

Prof.dr.sc. Božidar Pavelić
Zavod za dentalnu patologiju
Stomatološkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu

STAKLENOIONOMERNI CEMENTI – provjerite i nadopunite Vaše znanje

Uvod

Od uvođenja u svakodnevni rad, prije tridesetak godina pa do danas, staklenoionomerni cementi su doživjeli mnoge preinake kako u samom sastavu materijala tako i u načinu rada. Zahvaljujući svojstvima koje posjeduju našli su široku primjenu u preventivnoj i restaurativnoj stomatologiji uključujući protetiku. U svrhu najboljeg iskorištavanja dobrih svojstava staklenoionomernih cementa od velike je važnosti poznavati sastav pojedine grupe materijala te indikaciju i kontraindikaciju za njihovu primjenu. O ispravnom načinu rada u pripremi materijala, njegovom postavljanju i završnoj obradi ovisi i konačan uspjeh utrošenog truda. Nepridržavanje preporuka o pravilnoj uporabi može u konačnici rezultirati neuspjehom u kliničkom radu. Neka Vam ne bude teško prihvatiti preporuku kojom Vam se predlaže obavezno prisustvovanje predavanjima, seminarima i vježbama u svrhu stjecanja znanja. Naime, kako je već napisano u prvoj rečenici, ovi materijali stalno doživljavaju preinake, koje ne pišu u starijim udžbenicima a potrebno ih je znati. Stoga je važno teoretske osnove naučiti na predavanju i seminarima, način rada na vježbama a ovim člankom samo provjeriti i nadopuniti Vaše znanje. Ovaj članak je zamišljen kao nastavak članka u «Sondi» broj 8/9 str. 28-30 i pripomoć u razumijevanju problematike staklenoionomernih cementa i nadam se da će Vam u tome pomoći. Sve nejasnoće koje se jave tijekom čitanja razriješite s autorom ili voditeljem vježbi. Ugodno čitanje . . .

1. Što su po sastavu staklenoionomerni cementi (SIC)?

Osnovu staklenoionomernih cementa čine prah i tekućina. Prah sadrži čestice kalcijско-aluminijskog-fluoro-silikatnog stakla a tekućina, uglavnom, kopolimer poliakrilne kiseline (vidi dalje).

2. Što je prah po sastavu?

Uobičajeni sastav i udio pojedinih komponenata, prema težinskom omjeru, kod praha staklenoionomernih cementa:

- kalcij fluorid (CaF) : 15.7 – 20.1 %
- silicij dioksid (SiO₂) : 35.2 – 41.9%
- aluminij oksid (Al₂O₃) : 20.1 – 28.6%
- aluminij fosfat (AlPO₄) : 3.8 – 12.1%
- aluminij fluorid (AlF₃) : 1.6 – 8.9%
- natrij fluorid (NaF) : 4.1 – 9.3%

*prema težinskom udjelu ukupni udio fluorida iznosi oko 20%

**vrsta i udio pojedinih komponenata razlikuje se od proizvoda do proizvoda

3. Na koji način se dobiva prah?

Prah se dobiva toplinskim stapanjem čestica sirovina (kvarc, alumina, kriolit, fluorit, aluminij trifluorid, aluminij fosfat, metalni fluorida i fosfati) na temperaturi 1100 - 1300°C u vremenu od 40 – 150 minuta te njihovim hlađenjem i naknadnim mljevenjem.

4. Na koju veličinu čestica se melje termički obrađena osnova?

Termički obrađena osnova se melje na veličinu čestica od $\leq 20 \mu\text{m}$ do $\geq 45 \mu\text{m}$ u ovisnosti o budućoj namjeni SIC :

- za cementiranje – čestice veličine $\leq 20 \mu\text{m}$.
- za pečaćenje jamica i fisura – čestice veličine od 25 do 35 μm .
- za ispune s niskim žvačnim stresom – čestice veličine $\approx 45 \mu\text{m}$.
- za ispune s visokim žvačnim stresom – čestice veličine $\geq 45 \mu\text{m}$

5. Što je tekućina kod SIC?

Kod većine SIC tekućinu čini 35 – 65% vodena otopina kopolimera poliakrilne kiseline. Kopolimeri sadrže uglavnom akrilnu, itakonsku, maleinsku kiselinu čija molekularna težina iznosi $\approx 56\,000$. U početnim ispitivanjima tekućinu je činila 50% otopina poliakrilne kiseline. Problem je bio skladištenje s obzirom da je dolazilo do njenog geliranja već nakon 10 – 30 minuta (najvjerojatnije zbog uspostavljanja vodikovih sveza između lanaca poliakrilne kiseline). Dodavanjem itakonske kiseline poboljšala se stabilnost i dugotrajnost otopine poliakrilne kiseline. U svrhu poboljšanja određenih svojstava mogu biti dodane ostale kiseline kao što su: tartarna, salicilna, limunska, octena, itd.

6. Koja je svrha dodavanja ostalih kiselina?

Najčešći razlog dodavanja ostalih vrsta kiselina jest dobiti brže stvrdnjavanje cementa. Naime, u početnim ispitivanjima bilo je potrebno čekati i do 20 minuta da dođe do potpunog stvrdnjavanja cementa. Od svih kiselina tartarna se pokazala kao najbolji izbor i danas se rabi kod većine SIC. Dodavanjem tartarne kiseline skratilo se vrijeme stvrdnjavanja ali ne i radno vrijeme.

*Važno: Trebate razlikovati radno vrijeme i vrijeme stvrdnjavanja.

Radno vrijeme je vrijeme koje imate na raspolaganju od trenutka kad je cement zamiješan do trenutka kad izgubi površinski sjaj. To je znak da je sva kiselina zasićena prahom i da ne postoji slobodna kiselina koja bi u potpunosti trebala omogućiti vezanje na tvrda zubna tkiva. Prema tome kada vidite da je površina zamiješanog cementa izgubila sjaj a «pod rukom» osjetite da je počelo vezanje, takav cement više nije pogodan za daljnji rad i ne bi se smio unositi u kavitet.

Vrijeme stvrdnjavanja je kompletno vrijeme koje obuhvaća početak miješanja, postavljanje u kavitet i stvrdnjavanje unutar kaviteta. Stoga je važno razlikovati što piše u uputama: radno vrijeme ili vrijeme stvrdnjavanja.

7. U kakvom stanju poliakrilna kiselina može biti pripremljena za uporabu?

Poliakrilna kiselina može biti pripravljena u tri oblika:

1. Tekući ili vodenom oblik (engl. hydrous) – u obliku vodene otopine
2. Isušeni oblik (engl. anhydrous) – poliakrilna kiselina je isušena određenim postupkom (smrzavanjem ili vakumiranjem) i u obliku praha zajedno s itakonskom dodana preostalom prahu SIC dok tekućinu obično čine voda i tartarna kiselina.
3. Kombinirani oblik (engl. semihydrous) – sadrži i tekući i isušeni oblik poliakrilne kiseline

*Osim poliakrilne, na više navedeni način mogu biti pripravljene i ostale kiseline koje se rabe u proizvodnji SIC.

** Svaki pojedini preparat može imati zasebno oblikovan sastav čiji su točni omjeri i raspored komponenata (prah-tekućina) tvornička tajna

8. Što su to konvencionalni i vodom stvrdnjavajući SIC (pojmovi u vezi s oblikom poliakrilne kiseline)?

Pojam vodom stvrdnjavajući i konvencionalni SIC uveden je od strane nekih proizvođača i doveo je do dodatne konfuzije i razumijevanja rada sa SIC. Pojam vodom stvrdnjavajući SIC odnosi se na SIC koji imaju poliakrilnu kiselinu u isušenom obliku, dok su se SIC s tekućim oblikom poliakrilne kiseline nazivani konvencionalnim SIC.

* Važno: Ne povezivati ovaj pojam konvencionalni SIC s obzirom na poliakrilnu kiselinu s pojmom konvencionalni SIC koji se nalazi u podjeli SIC.

9. Što je to kondicioniranje ili predtretman dentina?

To je postupak što se provodi prije postavljanja SIC u kavitet u svrhu odstranjenja zaostatnog sloja i omogućenja bolje i kvalitetnije sveze s tvrdim zubnim tkivom. Obično se provodi s 10 – 25 % poliakrilnom kiselinom u vremenu od 10 – 15 sekundi.

* Važno: Ne preporuča se duže vrijeme kondicioniranja jer može doći do površinske demineralizacije i otvaranja dentinskih tubula što u konačnici rezultira slabijom kvalitetom sveze i nastankom moguće preosjetljivosti.

10. Kako se odvija reakcija stvrdnjavanja SIC?

Reakcija stvrdnjavanja odvija se u tri međusobno odvojene faze koje se međusobno preklapaju:

1. faza oslobađanja iona (ion-leaching phase) – u ovoj fazi vodikovi ioni iz kiseline djeluju na površinu čestica stakla i dolazi do otpuštanja iona u najvećoj mjeri Ca^{++} i Al^{+++} . Oni se prvo vežu s fluorom tvoreći nestabilni kalcijev i aluminijev fluorid. Potom dolazi do njihovog razlaganja i početnog spajanja s lancima poliakrilne kiseline tvoreći stabilniji spoj (pogledati u Šutalo: Patologija tvrdih zubnih tkiva), pri čemu se oslobađaju ioni fluora.
2. hidrogel faza (hydrogel phase) – obično počinje 5-10 minuta nakon miješanja i u njoj počinje inicijalno vezanje. U ovoj fazi dolazi do brzog otpuštanja kalcijevih iona i njegovog spajanja s negativno nabijenim lancima poliakrilne kiseline što dovodi do početnog umrežavanja i rezultira stvaranjem početne gel faze. U ovoj fazi cement gubi površinski sjaj i postaje rigidniji te mora biti zaštićen od vlaženja i isušivanja.
3. faza stvaranja soli (polysalt gel phase) – u ovoj fazi dolazi do završnog stvrdnjavanja cementa. Ioni aluminijski koji se sporije otpuštaju svezuju se za lance poliakrilne kiseline čineći stabilniji spoj hidrogel matriksa oko čestica stakla.

11. Kakva je važnost vode kod stvrdnjavanja SIC?

Voda je jako važan čimbenik u stvrdnjavanju SIC i čini do 24% stvrdnutog SIC. Njezina nazočnost unutar cementa može se podijeliti na slabo vezanu vodu koja se može odstraniti dehidracijom i čvrsto vezanu vodu koja ostaje kao važan čimbenik u reakcijama stvrdnjavanja cementa. Svaki gubitak i/ili pretjerana nazočnost vode može imati utjecaj na kvalitetu zamiješanog i postavljenog SIC.

12. Je li potrebno zaštititi SIC od utjecaja vode nakon stvrdnjavanja?

Zaštita SIC od vode bila je potrebna kod prijašnjih SIC za ispune barem u vremenu od 24 sata (trajanje konačnog stvrdnjavanja iznosilo je i nekoliko mjeseci). Kod smolom modificiranih SIC zaštita nije nužna. Kod suvremenih SIC koji se brzo stvrdnjavaju navodi se mogućnost završne obrade i uz prisustvo vode.

*Preporuka za klinički rad: Pokušajte ispunu dati završnu veličinu i oblik kod postavljanja materijala u kavitet. Svaki kemijski stvrdnjavajući SIC zaštitite premazom svjetlopolimerizirajuće niskoviskozne smole ili laka namijenjenog toj ulozi (ukoliko nemate originalni od proizvođača možete učiniti s ahezivom od kompozita). Nećete učiniti grešku ukoliko premažete i smolom modificirani SIC. Moguća je i uporaba matrica koje se stavljaju preko SIC i ostavljaju dok se ne stvrdne, no nisu ušle u širu primjenu. Ukoliko trebate odstraniti suvišak učinite to brusnim tijelima bez prisustva vode ili oštrim instrumentom (skalpel, kireta, scaler) i ponovno zaštitite ispun premazom a završnu obradu ostavite za sljedeći put. Kod većine današnjih materijala može se pristupiti prije završnoj obradi i uz prisustvo vode. S obzirom da vidite da postoje različite mogućnosti, kod svakog materijala obavezno pročitati uputstvo za uporabu i konzultirati se s voditeljem vježbi

** Osim vlaženja važno je da ne dođe do isušivanja SIC što može dovesti do pucanja unutar same građe materijala i neuspjeha u kliničkom radu.

13. Kako se dijele SIC?

U različitim izvorima podataka o SIC često se nailazi na različite podjele. Ne opterećujte se time: «Koja je podjela ispravna?», jer svaka je podjela za sebe ispravna. Važno je da se pojmovi iz dviju različitih podjela međusobno ne zamjenjuju. U niže navedenom tekstu bit će dane tri podjele, s određenim primjedbama, koje se danas najčešće nalaze u radovima i knjigama o SIC. To su: tradicionalna podjela SIC (prema Wilsonu i McLean-u), podjela prema načinu primjene (prema Albers-u) i podjela prema sastavu SIC (prema Hickel-u).

14. Kakva je to tradicionalna podjela SIC (prema Wilsonu i McLean-u)?

Prema toj podjeli SIC se dijele u tri podgrupe kemijski (acido-bazno) stvrđavajućih SIC:

1. Tip I – za cementiranje inlaya, onlaya, krunica i mostova.
2. Tip II – za ispune
Tip a – estetski cementi
Tip b – pojačani cementi
3. Tip III – cementi za podloge.

15. Kakva je to podjela prema načinu primjene (prema Albers-u)?

Prema toj podjeli (prema Albers-u) SIC se dijele u osam podgrupa:

1. SIC za cementiranje – stvrđavaju se kemijskim putem i rabe za cementiranje nadomjestaka (inlaya, onlaya, krunica i mostova).
2. SIC za ispune – razlikuju se od SIC za cementiranje po većem udjelu čestica praha, većem izboru boja, stvrđavaju se kemijskim putem.
3. Metalom ojačani SIC – SIC su dodani metali u svrhu poboljšanje fizičko-mehaničkih svojstava, stvrđavaju se kemijskim putem i neestetski su. Mogu se rabiti za ispune kao i za nadogradnju bataljaka.
4. Cermet SIC – toplinskom obradom čestice metala su spojene s česticama praha SIC (za razliku od više navedenih metalom ojačanih SIC, gdje metalni prah dodan prahu SIC), stvrđavaju se kemijskim putem i neestetski su. Mogu se rabiti za ispune kao i za nadogradnju bataljaka.
5. SIC kavitetni premazi (liners) – brzo stvrđavajući radiokontrastni premazi za dentin ispod kompozita i amalgama, oni su uz kemijsko i svjetlosnostvrđavajući.
6. SIC podloge – rabe se za izradu podloga ispod ispuna, stvrđavaju se kemijskim putem.
7. SIC za pečaćenje – rabe se za pečaćenje fisura i jamica, stvrđavaju se kemijskim putem.
8. Smolom modificirani SIC – obuhvaćaju svjetlosno i dvostruko stvrđavajuće SIC. Mogu se rabiti za izradu završnih ispuna ali i kao podloga ispod kompozitnih ispuna.

16. Kakva je to podjela prema sastavu SIC (prema Hickel-u)?

Prema ovoj podjeli SIC se dijele na:

1. konvencionalne SIC.
2. visoko viskozne SIC.
3. metalima pojačane SIC.
4. smolom modificirane SIC.

17. Što su to konvencionalni SIC?

Pojam konvencionalni SIC često se rabi a odnosi se na SIC koji se svezuju acido-baznom reakcijom ili što je uobičajeniji naziv «kemijskim putem». S obzirom na mogućnost kliničke uporabe razlikujemo:

- a) tip I) za cementiranje inlaya i krunica
- b) tip II) za ispune
- c) tip III) za podloge i pečačenje fisura

18. Što su visoko viskozni (kompaktni) SIC?

Zbog specifičnosti građe i načina primjene svrstani su u zasebnu skupinu SIC. Osnovna karakteristika, u odnosu na konvencionalne SIC jest veliko zasićenje tekućine prahom, odnosno povećana kompaktnost materijala. U svakodnevnom radu rabe se u terapiji karijesnih lezija na mliječnim zubima, za zbrinjavanje petih klasa (naročito u području cementa korijena), za podloge i nadoknadu dentinske mase kod avitalnih zubi, te kao privremeni ispuni na trajnim zubima. Prema planu Svjetske zdravstvene organizacije zamišljeni su kao materijali za terapiju karijesa u tzv. ART programu za zbrinjavanje karijesa («Sonda» broj 8/9 str. 28-30).

19. Što su metalima pojačani SIC i/ili cermet cementi?

To su SIC kojima su dodane čestice metala (zlata, platine, paladija, srebra) u svrhu poboljšanja fizičko-mehaničkih svojstava. Čestice metala mogu biti dodane na taj način da se čestice praha metala dodaju prahu SIC (metalom pojačani SIC, u užem smislu riječi) ili se čestice metala toplinskom obradom spajaju s česticama praha SIC u samoj predobradi (cermet cementi). Pokazuju povećanu otpornost na trošenje u odnosu na ostale staklenoionomerne cemente.

20. Što su smolom modificirani SIC?

Smolom modificirani staklenoionomerni cementi (engl. resin modified glass ionomers) su cementi kojima je dodana hidrofilna organska matrica (HEMA). Organske matrice kao što su Bis-GMA, PMDM, PMGDM, BPDM i druge koje se rabe kod kompozita ne mogu se rabiti kod SIC jer nisu topive u vodi (nisu hidrofilne). Dodavanje hidrofilne organske matrice omogućuje poboljšavanje fizikalno – kemijskih svojstava materijala te, uz acido-baznu reakciju, dodatno stvrdnjavanje na dva načina: pomoću plavog svjetla i/ili tamnom reakcijom polimerizacije.

21. Što znači da se smolom modificirani SIC stvrdnjavaju svjetlom?

Pomoću svjetla polimerizira se organska matrica dok se staklenoionomerni dio veže acidobaznom reakcijom (tzv. kemijskim putem). Prema tome, reći da se SIC stvrdnjava svjetlom bilo bi krivo, ispravnije bi bilo naglasiti da se smolom modificirani SIC dodatno stvrdnjavaju i svjetlosno.

22. Što je to svijetla reakcija kod smolom modificiranih SIC?

To je reakcija polimerizacija organske smole koja se odvija za vrijeme osvjetljavanja materijala plavim vidljivim svjetlom i dovodi do početnog djelomičnog stvrdnjavanja materijala.

23. Znači da svaki SIC koji se stvrdnjava svjetlom sadrži organsku matricu?

Neeeeee, nikako. Važno !!!! SIC-u može biti dodan crveni pigment što upija energiju valne duljine plavog svjetla pretvarajući je u toplinsku ubrzava odvijanje acido-bazne reakcije. Nakon miješanja, takav materijal može stvrdnjavati «klasičnim putem», ali ukoliko se osvijetli plavim svjetlom reakcija stvrdnjavanja se ubrzava i odvija u vremenu 20 – 40 sekundi.

* Prema tome, može se govoriti o svjetlosnom poticanju stvrdnjavanja acidobaznom reakcijom ali ne o polimerizaciji organske matrice jer ona ne postoji (Fuji VII je, za sada, jedini materijal na tržištu koji se stvrdnjava na ovakav način)

24. Što je tamna reakcija kod smolom modificiranih SIC (SM SIC)?

Tamnu reakciju kod smolom modificiranih SIC treba zasebno promatrati kod svjetlosno polimerizirajućih SM SIC i smolom modificiranih samostvrdnjavajućih SJC (vidi dalje).

25. Kakva je tamna reakcija kod svjetlosno polimerizirajućih (photo-cured systems) smolom modificiranih SIC?

Oprez!!! U literaturi možete naići na problem oko toga na što se točno odnosi pojam tamna reakcija. Kod svjetlosno polimerizirajućih smolom modificiranih SIC pojam tamna reakcija može se odnositi na dvije moguće reakcije: acido-baznu reakciju i polimerizaciju akrilatnih skupina.

- acidobazna reakcija – počinje samim miješanjem praška i tekućine te kontinuirano traje i nakon osvjtljavanja unešenog materijala u kavitet. To znači da se kod stvrdnjavanja smolom modificiranog SIC prvo počinje odvijati acido-bazna reakcija samim miješanjem (uvjetno rečeno tamna), potom svijetla – svjetlosnom polimerizacijom i onda ponovo acido-bazna (tamna) unutar kaviteta.

- polimerizacija akrilatnih skupina – odvija se dodavanjem tzv. «redoks» katalizatora u obliku natrij persulfata i askorbinske kiseline u svrhu omogućavanja kompletne polimerizacije preostale HEME bez pristupa svjetla.

26. Kakva je tamna reakcija kod smolom modificiranih samostvrdnjavajućih (dual-cured systems) SIC?

Većina materijala ove grupe primjenjuje se tamo gdje svjetlom nije moguće uspješno započeti reakciju stvrdnjavanja (materijali za cementiranje protetskih nadomjestaka, ortodontskih prstenova i bravica). Ovdje se pojmom tamna reakcija želi naglasiti polimerizacija akrilatnog udjela u SM SIC. Reakcija stvrdnjavanja slična je reakciji svjetlosno polimerizirajućih SM SIC samo što je u ovom slučaju dodan kemijski inicijator koji dovodi do polimerizacije metakrilatnih komponenata bez prisustva svjetla.

* Iako se u užem smislu riječi pojam dvostruko stvrdnjavajući cement uglavnom rabi za ovu grupu materijala, nije pogrešno ako se to kaže i za svjetlosno polimerizirajuće SIC.

27. U kakvom se obliku SIC mogu dobiti za uporabu?

Mogu se naći u dva oblika:

a) tekućina + prah: važno, paziti u kojem omjeru se miješa, u kompletu se nalazi «dozator» (žličica), koji se primjenju je na taj način da se uzme veća količina praha, te se suvišak odstranjuje prilikom vađenja dozatora iz bočice struganjem njegove površine od plastični rub na otvoru. Kad se «dozator» izvuče iz bočice količina praha mora biti poravnata s površinom rubova dozatora. Ta količina praha miješa se s određenom količinom tekućine (jedna ili dvije kapi), već prema preporuci proizvođača.

b) u kapsuliranom obliku: međusoban količinski odnos određen je unutar same kapsule. Aktivacijom kapsule, stavljanjem u miješalicu, te nakon mješanja stavljanjem u nosač imamo spreman materijal za unošenje u kavitet. Ovim načinom smanjuje se greška u određivanju količinskog omjera praha i tekućine, te je s druge strane olakšano stavljanje materijala u kavitet s obzirom da se na vrhu svake ampule nalazi mala kanila (plastična cjevčica) koja nam omogućuje stavljanje materijala izravno u kavitet

*Pogledati slike u «Sondi» broj 8/9 str. 28-30

28. Koji se materijali danas najčešće mogu naći na tržištu stomatoloških materijala?

• SIC što se stvrdnjavaju samo acidobaznom reakcijom:

o Fuji I, Fuji II, Fuji IX, Fuji GP
o Ketac fil, Ketac Cem, Ketac Molar
o Shofu I, Shofu II, Shofu Base, Shofu Liner

- SIC što se stvrdnjavaju samo acidobaznom reakcijom (i uz pomoć svjetla, koje tu reakciju može ubrzati):

o Fuji VII

- Ojačani metalima i/ili cermet SIC:

o Ketac Silver, Miracle Mix, Chelon Silver

- Smolom modificirani SIC:

o Fuji Cem, Fuji Plus, Fuji Lining LC, Fuji II LC

o Photac fil, Photac Bond

o Vitrabond, Vitremer

o XR Ionomer

o RelyX Luting

* U ovoj podgrupi navedeni su proizvodi kod kojih se dodana hidrofilna organska matrica polimerizira ili svjetlom ili kemijskim putem. Važno je, ukoliko kupujete smolom modificirani SIC, naglasiti želiteli svjetlosno ili kemijski stvrdnjavajući. Svjetlosno stvrdnjavajući smolom modificirani SIC rabi se uglavnom za ispune i podloge, dok se kemijski stvrdnjavajući uglavnom rabe za cementiranje protetskih nadomjestaka i ortodontskih prstenova i bravica.

I za kraj:

Ne budite previše nervozni ako Vam sve stvari odmah u prvom čitanju neće biti jasne. No sa svakim ponovnim čitanjem stvari će polako dolaziti na "svoje mjesto". ALI, ukoliko Vam sve od prvi puta bude jasno hmmm. . . . za Vaše dobronapravite još koji dodatni pregled kod liječnika :-).