

Hammaslääketieteen kiinnityssementit

Osa III: sinkkifosfaattisementti

Hammasteknikko-lehden kirjoitussarja hammaslääketieteen kiinnityssementeistä on saavuttanut kolmannen osansa. Sinkkioksidi-eugenolisementin ja lasi-ionomeerisementin jälkeen hammasteknikkolukijakunnalle esitetään kuvaus sinkkifosfaattisementistä. Hammaslääketieteessä kiinnityssementit voidaan jakaa kolmeen ryhmään: vesipohjaiset, resiinipohjaiset ja öljypohjaiset kiinnityssementit. Ne ovat kaikki rakenteeltaan komposiittimateriaaleja ja ne koostuvat erillisistä, keskenään tietyissä tarkoituksissa massasuhteissa sekoitettavista neste- ja jauhekomponenteista. Kemiallisten happo-emäsreaktioiden seurauksena tällainen komposiittinen sementti kovettuu ja siitä muodostuu kiinteä, yhtenäinen matriksi kiinnittämään retentiivisesti proteettinen konstruktio. Sinkkifosfaattisementtiä on käytetty sementoitaessa perinteisiä metallikruunuja ja -siltoja, ortodontiassa, väliaikaisissa sementoinneissa ja jopa pulpan eristeenä. Tämä materiaalitekniikan katsaus on luonteeltaan kenties enemmänkin historiallinen ja kronologisesti se kuuluisi sarjan alkuun. Katsaus johtaa lukijan ajatukset siihen tilanteeseen, jolloin elettiin siirtymäkautta: uusia sinkkioksidivariaatioita ja moderneja adhesiivisiä kiinnityssementtejä alkoi ilmentua hammashoidon käyttöön. Materiaalitekniikassa mielessä sinkkifosfaattisementtien kovettuminen sisältää mielenkiintoisia epäorgaanisen kemian piirteitä, mm. nopeita ionireaktioita, runsaan joukon sinkkifosfaattisuoloja, orto-fosforihapon kemialla, joiden seikkojen ymmärtäminen saattaa antaa tämän päivän hammasteknisten materiaalien ja biomateriaalien kehittämistyöhön eräitä uusia ajatuksia.

Historiaa ja taustaa

Sinkkioksidi (ZnO) on ollut ilmeisesti kautta aikojen monipuolisesti tunnettu sementtijuha kaupallisesti saatavilla olleissa hammashoidon sementeissä. Sinkkioksidi voi reagoida kemiallisesti suuren joukon vetysidoksia sisältävien liuosten kanssa ja kovettua verraten nopeasti. Nämä liuokset ovat joko vesipitoisia happoliuoksia (kuten *orto*-fosforihappo H_3PO_4) tai orgaanisen kemian kelaatteja muodostavia ja hydroksiryhmiä sisältäviä kemikaaleja, joilla on *Bronsted-Lowry* -teorian mukaan kyky luovuttaa protoneja eli ne ovat happoja (emäkset puolestaan vastaanottavat protoneja). Sinkkioksidipohjaiset sementit voidaan jauhekomponenttinsa perusteella jakaa kolmeen erilliseen ryhmään: a) sinkki-oksidi-kelaattisementit (Hammasteknikko 2008; 4: 4-6), b) sinkkipolykarboksylaattisementit (Hammasteknikko 2009; 1: 6-10) ja c) sinkkifosfaattisementit.

Sinkkifosfaattisementti on eräs kolmesta vesipohjaisista sementtityypeistä. Muut hammaslääketieteen sementtiluokat ovat: resiinipohjaiset sementit (kuten yhdistelmämuovisementit) ja öljypohjaiset, ts. sinkkioksidi-eugenolisementti ja sen eri variaatiot. Sinkkifosfaattisementin tiedetään ilmentuneen käyttöön vuosien 1878-1879 aikana. Taustalla olivat eräs patentti (Rostaing: *Verfahren zur darstellung von Kitten für zahnärztliche und ähnliche Zwecke...*“, saksalainen patentti nr. 6045) ja tieteellinen kirjoitus (Peirce CN. *Filling materials of oxide zinc and glacial phosphoric acid*. Dent Cosmos 1879: 21, 696). Lajiaan kliiniseen käyttöön kaksikomponenttinen sinkkifosfaattisementti (sinkkioksidi + *orto*-fosforihappo) päätyi kuitenkin vasta vuosisadan alkupuolella, kun sen koostumusta ja käyttöominaisuuksia parannettiin lisäämällä siihen eräitä muita epäorgaanisia oksideja.

Sinkkifosfaattisementtiä käytettiin siitä lähtien keskenään joutensakin samankaltaisten tuotteiden puitteissa. Jossain vaiheessa 1970-luvun alussa tuli esiin mielenkiintoinen sinkkifosfaattisementin modifikaatio, ns. *hydrofosfaattisementti*. Tämä on sementti, jossa sekoitusvaiheessa fosfaattikomponentti ei olekaan nestemäinen *orto*-fosforihappo, vaan kiinteä, hapan fosfaattisuola, joka sekoitettiin sinkkioksidijauheeseen. Vettä lisättiin pieni määrä aloittamaan kovettumisreaktio. Selkeää vastausta ei kuitenkaan koskaan saatu, olisiko tällä hydrofosfaattisementillä ollut kliinisissä olosuhteissa paremmat kestävyysominaisuudet kuin itse sinkkifosfaattisementillä.

Sinkkifosfaattisementti ja sen komponentit

Typilliset sinkkifosfaattisementit koostuvat jauheosasta, joka on ensin sintrattu ja sitten jauhettu varsinaiseksi se-

mentin jauhekomponentiksi. Valmis jauhe koostuu seuraavasti (ilmoitettu painoprosentteina): sinkkioksidi (ZnO) 89-93%, magnesiumoksidi (MgO) 3-9%, alumiinioksidi (Al₂O₃) 0-6% ja piidioksidi (silika, SiO₂) 0-2%. Joihinkin sinkkifosfaattisementtiversioihin saattoivat sisältyä myös vismuttioksidi (Bi₂O₃), kalsiumoksidi (CaO), bariumsulfaatti (BaSO₄) ja bariumoksidi (BaO). Lisäoksidien tarkoituksena on ollut optimoida sementin valmistus-, sekoitus-, työstö- ja kovettumisominaisuuksia. Magnesiumoksidilla (MgO) on eräs teknisesti hyvin yllättävä merkitys: se alentaa ns. kalsinointireaktion (sintrausreaktion) lämpötilaa eli muuttaa reaktion termodynamiikkaa. Piidioksidi on inertti filleri ja on edesauttamassa kalsinointivaiheen kemiaa. Vismuttioksidin fysikaalinen rooli on ollut notkistaa sekoitettua, mutta vielä kovettumattomaa sinkkifosfaattisementtiä. Eräisiin sinkkifosfaattituotteisiin lisättiin mm. orgaanisperäistä tanniinifluoridia antikarieskomponentiksi vapauttamaan fluoridia hammaskudos-sinkkifosfaattisementti-rajapinnalle.

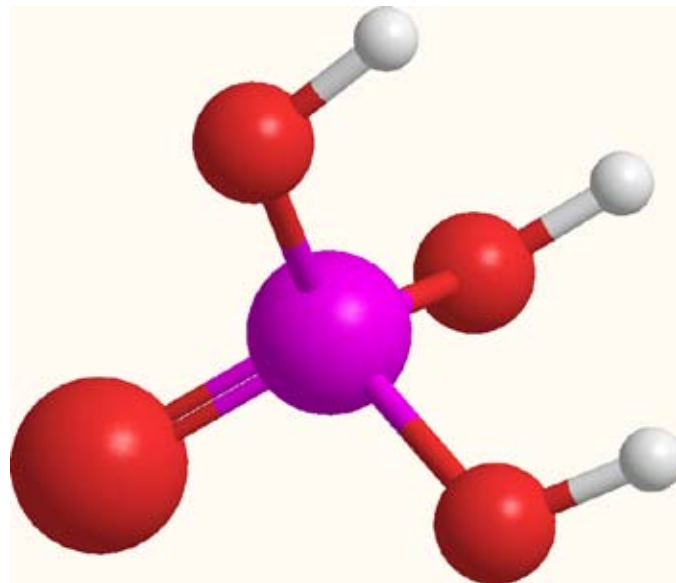
Sinkkifosfaattisementin jauheosa sintrataan n. 1000-1300 °C lämpötilassa, tavallisesti 4-8 h ajan, jolloin jauhemassasta tulee sulanut tai osittain sintraantunut massa. Tässä käsittelyssä eri oksidikomponentit reagoivat keskenään ja seoksen syntyy mm. kyseisiä oksideja eri kidemuodoissaan ja reaktiot piidioksidin kanssa tuottavat eräitä silikaatteja. Jäähtynyt massa jauhetaan ja siivilöidään soveltuvin tekniikoin määrätyiksi partikkelikokofraktoiksi.

Jauhekomponentin lopullisen reaktiivisuuden sementin sekoitusvaiheessa määräävät näin ollen: jauheen kalsinointumisasie sintrauksen (polton) yhteydessä, partikkelien hienojakoisuus ja lopullisen jauheen kemiallinen koostumus. Lopullinen valmis jauhe on valkoista, toisinaan keltaiseen heikosti vivahtavaa. Muita fysikaalisia ominaisuuksia ajatellen tämä jauhe on 'raskaampaa' verrattuna kemiallisesti puhtaaseen sinkkioksiidiin, sillä sen ominaispinta-ala on sintrauksen yhteydessä pienentynyt, so. jauheen tiheys on kasvanut.

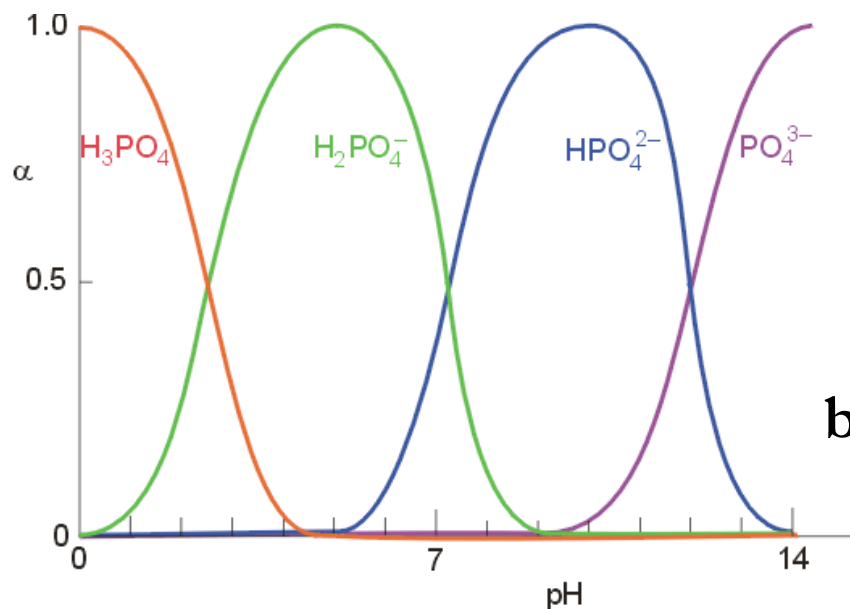
Nestekomponentti koostuu *orto*-fosforihaposta (eli trivetyfosfaatti, H₃PO₄), oikeammin sen vesiliuoksesta (Kuvat 1a). *Orto*-fosforihappo ns. keskivahva happo eli sen happovakio K_a on vain

7.5 x 10⁻³, kun t = 25 °C. Happovakiot riippuvat voimakkaasti vesiliuoksen lämpötilasta. Vaikka se on keskivahva happo, on se hyvin syövyttävä: kuumana se reagoi posliinin ja graniitin kanssa. Hammaslääketieteessä sitä tunnetusti käytetään kiilteen etsaukseen. *Orto*-fosforihappoa valmistetaan teollisessa mittakaavassa käsittelemällä kalsiumfosfaattimineraalia rikkihapolla, jolloin prosessista lopputuotteina saadaan *orto*-fos-

forihappoa ja kalsiumsulfaattia (kipsiä). *Orto*-fosforihapon suoloja muodostavat anionit ovat: fosfaatti PO₄³⁻, vetyfosfaatti HPO₄²⁻ ja divetyfosfaatti H₂PO₄⁻. *Orto*-fosforihappo on eräs DNA-molekyylin rakenneosasista, sillä on samoin monipuolista käyttöä lannoitteena, ruosteenpoistossa, valkaisuaineena ja elintarviketeollisuudessa (kolajuomat). *Orto*-fosforihappo on 3-arvoinen happo eli se protolysoitu kolmessa vaiheessa



a)



b)

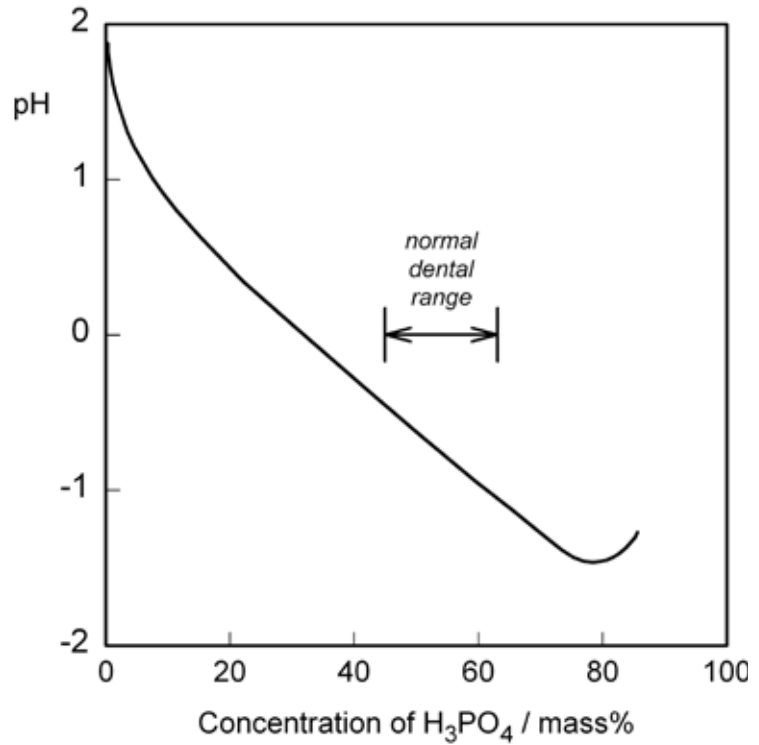
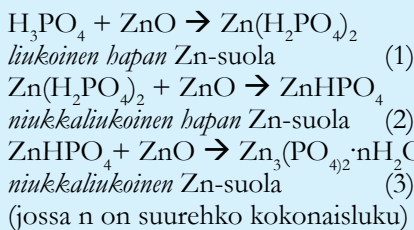
Kuva 1. a) *Orto*-fosforihappomolekyyli, jossa fuksianpunainen keskusatomi = fosforiatomi (P), karmiininpunainen = happi (O) ja valkoinen = vety (H). (Kuva: Brian W. Darvell, 2009). b) Jakautumadiagrammi (*Distribution diagram*), joka kuvaa 3-arvoisen (3-protonisen) *orto*-fosforihapon ja siitä johtuvien ionien (anionit; ks. teksti yllä) esiintymisiä eri pH-alueilla ja näiden keskinäisiä suhteellisia osuuksia, merk. α , joka saa numeerisia arvoja välillä 0-1 (Kuva kirjasta: Shriver D.F. ja Atkins P.W: Inorganic Chemistry, 3. painos. Oxford University Press, 2001, s.147).

(vrt. Kuva 1 b), ts. luovuttaa vaihteittain protoneja.

Riippuen *orto*-fosforihapon vesiliuoksen happopitoisuudesta (Kuva 2), sen pH vaihtelee verraten voimakkaasti. Kliinisessä käytössä olevaan happoliuokseen on lisätty joko metallista alumiinia ja sinkkiä tai niiden suoloja. Kemiallisessa mielessä on mielenkiintoista, että alkuperäinen sementtiin sekoitettava happokomponenttiliuos sisältää n. 70% *orto*-fosforihappoa ja on olemukseltaan viskoosi, siirappimainen liuos. Kuitenkin, lopputuloksena oleva sementti sisältää n. 33% vettä. Miten tämä on mahdollista?

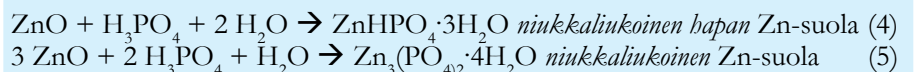
Miten sinkkifosfaattisementti kovettuu?

Etsitään ensin edellisen kappaleen loppurivin kysymyksen vastaus. Alumiinin ja sinkin aiheuttama *orto*-fosforihapon osittainen neutraloituminen inhiboi (hillitsee) nestekomponentin reaktioita ja puskuroi koko reaktiosysteemiä. Tämä alentunut reaktiivisuus puolestaan synnyttää pehmeän, sileän, helposti työstettävän sementtimassan sekoituksen aikana. Ensivaiheessa nestekomponentti kostuttaa jauheen. Kovettumisreaktion aikana tapahtuu siis osittaisia neutralointi-, puskurointi- ja laimennosreaktiota tuottamaan ideaalinen kiinnitysmentti. Nämä ilmiöt ovat tarpeen, sillä sinkkifosfaattisementin kemiallinen kovettumisreaktio on *eksoterminen* (lämpöä luovuttava) eli sillä on korkeahko (numeeriselta arvoltaan sopimuksen mukaisesti negatiivinen) termodynaaminen muodostumislämpö ΔH_{form} . Magnesiumoksidi ei reagoi *orto*-fosforihapon kanssa. Sementin sekoittumisen ja sitä seuraavan kovettumisen on esitetty kirjallisuudessa (erheellisesti) tapahtuvan seuraavien kolmen stökiometrisesti tasapainottamattoman reaktion (1-3) mukaan:



Kuva 2. Diagrammi, joka kuvaa *orto*-fosforihapon pH:n riippuvuutta sen konsentraatiosta (ilmoitettu massaprosentteina). Kuvassa 'normal dental range' viittaa niihin sinkkifosfaattisementtisysteemien nestekomponentteihin, jotka ovat olleet kliinisessä käytössä. *Orto*-fosforihappoliuokset ovat siis olleet hyvin happamia (luokkaa pH 0) ja massaprosenttiltaan tavallisesti n. 70% (julkaistu luvalla: Brian W. Darvell, 2009).

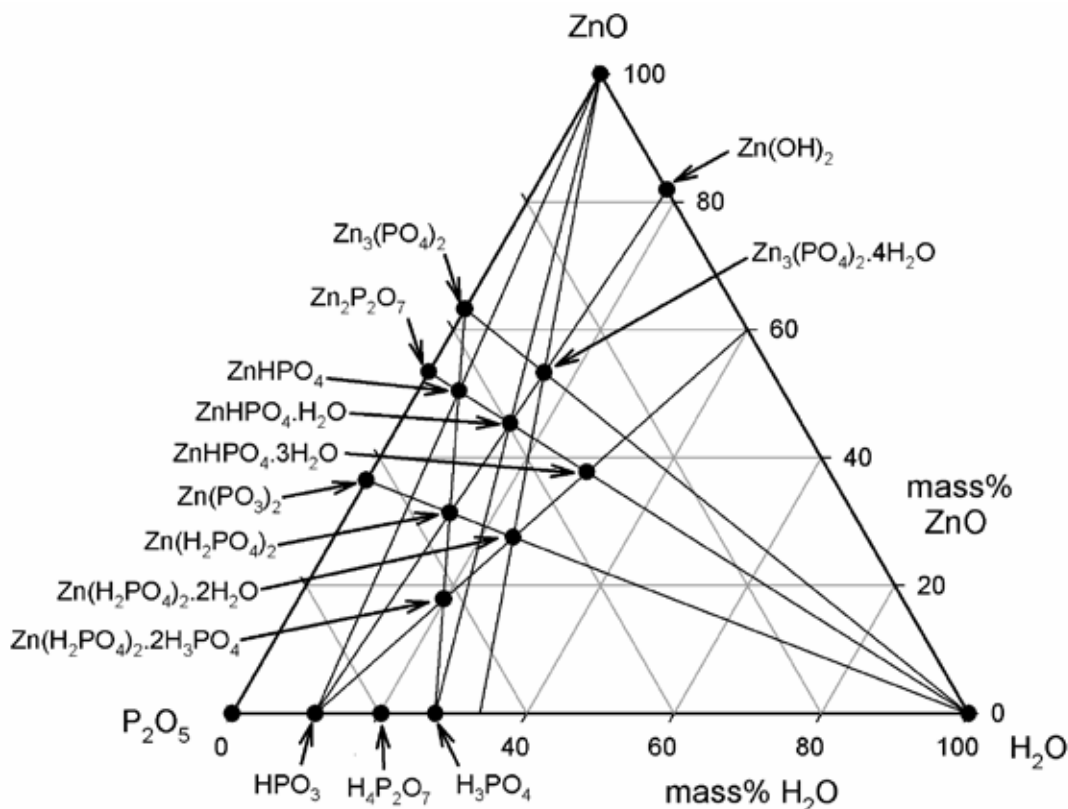
Tosiasiaa, koska *orto*-fosforihapon konsentraatio sementtisysteemeissä on alkuaan aina vakio, nimittäin reaktioiden alkaessa n. 69%, sementin kovettumassa saostuvat spesiekit ovat erilaisia. Niillä on puolestaan erilainen reaktiokinetiikka. Kovettuminen tapahtuu siis pääpiirteittäin seuraavien (4-5) reaktioiden (vrt. Kuva 3) muodossa:



Sekoittaessa lasilevyn päällä sekoitusaika on luokkaa 60-90 s (ks. alempana) ja kovettumisen aikana systeemin pH muuttuu: tavallisesti pH on n. 4 suunnilleen 3 min kuluttua sekoituksen alkamisesta, yhden tunnin kuluttua pH nousee lukemaan 6. Kahden vuorokauden kuluttua sinkkifosfaattisementti on kauttaaltaan neutraali (pH 7) ja hammaskudoksille harmiton.

Käsittely on helppoa

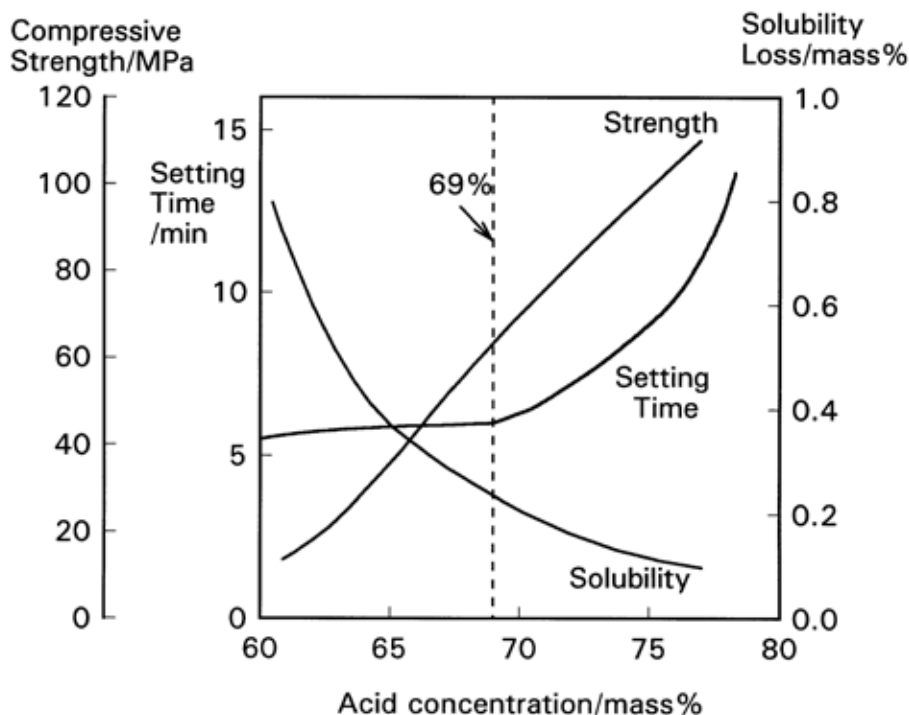
Huoneenlämpöisen, paksun lasilevyn päälle viedään tarkka käyttöohjeiden ilmoittama määrä sinkkioksidijauhekomponenttia ja sen päälle lisätään happonestekomponentti, sekoitetaan kapealapaisella teräspaattelilla, kunnes saadaan aikaan sileä, homogeeninen kiinnitysmentti. Viileän (n. 18-21 °C), paksun lasilevyn tehtävänä on siirtää vapautuvaa reaktiolämpöä pois sementinsekoitusvaiheesta. Levy ei saa olla liian kylmä, jottei ilman kosteus tiivistyisi siihen ja häiritsisi kemiallista tasapainoa. Mikäli sekoittumisen yhteydessä tapahtuva reaktio olisi liian kiivas ja nopea, käytettävissä oleva työskentelyaika ei olisi riittävä kliiniseen työskentelyyn. Neste-jauhe-suhteen tulee olla ehdottomasti käyttöohjeiden mukainen. Varsinainen sekoitusaika lasilevyn päällä on luokkaa 60-90 s. Käyttöturvallisuuskäyttökohtina voidaan mainita jauhepölyn sisäänhengittämisen sekä limakalvo- ja ihokontaktien välttäminen (suojahansikkaiden käyttö). *Orto*-fosforihappohöyryt ärsyttävät hengitystie-elimiä, silmiä ja ihoa (dermatiitti). Sementtinä se on ollut hinnaltaan edullinen.



Kuva 3. Ns. faasidiagrammi kemiallisesta systeemistä, joka koostuu sinkkioksidista (ZnO), fosforipentoksidista (P₂O₅) ja vedestä (H₂O). Fosforipentoksidi ja vesi muodostavat sarjan fosforin oksohappoja, kuten HPO₃, H₄P₂O₇ ja H₃PO₄. Veden massaosuus kasvaa vaaka-akselilla vasemmalta oikealle luettaessa, fosforipentoksidin oikealta vasemmalle luettaessa. Faasidiagrammi osoittaa, miten monimuotoinen sinkkifosfaattisysteemin kemia on (julkaistu luvalla: Brian W. Darvell, 2009).

Sinkkifosfaattisementti verrattuna eräisiin toisiin kiinnityssementteihin

Hammaslääketieteen vesipohjaisille sementteille on asetettu eräitä vaatimuksia niiden kliinisen käyttöönsojivuuden kannalta (esim. ANSI/ADA *Specification No. 96 for dental water-based cements*). Tällaisten sementtien puristuslujuuden tulee olla vähintään 70 MPa, joka vastaa suurinpiirtein aikuisen keskimääräistä purentavoimaa molaarialueella ja sementtien kovettumisajan vähintään 2.5-8 min. Kun 24 h on kulunut kovettumisesta, pysyvien konstruktioiden sementointiin tarkoitetuista kiinnityssementeistä on mitattu ja raportoitu seuraavaa dataa: sinkkifosfaattisementin (ks. myös Kuva 4) puristuslujuudeksi on saatu 96-133 MPa ja taivutuslujuudeksi 3.1-4.5 MPa. Vertailun vuoksi (tyypillisen) sinkkioksidi-eugenoliseementin puristuslujuus on n. 65 MPa ja taivutuslujuus 6.9 MPa, lasi-ionomeerisementin puristuslujuus 93-226 MPa ja taivutuslujuus 4.2-5.3 MPa, ja lopulta tyypillisen komposiittisementin (yhdistelmämuovisementin) puristuslujuus on 52-224 MPa ja taivutuslujuus 37-41 MPa (huom!). Komposiittisementtien



Kuva 4. Sinkkifosfaattisementti ja sen eräiden mekaanisten ominaisuuksien vaihtelu nestekomponentin (*orto*-fosforihapon) vesipitoisuuden vaihdella. Vasen pystyakseli: puristuslujuus/MPa (*Compressive Strength*) ja kovettumisaika/min (*Setting Time*). Oikeanpuoleinen pystyakseli, sementin liukenemisestä aiheutuva menetys/massa-% (*Solubility Loss*), tarkoittaa sementin liukenemistä annetulta pinta-alayksiköltä standardoidussa ajassa. Muu teksti: *Strength* = lujuus, vahvuus; *Solubility* = liukoisuus (julkaistu luvalla: Brian W. Darvell, 2009).

sidoslujuus dentiiniin on odotetusti ylivertainen, 11-24 MPa eli jopa nelinkertainen lasi-ionomeeriin verrattuna, kun taas sinkkioksidin muodostamalla kahdella mainitulla sementillä se on puhdas nolla.

Käyttöindikaatiot – ja mitä sitten tapahtui

Hammaslääketieteessä sinkkifosfaattisementtiä on käytetty menestyksellä mm. metallisiin kruunu- ja siltarakenteisiin, inlay-sementointiin sekä ortodontian kiinnitysbraketteihin. Sitä on käytetty kariologian väliaikaisena täytemateriaalina ja pulpan suojaukseen eristeenä. Kliinisessä mielessä sinkkifosfaattisementillä on eräitä heikkouksia: kovettunut sementti on verraten hauras, se on altis lohkeamaan, eikä se sidostu kemiallisesti hammaskudoksiin, vaan sementointi perustuu mikromekaaniseen retentioon. Retentioon myötävaikuttavat mm. kaviteetin/kruunun preparoinnin geometria (substraattipinnalle halutaan epätasaisuuksia) ja sementin applikointi. Kiinteiden proteesien irtoamisen syynä on ollut useimmiten riittävän retentio puute. Sinkkifosfaattisementti myös ärsyttää pulpaa (tulehdusreaktiot) kovettumisen alkuvaiheessa alhaisesta pH:sta johtuen eikä sillä ole antibakteerista vaikutusta. Tämä ominaisuus yhdistettynä sementin kovettumiskutistumaan eivät mitenkään estä bakteerien invaasiota

hammaskudos-sementtirajapinnalle. Potilas on saattanut tuntea postoperatiivista herkkyyttä muutaman tunnin ajan edellä mainituista syistä johtuen. Lisäksi, sementti liukenee suun olosuhteissa ajan myötä. Sinkkifosfaattia on käytetty amalgaamin alla pulpaa suojaamassa, sillä sementti on kestänyt amalgaamin täppäyksen murtumatta.

Tieteelliset ponnistelut jatkuivat vielä 1970-luvulla sinkkifosfaattisementin ominaisuuksien parantamiseksi mutta ilman näkyviä tuloksia. Sinkkikarboksylaattisementit olivat seuraava nerokas modifikaatio perinteisestä sinkkifosfaattisementistä: nestekomponentti fosforihappo korvattiin polyakryylihapolla. Materiaalitekniinen kehitys toi kuitenkin sittemmin nykyiset adhesiiviset sementit markkinoille.

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.facdenthk.org

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 hammaslääketieteen komposiitit. Hammaslääketekniikka 2008; 2: 4-7.

Matinlinna J. Hammaslääketieteen adhesiivit – mitä niistä on hyvä tietää hammaslääketieteessä? Hammaslääketekniikka 2008; 3: 6-9.

Matinlinna J. Hammaslääketieteen kiinnitysmentit. Osa I: Sinkkioksidieugenoli-sementti. Hammaslääketekniikka 2008; 4: 4-6.

Matinlinna J. Hammaslääketieteen kiinnitysmentit. Osa II: Lasi-ionomeerisementti. Hammaslääketekniikka 2009; 1: 6-10.

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

Powers J.M. ja R.L. Sakaguchi. Craig's Restorative Dental Materials, 12. painos, Mosby Elsevier, St. Louis, USA. ISBN 978-0-323-03606-1.

HAMMASLABORATORION TOIMIHENKILÖT TU ry

TOIMIHENKILÖUNIONI

Jäsenyyttä koskevilla asioissa neuvoo
myös liiton jäsenrekisteri.
päivystysaika klo 9-12 (09) 17273 440

Tes-asiamies / Työsuhdeasiat

Työsuhdeasiamies
Martti Mäntymaa
Toimihenkilöunioni
PL 183 (Selkämerenkujat 1 A) 00181 HKI
puh.(09) 1727 3583
gsm 0500 37 272
e-mail martti.mantymaa@toimihenkilouioni.fi

Puheenjohtaja

Riitta Saloranta
gsm 050 5635 968
e-mail riitta.saloranta@Welho.com

Sihteeri/Taloudenhoitaja

Paula Näveri
gsm 050 320 0901
email paula.naveri@luukku.com

