

Kompozitní materiály ve stomatologii

Chemie, složení, vlastnosti

Antonín Tichý, Pavel Bradna

Stomatologická klinika

1. lékařská fakulta, Karlova Univerzita, Praha, Česká republika, 2022

Názvosloví: **kompozitní materiály**, pryskyřičné kompozity (resin composites), **kompozit/ty**, *kompozita*

Co jsou to kompozity?

Heterogenní materiály, složené ze dvou a více *oddělených* fází, které mají *rozdílné chemické, fyzikální a mechanické* vlastnosti, tvořících **matrici** a **plnivo/výztuž**.

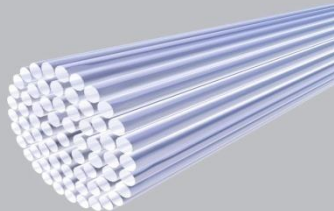
Nový materiál získá vlastnosti
nedosažitelné a přesahující vlastnosti
každé jednotlivé složky

Hlavní části kompozitních materiálů:

- polymerní matrice (matrix, v techn. aplikacích pojivo)
- výztuž - plnivo (fillers)/(vlákna)
pokrytá vazebným činidlem (coupling agents, sizing)

Typy kompozitů

- Částicové (particulate) kompozity - beton, výrobky pro aut. průmysl, sport atd. Ve stomatologii výplňové, dostavbové a fixační.
- Vláknové kompozity „**F**ibre **R**einforced **C**omposites“ (FRC) – dřevo, kosti, skelné/uhlíkové/aramidové lamináty. Ve stomatologii dlahovací, nosné části můstků, čepy.



Funkce jednotlivých částí:

Matrice - stabilizuje polohu částic plniva
- přenáší mechanické zatížení na plnivo
- chrání plnivo před poškozením vnějším prostředím

Plnivo - „nese“ zatížení působící na kompozit

Vazebné činidlo - zprostředkují přenos sil z matrice na plnivo
- usnadňují rozptýlení plniva v monomerech

A. Matrice - dimethakrylátové monomery, iniciátory, stabilizátory (inhibitory polymerace)

Obecná struktura dimethakrylátových/akrylátových monomerů



Vyšší molární hmotnost — snížené polymerační smrštění
ca. 5-6 obj. % díky rigiditě skeletu, menšímu množství 2 vazeb
v objemové jednotce

**vysoký stupeň zesíťování-nízká eluce monomerů, vysoká
tvrdost a pevnost, ale výrazná křehkost**

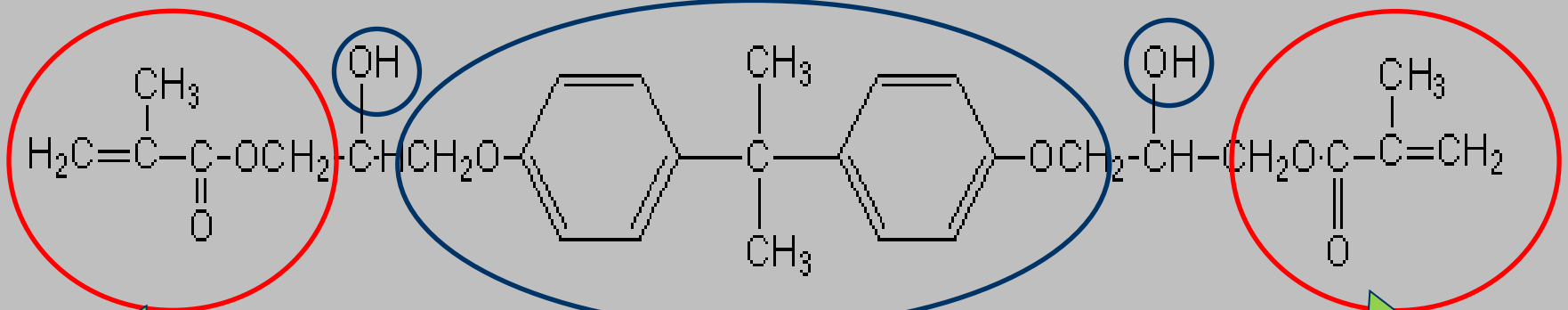
Nejčastěji používané dimetakrylátové monomery

1. BIS-GMA - (2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methakryloyloxypropoxy)fenyl]propan) (**Bowenův monomer**)

$M_{\text{BIS-GMA}} = 512$

$M_{\text{MMA}} = 100$

Vytváří H-můstky, v jejichž důsledku se **zvyšuje viskozita** (proto snaha je blokovat)

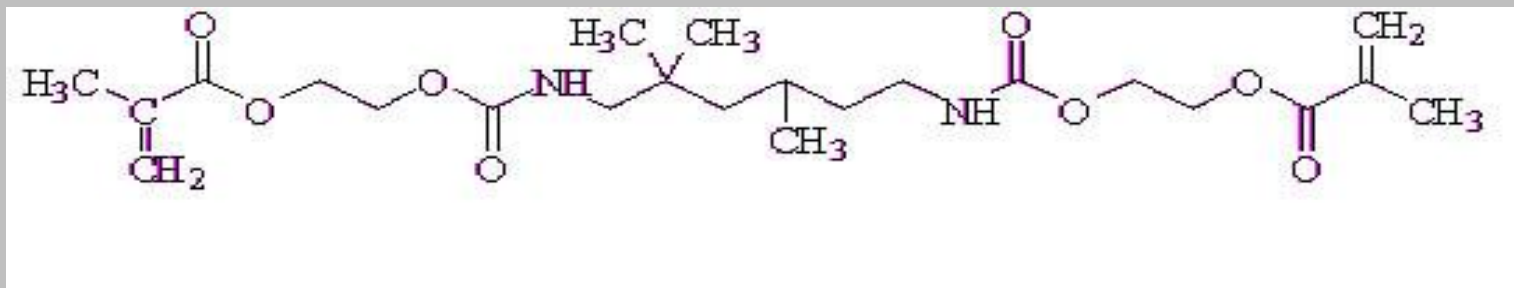


Methakr. skup

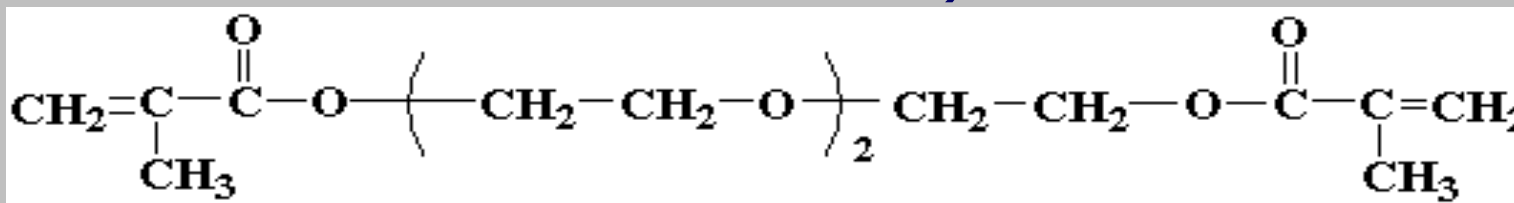
**Rigidní, málo ohebná část
i ta snižuje smrštění**

Methakr.skup

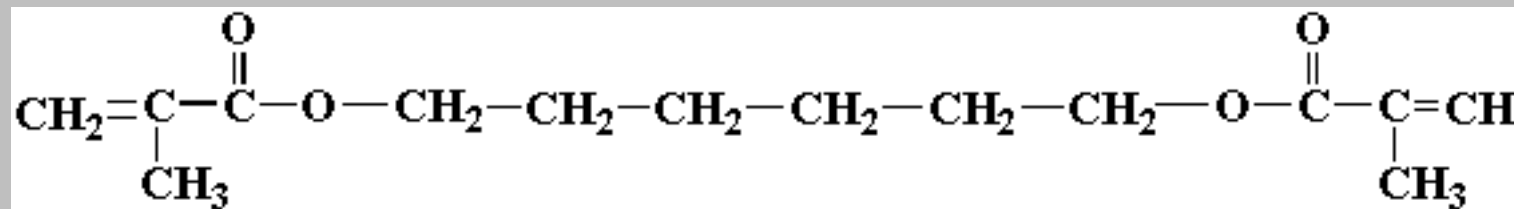
2. UDMA Urethandimethakrylát - (2,2,4-trimethylhexamethyl
-bis-(2-carbamoyl-oxyethyl)dimethakrylát - vysoká viskozita)



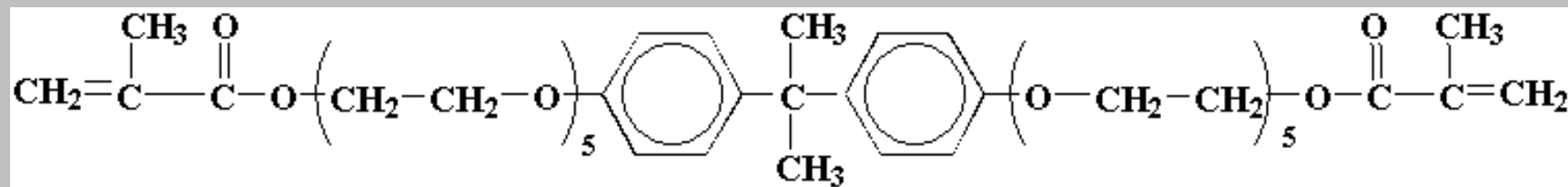
3. TEGDMA - Triethylénglykoldimethakrylát (nízká viskozita-
nízkoviskozní ředidlo)



4. HDMA - 1,6 hexandioldimethakrylát (nízká viskozita)



5. Ethoxylovaná BIS-EMA (nízká viskozita, snížený hydrofobní charakter)

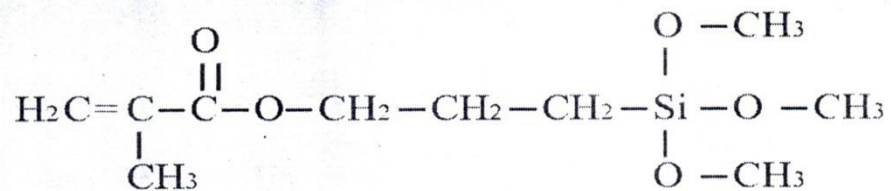


n = 1 - 5

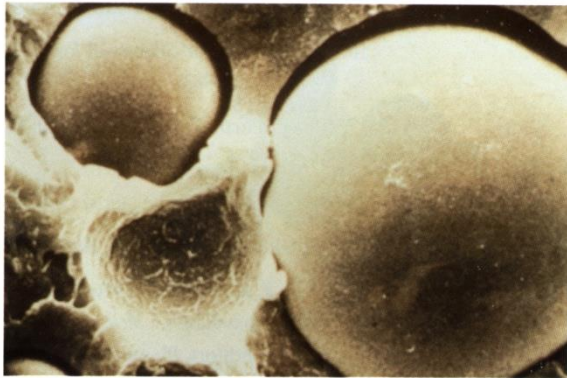
B. Plniva

Silanizací povrchově upravené: Ba-Sr sklo, Zr syntetické sklo (Zr-silica), pyrogenní SiO₂ (silica), pigmenty (dříve i křemen-velmi tvrdý - větší abraze antagonistů, zbarvování)

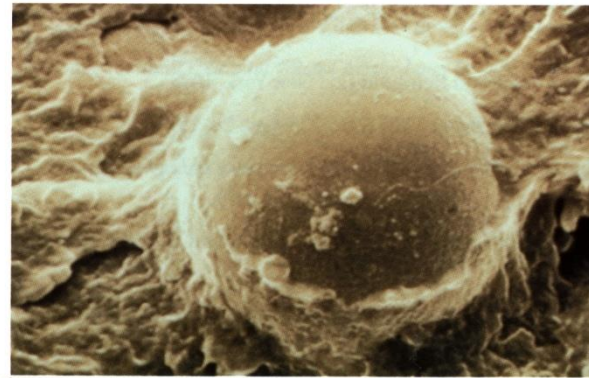
C. Vazebná činidla



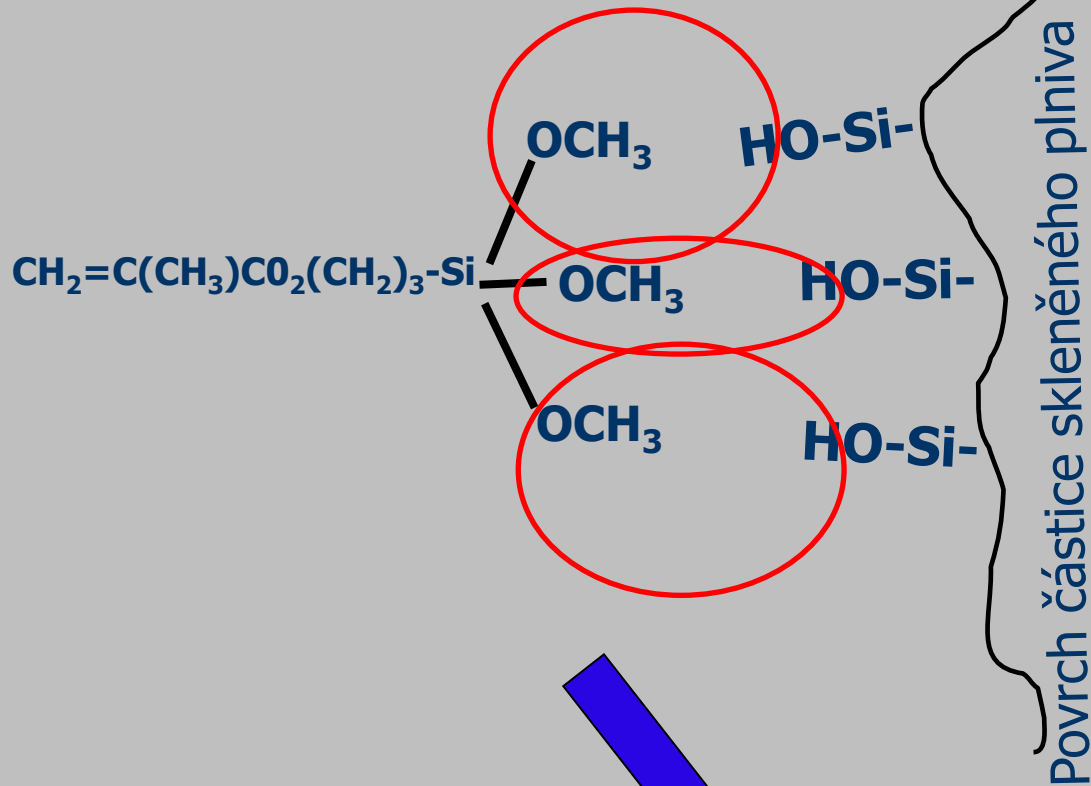
γ -methakryl-oxypropyltrimethoxysilan (A 174)



Neupravený povrch

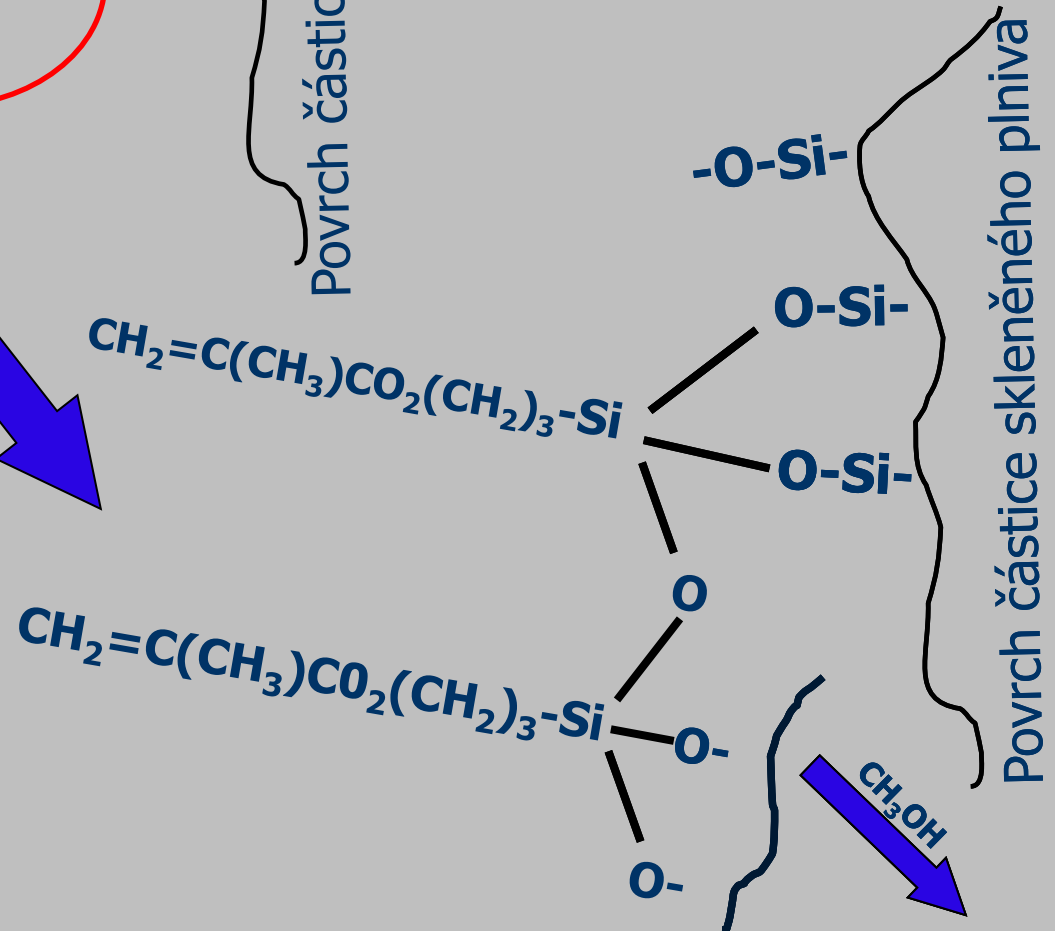


Upravený povrch



1. Hydrolýza metoxy skupin a jejich reakce se silanolovými skupinami na povrchu částic plniva (za uvolňování metanolu)

2. Kopolymerizace molekul silánu s monomery vytváří pevnou a stabilní vazbu mezi částicemi plniva a matricí



Klasifikace kompozitních materiálů podle mechanismu iniciace

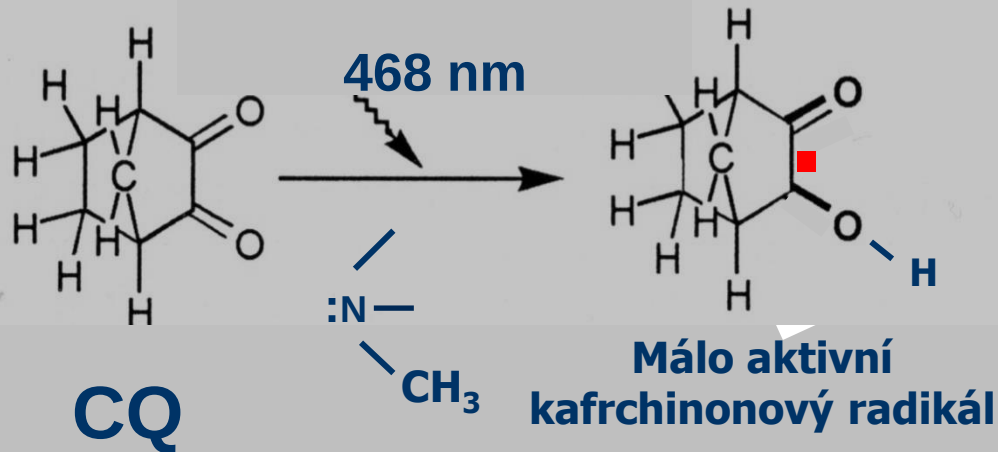
- **Světlem tuhnoucí/tvrditelné/polymerovatelné (LC cured) resins**
(jednosložkové systémy)
- **Chemicky tuhnoucí (samopolymerující/ rychle tuhnoucí, rychle polymerující/cold curing, autopolymerizing, fast curing) resins**
(dvousložkové systémy)
- **Duálně tuhnoucí (kombinace LC a „chemické“ iniciace)**
(dvousložkové systémy)

Světlem tuhnoucí systémy

Kompozitní materiály, adheziva, světlem tvrditelné sklo-ionomerní cementy, světlem tvrditelné bazální pryskyřice

Fotoiniciační systém: kafrchín (CQ), aminový koiniciátor, inhibitory

Kafrchín (CQ) světlo



**Velmi aktivní
aminový
radikál
startuje
polymeraci**

Aminové koiniciátory

2-(N,N'-dimethylamino)ethylmethakrylát (DMAEMA)

4-(N,N'-dimethylamino)ethylbenzoát (EDMAB)

Nevýhody systému CQ-amin:

CQ – je silně (kanárkově) žlutě zbarvený, obtížná příprava velmi světlých odstínů,

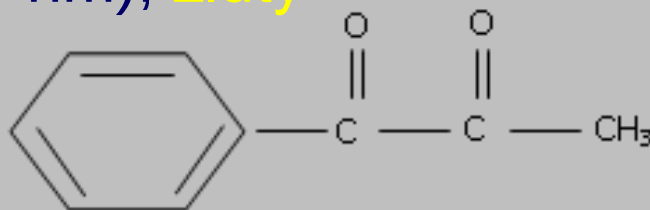
CQ – „photobleaching“ – odbarvování po ozáření světlem – změna zbarvení po polymeraci,

CQ – nízký kvantový výtěžek – tedy nízký počet generovaných radikálů,

CQ – přítomnost aminů – potenciálně rizikových pro lidské zdraví.

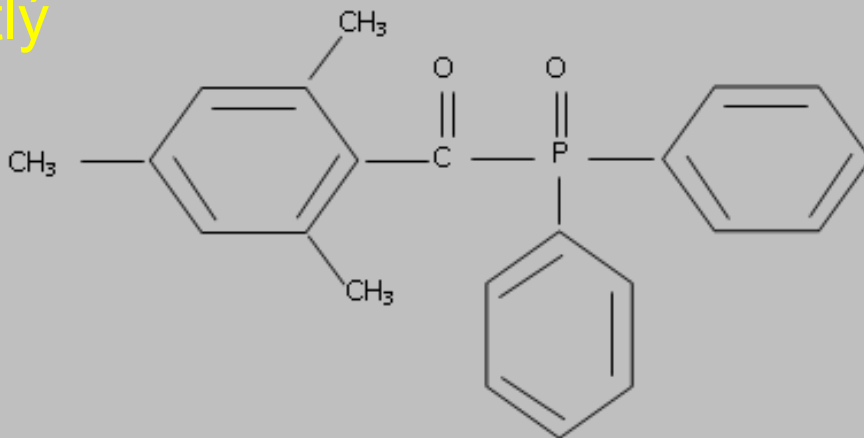
Další typy moderních fotoiniciátorů:

1-fenyl-1,2 propandion (PPD, absorpční maximum cca. 420 nm), žlutý



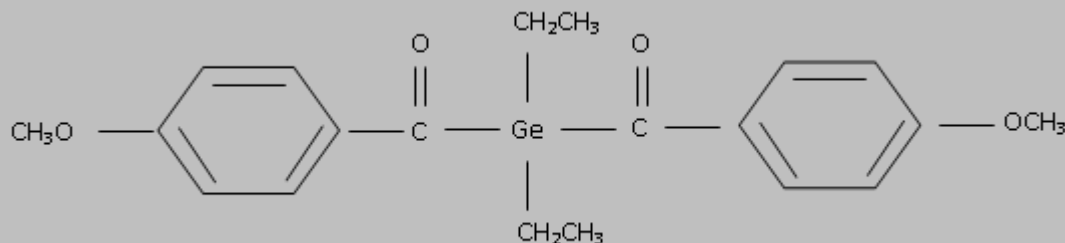
Podobně jako u CQ jen v kombinaci s aminovými koiniciátory

Lucirin TPO: 2,4,6-trimethylbenzoyldifenylfosfin oxid, zkráceně *acylfosfin oxid*, absorpce cca 370-410 nm), nažloutlý



Nevyžaduje aminový koiniciátor

Ivocerin: bis(4-methoxybenzoyl)diethyl german, absorpční maximum 360 až 420 nm, **nažloutlý**



Nevyžaduje aminový koiniciátor

Díky výrazné účinnosti Lucirinu TPO a Ivocerinu (vysoký absorpční koeficient, počet radikálů a reakční rychlosti) jsou potřebné v menších koncentracích – méně zbarvují kompozity

Poznámka: přesto moderní materiály obvykle obsahují směsi CQ, Lucirinu TPO, Ivocerinu a aminových koiniciátorů – **pokrytí širokého světelného spektra** emitovaného halogenovými lampami a **snížení vlivu ztrát krátkovlnného světla** průchodem kompozitním materiálem.

Fenolické inhibitory:

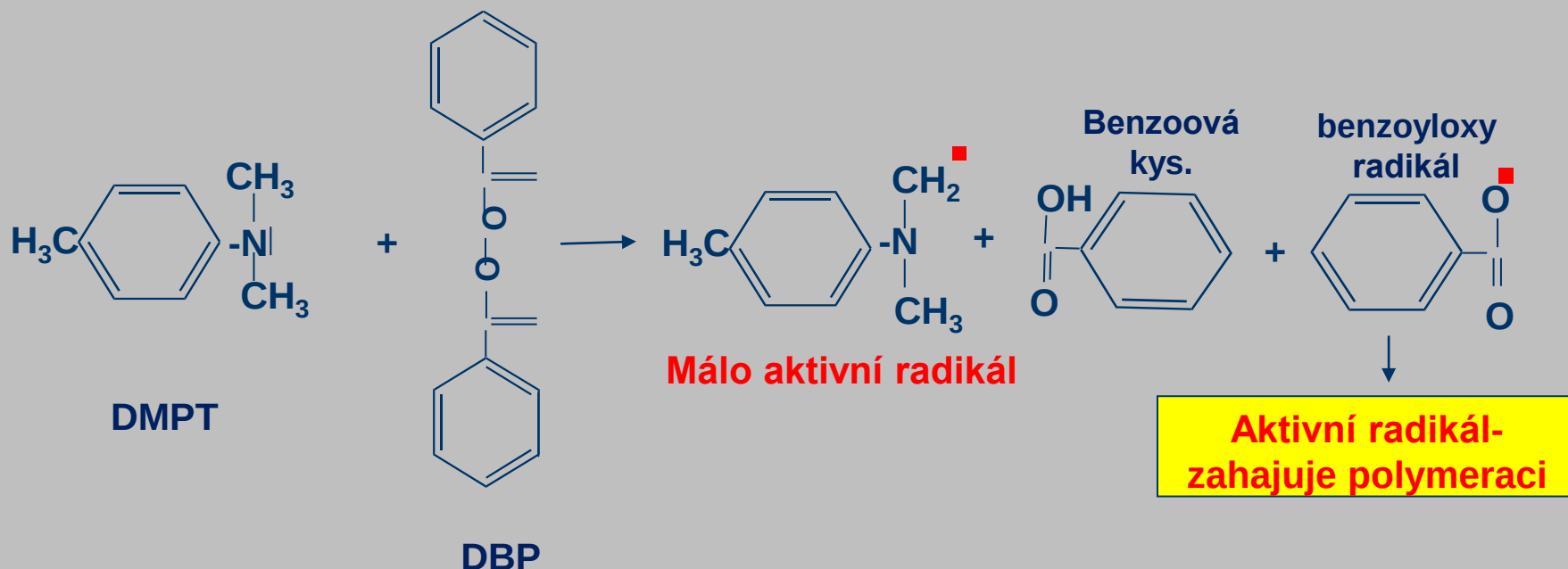
Hydrochinon (HQ),

Methoxy fenol 4-MF,

2,6-di-tertbutyl-4-methylfenol (Butyl Hydroxy Toluen - BHT).

Chemicky tuhnoucí systémy

Iniciační systém: peroxid, aminový urychlovač, inhibitory



Duálně tuhnoucí systémy

Iniciační systém: kombinace LC a chemických iniciátorů

Rozdělení kompozitů podle velikosti plniva

Typ

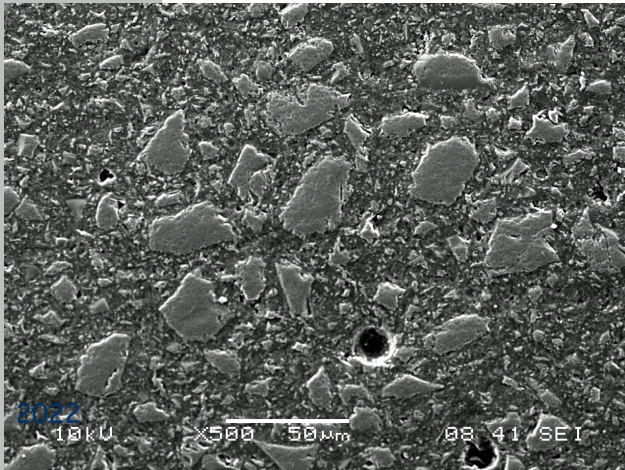
plnivo

1. Konvenční kompozity
(makrofilní, nepoužívají se)

křemen, sklo
(5 - 50 μm)



Naplnění 50-65
hmotn %



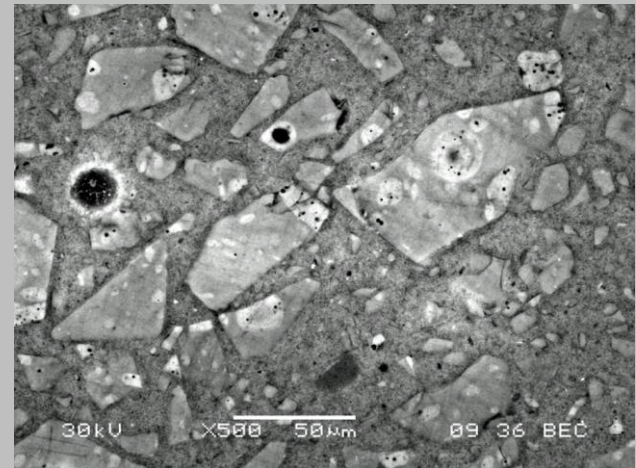
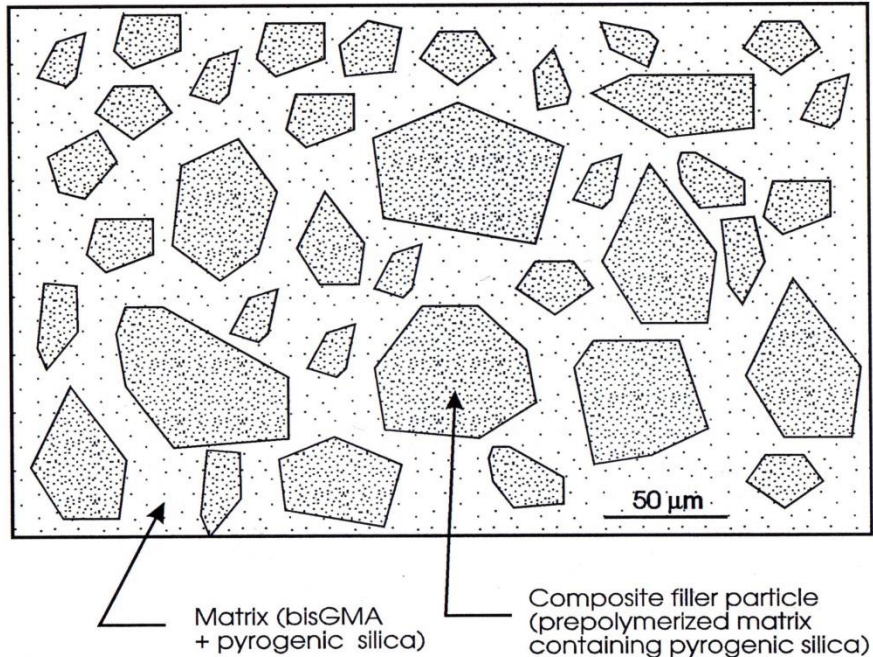
Křemen - **velmi tvrdý**, výrazná
abraze a zabarvování povrchu
kompozitu

Výběr velikosti částic plniva - cíl co největší zaplnění objemu - polydisperzní směs částic různé velikosti



2. Mikrofilní kompozity

- a) homogenní: naplněné pouze pyrogenním SiO_2 ($\sim 0.04 \mu\text{m}$)
- b) heterogenní: naplněné částicemi $1\text{--}50 \mu\text{m}$ mletého „předpolymeru“ (kompozit naplněný pyrogenním SiO_2) v matrici s obdobnými SiO_2 částicemi



Jen cca 60 obj. % plniv

Výhody: vysoce
estetický (opalescence),
snadno leštitelný

Nevýhody: menší
mechanická pevnost

3. Hybridní kompozity - mleté sklo – „small“ particle velikost částic 1 - 5 μm ,

- pyrog. SiO_2 (0,04 μm) 0-3 hmot. % (nastavení thixotropních vlastností a nelepivosti)

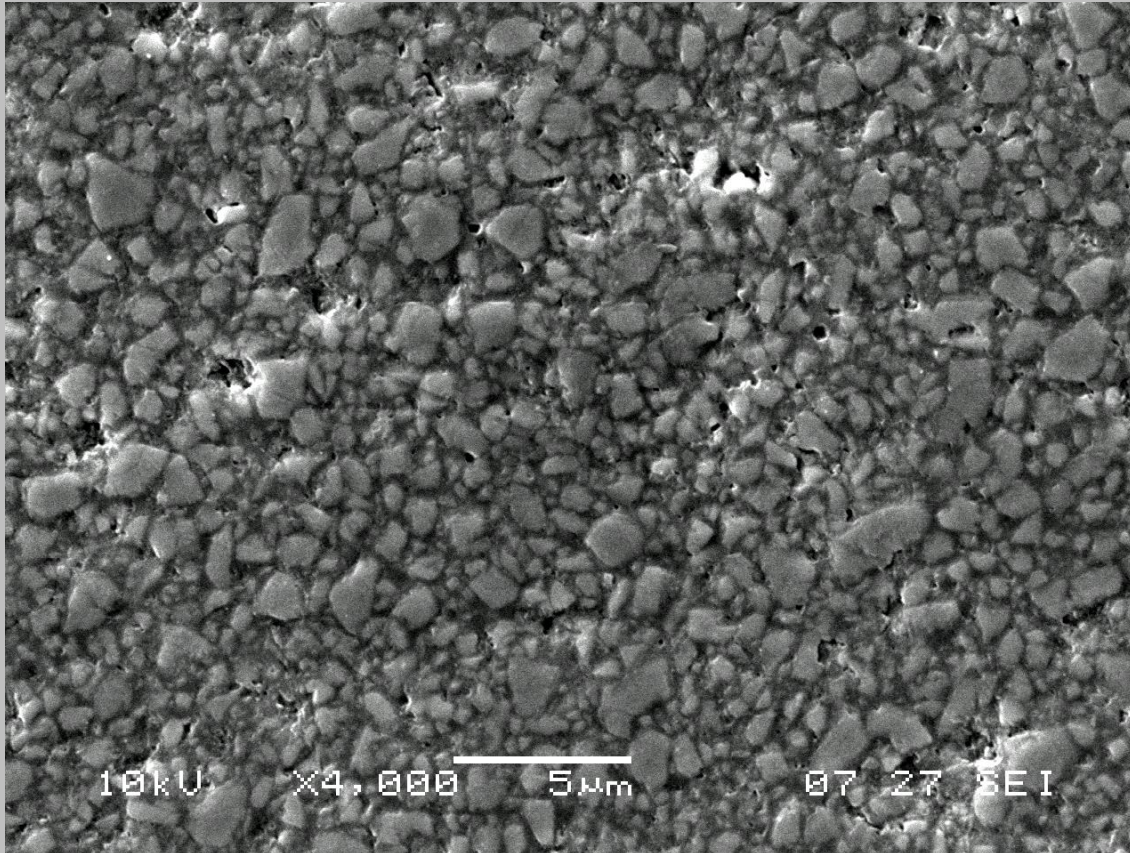
Naplnění
~ 70 hmot. %

Výhody: dobrá mechanická odolnost (spíše molárový úsek)

Nevýhody: horší estetika obtížnější leštitelnost

4. Mikrohybridní kompozity

- mleté sklo pod $1\text{ }\mu\text{m}$
- pyrog. SiO_2 5-10 hmot. %



**Naplnění 70 - 75
hmotn. %**

5. Nanokompozity/nanohybridní kompozity

1. Syntetické pravidelné nanočástice ZrO_2 , $\text{SiO}_2 \sim 10 - 40 \text{ nm}$ a jejich aglomeráty nebo ve směsi s částicemi mletého skla velikosti $1 - 3 \text{ }\mu\text{m}$

Výhody:

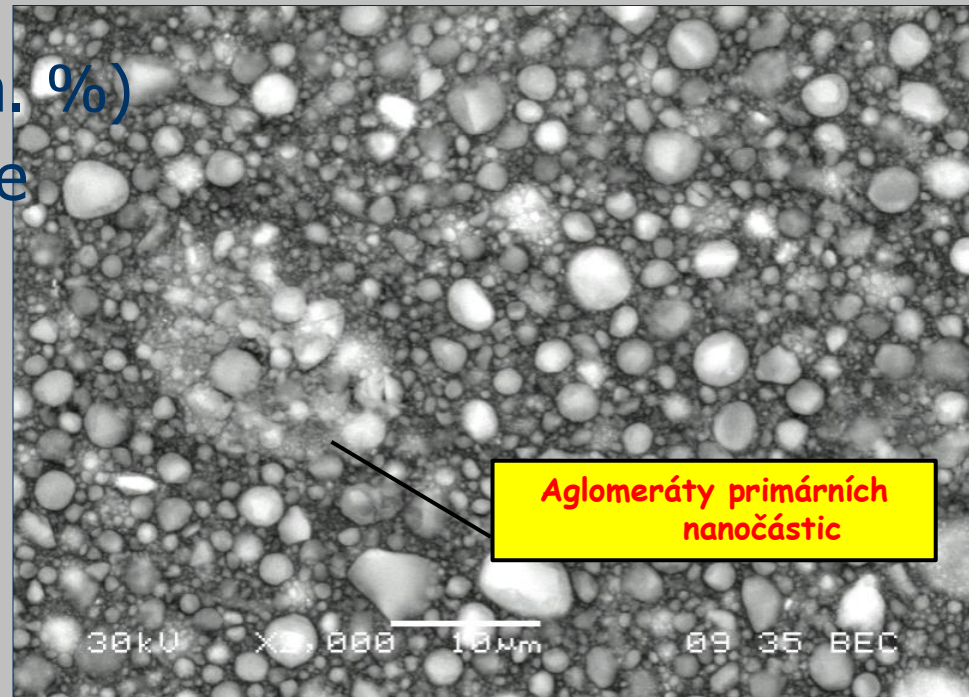
Větší stupeň naplnění (80 hm. %)

Snížená polymerační kontrakce

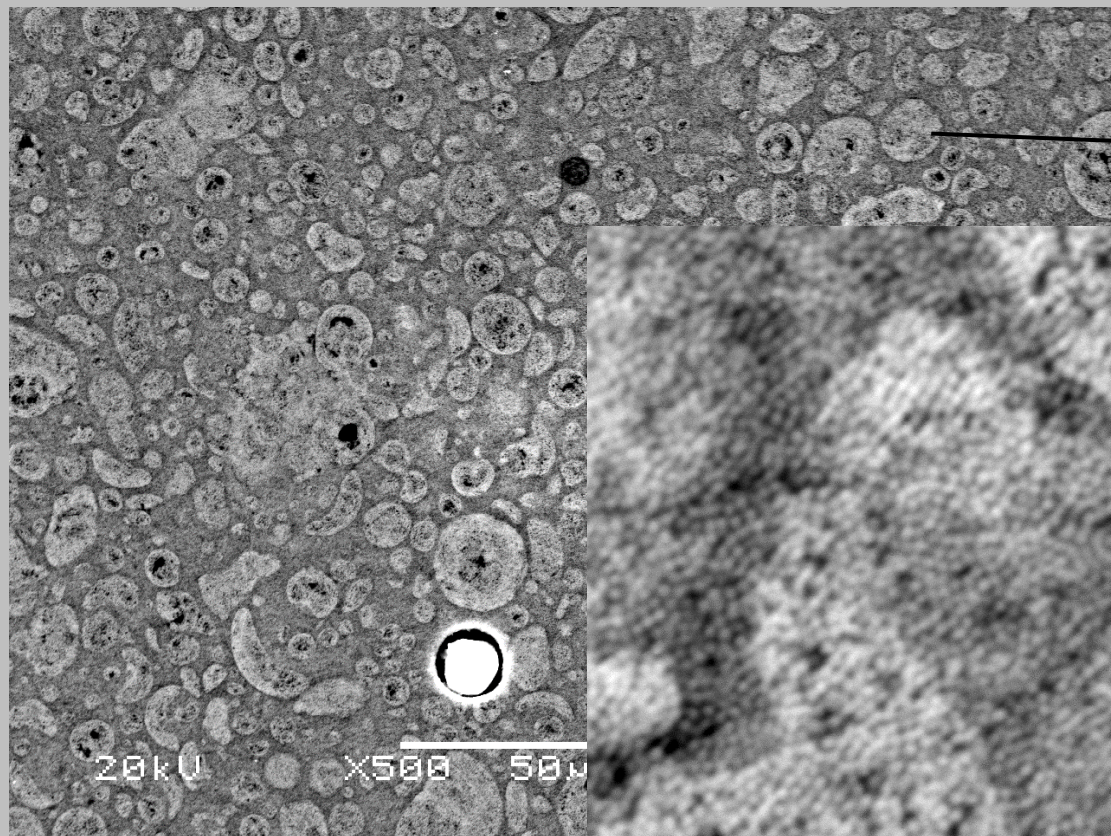
Vynikající estetické vlastnosti
(leštitelnost)

Snížená abraze

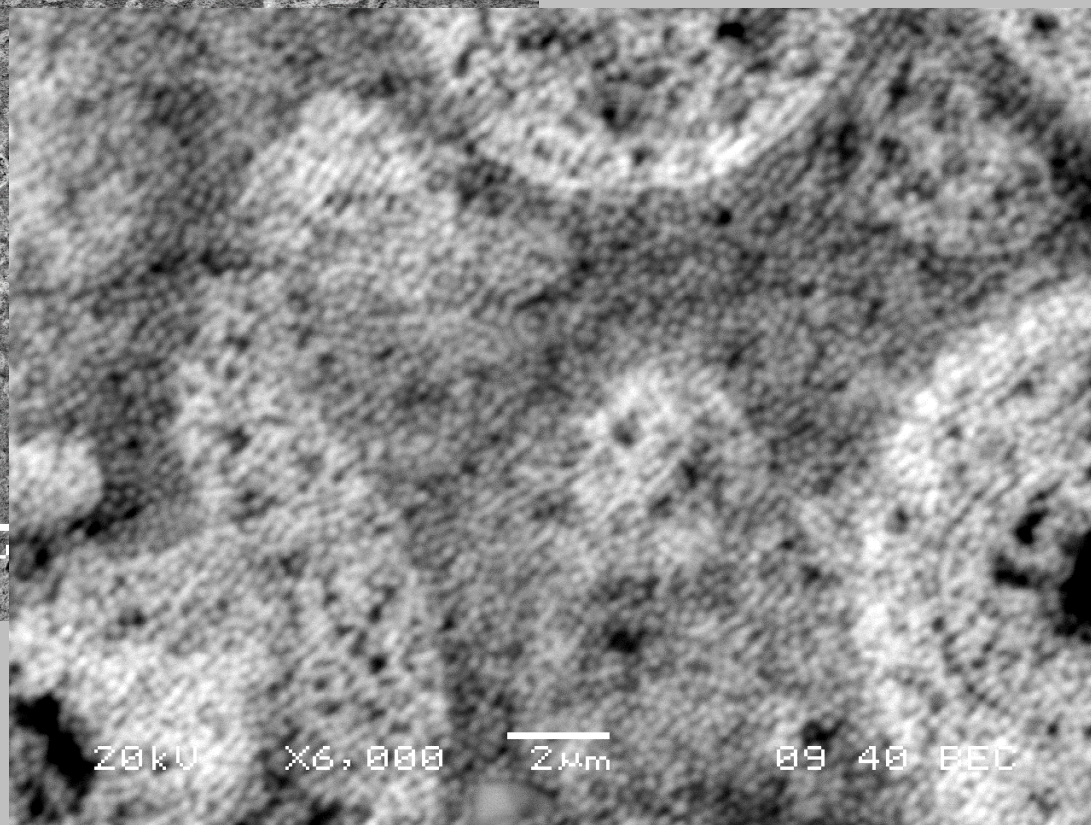
Nevýhody: Vyšší cena



2. Jiný typ: směs cca 200 nm částic a aglomerátů nanočástic



Aglomeráty primárních
nanočástic



Výhody kompozitních materiálů:

- V barvě zubů
- Vysoká mechanická odolnost, odolnost proti abrazi, tuhost
- Nízká rozpustnost v ústní dutině
- Dobré biologické vlastnosti

Nevýhody:

- Pracnost
- **Neadherují k zubním tkáním**
- **Polymerační kontrakce**
- Chybí protektivní účinek dlouhodobé eluce F iontů
- Vysoká cena

Typ a velikost částic plniva kompozitních materiálů

Typ kompozitu	Plnivo	Velikost částic [μm]
Konvenční	Ba-Sr sklo, křemen	5-50
Mikrofilní- • Heterogenní (1+2) • Homogenní (2)	1. předpolymerizát (amorfní SiO_2 $d=0,04 \mu\text{m}$) „organické plnivo“) 2. amorfní SiO_2	1-50 0,04
Hybridní	1. Ba-Sr sklo 2. amorfní SiO_2	1-5 0,02-0,04
Mikrohybridní	1. Ba-Sr sklo, syntetické Zr-Si (zirconia-silica) 2. amorfní SiO_2	<1 0,02-0,04
Nanokompozity	1. nanočástice 2. nanoklastry - aglomeráty nanočástic/mleté sklo	$\sim 0,10-0,04$ 1-10/30