

Chemie dentálních cementů

Složení, vlastnosti

Pavel Bradna

1. lékařská fakulta, Karlova Universita, Praha, Česká republika

Výzkumný ústav stomatologický

bradna@vus.cz

Co jsou cementy?

Technický slovník

Látka „lepící“ věci dohromady např. částice minerálů do kompaktní hmoty (Portlandský cement jako pojivo částic písku a kamene v betonu)

Ve stomatologii

- Tmelení, fixace, tj. cementování korunek, můstků, fazet, inlejí – kde splňují požadavek tvorby tenkého filmu a dobré zatékavosti (při aplikaci vnějšího tlaku)
- Podložkový materiál – ochrana pulpy před vlivem
 - tepla
 - chemických látek uvolňovaných z dentálních materiálů
- Výplňový materiál (dočasný na silně zatížených plochách)

Typy dentálních cementů:

Obvykle dvousložkové – prášek a tekutina, nebo pasta-pasta

- Zinkfosfátové
- Silikátové (silikofosfátové)
- Sklo polyalkenoátové:
 - Zinkoxid polykarboxylátové (polykarboxylátové)
 - Skloionomerní
- MTA - Mineral Trioxide Aggregates
- Zinkoxid eugenolové
- Kalcium hydroxidové

- Pryskyřičné cementy

Rozdělení podle charakteru reakčního prostředí:

Vodné (water-based) cementy

- Zinkfosfátové
- Silikátové
- Sklo-polyalkenoátové:
 - Polykarboxylátové
 - Skloionomerní
- MTA

Nevodné cementy

- Zinkoxid eugenolové
- Kalcium hydroxidové
- Pryskyřičné cementy

Rozdělení podle reakce tuhnutí:

1. Tuhnutí acido-bázickou reakcí (neutralizací u vodných systémů) mezi bázickým (alkalickým) práškem a kyselinou obsaženou v tekutině

- Zinkfosfátové
- Silikátové
- Sklo-polyalkenoátové:
 - Polykarboxylátové
 - Skloionomerní
- MTA
- Zinkoxid eugenolové
- Kalcium hydroxidové

2. Tuhnutí radikálovou polymerací – obdoba polymerace metakrylátových monomerů systém pasta/pasta nebo prášek/tekutina

- Pryskeřičné cementy

3. Tuhnutí kombinací obou reakcí

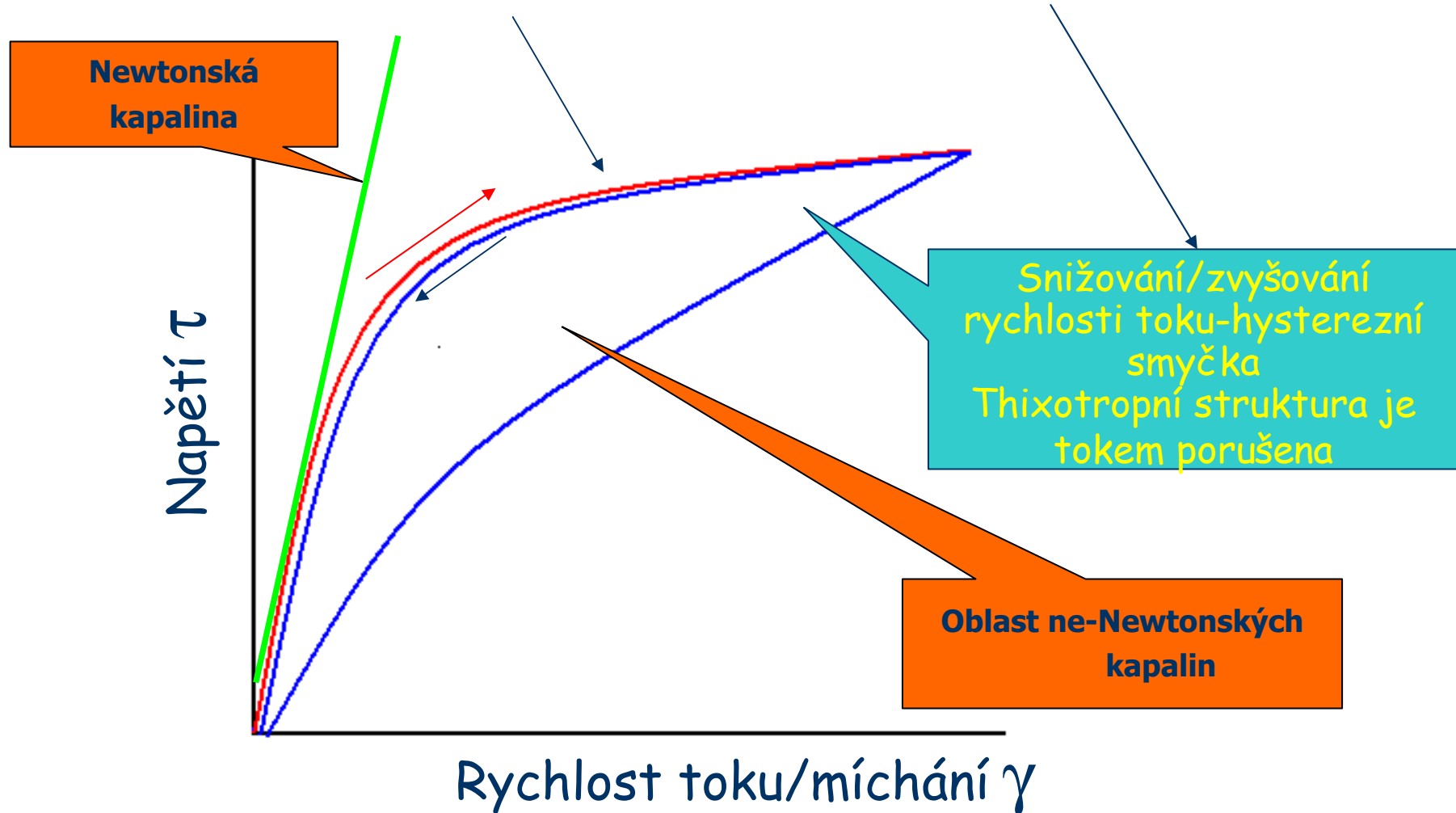
- Hybridní skloionomerní cementy

Důležité pojmy:

- **Doba zpracovatelnosti** – interval měřený od počátku míchání, v němž lze hmotu zpracovávat bez negativního vlivu na její vlastnosti
(např. interval, ve kterém má hmota schopnost při zatížení definovaným tlakem vytvořit tenký film)
- **Doba tuhnutí** – interval měřený od konce míchání, do doby, v němž cement získá dostatečnou pevnost a odolnost vnějšimu zatížení*

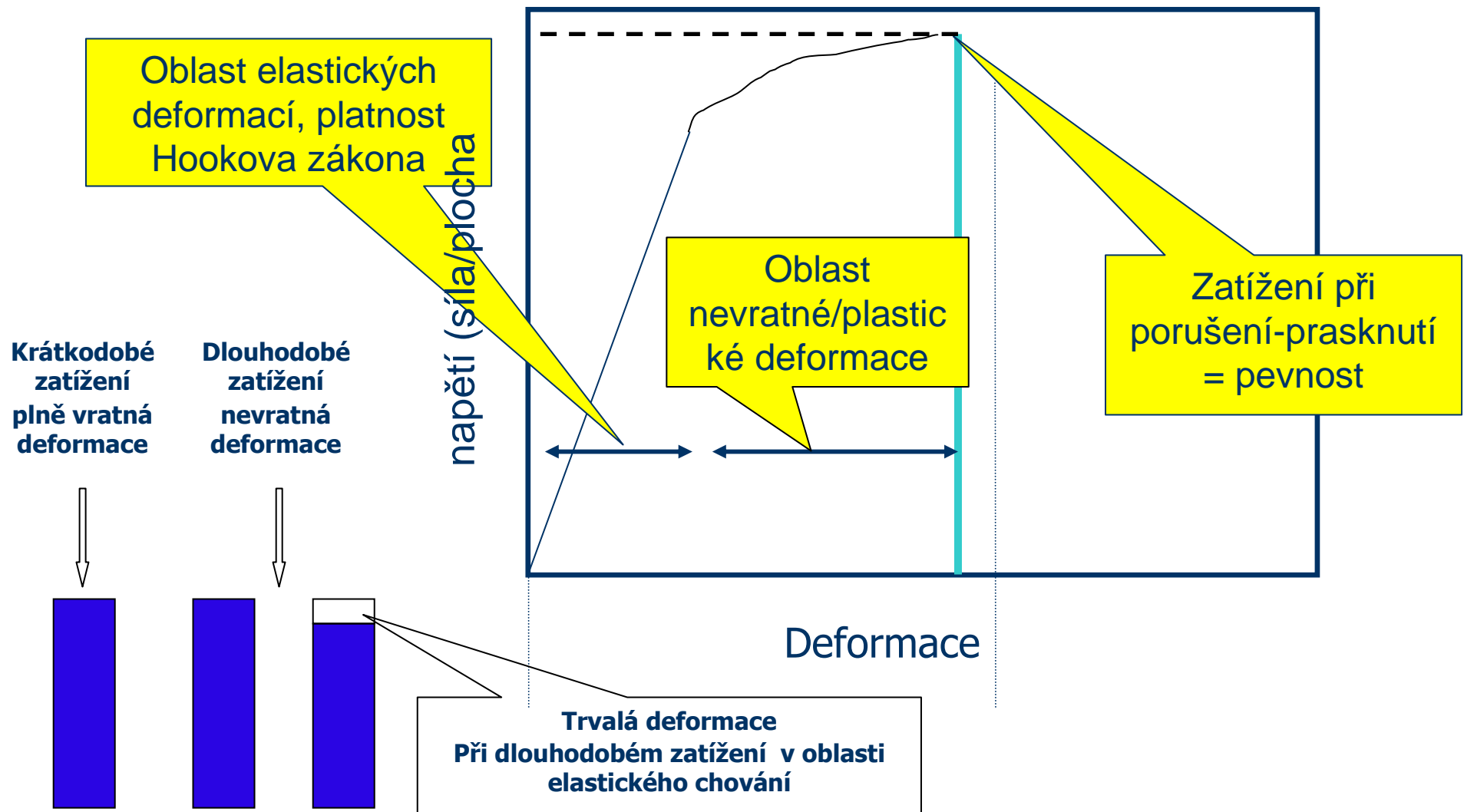
*Dle ČSN EN ISO 9917-1 Vodou tuhnutí cementy – Část 1: Cementy prášek/kapalina tuhnutí acidobázickou reakcí (indentor válcového tvaru o průměru 1 mm s rovným čelem a zatížení 400 g)

Vlastnosti kapalin pseudoplasticita/thixotropie



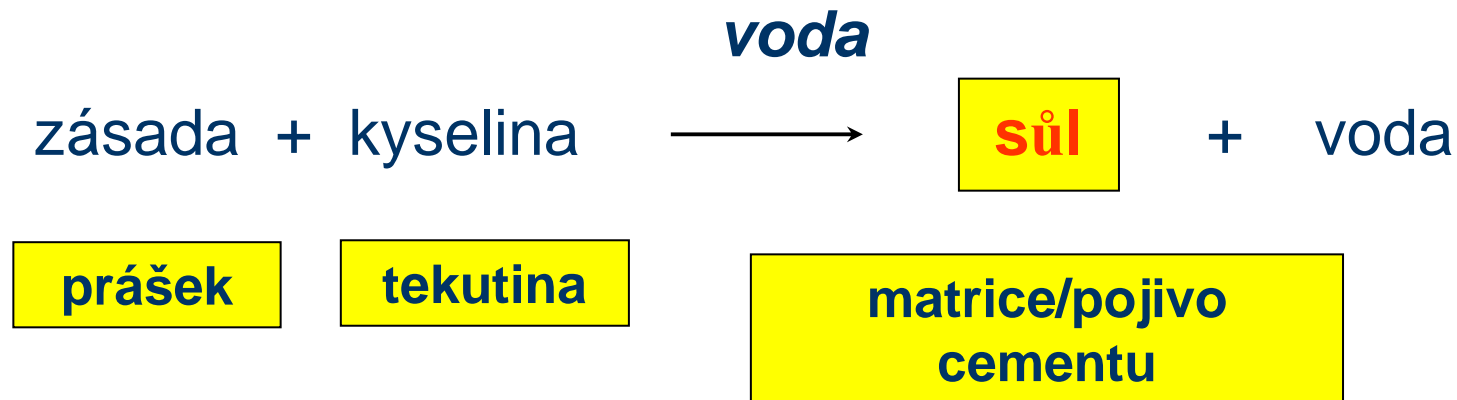
Vlastnosti pevných látek

Pevnost a creep (kríp, tečení)



Vodné cementy

Reakce tuhnutí - neutralizační reakce



K čemu je nutná přítomnost vody?

- rozpouštědlo kyseliny
- umožňuje disociaci kyselých skupin kyseliny
- umožňuje hydrataci povrchu prášku a uvolňování zásaditých iontů
- vytváří reakční prostředí

Zinkfosfátové cementy

Systém prášek/tekutina - podložky, provizorní výplně, fixační materiál

Jeden z nejstarších typů cementů, přelom 19. - 20. stol.

Hlavní složky:

- Prášek: oxid zinečnatý ZnO (90%) + MgO (10%)
 - deaktivace slinováním při 1100 – 1200°C (zhutnění částic, snížení reakčního povrchu)
 - mletí na částice cca 40 μm (menší částice zvyšují reaktivitu – zvětšují reakční povrch)
 - obarvení pigmenty
- Tekutina: roztok 33 – 40 % kys. fosforečné H₃PO₄:
 - snížení reaktivity a zlepšení vlastností díky částečné neutralizaci kyseliny Al(OH)₃ (ca 3 %) a ZnO (0-10 %)

Reakce tuhnutí: proč je nutná částečná neutralizace kys. fosforečné tekutiny cementu?

1. Reakce čistých ZnO a kyseliny:



Velmi rychlý průběh tuhnutí, rychlá krystalizace, nevhodné vlastnosti

částečná neutralizace H_3PO_4 , změna mechanismu tuhnutí

2. V přítomnosti Al iontů:

Srážení Al fosfátů na povrchu částic ZnO za vzniku amorfních Al-Zn fosfátů, které brání průniku kys. fosforečné k částicím ZnO a tedy rychlému vylučování krystalického hopeitu – zpomalení reakce tuhnutí

Pomalejší reakce výhodné manipulační vlastnosti – delší doba zpracovatelnosti

Struktura cementu po ztuhnutí:

1. Částice ZnO pokryté gelem Al fosfátu, v pojivu amorfního/krytalického Zn fosfátu (reakce probíhá v nadbytku ZnO, míšící poměr 2,5-1:1 prášek/tekutina)
2. Póry (velikost cca 0,5 μm) po volně vázané vodě, unikající difuzí – defekty snižující mechanickou pevnost cementu a zvyšující jeho propustnost

Regulace průběhu tuhnutí:

Tuhnutí urychluje:

1. Jemnější prášek – zvýšení reakčního povrchu
2. Ředění kyseliny – menší koncentrace Al iontů

V ordinaci:

1. Vyšší obsah prášku – (menší podíl Al na povrch částic ZnO) – rychlejší tuhnutí
2. Vyšší teplota při míchání (37°C) zkrácení doby tuhnutí cca 5 krát, nanášení cementu na náhradu, doporučuje se ochladit mísící sklo
3. Rychlejší míchání – prodlužuje tuhnutí porušování vznikající amorfni matrice

Nevhodná manipulace:

Ztráta vody nebo naředění tekutiny – rychlejší tuhnutí

Hygroskopický/alkalický prášek pohlcuje CO₂-znehodnocení

Výhody:

- Snadná příprava
- Dlouhá doba zpracovatelnosti
- Příznivá konsistence
- Rychlé tuhnutí a vysoká tvrdost
- Malý kríp - vhodný k trvalým fixacím i můstků většího rozsahu
- RTG kontrast

Nevýhody:

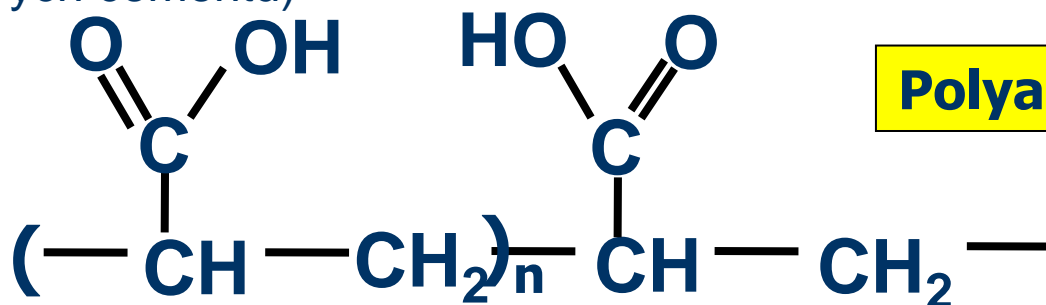
- Nízká adheze k zubním tkáním
- Horší biologické vlastnosti (nízké pH i po delší době od přípravy)
- Eroze ve vodném prostředí
- Vysoká opacita

Polykarboxylátové cementy (karboxylátové cementy) (podložkový a fixační materiál)

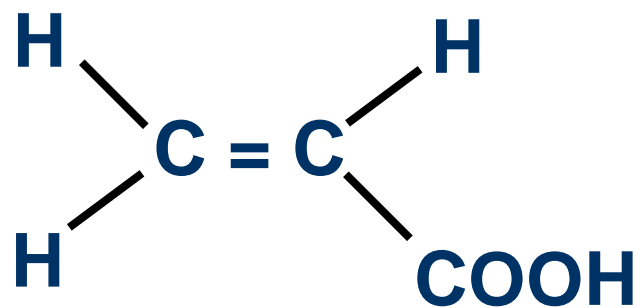
Poprvé připraven Smithem v roce 1968

Hlavní složky:

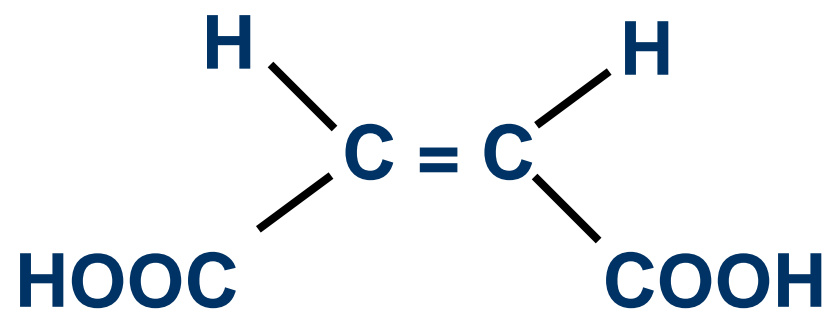
- Prášek obdobný Zn-fosfátovému cementu, případně přísady Al_2O_3 , SnF_2 – zvýšení pevnosti
- Tekutina: 40 – 50 % vodný roztok poly(akrylové, itakonové, maleinové kyseliny), či jejich kopolymerů (mol. hmotnost 20 000-50 000, výrazně vyšší viskozita než u Zn-fosfátových cementů)



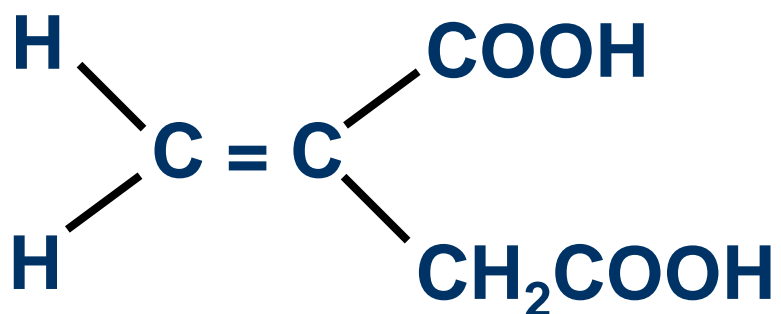
Polyakrylová kyselina



Akrylová kyselina



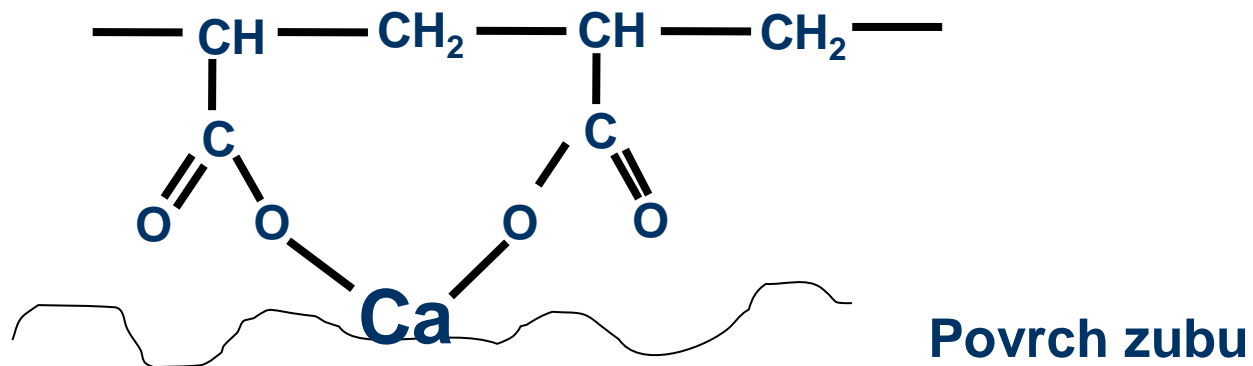
Maleinová kyselina



Itakonová kyselina

Výhody oproti zinkfosfátovému cementu:

- **Přirozená adheze k zubním tkáním**
- Výborné biologické vlastnosti
- Vyšší počáteční pH
- Snížená dezintegrace v prostředí ústní dutiny



Nevýhody:

- Kratší doba zpracovatelnosti
- Menší mechanická pevnost
- Větší kríp

Silikátové cementy (silikofosfátové)

První „estetický“ cement (1900-1950)

- **Prášek:** částice alkalického fluorokřemičitého skla s vysokým obsahem Ca, Al ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO/CaF}_2$)
- **Tekutina:** roztok ca 50 % kys. fosforečné H_3PO_4 , částečně neutralizované Al a Zn

Po ztuhnutí struktura tvořená amorfním AlPO_4 a částicemi skla pokrytých vrstvičkou gelu SiO_2

Biologicky **nevhodný** (vysoká kyselost) – způsobuje pulpitidy, hydrolyticky nestabilní a bez adheze k zubním tkáním. Ale ukázal cestu dalšího vývoje F^- – uvolňujících cementů s estetickými (translucentními) vlastnostmi

Již se nepoužívají

Skloionomerní cementy (GIC – Glass-Ionomer Cements), (výplně, podložky, fixace)

Objeveny Wilsonem, Kentem a McLeanem, 1971

Typy

- Chemicky tuhnoucí (chemically curing), klasické, auto curing
 - tuhnutí neutralizační reakcí
- Hybridní, fortifikované, zesílené (reinforced), pryskyřicí modifikované skloionomerní cementy (Resin modified glass-ionomer cements)
Duálně tuhnoucí (Dual cured)
 - tuhnutí radikálovou polymerací a neutralizační reakcí

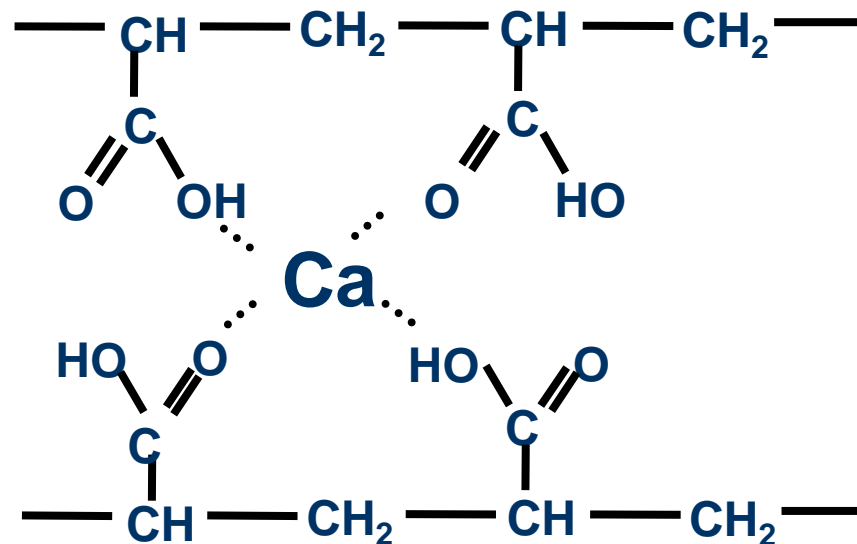
Chemicky tuhnoucí skloionomerní cementy

Hlavní složky

- **Prášek:** - částice cca (10-20 μm), „deaktivovaného“ alkalického fluoro-křemičitého skla s vysokým obsahem Ca (Sr, La-RTG), Al, P, F⁻, a s přísávkem
 - namletá, vysušená polykyselina
 - pigmenty
 - Ag částic nebo Ag inkluzí ve skle (**cermety**)
- **Tekutina:** roztok 25 – 40 % poly(itakonové, akrylové, maleinové kyseliny), či jejich kopolymerů
 - kyselina vinná do cca 5 %

Reakce tuhnutí:

1. Rozpouštění povrchu částic kyselinou
2. Reakce Ca a Al kationtů uvolněných z povrchu částic s COOH skupinami za vzniku amorfních (zesíťovaných Ca a Al ionty) polyakrylátů



Hybridní skloionomerní cementy

Fortifikované, pryskyřicí modifikované, světlem tuhnoucí,
(reinforced, **R**esin **M**odified RMGIC, dual cured, LC)

- **Prášek**: částice Ca (Sr, La), Al, P, Si, F skla (5–20 μm)

snížená reaktivita – snížení reakčního povrchu tepelnou úpravou skla a vymytím kationtů z povrchových vrstev slabou kyselinou - potlačení neutralizační reakce

na povrchu zakotvené dvojně vazby (silanizací, **viz kompozity**) – pevnější vazba monomerů k povrchu skla

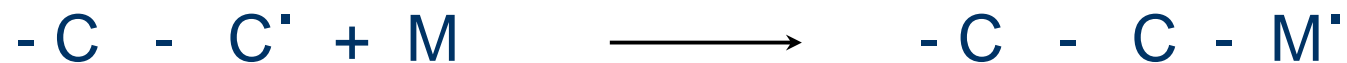
- vysušená polykyselina s **dvojnými vazbami**
- složky iniciačního systému: kafechinon, dibenzoyl peroxid, aminy, inhibitory

- **Tekutina:** vodný roztok poly(akrylové, itakonové, maleinové) kyseliny, či jejich kopolymerů s naroubovanými (visícími) metakrylátovými skupinami
 - HEMA (hydroxyethylmetakrylát)
 - složky iniciačního systému

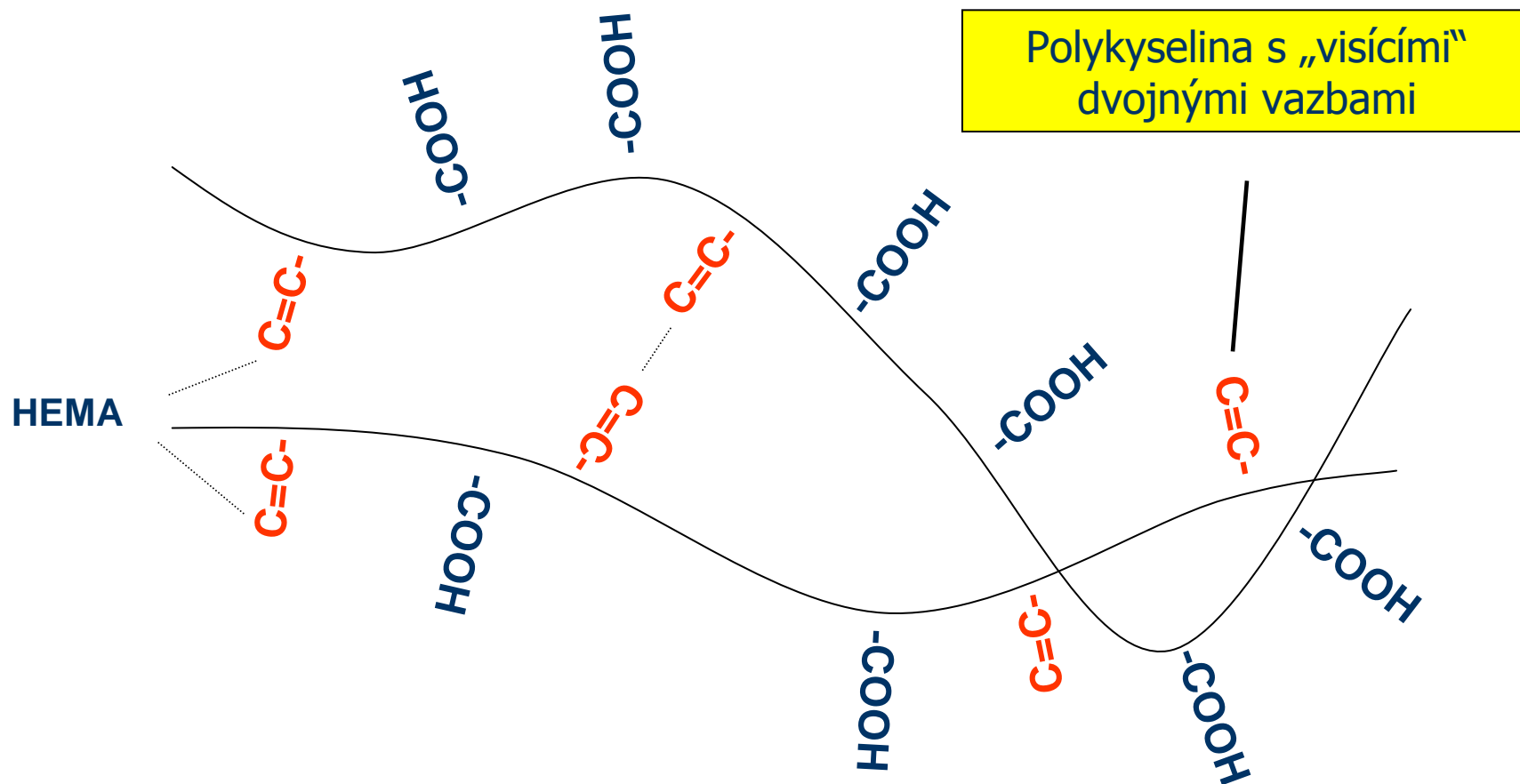
Reakce tuhnutí:

1. Radikálová polymerace mezi volnou (monomerní) HEMOU a dvojnými vazbami na řetězci polykyseliny

LC, peroxid



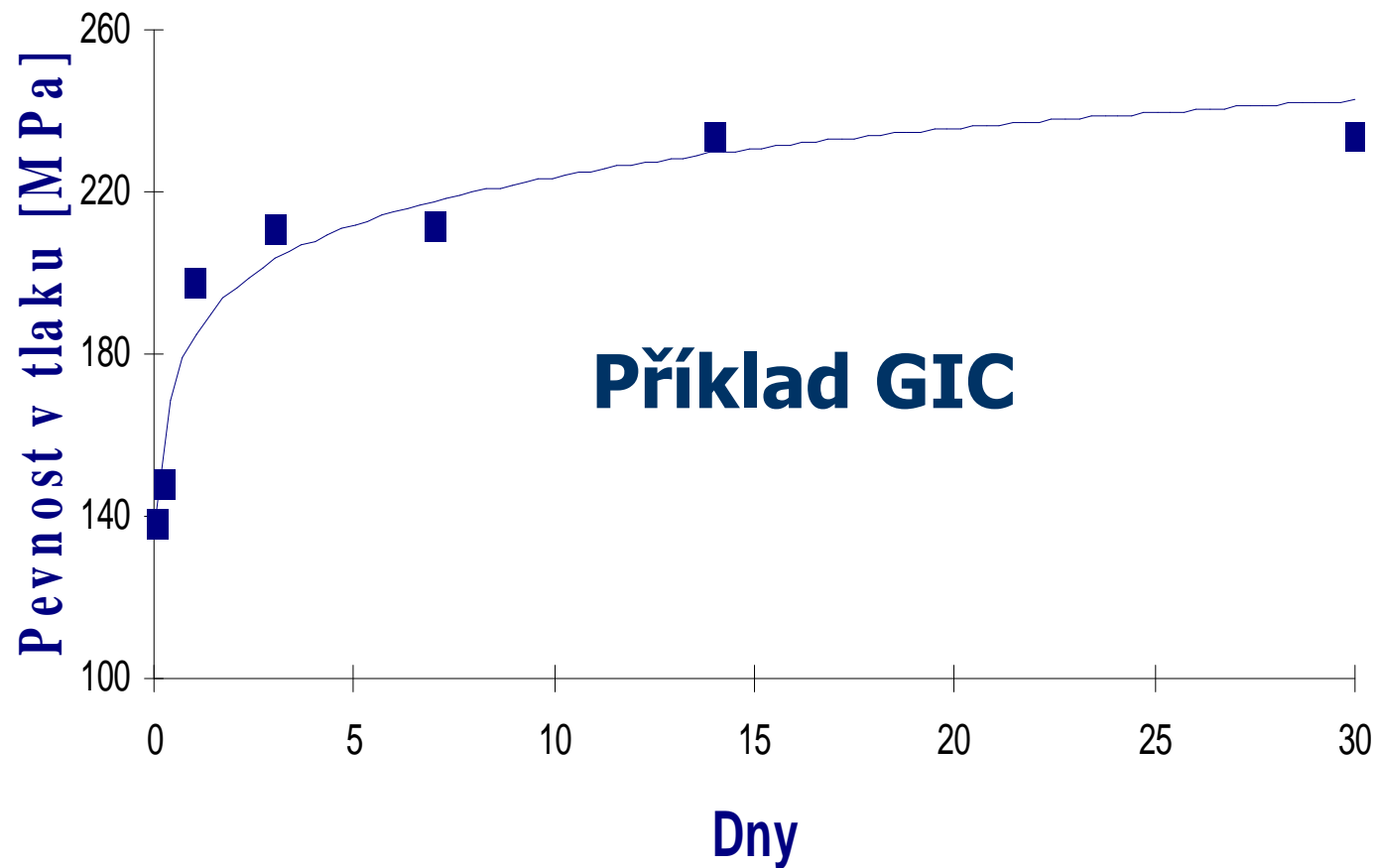
Pevnost v tlaku po polymeraci: 50 – 70 MPa/10 min)



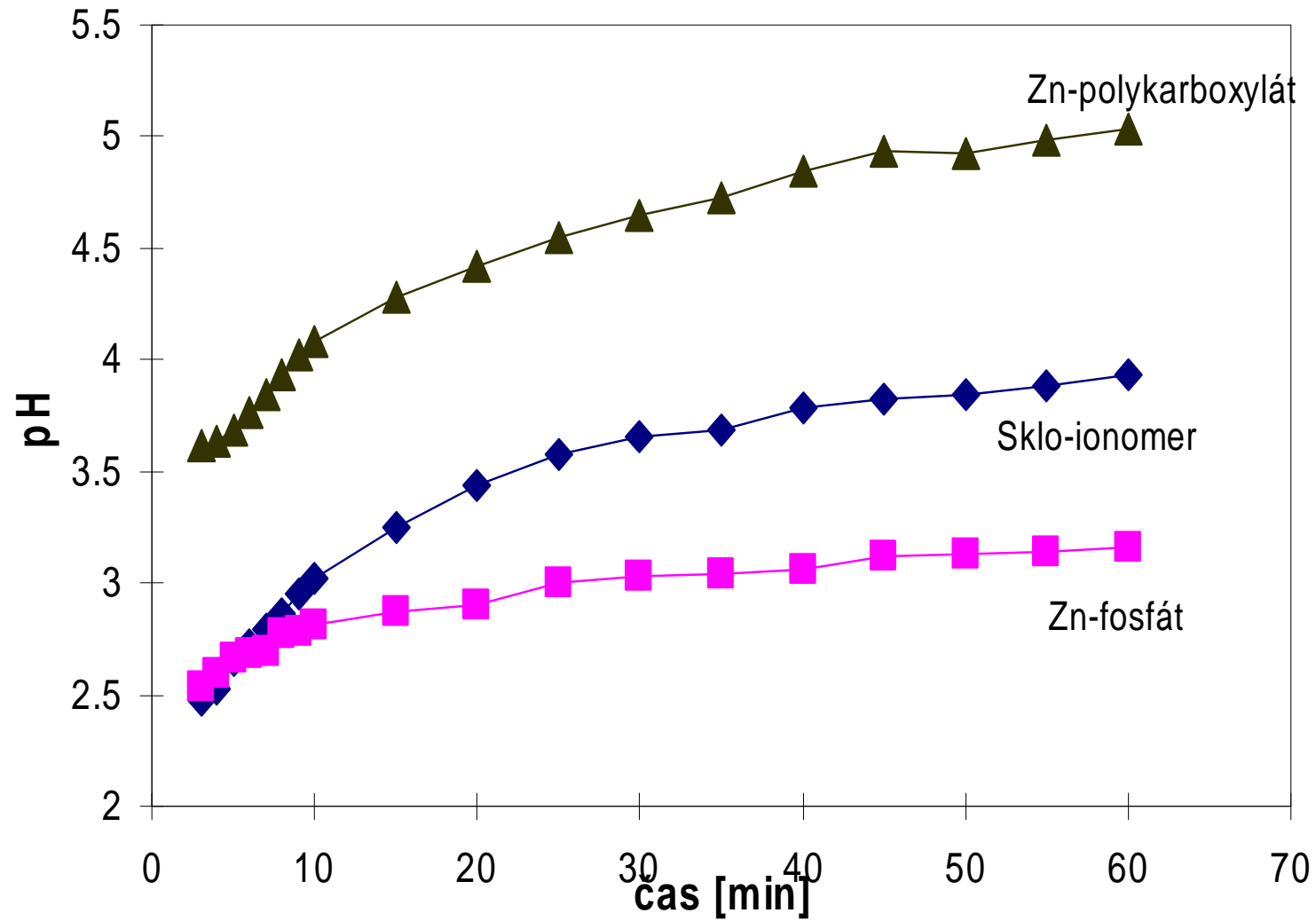
2. Druhá fáze tuhnutí – neutralizační (acido-bázická) reakce
(pevnost v tlaku: 150 – 180 MPa/24 hodin)

Některé typické vlastnosti cementů

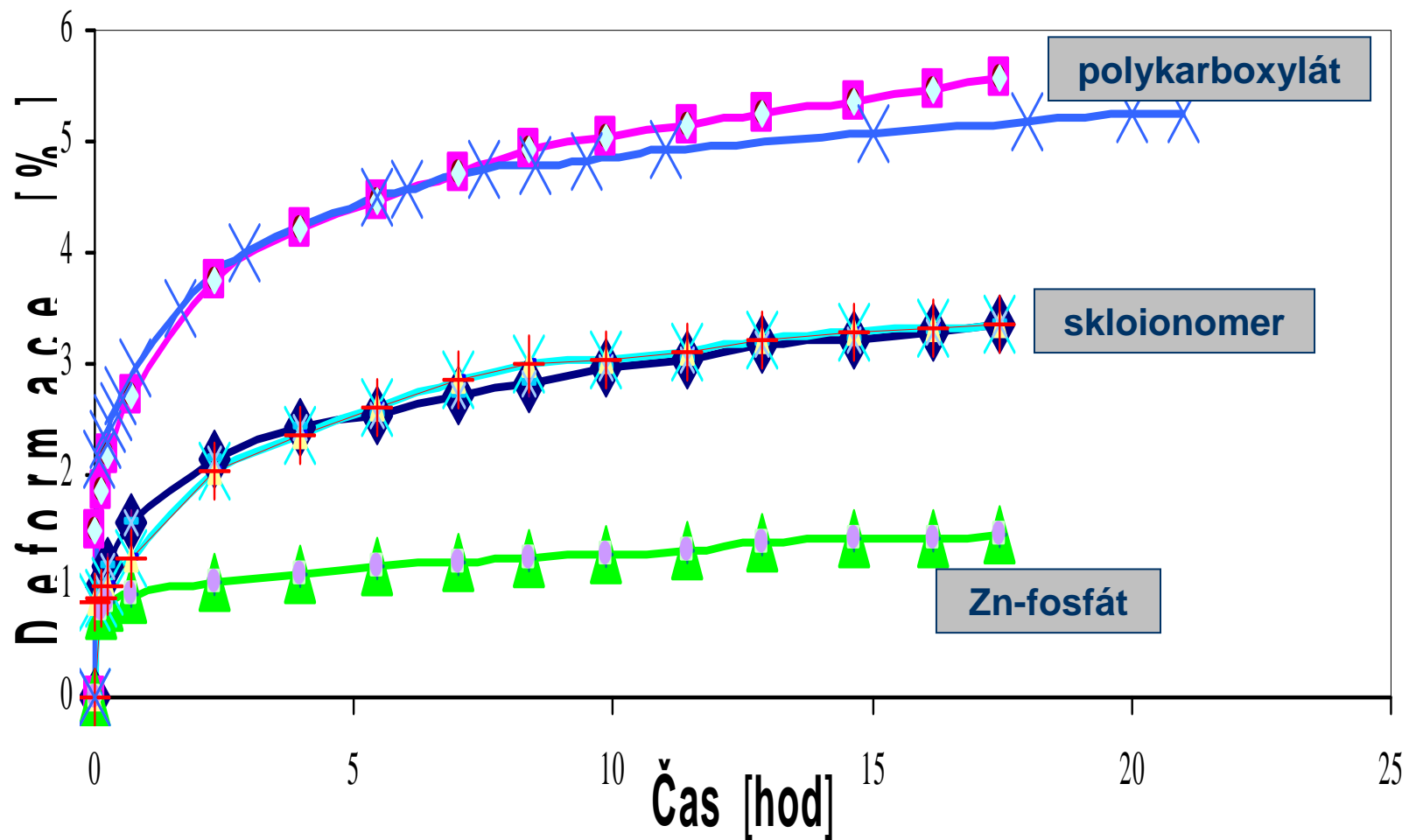
Zrání (maturace) – vývoj pevnosti s časem



Změna pH cementů a výluhů z nich



Odolnost vůči dlouhodobému zatížení- krípu



Výhody:

- Uvolňování F⁻ iontů (podpora remineralizačních procesů, vyšší odolnost skloviny a dentinu)
- Přirozená adheze k zubním tkáním (na Ca⁺² apatitu)
- Tolerance k vlhkému operačnímu poli
- Rychlost ošetření
- V barvě zubů – dobré estetické vlastnosti nových typů GIC
- Dobré biologické vlastnosti (zejména chemicky tuhnutí typy)
- Tepelné a mechanické vlastnosti blízké dentinu

Nevýhody:

- Menší odolnost vůči mechanickému zatížení, krípu a abrazi
- Citlivost na ztrátu a přijímání (sorpci) vody
- Snížený RTG kontrast
- Delší doba zrání

Mineral Trioxide Aggregates (MTA cements)

Přímé překrytí pulpy, opravy perforací

(Složení obdobné portlandskému cementu, přídavek radioopakního Bi_2O_3)

Hlavní složky:

oxidy	Hmotn. %
Kalcium oxid, CaO	61-67
Oxidy křemíku, SiO_2	19-23
Oxidy hliníku, Al_2O_3	2.5-6
Oxidy železa, Fe_2O_3	0-6
Síran vápenatý pro nastavení doby tuhnutí	1.5-4.5

Po hydrataci:

Trialkium silikát - $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, dialkium silikát - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
and trialkium aluminát $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$:

Vlastnosti cementu:

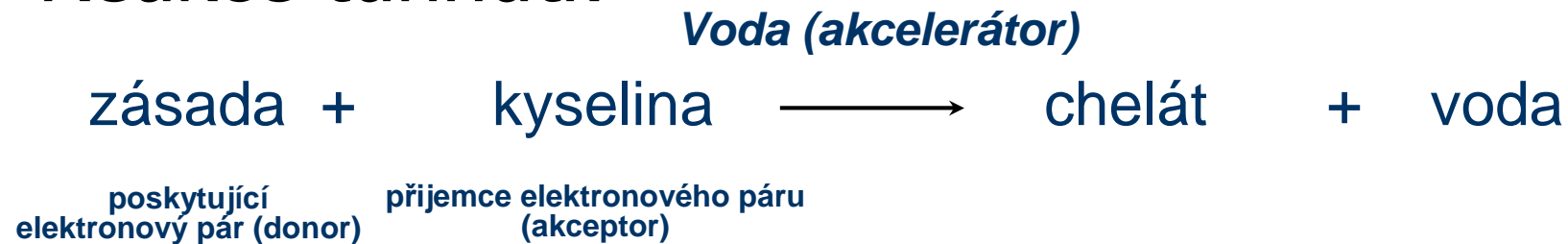
Zásaditý – vlastnostmi podobný kalcium hydroxidovým
(salicylátovým) cementům či suspenzím $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspenzím

Nevodné cementy

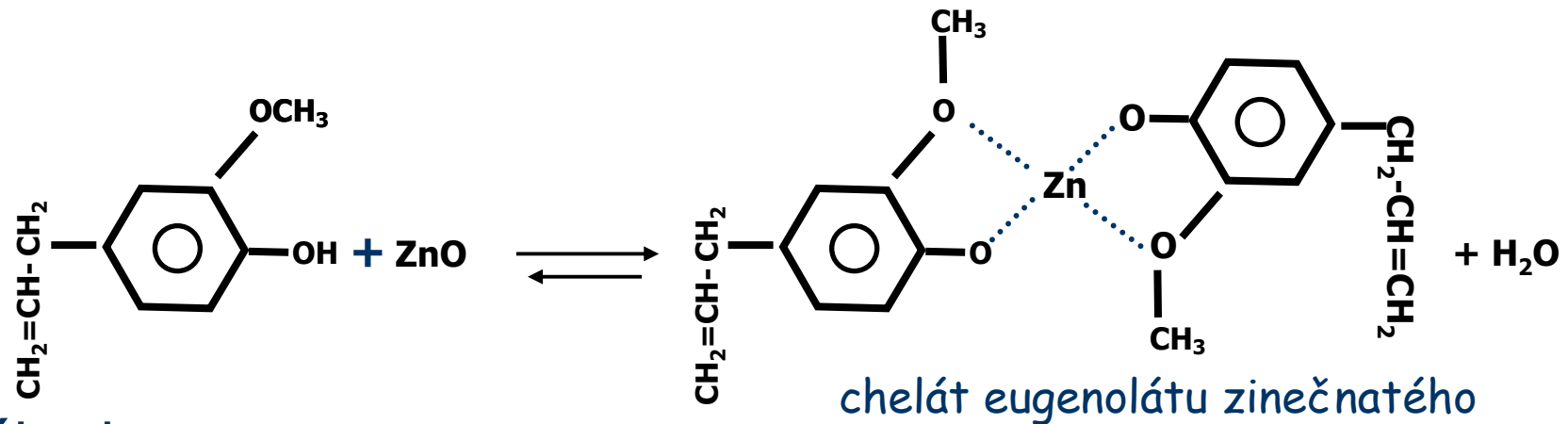
Zinkoxid-eugenolové (ZOE, „fenolátové“) cementy

System prášek/tekutina - podložky, provizorní výplně, výplně kanálků,
pasta/pasta - provizorní fixace

Reakce tuhnutí:



- **Prášek:** ZnO, pokrytý Zn stearátem, Zn octanem, , příp. Al₂O₃ pro zvýšení pevnosti
- **Tekutina:** eugenol, olej, kalafuna, kys. octová poly(metylmetakrylát) pro zvýšení pevnosti



Výhody:

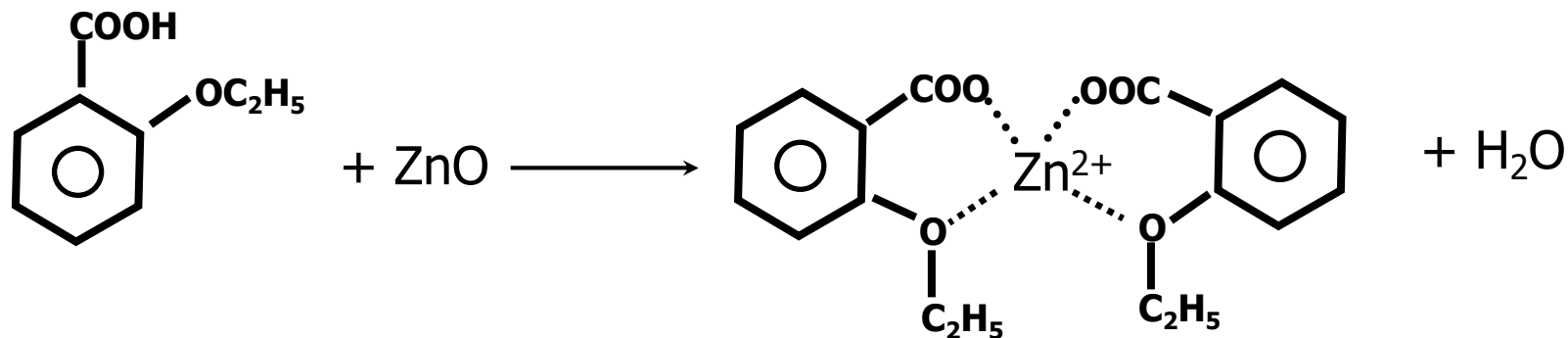
- Dobrá biologická snášenlivost
- Antibakteriální účinky
- Zklidňující efekt na pulpu
- Rychlé tuhnutí v ústní dutině (vliv vody a teploty)
- Snadné sejmutí náhrady

Nevýhody:

- Nízká pevnost, neadhezivní vlastnosti
- Rozpustnost ve vodě
- **!! Inhibice polymeračních reakcí !!**

Modifikované zinkoxid-eugenolové /ethoxybenzoové (EBA) cementy

Přídavek etoxybenzoové kyseliny (**EBA**) pro zvýšení pevnosti ZOE cementu



Směsi 62,5 % EBA a 37,5 % eugenolu, prášek až 30 % Al₂O₃

Non-eugenolové cementy pro fixaci provizorních náhrad velmi často obsahují pouze struktury typu **EBA** – **odstraňují problém inhibice polymerace**

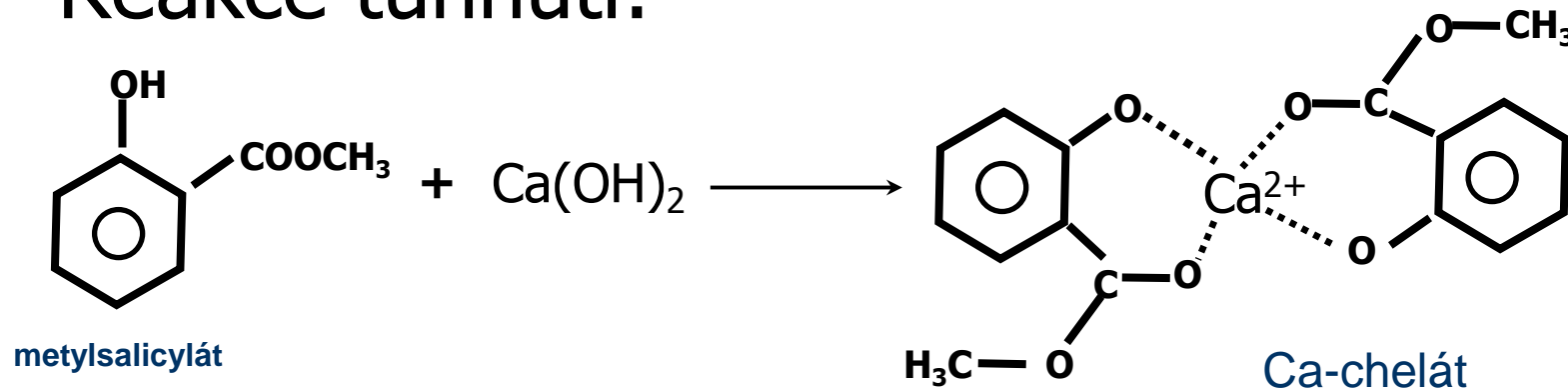
Kalcium hydroxidové (salicylátové, chelátové) cementy

Tuhnoucí typy

pasta/pasta, použití – podložky typu „base“, překrytí pulpy

- **Pasta A:** $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nevodný plastifikátor (N-etyl toluensulfonamid)
- **Pasta B:** salicyláty, disalicyláty, plniva - BaSO_4 , TiO_2 , CaSO_4

Reakce tuhnutí:



Zásaditá reakce po hydrolýze – baktericidní, podpora tvorby reparativního dentinu

Vybrané vlastnosti cementů a kompozitů

Cement	DT [min]	TF [μm]	PT [MPa]	Rozpustnost %	Dráždivost pulpy	Adheze [MPa]	Eluce F- [μg/cm ²]
Zinkfosfátový	5-6	20 ¹	90-120	0,06	střední	0	0
Polykarboxylátový	5-6	20-30	40-60	0,06	mírná	1-3	0
Skloionomerní	4-6	20-25	170-200	1,3	mírná- střední	7-10*	150-600
Zinkoxid eugenolový (fixační typ)	4-10	25	20-50 (100 EBA)	0,04	mírná	0	0
Kalcium hydroxidový	3-4	-	5-20		mírná	0	0
Kompozitní Chem. tuhnoucí	2-4	10-30	200-400	0-0,01	střední	10-20**	0-5
Dentin			250-300				
Sklovina			350-400				

DT-doba tuhnutí, TF-tloušťka filmu, PT-pevnost v tlaku po 24 hod, *s použitím prumerů a
**adheziv, ¹max 25 μm (ŠCN EN ISO 9917-1)