

7. Johnston, M. C. (1966): Radioautographic study of the migration and fate of cranial neural crest shelves in chick embryo. *Anatomical Rec* 156: 143.
8. Jolleys, A., Robertson, N. R. E. (1972): A study of the effects of early bone grafting in complete clefts of the lip and palate-Five year study *Br J Plast Surg* 25: 229.
9. Kling, A. (1964): Evaluation of results with reference to the bite. In: Hotz, R.: Early treatment of cleft lip and palate. Huber, Bern.
10. Kling, A. (1966): Diskussion zum Vortrag von E. Hausser: Procedure and limits of orthodontic treatment. In: Schuchardt, K.: Treatment of patients with clefts of lip, alveolus and palate. 2nd Hamburg. Internat. Symp., July 6-8: 1964. Thieme, Stuttgart.
11. Koberg, W. R. (1973): Present view on bone grafting in cleft palate. *J Max-fac Surg* 1: 185.
12. Lentrodt, J., Luhr, H. G., Schlote, H. H., Menden, H. P. (1973): Der operative Verschluss des harten Gaumens und dessen Einfluss auf die Entwicklung des Oberkieferbogens. In: Schuchardt, K.: Fortschr. Kiefer- u. Gesichtschir, Bd. XVI/XVII, Thieme, Stuttgart.
13. Main, J. H. P. (1966): Retention of potential to differentiate in long term culture of tooth germs. *Science* 152: 778.
14. Manchester, W. M. (1970): Diskussion zum Vortrag von A. Rehrmann, W. R. Koberg und H. Koch: Long term postoperative results of primary and secondary bone grafting in complete clefts of lip and palate. I. Intern. Congr. Cleft Palate, Houston 1969. *Cleft Palate J* 7: 206.
15. Perko, M. (1969): Die chirurgische Spätkorrektur von Zahn- und Kieferstellungsanomalien bei Spaltpatienten. *Acad. Proefschrift, Zürich*. 1969. *Schweiz Mschr Zahnheilkd* 79: 19 en 179.
16. Prahl-Andersen, B., Lijten, W. J. (1980): Secondary bone transplantation in cleft lip and palate cases. To be published in: Studieweek 1980 Nederlandse Vereniging voor Orthodontische Studie.
17. Prahl-Andersen, B., Lekkas, C. (1977): Het vrije bottransplantaat bij schisispatiënten ten behoeve van orthodontische behandeling. *Ned Tijdschr Tandheelkd* 84: 435.
18. Rehrmann, A. H., Koberg, H. (1970): Long term postoperative results of primary and secondary bone grafting in complete clefts of lip and palate. *Cleft Palate J* 7: 206.
19. Sitzmann, F. (1979): The alveolar flap for the repair of the cleft alveolus-related to the development of the upper jaw. *J Max-fac Surg* 7: 81.
20. Skoog, T. (1966): Diskussion zum Vortrag von R. Stellmach: Modern procedures in uni- and bilateral clefts of lip, alveolus and hard palate with respect to primary osteoplasty. In: Schuchardt, K.: Treatment of patients with clefts of lip, alveolus and palate. 2nd Hamburg Intern. Symp., July 6-8: 1964. Thieme, Stuttgart.
21. Skoog, T. (1966): Diskussion zum Vortrag von B. Johanson: Secondary osteoplastic completion of maxilla and palate. In: Schuchardt, K.: Treatment of patients with clefts of lip, alveolus and palate. 2nd Hamburg Intern. Symp. July 6-8: 1964. Thieme, Stuttgart.
22. Ten Cate, A. R., Mills, C. (1972): The development of the periodontium. The origin of alveolar bone. *Anat Rec* 173: 69.
23. Ten Cate, A. R. (1975): Development of the periodontal membrane and collagen turn over. In: The eruption and occlusion of teeth. Colston papers no 27. Butterworths.
24. Urbanus, N. A. M. (1974): Schedelgroei na sluiting van lip-, kaak- en gehemertespleten. Experimentele toetsing van de beginselen van enige chirurgische methoden bij het konijn. *Acad. Proefschrift, Amsterdam*.
25. Verwoerd, C. D. A., Oostrom, C. G. van (1979): Cephalic neural crest and placodes. In: *Advances in Anatomy Embryology and Cell Biology* no. 58 Springer-Verlag.
26. Verwoerd-Verhoef, H. L. (1974): Schedelgroei onder invloed van aangezichtsspleten. Een experimentele studie bij het konijn. *Acad. Proefschrift, Amsterdam*.

Juli 1980.

Adres: Diakonessenhuis (afd. Kaakchirurgie),  
Van Ketwich Verschuurlaan 82,  
9721 SW Groningen.

## OPLOSBAARHEID EN DESINTEGRATIE VAN TANDHEELKUNDIGE CEMENTEN IN VITRO

L. A. SMINK  
J. ARENDS

*Uit de vakgroep Parodontologie-Prothetodontie-Sosiodontie van de rijksuniversiteit te Groningen.*  
*Uit de vakgroep Materia technica van de rijksuniversiteit te Groningen.*

Trefwoorden: Materiaalkunde - Cement - Oplosbaarheid - Erosie

### Inleiding

De in de literatuur beschreven methoden om de oplosbaarheid en desintegratie van tandheelkundige cementen in het laboratorium te bepalen zijn alle afgeleid van de proef die Pfaffenberger in 1934 introduceerde. Hierbij wordt een plaatvormig cementpreparaat in 50 ml aqua dest. gehangen, waarna door wegen na 24 uur wordt bepaald hoeveel materiaal in oplossing is gegaan. Deze proef is bedoeld als kwaliteitscontrole voor tandheelkundige cementen en is als zodanig beschreven in de A.D.A.-specificaties no. 8 en 9 voor tandheelkundige cementen.

Er zijn echter diverse bezwaren aan de A.D.A.-specificaties verbonden:

1. Water wordt als proefvloeistof gebruikt; de cementmatrix lost hierin vrijwel niet op, terwijl in zuur milieu (mondholte) cementen wel degelijk oplossen (Norman e.a., 1957; Wilson e.a., 1967).
2. De A.D.A.-proef bevat geen erosiefactor\*) (Wilson e.a., 1970).
3. De proefduur van 24 uur is erg kort.

\*) Onder erosie verstaat men in dit verband het verdwijnen van materiaal als gevolg van het langstromen van een vloeistof waarin het cement niet of nauwelijks oplost.

### Samenvatting:

In dit artikel wordt een meetmethode beschreven waarmee de oplosbaarheid en erosie van tandheelkundige cementen kunnen worden gemeten. In deze methode worden cementpreparaten in een continue stroom van water of melkzuur geplaatst, waarna op verschillende tijden de dikte wordt gemeten. Bij deze meetmethode worden een aantal bezwaren die aan de A.D.A.-specificaties nr. 8 en 9 voor cementen kleven, omzeild. De resultaten laten zien dat de combinatie erosie/oplosbaarheid in een vloeistofstroom cementen met andere relatieve snelheden aantast dan in de stilstaande oplossingen van de ADA-proef. Metingen aan zinkfosfaatcement tonen aan dat in de gebruikte opstelling bij gebruik van water alléén een zeer kleine erosiecomponent wordt gemeten terwijl met melkzuuroplossingen de oplosbaarheid in een stromend systeem wordt bepaald. De metingen laten zien dat aantasting door oplosbaarheid en erosie in een vloeistofstroom toeneemt in de reeks: silicaat - glass ionomeer - zinkfosfaat - carboxylaacemeten.



In vele experimenten, o.a. van Norman e.a. (1957, 1959) en van Wilson en Batchelor (1967), is dit probleem opgelost door een langere proefduur te kiezen.

4. De oplosbaarheidswaarden worden soms vertekend door het meewegen van in oplossing gegane reactie-intermediären en van vrij zuur uit het cementmengsel dat niet gereageerd heeft (Wilson e.a., 1970).

5. Door het kleine proefvolume (50 ml) treedt vrij snel verzadiging en pH-verandering op van de proefvloeistof (Norman e.a., 1957; Wilson e.a., 1967).

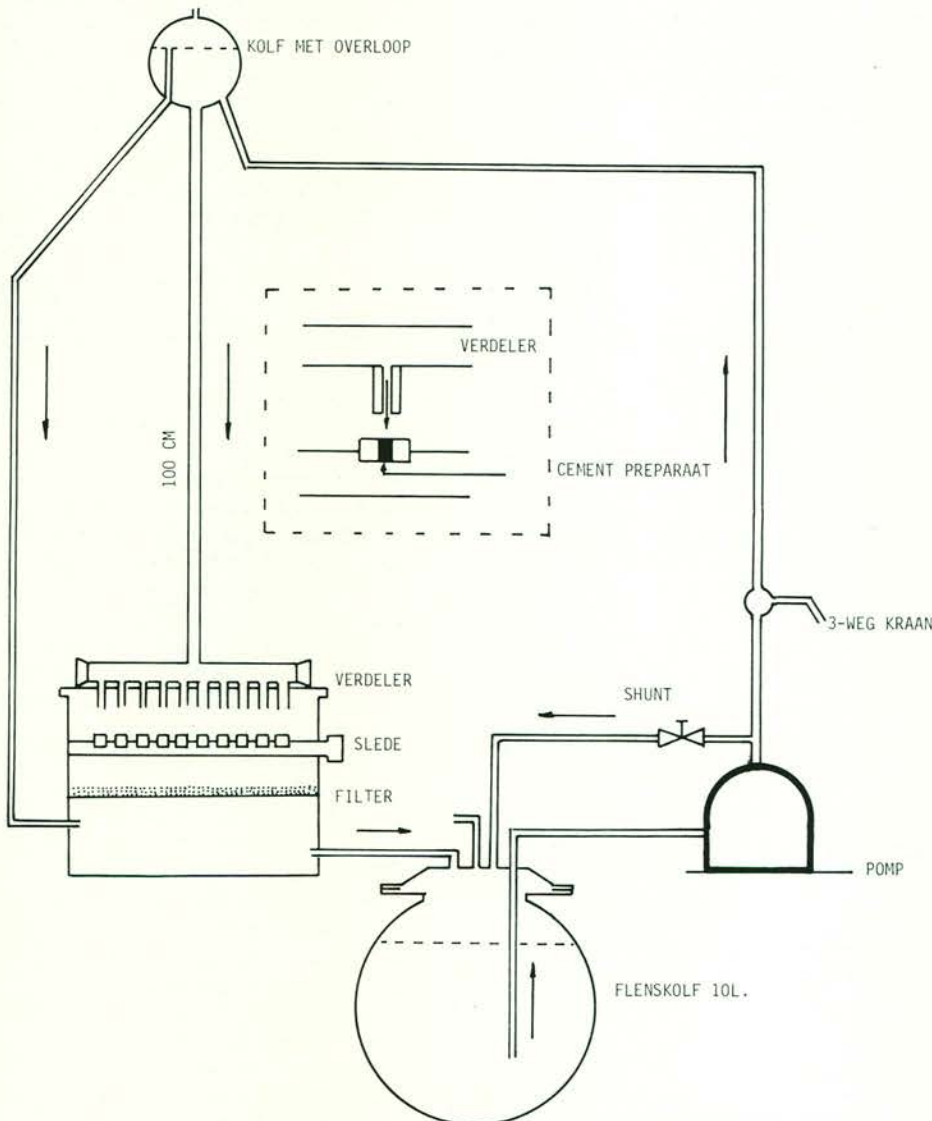
Daarnaast zijn er, speciaal voor ZnO-eugenolcementen, nog een aantal specifieke bezwaren te noemen, zoals het niet meten van vluchtige cementbestanddelen en het niet meten van onop-

losbare desintegratieproducten (Wilson e.a., 1967; 1970).

Door de aan deze methoden klevende bezwaren en verschillen in chemische samenstelling van de tandheelkundige cementen is het niet mogelijk met deze proef de verschillende types cement adequaat met elkaar te vergelijken.

Doel van dit onderzoek is een methode te ontwikkelen, waarmee het mogelijk is vrij snel en reproduceerbaar de oplosbaarheid en desintegratie te meten van:

- A. verschillende merken cement van één cementtype;
- B. verschillende typen cement en die te vergelijken;
- C. verschillen in oplosbaarheid in water, in melkzuuroplossing etc.;
- D. erosie-effecten.



Afb. 1. Schematische weergave van de gebruikte meetopstelling. In de inzet in het midden van de afbeelding, is de vloeistofstroom op het cementpreparaat in detail weergegeven.

### Materiaal en methode

De gebruikte proefopstelling is in afbeelding 1 schematisch gegeven. Vanuit een voorraadvat van 11 liter wordt door een pomp<sup>\*)</sup> de proefvloeistof omhooggepompt naar een kolf met overloop. Het vloeistofniveau in de kolf bevindt zich, 100 cm boven de cementpreparaten. Tien cementpreparaten van één merk en type bevinden zich in perspexschijfjes bevestigd, in een slede (zie afbeelding 3), die in een opvangbak is geplaatst. Vanuit een verdeler valt een continue vloeistofstroom op elk van de cementpreparaten die zich in de perspexschijfjes bevinden. De gaatjes in de verdeler zijn 1 mm in diameter waardoor een vloeistofstroom op de cementpreparaten ontstaat van  $0.16 \text{ l min}^{-1}$ .

Via een glaswolvilter stroomt de vloeistof terug in de flenskolf, die als een voorraadvat dient. De proefvloeistof was, tenzij anders vermeld, steeds een oplossing van  $0.02 \text{ N}$  melkzuur pH 2.4.

De relatieve maat voor de oplosbaarheid is in deze methode de afname van de dikte van de cementpreparaten, uitgezet tegen de tijd. Daartoe wordt op gezette tijden de slede, waarin zich 10 perspexschijfjes met de cementpreparaten bevinden, uit de proefopstelling genomen (afb. 1). De dikte van de preparaten wordt tot op  $0.01 \text{ mm}$  nauwkeurig bepaald met behulp van een meetklok<sup>\*\*)</sup>. De bezwaren van de A.D.A.-proef genoemd in het voorgaande zijn in de proefopstelling voor een deel ondervangen:

1. de opstelling is geschikt voor alle soorten oplossingen;
2. de erosiefactor is aanwezig in de vorm van de vloeistofstroom;
3. de tijdsduur is niet zo beperkt (in dit experiment maximaal 12 dagen), want
4. de grote hoeveelheid vloeistof en de mogelijkheid die te verversen, voorkomen verzadigingseffecten:

Onderzocht werden zeven in de handel verkrijgbare tandheelkundige cementen (zie tabel I).

De behandeling van het materiaal was als volgt:

De consistentie (Poeder/Vloeistof-verhouding = P/V) van alle preparaten was die, welke door de fabrikant werd aangegeven voor onderlaag of permanente restauratie.

Vijf cementen werden aangemaakt met behulp van een spatel op een glasplaat. De mengtijden ( $t_{\text{mix}}$ ) die de fabrikant in de bijsluiter aangeeft, werden aangehouden. De silicaatcementen Vivadent® en Bio-tray® worden geleverd in capsules. Men-

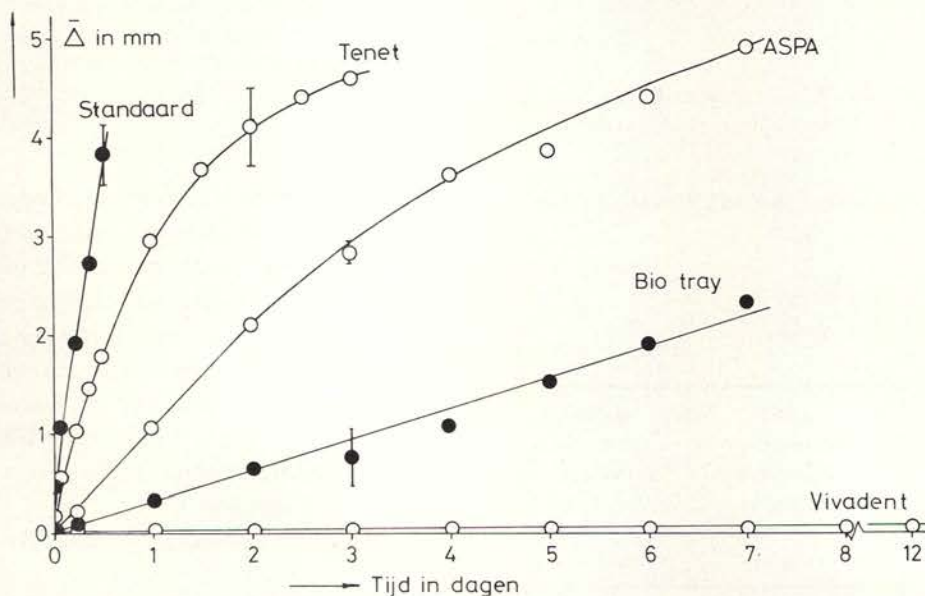
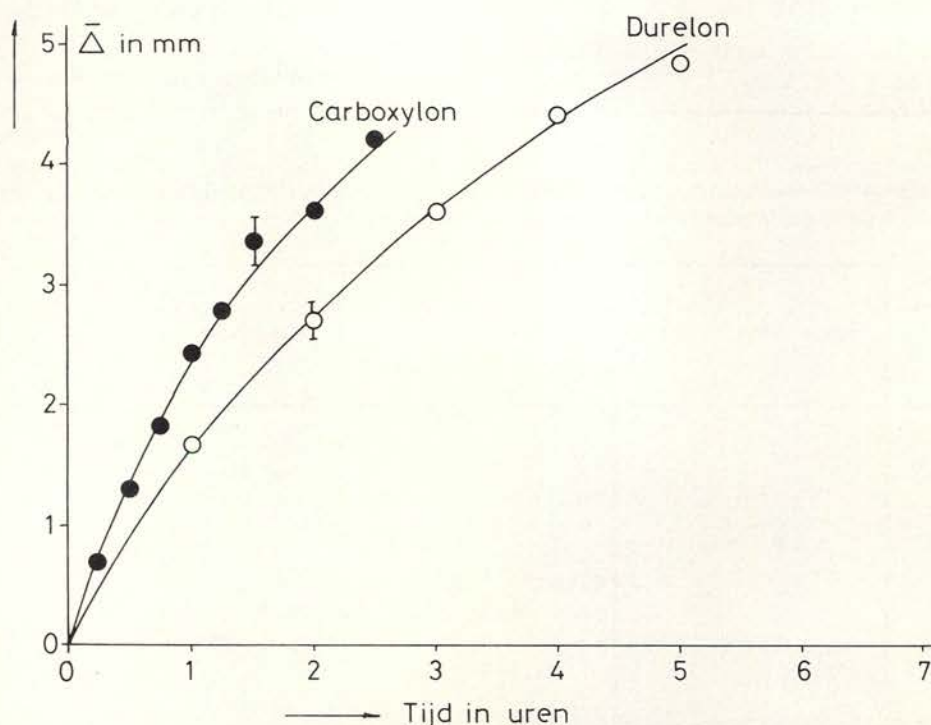
<sup>\*)</sup> Enheim circulatiepomp type 58, NA.

<sup>\*\*)</sup> Peacock nr. 855.507.



Tabel I. Gebruikte cementen, poeder/vloeistof-verhouding (P/V) en aanmaaktijd.

Type cement	Merk	Fabrikant	P/V	t mix (sec.)
Zinkfosfaat	Tenet®	Vivadent	3	90
	Standaard®	Standaard Dental producten	3	90
Silicaat	Vivadent®	Vivadent	3	10
	Biotray®	de Trey	3	10
Polycarboxylaat	Durelon®	Espe	2	30
	Carboxylon®	3 M	2	30
Glassionomer	A.S.P.A.®	de Trey	3	90

Afb. 2. Afname van de preparaatdikte  $\bar{\Delta}$  van enkele silicaat-, zinkfosfaat en glass ionomeercementen: als functie van de tijd.Afb. 3. Afname van de preparaatdikte  $\bar{\Delta}$  van twee carboxylaatcementen als functie van de tijd.

gen gebeurde in een Silamat-schudapparaat met een mengtijd van 10 seconden. Het aanmaken van de cementen geschiedde bij 21 °C en 50% relatieve vochtigheid.

De cementpreparaten waren 5 mm dik, hadden een diameter van 3 mm en waren gevat in perspex-schijfjes van 5 mm dik en 14 mm in doorsnede (zie inzet afb. 1). Na het aanmaken van het cement werden de 10 perspexschijfjes gevuld en ingeklemd tussen twee glasplaatjes; na drie minuten (= einde verwerkingstijd) werden de preparaten gedurende 1 uur in een stoof geplaatst om te harden bij 37 °C en 100% relatieve vochtigheid.

Bij deze proefopstelling doet zich de vraag voor welke rol de erosie ten gevolge van de vloeistofstroom speelt en welke de chemische oplosbaarheid ten gevolge van het melkzuur. Hiertoe werd het volgende controle-experiment gedaan. Preparaten van zinkfosfaatcement (Tenet®) werden volgens de in de paragraaf materiaal en methode beschreven wijze, aangemaakt. In plaats van 1 uur in de stoof bij 37 °C en 100% vochtigheid, kregen deze preparaten 24 uur de gelegenheid om in de stoof volledig te harden (Wilson, 1976). Vervolgens werden ze in de proefopstelling geplaatst, waarbij gedurende 1 week de proefvloeistof gedestilleerd water was. Daarna werd het experiment met melkzuur voortgezet (zie afb. 4).

### Resultaten

In de grafieken van afbeelding 2, 3 en 4 is op de horizontale as uitgezet de meettijd in uren of dagen en op de verticale as de gemiddelde afname ( $\bar{\Delta}$ ) van de dikte van de cementpreparaten in millimeters (mm). De standaarddeviaties van enkele meetpunten zijn in de grafieken weergegeven.

Uit afbeelding 2 en 3 blijkt dat er grote verschillen aanwezig zijn tussen de cementtypen en tussen merken van hetzelfde type.

a. Na 12 uur is er van zinkfosfaatcement Standaard® tweemaal zoveel verdwenen als van Tenet®.

b. Bij de silicaatcementen lost Vivadent® vrijwel niet op, terwijl Biodent® na 7 dagen voor de helft verdwenen is.

c. Van de polycarboxylaatcementen is na twee uur van het Carboxylon® ± 1,5× zoveel verdwenen als van Durelon®.

Uit de krommen in afbeelding 2 en 3 zijn een drietal resultaten berekend, n.l.:

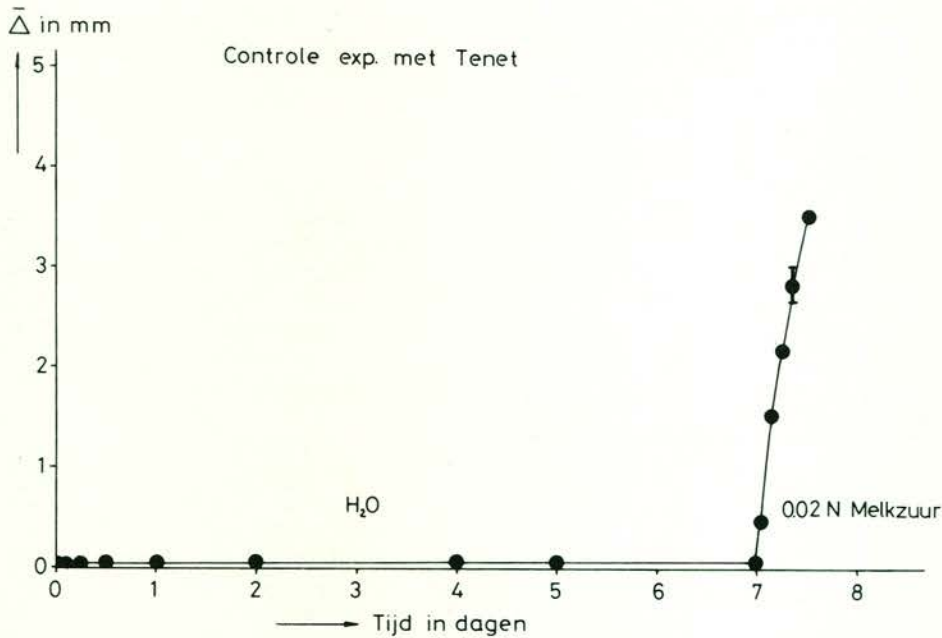
1. De initiële oplosbaarheid op de begintijd ( $t=0$ ) in mm per dag.

2. De oplosbaarheidswaarden in mm na 24 uur. Er is voor 24 uur gekozen, daar dit in de A.D.A.-specificaties 8 en 9 voor tandheelkundige cementen de tijdsduur is.

3: De oplosbaarheidswaarden na drie dagen.

Deze resultaten zijn samengevat in tabel II.





Afb. 4. Afname van de preparaatdikte van een zinkfosfaatcement als functie van de tijd in water en in melkzuur.

Tabel II. Meetresultaten van de oplosbaarheid van diverse cementen.

Type cement	merk	Initiële oplosbaarheid en desintegratie op t = 0 in: mm/dag	Initiële oplosbaarheid en desintegratie na 1 dag in: mm/dag	Relatieve oplosbaarheid en desintegratie na 3 dagen in: mm/3 dagen
Silicaat	Vivadent®	≈0	0,03	0,02
	Biotray®	0,3	0,34	0,75
Glassionomer	A.S.P.A.®	1	1,03	2,80
Zinkfosfaat	Tenet®	5	2,99	4,60
	Standaard®	11	-	-
Polycarboxylaar	Durelon®	28	-	-
	Carboxylon®	-	-	-

Tabel III. Rangorde van de duurzaamheid. Deze rangorde is in overeenkomst met de rangorde gemeten door Lugassy (1973): silicaat-, zinkfosfaat- en polycarboxylaar cementen, resp. 0,7, 6,4 en 14,5 gew%. De rangorde gegeven in de A.D.A.-specificatie met gew%.

Type cement	Silicaat	Glassionomer	Zinkfosfaat	Polycarboxylaar
Duurzaamheid				
HOOG	Vivadent® Biotray®	A.S.P.A.®	A.D.A. 0,1 Tenet® Standaard®	A.D.A. 0,04-0,08  Durelon®  Carboxylon®
LAAG	A.D.A. 0,7-1,3			

Uit afbeelding 2 en 3 blijkt dat de standaarddeviaties (S.D.) klein zijn, waaruit mag worden geconcludeerd, dat het experiment reproduceerbaar is en dat minder dan tien preparaten per test gebruik mogen worden. De invloed van variabelen als poeder/vloeistof-verhouding, vochtigheidsgraad, mengtijd ( $t_{mix}$ ) en wijze van aanmaak kunnen met deze methode gemakkelijk worden bepaald. In tabel III is de rangorde van de experimentele gegevens weergegeven. Daarnaast zijn in dezelfde tabel de rangorde van de toegestane oplosbaarheidswaarden weergegeven, zoals die vermeld staan in de A.D.A.-specificaties voor tandheelkundige cementen. Weergegeven zijn de berekende toegestane percentages gewichtsverlies na zeven dagen van de in dit experiment gebruikte types cement.

### Discussie

In het voorgaande is een meetmethode beschreven waarmee de relatieve snelheid van oplossen en desintegreren van tandheelkundige cementen kan worden bepaald. Het meetgegeven dat wordt gehanteerd is het aantal mm cement dat oplost per tijdseenheid. Ter vergelijking zijn in tabel III ook de resultaten van Lugassy (1973) in rangorde aangegeven.

Uit de volgorde van de rangordes blijkt dat:

1. de hier beschreven resultaten dezelfde trend vertonen als in het experiment van Lugassy (1973), waarbij een continue waterspray gedurende 28 dagen werd gebruikt,
2. deze resultaten een omgekeerde trend vertonen in vergelijking tot de



resultaten van de A.D.A.-specificaties.

Een verklaring hiervoor is gelegen in de diverse bezwaren zoals die in de inleiding tegen de proef van Pfaffenberger zijn geformuleerd.

Een vergelijking van afbeelding 2 en afbeelding 4, laat zien dat er een groot verschil is tussen de oplosbaarheid van zinkfosfaatcement in water en in melkzuur. Aangezien volledig uitgehard zinkfosfaatcement in water vrijwel niet oplost (Wilson e.a., 1976; Swartz e.a., 1971), mag worden verwacht dat een eventuele afname in dikte van de preparaten in *water volledig* te wijten is aan *erosie*.

Uit beide figuren mag dan ook worden geconcludeerd dat voor zinkfosfaatcementen de apparatuur praktisch de chemische oplosbaarheid meet in stromende melkzuuroplossing. Een vergelijking van afbeelding 2 en afbeelding 4 laat ook zien dat het zinkfosfaatcement na één week contact met stromend water sneller oplost dan cement dat *niet* lange tijd in contact met vocht is geweest. De oorzaak van dit verschijnsel en een verklaring voor de rol van erosie, kan misschien worden gezocht in het feit dat door de continue waterstroom op het cementpreparaat het cement poreus wordt zonder dat de structuur verloren gaat. Indien later een agressief agens zoals het melkzuur in contact komt met het cement, zal door de sterke penetratie en het veel grotere contactoppervlak de afbraak worden versneld.

In deze methode werd melkzuur als proefvloeistof gekozen, daar dit in de mond (plaque) een belangrijke rol speelt in de aantasting van cementres-

tauraties (Henschel, 1949). De invloed van andere organische zuren (voedingsmiddelen) en andere zuurgraden zal nader worden onderzocht. Een voordeel van de methode is dat snel en reproduceerbaar de relatieve oplosbaarheids- en desintegratiewaarden van een tandheelkundig cement kunnen worden bepaald.

Een probleem bij elk in vitro experiment is de klinische relevantie van dat experiment. In de naaste toekomst zal een correlatie van een klinisch onderzoek naar het oplossen van cement en de beschreven methode worden beproefd.

Samenvattend kan worden gezegd dat bij de hier beschreven meetmethode de chemische oplosbaarheid en de erosie worden gemeten. Voor zinkfosfaatcement is de erosiecomponent zeer klein; voor de andere cementtypen zal de grootte van de erosiecomponent in de naaste toekomst worden bepaald.

Title: Solubility and desintegration of dental cements in vitro.

In this paper a method is described that allows the measurement of the solubility and erosion of dental cements in vitro. The cement specimens are placed in a continuous stream of either water or dilute lactic acid; subsequently the specimen thickness is measured after various periods. With the method a number of limitations in the A.D.A. cement specifications is avoided. The results show that the combined solubility/erosion in a liquid flow results in different relative deterioration speeds than is found in a non-flowing solution. Measurements on zinkphosphate cements indicate that for this material the erosion component is very small and that in lactic acid solutions the solubility only is measured. The

experimental results show that in a flow situation the combined solubility and erosion increases in the series: Silicate - glass ionomer - zinkphosphate - carboxylate cements.

#### Literatuur:

1. American Dental Association. *Guide to Dental Materials and Devices*. 7th ed. (1974-1975): Specificaties no. 8., 189 en no. 9, 194.
2. Henschel, C. J. (1949): Observations concerning in vivo disintegration of silicate cement restorations. *J Dent Res* 48: 528-530.
3. Lugassy, A. A., Lautenslager, E. P., Katrina, D. J. (1973): A preliminary study of the disintegration of dental cements by continuous waterspray. *Austr Dent J* 18: 71-74.
4. Kent, B. E., Lewis, B., Wilson, A. D. (1977): The properties of a glassionomer cement. *Br Dent J* 135: 322-326.
5. Norman, R. D., Swartz, M. L., Phillips, R. W. (1959): Additional studies on the solubility of certain dental materials. *J Dent Res* 38: 1028-1037.
6. Norman, R. D., Swartz, M. L., Phillips, R. W. (1957): Studies on the solubility of certain dental materials. *J Dent Res* 36: 977-985.
7. Pfaffenberger, S. C., Sweeny, W. T., Isaacs, A. (1934): Zinc phosphate cements: Physical properties and specification. *J Dent Res* 21: 1907-1911.
8. Swartz, M. L., Sears, Ch., Phillips, R. W. (1971): Solubility of cements as related to time of exposure in water. *J Prosthet Dent* 26: 501-55.
9. Wilson, A. D., Abel, G., Lewis, B. G. (1974): The solubility and disintegration test for zinc phosphate dental cements. *Br Dent J* 137: 313-317.
10. Wilson, A. D., Batchelor, R. F. (1967): Dental silicate cements: I. The chemistry of erosion. *J Dent Res* 46: 1075-1085.
11. Wilson, A. D. (1967): Specification test for the solubility and disintegration of dental cements: A critical evaluation of its meaning. *J Dent Res* 55: 721-729.
12. Wilson, A. D., Batchelor, R. F. (1970): Zinc oxide-eugenol cements: II. Study of erosion and disintegration. *J Dent Res* 49: 593-598.

Februari 1980.

Ant. Deusinglaan 1,  
AV Groningen.