

# Polymerizace Syntetické polymery v zubním lékařství

Pavel Bradna

Výzkumný ústav stomatologický

Praha 2009

# Dentální materiály - materiály pro zubní lékařství

- Anorganické materiály - cementy, dentální keramika, sádry, zatmelovací hmoty
- Kovy - zubní (stříbrný) amalgám, konstrukce zubních náhrad spony, ortodontické dráty, zámky, implantáty
- Organické (**polymerní**) materiály

# Typické aplikace polymerů ve stomatologii

- Výplňové a fixační materiály (kompozity, skloionomerní a pryskyřičné cementy, adheziva)
  - Obturační endodontické materiály
  - Zubní náhrady (báze náhrad, umělé zuby, prefabrikované fazety a korunky)
  - Otiskovací hmoty
- Zařízení (špachtle, odměrky, části přístrojů)

# Obsah:

- Termíny a definice
- Struktura polymerních řetězců
- Polymerizace
- Metakrylátové polymery  
(polymetylmetakrylát)
- Typické dimetakrylátové monomery a jejich aplikace

# Definice

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

Molekuly monoMERU



„POLY“merní řetěz, makromolekula



Polymerizace/polymerace

Kovalentní vazba



## Poznámka o terminologii:

Ve stomatologii:

Polymer = pryskyřice (resin)

ale:

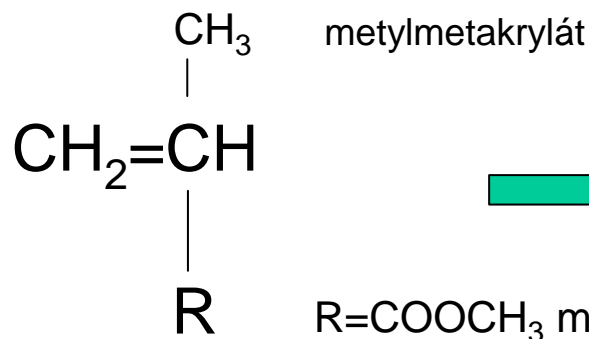
i některé monomery (dvoufunkční dimetakryláty) jsou označovány jako pryskyřice (resins)

Resin composites = pryskyřičné kompozity (lépe kompozity na bázi pryskyřic)

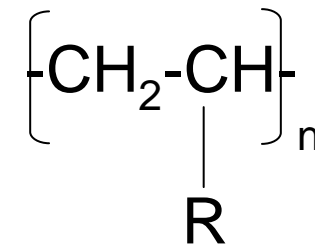
Polymerizace = polymerace

# Které parametry určují vlastnosti polymerů?

1. Chemické složení polymeru  
typ monomeru, jeho struktura



Obecná struktura vinylových polymerů



Příklady:

R = H – polyetylén (hydrofobní, semikrystalický polymer)

R = OH – poly(vinylalkohol), hydrofilní ve vodě rozpustný polymer se schopností vytvářet termoreversibilní gely

## 2. Topologie polymerních řetězců

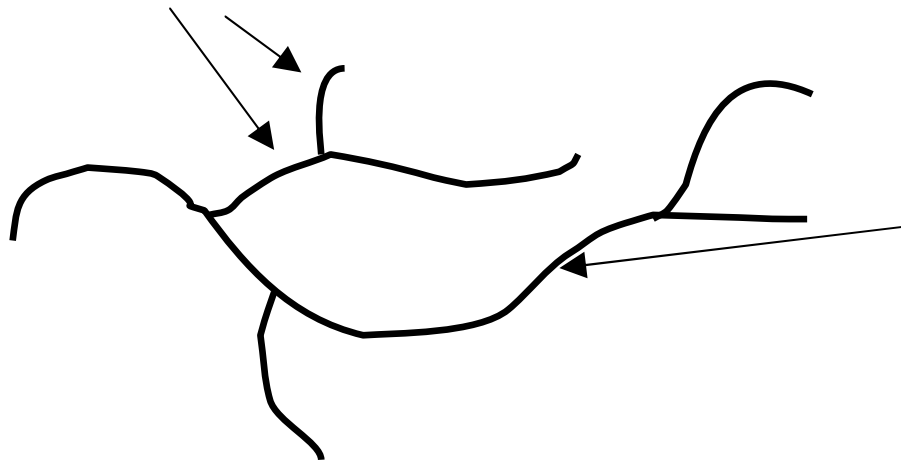
- Lineární polymery

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



- Nelineární (větvené) polymery

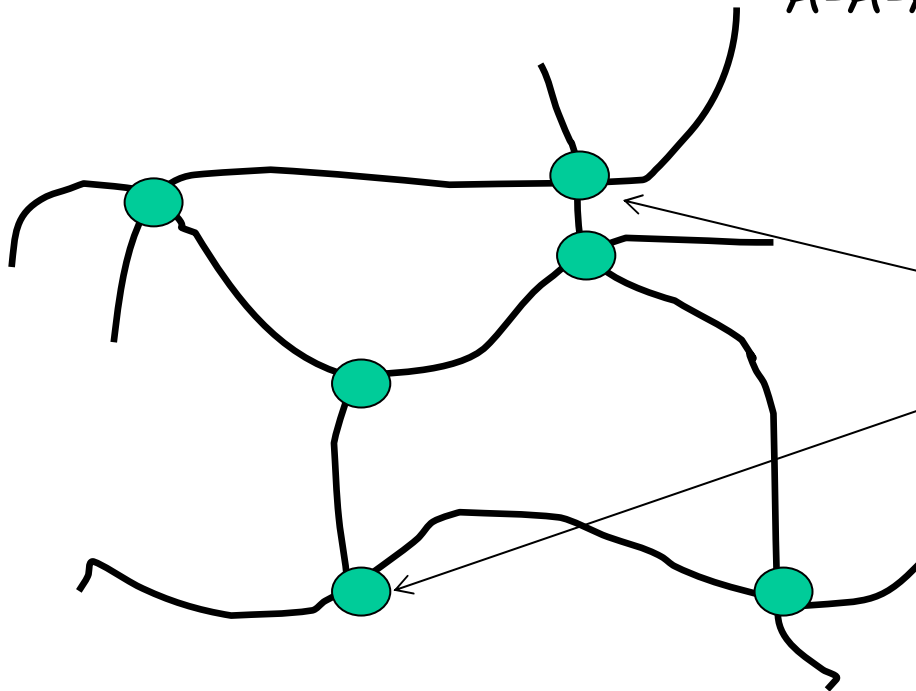
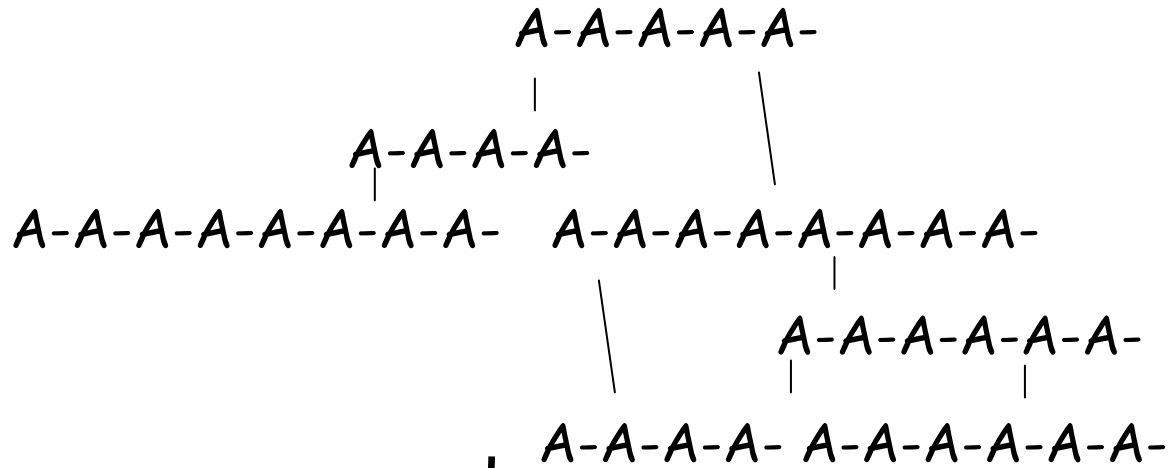
Větve



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 a pružnost polymerů

# Vliv síťování na fyzikální vlastnosti polymerů

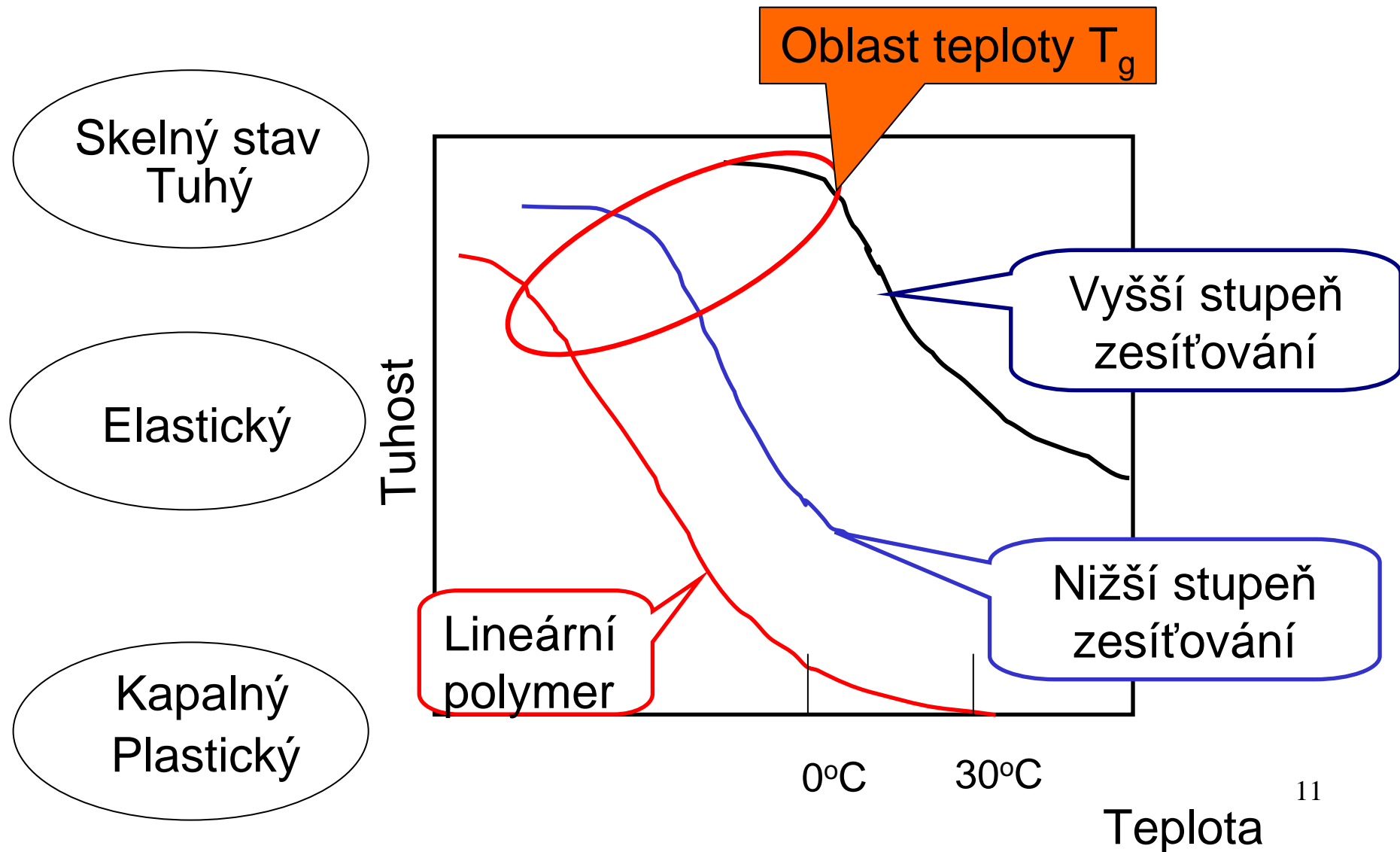
Lineární nebo větvené polymery - po zahřátí lze plasticky deformovat (tají), lze je tvářet - **termoplastické polymery**.

(obvykle rozpustné v organických rozpouštědlech)

Zesíťované polymery - po zahřátí je nelze plasticky tvářet, teplem netavitelné - při zahřívání se rozkládají - **termosety**.

(nerozpustné v organických rozpouštědlech)

# Teplota skelného přechodu („teplota měknutí“) $T_g$



### 3. Rozdělení polymerů podle distribuce monomerních jednotek v řetězci

- Homopolymery (jeden typ monomerních jednotek - A)

A-A-A-A-A-A-A- *lineární/větvený*

- Kopolymery (2-3 komonomery)

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

## 4. Molární hmotnost polymerů

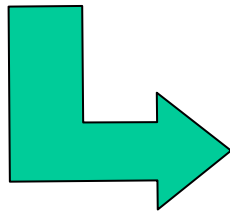
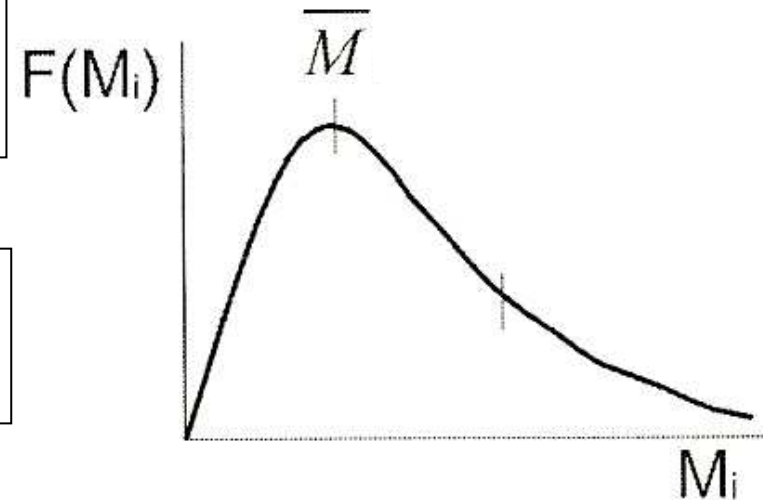
Jednoduché sloučeniny jsou tvořeny identickými molekulami = mají definovanou molární hmotnost

Molekuly tvořící polymer se velikostí výrazně liší

Polymerační stupeň  $P$ :

$$P = \bar{M}_p / M$$

$\bar{M}_p$  a  $M_m$  jsou molární hmotnosti polymeru a monomeru

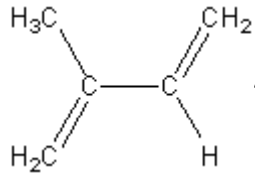


Polymery jsou charakterizovány průměry molárních hmotností nebo průměry polymeračního stupně

# Polymery používané ve stomatologii

## 1. Přírodní polymery

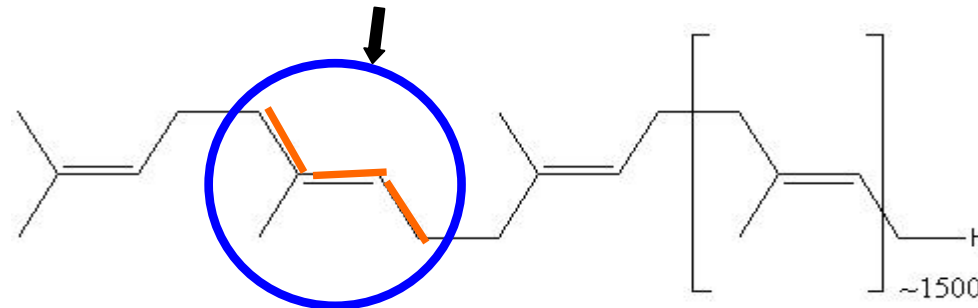
- polysacharidy (agar a algináty)
- poly(isopren)



2-metyl-1,3-butadien

gutaperča

Trans-poly(1,4-isopren) - (gutaperčové čepy)



Přírodní kaučuk

Cis-poly(1,4-isopren) - (otiskovací hmoty)

## 2. Syntetické polymery

Připravují se polymeračními reakcemi:

- **Řetězová (adiční) polymerizace** monomerů s dvojnou vazbou
- **Neřetězová - kroková, postupná polymerizace** dvoufunkčních monomerů, obvykle doprovázená uvolňováním nízkomolekulárních sloučenin (analogicky reakcím jednofunkčních sloučenin - esterifikace - kyselina+alkohol/diol+dikyselina)

# Řetězová polymerace

## Charakteristika

- Startuje z aktivního centra (pouze aktivované molekuly jsou schopny reakce)
- $\pi$ -vazba monomerů je transformována na  $\sigma$ -vazbu v polymeru
- Monomerní molekuly se navazují na konec rostoucího řetězce
- Je velmi rychlá a exotermní (uvolňuje se teplo)
- Vznikají polymery vysoké molární hmotnosti
- Po polymeraci 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.

# Příklady polymerů připravovaných řetězovou polymerací

Název	Vzorec	Monomer	Vlastnosti	Tg [oC]
<b>Polyetylén</b> nízkohustotní (LDPE)	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	etylén $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	měkký	-125
<b>Polyetylén</b> vysokohustotní (HDPE)	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	etylén $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	tuhý	-135
<b>Polypropylén</b> (PP) different grades	$-\text{[CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)]_n-$	propylén $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	<u>ataktický</u> : měkký, poddajný <u>isotaktický</u> : tvrdý	-20 100
<b>Poly(vinylchlorid)</b> (PVC)	$-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-$	vinylchlorid $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Velmi tuhý	81
<b>Polystyren</b> (PS)	$-\text{[CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n-$	styrén $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	tvrdý, sklovitý, dokonale transparentní, tozpustný v organických rozpouštědlech	100
<b>Polytetrafluoroetylén</b> (PTFE, Teflon)	$-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$	tetrafluoroetylén $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	houževnatý, velmi odolný chemickému působení	Cca 160
<b>Poly(methylmetakrylát)</b> (PMMA, Lucite, Plexiglas)	$-\text{[CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3]_n-$	methylmetakrylát $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$	sklovitý, tvrdý, dokonale transparentní	110-125
<b>cis-polyisoprén</b> přírodní kaučuk	$-\text{[CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n-$	isoprén $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	měkký, lepkavý	-70 18

# Neřetězová - kroková polymerace

## Charakteristika

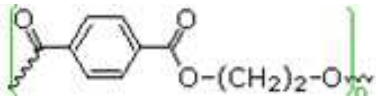
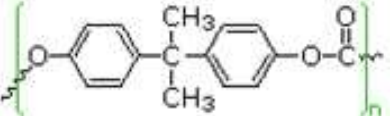
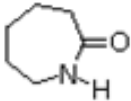
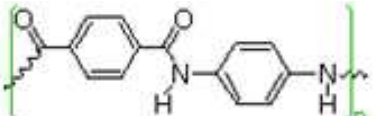
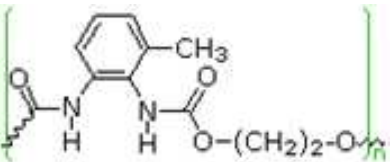
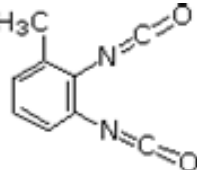
- Probíhá reakcí funkčních skupin (kondenzace)
- Podmínkou je přítomnost alespoň 2 funkčních skupin na monomerní jednotce
- Molekula libovolného monomeru má stejnou pravděpodobnost účastnit se reakce
- Po uskutečnění jednotlivé reakce zůstává schopnost řetězce dále růst
- Polymery vznikají pomaleji než u adičních řetězových reakcí

- Reakční směs obsahuje diméry, triméry atd, nízká koncentrace volných monomerů
- Polymery mají obvykle nižší molární hmotnost

## Typy neřetězových - krokových polymerací

- Polykondenzace
- Polyadice

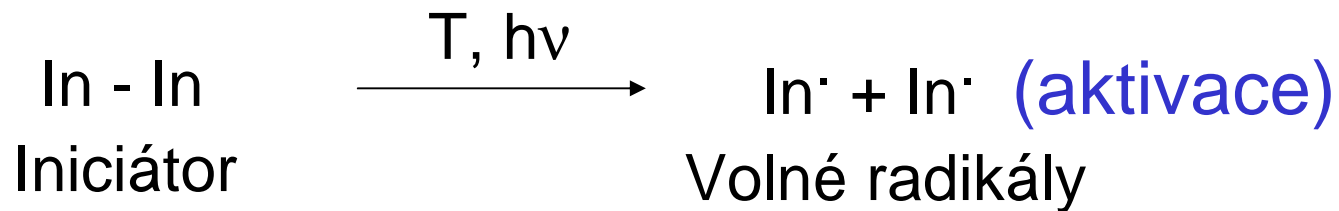
# Typické příklady

Vzorec	Typ	Výchozí složky	Aplikace
	<b>polyester</b> Mylar	Ftalové kyseliny, polyoly	Matrice, nástroje,
	<b>polykarbonát</b>	(Bisphenol A) fosgen	Umělé zuby, Prefabrikované fazety, korunky, ortodontické zámky
$\sim[\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_n\sim$	<b>polyamid</b> Nylon 66	$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}_2\text{H}$ $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	Chirurgické šicí materiály
$\sim[\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NH}]_n\sim$	<b>polyamid</b> Nylon 6 Perlon		Chirurgické šicí materiály
	<b>polyamid</b> Kevlar	para $\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$ para $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	Vyztužující vlákna pro dlahy, čepy
	<b>Toluene diisocyanate</b>	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 	Modelový materiál

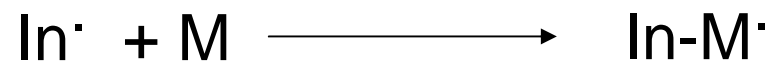
# A. Fáze radikálové polymerace

## 1. Iniciace/indukce - zahájení reakce

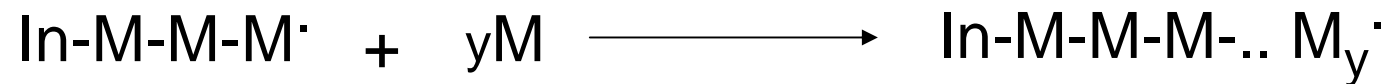
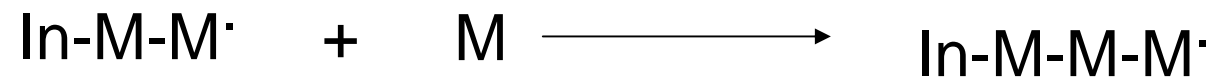
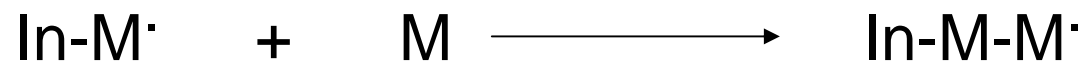
- Tvorba primárních radikálů



- Adice primárních radikálů na dvojnou vazbu monomeru

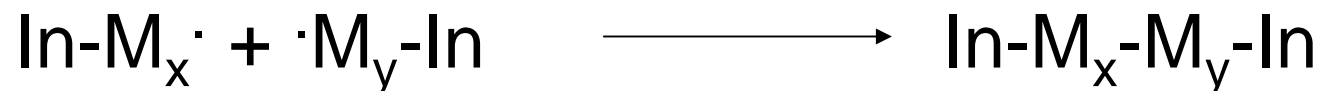


2. Propagace - adice monomeru na aktivní centrum na konci řetězce (volný radikál) za vzniku nového aktivního centra



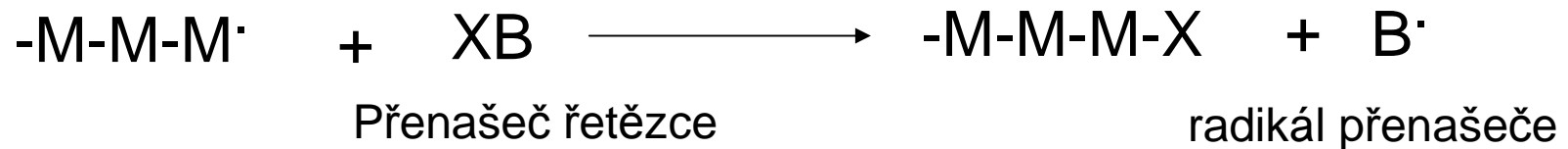
3. Terminace - růst řetězce je ukončen

Nejčastěji rekombinací radikálů

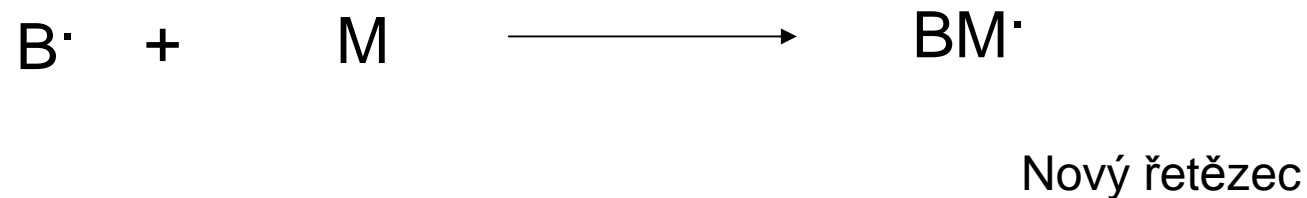


4. Přenosové reakce - molekula „PŘENAŠEČE“ se zachytí na rostoucí řetěz, „převezme volný radikál“, tím ukončí růst řetězce a zahájí růst nového řetězce.

-Terminace



- Zahájení růstu nového řetězce





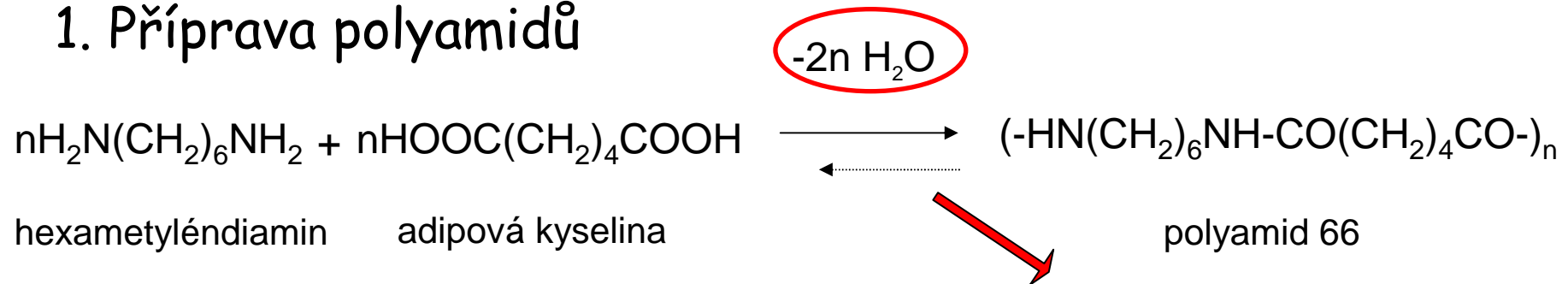
Retardér - látka „zpomalující“ průběh polymerace

Inhibitor - „retardér“, který s aktivním centrem vytváří velmi rychle stabilní sloučeniny, neschopné další polymerace - tím zastaví průběh polymerace

# Neřetězové polymerace

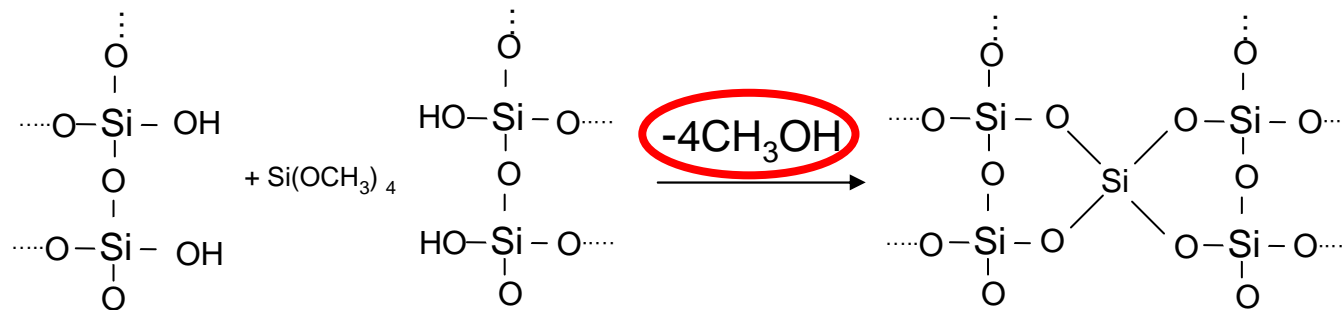
## Polykondenzace (uvolňují se reakční produkty)

### 1. Příprava polyamidů



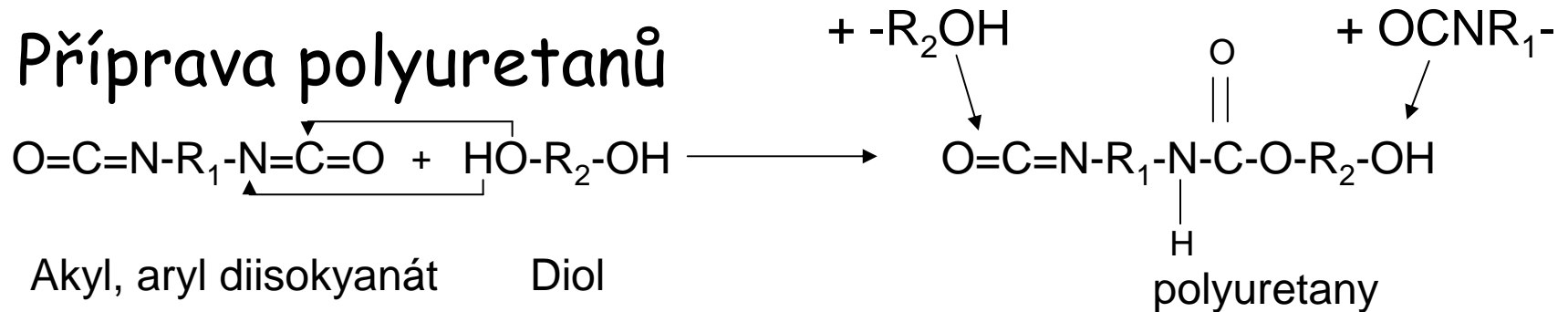
Kontroluje dosaženou molární hmotnost

### 2. Reakce tuhnutí C-silikonových otiskovacích hmot



# Polyadice

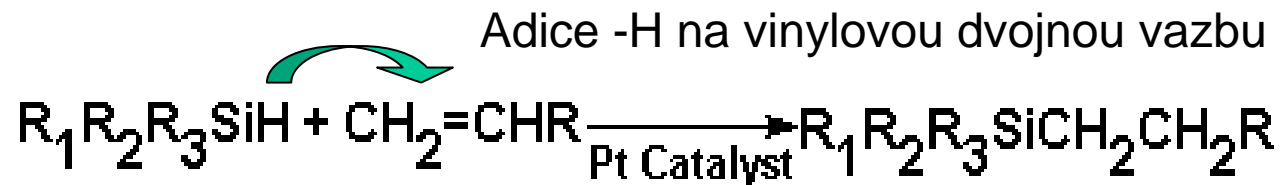
## 1. Příprava polyuretanů



## 2. Reakce tuhnutí A-silikonových otiskovacích hmot



Vinyl terminovaný polysiloxanový prepolymer

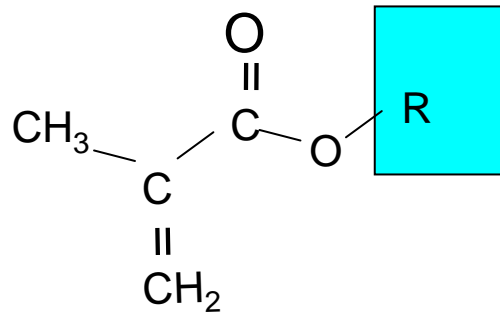


Methylhydrodimetylsiloxan – síťovadlo

# Metakrylátové (MMA) polymery

Nejčastěji používaná skupina polymerů v zubním lékařství

Metakrylátové polymery



R = H - metakrylová kyselina

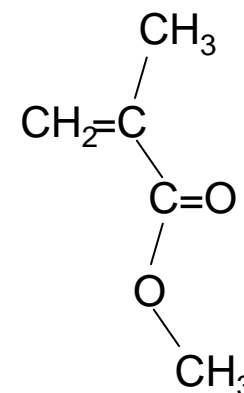
CH<sub>3</sub> - metylmetakrylát (MMA)

CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH - hydroxyethylmetakrylát (HEMA)

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

# Vlastnosti MMA

- Bezbarvá tekutina
- Nemísitelná s vodou, ale s organickými rozpouštědly
- Bod tání  $-48^{\circ}\text{C}$
- Bod varu  $100.3^{\circ}\text{C}$
- Hustota  $0.945\text{ g/cm}^3$
- Polymerační teplo  $54.3\text{ kJ/mol}$   
**(!! exotermní reakce !!)**
- Dráždivý
- **!! Hořlavina I. třídy !!**



# Vlastnosti poly(metylmetakrylátu, PMMA)

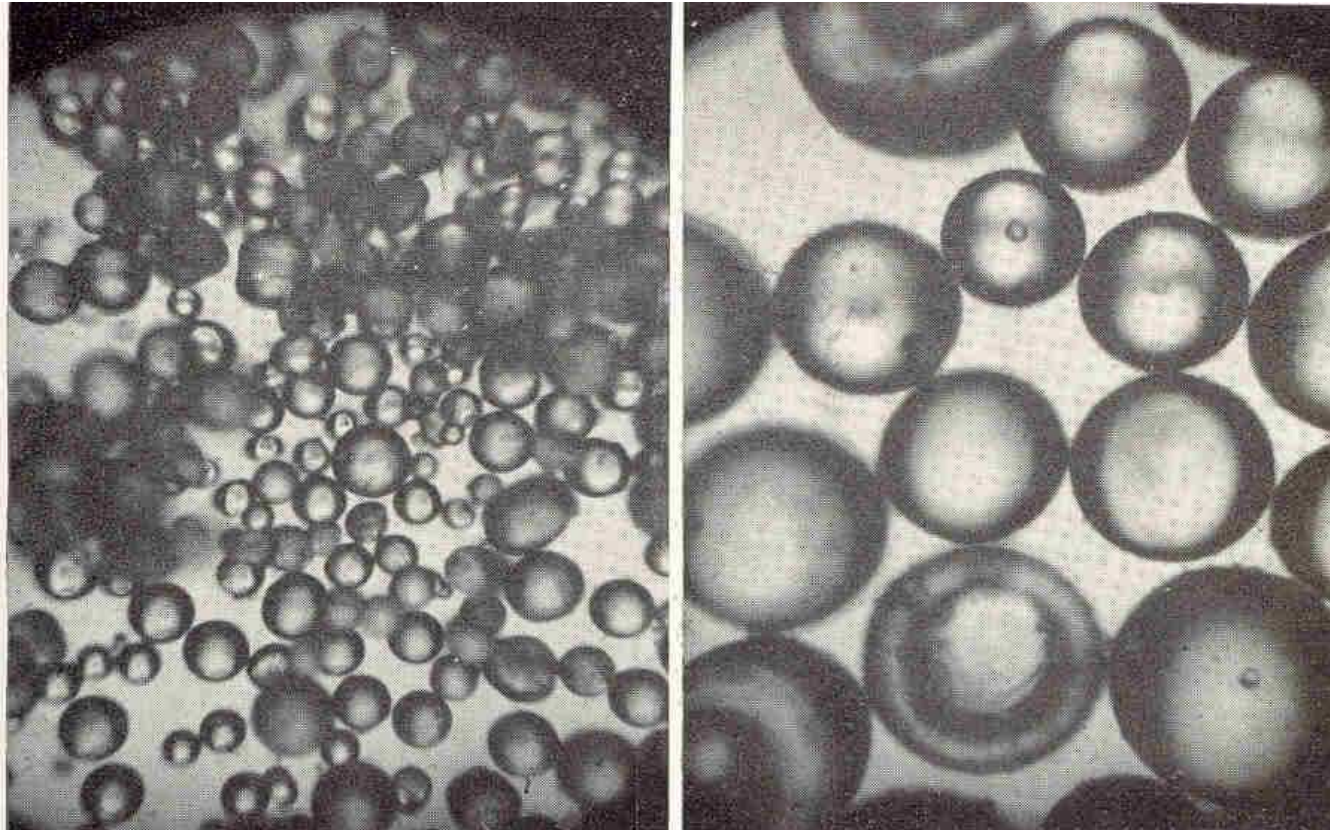
- Transparentnost a vysoká optická čistota
- Nízká absorpce viditelného a UV záření (do 250 nm)
- Hustota  $1,19 \text{ g/cm}^3$  (způsobuje polymerační kontrakci cca 22 obj. %)
- Pevnost v tlaku 90 - 100 MPa
- Vysoká tuhost - elastický modul přes 2,4 GPa
- Nízká sorpce vody do cca. 1,0 hmotn. %
- Teplotní odolnost  $T_g = 120 - 125^\circ\text{C}$
- Rozpustnost v organických rozpouštědlech (MMA, aceton, toluen a pod)

# Aplikace PMMA v zubním lékařství

- První aplikace pro zhotovení zubních náhrad (termoplastické lisování) roztaveného PMMA prášku (drahé a komplikované)
- 1936 - fa. Kulzer: systém prášek/kapalina
  - Prášek - PMMA předpolymer se zbytkovým DBP
  - Kapalina - MMA monomér a aditiva
  - Po smísení vzniká plastické těsto, které lze zalisovat do individuálně zhotovené sádrové formy
  - Snížená polymerační kontrakce (cca 6 obj. %) - vyšší přesnost náhrady

# PMMA předpolymer

## Připravované suspenzní polymerací



Průměrná velikost částic 0,005-0,100 mm



# Klasifikace PMMA materiálů podle mechanismu iniciační reakce

- Teplem iniciované/polymerující (heat cured/heat curing resins)  
(dvou složkové systémy)
- Chemicky tuhnutí  
(samopolymerující/rychle tuhnutí, rychle polymerující/cold curing, autopolymerizing, fast curing) resins  
(dvousložkové systémy)
- Světlem  
tvrditelné/tuhnutí/polymerovatelné (Light Curing - LC) resins  
(jednosložkové systémy)

# 1. Teplem iniciované PMMA materiály

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

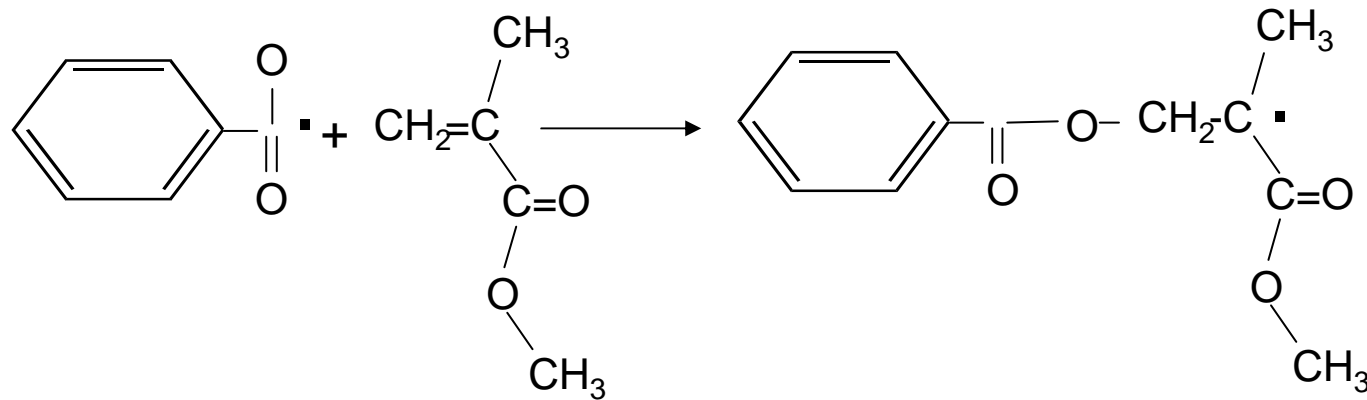
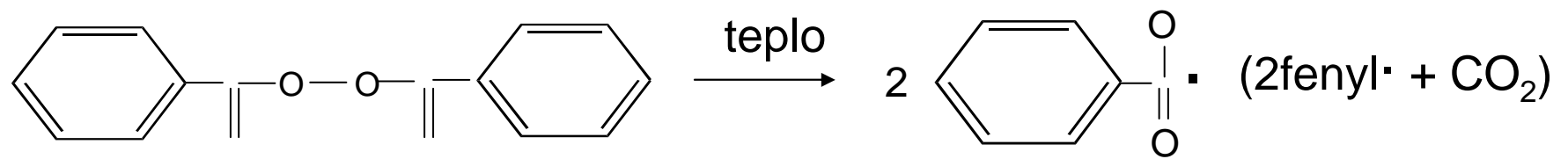
Složení:

prášek: PMMA předpolymer obsahující dibenzoyl peroxid  
(cca 0,5 - 0,6 hmotn. %)

kapalina/liquidum: MMA, síťovadlo (cca. 1- 6 hmotn. %),  
inhibitory, regulátory, aditiva (plastifikátory)

- Inicialne

- Rozklad dibenzoyl peroxidu (DBP) teplem



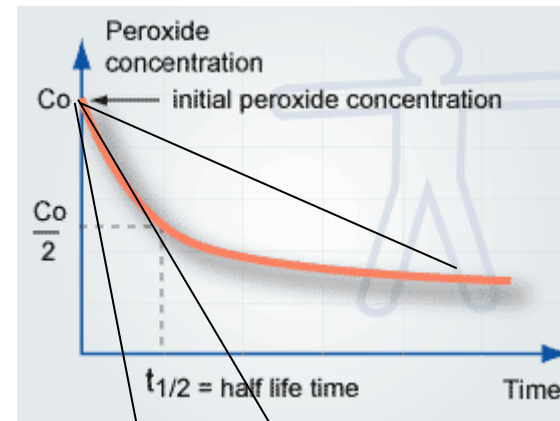
# Tepelný rozklad peroxidů

$C$  = koncentrace peroxidu

$k$  = rozpadová konstanta

$t$  = čas

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



## Vliv teploty

Teplotní závislost rychlostní konstanty lze vyjádřit Arrheniovou rovnicí:

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

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

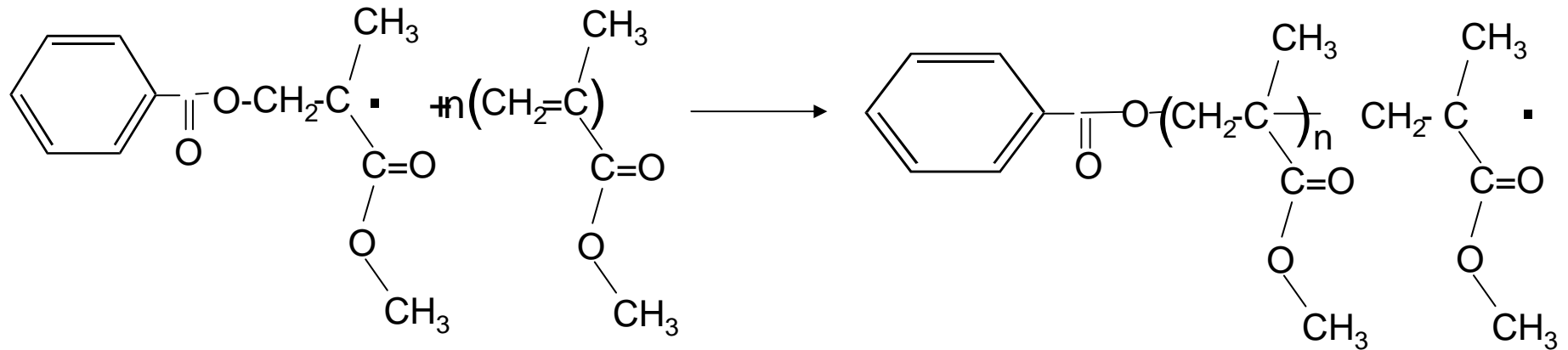
$E_a$  = Aktivační energie

$R$  = Univerzální plynová konstanta

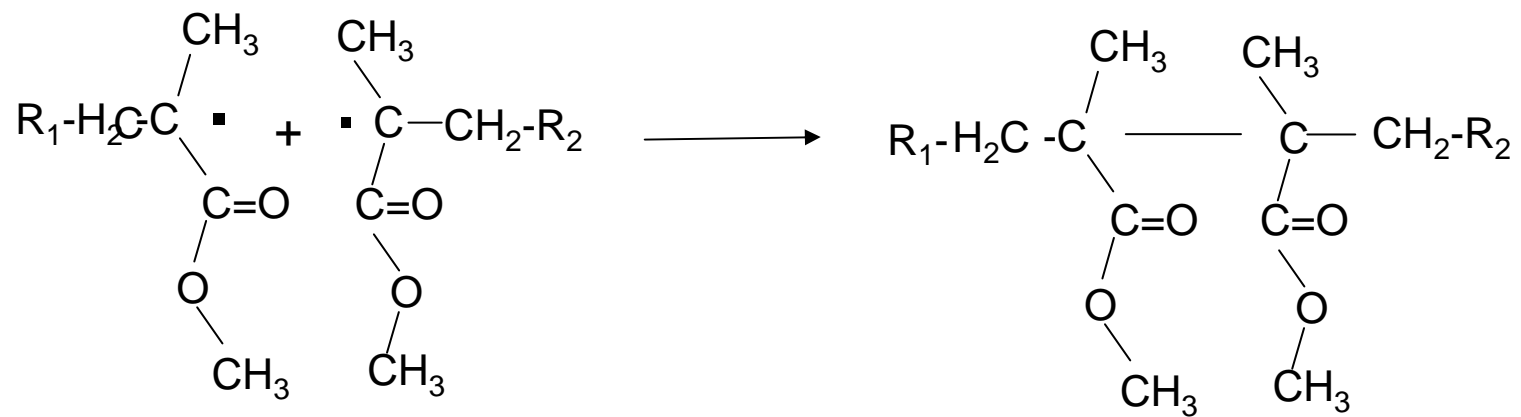
$T$  = Teplota v K

Čím větší je teplota  $T$  - tím vyšší je  $k$  a koncentrace radikálů

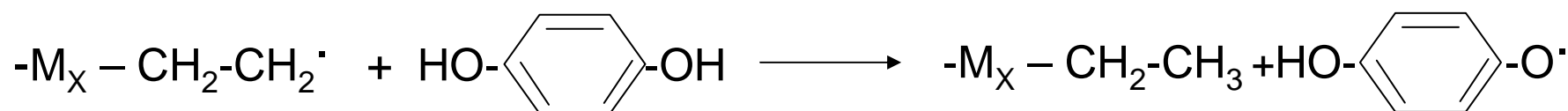
## • Propagace



## • Terminace

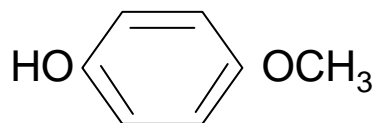


# •Přenos řetězce na fenolické inhibitory polymerace

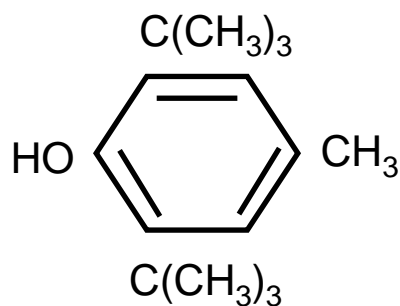


Hydrochinon (HQ)

Stabilní hydrochinonový  
radikál zastaví další růst  
řetězce



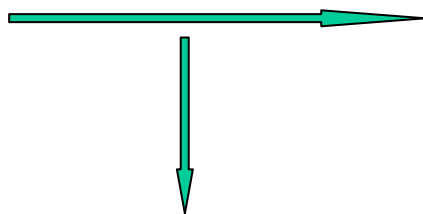
4-metoxyfenol (hydrochinon mono  
metyléter) MEHQ



2,6-di-tert-butyl-4-metylfenol  
(butylhydroxytoluen - BHT)

Stericky stíněné fenoly – méně účinné, ale snižují  
zabarvení polymeru rozkladnými produkty - **Synergetické  
směsi HQ + MEHQ**

## Kyslíková inhibice polymerace



Stabilní hydroperoxid

Kyslíkem inhibovaná vrstva na povrchu  
kompozitů

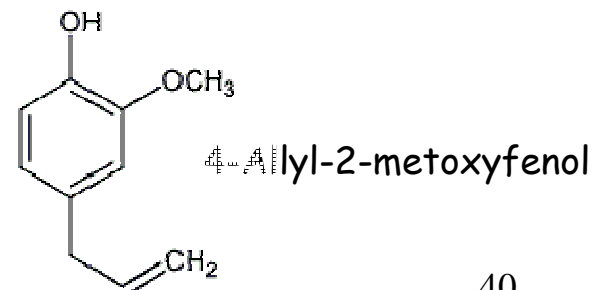
# Proč se přidávají inhibitory polymerace?

Obvykle 0,01 – 0,005 hmotn %

1. Prodloužení doby použitelnosti - potlačením samovolné polymerace „vychytáváním“ volných radikálů vznikajících i při běžné teplotě
2. Prodloužení doby zpracovatelnosti
3. Snížení citlivosti na okolní světlo (LC materiály)

Poznámka

Eugenol = fenol  
(inhibuje polymerace)



Inhibice ZnO-eugenolovými materiály



## 2. Chemicky tuhnutí PMMA materiály

(opravy celkových náhrad, rebazovací materiály, ortodontické aparáty, licí pryskyřice)

Složení:

prášek: PMMA předpolymer nebo kopolymer (jemné částice), zbytkový dibenzoyl peroxid 0,4 -0,5 hmotn. %

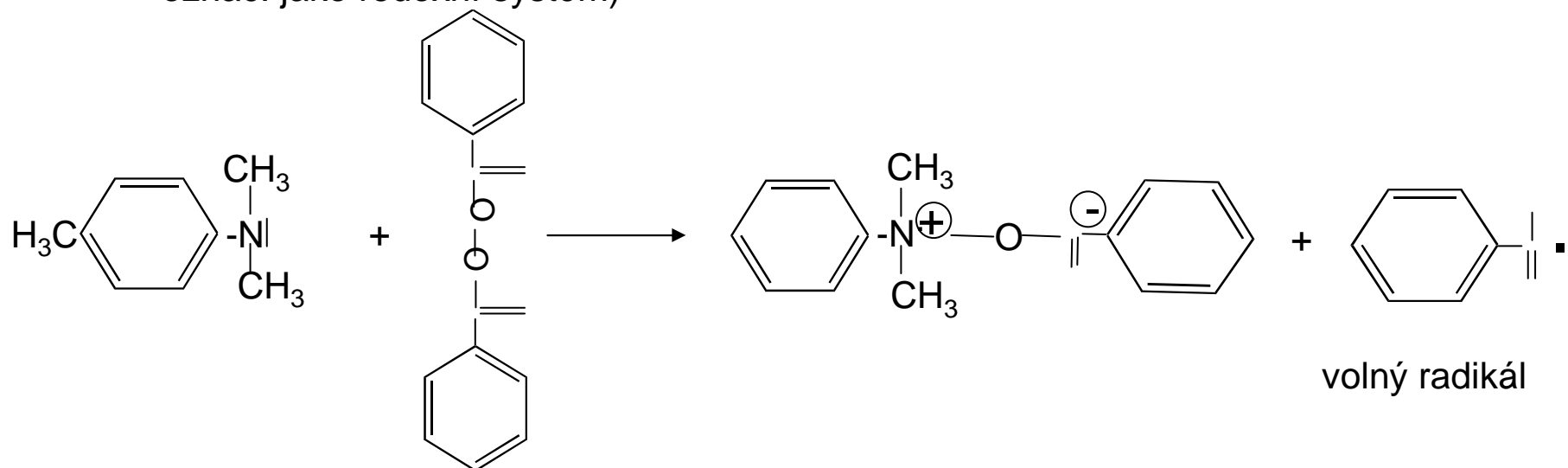
kapalina: MMA, síťovadlo, inhibitory polymerace, akcelerátory (1-4 hmotn. %), UV absorbery

Akcelerátory

### 1. Terciální aromatické aminy

2. Deriváty kyseliny barbiturové kombinované s alifatickými aminy (větší barevná stálost), Cu soli
3. p-toluensulfínát sodný (pro systémy s metakrylovou kyselinou), Cu soli

Schéma rozpadu DBP v přítomnosti terciálních aminů (někdy označ. jako redoxní systém)



N,N-dimetyl-p-toluidin (DMPT); N,N-di(hydroxyetyl)-p-toluidin

### Porovnání s teplem iniciovanými polymery:

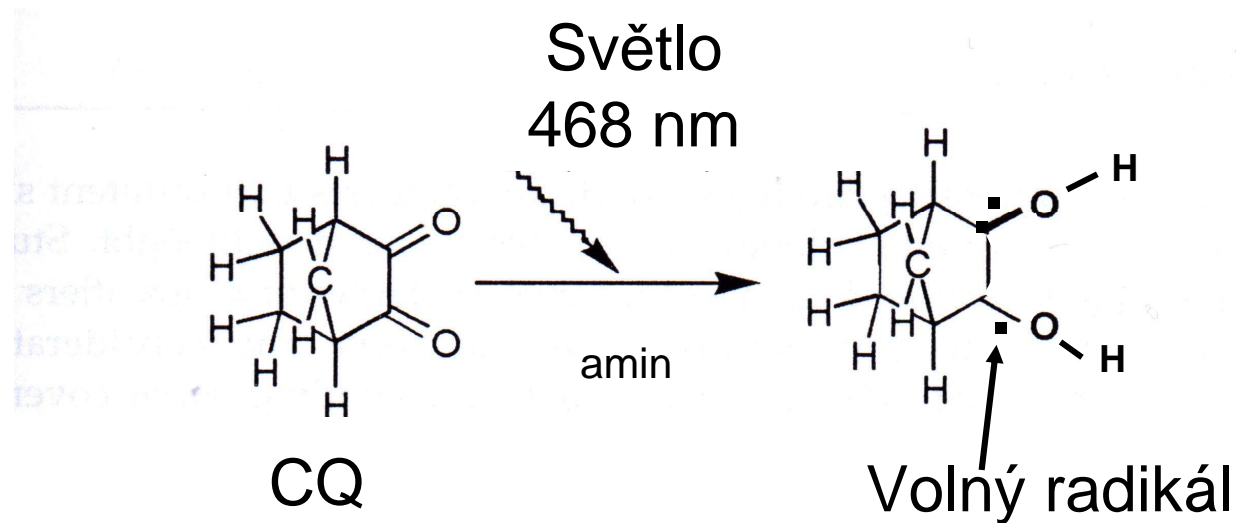
- Menší molární hmotnost
- Větší obsah volného monomeru 3-5 hmotn. % (teplem iniciované do cca 1 hmotn. %)
- Zabarvování vlivem oxidace urychlovačů na bázi aromatických aminů a jejich reakčních produktů<sup>42</sup>

# 3. Světlem iniciované PMMA materiály

(světlem polymerovatelné bazální pryskyřice)

Metakrylátové a dimetakrylátové monomery,  
světelný/fotoiniciační systém - kaforchinon (CQ),  
aminové urychlovače, inhibitory polymerace a plnivo

1. Krok - excitace kaforchinonu absorpcí fotonu



2. Krok - reakce s elektronovým párem aminového urychlovače

# Polymerace dalších materiálů na bázi metakrylátů a akrylátů

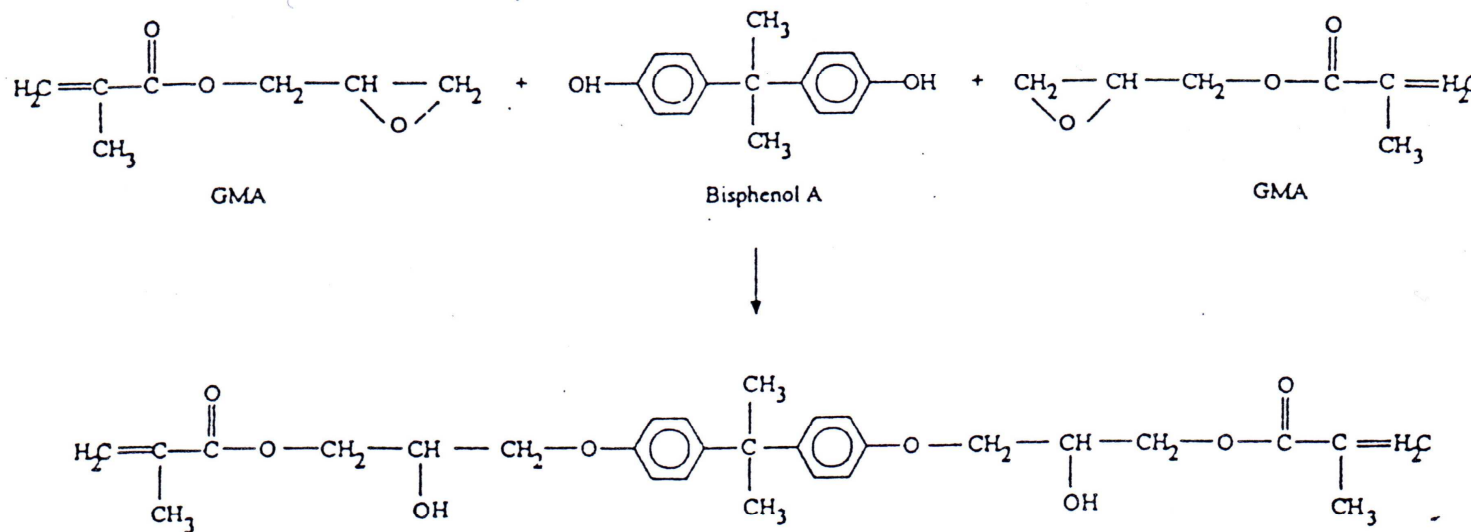
(chemicky a světlem tuhnutí kompozitní - výplňové, dostavbové, pečetící, fixační cementy) a adheziva

1. Na místo MMA monomerů obsahují dimetakryláty/akryláty, u adhezivních systémů jednoduché metakryláty, či akryláty často vázané na fosforečnou či organickou kyselinu
2. Součástí systému jsou minerální plniva (Ba, Sr, Zr sklo) s velikostí částic nano (10-100 nm) až 5  $\mu\text{m}$

Mechanismus radikálové polymerace a iniciace je obdobný chemicky a světlem tuhoucím PMMA materiálům

## A. Typické dimetakrylátové monomery

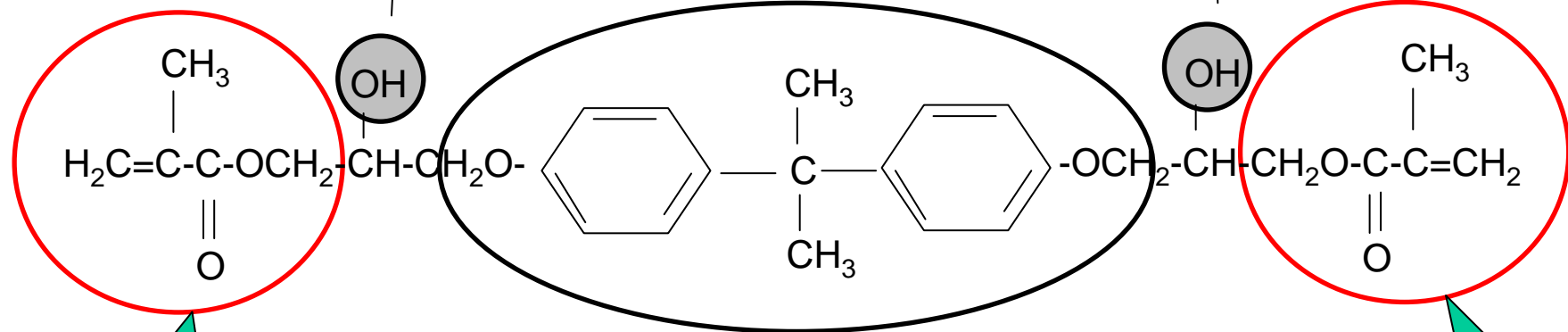
### 1. BIS-GMA 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxypropoxy)fenyl]propan (bisfenol glycidylmetakrylát Bowen monomer, 1955)



Vyšší molární hmotnost - menší polymerační smrštění  
(rigidita, menší množství 2 vazeb v obj. jednotce)

## Obecná struktura dimetakrylátových/diakrylátových monomerů

U BIS-GMA schopnost tvorby H-můstek - vysoká viskozita - nutné míchat s TEGDMA, EGDMA, eBIS-GMA, HDMA



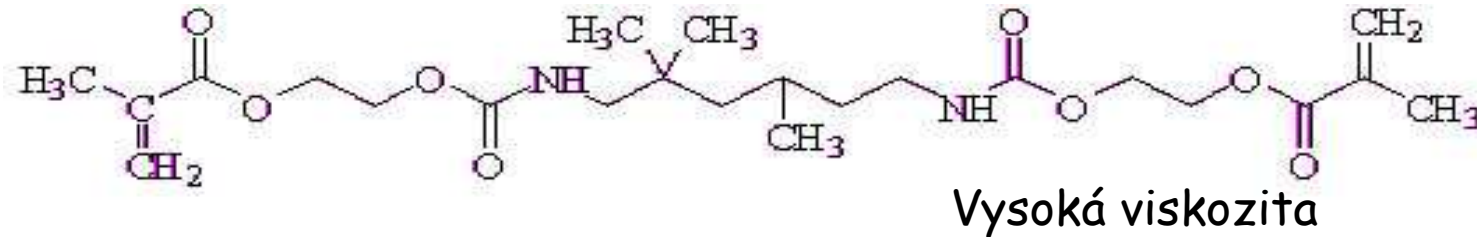
Metakrylát.  
skup

„Spacer“ část molekuly mezi 2 metakrylátovými/akrylátovými jednotkami

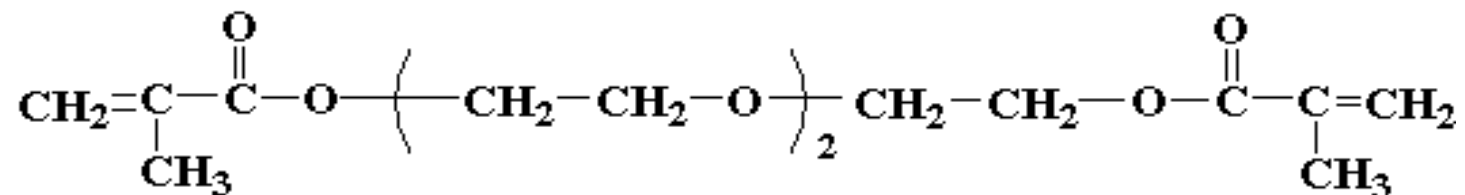
Metakrylát.  
skup

Větší molární hmotnost - menší počet 2 vazeb v objemové jednotce polymerační smrštění, cca . 5-6 obj. %

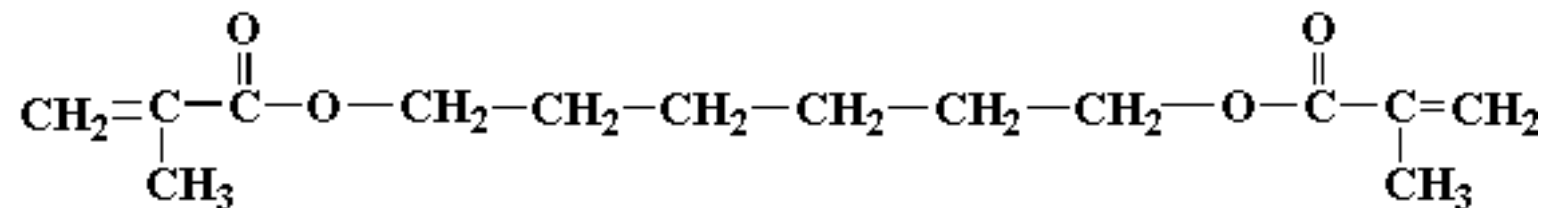
2. Uretandimetakrylát (UDMA) (2,2,4-trimethylhexametyl-bis-(2-carbamoyl-oxyetyl)dimetakrylát)



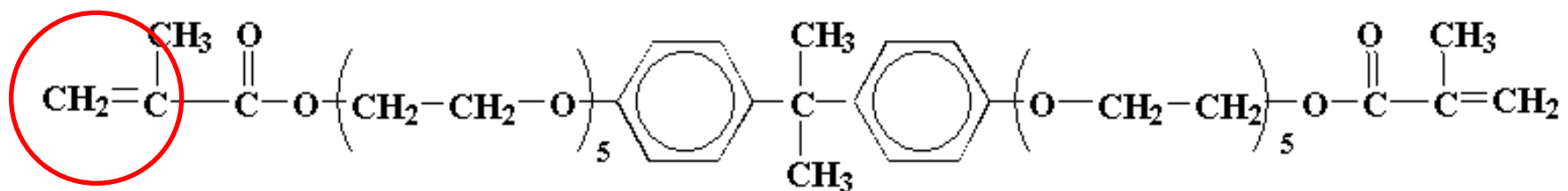
3. Trietylénglykoldimetakrylát TEGDMA (nízkomolekulární reaktivní ředidlo-menší viskozita)



4. 1,6 hexandioldimetakrylát (HDMA)



## 5. Etoxylovaná BIS-GMA (eBIS-GMA)

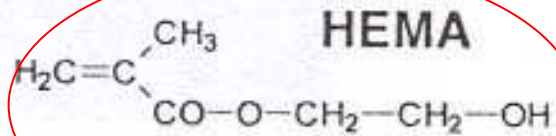


n = 1 - 5

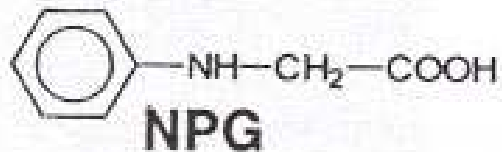
Blokované OH skupiny - menší viskozita oproti BIS-GMA



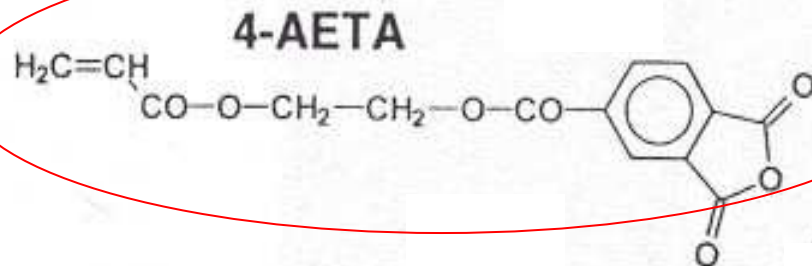
## B. Typické monomery dentálních adheziv



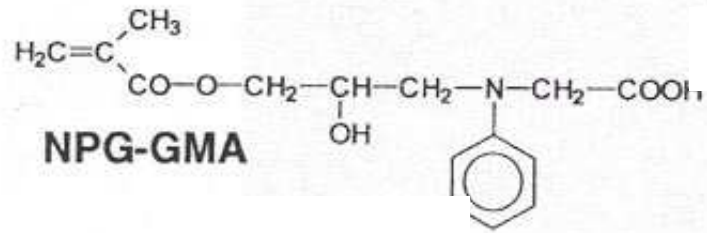
2-hydroxyethylmetakrylát



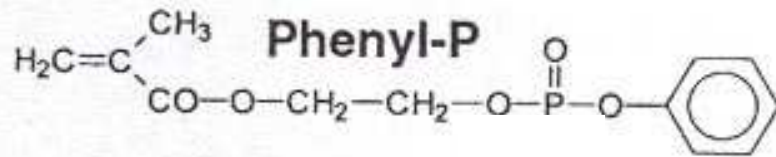
N-fenylglycin



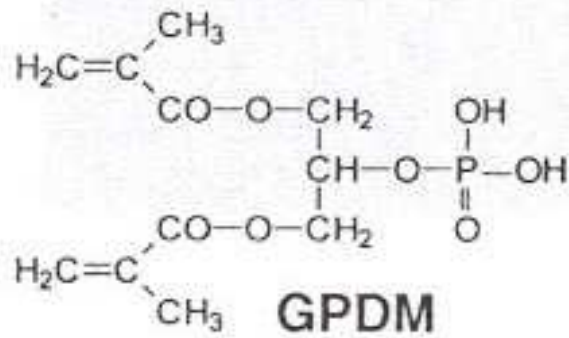
4-akryloxyetyltrimelitanhydrid



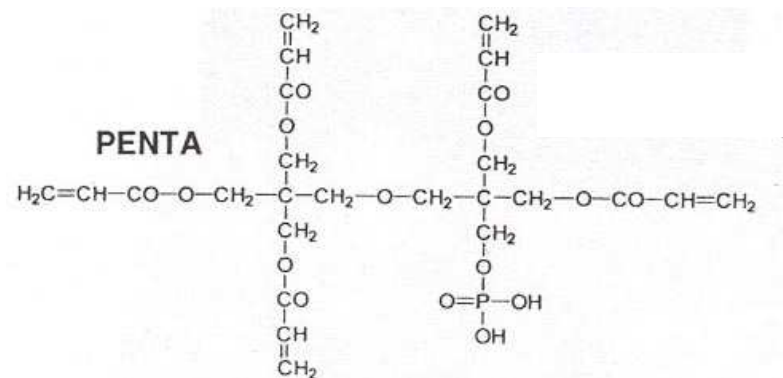
N-fenylglycin glycidylmetakrylát



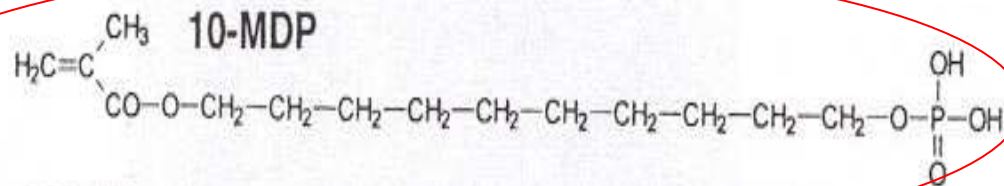
2-metakryloxyetylphenyl hydrogen fosfát



glycerofosfátmetakrylát

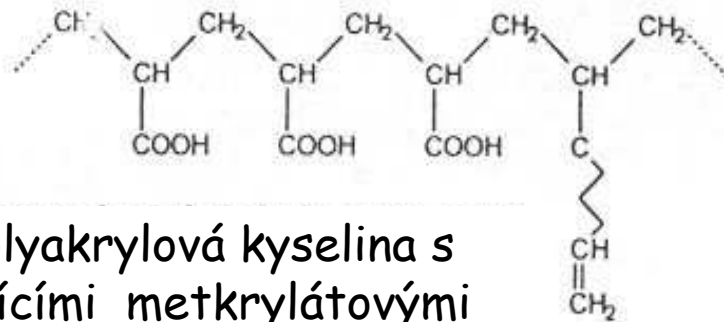


dipentaerytritol pentaakrylát  
monofosfát

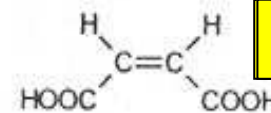


10-metakryoxydecyl  
dihydrogenfosfát

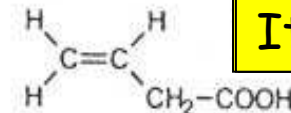
## C. Typické polymery a monomery pro skloionomerní cementy



Polyakrylová kyselina s  
visícími metakrylátovými  
skupinami



Maleinová kys.



Itakonová kys.

Akrylová kyselina

# Souhrn

1. Polymery, charakterizace (molekulární struktura)
2. Polymerizace - radikálová, kroková
3. Fáze radikálové polymerizace
4. Vlastnosti MMA a PMMA, polymerizace PMMA
5. Typy aktivačních reakcí, inhibitory
6. Charakteristika teplem, chemicky a světlem iniciovaných materiálů
7. Vícefunkční monomery pro kompozitní materiály
8. Ostatní monomery a polymery používané ve stomatologických materiálech