

# Hammaslääketieteen kiinnityssementit

## Osa II: lasi-ionomeerisementti

*Hammasteknikko-lehden edellisessä numerossa alkoi sarja Hammaslääketieteen kiinnityssementeistä. Tämänkertaisessa materiaalteknisessä katsauksessa palautetaan hammas-tekniikkolukijakunnan mieliin hammashoidossa käytettäviä perinteisiä lasi-ionomeerituotteita terapeuttisina ja sementointimateriaaleina. Määritelmän mukaan lasi-ionomeeri (engl. glass ionomer) on hammashoidon kaksikomponenttinen materiaali, itse asiassa komposiitti sekin, joka koostuu hampamasta kopolymeerinesteestä ja fluoripitoisesta aluminosilikaatilasipulverista. Lasi-ionomeeria käytetään korjaavan karieshoidon täytemateriaalina, pohjausmateriaalina kaviteeteissa ja kiinnityssementtinä. Sen kovettuminen sisältää mielenkiintoisia kemiallisia piirteitä, tasapainoa epäorgaanisen kemian ja orgaanisen kemian reaktioiden kesken. Miten lasi-ionomeeri kovettuu? Onko lasi-ionomeeri sitten laajemmassa käytössä vaikkapa kiinnityssementtinä?*

### Historia

Perinteiset lasi-ionomeerisementit yhdistävät liki klassisten silikaattisementtien ja sinkkipolykarboksylaattimateriaalien tärkeimmät kemiallis-tekniset ominaisuudet. Silikaattisementit olivat vuosikymmenien ajan ensimmäisiä jokseenkin hampaanvärisiä korjaavan hammashoidon tuotteita ennen 1940-lukua, jolloin akryylihapon esterit eli akrylaatit tulivat tuotteina hammashoidon markkinoille. Englantilaiset *Wilson* ja *Kent* esittelivät ensimmäiset lasi-ionomeerisementit 1971. Nämä uudet sementit olivat seuraava, kehittyneempi sukupolvi 1960-luvun lopulla esitellyistä kemiallisesti samantyyppisistä sinkkipolykarboksylaattisementeistä. Sinkkikarboksylaattisementit puolestaan olivat nerokas modifikaatio klassisesta sinkkifosfaattisementistä, jonka nestekomponentti fosforihappo korvattiin polyakryylihapolla. Lasi-ionomeerivalmisteen nähtiin välittömästi voivan korvata silikaattisementit hammashoidon tuotteina. Myöhempi aika tuli osoittamaan, että resiinipohjaiset komposiittisementit (yhdistelmämuovit), syrjäyttivät lasi-ionomeerin kenties jossain määrin sivuraiteille.

### Yleistä

Lasi-ionomeerisementit l. lasipolyalkenoattisementit, ovat kaksikomponenttisia. Niiden kovettumisreaktio perustuu erikoiseen, monivivahteiseen kemiaan. Lasipolyalkenoatti olisi kemiallisesti ajatellen eksakti nimitys tällaisille sementteille. Näiden sementtien puristus- ja taivutuslujuusarvot ovat samaa luokkaa kuin sinkkifosfaattisementtien. Funktionaalisesti lasi-ionomeerien mielenkiintoinen ominaisuus on, että niistä luukenee ja diffundoituu fluoridia (F<sup>-</sup>) ajan myötä n. parin mm syvyiselle alueelle ympärille kiilteeseen ja dentiiniin. Tämän ymmärretään nykykäsityksen mukaan aiheuttavan karies-ta ehkäisevän vaikutuksen, kun fluori

sitoutuu hampaan hydroksiapatiittiin. Fluorilla on muista reaktiivisista alkuainehalogenista (kloori, bromi, jodi) poiketen erilainen kemia, se on mm. elektronegatiivisin alkuaine. Fluorin kariesta estävä vaikutusmekanismi on monimutkainen eikä täysin ymmärretty. Vallitsevin teoria on, että fluoridi-ioni pystyy kokonsa perusteella (ionisäde 0,136 nm) korvaamaan kiilteen hydroksiapatiittimineraalissa hydroksidiryhmän (OH<sup>-</sup>, jonka ionisäde 0,140 nm). Kiille kovettuu tällä kemiallisella ioninvaihtomekanismilla plakin aiheuttamaa happohyökkäystä vastaan merkittävästi. Nimitys ”polyalkenoatti” puolestaan viittaa alkeeneihin eli kaksoissidoksellisiin, tyydyttymättömiin (C=C) karboksyylihappoihin, kuten hammastekniikassa tutut akryylihappo ja metakryylihappo.

Lasi-ionomeerien pulverikomponentti koostuu hyvin hienojakoisesta pääasiallisesti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> -mineraalisysteemistä. Näiden komponenttien keskinäinen suhde on tärkeä, jotta pulveriosa olisi riittävän emäksinen ja siten altis polyhapon (nestekomponentti) reaktiivisuudelle.

### Mistä lasi-ionomeerimateriaalit koostuvat?

Lasi-ionomeeri oli ensimmäinen varteenotettava ja vakava yritys saada aikaan pelkän mikromekaanisen retention asemesta kemiallinen sidos täytemateriaalin/sementin ja hammaskudosten kanssa. Perusliuoksena (neste) on polymeerinen happoliuos, joka sisältää mm. vettä ja ns. polyakryylihappoa (engl. *polyacrylic acid*), joka on *tiksootrooppinen* neste. Polyakryylihappo on polymeroitunut akryylihappoa (eli 2-propeenihappo). Nestekomponentin happokomponentti on ns. ioninen polymeeri, josta nimitys ”ionomeeri”. Sellaisenaan, sen käyttöä rajoittava seikka on sen geelityminen

ajan myötä. Säilytys viileässä vain edesauttaa tätä reaktiota, joka on ristisilloittavien (engl. *cross-linking*) vetysidosten syntyminen polyakryylimolekyyliketjujen välille. Vetysidosten lukumäärä kasvaa voimakkaasti ajan funktiona, kun polymeeriketjusegmentit asteittain diffundoituvat viskoosissa polyakryylihaponesteessä. Tämä tarkoittaa itse asiassa korkea-asteisesti järjestäytyneiden misellirakenteiden syntymistä, samalla tavoin kuten polysakkaridit muodostavat. Tämä johtaisi eräänlaiseen kiteytymiseen. Ilmiö voitaisiin estää mekaanisin keinoin, kuten sekoittamalla voimakkaasti tai ravistelemalla, jolloin tiksotrooppinen materiaali muuttuu jälleen juoksevaksi. Lämmittäminen auttaisi myös, mutta käytännössä nämä mainitut toimenpiteet ovat vaivalloisia ja epäkäytännöllisiä.

Kiteytymisen ja ristisilloittumisen estämiseksi polymeeriketjut voidaan tehdä vähemmän säännöllisiksi. Tämä tapahtuu käyttämällä joukkoa tyydyttymättömiä orgaanisia karboksyylihappoja (Kuva 1), kuten itakonihappo (engl. *itaconic acid*), maleiinihappo (*maleic acid*) ja trikarballyylihappo (*tricarballic acid*).

Polyakryylihappo kopolymerisoidaan siis esim. näiden monomeeristen karboksyylihappojen kanssa, jolloin syntyy ns. polyhappo (*polyacid*). Edellä mainitut

hapot eroavat polyakryylihaposta myös happovahvuutensa (protolysoitumisalttius) suhteen ja näin vaikuttavat osaltaan lasi-ionomeerin pulveriosan kanssa tapahtuviin kemiallisiin kovettumisreaktioihin. Lisäksi, polyhapon molekyylin erilaiset ja eripituiset sivuketjut vaikuttavat kovettumisprosessissa ns. kelaattirakenteiden syntyyn ja stabiilisuuteen, jotka rakenteet syntyvät, kun polyhappo reagoi pulveriosan lasimatriksin metalli-ionien kanssa. Kuitenkin täsmälleen tällä tavoin sidoslujuus kiilteeseen jää vaatimattomaksi ja vähentäisi näin ollen lasi-ionomeerin vastustuskykyä suun olosuhteiden happohyökkäyksiä vastaan.

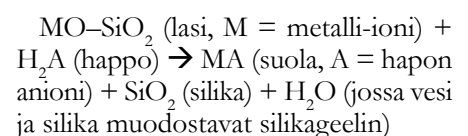
Polyhappopitoisuuden lisääminen lasi-ionomeerin nestekomponentissa vahvistaisi kovettuneen lasi-ionomeerin mekaanisia lujuusarvoja. Kemiallisesti ajateltuna, vesi on osana kovettumisreaktioion kuuluva geeliytymisreaktiota, muodostamassa vetysidoksia. Veden korvaaminen polyhapolla vähentäisi siis vetysidosten määrää ja lisäksi kovalenttisten sidosten lukumäärää polymeeriketjuissa ja jakaisi näin jännitysvoimia yli koko kovettuneen lasi-ionomeerirakenteen. Myös lasi-ionomeerin molekyylipainon lisääminen (ts. polymerisaatioasteen kasvattaminen) toisi saman lujittavan efektin. Tämä tapahtuisi lisääntyneen kelatoitumisen (ns.

kelaattirakenteen syntyminen, huom. *ei sama kuin gelaatio*), ristisilloittumisen ja polymeeriketjujen kietoutumisen kautta. Näin ollen, polyhapon konsentraation ja polymeerikoon lisääminen lyhentäisivät lasi-ionomeerin kovettumisaikaa kliinisisä olosuhteissa. Valitettavasti, ne samalla lisääisivät kuitenkin nestekomponentin viskositeettia, tehden lasi-ionomeerin sekoittamisen pastaksi yhä työläemmäksi ja haittaavien ilmakeuplien jäämisriski massan sisään kasvaisi. Vettä systeemissä tarvitaan kuitenkin, sillä lasijauheen silikapartikkelit ( $\text{SiO}_2$ ) vaativat vettä hydratoituaakseen, t.s. silikageelin muodostumiseen.

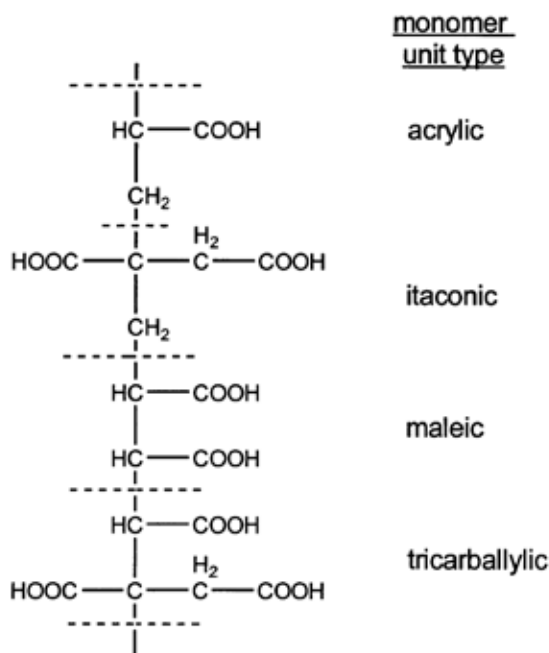
Polyhappo-lasipulverisysteemi johtaa peruskemiallaan verraten hyvin sementteihin ja täytemateriaaleihin. Sellaisenaan siinä on kuitenkin kaksi ongelmaa: lyhyt työskentelyaika (seoksen viskositeetti kasvaa sekoitettaessa nopeasti) ja pitkä kovettumisaika, jolloin täyteen tai sementin lopullinen lujuus ja vahvuus saavutetaan hitaasti. Hitaan kovettumisen osasyynä on todennäköisesti käytetyn polyhapon heikko happamuus (numeerisesti alhainen happovakio  $K_a$ , eli dissosioitumisvakio). Näihin ongelmiin ratkaisun tarjoaa n. 5-10 massa-% lisää viinihappoa, ( $\text{HOCHCOOH}$ )<sub>2</sub>, (*tartaric acid*) nestekomponenttiin. Sen happovakio on korkeampi kuin polyhapon ja sen nettoefektina on säädellä viskositeettimuutosta lasi-ionomeeripastassa ja näin terävöittää lasi-ionomeerin kovettumista.

## Lasi-ionomeerien kemialliset reaktiot

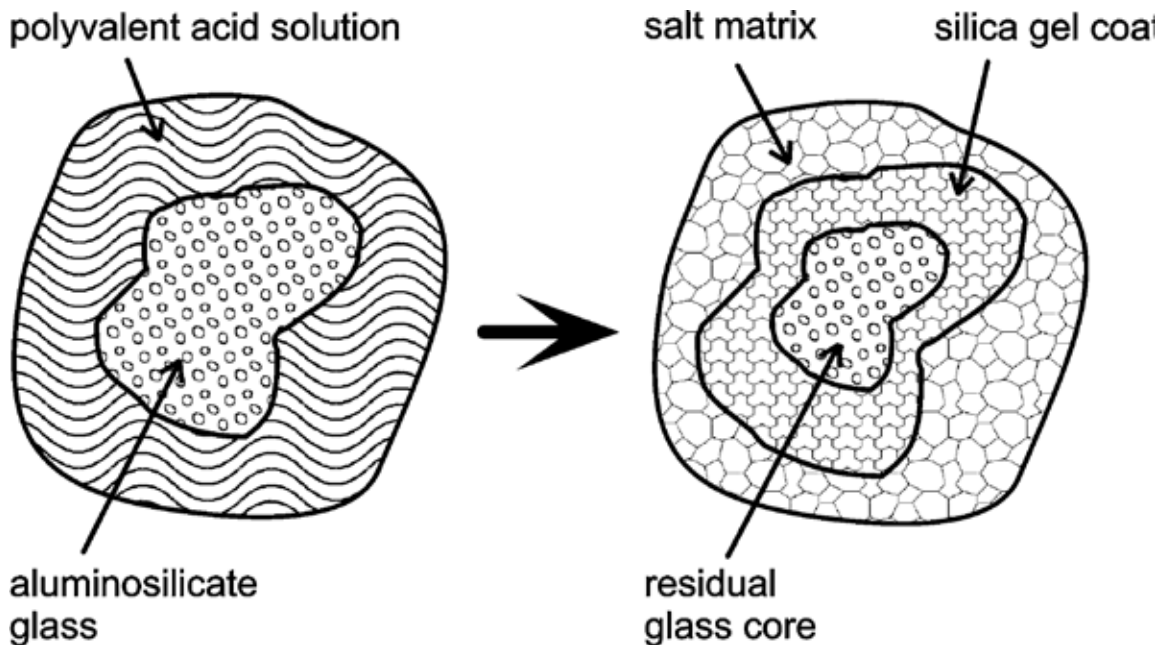
Lasi-ionomeerisementit voivat reagoida kemiallisesti kiilteen ja dentiinin kanssa muodostaen lujia kemiallisia sidoksia. Lisäksi lasi-ionomeeri voi luovuttaa fluoridia, kuten entisajan silikaattisementit. Lasi-ionomeerit kovettuvat sekoittamisen (aktivoinnin) jälkeen kavitteissa seuraavan yksinkertaistetun happo-emäs-bruttoreaktion mukaan:



Lasi-ionomeerin kovettumisreaktion vaiheet välittömästi sekoittumisen jälkeen ovat: liukeneminen, gelaatio (geeliytyminen) ja kovettuminen. Tämä selittyy metalli-ionien ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) eri-



Kuva 1. Eräitä tavallisesti käytettyjä monomeerejä, kuten itakonihappo (engl. *itaconic acid*), maleiinihappo (*maleic acid*) ja trikarballyylihappo (*tricarballic acid*), lisätty kopolymeriin (kuvan polyhappomolekyyliketju) muodostamaan polyhappomolekyyliä. Nämä kopolymerit estävät lasi-ionomeerin nestekomponentin ennenaikaisen kiteytymisen (julkaistu luvalla: Brian W. Darvell, 2009).



Kuva 2. Vasemmalla polyvalentinen (moniarvoinen) polyhappoliuos muodostaa geelimäisen kerroksen reagoiessaan aluminosilikaattilasipartikkelin kanssa. Tämä johtaa jäljelle jääneen lasiytimen (residual glass core) ympärille muodostuvaan silikageelikerrokseen (silica gel coat) ja kiinteään suolamatriksiin (saltmatrix): lasi-ionomeeri on kovettunut (julkaistu luvalla: Brian W. Darvell, 2009).

laisella vapautumisella (liukenemisellä) lasimatriksista ja miten nopeasti eri suolat (yo. reaktioyhtälön MA) muodostuvat.  $\text{Ca}^{2+}$ -ionit vapautuvat esim. helpommin, sillä ne ovat heikoimmin sitoutuneina lasimatriksiin kuin  $\text{Al}^{3+}$ -ionit, jotka muodostavat lasipartikkeleiden varsinaista runkorakennetta.

Sekoituksen yhteydessä happo reagoi lasipartikkelien uloimman kerroksen kanssa, josta liukenee esim.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Na}^+$  siten, että vain silikageeliydin jää jällelle. Gelaatiovaiheessa kalsiumionit reagoivat nopeasti polyhapon karboksyyliyhdyntien kanssa ja muodostavat täten ristisilloittuneen, geelinomaisen kalsiumioni-polyhapporakenteen. Gelaatiovaihe on kriittinen materiaalin kovettumisen kannalta. Sitä seuraa varsinainen kovettuminen, joka voi kestää viikonkin ajan. Alumiini-ionit antavat lasi-ionomeerille sen kovuuden, kun ne lopullisesti ristisilloittavat ja muodostavat ”valmiin” lasi-ionomeerin.

Lasi-ionomeeri vaikuttaa kovalta sen näennäisen kovettumisajan, tavallisesti 3-6 min, jälkeen, mutta sen lopullinen asiaankuuluva läpikuultavuus ilmenee vasta 24 h kuluttua. On todettu, että lasi-ionomeeri saavuttaa lopulliset maksimaaliset biomekaaniset lujuusarvonsa noin kuukauden kuluessa.

## Käsittely

Tavallisesti lasi-ionomeerit sekoitetaan manuaalisesti - ellei työskentelyssä käytetä nykyään kapsleissa saatavia lasi-ionomeereja - sekoitussuhde on esim. 1.25 osaa jauhetta 1 osaan nestettä, tai 1 huolellisesti tasattu mitta pulveria ja pisara nestettä. Pulveripulloa ravistellaan kevyesti paakkujen hajoittamiseksi. Pulveriosa jaetaan kahteen yhtäsuureen osaan. Neste sekoitetaan toiseen puolikkaaseen osaan jauhetta ensin spaattelilla, ennenkuin loput jauheesta lisätään. Kokonaisekoitusaika on n. 30-60 s (joka aika riippuu tuotteesta). Lasi-ionomeeri tulee käyttää sekoituksen jälkeen n. 2 min sisällä normaalissa huoneenlämpötilassa. Applikoinnin aikana kaikki kontakti veteen tulee välttää ja opeoitavan alueen eristyksessä tulee pitää hyvä huoli. Lasi-ionomeeri kovettuu n. 7 min kuluessa sekoituksen aloittamisesta. Erityinen valokovetteinen viimeistelyresiini (adhesiivi), joka sisältää *bis*-GMA ja TEGDMA, applikoidaan viivyttelämättä hammaskiille-lasi-ionomeerikontaktialueille.

## Käyttöindikaatioita ennen ja nyt

Hammaskäytetieteessä lasi-ionomeeria käytetään menestyksellä mm. hammaskaulakarieksen hoidossa, eroosiovaurioiden korjaamiseen, murtuneen hampaan väliaikaistäytteenä, kruunu-preparoinneissa ns. allemenojen ja de-

fektien täytteenä sekä eräissä tilanteissa kruunupilarien rakennusaineena, myös kruunu- ja siltarakenteiden sementointiin. Lasi-ionomeerien kulutuskestävyys ja taivutuslujuus eivät ole parhaita mahdollisia verrattuna hammashoidon komposiitteihin (yhdistelmämuoveihin). Nykyään lasi-ionomeeri on käytetty materiaali maitohampaiden paikkauksessa ja aikuispotilailla preparoidun kaviteetin pohjausaineena, erityisesti syvissä kariesleesioissa osana sandwich-rakennetta, jossa purupinnoilla käytetään modernia komposiittitäyttemateriaalia. Lasi-ionomeerin sidostuminen hammasluuhun on riittävän hyvä ja se takaa tiiviit saumat materiaalin ja hampaan välillä.

Mielenkiintoista on, että fluorin vapauttamisen lisäksi lasi-ionomeerilla on havaittu luun kasvua edistävä bioaktiivinen vaikutus ortopedisissa lonkkaproteesikokeissa 1980-luvulla.

## Käyttöturvallisuusnäkökohtia

Lasi-ionomeeri on erittäin biohyhteensopiva hammaskudosten kanssa eivätkä tutkimukset ole osoittaneet sen aiheuttavan mitään allergisia reaktioita. Lasi-ionomeeri ei ole sytotoksinen. Sen primeri (esikäsittelyliuos) sisältää mm. tulenarkaa etanolia ja on myös valonherkkää, joten se tulee suojata valolta, jolloin vältetään mahdollinen esipolymeroituminen. Lasi-ionomeeripulverit

ovat runsaalle kosteudelle herkkiä. Pulveri- ja nestepullot tulee sulkea välittömästi käytön jälkeen ja varastoida huoneenlämpötilassa kuivaan ja pimeään paikkaan. Itse nesteessä ja primerissa on esim. HEMA:a (2-hydroksietyylimetakrylaatti), jolloin käsien suojaus tulee tehdä asianmukaisesti. Viimeistelyadheesiivin sisältämät akrylaatit edellyttävät osaltaan ihon huolellista suojausta ja suojahansikkaat kädessä työskentelyä.

## Uusinta uutta

Verraten uusi innovaatio on modifioida lasi-ionomeeriperusmateriaalia resiniinlisäyksellä, jolloin uusi materiaali voidaan valokovettaa. Näin odotetaan saavan ylivertaisia sidostus- ja lujuusominaisuuksia. Ei ole yllätys, että näitä sementointimateriaaleja (esim. RelyX Unicem, 3M ESPE) kutsutaan resiniinimodifioituiksi lasi-ionomeereiksi (engl. *resin-modified glass-ionomer cements, RMGIC*).

## 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. ISBN 962-85391-8-3.

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

Matinlinna J. Hammaslääketieteen adheesiivit – mitä niistä on hyvä tietää hammastekniikassa? Hammasteknikko 2008; 3: 6-9.

Matinlinna J. Hammaslääketieteen kiinnityssementit. Osa I: Sinkkioksidi-eugenoli-sementti. Hammasteknikko 2008; 4: 4-6.

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

van Noort R. Introduction to Dental Materials. 3. painos. Mosby, Elsevier, Edinburgh, 2007. ISBN 978-0-7234-3404-7.



# Laserhammas Oy

Lava™ zirkoniarungot hammaslaboratorioille

- yksittäiset kruunut, sillat (max. 6yks.), kevytsillat, inlay-/onlaysillat, teleskoopit ja implanttijatkeet
- hettapaksuus jopa vain 0,3mm, silloissa 0,5+ mm
- rungot läpivärjättyinä Vita®-skaalan mukaan
- 100% kotimainen tuotanto!

Meiltä saat maailmankuulut Lava™ zirkoniarungot helposti ja nopeasti. Olemme valmistaneet Lava-runkoja ensimmäisenä pohjoismaissa jo yli vuoden. Et tarvitse kalliita laitteita - me teemme työn puolestasi toiveidesi mukaan. Saat valmiit rungot jopa kahdessa päivässä!

Hinnat:	
Hetta 0,5mm	79e
Hetta 0,3mm	109e
Siltayksikkö	99e

Hintaan sisältyy rungon suunnittelu ja valmistus sekä työn toimitus takaisin laboratorioon.



## Laserhammas Oy

Vastaavat hammasteknikot  
Olli Hytönen ja Maaret Sirkkala  
Kuparitie 1 4.krs  
00440 Helsinki  
puh. 050 4443522



