✓ ·оксид магнію – 5-13%
- ✓ ·двоокис кремнію – 0,05-5%
- ✓ ·триокис вісмуту –0,001%

Рідина:

✓ ·розчин ортофосфорної кислоти 70%, що містить домішок алюмінію й оксиду цинку [2].

Основні вимоги до цинк-фосфатних цементів: порошок не має містити сторонніх домішок, пігмент має бути рівномірно розподілений у порошку, рідина повинна бути прозорою, без каламуті й осаду, при змішуванні цементу не має бути газовиділення і грудкоутворення, затверділий цемент повинен відповідати еталону щодо кольору, тобто при п'ятиденному триманні у воді при температурі 37°C не змінювати його[3].



Мал. 1.2. Цинк-фосфатний цемент

1.1.2. Силікатні цементи

Порошок силікатного цементу за своїм складом має різницю від порошку фосфатного цементу: це є тонко здрібнене кислоторозчинне скло, яке містить алюміній-силікати, фтористі сполуки і пігменти. У порошках цементів високої якості є значна кількість (до 15%) фтористих сполук. Фтористі сполуки зумовлюють антикаріозні властивості силікатних цементів. Основною вадою пломб із силікатного цементу є відносно значна розчинність[4].



Мал. 1.3. Силікатний цемент

1.1.3. Силікофосфатні цементи

За хімічними та фізичними якостями цей пломбувальний матеріал займає середнє місце між цинк-фосфатними і силікатними цементами. Вимоги до силікофосфатних цементів такі самі, як і до силікатних цементів.



Мал. 1.4. Силікофосфатний цемент

1.1.4.Цинкоксидевгенольні цементи

Цементи на основі оксиду цинку та евгенолу. Це вискоєфективні ендогерметики. Їх основу складає рідко замішана цинкоксидевгенольна паста, що твердіє в кореновому каналі протягом 12—24 год.



Мал.1.5. Цинкооксидевгенольний цемент

Цинкооксидевгенольні цементи легко вводяться в кореневий канал, мають антисептичні, протизапальні властивості, оптимальний час твердіння, вони рентгеноконтрастні, не змінюють об'єму і форми, адгезивні, біологічно нейтральні, виведені за верхівку — розсмоктуються.

1.1.5. Полімерні стоматологічні матеріали, що містять гідроксид кальцію.

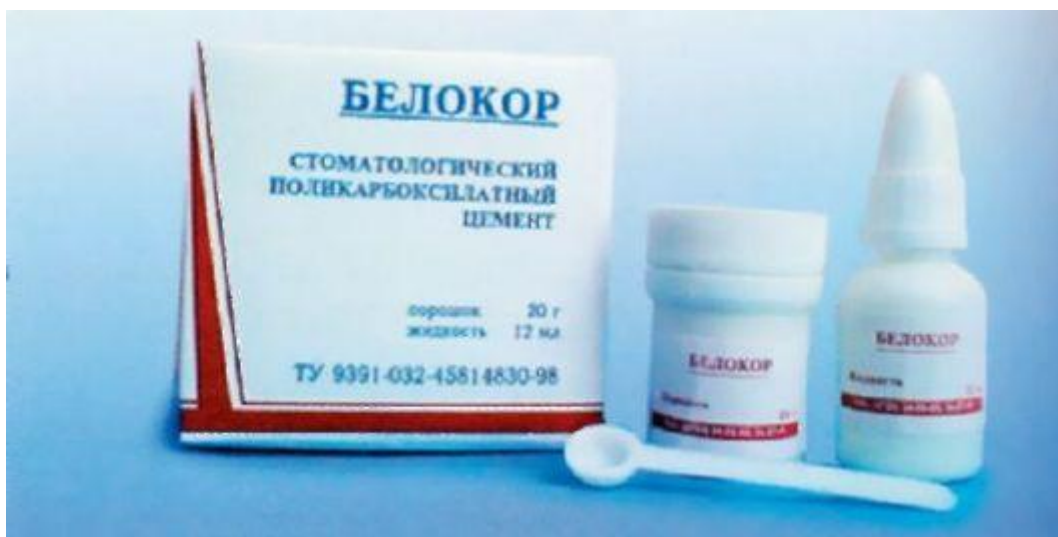
Це стоматологічні вироби, що становлять собою полімерні сполуки з додаванням гідроксиду кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

1.1.6. Цемент парацин

На основі резорцин-формалінової смоли. Складається з порошку — цинку оксид та двох рідин: № 1 — синтетичної резорцин-формалінової смоли та № 2 — рідини, що зумовлює тверднення — 10 % водний розчин пароформу з гліцерином [33].

1.1.7. Полікарбоксилатні цементи

В їх склад входить порошок (оксид цинку з домішками 1-5% оксиду магнію і рідина (30-50% розчин поліакрилової кислоти).



Мал. 1.6. Полікарбоксилатний цемент

1.1.8. Цинксульфатні цементи

Стоматологічні цементи, базою якого є сульфат і оксид цинку, які в поєднанні з водою утворюють кристали $Zn(OH)_2SO_4$ і основну сіль, що сприяє твердненню маси.



Мал. 1.7. Цинксульфатний цемент

1.1.9.Склоіономерні цементы

Це сучасні пломбувальні матеріали, що поєднують властивості силікатних і поліакрилових систем в комплексі.

Склоіономерні цементы складаються з порошку (тонко змеленого фторсилікату кальцію і алюмінію) та рідини (50% водний розчин кополімеру поліакрил - поліітаконової або поліакрил-поліmaleїнової кислоти). Кополімер можна додати до порошку, а як рідина для замішування використовується вода. По способі затвердіння наступне:

а) хімічного затвердіння:

порошок і рідина, представлена поліакриловою кислотою;

порошок і рідина, складовою є вода (дистильована);

б) світлотвердіючі;

в) комбіновані.



Мал. 1.8. Склоіономерний цемент

Склоіономерні цементи мають значну адгезію до твердих тканин зубів, вони міцно зв'язуються з дентином і композитними пломбувальними матеріалами без попереднього протравлювання, мають достатньо високу біологічну сумісність з тканинами зуба. Зв'язок пломбувального матеріалу з емаллю і дентином відбувається за рахунок хелатного з'єднання карбоксилатних груп полімерної молекули кислоти з кальцієм твердих тканин зубів. З маси склоіономера протягом певного часу виділяється фтор, що дисоціює в тканини зуба підвищуючи їх карієсрезистентність, ефективність і запобігаючи розвитку вторинного карієсу [5].

Густина замісу формованої маси впливає на механічну стійкість пломби, її хімічну міцність і на тривалість тверднення. Для продовження тривалості збереження пломби важливе значення має тривалість пластичного стану формованої маси цементу. Тривалість пластичного стану вимірюється часом і його мусить бути достатньо для внесення пломбувальної маси у порожнину зуба, її конденсації й формування пломби. Даний пластичний стан не повинен бути тривалим — зменшення ризику попадання слини на пломбу як ризик надійності. Формування й обробку пломби закінчують при пластичному стані формованої маси — це сприяє збільшенню механічної стійкості та хімічної міцності пломби, на механічну міцність і хімічну стійкість пломб істотно

впливає теж температура повітря у приміщенні, яка повинна бути не вище 20 °С.

При неадекватному змішуванні цементної маси, порушенні співвідношень порошку й рідини, приготуванні маси, недостатній конденсації пломби порушуються хімічні й фізичні процеси, а це спровоковує лінійну усадку пломби, погіршення крайового прилягання пломби та виникнення вторинного карієсу.

Хімічна адгезія до більшості матеріалів пояснюється здатністю склоіономерних цементів ктворювати водневі зв'язки з різними субстратами. Розчинність матеріалу залежить від цементної композиції, використовуваної клінічної техніки лікаря і середовища порожнини рота. Розчинення неготового цементу може тривати до повного твердіння матеріалу на протязі 24 годин. Це пояснює необхідність тимчасового захисту поверхні цементу водонепроникним шаром. Такий тимчасовий захист повинен діяти принаймні протягом 1 години — до досягнення рівня екстрагування іонів, що дозволяє цементу досягти максимально оптимального твердіння. Розчинність матеріалу також різко знижується за рахунок порушення у співвідношенні порошок — рідина [6].

1.1.10. МТА (Мінерал Триоксид Агрегат)

Біоактивний матеріал порошкоподібної консистенції, який складається з гідрофільних частинок таких сполук, як оксиди мінералів SiO_2 , K_2O , Al_2O_3 , Na_2O , Fe_2O_3 , SO_3 , CaO_2 , Bi_2O_3 , MgO , а також нерозчинний осад SiO_2 , K_2O , Al_2O_3 , Na_2O , Fe_2O_3 , SO_3 , CaO_2 , Bi_2O_3 , MgO і кристалічний кремнезем для відновлення корневих каналів на основі трикальційсилікату- біоактивний матеріал для відновлення (ремінералізації) корневих каналів на основі трикальційсилікату. Після змішування з водою гідрофільних частинок спочатку переходить у форму гелю, а через 10-12 хвилин твердне [28].



Мал. 2.2. Мінерал триоксидний агрегатний цемент

РОЗДІЛ 2

Експериментальна частина

2.1. Основна реакція твердіння склоіономерного цементу

Твердіння цементу проходить три послідовні стадії:

1. Розчинення (або гідратація, виділення іонів, вилуговування іонів)
2. Загустівання (або первинне гелеутворення, початкове, нестабільне твердіння)
3. Твердіння (або дегідратація, дозрівання, остаточне твердіння)

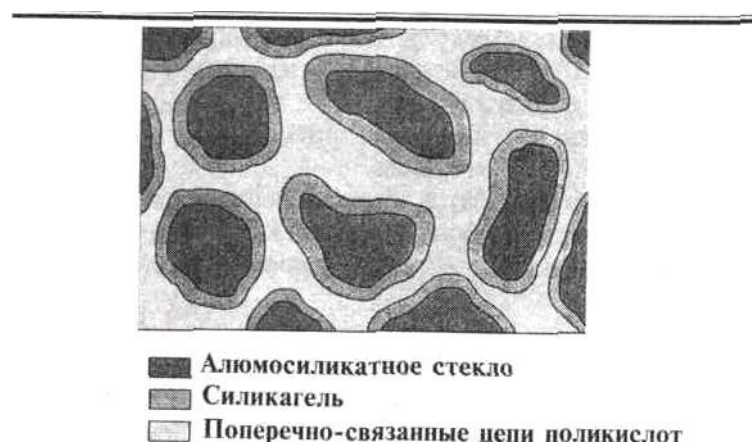
Стадія розчинення. Під час цієї стадії кислота, що перейшла в розчин, реагує з поверхневим шаром скляних частинок з екстрагуванням з нього іонів алюмінію, кальцію, натрію і фтору, після чого на поверхні частинок залишається лише тільки силікагель. Остаточний процес екстрагування іонів завершується кінцево через 24 год після початку. Процес дисоціації відбувається тільки за наявності води (присутньою як розчинник полікислоти або тій, на якій заміщується цемент). Під впливом кислоти декомпозитується на близько 20-30 % скляних частинок.

Стадія загустівання. Триває близько 7 хв. Початкове твердіння забезпечується шляхом швидкого зшивання молекул полікислот іонами кальцію. Надлишок вологи на цій стадії приводить до вимивання іонів алюмінію, що істотно знижує можливість подальшого поперечно-просторового з'єднання молекул кислоти. Втрата води погіршує процес екстрагування іонів, що унеможливорює повноцінне проходження реакції до кінця. У обох випадках (при надлишку та при недоліку вологи) матеріал стає слабкішим, не досягаючи оптимальної стійкості через неможливості утворення максимальної кількості поперечних і просторових зв'язків. На даній стадії величина рН цементу починає істотно зростати.

Стадія твердіння. Тривалість до семи днів. Доречно, що скріплення ланцюгів полікислот іонами кальцію продовжується в середньому близько 3

год, іонами алюмінію — 48 годин. Вона забезпечується в основному з'єднанням ланцюгів полікислот іонами алюмінію. Потрібно близько 30 хвилин для вивільнення потрібної для реакції кількості іонів алюмінію, вони і формують фінальну міцність матеріалу, утворюючи поперечні зв'язки молекул кислоти.

У даній стадії завершується процес утворення силікагеля на поверхні скляних частинок. При утворенні силікагеля, не зачепило скла, що оточує частинки, виділяється вода, після цього матеріал стає резистентним до вологи. Остаточна структура затверділого цементу є скляні частинки, кожна з яких оточена силікагелем і розташована в матриці з поперечно зв'язаних молекул полікислот (тобто з поліакрилату металу).



Мал.2.1. Будова склоіономерного цементу (ел. мікр.)

Модифікація звичайних склоіономерних цементів з N-вінілпіролідом, що містить присутні полікислоти, нано-гідрокси і фторапатит для покращення механічних властивостей. Метою даного дослідження є підвищення механічної міцності склоіономерних цементів зі збереженням їх істотно унікальних, відмінних клінічних властивостей.

2.2. Синтез склоіономерних цементів.

Були синтезовані сополімери, що включають кілька різноманітних сегментів, включаючи N-вінілпіролідон (NVP) в різних молярних співвідношеннях. Синтезовані полімери представляють собою сополімери

акрилової кислоти і НВП з бічними ланцюгами, що містять ітаконову кислоту. Крім того, нано-гідроксиапатит та фтороапатит були синтезовані за допомогою золь-гелевої методики на базі етанолу. Синтезовані полімери використовувалися в рецептурах склоіономерного цементу (Fuji II commercial GIC), а синтезовані нанокерамічні частинки (нано-гідрокси або фтороапатит) теж були включені в комерційний скляно-іономерний порошок. Синтезовані матеріали характеризуються за допомогою спектроскопії FTIR і Raman і скануючої електронної мікроскопії. Оцінено міцність на стиск, діаметральні розриви та двовісні згинальні міцності модифікованих склоіономерних цементів.

Як модифіковані NVP, так і нано-НА/ФА додані склоіомеринні цементи є перспективними відновлювальними стоматологічними матеріалами з поліпшеними властивостями [8].

Для порівняльних цілей використовують фосфат цинку (Tenacin, L. D. Caulk Co.), і два типи склоіономерних цементів (Хембонд і Фуджі типу I, G. C. Co., Токіо, Японія) були протестовані. Були проведені тести на час постановки і послідовність: вимірювалася секція повного шпону золотого сплаву III типу [12]. Всі цементи були змішані відповідно до рекомендацій виробників. Час схоплювання визначалося шляхом проведення випробувань на проникнення цементу при збереженні зразку при 37°C і 100% відносній вологості повітря. Тести на послідовність були зроблені з розміщенням 0,5 мл перемішаного цементу між двома скляними пластинами так, щоб верхня пластина надавала б вагу 120 гр через 3 хвилини після замішування цементу. Чотири передніх зуба, два премолярних і два корінних були зацементовані кожним цементом. Цементи були замішані, коронки були повністю заповнені цементом до мінімізації повітря, а згодом утримувалися в самовирівнюючому пристрої [12].

2.3. Хімічна модифікація цементу МТА і СІЦ для зменшення часу схоплювання та покращення біоактивних властивостей шляхом додавання лужних солей

2.3.1. Мінеральний триоксидний наповнювач (МТА) як об'єкт дослідження

Перший склад мінерального триоксидного заповнювача (МТА), представлений під торговою маркою ProRoot МТА, містить суміш портландцементу та оксиду вісмуту у співвідношенні 4:1. Докази свідчать про те, що ProRoot МТА має можливість реагувати з рідинами, що містять в собі фосфат, утворюючи мінеральні відкладення на поверхні. Проте він має два основні недоліки, а саме погане поводження та тривалий час схоплювання в процесі (165 хвилин). Кілька цементів на базі силікату кальцію, включаючи МТА Angelus, були включені для подолання даних недоліків. Первинне схоплювання цього цементу відбувається протягом 15 хвилин. Таке швидке схоплювання відбувається завдяки відсутності сірки та раптовій гідратації трикальцієвого алюмінату. Не дивлячись на те, що його первинне схоплювання відбувається швидше, ніж цемент ProRoot МТА, цьому цементу потрібно аж 230 хвилин, щоб досягти своїх остаточних фізичних властивостей завдяки уповільненому процесу гідратації частинок силікату кальцію. Є припущення, що деякі прискорювачі можуть зменшити час схоплювання цементів. Зокрема хлорид кальцію (CaCl_2) був запропонований як найефективніший прискорювач для портландцементу. Хлориди, що утворюються в результаті реакції цього цементу, посилюють корозію цементу. Оксид кальцію (CaO) теж було запропоновано для посилення реакції схоплювання цементу. Однак він містить крупні частинки, які можуть залишитися в результаті без реакції під час фази гідратації. Цей цемент також підвищує розчинність цементів і їх лужність. Нітрат кальцію $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ є ще одним прискорювачем, який має високу розчинність і знижує пористість цементів. Його ефективність для посилення реакцій застигання схожа до ефективності CaCl_2 . Враховуючи важливість реального короткого часу схоплювання цих цементів у клінічних умовах, дане дослідження мало на меті оцінити вплив введення різних лужних солей у цемент МТА та СІЦ на такі показники, як час схоплювання, рН, вивільнення іонів кальцію і утворення апатиту [15].

Наповнювач мінерального триоксид агрегату (МТА) і цемент, збагачений кальцієм (СІЦ) використовуються в клінічних умовах в стоматології для покриття пульпи, оскільки вони індукують утворення дентинного мосту. Недоліком цих цементів є тривалий час схоплювання.

2.3.2. Вплив різних чинників на цементі МТА і СІЦ та їх характеристика.

Це дослідження має на меті оцінити вплив включення деяких лужних солей у цемент МТА та СІЦ на час їх схоплювання, ступінь вивільнення іонів, рН та морфологію поверхні цементів.

У даному експерименті *in vitro* 5% хлорид кальцію (CaCl_2), оксид кальцію (CaO), фторид натрію (NaF) і нітрат кальцію [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] були окремо додані до цементу МТА і СІЦ.

Вивчали зміну рН розчинів і визначали профіль вивільнення іонів кальцію за допомогою атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-AES). Дані були проаналізовані за допомогою дисперсійного аналізу з наступними тестами [16].

Згідно з результатами дослідження CaCl_2 та CaO зменшили час схоплювання МТА, а $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ зменшили час схоплювання цементу СЕМ. Включення солей підвищило рН і вивільнення іонів кальцію з обох цементів, і було зафіксовано, що відкладення гідроксиапатиту покривають поверхню зразків.

Додавання CaCl_2 та CaO до МТА та $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ до цементу СІЦ зменшило час їх схоплювання та збільшило рН та вивільнення іонів кальцію.

Одну мірну ложку порошку і одну краплю рідини зважували відповідно до інструкцій виробника для приготування цементу МТА; співвідношення порошок-рідина становило 3:1. Співвідношення порошок/рідина для цементу СІЦ становило 2:1 згідно інструкцій виробника. До цементного порошку додано всі солі, крім $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, який додали до рідини через великі кристали. Потім порошок і рідину змішували на чистій скляній пластині шпателем

протягом 30 секунд до отримання однорідної пасту густої сметаноподібної консистенції. Після змішування зразки поміщали у форми.

Оцінка виділення іонів кальцію

У кожній із груп цементу МТА та СІЦ зразки занурювали в імітовану рідину організму (SBF) на 1, 7 та 14 днів, а потім інкубували при 37°C при 95% вологості. Після видалення зразків SBF було відфільтровано і проаналізовано за допомогою атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно пов'язаною плазмою, і щоб визначити кількість іонів кальцію, виділених із кожного зразка в розчин.

2.3.3. Оцінка часу схоплювання за допомогою голчастого апарату Гілмора.

Первинний і кінцевий час схоплювання цементів вимірювався за допомогою голчастого апарату Gillmore.



Мал. 2.3. Голчатий апарат Гілмора

Після повного перемішування цементу пасту закладали в циліндричні пластикові форми діаметром 1 см і висотою 3 мм. Через 30–60 секунд після

початку перемішування зразки поміщали в голчастий апарат Гілмора, вводячи голку вертикально в поверхню матеріалу. Первинний час схоплювання визначався як час від припинення змішування до моменту, коли кінчик голки Гілмора більше не спричиняв поглиблення на поверхні. Температура випробування становила $37\pm 1^{\circ}\text{C}$ при відносній вологості 95%. Циліндрична голка діаметром 2 мм і довжиною 5 см прикладала до поверхні навантаження $450\pm 0,5$ г для вимірювання часу остаточного схоплювання [17].

2.3.4. Варіації pH

Рівень pH зразків, занурених у SBF, вимірювали з інтервалами в один, сім та 14 днів за допомогою pH-метра. Випробування зміни pH повторювали три рази для додаткової точності.

2.3.5. Статистичний аналіз

Дані були проаналізовані за допомогою дисперсійного аналізу з наступними тестами на рівні значущості $P < 0,05$.

2.4. Внесення в стоматологічні цементи додаткових хімічних речовин.

Хімічна модифікація стоматологічних цементів полягає у внесенні в їх склад додаткових хімічних речовин з метою поліпшення їх функціональних характеристик. Основні методи хімічної модифікації стоматологічних цементів включають:

1. Додавання різних пороутворювачів.
2. Додавання розгалужених полімерів.
3. Додавання силікатів.
4. Додавання керамічних наповнювачів.

Один з прикладів методу внесення в склад стоматологічного цементу пороутворювачів - це використання натрієвого перборату (NaBO_3) як додаткової складової.

Натрієвий перборат має здатність розкладатися при контакті з водою на натрій пероксид та борну кислоту, які можуть слугувати порогенеруючими агентами. При додаванні NaBO_3 до стоматологічного цементу та змішуванні з водою, утворюються бульбашки повітря, що приводять до збільшення обсягу цементу та його пухкості. Цей метод застосовують для поліпшення властивостей цементу, таких як міцність, пластичність, адгезія до тканин та герметичність.

2.4.1. Використання кальцій карбонату.



Мал. 2.4. Кальцій-карбонатний цемент CaCO_3

До складу стоматологічного цементу додають пороутворювач - кальцій карбонат, який у водному середовищі розкладається на вуглекислий газ та воду. Цей процес створює в пористій структурі цементу мікроскопічні порожнини, Актуальність створення кальцієвих карбонатних цементів полягають у перекристалізації метастабільних різновидів карбонату кальцію.

Ця природна сировина також відома як кальцит або кальцієва сіль вугільної кислоти.

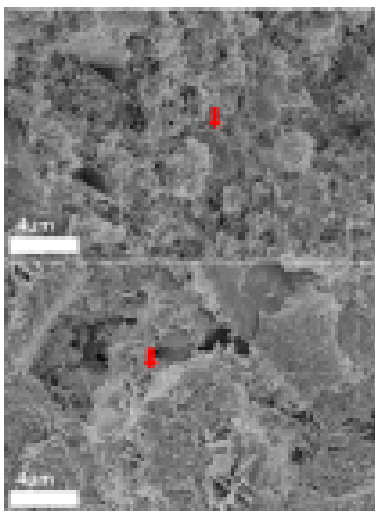
Кристалічні фази карбонату кальцію отримані шляхом подвійного розкладання між розчином хлориду кальцію та розчином карбонату натрію при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ з утворенням арагоніту та при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ з утворенням ватериту [29].



Мал. 2.5. Ватерит



Мал.2.6. Арагоніт



Мал. 2.7. Шляхи подвійного розкладання з утворенням:

1- арагоніту, 2- ватериту (ел. мікр.)

2.4.2.Використання кальцій фосфату.

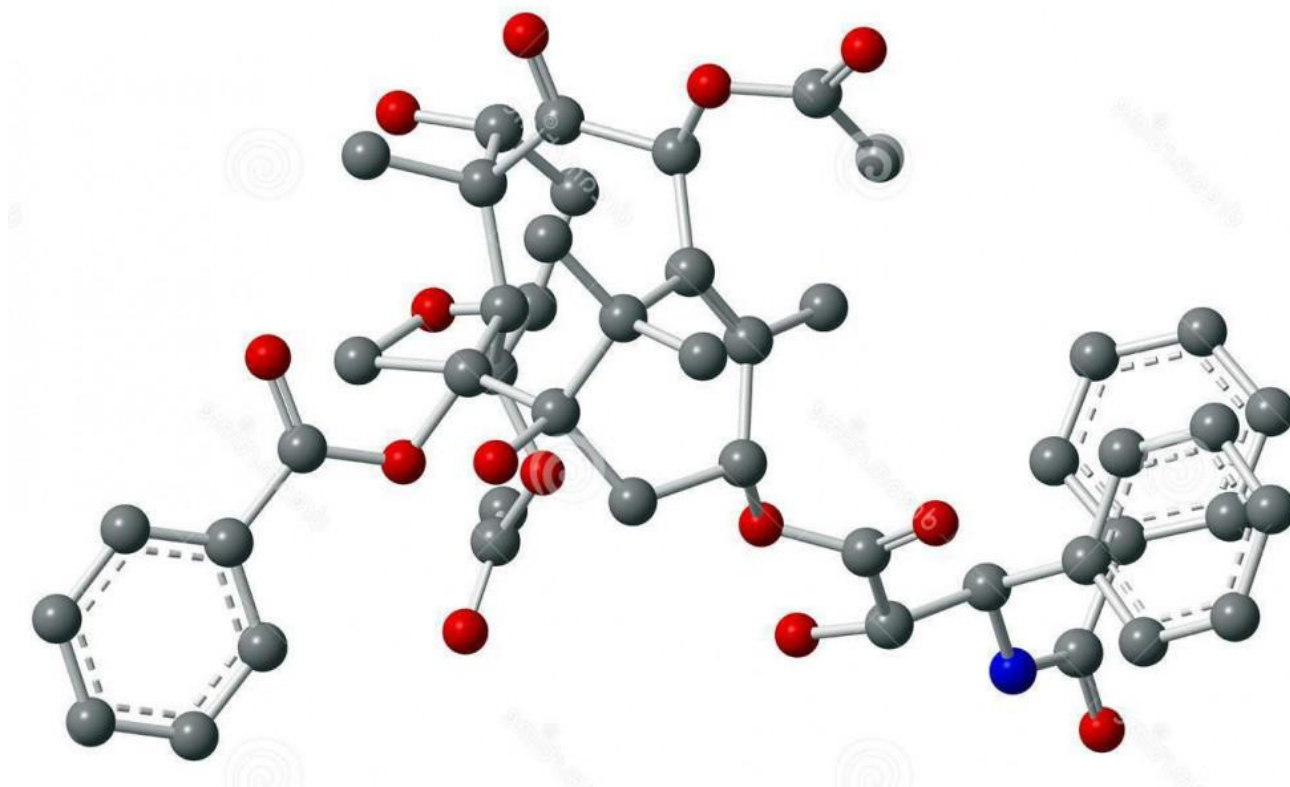
До складу стоматологічного цементу додають пороутворювач - кальцій фосфат, який розкладається на кальцій і фосфат у воді.

2.4.3. Додавання розгалужених полімерів.

Додавання розгалужених полімерів до складу стоматологічних цементів базується на хімічних взаємодіях між полімерами та компонентами цементу. Розгалужені полімери мають безліч вузлів, гілок, які можуть взаємодіяти з компонентами цементу, утворюючи міцні і стійкі зв'язки.

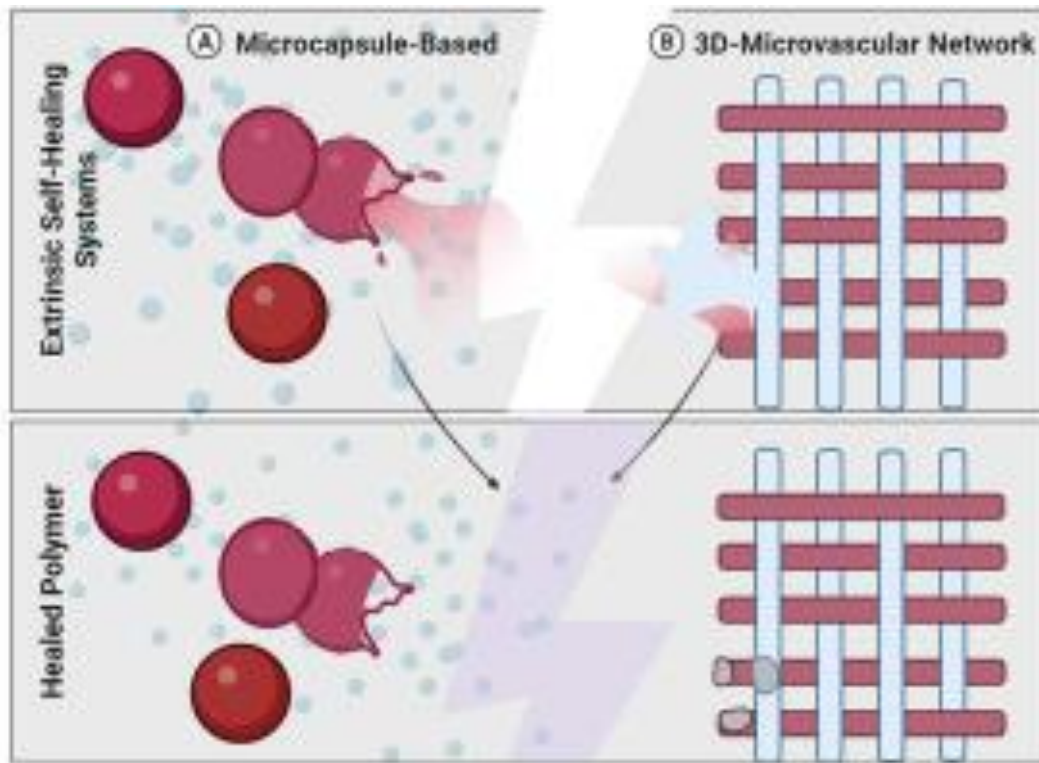
Одним з можливих механізмів взаємодії розгалужених полімерів з компонентами цементу є взаємодія полімерів з молекулами води в гідратах цементу. Полімери мають здатність збільшувати кількість молекул води, що взаємодіють з компонентами цементу, та сприяти утворенню більш міцних зв'язків.

Інший не менш важливий механізм взаємодії полягає у взаємодії розгалужених полімерів з реактивними іонами у складі цементу, такими як кальцій, силікат, алюмінат тощо. Полімери можуть взаємодіяти з цими іонами, що дозволяє збільшити кількість зв'язків між компонентами цементу і полімерами та покращити міцність матеріалу.



Мал.2.8. Молекула розгалужених полімерів

Полімерні системи, що самовідновлюються, використовуються для запобігання поширенню мікротріщин у стоматологічних цементах і відновлення їх структурної цілісності та міцності [30].



Мал. 2.9. Структура самовідновлення розгалужених полімерних сіток в стоматологічних цементах

2.4.4. Додавання силікатів

Трикальцій силікат (C3S) та двокальцій силікат (C2S), є головними складовими цементу та відповідають за його міцність та твердість.

Силікати взаємодіють з іонами кальцію, алюмінію та магнію у складі цементу, що може сприяти утворенню більш міцних зв'язків між компонентами цементу. Це дозволяє забезпечити більш стійкий та міцний матеріал [31].



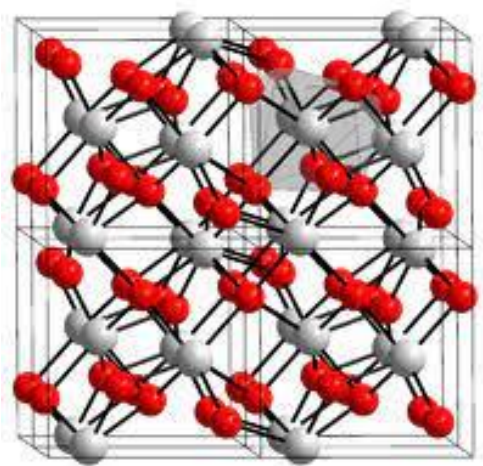
Мал. 2.9. Силікат кальцію $\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$

2.4.5. Додавання керамічних наповнювачів.

Керамічні наповнювачі містять оксиди кремнію, алюмінію та інших металів, які взаємодіють з компонентами цементу, що призводить до формування міцних зв'язків.

При додаванні керамічних наповнювачів до цементу, оксиди у складі наповнювачів реагують з компонентами цементу, такими як кальцій, алюміній та магній. Оксид кремнію може реагувати з кальцій гідроксидом $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що утворює силікати, які покращують міцність та стійкість цементу.

Додавання керамічних наповнювачів також може забезпечити естетичні властивості матеріалу [32].



Мал. 2.10. Структура оксиду цирконію ZrO_2



Мал. 2.11. Кальцій гідроксид



Розділ 3

Результати та обговорення

3.1. Модифіковані склоіономерні цементи

Після 24 годин модифіковані склоіономерні цементи показували більш високу міцність на стиск (163–167 МПа), вищу діаметральну стійкість на розрив (13–17 МПа) і набагато вищу двовісну міцність на вигин (23–26 МПа) в порівнянні з Fuji II GIC [7].

Нано-гідроксиапатитні та фторапатитові цементи також демонстрували вищу CS (177–179 МПа), вищу DTS (19–20 МПа) та набагато вищу двовісну міцність на вигин (28–30 МПа) порівняно з контрольною групою. Найвищі значення для CS, DTS і BFS були знайдені для NVP-нанокерамічних порошкових модифікованих цементів, які були статистично вищими, ніж контрольна група.

3.2. Вивільнення іонів кальцію

Цемент МТА: у перший день вивільнення іонів кальцію в групах (МТА + CaCl_2) і [МТА + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] суттєво не відрізнялося від такого в групі МТА ($P > 0,05$). Група МТА + 5% NaF показала менший рівень вивільнення кальцію, ніж група МТА CaCl_2 і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($P = 0,000$). На сьомий день вивільнення кальцію в усіх групах було суттєво вищим, ніж у групі МТА+5% NaF ($P = 0,000$). На 14-й день вивільнення кальцію в групі з МТА + CaCl_2 значно не відрізнялося від такого в групі МТА $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($P > 0,05$). Виділення кальцію між трьома групами CaCl_2 , NaF і CaO значно відрізнялося. Цементи МТА, що містять CaCl_2 та CaO, продемонстрували вищі показники, а NaF продемонстрували менше вивільнення кальцію порівняно з контрольною групою в таблиці [18].

Таблиця 1**Вивільнення іонів кальцію з цементних груп МТА і СІЦ**

Група	День 1	День 7	День 14
1. МТА	281±8	318±15	761±34
2. МТА + 5% CaCl ₂	268±16	607±8	810±15
3. МТА + 5% NaF	146±8	456±7	485±11
4. МТА + 5% CaO	311±5	495±2	830±9
5. МТА + 5% Ca(NO ₃) ₂	272±6	390±6	622±6
6. СІЦ	215±6	482±6	508±9
7. СІЦ + 5% CaCl ₂	257±9	622±8	851±16
8. СІЦ + 5% NaF	170±7	623±19	724±13
9. СІЦ + 5% CaO	230±7	544±22	698±21
10. СІЦ + 5% Ca(NO ₃) ₂	242±5	504±16	705±12

Таблиця 2**Первинний і остаточний час схоплювання цементів МТА і СІЦ**

Група	Первинний час схоплювання(хв)	Остаточний час схоплювання(хв)
1 МТА	11.16±0.66	20.1±0.7
2 МТА + 5% CaCl ₂	12.81±1	14.93±1
3 МТА + 5% NaF	25.06±1	37.53±0.5
4 МТА + 5% CaO	11.55±1	14.08±0.7
5 МТА + 5% Ca(NO ₃) ₂	14.33±1	27.13±0.6
6 СІЦ	27±0.38	36.38±2.68
7 СІЦ + 5% CaCl ₂	20.3±0.28	33.23±0.98
8 СІЦ + 5% NaF	23.11±0.56	51.03±0.94
9 СІЦ + 5% CaO	33.62±0.58	40.21±0.94
10 СІЦ + 5% Ca(NO ₃) ₂	11.05±0.98	32.28±0.93

Додавання солей $[\text{CaCl}_2, \text{CaO}, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ призвело до значного збільшення виділення кальцію на протязі двох тижнів під час занурення в досліджуваний розчин SBF ($P < 0,05$).

Цемент СІЦ: у перший день включення CaCl_2 і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ призвело до значно більшого вивільнення кальцію в порівнянні з групою СЕМ ($P < 0,05$). Цементи, які містили в собі NaF, виділили менше кальцію.

Через один тиждень групи 7, 8 і 9 (СІЦ + CaCl_2 , СІЦ + NaF і СІЦ + CaO) показали значно більше вивільнення кальцію порівняно з групою СЕМ ($P < 0,05$). Група 10 [СІЦ + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] не показала суттєвої різниці з групою СІЦ ($P > 0,05$; Таблиця 3). На 14-й день усі групи показали більш високий рівень вивільнення кальцію, ніж основна група СІЦ. У всіх групах вивільнення кальцію збільшувалося з 1-го до 14-го дня, і відмінності між 1-м і сьомим днями, 1-м і 14-м, сьомим і 14-м днями були статистично істотно значущими [19].

3.3. Час схоплення стоматологічних цементів СІЦ і МТА.

Цемент МТА: Первинний час схоплення в групах 3 (МТА + 5% NaF) і 5 [МТА + 5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] значно збільшився ($P < 0,05$). У групах 2 (МТА + 5% CaCl_2) і 4 (МТА + 5% CaO) первинний час схоплення збільшився, але він не був достовірно істотним ($P > 0,05$; табл. 2).

Остаточний час схоплення чотирьох експериментальних груп МТА значно відрізнявся від часу контрольної групи (МТА) ($P < 0,05$). Скорочення часу схоплення було відзначено в групах 2 (МТА + CaCl_2) і 4 (МТА + CaO) ($P > 0,05$). Тоді як збільшення часу схоплення було відзначено в групах 3 і 5 (МТА + NaF) і [МТА + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] ($P < 0,05$).

Цемент СІЦ: початковий час схоплення в групах 7-10 істотно відрізнявся від групи СІЦ ($P < 0,05$). Група 9 (СІЦ + CaO) продемонструвала довший час схоплення, ніж група СІЦ ($P > 0,05$). Тоді як час схоплення знизився в інших групах ($P > 0,05$). Остаточний час схоплення груп 7 і 10 суттєво не відрізнявся від часу групи СЕМ ($P > 0,05$). У групі СІЦ + NaF час остаточного

схоплювання був довшим, ніж у групі СІЦ, тоді як час кінцевого схоплювання зменшився в групі 10 [СІЦ + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] ($P>0,05$) [20].

3.4. Варіації рН

Рівень рН МТА з часом збільшувався. На перший день після занурення в SBF рН у всіх групах був істотно вищим, ніж у контрольній групі, крім групи 4 ($P<0,05$). На сьомий день тільки група 2 показала значно вищий рН, ніж контрольна група ($P<0,05$), а решта груп суттєво не відрізнялися від контрольної групи ($P>0,05$). На 14-й день рН у всіх групах був значно вищим, ніж у контрольній групі ($P<0,05$).

У контрольній групі та групах 2 і 4 рН на перший і 7-й дні ($P>0,05$), перший і 14-й ($P<0,05$) та сьомий і 14-й дні ($P<0,05$) були значно різними, але різниця між сьомими днями і 14-м ($P>0,05$) не була суттєвою. Найвищий рН у групі 2 (МТА + 5% CaCl_2) спостерігався в день 1-й, сьомий і 14-й. Таблиця 3 демонструє зміни рН у групах МТА [21].

Таблиця 3

Зміна рН у цементах МТА та СІЦ після занурення в SBF на 1, 7 та 14 днів

Група

рН на 1 день	рН на 7 день	рН на 14 день
1. МТА 9.15±0.15	7.98±0.01	8.55±0.02
2. МТА + 5% CaCl_2 9.32±0.2.	8.04±0.005	8.71±0.09
3. МТА + 5% NaF 9.36±0.014.	8.32±0.02	9.00±0.01
4. МТА + 5% CaO 9.3±0.2	8.04±0.005	8.65±0.1
5. МТА + 5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 9.21±0.1	7.97±0.02	8.46±0.11
6. СІЦ 8.3±0.01	7.66±0.01	8.03±0.02
7. СІЦ + 5% CaCl_2 8.95±0.06	8.26±0.01	8.9±0.04

8. СІЦ + 5% NaF	7.81±0.009	8.85±0.04
9.29±0.32		
9. СІЦ + 5% CaO	8.43±0.01	8.88±0.08
9.2±0.05		
10. СІЦ + 5% Ca(NO ₃) ₂	8.28±0.01	9.1±0.1
9.31±0.09		

Рівень рН у всіх групах СІЦ на 1-й, сьомий і 14-й дні був суттєво вищим, ніж у контрольній групі ($P < 0,05$). Різниця в рН між 1-м, сьомим і 14-м днями була значною в кожній із п'яти груп ($P < 0,05$). З часом рН збільшувався.

У контрольній групі та групах 8 (СІЦ + NaF) і 9 (СІЦ + CaO) спостерігалися значні різниці між першим і 14-м днями ($P < 0,05$), 1-м і сьомим ($P < 0,05$) та сьомим і 14-м ($P < 0,05$). У групах 6 (СІЦ) та 7 (СІЦ + CaCl₂) перший і сьомий дні ($P < 0,05$) і дні перший і 14-й ($P < 0,05$) значно відрізнялися в цьому співвідношенні, без різниці між сьомим і чотирнадцятим днями ($P > 0,05$). Найвищий рН відзначений у групі 10 [СІЦ + Ca(NO₃)₂] на 7-й і 14-й дні (табл. 3) [22].

Під час експерименту результати показали, що додавання 5% CaCl₂ до МТА скоротило час його остаточного схоплювання без суттєвого впливу на початковий час схоплювання. Після додавання цієї солі цементові вже потрібно було менше води для схоплювання, а отже, у його структурі утворювалося менше бульбашок. Тому розчинність цементу зменшувалася, а його механічні властивості покращувалися. CaCl₂ увійшов до пористості поверхні цементу і не лише вплинув на трикальцієвий силікат, але й на реакцію гідратації інших компонентів, таких як CaO, що призвело до утворення більшої кількості Ca(OH)₂.

Нітрат кальцію Ca(NO₃)₂ (при 5-20°C) може посилювати реакції схоплювання цементу в залежності від його складу. Невеликі порції нітратів можуть зменшити пористість у цементі та знизити гідратацію на 50%. Ці результати були підтверджені в цьому експериментальному дослідженні (збільшення як первинного, так і остаточного схоплювання цементу).

Присутність 8,33% алюмінату AlO_2 лише незначно зменшив час схоплювання, тоді як 2,82% алюмінату зменшує первинний і кінцевий час схоплювання на 22% [23].

У даному дослідженні додавання 5% CaO до цементу МТА не вплинуло на час первинного схоплювання, але знизило час його остаточного схоплювання. Також, CaO і SiO_2 залишаються неактивними через недостатню кількість частинок гідратації C_3S і C_2S .

Включення CaO , цілком ймовірно, збільшує ймовірність реакції цих частинок, зменшуючи остаточне схоплювання цементу. CaO має великі частинки і може погано реагувати під час процесу гідратації. Відсутність змін у первинному згромадженні, незважаючи на зниження кінцевого налаштування, можна пояснити затримкою початку реакції частинок гідратації CaO [24].

Додавання 5% NaF до цементу МТА збільшило первинне та остаточне схоплювання МТА. Дане сповільнення в схоплюванні цементу пов'язане з іонами фтору, які реагують з іонами кальцію із утворенням CaF_2 , котрий є нерозчинним, і він осідає на поверхні цементу та збільшує сорбцію води. У результаті гідратація та рух іонів збільшуються. Крім того, реакція іонів кремнезему SiO_2 з фтором F призводить до утворення кремнезему фтору SiF_2 , (що містить в собі іони SiF_6) та затримує реакцію схоплювання цементу.

Результати показали, що вивільнення іонів кальцію у всіх зразках МТА значно збільшився з першого до 14 дня, і включення солей не мала несприятливого впливу на цей процес.

Результати дослідження показали, що вивільнення іонів кальцію у всіх зразках МТА значно збільшилися з першого до 14-го дня, і включення солей не мала негативного впливу на цей процес. CaCl_2 та CaO показали більш високе вивільнення кальцію порівняно з іншими зразками, що, обумовлено наявністю іонів кальцію в їх складі. Включення CaCl_2 в портленд -цемент підвищувало рН і вивільнення кальцію та збільшує його біоактивність. Результати показали, що ступінь рН зразків також збільшувався з 1-го до 14-го дня. Відсутність будь-якого збільшення рН з сьомого до 14 дня, ймовірно, обумовлено тим, що

сполуки на базі кальцію зменшують іонізацію гідроксиду кальцію і, таким чином, кальцій та іони OH^- (що збільшують pH) виробляються в нижчих кількостях [25].

Що стосується цементу СЦ, то результати цього дослідження показали, що включення 5% і 10% CaCl_2 знизило первинний час схоплювання СЦ, не впливаючи на його кінцевий час встановлення. Включення CaCl_2 впливає на CaO і підвищує вивільнення іонів кальцію та утворення гідроксиду кальцію, а також посилює реакцію схоплення цементу. Різні варіації результатів, отримані шляхом включення солей у СЦ та МТА, цілком ймовірно, пов'язані з відмінностями у складах цих двох цементів, оскільки МТА - силікат кальцію CaSiO_3 , а СЦ - цемент фосфату кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Ці два цементи мають різницю за кількістю сполук (таких як трикальцій силікат Ca_3SiO_5) у своїх композиціях. Включення $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в цемент СЦ знизило як первинний, так і кінцевий час встановлення. Збільшення іонів кальцію після включення цієї солі очевидно підвищує утворення гідроксиду кальцію та посилює встановлення цементу. Включення 5% CaO також збільшило первинну обстановку СЦ, не впливаючи на його остаточне схоплення. Включення 5% NaF в СЦ зменшило його первинне схоплення та збільшило остаточну обстановку [26].

Оцінка вивільнення іонів кальцію з цементу СЦ показала, що вивільнення іонів кальцію значно підвищилося з 1-го до 14-го дня у всіх групах цементу СЦ, і включення солей не мало негативного впливу на цей процес. У всіх групах pH з часом збільшувався (від 7,6 у 1-й день до 9,3 у 7-й день, а потім залишався стабільним до 14-го дня). Відсутність будь-якого підвищення pH із 7-го до 14 дня, ймовірно, було пов'язано з наявністю сполук на основі кальцію, які зменшують іонізацію гідроксиду кальцію та призводять до утворення меншої кількості кальцію та гідроксильних іонів.

Сульфат кальцію, фосфат кальцію, карбонат кальцію та гідроксид кальцію утворюються після змішування цементу СЦ з водою. Гідроксид кальцію розпадається на іони кальцію та гідроксиду, що збільшує pH і концентрацію іонів кальцію. Крім того, іони кальцію та фосфору вивільняються з первинного

цементу, що призводить до середовища, багатого іонами кальцію, гідроксиду та фосфату. Ці іони підвищують утворення гідроксиapatиту [27].

Висновки

1. Проаналізовано асортимент стоматологічних цементів, оцінено хімічні властивості кожного з них, розглянуто переваги і недоліки різних груп.
2. Хімічно промодифіковано досліджуваний скліономерний цемент і МТА-цемент, дано експериментальну оцінку в порівнянні між собою і виділено переваги і кращі сторони одне одного.
3. Досліджено вплив додавання деяких лужних солей до цементу МТА і СІЦ на час їх захоплення, профіль вивільнення іонів кальцію, рН.

Список використаної літератури

1. Журнал ортопедичної стоматології
Том 110, випуск 5, листопад 2013 року, сторінки 408-413.
2. Progress in Materials Science. Volume 132, February 2023, 101023
3. Nanobiomaterials in Clinical Dentistry (Second Edition)
4. Micro and Nano Technologies. 2019, Pages 113-138
5. Dental Materials. Volume 24, Issue 10, October 2008, Pages 1381-1390.
6. Chapter 9 - Cements and Liners. Author links open overlay panel B.W. Darvell DSc
CChem CSci FRSC FIM FSS FADM.
7. Dental Materials. Volume 33, Issue 12, December 2017, Pages 1331-1339
8. Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fifth Edition). 2019, Pages 585-640.
9. Glass polyalkenoate (glass-ionomer) cements: a review. Author links open overlay
panel A.W.G. Walls.
10. Working qualities of glass-ionomer cements
Author links open overlay panel M.H. Reisbick D.M.D., M.S.*
11. Stern P
Presented at the Pacific Coast Society of Prosthodontists, Orcas
Острів, УМ.
*Професор відновної стоматології.
OOZZ-3913/81/110525 + 06\$00.60/00 1981 The C. V. Mosby Co.
золото, Стемфорд, Конн.)
12. M. H. Reisbick, D.M.D., M.S.* University of Southern California, School of
Dentistry, Los Angeles, Calif.
13. <https://nakolesax.com.ua/ximichni-plombi-dlya-zubiv-nazvi-shkoda-ta-korist-termin-sluzhbi-cementiv/>
14. https://tdmuv.com/kafedra/internal/stomat_ter/classes_stud/uk/stomat/ntn/2/07.%20%D0%9F%D0%BB%D0%BE%D0%BC%D0%B1%D1%83%D0%B2%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D1%96%20%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%B5%D1%80%D1%96%D0%B0%D0%BB%D0%B8..htm
15. J Dent Res Dent Clin Dent Prospects. 2020 Winter; 14(1): 1–11.

doi: 10.34172/joddd.2020.001

16. Kang J-Y, Lee B-N, Son H-J, Koh J-T, Kang S-S, Son H-H. et al. Biocompatibility of mineral trioxide aggregate mixed with hydration accelerators. *Journal of endodontics*. 2013;39(4):497–500. doi: 10.5395/rde.2017.42.3.176.
17. Torabinejad M, Hong C-U, Ford TRP, Kariyawasam SP. Tissue reaction to implanted super-EBA and mineral trioxide aggregate in the mandible of guinea pigs: a preliminary report. *Journal of Endodontics*. 1995;21(11):569–71. doi: 10.1016/S0099-2399(06)80987-8.
18. Keiser K, Johnson CC, Tipton DA. Cytotoxicity of mineral trioxide aggregate using human periodontal ligament fibroblasts. *Journal of Endodontics*. 2000;26(5):288–91. doi: 10.5395/rde.2017.42.3.176.
19. Torabinejad M, White DJ. Tooth filling material and method of use. US patent5769638A. Google Patents; 1995.
20. . Gandolfi MG, Taddei P, Modena E, Siboni F, Prati C. Biointeractivity-related versus chemi/physisorption-related apatite precursor-forming ability of current root end filling materials. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2013;101(7):1107–23. doi: 10.1002/jbm.b.32920.
21. Reyes-Carmona JF, Felipe MS, Felipe WT. Biomineralization ability and interaction of mineral trioxide aggregate and white portland cement with dentin in a phosphate-containing fluid. *Journal of Endodontics*. 2009;35(5):731–6. doi: 10.1016/j.joen.
22. . Tran X, Gorin C, Willig C, Baroukh B, Pellat B, Decup F. et al. Effect of a calcium-silicate-based restorative cement on pulp repair. *Journal of dental research*. 2012;91(12):1166–71. doi: 10.1177/0022034512460833.
23. Gandolfi MG, Taddei P, Siboni F, Modena E, Ciapetti G, Prati C. Development of the foremost light-curable calcium-silicate MTA cement as root-end in oral surgery Chemical–physical properties, bioactivity and biological behavior. *dental materials*. 2011;27(7):e134–e57. doi: 10.1016/j.dental.
24. Takita T, Hayashi M, Takeichi O, Ogiso B, Suzuki N, Otsuka K. et al. Effect of mineral trioxide aggregate on proliferation of cultured human dental pulp

cells. *International Endodontic Journal*. 2006;39(5):415–22. doi: 10.1111/j.1365-2591.2006.01097.x.

25. Paranjpe A, Zhang H, Johnson JD. Effects of mineral trioxide aggregate on human dental pulp cells after pulp-capping procedures. *Journal of endodontics*. 2010;36(6):1042–7. doi: 10.1016/j.joen.2010.02.013.

26. Moghaddame-Jafari S, Mantellini MG, Botero TM, McDonald NJ, Nör JE. Effect of ProRoot MTA on pulp cell apoptosis and proliferation in vitro. *Journal of Endodontics*. 2005;31(5):387–91. doi: 10.1097/01.don.0000145423.89539.d7.

27. Torabinejad M, Hong C, McDonald F, Ford TP. Physical and chemical properties of a new root-end filling material. *Journal of endodontics*. 1995;21(7):349–53. doi: 10.1016/S0099-2399(06)80967-2.

28. <https://belodent.org/article/abu-khuseyn-mukhamad-abdulgani-azzaldin-abu-shibalayekh-khanal>

29. Preparation, physical–chemical characterisation and cytocompatibility of calcium carbonate cements - ScienceDirect.

30. Strategies to design extrinsic stimuli-responsive dental polymers capable of autorepairing - ScienceDirect.

31. Fast-setting and high fracture toughness Ce-TZP/tricalcium silicate composite

d

32. A review study on coupling agents used as ceramic fillers modifiers for dental applications - ScienceDirect.

a

33. https://medmuv.com/kafedra/internal/stomat_ter/classes_stud/uk/stomat/ntn/2/12.%20%D0%9C%D0%B0%D1%82%D0%B5%D1%80%D1%96%D0%B0%D0%BB%D0%B8%20%D0%B4%D0%BB%D1%8F%20%D0%BF%D0%BB%D0%BE%D0%BC%D0%B1%D1%83%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%BD%D1%8F%20%D0%BA%D0%BE%D1%80%D0%B5%D0%BD%D0%B5%D0%B2%D0%B8%D1%85%20%D0%BA%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%8B%D0%B2..htm

c

e

m

e

n

t

