

Silaanit, zirkonia ja adheesio hammastekniikassa

*Silanointi eli esikäsitteily silaanilla on hammas-
teknikoille tuttu adhesiivinen, tartuntaa lisäävä
toimepide. Mitä se tarkkaan ottaen tarkoittaa?
Entä voiko modernia, etsaantumaton zirkoniaa
silanoida? Miten silikapinnoitus liittyy silanointiin?
Entä ovatko kaikki markkinoilla olevat kaupalliset,
käyttövalmiit silaaniliuokset aivan samanlaisia?
Tämä artikkeli pyrkii johdattamaan lukijan näihin
kysymyksiin ja antamaan tämän päivän tietämyk-
sen valossa vastauksia.*

Silaanien kemiaa

Yleisesti ajatellen, silaaneja käytetään valmistettaessa teollisesti komposiitti- l. yhdistelmämuovitäyteaineita ja –kiinnityssementtejä sekä kliinisessä työskentelyssä sementoinnin yhteydessä [1, 2]. Johtuen silaaniyhdisteiden ainutlaatuisista kemiallisista ominaisuuksista, ne voivat sidostaa lujasti toisiinsa kemiallisesti oleellisesti erilaisia materiaalifaaseja. Tästä syystä silaaneja kutsutaan suomeksi myös tartunta-aineiksi (engl. *silane coupling agents*). Ne edistävät adheesiota olematta kuitenkaan varsinaisia liimaavia aineita. Silaanien oivallisuus piilee niiden molekyylirakenteessa, jossa hiiliatomi (C) sitoutuu kovalenttisesti suoraan piiatomiin (Si) Hammastekniikan ammattikielessä silaaneilla tarkoitetaan laajassa mielessä käyttövalmiita ’esikäsitteilyneiteitä’ (vrt. kuva 1), jotka itse asiassa sisältävät 1-2-til.% varsinaista aktiivista metakrylaattifunktionaalista silaania (metakrylaattisilaania) laimennettuna vesi-etanoliliuokseen ja joiden pH on n. 4-6 eli lievästi hapan [3, 4].

Silaanit ja yhdistelmämuovit

Yhdistelmämuovitäytemateriaaleissa ja –sementeissä on kaksi oleellisesti erilaista materiaalifaasia. Tästä tulee nimitys yhdistelmämuovi. Tekniikan alalla käytetään nimitystä komposiitti. Orgaanista polymeerifaasia tai oikeammin monomeerifaasia, joka polymeroidaan, kutsutaan myös muovifaasiksi. Toinen yhdistelmämuoveissa oleva materiaalifaasi koostuu sellaisista epäorgaanisista lisäaineista,

joiden tarkoitus on vahvistaa ko. yhdistelmämuovimateriaalia. Vahvikemateriaaleina käytetään usein epäorgaanisia fillerimateriaaleja, kuten hyvin hienojakoiset lasi- ja silikaattimineraalijauheet. Mikäli komposiitille haetaan pitkittäissuuntaista vahvistusta, käytetään silloin lyhyitä tai pitkiä kuituja, kuten lasi-, silikaatti-, hiili- ja polyetyleenikuidut [5].

Epäorgaaniset filleripartikkelit tai silikaatti- ja lasikuidut silanoidaan, ts. niiden pinnat käsitellään silaanitartunta-aineella, jotta ne saadaan kiinnittymään lujasti polymeroituvaan monomeerifaasiin.

Silaanien käyttö

Silaaneista käytetään hammastekniikassa myös nimitystä ’keraaminen esikäsitteilyneite’, joka nimi kuvastaa silaanien erästä keskeistä indikaatiota hammasprotetiikan alalla. Silaaneilla, jotka ovat tavallisesti markkinoilla kestoaktivoituina vesi-alkoholiliuoksessa, voidaan sidostaa kemiallisin, kovalenttisin sidoksin oleellisesti erilaisia materiaaleja toisiinsa. Silaanit edistävät adheesiota ja ne muodostavat kemiallisen, kovalenttisen sidoksen posliinin ja yhdistelmämuovin välille. Silaaneilla saadaan aikaan kemiallinen sidos myös yhdistelmämuovin ja metallipinnan, yhdistelmämuovin ja etsautuvan keramiikan (posliinin) sekä yhdistelmämuovin ja yhdistelmämuovin välille, esimerkkinä yhdistelmämuovilaminaatin korjaus [6].

Edellä kuvailtu kemiallinen sidos saadaan aikaiseksi, kun sementoitava pinta silikapinnoitetaan (silika = piidioksidi) ja siihen applikoidaan silaani. Silikapinnoittamiseen käytetään useimmiten hammaslaboratorioissa Rocatec™-systemiä (3M ESPE) ja hammaslääkärin vastaanotolla analogista, suoraan hoitokoneeseen liitettävää Cojet™-silikapinnoitussysteemiä käsikappaleineen (3M ESPE).

Silikapinnoituksessa käytetään tietyn partikkelikoon erikoishiekkaa, jossa alumiinitrioksidi- l. korundipartikkelit ovat itsessään silikapinnoitetut ja tämä silikapinta siirtyy ja iskostuu käsiteltävän konstruktion pintaan hiekkapuhallettaessa. Silikapinnoituksen jälkeen pinnoitettu kappale puhdistetaan irtohiekasta ja se silanoidaan välittömästi ennen sen sementöintiä, työskentelyssä käytettävien valmisteen ohjeita noudattaen. Mikäli kyseessä on lohkeaman korjaus tai posliinilaminatin asennus, korjattava/sementoitävä pinta käsitellään, kuten yllä esitetty.



Kuva 1. Käyttövalmiita hammastekniikan silaaniliuoksia.

Silikapinnoitettu pinta silanoidaan

Optimaalinen adheesio materiaalien välillä, jota asiaa on ylempänä esitetty, saavutetaan silikapinnoituksella ja silanoinnilla. Silikapinnoitusta tarvitaan, jotta konstruktion pinta saadaan aktivoitua silaaniavusteista kemiallista sidostusta varten.

Poikkeuksena ovat ns. etsautuvat keraamit, kuten maasälpäposliini [7], jotka itsessään sisältävät piidioksidia (silika) rakenteessaan. Etsaus fluorivetyhapolla on ratkaiseva vaihe, kun perinteinen keraamirakenne halutaan sidostaa adheesiivisesti yhdistelmämuovisementillä. Fluorivetyhapolla esattu ja huolella huuhdeltu maasälpäposliini silanoidaan ennen sen sementöintiä sidostuksen optimoimiseksi.

Yhdistelmämuovi- tai keraamirakenteiden lohkeamia, joissa voi olla paljastunutta metallipintaa, suositellaan aina silikapinnoitettaviksi ja silanoitaviksi. Jopa yhdistelmämuovipaikkoja voidaan korjata yhdistelmämuovitäyteaineella silikapinnoituksen ja silanoinnin jälkeen.

Silanointi käytännössä

Silaanin ja yhdistelmämuovimateriaalin yms. käyttöohjeisiin ja tuoteselosteisiin on syytä aina perehtyä ennen varsinaisen työskentelyn aloittamista. Silaani annostellaan suoraan pullosta erilliseen kertakäyttöiseen puhtaaseen, rasvattomaan muovimaljaan. Silaaniliuos on helposti haihtuvaa ja siksi on erityisen tärkeää sulkea pullo välittömästi käytön jälkeen. Silaani aplikoidaan mukana tulevalla kertakäyttöpensselillä. Silaania levitetään yksi kerros silikapinnoitetulle pinnalle. Hammaslaboratoriotyöskentelyssä silanoitavan pinnan annetaan kuivua n. 5 min.

Muista työskentelyssä suojahansikkaiden käyttö, sillä vähäisenkin oloinen sormenjälki silanoidulla pinnalla tuhoaa pinnan adheesiiviset ominaisuudet ja sementointi mitä to-

dennäköisimmin epäonnistuu. Silanoitujen pintojen likaantumisen tulee eliminoida kaikin keinoin.

Mikäli silanoitu pinta kuitenkin kontaminoituu, se tulee huuhdella varoen asetonilla ja etanolilla. Usein on kuitenkin välttämätöntä silikapinnoittaa ja silanoida ko. pinta uudelleen.

Parantaako silaani zirkoniakruunujen ja –siltojen sidostusta?

Zirkonia- eli zirkoniumdioksidipintoja ei voi sellaisenaan silanoida, sillä silaani ei reagoi kemiallisesti zirkonian kanssa, vastakohtana silikapinnalle. Nykyään käytössä olevat organofosfaattisementit (kuten RelyX™ Unicem-, Panavia™, Multilink™-tuotteet), jotka ovat myös samalla yhdistelmämuovisementtejä, sidostavat hyvin eikä silaaneja näin ollen tarvita. Sekaantumisen välttämiseksi huomattakoon, että nimikkeellä 'fosfaattisementti' tarkoitetaan klassista fosforihaposta ja lähinnä sinkkioksidista koostuvaa pastaa. 'Organofosfaatti' puolestaan tarkoittaa orgaanista, hiilivetyketjuista yhdistettä, jossa funktionaalisina ryhminä ovat fosfaattiryhmä ja metakrylaattiryhmä.

Vaihtoehtoinen sidostamismenetelmä on silikapinnoittaa zirkoniakonstruktion sisäpinnat esim. Rocatec™-menetelmällä [2, 6] tai CoJet™-menetelmällä [8]. Ennen silanoitua tulee irtonainen hiekka huuhdella pois öljyttömällä paineilmalla ja etanolilla. Tämän jälkeen kruunu/silta voidaan sementoida paikoilleen, joko yhdistelmämuovisementteillä tai organofosfaattisementillä.

Tieteellisessä ja kliinisessä mielessä käydään keskustelua, kumpi metodi on kliinisesti kestävämpi: sidostus pelkällä organofosfaattisementillä vai sidostus silikapinnoitusta ja silanoitua käyttäen ennen sementointia. Tämän päivän tietämyksellä vastaus on, että kumpaakin metodia voidaan käyttää hyvällä menestyksellä.

Hammastekniikan silaanituotteet eivät identtisiä

Useat käyttövalmiit silaanit (silaanituotteet) muistuttavat koostumukseltaan ja kemiallisilta ominaisuuksiltaan toisistaan: niissä on usein samaa aktiivista silaania (metakrylaattisilaani), niiden pH on samalla tasolla, liuotinseos voi olla samantyyppinen jne. Kuitenkin, tuoreen tutkimuksemme mukaan [9] eri silaanivalmisteilla saadaan erilaisia sidostustuloksia *in vitro*. Voidaankin tähdentää, että sitä silaania tulee käyttää aina, joka sisältyy yhdistelmämuovikorjauspakkaukseen yms. ja jonka käyttöä ko. tuotteen valmistaja suosittelee.

Muuta hammastekniikan silaaneista

Silaani tulee mieluiten säilyttää jääkaapissa. Silaanilla on tavallisesti suhteellisen pitkä käyttöikä, jopa kolme vuotta. Tämän jälkeen silaani voi autopolymeroitua ja tällöin alunperin kirkas silaaniliuos sementtuu ja silaani muuttuu käyttökelvottomaksi. Sementtunut silaani on menettänyt kaikki adheesiota edistävät tartunta-aineominaisuutensa ja se tulee hävittää.

On erittäin tärkeää aina muistaa sulkea silaanipullon korkki välittömästi käytön jälkeen, sillä silaanit ovat erittäin herkkiä ilman kosteudelle, mutta eivät esim. ilman sisältämälle hapelle. Vanhentuneet silaanit on syytä poistaa käytöstä.

Hammaslaboratoriossa on suositeltavaa aina käyttää suojahanskoja työskennellessä silaaniliuosten kanssa – kuten myös aina työskenneltäessä yhdistelmämuovimateriaalien kanssa. Silaaniliuokset sisältävät tavallisesti veden lisäksi helposti haihtuvaa etanolia, joten ne ovat tulenarkoja. Kaikkea avotulta on siis vältettävä ehdottomasti. Silaaniliuokset eivät ole syövyttäviä eivätkä erityisen haitallisia, mutta on tärkeää huolella noudattaa niiden valmistajan antamia käyttöohjeita (säilytys ja käyttö) ja käyttöturvallisuustiedotetta.

Silaanit ovat jo kemiallisesti reagoineet valo- tai kah-taiskovetetussa yhdistelmämuovitäyteaineessa tai –kiinnityssementissä. Mikäli tällainen materiaali kuluu, lohkeaa tai murtuu, ei siitä voi vapautua vapaita silaaneja suussa. Silanoinnissa tapahtuvien kemiallisten reaktioitten jälkeen silaanit ovat kovalenttisesti sitoutuneet adhesiiviseen sidostuskerrokseen tai vastaavasti yhdistelmämuovissa täytepartikkelien ja muovifaasin välille eivätkä voi irrota.

Herkistymistä silaaniliuoksille ei voida täysin sulkea pois. Mikäli silaania joutuu iholle tai suuhun, tulee se huuhtoa välittömästi pois vedellä.

Uusia näkymiä silaanitutkimuksessa

Moderni biomateriaalitiede etsii uusia, innovatiivisia ratkaisuja yhä parempaan biomateriaalien ja kudosten (kuten kiille, dentiini, luu, rusto) väliseen kiinnittymiseen. Adheesio on biomateriaalitutkimuksen kenties keskeisin tavoite. Turun yliopiston hammaslääketieteen laitos ja NIOM ovat äskettäin yhteistyössä julkaisseet uusia tutkimustuloksia silaanikemian uusista sovelluksista hammaslääketieteessä [10-11]. Eräs innovatiivinen ajattelutapa on käyttää ns. silaaniblendejä, ts. kahden erityyppisen silaanin sekoituksia, pelkän funktionaalisen (kuten metakrylaattisilaani) asemesta [12].

Aiheeseen liittyvää hammastekniikan sanastoa pähkinänkuoressa:

Silaani = kemiallinen tartunta-aine (engl. *silane coupling agent*) orgaanisten ja epäorgaanisten materiaalien keskinäiseen sidostamiseen. Käytetään usein merkitsemään myös yleisesti 'silaaniliuoksia'.

Silaaniliuos = esikäsitteilyneste (eräille hammasprotetiikan indikaatioille). Sisältää n. 1-2 til-% aktiivista funktionaalista silaaniyhdistettä (usein metakrylaattisilaani), liuotettuna tavallisesti etanoli-vesiseokseen ja pH on säädetty neutraalia alemmaksi, pH = 4...6.

Silanointi = hammasprotetiikassa: silikapinnoitetun pinnan esikäsitteily silaaniliuoksella. Yleisesti teknologiassa: epäorgaanisen materiaalin pintakäsittely silaaniliuoksella.

Silika = piidioksidi, kvartsi, SiO₂.

Silikapinnoitus = (engl. *silica-coating*) esim. hammasprotetiikassa kruunun tai sillan eräiden pintojen esikäsitteily silikahiekalla pinnan saattamiseksi adhesiivisemmäksi; välttämätön esikäsitteily ennen silanointia. Silikapinnoitus lisää käsiteltävän kappaleen pinta-alaa ja siten myös mikroretenttiä.

Zirkonia = (engl. *zirconia*) zirkoniumdioksidi, ZrO₂, kemiallinen yhdiste, moderni hammasprotetiikan etsautumaton keraaminen materiaali. Joskus teksteissä pelkästään (tosin virheellisesti) 'zirkoniumoksidi.' Zirkonia on stabiloitu tavallisesti yttriumtrioksidilla.

Zirkoni = (engl. *zircon*), zirkoniumsilikaatti, kemiallisesti ZrSiO₄, kuuluu jalokiviin. Korukivenä käytettävät zirkonit ovat läpinäkyviä. Ne muistuttavat väriltään ulkonäöltään erehdyttävästi timanttia.

Zirkonium = kemiallinen symboli Zr. Eräs alkuaineiden jaksollisen järjestelmän puhdas metallinen alkuaine, ns. siirtymämetalli (engl. *zirconium*), jolla on tyypilliset metalliset ominaisuudet.

On ehdottomasti huomattava, että *zirkonium*, *zirkon* tai *zirkoni*, **eivät voi olla** synonyymejä sanalle *zirkonia*.

Kirjallisuusviitteet:

1. Matinlinna J, Lassila L, Vallittu P. Miten silaanit liittyvät hammaslääketieteen materiaaleihin? Suomen Hammaslääkärilehti 2003; 22: 1268-1272.
2. Matinlinna J, Lassila L, Vallittu P. Silaanit ja hammas-tekniisten materiaalien sidostaminen. Hammasteknikko 2003; 4:4-9.
3. Matinlinna J. Silaanikemian uusia sovelluksia hammas-tekniikan materiaaleissa. Hammasteknikko 2004; 4:4-6.
4. Matinlinna J. Silaanikemiaa hammaslääketieteessä - Sovelluksia eräissä konventionaalisissa ja uusissa biomateriaaleissa. Suomen Hammaslääkärilehti 2004; 20: 1080-1083.
5. Vallittu PK, Ruyter IE, Ekstrand K. Effect of water storage on the flexural properties of E-glass and silica fiber acrylic resin composite. International Journal of Prosthodontics 1998; 11: 340-350.
6. Matinlinna JP, Vallittu PK. Silane Based Concepts on Bonding Resin Composite to Metals. Journal of Contemporary Dental Practise 2007; 8: 1-8. (www.thejcdp.com)
7. Kozlovsky V, Nöpänkangas R, Raustia A. Hammas-protetiikassa käytettävien materiaalien ominaisuudet ja kestävyys. Suomen Hammaslääkärilehti 2007; 14: 572-578.
8. Heikkinen TT, Lassila LVJ, Matinlinna JP, Vallittu PK. Effect of air pressure on tribochemical silica-coating. Acta Odontologica Scandinavica 2007; 65: 241-248.
9. Matinlinna JP, Lassila LVJ, Vallittu PK. Evaluation of five dental silanes on bonding a luting cement onto silica-coated titanium. Journal of Dentistry 2006; 34: 721-726.
10. Matinlinna JP, Lassila LVJ, Vallittu PK. Pilot evaluation of resin composite cement adhesion to zirconia using a novel silane system. Acta Odontologica Scandinavica 2007; 65: 44-51.
11. Matinlinna JP, Lassila LVJ, Vallittu PK. The Effect of Five Silane Coupling Agents on the Bond Strength of a Luting Cement to a Silica-coated Titanium. Dental Materials 2007; 23: 1173-1180.
12. Matinlinna JP, Lassila LVJ, Vallittu PK. The effect of three silane coupling agents and their blends with a cross-linker silane on bonding a bis-GMA resin to silicized titanium (A novel silane system). Journal of Dentistry 2006; 34: 740-746.

Jukka Pekka Matinlinna

Dosentti

Turun yliopisto, Hammaslääketieteen laitos

Vieraileva tutkija

NIOM (Nordisk Institutt for Odontologiske Materialer)
Postboks 70, NO-1305 Haslum, Norja.

Internet: www.niom.no.

E-mail: jumatin@utu.fi



Hyvät asiakkaamme ja yhteistyö- kumppanimme

Joulutervehdysten lähettämisen sijaan Planmeca Oy, Plandent Oy, Planmed Oy ja LM-Instruments Oy lahjoittavat lyhentämättömänä 12 500 euroa hyväntekeväisyyteen. Näin jatkamme edellisten vuosien perinnettä.

Varat lahjoitamme Lastenklonikoiden Kummit ry:n avustuksella HYKS:n Lastenklonikalle. Lahjoitusvaroilla hankitaan monivalvontalaite vastasyntyneiden teho-osastolle.

**Koko Plandentin väki toivottaa
Teille hyvää ja rauhallista joulua ja
kiittää kuluneesta vuodesta.**

