

Polymerace

Syntetické polymery v zubním lékařství

Antonín Tichý, Pavel Bradna

antonin.tichy@lf1.cuni.cz, pavel.bradna@lf1.cuni.cz

Stomatologická klinika

1. LF UK a VFN v Praze, 2021

Kategorie materiálů pro zubní lékařství

- Kovové materiály - výplňové materiály (dentální amalgám), dentální slitiny - nosné konstrukce zubních náhrad, spony, ortodontické dráty, zámký, implantáty.
- Anorganické materiály - cementy, dentální keramika, sádry, zatmelovací/formovací hmoty.

Organické (polymerní) materiály

Typické aplikace polymerních materiálů v zubním lékařství

- Zubní náhrady (baze náhrad, umělé zuby)
- Výplňové a fixační materiály (kompozity, adhezivní systémy, sklo-ionomerní cementy)
- Otiskovací hmoty
- Obturační endodontické materiály
- Zařízení (špachtle, odměrky, části přístrojů)

Typy polymerních materiálů v zubním lékařství

- Přírodní polymery – gutaperča (obturační čepy), polysacharidy agar, alginátáty (otiskovací hmoty).
- Syntetické polymery – methakrylátové, silikonové polymery, polykarbonáty, polyamidy a další.

Lze je snadno modifikovat pro konkrétní použití v zubním lékařství.

O čem budeme hovořit?

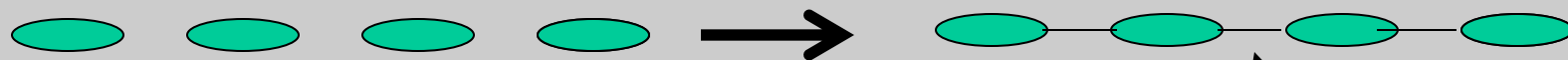
- Termíny a definice
- Struktura polymerních řetězců
- Polymerizace
- Methakrylátové polymery (polymethylmethakrylát)
- Typické dimethakrylátové monomery

Definice

Polymer - látka, jejíž molekuly (makromolekuly) se skládají z velkého počtu „POLY“ malých, opakujících se stavebních jednotek „mer“ spojených kovalentními vazbami

Molekuly mono“MERU“

„POLY“merní řetěz, makromolekula



Polymerizace/polymerace Kovalentní vazba

Poznámka o terminologii:

V zubním lékařství:

Někdy je namísto termínu **polymer** = používán pojem **pryskyřice** (resin), např. methylnmethakrylátové pryskyřice (myslí se polymer, tedy poly (methylnmethakrylát)).

ale:

i některé monomery (dvojfunkční *viskozní* dimethakryláty) jsou označovány jako **pryskyřice**.

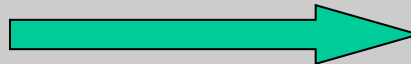
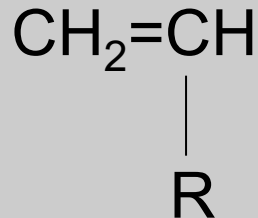
Pryskyřičné kompozity (resin composites): lépe kompozity na bázi pryskyřic, (byť technicky se jedná o polymerní kompozity).

Polymerizace = polymerace

Které parametry určují vlastnosti polymerů?

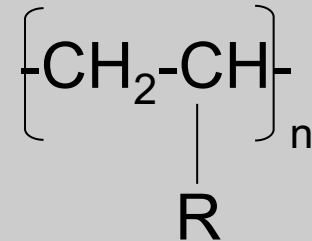
1. Chemické složení monomeru

Vinylové monomery



polymerace

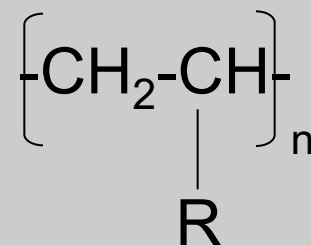
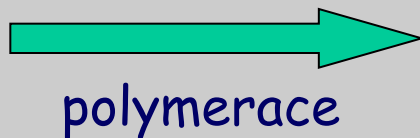
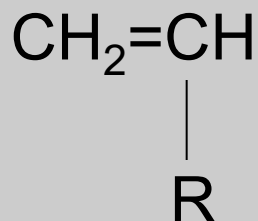
struktura vinylových polymerů



Příklady:

R = H - polyetylén (hydrofobní, semikrystalický polymer)

R = OH - poly(vinylalkohol), hydrofilní ve vodě rozpustný polymer se schopností vytvářet termoreversibilní gely díky H-vazbě

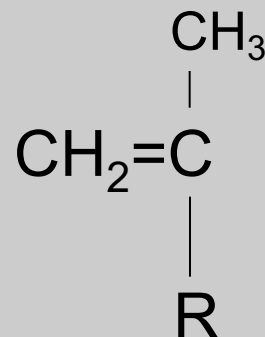
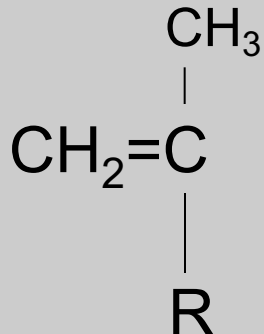


$\text{R} = \text{COOH}$ - akrylová kyselina

dobře rozpustná ve vodě

polyakrylová kyselina

dobře rozpustná ve vodě



$\text{R} = \text{COOH}$ - metakrylová i poly-
metakrylová kyselina

hůře rozpustné ve vodě

$\text{R} = \text{COOCH}_3$ - metylmetakrylát i
polymethylmetakrylát

nerozpustné ve vodě

Polymery tvořené jedním a více různými monomery:

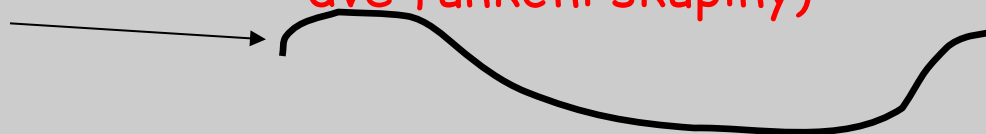
Jeden monomer - HOMOPOLYMER

Dva až tři monomery - KOPOLYMER

2. Topologie polymerních řetězců

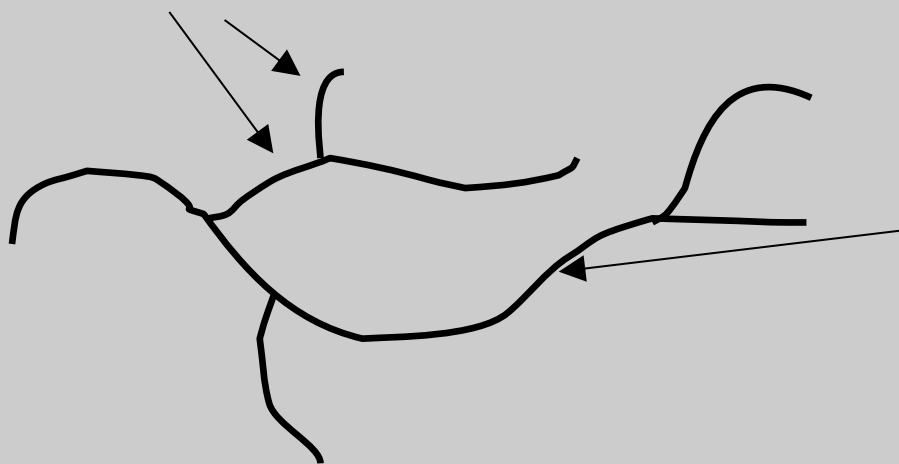
- Lineární polymery (dvojfunkční monomery=jedna 2 vazba, dvě funkční skupiny)

A-A-A-A-A-A-A-



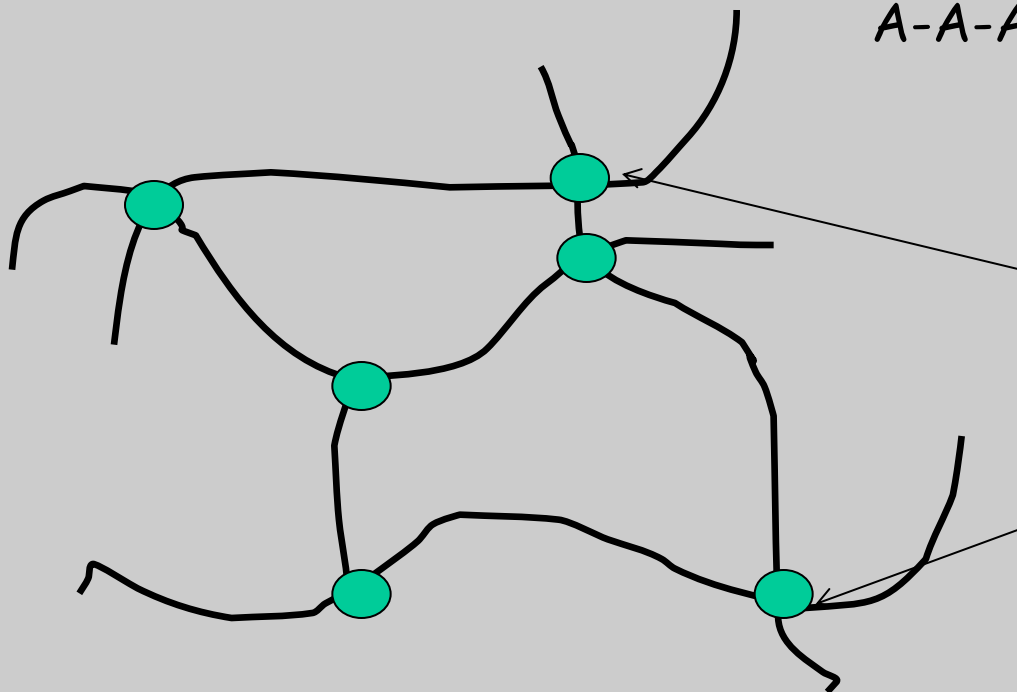
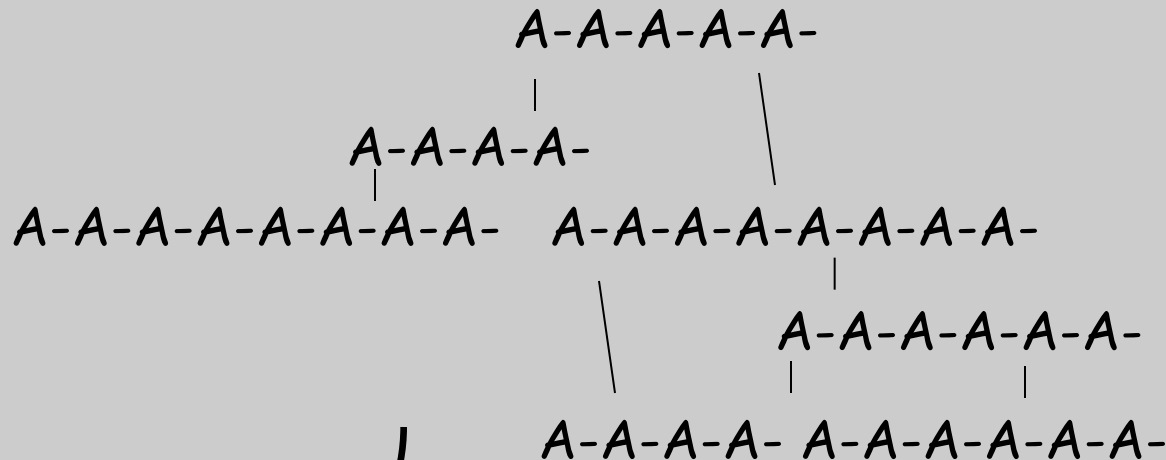
- Nelineární (větvené) polymery (vícefunkční monomery >2 funkční skupiny, $\geq$ dvojně vazby)

Větve



Lineární - základní
polymerní řetěz
(kostra řetězce)

- Zesíťované polymery - polymerní sítě



Příčné vazby (uzly, cross-links) permanentní spoje mezi jednotlivými řetězci - **omezují „nezávislý“ pohyb řetězců - zvyšují tuhost polymerů**

Vliv síťování na fyzikální vlastnosti polymerů

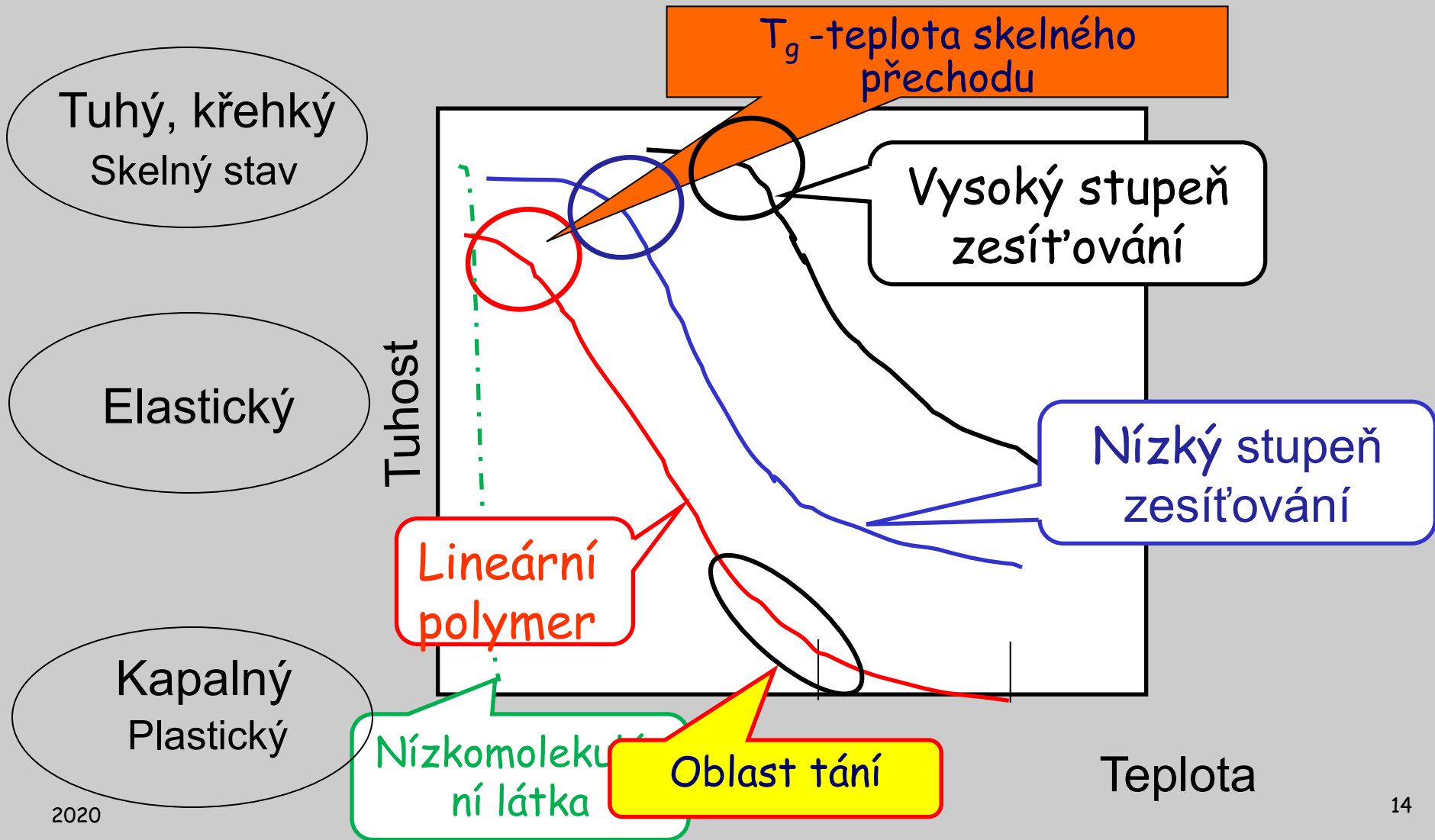
Lineární nebo větvené polymery - po zahřátí lze plasticky deformovat (tají), lze je tvářet - (obvykle rozpustné v organických rozpouštědlech)

termoplastické polymery - termoplasty

Zesíťované polymery - po zahřátí je nelze plasticky tvářet, teplem netavitelné - při zahřívání se rozkládají (nerozpustné v organických rozpouštědlech)

reaktoplasty (termosety)

Chování polymerů za různých teplot



3. Rozdělení polymerů podle distribuce monomerních jednotek v řetězci

- Jeden typ monomerních jednotek - **Homopolymer**
A-A-A-A-A-A-A- lineární/větvený

- (2-3 komonomery) - **Kopolymer**

A-B-A-B-B-B-A- statistický

A-A-A-B-B-B-B-A-A- blokový

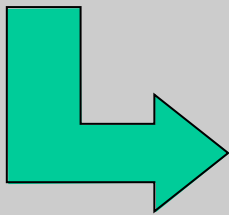
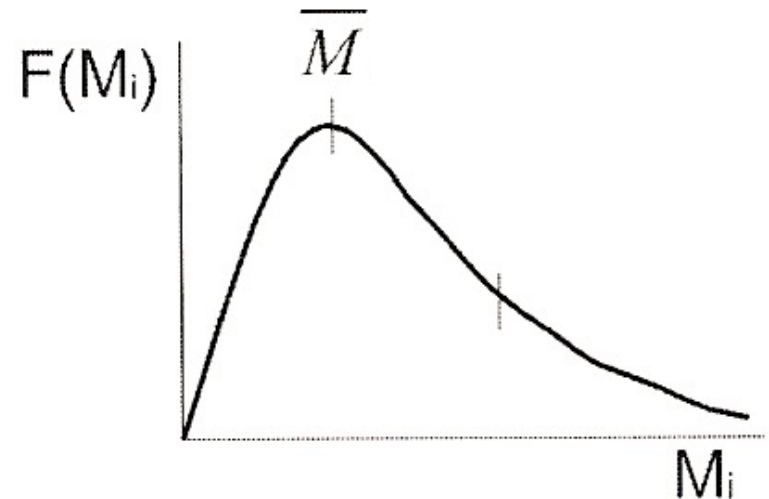
A-B-A-B-A-B-A- alternující

-A-A-A-A-A-A-A- roubovaný
|
B-B-B-B-B-B

4. Molární hmotnost polymerů

Jednoduché sloučeniny jsou tvořeny identickými molekulami = mají definovanou molární hmotnost

Molekuly polymeru se velikostí výrazně liší



Polymery jsou charakterizovány průměry molárních hmotností nebo průměry polymeračního stupně

Syntetické polymery používané v zubním lékařství

Připravují se polymeračními reakcemi:

- **Řetězová** (adiční) polymerace monomerů s dvojnými vazbami
- **Neřetězová** – kroková, postupná polymerace dvoj a více-funkčních monomerů, obvykle doprovázená uvolňováním nízkomolekulárních sloučenin (analogicky reakcím funkčních skupin např. při esterifikaci)

Řetězová polymerace

Charakteristika

- Startuje z aktivního centra (pouze aktivované molekuly jsou schopny reakce),
- π -vazba monomerů je transformována na σ -vazbu v polymeru,
- Monomerní molekuly se navazují primárně na konec rostoucího řetězce,
- Je velmi rychlá a exotermní (uvolňuje se teplo),
- Vznikají polymery vysoké molární hmotnosti,
- Obsahuje volné-nezreagované monomery.

Typy řetězových polymerací:

- **Radikálová polymerace** - aktivním centrem je volný radikál (obsahuje nepárový elektron).
- Kationtová polymerace - aktivní centrum nese kladný náboj.
- Aniontová polymerace - aktivní centrum je záporně nabité.

Neřetězová polymerace

Charakteristika

- Probíhá reakcí funkčních skupin,
- Podmínkou je přítomnost alespoň 2 funkčních skupin na monomerní jednotce,
- Molekuly libovolného monomeru mají stejnou pravděpodobnost účastnit se reakce,
- Po uskutečnění jednotlivé reakce zůstává schopnost řetězce dále růst,
- Polymery vznikají pomaleji než u adičních řetězových reakcí, mají menší mol. hmotn.

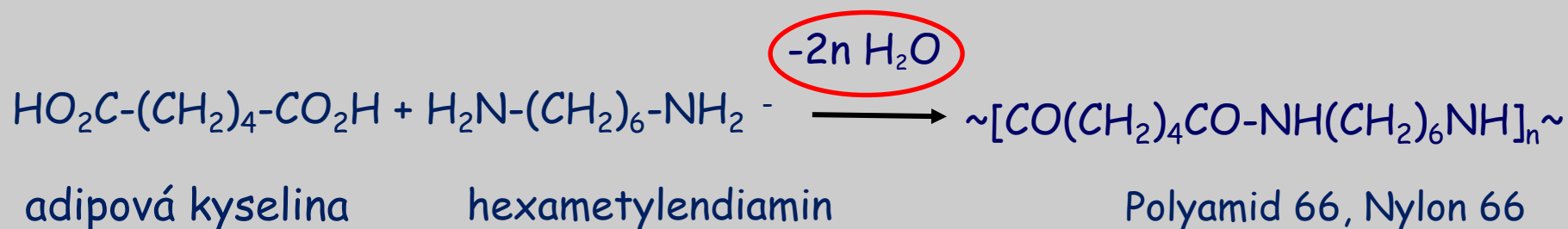
- Obsahuje dimery, trimery atd, málo volných monomerů,
- Často se uvolňuje i nízkomolekulární produkt - vratná reakce.

Typy neřetězových (krokových, postupných) reakcí

- Polykondenzace
- Polyadice

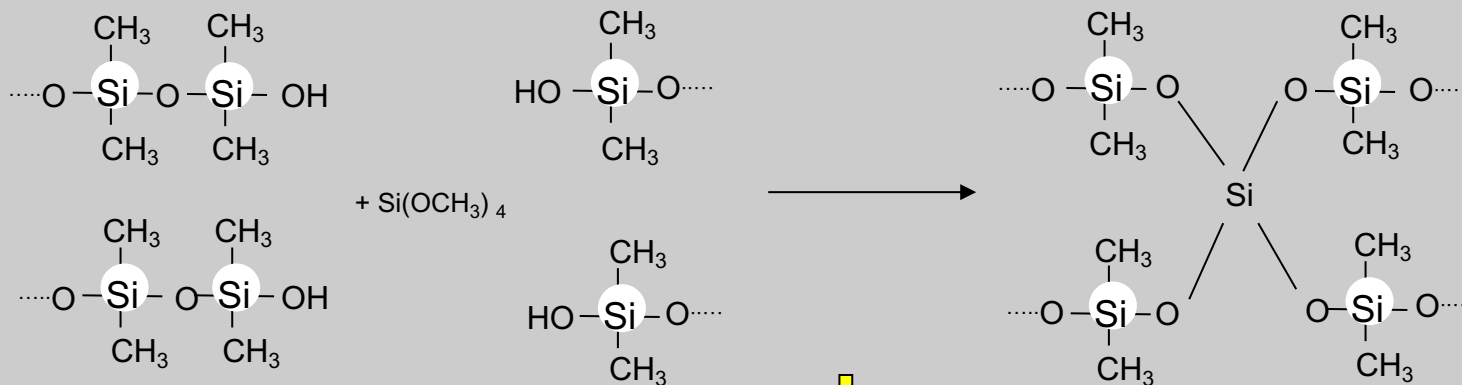
Polykondenzace (uvolňují se reakční produkty)

Příprava polyamidů (hypoalergenní, rázuvedorné náhrady)



Sít'ující polykondenzační reakce tuhnutí C-silikonových otiskovacích hmot

Tetraetoxy/metoxy silán
+ dibutylcín dilaurát jako
katalyzátor



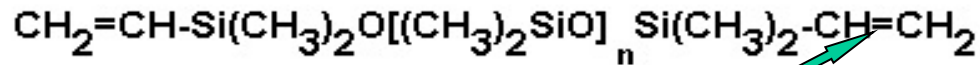
Hydroxyterminovaný
polydimethylsiloxanový
nízkomolekulární
polymer

$M=5-20\ 000$

$-4\text{CH}_3\text{OH}$

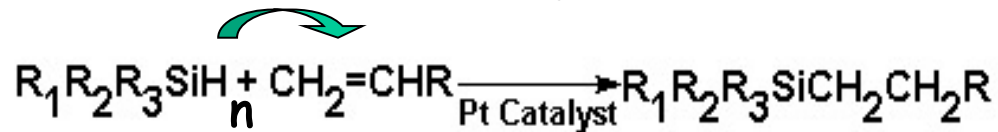
2. Polyadice

Tuhnutí A-silikonových otiskovacích hmot



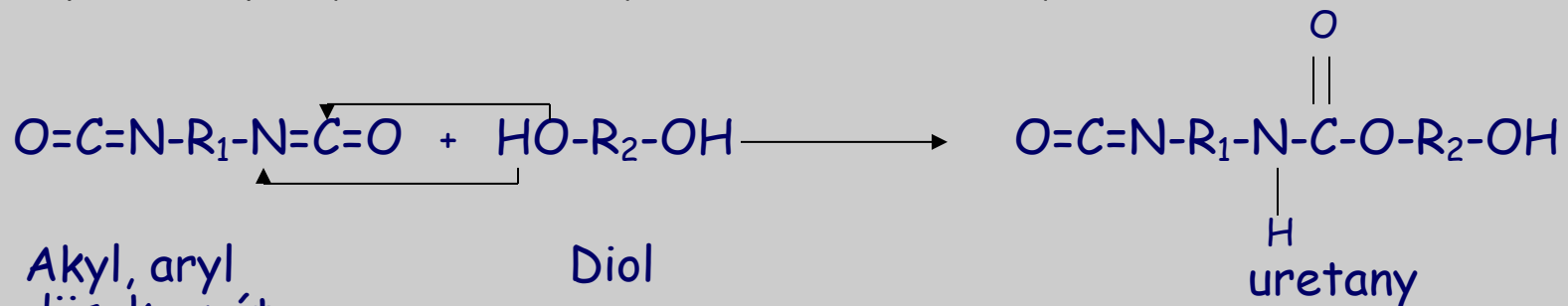
Vinyl terminovaný nízkomolekulární polymer

Adice -H na dvojnou vazbu



Oligomerní metylhydrosiloxan - síťovadlo

Příprava polyuretanových anatomických modelů



Hlavní požadavky na polymerní materiály v zubním lékařství

1. Rychlá (nastavitelná dle potřeby) polymerace individuálních náhrad,
2. Vysoká molární hmotnost polymerů – (zlepšuje jejich mechanickou odolnost, např. pevnost, tvrdost, odolnost slině a prostředí ústní dutiny, atd.),
3. Dobré biologické vlastnosti – zejména snížená eluce (uvolňování, vyluhovatelnost) různých látek.

Největší význam pro přípravu polymerů v zubní lékařství má radikálová polymerace **methakrylátů**:

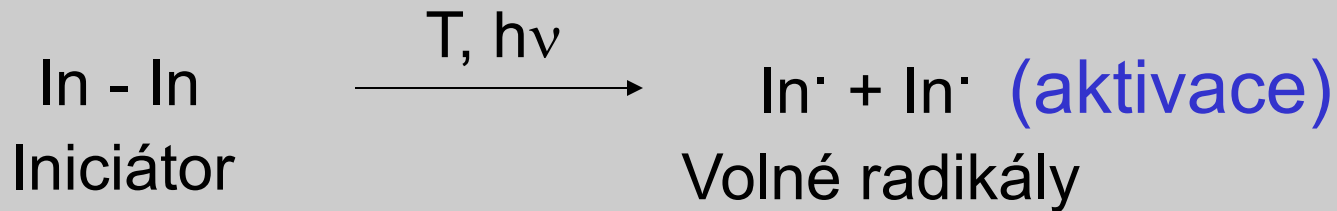
- Při zhotovování zubních náhrad, umělých zubů, rebazování,
- Při zhotovování kompozitních rekonstrukcí, tuhnutí adheziv, sklo-ionomerních cementů.

Mechanismus radikálové polymerace

Fáze radikálové polymerace

1. Iniciace/indukce - zahájení reakce

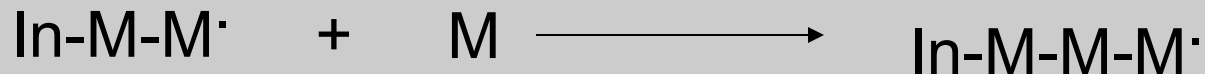
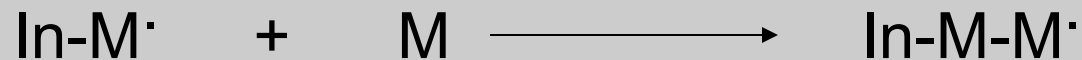
- Tvorba primárních radikálů



- Adice primárních radikálů na dvojnou vazbu monomeru



2. Propagace - adice monomeru na aktivní centrum na konci řetězce při zachování aktivního centra



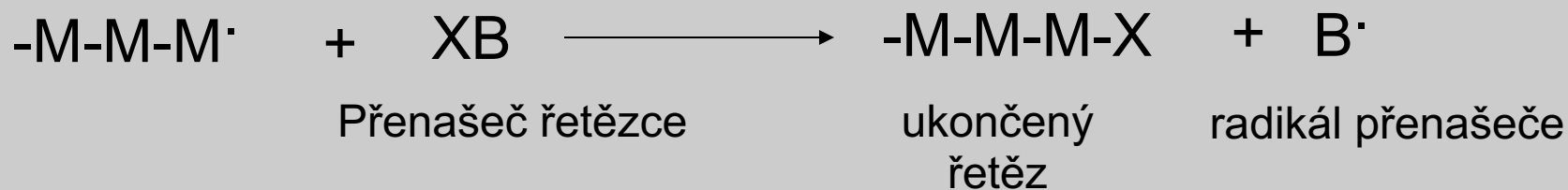
3. Terminace - růst řetězce je ukončen

Nejčastěji rekombinací radikálů



4. Přenosové reakce - molekula „PŘENAŠEČE“, „převezme nepárový elektron“ řetězce, tím ukončí jeho růst a zahájí růst nového řetězce. Tyto látky umožňují kontrolovat rychlost polymerace a molární hmotnost vznikajícího polymeru.

- Terminace rostoucího řetězce



- Zahájení růstu nového řetězce



Speciální případy přenašečů

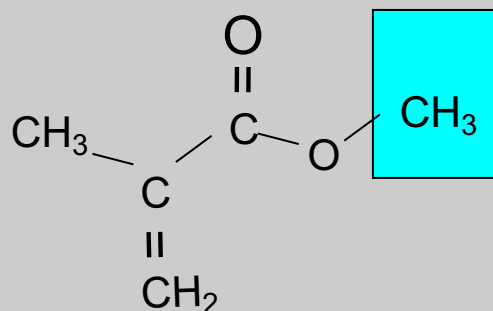
Retardér - nový radikál $B\cdot$ je méně reaktivní
„zpomaluje“ průběh polymerace

Inhibitor - nový radikál $B\cdot$ je stabilní, neschopný další
polymerace - tím zastaví polymeraci

Methakrylátové polymery

Nejčastěji používané polymery v zubním lékařství
použití: hotovení zubních náhrad, umělých zubů, rebazování

Methylmethakrylát (dále jen **MMA**)



Proč? V nezpolymerovaném stavu lze snadno zhotovovat individuální náhrady (výplně, baze náhrad), rychle polymerují, jsou dobře snášeny lidským organismem

Vlastnosti MMA

- Bezbarvá tekutina
- Nemísitelný s vodou, ale s organickými rozpouštědly
- Bod tání -48°C
- Bod varu 100.3°C
- Hustota 0.945 g/cm^3
- Polymerační teplo 54.3 kJ/mol
(!! exotermní reakce !!)
- Dráždivý
- !! Hořlavina I. třídy !!

Vlastnosti poly(methylmethakrylátu, PMMA)

- Transparentní
- Nízká absorpce viditelného a UV záření (do 250 nm)
- Pevnost v tlaku 90 - 100 MPa
- Vysoká tuhost - modul elasticity přes 2,4 GPa
- Nízká sorpce vody do cca. 1,0 hmotn. %
- Teplotní odolnost $T_g = 85 - 125^\circ\text{C}$
- Rozpustný v organických rozpouštědlech (MMA, aceton, toluen apod.)

Hustota 1,19 g/cm³ (způsobuje polymerační kontrakci cca 22 obj. %)

Problém vysoké polymerační kontrakce a tím nepřesnosti dentálních náhrad z PMMA

Řešení v roce 1936 - u firmy Kulzer:

system práškového PMMA (předpolymeru) rozpustného v MMA

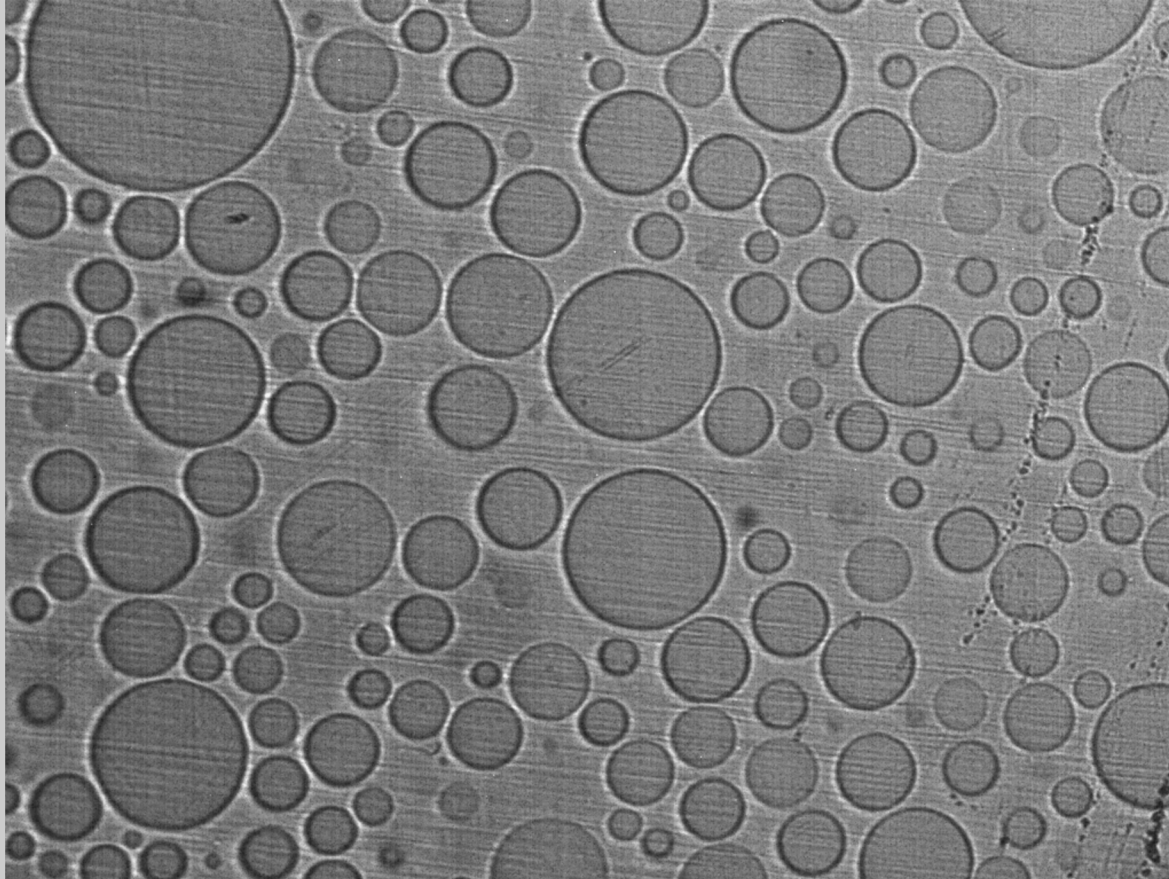
- Prášek - PMMA předpolymer se zbytkovým dibenzoyl peroxidem (DBP)
- Tekutina - MMA monomér a aditiva (inhibitory).

Výhody:

- Po smísení obou složek vzniká **plastické těsto**, které lze jednoduše zalisovat do **individuálně zhotovené sádrové formy**,
- snížená polymerační kontrakce (**cca 6 obj. %**) - vyšší přesnost náhrady.

PMMA předpolymer

Připravovaný suspenzní/perlovou polymerací ve vodném prostředí iniciovanou tepelným rozpadem DBP



Průměrná velikost částic 0,005-0,100 mm

Klasifikace dentálních PMMA materiálů (pryskyřic/plastů) podle mechanismu iniciace

- Teplem tuhnoucí/iniciované/polymerující (heat cured/heat curing resins).
- Chemicky tuhnoucí/iniciované/polymerující (označované též: samopolymerující/rychle tuhnoucí, rychle polymerující/cold curing, autopolymerizing, fast curing resins).

Teplem tuhnoucí dentální polymery/pryskyřice/plasty

použití: laboratorně připravované náhrady

(bazální polymery, polymery pro výrobu akrylátových zubů, korunkové pryskyřice)

Složení:

Prášek: perlový PMMA obsahující zbytkový dibenzoyl peroxid (cca 0,5–0,6 hmotn. %), pigmenty.

Tekutina/liquidum: MMA, síťovadla (cca. 1–6 hmotn. %), inhibitory, regulátory, plastifikátory).

Objemový mísicí poměr (prášek/tekutina): 3–2,5/1,0.

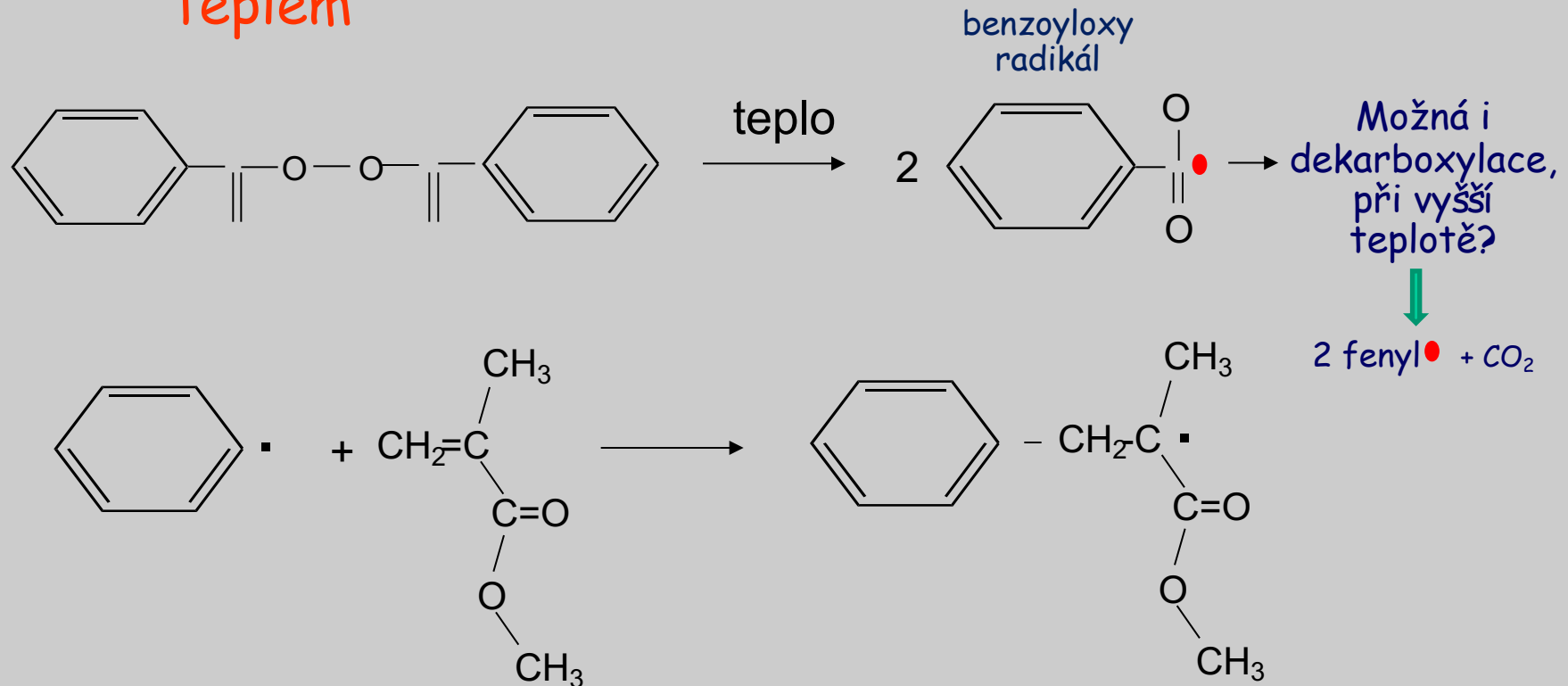
Po smíchání a zahřátí na cca 60°C „naskočí“ polymerační reakce

Schéma mechanismu teplem iniciované polymerace PMMA

- Iniciace

- Rozklad reziduí dibenzoyl peroxidu (DBP)

teplem



Tepelný rozklad peroxidů

C_t = koncentrace peroxidu v čase t

k = rychlostní konstanta

t = čas

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$$

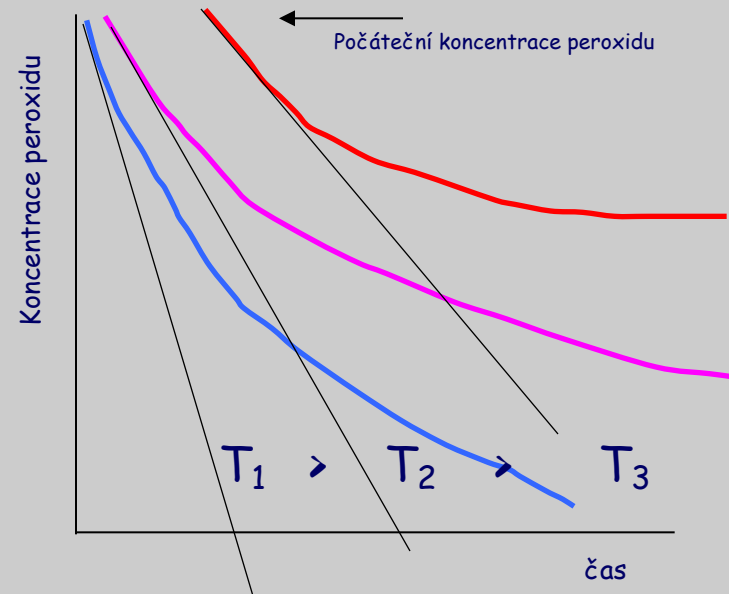
Směrnice-rychlostní konstanta

Rychlostní konstanta závisí na teplotě podle Arrheniovy rovnice:

$$k(T) = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

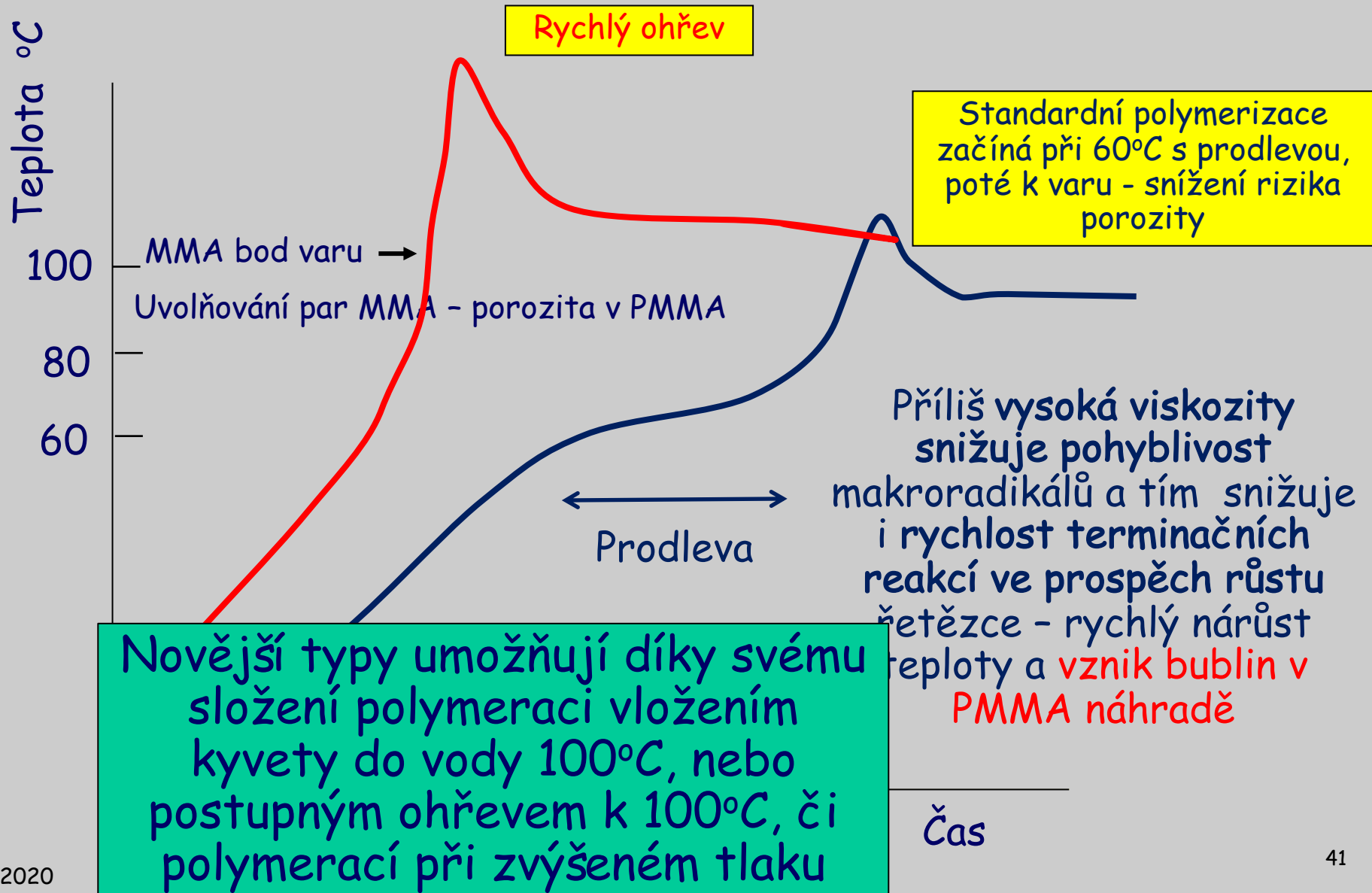
$k(T)$ = rychlostní konstanta při teplotě T (K)

E_a = Aktivací energie

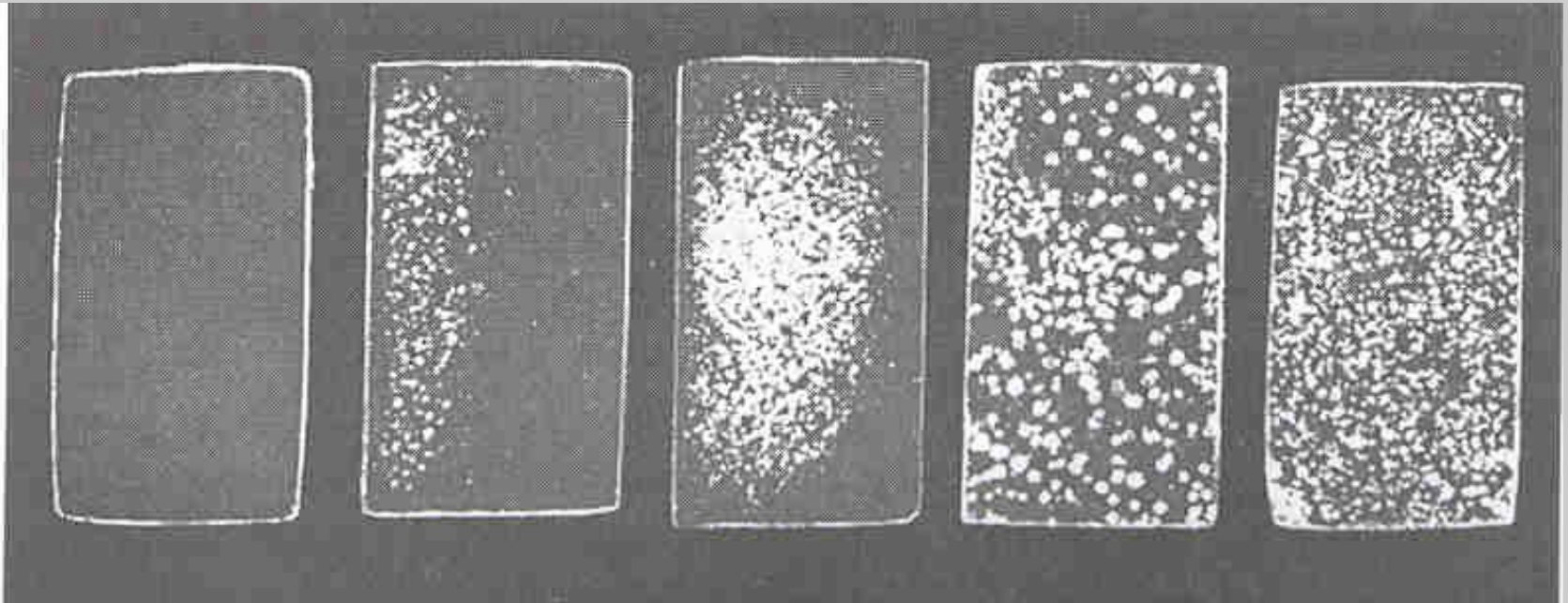


Čím vyšší je teplota, tím vyšší je rychlost rozpadu peroxidu, vyšší i koncentrace radikálů a rychlost polymerace

Pozor - Autoakcelerační/gel efekt



Typická porozita teplem polymerizujících PMMA



Rychlost polymerace (rychlost ohřevu)

Anussavice: Phillips' Science of dental materials

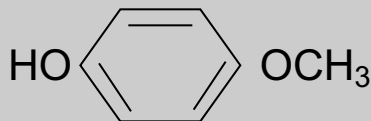
Přenos řetězce na Fenolické inhibitory polymerace



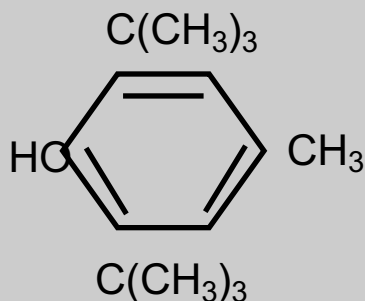
Hydrochinon (HQ)

Stabilní
hydrochinonový radikál
zastaví další růst
řetězce

Další typy inhibitorů polymerace



4-methoxyfenol (4-MF, hydrochinon
monometyléter MEHQ)

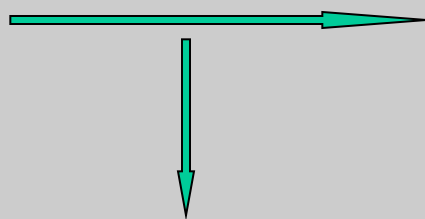


2,6-di-tercbutyl-4-methylfenol
(butylhydroxytoluen - BHT)

Stéricky stíněné fenoly - méně účinné, ale snižují
zabarvení polymeru

Synergetické směsi HQ + 4-MF, BHT

Kyslíková inhibice polymerace



Stabilní hydroperoxid

Kyslíkem inhibovaná vrstva na povrchu
kompozitů

Proč jsou používány inhibitory polymerace?

Obvykle 0,01 - 0,005 hm. %

1. Prodlužují dobu použitelnosti směsí monomerů (tekutiny) „lapáním“ volných radikálů vznikajících náhodně tepelným pohybem - **potlačení samovolné polymerace během skladování,**
2. prodlužují dobu zpracovatelnosti,
3. snižují citlivost na okolní světlo (LC materiály).

Chemicky tuhnoucí/dentální polymery/pryskyřice/plasty

PMMA materiály k opravě náhrad, rebazovací materiály,
ortodontické aparáty, licí pryskyřice

Složení:

prášek: perlový PMMA nebo kopolymer, zbytkový
dibenzoyl peroxid 0,4-0,5 hmotn. %, pigmenty

tekutina: MMA, další akrylátové či metakrylátové mono-
mery, síťovadla, inhibitory, akcelerátory (1-4 hmotn. %),
UV absorbery, příp. další.

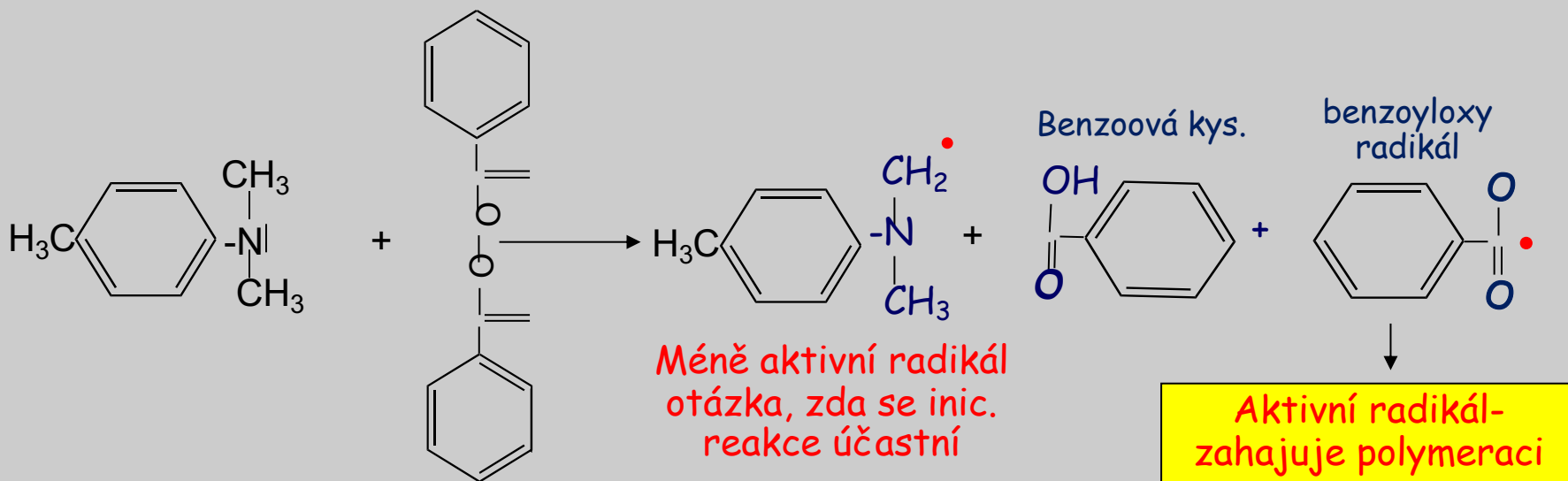
Akcelerátory - urychlují rozpad DBP

1. Terciální aromatické aminy

N,N-dimethyl-p-toluidin (DMPT)

N,N-di(hydroxyetyl)-p-toluidin

2. Deriváty kyseliny barbiturové kombinované s alifatickými aminy (větší barevná stálost), někdy i s přidavkem Cu solí
3. p-toluensulfonan sodný (pro systémy s methakrylovou kyselinou).



Porovnání s teplem iniciovanými polymery:

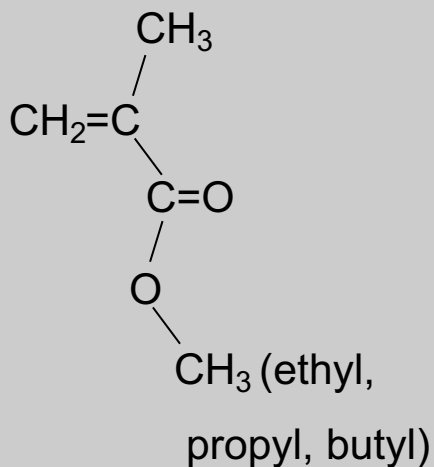
- Menší molární hmotnost,
- větší obsah volného monomeru 3-5 hmotn. % (teplem iniciované do cca 1 hmotn. %),
- zabarvování vlivem oxidace urychlovačů na bázi aromatických aminů a jejich reakčních produktů.

Modifikace PMMA

Sít'ování

- zvyšuje tvrdost a tuhost, ale nárůst křehkosti (nárůst molární hmotnosti),
- zvyšuje odolnost proti vzniku „trhlinek“ na rozhraní umělých zubů a bazí náhrad,
- zvyšuje tepelnou odolnost - náhrady při broušení a leštění netají vlivem uvolněného frikčního tepla,
- zlepšuje odolnost proti abrazi a rozpouštědlům.

Kopolymerace (s akrylátovými či metakrylátovými monomery)



Methakrylát	T _g °C polymeru
methyl	125
ethyl	65
n-propyl	38
n-butyl	33

tuhý



Měkký, rychle
rozpustný

- zvyšuje rychlost rozpouštění předpolymeru,
- snižuje teplotu měknutí,
- snižuje křehkost PMMA.

Mísení polymerů (homopolymerů a kopolymerů s nižším T_g)

- urychluje rozpouštění v MMA,
- snižuje teplotu měknutí a křehkost.

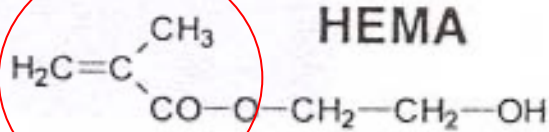
Plastifikace - vysokovroucími org. kapalinami
(s nízkou tenzí par), v nichž polymer botná
(dříve často ftaláty-dibutyl, dioktyl)

- zvýšení rozpustnosti PMMA,
- snížení tuhosti, tvrdosti a teploty měknutí.

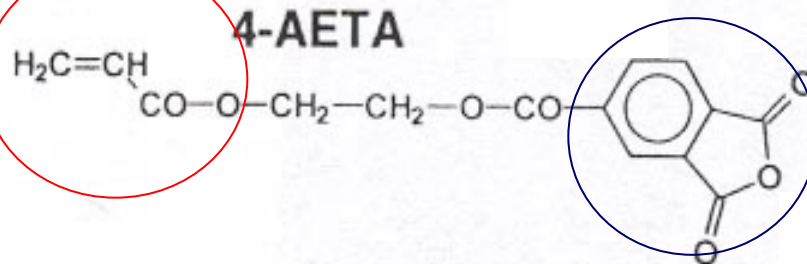
Použití kopolymerů, směsí a měkčených PMMA

- příprava „rázuvzdorných“ bazálních polymerů,
- elastických polymerů (rebazovací materiály),
- příprava nelepivých, rychle rozpustných polymerů
(ortodontické polymery, polymery pro individuální
otiskovací lžíce).

Radikálově polymerují i monomery používané v dentálních adhezivech

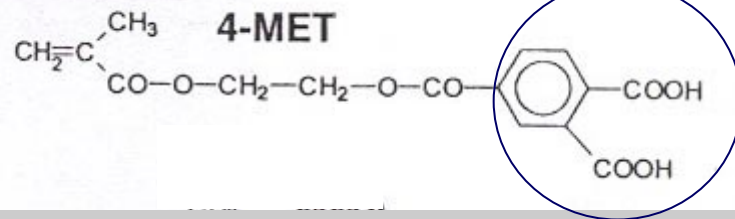
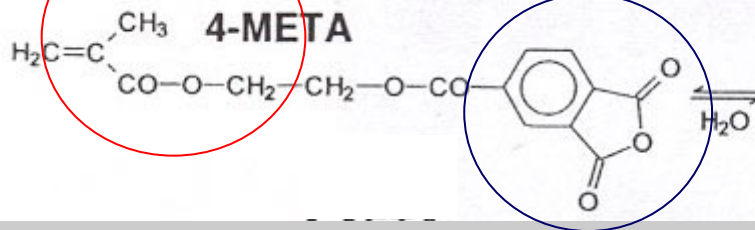


2-hydroxyethylmethakrylát

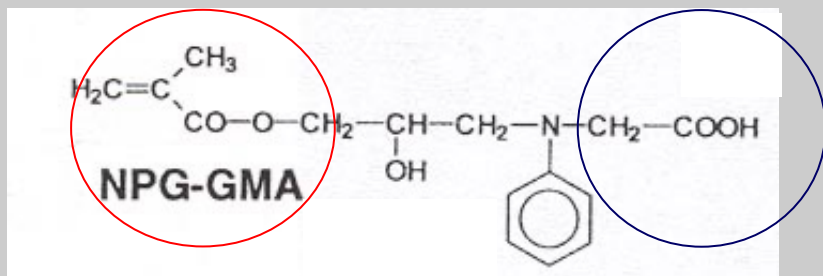


4-akryloxyethyltrimelitanhydrid

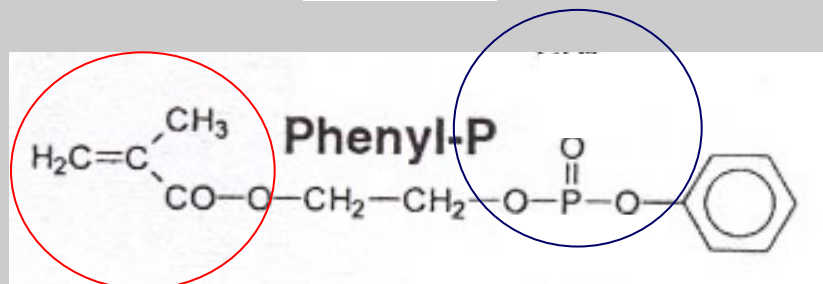
Kyselá část molekuly s vazbou na sklovinu a dentin



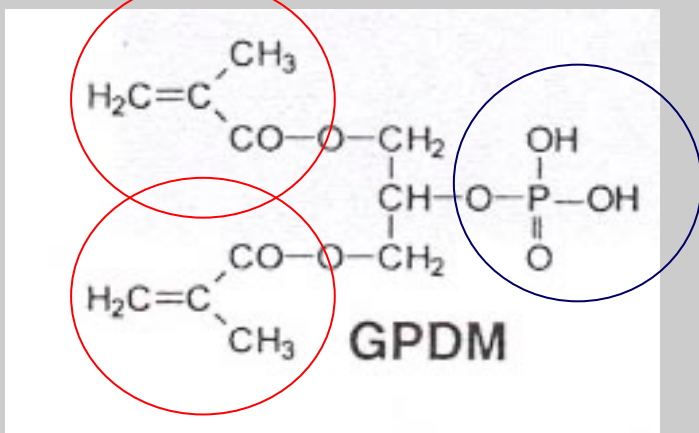
4-methakryloxyethyltrimelitová kyselina



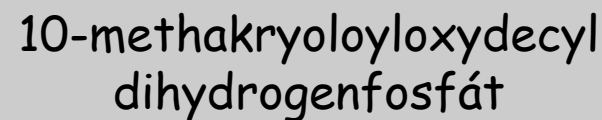
N-fenyglycin glycidyldimethakrylát



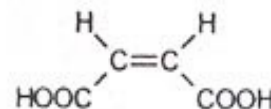
2-methakryloxyetylphenyl hydrogen
fosfát



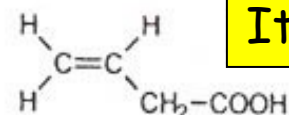
glycerofosfátdimethakrylát



Polymery a monomery pro skloionomerní cementy



Maleinová kys.



Itakonová kys.

Polyakrylová kyselina s „visícími“ metakrylátovými skupinami

Souhrn

1. Polymery, charakterizace (molekulární struktura),
2. polymerizace - adiční (radikálová); kroková - polykondenzace a polyadice,
3. fáze radikálové polymerizace,
4. vlastnosti MMA a PMMA, polymerizace PMMA,
5. typy aktivačních reakcí, inhibitory,
6. charakteristika teplem a chemicky aktivovaných systémů,
7. další monomery a polymery v materiálech pro zubní lékařství.

Doporučená literatura:

- Craig RG., Powers JM., Wataha JC: Dental Materials, Properties and Manipulation, Mosby
- Powers JM., Sakagushi RL: Craig's Restorative Dental Materials, Mosby
- Gladwin M., Bagby M.: Clinical Aspects of Dental Materials, Theory, Practice and Cases, Lippincott Williams/Williams
- Anusavice KJ.: Phillips' Science of Dental Materials, Saunders