

Çeşitli Dolgu Maddelerinde Başlangıç pH Değişimleri (*)

M. Üçok, (**), T. Yücel (***)

G İ R İ Ş

Ağızda tatbik edilen dolgu maddelerinde belirli bazı özelliklerin bulunması gereklidir. Bir dolgu maddesi bu özelliklerin ne kadar fazlasına sahipse, diş ve çevre dokulara uyumu da o denli fazla olacaktır. Dolgu maddelerinde aranan nitelikler arasında, dişe uygulanan maddenin diş dokularına ve öncelikle pulpaya zararlı bir etkisinin bulunmaması oldukça önemli bir özelliktir.

Pulpanın olumsuz yönde etkilenmesi genellikle kaviteye konan dolgu maddesinin asiditesine, yani açığa çıkardığı pH ya bağlıdır. Bazı araştırmacılar açığa çıkan asidin pulpa kan damarlarına ulaşuncaya kadar % 99.5'inin nötralize olduğunu (20), bu nedenle asiditenin pulpada dejenerasyonun başlaması için temel bir etken olmadığını ve pH dışında bazı faktörlerin de pulpada reaksiyonlara yolaçabileceğini belirttiler (14, 19). Buna karşılık dolgu maddelerinin asidik özellikleri ve bu özelliklerin pulpada zararlara yol açtığı, birçok araştırmacı tarafından da saptandı ve kabul edildi.

(*) İzmir Türk Dişhekimliği Kongresinde (3-8 Ekim 1981, İzmir) bildiri olarak sunulmuştur.

(**) İ.Ü. Dişhekimliği Fak. Diş Hast. ve Diş Tedâvisi Anabilim Dalı Asis. Dr.

(***) İ.Ü. Dişhekimliği Fak. Diş Hast. ve Diş Tedâvisi Anabilim Dalı Asis. Dr.

pH ölçümü ile ilgili ilk çalışma 1907'de yapılmıştır (6), daha sonra ise genellikle siman türü dolgu maddelerinin asiditeleri değişik yöntemler kullanılarak incelenmiştir (4, 9, 12, 17, 19). Simanların asidik özellikleri, kullanılan likitlerin bir asid yapısında olmasından ve asidlik derecelerinin oldukça yüksek değerler içermesinden kaynaklanmaktadır (13); diğer taraftan bu likit yapısında farklılıklar olması, fosforik asid konsantrasyonu, ortamın ısı ve toz/likit oranlarındaki değişikliklerin de simanın asiditesini etkileyebileceği görülmüştür (10).

Bir kitle hâlinde bulunan karıştırılmış simanda, kitlenin her yerindeki pH aynı değildir ve simanın iç pH değerlerinin kitle yüzeyinin dış pH değerlerine oranla daha yüksek olduğu bulunmuştur (15, 16).

Kaviteye konan dolgu maddesinin çıkardığı asid miktarı ve bu asidin etkisi genellikle, dolgu maddesi henüz plâstik kıvamındayken ve sertleşme süresi boyunca kendisini göstermektedir. Bu zaman süreci içinde dolgu maddelerinin içinde buldukları ortama ne ölçüde asid verdiklerini ve pH'sını değiştirdiklerini saptamak amacıyla bu çalışma yapılmıştır.

GEREÇ ve YÖNTEM

Araştırmamız İ.Ü. Tıp Fakültesi Biofizik Kürsüsü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Deneylerimizde kullanılan dolgu maddeleri Tablo : 1'de görülmektedir.

Tablo : 1 — pH ölçümü yapılan dolgu maddeleri ve kullanılan toz/likit oranları.

Kullanılan dolgu maddeleri		T/L	F i r m a
Silikat simanı	Bio - trey	1.4/0.4	Amalgamated Dental, London
	MQ	1.4/0.4	S.S. White Dental Mfg. Co., London
	Zhanelka	1.4/0.4	K. Zhanel, Baden
Silikofosfat simanı	Typ II	1.5/0.4	De Trey AG, Zürich
Çinkofosfat simanı	Adezinc	1.4/0.5	De Trey AG, Zürich
	Zhanelka	1.7/0.5	K. Zhanel, Baden
	Ash C.A.S.	1.4/0.5	Amalgamated Dental, London
Karboksilat simanı Kompozit	Durclon	1.4/0.5	ESPE GmbH, Seefeld
	Adaptic	1/1	Johanson & Johnson, Dent. Prod. N.Y.
	Cosmic	1/1	Amalgamated Dental, London

Firmalar tarafından önerilen standart toz/likit oranına göre karıştırılan maddeler, bu deney için hazırlanmış olan pirinçten yapılmış kalıplara yerleştirilerek iki cam parçası arasında preslendi. Siman toz ve likidini karıştırma işleminin başlamasından 5 dakika sonra, kalıplar açılarak 1 cm × 2.5 cm × 0.03 cm boyutlarında standart deney kitleleri elde edildi. Bu deney kitleleri 20°C ısısında ve pH'sı 7 olan 20 ml bidestile su içine bırakıldı. Karıştırma işleminin başlamasından sonra 10'uncu dakikadan itibaren bidestile suyun pH'sı 60 dakika süreyle ölçüldü. pH ölçümleri *Zeromatic* SS-3 pH metre (*) ile ve buna bağlı olan *Ingold* R 3180 cam elektrodunun bir manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılmakta olan ve içinde deney kitlesi bulunan çözeltiye daldırılmasıyla yapıldı.

Elde edilen değerler yardımıyla her dolgu maddesinin gösterdiği pH değişimleri ayrı ayrı saptandı ve bu değişimler bir eğri ile belirlendi. Son olarak da pH değişiminin hızı, en yüksek pH değerleri ve bu değerlerin ne zaman görüldüğü tesbit edildi.

BULGULAR

Tablo : 2'de kullanılan dolgu maddelerinin karıştırma süresinden itibaren 60 dakika içinde ortamın pH değerlerinde yaptığı değişimler ve Grafik 1'de de bu değişmelerin aynı süre içindeki dağılımı görülmektedir. Bu bulgulara göre içinde buldukları ortamın pH'sını en düşük düzeyde 6.82 ile polikarboksilat simanı (*Durelon*) ve 6.77 ile bir kompozit dolgu maddesi (*Adaptic*) değiştirmektedir. En yüksek oranda ise teste tâbi tutulan tüm silikat simanları (*Bio-trey* pH 5.16, *MQ* pH 5.46, *Zhanelka* pH 5.72) ve bir çinkofosfat simanı (*Zhanelka* pH 5.60) ortamı etkilemiştir. *De Trey* silikofosfat simanı, *Ash C.A.S.* ve *Adezinc* çinkofosfat simanları ile *Cosmic* kompozit dolgu maddesi de orta derecede bir pH değişimine neden olmuştur.

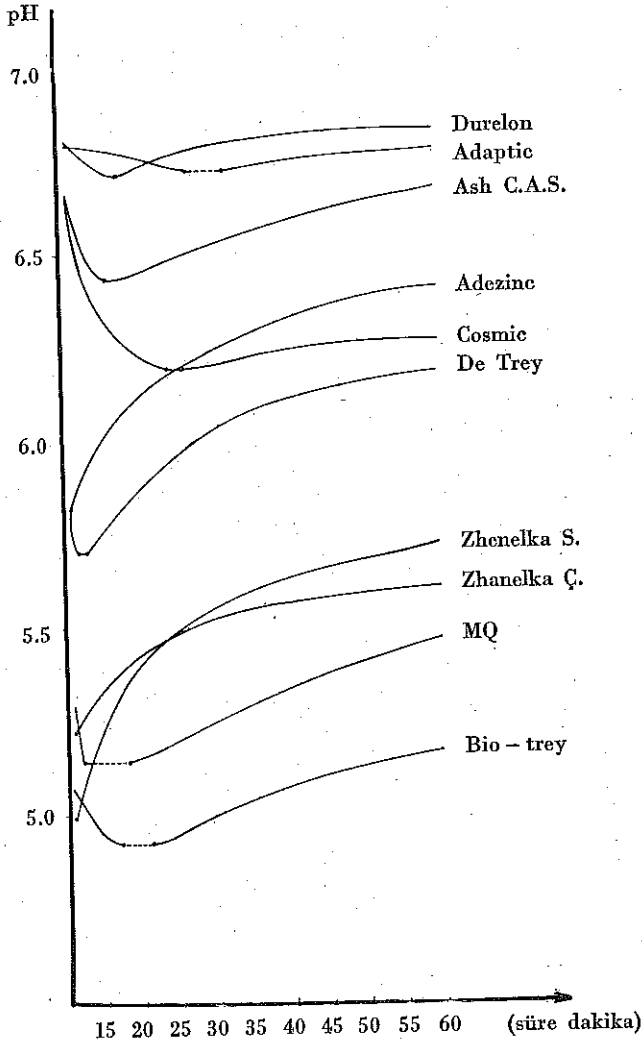
İncelenen dolgu maddelerinin tümünde deney kitlelerinin, pH'sı 7 olan çözeltiye atıldığı andan itibaren, çözeltinin asiditesini arttırdıkları gözlemlendi. Asiditede görülen bu artma değişik dolgu maddelerinde farklı oranlarda bulundu. Asiditenin artması silikat simanlarında en yüksek ve polikarboksilat simanında en düşük düzeyde olmaktadır (Tablo : 3).

(*) *Beckman Zeromatic* SS-3 pH-Meter, *Beckman Instruments International S.A.*, Geneve, Switzerland.

Tablo : 2 — Dolgu maddelerinin ilk 60 dakika boyunca, içinde buldukları ortamın pH'sında yaptığı değişimler.

Dolgu maddesi		S ü r e										
		10 dk	15 dk	20 dk	25 dk	30 dk	35 dk	40 dk	45 dk	50 dk	55 dk	60 dk
Silikat	Bio - trey	7.00	4.94	4.92	4.95	5.00	5.03	5.07	5.10	5.12	5.15	5.16
	MQ	7.00	5.14	5.15	5.20	5.24	5.30	5.32	5.37	5.40	5.44	5.46
	Zhanelka	7.00	5.25	5.40	5.49	5.55	5.59	5.62	5.65	5.67	5.70	5.72
Siliko-fosfat	De Trey	7.00	5.75	5.87	5.96	6.02	6.08	6.10	6.13	6.15	6.16	6.18
	Adezinc	7.00	6.00	6.10	6.19	6.24	6.29	6.32	6.35	6.37	6.39	6.40
	Zhanelka	7.00	5.33	5.43	5.48	5.52	5.55	5.56	5.57	5.58	5.60	5.60
Ginco - Fosfat	Ash	7.00	6.44	6.45	6.49	6.51	6.55	6.59	6.61	6.63	6.65	6.67
	Durelon	7.00	6.73	6.73	6.78	6.79	6.80	6.81	6.82	6.82	6.82	6.82
	Karbok-silat	7.00	6.78	6.75	6.73	6.72	6.73	6.74	6.75	6.76	6.77	6.77
Kompozit	Adaptic	7.00	6.35	6.24	6.19	6.20	6.22	6.25	6.25	6.25	6.26	6.26
	Cosmic	7.00	6.35	6.24	6.19	6.20	6.22	6.25	6.25	6.25	6.26	6.26

pH düşmesi ilk 15 dakikada tüm dolgu maddelerinde görülmesine karşılık, 20. dakikadan itibaren kompozitler dışındaki diğer dolgu maddelerinde bu düşme durmakta ve yeniden yükselmektedir. Kompozitlerde ise bu pH yükselmesi ilk olarak 30-35 dakika arasında başlamaktadır. Elde edilen değer-



Grafik : 1 — Çeşitli dolgu maddelerinin ilk 60 dakika boyunca içinde buldukları ortamın pH sında değişimlerin dağılımı ●, ● ● en düşük değerleri.

Tablo : 3 — Dolgu maddelerinin içinde bulunduğu ortamın pH'sının ilk 60 dakika içinde artma ve azalma miktarları.

Dolgu maddesi		S ü r e													
		10 dk	15 dk	20 dk	25 dk	30 dk	35 dk	40 dk	50 dk	55 dk	55 dk	60 dk			
Silikat	Bio - trey	—	-2.06	-0.02	+0.03	+0.05	+0.03	+0.04	+0.03	+0.02	+0.03	+0.02	+0.03	+0.02	+0.01
	MQ	—	-1.86	+0.01	+0.05	+0.04	+0.06	+0.02	+0.05	+0.03	+0.04	+0.03	+0.04	+0.03	+0.02
	Zhanelka	—	-1.75	+0.15	+0.09	+0.06	+0.04	+0.03	+0.03	+0.02	+0.03	+0.02	+0.03	+0.02	+0.02
Siliko- fosfat	De Trey	—	-1.25	+0.12	+0.09	+0.06	+0.06	+0.02	+0.03	+0.02	+0.03	+0.02	+0.03	+0.01	+0.02
	Adezinc	—	-1.00	+0.10	+0.09	+0.05	+0.05	+0.03	+0.03	+0.03	+0.03	+0.02	+0.01	+0.02	+0.01
	Zhanelka	—	-1.64	+0.10	+0.05	+0.04	+0.03	+0.01	+0.01	+0.01	+0.01	+0.01	+0.01	+0.02	0
Karbo- silat	Ash	—	-0.56	+0.01	+0.04	+0.02	+0.04	+0.09	+0.02	+0.02	+0.04	+0.02	+0.02	+0.02	+0.02
	Durelon	—	-0.27	0	+0.05	+0.01	+0.01	+0.01	+0.01	+0.01	+0.01	0	+0.01	0	0
Kompozit	Adaptic	—	-0.22	-0.03	-0.02	-0.01	+0.01	+0.01	+0.01	+0.01	+0.01	+0.01	+0.01	+0.01	0
	Cosmic	—	-0.65	-0.09	-0.05	+0.01	+0.02	+0.03	0	0	0	0	+0.01	+0.01	0

lerin, sürenin uzamasıyla orantılı olarak daha az farklılık gösterdikleri ve bazı dolgu maddelerinde (*Durelon* ve *Cosmic*) karıştırma süresinden itibaren 45 dakika sonra sabit değerlere ulaştığı görüldü (Tablo : 3).

Elde edilen en düşük pH değerleri kompozitler dışında kalan diğer tüm dolgu maddelerinde karıştırma işleminin başlamasından itibaren 11. - 21. dakikalar arasında bulundu; kompozitlerde ise en düşük değerlere 24. - 32. dakikalar arasında ulaşıldığı saptandı (Tablo : 4).

Tablo : 4 — Dolgu maddelerinin içinde bulunduğu ortamın pH'sının en düşük değerleri ve süreleri.

Dolgu maddesi		Süre (dakika)	pH
Silikat simanı	Bio - trey	17 - 21	4.92
	MQ	12 - 18	5.14
	Zhanelka	11	4.95
Silikofosfat simanı	De Trey	12 - 13	5.70
Çinkofosfat simanı	Adezinc	11	5.82
	Zhanelka	11	5.22
	Ash C.A.S.	16	6.43
Karboksilat simanı	Durelon	18	6.71
Kompozit	Adaptic	27 - 32	6.72
	Cosmic	24 - 26	6.19

TARTIŞMA

Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde siman türündeki maddelerin kendi aralarında farklı pH değerleri verdiği saptandı. Bu farklılık büyük ölçüde simanı oluşturan toz ve likidin yapısına ve gösterdiği özelliklere bağlı olmaktadır. Diğer taraftan toz ve likidin karıştırılması ile başlayan sertleşme

reaksiyonları ve bu reaksiyonların da ortamı etkilemeleri önem taşır. Bu nedenlerle bulgular değerlendirilirken maddenin toz ve likit yapısını ve sertleşme süreci içinde görülen kimyasal reaksiyonları ayrıntılı biçimde ele almak gereklidir.

Silikat simanın toz kısmı esas olarak silica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), kalsiyumoksit (CaO), sodyumfluorid, sodyum-aluminyumfluorid ve kalsiyumfluoridten oluşan bir aluminosilikat cam yapısındadır. Likit ise fosforik asid ve sudan oluşmaktadır; ayrıca tampon madde olarak aluminyum ve çinkofosfat bulunur. Yapılan araştırmalar toz kısmının pH'sının 5.3-7.6 likit pH'sının ise 1.9-2.3 arasında değiştiğini göstermiştir (17). Likitle bazik yapıdaki tozun karıştırılmasıyla birlikte, her iki yapıdaki moleküller reaksiyona girerek, kitlenin başlangıçta çok düşük olan pH'sını yükseltirler. Deneylerimizde elde edilen bulgular silikat simanlarında pH yükselmesinin, toz ve likidin karıştırılmasından yaklaşık olarak 17 dakika sonra başladığını göstermektedir. Buna göre siman kitlesi kaviteye uygulandıktan sonra yaklaşık 15 dakika süreyle, çevre dokuları asidik özelliğiyle etkileyebilecektir. Bulgularımız silikat simanın içinde bulunduğu ortamın pH'sını bu süre içinde yaklaşık 2 birim düşürdüğünü ortaya koymaktadır. Bunun da nedeni tozun büyük bir kısmının suda sertleşen simanlarda olduğu gibi reaksiyona girmesi ve sadece az bir bölümünün fosforik asidi ile bağlanma yeteneği göstermesidir (11). Bir süre sonra görülen pH artmasına siman formasyonuna katılan iyonların büyük kısmının açığa çıkması ve sertleşme reaksiyonunu etkileri altına alarak, serbest hâlde dolaşan H_2PO_4 iyonlarını yakalamaları ve metal fosfatları ve fluoridleri şeklinde çökelmeleri yol açar (10). Sertleşme reaksiyonunun devam etmesi ve simanın sertleşmesiyle birlikte, pH yükselmesi de devam eder. Sertleşmiş hâldeki simanın daima hafif asidik kaldığı ve hiçbir zaman nötral değerlere ulaşamadığı yapılan araştırmalarla saptanmıştır (1, 7).

Çinkofosfat simanlarının toz kısmının % 55'ini biraz magnezyumoksit karıştırılmış çinkooksit oluşturmaktadır. Likit ise silikat simanlarında olduğu gibi fosforik asid ve sudan ibarettir. Bu nedenle karıştırma esnasında simanın düşük pH'lı olacağı açıktır ve bu dönemde pH 3 olarak saptanmıştır (8). Çalışmamızda elde edilen değerler pH yükselmesinin toz ve likidin karıştırılmasından yaklaşık 13 dakika sonra başladığını göstermektedir. Buna göre fosfat simanları kaviteye uygulandıktan sonra yaklaşık 10 dakika süreyle çevre dokuları asidik özelliğiyle etkileyecektir. Bu sürenin silikat simanın etki süresinden daha kısa ve etkiyi gerçekleştiren pH'nın da silikat simanına göre daha az asidik olması, çevreye etkileri açısından fosfat simanlarını silikatlardan daha üstün kılmaktadır. Çinkofosfat simanlarında sertleşme reak-

siyonu sonunda toz ve likidin karıştırma oranlarına bağlı olarak ya sekonder bir tuz olan çinko hidrojenfosfat ($ZnHPO_4$) ya da tersiyer bir tuz olan çinko-fosfat ortaya çıkar (11). Bu nedenle hemen hemen tozun tümü fosforik asidi ile reaksiyona girebilir ve asid kısmen nötralize olarak, birkaç saat içinde hafif asidik bir hâl alır (1, 8). Çalışmamızda da çinkofosfat simanlarının pH değerleri karıştırma işleminden 1 saat sonra yaklaşık 6.40 olarak bulunmuştur.

Silikofosfat simanları silikat ve çinkofosfat simanlarının bir karışımı olarak kabul edilebilir. Tozun ana yapısını çinkooksit, likidin ise fosforik asid meydana getirir. Buna bağlı olarak sertleşme reaksiyonu ve mekanizması da silikat ve çinkofosfat simanlarındaki gibidir. Yapılan araştırmalar sertleşme esnasında görülen pH değişimlerinin, bu iki siman türüne benzerlik gösterdiğini ortaya koymuştur (1, 15, 16). Çalışmamızda da silikofosfat simanında pH yükselmesinin karıştırma işleminden 13 dakika sonra başladığı ve 1 saat sonra bu değer, silikatın değerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Sonuç olarak silikofosfat simanlarının silikattan daha az, fakat çinkofosfat simanından daha fazla asidik olduğu söylenebilir.

Elde ettiğimiz bulgular, içinde bulunduğu ortamın pH'sını en az değiştiren ve karıştırma işleminden 1 saat sonra en az asidite gösteren simanın polikarboksilat simanı olduğunu ortaya koymuştur. Bu özellik büyük ölçüde bu siman türünün likidinin akrilik asidden oluşmasına bağlıdır; toz ise çinkooksitten meydana gelir. Polikarboksilat asitler, metal asitlerden daha zayıf asitlerdir. Asiditeleri molekülün boyu büyüdükçe azalır ve bir karboksilli asid molekülündeki hidrojenler içinde en aktif olanı asid hidrojenidir. Bu nedenle reaksiyona önce asid hidrojen girer ve tozla likit karıştırıldığında poliakrilik asidin asid hidrojeni ile çinkooksit ilk reaksiyonu oluşturur (2). Karışımın pH'sı sertleşme reaksiyonunun ilk evrelerinde yaklaşık 1.7'dir (3), fakat bu çok asiditenin çevreye etkisinin diğer siman türlerinden daha az olduğu ifade edilmektedir (1, 5). Oldukça geniş poliakrilik asid molekülünün dentin kanallarına girememesi, bu molekülün dentinin kalsiyumu ve belki de proteini ile bir kompleks oluşturması, onun dentin kanalları boyunca yayılmasını önlemektedir (1, 8). Polikarboksilat simanlarının sertleşme reaksiyonu süresi içinde, diğer siman türlerine göre oldukça farklı bir pH değişimi gösterdiği çalışmamızda saptanmıştır ve tüm reaksiyon boyunca elde edilen en yüksek pH değerinin bile diğer simanların 1 saat sonunda gösterdikleri en düşük pH değerinden çok daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Kompozit dolgu maddeleri ise simanlardan tamamen farklı yapıda olan maddelerdir. Deneylelerimizde kullanılan kompozitler (*Adaptic* ve *Cosmic*) iki

pat hâlinde hazırlanırlar ve hem organik ve hem de anorganik maddeler içerirler. Organik matris ya da monomer *Bisphenol A-Glycidyl-Methacrylate* (BIS-GMA)'dan oluşmakta ve bu matris içine bazı anorganik maddeler katılmaktadır. Bu özelliklerinden de anlaşılacağı gibi, kompozitlerin sertleşme reaksiyonu süresince ve daha sonra, içinde buldukları ortamın pH'sını simanlarda olduğu gibi etkilemeleri düşünülemez. Bu dolgu maddelerinde asidik etki gösterebilecek yapı taşı monomerde bulunan metil metakrilik asiddir. Deneylerimizden elde edilen bulgular bu etkinin sınırlı olduğunu ve metakrilik asidin, ortamın pH'sını oldukça az değiştirdiğini göstermektedir. Bulgularımıza göre kompozitlerde en düşük değerler karıştırma başlangıcından itibaren yaklaşık 25-30 dakika sonra elde edilmiş ve bu değerlerin polikarboksilat simanlarına yakın olduğu saptanmıştır. Bunun nedeni olarak metil metakrilik asidin bulunduğu monomerin, polimerizasyon esnasında çapraz zincir yapısına dönüştüğü düşünülebilir (8).

Sonuçlar, incelenen tüm dolgu maddelerinde karıştırma işleminin başlamasından 1 saat sonra, maddelerde görülen pH değişimlerinin bir dengeye ulaştığını göstermektedir. Bu 1 saatlik süre boyunca, içinde buldukları ortamı en az oranda polikarboksilat simanlarının ve kompozitlerin etkilediği, en farklı değişimlerin ise silikat simanlarında görüldüğü, çinkofosfat ve silikofosfat simanlarının da orta derecede bir değişmeye yol açtığı sonucuna varılmıştır.

Ö Z E T

Çalışmamızda kliniklerimizde kullandığımız çeşitli dolgu maddelerinin başlangıç pH değerlerini saptadık. Asid üretimi Beckman pH-metresi ile ölçüldü. Elde edilen değerler bir grafik ile belirlendi.

Sonuç olarak en düşük pH değerleri Bio-trey ve MQ gibi silikatlar ile Zhanelka isimli çinkofosfat simanında görüldü. Buna karşılık polikarboksilat simanı Durelon ve kompozit dolgu maddesi Adaptic ise sertleşme reaksiyonundan hemen sonra sulu ortama H^+ iyonları göndermeyi durdurdular.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei unserer Untersuchung wurde die Säureabgabe bzw. die pH-Werte der in unseren Kliniken gebrauchten Füllungsmaterialien festgestellt. Die Säureabgaben wurden mit einem pH-Meter gemessen und die erhaltenen Daten in Abbildungen als Resultate zusammengestellt.

Als Ergebnis haben wir festgestellt, daß Silikaten wie Bio-trey und MQ und Z-phosphatzement wie Zhanelka die niedrigste pH-Werte zeigen. Dagegen geben Durelon als ein Polycarboxylatzement und Adaptic als ein Komposit bald nach der Abbindung keine Säure mehr in das wäßrige Milieu ab.

K A Y N A K L A R

- 1 — Anderson, J.N. : Applied Dental Materials, 5th ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford-London-Edinburgh-Melbourne, 1976.
- 2 — Cengiz, T. : Polikarboksilat simanlarının kimyası, İ.Ü. Dişhek. Fak. Derg. 5 : 268, 1971.
- 3 — Craig, R.G., O'Brien, W.J. and Powers, J.M. : Dental materials: Properties and Manipulation, The C.V. Mosby Company, St. Louis, 1975.
- 4 — Crowell, W.S. : Physical chemistry of dental cements, *J. Amer. dent. Ass.* 14 : 1030, 1927.
- 5 — Demmel, H.J. : Über die Änderung des pH-Wertes bei Phosphat- und Polyacrylatzementen, *Dtsch. zahnärztl. Z.* 25 : 295, 1970.
- 6 — Dreschfeld, H.T. : Chemistry of translucent cement, *J. Brit D.A.* 29 : 1061, 1907.
- 7 — Eberly, J. A. : Development of a silicate cement tending to eliminate pulp irritation, *Dental Cosmos* 76 : 419, 1934.
- 8 — Greener, E.H., Harcourt, J.K. and Lautenschlager, E.P. : Materials Science in Dentistry, The Williams & Wilkins Co., Baltimore, 1972.
- 9 — Harvey, W., Le Brocq, L.F. and Rakowski, L. : Acidity of dental cements, *Brit. dent. J.* 77 : 61, 1944.
- 10 — Kent, B.E. and Wilson, A.D. : Dental silicate cements : VII. Acid-base aspect, *J. dent. Res.* 48 : 412, 1969.
- 11 — Klauer, H. : Zum augenblicklichen Stand der zahnärztlichen Zemente und Silikate, *Dtsch. zahnärztl. Z.* 17 : 1527, 1962.
- 12 — Klötzer, W.T., Tronstad, L., Dowden, W.E. und Langeland, K. : Polycarboxylate Zemente im physikalischen und biologischen Test, *Dtsch. zahnärztl. Z.* 25 : 877, 1970.
- 13 — Mortimer, K.V. and Tranter, T.C. : A preliminary laboratory evaluation of polycarboxylate cements, *Brit. dent. J.* 127 : 365, 1969.
- 14 — Norman, R.D., Swartz, M.L. and Phillips, R.W. : Studies on the solubility of certain dental materials, *J. dent. Res.* 36 : 977, 1957.
- 15 — Norman, R.D., Swartz, M.L. and Phillips, R.W. : Direct pH determinations of setting cements. 1. A test method and the effect of storage time and media, *J. dent. Res.* 45 : 136, 1966.
- 16 — Norman, R.D., Swartz, M.L., Phillips, R.W. and Raibley, J.W. : Direct pH determination of setting cements. 2. The effects of prolonged storage time, powderliquid ratio, temperature and dentin, *J. dent. Res.* 45 : 1214, 1966.

- 17 — Paffenbarger, G.C., Schoonover, I.C. and Souder, W. : Dental silicate cements physical and chemical properties and a specification, *J. Amer. dent. Ass.* **25** : 32, 1938.
- 18 — Roydhouse, R. H. : Silicate cements and acid production, *J. dent. Res.* **40** : 258, 1961.
- 19 — Roydhouse, R.H. : Silicatecements and pulpal degeneration. *J. Amer. dent. Ass.* **62**: 670, 1961.
- 20 — Svare, C.W. and Meyer, M.W. : Available acidity of silicate cement, *J. Amer. dent. Ass.* **70** : 354, 1965.