

# BADANIA NAD SYNTEZĄ I WŁAŚCIWOŚCIAMI WIELOFUNKCYJNYCH MONOMERÓW URETANOWO-METAKRYLOWYCH DO KOMPOZYCJI DENTYSTYCZNYCH

MONIKA BIERNAT, GABRIEL ROKICKI, MIKOŁAJ SZAFRAN, AGNIESZKA CWALIŃSKA

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ CHEMICZNY, NOAKOWSKIEGO 3, 00-664 WARSZAWA, POLSKA  
MBIERNAT@CH.PW.EDU.PL,

*[Inżynieria Biomateriałów, 67-68, (2007), 9-11]*

## Wstęp

Typowa kompozycja dentystryczna składa się z dwóch monomerów dimetakrylowych: bis-GMA (2,2-bis[4-(2-hydroksy-3-metakryloksy-propylo)fenilo]propan) i TEGDMA (dimetakrylan glikolu trietylenowego). Dzięki obecności grup hydroksylowych w swej strukturze, bis-GMA posiada wiele zalet, jak: mała lotność i mała dyfuzja do tkanek, mały skurcz polimeryzacyjny i dobra adhezja do szkliwa. Niestety posiada również wady takie jak: duża lepkość, mała konwersja grup winylowych w czasie polimeryzacji i duża chłonność wody wytworzonego polimeru [1]. W celu zwiększenia konwersji grup winylowych stosuje się najczęściej dodatek monomerów o mniejszej lepkości (TEGDMA), jednakże powoduje on wzrost skurczu polimeryzacyjnego i inhibicji tlenowej [2].

Inhibicja tlenowa powoduje w czasie sieciowania niepożądane efekty, jak: mała szybkość polimeryzacji, długi okres indukcji, mała konwersja i powstawanie lepkiej niespolimeryzowanej warstwy na powierzchni utwardzanego produktu. Aby ograniczyć inhibicję tlenową opracowuje się nowe monomery zawierające cykliczne ugrupowania węglanowe lub uretanowe, charakteryzujące się mniejszą inhibicją tlenową [1]. Zjawisko skurczu polimeryzacyjnego powoduje powstawanie naprężeń w kompozycie, które odpowiadają za utratę szczelności pomiędzy kompozytem a strukturą zęba. Aby ograniczyć skurcz polimeryzacyjny opracowuje się nowe monomery o dużych wymiarach przestrzennych, w których stężenie reaktywnych wiązań nienasyconych jest małe [3].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad syntezą i fotopolimeryzacją wielofunkcyjnych monomerów uretanowo-metakrylowych, które otrzymano metodą bezizocyjanianową. Monomery te wykazują mały skurcz polimeryzacyjny i małą inhibicję tlenową.

## Część eksperymentalna

### Materiały

Glicerol, węglan potasu (POCH). Eter diglicydylowy Bisfenolu A był otrzymany z żywicy epoksydowej Epidian 6 (Z.Ch. "Sarzyną" S.A., Polska) przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałe reagenty (Aldrich) użyte zostały bez dodatkowego oczyszczania.

### Synteza wielofunkcyjnych monomerów uretanowo-metakrylowych

Węglan glicerolu otrzymano zgodnie z procedurą opisaną w zgłoszeniu patentowym P-363197 (2003) w reakcji

# RESEARCH ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MULTIFUNCTIONAL URETHANE-METHACRYLIC MONOMERS FOR DENTAL COMPOSITIONS

MONIKA BIERNAT, GABRIEL ROKICKI, MIKOŁAJ SZAFRAN, AGNIESZKA CWALIŃSKA

WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF CHEMISTRY, NOAKOWSKIEGO 3, 00-664 WARSZAW, POLAND  
MBIERNAT@CH.PW.EDU.PL

*[Engineering of Biomaterials, 67-68, (2007), 9-11]*

## Introduction

A typical dental composition consist of two dimethacrylic monomers: bis-GMA (2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy-propyl)phenyl]propane) and TEGDMA (triethylene glycol dimethacrylate). Thanks to the presence of hydroxylic groups in the molecular structure, bis-GMA exhibits some advantages: low volatility and diffusivity into tissues, low cure shrinkage and good adhesion to enamel, and disadvantages: high viscosity, low vinyl groups conversion under ambient polymerization conditions and relatively high water uptake of the cured polymer [1]. The addition of a less viscous monomer (TEGDMA) causes an increasing vinyl groups conversion, but unfortunately it also causes an increasing polymerization shrinkage and oxygen inhibition [2].

Oxygen inhibition causes numerous deleterious effects on free-radically cured products including slow polymerization rates, long induction period, low conversion and tacky surface properties. To overcome oxygen inhibition new multifunctional monomers containing cyclic carbonate groups or urethane linkages, characterized with low oxygen inhibition are developed [1]. The problem of polymerization shrinkage creates contraction stresses in the composite restoration, which can disrupt the marginal seal between the composite and the tooth structure. To overcome the polymerization shrinkage new monomers with big spatial dimension and low concentration of methacrylic double bonds in molecule are developed [3].

In this paper we report on the synthesis and photopolymerization of multimethacrylic monomers with urethane linkages, which are obtained via a new non-isocyanate route. These monomers exhibit low polymerization shrinkage and low oxygen inhibition.

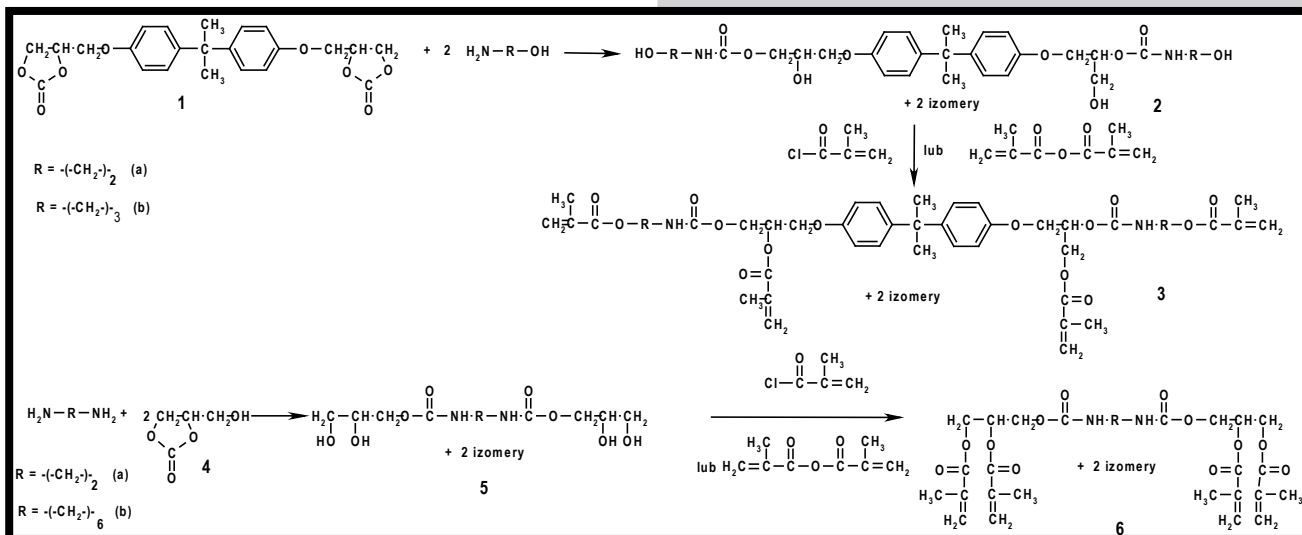
## Experimental

### Materials

Glycerol, potassium carbonate were obtained from POCH. Diglycidyl ether of Bisphenol A was isolated from epoxy resin Epidian 6 (Z.Ch. "Sarzyną" S.A., Poland) by distillation under reduced pressure. Other reagents (Aldrich) were used without additional purification.

### Syntheses of multifunctional urethane-methacrylic monomers

Glycerol carbonate was prepared according to the known procedure described in patent P-363197 (2003) in reaction of glycerol and dimethyl carbonate in the presence of potassium carbonate in 75°C. 2,2-bis[4-(2,3-dihydroxy-



SCHEMAT I.  
SCHEME I.

glicerolu i węglanu dimetylu, w obecności węglanu potasu w 75°C. Diwęglan 2,2-bis[4-(2,3-dihydroksypropoksy)fenylo]propanu otrzymano z eteru diglicydyłowego Bisphenolu A i dwutlenku węgla w obecności KI and 18-krona-6 jako katalizatora, zgodnie z procedurą opisaną w [d]. Multimetakrylowe monomery uretanowe zsyntezowano w reakcji wielohydroksylowych pochodnych uretanowych i chlorku metakryloilu lub bezwodnika metakrylowego. Wielohydroksylowe pochodne uretanowe otrzymano z węglanu glicerolu lub diwęglanu 2,2-bis[4-(2,3-dihydroksypropoksy)fenylo]propanu i diamin: heksametylenodiaminy, etylenodiaminy lub aminoalkoholi: etanoloaminy, 3-amino-1-propanolu, zgodnie z procedurą podaną w [4,5] (SCHEMAT 1).

#### Fotopolimeryzacja

Powierzchnie monomerów (ok. 60µm) zawierających 5% dodatek kamforochinonu jako fotoinicjatora naświetlano przy użyciu średniociśnieniowej lampy rtęciowej PLK Typ 5 (80 W) w atmosferze powietrza.

#### Badania

Przy użyciu spektroskopii FTIR (Spektrofotometr FT-IR FTS-165) określono konwersję wiązań podwójnych w czasie naświetlania w atmosferze powietrza. Przy użyciu spektroskopii Ramana (Spektrometr Ramanowski, Nicolet Almega, 780 nm, dioda laserowa) określono konwersję wiązań podwójnych na różnych głębokościach naświetlanych warstw. Przy użyciu wagi hydrostatycznej określono wielkość skurczu polimeryzacyjnego.

#### Wyniki i dyskusja

W celu otrzymania tetrametakrylowych monomerów uretanowych zastosowano dwa typy pięcioczłonowych węglanów cyklicznych: węglan glicerolu i diwęglan 2,2-bis[4-(2,3-dihydroksypropoksy)fenylo]propanu. Cykliczne węglany początkowo zostały przeprowadzone w uretanowe tetrole w reakcji z odpowiednimi diaminami alifatycznymi lub aminoalkoholami. Uretanowe tetrole zostały następnie poddane reakcji z chlorkiem metakryloilu lub bezwodnikiem metakrylowym dając uretanowe tetrametakrylany (SCHEMAT 1).

W wyniku reakcji otrzymanych pięcioczłonowych węglanów cyklicznych z aminami, powstają trzy izomery tetrahydroksylowych pochodnych uretanowych.

propxy)phenyl]propane dicarbonate was prepared from diglycidyl ether of Bisphenol A and carbon dioxide in the presence of KI and 18-crown-6 as catalysts, according to the procedure described in [d]. Multimethacrylic monomers with urethane groups were synthesized in reaction of multihydroxylic urethane derivatives and methacryloyl chloride or methacrylic anhydride. Multihydroxylic urethane derivatives were synthesized from glycerol carbonate or 2,2-bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl]propane dicarbonate and diamines: hexamethylenediamine, ethylenediamine, or aminoalcohols: ethanoloamine, 3-amino-1-propanol, according to the procedure described in [4,5] (SCHEME 1).

#### Photopolymerization

The layers (ca. 60µm) of the monomers containing 5% of camphorquinone as a photoinitiator were irradiated using a medium-pressure mercury lamp PLK Type 5 (80 W) in an air atmosphere.

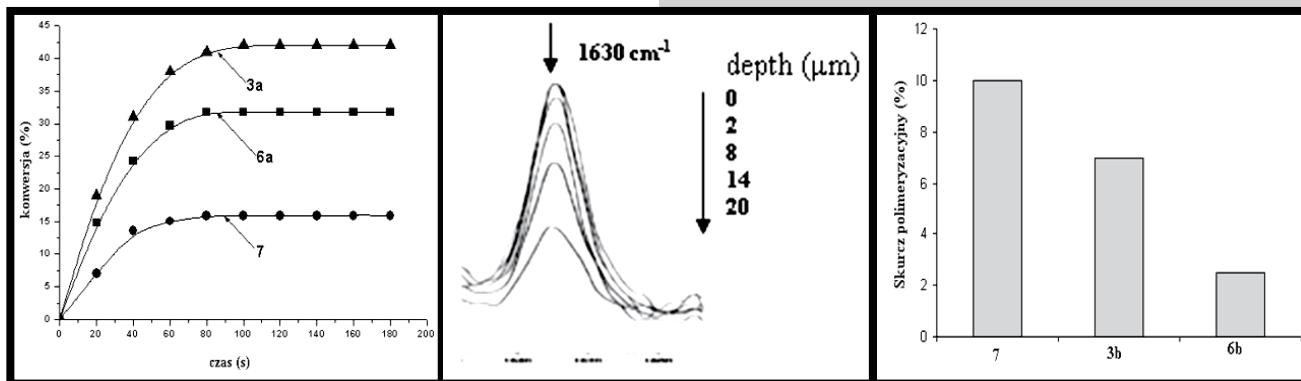
#### Measurements

FTIR (FT-IR spectrometer FTS-165) was used to measure the conversion of methacrylic double bonds during light curing under an air atmosphere. Raman spectroscopy (Raman spectrometer, Nicolet Almega, 780 nm by diode laser) was used to measure the conversion of methacrylic double bonds in a various depth of layers. Hydrostatic balance was used to measure the polymerization shrinkage.

#### Results and discussion

For obtaining urethane tetramethacrylates we used two types of five-membered cyclic carbonates as starting materials: glycerol carbonate and 2,2-bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl]propane dicarbonate. Cyclic carbonates were first converted to a urethane tetrols by a reaction with an appropriate aliphatic diamines or aminoalcohols. The urethane tetrol products were reacted with methacryloyl chloride or methacrylic anhydride to give the corresponding urethane tetramethacrylates (SCHEME 1).

In a result of the reaction of obtained five-membered cyclic carbonates with amine, three isomers of the tetrahydroxyurethane derivatives are formed. The resulting mixtures of urethane tetramethacrylic isomers are a viscous oils – useful form for dental applications.



**RYS.1. Konwersja wiązań podwójnych w czasie tetrametakrylowych monomerów uretanowych 3a i 6a w porównaniu z typową kompozycją dentyścyczną (Bis-GMA-TEGDMA 3/1) (7).** with hematoxylin and eosin, Olympus IX 50 microscope, bar=200 $\mu$ m.

**FIG.1. The conversion of double bonds vs. UV-irradiation time for urethane tetramethacrylate monomers 3a and 6a in comparison to a typical dental composition (Bis-GMA-TEGDMA 3/1) (7).**

**RYS.2. Fragment widma Ramana monomeru 6a na różnych głębokościach warstwy (wiązania C=C) po 30 s naświetlania.**

**FIG.2. A fragment of the Raman spectra of the monomer 6a assigned to C=C groups after 30 s of UV-irradiation recorded at different layer depths: 0 to 20 $\mu$ m.**

**RYS.3. Skurcz polimerizacyjny wielofunkcyjnych monomerów uretanowo-metakrylowych.**

**FIG.3. The polymerization shrinkage of multifunctional urethane-methacrylic monomers.**

Końcowe produkty w postaci mieszanin izomerów uretano-tetrametakrylanów są olejami, co czyni je atrakcyjnymi do zastosowań stomatologicznych.

Przeprowadzono fotopolimeryzację tetrametakrylowych monomerów uretanowych i typowej kompozycji dentyścycznej i zbadano inhibicję tlenową. Kinetykę fotopolimeryzacji określono przy użyciu spektroskopii FTIR i konfokalnej mikroskopii Ramana. Konwersja wiązań podwójnych wielofunkcyjnych monomerów metakrylowych zawierających ugrupowania uretanowe jest większa niż kompozycji zawierających bis-GMA, dla tego samego czasu naświetlania (RYS.1). Obecność czterech grup metakrylowych w cząsteczce prowadzi do szybkiego wzrostu lepkości, co ogranicza dyfuzję tlenu i zmniejsza inhibicję na powierzchni naświetlanej warstwy (RYS.2). Dodatkowo, tworzenie się wiązań wodorowych pomiędzy ugrupowaniami uretanowymi prowadzi do dużej szybkości sieciowania. Otrzymane monomery multimetakrylowe z ugrupowaniami uretanowymi wykazują mniejszy skurcz polimerizacyjny niż typowa kompozycja dentyścyczna (RYS.3.)

## Wnioski

Multimetakrylany z ugrupowaniami uretanowymi zostały zsyntezowane bezpieczną bezizocyjanianową metodą. Badania fotopolimeryzacji otrzymanych monomerów potwierdzają ich dużą konwersję, mniejszą inhibicję tlenową i mniejszy skurcz polimerizacyjny niż w przypadku kompozycji zawierających bis-GMA.

## Piśmiennictwo

- [1] J.F.G. Jansen; A.A. Dias; M. Dorschu; B. Coussens *Macromolecules* 2003, 36, 3861.
- [2] Khatri, C. A.; Stansbury, J. W.; Schultheisz, C. R.; Antonucci, J. M; *Dental Materials* 2003, 19, 584.
- [3] J. Ge; M. Trujillo; J. Stansbury, *Dental Materials* 2005, 21, 1163-1169.

Photopolymerization of the tetramethacrylic monomers and typical dental composition was investigated with respect to oxygen inhibition. Kinetic investigations of photopolymerization were carried out by measuring of double bonds conversion using FTIR spectroscopy as well as confocal Raman microscopy. It was found that the conversion of multifunctional methacrylic monomers containing urethane linkages is much greater than that of composition with bis-GMA for the same irradiation time (FIG.1). The presence of four methacrylic groups in a monomer molecule leads to a fast increase in viscosity which decreases the oxygen solubility and suppresses inhibition in the upper layer of the resin (FIG.2). In addition, the formation of hydrogen bonds between urethane groups leads to faster crosslinking of the resin. The obtained multimethacrylic monomers with urethane linkages exhibit smaller polymerization shrinkage than typical dental composition (FIG.3.)

## Conclusion

Urethane multimethacrylates were synthesized via synthetic pathway that is safer and more environmentally friendly than those involving isocyanates. Photopolymerizations of the obtained monomers indicated higher conversions, lower oxygen inhibition and smaller polymerization shrinkage than those obtained for bis-GMA.

## References

- [4] M. Biernat; G. Rokicki „ Five-membered Cyclic Carbonates in the Synthesis of Multifunctional Urethane-methacrylates with Low Oxygen Inhibition” - w „Na Pograniczu Chemii i Biologii” Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2006.
- [5] M. Biernat; G. Rokicki, *e-Polymers* 2005, <http://www.e-polymers.org>. ISSN 1618-7229.