

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О. Н. РИНЕЙСКАЯ, И. В. РОМАНОВСКИЙ

СТОМАТОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Учебно-методическое пособие



Минск БГМУ 2020

УДК 615.46:577.1(075.8)
ББК 28.072:56.6я73
Р51

Рекомендовано Научно-методическим советом университета в качестве учебно-методического пособия 19.02.2020 г., протокол № 6

Рецензенты: канд. биол. наук, доц., зав. каф. биологии В. В. Давыдов; каф. общей химии

Ринейская, О. Н.

Р51 Стоматологические материалы органического происхождения : учебно-методическое пособие / О. Н. Ринейская, И. В. Романовский. – Минск : БГМУ, 2020. – 28 с.
ISBN 978-985-21-0570-5.

Рассматриваются используемые в современной стоматологии материалы органического происхождения. Большое внимание уделяется связи, сравнительной характеристике строения и свойств мономеров композитов, оказывающих влияние на полимеризационную усадку и количество остаточного мономера в материале.

Предназначено для студентов 1-го курса стоматологического факультета.

УДК 615.46:577.1(075.8)
ББК 28.072:56.6я73

Учебное издание

Ринейская Ольга Николаевна
Романовский Иосиф Витольдович

СТОМАТОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Учебно-методическое пособие

Ответственная за выпуск О. Н. Ринейская
Редактор Ю. В. Киселёва
Компьютерная вёрстка С. Г. Михейчик

Подписано в печать 13.05.20. Формат 60×84/16. Бумага писчая «Снегурочка».
Ризография. Гарнитура «Times».
Усл. печ. л. 1,63. Уч.-изд. л. 1,4. Тираж 120 экз. Заказ 254.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный медицинский университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/187 от 18.02.2014.
Ул. Ленинградская, 6, 220006, Минск.

ISBN 978-985-21-0570-5

© Ринейская О. Н., Романовский И. В., 2020
© УО «Белорусский государственный
медицинский университет», 2020

ВВЕДЕНИЕ

Одной из первостепенных задач здравоохранения Республики Беларусь является совершенствование стоматологической помощи населению. Решение этой задачи во многом зависит от качества подготовки будущих врачей-стоматологов еще на студенческой скамье. Сегодня очевидно, что развитие стоматологии и улучшение стоматологической помощи во многом тесно связаны с достижениями стоматологического материаловедения. Как в ортопедической, так и в терапевтической и хирургической стоматологии широкое применение нашли органические соединения, в том числе сополимеры и полимеры, в качестве оттисковых, подкладочных, базисных конструктивных, пломбирочных и других материалов. В имеющихся учебных пособиях по стоматологическому материаловедению в основном излагаются физико-химические свойства этих материалов, технологические приемы и клинические аспекты их применения. В меньшей степени представлены сведения о их химической структуре, механизмах химических превращений, процессах, протекающих в этих композициях непосредственно в момент их приготовления и использования. Несомненно, стоматолог должен точно следовать инструкциям, которые прилагаются к тем или иным материалам. Однако, на наш взгляд, более глубокое знание и понимание сути химических процессов, протекающих в этих материалах как во время их хранения, так и технологического применения, позволило бы взвешенно подходить к выбору тех или иных материалов. Благодаря этому можно было бы понять и причины возникновения ряда осложнений, связанных с использованием полимерных материалов, а также предупредить их развитие. Целью написания данного учебно-методического пособия является профилизация преподавания биоорганической химии для студентов стоматологического факультета, более тесная интеграция с другими стоматологическими дисциплинами, в том числе по вопросам стоматологического материаловедения.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

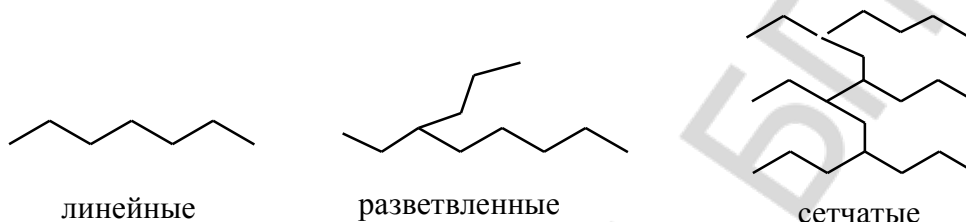
Полимеры — это вещества, состоящие из крупных молекул (макромолекул), построенных из повторяющихся единиц. Это неоднородные вещества, у которых молекулярная масса отдельных молекул может несколько отличаться, так как они могут содержать разное число звеньев в своем составе. **Мономеры** — это низкомолекулярные соединения, из которых образуются высокомолекулярные соединения в ходе реакции полимеризации. Полимеры классифицируют следующим образом:

1. **По происхождению:** натуральные и синтетические. Такие макромолекулы, как ДНК, РНК, белки, целлюлоза, крахмал, являются полиме-

рами природного происхождения. Представители синтетических полимеров — полиэтилен, полипропилен, фенолформальдегидные смолы и др.

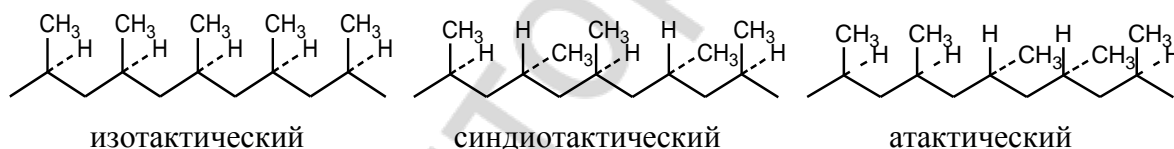
2. По числу мономеров, образующих полимер: гомополимеры и сополимеры. Макромолекулы, образующиеся из одинаковых мономеров, называют гомополимерами. Полимеры, которые получены из разных двух или более мономеров, называются сополимерами. Например, крахмал представляет собой гомополимер, построенный из остатков глюкозы. Белки образуются из различных аминокислот, поэтому являются сополимерами.

3. По топологии полимерных цепей: линейные, разветвленные, сетчатые (поперечно сшитые).



Полиэтилен, например, имеет линейное строение. Крахмал — это разветвленный полимер. Сетчатые полимеры чаще всего получают синтетически. В процессе полимеризации отдельные звенья полимера образуют единую сетчатую структуру, которая представлена в конечном счете одной молекулой.

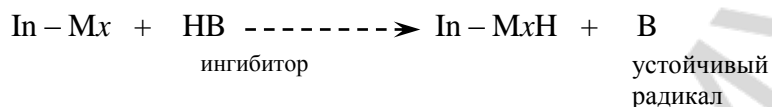
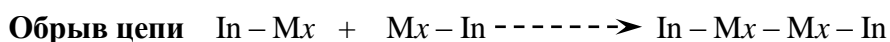
4. По пространственной изомерии цепи: изотактические, синдиотактические и атактические.



Изотактические и синдиотактические полимеры имеют стереорегулярное строение. При этом у изотактического полимера все радикалы (на рисунке — метильные группы) располагаются по одну сторону от плоскости цепи. Синдиотактический полимер характеризуется чередующимся расположением радикалов по одну и другую стороны от этой плоскости. Атактический полимер имеет стереонерегулярное строение.

5. По отношению к нагреванию: термопластичные и термореактивные. Термопластичные материалы при повторном нагревании способны многократно размягчаться и приобретать пластичное состояние, не теряя своих свойств и формы. Они, как правило, представляют собой линейные полимеры; часто используются в травматологии, ортопедии, челюстно-лицевой хирургии. Термореактивному полимеру можно придать определенную форму при нагревании однократно. Они не размягчаются при повторном нагревании, термостабильны и разрушаются только при очень высоких температурах. Имеют сетчатую структуру.

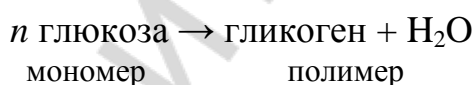
гут сталкиваться друг с другом и рекомбинировать. Возможно также взаимодействие радикала с ингибитором. Подобная реакция также ведет к обрыву цепи, так как в ходе ее образуется устойчивый вследствие сопряжения радикал, неспособный продолжать свободно-радикальную реакцию.



Реакция цепной полимеризации протекает с высокой скоростью, поэтому именно этот тип реакции используется в реставрационной стоматологии при проведении манипуляций в ротовой полости.

Ступенчатая полимеризация происходит в том случае, когда мономеры имеют как минимум две разные функциональные группы, которые взаимодействуют между собой. Каждая молекула мономера имеет равную вероятность вступления в реакцию. Скорость реакции ступенчатой полимеризации невелика, и образовавшиеся полимеры обычно имеют сравнительно низкий молекулярный вес.

Реакция ступенчатой полимеризации может протекать по типу **поликонденсации** или **полиприсоединения**. Поликонденсация сопровождается отщеплением низкомолекулярных продуктов, например воды или аммиака. Реакция полиприсоединения не сопровождается выделением побочных продуктов. При помощи реакции ступенчатой полимеризации в промышленности получают полимеры для создания изделий медицинского назначения. Эта реакция лежит в основе процесса образования полимеров природного происхождения, таких как крахмал, гликоген, ДНК, РНК и многих других.



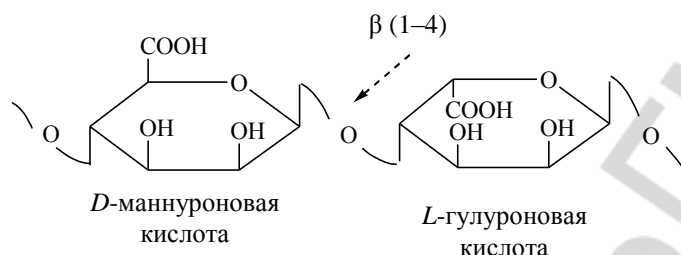
ПРИРОДНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ В МЕДИЦИНЕ И СТОМАТОЛОГИИ

Полимеры природного и синтетического происхождения используются в стоматологии в качестве пломбировочных материалов для реставрации зубов, создания оттисков, базисов, искусственных зубов и др., а также для изготовления различных изделий стоматологического и общемедицинского назначения от защитных очков и перчаток до кап и зубных нитей.

К веществам природного происхождения, применяющимся в стоматологии, относятся полисахариды (альгинаты, агар-агар) и полиизопрены

(гуттаперча и натуральный каучук). Альгинаты и агар-агар синтезируются бурыми и красными водорослями.

Альгиновые кислоты состоят из дисахаридных фрагментов, построенных *D*-маннуровой кислотой и *L*-гулуровой кислотой, связанных $\beta(1-4)$ -гликозидными связями. Благодаря большому количеству гидрофильных групп альгиновые кислоты способны поглощать значительное количество воды и набухать. Используются в качестве оттискных материалов.



Агар-агар представляет собой смесь полисахаридов. Одним из них является агароза, образованная чередующимися остатками β -*D*-галактопиранозы и 3,6-ангидро- α -*L*-галактопиранозы, связанными $\beta(1-4)$ -связями.

В природе обнаружены два изомера полиизопрена. *Транс*-изомер составляет основу гуттаперчи, получаемой из млечного сока гуттаперченосных растений Малайзии, Филиппин. Это жесткий, обладающий низкой эластичностью материал; он используется в стоматологии для заполнения корневых каналов. Натуральный каучук содержится в млечном соке гевеи и других растений-каучуконосов. Это высокоэластичный материал.



Натуральный каучук используется многими производителями для производства резиновых изделий. В настоящее время каучук собирают в основном в виде латекса, который используют для изготовления изделий медицинского назначения, в том числе медицинских перчаток.

Синтетические полимеры получают в ходе реакции цепной или ступенчатой полимеризации. Примеры получаемых в промышленности полимеров для изготовления изделий медицинского назначения представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

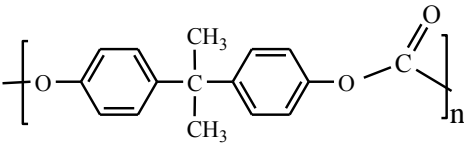
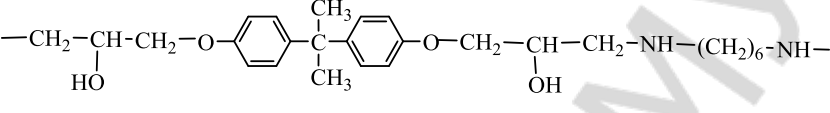
Полимеры, полученные в реакции цепной полимеризации, и использующиеся для изготовления изделий общемедицинского и стоматологического назначения

Название	Применение	Фрагмент формулы полимера	Мономер
Полиэтилен	Шприцы, упаковка		$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
Полипропилен	Шприцы, хирургический шовный материал		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$
Поливинилхлорид	Упаковка, материал подложки в стоматологии		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$
Полистирол	Контейнеры для транспортировки и дезинфекции		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$
Политетрафторэтилен	Материал подложки в стоматологии, периферические катетеры		$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$
Полиметилметакрилат (PMMA)	Органическое стекло, основа большинства полимерных материалов		$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$

Таблица 2

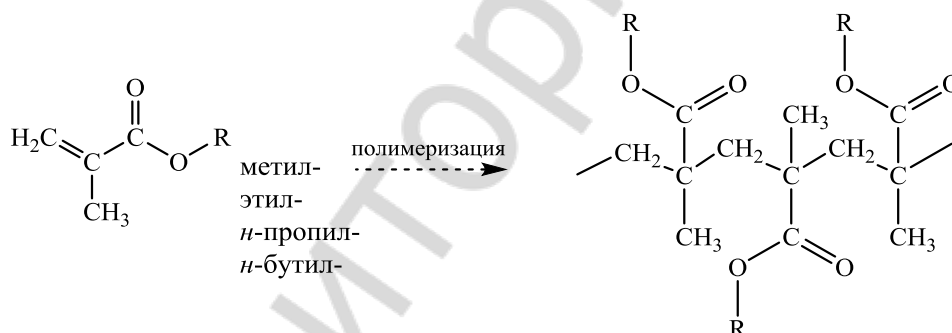
Полимеры, полученные в реакции ступенчатой полимеризации и использующиеся для изготовления изделий общемедицинского и стоматологического назначения

Название, применение	Фрагмент формулы полимера
Лавсан (mylar): шовный материал, контурные матрицы, капы	
Найлон: шовный материал, зубная нить, базисы в ортопедической стоматологии	
Кевлар: капы, шины для зубов	
Полиуретан: базисы в ортопедической стоматологии	

Название, применение	Фрагмент формулы полимера
Поликарбонат: эндотрахеальные трубки, капы, защитные очки	
Эпоксиды: реставрационные, формовочные материалы	

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Особое место в стоматологическом материаловедении занимают производные акриловой и метакриловой кислот и полимеры на их основе, которые используются уже на протяжении века. Полимеры на основе метакриловой кислоты обладают хорошими механическими свойствами, высокой биосовместимостью (нетоксичные, без вкуса и запаха), хорошими оптическими свойствами, химической устойчивостью к слюне и дезинфектантам.

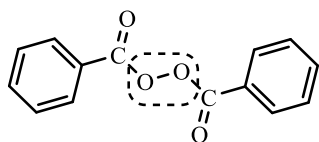


Метилметакрилат (ММА) представляет собой бесцветную жидкость, не растворимую в воде, обладающую раздражающим действием и легко воспламеняющуюся. Благодаря наличию двойной связи он способен вступать в реакцию полимеризации. Рассмотрим реакцию цепной радикальной полимеризации на примере ММА.

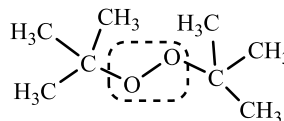


Реакция проходит через ряд стадий и начинается с распада инициатора (Иницирование см. с. 5). **Инициаторы** радикальной полимеризации

представляют собой соединения, имеющие неполярную ковалентную связь, способную под действием какого-либо агента распадаться гомолитически.

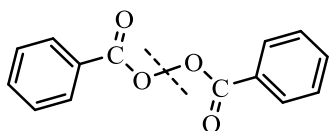


бензоил пероксид

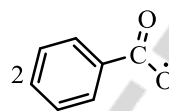


трет-бутил пероксид

Неполярная ковалентная связь между атомами кислорода легко разрывается под действием света, нагревания или активатора.



бензоил пероксид

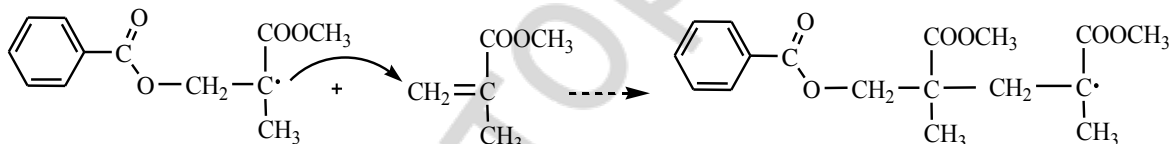


бензоилокси-радикал

Каждый радикал может реагировать с электронами π -связи ММА.

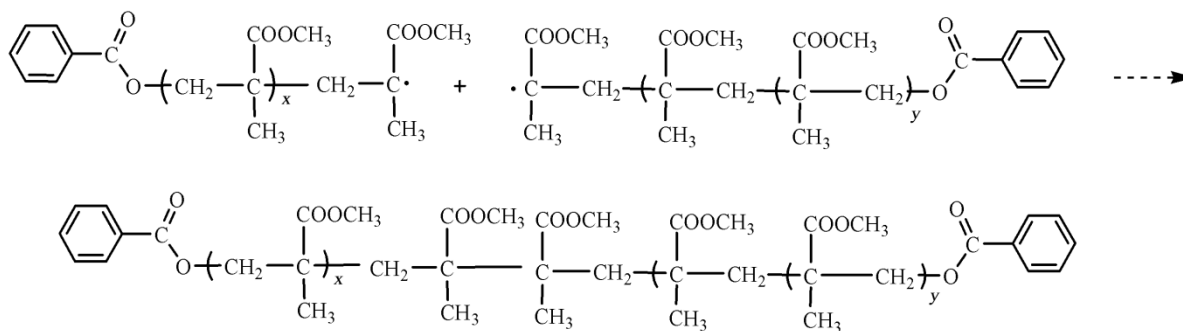


Рост цепи. На данной стадии происходит последовательное присоединение молекул мономера к растущему радикалу. Это происходит до тех пор, пока в реакционной смеси присутствует мономер.

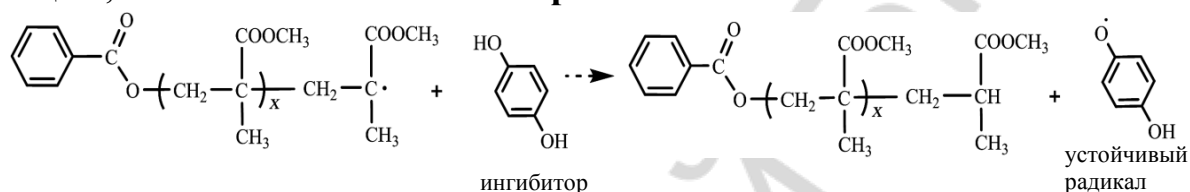


По мере нарастания молекулярной массы растущей цепи увеличивается вязкость материала и, как следствие, уменьшается вероятность реакции растущей цепи с оставшимися молекулами мономера (остаточный мономер), которые могут оказаться заключенными между образовавшимися макромолекулами. Таким образом, вязкость среды оказывает влияние на остаточный мономер. Непрореагировавший мономер ухудшает качество материала в первую очередь из-за своей токсичности.

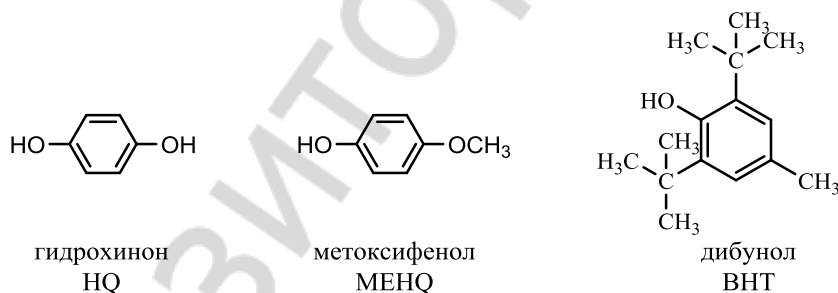
Обрыв цепи наступает при взаимодействии двух радикалов путем рекомбинации или диспропорционирования с образованием макромолекулы полиметил метакрилата (PMMA).



Передача цепи происходит в случае взаимодействия макрорадикала с низкомолекулярным соединением, присутствующим в смеси. Макрорадикал при этом теряет возможность расти далее. Если низкомолекулярное соединение, являясь радикалом, не способно продолжать цепную реакцию, то его называют **ингибитором**.

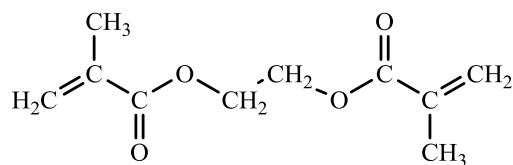


В качестве ингибиторов используются соединения, содержащие фенольную гидроксильную группу. Фенольный гидроксил молекулы ингибитора, теряя атом водорода при взаимодействии с радикалом, превращается в феноксильный радикал, который обладает устойчивостью вследствие сопряжения и поэтому тормозит цепную реакцию. Ингибиторы используют для предотвращения преждевременной полимеризации.



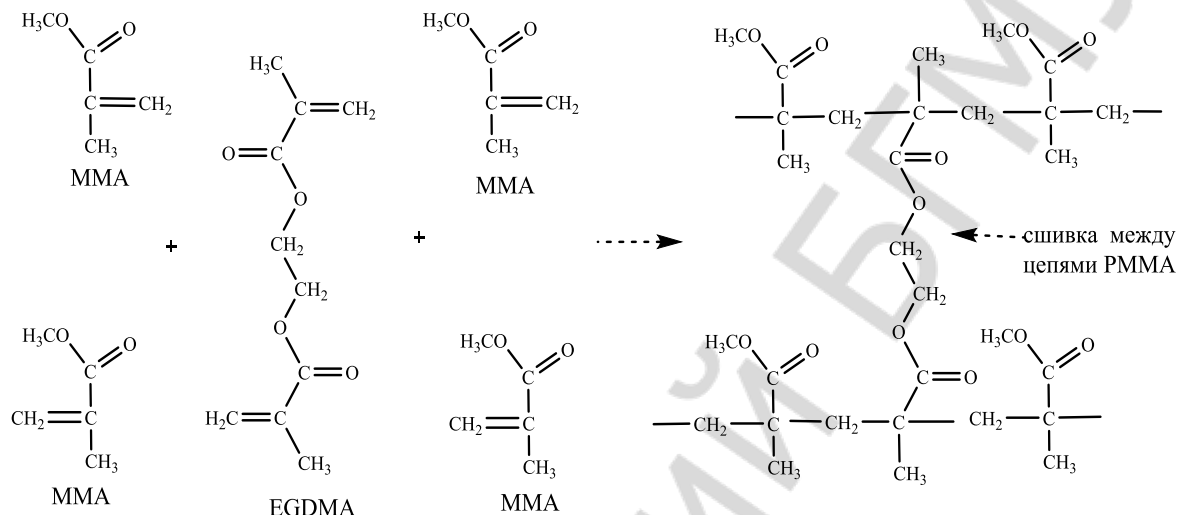
Нередко используют смесь ингибиторов. Фенолы с разветвленными радикалами менее эффективны в плане ингибирования полимеризации, но предохраняют от изменения цвета материала после окончания процесса.

Для увеличения прочности стоматологических материалов на основе метакрилата, повышения их устойчивости к шлифованию и полированию, отдельные цепи сшивают между собой при помощи этиленгликоль диметакрилата (EGDMA).

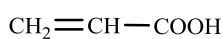


EGDMA

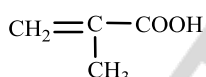
Образование межцепочечных связей также уменьшает вероятность образования микротрещин.



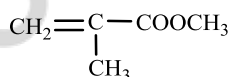
Чтобы получить материал стоматологического назначения с требуемыми физическими свойствами, нередко создают сополимеры акриловой и метакриловой кислот, винилхлорида, бута-1,3-диена, а также смешивают полимеры различных сложных эфиров акрилата и метакрилата.



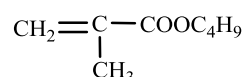
акрилат



метакрилат

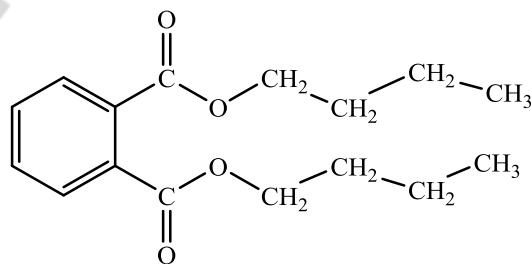


метилметакрилат



бутилметакрилат

Для улучшения физических свойств материала используют **пластификаторы** — добавки низкомолекулярных веществ, повышающих пластичность полимера путем понижения межмолекулярного взаимодействия макромолекул. В частности, для придания эластичности пластмассам, применяемым в стоматологии, используют диалкилфталаты, трикрезилфосфаты и др., а также низкомолекулярные полиэфиры.



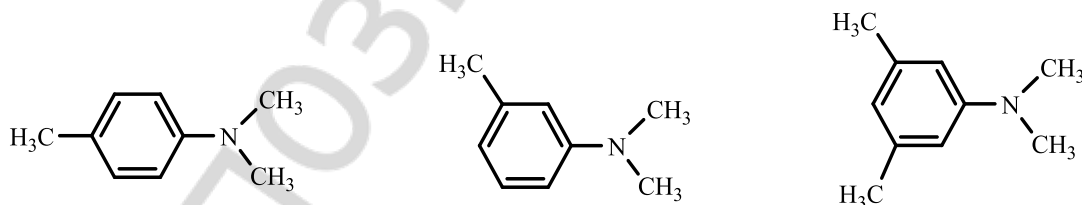
дибутилфталат

СОВРЕМЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Современный материал стоматологического назначения представляет собой композицию в различных соотношениях основных и дополнительных компонентов (композиционный материал, или композит). Реакция полимеризации композита может активироваться нагреванием, облучением видимым светом или ультрафиолетом, химическими веществами — активаторами. Выделяют также гибридные системы.

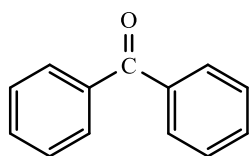
Термически активируемые (отверждаемые) смолы используются для создания искусственных зубов, базисов, коронок, мостов в ортопедической стоматологии. Это двухкомпонентные системы, состоящие из порошка и жидкости. Порошок включает в себя олигомер РММА, который называют преполимером, и бензоил пероксид как инициатор. Жидкость содержит ММА, сшивающий агент EGDMA, ингибиторы, пластификаторы. Смешивание порошка и жидкости, а также дальнейшее нагревание приводит к запуску радикальной реакции полимеризации. Процесс нагревания продолжают до отверждения материала.

Химически отверждаемые композиты используются для реставрации зубов и тоже являются двухкомпонентными системами. В состав порошка входит преполимер РММА, сополимеры различных производных метакриловой кислоты и бензоил пероксид. Жидкость включает в себя мономер ММА, сшивающий агент EGDMA, ингибиторы, активаторы, поглотители ультрафиолетовых лучей. Активаторами, способствующими распаду инициатора, являются соединения, обладающие восстановительными свойствами. Чаще всего в стоматологической практике в качестве активаторов используют третичные амины, содержащие заместители как при атоме азота, так и в ароматическом ядре. Строение ароматического амина оказывает влияние на стойкость цвета стоматологического материала, что имеет важное эстетическое значение.



N,N-диметил-*p*-толуидин N,N-диметил-*m*-толуидин N,N-диметил-сим-*m*-ксилидин

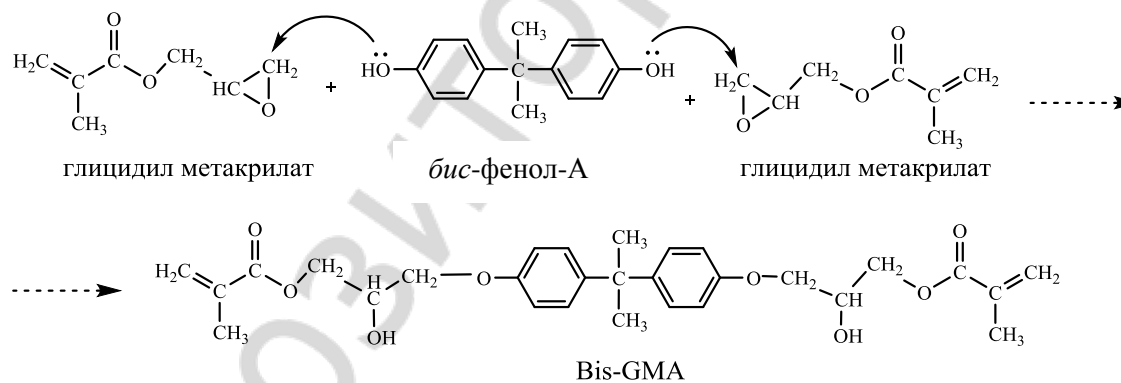
Поглотители ультрафиолета выполняют свое назначение благодаря особенностям строения, а именно, наличию сопряженной системы в структуре соединения. Изменению цвета композита под действием солнечного света препятствуют такие вещества в составе материала, как бензофенон.



бензофенон

При смешивании порошка и жидкости активатор способствует распаду инициатора, который далее начинает реакцию цепной радикальной полимеризации. В ходе реакции преполимеры и сополимеры связываются между собой мономерами. Постепенно увеличивается вязкость реакционной среды, что уменьшает скорость полимеризации и, в конечном счете, приводит к отверждению материала.

Светоактивируемые полимеры являются основой современных стоматологических светоотверждаемых композитов, адгезивов и стеклоиономерных цементах. Это однокомпонентные системы, представляющие собой вязкие смолоподобные жидкости, включающие в себя органический матрикс, наполнители и поверхностно-активные (аппретирующие) вещества. Органический матрикс состоит из мономеров, фотоинициаторов, ингибиторов, поглотителей ультрафиолета. Вязкость материала определяется комбинацией специфических мономеров. На протяжении последних 50 лет основным мономером, используемым при создании фотополимерных композитов, является Bis-GMA, или *бис*-фенол-А-глицидил метакрилат, получаемый в производстве в соответствии со следующей схемой.



Bis-GMA имеет более высокую молекулярную массу, чем MMA. Следовательно, он дает меньшую усадку материала при полимеризации.

Полимеризационная усадка — это изменение первоначального объема материала в ходе отверждения. Основной причиной усадки является изменение вандерваальсова расстояния между молекулами мономеров до ковалентного — между элементарными звеньями.

расстояние между молекулами
мономера 0,3–0,4 нм

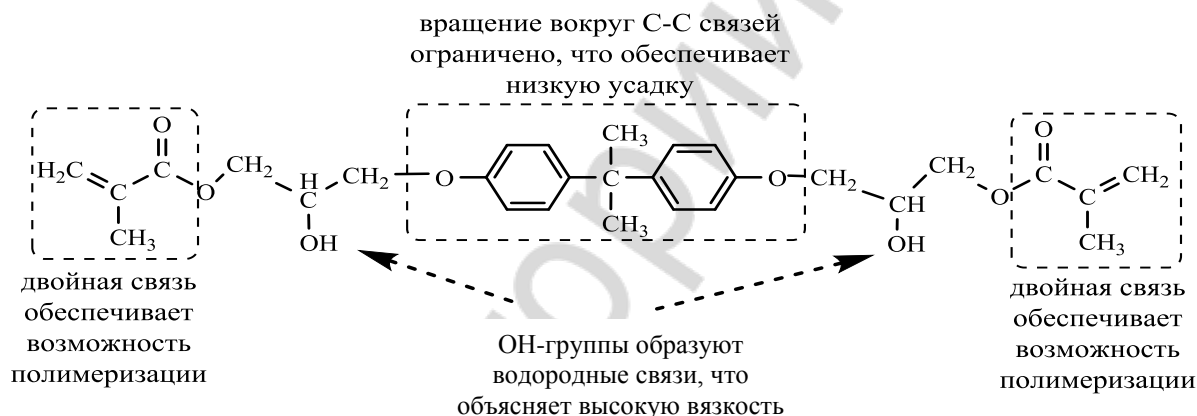


расстояние между
элементарными звеньями 0,15 нм

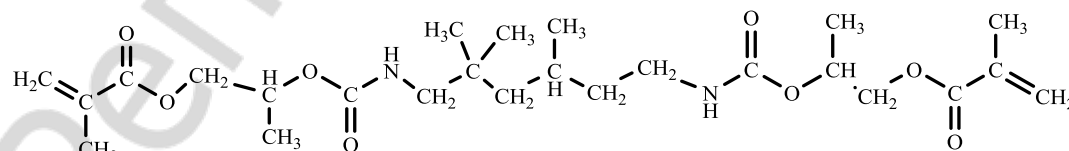


↓ полимеризация

Bis-GMA относят к высоковязким мономерам, что определяется не только значительной молекулярной массой, но и наличием гидроксильных групп, которые образуют водородные связи. Остатки метакриловой кислоты, благодаря наличию двойной связи, способны вступать в реакцию полимеризации. Центральная часть молекулы, образованная остатком бис-фенол-А, также вносит свой вклад в обеспечение относительно низкой усадки материала. Вращение вокруг одинарных связей бис-фенол-А затруднено и наличием метильных групп, и объемных бензольных колец, что придает фрагменту конформационную жесткость.



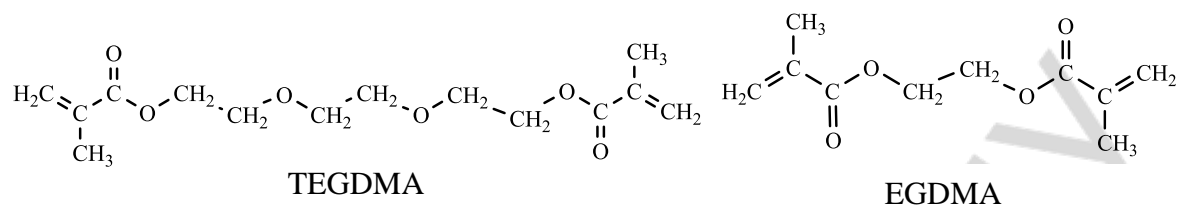
UDMA (уретан диметакрилат или 1,6-бис-[2-метакрилоилоксиэтоксикарбониламино]-2,4,4-триметилгексан) — это еще один мономер с высокой молекулярной массой и высокой вязкостью, нередко обнаруживаемый в современных реставрационных материалах. UDMA также содержит остатки метакриловой кислоты, необходимые для полимеризации материала.



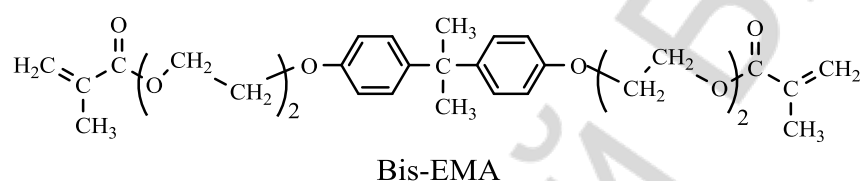
UDMA

Как было указано выше, высокая вязкость материала снижает степень превращения (полимеризации) и, следовательно, увеличивает количество остаточного мономера. Поэтому при создании композиции веществ

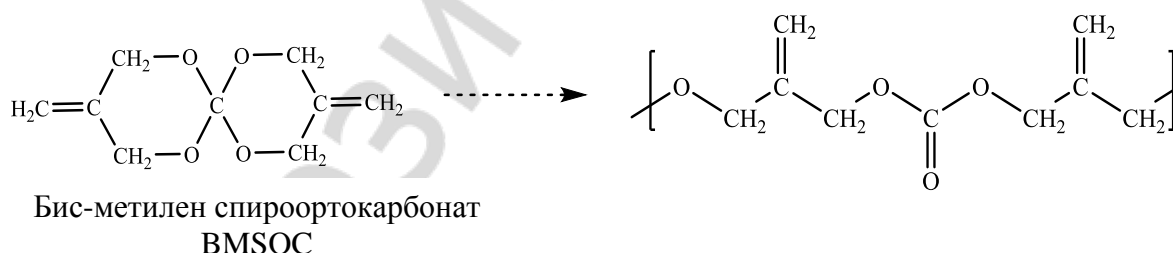
стоматологического материала высоковязкие мономеры смешивают с низковязкими, такими как триэтиленгликоль диметакрилат (TEGDMA) или EGDMA.



Бис-фенол-А-тетраэтокси диметакрилат (Bis-EMA) имеет высокую молекулярную массу, однако из-за отсутствия гидроксильных групп не образует водородных связей между молекулами и не обладает высокой вязкостью.

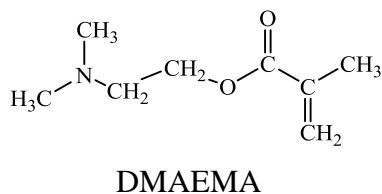
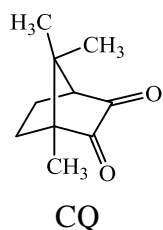


Итак, современные стоматологические материалы обеспечивают малую усадку и небольшое количество остаточного мономера. С целью еще большего снижения усадки материала в последнее время получила серьезное развитие концепция полимеризации при открытии цикла, выдвинутая в 60–70-х гг. прошлого века. Разрабатываются и используются новые полициклические мономеры (так называемые *expanding monomers*, или расширяющиеся мономеры), усадка которых приближается к 1 %: спироортокарбонаты (SOC), спироортоэфиры (SOE), циклические ацетали, винилциклопропаны и др.

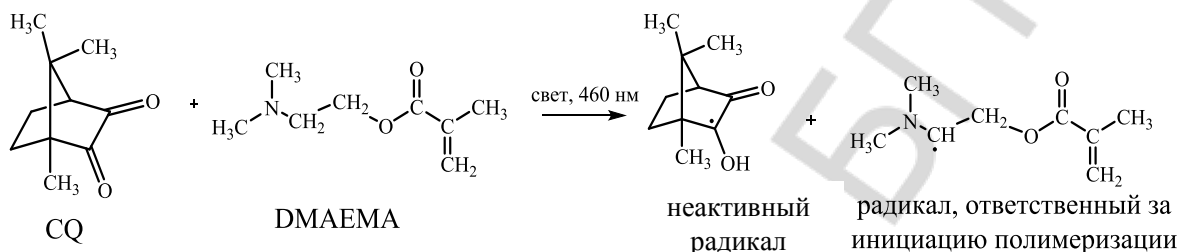


Полимеризация некоторых представителей циклических мономеров происходит по катионному типу.

Светоактивируемая полимеризация предполагает использование видимого света или ультрафиолета, который запускает продукцию свободных радикалов. Традиционный **фотоинициатор** в области видимого света — камфорохинон (камфороквинон, CQ), который используется в сочетании с соинициатором и является третичным алифатическим амином. Наиболее часто в качестве соинициатора используют диметиламиноэтил метакрилат (DMAEMA).

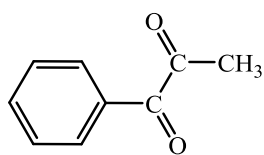


При облучении материала пломбы светом в видимой области CQ вступает в реакцию с DMAEMA, которая приводит к образованию радикалов. Установлено, что далее радикальную реакцию полимеризации инициирует радикал DMAEMA, являющийся более реакционноспособным.

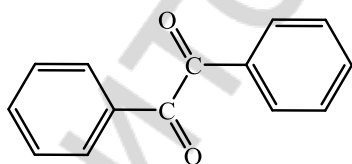


В качестве **соинициаторов** применяются и другие амины. Однако использование двухкомпонентных систем для инициации полимеризации имеет и важный недостаток: изменение цвета материала вследствие окисления амина.

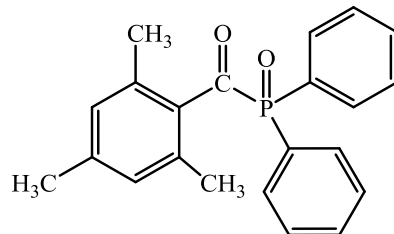
В настоящее время существуют альтернативные однокомпонентные фотоиницирующие системы.



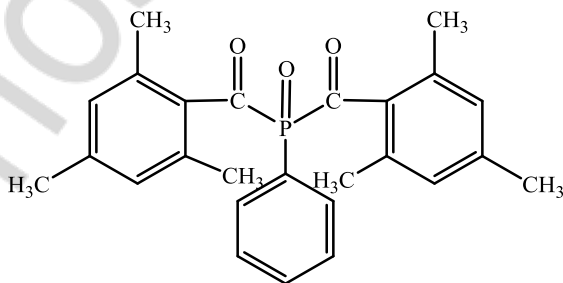
фенил
пропандион
PPD 400 нм



бензил
BZ 390 нм

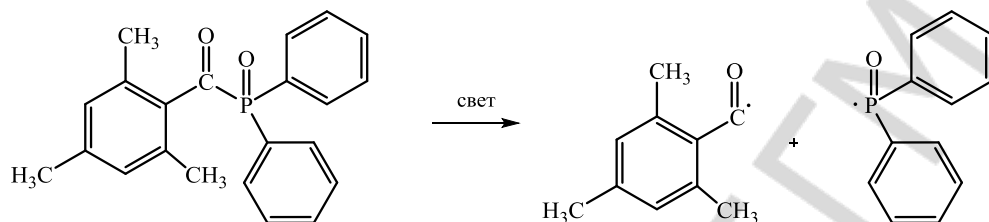


2,4,6-триметилбензоил
дифенил фосфин оксид
Люцерин TPO 300–340 нм

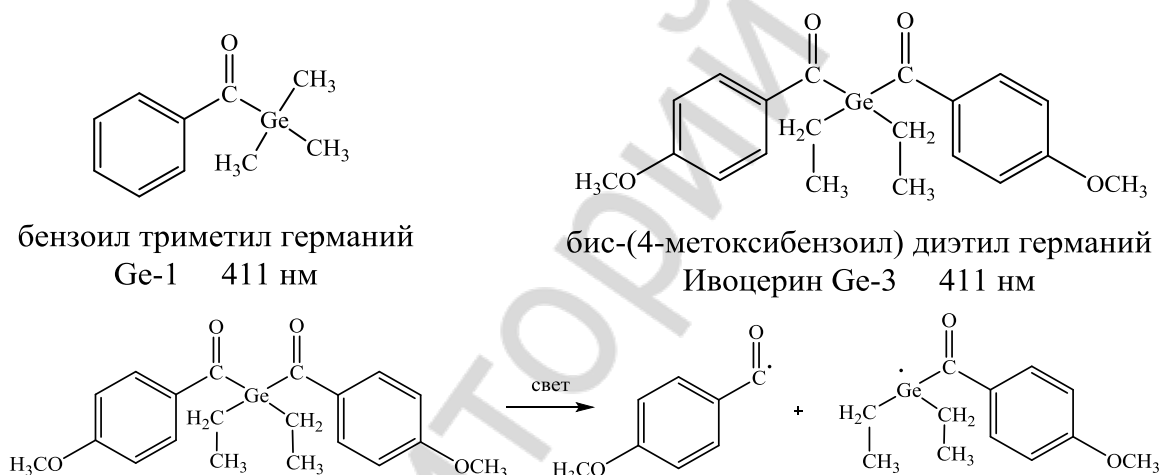


бис(2,6-дихлорбензоил)-(4-фенил)фосфин оксид
Иркагур 819 397 нм

Тип светоотверждаемого инициатора определяет источник света, так как каждый инициатор имеет свой максимум поглощения. Современные стоматологические субстанции, как правило, содержат несколько инициаторов, что делает возможным использование для полимеризации разных источников света. Представленная ниже схема демонстрирует фотохимическое расщепление связи углерод – фосфор, приводящее к образованию реакционноспособных радикалов.

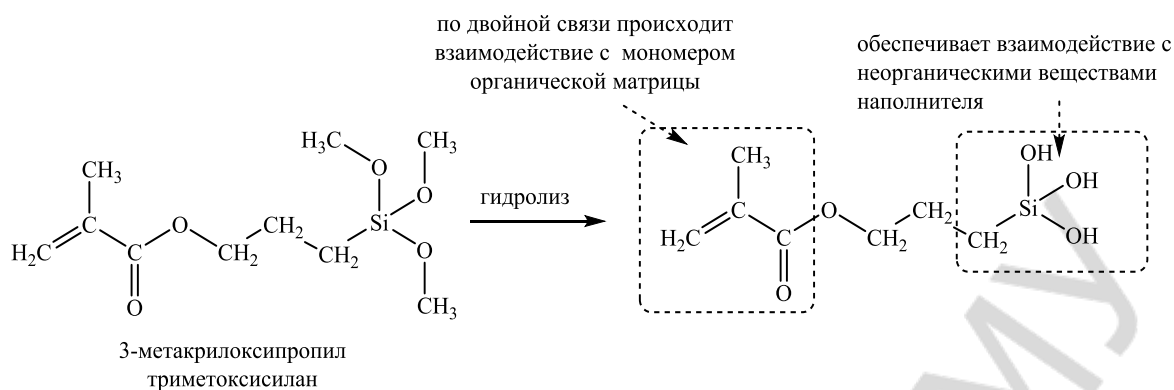


Разработаны и начинают использоваться в качестве инициаторов соединения германия, которые демонстрируют более выраженную способность поглощать свет в видимой области, чем CQ.

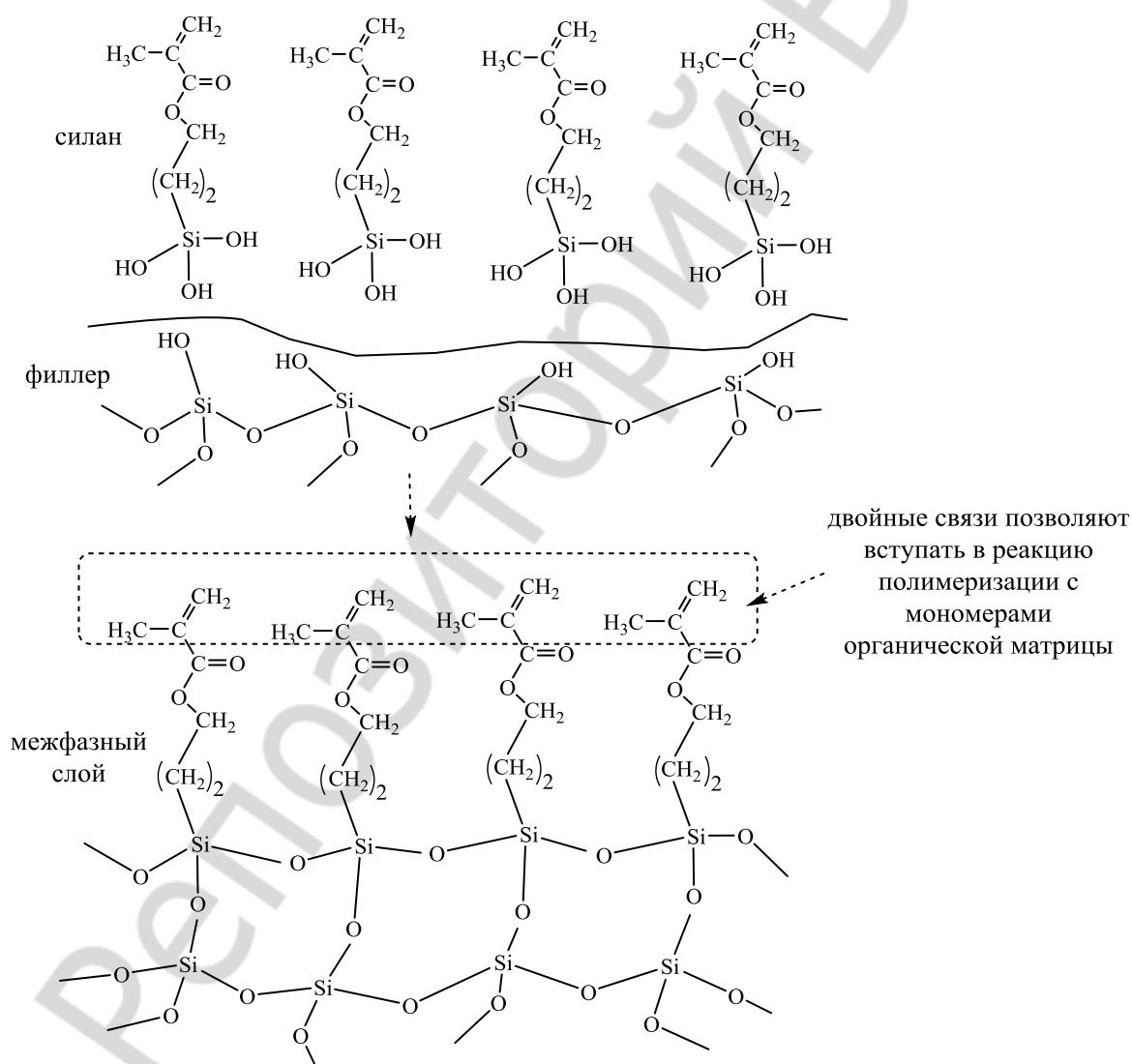


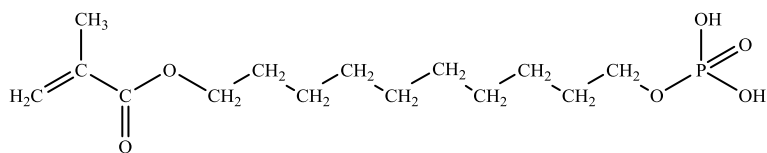
Обязательным компонентом современных композитов являются погруженные в органический матрикс неорганические вещества (наполнители), которые повышают твердость материала, уменьшают усадку, предотвращают деформацию матрикса, улучшают эстетические свойства материала, уменьшают адсорбцию материалом воды. В состав наполнителя могут входить силикаты Ba, Sr, Zn, Al, оксид кремния (IV) в различных модификациях. На формирование вышеперечисленных свойств оказывает влияние не столько качественный состав наполнителя, сколько размер частиц.

Частицы наполнителя связываются с органическим матриксом при помощи связывающих агентов, которые называются аппретирующими. **Аппреты** — это жидкие поверхностно-активные вещества, которые обеспечивают адгезию между органической матрицей и неорганическим веществом.

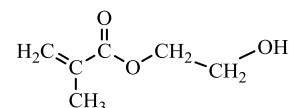


В качестве аппрета часто используют бифункциональные кремнийорганические соединения, например, 3-метакрилоксипропил триметоксисилан, который в условиях производства сначала подвергается гидролизу.

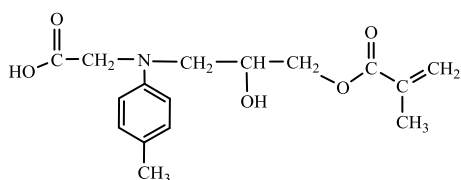




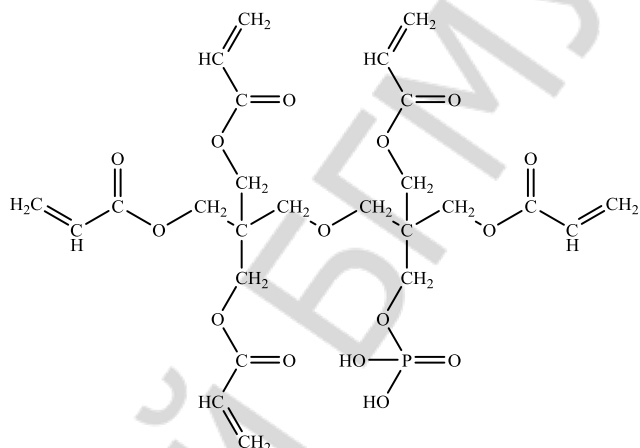
10-метакрилоил оксидецил фосфат
10-MDP



2-гидроксиэтил метакрилат
HEMA

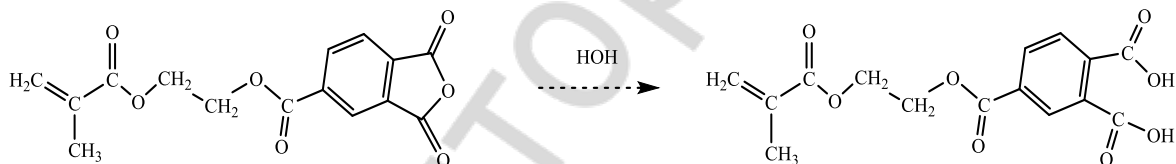


N-(*n*-толил)-глицин-2-гидроксипропил метакрилат
NTG-GMA



дипентаэритроил пентаакрилат фосфот
PENTA

Каждое соединение содержит в себе гидрофильную часть, способную взаимодействовать и с ионами кальция гидроксиапатита, и с аминокислотными и гидроксильными группами коллагена дентина.



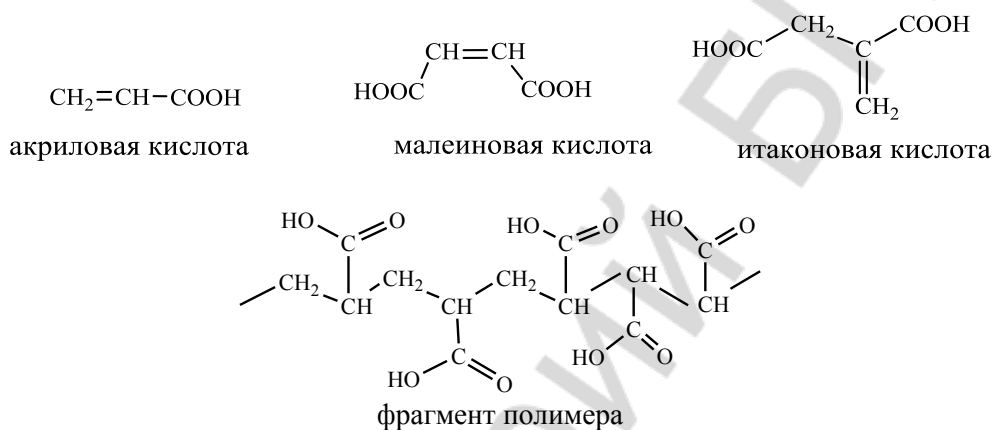
ангидрид 4-метакрилгидроксиэтил
тримеллитовой кислоты
4-МЕТА

Гидрофильная часть может включать в себя остаток фосфорной кислоты, карбоксильную группу или ангидридный фрагмент, который в водной среде превращается в кислотную группу. Важная роль групп кислотного характера заключается в частичном растворении поверхностного слоя препарированной полости («смазанного слоя»), последующем открытии дентинных канальцев, что способствует проникновению молекул мономера и взаимодействию их с функциональными группами органической составляющей тканей зуба.

Двойная связь остатка метакриловой кислоты позволяет молекуле связываться с мономерами органической матрицы композита.

ДРУГИЕ КЛАССЫ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Стеклоиономерные цементы (СИЦ) — это класс стоматологических материалов, которые используются как реставрационные, подкладочные материалы; являются материалами выбора при лечении дефектов временных зубов. Стеклоиономерные цементы представляют собой двухкомпонентные системы. В состав порошка входит фторалюмосиликатное стекло (CaF_2 , AlF_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , NaF , AlPO_4 , ZnO и др.), а жидкость — это вязкий раствор полиакриловой кислоты, сополимеров акриловой, малеиновой и итаконовой кислот. Винная кислота также может являться компонентом жидкости СИЦ.



Отверждение материала происходит вследствие реакции кислотно-основного взаимодействия между свободными карбоксильными группами и ионами металлов. Результатом этой реакции является цемент, состоящий из частичек неорганического вещества, взвешенных в органической матрице, сформировавшейся при взаимодействии кислоты с поверхностным слоем частиц стекла. СИЦ обладают способностью к адгезии к тканям зуба, что также объясняется наличием свободных карбоксильных групп у полимерных молекул. Важным преимуществом материалов данного класса является возможность высвобождения ионов фтора и их проникновения в ткани зуба. Поэтому СИЦ обладают антикариесогенными свойствами. Существуют СИЦ светового отверждения, в состав их полимера вместо некоторых свободных $-\text{COOH}$ введены метакрилатные группы, двойные связи которых вступают в реакцию полимеризации (resin modified glass ionomer cements).

Компомеры (от «композит» и «стеклоиономер») являются одним из видов светоотверждаемых стоматологических пломбирочных материалов, представляющих собой композитно-иономерные составы, полученные при введении композитов в СИЦ. Они также известны как композитные смолы, модифицированные поликислотами (polyacid modified composites). Это однокомпонентные материалы, содержащие в составе композита мономеры со свободными карбоксильными группами, способные вступать в

реакцию полимеризации благодаря остаткам метакриловой кислоты. Эти материалы также включают в себя обработанные аппретирующими веществами неорганические наполнители на основе кальций-, стронций- или барий-алюмофторсиликатных стекол, применяемых в СИЦ. Отверждение в компомерах может одновременно происходить благодаря как свободно-радикальному механизму (по двойным связям), так и кислотно-основному взаимодействию с катионами, выделяемыми из частиц наполнителя в присутствии воды. В отсутствие воды ионного обмена не происходит.

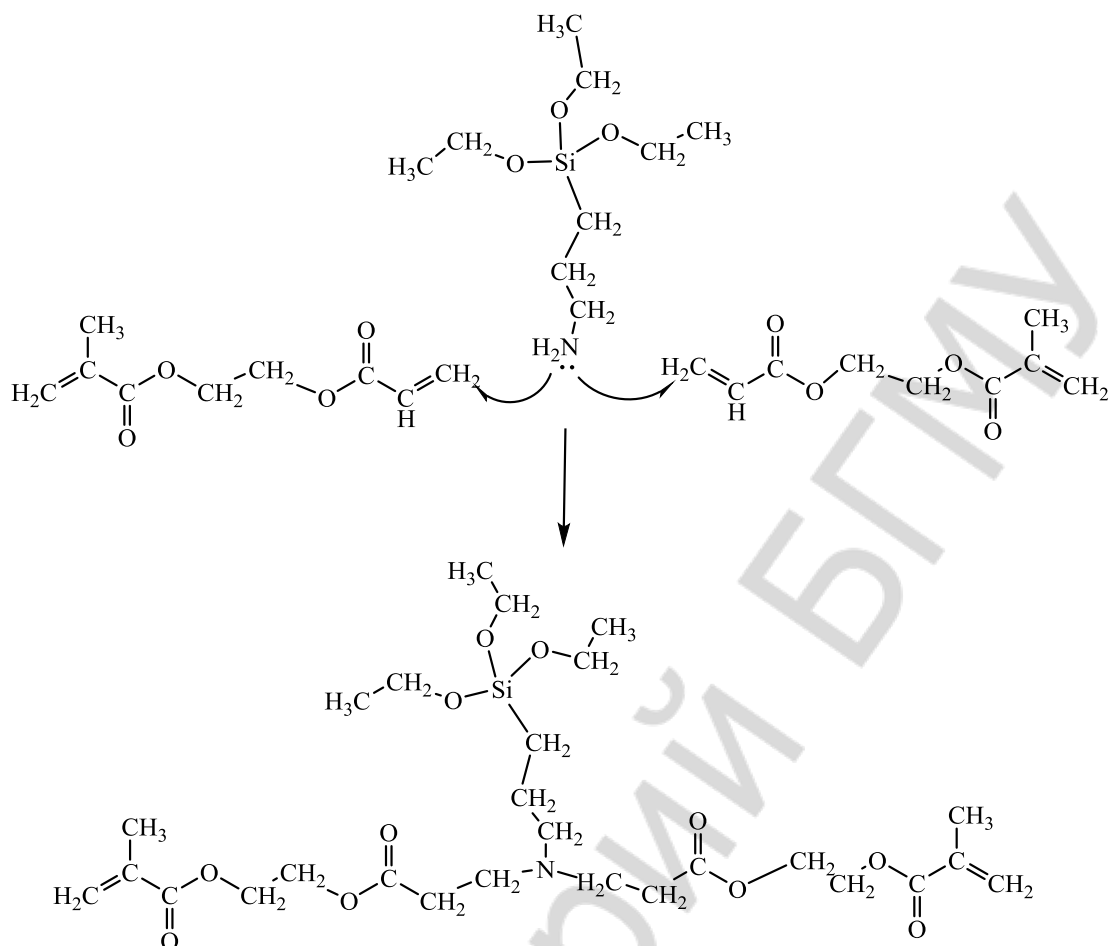
Установлено, что высвобождение фтора из неорганической фазы компомеров не достигает ожидаемого уровня. По-видимому, это связано с тем, что частички стекла, обработанные аппретирующим агентом, при воздействии света определенной длины волны оказываются прочно связанными с органической матрицей, что и необходимо при отверждении материала, однако приводит если не к блокированию, то к снижению высвобождения фтора, так как для протекания реакции между полиакриловой кислотой и неорганической фазой необходимо присутствие некоторого количества воды.

Гиомеры (Giomers) — это фторвысвобождающие материалы нового поколения, разработанные в начале 2000-х гг. с целью преодоления, прежде всего, такого недостатка гибридных материалов на основе СИЦ и компомеров, как чувствительность к влаге. Гиомеры содержат в качестве органической составляющей различные мономеры: Bis-GMA, UDMA, TEGDMA и др. Неорганическая фаза гиомеров включает в себя некоторое количество аппретированных частиц стекла разных размеров. Но главное отличие гиомеров заключается в том, что они содержат также частички стекла, обработанные при производстве материала специальным образом (так называемые PRG-филлеры, от pre-reacted glass). Измельченные частицы, содержащие оксид кремния (IV), ионы кальция, фтора, бора, стронция, алюминия, погружают на некоторое время в концентрированный водный раствор полиалкената, а затем высушивают. В составе полиалкенатов могут быть представлены не только остатки акриловой, малеиновой, итаконной кислот, но и производные аминокислот, например N-акрилоил-L-лейцин. На поверхности частицы, обработанной вышеописанным образом, протекает реакция кислотно-основного взаимодействия между свободными карбоксильными группами и ионами металлов, формируется слой СИЦ, имеющий гелевую структуру, не препятствующую высвобождению фтора. Образовавшийся стеклоиономерный слой силанизируют при помощи аппретирующих веществ. При детальном изучении морфологии полученных частиц на большом увеличении обнаруживается их пористая структура.

Так формируется трехслойная структура частиц, обозначаемых как S-PRG. Ядро составляют неорганические компоненты: оксид кремния, си-

ликаты бария, кальция, стронция, алюминия, фториды перечисленных катионов, гидроксиапатиты. Далее образуется гидрогелевый слой СИЦ, благодаря которому возможно высвобождение и в костную ткань, и в ротовую полость ионов фтора, кальция, алюминия. Снаружи частицы покрыты алкилсилоксаном, образующим особый слой (Surface Modified layer), который, с одной стороны, защищает гидрогель как от дегидратации, так и от излишнего поглощения воды, а с другой — способствует связыванию с органической матрицей.

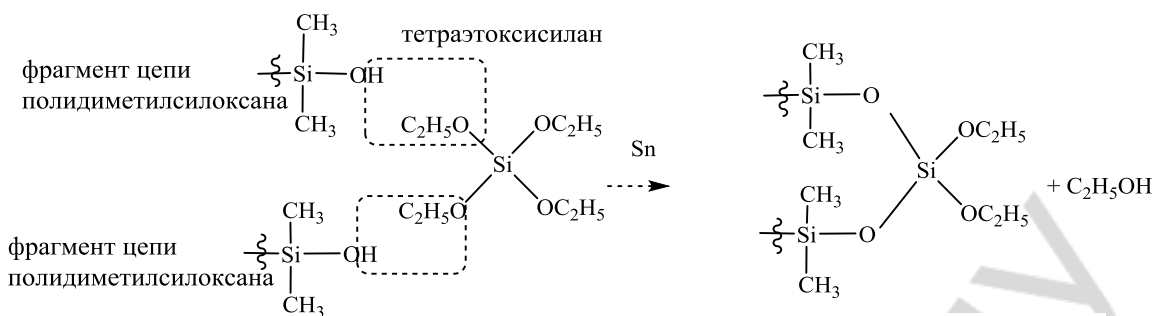
Ормомеры (органически модифицированная керамика) — это современные композитные материалы, в которых модифицирована органическая матрица. В отличие от мономеров обычных композитов, содержащих, как правило, две метакрилатные группы, момеры ормомеров являются кремнийорганическими соединениями, образуют сетчатую структуру и имеют большое число (6–8) метакрилатных групп в качестве заместителей. Поэтому полимеризация приводит к более связанной пространственной структуре. Следует отметить, что в отношении ормомеров выражение «органическая матрица» является некорректным, так как фактически основой материала является неорганический полимер — поликонденсированный силоксан. Формирование неорганической цепи молекул происходит путем гидролиза и поликонденсации $-\text{Si}-\text{OR}$ групп.



Примером метакрилат-функционализированного алкоксисилана стоматологического назначения является продукт реакции (3-аминопропил)-триэтоксисилана с 2-акрилоилоксиэтил метакрилатом.

Ормомеры были созданы для устранения таких недостатков композитов, как наличие остаточного мономера и полимеризационной усадки, однако на практике оказалось, что подобные материалы также не лишены своих технологических недостатков.

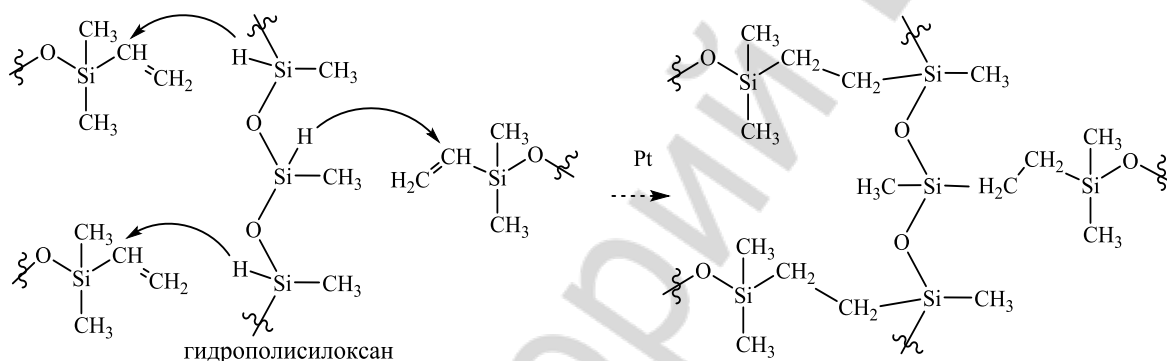
Кремнийорганические соединения в настоящее время имеют широкое применение в медицине. Определенное положение занимают они в ортопедической стоматологии как эластомерные оттисковые материалы. Существует два типа силиконовых эластомерных материалов. В случае, если реакция ступенчатой полимеризации протекает по типу поликонденсации, то материал называют конденсационным (тип С). Основу материала составляют цепи полидиметилсилоксана. В качестве сшивающих агентов используются полифункциональные силиконовые соединения, такие как тетраэтоксисилан, тетрафурфурисилан и др. Необходимо учитывать, что в процессе отверждения такого материала выделяется низкомолекулярное вещество. Поэтому подобные материалы не отличаются высокой точностью.



реакция отверждения по типу поликонденсации

Представленная выше реакция сопровождается конденсацией этанола, который затем испаряется, приводя к усадке материала.

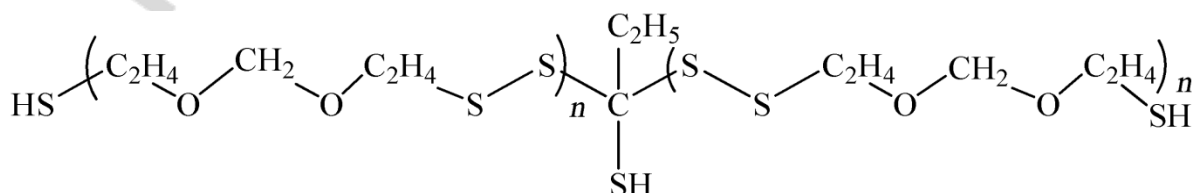
Силиконовые материалы типа А (аддитивные) полимеризуются в реакции полиприсоединения. Аддитивные оттисковые материалы изготавливаются на основе силиконовых жидких каучуков, макромолекулы которых содержат двойные связи.



реакция отверждения по типу полиприсоединения

Сшивание цепей происходит благодаря гидрополисилоксану (технологическое название подчеркивает важную роль атомов водорода в процессе полимеризации). В основе механизма полимеризации лежит реакция гидросилирования — реакция присоединения водорода гидрополисилоксана, непосредственно связанного с атомом кремния по месту двойной связи в цепи полисилоксана. При отверждении аддитивных оттисковых материалов не выделяются побочные низкомолекулярные продукты, поэтому такие материалы отличаются большим постоянством размеров и меньшей усадкой.

Нечасто использующиеся в последнее время в качестве оттисковых материалов полисульфидные материалы образованы молекулами, имеющими в составе тиольные группы. При отверждении происходит их окисление до дисульфидных фрагментов, что приводит к удлинению цепей и формированию сетчатой структуры материала.



В ходе реакции выделяется вода. Благодаря поперечным сшивкам, материал дает небольшую усадку. Однако существенными недостатками материалов подобного типа являются неприятный цвет, обусловленный наличием в смеси оксида свинца (IV), и запах, характерный для соединений тиольного типа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ван Нурт, Р. Основы стоматологического материаловедения / Р. Ван Нурт. Mosby, 2002. 377 с.
2. Barszczewska-Rybarek, I. Comparative study of structure-property relationships in polymer networks based on Bis-GMA, TEGDMA and various urethane-dimethacrylates / I. Barszczewska-Rybarek, S. Jurczyk. Materials. 2015. N 8. P. 1230–1248.
3. Jang, J.-H. Polymerization shrinkage and dept of cure of bulk-fill resin composites and highly filled flowable resin / J.-H. Jang, S.-H. Park, I.-N. Hwang/ Oper Dent. 2015. Vol. 40, N 2. P. 172–180.
4. Preparation of a Bis-GMA-Free dental resin system with synthesized fluorinated dimethacrylate monomers / S. Luo [et al.]. Int. J. Mol. Sci. 2016. Vol. 17, N 12. P. 2014–2025.
5. Stansbury, J. W. Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylate monomers / J. W. Stansbury, S. H. Dickens. Polymer. 2001. Vol. 42, N 15. P. 6363–6369.
6. Zhang, K. Bioactive dental composites and bonding agents having remineralizing and antibacterial characteristics. / K. Zhang [et al.]. Dent. Clin. North. Am. 2017. Vol. 61, N 4. P. 669–687.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Классификация полимеров	3
Типы реакций полимеризации	5
Природные и синтетические полимеры в медицине и стоматологии	6
Полимеры на основе акриловой кислоты	9
Современные композиционные материалы	13
Компоненты адгезионных систем	20
Другие классы стоматологических материалов	22
Список использованной литературы	27

Репозиторий БГМУ