NGHIÊN CỨU ĐẶC TÍNH VẬT LIỆU XI MĂNG GLASS IONOMER DÙNG TRONG NHA KHOA

Huỳnh Thị Hồng Hoa¹, Huỳnh Ngọc Minh², Đỗ Quang Minh³

CHARACTERISTIC OF GLASS IONOMER CEMENT MATERIAL FOR CLINICAL DENTISTRY

Huynh Thi Hong Hoa¹, Huynh Ngoc Minh², Do Quang Minh³

Tóm tắt – Xi măng thủy tinh ionomer (glass ionomer cement – GIC) là một loại vật liệu polymer nhựa nhiệt dẻo, mạch ngang được làm bền bởi liên kết ion, được dùng làm vật liệu xi măng trám răng trong nha khoa. Vật liệu GIC sử dụng bột thủy tinh hệ $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2 - \text{AlPO}_4 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ cho độ bền nén thấp và thời gian đông rắn chậm. Mục tiêu của bài báo là cải thiện khả năng làm việc và tăng độ bền nén của xi măng GIC bằng cách nghiên cứu thành phần, tính chất của bột thủy tinh, dung dịch lỏng, khảo sát khả năng giải phóng fluoride của vật liệu GIC tạo thành. Nội dung nghiên cứu: tạo bột thủy tinh với độ mịn d_{mean} 14,3 μm ; diện tích bề mặt 10.358 cm^2/cm^3 ; thành phần lỏng: sử dụng dung dịch lỏng L gồm Polyacrylic acid 35% trong nước có M_w 100.000, thêm phụ gia 5% Maleic acid và 5% Tartaric acid. Kết quả thu được: cường độ một ngày đạt giá trị trong khoảng 60,5 đến 86,2 MPa, khả năng làm việc tốt, thời gian đông rắn đạt yêu cầu theo ISO 9917-1:2007. Vật liệu GIC có khả năng giải phóng fluoride theo thời gian khảo sát đến 28 ngày.

Từ khóa: cường độ nén, GIC, khả năng giải phóng fluoride, xi măng glassionomer.

Abstract – Glass ionomer cement (GIC), a thermoplastic polymer, is toughened by ionic bonding is used in dentistry as a filling material. The glass-powder used has some disadvantages such as: poor strength and toughness, and instability in water. Therefore, the aim of this work is to enhance mechanical and fluoride release properties of the GICs by modifying ingredients. The results show that the compressive strength reached to from 60.5 to 86.2 MPa, the setting time met the ISO 9917-1:2007 quality standard. This also suggests that, in addition to 35% PAA in water with M_w of 100,000, 5% of Maleic acid and 5% Tartaric acid to produce GIC which can be used as suitable materials for improving its fluoride ion release over 28 days. The average diameter (d_{mean}) of glass powder for GICs was 14.3 μm ; S.P. Surface area was 10,358 cm^2/cm^3 , improvement of liquid composition includes 35% PAA in water with M_w of 100,000, 5% of Maleic acid and 5% Tartaric acid. The compressive strength after curing 28-day reaches from 60.5 to 86.2 MPa and the setting time responds with ISO 9917-1:2007. In conclusion, it was found that the GIC can release fluoride ions (F-) for the during of the examination period.

¹ Trường Đại học Trà Vinh

^{2,3} Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG TP.HCM

Ngày nhận bài: 27/7/2020; Ngày nhận kết quả bình duyệt: 10/8/2020; Ngày chấp nhận đăng: 3/9/2020

Email: hoahuynh@tvu.edu.vn

¹ Tra Vinh University

^{2,3} University of Technology, Vietnam National University, Ho Chi Minh City

Received date: 27th July 2020; Revised date: 10st August 2020; Accepted date: 3th September 2020

Keywords: *GIC, glass ionomer cement, released fluoride ability, the compressive strength.*

I. GIỚI THIỆU

Xi măng thủy tinh ionomer (glass ionomer cement – GIC) là một loại vật liệu polymer nhựa nhiệt dẻo, mạch ngang được làm bền bởi liên kết ion, được dùng làm vật liệu xi măng trám răng trong nha khoa [1]. Vật liệu GIC là kết hợp của hai thành phần cơ bản gồm bột thủy tinh (alumo-silicate glass) và dung dịch polymer của carboxylic acid (polyacid). Hai thành phần này được trộn bằng phương pháp thích hợp để tạo thành hỗn hợp hồ đóng rắn nhanh nhờ phản ứng acid-base [2]. Dung dịch acid khi trộn với bột sẽ hoà tan bề mặt ngoài của các hạt bột thủy tinh silicate, giải phóng các ion Ca^{2+} , Al^{3+} , Na^{+} và F^{-} , hình thành một lớp ion kim loại trên hạt bột. Lúc này, các ion trong thủy tinh được phóng thích và di chuyển. Gel silica được tạo thành, cation Ca^{2+} liên kết với anion (OH^{-}) của chuỗi polyacrylic acid tạo thành các liên kết ngang giữa các mạch polymer, làm cho hỗn hợp đóng rắn lại. Trong khoảng thời gian 24 – 72 giờ, các ion Ca^{2+} vẫn còn tiếp tục liên kết, muối bị hydrate hoá làm hợp chất càng cứng chắc. Các nhóm carboxyl cũng có khả năng liên kết các ion Ca^{2+} trên mô răng. Quá trình này tạo nên sự liên kết hoá học thực sự ở bề mặt tiếp xúc giữa vật liệu và mô răng [3].

Nhờ có những ưu điểm như khả năng giải phóng fluoride, hiệu quả trong việc bảo vệ và ngăn ngừa sâu răng tái phát, tính thẩm mỹ (khá giống răng tự nhiên về màu sắc và độ trong mờ) [3]-[5], xi măng GIC xuất hiện và phát triển như một bước tiến trong lĩnh vực vật liệu y sinh nói chung và lĩnh vực nha khoa nói riêng. Bên cạnh đó, GIC còn được dùng như một loại xi măng dán tăng lực dính cho mão, cầu của răng, vật liệu trám cho cả răng sữa, răng vĩnh viễn ở mọi lứa tuổi, tái tạo cùi răng cho phục hình, chất bảo vệ tủy và trám lót [3], [4].

II. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

Đến thế kỷ XIX, GIC thương mại đầu tiên có tên là Aluminosilicate Polyacrylate-I (ASPA-I) được chế tạo bởi Wilson and Kent vào năm 1969 [6]. Tuy nhiên, ASPA-I vẫn còn rất nhiều nhược điểm như thời gian đóng rắn nhanh, cường độ thấp. Những nghiên cứu trong các năm tiếp theo cải tiến các tính chất của vật liệu GIC bằng cách thêm tartaric acid [7], nhựa resin-modifide [8], kết hợp bột thủy tinh với kim loại (bạc) [9], aluminum oxide, titanium oxide, zirconium oxide [10]. Cho đến nay, nhiều loại vật liệu GIC khác nhau được tạo ra với những đặc tính mới. Tuy nhiên, các tính chất vật lý (khả năng chống mài mòn, độ bền nén, cường độ uốn, độ cứng bề mặt), khả năng giải phóng fluoride tương đối thấp vẫn còn là thách thức cho các nhà nghiên cứu.

Bên cạnh việc thay đổi thành phần của bột thủy tinh và dung dịch lỏng, một số nghiên cứu đã chỉ ra kích thước hạt bột thủy tinh cũng có ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất cơ học của GIC. Hay nói cách khác, diện tích bề mặt hạt bột ảnh hưởng đến phản ứng hình thành xi măng và tính chất cơ học của nó [11]. Akira Mitsuhasi et al. [12] tiến hành các thí nghiệm kiểm tra tính chất của GIC trên bốn kích thước hạt trung bình: 25 μm , 10 μm , 5 μm và 2 μm . Kết quả chỉ ra rằng, các hạt nhỏ mịn (10 μm , 5 μm và 2 μm) sẽ có diện tích bề mặt tiếp xúc với dung dịch polyacid nhiều hơn, dẫn đến tốc độ phản ứng nhanh hơn, làm giảm thời gian đóng rắn, tăng độ nhớt của hồ xi măng, cản trở thao tác tạo hình. Tuy nhiên, diện tích bề mặt cao sẽ tăng sự gắn kết giữa các hạt bột, cải thiện khả năng chịu mài mòn, độ cứng bề mặt và độ bền nén của mẫu. Ngược lại, tuy các hạt thô làm giảm độ nhớt của hồ nhưng do diện tích bề mặt không cao nên nó làm giảm độ bền nén của mẫu GIC. Một nghiên cứu năm 2014 của Leon H. Prentice et al. [13] cho thấy, sự kết hợp của các kích cỡ hạt bột thủy tinh có cùng thành phần tạo thành xi măng GIC với cơ tính tốt hơn. Nhóm nghiên cứu đã kết hợp

bột thủy tinh có kích thước trung bình là 9,6 μm và 3,3 μm với các tỉ lệ khác nhau. Tỉ lệ hạt bột lớn chiếm ưu thế (khoảng 70% – 80%) sẽ cho cường độ mẫu xi măng tốt hơn. Sự kết hợp của hai kích thước hạt đã làm tăng ưu điểm và khắc phục nhược điểm về cơ tính của vật liệu GIC. Năm 2015, Hill et al. đã đề xuất M_w cho một axit polyacrylic là khoảng 100.000, cho kết quả GIC cường độ cao [14].

Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của vật liệu GIC là khả năng chịu lực và chống mài mòn do nhai không cao so với vật liệu amalgam và nhựa composite hiện đại, nhạy với độ ẩm. Do đó, GIC thường không được lựa chọn để trám răng vĩnh viễn, nhất là răng sâu mà thường chỉ định trám răng trẻ em, người già [2]. Mục tiêu của đề tài là khắc phục điểm yếu về cơ tính của vật liệu GIC bằng cách tạo hạt bột thủy tinh, nghiên cứu thành phần dung dịch lỏng (sử dụng PolyAcrylic acid (PAA) có khối lượng phân tử hơn $M_w = 100.000$ với tỉ lệ và thành phần phụ gia thích hợp trong dung dịch lỏng), khảo sát khả năng giải phóng fluoride. Vật liệu GIC mới dùng làm vật liệu trám phải đạt yêu cầu theo chuẩn ISO 9917-1:2007.

III. PHƯƠNG PHÁP VÀ PHƯƠNG TIỆN NGHIÊN CỨU

A. Vật liệu

Bột thủy tinh: Hỗn hợp phối liệu nấu thủy tinh từ các hóa chất $Al_2O_3 + 3SiO_2, AlPO_4, Na_3AlF_6, CaF_2$ được trộn trong cối nghiền bi với tỉ lệ thích hợp [7]. Phối liệu đồng nhất này được nấu chảy thành thủy tinh trong chén platin ở nhiệt độ 1.300°C, lưu 90 phút trong lò Carbolite-1600. Thủy tinh nóng chảy được làm nguội nhanh trong nước, sau đó, sấy khô rồi nghiền đến độ mịn qua hết sàng 45 μm . Bột thủy tinh calcium fluoroaluminosilicate này được kí hiệu là bột B.

Dung dịch lỏng (kí hiệu L) có thành phần chính là dung dịch Polyacrylic acid (PAA, M_w 100.000, nồng độ 35% trong nước của

Sigma-Aldrich – Mĩ) được pha trộn với 5% Maleic acid, 5% Tartaric acid.

B. Phân tích bột thủy tinh tạo thành

Bột thủy tinh tạo thành được kiểm tra phân tích thành phần hóa (phương pháp phát xạ huỳnh quang tia X (XRF)), thành phần pha (phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)), thực nghiệm vật liệu được phân tích bằng thiết bị D2 PHARSER – Hãng Brucker với góc quét 2θ từ 5° đến 70°, bước quét 0,03, số bước nhảy mỗi giây 42 s/bước) và phân tích độ mịn, phân bố hạt của nguyên liệu bột (phương pháp tán xạ laser).

C. Phân tích cấu trúc, nhóm chức của bột thủy tinh, dung dịch lỏng và mẫu GIC đóng rắn

Phương pháp quang phổ hồng ngoại FTIR: Mục tiêu là kiểm tra thành phần bột, lỏng; đánh giá phản ứng đóng rắn của vật liệu GIC. Phân phân tích kết quả có sử dụng phổ mô phỏng được dựng bằng cách cộng gộp phổ thành phần theo tỉ lệ tương ứng (với ý nghĩa là hỗn hợp cơ học, không có xảy ra phản ứng giữa các thành phần). Thực nghiệm: phổ IR được phân tích bằng thiết bị NICOLET 6700 – Hãng Thermo mẫu sẽ được trộn với KBr, số lần quét 32 lần, vận tốc 0,6329 m/s², bước sóng quét từ 400-4000 cm⁻¹.

D. Các tính chất cơ lí của GIC đã đóng rắn theo ISO 9919:2007

Độ bền nén Compressive strength (CS) (ISO 9917-1:2007)

Quy trình tạo mẫu tham khảo theo ISO 9917-1:2007 [1]. Mẫu sau tạo hình được xác định cường độ bền nén bằng máy đo cường độ Materials Testing Machine M350-10CT, Testometric, UK. Tốc độ di chuyển 1 mm/phút.

Đánh giá thời gian đóng rắn Setting time (ISO 9917-1:2007)

Thời gian đóng rắn của vật liệu GIC được giới hạn tối thiểu là hai phút và tối đa là

sáu phút để đảm bảo xi măng không đông rắn quá nhanh gây khó khăn trong việc gia công vật liệu vào răng cũng như không được quá dài làm giảm cường độ ban đầu của mẫu. Dựa vào tiêu chuẩn ISO 9917-1:2007, phương pháp này dựa trên giả định rằng vật liệu đông rắn sẽ chống lại sự thâm nhập. Do lượng mẫu tạo không nhiều và điều kiện thực hiện thí nghiệm, kích thước mẫu đo có đường kính $4 \pm 0,1$ mm, chiều cao $6 \pm 0,1$ mm, mẫu chịu tải lực 400 g, đường kính đầu vicat là 1 mm. Mẫu được đặt trong khuôn kim loại và mẫu đạt khi đầu kim vicat khi đầu kim vicat rơi xuống không để lại dấu kim trên bề mặt mẫu.

E. Phân tích vi cấu trúc của bột thủy tinh, GIC đóng rắn sau khi ngâm trong các môi trường

Vi cấu trúc của các mẫu vật liệu bột (bột thủy tinh B) hoặc mẫu xi măng GIC đóng rắn được phủ Pt dẫn điện và quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét trên thiết bị FE-SEM, Model S-4800 (Hitachi High – Technologies Co., Tokyo, Nhật Bản) với các độ phóng đại x 1.000, x 5.000 ở hiệu điện thế 10 kV.

F. Tạo mẫu GIC và bảo dưỡng

Khảo sát tỉ lệ bột/lỏng (B/L) và tạo mẫu GIC

Sau khi tạo bột thủy tinh và tổng hợp dung dịch PAA, ta tiến hành xác định, lựa chọn tỉ lệ bột/lỏng để tạo mẫu GIC. Khảo sát tỉ lệ bột/lỏng (muỗng/giọt) nhằm lựa chọn được tỉ lệ thích hợp để đảm bảo hồ có độ dẻo tốt có thể điền vào khuôn khi tạo mẫu. Thực hiện khảo sát tại các tỉ lệ 1/1, 1/2, 1/3, kết hợp với đo thời gian đông rắn tại các tỉ lệ này.

Sau khi lựa chọn tỉ lệ bột/lỏng thích hợp, chúng ta tiến hành tạo hình mẫu. Hình 1 trình bày dụng cụ tạo mẫu gồm: khuôn thép tạo mẫu có đường kính $4 \pm 0,1$ mm, cao $6 \pm 0,1$ mm; muỗng đong bột thủy tinh, chai chứa dung dịch lỏng, dao trộn và tấm trộn mẫu.

Hình 1: Dụng cụ tạo mẫu

Bảo dưỡng mẫu

Thực hiện bảo dưỡng mẫu ở 1 ngày, 7 ngày, 28 ngày trong môi trường nước deion, dung dịch nước bột nhân tạo và dung dịch mô phỏng dịch cơ thể người. Sau đó, chúng ta tiến hành đánh giá các tính chất của vật liệu GIC. Mẫu GIC sau khi đã đông rắn một giờ được đưa vào môi trường bảo dưỡng gồm nước deion, dung dịch mô phỏng nước bọt, dung dịch mô phỏng dịch cơ thể người ở 1 ngày, 7 ngày, 28 ngày. Thành phần các hóa chất để tạo của môi trường AS và SBF tham khảo theo M.A.M.P. Kashani [15], T. Kokubo and H. Takadama [16].

G. Đánh giá các tính chất của mẫu GIC

Mẫu GIC sau khi bảo dưỡng đủ ngày tuổi mẫu xi măng được đánh giá các tính chất sau: thời gian đông rắn (ISO 9917-1:2007); độ bền nén của mẫu tạo hình xong và ngâm trong các môi trường nghiên cứu ở $37 \pm 1^\circ\text{C}$ trong $23 \pm 0,5$ h (ISO 9917-1:2007) và sau 1 ngày, 7 ngày, 28 ngày. Phân tích phổ hồng ngoại FTIR đánh giá mức độ phản ứng và đánh giá khả năng giải phóng fluoride bằng phương pháp quang phổ UV.

IV. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

A. Các tính chất của GIC

Đặc tính của các vật liệu thành phần

Bột thủy tinh B được phân tích phổ huỳnh quang tia X (XRF) cho kết quả thành phần các nguyên tố chính (% nguyên tử): Al: 25,6; Si: 22,9; Ca: 15,2; P: 10,7; F: 15,3; Na: 10,4. Từ kết quả phân tích thành phần hóa của bột thủy tinh, tỉ lệ khối lượng Al/Si bằng 0,95, phù hợp tỉ lệ < 1,2; số lượng các liên kết Al – O – Si lớn do Si⁴⁺ bị thay thế bởi Al³⁺, liên kết dễ dàng bị H⁺ phá vỡ tạo thành các liên kết oxy không cầu NBOs, từ đó, tăng khả năng tương hợp giữa thủy tinh và dung dịch lỏng, tạo điều kiện hình thành xi măng dễ dàng hơn [9].

Kết quả phân tích XRD ở Hình 2 cho thấy, phổ nhiễu xạ của mẫu bột thủy tinh B có thành phần hầu như là pha vô định hình. Như vậy, với thành phần phối liệu nghiên cứu, chế độ nấu này phù hợp tạo thủy tinh.

Hình 2: Phổ XRD của mẫu bột sau nung lần hai tại nhiệt độ 1250 °C, lưu 60 phút

Cỡ hạt trung bình (mean diameter) của bột B theo kết quả phân tích tán xạ laser (Hình 3b) là 14,3 μm, phân bố từ 2,4-32,0 μm (khoảng tích lũy từ 10 – 90%). Kích thước trung bình và dãy kích thước hạt của mẫu bột B cơ bản phù hợp với các thông số khuyến nghị [12]. Để có thể thấy rõ hơn hình dạng

và kích thước của hạt bột thủy tinh nghiên cứu, kết quả ảnh SEM của mẫu ở độ phóng đại 1.000 lần được thể hiện ở Hình 3a, có thể nhận thấy các hạt bột thủy tinh có dạng góc cạnh, có sự phân bố xen lẫn giữa các hạt lớn (> 10 μm) và hạt nhỏ (< 5 μm), trong đó, các hạt nhỏ chiếm ưu thế.

Hình 3: (a) Ảnh SEM của mẫu bột thủy tinh B (độ phóng đại 1.000 lần); (b) Biểu đồ phân bố cỡ hạt (tán xạ laser) của bột thủy tinh B

Kết quả xác định tỉ lệ bột/lỏng và thời gian đóng rắn

Khối lượng, tỉ lệ bột/lỏng, khả năng làm việc và thời gian đóng rắn được trình bày trong Bảng 1. Một muỗng bột có khối lượng là 0,212 ± 0,006 g; một giọt lỏng có khối lượng 0,051 ± 0,008 g.

Với tỉ lệ bột/lỏng = 1/2 cho thời gian đóng rắn phù hợp; đồng thời, mẫu tạo hình tốt nên lựa chọn tỉ lệ này là tỉ lệ trộn mẫu sử dụng trong nghiên cứu tiếp theo.

B. Kết quả đánh giá phản ứng đóng rắn của vật liệu GIC ở 7 ngày tuổi

Hình 4 minh họa cho phổ FTIR của bột thủy tinh B, dung dịch lỏng L, mẫu xi-măng GIC thực tế đã đóng rắn 7 ngày GIC B-L, riêng đường GIC-mp là đường mô phỏng được thực hiện tính toán cộng theo tỉ lệ thành phần của bột thủy tinh và dung dịch lỏng (ý nghĩa như phổ của hỗn hợp cơ học hai thành phần).

Sự thay đổi quan trọng nhất chứng minh có phản ứng acid-base giữa thủy tinh và dung dịch polyacid là sự giảm nhóm COO⁻ của PAA ở khoảng số sóng 1700 cm⁻¹; đồng

Bảng 1: Kết quả khảo sát tỉ lệ trộn bột/lỏng, khả năng làm việc và thời gian đông rắn của các mẫu vữa GIC

Tên mẫu	Tỉ lệ bột/lỏng	Tỉ lệ khối lượng	Khả năng làm việc	Thời gian đông rắn (giây)
GIC B-L	1:1	4,157	Không tạo mẫu được: không đủ lỏng làm hỗn hợp khô nhanh, không thể cho vào khuôn	Không đo
	1:2	2,078	Tạo mẫu tốt: vừa dẻo, dễ thao tác, điền đầy khuôn	6 phút 50 giây
	1:3	1,386	Tạo mẫu tốt, tuy nhiên còn lỏng nên làm vữa khó điền đầy	5 phút 40 giây

Hình 4: Phổ FTIR của mẫu bột B (BTT), dung dịch lỏng L1(DDL), GIC B-L1 (GIC-TT) và đường GIC tính toán mô phỏng (GIC-mp)

Hình 5: Cường độ nén các mẫu GIC sử dụng lỏng L ở 1D, 7D, 28D trong ba môi trường DW, AS, SBF

thời, có sự gia tăng nhóm muối kim loại ($\frac{1}{2}Ca^{2+} + -COO^{-}$ và $\frac{1}{2}Al_3^{+} + COO^{-}$) ở khoảng số sóng 1410 – 1550 cm^{-1} [17].

C. Kết quả đánh giá độ bền nén mẫu GIC với dung dịch lỏng L

Độ bền nén của các mẫu GIC được trình bày trong Hình 5. Nếu độ bền nén của các mẫu GIC trong ba môi trường bảo dưỡng tăng từ 1 ngày đến 7 ngày và từ 7 đến 28 ngày thì độ bền nén các mẫu GIC trong môi trường DW tăng lên và giảm nhẹ trong hai môi trường còn lại. Do trong thời gian từ 1 ngày đến 7 ngày, các phản ứng hình thành xi măng vẫn còn mạnh mẽ, nhiều liên kết các ion Ca^{2+} vẫn còn tiếp tục diễn ra, các muối bị hydrate hoá làm hợp chất càng cứng chắc, điều này dẫn đến cường

độ nén 7 ngày tăng. Một nguyên nhân nữa có thể do thành phần lỏng L có sử dụng PAA có khối lượng phân tử cao. Các nghiên cứu cho thấy, chuỗi polymer như là một tham số quan trọng trong việc chế tạo GIC và kết luận rằng nếu trọng lượng phân tử của polyacid càng cao thì hiệu năng GIC càng cao. Trong môi trường SBF và AS: độ bền nén giảm sau 28 ngày. Nguyên nhân là do có tác động của môi trường trong quá trình ngâm mẫu làm ảnh hưởng đến độ bền nén. Sự phân bố ion tương tự giữa dung dịch SBF, dung dịch AS và vật liệu GIC dẫn đến sự khuếch tán ion thấp. Trái lại, sự phân bố ion không giống nhau giữa nước cất và vật liệu GIC gây ra sự khuếch tán ion cao nên độ bền nén mẫu

ngâm trong môi trường nước cất có xu hướng tăng theo thời gian ngâm mẫu [17].

D. Kết quả ảnh vi cấu trúc bằng SEM của xi măng đã đóng rắn

Quan sát Hình 6 ta thấy, ảnh vi cấu trúc mặt gãy của mẫu xi măng đã đóng rắn của bột thủy tinh B với dung dịch lỏng nghiên cứu.

Các mẫu xi măng được ngâm trong môi trường nước deion ở một ngày.

Ảnh chụp với độ phóng đại lần lượt là x 1.000, x 5.000.

Hình 6: Ảnh SEM các mẫu GIC nghiên cứu được bảo dưỡng trong nước deion ở 1 ngày; độ phóng đại lần lượt 1.000, 5.000

Quan sát trên Hình 6, ở độ phóng đại x 1.000 lần, chúng ta thấy mức độ đặc chắc của vật liệu GIC đóng rắn, biên giới của các hạt thủy tinh trên các mẫu đã không còn nhìn thấy rõ, điều này cho thấy các hạt thủy tinh đã phản ứng tạo liên kết với dung dịch lỏng. Sự xuất hiện của một số vết nứt tế vi ở độ phóng đại 5.000 lần có thể do đây là mẫu chụp mặt gãy sau khi đã phá hủy mẫu (do độ bền nén). Một số vùng rỗng tạo thành do quá trình tạo mẫu, có thể do thao tác không đều nên vừa chưa điền đầy tại một số vị trí.

Đối với mẫu GICDW, sau 24 giờ đóng rắn, các liên kết giữa Ca^{2+} , Al^{3+} và COO^- đã hình thành, các hạt thủy tinh cơ bản liên kết với nền, tạo độ bền cơ nhất định cho cấu trúc. Tuy nhiên, bề mặt mẫu còn khá nhiều vị trí lỗi lõm, có nhiều hạt lớn chưa phản ứng, chưa liên kết với nền nên cấu trúc không được đặc chắc.

E. Kết quả giải phóng fluoride các mẫu GIC

Kết quả đo hàm lượng fluoride giải phóng sau 1, 7, 14, 28 ngày của vật liệu GIC trong hai môi trường nước deion và nước bọt nhân tạo được trình bày trong Hình 7.

Hình 7: Biểu đồ khả năng giải phóng Fluoride tích lũy sau 1, 7, 14, 28 ngày trong hai môi trường DW và AS

Hình 7 cho thấy vật liệu GIC tạo thành đã giải phóng fluoride theo thời gian. Ion F^- bị tan ra từ bột thủy tinh và tồn tại trong mạng lưới, điều này dẫn đến sự giải phóng fluoride lâu dài. F^- giải phóng trong môi trường AS thấp hơn DW do môi trường AS có các thành phần ion tương tự trong GIC, điều này dẫn đến mức độ khuếch tán các ion thấp trong đó có ion F^- [17].

Điều kiện ngâm mẫu cũng ảnh hưởng nhiều đến khả năng giải phóng fluoride của vật liệu GIC. Trường hợp mẫu không thay dung dịch ngâm trong suốt thời gian khảo sát cho kết quả thấp hơn, vật liệu GIC giải phóng ít F^- hơn, có thể khi hàm lượng F^- giải phóng ra môi trường ngoài tích lũy theo thời gian, làm giảm chênh lệch nồng độ dẫn đến giảm sự khuếch tán; ngoài ra, có thể xảy ra sự tái hấp thu fluoride trong vật liệu GIC do ion F^- kích thước rất nhỏ nên có thể di chuyển tự do vào và ra khỏi xi măng đóng rắn mà không làm hòa tan hoặc đứt mạch [18].

V. KẾT LUẬN

Vật liệu GIC tạo thành đã đạt được độ bền nén 60,5-86,2 MPa, với các thành phần bột

thủy tinh hệ $SiO_2 - Al_2O_3 - CaF_2 - AlPO_4 - Na_3AlF_6$ có cấu trúc vô định hình tương đối phù hợp với cấu trúc thủy tinh, thành phần hóa của bột phù hợp với các chỉ tiêu cần thiết cho vật liệu GIC. Kết quả mẫu bột B có các thông số độ mịn (d_{mean} 14,3 μm , diện tích bề mặt 10.358 cm^2/cm^3) phù hợp để tạo vật liệu GIC với tỉ lệ trộn phù hợp (tỉ lệ bột/lỏng = $\frac{1}{2}$), thời gian đóng rắn 124 ± 10 giây, độ bền nén sau 1 ngày trong môi trường nước deion là $59,2 \pm 5,9$ MPa. Vậy nên, mẫu B có thể ứng dụng làm vật liệu trám lót (base/lining) theo chuẩn ISO 9917-1:2007. Khi so sánh độ bền nén trong ba môi trường DW, AS, SBF ở các ngày tuổi 1, 7, 28, độ bền nén tương đối ổn định theo thời gian (ở 28 ngày, một số mẫu cường độ giảm nhẹ). Kết quả nghiên cứu cho thấy GIC phù hợp để sử dụng làm xi măng dán mào, cầu răng; vật liệu trám cho răng sữa, răng vĩnh viễn ở mọi lứa tuổi; tái tạo cùi răng cho phục hình; chất bảo vệ tủy và trám lót do có nhiều cải tiến về độ bền cũng như đặc tính lí hóa, cơ học và sinh học, nếu GIC có hoạt tính sinh học thì các ứng dụng có thể của GIC sẽ rộng rãi hơn ở rất nhiều lĩnh vực trong y khoa.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ kinh phí bởi Trường Đại học Trà Vinh trong khuôn khổ đề tài cấp Trường theo Quyết định số 138/QĐ-HĐKH; và sự hỗ trợ của Phòng Thí nghiệm trọng điểm vật liệu polymer và composite, Phòng Thí nghiệm công nghệ vật liệu – Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh. Tác giả chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] ISO. *ISO 9917-1:2007 Dentistry-water-based cements-part 1: powder/liquid acid-base cements*. International Organization for Standardization; 2007.
- [2] Sidhu S.K. *Glass-ionomers in dentistry*. Springer; 2016.
- [3] Sakaguchi R.L., Powers J.M. *Craig's Restorative Dental Materials*. Elsevier Health Sciences; 2012.
- [4] Kusumoto H., Abolghasemi S., Woodfine B., Hill R.G., Karpukhina N., Law R.V.. The effect of phosphate, fluorine, and soda content of the glass on the mechanical properties of the glass ionomer (polyalkenoate) cements. *J. Non-Cryst. Solids*. 2016;449(C):94-99.
- [5] Nicholson J.W. Fluoride-releasing dental restorative materials: anupdate. *Balk. J. Dent. Med*. 2014;18(2):60-69.
- [6] Wilson A. D., Kent B. E.. A new translucent cement for dentistry. The glass ionomer cement. *Br. Dent. J*. 1972;13(4):133-135. DOI: 10.1038/sj.bdj.4802810
- [7] McLean J. W., Wilson A. D.. The clinical development of the glass-ionomer cements. Formulations and properties. *Aust. Dent. J*. 1977;22(1):31-36.
- [8] Wilson A. D. Resin-modified glass-ionomer cements. *Int. J. Prosthodont*. 1990;3(5):425-429.
- [9] McLean J. W., Gasser O. *Powdered dental material and process for the preparation thereof*. US4527979A; 1985.
- [10] Gu Y. W., Yap A. U. J., Cheang P., Khor K. A., Zirconia-glass ionomer cement-a potential substitute for Miracle Mix. *Scr. Mater*. 2005;52(2):113-116.
- [11] Barry T. I., Clinton D. J., Wilson A. D. The structure of a glass-ionomer cement and its relationship to the setting process. *J. Dent. Res*. 1979;58(3):1072-1079.
- [12] Mitsuhashi A., Hanaoka K., Teranaka T. Fracture toughness of resin-modified glass ionomer restorative materials: effect of powder/liquid ratio and powder particle size reduction on fracture toughness. *Dent. Mater. Off. Publ. Acad. Dent. Mater*. 2003;19(8):747-757.
- [13] Prentice L. H., Tyas M. J., Burrow M. F.. The effect of particle size distribution on an experimental glass-ionomer cement. *Dent. Mater*. 2005;21(6):505-510.
- [14] Griffin S. G., Hill R. G. Influence of glass composition on the properties of glass polyalkenoate cements. Part II: influence of phosphate content. *Biomaterials*. 2000;21(4):399-403.
- [15] Kashani M.A.M.P. *Effect of cation substitutions in an ionomer glass composition on the setting reaction and properties of the resulting glass ionomer cements*. University of Birmingham; 2013.
- [16] Kokubo T., H. Takadama. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials*. 2006;27(15):2907-2915.
- [17] Baig M. S., Fleming G. J. P., Conventional glass-ionomer materials: A review of the developments in glass powder, polyacid liquid and the strategies of reinforcement. *J. Dent*. 2015;43(8):897-912.
- [18] Thomas B., Gupta K. In vitro biocompatibility of hydroxyapatite-added GIC: An SEM study using human periodontal ligament fibroblasts. *J. Esthet. Restor. Dent*. 2008;29(6):435-441.