Światłoutwardzalne kompozyty zawierające akrylowane żywice wielofunkcyjne – skrócony przegląd literaturowy

ZBIGNIEW CZECH, EWELINA MINCIEL
ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE, INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ

Słowa kluczowe: stomatologiczne materiały kompozytowe, żywice akrylanowe, fotoutwardzanie

STRESZCZENIE

Bezpośredni proces fotoutwardzania kompozytów stomatologicznych zawierających akrylowane żywice wielofunkcyjne jest możliwy przy zastosowaniu światła widzialnego lub promieniowania UV z zakresu UV-A. Światłoutwardzalne żywice zawierają w swojej strukturze wiązania podwójne, których odległość od siebie ma wpływ na wielkość efektu skurczu polimeryzacyjnego. Proces utwardzania zależy również od doboru odpowiedniego fotoinicjatora, który wpływa na szybkość penetracji kompozytu stomatologicznego wiązką światła.

Light curable composites containing multifunctional acrylated resins – short literature review

Key words: dental composite materials, acrylic resins, photocuring

ABSTRACT

Directly curing process of dental composites is possible only by using of synthetic acrylic resins curable with visible light or UV-A radiation. Light curable resins contain in their structure a large number of double bonds which distance between double bonds is dependent on the effect of the polymerization shrinkage. The curing process also depends on select of the suitable photoinitiator which affects on the speed of the dental composite penetration using light beam.

1. WPROWADZENIE

1.1 Materiały kompozytowe

Terminem materiały kompozytowe określa się ciała stałe, składające się z dwóch substancji wiążących się wzajemnie, ale różniących się pod względem chemicznym. Materiały kompozytowe zbudowane są zazwyczaj z trzech faz: organicznej (zwanej matrycą), nieorganicznej (zwanej wypełniaczem) oraz substancji wiążącej.

Fazę organiczną stanowią żywice (polimery, oligomery, monomery) o zawartości 20-30% wag. materiału. Żywica składa się z polimerów linearnych i rozgałęzionych. W kompozytach stomatologicznych przeważają polimery rozgałęzione. Do żywic dodawane są związki regulujące proces polimeryzacji, tzw. inicjatory i inhibitory, oraz substancje warunkujące efekt kosmetyczny materiału (barwniki, absorbery promieniowania UV). Podczas polimeryzacji zachodzi zmiana objętości materiału wskutek skurczu polimeryzacyjnego utwardzanego kompozytu, zależnego między innymi od wzajemnej odległości wiązań podwójnych w strukturze polimeru.

Faza nieorganiczna kompozytu stomatologicznego stanowi 70-80% wag. materiału. Tworzą ją napełniacze na bazie krzemionki (SiO_2) w postaci krystalicznego kwarcu, napełniacze ze szkła, soli glinowo-krzemowo-sodowych, borowych, litowych, tlenków metali ciężkich oraz materiałów syntetycznych (ceramika), hydroksyapatyt oraz silikaty.

Substancja wiążąca kompozytu została wynaleziona, aby wyeliminować konieczność wykonywania zaczepów retencyjnych w postaci nacięć w zdrowej tkance zęba oraz aby stworzyć jak najściślejsze połączenie szkliwa i zębiny z materiałem złożonym, zapobiegając tworzeniu się szczeliny brzeżnej i mikroprzecieku [1].

Ze względu na sposób utwardzania materiały kompozytowe można podzielić na:

- utwardzane chemicznie (chemoutwardzalne)
- utwardzane światłem (światłoutwardzalne)
- utwardzane za pomocą podwyższonej temperatury, a nawet zwiększonego ciśnienia (termoutwardzalne).

<u>*Materiały kompozytowe utwardzane chemicznie*</u> są spotykane w postaci **dwóch past** umieszczonych w strzykawkach lub innych pojemnikach, które należy ze sobą połączyć. Ten rodzaj materiałów jest stosowany przez stomatologów w przypadku wykonywania wypełnień w okolicy brzegu dziąsła w obszarach stycznych, aby zminimalizować w krytycznym rejonie skurcz polimeryzacyjny. Proces utwardzania zachodzi w obecności nadtlenku benzoilu, który jest inicjatorem, oraz aminy aromatycznej, działającej jako przyspieszacz. Polimeryzacja jest zapoczątkowana przez rodniki powstające w wyniku reakcji między nadtlenkiem benzoilu a aminą aromatyczną.

<u>*Materiały kompozytowe utwardzane wiązką światła*</u> produkowane są w postaci **jednej pasty** zawierającej układ fotoinicjujący. Stosowane są jako wypełnienia stałe ubytków zębów tylnych. Utwardzanie następuje po naświetleniu skupioną wiązką światła o długości fali 470 nm. W materiałach tego typu inicjator wprowadzany jest do kompozycji fabrycznie, co warunkuje jego równomierne rozłożenie, a aktywacja następuje poprzez wzbudzenie fotonami. Dzięki temu, że fotony rozchodzą się liniowo, najszybciej aktywacji ulegają partie materiału położone najbliżej źródła światła. Propagacja łańcuchów rozchodzi się liniowo od kierunku padania promieni, wskutek czego skurcz materiału następuje w jego stronę.

Cechy materiałów światłoutwardzalnych:

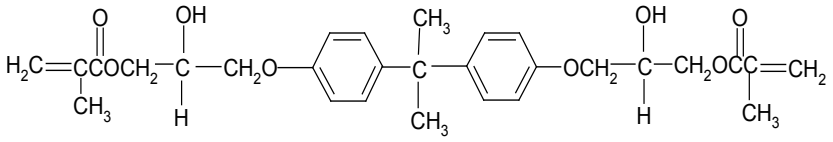
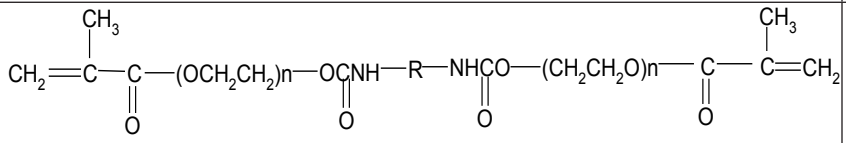
- są trwalsze od materiałów chemoutwardzalnych
- trudniej ulegają przebarwieniu
- posiadają minimalną porowatość.

<u>*Materiały termoutwardzalne*</u>. Utwardzanie polimerów na gorąco zachodzi przy zastosowaniu różnych inicjatorów, takich jak: nadtlenki, kwasy nadtlenowe, alifatyczne związki azowe i benzopinakole. Reakcja przebiega w wysokiej temperaturze powodując rozpad związków na rodniki katalizujące polimeryzację. Materiały te mają praktyczne zastosowanie w wykonywaniu wkładów przygotowanych metodą pośrednią oraz w protetyce [2].

1.2 Polimery stosowane do wytwarzania wypełnień stomatologicznych

Dwoma najczęściej stosowanymi w kompozytach oligomerami są 2,2-bis[4(2-hydroksy-3-metakryloksypropoksy)fenyleno]propan, zwany również monomerem Bis-GMA oraz dimetakrylan uretanowy, oznaczany jako UDMA. Są one wytwarzane poprzez akrylowanie odpowiednich żywic epoksydowych (monomer Bis-GMA) lub poprzez akrylowanie żywic uretanowych zakończonych grupami hydroksylowymi (monomer UDMA) (Tab. 1). Oligomery te mają w swojej cząsteczce aktywne nienasycone wiązania węglowe na obu końcach

Tabela 1 Oligomery stosowane w stomatologicznych materiałach kompozytowych
Table 1 The oligomers used in dental composite materials

Oligomer	Wzór chemiczny	Nazwa chemiczna
Bis-GMA		2,2-bis[4(2-hydroksy-3-metakryloksypropoksy) fenyleno]propan
UDMA		dimetakrylan uretanowy

łańcucha, umożliwiające przeprowadzenie dodatkowej polimeryzacji. Niektóre preparaty zawierają w swoim składzie zarówno Bis-GMA, jak i UDMA. Lepkość oligomerów, zwłaszcza Bis-GMA, jest tak duża, że kompozycje wymagają dodania rozpuszczalnika, a wymaganą konsystencję o dużej lepkości uzyskuje się przez wprowadzenie do układu napełniacza. Opracowano nowe monomery, aby zmniejszyć kurczliwość i wewnętrzne naprężenie w wypełnieniu stomatologicznym, będące następstwem skurczu występującego w trakcie polimeryzacji.

Sukces Bis-GMA jest zdeterminowany przede wszystkim jego właściwościami fizykochemicznymi. Jako duży, dwufunkcyjny makromer charakteryzuje się stosunkowo niewielkim skurczem polimeryzacyjnym (ok. 6%), jak również szybko ulega procesowi utwardzenia na skutek wolnorodnikowej reakcji polimeryzacji. Kompozyty oparte na Bis-GMA mają dobre właściwości mechaniczne, wykazując przy tym niewielki stopień polimeryzacji wiązań podwójnych, tworzących przestrzenną sieć polimerową.

Żywice Bis-GMA dostępne są jako materiały chemo- oraz światłoutwardzalne. Znane są również substancje o dualnym mechanizmie utwardzania. Żywice tego typu są dostępne w kartuszach, co znacznie ułatwia ich przygotowanie i aplikację. Do zalet tych materiałów należy zaliczyć również szeroką gamę dostępnych kolorów, łatwość wykonywania uzupełnień oraz odporność na ścieranie. Wadą ich jest kruchość, podatność na złamanie oraz słaba polerowalność. Bardzo istotnym, często poruszanym tematem jest domniemana szkodliwość bisfenolu A, służącego do otrzymywania makromeru Bis-GMA, w kompozycjach stomatologicznych.

Uretanodimetakrylan UDMA charakteryzuje się mniejszą lepkością niż Bis-GMA. Wykazuje natomiast większą lepkość w porównaniu do innych kopolimerów oraz monomerów, co jest spowodowane obecnością wiązań wodorowych, wytwarzanych między grupami iminowymi -NH- oraz grupami karbonylowymi >C=O. Kompozyty, w których skład wchodzą tylko monomery dimetakrylanu uretanu UDMA, wykazują lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu z kompozytami produkowanymi z monomerów Bis-GMA.

Żywica UDMA jest matrycą żywiczną, występującą w wielu współczesnych materiałach kompozytowych do wypełnień zębów. W materiałach do uzupełnień tymczasowych nie ma cząsteczek wypełniacza, dlatego posiadają one większą płynność. Żywice te mają dużą wytrzymałość na złamania i charakteryzują się niską temperaturą reakcji egzotermicznej. Wadą ich jest słaba integralność brzeżna i słaba polerowalność [1-5].

1.3 Wypełniacze nieorganiczne wchodzące w skład wypełnień stomatologicznych

Wypełniacze to faza nieorganiczna na bazie dwutlenku krzemu w postaci krystalicznego kwarcu, oraz napełniacze ze szkła, soli glinowo-krzemowo-sodowych, borowych, litowych i tlenków metali ciężkich. Wypełniacze pełnią funkcję wzmacniacza materiału, zmniejszają kurczliwość, nie przepuszczają promieni rentgenowskich oraz zmniejszają współczynnik rozszerzalności cieplnej. Są bezbarwne, odporne na wodę i na rozpuszczalniki chemiczne w warunkach środowiska jamy ustnej. Są również bardzo twarde i nietoksyczne.

Wypełniacze można podzielić na dwie grupy: mikrowypełniacze i makrowypełniacze.

Makrowypełniacze (zwane obecnie *mikrowypełniaczami*) stanowią zmielone, zgniecione i przesiane cząsteczki minerałów kwarcu i szkła. Rozmiar cząsteczek waha się od 5 do 30 µm, a w przypadku materiałów hybrydowych od 0,5 do 8 µm. Napełniacze szklane nie przepuszczają promieni owania rentgenowskiego na skutek dodawania do szkła baru, strontu, lantanu lub bizmutu, ale mogą zmienić właściwości kompozytu. Po pewnym czasie w wyniku ścierania i wypadania cząsteczek makronapełniacza powstają ubytki na powierzchni wypełnienia. W porach osadzają się barwniki pokarmowe, krwiopochodne, bakteryjne, przemysłowe, polekowe oraz mikroosady powodujące przebarwienie wypełnienia.
Mikrowypełniacze (zwane obecnie *nanowypełniaczami*) to sferyczne cząsteczki dwutlenku krzemu (masa krzemionkowa) o wymiarach od 0,007 do 0,04 µm. Tworzą one żywice kompozytowe o wyjątkowo gładkich powierzchniach, ale o gorszych właściwościach wytrzymałościowych ze względu na małą zawartość napełniacza. Połączenie fazy organicznej z nieorganiczną zachodzi na drodze wprowadzenia bipolarnych silanów, czyli aktywowanych związków silanu winylu. Utworzony w ten sposób materiał cechuje się dużą wytrzymałością mechaniczną, nierozpuszczalnością w środowisku jamy ustnej oraz wysokim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, a także załamaniem światła zbliżonym do tkanek zęba [2].

1.4 Proces utwardzania o mechanizmie rodnikowym wraz z fotoinicjatorami rodnikowymi

Polimeryzacja wolnorodnikowa zachodzi zazwyczaj w przypadku nienasyconych cząsteczek zawierających wiązanie podwójne. W tego rodzaju reakcjach nie otrzymuje się żadnych produktów ubocznych. Cały proces składa się z trzech etapów: inicjacji, propagacji i terminacji. Szybkość reakcji można zwiększyć przez podwyższenie temperatury, naświetlanie, wprowadzenie do układu nadtlenków, trialkiloboranów lub innych związków chemicznych. Reakcja rozpoczyna się przez wytworzenie centrum aktywnego, którym jest wolny rodnik.
Wolne rodniki niezbędne do tego procesu powstają już w temperaturze pokojowej. Po procesie inicjacji następuje szybkie przyłączenie kolejnej cząsteczki monomeru do aktywnego rodnika, z równoczesnym przesunięciem wolnego elektronu na koniec wzrastającego łańcucha. Etap propagacji trwa do momentu wyczerpania się aktywnej formy monomeru. Jak pokazano w poniższych przykładach, terminacja może nastąpić według różnych schematów. *M* oznacza jednostkę podstawową, a *n* i *m* odpowiadają liczbie poszczególnych merów.
Polimeryzacja wolnorodnikowa może zostać zahamowana przez wprowadzenie jakiejkolwiek substancji mogącej reagować z wolnym rodnikiem. Wówczas następuje zmniejszenie szybkości etapu inicjacji i zwiększenie szybkości etapu terminacji. Zmniejszenie szybkości reakcji inicjacji powoduje zahamowanie całego procesu polimeryzacji, natomiast zwiększenie szybkości reakcji terminacji zmniejsza stopień polimeryzacji, a tym samym masę cząsteczkową produktu końcowego. Substancjami powodującymi spowolnienie, a nawet zahamowanie procesu polimeryzacji są: hydrochinon, eugenol oraz duże ilości tlenu. Nawet niewielka ilość hydrochinonu dodana do układu zapobiega jego przedwczesnej polimeryzacji, a tym samym zwiększa trwałość obecnych w nim monomerów.
Polimeryzacja na przykładzie żywicy Bis-GMA jest bardziej złożona, ponieważ żywica jest tutaj oligomerem; na obu końcach jej łańcucha znajdują się reaktywne wiązania podwójne, czego efektem jest polimer o silnym usieciowieniu. Polimeryzacja zostaje zainicjowana przez wolne rodniki wytworzone w układzie amina/nadtlenek benzoilu lub przez naświetlanie światłem widzialnym mieszaniny aminy oraz diketonu. Polimeryzacja zainicjowana światłem jest bardzo często stosowana w stomatologii. Stopień konwersji waha się w granicach od 65% do 80%, podczas gdy procesy inicjowane chemicznie dają stopień konwersji ok. 60-75%.
Fotoinicjatory to związki, które absorbując promieniowanie ulegają dysocjacji na wolne rodniki. Najczęściej jako źródło energii potrzebnej do dysocjacji wiązania w cząsteczce inicjatora wykorzystuje się promieniowanie UV. Promieniowanie to powoduje szybki rozpad na rodniki wielu grup związków trudno ulegających dysocjacji termicznej.
Fotoinicjatory polimeryzacji rodnikowej możemy podzielić na:
1. inicjatory fotodysocjujące – które na skutek fotodysocjacji wytwarzają rodniki inicjujące polimeryzację (I rodzaju)
2. fotoinicjatory z przeniesieniem atomu wodoru (II rodzaju)

3. fotoinicjatory inicjowane z przeniesieniem elektronu – które wytwarzają rodniki mogące zapoczątkować polimeryzację w wyniku przeniesienia elektronu od cząsteczki donora do cząsteczki akceptora.

Inicjatory fotodysocjujące

Należą do nich między innymi substancje zawierające wiązanie nadtlenkowe (-O-O-) (np. nadtlenek benzoilu) lub ugrupowanie diazowe (-N=N-) (np. AIBN (2,2'-azobis(izobutyronitryl)). W temperaturze pokojowej wolne rodniki powstają w reakcji inicjatorów, takich jak trzeciorzędowe aminy czy kwas sulfinowy z organicznymi nadtlenkami. Rodniki reagują z monomerem, uruchamiając reakcję łańcuchową (etap propagacji), która kończy się wraz z wyczerpaniem monomerów oraz rekombinacją rodników (etap terminacji).

Fotoinicjatory z przeniesieniem atomu wodoru

Fotoindukowany proces przeniesienia atomu wodoru polega na oderwaniu atomu wodoru, przez fotoinicjator (akceptor) znajdujący się we wzbudzonym stanie trypletowym, od związku będącego donorem. Do akceptorów należą: benzofenon, keton Michlera, pochodne tioksantonu, antrachinon oraz kamforochinon. Wśród donorów atomu wodoru wyróżniamy: alkohole, etery, aminy, tiole, sulfidy oraz fenole.

Inicjowanie z przeniesieniem elektronu

Proces fotoindukowanego, międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu jest endotermicznym procesem przeniesienia energii, w którym pochłonięty kwant promieniowania inicjuje przeniesienie elektronu z cząsteczki -donora elektronu do cząsteczki -akceptora elektronu. Przykładami są: bezwodnik maleinowy i styren [6, 8].

1.5 Lampy półprzewodnikowe (lampy LED)

Lampy te zostały wprowadzone komarcyjnie na rynek w latach dziewięćdziesiątych XX wieku. Ich cechą charakterystyczną jest wąskie widmo emisyjne, madające swoje maksimum w zakresie zbliżonym do 468 nm. Lampy ledowe zużywają małą ilość energii, nie powodując znacznego wzrostu temperatury tkanek zęba podczas polimeryzacji. Pierwsza generacja tych lamp nie została zaakceptowana przez lekarzy dentystów, ponieważ nie zawsze zapewniały pełną polimeryzację kompozytu o wymaganej klinicznie grubości warstwy 2-2,5 mm. Problemy te dotyczyły szczególnie utwardzania materiałów kompozytowych o małej przezierności i dużym nasyceniu barwnika, a wynikały ze zbyt małej mocy światła emitowanego przez te lampy.

Na początku XXI wieku wprowadzono kolejną generację lamp diodowych. Ich cechą charakterystyczną jest znacznie większa wydajność diod elektroluminescencyjnych, co sprawia, że moc emitowanego przez nie monochromatycznego światła przekracza 1000 mW/cm^2. Zużywają one, podobnie jak pierwsza generacja, małą ilość energii oraz wykazują bardzo dobrą stabilność intensywności naświetlania.

Z opublikowanych prac, mających na celu porównanie właściwości lamp polimeryzacyjnych z żarówkami halogenowymi oraz z lampami na bazie LED, wynika, że czas efektywnej pracy lamp halogenowych jest określany na ok. 50 godzin, podczas gdy lamp z LED na ok. 10000 godzin. Spektrum lamp LED jest lepiej dostosowane do obecnie stosowanych fotoinicjatorów. Większa selektywność promieniowania emitowanego przez urządzenia LED pozwoliła na zredukowanie natężenia światła od 40% do 70% w czasie utwardzania materiałów kompozytowych. Cecha ta, w połączeniu z brakiem promieniowania podczerwonego i czerwonego, ma istotne znaczenie dla ograniczenia wzrostu temperatury tkanek zęba podczas polimeryzacji. Kolejną cechą lamp diodowych jest ich niewielkie zapotrzebowanie energetyczne i wynikająca z tego możliwość zaopatrzenia ich w niewielkie akumulatory, co oznacza wyeliminowanie kabla zasilającego, a to ma ogromne znaczenie dla komfortu pracy. Jedną z ważniejszych ról w popularyzacji tego typu urządzeń odgrywa zapewne znacznie niższa cena niż w przypadku lamp plazmowych. W tego typu lampach, podobnie jak w lampach halogenowych, istnieje możliwość skorzystania z programu „łagodnego startu" oraz trybu pulsacyjnego. System „łagodnego startu" polega na rozpoczęciu polimeryzacji światłem o stosunkowo małym natężeniu, które sukcesywnie wzrasta podczas cyklu pracy urządzenia. Opisane cechy mogą spowodować, że w przyszłości lampy te staną się najchętniej stosowanym źródłem światła polimeryzacyjnego, używanego do utwardzania kompozytów stomatologicznych [2, 7, 8-11].

Do najnowszych lamp LED należą: Elipar Freelight 2 (3M ESPE), Smartlight PS, Enalux (Micerium), Demi (Kerr), Elipar S 10 (3M ESPE) oraz Demetron A.2 (Kerr).

LITERATURA

[1] Ilewicz L., Materiały do wypełnień we współczesnej dentystyce odtwórczej, Wydawnictwo Medica Press, Bielsko-Biała, 2003.
[2] Craig R. G., Materiały stomatologiczne, Elsevier Urban & Partner, Wrocław, 2008.
[3] Pietrzyk M., Materiałoznawstwo w propedeutyce stomatologii, Pomorska Akademia Medyczna, Szczecin, 1998.
[4] Jańczuk Z., Stomatologia zachowawcza. Zarys kliniczny, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 2004.
[5] Wilson H., Materiały stomatologiczne i ich kliniczne zastosowanie, Wydawnictwo Medyczne Sanmedica, Warszawa, 1995.
[6] Tomankiewicz M., Materiały kompozytowe i szklano-jonomerowe w praktyce stomatologicznej, Wydawnictwo Czelej, Lublin, 2002.
[7] Maj R., Maj A., Lampy polimeryzacyjne, Mag. Innowacyjny gabinet.
[8] Dudzik K., Iwanicka-Grzegorek E., Lampy polimeryzacyjne stosowane w stomatologii – rodzaje, zastosowanie i mechanizm polimeryzacji, Nowa Stomatologia, 2009.
[9] Świderska J., Czech Z., Świderski W., Kowalczyk A., Reducing of polymerization shrinkage by application of UV curable dental restorative compositions, Polish Journal of Chemical Technology 16, 3, 2014, 51-55.
[10] Malara P., Czech Z., Świderski W., The effect of the curing time and the distance from the light source on hardness of Methacrylate and Silorane resin-based dental composite materials, Archives of Materials Science and Engineering, 70, 1, 2014, 28-38.
[11] Malara P., Czech Z., Świderski W., The influence of light curing parameters on wear resistance of selected resin-based dental composites, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 62, 2, 2014, 62-71.