

# Hammaslääketieteen kiinnityssementit

## Osa I: sinkkioksidi-eugenolisementti

Hammasteknikko-lehdessä on aiemmin julkaistu katsaus "Hammashoidon ja hammastekniikan komposiitit" (Hammasteknikko 2;2008: 4-7). Tämänkertaisessa materiaaliteknisessä katsauksessa kerrataan ja palautetaan hammas-tekniikkolukijakunnan mieliin hammashoidossa käytettäviä muita kuin resiniinipohjaisia moderneja kiinnityssementtejä, niiden kemialla ja käyttöominaisuuksia. Näiden sementtien voidaan sanoa olevan ns. vesipohjaisia, ne voivat olla pysyvään tai väliaikaiseen käyttöön tarkoitettuja. Niiden kovettumisreaktiot eivät ole polymerisointireaktioita, vaan periaatteessa nopeita epäorgaanisia ionireaktioita. Näillä sementeillä sementoiminen perustuu mikromekaaniseen kiinnittymiseen eli retentioon. Mikä olikaan sinkkioksidi-eugenolisementti ja mitä erityistä sen kemiassa on? Mitä on eugenoli? Mihin tätä sementtiä käytetään?

### Taustaa

Ammattikielenkäytössä toisinaan termejä "sementti" ja "adhesiivi" (eli sidosmuovi) käytetään toistensa synonyymeina ja niillä usein pyritään tarkoittamaan samaa asiaa. "Adhesiivi"-sanana käyttö tulisi kuitenkin rajata modernien sidostustekniikoiden yhteyteen. Sementit liittyvät esim. proteettisten konstruktioiden väliaikaiseen tai pysyvään kiinnittämiseen (sementointi) tai pulpan suojaamiseen ennen täyttemateriaalin (amalgami) applikointia. Tämä katsausarja valottaa ns. epäorgaanisia sementtejä ja niiden ominaisuuksia ja tekstissä "sementillä" tarkoitetaan tällaisia kiinnityssementtejä. Komposiittisementteille (yhdistelmämuovisementteille) on tyypillistä, että ne koostuvat monomeereista (tietyistä reaktiivisista orgaanisista yhdisteistä) ja niiden kovettumisreaktiot perustuvat monomeerien polymerisaatioon, joka on aina tasapainoreaktio, ts. lopputuotteina on polymeroitunutta komposiittisementtiä, mutta myös monomeerisiä lähtöaineita. Mitkään monomeerit eivät voi kemian lakien mukaan koskaan

polymerisoitua 100%, vaan lopputuloksena on aina myös reagoimatta jääneitä monomeerimolekyylejä. Tällä kerralla tarkasteltavaa sementtiä (sinkkioksidi-eugenolisementti) voidaan nimittää vesipohjaiseksi kiinnityssementiksi. Sille on sementoitiprosessin yhteydessä keskeistä, että sementointi perustuu veden (kosteuden) läsnäoloon ja mekaaniseen retentioon eikä aidon kemiallisen sidoksen syntymiseen substraatin kanssa. Komposiittisementit puolestaan perustuvat adheesion eli fysikaalis-kemialliseen tai kemialliseen sidokseen, mekaanisen kiinnittymisen lisäksi.

Vaikka sekaantumisvaaraa ei ole, voidaan todeta, että sementti tekniikassa ja arkikielessä tarkoittaa betonin tärkeintä raaka-ainetta. Sanan "sementti" etymologia tätä kautta menee latinankieleen sanaan "*opus caementitium*", joka merkitsi roomalaisaikana laastinomaista, nykybetonia muistuttavaa rakennusmateriaalia.

### Hammaslääketieteen sementit

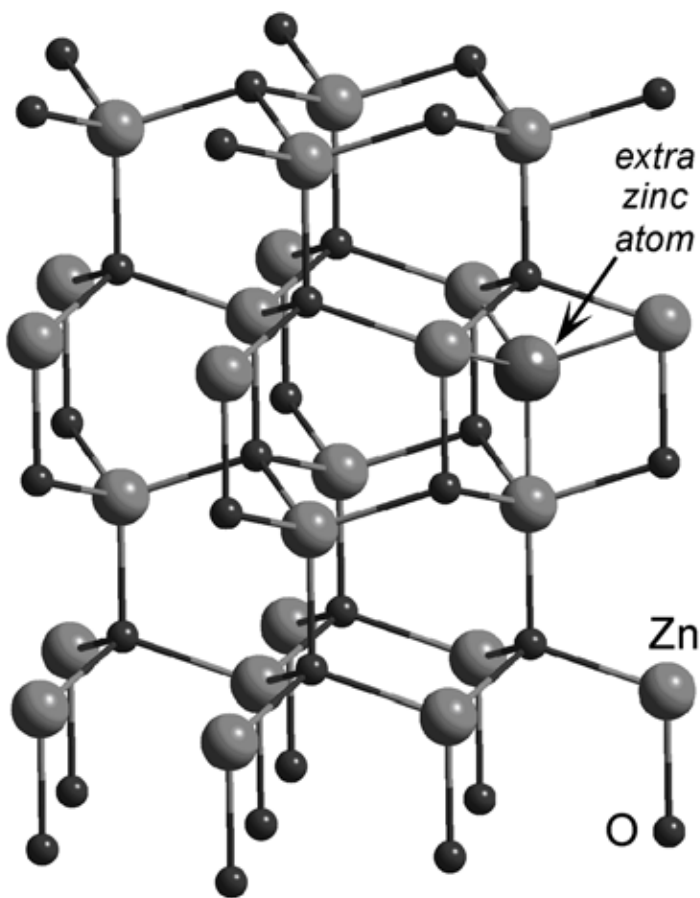
Jo satakunta vuotta sitten hammashoito sai ensimmäiset sementtinsä, nimittäin sinkkioksidi-eugenoli- ja silikaattilasi-fosforihaposementit. Tämä katsaus keskittyy ensin mainittuun. Vaikka sementtejä, ovat ne väliaikaiseen tai pysyvään käyttöön tarkoitettua, hammaslääketieteessä käytetään vain pienissä määrin, ne ovat kuitenkin kliinisen hammashoidon tärkeimpiä materiaaleja. Niitä käytetään yleisesti a) restoratiivisina materiaaleina (väliaikaiset paikat), b) kaviteetin eristysmateriaaleina (amalgamin alla) ja c) sementoitaessa (komposiittisementteillä) oikomiskojeita (ortodontian kiinnitysbraketit) ja d) hammasproteettisia restauraatioita (kuten kruunut, onlayt, sillat). Huomattakoon, että markkinoille on tullut universaalisementteiksi nimettyjä resiniinipohjaisia tuotteita. Niiden soveltuvuus kuhunkin ajateltuun kliiniseen toimenpiteeseen tulee tarkkaan arvioida tuoteselostukseen perehtymällä ennen hoitotoimenpiteitä.

Sementtien tulee täyttää kliinisessä työskentelyssä eräitä perusvaatimuksia. Ne eivät saa liueta (tai hajaantua) suun olosuhteissa, niiden tulee synnyttää riittävän vahva sidostuminen mekaanisen retentioita kautta. Sementeillä tulee olla korkea leikkauslujuus, puristuslujuus ja riittävä bioyhteensopivuus hammaskudosten kanssa. Niillä tulee myös kestää purentavoimia ja jännityksiä sementti-hammaskudosrajapinnalla. Edelleen, kiinnityssementtien yleisiä suotavia ominaisuuksia ovat niiden hyvät käsittelyominaisuudet, kuten riittävä työskentelyaikaväli (sekoitus- ja kovettumisajat).

## Sinkki – ”sementtien perusmetalli”?

Metallinen sinkki (Zn, atomipaino 65,37) kuuluu samaan alkuaineiden pääryhmään kuin kadmium (Cd, atomipaino 112,40) ja amalgaameista tuttu elohopea (Hg, atomipaino 200,59). Sinkkiä on maaperässä 0.02% ja se esiintyy lähes pelkästään sinkkisulfidina, ZnS (mineralogiselta nimeltään sinkkivälke). ZnS voidaan helposti konvertoida kuumentamalla ilmassa, jolloin saadaan sinkkioksidia, ZnO. Vielä kuuma, ”tuore” ZnO on kellertävä johtuen ylimääräisistä, ei-stökiometrisistä Zn-atomeista ja se valkaistaan teknistä käyttöä varten hapella, joka vapauttaa kidehilasta ylimääräiset Zn-atomit. Sinkkioksidia on käytetty fillerinä pehmeissä kumeissa - ja etenkin hammashoidon sementeissa. Sillä on luonnostaan röntgenkontrasti, sen väri on valkoinen, hinnaltaan se on edullinen ja se ei ole toksinen. Fysiologian kannalta sinkki esiintyy useiden entsyymien keskeisenä osana. Ihmiskeho sietää sinkkiä ilmeisesti myös yli fysiologisen ”tarpeen”.

Kristallografisesti ajateltuna sinkkioksidi esiintyy ns. wurtziitti-rakenteena (Kuva 1), jonka voidaan ajatella koostuvan happiatomitetraedreista (kuvan musta pieni pallo), joissa sinkkiatomi (isompi vaalea pallo) sijaitsee kovalenttisesti sitoutuneena. Kuvassa näkyy myös mahdollisen ylimääräisen Zn-atomien sijainti sinkkioksidin kidehilarakenteessa. Mielenkiintoista on, että ZnO on myös n-tyypin puolijohde.

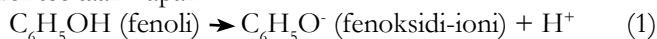


Kuva 1. Sinkkioksidin, ZnO, kiderakenne. Pieni musta pallo = O (happi), vaalea iso pallo = Zn (sinkki) ja tumma iso pallo = ylimääräinen, kiderakenteeseen varsinaisesti stökiometrisesti kuulumaton Zn (julkaistu luvalla: Brian W. Darvell, 2008).

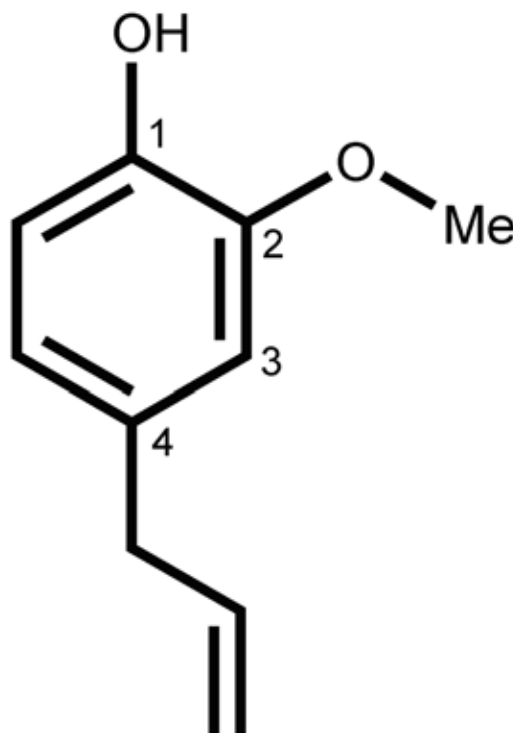
Kuumennettaessa ZnO hajoaa sinkkimetalliksi ja hapeksi. Mikäli sinkkioksidi on värillistä (kellertävää), siinä on liikaa Zn-atomeja ja se ei reagoi, kuten sen pitäisi ko. kiinnityssementin kovettumisen happo-emäsreaktioissa.

## Sinkkioksidi plus eugenoli

Vanhimman, edelleen käytössä olevan hammashoidon sementin, sinkkioksidi-eugenolisementin kovettumisreaktio perustuu yksinkertaiseen happo-emäsreaktioon, jossa ZnO toimii emäksenä. Eugenoli, 2-metoksi-4-(2-propenyyl)fenoli (Kuva 2), on neilikkaöljyn pääainesosa (85%). Mausteena käytetty neilikka on luontaisesti indonesialaisen *Carophyllus aromaticus* -puun kuivattu kukannuppu. Eugenolin metoksiryhmä (-O-CH<sub>3</sub>, eli -O-Me) on orto-positiolla (2-asema) eugenolin fenoliseen hydroksiryhmään (-OH) nähden. Itse fenolin rakenne on bentseenirengas, jossa on yksi hydroksiryhmä. Fenolit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) ja sen johdannaiset, kuten eugenoli, ovat itse asiassa heikkoja happoja (eivät alkoholeja, kuten ajatella saattaisi), sillä niiden fenolinen vety on kemialliselta luonteeltaan hapan:

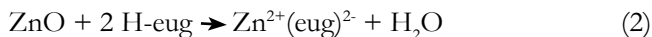


Eugenolin happamuus on samaa luokkaa kuin vetykarbonaatti-ionin (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) vedyn happamuus (vrt. leivinjauhe, natriumvetykarbonaatti NaHCO<sub>3</sub>).

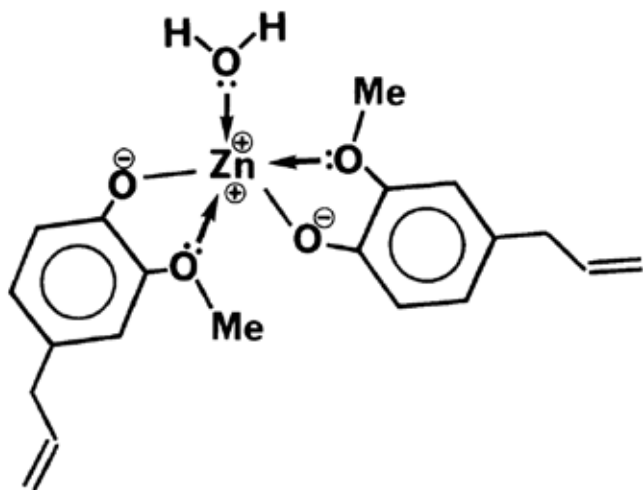


Kuva 2. Eugenoli eli 2-metoksi-4-(2-propenyyl)fenoli, jossa fenolinen hydroksiryhmä on 1-asemassa ja metoksiryhmä 2-asemassa. 4-asemassa on 2-propenyyliryhmä (julkaistu luvalla: Brian W. Darvell, 2008).

Sinkkioksidi-eugenolisementti kovettuu seuraavan nopean ionireaktion (jossa 'H-eug' = eugenoli) mukaisesti ja reaktio tapahtuu täydellisesti suun olosuhteissa n. 2 min kuluessa:

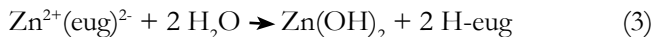


Muodostuva, kliinisisä olosuhteissa sementoiva, sinkkieugenolaattikompleksi (kuva 3) on luja ja stabiili, sillä on siinä rakennetta jäykistäviä viisirenkaita. Kemiallisesti tämäntyyppisessä sementissä molekyylien väliset voimat ovat heikkoja van der Waalsin voimia, jolloin materiaali ei ole "liian" luja. Kovettumisreaktio vaatii jonkin verran vettä (reaktio 2), jota syntyy itse kemiallisessa reaktiossa ja jota on kaviteetin seinämällä adsorboituneena. Sinkkioksidi liukenee jossain määrin veteen ja muodostaa ei-reaktiivisen hydraattiyhdisteen.



Kuva 3. Eugenolimolekyylien ja sinkkioksidin välinen reaktio: oletettu sinkkieugenolaatin rakenne. Sementissä nämä rakenteet ilmeisesti muodostavat sandwich-rakenteen koordinoituneiden vesimolekyylien kanssa (julkaistu luvalla: Brian W. Darvell, 2008).

Kaupallisissa sinkkioksidi-eugenolisementteissa on mukana jonkin verran vettä tai sinkkiasetaattia,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Kovettumiseen vaikuttaa kuitenkin ympäristön kosteus (ja komponenttien oikea annostelu!), joten kuivan sementin varastointiin on kiinnitettävä huomio (säilytys alle 25 °C, kuivassa). Sementti kovettuu sitä nopeammin, mitä korkeampi on lämpötila tai suhteellinen kosteus. Kuten väliaikaiselle sementille sopii, sinkki-eugenolisementti alkaa hajota hitaasti ylimäärän veden läsnäollessa:



Vapautuva eugenoli haihtuu helposti.

## Entä käyttö eristeenä?

Soveltuuko sinkkioksidi-eugenolisementti kaviteetin pohjaukseen, pulpaa eristämään? On raportoitu, että sitä liukenisia ajanmyötä amalgaamipaikan alta saumavuotojen kautta. Sinkkioksidi-eugenolisementti ei edistä sekundaaridentitiinin syntymistä kuten kalsiumhydroksidipastan,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , sanotaan tekevän; se tosin on anti-inflamatorinen johtuen sen eugenola-

listan. Pulpnan suojaukseen sinkkieugenoli-sementti ei ole paras vaihtoehto, sillä eugenolin uskotaan vahingoittavan pulpaa. Sinkkieugenoli-sementti ei ole erityisen luja eikä mekaanista kulutusta kestävä. Sen mekaanisia ominaisuuksia on yritetty parantaa modifioimalla sitä mm. eräillä resiniinimonomeereilla ja fillerilisyksillä, mutta ilman mainittavia tuloksia. Eugenoli-jäämät vaikuttavat hyvin haitallisesti komposiittitäyte- ja kiinnitysmateriaalien (yhdistelmämuovit) polymeroitumiseen, joten nämä sementtiyjäämät on poistettava perusteellisesti ennen seuraavia kliinisiä työskentelyvaiheita.

Sinkkioksidi-eugenolisementti on alunperin ollut tarjolla nesteena ja jauheena, jotka sekoitetaan tarkassa suhteessa keskenään. Sitä on käytetty myös hammasprotetiikan jäljen-  
nös-materiaalina, jolloin sitä on 'sementin' asemesta kutsuttu 'pastaksi'. Tällöin se on kahtena pastana, jotka sekoitetaan keskenään (sekoitusaika n. 30 s). Itse kovettumisreaktiot ovat, kuten yllä esitetty (reaktio 2), vaikka 'pasta A' koostuu sinkkioksidijauheesta sekoitettuna tiettyyn öljyyn tai resiniin (joka ei osallistu itse kovettumisreaktioihin) ja 'pasta B' puolestaan eugenolista, joka on sekoitettu inerttiin filleriin. Suurin hyöty kahden pastan systeemistä on sementin ilmeisen helppo sekoittaminen.

Terminologiaa ajatellen teknologian kannalta, tämä sementti on määritelmän mukaisesti myös komposiitti, vaikka selkeyden vuoksi sen (ja muiden samantyyppisten) komposiittiluonnetta ei useinkaan tuoda esiin.

## Jukka Pekka Matinlinna

Dosentti

Turun yliopisto, Hammaslääketieteen laitos

Professori (Assoc.)

University of Hong Kong, Faculty of Dentistry,  
Dental Materials Science, Hong Kong

E-mail: jumatin@utu.fi tai jpmat@hku.hk  
www.utu.fi, www.hku.hk

## ARTIKKELIIN LIITTYVÄ KIRJALLISUUS:

Darvell B.W. Materials Science for Dentistry. 8. painos. B.W. Darvell (omakustanne), Hong Kong. ISBN962-85391-8-3.

Heslop R.B. ja Robinson P.L. Inorganic Chemistry – A Guide to Advanced Chemistry. 3. painos, Elsevier, Amsterdam, 1967.

Matinlinna J. Hammashoidon ja hammastekniikan komposiitit. Hammasteknikko 2008; 2: 4-7.

O'Brien W.J. Dental Materials and Their Selection. 2. painos. Quintessence Publishing, Chicago, 1997.

van Noort R. Introduction to Dental Materials. 2. painos. Mosby, Edinburgh, 2002.