ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

Mirosław GIBAS

NOWE UKŁADY METAKRYLANOWE DLA STOMATOLOGII

50 - LECIE
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

P. 3346/96

CHEMIA

z. 134

GLIWICE
1996

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYTY NAUKOWE
Nr 1312

Biblioteka Główna
P.3346/96

Mirosław GIBAS

NOWE UKŁADY METAKRYLANOWE DLA STOMATOLOGII

Gliwice 1996

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. Edgar Bortel
Prof. dr hab. med. Leszek Ilewicz
Prof. dr hab. Jolanta Maślińska-Solich

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY — Prof. dr hab. inż. Jan Bandrowski
REDAKTOR DZIAŁU — Dr hab. inż. Jerzy Ciba - Prof. Pol. Śląskiej
SEKRETARZ REDAKCJI — Mgr Elżbieta Leśko

REDAKCJA

Mgr Aleksandra Kłobuszowska

REDAKCJA TECHNICZNA

Alicja Nowacka

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0372-9494

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakł. 110 + 83 egz. Ark.wyd. 10.5 Ark.druk.9 Papier offset 80g
Zam. 23.01.1996 Cena 5.25 zł
Fotokopie, druk i oprawę wykonał "OM" Gliwice, ul. Niedbalskiego 14

SPIS TREŚCI

str.

1. Wprowadzenie ... 9
Wykaz dorobku naukowego autora tematycznie związanego z rozprawą ... 11
Wykaz najczęściej stosowanych skrótów ... 13
2. Zastosowanie sieciowanych rodnikowo układów metakrylanowych w stomatologii zachowawczej (przegląd literaturowy) ... 15
2.1. Wstęp ... 15
2.2. Stomatologiczne kompozytowe materiały rekonstrukcyjne (SKMR) ... 16
2.3. Wypełniacze stosowane w SKMR ... 17
2.4. Układy inicjujące i postacie handlowe SKMR ... 21
2.5. Materiały niewypełnione i niskowypełnione ... 23
2.6. Monomery metakrylanowe stosowane w SKMR i materiałach pokrewnych ... 27
2.7. Podsumowanie ... 49
3. Badanie stabilności reaktywnych kompozycji metakrylanowych stanowiących spoiwa stomatologicznych kompozytowych materiałów rekonstrukcyjnych ... 50
3.1. Wprowadzenie ... 50
3.2. Stabilność SKMR a cechy użytkowe ... 52
3.3. Metodyka oznaczania czasu sieciowania ... 53
3.4. Skład badanych SKMR ... 55
3.5. Wieloletnia obserwacja stabilności archiwalnych próbek SKMR ... 56
3.6. Wnioski ... 63
4. Badanie wodochłonności stomatologicznych kompozytowych materiałów rekonstrukcyjnych ... 64
4.1. Wstęp ... 64
4.2. Normatywne sposoby określania wodochłonności i rozpuszczalności ... 65
4.3. Wpływ składu SKMR na wodochłonność i rozpuszczalność ... 66
4.4. Krytyczna ocena metod normatywnych ... 69
4.5. Badanie wpływu warunków prowadzenia pomiarów i gabarytów próbek na wartość wodochłonności i rozpuszczalności ... 70
4.6. Wnioski ... 77

5. Nowe monomery uretanowo-metakrylanowe na bazie adduktów monometakrylanów glikoli oligoetylenowych z izocyjanianami ... 78
5.1. Wstęp ... 78
5.2. Otrzymywanie i analiza dimetakrylanu glikolu trietylenowego ... 79
5.3. Modyfikacja spoiw metakrylanowych izocyjanianami ... 86
5.4. Aspekt praktyczny i naukowy prowadzonych badań ... 99
5.5. Synteza i własności adduktów monometakrylanów glikoli oligoetylenowych z izocyjanianami ... 101
5.6. Badanie skurczu polimeryzacyjnego adduktów monometakrylanów glikoli oligoetylenowych z heksametylenodiizocyjanianem ... 111
5.7. Podsumowanie ... 112
6. Nowe "komonomery aktywne powierzchniowo" na bazie produktów addycji kwasów aminobenzoesowych do metakrylanu glicydu ... 114
6.1. Wprowadzenie ... 114
6.2. Wybór obiektu badań i metody syntezy ... 116
6.3. Otrzymywanie i analiza adduktów kwasów aminobenzoesowych do metakrylanu glicydu ... 118
6.4. Zastosowanie otrzymanych monomerów w stomatologicznym pośrednim materiale adhezyjnym ... 124
6.5. Podsumowanie ... 126
7. Podsumowanie ... 128
Literatura ... 131
Streszczenie ... 138

CONTENTS

1. Introduction ... 9
Author's works supporting the dissertation ... 11
Abbreviations most frequently used ... 13
2. Application of radically cured methacrylate systems in conservative dentistry (review) ... 15
2.1. Preface ... 15
2.2. Dental composite restorative materials (DCRM) ... 16
2.3. Fillers employed in DCRM ... 17
2.4. Initiating systems and usage forms of DCRM ... 21
2.5. Unfilled and low filled materials ... 23
2.6. Methacrylate monomers used in DCRM and relative systems ... 27
2.7. Summary ... 49
3. Investigations on stability of reactive methacrylate compositions employed as binders in dental composite restorative materials ... 50
3.1. Introduction ... 50
3.2. Stability of DCRM and use properties ... 52
3.3. Determination of curing time ... 53
3.4. Formulation of DCRM investigated ... 55
3.5. Long-term observations of the stability of archivized samples of DCRM ... 56
3.6. Conclusions ... 63
4. Investigations on water sorption of dental composite restorative materials ... 64
4.1. Introduction ... 64
4.2. Standardized methods of determination of water sorption and solubility ... 65
4.3. Influence of formulation of DCRM on water sorption and solubility ... 66
4.4. A critical look at the standardized methods of measurements ... 69
4.5. Evaluation of the effect of measurement conditions and sample dimensions on the values of water sorption and solubility ... 70
4.6. Conclusions ... 77
5. New urethane-methacrylate monomers based on the adducts of oligoethylene glycol monomethacrylates with isocyanates ... 78
5.1. Preface ... 78

5.2. Preparation and analysis of triethylene glycol dimethacrylate 79
5.3. Modification of the methacrylate-based binders with isocyanates 86
5.4. Practical and scientific aspects of the investigation conducted 99
5.5. Synthesis and properties of the adducts of oligoethylene glycol monomethacrylates with some isocyanates 101
5.6. Polymerization shrinkage of the adducts of oligoethylene glycol monomethacrylates with hexamethylenediisocyanate 111
5.7. Summary 112
6. New "surface active comonomers" based on the products of addition of aminobenzoic acids to glycidyl methacrylate 114
6.1. Introduction 114
6.2. Selection of the object of investigation and of the synthetic route 116
6.3. Preparation and analysis of the adducts of aminobenzoic acids to glycidyl methacrylate 118
6.4. Application of the monomers synthesised in dental adhesive system 124
6.5. Summary 126
7. Summary 128
References 131
Abstract 140

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einführung 9
Verzeichnis der Arbeiten des Verfassers auf dem Gebiet der Dissertation 11
Meist benutzte Abkürzungen 13
2. Anwendung der radikalisch gehärteten Acrylatsysteme in der Zahnheilkunde (Literaturübersicht) 15
2.1. Einführung 15
2.2. Stomatologische komposite Rekonstruktionswerkstoffe (SKRW) 16
2.3 Füllstoffe in den SKRW 17
2.4. Initiatorsysteme und Handelsformen der SKRW 21
2.5. Nichtgefüllte und niedrig gefüllte SKRW 23
2.6. Methacrylatmonomere in den SKRW und verwandten Werkstoffen 27
2.7. Zusammenfassung 49
3. Untersuchung der Stabilität der als Bindemittel der SKRW verwendeten Methacrylat-kompositionen 50
3.1. Einführung 50
3.2. Stabilität der SKRW und ihre Gebrauchseigenschaften 52
3.3. Methodik zur Bestimmung der Vernetzungszeit 53
3.4. Zusammensetzung der untersuchten SKRW 55
3.5. Mehrjährige Beobachtung der Stabilität der Archivproben von SKRW 56
3.6. Schlußfolgerungen 63
4. Untersuchung der Wasseraufnahme von stomatologischen kompositen Rekonstruktions-werkstoffen 64
4.1. Einführung 64
4.2. Standardisierte Verfahren zur Bestimmung der Wasseraufnahme und der Löslichkeit 65
4.3. Einfluß der Zusammensetzung von SKRW auf die Wasseraufnahme und Löslichkeit 66
4.4. Kritische Einschätzung der standardisierten Verfahren 69
4.5. Untersuchung des Einflusses der Meßbedingungen und der Probenabmessungen auf die Werte der Wasseraufnahme und der Löslichkeit 70

4.6. Schlußfolgerungen 77
5. Neue Urethan-Methacrylatmonomere auf der Basis von Addukten von Oligoethylengykolmonomethacrylaten mit Isocyanaten 78
5.1. Einführung 78
5.2. Herstellung und Analyse von Triethylenglykoldimethacrylat 79
5.3. Modifizierung von Methacrylatbindemitteln mit Isocyanaten 86
5.4. Praktische und wissenschaftliche Aspekte der durchgeführten Untersuchungen 99
5.5. Synthese und Eigenschaften der Addukte von Oligoethylenglykolmonomethacrylaten mit Isocyanaten 101
5.6. Untersuchung des Polymerisationsschrumpfes der Addukte von Oligoethylenglykolmonomethacrylaten mit Hexamethylendiisocyanat 111
5.7. Zusammenfassung 112
6. Neue "oberflächenaktive Comonomere" auf der Basis der Additionsprodukte von Aminobenzoesäuren an Glicydmethacrylat 114
6.1. Einführung 114
6.2. Wahl des Untersuchungsobiektes und des Syntheseverfahrens 116
6.3. Herstellung und Analyse der Addukte von Aminobenzoesäuren an Glicydmethacrylat 118
6.4. Anwendung der gewonnenen Monomere im stomatologischen Adhäsionzwischenmaterial 124
6.5. Zusammenfassung 126
7. Zusammenfassung 128
Literatur 131
Kurzfassung 142

1. WPROWADZENIE

Podstawowym materiałem służącym współczesnej stomatologii zachowawczej do rekonstrukcji ubytków twardych tkanek zęba są mieszaniny wielofunkcyjnych monomerów metakrylanowych z drobnoziarnistymi wypełniaczami nieorganicznymi lub organiczno-nieorganicznymi oraz dodatkami inicjująco-stabilizującymi. Są to tzw. materiały kompozytowe, utwardzane po wprowadzeniu do ubytku poprzez inicjowaną chemicznie lub fotochemicznie polimeryzację rodnikową monomerów metakrylanowych. Od ich wynalezienia w latach sześćdziesiątych materiały te są stale udoskonalane, przez co w coraz to większym stopniu wypierają one z materiałoznawstwa dentystycznego tradycyjne cementy nieorganiczne i amalgamaty. Współczesne stomatologiczne kompozytowe materiały rekonstrukcyjne (SKMR) cechują się wysoką estetyką, właściwymi parametrami wytrzymałościowymi, trwałością związania oraz kompatybilnością biologiczną i fizykochemiczną z tkankami zęba [1].

W Polsce nie produkowano dotąd materiałów kompozytowych dla stomatologii. W okresie istnienia RWPG uspołeczniona służba zdrowia zaopatrywana była w produkowany w ówczesnej Czechosłowacji "Evicrol", kompozyt starszej generacji. Sprowadzanie lepszych materiałów z krajów "II obszaru płatniczego" z przyczyn ekonomicznych było wtedy niemożliwe. Ze względu na ograniczone dostawy "Evicrolu" i rosnące zapotrzebowanie na kompozytowe materiały rekonstrukcyjne, w Instytucie Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej podjęto w drugiej połowie lat osiemdziesiątych we współpracy z Katedrą i Zakładem Stomatologii Zachowawczej i Chorób Przyzębia Śląskiej Akademii Medycznej badania nad opracowaniem "własnego materiału kompozytowego" (WMK) opierając się na dostępnych w kraju surowcach technicznych. Prace te zaowocowały w roku 1990 opracowaniem chemoutwardzalnego dwuskładnikowego układu typu "płyn - proszek", a w 1991 analogicznego materiału typu "pasta - pasta" [2, 3]. Rozpoczęto również prace nad jedną z nowszych generacji złożonych materiałów dentystycznych, opartą na kompozytowym wypełniaczu organiczno-nieorganicznym [4]. Przeprowadzone badania biologiczne przyniosły pozytywną ocenę opracowanych materiałów, jednakże pierwsza ich wersja cechowała się pewnymi mankamentami, takimi jak niedostateczna stabilność i zbyt duża w stosunku do

wymagań normatywnych wodocbłonność. Konieczne stało się wprowadzenie pewnych niezbędnych modyfikacji do procedury otrzymywania i składu chemicznego, które pozwoliły na poprawę tych cech i doprowadziły do możliwości rozpoczęcia prac wdrożeniowych.

Tymczasem, na skutek zaistniałych na przełomie dekady zmian politycznych w Europie i wynikłej z tego nowej sytuacji ekonomicznej, na rynku krajowym pojawił się szeroki asortyment materiałów stomatologicznych oferowanych przez renomowane firmy zachodnioeuropejskie i amerykańskie. Wiele z nich w zestawie handlowym posiada, obok kompozytowego materiału rekonstrukcyjnego, materiały pośrednie, stosowane jako międzywarstwy zapewniające optymalne połączenie kompozytowej rekonstrukcji z tkankami zęba. Na szczególną uwagę zasługują najnowsze generacje pośrednich materiałów adhezyjnych, zapewniających trwałe chemiczne związanie wypełnienia w głębszych ubytkach, a więc w kontakcie z zębiną [5]. Sytuacja ta postawiła przed opracowywanym własnym materiałem kompozytowym potrzebę sprostania silnej konkurencji materiałów importowanych, a w konsekwencji dalszego poprawienia jego jakości, jak również opracowania własnego, oryginalnego pośredniego materiału adhezyjnego, przeznaczonego do stosowania z ulepszoną wersją WMK.

Niniejsza praca wyrosła na gruncie badań nad poprawą właściwości użytkowych opracowywanego własnego materiału kompozytowego i rozszerzeniem możliwości jego stosowania do rekonstrukcji głębszych ubytków. W ramach realizacji tego celu otrzymano dwie grupy nowych, nie stosowanych dotąd w stomatologii zachowawczej monomerów metakrylanowych.

W toku prac nad poprawą stabilności i obniżeniem wodochłonności WMK zsyntezowano szereg nowych monomerów z grupy tzw. monomerów uretanowo-metakrylanowych opartych na adduktach monometakrylanów glikoli oligoetylenowych z izocyjanianami [6, 7, 8]. Z kolei, w ramach opracowywania oryginalnego własnego pośredniego materiału adhezyjnego, otrzymano nowe reaktywne monomery z grupy tzw. "komonomerów aktywnych powierzchniowo", na bazie produktów reakcji metakrylanu glicydu z kwasami aminobenzoesowymi [9, 10]. Obie te grupy związków, oprócz potencjalnego znaczenia praktycznego, stanowią interesujący obiekt dla badania zależności pomiędzy strukturą chemiczną i właściwościami fizykochemicznymi a cechami użytkowymi sporządzonych na ich bazie materiałów rekonstrukcyjnych.

WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO AUTORA TEMATYCZNIE ZWIĄZANEGO Z ROZPRAWĄ

1. M.Gibas, L.Ilewicz, W.Pradellok, H.Szenowski: Materiały kompozytowe w stomatologii zachowawczej. W: Problemy biocybernetyki i inżynierii biomedycznej, red. M.Nałęcz, t. 4: Biomateriały, red. H.Kuś, WKiŁ, Warszawa 1990, s. 125.

2. H.Szenowski, M.Gibas, L.Ilewicz, W.Pradellok: Composite material for restoring tooth tissue - preparation and preliminary biological evaluation, Chem.Stosow., 34, 59 (1990).

3. M.Gibas, J.Łukaszczyk, W.Pradellok: Evaluation of some polyacrylic biomaterials for medical applications, Pol.J.Appl.Chem., praca w druku (1995).

4. M.Gibas, W.Pradellok, J.Solich: Sposób otrzymywania wypełniacza organiczno-nieorganicznego do stomatologicznych materiałów kompozytowych. Zgłoszenie patentowe nr P 297255 (1992).

5. M.Gibas: Zastosowanie sieciowanych rodnikowo układów metakrylanowych w stomatologii zachowawczej, Wiad. Chem., 48, 593÷631 (1994).

6. M.Gibas: Long-term observations of the stability of dental composite material, Pol.J.Appl.Chem., praca w druku (1995).

7. M.Gibas, B.Szapska: Preparation of dental composite material with low water sorption, Pol.J.Appl.Chem., 37, 277 (1993).

8. M.Gibas: Sposób otrzymywania kompozycji metakrylanowej o obniżonej wodochłonności zwłaszcza na potrzeby stomatologii. Zgłoszenie patentowe nr P 296857 (1992).

9. M.Gibas: Synthesis of new "Surface-Active Comonomers" for potential application in dentistry, Pol.J.Appl.Chem., praca przyjęta do druku.

10. M.Gibas: Pochodne kwasów aminobenzoesowych podstawione grupą 2-hydroksy-3-metakryloiloksypropylową. Zgłoszenie patentowe nr P 299605 (1993).

WYKAZ NAJCZĘŚCIEJ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

ADA - American Dental Association

5AS - kwas 5-aminosalicylowy

5AS-GMA - produkt addycji kwasu 5-aminosalicylowego do metakrylanu glicydu

BHT - 2,6-di-t-butylo-p-krezol (butylowany hydroksytoluen)

bis-GMA - 2,2-bis[4,4-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropoksy)fenylo]propan

BuI - izocyjanian n-butylowy

DBTDL - dilaurynian dibutylocyny

DCRM - Dental Composite Restorative Material

DEG - glikol dietylenowy

DEGDMA - dimetakrylan glikolu dietylenowego

DEGMMA - monometakrylan glikolu dietylenowego

DMPT - N,N-dimetylo-p-toluidyna

DSC - różnicowa kalorymetria skaningowa

EG - glikol etylenowy

EGDMA - dimetakrylan glikolu etylenowego

GMA - metakrylan glicydu

GPC - chromatografia żelowa

HEMA - metakrylan hydroksyetylowy

HMDI - heksametylenodiizocyjanian

1H NMR - magnetyczny rezonans jądrowy protonowy

HQME - eter monometylowy hydrochinonu

IR - podczerwień

ISO - International Organization for Standardization

MAc - kwas metakrylowy

MF - microfilled

MMA - metakrylan metylu

MS - spektrometria masowa

NM5AS - kwas N-metakryloilo-5-aminosalicylowy

OEG - glikol oligoetylenowy

OEGDMA - dimetakrylan glikolu oligoetylenowego

OEGMMA - monometakrylan glikolu oligoetylenowego

PABA - kwas p-aminobenzoesowy

PABA-GMA - produkt addycji kwasu p-aminobenzoesowego do metakrylanu glicydu

PAS - kwas p-aminosalicylowy

PAS-GMA - produkt addycji kwasu p-aminosalicylowego do metakrylanu glicydu

PMMA - poli(metakrylan metylu)

SAC - surface active comonomer

SKMR - stomatologiczne kompozytowe materiały rekonstrukcyjne

TEG - glikol trietylenowy

TEGDMA - dimetakrylan glikolu trietylenowego

TEGMMA - monometakrylan glikolu trietylenowego

THF - tetrawodorofuran

TLC - chromatografia cienkowarstwowa

TTEG - glikol tetraetylenowy

TTEGDMA - dimetakrylan glikolu tetraetylenowego

TTEGMMA - monometakrylan glikolu tetraetylenowego

UDMA - monomer uretanowo-metakrylanowy

2. ZASTOSOWANIE SIECIOWANYCH RODNIKOWO UKŁADÓW METAKRYLANOWYCH W STOMATOLOGII ZACHOWAWCZEJ

(PRZEGLĄD LITERATUROWY)

2.1. WSTĘP

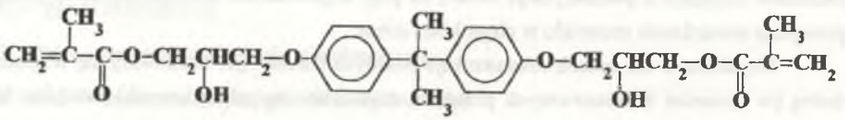
Idea rekonstrukcji twardych tkanek zęba przez zainicjowanie polimeryzacji rodnikowej wewnątrz wypełnionego monomerem ubytku powstała we wczesnych latach czterdziestych. Zastosowano w tym celu chemoutwardzalny układ dwuskładnikowy, tzw. szybkopolimeryzujące masy akrylanowe. Pierwszy składnik, płynny, stanowił metakrylan metylu (MMA) zagęszczony poli(metakrylanem metylu) (PMMA) z dodatkiem trzeciorzędowej aminy aromatycznej. Drugi składnik, proszkowy, to suspensyjny PMMA z dodatkiem nadtlenku benzoilu. Po wymieszaniu obu składników do konsystencji pasty materiał wprowadzano do ubytku. Wskutek kontaktu inicjatora nadtlenkowego z pełniącą funkcję przyspieszacza (aktywatora) III-rzędową aminą następuje generowanie wolnych rodników inicjujących polimeryzację MMA, co przy odpowiednim doborze stężeń reagentów powoduje utwardzenie materiału w ciągu kilku minut.

Uzyskane w ten sposób rekonstrukcje twardych tkanek zęba cechowały się względnie dobrą (w stosunku do stosowanych przedtem materiałów wypełnieniowych) estetyką, lecz okazały się mało trwałymi. Podstawową tego przyczyną był znaczny skurcz polimeryzacyjny metakrylanu metylu, powodujący "wypadanie" wypełnień. Ponadto, wskutek niepełnej konwersji, w wypełnieniu pozostawał w znacznej ilości resztkowy monomer, który jako związek o stosunkowo małej masie cząsteczkowej łatwo penetrował w kierunku miazgi zębowej. Utwardzony materiał miał zbyt duży w stosunku do tkanki zęba współczynnik rozszerzalności cieplnej i niezbyt korzystne cechy wytrzymałościowe. Mankamenty te spowodowały, że ten typ materiałów rekonstrukcyjnych dość szybko został wycofany z powszechnego użytku [11 ÷ 15]. Warto nadmienić jednak, że chemoutwardzalny układ MMA/PMMA do dziś stosowany jest w chirurgii jako klej kostny [16], a utwardzany termicznie jest podstawowym materiałem w protetyce stomatologicznej [17].

W latach pięćdziesiątych podjęto próbę zastosowania żywic epoksydowych jako lepiszcza dla proszku ze szkła kwarcowego w zastosowaniu do uzupełniania ubytków zębowych [15, 18]. Układ ten cechował się niewielkim skurczem polimeryzacyjnym i zadowalającymi właściwościami mechanicznymi. Okazało się jednak, że materiały te wykazują słabą adhezję do tkanek zęba w wilgotnych warunkach jamy ustnej, a utwardzanie materiału jest zbyt powolne, jak na wymagania kliniczne. W rezultacie, żywice epoksydowe nie znalazły powszechnego zastosownia w stomatologii. Tym niemniej, w toku tych badań powstała idea stomatologicznych materiałów kompozytowych, zwanych też materiałami złożonymi, które w wielu różnych wariantach są obecnie najważniejszymi materiałami rekonstrukcyjnymi w stomatologii zachowawczej [19, 20].

2.2. STOMATOLOGICZNE KOMPOZYTOWE MATERIAŁY REKONSTRUKCYJNE (SKMR)

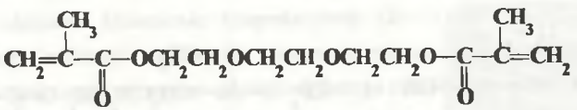
Kluczowym momentem, uważanym powszechnie za początek ery kompozytów dentystycznych, było zsyntezowanie przez Bowena [21] 2,2-bis[4,4-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropoksy)fenylo]propanu, czyli tzw. żywicy bis-GMA (1). Znamienne jest, że jest to do dzisiaj najpowszechniej stosowany w stomatologii zachowawczej monomer metakrylanowy.



bis-GMA **(1)**

Podstawową zaletą żywicy bis-GMA, dla której zastosowano ją jako monomer wiążący w kompozycie stomatologicznym, jest jej niewielki skurcz polimeryzacyjny, wynikający z dużej masy cząsteczkowej tego monomeru (6.4% dla czystej żywicy przy 24.8% dla metakrylanu metylu [22]). Bis-GMA nadaje również kompozytowi wysokie parametry wytrzymałościowe dzięki obecności segmentu dianowego, a obecność hydrofilnych grup hydroksylowych zapewnia dobrą adhezję do twardych tkanek zęba. Negatywną cechą użytkową, wynikającą m.in. z obecności grup OH, jest natomiast bardzo duża lepkość tego monomeru, narzucająca konieczność stosowania go w kompozycji z tzw. reaktywnym rozcieńczalnikiem (monomerem rozcieńczającym), czyli innym monomerem metakrylanowym będącym cieczą o małej lepkości. Kompozycję taką nazwano spoiwem ("binder"). Jako monomer rozcieńczający stosowano początkowo metakrylan metylu [21 ÷ 23], wkrótce jednak został on zastąpiony przez dimetakrylany glikoli [22], z których do dzisiaj

najpowszechniej stosowany jest TEGDMA - dimetakrylan glikolu trietylenowego (2) [1, 2, 11÷14, 24, 25]:



TEGDMA **(2)**

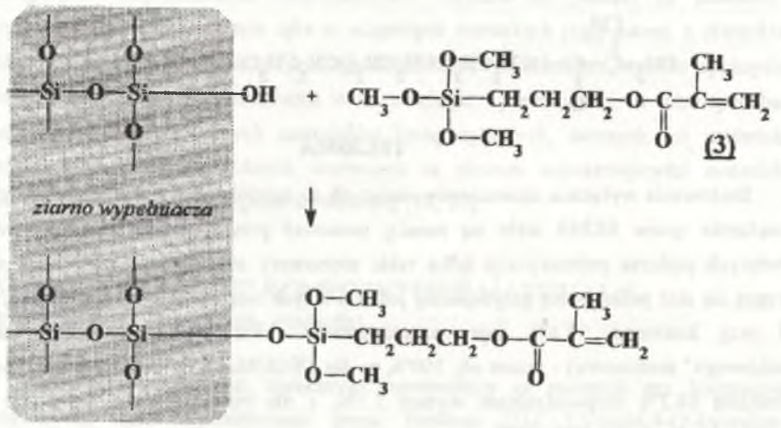
Stosowanie wyłącznie monomerów mających co najmniej dwa wiązania podwójne do sporządzania spoiw SKMR stało się zasadą, ponieważ przy niepełnej konwersji wiązań podwójnych podczas polimeryzacji tylko takie monomery mają szansę wbudować się w tworzącą się sieć polimerową przynajmniej jednym z tych wiązań [25]. Przykładowo, o ile MM przy konwersji 98.6% daje rozpuszczalność 1.3% (będącą miarą zawartości "resztkowego" monomeru) - razem ok. 100%, to dla TEGDMA przy konwersji wiązań C=C wynoszącej 68.2% rozpuszczalność wynosi 2.1%, a dla bis-GMA przy konwersji 56% rozpuszczalność wynosi 0.1% [22].

Spoiwo, czyli ciekła kompozycja monomerów metakrylanowych, stanowi pierwszy, podstawowy składnik SKMR, odpowiedzialny za zdolność materiału do przejścia od półpłynnej konsystencji umożliwiającej szczelne wypełnienie ubytku w stałą, twardą masę. Drugim podstawowym składnikiem jest wypełniacz nieorganiczny lub organiczno-nieorganiczny. Nadaje on kompozytowi podstawowe parametry wytrzymałościowe, odporność na ścieranie i cechy estetyczne, upodabniające materiał wizualnie do naturalnej tkanki zęba. Oba te składniki, zmieszane fabrycznie bądź tuż przed użyciem do konsystencji półpłynnej pasty, wprowadza się do ubytku, w którym następuje inicjowana chemicznie lub fotochemicznie polimeryzacja monomerów spoiwa. Powstaje trójwymiarowa sieć polimerowa, czyli matryca organiczna, w której zawieszone są ziarna wypełniacza [1, 2, 11÷14, 25].

2.3. WYPEŁNIACZE STOSOWANE W SKMR

W klasycznym kompozycie Bowena [21] zastosowano jako wypełniacz drobno zmielone szkło kwarcowe. Równolegle zaczęto stosować krystaliczny kwarc, korund i różne gatunki szkła w postaci proszku o uziarnieniu zazwyczaj poniżej 44 μm. Wszystkie wypełniacze nieorganiczne poddawane są procesowi preparacji powierzchniowej, czyli tzw. silanizowania. Operacja ta ma na celu naniesienie na powierzchnię ziaren monomolekularnej warstwy związku krzemoorganicznego zawierającego wiązanie podwójne. Jego zadaniem jest

związanie chemiczne obu faz: organicznej i nieorganicznej. Najpowszechniej stosowany jest γ-metakryloiloksypropylotrimetoksysilan (3, Silan A-174, Union Carbide).



(3)

Postulowany mechanizm działania środka silanizującego polega na chemicznym związaniu się z grupami hydroksylowymi na powierzchni ziaren wypełniacza podczas operacji silanizowania, a następnie na kopolimeryzacji wiązania podwójnego silanu z grupami metakrylowymi monomerów spoiwa [1, 2, 21, 24, 25]. Parametry wytrzymałościowe kompozytu opartego np. na silanizowanym kwarcu mogą być nawet o ok. 100% wyższe niż przy pominięciu procesu preparacji [2].

Wypełniacze nieorganiczne o uziarnieniu do kilkudziesięciu mikrometrów klasyfikuje się obecnie jako "makrowypełniacze". Najczęściej stosowanym wypełniaczem z tej grupy jest proszek kwarcowy, stosowany w takich renomowanych kompozytach handlowych, jak "Concise Composite" (3M), "Adaptic" (Johnson & Johnson) czy też popularny do niedawna w kraju "Evicrol" (SPOFA) [26].

Kompozyty "makrowypełnione" cechują się dobrymi własnościami mechanicznymi, małym skurczem polimeryzacyjnym, niską wodochłonnością i rozpuszczalnością. Wynika to z wysokiej zawartości fazy nieorganicznej (70 ÷ 80 % wagowych). Wadą ich jest natomiast brak zdolności do polerowania, gdyż przy obróbce mechanicznej twarde ziarna wypełniacza wyrywane są z miękkiej matrycy organicznej, co prowadzi do mikrochropowatości sprzyjającej rozwojowi drobnoustrojów jamy ustnej, a w konsekwencji do trwałych przybarwień. Jeśli nawet nie stosuje się zabiegu polerowania wypełnienia po utwardzeniu, lecz kształtuje się go za pomocą formówek z tworzywa sztucznego, to wprawdzie uzyskuje się gładką powierzchnię, jednak z czasem wskutek różnicy w odporności na ścieranie pomiędzy wypełniaczem i matrycą mikrochropowatość pojawia się i pogłębia dając ten sam efekt.

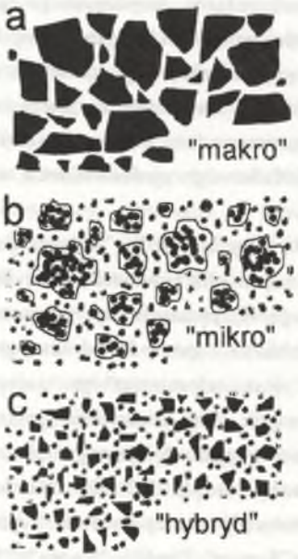
W poszukiwaniu materiałów o trwałej estetyce zastosowano jako wypełniacz submikronową bezpostaciową krzemionkę pirolityczną, o uziarnieniu poniżej 0.1 μm, np. Aerosil R972 (Degussa). Ze względu na bezpostaciowość i mały rozmiar ziarna takiego "mikrowypełniacza", uzyskany kompozyt bardzo dobrze się poleruje. Niezwykle rozwinięta powierzchnia właściwa krzemionki bezpostaciowej (20 ÷ 120 m^2/g) powoduje, że mikrowypełniacz "wchłania" spoiwo w znacznym stopniu i aby wytworzyć pastę o odpowiedniej konsystencji, nie można uzyskać większego udziału fazy nieorganicznej niż 40% wagowych. W konsekwencji powoduje to większy skurcz polimeryzacyjny, gorsze cechy wytrzymałościowe oraz większą wodochłonność i rozpuszczalność w stosunku do kompozytów opartych o "makrowypełniacze".

Walory estetyczne "mikrowypełnionych" kompozytowych materiałów rekonstrukcyjnych zdecydowały jednak, iż mimo tych wad rozpowszechniły się one w latach osiemdziesiątych w praktyce stomatologicznej w zastosowaniu do zębów przednich i w ubytkach przyszyjkowych, gdzie wysoka wytrzymałość nie jest tak konieczna, przy czym zastosowano rozwiązanie pozwalające w istotny sposób zmniejszyć skurcz polimeryzacyjny. Wynalazek polegał na otrzymaniu usieciowanego polimeru organicznego w postaci cząstek o rozmiarach "makrowypełniacza" wypełnionych "mikrowypełniaczem" nieorganicznym. Taki mieszany, kompozytowy, organiczno-nieorganiczny wypełniacz można wymieszać ze spoiwem do konsystencji pasty w stosunku wagowym nawet 3:1, a więc zapewniającym mniejszy skurcz polimeryzacyjny. Spoiwo spęcznia cząstki usieciowanego polimeru organicznego i po utwardzeniu kompozytu powstaje sieć typu IPN (Interpenetrating Polymer Network). Wypełnienia takie można bardzo dobrze polerować, gdyż twardość matrycy powstałej przez spolimeryzowanie spoiwa jest zbliżona do twardości ziaren wstępnie usieciowanego polimeru, zawierającego drobno rozproszoną fazę nieorganiczną w postaci bezpostaciowej krzemionki pirolitycznej. W celu dodatkowego ujednorodnienia materiału krzemionkę dodaje się również do spoiwa.

Wypełniacz organiczno-nieorganiczny, zawierający do 40% "mikrowypełniacza" nieorganicznego, otrzymuje się przez polimeryzację suspensyjną monomerów akrylowych w obecności difunkcyjnego komonomeru sieciującego i preparowanej powierzchniowo krzemionki pirolitycznej. Istotnym problemem jest uzyskanie odpowiednio drobnej granulacji, na ogół do kilkudziesięciu mikrometrów, oraz równomiernego rozproszenia "mikrowypełniacza" w "makro" cząstkach organicznych. Aby to uzyskać, polimeryzację prowadzi się pod ciśnieniem (5 barów) w obecności specjalnych dyspergatorów, głównie kopolimerów kwasu metakrylowego z metakrylanem metylu [27÷30]. Na bazie tak otrzymanych wypełniaczy produkowane są materiały kompozytowe typu "MF" ("microfilled"), m.in. renomowanej firmy Vivadent ("Isopast", "Isofil", "Isocap", "Heliosit", "Heliomolar", "Dentosit" i in.) [26].

Alternatywnym sposobem otrzymania wypełniacza do kompozytu typu "MF" jest polimeryzacja blokowa zhomogenizowanej mieszanki monomerów z krzemionką pirolityczną, a następnie kruszenie produktu i mielenie do odpowiedniej granulacji [31].

Połączenie zalet klasycznych kompozytów opartych na "makrowypełniaczach" (dobre własności mechaniczne, wysoki stopień wypełnienia, a przez to mały skurcz polimeryzacyjny, mała wodochłonność i rozpuszczalność) oraz typu "MF" (dobra polerowalność, estetyka) uzyskano w tzw. układach hybrydowych, na których oparte są najnowsze generacje kompozytów stomatologicznych. "Hybrydy" zawierają zarówno "mikrowypełniacz", jak i "makrowypełniacz", przy czym ten ostatni zwykle ma granulację drobniejszą niż klasyczne kompozyty typu "makro" [32 ÷ 37]. Wskutek silnej konkurencji na rynku materiałów stomatologicznych producenci prześcigają się w udoskonalaniu swoich wyrobów, czego objawem jest np. obniżanie rozmiarów uziarnienia składnika "makro" hybrydu. Przykładowo, "Alfacomp" (VOCO) zawiera makrowypełniacz o uziarnieniu do 30 μm i mikrowypełniacz o średnim ziarnie 0.1 μm. W kompozycie hybrydowym "P-30" (3M) składnik "makro" ma uziarnienie 1 ÷ 5 μm. Obecnie pojawiają się na rynku tzw. "mikrohybrydy" zawierające wypełniacze o uziarnieniu nie przekraczającym 1 μm, np. "Brilliant" (Coltene AG), "Prisma APH" (Dentsply), "Visiodispers" (Espe), "Compa Molar" (Wilde), "Herculite XR" (Kerr), "Charisma" (Kulzer), i in. [26].



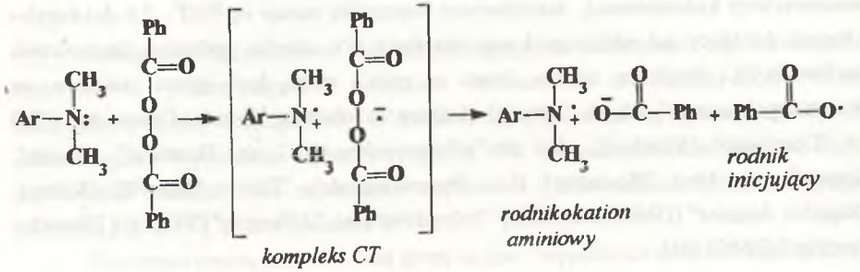
Rys.2.1. Porównanie rozmiarów ziaren wypełniacza w podstawowych typach kompozytów stomatologicznych: (a) kompozyt "klasyczny" z makrowypełniaczem o uziarnieniu do kilkudziesięciu mikrometrów, (b) kompozyt typu "MF" (microfilled) - submikronowa (tzn. o uziarnieniu poniżej 1 mikrometra) krzemionka pirolityczna zawieszona zarówno w spoiwie, jak i w cząstkach usieciowanego polimeru organicznego o rozmiarach "makro", (c) kompozyt "hybrydowy", zawierający ziarna "makro" o rozmiarze do kilku μm i submikronową krzemionkę pirolityczną
Fig.2.1. Comparison of the filler particle size in basic types of dental composites: (a) "classic" composite with macrofiller sized up to few tens of micrometers, (b) "MF" type composite (microfilled) - submicroscopic (i.e. below 1 μm) pyrogenic silica suspended both in the binder and in the particles of crosslinked organic polymer of "macro" size, (c) "hybride" composite containing "macro" particles sized up to few micrometers and submicroscopic pyrogenic silica

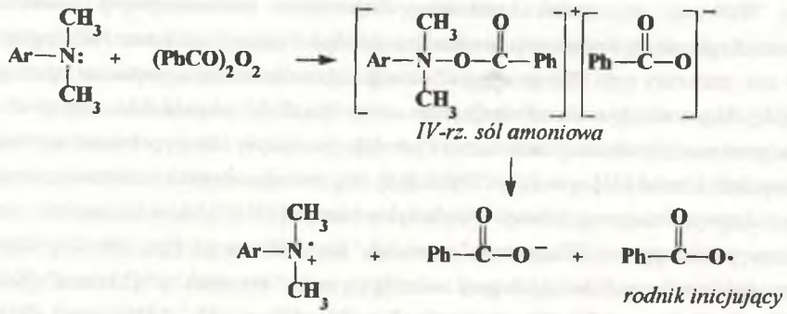
Ważnymi z punktu widzenia diagnostyki stomatologicznej materiałami rekonstrukcyjnymi są kompozyty zawierające składnik będący kontrastem radiologicznym, czyli tzw. materiały typu "X-ray opaque". Stosuje się tu domieszkę wypełniacza opartego na specjalnych gatunkach szkła zawierającego atomy "ciężkich" pierwiastków. Są to zwykle szkła oparte na glinokrzemianach baru [35 ÷ 40]. Stosuje się też wypełniacze zawierające cyrkon, hafn i tantal [41] oraz stront i cynk [25]. Najczęściej materiał kontrastowy stosuje się jako makrowypełniaczowy składnik układu hybrydowego [35, 37] lub w mieszaninie z innym makrowypełniaczem w "klasycznym" materiale kompozytowym [26, 38, 39]. Spośrod materiałów handlowych do tej kategorii zaliczają się m.in. "Twinlook" i "Charisma" (Kulzer), "Brilliant" (Coltene AG), "Prosthodent" (Lee Pharmaceuticals), "Alfacomp" (VOCO), "Unifil" (Sci-Pharm), i in. [26].

2.4. UKŁADY INICJUJĄCE I POSTACIE HANDLOWE SKMR

Kompozytowe materiały rekonstrukcyjne stosowane w stomatologii wytwarza się w postaci dwuskładnikowych układów chemoutwardzalnych lub jako jednoskładnikowe materiały światłoutwardzalne.

Inicjowanie polimeryzacji monomerów spoiwa w układach chemoutwardzalnych realizowane jest za pomocą układów redoks złożonych z nadtlenku organicznego, zwykle nadtlenku benzoilu, oraz trzeciorzędowej aminy aromatycznej pełniącej rolę aktywatora (przyspieszacz, akcelerator). W praktyce najczęściej stosuje się N,N-dimetylo-p-toluidynę (DMPT), N,N-dihydroksyetylo-p-toluidynę (DHEPT) oraz N,N-dimetylo-3,5-ksylidynę [11 ÷ 14, 25, 42, 43]. Jeden ze składników materiału zawiera inicjator, a drugi aktywator. Po zmieszaniu obu składników następuje kontakt nadtlenku z aminą, wskutek czego generowane są wolne rodniki inicjujące polimeryzację monomerów spoiwa. Postulowany mechanizm zachodzących w układzie reakcji zakłada tworzenie przejściowego kompleksu z przeniesieniem ładunku (kompleks CT) lub czwartorzędowej soli amoniowej [42].





IV-rz. sól amoniowa

rodnik inicjujący

Pierwsze SKMR wytwarzano w tzw. układzie "płyn - proszek", analogicznym do wspomnianego we wstępie układu MMA - PMMA. Część płynną takiego układu stanowi spoiwo organiczne, będące kompozycją monomerów metakrylanowych, z dodatkiem aktywatora aminowego. "Proszek", to preparowany powierzchniowo wypełniacz nieorganiczny (zawsze typu "makro"), powleczony inicjatorem i zawierający domieszkę pigmentów nadających kompozytowi wybrane odcienie barwy zbliżone do naturalnej barwy zęba. Popularnym do niedawna w kraju, dzisiaj coraz rzadziej stosowanym materiałem tego typu, jest czeski "Evicrol" (SPOFA) [26].

Podstawową wadą układu "płyn - proszek" jest niedokładny sposób dozowania składników, a w konsekwencji niemożność zachowania optymalnego stosunku spoiwa do wypełniacza. Trudno jest też w krótkim czasie dokładnie zhomogenizować płyn z proszkiem do jednorodnej pasty przy ręcznym "zarabianiu". Z tej przyczyny, popularniejszą postacią SKMR stał się szybko układ "pasta - pasta" [24], w którym oba składniki są zawierającymi zarówno spoiwo, jak i wypełniacz pastami, utartymi i dokładnie shomogenizowanymi fabrycznie, przy czym jedna z past zawiera inicjator, a druga aktywator. Pigmenty dodaje się tylko do pasty z aktywatorem, gdyż tlenki metali (stosowane najczęściej w tym celu) katalizują rozkład nadtlenku. W obu pastach (podobnie jak w składniku płynnym układu "płyn - proszek") znajdują się też dodatki stabilizujące, takie jak inhibitory (hydrochinon, eter monometylowy hydrochinonu), antyutleniacze (najczęściej stosuje się BHT - 2,6-di-t-butylo-p-krezol, działający też inhibitująco) oraz absorbery UV, zwykle pochodne benzotriazolu (np.Tinuvin-P). Handlowe układy "pasta - pasta" mogą być oparte zarówno na "makrowypełniaczach", tak jak "Adaptic" (Johnson & Johnson), "Concise Composite" (3M) lub "Compocap" (Vivadent), jak i na "mikrowypełniaczach", np. "Isomalar", "Isocap", "Isopast" (Vivadent), "Restodent" (Lee Pharmaceuticals), "Estic Microfill" (Kulzer), "Superlux Anterior" (DMG) oraz układy "hybrydowe", np. "Alfacomp" (VOCO) i "Superlux Posterior" (DMG) [26].

Wadą typowych układów "pasta - pasta" jest niemożliwość ingerencji w konsystencję materiału, narzuconą przez recepturę fabryczną (łatwe do realizacji w układzie "płyn - proszek"). Rozwiązaniem kompromisowym jest postać "pasta - płyn", zastosowana w materiałach "Unifil" (SciPharm) i "Smile" (Kerr), gdzie zmiana proporcji składników umożliwia zmianę konsystencji, a ponadto również czasu utwardzania kompozytu [26].

Głównym mankamentem wszystkich chemoutwardzalnych układów dwuskładnikowych jest konieczność dość precyzyjnego dozowania składników i ich mieszania przed użyciem, a przede wszystkim ograniczony czas pozostający na uformowanie kompozytu w ubytku przed jego spolimeryzowaniem. Wady tej nie mają materiały światłoutwardzalne [25, 44, 45]. Produkuje się je w postaci jednej pasty, zawierającej układ fotoinicjujący, a utwardzanie następuje w dowolnym czasie po naświetleniu skondensowaną wiązką światła ze specjalnego urządzenia światłowodowego.

Pierwsze światłoutwardzalne SKMR, wprowadzone do użycia w 1973 r., wykorzystywały promieniowanie ultrafioletowe o długości fali w zakresie 320 ÷ 400 nm [45]. Jako fotoinicjatory stosowano pochodne benzoiny, benzilu i benzofenonu w obecności tzw. czynnika redukującego - III-rzędowej aminy [46]. Ze względu na szkodliwe odziaływanie UV na organizm [44], materiały te zostały zastąpione dość szybko (od 1978 roku) przez analogiczne układy utwardzalne światłem widzialnym z zakresu 400 ÷ 500 nm, najczęściej 470 ÷ 490 nm, które stosuje się do dzisiaj. Możliwe to było dzięki opracowaniu układów fotoinicjujących czułych na ten zakres fali. Najskuteczniejszym fotoinicjatorem VIS stosowanym we współczesnych materiałach światłoutwardzalnych jest kamforchinon, a jako reduktor stosuje się benzoesan lub metakrylan N,N-dimetyloaminoetylowy i metylodietanoloaminę [25, 47, 48]. Handlowe światłoutwardzalne SKMR są najczęściej układami typu "MF" lub hybrydowymi, np. "Heliosit" i "Heliomolar" (Vivadent), "CuRay-Fil" (SciPharm), "Silux" i "P-30" (3M), "Prisma APH" (Dentsply), "Superlux Solar" i "Superlux Molar" (DMG), "Lumifor" (Bayer), "Polofil" (VOCO) i in. [26]

2.5. MATERIAŁY NIEWYPEŁNIONE I NISKOWYPEŁNIONE

Kompozyty są podstawowymi stomatologicznymi materiałami rekonstrukcyjnymi opartymi na polimeryzujących rodnikowo monomerach metakrylanowych. Według klasyfikacji przyjętej w normie ISO, [49] materiał tego typu uważa się za kompozytowy, jeśli udział wagowy wypełniacza wynosi co najmniej 50%. W praktyce stomatologicznej stosuje się również materiały nie zawierające wypełniacza ("niewypełnione") lub zawierające niewielką jego ilość ("niskowypełnione").

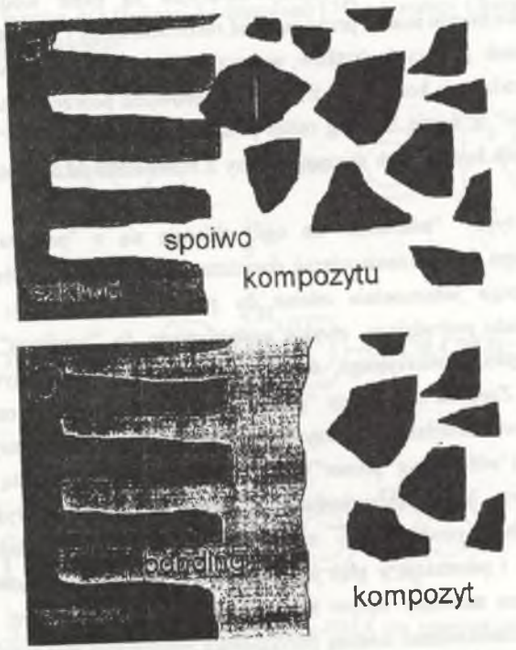
Pierwszym typem materiału z tej grupy są tzw. "wypełniacze szczelin" ("pit & fissure sealants"), zwane też "lakami dentystycznymi" [13, 14, 17]. Są to w zasadzie same spoiwa,

oparte na kompozycjach monomerów metakrylanowych, stosowane w postaci chemoutwardzalnych układów dwuskładnikowych ("płyn - płyn", jak np. "Fissure-Sealer", SciPharm) lub światłoutwardzalnych jednoskładnikowych ("Helioseal", Vivadent; "Fissurit", VOCO), opartych na układach inicjujących analogicznych do stosowanych w SKMR. Materiały te aplikuje się przez malowanie na wytrawione szkliwo w celach zapobiegawczych, gdyż wszelkie bruzdy, szczeliny i zagłębienia na powierzchni szkliwa są najczęściej miejscami rozwoju próchnicy zębów. Wypełniacze szczelin często zawierają dodatek substancji uwalniających fluor, co potęguje efekt profilaktyczny [14, 17, 50]. Mogą również zawierać barwniki organiczne dla poprawy estetyki uzębienia [51].

Materiałami podobnymi do laków dentystycznych, lecz gęstszymi, są tzw. "opakery" ("opaquers") lub materiały typu "paint-on", np. "CuRay Match" i "CuRay Mask" (SciPharm). Są to chemo- i światłoutwardzalne kompozycje metakrylanowe zawierające dodatek kilku do kilkunastu procent pigmentów, przeznaczone do powlekania ("lakierowania") szkliwa w celach czysto kosmetycznych, np. do zamaskowania egzo- i endogennych przebarwień tkanek zęba. Często zawierają dodatek pigmentów fluorescencyjnych [52, 53].

O ile laki dentystyczne i "opakery" są materiałami stosowanymi na powierzchnie zdrowych lub wyleczonych zębów w celach profilaktycznych lub kosmetycznych, to znacznie ważniejszymi z punktu widzenia stomatologii zachowawczej materiałami niewypełnionymi są tzw. "bonding agents" i "adhesives". Przeznaczone są one w postaci międzywarstwy jako "materiał pośredni", lub "pośredni system wiążący" pomiędzy wypreparowaną powierzchnię zęba a SKMR w celu poprawy trwałości wykonanej rekonstrukcji [20]. Wprowadzenie tych materiałów do praktyki stomatologicznej wiąże się ściśle z rozwojem kolejnych generacji SKMR i rozszerzeniem zakresu ich stosowania. Okazało się bowiem np., że zwiększenie udziału wypełniacza w materiale kompozytowym daje szereg korzyści (zmniejszenie skurczu polimeryzacyjnego, obniżenie wodochłonności i poprawa własności wytrzymałościowych), przy czym jednocześnie pogarsza się związanie kompozytu ze szkliwem. Wynika to z mechanizmu wiązania materiału rekonstrukcyjnego do twardych tkanek zęba. Szkliwo, po obróbce mechanicznej, rutynowo trawione jest kwasem fosforowym, co powoduje zwiększenie rozwinięcia powierzchni - tworzą się mikrokanaliki o średnicy kilku mikrometrów i głębokości do 30 μm [54]. Po zaaplikowaniu materiału kompozytowego w postaci pasty, spoiwo wnika w kanaliki i polimeryzuje wewnątrz nich, "zakotwiczając" niejako rekonstrukcję w ubytku na zasadzie tzw. "mikroretencji mechanicznej" ("mechanical interlocking", "mechanical keying") [55 ÷ 57]. Ziarna wypełniacza, które są wymiarowo większe od średnicy kanalików, mogą je blokować uniemożliwiając tym samym penetrację spoiwa. Im gęstsza jest pasta, tym bardziej prawdopodobne jest to zjawisko i tym trudniejsze jest uzyskanie dobrej "mikroretencji", gorsza jest tzw. szczelność brzeżna, a w konsekwencji większe prawdopodobieństwo utraty wypełnienia.

W celu poprawy związania kompozytu ze szkliwem, szczególnie przy dużej zawartości wypełniacza, stosuje się materiały pośrednie ("bonding agents"). Są to dwuskładnikowe chemoutwardzalne lub jednoskładnikowe światłoutwardzalne materiały niewypełnione, zbliżone właściwościami do "wypełniaczy szczelin". Aplikuje się je na wytrawione szkliwo przed wprowadzeniem kompozytu do ubytku. Monomery materiału pośredniego i spoiwa kompozytu współpolimeryzują tworząc jednorodną usieciowaną matrycę, przy czym zapewniona jest optymalna mikroretencja w głąb wytrawionego szkliwa. Wytrzymałość na rozerwanie takiego połączenia jest bardzo duża, może wynosić nawet ponad 20 MPa [56, 58]. Bardziej znane materiały handlowe tego typu to "Nuva-Seal" (L.D.Caulk), "Concise Enamel Bond" (3M), "Heliobond" (Vivadent), "Estic Bond" (Kulzer), "Polibond", "Polofil Bonding Agent" (VOCO), "Superlux Universal Bond", "Superlux Mono-Light Cure" (DMG), "Clearfil Photo Bond" (Kuraray) i in.



Rys.2.2. Mikroretencja wypełnienia kompozytowego w wytrawionym szkliwie: (a) bez materiału pośredniego - możliwe blokowanie szkliwa przez ziarna wypełniacza, (b) z zastosowaniem niewypełnionej międzywarstwy typu "bonding"

Fig.2.2. Mechanical interlocking of the composite restoration at an etched enamel: (a) without "bonding agent" - enamel may be blocked by filler particles, (b) with an unfilled interlayer of "bonding agent"

Przy rekonstrukcji głębszych ubytków, tzn. z objęciem zębiny, stosowanie bezpośrednio kompozytu lub materiału pośredniego typu "bonding" z kompozytem nie zdaje egzaminu, gdyż złącze wykazuje znikomą lub żadną wytrzymałość mechaniczną w stosunku do tkanki zębinowej [58]. Wynika to z innej budowy szkliwa i zębiny. Szkliwo zawiera 95% hydroksyapatytu, 4% wody i 1% protein [59, 60], podczas gdy w zębinie udział hydroksyapatytu wynosi 69 ÷ 71%, wody 8 ÷ 13%, a protein (głównie kolagenu) 18 ÷ 21%. Po obróbce mechanicznej powierzchnia zębiny pokryta jest wilgotną "warstwą mazistą" ("smear layer"), złożoną z okruchów hydroksyapatytu, protein i wody. Hydrofobowe spoiwo metakrylanowe nie zwilża takiej powierzchni. Stosowanie różnego rodzaju łagodnie działających wytrawiaczy ("conditioners", "cleansers" - w odróżnieniu od stosowanych do szkliwa "etchants") [61, 62] usuwa "warstwę mazistą" odsłaniając kanalikową strukturę zębiny, jednak istnieje tu niebezpieczeństwo podrażnienia miazgi. Początkowo wyłącznie stosowano tzw. "linery", czyli podkłady izolacyjne na bazie wodorotlenku wapnia, zapobiegające podrażnieniu miazgi przez materiał rekonstrukcyjny [58]. Obecnie stosuje się je nadal w przypadkach głębszych ubytków, wykorzystując jednocześnie pewne obszary zębiny w celu poprawy związania kompozytu z tkankami zębowymi poprzez zastosowanie środków z grupy "adhesives", ("dentin bonding resins", "dentin bonding agents", "dentin adhesives") opartych na różnych koncepcjach wiązania zębiny z materiałem rekonstrukcyjnym [55 ÷ 58, 63 ÷ 81].

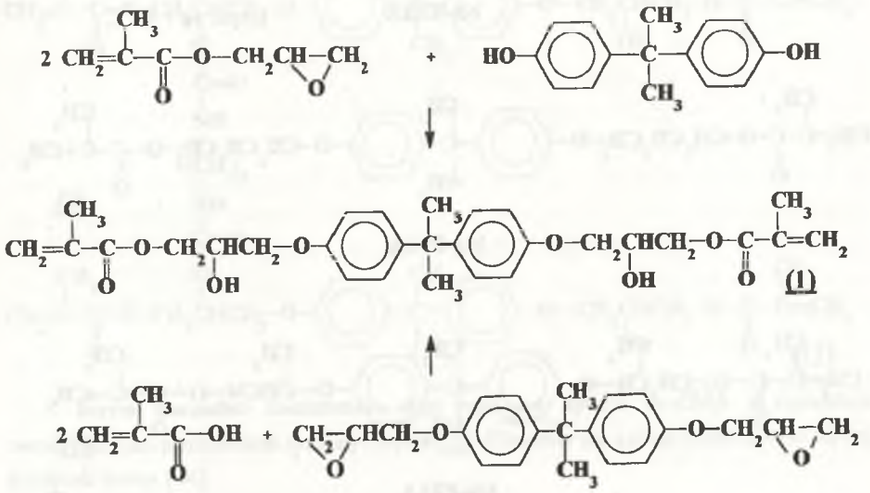
Materiały typu "adhesives" na ogół składają się z "primera", czyli związku potencjalnie zdolnego do tworzenia wiązań chemicznych z hydroksyapatytem lub kolagenem zębiny, zawierającego jednocześnie zdolne do polimeryzacji wiązanie podwójne, oraz właściwego materiału pośredniego, zwykle analogicznego do "bondingu" stosowanego na szkliwo, lecz często zawierającego dodatek monomerów hydrofilnych, reaktywnych względem zębiny. Związek stanowiący "primer" kopolimeryzuje z monomerami materiału pośredniego i spoiwa materiału kompozytowego. Może on być stosowany jednocześnie z "kondycjonerem" ("self-etching primer"), usuwającym warstwę mazistą i otwierającym strukturę kanalikową. Monomer wchodzący w skład "primera" i któryś z monomerów materiału pośredniego powinny być związkami hydrofilnymi dla lepszego zwilżania powierzchni zębiny i penetracji w głąb jej struktury. Wytrzymałość złącza wytworzonego przez taki układ ma znaczący wpływ na poprawę trwałości użytkowej wypełnienia. W podrozdziale 2.6. przedstawione zostaną przykładowe rozwiązania stosowane w materiałach komercyjnych tego typu.

2.6. MONOMERY METAKRYLANOWE STOSOWANE W SKMR I MATERIAŁACH POKREWNYCH

Monomery z "rodziny" bis-GMA

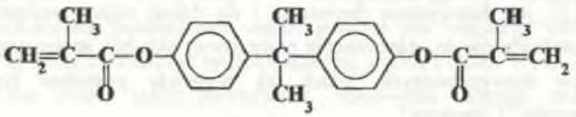
Żywica bis-GMA, czyli 2,2-bis[4,4-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropoksy)-fenylo]propan (1), jest historycznie pierwszym i do dzisiaj najpowszechniej stosowanym monomerem metakrylanowym, stanowiącym podstawowy składnik spoiw większości SKMR oraz materiałów niewypełnionych, takich jak materiały pośrednie typu "bonding", "wypełniacze szczelin" i "opakery".

Monomer ten otrzymuje się w reakcji addycji metakrylanu glicydu (GMA) do 2,2-bis-(4-hydroksyfenylo)propanu (bisfenol-A, dian) lub kwasu metakrylowego (MAc) do eteru diglicydylowego dianu, czyli niskocząsteczkowej żywicy epoksydowej [21, 82 ÷ 85]. Produkują ją m.in. Ivoclar AG (Schaan, Lichtenstein) [74] i Freeman Chemicals (USA, UK) pod nazwą Nupol 46-4005 [29]:



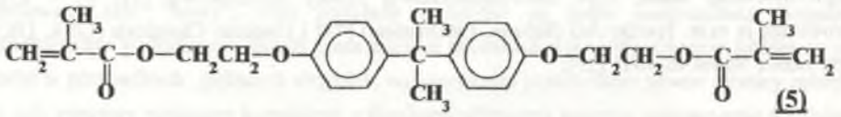
Obok swych niewątpliwych zalet, żywica bis-GMA ma również wiele wad takich, jak wynikająca z obecności grup hydroksylowych hydrofilność, prowadząca do podwyższonej wodochłonności kompozytu, oraz duża lepkość, narzucająca konieczność stosowania tego monomeru w kombinacji z monomerem rozcieńczającym, czyli reaktywnym rozcieńczalnikiem. Ponadto ciekła, ale wysokolepka konsystencja uniemożliwia stosowanie typowych metod oczyszczania po syntezie, takich jak destylacja lub krystalizacja. Niedogodności te spowodowały poszukiwanie monomerów o możliwie zbliżonej strukturze,

zapewniającej dobre właściwości mechaniczne, a wolnych od przynajmniej jednej z ww. wad. Takimi monomerami są dimetakrylan bisfenolu-A (4, BADM, bis-MA) oraz dimetakrylany otrzymane z etoksylowanego (5, bis-EMA, EBA) i propoksylowanego (6, 7, bis-PMA, PBA) dianu, produkowane m.in przez firmę Espe [22, 23, 44, 86]:



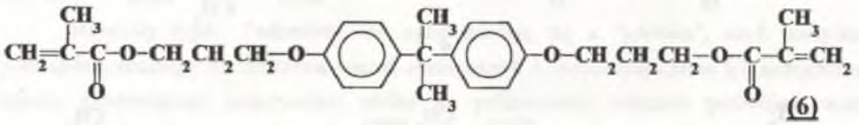
(4)

bis-MA t.topn. 73 ÷ 74°C



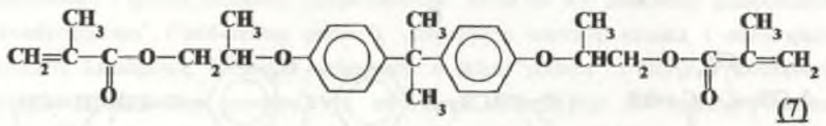
(5)

bis-EMA t.topn. 44 ÷ 45°C



(6)

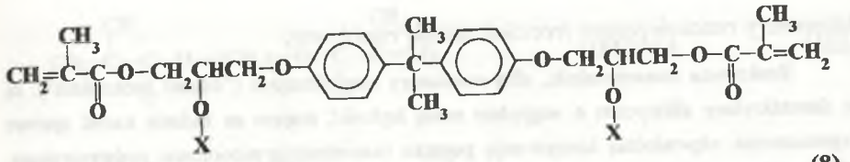
bis-PMA



(7)

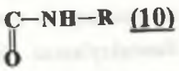
bis-PMA

Alternatywnym sposobem otrzymywania tego typu monomerów jest modyfikacja żywicy bis-GMA, polegająca na poddaniu grup hydroksylowych eteryfikacji (8) lub estryfikacji (9), bądź też na przereagowaniu ich z monoizocyjanianami alifatycznymi (10) [23]. Szczególnie użyteczne są addukty bis-GMA z diizocyjanianami alifatycznymi, np. addukt (11) z heksametylenodiizocyjanianem (HMDI). Znalazły one zastosowanie w niektórych wyrobach firmy L.D.Caulk-Dentsply, np. kompozyt "Nuva-Fil" i materiał pośredni "Nuva-Seal" [47, 87].

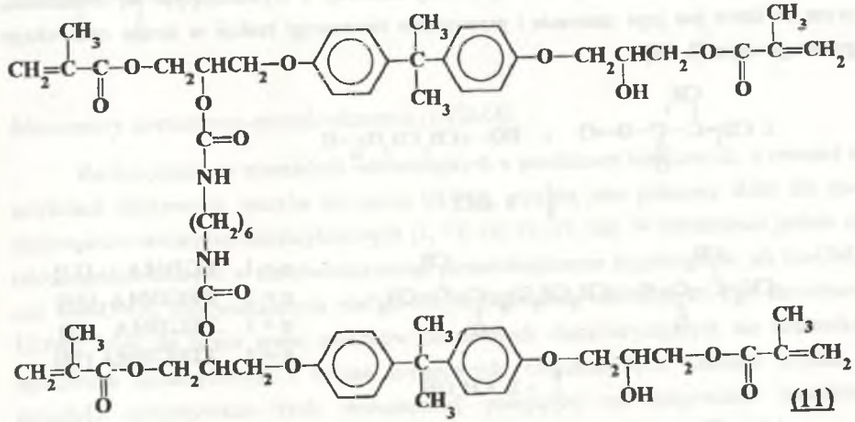


X = R (8)

(9)

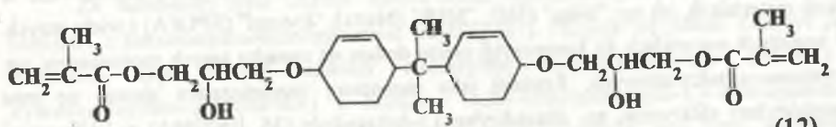


(10)



(11)

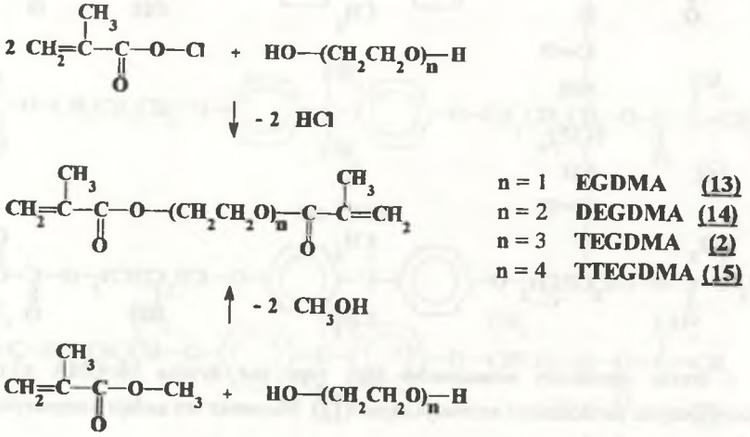
Innym wariantem monomerów tego typu jest żywica bis-GMA z częściowo uwodornionymi pierścieniami aromatycznymi (12). Monomer ten nadaje kompozytowi lepszą stabilność barwy [44].



(12)

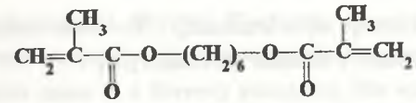
Monomery rozcieńczające (rozcieńczalniki reaktywne)

Reaktywne rozcieńczalniki, albo monomery rozcieńczające ("diluent monomers"), są to dimetakrylany alifatyczne o względnie małej lepkości, mające za zadanie nadać spoiwu organicznemu odpowiednią konsystencję poprzez rozcieńczenie monomeru podstawowego, takiego jak żywica bis-GMA lub jej analogi. Zbyt mała ilość monomeru rozcieńczającego uniemożliwia wprowadzenie dużej ilości wypełniacza, zbyt duża ujemnie wpływa na własności wytrzymałościowe kompozytu. Przykładowo, w kompozycji z bis-GMA udział rozcieńczalnika wynosi zwykle 50 ÷ 30% wagowych. W pierwszym kompozycie Bowena zastosowano w tym celu metakrylan metylu [21 ÷ 23], który bardzo szybko zastąpiono dimetakrylanem glikolu etylenowego (13) [22]. Następnie wprowadzono dimetakrylany wyższych glikoli, z których najpowszechniej stosowany jest dimetakrylan glikolu trietylenowego (2, TEGDMA) [1, 2, 24, 25]. Monomery te można otrzymać w reakcji chlorku metakryloilu z odpowiednim glikolem. Stosuje się również transestryfikację glikolu nadmiarem metakrylanu metylu, który tworzy azeotrop z wydzielającym się metanolem, przez co łatwe jest jego usuwanie i przesuwanie równowagi reakcji w stronę całkowitego przereagowania [2, 88]:

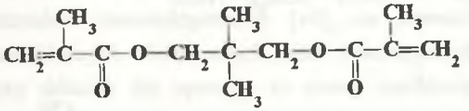


n = 1 **EGDMA** (13)
n = 2 **DEGDMA** (14)
n = 3 **TEGDMA** (2)
n = 4 **TTEGDMA** (15)

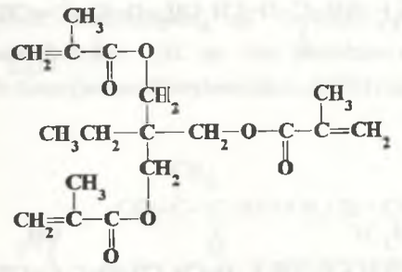
Klasycznym układem jest kompozycja bis-GMA/TEGDMA, którą zastosowano w takich materiałach, jak np: "Silux" (3M), "MFR" (Mertz), "Evicrol" (SPOFA) i wielu innych. W nowszych materiałach do kompozycji często dodaje się ponadto innych monomerów, np. uretanowo-metakrylanowych. Rzadziej jako monomery rozcieńczające stosuje się inne dimetakrylany alifatyczne, np. dimetakrylan 1,6-heksandiolu (16, HMDMA) w "Alfacomp" (VOCO) [26]. Stosowanymi w niektórych materiałach monomerami rozcieńczającymi są dimetakrylan glikolu neopentylowego (17, NPGDMA) i trimetakrylan trimetylolopropanu (18, TMPTMA) [22, 23, 89 ÷ 91]:



HMDMA (16)



NPGDMA (17)



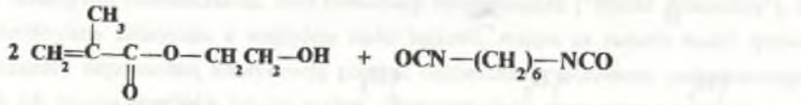
TMPTMA (18)

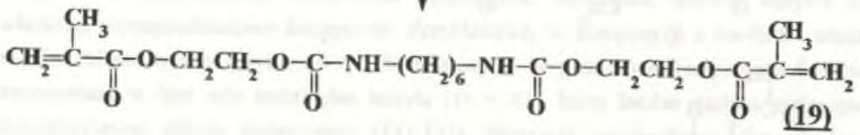
Monomery uretanowo-metakrylanowe (UDMA)

Bardzo często w materiałach informacyjnych o produktach handlowych, a również w artykułach naukowych, spotyka się nazwę UDMA, przyjętą jako potoczny skrót dla tzw. monomerów uretanowo-metakrylanowych [1, 13, 14, 23, 25, 26]. W odróżnieniu jednak od takich ogólnie znanych w materiałoznawstwie stomatologicznym kryptonimów, jak bis-GMA czy TEGDMA, odpowiadających zdefiniowanym strukturom chemicznym, pod akronimem UDMA kryje się liczna grupa związków chemicznych charakteryzujących się obecnością ugrupowań metakrylowych i wiązań uretanowych. Obecność tych ostatnich wynika z metodyki otrzymywania tych monomerów, polegającej na reagowaniu związków zawierających grupy metakrylowe i hydroksylowe z izocyjanianami, zwłaszcza z diizocyjanianami alifatycznymi. Prowadzi to do korzystnego ze względu na skurcz polimeryzacyjny zwiększania masy cząsteczkowej monomerów oraz usuwania niekorzystnych z punktu widzenia wodochłonności grup hydroksylowych.

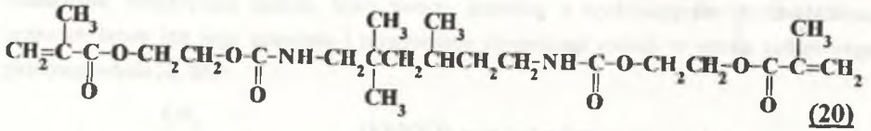
Za monomery typu UDMA można uznać wspomniane już powyżej addukty (11) bis-GMA z heksametylenodiizocyjanianem (HMDI) [87]. Przyjęło się jednak kojarzyć jako monomery typu UDMA addukty metakrylanu hydroksyetylowego (HEMA) i hydroksypropylowego (HPMA) z HMDI i 2,2,4-trimetyloheksylo-1,6-diizocyjanianem (TMHDI) - związki (19) ÷ (23) [13, 23, 27]. Na monomerach tego typu, szczególnie pochodnych TMHDI, oparte były jedne z pierwszych kompozytów typu "MF" firm Vivadent ("Isocap", "Isofil", "Isopast") i Dentamed Ltd ("Triodent"), w których stanowiły jedyny

składnik spoiwa. Najczęściej jednak UDMA stosuje się w kombinacji z bis-GMA i innymi dimetakrylanami, jak np. w materiałach "Heliobond" i "Heliosit" (Vivadent) [26]:

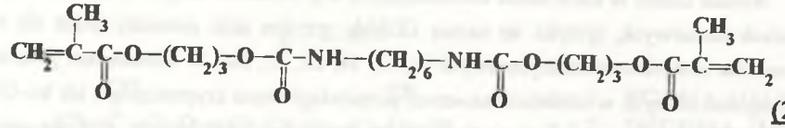




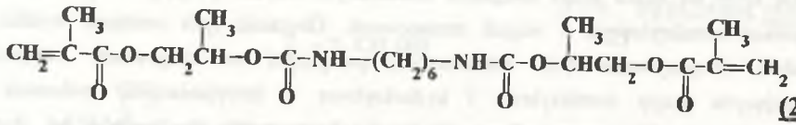
(19)



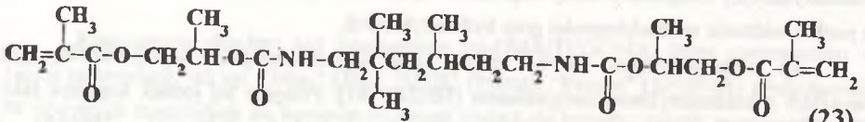
(20)



(21)



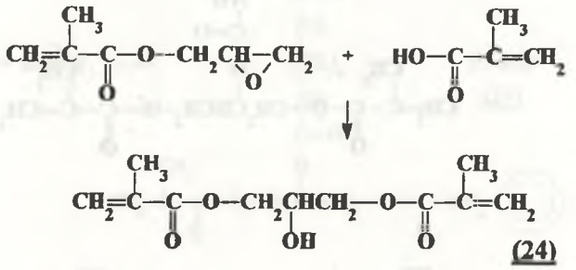
(22)



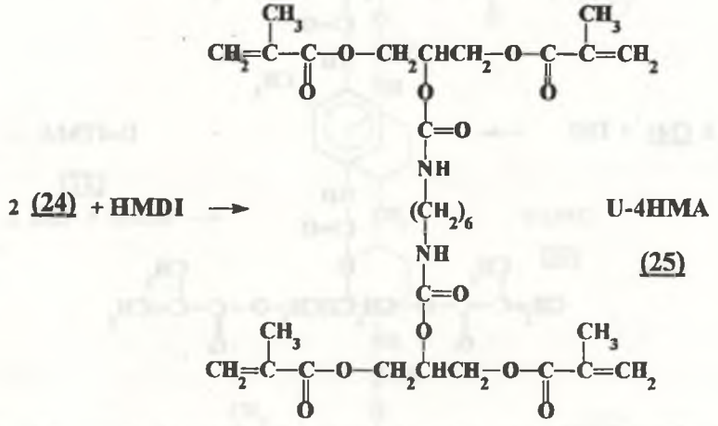
(23)

Reakcje izocyjanianów ze związkami zawierającymi grupy wodorotlenowe przebiegają ilościowo w łagodnych warunkach. Zwykle prowadzi się je w 50 ÷ 60°C w roztworze chlorku metylenu w obecności dilaurynianu dibutylocyny (DBTDL) jako

katalizatora [31, 90 ÷ 96]. Wychodząc z pospolitych reagentów handlowych można w łatwy sposób otrzymać wiele rozgałęzionych monomerów uretanowo-metakrylanowych; opisy tych syntez znane są z literatury patentowej. Nie wszystkie produkty znalazły jednak, jak dotąd, zastosowanie w wyrobach handlowych. Wynika to niewątpliwie z dużej konkurencji na rynku materiałów stomatologicznych [44], ale również i z konieczności przeprowadzania pracochłonnych i kosztownych badań biomedycznych dla każdego materiału zawierającego nowy składnik lub opartego na nowej procedurze otrzymywania [2]. Autorzy opisów patentowych zwykle zapewniają o bardzo dobrej charakterystyce kompozytów opartych na nowych monomerach, np. wysokich parametrach wytrzymałościowych i małej wodochłonności, jak np. dla produktów addycji dimetakrylanu gliceryny (24) z HMDI, 4,4-diizocyjanianodifenylometanem (MDI) i toluenodiizocyjanianem (TDI) [90, 92, 93]:

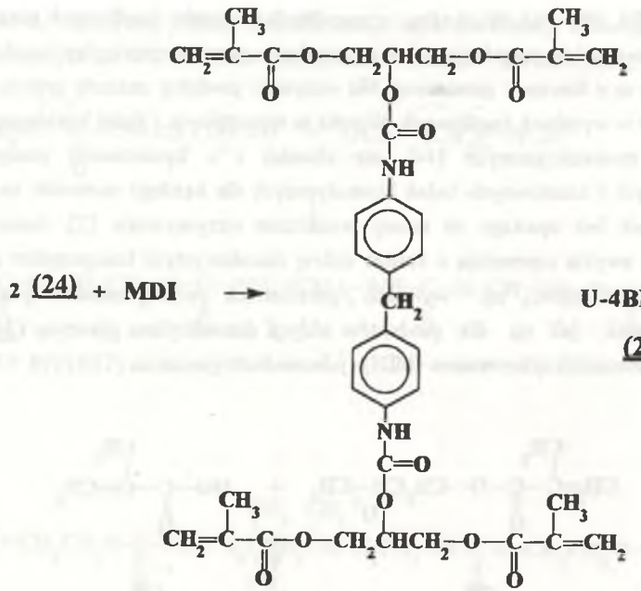


(24)

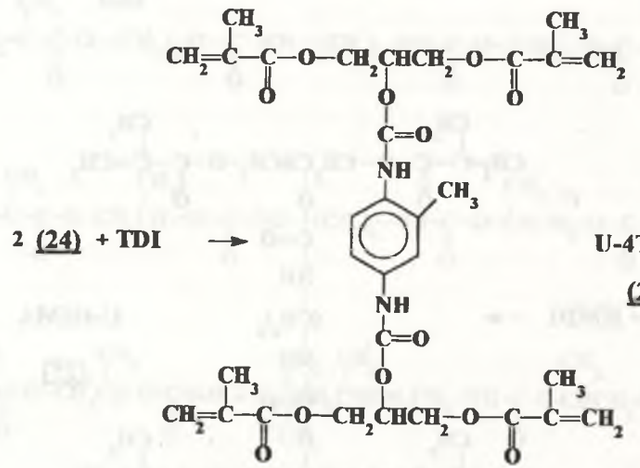


U-4HMA

(25)

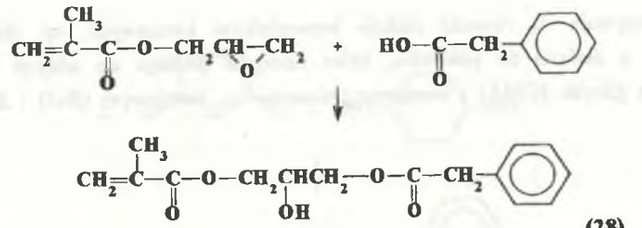


2 (24) + MDI → U-4BMA (26)

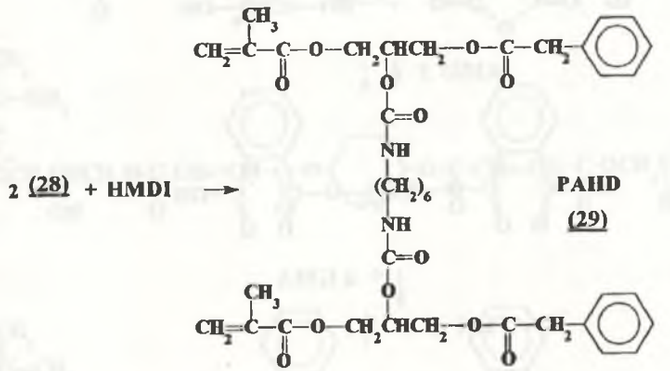


2 (24) + TDI → U-4TMA (27)

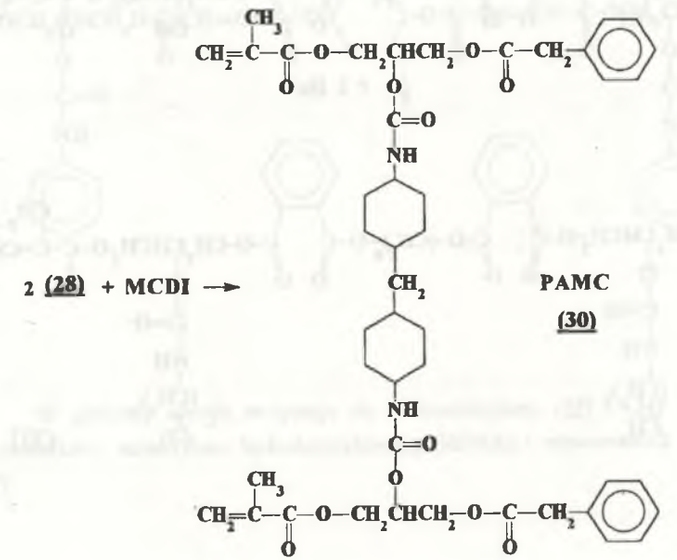
W podobny sposób można otrzymać związki (29) i (30) wychodząc z GMA, kwasu fenylooctowego i HMDI lub diizocyjanianu 4,4-dicykloheksylometylowego (MCDI) [94, 95]:



(28)

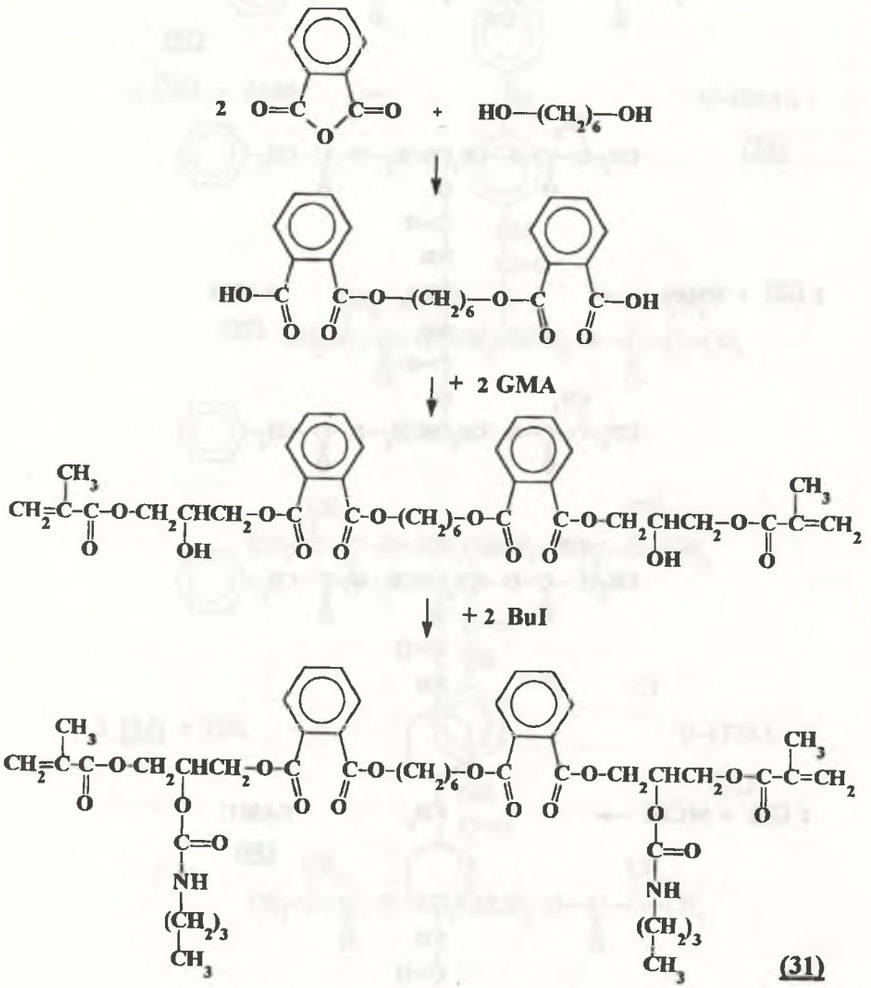


2 (28) + HMDI → PAHD (29)

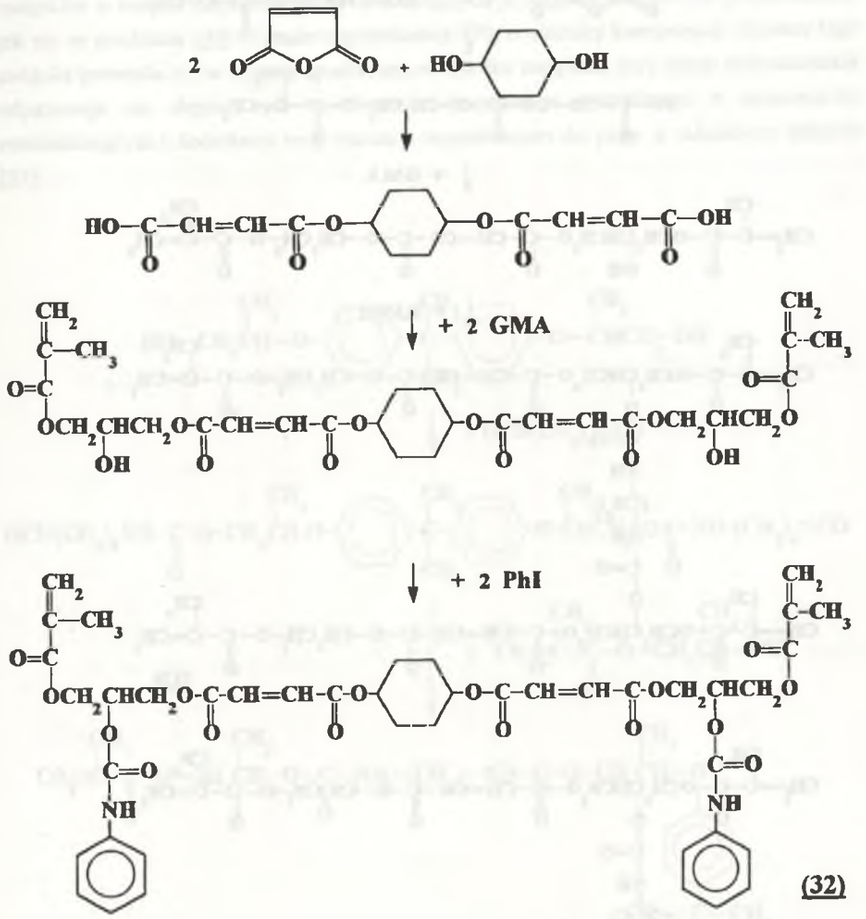


2 (28) + MCDI → PAMC (30)

Wykorzystuje się również reakcje bezwodników kwasowych, np. ftalowego i maleinowego z diolami do półestrów, które następnie poddaje się addycji kolejno z metakrylanem glicydu (GMA) i monoizocyjanianami, np. butylowym (BuI) i fenylowym (PhI) [96]:

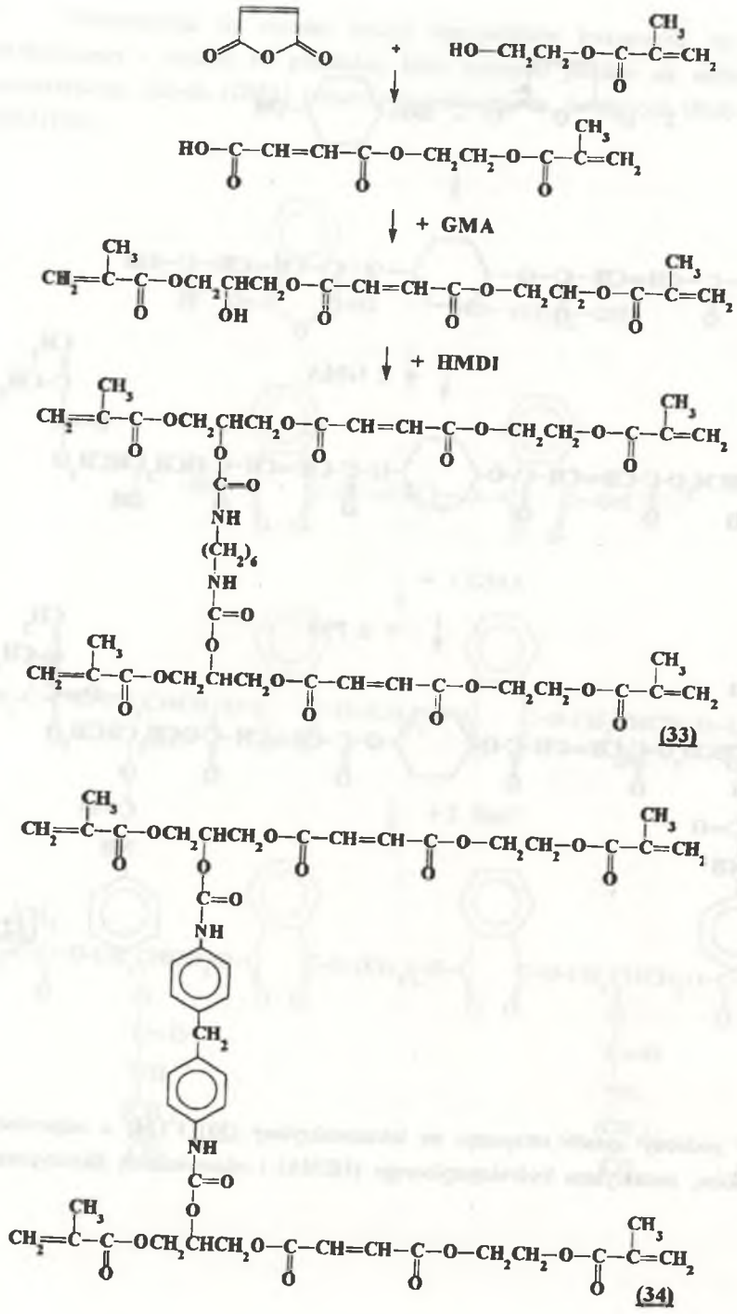


(31)

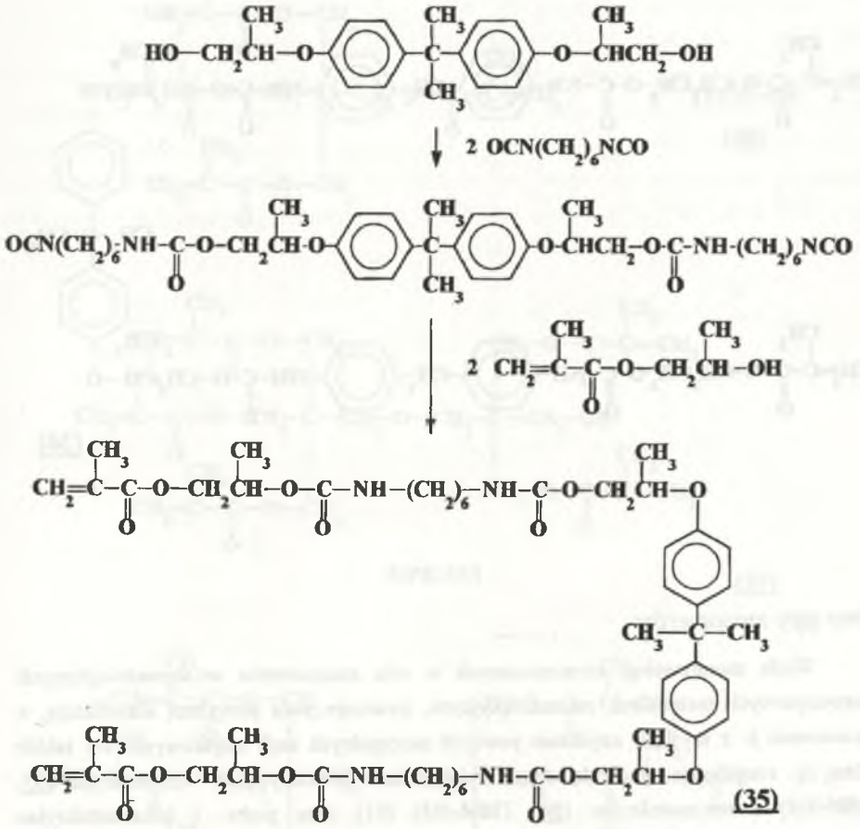


(32)

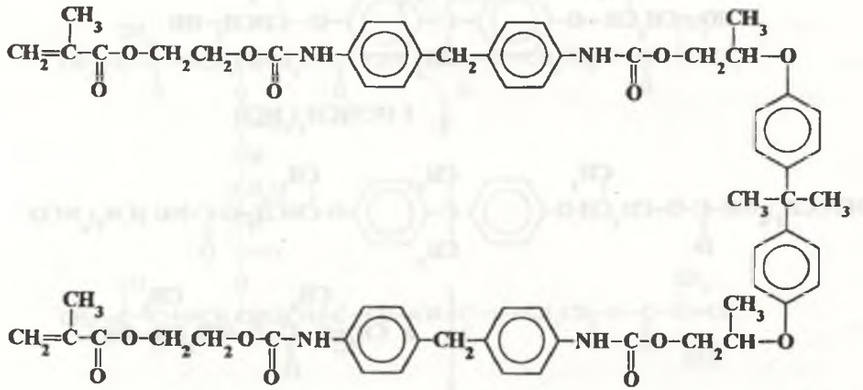
W podobny sposób otrzymuje się tetrametakrylany (33) i (34) z odpowiednich bezwodników, metakrylanu hydroksyetylowego (HEMA) i odpowiednich diizocyjanianów [97]:



Reakcja hydroksymetakrylanów z diizocyjanianami prowadzi do otrzymywania związków o masach cząsteczkowych kwalifikujących je do makromerów lub prepolimerów, jak np. w produkcie (35) o masie cząsteczkowej 970, o półstałej konsystencji. Syntezę tego związku prowadzi się w typowy sposób, tzn. w chlorku metylenu, przy czym rozpuszczalnik odparowuje się dopiero po wymieszaniu otrzymanego prepolimeru z monomerem rozcieńczającym i dodatkami oraz utarciu z wypełniaczem do pasty o założonym składzie [33]:



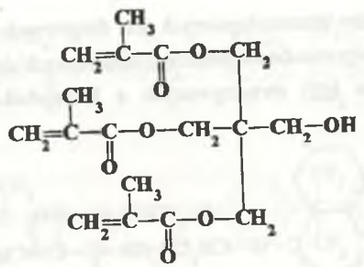
W podobny sposób z MDI otrzymano monomer - prepolimer (36) o masie cząsteczkowej 1106. Autorzy zastosowali w syntezie jako rozpuszczalnik niereaktywny wobec izocyjanianów metakrylan metylu (MMA), odparowując go po wymieszaniu produktu z innymi składnikami kompozytu. Należy przypuszczać, że wynikało to z trudności w całkowitym usunięciu nawet tak lotnego, jak chlorek metylenu rozpuszczalnika z gęstej mieszaniny reakcyjnej - założono, że resztkowa pozostałość MMA jest mniej niekorzystna, gdyż powinien on kopolimeryzować z monomerami spoiwa w toku utwardzania kompozytu [98]:



(36)

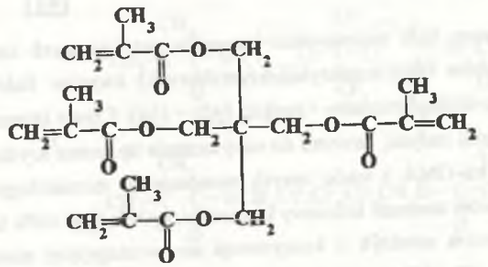
Inne typy monomerów

Wiele monomerów, zsyntezowanych w celu zastosowania w stomatologicznych kompozytowych materiałach rekonstrukcyjnych, pozostaje poza powyższą klasyfikacją, a opracowano je z myślą o uzyskaniu pewnych szczególnych cech użytkowych. Do takich należą np. rozgałęzione pochodne tetrametylolometanu (pentaerytrytu) - trimetakrylan (37, TMM-3M) i tetrametakrylan (38, TMM-4M) [91] oraz penta- i heksametakrylan dipentaerytrytu (39, DPE-5M; 40, DPE-6M) [89]. Monomery te dają wyjątkowo dużą gęstość usieciowania, a pochodne z wolnymi grupami hydroksylowymi cechują się bardzo dobrą adhezją do tkanki zęba:



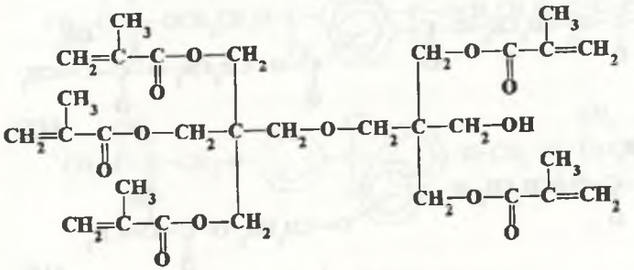
TMM-3M

(37)

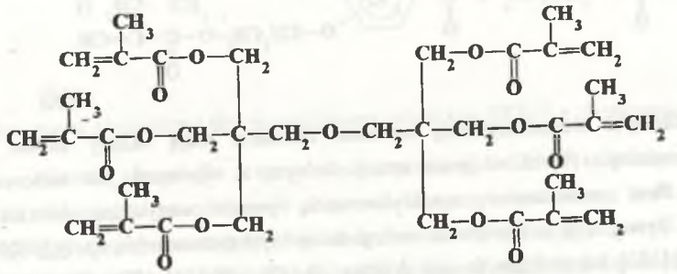


TMM-4M

(38)

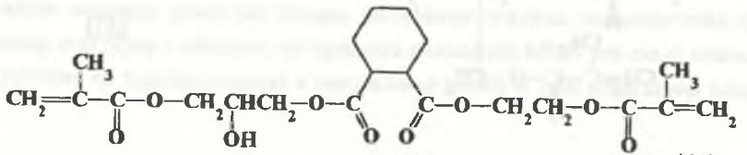


DPE-5M (39)



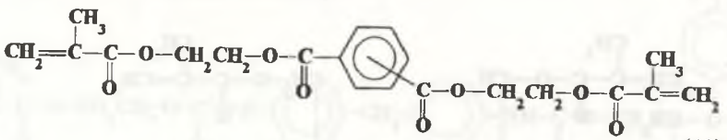
DPE-6M (40)

Ważną cechą użytkową kompozytów stomatologicznych jest długotrwała stabilność barwy. Stwierdzono, że dobre wyniki daje wprowadzenie pierścieni alifatycznych do struktury monomeru, jak np. w pochodnych typu (41) otrzymywanych z bezwodnika tetra- i heksahydroftalowego [39]:

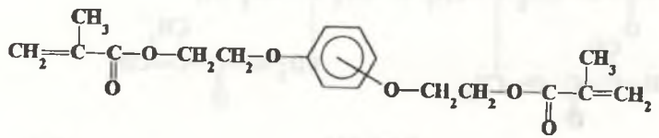


(41)

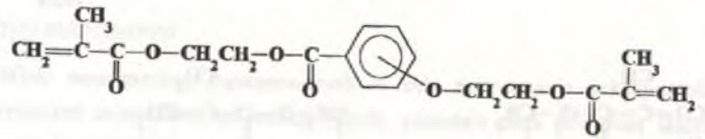
Interesującym rozwiązaniem było zastosowanie mieszanin eutektycznych izomerów orto, meta i para estrów i eterów bis(2-metakryloiloksyetylowych) kwasów ftalowych i hydroksybenzoesowych oraz dihydroksybenzenów - związki (42) ÷ (44). Czyste izomery tych związków są krystalicznymi ciałami stałymi, łatwymi do oczyszczenia np. przez krystalizację, w przeciwieństwie do żywicy bis-GMA i wielu innych monomerów stomatologicznych. Mieszaniny zawierające odpowiedni stosunek ilościowy izomerów, np. dla (44) 60% izomeru orto, 20% meta, 20% para, tworzą eutektyk o konsystencji nie wymagającej stosowania reaktywnego rozcieńczalnika [23, 98, 100]:



(42)

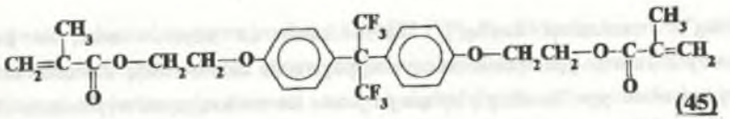


(43)

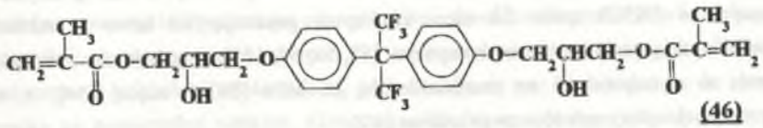


(44)

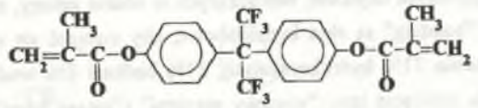
W profilaktyce stomatologicznej ogromne znaczenie mają układy zdolne do stopniowego uwalniania fluoru w jamie ustnej. Jednym z rozwiązań jest stosowanie zawierających fluor monomerów metakrylanowych, przede wszystkim do laków dentystycznych. Bywa, że są to fluorowane analogi znanych już monomerów, np. (45) [101], (46) [102] i (47) [103], lub struktury do nich zbliżone, jak (48), (49) [23], (50) i (51) [104]:



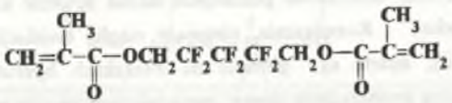
(45)



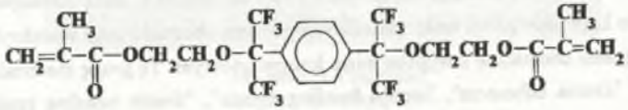
(46)



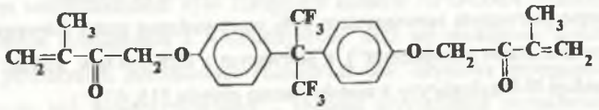
(47)



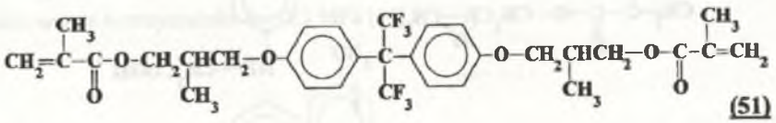
(48)



(49)



(50)



(51)

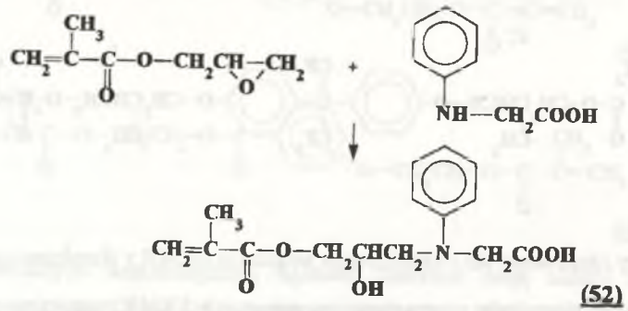
Monomery stosowane do chemicznego wiązania SKMR z tkankami zęba

Nieomal równolegle z opracowaniem pierwszych SKMR rozpoczęto poszukiwania rozwiązań mających na celu trwałe połączenie kompozytu z twardymi tkankami zęba. Przy płytkich ubytkach, pozostających w obszarze szkliwa, penetracja spoiwa kompozytu w mikrokanaliki szkliwa wytrawionego 35÷37% kwasem fosforowym zapewnia wystarczającą wytrzymałość połączenia na zasadzie tzw. "mikroretencji mechanicznej" ("mechanical

interlocking", "mechanical keying"). Wprowadzanie do użytku coraz to bardziej "wypełnionych", a więc gęstszych kompozytów, pogarszało mikroretencję. Zastosowano więc materiały pośrednie typu "bonding", będące po prostu nie zawierającymi wypełniacza chemo- i światłoutwardzalnymi kompozycjami monomerów metakrylanowych, analogicznymi do stosowanych w SKMR spoiw lub nieco rzadszymi, penetrującymi łatwo w szkliwo i współpolimeryzującymi ze spoiwem kompozytu [55, 56, 58, 105]. Uzyskuje się w ten sposób połączenia o wytrzymałości na rozrywanie do 20 MPa [58] i więcej [54], a więc przewyższającej wytrzymałość samego szkliwa [63].

W przypadku głębszych ubytków, wchodzących w obszar zębiny, zarówno kompozyt jak i konwencjonalny "bonding" są zbyt hydrofobowe, aby związać się w trwały sposób z tkanką zawierającą średnio 71% hydroksyapatytu, 21% białka i 8% wody [71]. Trawienie zębiny, mające na celu usunięcie tzw. "warstwy mazistej" ("smear layer"), powstającej po obróbce mechanicznej ubytku, dodatkowo pomniejsza udział struktur nieorganicznych na wypreparowanej powierzchni. Rozwiązania, ulegające ciągłej ewolucji od połowy lat sześćdziesiątych do dzisiaj, oparte są głównie na związkach hydrofilowych, a więc zwilżających dobrze wilgotną powierzchnię zębiny, zawierających zwykle ponadto reaktywne grupy funkcyjne zdolne do oddziaływania bądź z hydroksyapatytem, bądź z kolagenem zębiny oraz zdolne do kopolimeryzacji wolnorodnikowej poprzez obecność grup metakrylowych, co zapewnia związanie chemiczne z wypełnieniem kompozytowym. Tę grupę materiałów określa się jako tzw. "dentin adhesives", "dentin bonding agents", "dentin bonding resins" lub po prostu "adhesives", w odróżnieniu od "bondingów" stosowanych na szkliwo.

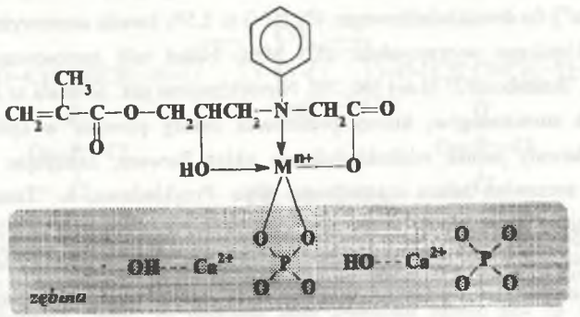
Historycznie pierwszym rozwiązaniem były wprowadzone przez Bowena monomery typu "SAC" ("surface active comonomer"), a pierwszym z nich był tzw. addukt NPG-GMA (52) - produkt reakcji N-fenyloglicyny z metakrylanem glicydu [15, 63]:



NPG-GMA **(52)**

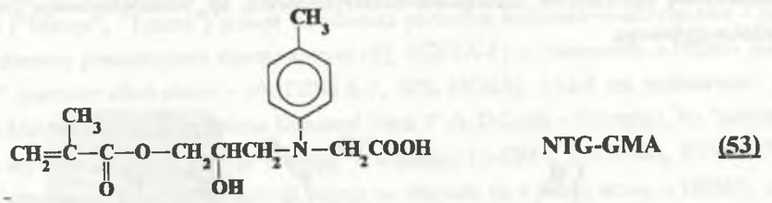
NPG-GMA zastosowano w pierwszych handlowych preparatach tego typu - "Cervident" [78] i "Cosmic Bond" [56, 77] w postaci 5% roztworu w etanolu, nanoszonego na wytrawioną powierzchnię zębiny. Po wysuszeniu warstwy nakładano kompozyt. Uzyskano

w ten sposób połączenia o wytrzymałości 2.8 MPa [78]. Postulowany wówczas mechanizm działania preparatu zakładał, że grupy: aminowa, karboksylowa i hydroksylowa tworzą wiązanie typu chelatowego z atomami wapnia hydroksyapatytu zębiny. Ponieważ trawienie kwasem zubaża powierzchnię zębiny w zawartość składników nieorganicznych, wprowadzono dodatkową operację traktowania jej po wytrawieniu tzw. "mordantem" w celu wzbogacenia powierzchni w atomy metali skłonne do tworzenia wiązań chelatowych. Termin ten zapożyczono z technologii włókienniczej, gdzie określa się nim środek służący do utrwalenia barwnika na powierzchni włókien. Skutecznym środkiem tego typu okazał się szczawian żelaza [15, 65]:

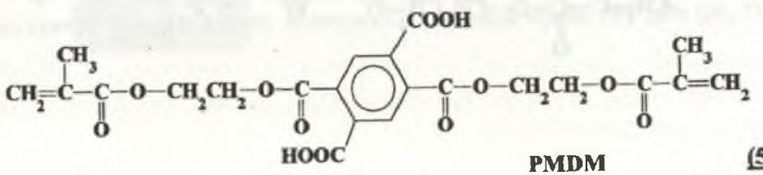


M - atom Fe z "mordanta"
lub Ca z hydroksyapatytu

Kolejnym udoskonaleniem było zastąpienie adduktu NPG-GMA adduktem NTG-GMA (53) otrzymanym analogicznie z N-toluiloglicyny oraz wprowadzenie dodatkowo operacji traktowania powierzchni acetonowym roztworem tzw. czynnika sprzęgającego ("coupling agent"), którym był kolejny monomer - produkt przyłączania metakrylanu 2-hydroksy-etylowego (HEMA) do bezwodnika piromelitowego, tzw. PMDM (54). Uzyskano w ten sposób wzrost wytrzymałości do 13.1 MPa [64]:



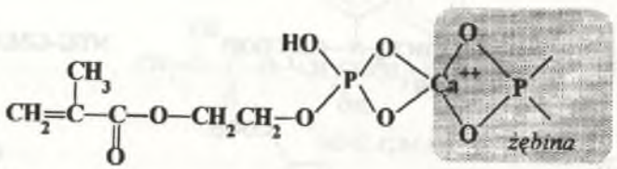
NTG-GMA **(53)**



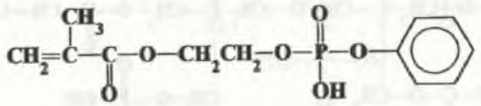
PMDM **(54)**

Rozwój tej koncepcji zmierzał pierwotnie w stronę tzw."poly-SACs", czyli związków bardziej rozbudowanych, zawierających co najmniej po dwa wiązania podwójne i po dwie grupy chelatujące w cząsteczce [65]. Prawdopodobnie zamierzano to zrealizować na bazie żywic epoksydowych, na co wskazują badania fizykochemiczne nad ich adduktami z NPG [106]. Okazało się jednak, że poprawę trwałości i wytrzymałości połączenia rekonstrukcji z zębem poprzez "adhesive" uzyskano przez dodatek kwasu azotowego do roztworu "mordanta". Stwierdzono również, że zastosowanie samej N-fenyloglicyny zamiast jej adduktu z GMA daje ten sam efekt, a pominięcie "mordanta" nieznacznie tylko pogarsza wyniki. Pozwoliło to uprościć układ z czteroskładnikowego (wytrawiacz, "mordant", SAC, "coupling agent") do dwuskładnikowego: 4% NPG w 2.5% kwasie azotowym i 10% PMDM w acetonie. Uzyskano wytrzymałość 15.5 MPa. Układ taki zastosowano w "Mirage" (Chameleon) i "Restobond 3" (Lee) [60, 78]. Niewykluczone jest, że miała tu znaczenie presja praktykujących stomatologów, którzy preferowali układy prostsze w aplikacji. Niektóre materiały zachowały jednak wieloskładnikowy układ Bowena, zastępując jedynie dający przybarwienia szczawian żelaza szczawianem glinu. Przykładowo, w "Tenure" (Den-Mat) stosuje się kolejno: "kondycjoner" - 1% HNO_3 + 2% H_3PO_4, "mordant" - 2.5% $Al_2(C_2O_4)_3$, "primer" - mieszanina 5%-wych acetonowych roztworów NPG-GMA i PMDM, następnie "bonding" - kompozycja bis-GMA/TEGDMA i na koniec kompozyt. Najnowsza wersja "Tenure" daje połączenia o wytrzymałości 18.1 MPa [78].

Ewolucja systemu Bowena od pierwszego, względnie prostego układu opartego na NPG-GMA, do złożonego systemu typu "Tenure", stanowi przejście od materiałów klasyfikowanych jako I generacji do III generacji, charakteryzujących się złożonym i starannym "kondycjonowaniem" zębiny. Klasyfikacji tej dokonano w ostatnich latach porównując systemy rozwinięte na przestrzeni minionego ćwierćwiecza [78]. Tymczasem niezależnie powstały tzw. układy II generacji, oparte przede wszystkim na wiązaniu monomerów metakrylanowych z wapniem hydroksyapatytu zębiny poprzez grupy fosforanowe monomerów fosforanowo-metakrylanowych, np. wodorofosforanu 2-metakryloiloksyetylowego:

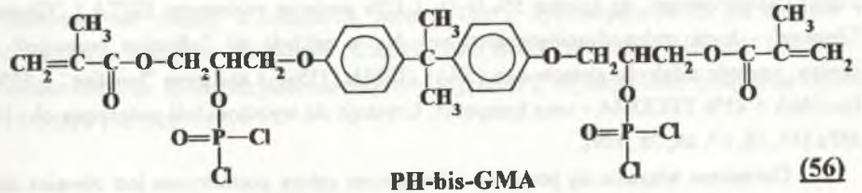


W materiale "Clearfil" (Kuraray) rolę tę spełnia kwas metakryloiloksyetylofenylofosforowy (55), tzw. Phenyl-P lub MEP-P [57, 77]:



Phenyl-P (55)

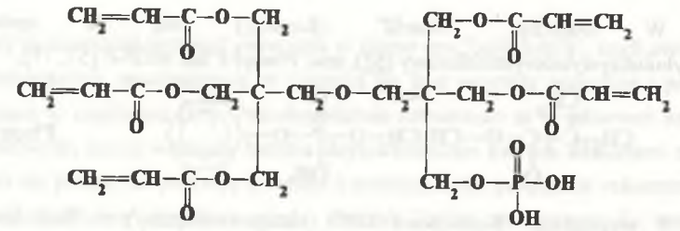
W preparatach "Scotchbond DA" (chemoutwardzalny) i "Scotchbond LCDA" (światłoutwardzalny, 3M) zastosowano tzw. PH-bis-GMA lub bis-GMA-PO2Cl (56), czyli produkt reakcji żywicy bis-GMA z $POCl_3$, rozcieńczony TEGDMA [44, 58, 67, 107]:



PH-bis-GMA (56)

W większości materiałów II generacji nie wytrawia się zębiny, lecz tylko płucze się ją starannie wodą i suszy. Do grupy tej zaliczają się również "Dentin Adhesit" i "Dentin Protector" (Vivadent) mimo, że działanie tego preparatu oparte jest na skrajnie różnej koncepcji. Zębinę traktuje się wodą utlenioną, a następnie "Anhydronem" (aceton + chlorek metylenu). Główny składnik preparatu zawiera 18% roztwór zawierającego wolne grupy izocyjanianowe prepolimeru otrzymanego przez addycję toluilodiizocyjanianu do trimetylolopropanu w chlorku metylenu. Zakłada się, że wolne grupy NCO reagują z grupami hydroksylowymi kolagenu i hydroksyapatytu [56, 58, 67]. Podobnie jak dla innych materiałów II generacji, wytrzymałość połączenia nie przekracza 10 (zwykle kilka) MPa [78].

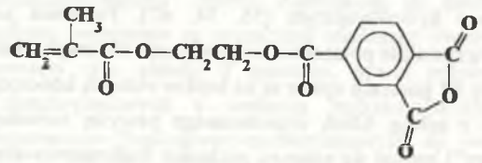
Najnowsze materiały III generacji oparte są na bardzo różnych koncepcjach związania chemicznego rekonstrukcji z zębiną. Obok wspomnianego powyżej rozwiniętego systemu Bowena ("Mirage", "Tenure") stosuje się również pochodne fosforanowo-akrylanowe - np. ester fosforowy pentaakrylanu dipentaerytrytu (57, PENTA-P) w mieszaninie z HEMA jako "primer" (roztwór alkoholowy - 6% PENTA-P, 30% HEMA). Układ ten zastosowano w "Prisma Universal Bond 2" i "Prisma Universal Bond 3" (L.D.Caulk - Dentsply). Na "primer" nakłada się materiał pośredni typu "bonding" zawierający bis-GMA, TEGDMA, PENTA-P i aldehyd glutarowy. Rola glutaraldehydu polega na wiązaniu się z jednej strony z HEMA, a z drugiej strony z kolagenem zębiny. Wytrzymałość połączenia wynosi 18.6 MPa [69, 77 ÷ 79, 108].



PENTA-P (57)

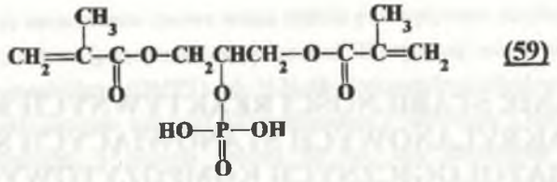
Tworzenie połączenia kolagen zębiny - glutaraldehyd - HEMA - spoiwo metakrylanowe stanowi podstawę koncepcji zrealizowanej w preparacie "Gluma" (Bayer). Zębinę "kondycjonuje" się kolejno 5% H_2O_2 i 17% wodnym roztworem EDTA ("Gluma Cleanser" - kwas etylenodiaminotetraoctowy). Na to nakłada się "adhesion promoter" - wodny roztwór aldehydu glutarowego (5%) i HEMA (35%), a następnie "bonding" - 55% bis-GMA + 45% TEGDMA - oraz kompozyt. Uzyskuje się wytrzymałość połączenia ok. 10 MPa [57, 58, 67, 68, 78, 109].

Chemiczne wiązanie się preparatu z kolagenem zębiny postulowane jest również dla "Orthomite Super Bond" (Sun Medical). Zębinę trawi się tu 10% roztworem kwasu cytrynowego zawierającym dodatek 3% $FeCl_3$. Materiał wiążący to roztwór bezwodnika 4-metakryloiloksyetylotrimelitowego (58, 4-META) w metakrylanie metylu z dodatkiem częściowo utlenionego tributyloboranu (TBB-O), który pełni rolę inicjatora polimeryzacji wiązań podwójnych. W nowszej wersji tego układu o nazwie "Superbond D Liner" wprowadzono dodatek HEMA dla lepszej penetracji zębiny przez preparat [57, 58, 60, 62, 68, 77, 81]:



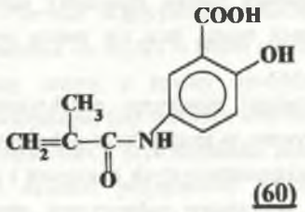
4-META (58)

W "Denthesive" (Kulzer) stosuje się "cleanser" - EDTA, następnie "primer" - wodny roztwór HEMA i pochodnych kwasu maleinowego, a na to "bonding" w postaci uniwersalnej - zarówno na szkliwo, jak i na zębinę [78]. Podobnym układem jest "Scotchbond 2" (3M), "kondycjonerem" nazywa się tu roztwór HEMA (55%) i kwasu maleinowego (2.5%), zawierający ślady kwasu metakrylowego. Na to nakłada się "bonding" - 63% bis-GMA + 37% HEMA [77, 109]. Wyrazem tendencji do stosowania w miarę uniwersalnych (na szkliwo i zębinę) materiałów jest układ "XR Primer/XR Bond" (Sybron/Kerr) - "primer" zawiera dimetakrylan kwasu glicerynofosforowego (59), a "bonding" kompozycję UDMA z diakrylanami alifatycznymi [77, 78].

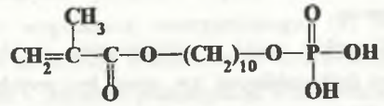


(59)

Wyrazem powrotu do systemu Bowena jest podobny do niego jeden z nowszych preparatów - "Clearfil Liner Bond System" (Kuraray). Zębinę lub szkliwo kondycjonuje się 10% kwasem cytrynowym i 20% roztworem chlorku wapnia. Jako "primer" nakłada się roztwór kwasu N-metakryloilo-5-aminosalicylowego (60), przy czym obecnie uważa się, że monomer ten reaguje z kolagenem zębiny, a nie z hydroksyapatytem, jak sądzono o NPG-GMA. Następnie nakłada się "Clearfil Photo Bond" zawierający HEMA, bis-GMA i wodorofosforan 10-metakryloiloksydecylowy (61, MPP). Wytrzymałość połączenia wynosi 17.5 MPa [78, 110, 111]:



(60)



MPP (61)

2.7. PODSUMOWANIE

Współczesna stomatologia zachowawcza dysponuje bardzo szeroką gamą materiałów rekonstrukcyjnych, wśród których najliczniejszą grupę stanowią układy działające na zasadzie polimeryzacji rodnikowej monomerów zawierających wiązania podwójne węgiel-węgiel, zwykle w postaci grupy metakrylanowej. Środki te są wciąż udoskonalane, a ich rozwój ukierunkowany jest z jednej strony na podwyższenie parametrów wytrzymałościowych, estetyki i trwałości rekonstrukcji, z drugiej natomiast dąży do uproszczenia procedury stosowania oraz poprawy stabilności i niezawodności układu rekonstrukcyjnego. Postęp ten od strony chemicznej dokonuje się na drodze poszukiwania nowych typów wypełniaczy, nowych układów inicjujących oraz nowych monomerów i ich kompozycji. Przedstawione w rozdziałach 3 ÷ 6 wyniki prac własnych są ilustracją tych tendencji.

3. BADANIE STABILNOŚCI REAKTYWNYCH KOMPOZYCJI METAKRYLANOWYCH STANOWIĄCYCH SPOIWA STOMATOLOGICZNYCH KOMPOZYTOWYCH MATERIAŁÓW REKONSTRUKCYJNYCH

3.1. WPROWADZENIE

Podstawowym składnikiem SKMR oraz niewypełnionych materiałów pośrednich, wypełniaczy szczelin, laków do szkliwa i opakerów jest spoiwo organiczne, będące kompozycją monomerów metakrylanowych. Spoiwo zwykle zawiera monomer podstawowy, np. żywicę bis-GMA, oraz monomer rozcieńczający, np. dimetakrylany glikoli oligoetylenowych. W wielu nowszych materiałach handlowych występują też różnego rodzaju monomery uretanowo-metakrylanowe, które zależnie od swojej konsystencji mogą, lecz nie muszą wymagać rozcieńczenia.

Wszystkie znane z zastosowania w stomatologii monomery metakrylanowe są związkami dość stabilnymi, tzn. mogą być przechowywane w temperaturze pokojowej przez wiele lat. Wskazane jest jednak stosowanie w miarę nieprzezroczystych opakowań i dodatku małej ilości inhibitorów. Standartowo, by zapobiec samorzutnej polimeryzacji, stosuje się dodatek 50 ÷ 100 ppm eteru monometylowego hydrochinonu (HQME).

Oparte na monomerach metakrylanowych materiały rekonstrukcyjne produkuje się w postaci nadającej się bezpośrednio do użycia, tzn. z odpowiednimi dodatkami inicjująco-stabilizującymi. Jeśli jest to materiał światłoutwardzalny, zawiera fotoinicjator i czynnik redukujący w ilości powodującej szybką polimeryzację po naświetleniu skondensowaną wiązką światła. Ze względu na wymogi kliniczne czas naświetlania nie powinien przekraczać kilkudziesięciu sekund, a materiał powinien ulec niezwłocznemu stwardnieniu. Wymaga to zastosowania względnie wysokiego stężenia układu fotoinicjującego. Oznacza to, że materiał jest bardzo reaktywny i powinien być chroniony przed światłem podczas przechowywania. Konieczne jest stosowanie dodatków stabilizująco-inhibitujących, najczęściej 2,6-di-t-butylo-p-krezolu (BHT - butylowany hydroksytoluen) w ilości 500 ÷ 1500 ppm.

W dwuskładnikowych układach chemoutwardzalnych jeden ze składników zawiera inicjator polimeryzacji wolnorodnikowej, zwykle nadtlenek benzoilu (NTB), rozkładający się na

inicjujące polimeryzację monomerów spoiwa wolne rodniki pod wpływem znajdującego się w drugim składniku aktywatora (przyspieszacza) w postaci III-rzędowej aminy aromatycznej, zwykle N,N-dimetylo-p-toluidyny (DMPT) lub N,N-dihydroksyetylo-p-toluidyny (DHEPT). Kontakt inicjatora z aktywatorem następuje po wymieszaniu ("zarobieniu") obu składników układu chemoutwardzalnego, a stężenia dobiera się tak, aby stomatolog dysponował przynajmniej jedną minutą czasu na wprowadzenie wymieszanego materiału do ubytku i uformowanie rekonstrukcji, która powinna stwardnieć w ciągu kilku minut. Oba składniki materiału chemoutwardzalnego wymagają również dodatków stabilizująco-inhibitujących oraz nieprzezroczystych opakowań.

Komercyjne, oparte na monomerach metakrylanowych materiały rekonstrukcyjne przeznaczone są do stosowania tylko przez określony okres czasu po wyprodukowaniu. Po upłynięciu daty ważności producent nie gwarantuje należytych właściwości i trwałości rekonstrukcji, co wynika głównie z dezaktywacji układu inicjującego i częściowej samorzutnej polimeryzacji monomerów spoiwa. W tym względzie, na przestrzeni 30 lat historii stosowania kompozytów stomatologicznych, dokonał się znaczący postęp.

Pierwsze eksperymentalne SKMR, oparte na kluczowym wynalazku Bowena [21] i wprowadzone do użytku w latach sześćdziesiątych, wytwarzano w postaci czteroskładnikowej: (i) pasty utartej z żywicy bis-GMA i wypełniacza nieorganicznego, (ii) monomeru rozcieńczającego, (iii) roztworu aktywatora aminowego w monomerze rozcieńczającym, oraz (iv) "katalizatora", czyli nadtlenku benzoilu - inicjatora polimeryzacji wolnorodnikowej. Co miesiąc należało przygotować świeży roztwór NTB w monomerze rozcieńczającym. Bezpośrednio przed użyciem należało wymieszać pastę z odpowiednimi ilościami roztworów aktywatora i inicjatora w monomerze rozcieńczającym, co zapoczątkowywało polimeryzację monomerów spoiwa, a w konsekwencji powodowało utwardzenie materiału. Takie sformułowanie składu wynikało z małej stabilności roztworu NTB w monomerach metakrylanowych, szczególnie w kompozycji z żywicą bis-GMA, zawierającą resztkową pozostałość aminy stosowanej jako katalizator syntezy tego monomeru, mogącej działać jako aktywator niskotemperaturowego rozkładu nadtlenku. Również niedostatecznie stabilne były kompozycje zawierające bis-GMA i aktywator, gdyż w długotrwałym kontakcie z tlenem powietrza niewykluczone jest powstawanie struktur nadtlenkowych, powodujących w obecności aktywatora powolną samorzutną polimeryzację monomerów [24].

Pierwszą stabilną generacją materiałów handlowych był dwuskładnikowy układ typu "płyn - proszek". Inicjator nadtlenkowy nanosi się tu na powierzchnię ziaren wypełniacza nieorganicznego stanowiącego "proszek", przez co składnik ten jest bardzo stabilny. "Płyn" stanowi kompozycja monomerów metakrylanowych z dodatkiem aktywatora aminowego.

Na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych pojawiły się pierwsze w miarę stabilne materiały handlowe w postaci dwuskładnikowego chemoutwardzalnego układu typu "pasta - pasta" [24]. Okazało się, że "rozcieńczenie" zawierającej aktywne dodatki kompozycji

wypełniaczem, którego udział dochodzi do 80% wagowych, poprawia w znacznym stopniu stabilność układu. Niewykluczone, że do postępu w tej dziedzinie przyczyniło się też zastosowanie BHT jako dodatku inhibitująco-stabilizującego o charakterze antyutleniacza. W rezultacie, w latach osiemdziesiątych dla typowych chemoutwardzalnych materiałów handlowych okres przydatności do użycia wynosił co najmniej rok przy przechowywaniu ich w miarę obniżonej temperaturze, np. w lodówce. Stan taki istnieje również obecnie, przy czym dla niektórych z najnowszych generacji materiałów handlowych producenci zapewniają trwałość do 3 lat nawet przy przechowywaniu w temperaturze pokojowej.

3.2. STABILNOŚĆ SKMR A CECHY UŻYTKOWE

Materiały rekonstrukcyjne stosowane w stomatologii do uzupełniania ubytków twardych tkanek zęba muszą cechować się szerokim wachlarzem określonych właściwości, do których należą pewne cechy fizykochemiczne, parametry wytrzymałościowe, biokompatybilność oraz walory estetyczne. Większość z tych cech określona jest w normach międzynarodowych [49, 112] lub innych [113], zalecanych w wielu krajach jako obowiązujące. Normy te podają zarówno dopuszczalne wartości liczbowe określonych parametrów, jak i precyzują jakościowo niektóre wymagania odnośnie do cech nie dających się określić wartościami liczbowymi, podając jednocześnie sposób pomiaru określanych parametrów i charakterystyki jakościowej tych drugich.

Żadna ze stosowanych na świecie norm nie definiuje pojęcia stabilności SKMR, choć jest ono uważane za ogólnie znane i oczywiste. Jest to cecha szczególnie istotna dla producentów handlowych materiałów rekonstrukcyjnych, gdyż po wytworzeniu materiał nie zawsze trafia bezpośrednio do gabinetów stomatologicznych. Szeroko pojętą stabilność kompozytowego materiału rekonstrukcyjnego można bezpiecznie zdefiniować, jako zdolność do zachowywania określonych cech użytkowych przez odpowiednio długi okres czasu po wytworzeniu. Ze względu na brak normatywnego sposobu oceny stabilności, można przyjąć podany przez producenta określonego wyrobu okres jego ważności jako czas, w przeciągu którego cechy te mają być zachowane. Zważywszy ponadto, że większość rozpatrywanych cech, w tym tych określanych normatywnie, odnosi się do kompozytu utwardzonego, logiczne jest, że za najbardziej podstawową miarę stabilności SKMR można uznać jego zdolność do utwardzania się przez określony, odpowiednio długi okres czasu od wytworzenia. Kompozyt niezdolny do utwardzenia się nie ma żadnej z wymaganych cech użytkowych.

3.3. METODYKA OZNACZANIA CZASU SIECIOWANIA

Utwardzenie się SKMR w ubytku wskutek zainicjowania polimeryzacji monomerów spoiwa musi nastąpić w ciągu określonego, niezbyt długiego czasu. Warunek ten narzucają wymagania kliniczne - zarówno pacjent, jak i stomatolog nie mogą po zabiegu zbyt długo oczekiwać na utwardzenie się rekonstrukcji. Ponadto kompozyt utwardzający się powoli w większym stopniu ulega inhibicji tlenowej, powodującej niedotwardzenie się materiału na powierzchni. Z drugiej strony, chemoutwardzalny SKMR nie powinien utwardzać się bezpośrednio po wymieszaniu składników, gdyż stomatolog musi dysponować pewnym minimalnym czasem na wprowadzenie materiału do ubytku i ukształtowanie rekonstrukcji przed rozpoczęciem się procesu sieciowania monomerów metakrylanowych spoiwa.

Normy międzynarodowe regulują powyższe wymagania określając dla chemoutwardzalnych SKMR minimalny "czas pracy" ("working time"), czyli czas liczony od momentu rozpoczęcia lub zakończenia mieszania składników do rozpoczęcia procesu sieciowania materiału przejawiającego się wyraźną zmianą konsystencji. Z kolei, zarówno dla chemoutwardzalnych, jak i światłoutwardzalnych SKMR normy określają maksymalny "czas utwardzania" ("setting time", "hardening time"), definiowany jako czas, po którym następuje wyraźne stwardnienie kompozytu. Stomatolog musi więc wypełnić ubytek i ukształtować rekonstrukcję przed upływem "czasu pracy", a może przystąpić do ewentualnej obróbki mechanicznej rekonstrukcji dopiero po upłynięciu "czasu utwardzania". Upłynięcie "czasu utwardzania" nie jest jednoznaczne z całkowitym zakończeniem procesu polimeryzacji wiązań podwójnych monomerów spoiwa, proces ten trwa jeszcze przez wiele godzin.

Normatywne sposoby określania czasu pracy i czasu utwardzania różnią się w znacznym stopniu. Według starszej normy ISO [49] określa się je reometrem oscylacyjnym, nowsza wersja [112] opiera się na pomiarze temperatury polimeryzującej mieszaniny składników czułą termoparą. Norma ADA (American Dental Association) [113] zaleca określenie czasu pracy w prosty, ale skuteczny sposób, przez ręczne stwierdzenie braku zdolności do płynięcia kompozytu umieszczonego między dwiema płytkami szklanymi. W podobnie prosty sposób określa się czas utwardzania. Sieciujący kompozyt nakłuwa się igłą lekarską dopóki możliwa jest penetracja, a następnie kontynuuje się pomiar za pomocą twardościomierza. Tablica 3.1 przedstawia zestawienie zalecanych przez normy granicznych wartości tych parametrów.

Tablica 3.1

Porównanie normatywnych wartości minimalnego czasu pracy i maksymalnego czasu utwardzania dla chemoutwardzalnych SKMR

Norma	Minimalny czas pracy	Maksymalny czas utwardzania
ISO 4049 (1978) [49]	czas mieszania + 60 s	8 min
ISO 4049 (1988) [112]	90 s od rozpoczęcia mieszania	5 min
ADA nr 27 (1978) [113]	1.5 min od rozpoczęcia mieszania	8 min

W ocenie stabilności badanych SKMR zastosowano własną, uproszczoną metodę określania parametru czasowego, zwanego umownie dalej "czasem sieciowania" (t_S) dla odróżnienia od parametrów zdefiniowanych normatywnie:

Oznaczanie czasu sieciowania: Składniki materiału chemoutwardzalnego mieszano szpatułką plastikową na płytce szklanej lub na podkładce z papieru silikonowanego w przeciągu 1 minuty, dotyczyło to zarówno materiałów typu "płyn - proszek" jak i "pasta - pasta". Przez pierwsze dwie minuty od zakończenia mieszania co 15 sekund sprawdzano konsystencję materiału przez delikatne naciśnięcie szpatułką. Następnie czynność tę powtarzano co pół minuty. Za "czas sieciowania" przyjmowano czas, po którym wyczuwało się wyraźne stwardnienie materiału licząc od zakończenia mieszania.

Zdaniem autora, określony w ten sposób parametr czasowy, czyli "czas sieciowania", pozostaje co do wartości pomiędzy czasem pracy i czasem utwardzania określanymi normatywnie. Powtarzalność wyników jest potwierdzeniem wiarygodności przyjętej metody, a stosowanie jej w jednolity sposób może z powodzeniem służyć do oceny i porównywania zmian stabilności chemoutwardzalnych SKMR pod wpływem długotrwałego przechowywania.

3.4. SKŁAD BADANYCH SKMR

Przedmiotem kilkuletniej obserwacji pod kątem stabilności były kompozycje metakrylanowe stosowane w opracowywanych na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych własnych SKMR [2, 3]. Technologię otrzymywania tych materiałów zaprojektowano tak, aby była ona w jak największym stopniu oparta na dostępnych w kraju surowcach technicznych.

Monomer podstawowy spoiwa - żywicę bis-GMA otrzymano z żywicy epoksydowej "Epidian-6" (Zakłady Chemiczne Sarzyna) i technicznego kwasu metakrylowego (import wielkotonażowy, dostawca - Zakłady Chemiczne "Rokita" w Brzegu). Jako monomer rozcieńczający dla żywicy bis-GMA zastosowano dimetakrylan glikolu trietylenowego (TEGDMA), który otrzymywano z glikolu trietylenowego (Mazowieckie Zakłady Petrochemiczne, Płock) i metakrylanu metylu (Zakłady Chemiczne Oświęcim).

Kompozycję metakrylanową stosowaną do sporządzania spoiw SKMR sporządzano przez zmieszanie żywicy bis-GMA z TEGDMA w stosunku wagowym 60:40. W kompozycji rozpuszczano 0.4 ÷ 0.6% wag. stabilizatora UV (TINUVIN-P, Ciba). Ilość pozostałych dodatków była zależna od dalszego przeznaczenia kompozycji. Jeżeli miała ona stanowić "płyn" w materiale typu "płyn - proszek" (WMK-1), dodawano do niej 200 ÷ 500 ppm BHT i aktywator - N,N-dimetylo-p-toluidynę (DMPT) w ilości 0.1 ÷ 0.5% wagowych. Jako "proszek" stosowano preparowany powierzchniowo kwarc o średniej granulacji 11 μm, zawierający dodatek pigmentów i NTB na poziomie 0.3 ÷ 1.0% wagowych.

Stosując otrzymaną kompozycję jako spoiwo układu "pasta - pasta" (WMK-2), dodawano do niej 200 ÷ 500 ppm BHT i 0.5 ÷ 1.2% DMPT w przypadku sporządzania "pasty z aktywatorem" (P_{AKT}), lub 500 ÷ 1000 ppm BHT, gdy sporządzano "pastę z inicjatorem" (P_{IN}). Sporządzając P_{AKT}, kompozycję z dodatkami ucierano z silanizowanym proszkiem kwarcowym zawierającym dodatek pigmentów, natomiast P_{IN} sporządzano z odpowiedniej kompozycji i proszku zawierającego 0.5 ÷ 1.0% wag. NTB. Do obu past dodawano 3% wag. submikronowej bezpostaciowej krzemionki pirolitycznej Aerosil R972 (Degussa) w celu zminimalizowania "osadzania" się wypełniacza w paście.

W toku opracowywania technologii produkcji WMK wypróbowano szereg wariantów syntezy żywicy bis-GMA i monomeru rozcieńczającego - TEGDMA, oraz oczyszczania i preparacji powierzchniowej wypełniacza nieorganicznego. W przedstawionej poniżej ocenie stabilności próbek archiwalnych WMK-1 i WMK-2 ograniczono się do materiałów sporządzonych na bazie składników zsyntezowanych i przygotowanych w jednolity sposób:

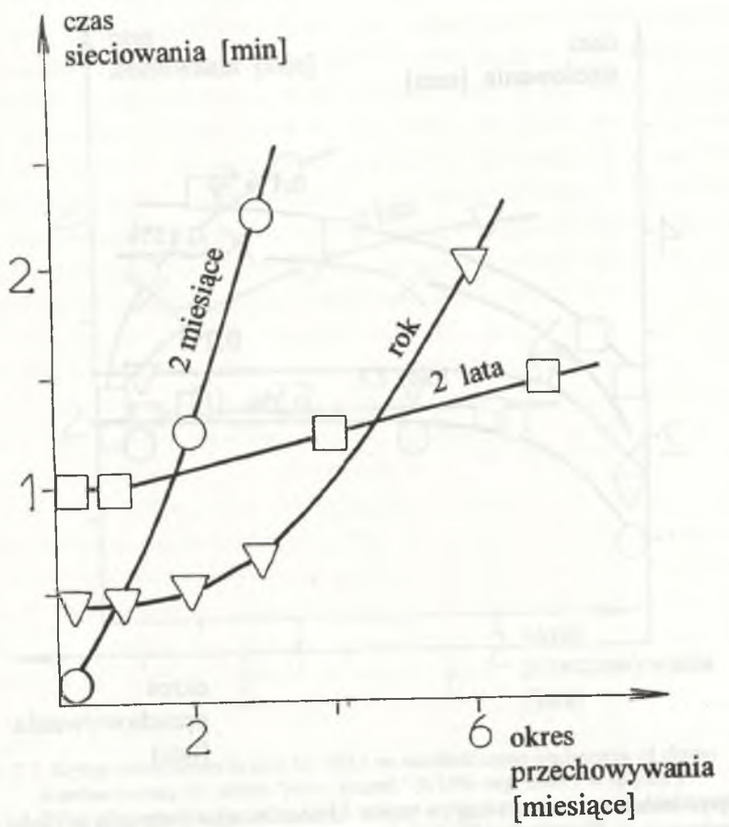
- żywicy bis-GMA otrzymanej w reakcji addycji kwasu metakrylowego do niskocząsteczkowej żywicy epoksydowej katalizowanej 2-pikoliną,
- dimetakrylanu glikolu trietylenowego (TEGDMA) otrzymanego przez transestryfikację metakrylanu metylu glikolem trietylenowym wobec węglanu potasu,
- proszku kwarcowego o średnim ziarnie 11 μm oczyszczonego przez wypalanie i trawienie kwasem solnym na gorąco, preparowanego powierzchniowo γ-metakryloiloksypropylo-trimetoksysilanem (Silan A-174, Union Carbide) do zawartości 0.5% wag. silanu,
- jednakowej, optymalnej ilości stabilizatora UV, inhibitora, antyutleniacza i pigmentów.

3.5. WIELOLETNIA OBSERWACJA STABILNOŚCI ARCHIWALNYCH PRÓBEK SKMR

Badania nad opracowaniem technologii produkcji własnego materiału kompozytowego prowadzone w Instytucie Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych rozpoczęto od opracowywania materiału w chemoutwardzalnej dwuskładnikowej wersji typu "płyn - proszek" (WMK-1) [2]. Wynikało to z dwóch przyczyn: układ taki jest prostszy do wytworzenia, a ponadto wzorowano się na popularnym w tym czasie materiale handlowym "Evicrol". W miarę postępu badań nad WMK-1 rozpoczęto opracowywanie analogicznego materiału w wersji "pasta - pasta" (WMK-2).

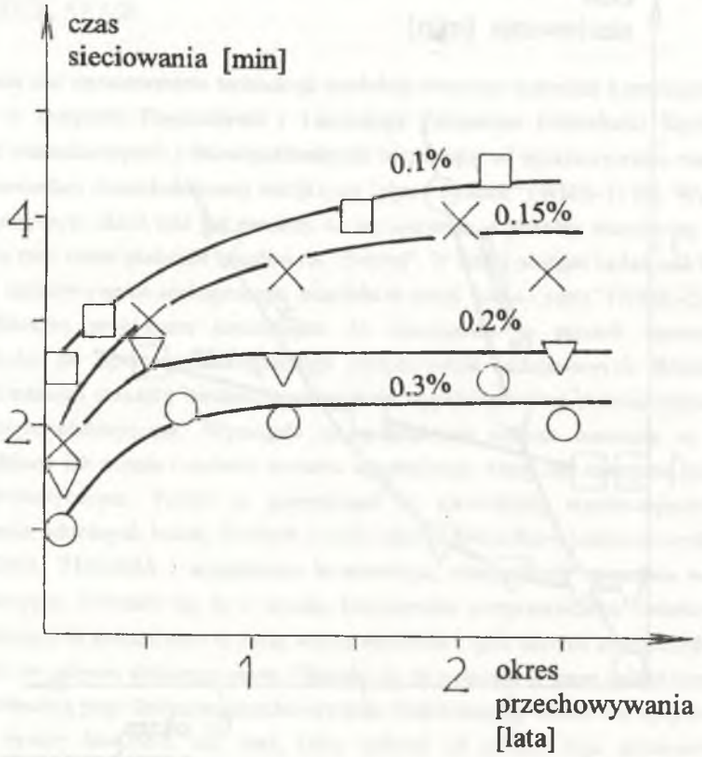
Zasadniczym problemem koniecznym do rozwiązania w ramach opracowania technologii było, po opracowaniu technologii otrzymywania podstawowych składników, dobranie optymalnego stosunku ilościowego spoiwa do wypełniacza oraz stężenia składników układu inicjująco-inhibitującego. Wymagało to sporządzania próbek materiału w wielu wersjach, poddania ich ocenie i wyboru wariantu optymalnego, który był następnie poddany badaniom biomedycznym. Próbki te sporządzano w niewielkich, wystarczających do przeprowadzenia odnośnych badań, ilościach z tych samych składników podstawowych, tzn. żywicy bis-GMA, TEGDMA i wypełniacza kwarcowego, otrzymanych uprzednio w skali wielkolaboratoryjnej. Zdarzało się, że w wyniku konieczności przeprowadzenia dodatkowych badań uzupełniających sporządzano tę samą wersję materiału z tych samych szarż składników podstawowych po upływie dłuższego czasu. Okazało się, że pozornie te same próbki materiału różnią się stabilnością przy dłuższym przechowywaniu. Najistotniejszy okazał się wpływ czasu sezonowania żywicy bis-GMA, tzn. czas, który upłynął od syntezy tego monomeru do sporządzenia z niego reaktywnej kompozycji.

Rysunek 3.1 przedstawia zależność czasu sieciowania kompozytu typu "płyn - proszek" od czasu przechowywania materiału dla różnych czasów sezonowania tej samej szarży żywicy bis-GMA. Składnik płynny materiału zawierał 0.3% DMPT, układ przy tym stężeniu był bardzo reaktywny. Materiał sporządzony z "świeżej" żywicy bis-GMA, testowany bezpośrednio po sporządzeniu, sieciował natychmiast po zakończeniu mieszania składników. W miarę zwiększania okresu sezonowania bis-GMA widoczne jest wyraźne zmniejszenie się początkowej reaktywności układu wyrażonej przez t_s. Szybki wzrost t_s w ciągu kilku miesięcy przechowywania świadczy z kolei o niestabilności kompozycji na bazie "świeżej" żywicy bis-GMA. Sezonowanie wyraźnie zmniejsza tendencję do wydłużania się t_s w czasie, a więc pozytywnie wpływa na ocenioną w ten sposób stabilność kompozycji.



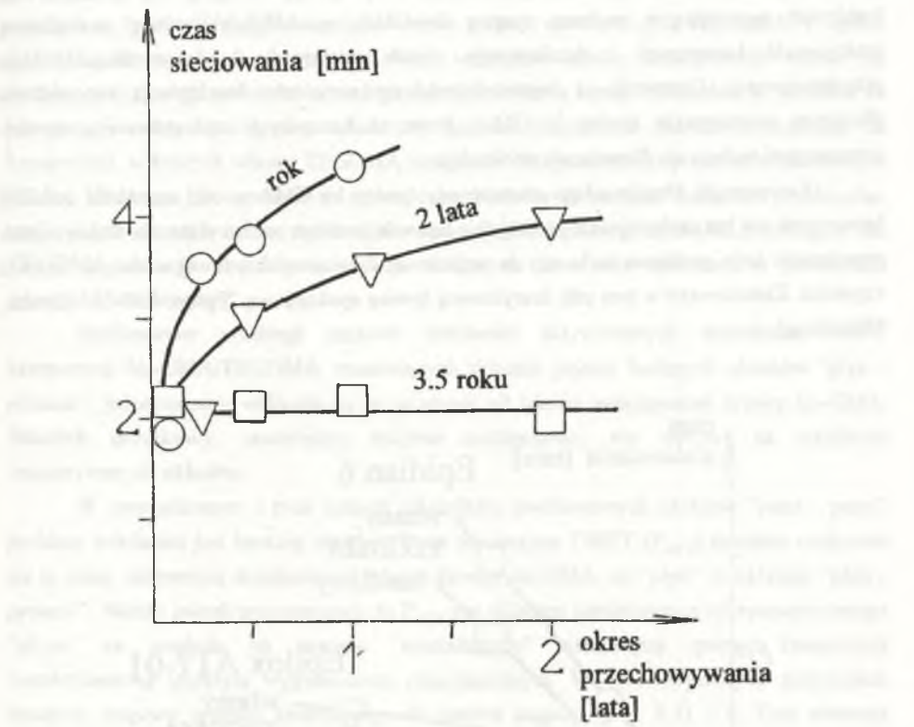
Rys.3.1. Wpływ sezonowania żywicy bis-GMA na przebieg zależności czasu sieciowania od okresu przechowywania dla układu "płyn - proszek" (0.3% wag. DMPT w "płynie")
Fig.3.1. Effect of preconditioning of bis-GMA resin on curing time - storing period relationship for "liquid - powder" system (0.3% by weight of DMPT in the "liquid")

Porównanie przebiegów czasowych t_s dla kompozycji otrzymanych z "tej samej" sezonowanej 2 lat żywicy bis-GMA, natomiast różniących się zawartością aktywatora, przedstawiono na rysunku 3.2. Czas sieciowania wydłuża się wraz ze zmniejszeniem zawartości DMPT mniej więcej w tym samym stopniu dla materiału świeżo sporządzonego, co po dłuższym przechowywaniu. Jednocześnie czas ten wydłuża się dla każdej z kompozycji o 1 ÷ 1.5 minuty w ciągu pierwszych kilku miesięcy przechowywania, by następnie osiągnąć poziom mniej więcej stały przez okres ok. 2 lat. Z punktu widzenia technologiczno - komercyjnego jest to stabilność zupełnie wystarczająca.



Rys.3.2. Wpływ zawartości DMPT (% wag.) w "płynie" na zależność czasu sieciowania od okresu przechowywania dla układu "płyn - proszek" opartego na sezonowanej 2 lata żywicy bis-GMA
Fig.3.2. Effect of DMPT content (weight percent) in the "liquid" on on curing time - storing period relationship for "liquid - powder" system based on 2 years preconditioned bis-GMA resin

Wyraźny jest wpływ zawartości aktywatora na stabilność kompozycji. Dla najwyższych z rozpatrywanych stężeń DMPT, tj. 0.3% wag., i sezonowanej 1 rok żywicy bis-GMA stabilność kompozycji jest niezadowalająca (rys.3.1), przy stężeniu 0.15% jest już do przyjęcia. Uwidoczniono to na rysunku 3.3, zestawiającym wartości t_s dla obniżonego stężenia aktywatora. Widoczny jest również zanik różnic w początkowej, tj. oznaczonej dla świeżo sporządzonego materiału, wartości t_s dla kompozycji różniących się sezonowaniem bis-GMA. Kompozycja na bazie sezonowanej 3.5 roku żywicy charakteryzuje się maksymalną stabilnością, przejawiającą się niezmiennością t_s w przeciągu ponad 2 lat.

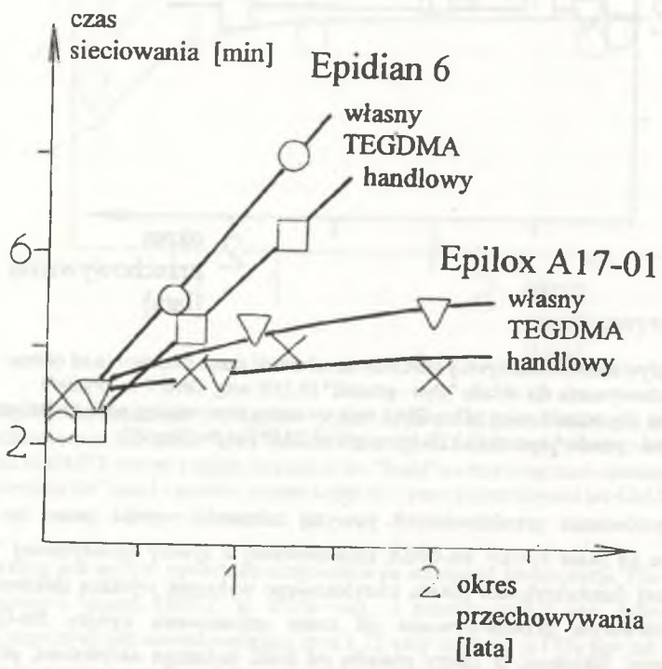


Rys. 3.3. Wpływ sezonowania żywicy bis-GMA na zależność czasu sieciowania od okresu przechowywania dla układu "płyn - proszek" (0.15% wag. DMPT w "płynie")
Fig.3.3. Effect of preconditioning of bis-GMA resin on curing time - storing period relationship for "liquid - powder" system (0.15% by weight of DMPT in the "liquid")

Z porównania przedstawionych powyżej zależności wynika jasno, że kompozycje sporządzone na bazie żywicy bis-GMA zsyntezowanej z żywicy epoksydowej "Epidian-6" i rozcieńczonej dimetakrylanem glikolu trietylenowego wykazują wyraźną zależność stabilności przy długotrwałym przechowywaniu od czasu sezonowania żywicy bis-GMA po jej zsyntezowaniu. Stabilność ta zależy ponadto od ilości dodanego aktywatora; przy większym jego stężeniu stabilność jest gorsza. Optymalny układ czas pracy - czas utwardzania uzyskuje się przy stężeniu DMPT na poziomie 0.15 ÷ 0.20% wag. stosując żywicę bis-GMA sezonowaną przynajmniej przez rok. Zważywszy na większą reaktywność początkową, tj. bezpośrednio po sporządzeniu kompozycji opartych na "świeżej" żywicy bis-GMA, co szczególnie uwidacznia się przy większym stężeniu aktywatora (rys.3.1), można wnioskować, że za zjawisko utraty stabilności w czasie długotrwałego przechowywania odpowiedzialna jest obecność

reaktywnych, nieznanych domieszek pochodzących bądź z wyjściowej żywicy epoksydowej, bądź też powstających podczas syntezy bis-GMA, powodujących dużą początkową reaktywność kompozycji i dezaktywację układu inicjującego podczas długotrwałego przechowywania. Domieszki te najprawdopodobniej samoistnie dezaktywują się podczas dłuższego sezonowania żywicy bis-GMA, przez co kompozycja sporządzona z żywicy sezonowanej cechuje się długotrwałą stabilnością.

Konieczność długotrwałego sezonowania żywicy bis-GMA w celu uzyskania stabilnej kompozycji nie jest zachęcająca z potencjalnie technologicznego punktu widzenia. Jedną z prób rozwiązania tego problemu było użycie wyjściowej żywicy epoksydowej o dużym stopniu czystości. Zastosowano w tym celu destylowaną żywicę epoksydową "Epilox A17-01" (Leuna, Merseburg).



Rys.3.4. Wpływ jakości użytej do syntezy bis-GMA żywicy epoksydowej i monomeru rozcieńczającego na zależność czasu sieciowania od okresu przechowywania dla układu "płyn - proszek" (0.15% wag. DMPT w płynie, niesezonowana żywica bis-GMA)

Fig.3.4. Effect of quality of epoxy resin used to bis-GMA synthesis and of the diluting monomer on curing time - storing period relationship for "liquid - powder" system (0.15% by weight of DMPT in the "liquid", non-conditioned bis-GMA resin)

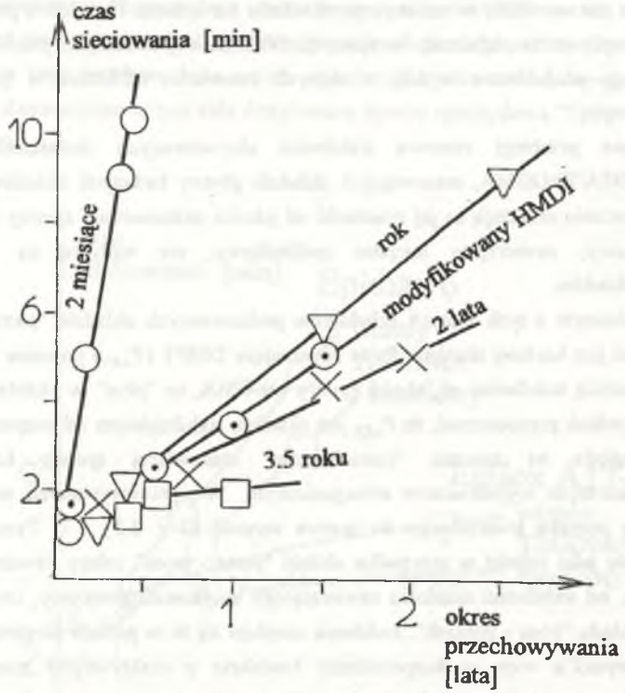
Rysunek 3.4 przedstawia porównanie przebiegu zmian czasu sieciowania układów opartych na żywicach bis-GMA zsyntezowanych z żywic epoksydowych "Epidian-6" i "Epilox A17-01", sezonowanych 3 miesiące, tzn. względnie krótko. Kompozycje oparte na destylowanej żywicy epoksydowej cechują się zdecydowanie lepszą stabilnością w stosunku do kompozycji opartych na żywicy technicznej. Rysunek przedstawia dodatkowo przebiegi dla kompozycji, w których własny TEGDMA zastąpiono odczynnikowym produktem handlowym (Fluka). Widoczne jest wyraźnie, że zmiana tego składnika nie zmienia charakteru przebiegów, czyli nie ma on wpływu na stabilność kompozycji. Niewielkie przesunięcie przebiegów dla TEGDMA różnego pochodzenia wynika z różnych zawartości inhibitora w produktach własnym i handlowym.

Analizowane przebiegi czasowe stabilności aktywowanych dodatkiem DMPT kompozycji bis-GMA/TEGDMA, stanowiących składnik płynny badanych układów "płyn - proszek", jednoznacznie wskazują na jej zależność od jakości zastosowanej żywicy bis-GMA. Składnik proszkowy, zawierający inicjator nadtlenkowy, nie wpływa na stabilność rozpatrywanych układów.

W sporządzonym z tych samych składników podstawowych układzie "pasta - pasta" problem stabilności jest bardziej złożony. Pasta zawierająca DMPT (P_{AKT}) powinna cechować się tą samą zależnością stabilności od jakości żywicy bis-GMA, co "płyn" w układzie "płyn - proszek". Należy jednak przypuszczać, że P_{AKT} jest układem stabilniejszym od rozpatrywanego "płynu" ze względu na znaczne "rozcieńczenie" stanowiącej spoiwo kompozycji metakrylanowej inertnym wypełniaczem nieorganicznym. W opracowywanych materiałach stosunek wagowy proszku kwarcowego do spoiwa wynosił (3 ÷ 3.3) : 1. Tym niemniej stabilność materiału jako całości w przypadku układu "pasta - pasta" zależy również, i to w znacznym stopniu, od stabilności składnika zawierającego inicjator nadtlenkowy, czyli P_{IN}. W odróżnieniu od układu "płyn - proszek", nadtlenek znajduje się tu w postaci rozpuszczonej w spoiwie organicznym, a więc w bezpośrednim kontakcie z reaktywnymi monomerami metakrylanowymi i zawartymi w nich domieszkami. Szczególnie istotne mogą tu być produkty przereagowania aminowego katalizatora syntezy bis-GMA oraz nieprzereagowany kwas metakrylowy. Tak więc, mimo przypuszczalnie lepszej stabilności P_{AKT} w stosunku do "płynu", stabilność układu "pasta - pasta" może być gorsza w stosunku do analogicznego układu "płyn - proszek" z powodu niestabilności P_{IN}.

Rysunek 3.5 przedstawia przebiegi zmian czasu sieciowania w toku długotrwałego przechowywania szeregu materiałów sporządzonych w postaci "pasta - pasta" z składników podstawowych analogicznych do analizowanych powyżej materiałów typu "płyn - proszek". Pasty sporządzono w jednakowej proporcji spoiwo:wypełniacz stosując to samo stężenie dodatków inicjująco-stabilizujących. Widoczny jest ponownie wyraźny wpływ sezonowania żywicy bis-GMA na stabilność układu. Analogicznie do rozpatrywanych powyżej kompozycji płynnych, czas sieciowania wydłuża się o ok 1 min w ciągu pierwszych kilku miesięcy

przechowywania, po czym przez okres ok. 1 roku tak wyrażona stabilność wyraźnie zależy od okresu sezonowania żywicy bis-GMA: "świeża" żywica daje materiał niestabilny, wydłużanie sezonowania poprawia stabilność materiału w wyraźny sposób. Aby uzyskać materiał utrzymujący przez półtora roku zadowalający układ czas pracy/czas utwardzania, należy użyć żywicy bis-GMA sezonowanej co najmniej rok.



Rys. 3.5. Porównanie wpływu sezonowania żywicy bis-GMA i modyfikacji spoiwa izocyjanianami na zależność czasu sieciowania od okresu przechowywania dla układu "pasta - pasta"
Fig.3.5. Comparison of effects of preconditioning of bis-GMA resin and modification of the binder by isocyanates on curing time - storing period relationship for "paste - paste" system

W zestawieniu z materiałami kompozytowymi sporządzonymi na bazie kompozycji bis-GMA/TEGDMA, rysunek 3.5 ilustruje również przebieg zmian czasu sieciowania analogicznego materiału opartego na kompozycji zawierającej addukty żywicy bis-GMA i monometakrylanu glikolu trietylenowego (TEGMMA) z heksametylenodiizocyjanianem (HMDI) oraz TEGDMA. Kompozycja ta została sporządzona ze stosowanych dotąd składników modyfikowanych przez przereagowanie z HMDI w celu obniżenia wodochłonności kompozytu, przy czym żywicę bis-GMA modyfikowano bezpośrednio po syntezie, czyli bez

sezonowania [7, 8]. Nieoczekiwanie okazało się, że co do stabilności materiał ten porównywalny jest z materiałem opartym na niemodyfikowanej, sezonowanej 2 lata żywicy bis-GMA. Należy sądzić, że w toku modyfikacji, której zasadniczym celem było usunięcie hydrofilowych grup hydroksylowych bis-GMA, przereagowaniu z reaktywnymi grupami izocyjanianowymi, a przez to dezaktywacji, uległy również zanieczyszczenia powodujące zanik stabilności kompozycji opartej na niesezonowanej żywicy bis-GMA. Modyfikacja żywicy bis-GMA izocyjanianami, przeprowadzona bezpośrednio po syntezie, powoduje więc wzrost stabilności kompozycji równoważny efektowi wieloletniego sezonowania.

3.6. WNIOSKI

Przeprowadzane w ciągu kilku lat pomiary czasu sieciowania archiwalnych próbek dwuskładnikowych chemoutwardzalnych stomatologicznych materiałów kompozytowych typu "płyn - proszek" i "pasta - pasta" pozwoliły na wyciągnięcie kilku istotnych wniosków co do wpływu składu ilościowego i jakościowego opracowywanych materiałów na ich stabilność podczas długotrwałego przechowywania. Z przedstawionych powyżej obserwacji wynika, że najistotniejszy wpływ na stabilność ma jakość podstawowego składnika spoiwa organicznego, żywicy bis-GMA. Monomer ten można otrzymywać z technicznej żywicy epoksydowej ("Epidian-6"), jednak należy wtedy kondycjonować go przynajmniej przez rok przed sporządzeniem reaktywnej chemoutwardzalnej kompozycji metakrylanowej, w przeciwnym przypadku otrzymany materiał kompozytowy jest niestabilny, tzn. traci w ciągu kilku miesięcy zdolność do sieciowania. Poprawę stabilności kompozycji można uzyskać syntezując żywicę bis-GMA z destylowanej żywicy epoksydowej o wysokiej czystości. Najskuteczniejszym jednak sposobem uzyskania stabilnego, nadającego się do długotrwałego przechowywania materiału, jest modyfikacja stosowanego spoiwa izocyjanianami, prowadząca m.in. do utworzenia nowych składników spoiwa, monomerów uretanowo-metakrylanowych, w tym nowych związków opisanych szczegółowo w rozdziale 5. Z punktu widzenia stabilności opracowywanego materiału niezwykle istotne jest, że najprawdopodobniej w procesie tym jednocześnie ulegają dezaktywacji występujące w śladowych ilościach w żywicy bis-GMA, niezidentyfikowane zanieczyszczenia, odpowiedzialne za brak stabilności kompozycji. Jedną z ważniejszych pozytywnych konsekwencji tak przeprowadzonej modyfikacji jest znaczna poprawa stabilności otrzymanego materiału kompozytowego, równoważna efektowi trwającego co najmniej rok sezonowania żywicy bis-GMA.

4. BADANIE WODOCHŁONNOŚCI STOMATOLOGICZNYCH KOMPOZYTOWYCH MATERIAŁÓW REKONSTRUKCYJNYCH

4.1. WSTĘP

Wodochłonność uważana jest za jedną z ważniejszych cech użytkowych wypełnień wykonanych z SKMR. Jako zjawisko, wynika z bezpośredniego kontaktu kompozytowej rekonstrukcji z charakteryzującym się 100% wilgotnością środowiskiem jamy ustnej. Jako parametr, wyraża się w ilości wody pochłanianej przez utwardzony kompozyt w przeliczeniu na jednostkę objętości lub powierzchni bądź też wyrażonej udziałem procentowym.

Konsekwencją wchłaniania wody przez utwardzony kompozyt jest przyrost objętości i masy rekonstrukcji. W tym względzie można by rozpatrywać wodochłonność w aspekcie pozytywnym, gdyż wywołany wchłanianiem wody przyrost objętości kompensuje jej zmniejszenie wywołane skurczem polimeryzacyjnym, który jest zjawiskiem wybitnie negatywnym z punktu widzenia trwałości rekonstrukcji. Stwierdzono jednakże, że kompensacja ta nie przekracza 1/3 wartości skurczu i jest znacznie do niego opóźniona w czasie. Wiadomo, że 65 ÷ 75% skurczu kompozyt uzyskuje w ciągu pierwszych 10 minut sieciowania monomerów spoiwa [25], podczas gdy maksymalna, równowagowa sorpcja wody osiągana jest po upływie znacznie dłuższego czasu, co do czego dane literaturowe są różne - od 2 tygodni [20] do 250 ÷ 275 dni [22].

Negatywną konsekwencją wodochłonności jest rozpuszczalność, czyli ubytek masy kompozytu w środowisku wodnym. Wiąże się to z penetracją wody w głąb kompozytu i kontrolowanym przez dyfuzję dwustronnym transportem masy. Do rekonstrukcji mogą przedostawać się i adsorbować w nim na stałe barwne składniki pokarmu i używek oraz wydzieliny drobnoustrojów jamy ustnej, co w konsekwencji wpływa negatywnie na estetykę wypełnienia. Z drugiej strony, z kompozytu wypłukiwane są jego nie związane w trwały sposób składniki, takie jak cząsteczki nieprzereagowanego monomeru, dodatki - stabilizatory i pigmenty, fragmenty po rozkładzie układu inicjującego oraz fragmenty wypełniacza. W ciągu 30 dni przebywania w wodzie większość kompozytów traci 0.25 ÷ 0.95 % masy [25].

Rozpuszczalność zaliczana jest, podobnie jak wodochłonność, do ważnych cech użytkowych wypełnień wykonanych z SKMR. Konsekwencją rozpuszczalności jest zmiana parametrów mechanicznych kompozytu, głównie wzrost kruchości [114]. Wynika to z wymywania cząsteczek nieprzereagowanego monomeru, działających plastyfikująco na sztywną sieć matrycy polimerowej. Podobnie działają fragmenty cząsteczek monomerów typu dimetakrylanów wbudowanych w matrycę tylko jednym z wiązań podwójnych, tworzące w stosunku do sieci rozgałęzienia o charakterze grup typu "pendant" [25]. W długotrwałym kontakcie z wodą i wskutek działania światła nieunikniona jest częściowa hydroliza wiązań estrowych zarówno w sieci, jak i w grupach "pendant", oraz wypłukiwanie zhydrolizowanych fragmentów poza rekonstrukcję. Dodawane do kompozytów w celu przeciwdziałania fotodegradacji stabilizatory również ulegają stopniowemu wypłukiwaniu, a wskutek zmniejszania się ich zawartości proces hydrolizy matrycy ulega dodatkowemu przyspieszeniu. W ogólnym bilansie zatem, pomimo pewnych pozytywnych aspektów wchłaniania wody przez kompozyt, wodochłonność i rozpuszczalność jako parametry użytkowe są cechami negatywnymi i formułując skład SKMR należy dążyć o ile nie do ich zminimalizowania, to do pewnego ograniczenia.

4.2. NORMATYWNE SPOSOBY OKREŚLANIA WODOCHŁONNOŚCI I ROZPUSZCZALNOŚCI

Zapoczątkowany w latach sześćdziesiątych rozwój produkcji i stosowania kompozytów stomatologicznych doprowadził dość szybko do ugruntowania się ważnej ich pozycji na rynku materiałów medycznych. Przemysł ten wkrótce stał się dość intratną gałęzią w dziedzinie produkcji środków medycznych [44], a naturalną tego konsekwencją stała się silna konkurencja, przejawiająca się we wprowadzaniu coraz to nowych, ulepszonych wersji materiałów rekonstrukcyjnych. Pociągnęło to za sobą potrzebę normalizacji podstawowych cech użytkowych kompozytów stomatologicznych, której wprowadzenie z jednej strony ułatwiało porównywanie jakości wyrobów współzawodniczących ze sobą firm, a z drugiej strony eliminowało z rynku materiały gorsze poprzez ustanowienie granicznych wartości dopuszczalnych dla niektórych parametrów użytkowych.

Jedna z pierwszych norm określających wymogi co do podstawowych cech użytkowych SKMR opracowana została w Stanach Zjednoczonych Ameryki przez Amerykańskie Towarzystwo Stomatologiczne (ADA - American Dental Association) [113].

Norma ADA nr 27 zaleca pomiar wodochłonności na krążkach z utwardzonego kompozytu w kształcie walca o grobości 1 mm i średnicy 20 mm. Krążek taki sporządza się w formie wykonanej z pierścienia stalowego o odpowiednich rozmiarach umieszczonego pomiędzy dwiema płytkami szklanymi. Wymieszane składniki materiału chemoutwardzalnego

umieszcza się w pierścieniu i dociśnięciem płytek powoduje się wypełnienie formy. Formę z sieciującym kompozytem umieszcza się w pomieszczeniu o temperaturze 37°C i wilgotności 95% na okres 15 min.. Następnie krążki wyjmuje się z form i "kondycjonuje", czyli suszy w eksykatorze w 37°C nad wyprażonym silikażelem do stałej masy. Po wysuszeniu próbki umieszcza się w wodzie o temperaturze 37°C na okres tygodnia. Wodochłonność określa się jako przyrost masy krążka wywołany wchłonięciem wody mierzony w stosunku do krążka wysuszonego, odniesiony do jednostki powierzchni próbki. Za maksymalną wartość dopuszczalną norma przyjmuje 0.7 mg H_2O/cm^2 próbki.

W czasie gdy ukazała się norma ADA nr 27 (rok 1978) kompozyty stomatologiczne produkowane były już również w Europie i Japonii. Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (ISO - International Organization for Standardization) wydała w mniej więcej tym samym czasie własną normę dotyczącą SKMR, ISO 4049 [49], która jednak nie określała wodochłonności. Definicję i sposób pomiaru wodochłonności wprowadzono dopiero w zaktualizowenej wersji z roku 1988 [112].

Według nowej ISO 4049 wodochłonność mierzy się na krążkach w kształcie walca o wysokości 0.5 mm i średnicy 15 mm. Próbki utwardza się w formie izolowanej od kompozytu folią poliestrową w temperaturze pokojowej i przy normalnej wilgotności, po czym "kondycjonuje" się je, czyli suszy w temperaturze 37°C nad silikażelem do stałej masy, a następnie moczy przez tydzień w wodzie o temperaturze 37°C. Po zważeniu próbki ponownie "kondycjonuje" się. Wodochłonność określa się jako różnicę mas krążka mokrego i wysuszonego po "II kondycjonowaniu" odniesioną do jednostki objętości. Z ubytku masy próbki po "II kondycjonowaniu" w stosunku do masy po "I kondycjonowaniu" określa się rozpuszczalność jako parametr normatywny. Za maksymalną dopuszczalną wartość wodochłonności przyjmuje się 50 $\mu gH_2O/mm^3$próbki. Dopuszczalna wartość rozpuszczalności w oryginalnej wersji tej normy wynosiła 5 $\mu g/mm^3$, po erracie 7.5 $\mu g/mm^3$. W odróżnieniu od normy ADA nr 27, norma ISO 4049 podaje również sposób pomiaru wodochłonności dla materiałów światłoutwardzalnych.

Producenci handlowych SKMR podają w ulotkach informacyjnych i prospektach wartości wodochłonności (i rozpuszczalności) oferowanych materiałów na ogół wyrażone w sposób zalecany przez jedną z norm: ADA nr 27 lub ISO 4049. Zdarzają się też przypadki stosowania procentowego udziału wagowego jako sposobu charakteryzowania tych wielkości.

4.3. WPŁYW SKŁADU SKMR NA WODOCHŁONNOŚĆ I ROZPUSZCZALNOŚĆ

Wpływ natury organicznej matrycy polimerowej

Typowy kompozyt stomatologiczny przed utwardzeniem składa się z ziaren preparowanego powierzchniowo związkami silanowymi wypełniacza nieorganicznego, zawieszonych w ciekłym lub półciekłym spoiwie organicznym, będącym kompozycją

monomerów metakrylanowych. Po wymieszaniu zawierających aktywator i inicjator polimeryzacji rodnikowej składników układu chemoutwardzalnego lub po naświetleniu materiału światłoutwardzalnego, monomery spoiwa polimeryzują tworząc usieciowaną matrycę organiczną. Do sieci polimerowej wbudowują się wiązania C=C osadzonego na powierzchni ziaren wypełniacza silanu, przez co następuje związanie chemiczne fazy nieorganicznej z organiczną.

Rodzaj matrycy organicznej ma zasadniczy wpływ na wodochłonność utwardzonego kompozytu. Gęstsze usieciowanie nie sprzyja sorpcji wody, jednak wiąże się z większym skurczem polimeryzacyjnym. Obecność hydrofilnych grup hydroksylowych, np. w żywicy bis-GMA, uważana była zawsze za przyczynę zwiększonej wodochłonności, co spowodowało poszukiwania analogów tego monomeru nie zawierających grup OH. Typowe kompozyty handlowe oparte na żywicy bis-GMA i makrowypełniaczach produkowane w USA na przełomie lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych cechowały się wodochłonnością w granicach 0.7 ÷ 1.2 mg/cm^2 wg ADA nr 27 [97], a więc powyżej wartości dopuszczalnej. Modyfikacja żywicy bis-GMA poprzez przereagowanie grup hydroksylowych z izocyjanianami dała początek nowej generacji monomerów stomatologicznych, tzw. UDMA (uretanowo-metakrylanowych), stosowanych w najnowszych generacjach SKMR. Oprócz małej wodochłonności UDMA cechują się dobrymi parametrami wytrzymałościowymi i małym skurczem polimeryzacyjnym.

Rodzaj zastosowanych do sporządzenia spoiwa organicznego monomerów metakrylanowych ma również wpływ na rozpuszczalność utwardzonego kompozytu. Przy niepełnej konwersji wiązań podwójnych, wynoszącej zwykle 55÷75% podczas zainicjowanego chemicznie lub fotochemicznie sieciowania [25], część cząsteczek monomeru pozostaje w matrycy w postaci niezwiązanej i z czasem może ulec wymyciu. Z tego też względu stosuje się prawie wyłącznie monomery zawierające przynajmniej dwa zdolne do polimeryzacji wiązania podwójne, gdyż zwiększa to szansę wbudowania się w sieć przynajmniej jednym z wiązań, a przez to eliminuje możliwość wymycia z kompozytu. Istotna jest też masa cząsteczkowa monomeru, im jest ona większa większa, tym mniejsza jest szansa wymycia nieprzereagowanych cząsteczek nawet przy małej konwersji wiązań podwójnych. Przykładowo, rozpuszczalność poli(metakrylanu metylu) (m.cz. MMA = 100) przy konwersji wiązań C=C wynoszącej 98.6% wynosi 1.3%, czyli wymyciu ulega cały resztkowy monomer. Dla spolimeryzowanego TEGDMA (m.cz. 286) przy konwersji C=C wynoszącej 68.2% rozpuszczalność wynosi 2.1%, natomiast dla usieciowanej żywicy bis-GMA (m.cz. 512) przy konwersji 56% rozpuszczalność wynosi zaledwie 0.1% [22].

Wpływ udziału i rodzaju wypełniacza

Typowe SKMR oparte na "makrowypełniaczach" cechują się wyraźną zależnością wodochłonności od udziału wagowego wypełniacza: im jest go więcej, tym wodochłonność

jest mniejsza, gdyż woda nie penetruje w głąb ziaren kwarcu, szkła i ceramiki stosowanych w tej generacji materiałów. Wodochłonność współcześnie produkowanych kompozytów typu "makro" wynosi 0.2 ÷ 0.8 mg/cm^2. Kompozyty "hybrydowe" cechują się maksymalnym z możliwych do uzyskania udziałem wypełniacza, dzięki czemu ich wodochłonność wynosi 0.2÷0.6 mg/cm^2 [20].

Dużą wartością wodochłonności cechują się kompozyty oparte na "mikrowypełniaczach". Wynika to z małej zawartości fazy nieorganicznej (20 ÷ 40%), którą stanowi submikronowa krzemionka bezpostaciowa. Opracowane w celu zmniejszenia skurczu polimeryzacyjnego zawierające krzemionkę kompozytowe wypełniacze organiczno-nieorganiczne pochłaniają wodę w tym samym stopniu, co matryca powstała wskutek polimeryzacji monomerów spoiwa. W konsekwencji kompozyty typu "MF" cechują się 2÷2.5-krotnie większą wodochłonnością niż typu "makro" i "hybrydy" [25], tzn. w granicach 1.2 ÷ 2 mg/cm^2 [20] lub 2% wagowych [114].

W odmienny sposób rodzaj wypełniacza wpływa na rozpuszczalność SKMR. Kompozyty typu "MF" niekoniecznie muszą się cechować większą rozpuszczalnością niż "makro" i "hybrydy". Dużą rozpuszczalnością cechują się materiały oparte na wypełniaczach szklanych, szczególnie typu "XR opaque". Wynika to ze skłonności do wypłukiwania się składników stanowiących kontrast radiologiczny, zawierających związki metali ciężkich [19, 20].

Najnowsza literatura patentowa podaje nowe sposoby preparacji powierzchniowej wypełniaczy powodujące znaczne zmniejszenie wodochłonności kompozytu. Realizuje się to przez kopolimeryzację metakrylanu metylu z innym, hydrofilnym monomerem akrylowym (np. kwasem akrylowym) w suspensji wodnej wypełniacza, np. drobnoziarnistego kwarcu i szkła barowego. Powstający kopolimer osadza się w trwały sposób na powierzchni ziaren nieorganicznych w ilości 3% wagowych. Kompozyt na bazie tak spreparowanego wypełniacza i typowego spoiwa metakrylanowego wykazuje wodochłonność 0.17 ÷ 0.20 mg/cm^2 wg ADA nr 27, przy 0.44 ÷ 0.47 dla analogicznego materiału otrzymanego przy zastosowaniu tradycyjnej silanizacji [115 ÷ 117].

Wpływ sposobu utwardzania

Materiały kompozytowe o identycznym składzie ilościowym i jakościowym mogą różnić się wodochłonnością w zależności od sposobu utwardzania. Wiąże się to ze zjawiskiem mikroporowatości utwardzonych kompozytów, tzn. obecnością małych przestrzeni "pustych", wypełnionych powietrzem, przyspieszających dyfuzję wody i sprzyjających zatrzymywaniu jej w materiale. Znacznie mniejszą mikroporowatość, a przez to stosunkowo mniejszą wodochłonność, mają materiały światłoutwardzalne. W procesie technologicznym w końcowym etapie homogenizowania spoiwa z wypełniaczem do konsystencji "past" stosuje się próżnię w celu usunięcia powietrza z materiału. Pozbawiony pęcherzyków powietrza

kompozyt światłoutwardzalny przy umiejętnej aplikacji do ubytku bezpośrednio z opakowania typu "strzykawki" zachowuje spójną, nieporowatą konsystencję, podczas gdy mieszanie składników materiału chemoutwardzalnego nieuchronnie prowadzi do mikroporowatości, szczególnie w przypadku materiałów gęstych, o dużym udziale wypełniacza.

Stosunkowo mniejsza wodochłonność materiałów światłoutwardzalnych może mieć źródło również w bardziej równomiernym rozkładzie składników układu inicjującego, osiągniętym w procesie technologicznym przez długotrwałe homogenizowanie. Powoduje to równomierne rozłożenie gęstości usieciowania w rekonstrukcji. W przypadku materiału chemoutwardzalnego wymieszanie składników układu inicjującego następuje podczas ręcznego "zarabiania" past, przez co możliwy jest jego nierównomierny rozkład w kompozycie, a w konsekwencji nierównomierność gęstości usieciowania. Obszary o mniejszej gęstości usieciowania mają znacznie większą tendencję do wchłaniania wody, czego przejawem jest zwiększona wodochłonność [114].

4.4. KRYTYCZNA OCENA METOD NORMATYWNYCH

Aktualnie produkowane SKMR w zestawie handlowym zawierają instrukcję stosowania i dane o podstawowych parametrach użytkowych materiału, w tym i o wodochłonności. Do niedawna informację tę wyrażano wg normy ADA lub udziałem procentowym, ostatnio (od 1988 roku) coraz to częściej stosuje się normę ISO. Nasuwa się pytanie, który sposób określania wodochłonności jest lepszy: wg ADA nr 27 czy wg ISO 4049. Niewątpliwie, norma ISO jest uniwersalniejsza i szerzej charakteryzuje materiał, gdyż obejmuje zarówno materiały chemo-, jak i światłoutwardzalne, a oprócz wodochłonności określa rozpuszczalność kompozytu jako cechę pochodną, lecz niezależną. Kłopotliwe jest jednak porównywanie wyrażonych w różny sposób (mg/cm^2 wg ADA nr 27, μg/mm^3 wg ISO 4049) wartości wodochłonności różnych materiałów, zwłaszcza w relacji do wartości dopuszczalnych (0.7 mg/cm^2 wg ADA nr 27, 50 μg/mm^3 wg ISO 4049).

Przy założeniu normatywnych wymiarów nominalnych próbek utwardzonego kompozytu (ADA nr 27: ϕ = 20 mm, h = 1 mm; ISO 4049: ϕ = 15 mm, h = 0.5 mm) oraz typowej gęstości (np. 1.87 g/cm^3 dla jednego z materiałów własnych) można po prostych obliczeniach porównać dopuszczalne wartości graniczne wodochłonności określone przez obie normy. Okazuje się, że wartość dopuszczalna wg ADA nr 27, czyli 0.7 mg/cm^2 odpowiada 15.4 μg/mm^3 przy dopuszczalnej wg ISO 4049 50 μg/mm^3. Odwrotnie, wartość dopuszczalna wg ISO 4049, czyli 50 μg/mm^3, odpowiada 1.17 mg/cm^2, przy dopuszczalnej wg ADA nr 27 0.7 mg/cm^2. Z liczb tych wynika, że norma ADA nr 27 stawia co do wodochłonności znacznie wyższe wymagania niż ISO 4049, o ile geometria krążka pomiarowego nie ma zasadniczego wpływu na ilość wody wchłoniętej przez kompozyt w ciągu tygodnia.

Kolejną wątpliwość może budzić procedura przygotowywania próbek przed umieszczeniem ich w wodzie, tzn. utwardzanie kompozytu w formie i "kondycjonowanie", czyli suszenie do stałej masy. Niewątpliwie, intencją autorów metodyki zalecanej przez ADA nr 27 było stworzenie warunków utwardzania możliwie zbliżonych do panujących w jamie ustnej, dlatego też procedura nakazuje, aby odbywało się to w 37°C i warunkach wilgotności 95%. Wątpliwe jest jednak, aby wystarczył tu okres 15 minut, zwłaszcza że próbka pozostaje w szczelnej formie. Z kolei "kondycjonowanie" próbek, czyli suszenie nad środkiem suszącym do stałej masy przed (ADA, ISO) i po (ISO) moczeniu niekoniecznie musi odbywać się w 37°C, gdyż może to co najwyżej spowodować szybsze osiągnięcie stałej masy.

4.5. BADANIE WPŁYWU WARUNKÓW PROWADZENIA POMIARU I GABARYTÓW PRÓBEK NA WARTOŚĆ WODOCHŁONNOŚCI I ROZPUSZCZALNOŚCI

W celu wyjaśnienia przedstawionych powyżej wątpliwości przeprowadzono szereg pomiarów wodochłonności własnego materiału kompozytowego opierając się na metodyce proponowanej przez normy ADA nr 27 i ISO 4049, wprowadzając modyfikację sposobu przygotowywania próbek. Ponadto, w celu określenia wpływu gabarytów próbek na mierzone wartości wodochłonności i rozpuszczalności, przeprowadzono pomiary na próbkach w postaci krążków w dwóch seriach: o stałej grubości i zmiennej średnicy oraz o zmiennej grubości i stałej średnicy. Dla porównania przeprowadzono również pomiary na próbkach w kształcie zęba ludzkiego, wykonanych w formówkach z tworzywa sztucznego stosowanych w praktyce stomatologicznej.

Pomiary przeprowadzono na chemoutwardzalnym dwuskładnikowym materiale kompozytowym typu "pasta - pasta". Wypełniacz stanowił proszek kwarcowy o średniej granulacji 11 μm preparowany powierzchniowo γ-metakryloiloksypropylotrimetoksysilanem (Silan A-174, Union Carbide), zawierający dodatek 4% wag. bezpostaciowej krzemionki pirolitycznej Aerosil R972 (Degussa). Spoiwo otrzymano na bazie żywicy bis-GMA zsyntezowanej z kwasu metakrylowego i destylowanej żywicy epoksydowej "Epilox A17-01" (Leuna, Merseburg) oraz handlowego TEGDMA (Fluka). Po wymieszaniu monomerów w stosunko wag. 60:40 przeprowadzono modyfikację otrzymanego spoiwa heksametylenodiizocyjanianem (HMDI) użytym w ilości 3 g na 100 g spoiwa wg procedury opisanej w rozdziale 5.3, w wyniku czego ostateczny skład spoiwa wyniósł: 40% żywicy bis-GMA, 20% adduktu bis-GMA/HMDI i 40% TEGDMA. Spoiwo ucierano z wypełniaczem (1:3 wag.) i dodatkami inicjująco-stabilizującymi w agatowym planetarnym młynku kulowym "Pulverizette 7" (Fritsch GmbH).

Sporządzono dwie serie próbek pomiarowych w kształcie płaskiego walca: jedną o stałej grubości wynoszącej 1 mm i zmiennej średnicy - 5, 10, 15, 20 (wymiar wg ADA nr 27) i 25 mm, oraz o stałej średnicy wynoszącej 15 mm i zmiennej grubości - 0.2, 0.5 (wymiar wg

ISO 4049), 1, 1.5 i 2 mm. Krążki pomiarowe, po 5 dla każdego wymiaru, sporządzano w formach wykonanych z pierścienia o odpowiednich wymiarach wytoczonego z aluminium lub stali nierdzewnej, umieszczonego między dwiema płytkami szklanymi, oddzielonymi od pierścienia i znajdującego się w środku kompozytu folią poliestrową. Próbki utwardzano w temperaturze pokojowej i warunkach normalnej wilgotności, wyjmując je z formy po 30 minutach. Próbki suszono do stałej masy w eksykatorze z silikażelem w temperaturze pokojowej, trwało to zwykle 3 ÷ 4 dni. Próbki o wymiarach zgodnych z ADA nr 27 i ISO 4049 sporządzono w dwóch kompletach, z których jeden utwardzano i suszono w warunkach jak powyżej, a drugi w warunkach wyszczególnionych przez poszczególne normy, tzn. krążki wg ADA nr 27 utwardzano w 37°C i 95% wilgotności, a "kondycjonowanie" zarówno dla krążków ADA jak i ISO przeprowadzano w 37°C. Po I "kondycjonowaniu" krążki moczono w wodzie destylowanej o temp. 37°C przez okres tygodnia, po czym wyjmowano je z wody, osuszano ligniną i ważono przed upływem 1 minuty od wyjęcia z wody. Mierzono grubość i średnicę krążków śrubą mikrometryczną, stosując procedurę zalecaną przez ISO, tzn. kilkukrotny pomiar średnicy i grubości w różnych miejscach obwodu krążka. Po zmierzeniu masy i wymiarów krążki ponownie "kondycjonowano" nad silikażelem do stałej masy, którą próbki osiągały po upływie ok. 1 tygodnia.

W analogiczny sposób przeprowadzono pomiary wodochłonności i rozpuszczalności na próbkach w kształcie zęba ludzkiego wykonanych w standartowych formówkach dentystycznych. Ponadto, dla "gabarytu" ISO sporządzono większą ilość próbek, które pozostawiono w wodzie na dłuższy okres, wyjmując je kolejno po 2 tygodniach, miesiącu i dwóch miesiącach.

Wyniki pomiarów mas i wymiarów przeliczono na wodochłonność:

- wg metodyki ISO : $W_{ISO} = (m_2 - m_3)/V$ [μg/mm^3]
- wg metodyki ADA: $W_{ADA} = (m_2 - m_1)/S$ [mg/cm^2]

oraz rozpuszczalność wg. metodyki ISO:

$$R_{ISO} = (m_1 - m_3)/V \quad [\mu g/mm^3].$$

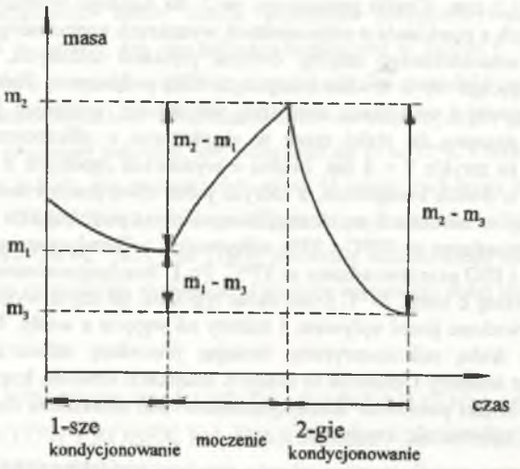
Ponadto zastosowano własną definicję wodochłonności odnoszącą przyrost masy do masy po pierwszym kondycjonowaniu i objętości:

$$W_{wł} = (m_2 - m_1)/V \quad [\mu g/mm^3]$$

oraz sposób obliczania rozpuszczalności odnoszący ubytek masy do powierzchni, który nazwano ze względu na podobieństwo formalne sposobem wg. metodyki ADA:

$$R_{ADA} = (m_1 - m_3)/S \quad [mg/cm^2]$$

Obliczone dla każdej próbki wg trzech sposobów definiowania wartości wodochłonności i wg dwóch definicji wartości rozpuszczalności uśredniono dla każdej z serii 5 próbek.

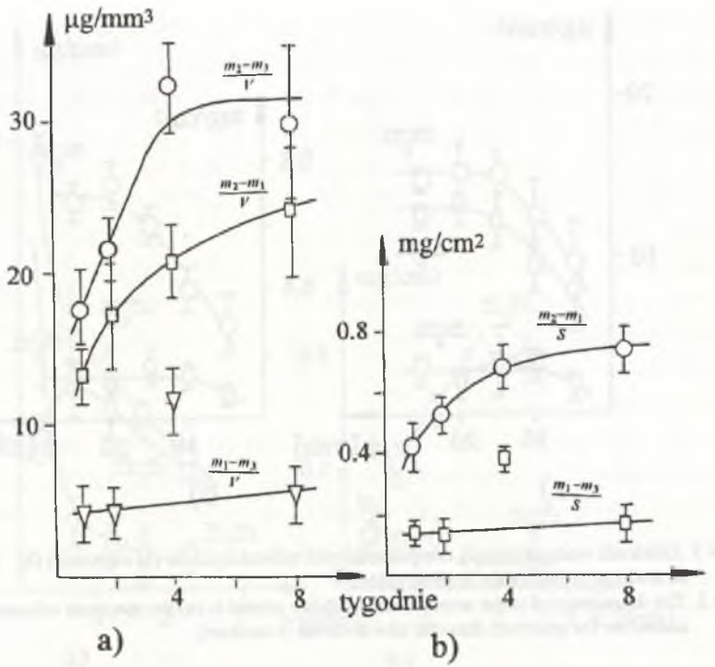


Rys.4.1. Schemat normatywnych pomiarów wodochłonności i rozpuszczalności zgodnie z ISO 4049 i ADA nr 27

Fig.4.1. The scheme of the standardized water sorption and solubility measurements according to ISO 4049 and ADA no 27

Rysunek 4.1 przedstawia schemat zmian masy próbek w toku pomiarów wodochłonności (i rozpuszczalności) wg metodyki zalecanej przez normy ISO 4049 i ADA nr 27. Istotne jest, że obie normy w różny sposób definiują przyrost masy wywołany wchłonięciem wody przez kompozyt. Według ADA nr 27 mierzy się go w odniesieniu do masy suchego krążka po "I kondycjonowaniu" (m_2-m_1), natomiast wg ISO 4049 do masy po "II kondycjonowaniu" (m_2-m_3). Wynika z tego, że przyrost masy wg ISO 4049 jest powiększony w stosunku do zdefiniowanego przez ADA nr 27 o ilość wody, która niejako uzupełniła ubytek masy kompozytu wywołany jego rozpuszczalnością. Oznacza to, że wartość wodochłonności wg ISO 4049 zawiera w sobie składnik wynikający z rozpuszczalności, natomiast wg ADA nr 27 jest od niej niezależna.

Rysunek 4.2 przedstawia wyniki pomiarów wodochłonności i rozpuszczalności dla krążków o wymiarach nominalnych ISO (ϕ=15 mm, h=0.5 mm) po różnych okresach przebywania w wodzie. Analizując przebieg zmian wodochłonności określonej wg metodyki ISO mogłoby wydawać się, że po 4 tygodniach próbki osiągnęły równowagowy stan nasycenia wodą. Uwzględniwszy jednak, że uzyskana po tym czasie rozpuszczalność odbiega wyraźnie od pozostałych wyników, należy uznać serię wyników po 4 tygodniach za obarczoną dużym, przypadkowym błędem przy określaniu m_3. Według metodyki własnej błąd ten nie wpływa na wynik oznaczenia, podobnie jak wg metodyki ADA - obserwuje się ciągły wzrost zmierzonej wartości wodochłonności przez okres 2 miesięcy i dłużej.

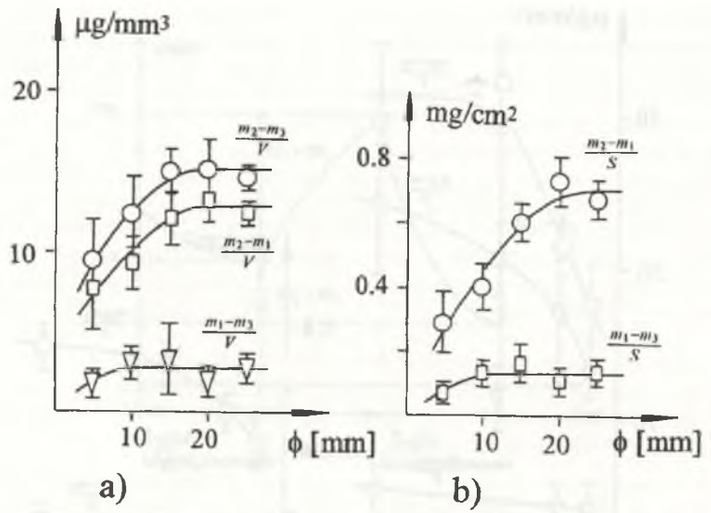


Rys.4.2. Zmiany w wartościach wodochłonności i rozpuszczalności odniesionych do (a) objętości i (b) powierzchni próbki przy przedłużonym okresie zanurzenia w wodzie

Fig.4.2. Changes in the values of water sorption and solubility related to (a) the specimen volume and (b) surface during prolongated period of immersion

Obserwacja ta nasuwa krytyczną ocenę definicji wodochłonności wg ISO. Oparta jest ona na pomiarze m_3, który siłą rzeczy obarczony jest większym błędem, niż pomiar m_1. Zdaniem autora, usunięcie wody wchłoniętej przez kompozyt w ciągu tygodnia przy zastosowaniu zalecanego zgodnie przez obie normy suszenia nad silikażelem może być mało skuteczne, gdyż może ona zostać w nim związana w trwały sposób. Z drugiej strony, mogą się zdarzyć nieprzewidzianie wysokie ubytki masy, np. wskutek odprysków fragmentów krążka pomiarowego na jego obwodzie. Powoduje to duży rozrzut w wynikach pomiaru rozpuszczalności i może być źródłem błędu przy oznaczaniu wodochłonność wg metodyki ISO. Dlatego też, mierzenie przyrostu masy w stosunku do m_1, choć jest on mniejszy, wydaje się bardziej optymalne, gdyż unika się błędu przy oznaczaniu m_3.

Niezależnie od sposobu definiowania wodochłonności, z danych przedstawionych na rys. 4.2 wynika jednoznacznie, że sorpcja wody po tygodniu daleka jest od równowagowej. Konsekwencją tego powinna być zależność wodochłonności i rozpuszczalności od geometrii próbek pomiarowych.

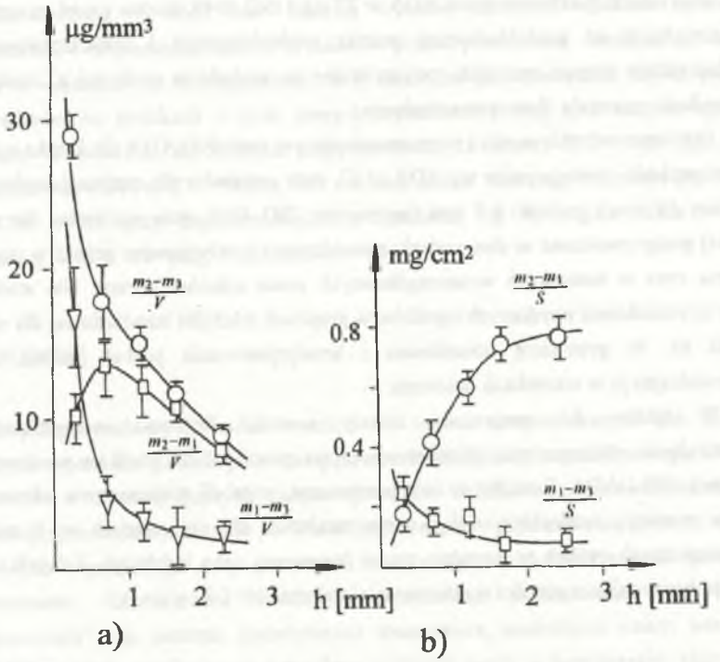


Rys.4.3. Zależność wodochłonności i rozpuszczalności odniesionych do (a) objętości i (b) powierzchni od średnicy próbki (stała grubość próbki)

Fig.4.3. The dependence of water sorption and solubility related to (a) the specimen volume and (b) surface on the specimen diameter (the thickness is constant)

Rysunek 4.3 przedstawia zmierzone wartości wodochłonności i rozpuszczalności dla serii próbek w postaci krążków o stałej grubości (1 mm) i zmiennej średnicy. Widoczny jest wyraźny wzrost obliczonych na różne sposoby parametrów ze zwiększaniem średnicy krążka do 15 mm, po przekroczeniu której wartości te stabilizują się w granicach błędu pomiarowego. Jest to więc optymalna średnica próbki; zalecana przez ADA nr 27 średnica 20 mm jest niepotrzebnie nadmierna.

Zmierzone wartości wodochłonności i rozpuszczalności dla krążków o tak wyznaczonej średnicy optymalnej i zmiennej grubości przedstawiono na rys. 4.4. W odróżnieniu od poprzedniej serii, widoczna jest tu wyraźna zależność charakteru przebiegu zmian od sposobu zdefiniowania wodochłonności. Według metodyki ISO, zarówno wodochłonność, jak i rozpuszczalność maleją wyraźnie ze wzrostem grubości krążka. Jest to uzasadnione, gdyż cieńsze krążki po tygodniu moczenia bliższe są sorpcji równowagowej, niż grubsze. Ponadto, najprawdopodobniej największy udział w rozpuszczalności ma zinhibitowana warstwa powierzchniowa. Również rozpuszczalność wg metodyki ADA maleje ze wzrostem grubości krążka, podczas gdy wodochłonność wg metodyki ADA rośnie, co można wytłumaczyć ograniczeniem ilości wchłoniętej wody dla cienkich krążków przez małą ich objętość przy względnie dużej powierzchni.



Rys. 4.4. Zależność wodochłonności i rozpuszczalności odniesionych do (a) objętości i (b) powierzchni od grubości próbki (stała średnica próbki)

Fig. 4.4. The dependence of water sorption and solubility related to (a) the specimen volume and (b) surface on the specimen thickness (the diameter is constant)

Najbardziej interesujący jest przebieg zależności wodochłonności od grubości krążka przy zastosowaniu własnego sposobu zdefiniowania: krzywa ma charakter wyraźnie ekstremalny, z maksimum dla krążka o grubości 0.5 ÷ 1 mm. Pamiętając, że przebieg ten stanowi różnicę przebiegów wodochłonności i rozpuszczalności wg ISO, początkowy (dla cienkich krążków) wzrost wodochłonności z grubością próbki można przypisać stosunkowo dużej ich rozpuszczalności (duży udział warstwy zinhibitowanej). Z kolei po przekroczeniu pewnej grubości, w tym przypadku 1 mm, rozpuszczalność staje się stosunkowa mała, natomiast ilość pochłoniętej w ciągu tygodnia wody nieznacznie tylko rośnie przy znacznym wzroście objętości próbek.

Biorąc pod uwagę dokładność pomiarów, pożądane jest uzyskiwanie jak największej wartości wodochłonności. Ekstremum dla zależności z rys. 4.4 sugeruje, by za optymalną grubość krążka pomiarowego przyjąć 0.5 lub 1 mm, nie wgłębiając się w istotę zależności. Tym sposobem krążek o średnicy 15 mm, a więc zalecanej przez ISO 4049, i grubości 0.5 ÷1

mm, a więc zalecanej zarówno przez ADA nr 27 jak i ISO 4049, można uznać za optymalny, tzn. pozwalający na najdokładniejszy pomiar wodochłonności i rozpuszczalności przy względnie niskim zużyciu materiału, co jest istotne ze względu na trudności z "zarabianiem" większej ilości materiału chemoutwardzalnego.

Pomiary wodochłonności i rozpuszczalności wg metodyki ADA dla krążka o średnicy 20 mm i grubości 1mm (wymiar wg ADA nr 27, seria pomiarów dla zmiennej średnicy) oraz o średnicy 15 mm i grubości 0.5 mm (wymiar wg ISO 4049, seria pomiarów dla zmiennej grubości) przeprowadzono w dwu seriach: utwardzając i kondycjonując próbki w warunkach otoczenia oraz w warunkach wyszczególnionych przez odnośne normy. Nie stwierdzono różnicy w wartościach uzyskanych wyników w granicach odchyłki standardowej dla obu serii. Oznacza to, że procedurę utwardzania i kondycjonowania próbek można uprościć przeprowadzając je w warunkach otoczenia.

W tablicy 4.1 zestawione zostały wartości liczbowe wodochłonności i rozpuszczalności obliczane wszystkimi stosowanymi sposobami dla krążków pomiarowych o wymiarach ISO i ADA. Ponadto, w celu porównania, w tabeli zamieszczono odniesione do objętości wartości wodochłonności i rozpuszczalności dla wykonanych w formówkach stomatologicznych próbek w kształcie części koronowej zęba ludzkiego, których objętość obliczono korzystając z gęstości wyznaczonej niezależnie (d=1.87 g/cm^3).

Tablica 4.1

Zestawienie wyznaczonych różnymi sposobami wartości wodochłonności i rozpuszczalności badanego materiału kompozytowego

Rodzaj próbki	Wodochłonność			Rozpuszczalność	
	$(m_2 - m_3)/V$ [μg/mm^3]	$(m_2 - m_1)/V$ [μg/mm^3]	$(m_2 - m_1)/S$ [mg/cm^2]	$(m_1 - m_3)/V$ [μg/mm^3]	$(m_1 - m_3)/S$ [mg/cm^2]
Krążek wg ISO (ϕ =15 mm, h= 0.5 mm)	17.8 ± 2.6	13.3 ± 1.8	0.42 ± 0.08	4.5 ± 1.9	0.14 ± 0.04
Krążek wg ADA (ϕ =20 mm, h = 1 mm)	13.3 ± 0.5	11.8 ± 0.9	0.64 ± 0.04	1.5 ± 0.8	0.08 ± 0.04
Próbki w kształcie naturalnego zęba	8.1 ± 1.1	4.3 ± 0.8	-	3.7 ± 1.6	-

Zamieszczone w tabeli dane ilustrują wyraźną zależność wartości liczbowych wodochłonności i rozpuszczalności od wymiarów próbki pomiarowej. Oznacza to, że aby porównać te własności dla różnych materiałów, niezbędne jest upewnienie się, że pomiary przeprowadzono na próbkach o tych samych wymiarach i przy tym samym sposobie definiowania. Potwierdza się również przypuszczenie, że norma ISO 4049 jest mniej rygorystyczna niż ADA nr 27. Według ISO wodochłonność badanego materiału jest bardzo dobra (17.8 ± 2.6 przy dopuszczalnej 50), natomiast wg ADA jest bliska wartości dopuszczalnej (0.64 ± 0.04 przy dopuszczalnej 0.70).

4.6. WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynika, że oprócz proponowanych jak powyżej optymalnych wymiarów próbek pomiarowych, tzn. średnicy krążka pomiarowego 15 mm i grubości 0.5 ÷ 1 mm, korzystniejszym sposobem definiowania wodochłonności jest odnoszenie przyrostu masy do masy po "I kondycjonowaniu", gdyż unika się przez to wpływu dużego błędu popełnianego przy oznaczaniu rozpuszczalności na dokładność oznaczenia wodochłonności. Alternatywnie można by zastosować skuteczniejsze sposoby "II kondycjonowania", np. próżnia, podwyższona temperatura, aczkolwiek nawet wtedy nie można uniknąć błędu wynikającego z trwałego związania wody w kompozycie, które może zależeć zarówno od rodzaju spoiwa i natury wypełniacza, jak i od sposobu oraz skuteczności utwardzania, a więc różnie dla różnych materiałów. Proponowany na podstawie uzyskanych wyników sposób wydaje się prosty i najbardziej optymalny.

5. NOWE MONOMERY URETANOWO-METAKRYLANOWE NA BAZIE ADDUKTÓW MONOMETAKRYLANÓW GLIKOLI OLIGOETYLENOWYCH Z IZOCYJANIANAMI

5.1. WSTĘP

Badania nad własnym materiałem kompozytowym (WMK), prowadzone w Instytucie Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych rozpoczęto od opracowania klasycznego dwuskładnikowego układu chemoutwardzalnego opartego na wypełniaczu kwarcowym i metakrylanowym spoiwie organicznym w postaci kompozycji bis-GMA/TEGDMA. Syntezy stanowiących spoiwo monomerów opracowano opierając się na dostępnych w kraju surowcach technicznych: żywicy epoksydowej "Epidian 6", kwasie metakrylowym, metakrylanie metylu i glikolu trietylenowym. Opracowany materiał poddano szerokim badaniom strukturalnym, normatywnym i biomedycznym, których wyniki w większości przypadków okazały się pozytywne [2]. Jedną z normatywnych cech użytkowych, która okazała się niezadowalająca, była wodochłonność utwardzonego kompozytu, przekraczająca nieco zalecaną przez normę ADA nr 27 wartość dopuszczalną, tzn. 0.7 mg/cm². Dla opracowanego kompozytu w wersji "pasta - pasta" oznaczona wartość wodochłonności wyniosła 0.87 mg/cm².

Podwyższona wodochłonność kompozytów opartych na bis-GMA jest problemem znanym od lat i przypisuje się ją obecności hydrofilowych grup hydroksylowych w cząsteczce żywicy. Spowodowało to w swoim czasie poszukiwania nowych monomerów o strukturze zbliżonej do bis-GMA, lecz nie posiadających grup hydroksylowych, np. dimetakrylany etoksylowego i propoksylowego dianu bądź też produkty estryfikacji i eteryfikacji bis-GMA. Najowocniejsze okazało się rozwiązanie, w którym grupy hydroksylowe bis-GMA usuwa się przez przereagowanie ich z mono- i diizocyjanianami. Zapoczątkowało to rozwój nowej grupy monomerów stomatologicznych, tzw. monomerów uretanowo-metakrylanowych (UDMA), których różnorodne struktury można względnie łatwo projektować i syntezować wychodząc z pospolitych reagentów handlowych [rozdz. 2.6]. Tym niemniej żywica bis-GMA w kombinacji z różnymi monomerami typu UDMA i monomerami rozcieńczającymi w dalszym ciągu stanowi główny składnik spoiw wielu materiałów kompozytowych, których wodochłonność jest zadowalająca.

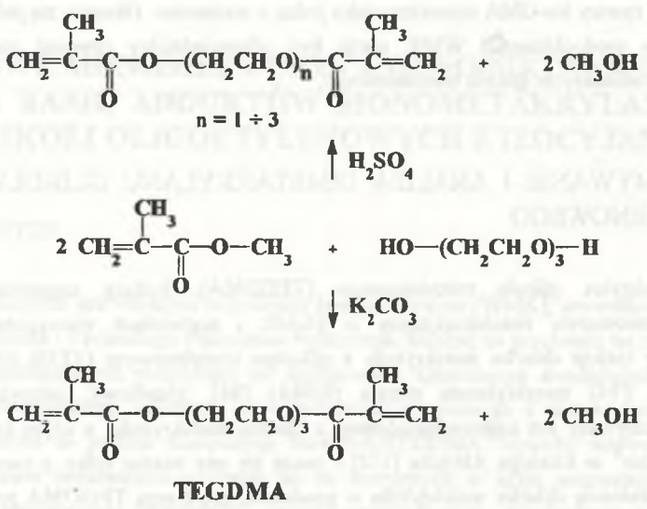
W poszukiwaniu sposobu obniżenia wodochłonności WMK przereagowanie grup hydroksylowych żywicy bis-GMA rozważano jako jeden z wariantów. Okazało się jednak, że za podwyższoną wodochłonność WMK może być odpowiedzialny również monomer rozcieńczający, dimetakrylan glikolu trietylenowego.

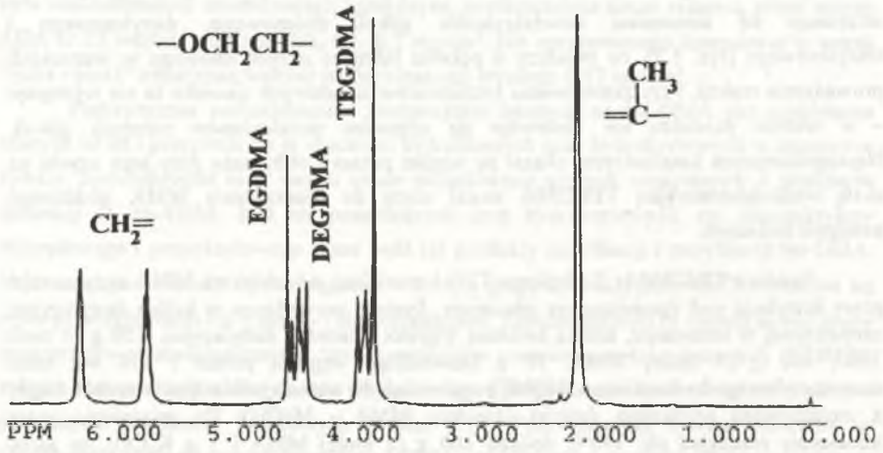
5.2. OTRZYMYWANIE I ANALIZA DIMETAKRYLANU GLIKOLU TRIETYLENOWEGO

Dimetakrylan glikolu trietylenowego (TEGDMA), będący najpowszechniej stosowanym monomerem rozcieńczającym w SKMR i materiałach niewypełnionych, otrzymuje się w reakcji chlorku metakryloilu z glikolem trietylenowym (TEG) lub przez transestryfikację TEG metakrylanem metylu (MMA) [88]. Handlowy, odczynnikowy TEGDMA otrzymywany jest najprawdopodobniej z chlorku metakryloilu, o czym świadczy uwaga "lakrymator" w katalogu Aldricha [118] - może się ona wiązać tylko z ewentualną resztkową pozostałością chlorku metakryloilu w produkcie, gdyż sam TEGDMA jest mało lotną, bezwonną cieczą.

W początkowej fazie prac nad technologią WMK [2] opracowano sposób syntezy TEGDMA na skalę wielkolaboratoryjną na drodze transestryfikacji katalizowanej kwasem siarkowym. Z analizy widm 1H NMR okazało się jednak, że wychodząc z czystego TEG otrzymuje się mieszaninę dimetakrylanów glikoli etylenowego, dietylenowego i trietylenowego (rys. 5.1), co świadczy o pękaniu łańcucha oksyetylenowego w warunkach prowadzenia reakcji. Przy zastosowaniu katalizatorów zasadowych zjawisko to nie występuje - w widmie produktu nie obserwuje się sygnałów metakrylanów niższych glikoli. Najdogodniejszym katalizatorem okazał się węglan potasu i otrzymany przy jego użyciu na skalę wielkolaboratoryjną TEGDMA został użyty do sporządzenia WMK poddanego następnie badaniom.

Synteza TEGDMA: Techniczny TEG i uwolniony od inhibitora MMA oczyszczano przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Syntezę prowadzono w kolbie destylacyjnej zaopatrzonej w termometr, krótką kolumnę Vigreux i nasadkę destylacyjną. 150 g (1 mol) TEG, 400 g (4 mole) MMA, 10 g bezwodnego węglanu potasu i 150 mg eteru monometylowego hydrochinonu (HQME) ogrzewano do wrzenia odbierając w sposób ciągły z umiarkowaną prędkością destylat (azeotrop MMA - MeOH). Po osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną ok. 100°C dodano 200 g (2 mole) MMA i 5 g K_2CO_3, to samo powtórzono po osiągnięciu 110°C. Reakcję przerwano po osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną 120°C, temperatura destylatu wynosiła wtedy 100°C. Po przesączeniu oddestylowano nadmiar MMA pod obniżonym ciśnieniem, dodano 300 mg HQME i przedestylowano surowy produkt pod próżnią przy 0.1 mm Hg odrzucając przedgon i zbierając frakcję wrzącą w 135 ÷ 155°C. Uzyskano wydajność końcową ok. 50% w przeliczeniu na wyjściowy TEG.

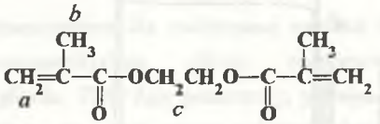


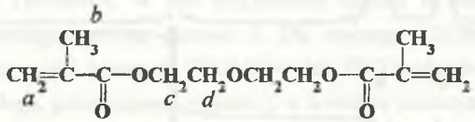


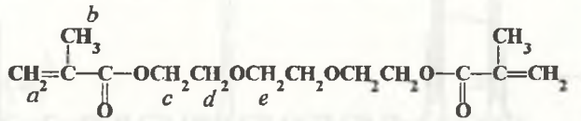
Rys.5.1. Widmo 1H NMR produktu transestryfikacji TEG/MMA katalizowanej kwasem siarkowym ($CDCl_3$, 80 MHz, BS-587A "Tesla")

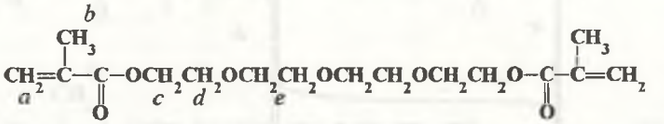
Fig.5.1. 1H NMR spectrum of the product of TEG/MMA transesterification catalysed by sulphuric acid

Analiza składu produktów transestryfikacji glikoli oligoetylenowych metakrylanem metylu za pomocą 1H NMR możliwa jest dzięki różnicy przesunięć chemicznych protonów grup metylenowych. W sąsiedztwie wiązania estrowego protony te dają sygnał przy δ=4.31 ppm, natomiast w sąsiedztwie eterowego atomu tlenu przy δ=3.67 ÷ 3.75 ppm. W dimetakrylanie glikolu etylenowego (EGDMA) protony te są równocenne i dają w widmie singlet przy δ=4.40 ppm (rys.5.2a), natomiast w dimetakrylanie glikolu dietylenowego (DEGDMA) z powodu nierównocenności rozszczepiają się na dwa identyczne multiplety (zbliżone do tripletów) przy δ=4.31 ppm i δ=3.75 ppm (rys.5.2b). Analogiczne, identyczne sygnały dają dwie skrajne grupy oksyetylenowe w TEGDMA, natomiast środkowa daje singlet przy δ=3.67 ppm (rys. 5.2c). Podobnie, w dimetakrylanie glikolu tetraetylenowego (TTEGDMA) obie skrajne grupy oksyetylenowe dają dwa multiplety, a dwie środkowe singlet przy tych samych przesunięciach chemicznych (rys.5.2d).

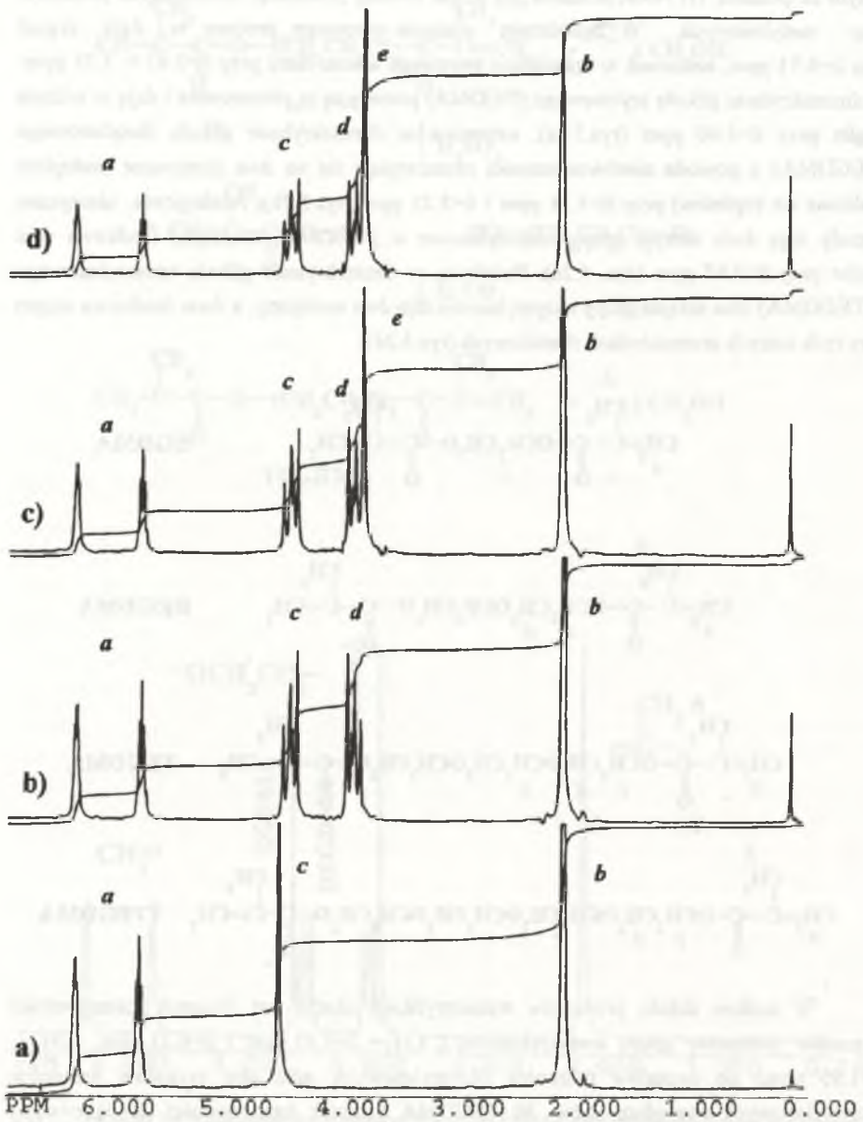








W analizie składu produktów transestryfikacji istotny jest stosunek intensywności sygnałów protonów grupy metakrylanowej (CH_2=: δ=5.57 ppm i δ=6.13 ppm, CH_3-: δ=1.95 ppm) do sygnałów protonów oksyetylenowych oraz obu sygnałów protonów oksyetylenowych względem siebie. W TEGDMA stosunek intensywności $(a+b):(c+d+e)$ powinien wynosić 5:6, wartość większa świadczy o obecności domieszki EGDMA i/lub DEGDMA. Podobnie stosunek intensywności $(d+e):c$ w widmie TEGDMA powinien wynosić 2, domieszka EGDMA i/lub DEGDMA wartość tę zmniejsza.

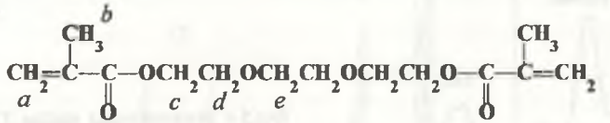


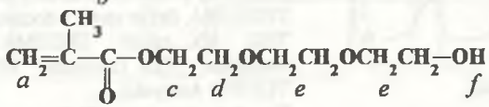
Rys.5.2. Widma 1H NMR dimetakrylanów glikoli: (a) etylenowego, (b) dietylenowego, (c) trietylenowego, (d) tetraetylenowego ($CDCl_3$, 80 MHz, BS-587A "Tesla")

Fig.5.2. 1H NMR spectra of: (a) ethylene, (b) diethylene, (c) triethylene, (d) tetraethylene glycol dimethacrylates

Podczas analizy widm 1H NMR produktów katalizowanej węglanem potasu transestryfikacji TEG metakrylanem metylu okazało się, że stosunek intensywności sygnałów $S=(d+e)/c$ (S - parametr wprowadzony dla potrzeb obliczeniowych) przekracza wartość 2. Dla produktów uzyskanych z różnych szarż wartość S kształtowała się w zakresie 2.33 ÷ 2.64 dla frakcji głównej z destylacji próżniowej, a dla odpowiednich przedgonów w zakresie 2.5 ÷ 3.5. Różnica ta na pewno nie wynika z błędu pomiaru za pomocą 1H NMR. W celu uzyskania maksymalnej dokładności integracji stosowano 20-sekundowe odstępy między 30° impulsami. Jako kryterium wiarygodności oznaczeń ilościowych sprawdzano stosunek intensywności sygnałów protonów winylowych i metylowych grupy metakrylowej - w tych samych widmach wynosi on 2:3 z dokładnością do 2%, a widmie odczynnikowego TEGDMA (rys.5.2c), otrzymanego prawdopodobnie z chlorku metakryloilu, zmierzona wartość S wynosi 2.00.

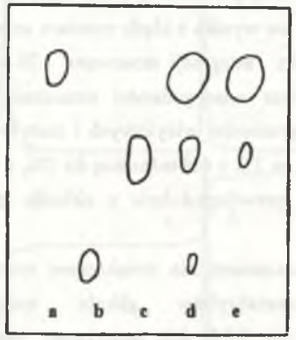
Jedynym wytłumaczeniem dla zwiększonej wartości S jest obecność w produkcie transestryfikacji monometakrylanu glikolu trietylenowego (TEGMMA) i/lub nieprzereagowanego glikolu. TEG daje poszerzony, pojedyńczy sygnał przy δ=3.64 ppm, należy również oczekiwać, że w tym samym położeniu absorbują protony końcowej grupy oksyetylenowej TEGMMA. W obu przypadkach sygnały te nakładają się z sygnałem *e* TEGDMA, powodując wzrost wartości S. Dla czystego TEGMMA wartość S powinna wynosić 5. O obecności domieszki TEGMMA i/lub TEG może również świadczyć obecność w widmach małego, poszerzonego sygnału *f*, o wyraźnie zależnym od stężenia położeniu w zakresie δ=2.4 ÷ 3.4 ppm, charakterystycznym dla grup hydroksylowych.





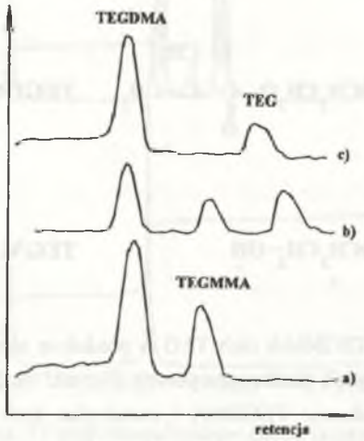
W celu potwierdzenia obecności TEGMMA i/lub TEG w produkcie transestryfikacji wykonano analizę za pomocą chromatografii cienkowarstwowej. Warunki analizy dobrano stosując jako wzorce reagenty odczynnikowe: TEGDMA i metakrylan hydroksyetylowy (HEMA) oraz wyjściowy TEG. W frakcji głównej stwierdzono obecność domieszki o retencji zbliżonej do HEMA, którą uznano za TEGMMA (rys.5.3). Dla przedgonu plamka TEGMMA jest wyraźnie większa, widoczna jest ponadto plamka TEG.

W celu dokładniejszego przeanalizowania frakcji głównej wykonano również pomiary przy zastosowaniu automatycznego analizatora TLC. Uzyskane chromatogramy (rys.5.4) nie wykazują obecności mierzalnej ilości TEG we frakcji głównej, wobec czego zawiera ona jedynie di- i monometakrylan.



Rys.5.3. Chromatogramy TLC: (a) czysty TEGDMA, (b) TEG, (c) HEMA, (d) przedgon z destylacji próżniowej produktu transestryfikacji TEG/MMA, (e) frakcja główna z destylacji próżniowej produktu transestryfikacji TEG/MMA (Al_2O_3, CCl_4/EtOH 9:1, wywoływanie parami jodu)

Fig.5.3. TLC of: (a) pure TEGDMA, (b) TEG, (c) HEMA, (d) first running of vacuum distilled TEG/MMA transesterification product, (e) main fraction of vacuum distilled TEG/MMA transesterification product



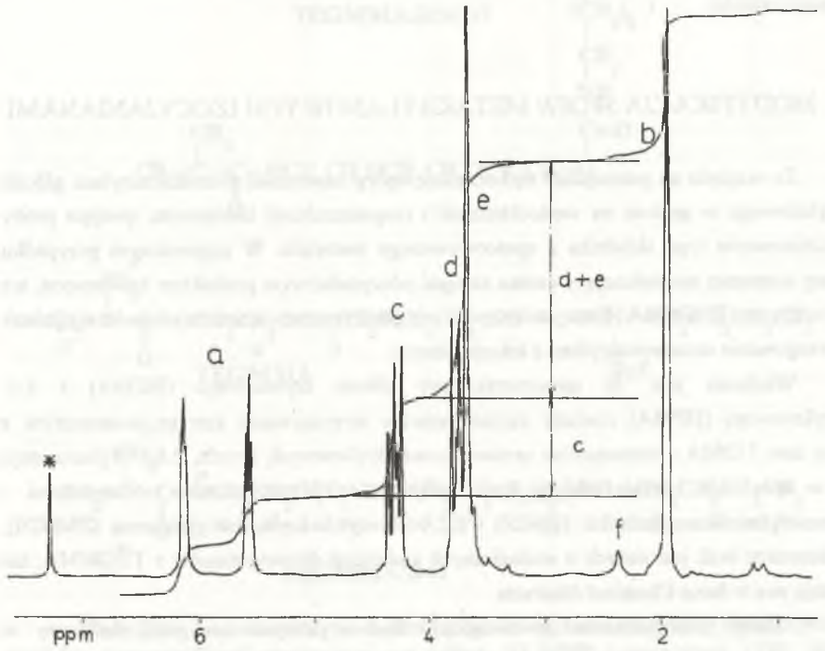
Rys.5.4. Automatyczna analiza TLC: (a) frakcja główna z destylacji próżniowej produktu transestryfikacji TEG/MMA, (b) to samo z dodatkiem TEG, (c) czysty TEGDMA z dodatkiem TEG (Iatroscan TH-10 TLC/FID Analyser)

Fig. 5.4. Automatic TLC runs: (a) main fraction of vacuum distilled TEG/MMA transesterification product, (b) the same with TEG added, (c) pure TEGDMA with TEG added

W nieobecności TEG możliwe jest określenie składu ilościowego mieszaniny TEGDMA/TEGMMA z widma 1H NMR. Wykorzystano tu parametr S - stosunek intensywności sumy sygnałów (d+e) do c, który wynosi 2 dla TEGDMA i 5 dla TEGMMA. Przy masach cząsteczkowych odpowiednio 286.3 i 218.2, udziały molowe i wagowe TEGDMA (n_{di}, w_{di}) oraz TEGMMA (n_{mono}, w_{mono}) wynoszą odpowiednio:

$$n_{di} = \frac{5-S}{S+1} \qquad n_{mono} = \frac{2S-2}{S+1}$$

$$w_{di} = \frac{286.3(5-S)}{150.1S+558.7} \qquad w_{mono} = \frac{218.2(2S-4)}{150.1S+558.7}$$



Rys.5.5. Widmo 1H NMR frakcji głównej z destylacji próżniowej produktu transestryfikacji TEG/MMA zawierającej 80% TEGDMA i 20% TEGMMA ($CDCl_3$, 80 MHz, BS-587A "Tesla")

Fig.5.5. 1H NMR spectrum of the main fraction of vacuum distilled TEG/MMA transesterification product containing 80% TEGDMA and 20% TEGMMA

Z obliczeń wynika, że jeśli S dla frakcji głównych produktów transestryfikacji z różnych szarż wynosi 2.33 ÷ 2.64, to udział molowy TEGMMA w mieszaninie z TEGDMA wynosi odpowiednio 0.20 ÷ 0.35, a wagowy 0.16 ÷ 0.29. Z punktu widzenia zastosowania w spoiwie kompozytu stomatologicznego jest to ilość znacząca. Jeśli założyć, że typowe spoiwo zawiera 60% bis-GMA i 40% czystego TEGDMA, stężenie pochodzących z bis-GMA grup hydroksylowych wynosi 2.34 mmol/g. Przy zastosowaniu własnego monomeru rozcieńczającego, będącego w istocie mieszaniną TEGDMA i TEGMMA, stężenie grup hydroksylowych w spoiwie zwiększa się do 2.63 ÷ 2.88 mmol/g. Należy spodziewać się w związku z tym zwiększonej wodochłonności utwardzonego kompozytu, wynikającej z podwyższonej wskutek obecności TEGMMA hydrofilności materiału. Ponadto, ze względu na monofunkcyjność TEGMMA w polimeryzacji rodnikowej i niepełną konwersję wiązań C=C przy utwardzaniu kompozytu, możliwy jest znaczny udział tego monomeru w utwardzonym kompozycie w postaci nieprzereagowanej, co powinno mieć odbicie w zwiększonej rozpuszczalności.

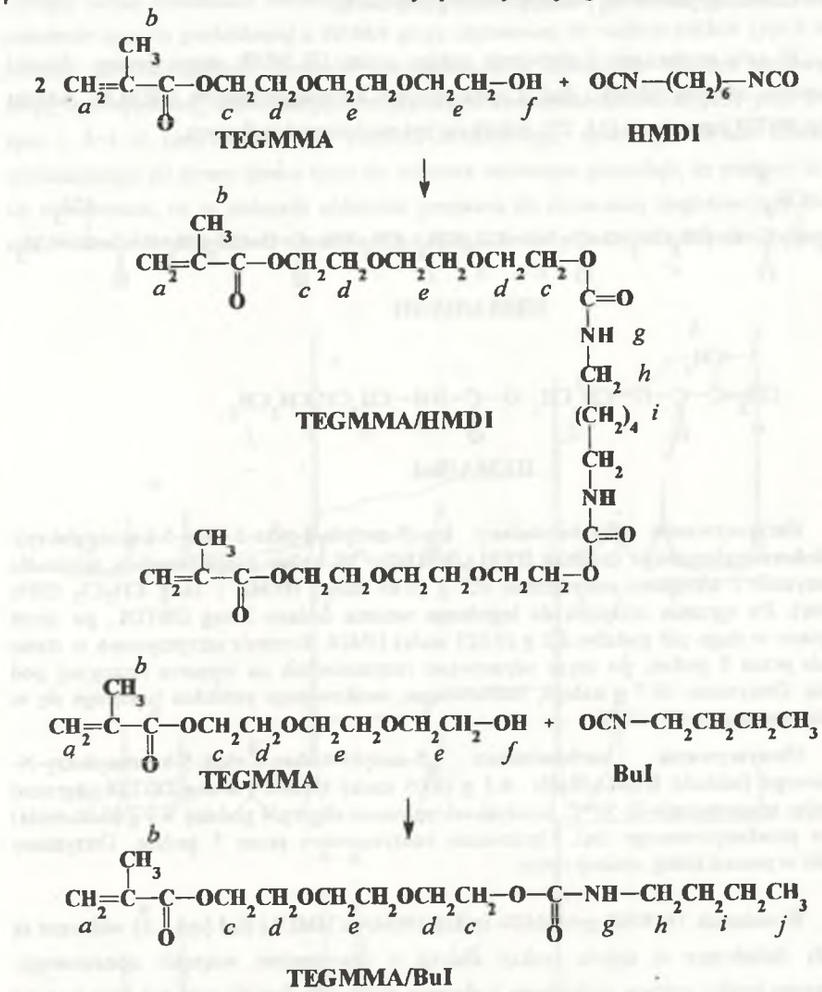
5.3. MODYFIKACJA SPOIW METAKRYLANOWYCH IZOCYJANIANAMI

Ze względu na potencjalnie niekorzystny wpływ zawartości monometakrylanu glikolu trietylenowego w spoiwie na wodochłonność i rozpuszczalność kompozytu, podjęto próby wyeliminowania tego składnika z opracowywanego materiału. W najprostszym przypadku własny monomer rozcieńczający można zastąpić odczynnikowym produktem handlowym, nie zawierającym TEGMMA. Korzystniejszym i oryginalnym rozwiązaniem okazało się jednak przereagowanie monometakrylanu z izocyjanianami.

Wiadomo jest, że monometakrylany glikolu etylenowego (HEMA) i 1,2-propylenowego (HPMA) znalazły zastosowanie w otrzymywaniu szeregu monomerów z grupy tzw. UDMA - monomerów uretanowo-metakrylanowych (rozdz. 2.6). Wykorzystuje się w tym celu reakcję addycji tych związków z diizocyjanianami alifatycznymi - heksametylenodiizocyjanianem (HMDI) i 2,2,4-trimetyloheksylodiizocyjanianem (TMHDI). W literaturze brak jest danych o analogicznych adduktach diizocyjanianów z TEGMMA, nie figurują one w bazie Chemical Abstracts.

Reakcje izocyjanianów ze związkami hydroksylowymi zachodzą ilościowo w łagodnych warunkach [119]. Nasunęło to koncepcję przereagowania zawartego w otrzymanym produkcie transestryfikacji TEGMMA z izocyjanianami alifatycznymi przy wykorzystaniu inertności składnika głównego - TEGDMA w tych warunkach, przez co niejako pełniłby on rolę rozpuszczalnika. Reakcje przeprowadzono na frakcji głównej z destylacji próżniowej produktu transestryfikacji, nie zawierającej, wg wyników analiz TLC, glikolu trietylenowego. Jest to istotny szczegół, gdyż difunkcyjny glikol z diizocyjanianem

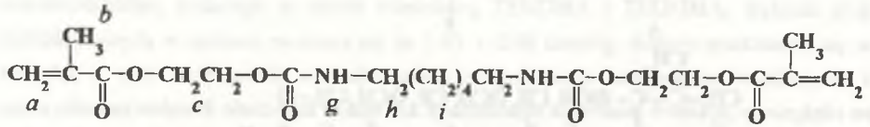
dałby produkty polimeryczne. Skład mieszaniny TEGDMA/TEGMMA określano na podstawie widm 1H NMR i oznaczenia liczby hydroksylowej wg standartowej procedury.



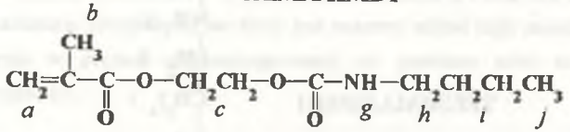
Modyfikacja monomeru rozcieńczającego izocyjanianami: 20 g frakcji głównej produktu transestryfikacji zawierającej wg widma 1H NMR i oznaczonej LOH 16.8 g TEGDMA i 3.2 g (0.015 mola) TEGMMA ogrzano do temp. 40 ÷ 45°C w kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, po czym dodano 1 mg DBTDL (dilaurynian dibutylocyny, Fluka, katalizator reakcji). W ciągu pół godziny wkraplano 1.2 g (0.0075 mola) HMDI (Fluka), po czym mieszanie kontynuowano przez 3 godziny i pozostawiono produkt na okres jednej doby w temperaturze pokojowej. Otrzymano produkt w postaci bezbarwnej, nieco mętnej, umiarkowanie gęstej cieczy.

Analogiczną reakcję na 20 g destylatu przeprowadzono przy użyciu 1.4 g (0.015 mola) świeżo przedestylowanego BuI (izocyjanian n-butylowy, Fluka). Otrzymano produkt w postaci klarownej, jasnożółtej , umiarkowanie gęstej cieczy.

W celu porównania i ułatwienia analizy widm 1H NMR zsyntezowano również analogiczne addukty HMDI i BuI z metakrylanem hydroksyetylowym (HEMA). Addukt HEMA/HMDI jest opisany [13, 23], jednak nie jest produktem handlowym.



HEMA/HMDI



HEMA/BuI

Otrzymywanie dikarbaminianu bis-(5-metylo-4-okso-3-oksa-5-heksenyloksy)-N,N-heksametylenowego (addukt HEMA/HMDI): W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i wkraplacz umieszczono 6.5 g (0.05 mola) HEMA i 26 g CH_2Cl_2 (20% roztwór). Po ogrzaniu roztworu do łagodnego wrzenia dodano 3 mg DBTDL, po czym wkraplano w ciągu pół godziny 4.2 g (0.025 mola) HMDI. Roztwór utrzymywano w stanie wrzenia przez 5 godzin, po czym odparowano rozpuszczalnik na wyparce rotacyjnej pod próżnią. Otrzymano 10.7 g stałego, bezbarwnego, woskowatego produktu topiącego się w zakresie temperatur 60 ÷ 70°C.

Otrzymywanie karbaminianu 5-metylo-4-okso-3-oksa-5-heksenyloksy-N-butylowego (addukt HEMA/BuI): 6.5 g (0.05 mola) HEMA i 3 mg DBTDL ogrzano mieszając magnetycznie do 50°C, po czym wkroplono w ciągu pół godziny 4.9 g (0.05 mola) świeżo przedestylowanego BuI. Ogrzewanie kontynuowano przez 5 godzin. Otrzymano produkt w postaci żółtej, oleistej cieczy.

W widmach 1H NMR produktów reakcji HEMA z HMDI i BuI (rys.5.5) widoczne są sygnały świadczące o zajściu reakcji addycji z utworzeniem wiązania uretanowego: poszerzony tryplet protonu związanego z atomem azotu przy δ=4.85 ppm (*g*) oraz kwartet sąsiadującej z nim grupy metylenowej przy δ=3.14 ppm (*h*). Multipletowość tego rodzaju wynika z charakteru protonu związanego z atomem azotu w wiązaniu uretanowym - w odróżnieniu np. od amin nie jest to proton "labilny", przez co partycypuje w sprzężeniu spin-spin z sąsiadującą grupą metylenową dając w widmie tryplet. Z kolei sąsiadująca z wiązaniem uretanowym grupa metylenowa ulega rozszczepieniu zarówno przez ten proton, jak i przez dwa protony następnej grupy metylenowej reszty alifatycznej izocyjanianu, sąsiedztwo trzech w sumie protonów przy równości lub zbliżonych wartościach stałych sprzężenia w układach

-NH-CH_2- i >N-CH_2CH_2-, powoduje rozszczepienie sygnału >N-CH_2- na cztery linie. Kolejną cechą ewidentnie wskazującą na obecność wiązania uretanowego jest kształt i położenie sygnału pochodzącej z HEMA grupy etylenowej. W widmie HEMA (rys.5.5a), z powodu nierównocenności protonów metylenowych w sąsiedztwie wiązania estrowego i grupy hydroksylowej, odpowiadające im sygnały to dwa zniekształcone tryplety przy δ=3.84 ppm i δ=4.30 ppm. Utworzenie wiązania uretanowego, zbliżonego co do charakteru odsłaniającego od strony atomu tlenu do wiązania estrowego, powoduje, że protony te stają się równocenne, co w widmach adduktów przejawia się obecnością singletów przy δ=4.32 ppm. Stosunek intensywności sygnałów odpowiada ilościom protonów im odpowiadającym.

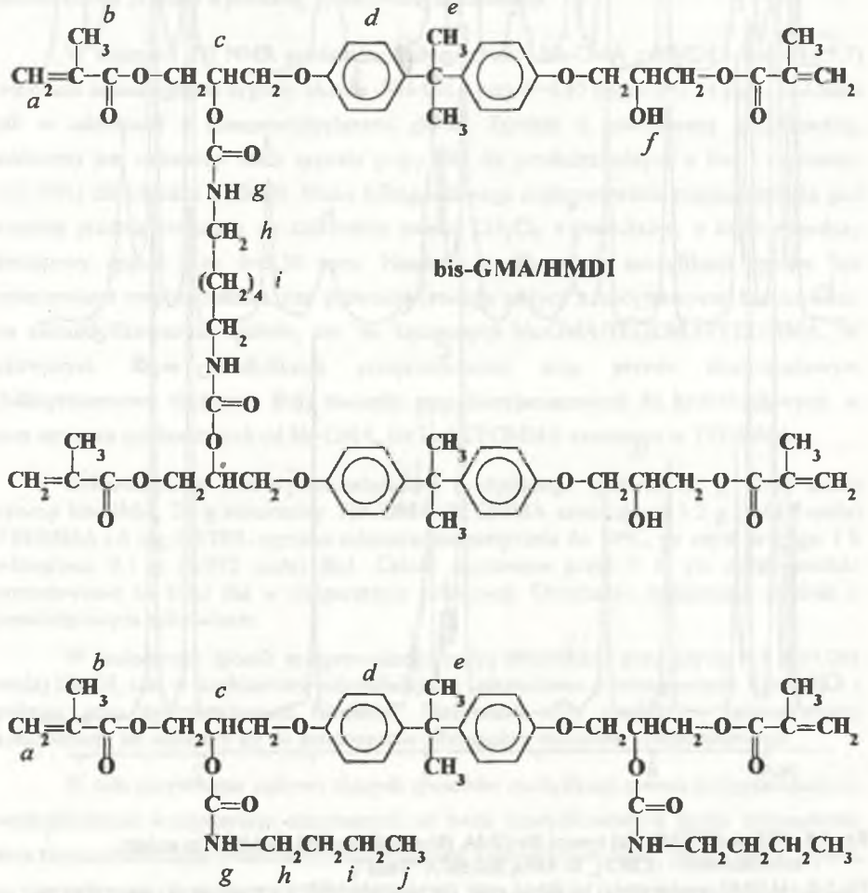
Rys.5.6. Widma 1H NMR: (a) HEMA, (b) addukt HEMA/HMDI, (c) addukt HEMA/BuI ($CDCl_3$, 80 MHz, BS-587A "Tesla")

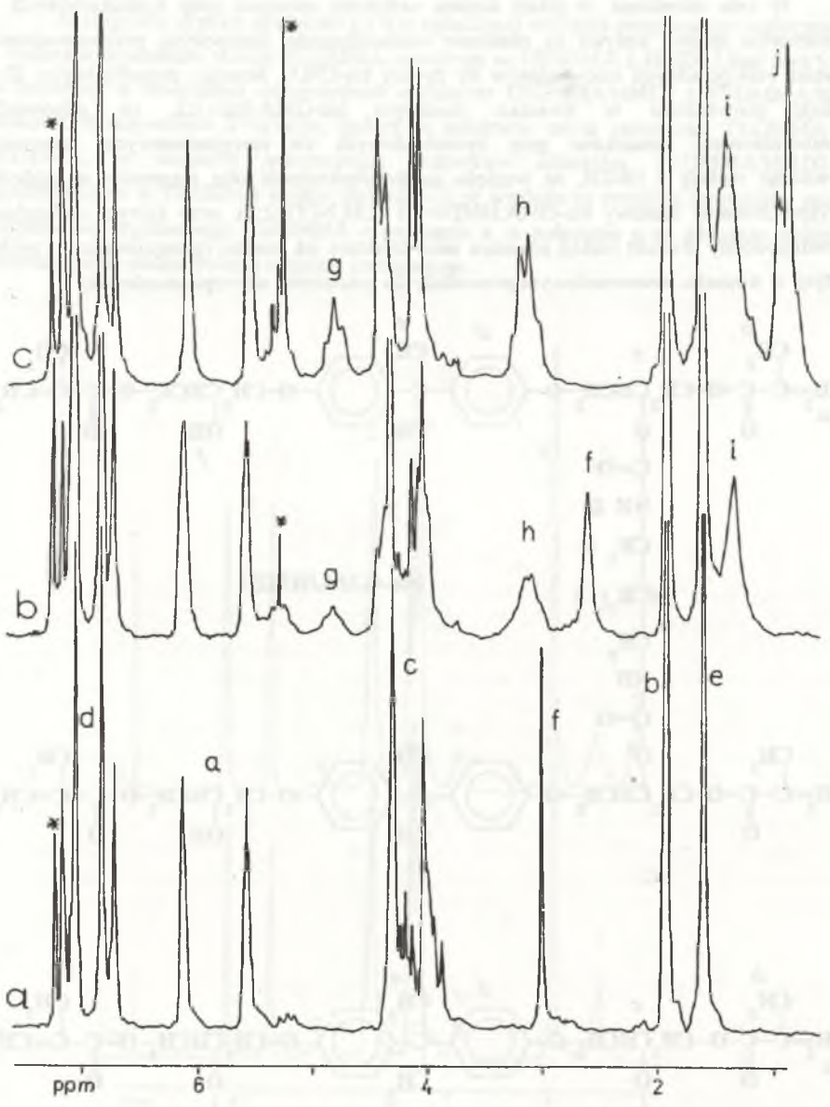
Fig.5.6. 1H NMR spectra of: (a) HEMA, (b) HEMA/HMDI adduct, (c) HEMA/BuI adduct

Analogiczne sygnały protonów *g* i *h* w sąsiedztwie wiązania uretanowego widoczne są w widmach produktów reakcji TEGMMA zawartego w TEGDMA z HMDI i BuI (rys.5.6), co świadczy o utworzeniu odpowiednich adduktów TEGMMA/HMDI i TEGMMA/BuI. Stosunek intensywności S=(*d*+*e*)/*c*, będący w substracie miarą zawartości TEGMMA w TEGDMA, w widmach otrzymanych roztworów adduktów TEGMMA/HMDI i TEGMMA/BuI w TEGDMA wynosi dokładnie 2 ze względu na przejście terminalnej grupy metylenowej wyjściowego TEGMMA z położenia *e* w położenie *c* w addukcie wskutek odsłaniającego oddziaływania wiązania uretanowego.

Rys.5.7. Widma 1H NMR roztworów: (a) adduktu TEGMMA/HMDI w TEGDMA, (b) adduktu TEGMMA/BuI w TEGDMA ($CDCl_3$, 80 MHz, BS-587A "Tesla")
Fig.5.7. 1H NMR spectra of the solutions of: (a) TEGMMA/HMDI adduct in TEGDMA, (b) TEGMMA/BuI adduct in TEGDMA

W celu określenia, w jakim stopniu całkowite usunięcie grup hydroksylowych z monomerów spoiwa wpływa na obniżenie wodochłonności kompozytu, przeprowadzono również reakcje addycji izocyjanianów do żywicy bis-GMA. Stosując monofunkcyjny BuI reakcję prowadzono w stosunku molowym bis-GMA:BuI=1:2, co odpowiada równomolowemu stosunkowi grup hydroksylowych do izocyjanianowych, natomiast prowadząc reakcję z HMDI, ze względu na dwufunkcyjność obu reagentów w addycji, przyjęto stosunek molowy bis-GMA:HMDI=2:1 (OH:NCO=2:1), przy którym najbardziej prawdopodobny produkt reakcji powinien mieć strukturę jak poniżej (przeprowadzone próby addycji w stosunku równomolowym prowadziły do produktów nierozpuszczalnych).





Rys.5.8. Widma 1H NMR: (a) żywica bis-GMA, (b) addukt bis-GMA/HMDI, (c) addukt bis-GMA/BuI ($CDCl_3$, 80 MHz, BS-587A "Tesla")
Fig.5.8. 1H NMR spectra of: (a) bis-GMA resin, (b) bis-GMA/HMDI 2:1 adduct, (c) bis- GMA/BuI adduct

Otrzymywanie adduktu bis-GMA/HMDI: 25.6 g (0.05 mola) żywicy bis-GMA rozpuszczono w 145 g CH_2Cl_2 (15% r-r), dodano 7 mg DBTDL i podgrzano roztwór do 45°C mieszając magnetycznie. W ciągu pół godziny wkroplono 4.2 g (0.025 mola) HMDI. Po 5 godzinach przerwano ogrzewanie i pozostawiono mieszaninę reakcyjną na okres 1 doby, po czym oddestylowano rozpuszczalnik na wyparce rotacyjnej pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymano jasnożółty produkt o stałej, kauczukowatej konsystencji.

Otrzymywanie adduktu bis-GMA/BuI: 25.6 g (0.05 mola) żywicy bis-GMA rozpuszczono w 51.2 g CH_2Cl_2 (50% roztwór), ogrzano roztwór do 45°C, dodano 7 mg DBTDL i mieszając magnetycznie wkroplono w ciągu pół godziny 9.9 g (0.1 mola) BuI. Ogrzewanie wyłączono po 5 godzinach i pozostawiono mieszaninę reakcyjną na okres 1 doby, po czym odparowano rozpuszczalnik na wyparce rotacyjnej pod próżnią. Otrzymano jasnobrązowy produkt o półstałej, żywicowatej konsystencji.

W widmach 1H NMR produktów addycji żywicy bis-GMA z HMDI i BuI (rys.5.7) widoczne są analogiczne sygnały układu -NH-CH_2- przy δ=4.85 ppm i δ=3.14 ppm, podobnie jak w adduktach z monometakrylanami glikoli. Zgodnie z zastosowaną stechiometrią, widoczny jest całkowity zanik sygnału grupy OH dla produktu addycji z BuI i częściowy (ok.50%) dla adduktu z HMDI. Mimo kilkugodzinnego odparowywania rozpuszczalnika pod wysoką próżnią nie udało się całkowicie usunąć CH_2Cl_2 z produktów, o czym świadczy resztkowy sygnał przy δ=5.30 ppm. Nasunęło to koncepcję modyfikacji spoiwa bez zastosowania rozpuszczalnika, tzn. prowadząc reakcję addycji z izocyjanianami bezpośrednio na niemodyfikowanym spoiwie, tzn. na kompozycji bis-GMA/TEGDMA+TEGMMA. W pierwszym etapie modyfikację przeprowadzono przy prawie równomolowym (kilkuprocentowy niedomiar BuI) stosunku grup izocyjanianowych do hydroksylowych, w tym zarówno pochodzących od bis-GMA, jak i od TEGMMA zawartego w TEGDMA.

Jednoetapowa bezrozpuszczalnikowa modyfikacja spoiwa: 20 g (0.04 mola) żywicy bis-GMA, 20 g mieszaniny TEGDMA+TEGMMA zawierającej 3.2 g (0.015 mola) TEGMMA i 6 mg DBTDL ogrzano mieszając magnetycznie do 50°C, po czym w ciągu 1 h wkroplono 9.1 g (0.092 mola) BuI. Całość ogrzewano przez 5 h, po czym produkt pozostawiono na kilka dni w temperaturze pokojowej. Otrzymano syropowaty produkt o jasnobrązowym zabarwieniu.

W analogiczny sposób przeprowadzono próbę modyfikacji przy użyciu 8.1 g (0.048 mola) HMDI, tzn. w stechiometrii odpowiadającej całkowitemu przereagowaniu TEGMMA i połowy grup hydroksylowych bis-GMA. Otrzymano stały produkt o kauczukowatej konsystencji, nie nadający się do zastosowania jako spoiwo materiału kompozytowego.

W celu porównania wpływu różnych sposobów modyfikacji spoiwa izocyjanianami na wodochłonność kompozytów otrzymanych na bazie modyfikowanych spoiw sporządzono dwa chemoutwardzalne dwuskładnikowe materiały kompozytowe typu "pasta - pasta" oparte na wypełniaczu kwarcowym. W pierwszym jako spoiwo zastosowano kompozycję otrzymanego adduktu bis-GMA/HMDI rozcieńczonego w stosunku 1:1 otrzymanym 20.8%-wym roztworem adduktu TEGMMA/HMDI w TEGDMA. Drugi materiał

sporządzono na bazie spoiwa modyfikowanego BuI w jednoetapowym procesie bezrozpuszczalnikowym. Wartości wodochłonności oznaczone wg normy ADA nr 27 [113] przedstawia tablica 5.1.

Tablica 5.1

Wartości wodochłonności utwardzonych kompozytów opartych o spoiwa modyfikowane izocyjanianami

Kompozyt	Skład spoiwa	Zawartość grup OH [mmol/g]	Wodochłonność wg ADA nr 27 [mg/cm^2]
Niemodyfikowany	60% bis-GMA 32% TEGDMA 8% TEGMMA	2.75	0.87 ± 0.03
Modyfikowany HMDI	50% bis-GMA/HMDI 40% TEGDMA 10% TEGMMA/HMDI	0.84	0.49 ± 0.18
Modyfikowany BuI	50% bis-GMA/BuI 39% TEGDMA 11% TEGMMA/BuI	0	0.42 ± 0.09

Z danych zamieszczonych w tablicy 5.1 wynika jednoznacznie, że decydujący wpływ na obniżenie wodochłonności ma usunięcie TEGMMA z monomeru rozcieńczającego. Dla obu kompozytów opartych na modyfikowanych spoiwach wodochłonności w granicach przedziałów ufności są zbliżone pomimo, że w przypadku modyfikacji przy użyciu HMDI usunięto tylko połowę grup hydroksylowych bis-GMA, natomiast stosując BuI usunięto je całkowicie. Niewykluczone jest, że większa gęstość usieciowania, której można się spodziewać dla kompozytu opartego na spoiwie modyfikowanym HMDI, powoduje dodatkowe zmniejszenie wodochłonności, przez co w ostatecznym bilansie jest ona zbliżona do wodochłonności kompozytu modyfikowanego BuI, całkowicie pozbawionego grup hydroksylowych.

W świetle dyskusji przedstawionej w rozdziale 4, zmniejszenie wodochłonności do aż tak niskiego poziomu wydaje się niekonieczne, zwłaszcza że z praktycznego punktu widzenia przedstawiona powyżej metoda otrzymywania adduktu bis-GMA/HMDI jest mało zachęcająca ze względu na konieczność stosowania rozpuszczalnika oraz duże trudności związane z jego całkowitym usunięciem z produktu. Z kolei, stosując BuI w wygodnym

jednoetapowym procesie bezrozpuszczalnikowym (funkcję rozcieńczalnika pełni niejako monomer rozcieńczający - TEGDMA), otrzymuje się spoiwo o dość ciemnym zabarwieniu. Nasuwa się w tym miejscu rozwiązanie kompromisowe: jednoetapowa bezrozpuszczalnikowa modyfikacja przy zastosowaniu mniejszej ilości HMDI, tzn. tak, aby osiągnąć zadowalającą, nie przekraczającą wartości dopuszczalnej wodochłonność przy zachowaniu korzystnej konsystencji spoiwa i unikając ciemnego zabarwienia. Założono przy tym, że HMDI przereaguje w pierwszej kolejności z I-rzędowymi grupami hydroksylowymi TEGMMA, 3-krotnie bardziej reaktywnymi [119] w tej reakcji od II-rzędowych grup bis-GMA. W celu porównania przeprowadzono analogiczną modyfikację spoiwa opartego na czystym odczynnikowym TEGDMA, w którym z braku TEGMMA powinien powstać tylko addukt bis-GMA/HMDI.

Jednoetapowa bezrozpuszczalnikowa modyfikacja spoiwa przy zastosowaniu obniżonej ilości izocyjanianu: W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz umieszczono 100 g kompozycji zawierającej 60 g bis-GMA i 40 g frakcji głównej produktu transestryfikacji, zawierającego 32 g TEGDMA i 8 g (0.037 mola) TEGMMA. Dodano 3 mg DBTDL, mieszając podgrzano substraty do 50°C, po czym wkroplono w ciągu 1 h 3 g (0.018 mola) HMDI. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 50 ÷ 55°C przez 5 h, po czym pozostawiono ją na 3 dni w temperaturze pokojowej.

Analogiczną modyfikację przeprowadzono na 100 g kompozycji zawierającej 60 g (0.117 mola) bis-GMA i 40 g czystego TEGDMA (Fluka).

Na bazie tak otrzymanych modyfikowanych spoiw sporządzono dwuskładnikowe chemoutwardzalne materiały kompozytowe typu "pasta - pasta", dla których przeprowadzono pomiary wodochłonności i rozpuszczalności wg normy ISO 4049 [112]. Uzyskane wyniki zestawiono w porównaniu z wartościami zmierzonymi dla odpowiednich materiałów opartych na niemodyfikowanych spoiwach w tablicy 5.2.

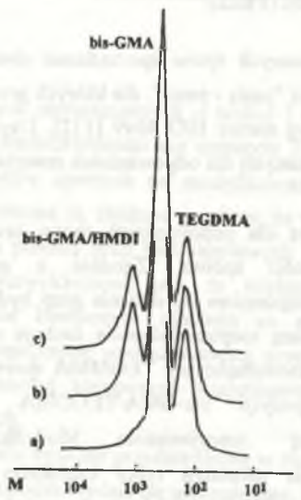
Tablica 5.2 zawiera również obliczone dla odpowiednich spoiw zawartości grup hydroksylowych, będące miarą hydrofilności spoiwa. Zgodnie z oczekiwaniem, wodochłonność wyraźnie maleje wraz ze zmniejszeniem się stężenia grup hydroksylowych. Również zgodnie z przewidywaniem największą rozpuszczalnością cechuje się kompozyt oparty na niemodyfikowanym, zawierającym monofunkcyjny TEGMMA spoiwie, natomiast najmniejszą materiały oparte na kompozycji bis-GMA/TEGDMA - zarówno niemodyfikowanej, jak i modyfikowanej izocyjanianem. Modyfikacja spoiwa bis-GMA/TEGDMA+TEGMMA spowodowała natomiast tylko częściowe zmniejszenie rozpuszczalności, mimo że wodochłonność zmniejszyła się do poziomu odpowiadającego kompozytowi opartemu na bis-GMA/TEGDMA. Sugeruje to, iż mimo zastosowanej stechiometrii, monometakrylan nie uległ całkowitemu przereagowaniu z diizocyjanianem.

Tablica 5.2

Wartości wodochłonności i rozpuszczalności utwardzonych kompozytów opartych na spoiwach niemodyfikowanych i modyfikowanych obniżoną ilością heksametylenodiizocyjanianu

Spoiwo	Skład	Zawartość grup OH [mmol/g]	Wodochłonność $(m_2 - m_1)/V$ [μg/mm^3]	Rozpuszczalność $(m_1 - m_3)/V$ [μg/mm^3]
Niemodyfikowane	60% bis-GMA 32% TEGDMA 8% TEGMMA	2.71	38.3 ± 1.8	14.4 ± 2.9
	60% bis-GMA 40% TEGDMA	2.34	20.3 ± 1.8	2.6 ± 1.3
Modyfikowane	58% bis-GMA* 31% TEGDMA 11%TEGMMA/HMDI*	2.26	20.3 ± 2.0	7.1 ± 1.0
	40% bis-GMA 20% bis-GMA/HMDI 40% TEGDMA	1.9	17.8 ± 2.6	4.5 ± 1.9

* - wartości hipotetyczne przy założeniu, że HMDI przereaguje selektywnie z TEGMMA



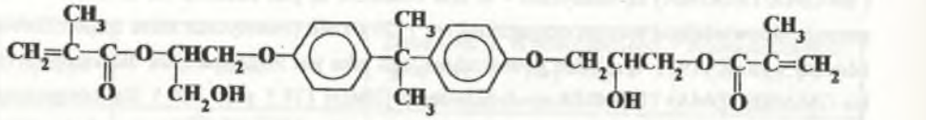
Rys.5.9. Chromatogramy GPC kompozycji:
(a) bis-GMA/TEGDMA,
(b) bis-GMA/TEGDMA modyfikowanej HMDI,
(c) bis-GMA/TEGDMA + TEGMMA modyfikowanej HMDI (THF 35°C, Spectra-Physics 8800, kolumny "Styrogel" 10^4, 10^3, 500 Å)

Fig.5.9. GPC runs of the compositions:
(a) bis-GMA/TEGDMA,
(b) bis-GMA/TEGDMA modified with HMDI,
(c) bis-GMA/TEGDMA + TEGMMA modified with HMDI

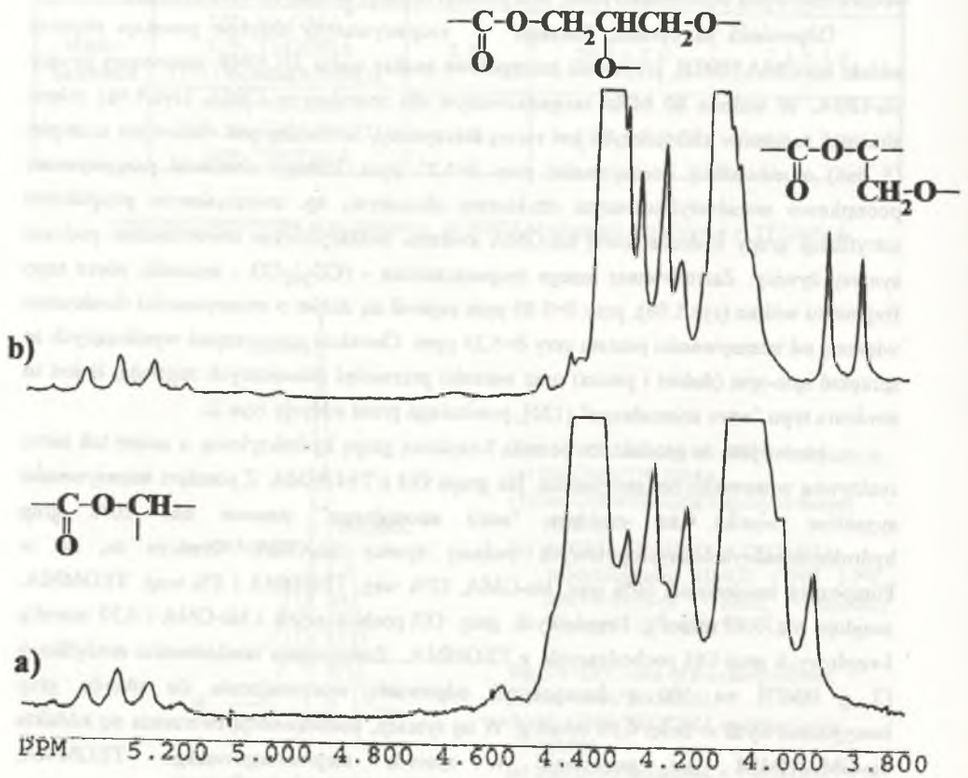
Potwierdzeniem tego przypuszczenia są wyniki analizy rozpatrywanych spoiw za pomocą wysokorozdzielczej chromatografii żelowej (GPC) przedstawione na rysunku 5.8. Chromatogramy obu modyfikowanych HMDI kompozycji (bis-GMA/TEGDMA+TEGMMA i bis-GMA/TEGDMA) są identyczne - w obu widoczne są piki adduktu bis-GMA/HMDI o retencji odpowiadającej masom cząsteczkowym 1170 i 1248 (teoretyczna masa cząsteczkowa adduktu wynosi 1193). Względna powierzchnia tego piku jest nieco mniejsza dla kompozycji bis-GMA/TEGDMA+TEGMMA modyfikowanej HMDI (18.5 przy 20.5 dla kompozycji bis-GMA/TEGDMA modyfikowanej HMDI). Mniejsza jest też powierzchnia piku odpowiadającego monomerowi rozcieńczającemu (odpowiednio 22.3 i 23.7). Wynika z tego, *że w układzie nie nastąpiło selektywne przereagowanie* HMDI z I-rzędowymi grupami wodorotlenowymi monometakrylanu, lecz powstał również addukt bis-GMA/HMDI.

Odpowiedź na pytanie, dlaczego w rozpatrywanym układzie powstaje również addukt bis-GMA/HMDI, przyniosła szczegółowa analiza widm 1H NMR stosowanej żywicy bis-GMA. W widmie 80 MHz zarejestrowanym dla roztworu w $CDCl_3$ (rys.5.9a) zakres absorpcji protonów alifatycznych jest raczej nieczytelny, widoczny jest natomiast multiplet (5 linii) o niewielkiej intensywności przy δ=5.25 ppm, którego obecność przypisywano początkowo niezidentyfikowanym strukturom ubocznym, np. ewentualnemu produktowi estryfikacji grupy hydroksylowej bis-GMA kwasem metakrylowym utworzonemu podczas syntezy żywicy. Zastosowanie innego rozpuszczalnika - $(CD_3)_2CO$ - zmieniło obraz tego fragmentu widma (rys.5.9b), przy δ=3.85 ppm pojawił się dublet o intensywności dwukrotnie większej od intensywności pentetu przy δ=5.25 ppm. Charakter rozszczepień wynikających ze sprzężeń spin-spin (dublet i pentet) oraz wartości przesunięć chemicznych sugerują, iż jest to struktura typu "estru anomalnego" [120], powstałego przez addycję typu β.

Istotne jest, że produkt ten posiada I-rzędową grupę hydroksylową, a zatem tak samo reaktywną w stosunku do izocyjanianu, jak grupa OH z TEGMMA. Z pomiaru intensywności sygnałów wynika, że struktura "estru anomalnego" stanowi ok. 20% grup hydroksymetakryloiloksypropylowych badanej żywicy bis-GMA. Oznacza to, że w kompozycji zawierającej 60% wag. bis-GMA, 32% wag. TEGDMA i 8% wag. TEGMMA, znajduje się 0.47 mmol/g I-rzędowych grup OH pochodzących z bis-GMA i 0.37 mmol/g I-rzędowych grup OH pochodzących z TEGMMA. Zastosowana stechiometria modyfikacji (3 g HMDI na 100 g kompozycji) odpowiada wprowadzeniu do układu grup izocyjanianowych w ilości 0.36 mmol/g. W tej sytuacji, konsekwencją tworzenia się adduktu bis-GMA/HMDI jest pozostanie w spoiwie nieprzereagowanego TEGMMA, odpowiedzialnego za zwiększoną rozpuszczalność tego kompozytu.



izo-bis-GMA



Rys.5.10. Fragment widma 1H NMR żywicy bis-GMA w: (a) $CDCl_3$, (b) $(CD_3)_2CO$
Fig.5.10. Part of 1H NMR spectrum of bis-GMA resin in: (a) $CDCl_3$, (b) $(CD_3)_2CO$

5.4. ASPEKT PRAKTYCZNY I NAUKOWY PROWADZONYCH BADAŃ

Modyfikacja izocyjanianami kompozycji metakrylanowych stosowanych jako spoiwo opracowywanego WMK dała w efekcie zmniejszenie wodochłonności kompozytu znacznie poniżej wartości dopuszczalnych określonych przez normy międzynarodowe. Zastosowany w tym celu jednoetapowy proces bezrozpuszczalnikowy jest zachęcający z technologicznego punktu widzenia. Dodatkową, obok zmniejszenia wodochłonności, istotną korzyścią jest poprawa stabilności kompozycji i otrzymanego na jej bazie materiału kompozytowego, co umożliwia wyeliminowanie niewygodnego z technologicznego punktu widzenia, etapu długotrwałego sezonowania stosowanej jako podstawowy monomer spoiwa żywicy bis-GMA (rozdział 3). Proponowane rozwiązanie umożliwia otrzymywanie spoiwa w jednym, nieprzerwanym ciągu bezrozpuszczalnikowych procesów jednostkowych. Są to: synteza żywicy bis-GMA, mieszanie żywicy z monomerem rozcieńczającym oraz modyfikacja kompozycji poprzez addycję izocyjanianu do grup hydroksylowych żywicy bis-GMA i/lub zawartego w monomerze rozcieńczającym monometakrylanu glikolu.

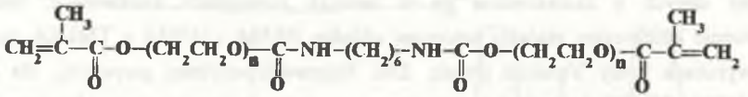
Powstające w toku modyfikacji spoiwa addukty TEGMMA/HMDI i TEGMMA/BuI są związkami nowymi; brak informacji o ich otrzymaniu w bazie Chemical Abstracts. Brak również danych o analogicznych adduktach na bazie glikoli di- i tetraetylenowego. Znany jest tylko addukt HEMA/HMDI, który był jednym z pierwszych opisanych monomerów z grupy UDMA - ważnych w stomatologii monomerów uretanowo-metakrylanowych, aczkolwiek brak jest danych o zastosowaniu go w znanych materiałach handlowych. Szerokie zastosowanie komercyjne znalazły natomiast addukty HEMA i HPMA z TMHDI, m.in. w wielu wyrobach firmy Vivadent (rozdz. 2.6). Najprawdopodobniej przyczyną, dla której addukt HEMA/HMDI nie znalazł praktycznego zastosowania, jest jego stan skupienia (ciało stałe).

Prowadząc modyfikację własnego monomeru rozcieńczającego, tzn. TEGDMA zawierającego 16÷29% wag. TEGMMA, przez przereagowanie z HMDI (rozdz.5.3) zaobserwowano, że otrzymany produkt charakteryzuje się lekkim zmętnieniem, odwracalnie zanikającym po podgrzaniu do 50 ÷ 60°C. Nasunęło to przypuszczenie, że podobnie jak addukt HEMA/HMDI, addukt TEGMMA/HMDI jest ciałem stałym w stanie czystym, a zmętnienie wynika z jego ograniczonej rozpuszczalności w TEGDMA. Kompozycja uzyskana z bis-GMA i roztworu/zawiesiny TEGMMA/HMDI w TEGDMA jest z kolei całkowicie przezroczysta, co świadczy o rozpuszczalności adduktu w kompozycji. Zsyntezowany addukt HEMA/BuI (rozdz.5.3) jest cieczą, podobnie też można przypuszczać o addukcie TEGMMA/BuI. Obserwacje te rodzą kolejny istotny aspekt związany z inną, nie mniej ważną niż wodochłonność cechą użytkową kompozytów stomatologicznych, którą jest skurcz polimeryzacyjny.

Zjawisko skurczu polimeryzacyjnego, czyli kontrakcja objętościowa polimeryzującego układu, jest wynikiem zmiany objętości swobodnej cząsteczek podczas konwersji monomeru w polimer. W kompozycie stomatologicznym skurcz polimeryzacyjny jest zjawiskiem wybitnie niekorzystnym, gdyż może prowadzić do zaniku szczelności brzeżnej, a w konsekwencji do utraty rekonstrukcji. Korzystne jest więc stosowanie dużego udziału nie partycypującego w skurczu wypełniacza oraz spoiw złożonych z kompozycji monomerów o dużych, rozgałęzionych cząsteczkach, charakteryzujących się minimalnym skurczem polimeryzacyjnym. Nie można jednak uniknąć skurczu polimeryzacyjnego całkowicie; w stosowanych w praktyce materiałach handlowych wynosi on 2.5 ÷ 5 % objętościowych [25].

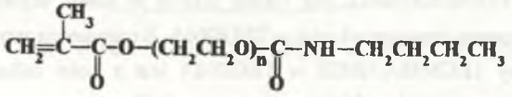
Monomery metakrylanowe stosowane w spoiwach materiałów kompozytowych są na ogół mniej lub bardziej lepkimi cieczami. Stały stan skupienia adduktu HEMA/HMDI, oraz - przypuszczalnie - adduktu TEGMMA/HMDI, wynika najprawdopodobniej z obecności regularnego łańcucha heksametylenowego pomiędzy dwoma wiązaniami uretanowymi, zdolnymi do tworzenia wiązań wodorowych z wiązaniami estrowymi, eterowymi, innymi wiązaniami uretanowymi i pierścieniami aromatycznymi [119]. Można więc spodziewać się dla adduktów tego typu tendencji do względnie ciasnego "upakowania" się cząsteczek nie tylko w stanie czystym, ale i w kompozycji z innymi monomerami metakrylanowymi, a przez to małego skurczu polimeryzacyjnego.

Otrzymane addukty monometakrylanów glikoli etylenowego (HEMA) i trietylenowego (TEGMMA) z heksametylenodiizocyjanianem (HMDI) stanowią 1 i 3 człon szeregu homologicznego o ogólnej strukturze:



OEGMMA/HMDI: **n = 1 HEMA/HMDI**
n = 2 DEGMMA/HMDI
n = 3 TEGMMA/HMDI
n = 4 TTEGMMA/HMDI

Podobny szereg stanowią addukty monometakrylanów glikoli z izocyjanianem butylowym (BuI):



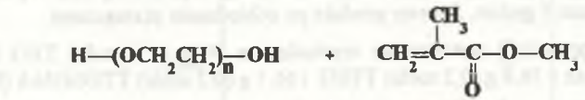
OEGMMA/BuI: **n = 1 HEMA/BuI**
n = 2 DEGMMA/BuI
n = 3 TEGMMA/BuI
n = 4 TTEGMMA/BuI

Oba te szeregi homologiczne nowych monomerów uretanowo-metakrylanowych mogą stanowić interesujący obiekt badań modelowych nad wpływem budowy cząsteczek monomeru na szereg ważnych własności użytkowych kompozytów stomatologicznych, takich jak: wodochłonność, rozpuszczalność, skurcz polimeryzacyjny, rozszerzalność termiczna, przewodnictwo cieplne, parametry wytrzymałościowe etc. Z wyjątkiem adduktu HEMA/HMDI związki te nie są opisane (nie figurują w bazie Chemical Abstracts). Podjęto próbę otrzymania ich w stanie czystym w celu scharakteryzowania ich podstawowych własności.

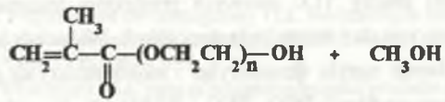
5.5. SYNTEZA I WŁASNOŚCI ADDUKTÓW MONOMETAKRYLANÓW GLIKOLI OLIGOETYLENOWYCH Z IZOCYJANIANAMI

W rozdziale 5.3 opisano syntezę pierwszych monomerów z szeregów homologicznych adduktów monometakrylanów glikoli oligoetylenowych (OEGMMA) z HMDI i BuI, tzn. adduktów HEMA/HMDI i HEMA/BuI, przeprowadzoną z handlowych reagentów. W odniesieniu do następnych członów szeregu, tzn. adduktów zawierających fragmenty di-, tri- i tetraoksyetylenowe, podstawowym problemem w ich otrzymaniu jest brak handlowych monometakrylanów glikoli di-, tri- i tetraetylenowego.

W rozdziale 5.2 wykazano, że monometakrylan glikolu trietylenowego (TEGMMA) jest produktem ubocznym w procesie otrzymywania dimetakrylanu glikolu trietylenowego (TEGDMA) na drodze transestryfikacji glikolu trietylenowego (TEG) metakrylanem metylu (MMA) katalizowanej węglanem potasu. Frakcja główna z destylacji próżniowej produktu transestryfikacji zawiera 16 ÷ 29% wag. TEGMMA, w przedgonie zawartość ta jest większa, lecz wskutek obecności TEG nie można jej określić ilościowo z widma 1H NMR. W celu otrzymania produktu o większej zawartości monometakrylanu przeprowadzono analogiczne reakcje transestryfikacji przy mniejszym nadmiarze MMA (1.5 ÷ 2-krotnym) wychodząc kolejno z glikoli: dietylenowego (DEG), trietylenowego (TEG) i tetraetylenowego (TTEG):

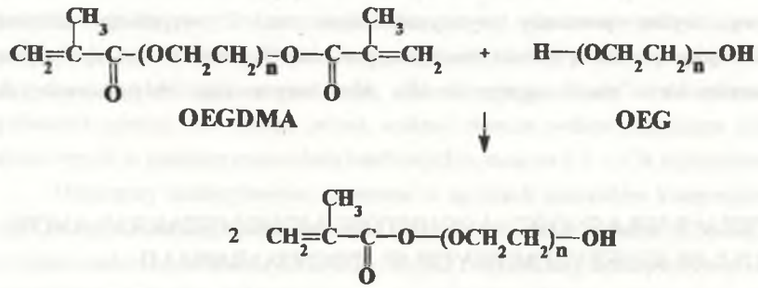


OEG **MMA**



OEGMMA **MeOH**

Jako metodę alternatywną zastosowano transestryfikację DEG, TEG i TTEG odpowiednimi dimetakrylanami (DEGDMA, TEGDMA i TTEGDMA):



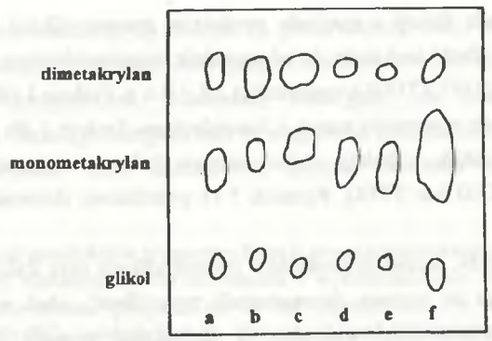
Transestryfikacja glikoli oligoetylenowych metakrylanem metylu: W kolbie zaopatrzonej w termometr, krótką kolumnę Vigreux i nasadkę destylacyjną umieszczono 106.1 g (1 mol) DEG (VEB), 200 g (2 mole) MMA (produkt techniczny, oczyszczony przez mycie wodnym roztworem NaOH i destylację), 10 g bezwodnego K_2CO_3 i 1.4 g eteru monometylowego hydrochinonu (HQME). Zawartość kolby ogrzewano do wrzenia na łaźni olejowej odbierając w sposób ciągły destylat (azeotrop MMA - MeOH). Po dwóch godzinach dodano 100 g (1 mol) MMA i 5 g K_2CO_3, reakcję kontynuowano jeszcze przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną przesączono i oddestylowano nadmiar MMA pod obniżonym ciśnieniem.

W analogiczny sposób przeprowadzono transestryfikację wychodząc z 225.1 g (1.5 mola) TEG (produkt techniczny oczyszczony przez destylację) i 500 g (5 moli) MMA oraz dla 194.2 g (1 mol) TTEG (Fluka) i 400 g (4 mole) MMA.

Transestryfikacja glikoli oligoetylenowych ich dimetakrylanami: W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i termometr umieszczono 21.2 g (0.2 mola) DEG, 48.5 g (0.2 mola) DEGDMA (Aldrich), 3 g K_2CO_3 i 0.20 g HQME. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano na łaźni olejowej do temp. 115 ÷ 120°C przy ciągłym mieszaniu przez 5 godzin. Surowy produkt po ochłodzeniu przesączono.

Analogiczną procedurę zastosowano wychodząc z 30 g (0.2 mola) TEG i 57.3 g TEGDMA (Fluka) oraz z 38.8 g (0.2 mola) TTEG i 66.1 g (0.2 mola) TTEGDMA (Fluka).

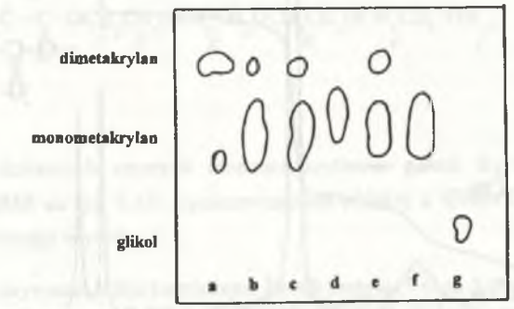
Rys. 5.11 przedstawia wyniki analizy TLC surowych produktów transestryfikacji glikoli oligoetylenowych metakrylanem metylu i dimetakrylanami glikoli. Widoczne jest, że w produktach transestryfikacji metakrylanem metylu dimetakrylan i monometakrylan powstają w porównywalnych ilościach. W transestryfikacji DEG, TEG i TTEG ich dimetakrylanami dominującym produktem jest monometakrylan.



Rys.5.11. TLC surowych produktów transestryfikacji: (a) DEG/MMA, (b) TEG/MMA, (c) TTEG/MMA, (d) DEG/DEGDMA, (e) TEG/TEGDMA, (f) TTEG/TTEGDMA
Fig.5.11. TLC of crude transesterification products: (a) DEG/MMA, (b) TEG/MMA, (c) TTEG/MMA, (d) DEG/DEGDMA, (e) TEG/TEGDMA, (f) TTEG/TTEGDMA

Z surowych produktów transestryfikacji wydzielano odpowiednie monometakrylany za pomocą chromatografii kolumnowej typu "flash" [121].

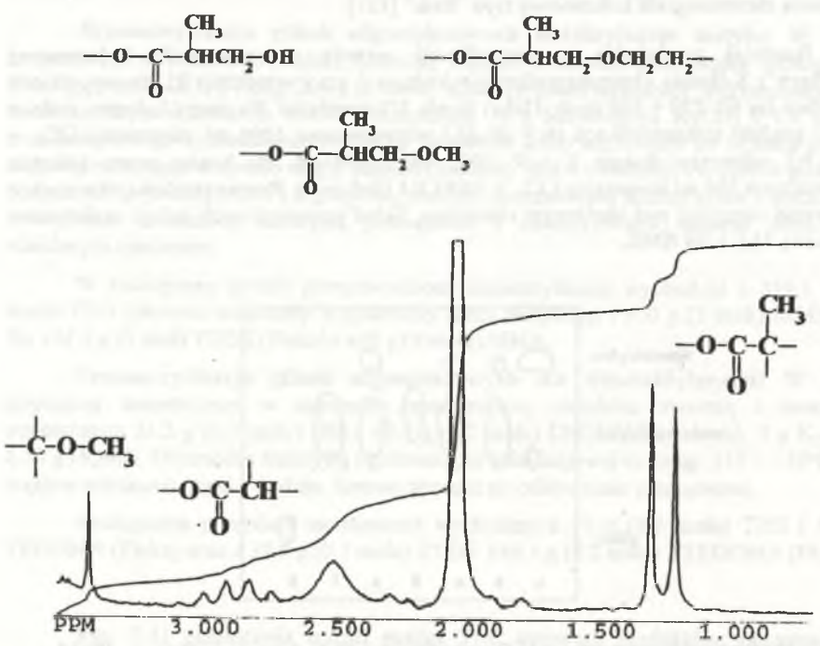
Rozdział produktów transestryfikacji metodą chromatografii kolumnowej typu"flash": Kolumnę chromatograficzną o średnicy 5 cm i wysokości 21 cm wypełniono silikażelem (nr 60, 220 ÷ 240 mesh, Fluka) do ok. 2/3 wysokości. Na szczyt kolumny podano surowy produkt transestryfikacji (6 ÷ 20 g) i przepuszczono 1000 ml mieszaniny CCl_4 + EtOH 9:1 odbierając frakcje 1 ÷ 3: 100, 300 i 400 ml. Na koniec przez kolumnę przepuszczono 200 ml mieszaniny CCl_4 + EtOH 1:1 (frakcja 4). Rozpuszczalniki odparowano na wyparce rotacyjnej pod obniżonym ciśnieniem. Skład poszczególnych frakcji analizowano za pomocą TLC i 1H NMR.



Rys.5.12. Przykładowe chromatogramy TLC rozdzielonych metodą chromatografii typu "flash" produktów transestryfikacji: (a,b) DEG/MMA fr. 1, 2; (c,d) TEG/TEGDMA fr. 2, 3; (e,f,g) TTEG/TTEGDMA fr. 2, 3, 4
Fig.5.12. Exemplary TLC runs of transesterifications products separated by "flash" chromatography: (a,b) DEG/MMA fr. 1, 2; (c,d) TEG/TEGDMA fr. 2, 3; (e,f,g) TTEG/TTEGDMA fr. 2, 3, 4

Analiza TLC składu frakcji z rozdziału produktów transestryfikacji DEG, TEG i TTEG na kolumnie typu "flash" wykazała, że odpowiednie monometakrylany otrzymuje się we frakcji 2 (DEG) lub 3 (TEG,TTEG) z wydajnością 2.4 ÷ 4.6 g. Frakcję 1 (dla DEG) lub 2 (dlaTEG i TTEG) stanowiła mieszanina mono- i dimetakrylanu. Frakcję 1 dla TEG i TTEG stanowił czysty rozpuszczalnik, a frakcję 4 (po odmyciu kolumny mieszanką bogatą w alkohol) glikol - DEG, TEG lub TTEG. Rysunek 5.12 przedstawia chromatogramy TLC produktów rozdziału.

W widmach 1H NMR surowych produktów transestryfikacji oraz frakcji z rozdziału produktów transestryfikacji za pomocą chromatografii typu "flash", obok sygnałów grup metakrylowych i oksyetylenowych, widoczne są dodatkowe sygnały świadczące o powstawaniu produktów ubocznych. Największy ich udział obserwuje się w widmach produktów transestryfikacji glikolu dietylenowego. Najbardziej charakterystyczne z nich to dublet przy δ=1.15 ppm i multiplet (6 linii) przy δ=2.80 ppm o stosunku intensywności 3:1. Z wartości przesunięć chemicznych tych sygnałów i charakteru sprzężeń spin-spin wynika, że są to sygnały grup metylowej i metinowej w układach:

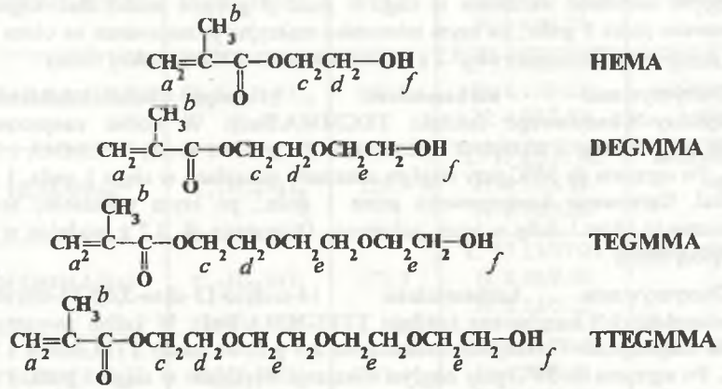


Rys.5.13. Fragment widma 1H NMR surowego produktu transestryfikacji DEG/MMA przedstawiający charakterystyczne sygnały produktu ubocznego

Fig.5.13. Part of 1H NMR spectrum of crude DEG/MMA transesterification product showing characteristic signals of the side product

Struktury takie mogłyby powstać np. przez addycję wody, metanolu lub ugrupowania hydroksyetylowego do wiązania podwójnego z udziałem wolnych rodników generowanych w podwyższonej temperaturze. Mieszaniny reakcyjnej nie można rozdzielić metodą chromatografii "flash", prawdopodobnie ze względu na zbliżoną retencję produktu ubocznego i monometakrylanu. Jako alternatywną metodę rozdziału zastosowano selektywne odmywanie.

Rozdział produktów transestryfikacji przez odmywanie: 50 g surowego produktu transestryfikacji rozcieńczono 50 ml toluenu i wyekstrahowano 30 ml wody. Fazę wodną wyekstrahowano trzema porcjami po 20 ml chloroformu. Po wysuszeniu ekstraktu nad bezwodnym Na_2SO_4 oddestylowano chloroform pod obniżonym ciśnieniem na wyparce rotacyjnej. W przypadku rozdziału produktów transestryfikacji TEG i TTEG produkt odmywania przedestylowano pod próżnią. W przypadku otrzymywania DEGMMA, ze względu na dużą zawartość produktów ubocznych, surowy produkt transestryfikacji przedestylowano pod próżnią, a następnie przeprowadzano odmywanie.



Z wydzielonych czystych monometakrylanów glikoli di, tri- i tetraetylenowego (widma 1H NMR na rys. 5.14) zsyntezowano ich addukty z HMDI i BuI w sposób zbliżony do przedstawionego w rozdz. 5.3.

Otrzymywanie dikarbaminianu bis-(8-metylo-7-okso-3,6-dioksa-8-nonenyloksy)-N,N-heksametylenowego (addukt DEGMMA/HMDI): W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i wkraplacz umieszczono 3.5 g (0.02 mola) DEGMMA i 1.0 mg DBTDL (dilaurynian dibutylocyny, Fluka). Po ogrzaniu do 50°C przy ciągłym mieszaniu wkraplano w ciągu 1 godz. 1.7 g (0.01 mola) HMDI. Ogrzewanie kontynuowano przez 5 godz., po czym mieszaninę reakcyjną pozostawiono na okres 1 doby w temp. pokojowej. Otrzymano ok. 5 g stałego, białego, woskowatego produktu.

Otrzymywanie dikarbaminianu bis-(11-metylo-10-okso-3,6,9-trioksa-11-dodekenyloksy)-N,N-heksametylenowego (addukt TEGMMA/HMDI): W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i wkraplacz umieszczono 4.4 g (0.02 mola) TEGMMA i 1.2 mg DBTDL (dilaurynian dibutylocyny, Fluka). Po ogrzaniu do 50°C przy ciągłym mieszaniu wkraplano w ciągu 1 godz. 1.7 g (0.01 mola) HMDI. Ogrzewanie kontynuowano przez 5 godz., po czym mieszaninę reakcyjną pozostawiono na okres 1 doby w temp. pokojowej. Otrzymano ok. 6 g półstałego, białego, woskowatego produktu.

Otrzymywanie dikarbaminianu bis-(14-metylo-13-okso-3,6,9,12-tetroksa-14-pentadekenyloksy)-N,N-heksametylenowego (addukt TTEGMMA/HMDI): W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i wkraplacz umieszczono 5.2 g (0.02 mola) TTEGMMA i 1.4 mg DBTDL. Po ogrzaniu do 50°C przy ciągłym mieszaniu wkraplano w ciągu 1 godz. 1.7 g (0.01 mola) HMDI. Ogrzewanie kontynuowano przez 5 godz., po czym mieszaninę reakcyjną pozostawiono na okres 1 doby w temp. pokojowej. Otrzymano ok. 6.8 g półstałego, jasnożółtego, woskowatego produktu.

Otrzymywanie karbaminianu 8-metylo-7-okso-3,6-dioksa-8-nonenyloksy-N-butylowego (addukt DEGMMA/BuI): W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i wkraplacz umieszczono 1.7 g (0.01 mola) DEGMMA i 0.5 mg DBTDL. Po ogrzaniu do 50°C przy ciągłym mieszaniu wkraplano w ciągu 1 godz. 1 g (0.01 mola) BuI. Ogrzewanie kontynuowano przez 5 godz., po czym mieszaninę reakcyjną pozostawiono na okres 1 doby w temp. pokojowej. Otrzymano ok. 3.2 g produktu w postaci żółtej, lepkiej cieczy.

Otrzymywanie karbaminianu 11-metylo-10-okso-3,6,9-trioksa-11-dodekenyloksy-N-butylowego (addukt TEGMMA/BuI): W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i wkraplacz umieszczono 2.2 g (0.01 mola) TEGMMA i 0.6 mg DBTDL. Po ogrzaniu do 50°C przy ciągłym mieszaniu wkraplano w ciągu 1 godz. 1 g (0.01 mola) BuI. Ogrzewanie kontynuowano przez 5 godz., po czym mieszaninę reakcyjną pozostawiono na okres 1 doby w temp. pokojowej. Otrzymano ok. 3.2 g produktu w postaci żółtej, lepkiej cieczy.

Otrzymywanie karbaminianu 14-metylo-13-okso-3,6,9,12-tetroksa-14-pentadekenyloksy)-N-butylowego (addukt TTEGMMA/BuI): W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i wkraplacz umieszczono 2.6 g (0.01 mola) TTEGMMA i 0.7 mg DBTDL. Po ogrzaniu do 50°C przy ciągłym mieszaniu wkraplano w ciągu 1 godz. 1 g (0.01 mola) BuI. Ogrzewanie kontynuowano przez 5 godz., po czym mieszaninę reakcyjną pozostawiono na okres 1 doby w temp. pokojowej. Otrzymano ok. 3.6 g jasnobrązowego produktu o konsystencji żywicy.

Rysunki 5.15 i 5.16 przedstawiają widma 1H NMR zsyntezowanych adduktów monometakrylanów glikoli oligoetylenowych z HMDI i BuI. O zajściu reakcji addycji świadczy obecność charakterystycznych sygnałów przy δ=4.85 ppm (NH) i δ=3.14 ppm (>N-CH_2-), oraz stosunek intensywności sygnałów $S=(d+e)/c$, wynoszący 1 dla adduktów DEGMMA, 2 dla adduktów TEGMMA i 3 dla adduktów TTEGMMA, a więc tak, jak dla odpowiednich dimetakrylanów (dla monometakrylanów S wynosi odpowiednio 3, 5 i 7). Podstawowe własności zsyntezowanych monomerów, w tym obu adduktów HEMA (rozdz.5.3), zestawiono w tablicy 5.3.

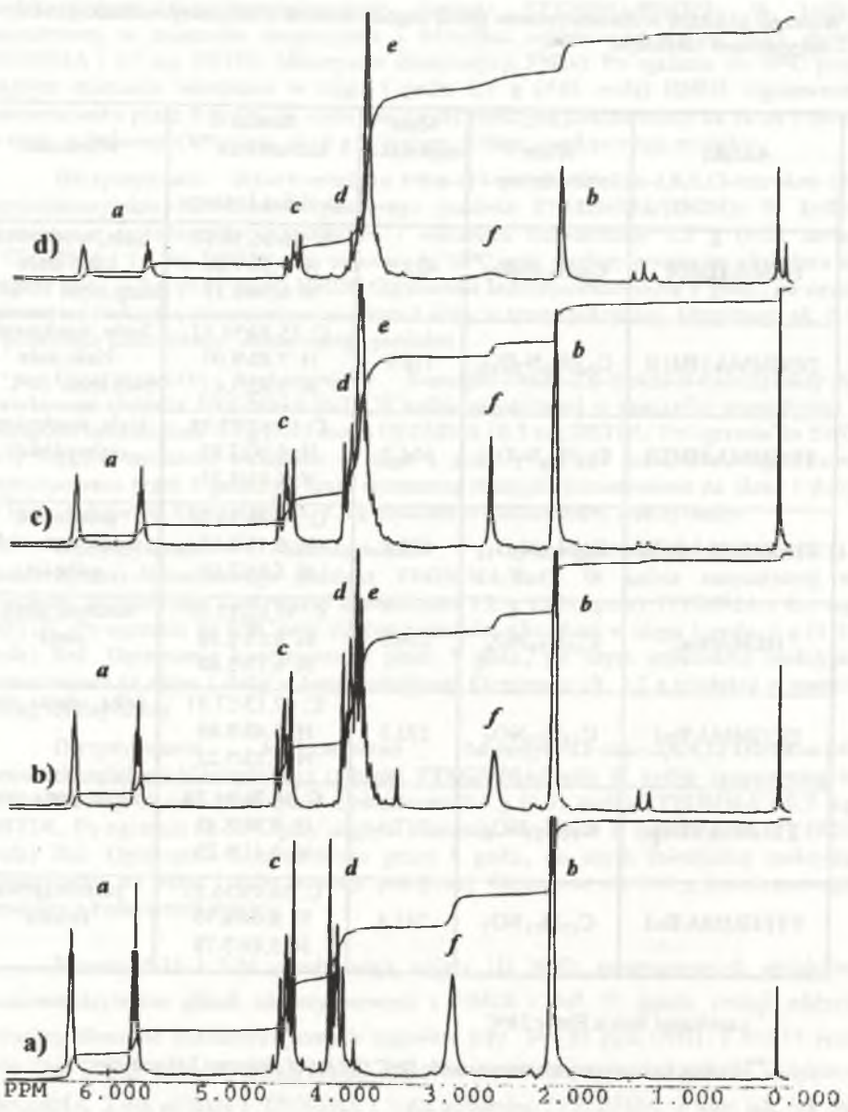
Tablica 5.3

Własności adduktów monometakrylanów glikoli oligoetylenowych z heksametylenodiizocyjanianem i izocyjanianem butylowym

Addukt	Wzór sumaryczny	Masa cząsteczkowa	Analiza elementarna * % oblicz./zmierz.	Własności
HEMA/HMDI	$C_{20}H_{32}N_2O_8$	428.5	C: 56.06/55.87 H: 7.53/7.86 N: 6.54/6.57	białe, woskowate ciało stałe temp.topn. 75°C **
DEGMMA/HMDI	$C_{24}H_{40}N_2O_{10}$	516.6	C: 55.80/55.51 H: 7.80/8.01 N: 5.42/5.41	białe, woskowate ciało stałe temp.topn. 20°C **
TEGMMA/HMDI	$C_{28}H_{48}N_2O_{12}$	604.7	C: 55.62/55.98 H: 8.00/7.82 N: 4.63/4.55	białe, woskowate ciało półstałe
TTEGMMA/HMDI	$C_{32}H_{56}N_2O_{14}$	692.8	C: 55.48/55.01 H: 8.15/8.28 N: 4.04/3.92	jasnożółte, woskowate ciało półstałe
HEMA/BuI	$C_{11}H_{19}NO_4$	229.3	C: 57.62/57.40 H: 8.35/8.28 N: 6.11/5.80	żółtawa, oleista ciecz
DEGMMA/BuI	$C_{13}H_{23}NO_5$	273.3	C: 57.13/57.01 H: 8.48/8.80 N: 5.12/5.22	żółta, oleista ciecz
TEGMMA/BuI	$C_{15}H_{27}NO_6$	317.4	C: 56.76/56.50 H: 8.58/8.43 N: 4.41/4.30	żółta, gęsta ciecz
TTEGMMA/BuI	$C_{17}H_{31}NO_7$	361.4	C: 56.49/56.53 H: 8.64/8.70 N: 3.88/3.78	jasnobrązowa żywica

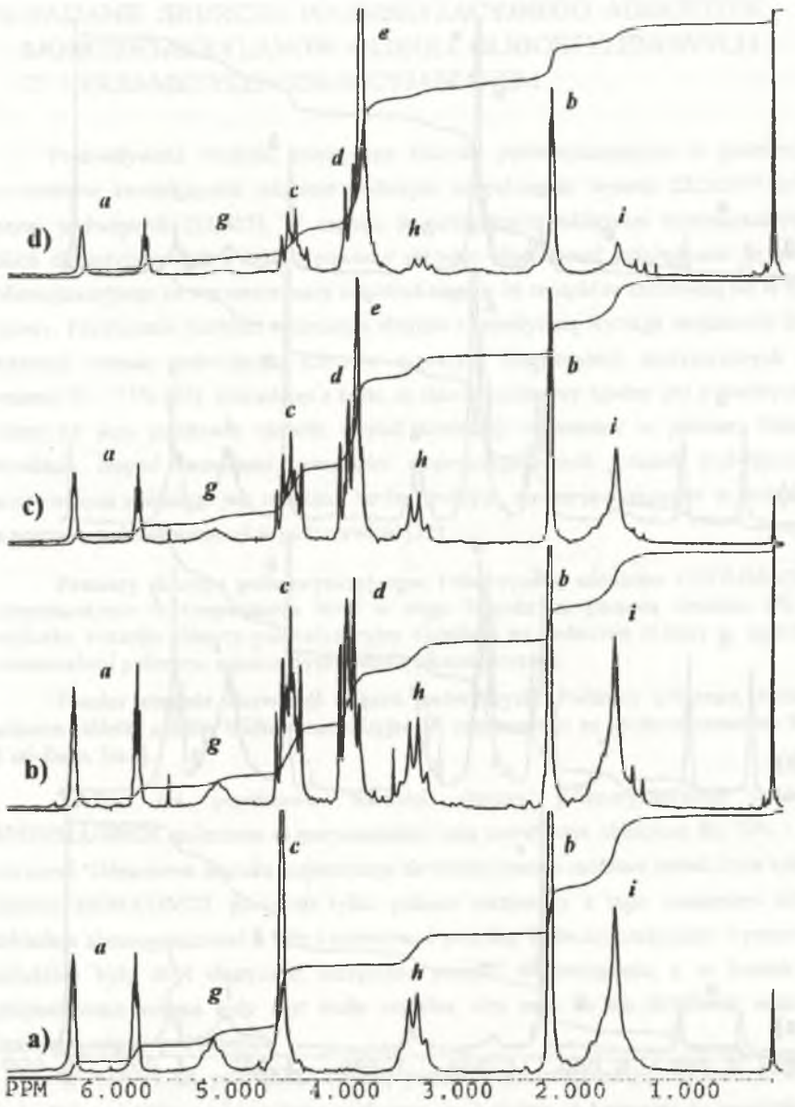
* - analizator Perkin Elmer 240C

** - temp. topnienia wyznaczona metodą DSC (STA 625, Polymer Laboratories)



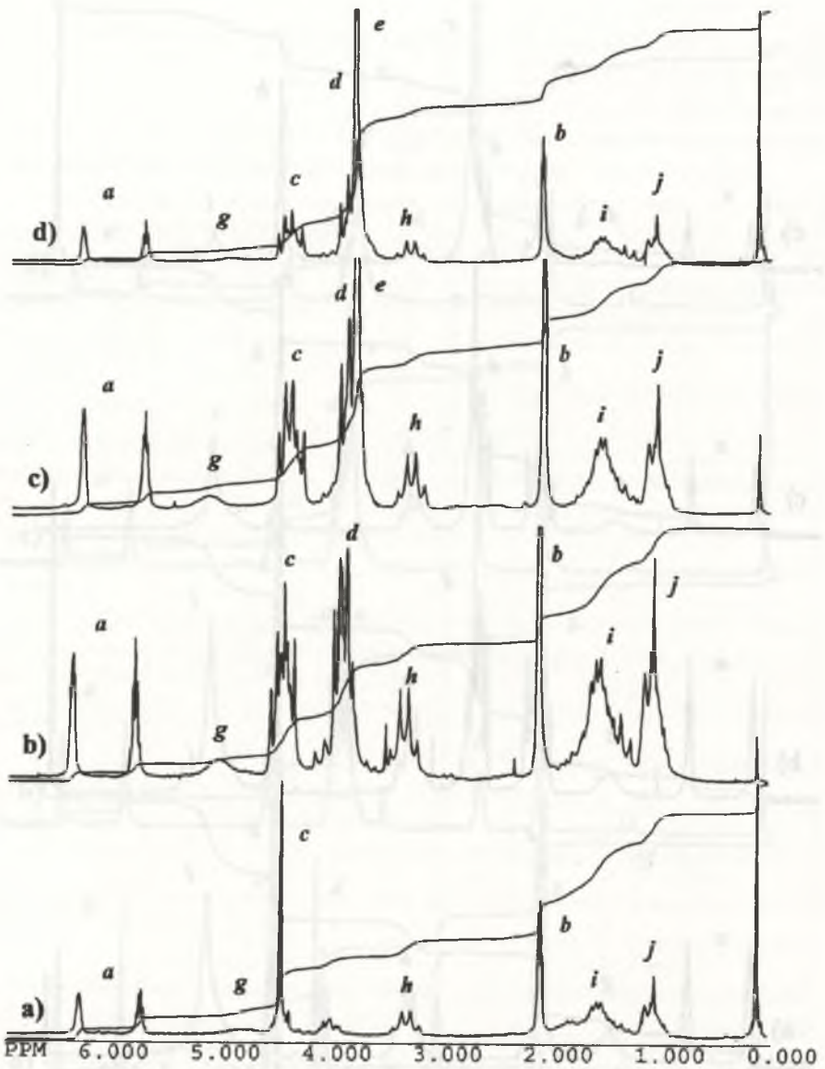
Rys.5.14. Widma 1H NMR monometakrylanów glikoli oligoetylenowych: (a) HEMA, (b) DEGMMA, (c) TEGMMA, (d) TTEGMMA ($CDCl_3$, 80 MHz, BS-587A "Tesla")

Fig.5.14. 1H NMR spectra of oligoethylene glycol monomethacrylates: (a) HEMA, (b) DEGMMA, (c) TEGMMA, (d) TTEGMMA



Rys.5.15. Widma 1H NMR zsyntezowanych adduktów monometakrylanów glikoli oligoetylenowych z heksametylenodiizocyjanianem: (a) HEMA/HMDI, (b) DEGMMA/HMDI, (c) TEGMMA/HMDI, (d) TTEGMMA/HMDI

Fig.5.15. 1H NMR spectra of the synthesised adducts of oligoethylene glycol monomethacrylates with hexamethylenediisocyanate: (a) HEMA/HMDI, (b) DEGMMA/HMDI, (c) TEGMMA/HMDI, (d) TTEGMMA/HMDI



Rys.5.16. Widma 1H NMR zsyntezowanych adduktów monometakrylanów glikoli oligoetylenowych z izocyjanianem butylowym: (a) HEMA/BuI, (b) DEGMMA/BuI, (c) TEGMMA/BuI, (d) TTEGMMA/BuI

Fig.5.16. 1H NMR spectra of the synthesised adducts of oligoethylene glycol monomethacrylates with butyl isocyanate: (a) HEMA/BuI, (b) DEGMMA/BuI, (c) TEGMMA/BuI, (d) TTEGMMA/BuI

5.6. BADANIE SKURCZU POLIMERYZACYJNEGO ADDUKTÓW MONOMETAKRYLANÓW GLIKOLI OLIGOETYLENOWYCH Z HEKSAMETYLENODIIZOCYJANIANEM

Przewidywana wartość teoretyczna skurczu polimeryzacyjnego w polimeryzacji monomerów zawierających wiązanie podwójne węgiel-węgiel wynosi 22.5×10^{-6} m^3/mol wiązań podwójnych [22, 25]. W szeregu homologicznym adduktów monometakrylanów glikoli oligoetylenowych z HMDI powinno się więc obserwować zmniejszanie się skurczu polimeryzacyjnego ze wzrostem masy cząsteczkowej, o ile związki te zachowują się w sposób typowy. Porównanie wartości zmierzonej skurczu z teoretyczną wymaga znajomości stopnia konwersji wiązań podwójnych, która w typowych kompozytach dentystycznych może wynosić 55 ÷ 75% [25]. Zakładając z kolei, że skurcz zmierzony zgodny jest z teoretycznym, można na jego podstawie określić stopień konwersji monomeru w polimer. Dokładne określenie innymi metodami zawartości nieprzereagowanych wiązań podwójnych w usieciowanym polimerze jest zadaniem bardzo trudnym, można ją oszacować w przybliżeniu za pomocą spektrofotometrii w podczerwieni [22].

Pomiary skurczu polimeryzacyjnego: Polimeryzację adduktów OEGMMA/HMDI przeprowadzano w temperaturze 90°C w ciągu 3 godz. za pomocą dodatku 1% wag. nadtlenku benzoilu. Skurcz polimeryzacyjny określano na podstawie różnicy w gęstościach monomerów i polimeru, oznaczonych metodą piknometryczną.

Pomiar stopnia konwersji wiązań podwójnych: Polimery kruszono, mielono i ucierano tabletki z KBr. Widma transmisyjne IR rejestrowano na spektrofotometrze UR-20 (Carl-Zeiss, Jena).

Tablica 5.4 przedstawia wartości skurczu polimeryzacyjnego adduktów OEGMMA/HMDI zmierzone eksperymentalnie oraz teoretyczne obliczone dla 70% i 100% konwersji. Odniesienie skurczu zmierzonego do teoretycznego możliwe jednak było tylko dla adduktu HEMA/HMDI, ponieważ tylko polimer otrzymany z tego monomeru dało się dokładnie zhomogenizować z KBr i uformować pastylkę. Polimery otrzymane z pozostałych adduktów były zbyt elastyczne, otrzymane pastylki niehomogenne, a w konsekwencji zarejestrowane widma były zbyt mało czytelne, aby móc na ich podstawie oszacować konwersję wiązań podwójnych.

W widmie IR poli(HEMA/HMDI) pasmo nieprzereagowanych wiązań C=C przy liczbie falowej 1740 cm^{-1} jest ledwo widoczne, co świadczy o konwersji na poziomie 80 ÷ 90%. Zmierzony skurcz polimeryzacyjny jest natomiast bardzo niski - przy założeniu zgodności z teoretycznym obliczona na jego podstawie konwersja wynosi 42%. Wynika z tego, że dla adduktu HEMA/HMDI rzeczywisty skurcz polimeryzacyjny jest mniej więcej dwukrotnie niższy od teoretycznego. Można to przypisać krystaliczności tego monomeru - analiza DSC wykazuje wyraźną endotermę przy 75° C (tablica 5.3).

Również addukt DEGMMA/HMDI wg DSC cechuje się wyraźną obecnością fazy krystalicznej. Zmierzony dla tego monomeru skurcz odpowiada w przybliżeniu teoretycznemu dla konwersji 70%, podobnie jak dla adduktu TTEGMMA/HMDI. Dla TEGMMA/HMDI z kolei zmierzony skurcz jest dość duży - odpowiada teoretycznemu dla 95% konwersji. Nie można jednak wyciągać dalszych wniosków z wyników przeprowadzonych pomiarów bez znalezienia skutecznej metody pomiaru konwersji wiązań podwójnych w tych polimerach.

Tablica 5.4

Zmierzone i obliczone wartości skurczu polimeryzacyjnego adduktów OEGMMA/HMDI

Skład		Gęstość [g/cm^3]		Skurcz ΔV/V [%]		
				zmierzony	teoretyczny dla konwersji	
Monomer	masa cząsteczkowa	monomer	polimer		70%	100%
HEMA/HMDI	428.5	1.210	1.280	5.4	8.9	12.7
DEGMMA/HMDI	516.6	1.152	1.243	7.4	7.0	10.0
TEGMMA/HMDI	604.7	1.136	1.234	8.0	5.9	8.4
TTEGMMA/HMDI	692.8	1.170	1.229	4.8	5.3	7.6

5.7. PODSUMOWANIE

Zaproponowany sposób modyfikacji spoiwa metakrylanowego izocyjanianami, szczególnie heksametylenodiizocyjanianem, powoduje istotną poprawę właściwości kompozytu: obniżenie wodochłonności do poziomu znacznie niższego od zalecanego normatywnie (rozdz.5.3) oraz poprawę stabilności materiału w toku długotrwałego przechowywania (rozdz.3.5). Modyfikację można przeprowadzać w wygodny z technologicznego punktu widzenia sposób, w jednym ciągu operacji jednostkowych, bez użycia dodatkowego rozpuszczalnika.

Jednym z produktów modyfikacji są addukty monometakrylanu glikolu trietylenowego z di- i monoizocyjanianami. Związki te, podobnie jak analogiczne addukty monometakrylanów glikoli di- i tetraetylenowego, są nowymi, nieopisanymi monomerami typu uretanowo-metakrylanowego. Stanowią one interesujące z poznawczego punktu widzenia szeregi homologiczne monomerów, których cząsteczki zbudowane są zasadniczo z tych samych jednostek strukturalnych, a różnią się wielkością cząsteczek. Addukty te mogą więc stanowić użyteczny model do badań nad wpływem budowy cząsteczek monomeru, a zarazem i struktury powstającej z nich sieci polimerowej, na jej właściwości, szczególnie na właściwości użytkowe kompozytu stomatologicznego.

6. NOWE "KOMONOMERY AKTYWNE POWIERZCHNIOWO" NA BAZIE PRODUKTÓW ADDYCJI KWASÓW AMINOBENZOESOWYCH DO METAKRYLANU GLICYDU

6.1. WPROWADZENIE

Liczący ponad ćwierć wieku okres rozwoju stosowania materiałów kompozytowych do uzupełniania ubytków twardych tkanek zęba zaowocował w ostatnich latach uzyskaniem wieloletniej ich stabilności, niezwykłej odporności mechanicznej i trwałości rekonstrukcji, oraz doskonałą estetyką. Dzięki opracowaniu materiałów o wysokiej odporności na ścieranie możliwe stało się zastąpienie tradycyjnych amalgamatów kompozytowymi układami hybrydowymi w rekonstrukcji ubytków zębów bocznych. Trwałość rekonstrukcji uzyskano m.in. poprzez zastosowanie materiałów pośrednich, zapewniających dobrą szczelność brzeżną oraz zminimalizowanie skurczu polimeryzacyjnego, głównie przez zwiększenie udziału wypełniacza w tworzywie oraz dobór odpowiednich monomerów stanowiących polimeryzujące spoiwo. Dzięki wprowadzeniu pośrednich materiałów adhezyjnych, zdolnych do wiązania hydrofilnej, bogatej w proteiny zębiny z hydrofobową rekonstrukcją kompozytową, rozszerzono możliwość stosowania wypełnień kompozytowych do głębszych ubytków (rozdz. 2.5 i 2.6) [20, 54 ÷ 81].

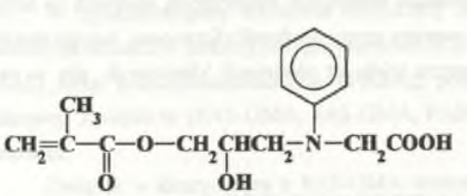
Jeszcze w latach osiemdziesiątych większość zestawów handlowych zawierała obok kompozytowego materiału rekonstrukcyjnego tylko wytrawiacz do szkliwa. Stopniowo coraz to częściej wprowadzano do zestawu materiał pośredni typu "bonding" przeznaczony do utworzenia międzywarstwy retencyjnej ze szkliwem. Obecnie prawie wszystkie kompozyty sprzedawane są w zestawie z "bondingami" na szkliwo, a coraz to więcej z "pośrednim materiałem adhezyjnym", przeznaczonym do stosowania na zębinę.

Generalna koncepcja materiałów adhezyjnych oparta jest na stosowaniu związków chemicznych zdolnych do jednoczesnego wbudowywania się w matrycę polimerową kompozytowego materiału rekonstrukcyjnego poprzez kopolimeryzację rodnikową wiązania podwójnego oraz tworzenia wszelkiego typu wiązań chemicznych z hydroksyapatytem lub kolagenem zębiny. Konieczna jest więc obecność w cząsteczce łatwo polimeryzowalnego wiązania podwójnego, najczęściej w postaci grupy metakrylowej, oraz reaktywnej grupy

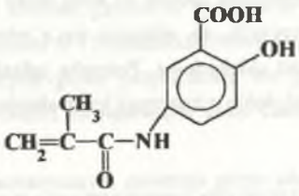
funkcyjnej (karboksylowej, bezwodnikowej, wodorofosforanowej, aldehydowej, aminowej lub izocyjanianowej). Pożądana jest też obecność inertnych, lecz hydrofilnych grup hydroksylowych, zapewniających dobrą zwilżalność zębiny przez preparat.

Chemia oddziaływania zawartych w pośrednim materiale adhezyjnym reaktywnych monomerów z zębiną nie jest znana. Postuluje się wprawdzie różne mechanizmy tworzenia wiązań chemicznych z hydroksyapatytem lub kolagenem, lecz wciąż jedynym skutecznym sposobem sprawdzenia skuteczności rozwiązania są przeprowadzane na wyekstrahowanych zębach ludzkich lub bydlęcych badania wytrzymałościowe "in vitro" oraz wieloletnie obserwacje kliniczne trwałości rekonstrukcji.

Spośród szerokiej gamy monomerów stosowanych w pośrednich materiałach adhezyjnych na szczególną uwagę zasługują addukty N-fenylo- i N-toluiloglicyny z metakrylanem glicydu (NPG-GMA i NTG-GMA) oraz kwas N-metakryloilo-5-aminosalicylowy (NM5AS). Związki te niejako otwierają i zamykają niemal trzydziestoletnią historię badań nad opracowaniem skutecznego sposobu chemicznego związania rekonstrukcji z żywą tkanką.



NPG-GMA



NM5AS

Addukt NPG-GMA otrzymano w 1965 roku [63, 122], czyli tuż po zapoczątkowaniu "ery" kompozytów stomatologicznych, datowanym na 1962 rok, tzn. od opatentowania pierwszego materiału rekonstrukcyjnego na bazie żywicy bis-GMA [21]. Znamienne jest, że oba te wynalazki łączy osoba ich twórcy, Rafaela Bowena, uważanego za jednego z największych autorytetów światowych w dziedzinie materiałów stomatologicznych. Pośredni materiał adhezyjny oparty na NPG-GMA, nazwany wtedy "komonomerem aktywnym powierzchniowo", ulegał na przestrzeni lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych ciągłej modyfikacji, która owocowała pojawianiem się na rynku kolejnych generacji materiałów handlowych od "Cervidentu" poprzez "Cosmic-Bond" aż po stosowane aktualnie "All Bond", "Mirage Bond" i "Restobond 3". Oparta na NTG-GMA najnowsza wersja "Tenure" daje mierzoną "in vitro" wytrzymałość złącza 18.1 MPa, a więc przewyższającą wytrzymałość na rozrywanie szkliwa.

Jedną z najwyższych ze znanych wytrzymałości złącza, wynoszącą 17.5 MPa, odnotowano również w ostatnich latach dla opartego na NM5AS preparatu "Clearfil Liner

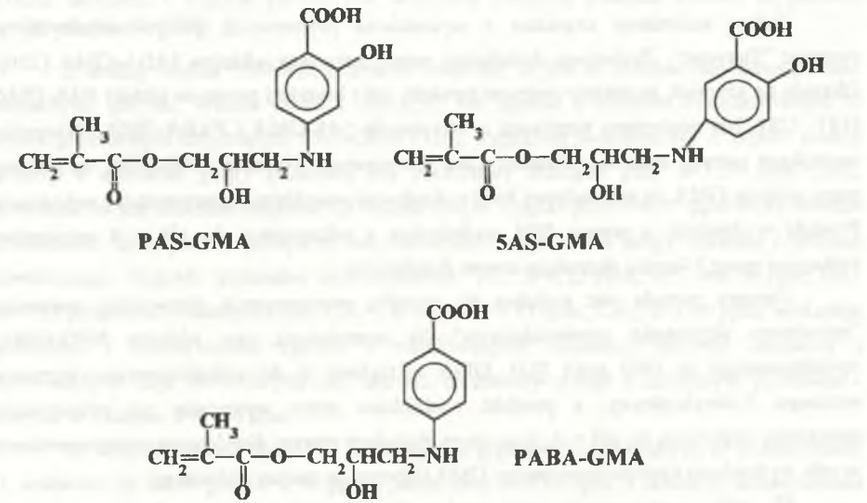
Bond". Monomer ten jest w swej strukturze chemicznej podobny do adduktów NPG-GMA i NTG-GMA, jak one zawiera ugrupowanie metakrylowe, grupy karboksylową i aminową oraz pierścień aromatyczny. Różnice, to obecność hydroksylowej grupy fenolowej w NM5AS, a alkoholowej w NPG-GMA i NTG-GMA, oraz obecność "spacera" propylowego oddzielającego pierścień aromatyczny od wiązania podwójnego w tych ostatnich. Kontrowersję może budzić interpretacja mechanizmu działania tych preparatów. Adduktom NPG-GMA i NTG-GMA przypisuje się tworzenie wiązań chelatowych z hydroksyapatytem zębiny [15, 64, 65], natomiast co do NM5AS uważa się, że wiąże się on z kolagenem [78]. Świadczy to o ciągłym braku wiedzy na temat natury zjawisk na granicy faz tkanka zęba - syntetyczna rekonstrukcja.

Inną cechą wspólną, a jednocześnie różną obu układów jest problem potencjalnej biozgodności. NPG-GMA i NTG-GMA zawierają fragment naturalnego aminokwasu, natomiast w NM5AS zawarty jest fragment strukturalny kwasu salicylowego, na którym opartych jest wiele znanych od lat ważnych leków. Obie koncepcje ukierunkowane są na uzyskanie jak najlepszej tolerowalności preparatu przez organizm i tym różnią się zasadniczo w pozytywny sposób od całej gamy pośrednich materiałów adhezyjnych opartych na innych koncepcjach, np. wiązania się z zębiną poprzez grupy wodorofosforanowe, izocyjanianowe czy też aldehydowe. Potrzeba jednak jeszcze wielu lat obserwacji klinicznych, aby w pełni ocenić, która z koncepcji jest trafniejsza.

6.2. WYBÓR OBIEKTU BADAŃ I METODY SYNTEZY

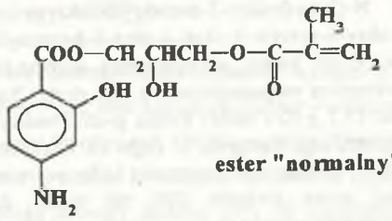
Z punktu widzenia chemika poszukującego rozwiązań zmierzających do otrzymania nowego układu o potencjalnym zastosowaniu w pośrednim materiale adhezyjnym, optymalną drogą jest oparcie się na układach znanych ze swej skuteczności. Podczas analizy struktury chemicznej adduktów NPG-GMA i NTG-GMA oraz NM5AS nasuwa się możliwość połączenia wszystkich obecnych w tych związkach jednostek strukturalnych w jednym układzie, którym mógłby być addukt metakrylanu glicydu ze znanym lekiem, kwasem p-aminosalicylowym (PAS) lub analogiczne addukty kwasu 5-aminosalicylowego (5AS) oraz p-aminobenzoesowego (PABA).

Związki te zawierają w jednej cząsteczce wszystkie reaktywne jednostki strukturalne występujące w NPG-GMA i NTG-GMA oraz NM5AS, a potencjalnie zdolne do wiązania zębiny z rekonstrukcją. W literaturze brak dotąd wzmianek o zastosowaniu tych monomerów w praktyce stomatologicznej.



W ogólnodostępnej literaturze chemicznej brak również danych o syntezie N-podstawionych adduktów metakrylanu glicydu (GMA) z kwasami 4- i 5-aminosalicylowymi (PAS i 5AS) oraz p-aminobenzoesowym (PABA), powstałych przez przyłączenie do grupy aminowej. Związki te (PAS-GMA, 5AS-GMA, PABA-GMA) nie figurują w bazie Chemical Abstracts.

Związek o identycznym z PAS-GMA wzorze sumarycznym powstaje przez addycję GMA do grupy karboksylowej PAS [123]. Reakcję prowadzono w 75°C w pirydynie. Autorzy nie wypowiadają się na temat możliwości zajścia addycji do grupy aminowej.



ester "normalny"

Jedyne dostępne w Chemical Abstracts wzmianki o addycji GMA do grupy aminowej pochodzą z japońskiej literatury patentowej i dotyczą otrzymywania N-podstawionego adduktu kwasu 3-aminobenzoesowego (3ABA) [124, 125]. Z lakonicznego opisu syntezy wynika, że produkt otrzymano z 18% wydajnością poprzez ogrzewanie 3ABA z GMA pod refluksem w metanolu. Brak danych na temat sposobu wydzielenia produktu z mieszaniny reakcyjnej oraz czy mała wydajność była wynikiem niskiej konwersji, czy też zajścia reakcji konkurencyjnej, np. addycji do grupy karboksylowej.

Dalsze informacje uzyskano z wyszukiwań patentowych przeprowadzonych w systemie "Derwent". Znaleziono dodatkowy patent dotyczący adduktu 3ABA-GMA [126]. Okazało się również, że istnieje zarówno japoński, jak i brytyjski patent na addukt PAS-GMA [127, 128]. Nie znaleziono wzmianek o otrzymaniu 5AS-GMA i PABA-GMA. Wszystkie wyszukane patenty stanowią własność Lion Corporation (Japonia). PAS-GMA otrzymano przez addycję GMA do soli sodowej PAS w środowisku wodnym w temperaturze pokojowej. Produkt wydzielono z prawie 50% wydajnością z zakwaszonej do pH = 4 mieszaniny reakcyjnej przez 3-krotną ekstrakcję eterem dietylowym.

Opisana metoda jest podobna do sposobu otrzymywania pierwszego opisanego "monomeru aktywnego powierzchniowo" dla stomatologii, tzn. adduktu NPG-GMA, opublikowanego w 1965 roku [63]. GMA wkraplano tu do zalkalizowanego roztworu wodnego N-fenyloglicyny, a produkt wydzielono przez wytrącenie po zakwaszeniu mieszaniny reakcyjnej do pH = 4, przy czym ekstrakcję eterem dietylowym przeprowadzono w celu wydzielenia nieprzereagowanego GMA (użytego w małym nadmiarze).

W celu zsyntezowania monomerów do zastosowania we własnym materiale adhezyjnym, tzn. adduktów PAS-GMA, 5AS-GMA i PABA-GMA, zastosowano metodę zbliżoną do opisanych dla otrzymywania PAS-GMA [128] i NPG-GMA [63]. Wprowadzono modyfikacje mające na celu pełniejsze zbadanie zachodzących reakcji oraz ułatwienie ich prowadzenia na większą skalę.

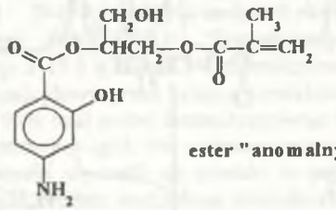
6.3. OTRZYMYWANIE I ANALIZA ADDUKTÓW KWASÓW AMINOBENZOESOWYCH DO METAKRYLANU GLICYDU

Otrzymywanie kwasu N-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropylo)-4-amino-salicylowego, czyli N-(2-hydroksy-6-metylo-5-okso-4-oksa-6-heptenylo)-4-amino-2-hydroksybenzoesowego (PAS-GMA): W kolbie okrągłodennej wyposażonej w łaźnię olejową, mieszadło magnetyczne i wkraplacz rozpuszczono 4 g (0.1 mola) NaOH w 100 ml wody destylowanej, po czym dodano 15.3 g (0.1 mola) kwasu p-aminosalicylowego (PAS, 97%, Fluka) i mieszano do rozpuszczenia się. Następnie w ciągu 1h wkraplano 14.2 g (0.1 mola) metakrylanu glicydu (Fluka). Po 5 h mieszania zawartości kolby w temperaturze 30°C rozcieńczono mieszaninę reakcyjną przez dodanie 300 ml wody destylowanej i przeprowadzono 3-krotną ekstrakcję eterem etylowym w porcjach po 150 ml (ekstrakt 1). Fazę wodną po ekstrakcji zakwaszano stopniowo 5% HCl kontrolując pH czułymi papierkami wskaźnikowymi. Przy pH = 4 zaobserwowano wydzielenie się niewielkiej ilości osadu, który oddzielono przez odsączenie (osad 1), a przesącz zakwaszano dalej do zaprzestania wytrącania się osadu, co nastąpiło przy pH = 2. Osad ten również oddzielono (osad 2), a przesącz ekstrahowano eterem etylowym w trzech porcjach po 150 ml (ekstrakt 2). Oba osady przemyto wodą destylowaną i suszono w eksykatorze nad silikażelem, a oba ekstrakty po wysuszeniu nad bezwodnym siarczanem sodu odparowano na wyparce rotacyjnej pod próżnią. Bilans masowy wydzielonych produktów, tzn. obu osadów i obu ekstraktów łącznie dał sumaryczną wydajność 95%, z czego 5% stanowił osad 1, 75% osad 2 i 15% ekstrakt 2.

Udział ekstraktu 1 wynosił poniżej 1%. Wszystkie produkty poddano analizie za pomocą spektroskopii 1H-NMR.

Z analizy widma 1H-NMR ekstraktu 1 wynika, że jest to głównie nieprzereagowany metakrylan glicydu. Widmo osadu 1 (rys.6.1a) jest zgodne z widmem opublikowanym w opisie patentowym dotyczącym PAS-GMA [128]. Sygnałem świadczącym o zajściu reakcji addycji z udziałem grupy aminowej jest poszerzony multiplet przy δ=3.37 ppm (2H), położenie to jest charakterystyczne dla układu CH_2N. Sygnał przy δ=4.15 ppm (3H) powstał z nałożenia się sygnałów protonów metylenowych w sąsiedztwie grupy estrowej i protonu metinowego. Sygnały protonów aromatycznych: H3, δ=6.13 ppm; H5, δ=6.26 ppm; H6, δ=7.59 ppm; oraz metakrylowych: CH_2=, δ=5.65 i δ=6.15 ppm; CH_3, δ=1.90 ppm, wykazują położenia i intensywności zgodne z oczekiwanymi, natomiast protony aminowy i hydroksylowe dają charakterystyczny szeroki, uśredniony sygnał o zmiennym położeniu - zwykle w zakresie δ=4 ÷ 6 ppm

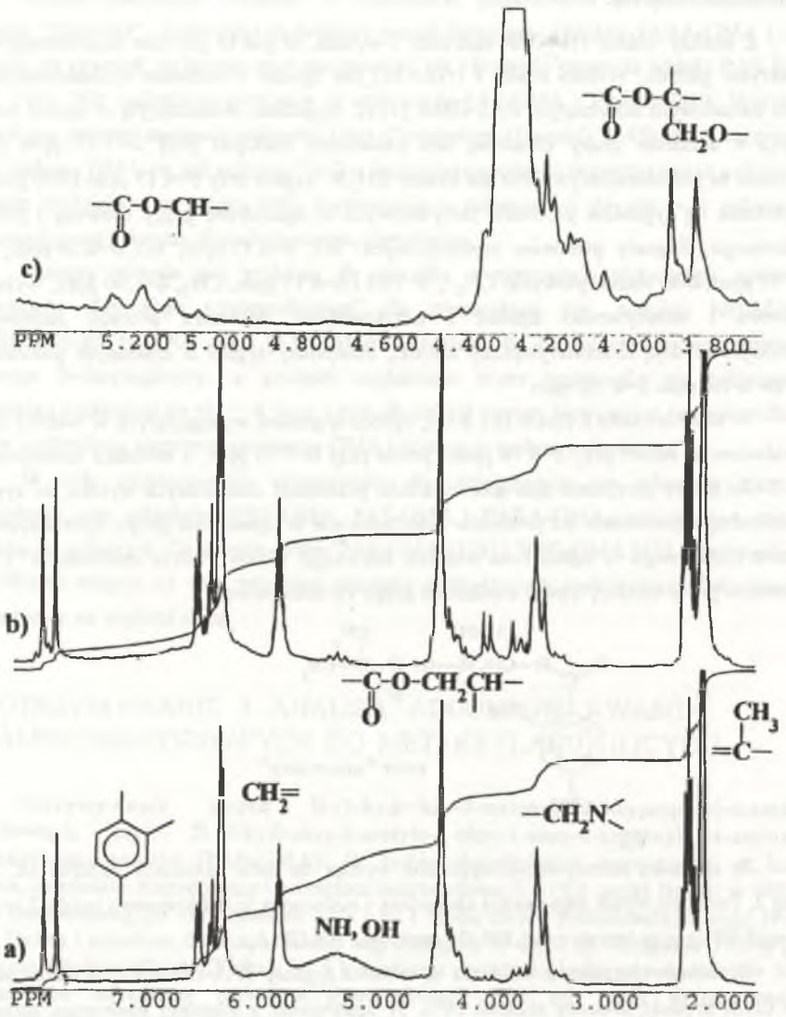
W widmie osadu 2 (rys.6.1b i 6.1c), oprócz sygnałów występujących w widmie osadu 1, widoczne są dublet przy δ=3.78 ppm i pentet przy δ=5.10 ppm, o stosunku intensywności 2:1. Z charakteru sprzężenia spin-spin i wartości przesunięć chemicznych wynika, że sygnały te pochodzą odpowiednio od protonów metylenowych w sąsiedztwie grupy hydroksylowej i protonu metinowego w sąsiedztwie wiązania estrowego w tzw. "estrze anomalnym" [120], powstałym przez addycję typu β z udziałem grupy karboksylowej:



ester "anomalny"

Ze stosunku intensywności sygnałów wynika, że ester anomalny stanowi ok. 20% osadu 2. Podobny wynik daje analiza chemiczna - oznaczona liczba kwasowa osadu 2 wynosi 155 mgKOH/g przy teoretycznej 190 dla czystego PAS-GMA.

W widmie ekstraktu 2 widoczne są również sygnały PAS-GMA i estru anomalnego, przy czym produkt uboczny stanowi 30%. W zestawieniu z bilansem masowym wynika z tego, że reakcja zachodzi z prawie pełną konwersją, przy czym ok. 80% produktu stanowi PAS-GMA, a 20% produkt uboczny - ester anomalny. Przy zakwaszaniu mieszaniny poreakcyjnej początkowo wytrąca się czysty PAS-GMA (pH=4), przy dalszym zakwaszaniu następuje współstrącanie się produktu głównego z ubocznym. Z kolei ekstrahowalna pozostałość w roztworze jest najbogatsza w produkt uboczny, co świadczy o jego nieco lepszej rozpuszczalności w wodzie. Obserwację tę wykorzystano w celu otrzymania czystego produktu głównego.



Rys.6.1. Widma 1H NMR produktu reakcji addycji kwasu p-aminosalicylowego do metakrylanu glicydu: (a) osad 1 - czysty addukt PAS-GMA, (b) osad 2 - addukt PAS-GMA z domieszką "estru anomalnego", (c) fragment widma osadu 2 ukazujący charakterystyczne sygnały "estru anomalnego" ($(CD_3)_2CO$, 80 MHz, BS-587A "Tesla")

Fig.6.1. 1H NMR spectra of the product of addition of p-aminosalicylic acid to glycidyl methacrylate: (a) precipitate 1 - pure PAS-GMA adduct, (b) precipitate 2 - PAS-GMA adduct with admixture of "anomal ester", (c) a part of the spectrum of precipitate 2 showing characteristic signals of "anomal ester"

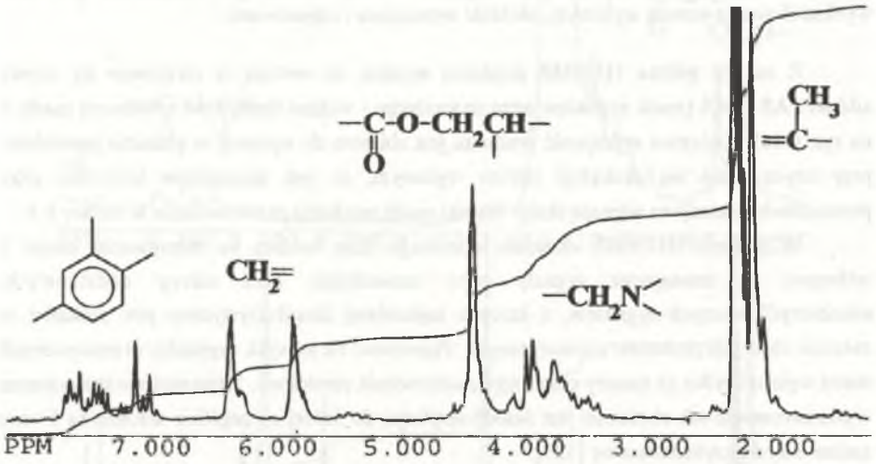
Wydzielanie czystego adduktu PAS-GMA: Osad 2 (otrzymany po zakwaszeniu mieszaniny reakcyjnej do pH=2) po przemyciu zsuspendowano w wodzie dest. o temp. 75°C w ilości 3 g na 100 ml i mieszano magnetycznie przez 3 godz., po czym składnik stały odsączono, przemyto i suszono w eksykatorze nad silikażelem. Wydajność produktu wyniosła 50% w stosunku do wyjściowych reagentów. Fazę wodną po odsączeniu produktu wyekstrahowano eterem etylowym, ekstrakt wysuszono i odparowano.

Z analizy widma 1H-NMR produktu wynika, że metodą tą otrzymuje się czysty addukt PAS-GMA (zanik sygnałów estru anomalnego - widmo identyczne z widmem osadu 1 na rys. 6.1a). Końcowa wydajność produktu jest zbliżona do opisanej w patencie japońskim, przy czym unika się ekstrakcji eterem etylowym, co jest szczególnie korzystne przy prowadzeniu syntezy na większą skalę. Wyniki analiz produktu przedstawiono w tablicy 6.1.

W widmie 1H NMR ekstraktu eterowego fazy wodnej po odmywaniu osadu 2 widoczne są intensywne sygnały estru anomalnego oraz szereg dodatkowych, niezidentyfikowanych sygnałów, z których najbardziej charakterystyczny jest multiplet w zakresie absorpcji protonów aromatycznych. Pojawienie się nowych sygnałów aromatycznych może wynikać tylko ze zmiany charakteru podstawienia pierścienia. Najprawdopodobniejszym wytłumaczeniem ich obecności jest dekarboksylacja, do której szczególnie skłonne są kwasy amino- i hydroksybenzoesowe [129].

Otrzymywanie kwasu N-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropylo)-5-amino-salicylowego, czyli N-(2-hydroksy-6-metylo-5-okso-4-oksa-6-heptenylo)-5-amino-2-hydroksybenzoesowego (5AS-GMA): Syntezę przeprowadzono w taki sposób, jak dla PAS-GMA, wychodząc z 15.3 g kwasu 5-aminosalicylowego (5AS, 95%, Fluka) i 14.2 g GMA. Kwas 5-aminosalicylowy przed syntezą krystalizowano z wody, ponieważ produkt handlowy o czystości 95% miał postać ciemnobrązowego proszku. Po krystalizacji uzyskano 5AS w postaci jasnoróżowych igieł. Nie zaobserwowano wytrącania się osadu przy pH=4, przy dalszym zakwaszaniu wydzielił się produkt w postaci brązowej, oleistej masy, nie nadającej się do sączenia. Produkt wydzielony przez dekantację i wysuszony stanowił czarną, smolistą masę (wydajność 30% w stosunku do wyjściowych reagentów). Próby oczyszczania produktu przez rozpuszczenie w wodzie w środowisku alkalicznym oraz przez długotrwałe odmywanie gorącą wodą destylowaną nie powiodły się.

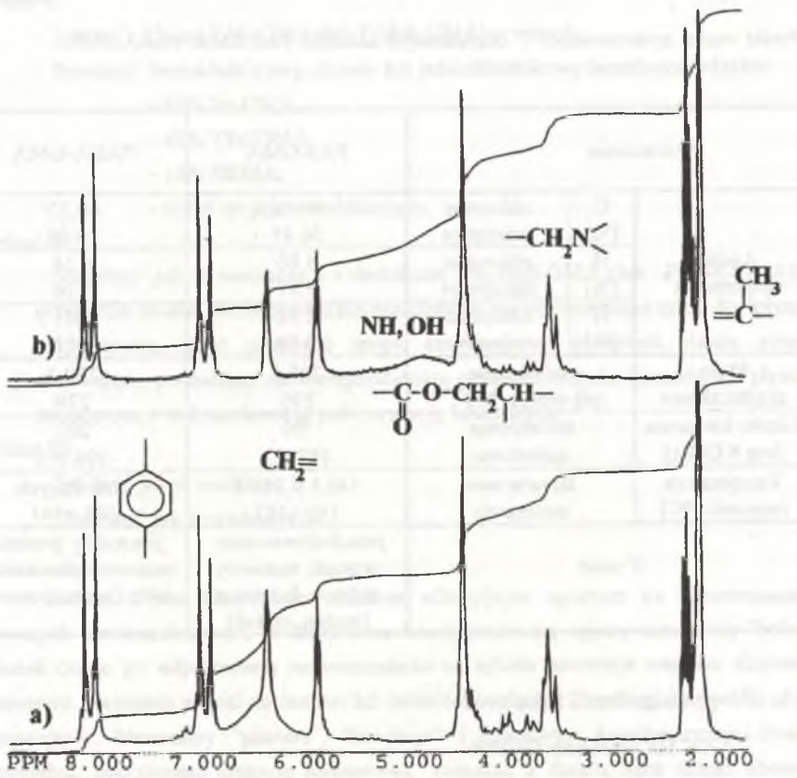
Z analizy 1H-NMR surowego produktu addycji kwasu 5-aminosalicylowego do metakrylanu glicydu (rys.6.2) wynika, że zaszła addycja zarówno do grupy aminowej (sygnały w zakresie δ=3.3 ÷ 3.5 ppm), jak i do grupy karboksylowej z utworzeniem estru anomalnego (dublet przy δ=3.75 ppm i pentet przy δ=5.15 ppm). Ze stosunku intensywności sygnałów protonów alifatycznych i metakrylowych do aromatycznych wynika, że ok. 40% wytrąconego osadu stanowi addukt 1:2, tzn. że zaszła addycja zarówno grupy aminowej, jak i karboksylowej. Ze względu na niską wydajność, ciemne zabarwienie oraz trudności z wydzieleniem i oczyszczeniem produktu, został on zaniechany w dalszych badaniach.



Rys.6.2. Widmo 1H NMR produktu addycji kwasu 5-aminosalicylowego do metakrylanu glicydu
Fig.6.2. 1H NMR spectrum of the product of addition of 5-aminosalicylic acid to glycidyl methacrylate

Otrzymywanie kwasu N-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropylo)-4-aminobenzoesowego, czyli N-(2-hydroksy-6-metylo-5-okso-4-oksa-6-heptenylo)-4-aminobenzoesowego (PABA-GMA): Syntezę przeprowadzono w taki sposób, jak dla PAS-GMA, wychodząc z 13.7 g (0.1 mola) kwasu p-aminobenzoesowego (PABA, Reachim) i 14.2 g (0.1 mola) GMA. Kwas rozpuszczono w 100 ml wody z dodatkiem 4 g (0.1 mola) NaOH, po czym przez 0.5 godz. wkraplano GMA. Po 5 godz. mieszania w temperaturze pokojowej roztwór rozcieńczono dodatkiem 200 ml wody dest. i zakwaszano 5% HCl do momentu zaprzestania wydzielania się osadu (pH=2). Osad przemyto dwukrotnie przez dekantację i ogrzewano przez 3 godz. w temp. 75°C w postaci suspensji w 1 l wody destylowanej. Po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu nad silikażelem otrzymano 13.8 g produktu (wydajność 49%).

Z analizy widma 1H NMR produktu surowego (rys. 6.3a, bezpośrednio po wytrąceniu) wynika, że stanowi go addukt PABA-GMA (80%) i ester anomalny (20%), analogiczny do produktu ubocznego reakcji otrzymywania PAS-GMA.



Rys.6.3. Widma 1H NMR produktu reakcji addycji kwasu p-aminobenzoesowego do metakrylanu glicydu: (a) produkt surowy - addukt PABA-GMA z domieszką "estru anomalnego", (b) produkt odmyty - czysty addukt PABA-GMA
Fig.6.3. 1H NMR spectra of the product of addition of p-aminobenzoic acid to glicydyl methacrylate: (a) the crude product - PABA-GMA adduct with admixture of "anomal ester", (b) the washed product - pure PABA-GMA adduct

Z widma 1H NMR produktu końcowego (po oczyszczaniu) wynika, że jest to czysty addukt PABA-GMA (rys. 6.3b). Świadczy o tym zanik sygnałów estru anomalnego, identyczność sygnałów protonów alifatycznych i metakrylowych z odpowiednimi sygnałami w widmie PAS-GMA oraz stosunek intensywności sygnałów protonów alifatycznych i metakrylanowych do aromatycznych. Przesunięcia chemiczne sygnałów protonów aromatycznych wynoszą: H(2,6), δ=7.82 ppm; H(3,5), δ=6.72 ppm. Wyniki innych analiz przedstawiono w tabeli 6.1.

Tablica 6.1

Wyniki analiz zsyntezowanych i oczyszczonych adduktów PAS-GMA i PABA-GMA

Oznaczenie			PAS-GMA	PABA-GMA
Analiza elementarna*	C [%]	obliczone	56.94	60.20
		zmierzone	56.45	59.61
	H [%]	obliczone	5.80	6.14
		zmierzone	5.87	6.16
	N [%]	obliczone	4.74	5.01
		zmierzone	4.78	4.88
Masa cząsteczkowa	teoretyczna pik molek. MS**		295.3 295	279.3 279
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	teoretyczna zmierzona		190 187 ± 3	201 196 ± 3
Temperatura topnienia [°C]	literaturowa zmierzona		140.5 ÷ 143.5 141 ÷143	brak danych 138 ÷141
Postać			jasnobeżowo-szary proszek, roztwory różowo-fioletowe (aceton, etanol)	jasnożółty proszek, roztwory słomkowo-żółte (aceton, etanol)

* - Analizator Perkin Elmer 240C

** - GC MS Schimadzu QP 2000

6.4. ZASTOSOWANIE OTRZYMANYCH MONOMERÓW W STOMATOLOGICZNYM POŚREDNIM MATERIALE ADHEZYJNYM

Otrzymane w stanie czystym addukty PAS-GMA i PABA-GMA zawierają w swojej strukturze wszystkie grupy funkcyjne niezbędne, aby zakwalifikować te związki do grupy "komonomerów aktywnych powierzchniowo", tzn. posiadają zdolne do polimeryzacji rodnikowej ugrupowanie metakrylanowe, hydrofilne grupy hydroksylowe oraz zdolne do potencjalnego oddziaływania z hydroksyapatytem i/lub kolagenem zębiny grupy karboksylową i aminową. Ponadto związki te są dobrze rozpuszczalne w acetonie i etanolu, a więc nadają się do sporządzenia na ich bazie "primera", którego zadaniem jest naniesienie na powierzchnię zębiny aktywnego monomeru poprzez odparowanie roztworu.

Na bazie adduktów PAS-GMA i PABA-GMA sporządzone zostały stomatologiczne pośrednie materiały adhezyjne w trzech wariantach:

Wariant I:

- "primer": 5% r-r PAS-GMA (lub PABA-GMA) w etanolu,
- "bonding" dwuskładnikowy chemo- lub jednoskładnikowy światłoutwardzalny:
  - 50% bis-GMA,
  - 40% TEGDMA,
  - 10% HEMA,
  - układ inicjująco-stabilizujący.

Wariant II:

- "bonding" jak w wariancie I z dodatkiem 2% PAS-GMA (lub PABA-GMA). W przypadku układu chemoutwardzalnego dodatek ten wprowadzano tylko do "płynu" z aktywatorem, gdyż obecność grupy aminowej w adduktach działa również aktywująco, powodując niskotemperaturowy rozkład nadtlenku benzoilu w "płynie" z inicjatorem, a w konsekwencji polimeryzację kompozycji.

Wariant III:

- "primer" jak w wariancie I,
- "bonding" jak w wariancie II.

Wariant I jest klasycznym układem adhezyjnym opartym na "komonomerach aktywnych powierzchniowo", w którym na kondycjonowaną zębinę nanosi się "primer", wskutek czego po odparowaniu rozpuszczalnika na zębinie pozostaje warstwa aktywnego monomeru. Następnie nanosi się chemo- lub światłoutwardzalny "bonding" i wypełnia ubytek kompozytem. Monomery "primera", "bondingu" i kompozytu kopolimeryzują, tworząc jednorodną, usieciowaną matrycę polimerową, związaną z tkanką zęba dzięki obecności "komonomeru aktywnego powierzchniowo".

Wariant II jest wariantem uproszczonym w sosunku do pierwszego - aktywny komonomer wprowadzony jest do "bondingu". Wersje ta jest wyrazem istniejącej ostatnio tendencji do upraszczania procedury aplikacyjnej materiałów rekonstrukcyjnych.

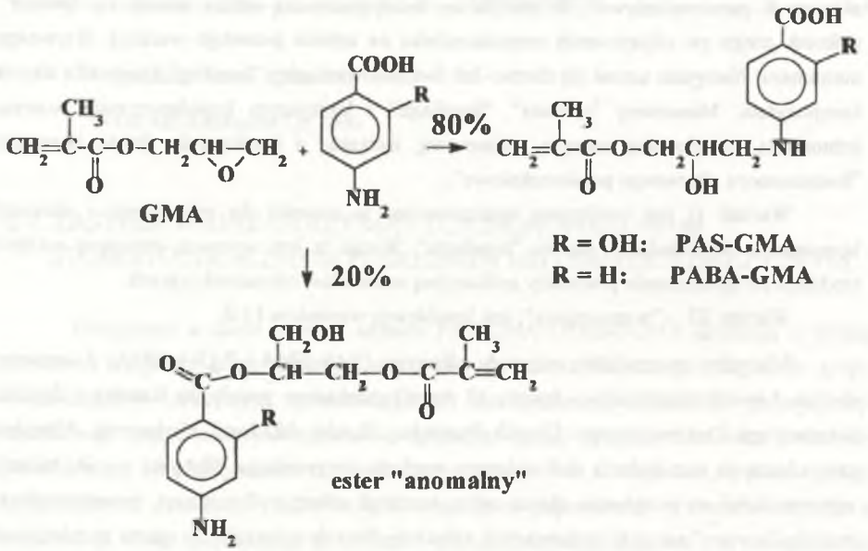
Wariant III - "wzmocniony", jest kombinacją wariantów I i II.

Wszystkie sporządzone materiały adhezyjne (PAS-GMA i PABA-GMA; 3 warianty; chemo- i światłoutwardzalne - łącznie 12 wersji) przekazane zostały do Katedry i Zakładu Stomatologii Zachowawczej i Chorób Przyzębia Śląskiej Akademii Medycznej. Aktualnie prowadzone są tam badania nad wyborem wariantu optymalnego. Wstępne wyniki badania wytrzymałości na rozrywanie złącza zębina/materiał adhezyjny/kompozyt, przeprowadzane metodą *"in vitro"* na wyekstrahowanych zębach bydlęcych wykazały, że oparte na adduktach PAS-GMA i PABA-GMA materiały adhezyjne dają wskaźniki wytrzymałościowe zbliżone do uzyskanych dla badanych porównawczo renomowanych preparatów handlowych, m.in. układu "XR Primer/XR Bond" (Sybron/Kerr, USA) [130].

6.5. PODSUMOWANIE

Otrzymane addukty PAS-GMA i PABA-GMA są nowymi monomerami typu "komonomerów aktywnych powierzchniowo", nie stosowanymi dotąd w handlowych stomatologicznych materiałach adhezyjnych. Związki te nie figurują w bazie Chemical Abstracts, chociaż w literaturze patentowej istnieje opis syntezy PAS-GMA [128]. Zastosowana metoda syntezy (rozdz.6.3) pozwala na otrzymanie czystych adduktów PAS-GMA i PABA-GMA z wydajnością końcową równą literaturowej (dla PAS-GMA; brak danych o syntezie PABA-GMA), przy czym opracowany sposób syntezy czystych związków jest znacznie korzystniejszy z technologicznego punktu widzenia - unika się ekstrakcji eterem dietylowym.

Analiza spektroskopowa i bilans masowy produktów syntez przyniosły nieopublikowane dotąd informacje o przebiegu reakcji addycji kwasów aminobenzoesowych do metakrylanu glicydu. Okazuje się, że reakcja zachodzi z prawie 100% wydajnością, przy czym produkt główny - produkt addycji grupy aminowej do pierścienia oksiranowego metakrylanu glicydu, stanowi ok. 80% produktu końcowego. Obok niego powstaje produkt uboczny o strukturze "estru anomalnego", utworzony przez addycję typu β z udziałem grupy karboksylowej.



Wydzielone według opracowanej procedury czyste addukty PAS-GMA i PABA-GMA spełniają wszystkie warunki niezbędne do zastosowania ich w stomatologicznym materiale adhezyjnym: posiadają odpowiednie grupy funkcyjne, są związkami stabilnymi, dobrze rozpuszczają się zarówno w odpowiednio lotnych rozpuszczalnikach organicznych, jak i w kompozycji monomerów metakrylanowych o charakterze "bondingu".

Ważną cechą tych związków jest to, że zawierają w swej strukturze fragmenty znanych leków - kwasu p-aminosalicylowego (PAS) i p-aminobenzoesowego (PABA). Jest to istotne i obiecujące z punktu widzenia biozgodności materiału rekonstrukcyjnego sporządzonego na bazie tych związków.

Stomatologiczne pośrednie materiały adhezyjne sporządzone na podstawie PAS-GMA i PABA-GMA według wstępnych badań cechują się parametrami użytkowymi porównywalnymi w stosunku do renomowanych preparatów handlowych.

7. PODSUMOWANIE

Układy metakrylanowe, czyli kompozycje zdolnych do inicjowanej chemicznie lub fotochemicznie polimeryzacji rodnikowej wielofunkcyjnych monomerów metakrylanowych, stanowią podstawę najważniejszych materiałów rekonstrukcyjnych stosowanych we współczesnej stomatologii zachowawczej: materiałów kompozytowych i pośrednich materiałów adhezyjnych. Jakość i trwałość wykonanych z nich syntetycznych rekonstrukcji twardych tkanek zębnych zależy przede wszystkim od właściwego zaprojektowania składu chemicznego i postaci fizykochemicznej stosowanego materiału. Konieczna jest przy tym ścisła współpraca wytwarzających materiał chemików ze stosującymi go stomatologami. Opisane w rozprawie rozwiązania i sposoby ich uzyskiwania są przykładową ilustracją chemicznego aspektu tej problematyki.

W rozdziałach 3 ÷ 6 przedstawiono fragmenty badań nad opracowaniem pierwszego krajowego stomatologicznego kompozytowego materiału rekonstrukcyjnego opartego na układach metakrylanowych. Łączy je wspólny cel, jakim była poprawa właściwości opracowywanego materiału: uzyskanie stabilności przy długotrwałym przechowywaniu, obniżenie wodochłonności do poziomu odpowiadającego światowym standardom oraz rozszerzenie możliwości stosowania kompozytu poprzez opracowanie odpowiedniego pośredniego materiału adhezyjnego.

Poprawę stabilności reaktywnych kompozycji metakrylanowych uzyskano na podstawie wniosków wysnutych z kilkuletniej obserwacji archiwalnych próbek kolejnych wersji opracowywanego materiału kompozytowego (rozdz. 3). Stwierdzono, że stabilność kompozycji zależy od sezonowania podstawowego składnika spoiwa - żywicy bis-GMA. Istotny jest też wpływ czystości żywicy epoksydowej użytej do syntezy tego monomeru. Najkorzystniejszym rozwiązaniem, eliminującym konieczność sezonowania bis-GMA, okazało się użycie spoiwa modyfikowanego izocyjanianami wg procedury opisanej w rozdz. 5.

Modyfikacja spoiwa metakrylanowego izocyjanianami (rozdz. 5) pozwoliła również na znaczne, kontrolowane obniżenie wodochłonności kompozytu. Problematyczne okazało się jednak ścisłe ustalenie dopuszczalnej wartości wodochłonności. Analiza procedur oznaczania tego parametru według dwóch stosowanych na świecie norm - ADA nr 27 i ISO 4049 - wykazała istnienie między nimi zasadniczych niezgodności (rozdz. 4). Z tej przyczyny,

opracowano optymalniejszy sposób pomiaru wodochłonności poprzez zmodyfikowanie sposobu jej definiowania, dobór optymalnych wymiarów próbek pomiarowych i uproszczenie warunków ich kondycjonowania. Propozycja ta może stanowić podstawę projektu odnośnej normy krajowej, której opracowanie będzie konieczne po uruchomieniu produkcji kompozytu.

Opracowane sposoby modyfikacji spoiwa metakrylanowego izocyjanianami (rozdz. 5) są rozwiązaniami nowymi. Ich zaletą jest możliwość otrzymywania spoiwa metakrylanowego od podstaw w jednym ciągu procesów jednostkowych. Z technologicznego punktu widzenia najkorzystniejsze jest wykorzystanie jako rozpuszczalnika niereaktywnego względem izocyjanianów dimetakrylanu glikolu, stanowiącego z założenia jeden ze składników spoiwa. Proces jest więc bezrozpuszczalnikowy w tym sensie, że nie ma konieczności usuwania rozpuszczalnika po jego zakończeniu.

Uzyskane w pracy rezultaty wykorzystane zostały w opracowanej w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej technologii produkcji pierwszego krajowego stomatologicznego kompozytowego materiału rekonstrukcyjnego, którą wdrożono w Zakładach Chemicznych BLACHOWNIA. Aktualnie trwają badania normatywne i biomedyczne pierwszej, informacyjnej partii materiału wyprodukowanej w Zakładach, przewiduje się wprowadzenie tego kompozytu do użytku w 1996 roku.

Oprócz nadania kompozytowi odpowiedniej stabilności i wodochłonności, modyfikacja spoiwa izocyjanianami doprowadziła do otrzymania nowych monomerów uretanowo-metakrylanowych - adduktów monometakrylanów glikoli oligoetylenowych z di- i monoizocyjanianami. Stanowią one nowy, nie opisany dotąd szereg homologiczny monomerów stomatologicznych, zbudowanych z tych samych jednostek strukturalnych, a różniących się ilością jednostek oksyetylenowych. Związki te zsyntezowano i wydzielono w stanie czystym w celu określenia ich podstawowych właściwości. Mogą one stanowić interesujący obiekt modelowy dla różnorodnych badań nad wpływem budowy cząsteczek monomerów na własności powstającej z nich sieci polimerowej, szczególnie gdy sieć ta stanowi matrycę organiczną kompozytu stomatologicznego, a badanymi własnościami są jego podstawowe własności użytkowe. Jako przykładowe, przedstawiono badania skurczu polimeryzacyjnego szeregu homologicznego adduktów monometakrylanów glikoli oligoetylenowych z heksametylenodiizocyjanianem.

Drugą grupę nowych monomerów stomatologicznych otrzymano w toku opracowywania pośredniego materiału adhezyjnego (rozdz. 6). Są to addukty kwasów aminobenzoesowych i metakrylanu glicydu. Dzięki szczegółowemu określeniu bilansu masowego syntez i analizie spektroskopowej ich produktów ustalono, że reakcja addycji zachodzi prawie ilościowo, przy czym ok. 80% produktu stanowi produkt główny - produkt addycji grupy aminowej do pierścienia oksiranowego metakrylanu glicydu, a ok 20% produkt

uboczny - produkt addycji typu β grupy karboksylowej, czyli tzw. "ester anomalny". W stanie czystym wydzielono i scharakteryzowano dwa addukty: kwasów p-aminosalicylowego (PAS-GMA) i p-aminobenzoesowego (PABA-GMA). Oba te związki nie figurują w bazie Chemical Abstract, jednak przeprowadzone wyszukiwania doprowadziły do znalezienia patentu wzmiankującego o syntezie PAS-GMA. Opracowana metoda własna jest korzystniejsza od opisanej, szczególnie z technologicznego punktu widzenia. Według metody opisanej produkt wydziela się z mieszaniny reakcyjnej przez trzykrotną ekstrakcję eterem dietylowym. Zaproponowany sposób oddzielenia produktu głównego od ubocznego przez selektywne odmywanie w fazie wodnej jest rozwiązaniem znacznie korzystniejszym, szczególnie przy większej skali syntezy.

Otrzymane addukty PAS-GMA i PABA-GMA są związkami o cechach tzw. "komonomerów aktywnych powierzchniowo", stosowanych w stomatologicznych materiałach adhezyjnych jako składnik "primerów". Posiadają w swej strukturze grupy funkcyjne potencjalnie zdolne do wiązania się z kolagenem i/lub hydroksyapatytem zębiny - karboksylową i aminową, nadające monomerowi hydrofilność grupy hydroksylowe oraz zdolne do kopolimeryzacji z monomerami spoiwa kompozytu grupy metakrylowe. Są związkami stabilnymi, zarówno w stanie stałym, jak i w roztworze. Rozpuszczają się dobrze w odpowiednich lotnych rozpuszczalnikach - acetonie i etanolu, jak również w kompozycji monomerów metakrylanowych.

Addukty PAS-GMA i PABA-GMA spełniają więc od strony chemicznej wszystkie warunki konieczne dla zastosowania ich w pośrednim materiale adhezyjnym. Dodatkową zachęcającą cechą jest obecność w strukturach tych związków fragmentów znanych leków. Kwas p-aminosalicylowy (PAS) jest znany od dawna ze swego działania antybakteryjnego, podobnie jak inne pochodne kwasu salicylowego. Szereg znanych środków farmakologicznych produkuje się również na bazie kwasu p-aminobenzoesowego.

Sporządzony na bazie adduktów PAS-GMA i PABA-GMA stomatologiczny pośredni materiał adhezyjny można stosować w kilku wersjach, w tym chemo- i światłoutwardzalnej. Aktualnie trwają prowadzone metodą *"in vitro"* na wyekstrahowanych zębach bydlęcych w Śląskiej Akademii Medycznej badania wytrzymałości mechanicznej złącza zębina/materiał adhezyjny/kompozyt. Wstępne wyniki wskazują na podobieństwo parametrów opracowanego materiału w stosunku do renomowanych preparatów handlowych.

LITERATURA

1. Gibas M., Ilewicz L., Pradellok W., Szenowski H.: Materiały kompozytowe w stomatologii zachowawczej, [w:] Problemy biocybernetyki i inżynierii biomedycznej, red. M.Nałęcz, t. 4: Biomateriały, red. H.Kuś, WKiŁ, Warszawa 1990, s. 125.
2. Szenowski H., Gibas M., Ilewicz L., Pradellok W.: Composite material for restoring tooth tissue - preparation and preliminary biological evaluation, Chem.Stosow., 1990, 34, 59.
3. Gibas M., Łukaszczyk J., Pradellok W.: Evaluation of some polyacrylic biomaterials for medical applications, Pol.J.Appl.Chem., praca w druku (1995).
4. Gibas M., Pradellok W., Solich J.: Sposób otrzymywania wypełniacza organiczno-nieorganicznego do stomatologicznych materiałów kompozytowych. Zgłoszenie patentowe nr P 297255 (1992).
5. Gibas M.: Zastosowanie sieciowanych rodnikowo układów metakrylanowych w stomatologii zachowawczej, Wiad. Chem., 1994, 48, 593÷631.
6. Gibas M.: Long-term observations of the stability of dental composite material, Pol.J.Appl.Chem., praca w druku (1995).
7. Gibas M., Szapska B.: Preparation of dental composite material with low water sorption, Pol.J.Appl.Chem., 1993, 37, 277.
8. Gibas M.: Sposób otrzymywania kompozycji metakrylanowej o obniżonej wodochłonności zwłaszcza na potrzeby stomatologii. Zgłoszenie patentowe nr P 296857 (1992).
9. Gibas M.: Synthesis of new "Surface-Active Comonomers" for potential application in dentistry, Pol.J.Appl.Chem., praca przyjęta do druku.
10. Gibas M.: Pochodne kwasów aminobenzoesowych podstawione grupą 2-hydroksy-3-metakryloiloksypropylową. Zgłoszenie patentowe nr P 299605 (1993).
11. Strawiński K., Materiały lecznictwa stomatologicznego, PZWL, Warszawa 1985.
12. Herben T., Komrska J., Stomatologicke Spravy, 1974, 17, 95.

13. Glenn J.F. [w:] Biomedical and Dental Application of Polymers, ed. C.G.Gebelein, F.F.Koblitz, Plenum Press, London 1981, s. 317.

14. Braden M., Biomedical Polymers, 1987, 3, 1.

15. Bowen R.L., [w:] Operative Dentistry, Supplement 5, 1992, International Symposium on Adhesives in Dentistry, Omaha, 1991, s. 75.

16. Zimmer K., Pradellok W. [w:] Problemy biocybernetyki i inżynierii biomedycznej, red. M.Nałęcz, t. 4: Biomateriały, red. H.Kuś, WKiŁ, Warszawa 1990, s. 125.

17. Halpern B.D., Karo W. [w:] Biomedical and Dental Application of Polymers, ed. C.G.Gebelein, F.F.Koblitz, Plenum Press, London 1981, s. 337.

18. Bowen R.L., J.Dent.Res., 1956, 35, 360.

19. Jodkowska E., Materiały złożone i cementy glass-ionomerowe w stomatologii zachowawczej, Med. Tour Press International, Wydawnictwa Medyczne, Warszawa 1992.

20. Jodkowska E., Materiały złożone i pośrednie systemy wiążące w odtwarzaniu ubytków w zębach bocznych, Med. Tour Press International, Wydawnictwa Medyczne, Warszawa 1993.

21. Bowen R.L., Pat. US 3,066,112 (1962).

22. Cowperthwaite G.F., Foy J.J., Malloy M.A.[w:] Biomedical and Dental Application of Polymers, ed. C.G.Gebelein, F.F.Koblitz, Plenum Press, London 1981, s. 379.

23. Antonucci J.M. [w:] Biomedical and Dental Application of Polymers, ed. C.G.Gebelein, F.F.Koblitz, Plenum Press, London 1981, s. 357.

24. Lee H.L., Smith F.F., Swartz M.L., Pat. US 3,926,906 (1975).

25. Watts D.C. [w:] Materials Science and Technology, ed. R.W.Cahn, P.Haasen, E.J.Kramer, t. 14, VCH, New York 1992, s. 209.

26. Informacje zawarte w katalogach, prospektach i ulotkach wydanych przez odnośnych producentów.

27. Podszun W., Süling C., Walkowiak M., Schultz H.H., Pat. EP 0 011 190 (1980).

28. Walkowiak M., Podszun W., Leusner B.W., Süling C., Schultz H.H., Pat. EP 0 011 761 (1980).

29. Podszun W., Walkowiak M., Schultz H.H., Pat. EP 0 026 398 (1981).

30. Podszun W., Walkowiak M., Süling C., Pat.DE 32 01 109 (1982).

31. Nakabayashi N., Nagata K., Takayama M., Pat. EP 0 023 321 (1981).

32. Mlinar J.W., Anderson H.L., Pat. DT 27 05 220 (1977).

33. Ratcliffe M.J., Roberts T.A., Pat. EP 0 053 442 (1981).

34. Ibsen R.L., Glace W.R., Pat. WO 81/02254.

35. Orlowski J.A., Butler D.V., Pat. EP 0 060 911 (1981).

36. Kuhlman W., Pat. WO 85/03220.

37. Orlowski J.A., Pat. US 4,388,069 (1983).

38. Schmitz-Josten R., Borgardt M., Schultz H.H., Walkowiak M., Leusner B., Sülig C., Pat. US 4,177, 563 (1979).

39. Orlowski J.A., Kidd P.D., Butler D.V., Pat. US 4,220,582 (1980).

40. Lee H.L., Orlowski J.A., Pat. US 4,032,504 (1977).

41. Mable C.B., Meals D.L., Pat. US 4,217,264 (1980).

42. Brauer G.M. [w:] Biomedical and Dental Application of Polymers, ed. C.G.Gebelein, F.F.Koblitz, Plenum Press, London 1981, s. 395.

43. Bowen R.L., Argentar H., J.Appl.Pol.Sci.,1973, 17, 2213.

44. Lee H.L., SAMPE Journal, 1985, 18.

45. Kilian R.J. [w:] Biomedical and Dental Application of Polymers, ed. C.G.Gebelein, F.F.Koblitz, Plenum Press, London 1981, s. 411.

46. Reaville E.T., Streicher G.M., Pat. US 4,097,994 (1978).

47. Koblitz F.F., Smith R.L., Pat. EP 0 047 097 (1982).

48. Ibsen R.L., Glace W.R., Jensen P.A., Pat.EP 0 140 140 (1985).

49. International Organization for Standardization, Resin-based filling materials, International Standard ISO 4049, 1978.

50. Rawls H.R., Querens A.E., Zimmerman B.F., Pat. US 4,515,910 (1985).

51. Kemper R.N., Pat. US 4,261,879 (1981).

52. Lee H.L., Pat. US 4,150,485 (1979).

53. Schmitt W., Purmann R., Jochum P., Hübner H.J., Pat. DE 28 56 550 (1979).

54. Retief D.H. [w:] Operative Dentistry, Supplement 5, 1992, International Symposium on Adhesives in Dentistry, Omaha, 1991, s. 44.

55. Bowen R.L. [w:] Dental Adhesive Materials, ed. H.D.Moskowitz, G.T.Ward, E.D.Woolridge, Prestige Graphic Series, 1974, s. 205.

56. Nolden R., Int.Dent.J., 1985, **35**, 166.

57. Munksgaard E.C., Hansen E.K., Asmussen E., Scand.J.Dent.Res., 1984, **92**, 544.

58. Van Noort R., Northeast S.E., Br.Dent.J., 1986, **161**, 437.

59. Gwinnett A.J. [w:] Operative Dentistry, Supplement 5, 1992, International Symposium on Adhesives in Dentistry, Omaha, 1991, s. 10.

60. Van Meerbeek B., Lambrechts P., Inokoshi S., Braem M., Vanherle G. [w:] Operative Dentistry, Supplement 5, 1992, International Symposium on Adhesives in Dentistry, Omaha, 1991, s. 111.

61. Bertolotti R.L. [w:] Operative Dentistry, Supplement 5, 1992, International Symposium on Adhesives in Dentistry, Omaha, 1991, s. 131.

62. Pashley D.H., Horner J.A., P.D.Brewer, ibid, s. 137.

63. Bowen R.L., J.Dent.Res., 1965, **44**, 459.

64. Bowen R.L., Cobb E.N., Rapson J.E., J.Dent.Res., 1982, **61**, 1070.

65. Bowen R.L., J.Biomed.Mater.Res., 1975, **9**, 501.

66. Nakabayashi N., CRC Critical Reviews in Biocompatibility, 1984, **1**, 25.

67. Oden A., Öilo G., Dent.Mater., 1986, **2**, 207.

68. Hansen E.K., Asmussen E., Scand.J.Dent.Res., 1985, **93**, 280.

69. Reinhardt J.W., Chan D.C.N., Boyer D.B., Dent.Mater., 1987, **3**, 43.

70. Munksgaard E.C., Irie M., Scand.J.Dent.Res., 1987, **95**, 185.

71. Causton B.E., [w:] Materials Science and Technology, ed. R.W.Cahn, P.Haasen, E.J.Kramer, t. 14, VCH, New York 1992, s. 285.

72. Munksgaard E.C., Itoh K., Asmussen E., Jörgensen K.D., Scand.J.Dent.Res., 1985, **93**, 377.

73. Munksgaard E.C., Irie M., Asmussen E., J.Dent.Res., 1985, **64**, 1409.

74. Hansen E.K., Scand.J.Dent.Res., 1987, **95**, 181.

75. Asmussen E., Munksgaard E.C., Scand.J.Dent,Res., 1983, **91**, 153.

76. Asmussen E., Munksgaard E.C., Int.Dent.J., 1985, **35**, 160.

77. Ruyter I.E. [w:] Operative Dentistry, Supplement 5, 1992, International Symposium on Adhesives in Dentistry, Omaha, 1991, s. 32.

78. Barkmeier W.M., Cooley R.L. [w:] Operative Dentistry, Supplement 5, 1992, International Symposium on Adhesives in Dentistry, Omaha, 1991, s. 50.

79. Wieczkowski G., Yu X.Y., Davis E.L., Joynt R.B. [w:] Operative Dentistry, Supplement 5, 1992, International Symposium on Adhesives in Dentistry, Omaha, 1991 , s. 62.

80. Asmussen E.A., Uno S. [w:] Operative Dentistry, Supplement 5, 1992, International Symposium on Adhesives in Dentistry, Omaha, 1991, s. 68.

81. Nakabayashi N. [w:] Operative Dentistry, Supplement 5, 1992, International Symposium on Adhesives in Dentistry, Omaha, 1991, s.125.

82. Robertson H.H., Pat. GB 1 006 587 (1962).

83. Schmitz J.R., Borgardt M., Pat. DE 2 758 019 (1979).

84. Yasuda S., Matsukawa S., Shiko Zairyo Kikai, 1984, **3**, 270.

85. Banthia A.K., Yilgor I., McGrath J.E., Wilkes G., Polym. Preprints, 1981, **22**, 209.

86. Clark R.L., Biomaterials, 1989, **10**, 549.

87. Waller D.E., Pat. US 3,709,866 (1973).

88. Hubca G., Racoti D., Oprescu C., Dimonie M., Rev.Roum.Chim., 1981, **26**, 1327.

89. Kawahara H., Makita T., Kudo S., Funakoshi T., Pat. US 4,431,421 (1984).

90. Yuasa S, Okabayashi M., Ohno H., Suzuki K., Kusomoto K., Pat. DE 3 247 800 (1983).

91. Kawahara H., Makita T., Kudo S., Funakoshi T., Pat. EP 0 092 260 (1983).

92. Nagasa Y., Shibatami K., Yamuchi J., Omura I., Pat. GB 2 074 590 (1981).

93. Mirake M., Kitob S., Hayashi S., Pat. GB 2 079 297 (1981).

94. Orlowski J.A., Butler D.V., Kidd P.D., Pat. US 4,400,159 (1983).

95. Orlowski J.A., Butler D.V., Kidd P.D., Pat. US 4,490,115 (1984).

96. Orlowski J.A., Butler D.V., Pat. EP 0 104 491 (1983).

97. Orlowski J.A., Wagner H., Butler D.V., Pat. US 4,420,306 (1983).

98. Dart E.C., Cantwell J.B., Traymor J.R., Jaworzyn J.F., Nemock J., Pat US 4,089,763 (1978).

99. Antonucci J.M., Bowen R.L., J.Dent.Res., 1976, **55**, 8.

100. Bowen R.L., Pat. US 3,539,526 (1970).

101. Central Glass KK, Pat. JO 2040-310 (1990) , Derwent 90-087257/12.

102. Maruno T., Ishibashi S., Nakamura K., Pat. EP 0 239 351 (1987).

103. Daikin Inds, Pat. EP 0 305 954 (1989) , Derwent 89-070147/10.

104. Bastioli C., Romano G., Mazzocchi R., Pat. EP 0 210 850 (1986).

105. Lee H.: Adhesion of polymeric materials to tooth structure, Dental Adhesive Materials Symposium, New York 1973.

106. Misra D.N., Bowen R.L., J.Phys.Chem., 1977, 81, 842.

107. 3M, Pat. EP 0 237 233 (1987), Derwent 87-258474/37.

108. Jordan R.E. [w:] Operative Dentistry, Supplement 5, 1992, International Symposium on Adhesives in Dentistry, Omaha, 1991, s. 95.

109. Erickson R.L. [w:] Operative Dentistry, Supplement 5, 1992, International Symposium on Adhesives in Dentistry, Omaha, 1991, s. 81.

110. Mitsui, Pat. WO 8900-170 , Derwent 89-039634/05.

111. Lion Corp., Pat. JO 1045-485 (1989) , Derwent 89-097194/13.

112. International Organization for Standardization, Dentistry - Resin-based filling materials, International Standard ISO 4049 (1988).

113. New American Dental Association Specification No. 27 for Direct Filling Resins, J.Amer.Dent.Assoc., 1977, 94, 115.

114. Bastioli C, Romano G., J.Mater.Sci., 1987, 22, 4207.

115. Mitsubishi, Pat. EP 289-990 (1988) , Derwent 88-316273/45.

116. Mitsubishi, Pat. EP 295-627 (1988) , Derwent 88-362139/51.

117. Mitsubishi, Pat. US 4762-863 (1988) , Derwent 88-242535/34.

118. Aldrich Chemical Company, Catalog Handbook of Fine Chemicals, 1988-1989, s. 1470; 1994-1995, s. 1431.

119. Wirpsza Z., Poliuretany, WNT, Warszawa 1991, s. 38.

120. Klebanov M.S, Polimery, 1992, 37, 198.

121. Still W.C., Kahn M., Mitra A., J.Org.Chem., 1978, 43, 2923.

122. Bowen R.L., Pat. US 3,200,142 (1965).

123. Vijaya Babu N., Rajanna K.C., Janaki Ram Rao C., Proc.Indian Acad.Sci., 1991, 103, 549.

124. Lion Corp., Pat. J 56-61470 (1981), CA, 1981, 95 (22), 192430w.

125. Lion Corp., Pat. J 56-61336 (1981), CA, 1981, 95 (19), 168761j.

126. Lion Corp., Pat. J 60-166603 (1985) , Derwent 88-079841/12.

127. Lion Corp., Pat. J 57-106650 (1982).

128. Suzuki S., Kitoh S., Toda H., Higo M., Pat. GB 2 090 251 (1981).

129. Brewster R.Q., W.E.McEwen, Podstawy chemii organicznej, PWN, Warszawa 1968, s. 663.

130. Gibas M., Skaba D., Szenowski H., praca w przygotowaniu.

NOWE UKŁADY METAKRYLANOWE DLA STOMATOLOGII

STRESZCZENIE

Rozprawa dotyczy otrzymywania nowych monomerów i nowych układów metakrylanowych na ich bazie, przeznaczonych do zastosowania w stomatologicznych materiałach rekonstrukcyjnych. Składa się z części literaturowej i czterech rozdziałów eksperymentalnych.

W części literaturowej (rozdział 2) przedstawiono w zarysie historię, rozwój i aktualny jego stan w dziedzinie kompozytów stomatologicznych i pokrewnych im materiałów rekonstrukcyjnych, ze szczególnym uwzględnieniem składu chemicznego, różnorodności stosowanych monomerów oraz chemii tworzenia i własności wykonanych z nich rekonstrukcji.

Część eksperymentalna pracy (rozdziały 3 ÷ 6) jest wycinkiem badań nad opracowaniem technologii własnego stomatologicznego kompozytowego materiału rekonstrukcyjnego, ukierunkowanym na poprawę niektórych jego ważnych właściwości użytkowych: stabilności i wodochłonności, jak również nad rozszerzeniem możliwości stosowania poprzez opracowanie odpowiedniego materiału adhezyjnego.

Poprawę stabilności przy długotrwałym przechowywaniu (rozdz. 3) i obniżenie wodochłonności do poziomu odpowiadającego standardom światowym (rozdz. 4, 5) osiągnięto przez modyfikację spoiwa metakrylanowego izocyjanianami alifatycznymi (rozdz.5). W toku badania wodochłonności poddano krytyce znane normatywne sposoby jej określania i zaproponowano ulepszoną procedurę pomiaru (rozdz. 4). Opracowano nowy, oryginalny materiał adhezyjny, możliwy do stosowania w kilku wariantach (rozdz. 6). Według wstępnej oceny wykazuje on własności adhezyjne w stosunku do zębiny porównywalne z renomowanymi preparatami handlowymi.

Zasadniczym aspektem naukowym wynikającym z przeprowadzonych badań jest otrzymanie dwóch grup nowych monomerów metakrylanowych. W toku prac nad poprawą stabilności i wodochłonności kompozytu poprzez modyfikację spoiwa metakrylanowego otrzymano nowe, nieopisane dotąd addukty monometakrylanu glikolu trietylenowego z

izocyjanianami. Związki te, jak również analogiczne addukty monometakrylanów glikoli di- i tetraetylenowego, zsyntezowano i wydzielono w stanie czystym w celu określenia ich podstawowych własności (rozdz. 5). Addukty te stanowią nowy, nie opisany dotąd szereg homologiczny monomerów typu uretanowo-metakrylanowego, będący interesującym i potencjalnie użytecznym modelem do badań nad wpływem budowy matrycy organicznej na własności użytkowe kompozytów stomatologicznych.

Drugą grupę nowych monomerów stomatologicznych stanowią zsyntezowane z myślą o zastosowaniu w własnym materiale adhezyjnym addukty kwasów aminobenzoesowych z metakrylanem glicydu (rozdz. 6). Są to związki o charakterze "komonomerów aktywnych powierzchniowo". Opracowano oryginalny sposób wydzielania tych związków w stanie czystym z mieszanin reakcyjnych i przeprowadzono spektroskopową identyfikację produktów reakcji. Monomery te zawierają w swej strukturze fragmenty znanych leków, przez co wydają się obiecujące z punktu widzenia biozgodności rekonstrukcji.

NEW METHACRYLATE SYSTEMS FOR DENTISTRY

ABSTRACT

The dissertation concerns preparation of new monomers and new methacrylate-based systems to be applied in the dental restorative material. The work comprises a review and four experimental chapters.

The review (chapt. 2) presents an outline of the history, development and actual "state of art" in the field of dental composites and related restorative materials. A special attention is paid to the chemical composition involving a wide variety of monomers used as well as to the chemistry of formation and properties of the restoration made thereof.

The experimental part (chapt. 3 ÷ 6) comprises a section of the investigations on the technology of the own dental composite restorative material, directed towards improvement of some of its important use properties, i.e. stability and water sorption, as well as to extend application possibilities through elaboration of appropriate adhesive system.

Improvement of long-term stability (chapt. 3) and lowering water sorption to the satisfactory in respect to international standards level (chapt. 4, 5) have been achieved by modification of the methacrylate-based binder with aliphatic isocyanates (chapt. 5). When measuring water sorption, standardized methods of determination have been criticized and improved procedure of measurement was proposed (chapt. 4). The new, genuine adhesive system, applicable in few variations, has been elaborated (chapt. 6). According to preliminary evaluation, its adhesive properties in respect to dentin are comparable with those of some renowned commercials.

The basic scientific aspect resulting from the investigations performed appeared in preparation of two groups of new methacrylate monomers. When working on improvement of the stability and water sorption characteristics of the composite by modification of the methacrylate-based binder new, unpublished so far adducts of triethylene glycol monomethacrylate with isocyanates were obtained. The compounds, as well as analogous adducts of di- and tetraethylene glycol monomethacrylates, have been synthesised and separated in pure form to determine their basic properties (chapt. 5). The adducts themselves create new, unpublished so far homologous series of urethane-methacrylate monomers, being

an interesting and potentially useful model for evaluation of effects of the structure of organic matrix on the use properties of dental composites.

The second group of new dental monomers includes the adducts of aminobenzoic acids with glycidyl methacrylate, which were synthesised to be applied in the own adhesive system (chapt. 6). The adducts are of the "surface active comonomers" type. The genuine procedure of separation of the compounds in the pure form from the reaction mixture was elaborated and spectroscopic identification of the reaction products has been performed. The structure of the monomers synthesized comprises fragments of well-known drugs, whereby being promissing from point of view of biocompatibility of the restoration.

NEUE METHACRYLATSYSTEME FÜR ZAHNHEILKUNDE

KURZFASSUNG

Die Dissertation betrifft die Synthese von neuen Monomeren und von den auf diesen Monomeren gestützten Methacrylatsysteme, die zur Anwendung in der stomatologischen Rekonstruktionswerkstoffen bestimmt sind. Die Dissertation besteht aus einem Literaturübersicht und aus vier Experimentalabschnitten.

In dem Literaturübersicht (Kapitel 2) wurden die Geschichte, die Entwicklung und der gegenwärtige Stand des Wissens auf dem Gebiet der stomatologischen Komposit- und verwandten Rekonstruktionswerkstoffe unter besonderer Berücksichtigung ihrer chemischen Zusammensetzung, der Vielfalt der eingesetzten Monomere, der Chemie der Bildung und der Eigenschaften der aus ihnen ausgeführten Rekonstruktionen diskutiert.

Der experimentelle Teil der Arbeit (Kapitel 3 bis 6) ist ein Teil der Untersuchungen zur Entwicklung der Technologie eines neuen stomatologischen kompositen Rekonstruktionswerkstoffes, die auf eine Verbesserung einiger wichtiger Gebrauchseigenschaften - der Stabilität und der Wasseraufnahme sowie auf eine Erweiterung ihrer Anwendung zur Behandlung durch die Entwicklung eines geeigneten Adhäsionswerkstoffes orientiert waren.

Eine Verbesserung der Langzeitstabilität bei der Aufbewahrung (Kapitel 3) und eine Senkung des Wasseraufnahme auf Werte, die den internationalen Standarten entsprechen (Kapitel 4 und 5), wurden durch eine Modifizierung des Acrylatbindemittels mit aliphatischen Isocyanaten erreicht (Kapitel 5). Im Laufe der Untersuchungen der Wasseraufnahme wurden die standardisierten Verfahren zu ihrer Bestimmung kritisch ausgewertet und eine verbesserte Bestimmungsmethode vorgeschlagen (Kapitel 4). Es wurde ein neuer, origineller Adhäsionswerkstoff entwickelt, dessen Adhäsionseigenschaften vergleichbar mit den führenden Handelspräparaten sind.

Der hauptsächliche wissenschaftliche Aspekt der durchgeführten Untersuchungen besteht in der Synthese von zwei Gruppen neuer Methacrylatmonomere. Im Laufe der Arbeiten an der Verbesserung der Stabilität und der Wasseraufnahme des Kompositwerkstoffes durch die Modifizierung des Methacrylatbindemittels wurden neue, bisher nicht beschriebene Addukte von Triethylenglykolmonomethacrylat mit den Isocyanaten erhalten. Diese Verbindungen, als auch

die analogen Addukte der Monomethacrylate von Di- und Tetraethylenglykolen wurden synthetisiert und in reinem Zustand zwecks Bestimmung ihrer wichtigsten Eigenschaften erhalten (Abschnitt 5). Diese Addukte bilden eine neue, bisher nicht beschriebene homologe Reihe von Monomeren vom Typ Urethan-Methacrylat, die ein interessantes Modell zur Untersuchung des Einflusses der Struktur der organischen Matrix auf die Gebrauchseigenschaften der stomatologischen Kompositwerkstoffe sind.

Eine andere Gruppe von neuen stomatologischen Monomeren bilden die Addukte von Aminobenzoesäuren mit Glicydmethacrylat., die zur Anwendung in dem entwickelten Adhäsionswerkstoff synthetisiert wurden (Kapitel 6). Diese Verbindungen weisen die Eigenschaften von "oberflächenaktiven Monomeren" aus. Es wurde ein Verfahren zur Isolierung von diesen Verbindungen aus dem Reaktionsgemisch entwickelt und die gewonnen Verbindungen wurden spektroskopisch identifiziert. Diese Monomere enthalten in ihrer Struktur Fragmente von bekannten Arzneimitteln, was für ihre Biovertäglichkeit vielversprechend ist.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P. 3346/96/134