

Biomateriały o matrycy żywicznej

Główną kategorię stosowanych obecnie ortodontycznych materiałów adhezyjnych stanowią żywice kompozytowe. Jak wcześniej wspomniano, dentystyczne żywice kompozytowe zostały opracowane początkowo jako materiały dla stomatologii rekonstrukcyjnej, a całkowity roczny koszt ich sprzedaży w Europie oblicza się na 150 milionów dolarów. Ortodontyczne materiały adhezyjne mają wiele wspólnego z materiałami do wykonywania wypełnień. W ich skład wchodzi dwa główne komponenty: organiczna matryca i sproszkowana ceramika, jak szkło glinowo-borowo-barowe. Wielkość cząsteczek wypełniacza waha się od 0,04 do 5 μm , a objętość jego frakcji wolnej może wynosić 30–75%.

Składniki organiczne matrycy monomeru

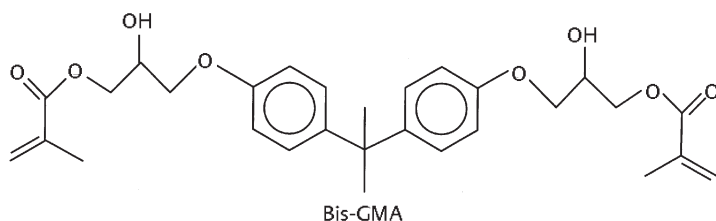
Matryca organiczna powstaje w wyniku polimeryzacji aromatycznego dimetakrylanu lub dimetakrylanu uretanu. Większość materiałów jest na bazie lepkiego monomeru aromatycznego dimetakrylanu 2,2-bis [4-(2-hydroksy-3-metakryloksypropoksy)-fenylo]-propanu (Bis-GMA) (ryc. 9.4). Z powodu ich dużych rozmiarów molekularnych i struktury chemicznej przewyższają większość monomerów o mniejszych cząsteczkach z mniejszą lotnością,

używanym jest dimetakrylanem glikolu dietylenowego (DEGMA) i dimetakrylanem glikolu trietylenowego (TEGDMA) (ryc. 9.5). Typowa formuła zawiera 75% Bis-GMA i 25% TEGDMA, jak przedstawiono na rycinie 9.6.

Niektóre materiały zawierają alternatywny system monomerów, w którym całość lub część Bis-GMA jest zastąpiona przez alifatyczne lub aromatyczne dimetakrylate uretanu (UDMA) (ryc. 9.7). Mają one niższą lepkość, dzięki czemu wymagają zmniejszonych proporcji TEGDMA, są światłoutwardzalne, wchłaniają mniej wody i są bardziej ciągliwe. Powstawanie monomeru jednego produktu jest mieszaniną 50/50 (wagowo) dimetakrylanu uretanu i TEGDMA. Innym podejściem jest synteza Bis-EMA (ryc. 9.8). Jest to analog Bis-GMA, który nie posiada w strukturze grup hydroksylowych i dlatego powstaje monomer o niskiej lepkości, który nie wymaga dużych ilości rozcieńczalników. Po utwardzeniu może absorbować niewielkie ilości wody i jest mniej wrażliwy na wodę niż materiał Bis-GMA.

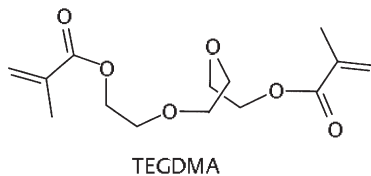
Aktywacja polimeryzacji

W polimeryzacji (utwardzaniu) zachodzą dwa rodzaje aktywacji wolnych rodników nieutlenianych grup metakrylanu kompozytów żywicznych:

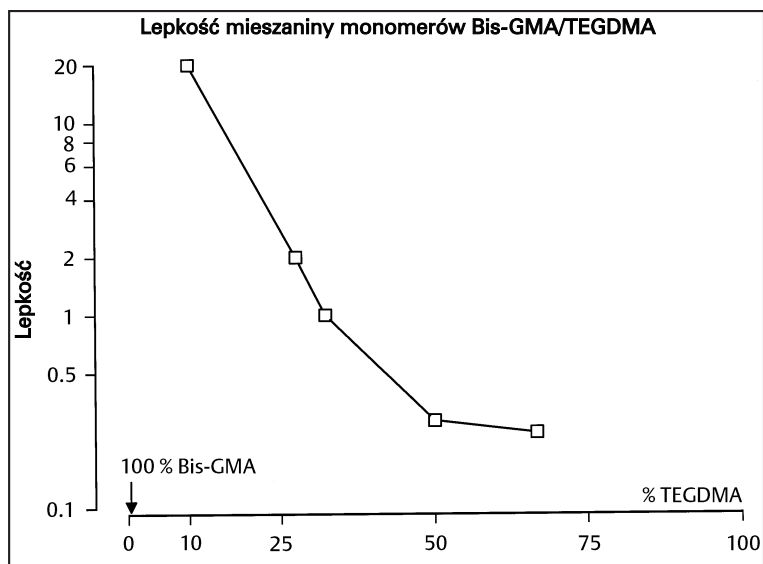


Ryc. 9.4. Budowa 2,2-bis [4-(2-hydroksy-3-metakryloksypropoksy)-fenylo]-propanu (Bis-GMA)

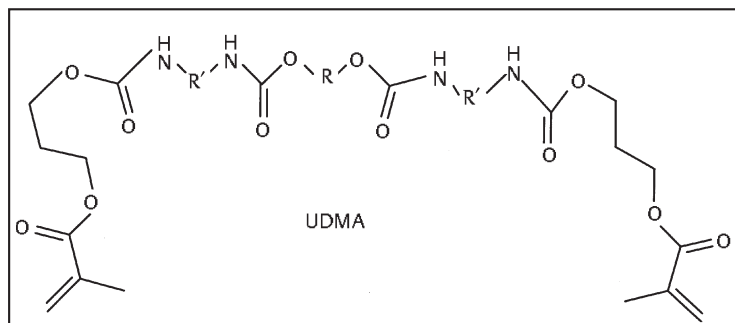
mniejszym skurczem polimeryzacyjnym, szybszym twardnieniem i uzyskiwaniem mocniejszej i sztywniejszej żywicy. Dla uzyskania odpowiedniej lepkości, przy której przyłączane są wypełniacze, Bis-GMA jest uzupełniana wieloma innymi monomerami, z których najczęściej



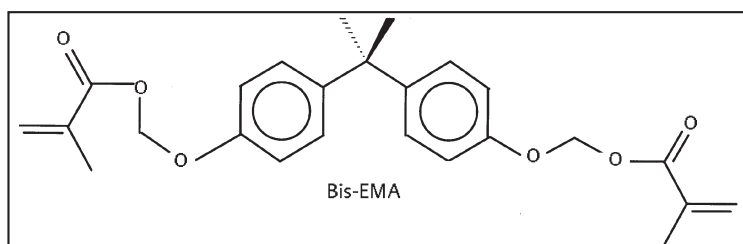
Ryc. 9.5. Budowa dimetakrylanu glikolu trietylenowego (TEGDMA)



Ryc. 9.6. Zmiany lepkości mieszanin Bis-GMA i TEGMA. Typowy stosunek składników służących do otrzymania polimerowej matrycy żywicy kompozytowej to 75% B-GMA i 25% TEGDMA



Ryc. 9.7. Budowa dwumetakrylanu uretanu (UDMA)



Ryc. 9.8. Budowa Bis-EMA

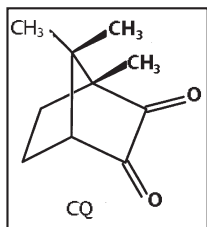
Self-cure (samoutwardzalne). Kompozyty te wykorzystują system dwóch past, z których jedna zawiera 1-2% BP (nadtlenek benzoilu) w monomerze jako inicjator wolnych rodników. Aktywatorem w drugiej paście jest zazwyczaj trzeciorzędowa amina, najczęściej dihydroksyetylo-p-toluidyna (DHEPTI), która pozwala na uzyskanie lepszej stabilności kolorów w porównaniu z tradycyjną dimetylo-p-toluidyną (DMPTI). Żółknięcie związanego kom-

pozytu spowodowane przez aminy i ich produkty uboczne można zminimalizować przez dodanie pochłaniacza światła ultrafioletowego (UV). Aktywator działa jako przyspieszacz, tak więc podczas mieszania nadtlenek benzoilu uwalnia wolne rodniki w temperaturze pokojowej, inicjując polimeryzację. System ten jest najczęściej wykorzystywany w ortodontycznych materiałach adhezyjnych. Szczególną postacią tej formuły, typową dla produktów ortodonty-

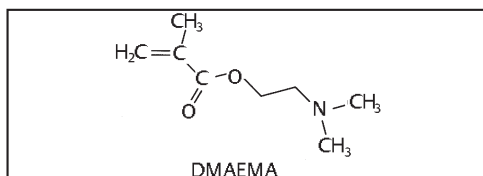
cznych jest system „no-mix”, w którym zamki i zęby pokrywane są uzupełniającymi się składnikami 2-częściowego systemu. Kontakt zamka i zęba z nałożonymi materiałami pozwala na przenikanie takich czynników, jak nadtlenek benzoilu i amin z odpowiednich składowych systemu.

Light-cure (światłoutwardzalne). Te jednorodnikowe materiały zwykle wykorzystują inne typy inicjatorów wolnych rodników, najczęściej α -1,2 diketony, takie jak dibenzoil lub kamforochinon (ryc. 9.9) oraz aminowy czynnik redukujący, taki jak metakrylan N,N-dimetylo-amino-etylu (DMAEMA) (ryc. 9.10) lub DMPTI.

Wolnorodnikowy keton może inicjować fotopolimeryzację. Czynnik redukujący jest na ogół dodawany do kompozytów światłoutwardzalnych z wymienionych niżej powodów. W systemach światłoutwardzalnych wchłonięcie 1 kwantu promieniowania zapoczątkowuje stan wzbudzenia grup karbonylowych. Z tego stanu wzbudzenia mogą one powrócić do stanu podstawowego przez fluorescencję lub poprzez przejście bez wypromieniowania energii lub mogą ulec rozpadowi na inne cząstki. Wzbudzone pojedyncze cząsteczki tworzą triplety, dzięki wytworzeniu wewnętrznych wiązań sieciujących, te z kolei tworzą wzbudzone aglomeraty z redukcyjną aminą poprzez przeniesienie ładunku (elektronów) z azotu na grupy karbonylowe. Reakcja ta jest znacznie bardziej wydajna niż fotoliza fotoutleniacza z powodu nieobecności czynnika redukującego. Inaczej mówiąc, rodnik aminowy jest odpowiedzialny za rozpoczęcie polimeryzacji i jest skuteczniejszy niż rodnik utworzony z ketonu. Te rodniki mogą istotnie poprawić stopień polimeryzacji. Zawartość CQ waha się w zakresie 0,17-1,03% masy żywicy, a w DMAEMA czynnik redukujący ma wartość od 0,86-1,39% masy żywicy.



Ryc. 9.9. Budowa kamforochinonu (CQ)



Ryc. 9.10. Budowa metakrylanu N,N-dwumetylo-amino-etylu (DMAEMA)

Kompleks fotoinicjator/amina redukcyjna wykazuje poszerzoną absorpcję w zakresie spektrum światła widzialnego (VL).

Utwardzanie światłem może być problematyczne w przypadku zamków metalowych, ale Tavas i Watts jako pierwsi wykazali, że wystarczająca ilość światła do rozpoczęcia fotopolimeryzacji materiału może zostać dostarczona przez transiluminację zęba. W przypadku zamków ceramicznych utwardzanie światłem odbywa się „wprost”.

W przypadku materiałów podwójnie utwardzalnych powstają mechanizmy wielokrotnego wiązania, które obejmują zarówno chemo-utwardzalne, jak i światłoutwardzalne metody aktywacji. Podwójnie utwardzalne żywice kompozytowe są stosowane coraz częściej jako materiały do osadzania koron oraz wkładów i są również odpowiednie do stosowania jako ortodontyczne materiały adhezyjne. W pewnej odległości od naświetlonej powierzchni materiałów podwójnie utwardzanych, intensywność światła może być znacznie zmniejszona, a rozmiar reakcji będzie zależał w dużym stopniu od wydajności procesu (chemoutwardzania).

Reaktywność i żelowanie

Wielopłaszczyznowa polimeryzacja monomerów wykazuje wiele *złożonych cech*, w tym samoprzyspieszenie i samoopóźnienie, ograniczone powstawanie wiązań podwójnych, kinetykę polimeryzacji, która zależy od stopnia polimeryzacji i końcowych reakcji zależnych od dyfuzji. Większość takich cech polimeryzacji można przypisać ruchomości reagujących ze sobą cząsteczek w układzie polimeryzującym. Na przykład ograniczona ruchomość makro-rodników prowadzi do samoprzyspieszenia, a ograniczona dyfuzja prowadzi do maksymalnego powstawania wiązań podwójnych.