

# Chemie dentálních cementů

## Složení, vlastnosti

Pavel Bradna

pavel.bradna@lf1.cuni.cz

Stomatologická klinika

1. lékařská fakulta, Univerzita Karlova, Česká republika

Praha 2022

# Proč existuje tolik kategorií a typů materiálů, o kterých budeme hovořit?

1. Existuje velké **množství klinických situací**, které je třeba řešit, ale **neexistuje jeden univerzální materiál**,
2. Některá ošetření vyžadují **specifické vlastnosti** materiálu **dosažitelné** pouze s **určitým typem/y materiálu**,
3. Existuje "**historický aspekt**" - některé materiály **vyvinuté již před mnoha desetiletími** mají **dlouhodobě osvědčené** biologické/fyzikální vlastnosti.

# 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,**
- Podložkový materiál – ochrana pulpy před *tepelným šokem* (*tep. vodivost amalgámů*), *chemickými látkami* (monomery) uvolňovanými z dentálních materiálů, před průnikem bakterií,
- Dočasný nebo trvalý (kořenové materiály) výplňový materiál.

# Typy dentálních cementů:

Obvykle dvousložkové – prášek a tekutina, nebo pasta-pasta

- Zinkfosfátové
- **Silikátové** (silikofosfátové)
- Polyalkenoátové:
  - Zinkoxid polykarboxylátové (polykarboxylátové)
  - Skloionomerní
- Kalcium silikátové (Mineral Trioxide Aggregates, MTA)
- Zinkoxid eugenolové
- Kalcium hydroxidové
- Pryskyřičné cementy

# Rozdělení podle charakteru rozpouštědla:

## Vodné (water-based) cementy

- Zinkfosfátové
- **Silikátové** (silikofosfátové)
- Polyalkenoátové:
  - Zinkoxid polykarboxylátové (polykarboxylátové)
  - Skloionomerní
- Kalcium silikátové

## 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
- Polyalkenoátové:
  - Polykarboxylátové
  - Skloionomerní
- Kalcium silikátové
- Zinkoxid eugenolové
- Kalcium hydroxidové

## **2. Tuhnutí radikálovou polymerací – obdoba polymerace methakrylátových monomerů**

- Pryskyřičné cementy

## **3. Tuhnutí kombinací obou reakcí**

- Hybridní skloionomerní cementy

# Důležité pojmy:

- Doba zpracovatelnosti – interval měřený od začátku 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 vnějšímu zatížení\*

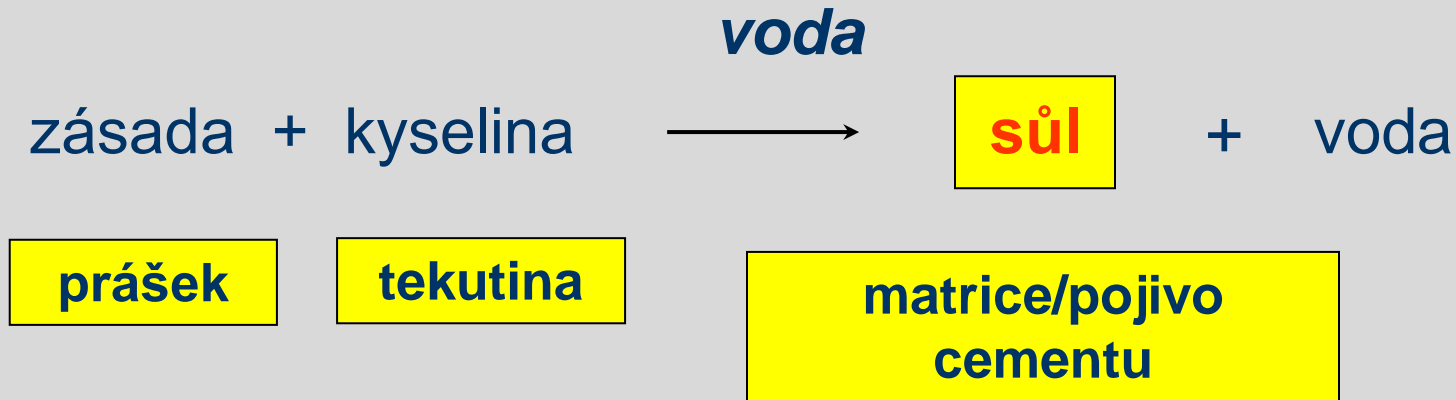
\*Dle ČSN EN ISO 9917-1 Vodou tuhnoucí cementy – Část 1: Cementy prášek/kapalina tuhnoucí acidobázickou reakcí (indentor/trn válcového tvaru o průměru 1 mm s rovným čelem a zatížení 400 g)





# 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

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

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

## Hlavní složky:

- Prášek: ZnO (90%) + MgO (10%)
  - deaktivace slinováním při 1100 – 1200°C (zhutnění částic, snížení reakčního povrchu)
  - mletí na částice cca 10-40 μm
  - obarvení pigmenty
- Tekutina: roztok 33 – 40 % kys. fosforečné H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:
  - snížení reaktivity a zlepšení vlastností díky částečné neutralizaci kyseliny Al(OH)<sub>3</sub> (ca 3 %) a ZnO (0-10 %)

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

## 1. Reakce čistých ZnO a kyseliny:



**Velmi rychlý průběh tuhnutí, rychlá krystalizace, nevhodné vlastnosti**

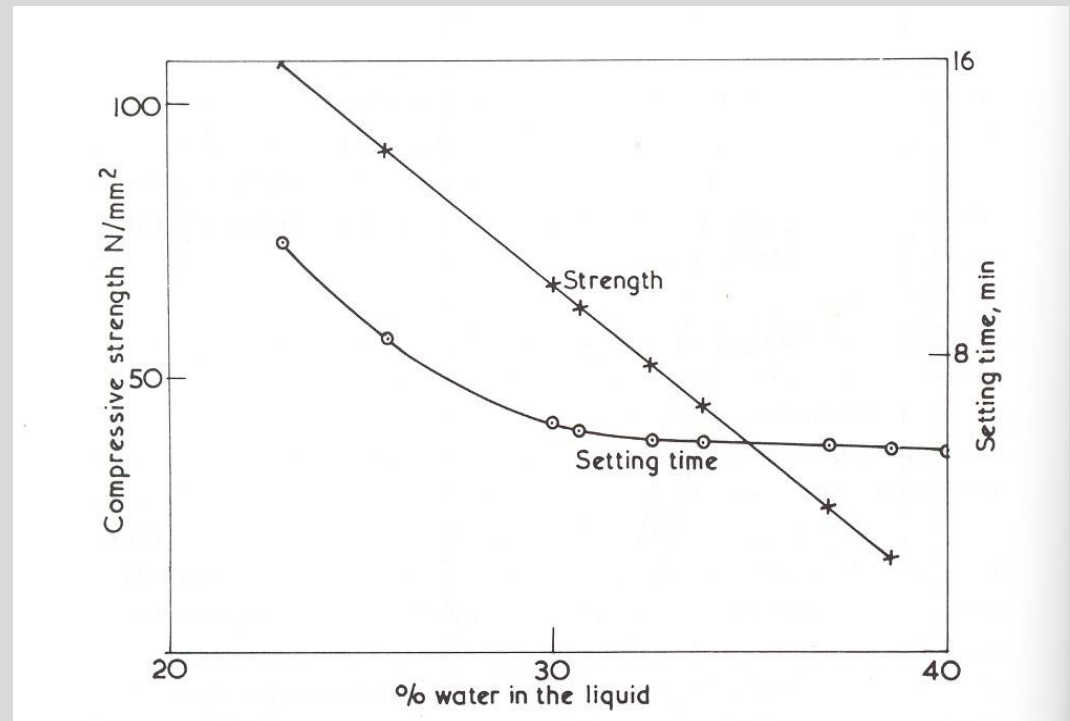
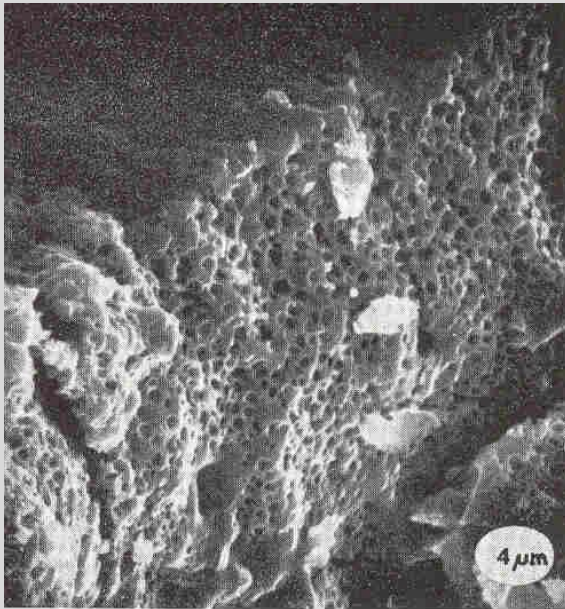
částečná neutralizace  $\text{H}_3\text{PO}_4$  např.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  → změna průběhu tuhnutí

## 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

# Struktura cementu po ztuhnutí:

1. **Částice** neúplně rozpuštěného ZnO (ve velkém nadbytku) s povrchovou vrstvou Al fosfátů v **matrici amorních a krystalických Zn fosfátů**.
2. Značná porozita (průměr cca.  $0,5 \mu\text{m}$ ) způsobená nadbytečnou vodou, vede k poklesu pevnosti cementu a zvýšení jeho propustnosti a rozpustnosti ve vodě.

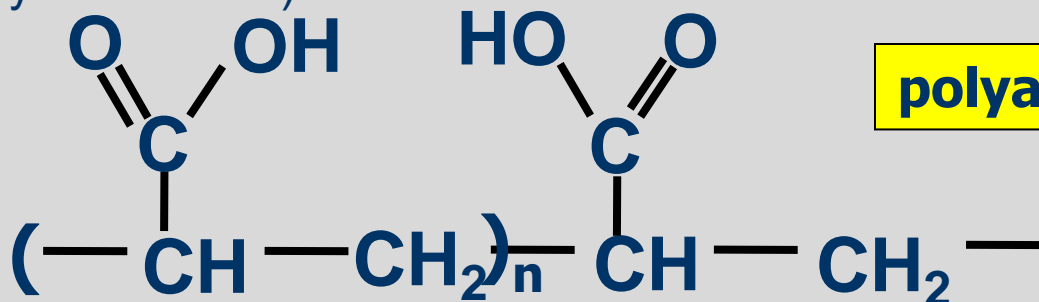


# Polykarboxylátové cementy (karboxylátové cementy) (podložkový a fixační materiál)

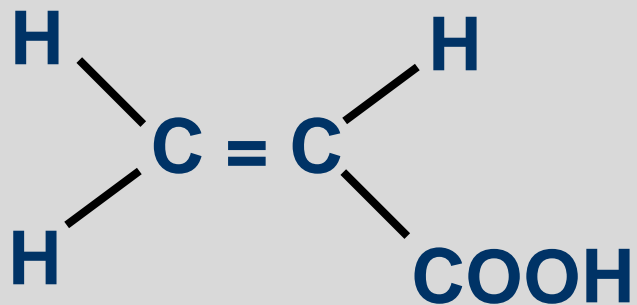
Poprvé připraveny Smithem v roce 1968

## Hlavní složky:

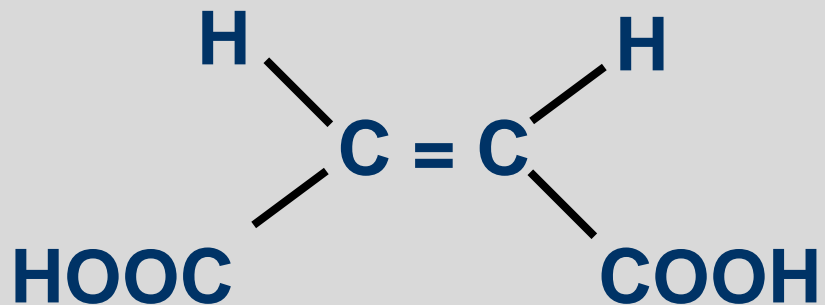
- Prášek obdobný Zn-fosfátovému cementu, případně přídavky  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnF}_2$  – zvýšení pevnosti
- Tekutina: 40 – 50 % vodný roztok poly(akrylové, itakonové, maleinové kyseliny), či jejich kopolymerů (mol. hmotnost 20 000-50 000, výrazně vyšší viskozita než u Zn-fosfátových cementů)



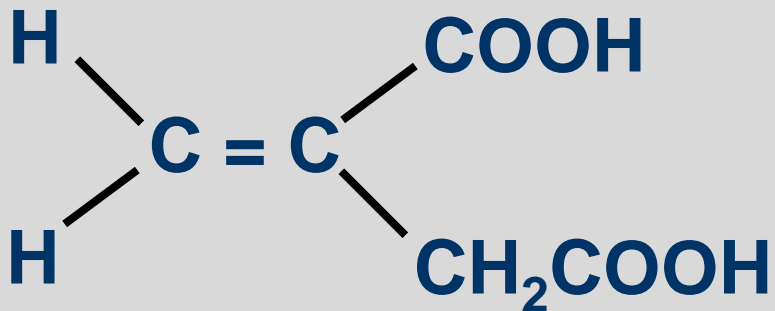
polyakrylová kyselina



akrylová kyselina



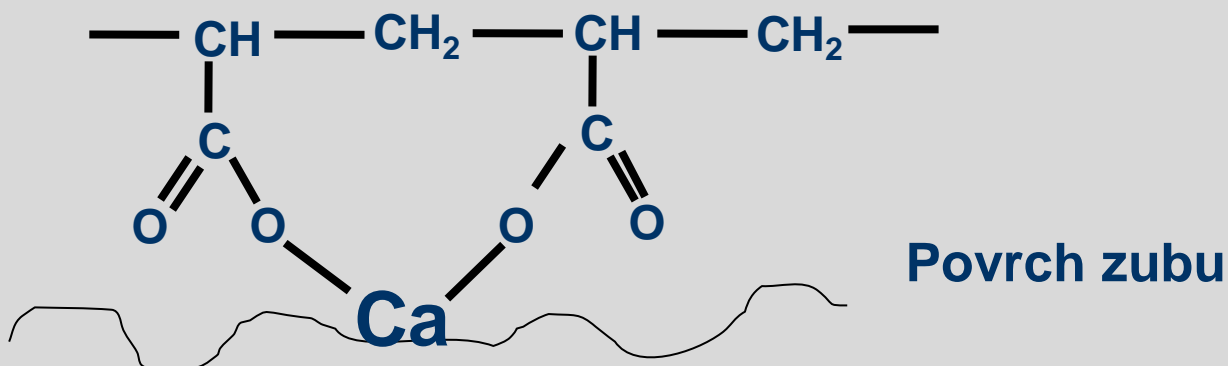
maleinová kyselina



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  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , částečně neutralizované Al a Zn

Po ztuhnutí struktura tvořená amorfním  $\text{AlPO}_4$  a částicemi skla pokrytých vrstvičkou gelu  $\text{SiO}_2$

**Estetický**, ale biologicky **nevhodný** (vysoká kyselost) – způsoboval pulpitidu, hydrolyticky nestabilní, bez adheze k zubním tkáním.

Již se nepoužívají – ale ukázal možnost vývoje **cementů s estetickými** vlastnostmi a remineralizačním efektem  **$\text{F}^-$  iontů**.

# Skloionomerní cementy (výplňový, podložkový a fixační cement) (**GIC** – **G**lass-**I**onomer **C**ements)

Vyvinuty Wilsonem, Kentem a McLeanem, 1971

## Typy:

- Chemicky tuhnutí (chemically curing), **klasické**.
  - tuhnutí neutralizační reakcí
- Hybridní, fortifikované, zesílené (reinforced), duálně tuhnutí (dual cured), pryskyřicí modifikované skloionomerní cementy, (resin modified glass-ionomer cements).
  - tuhnutí radikálovou polymerací a neutralizační reakcí

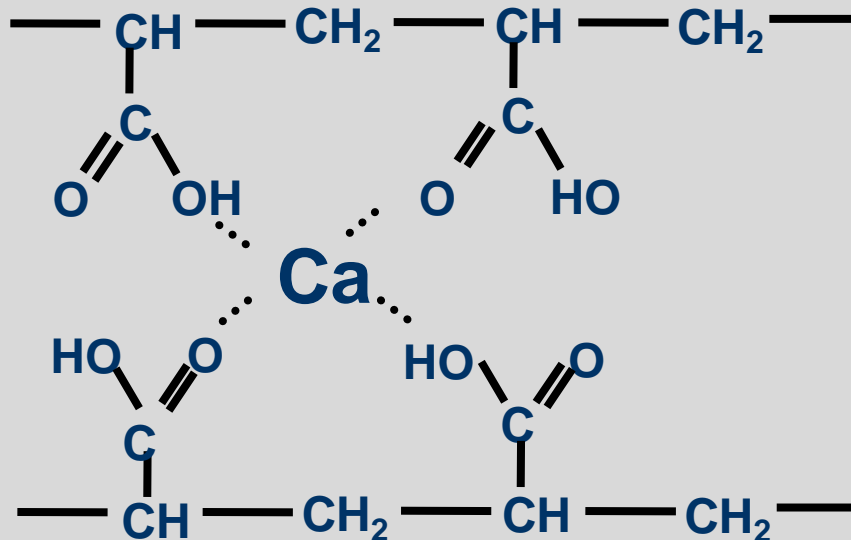
# Chemicky tuhnutí skloionomerní cementy

Hlavní složky:

- **Prášek:** - částice cca (10-20  $\mu\text{m}$ ) „deaktivovaného“ (*vymytí kationtů z povrchových vrstev částic*) slabou kyselinou - potlačení neutralizační reakce alkalického fluoro-křemičitého skla s vysokým obsahem Ca (Sr, La), Al, P,  $\text{F}^-$ 
  - pigmenty
  - Ag částic nebo Ag inkluzí ve skle (**cermety-dnes již nevyráběné**)
  - u některých typů vysušená polykyselina
- **Tekutina:** roztok 25 – 40 % poly(itakonové, akrylové, maleinové kyseliny), či jejich kopolymerů
  - kyselina vinná do cca 5 %

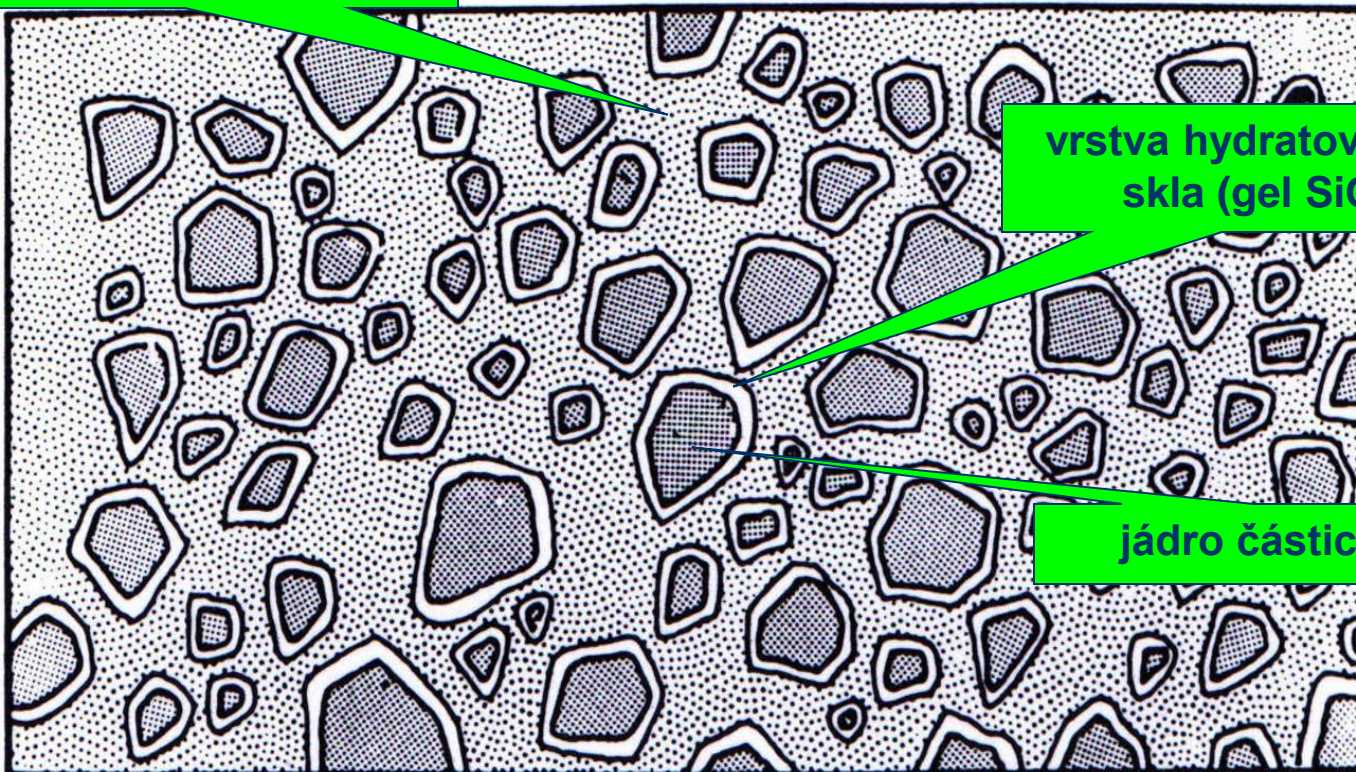
# Reakce tuhnutí:

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



# Schema struktury GIC po ztuhnutí

matrice Ca, Al polyakrylátů  
(hydrogel)



vrstva hydratovaného  
skla (gel SiO<sub>2</sub>)

jádro částice skla

# Proč je potřebná kyselina vinná ?

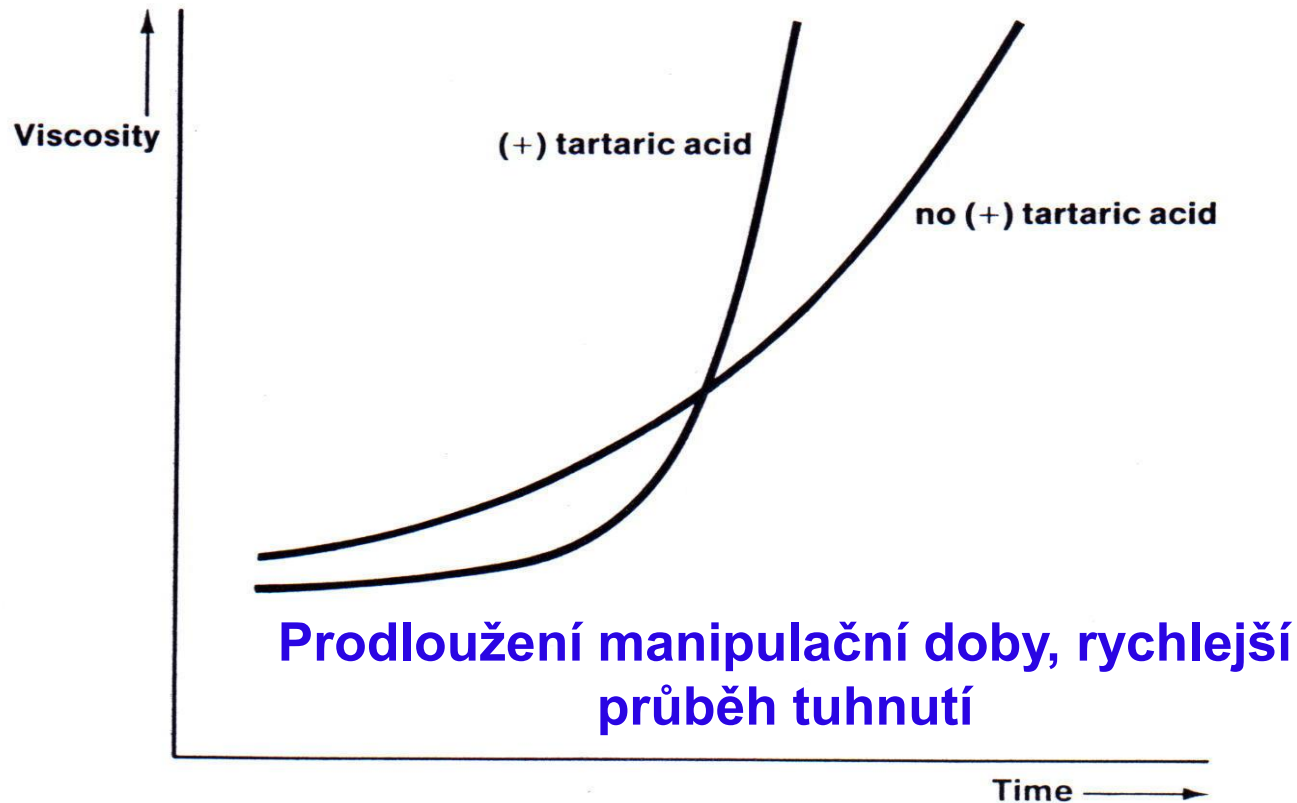


Figure 5.13 Effect of tartaric acid on viscosity development (Hill & Wilson, 1988b).



# Hybridní skloionomerní cementy

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

tuhnutí radikálovou polymerací a neutralizační reakcí

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

snížená reaktivita – zmenšením reakčního povrchu tepelnou úpravou částic skla (aglomerace částic) a vymytím kationtů z povrchových vrstev slabou kyselinou - potlačení neutralizační reakce

na povrchu částic zakotvené dvojně vazby (silanizací A-174, **viz kompozity**) pevnější vazba monomerů k povrchu skla

- vysušená polykyselina s **dvojnými vazbami**
- někdy i složky iniciačního systému: kafrchinon, DBP, p-toluensulfinan sodný

- **Tekutina:** vodný roztok poly(akrylové, itakonové, maleinové) kyseliny, či jejich kopolymerů, na jejichž řetězci jsou naroubovány např. methakrylátové skupiny
  - HEMA (2-hydroxyethylmethakrylát), TEGDMA, BIS-GMA
  - složky iniciačního systému: kafrchinon, TPO., aminy  
inhibitory

## Reakce tuhnutí:

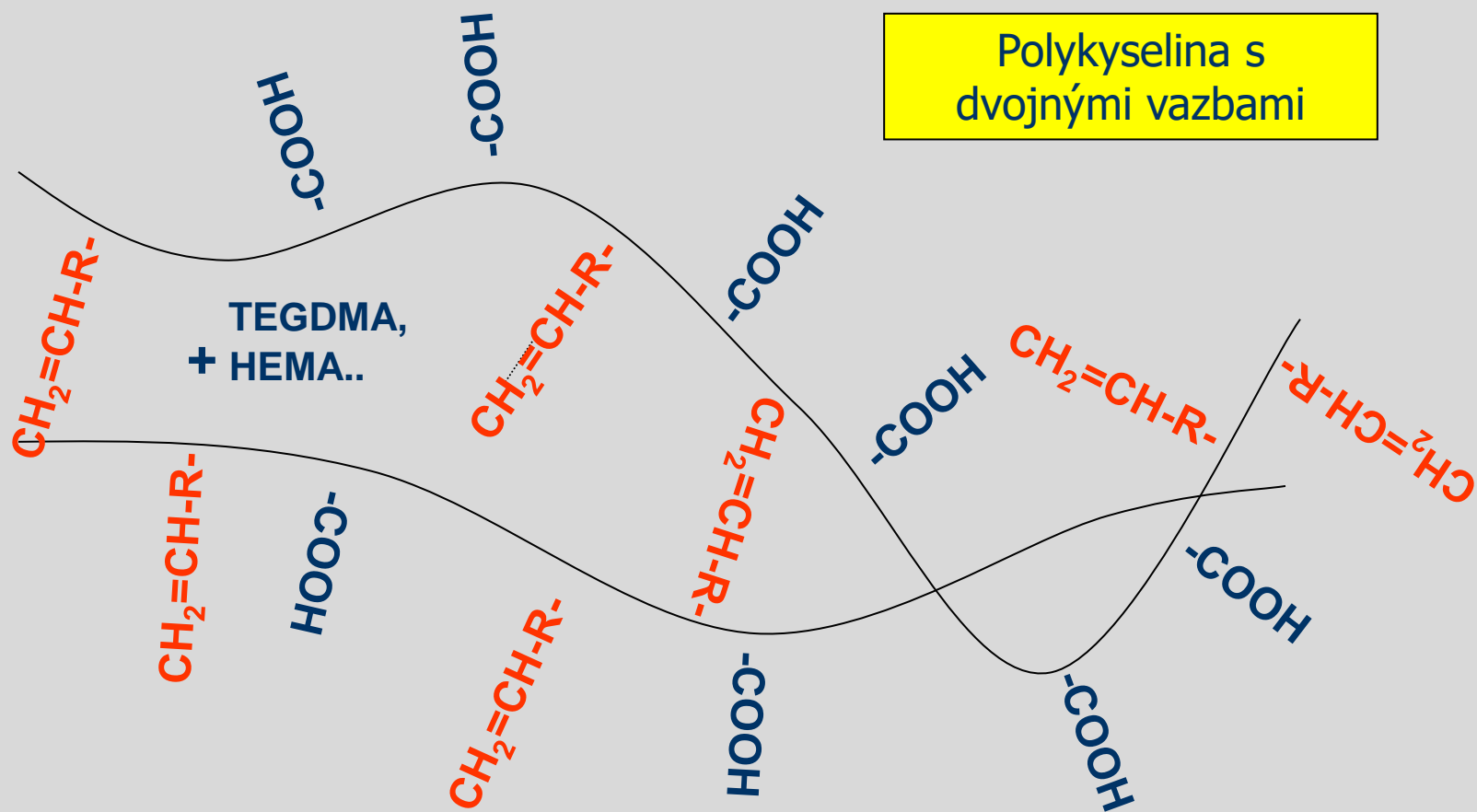
1. Radikálová kopolymerace HEMA/síťovadel (TEGDMA ....) a dvojnými vazbami na řetězci polykyseliny

***CQ, 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)

## Výhody:

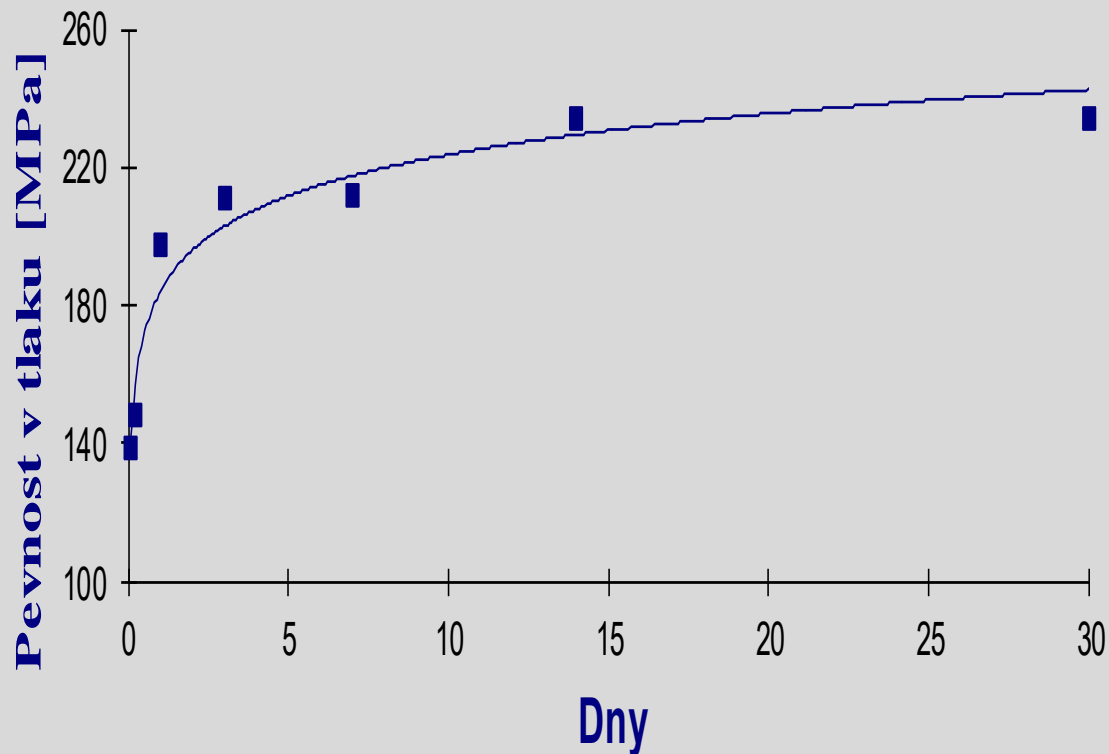
- **Uvolňování F<sup>-</sup> iontů (podpora remineralizačních procesů, vyšší odolnost skloviny a dentinu)**
  - **Přirozená adheze k zubním tkáním (na Ca<sup>+2</sup> hydroxyapatitu)**
  - **Tolerance k vlhkému operačnímu poli**
  - Dobré biologické vlastnosti (zejména chemicky tuhnutí typy)
- 
- V barvě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

## Nevýhody:

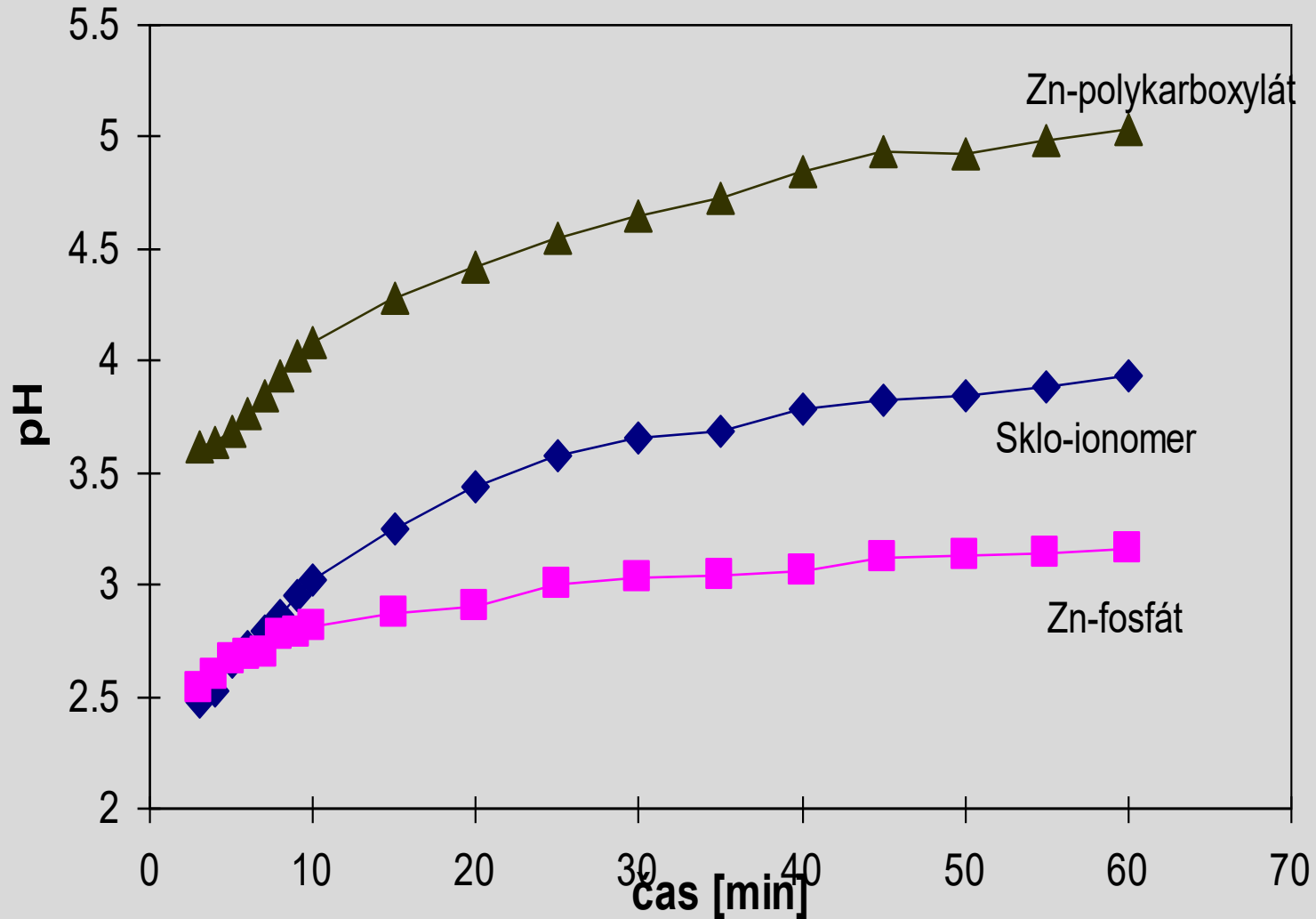
- Menší odolnost vůči mechanickému zatížení, krípu a abrazi v důsledku „plastifikace vodou“
- Citlivost na ztrátu a přijímání (sorpci) vody
- Snížený RTG kontrast
- Delší doba zrání

# Některé typické vlastnosti cementů

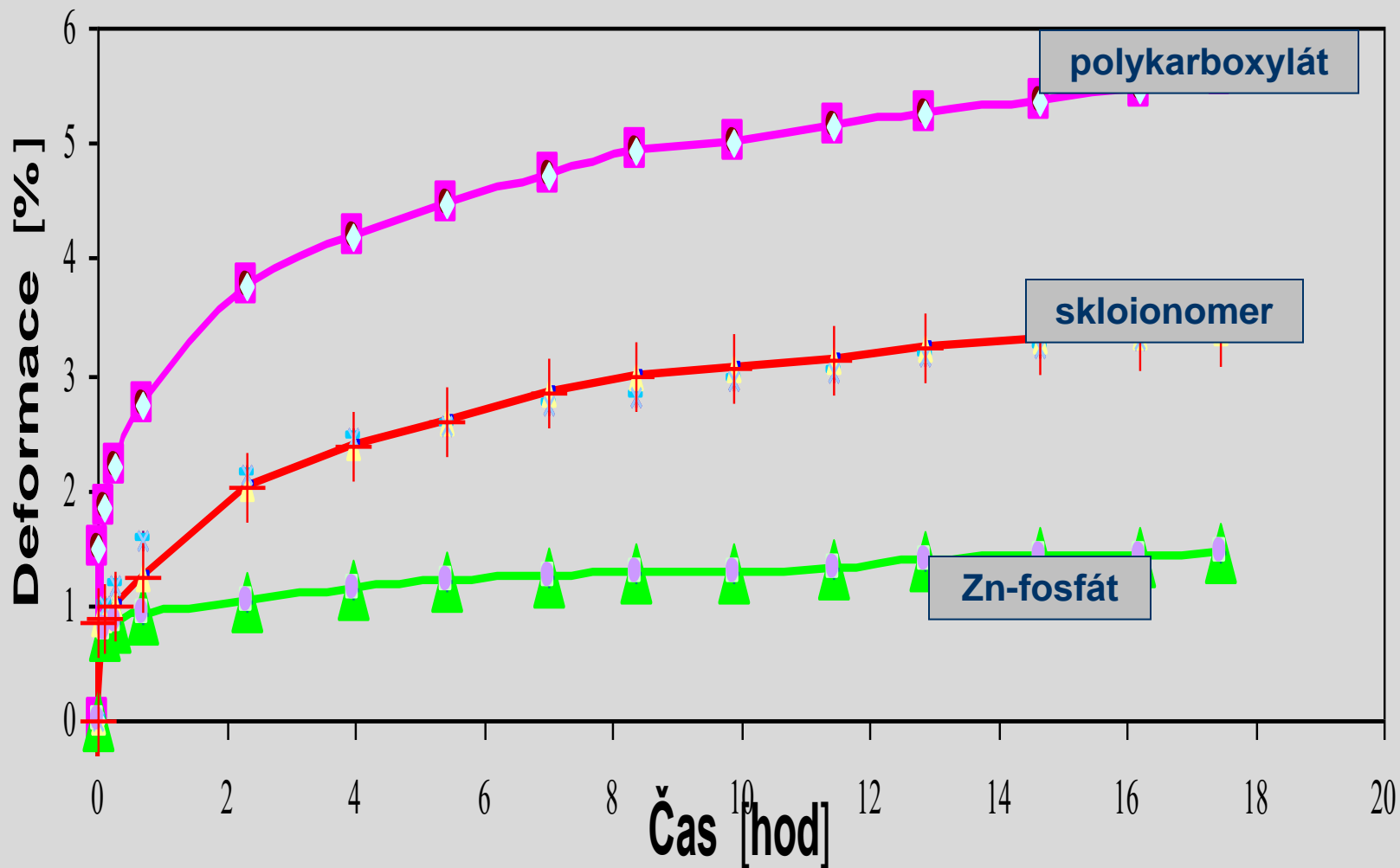
## Zrání (maturace) – vývoj pevnosti s časem



# pH výluhů cementů



# Odolnost vůči dlouhodobému zatížení - krípu



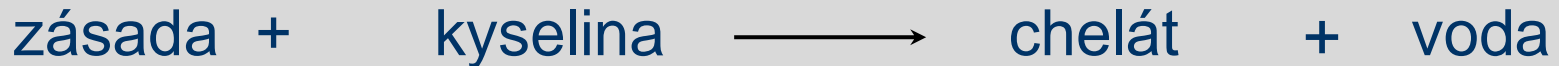
# Nevodné cementy „chelátové“

# Zinkoxid-eugenolové (ZOE, „fenolátové“) cementy, zavedeny koncem 19. století

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

## Reakce tuhnutí:

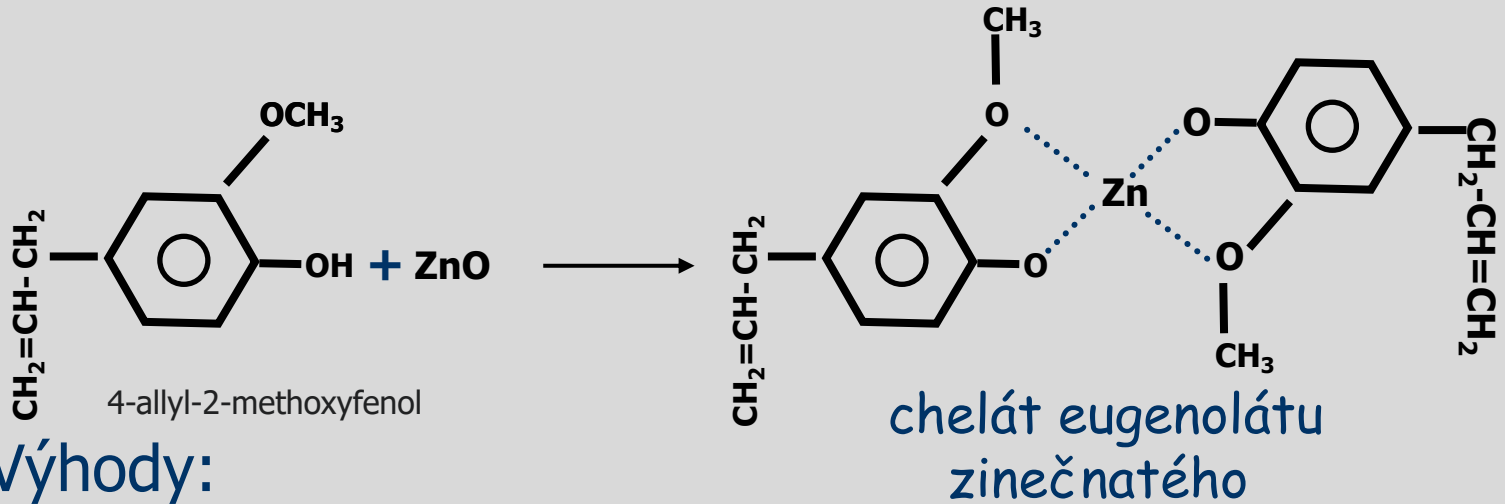
*Voda (akcelerátor)*



poskytující elektronový pár (donor)      příjemce elektronového páru (akceptor)

- **Prášek:** ZnO, pokrytý Zn stearátem, Zn octanem, příp. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pro zvýšení pevnosti
- **Tekutina:** eugenol, olej, kalafuna, kys. octová poly(methylmethakrylát) 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

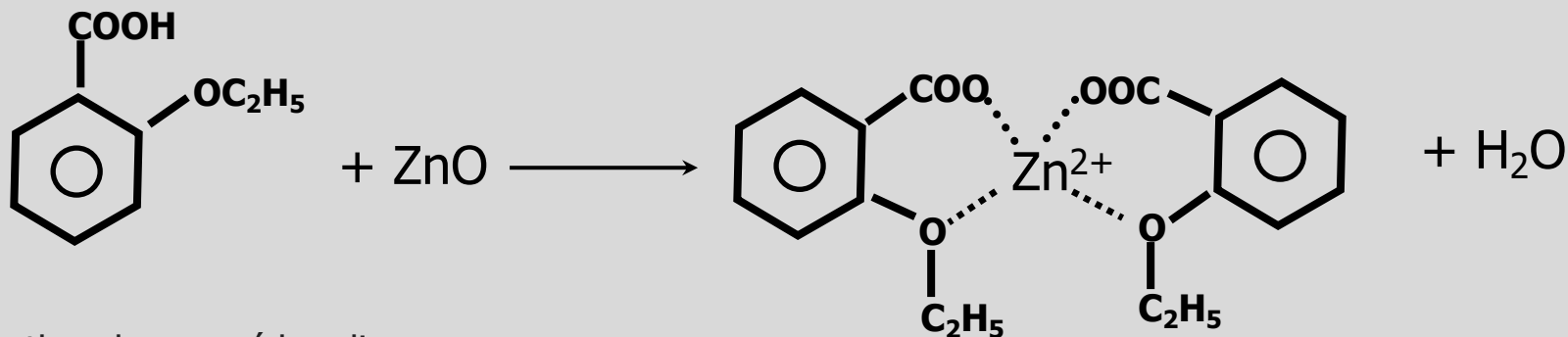
Nevýhody:

- Nízká pevnost, neadhezivní vlastnosti
- Rozpustnost ve vodě, resorbuje se

**!! Inhibice polymeračních reakcí !!**

# Modifikované zinkoxid-eugenolové /ethoxybenzoové (EBA) cementy

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



2-ethoxybenzoová kyselina

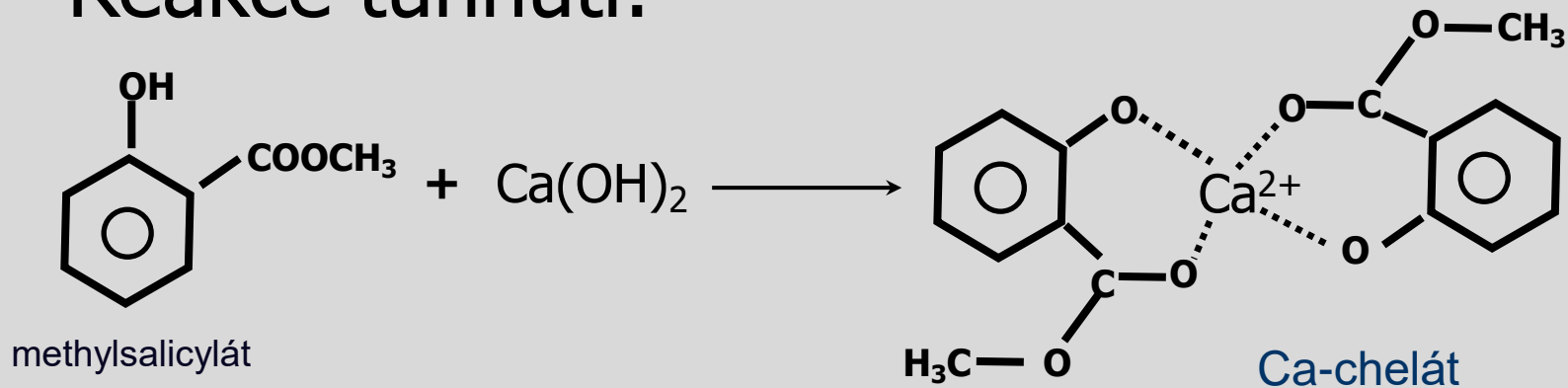
Non-eugenolové cementy (NE) pro fixaci provizorních náhrad **velmi často obsahují pouze EBA**, nebo podobné molekuly – odstraňují problém inhibice polymerace

# Kalcium hydroxidové (salicylátové) cementy, zavedeny okolo roku 1960

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

- **Pasta A:**  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , nevodný plastifikátor (N-ethyl toluensulfonamid)
- **Pasta B:** salicyláty, disalicyláty, plniva -  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$

Reakce tuhnutí:



**Zásaditá reakce po hydrolýze – baktericidní, podpora tvorby reparativního dentinu, resorbovatelný**

# A poslední vodný cement

# Kalcium silikátové cementy - (Mineral Trioxide Aggregates - MTA cementy)

Přímé překrytí pulpy po perforaci dřeňové dutiny, kořenová výplň

(Okolo 1990, složení obdobné portlandskému cementu, přídavek  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )

Hlavní složky:

**Prášek:** trikalciurní silikát -  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , dikalcium silikát -  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$   
a trikalciurní aluminát  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , kalcium sulfát-zpomalovač tuhnutí,  
 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -zvýšení RTG kontrastu

**Tekutina:** vodný roztok fosfátového pufru

**Tuhnutí:** hydratací složek za vzniku hydrosilikátů, hydroaluminátů

**Vlastnosti cementu:**

Zásaditý a oproti ostatním kalcium hydroxidovým cementům nerozpustný  
ve vodném prostředí (neresorbovatelný)

# Pryskyřičné cementy

Jedná se o kompozitní materiály, obvykle LC a CC (dvoukomponentní):

- s menším obsahem plniva pro zajištění nižší viskozity a tím dobré zatékavosti
- s menšími částicemi plniva pro dosažení tenkého filmu pod 50  $\mu\text{m}$

Další vlastnosti:

- ✓ vysoká mechanická odolnost
- ✓ vynikající estetické vlastnosti
- ✓ nízká rozpustnost v ústní dutině
- ✓ v kombinaci s adhezivou/samoadhezivní vysoká pevnost vazby k zubním tkáním i protetickým materiálům

# Kompomery

(hybridní materiály **KOMPO**zit a skloiono**MER**)

Polyacid modified composite resins

## Kombinace kompozitních materiálů a skloionomerů

**Předpokládané vlastnosti (synergický účinek):**

### a) kompozitů

- ✓ Odolností mechanickému zatížení, prostředí ústní dutiny
- ✓ Dobrou estetikou
- ✓ Jednosložkové

### b) skloionomerů

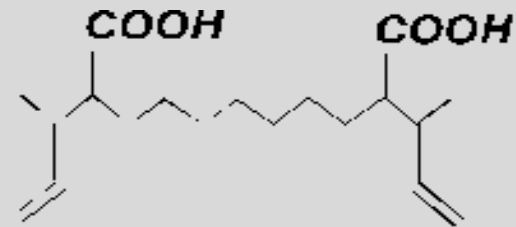
- ✓ Elucí  $F^-$  iontů
- ✓ Adhezí k zubním tkáním

# Složení:

## Matrice/pojivo:

monomery s COOH skupinami a konvenční BIS-GMA, TEGDMA, UDMA apod.

**Např: adukt alkyltetrakarboxylové kyseliny  
a hydroxyethylmethakrylátu**



## Plnivo:

Ba sklo (RTG), YbF<sub>3</sub>, Sr reaktivní sklo obdobné GIC

## Reakce tuhnutí:

Převažuje radikálová polymerace, neutralizační reakce mezi COOH skupinami monomerů a alkalickými kationty v malém rozsahu až po delší době - sorpci vody ze sliny.



## Charakteristika:

- ✓ Jednosložkové (LC, ve stříkačce, kompulích)
- ✓ Dvousložkové – chemicky polymerující P/P

Vlastnosti a použití vesměs obdobné kompozitním materiálům, ale snížená mechanická odolnost – v současné době méně používané

# Vybrané vlastnosti cementů a kompozitů

Cement	DT [min]	TF [ μm ]	PT [MPa]	Adheze [MPa]	Eluce F- [μg/cm <sup>2</sup> ]
Zinkfosfátový	5-6	20 <sup>1</sup>	90-120	0	0
Polykarboxylátový	5-6	20-30	40-60	1-3	0
Skloionomerní (chemicky tuhnoucí)	4-6	20-25	170-200	7-10*	150-600
Zinkoxid eugenolový (fixační typ)	4-10	25	20-50	0	0
Kalcium hydroxidový	3-4	-	5-20	0	0
Pryskyřičný	2-4	10-30	200-300	10-20**	0-5
<b>Kompozitní materiál</b> (výplňový typ)	-	-	<b>300-400</b>	<b>10-20**</b>	<b>0-5</b>

DT-doba tuhnutí, TF-tloušťka filmu, PT-pevnost v tlaku po 24 hod, \*s použitím pramerů a \*\*adheziv, <sup>1</sup>max 25 μm (ČSN EN ISO 9917-1), Phillips 's Science of Dental Materials, KJ Anusavice, Sounders 2003

# Literatura:

- Craig RG., Powers JM., Wataha JC: Dental Materials, Properties and Manipulation
- Powers JM., Sakagushi RL: Craig's Restorative Dental Materials
- Gladwin M., Bagby M: Clinical Aspects of Dental Materials, Theory, Practice and Cases,
- Anusavice KJ.: Phillips' Science of Dental Materials.