

Стоматологические материалы на основе полимеров

СТОМАТОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

ПО ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ

КЕРАМИК

А

МЕТАЛЛ

Ы

ПОЛИМЕР

Ы

КОМБИНИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ

- Полимеры – высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых построены из большого числа одинаковых остатков (мономеров).
- Степень полимеризации = числу элементарных звеньев в макромолекуле.

Классификация полимеров

1. По типу атомов:

- Органические
 - природные (целлюлоза, белки, натуральный каучук)
 - Синтетические (пластмассы)
- Неорганические
- Элементоорганические – получают только синтетическим способом

Классификация полимеров

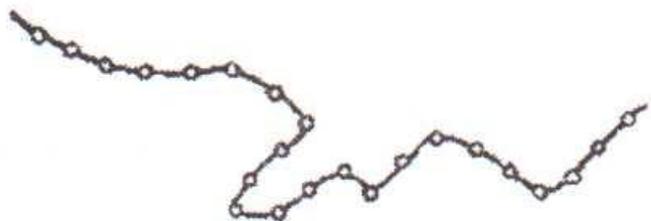
2. По составу:

- Гомополимеры – состоят из звеньев одного состава
- Сополимеры – состоят из двух или более различных по составу звеньев

Классификация полимеров

3. По форме макромолекул (типы надмолекулярного строения):

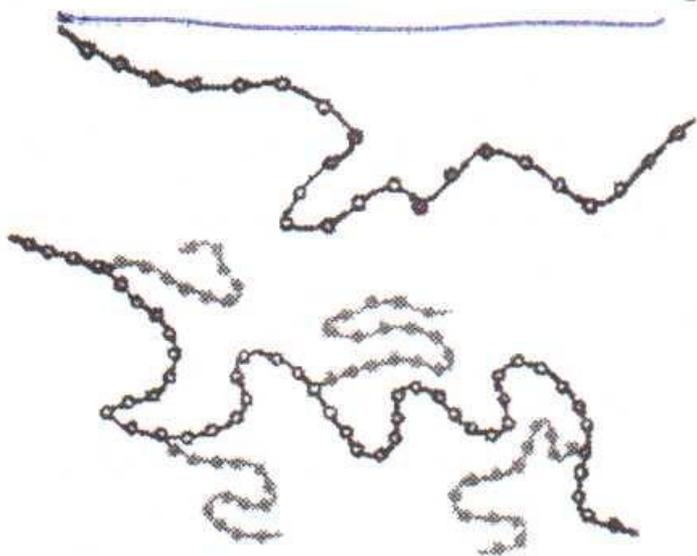
- Линейная форма (простейшая)
- Разветвлённая – образована присоединением макромолекулы к основной цепи полимера
- Сшитая (поперечно-сшитая, сетчатая): две макромолекулы соединены третьей, бифункциональной молекулой – «МОСТИКОМ»



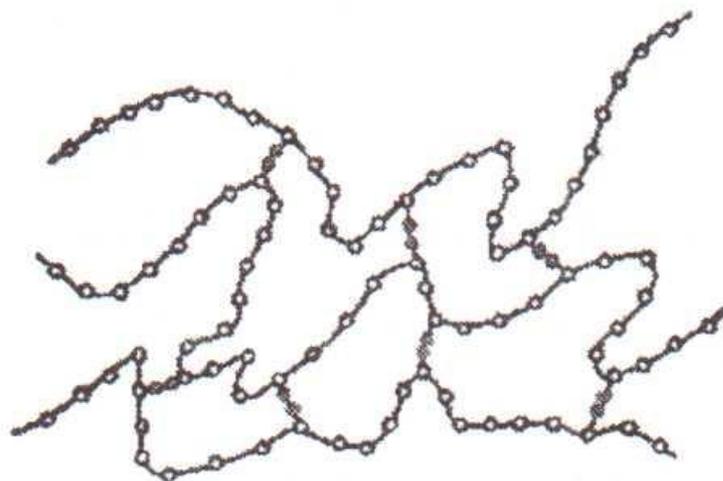
Линейная цепь полимера



Разветвленная цепь полимера



Линейная и разветвленная
цепи сополимера



Сетчатая или поперечно-сшитая
структура сополимера

Классификация полимеров

4. По термопластичности

синтетические полимеры:

- термопластичные – способны многократно переходить в пластичное размягченное состояние при нагревании – полимеры с линейной или разветвлённой структурой
- терморезистивные (термостабильные) пластмассы при повторном нагревании не могут перейти в пластичное состояние. Они обладают сетчатой или сшитой структурой, которая образуется при первом нагревании материала.

Пластичный материал -

это такой материал , который в процессе получения из него какого-либо изделия находится в пластичном состоянии, хотя в дальнейшем изготовленное из этого материала изделие в нормальных условиях достаточно стабильно и не обладает излишней пластичностью.

- Полимерные соединения не являются химически индивидуальными веществами. Они представляют собой смеси полимергомологов – соединений с различным числом элементарных звеньев в макромолекуле, т.е. с различной длиной цепи. Полимер состоит из фракций макромолекул различной молекулярной массы.

- Соотношение количеств макромолекул различной молекулярной массы в данном образце полимера называется молекулярно-массовым распределением.

Классификация полимеров

5. По способу синтеза:

- Реакцией поликонденсации
- Реакцией полимеризации

Поликонденсация -

процесс синтеза полимеров из би- и полифункциональных соединений, при котором рост макромолекулы происходит путём химического взаимодействия молекул мономеров друг с другом и с олигомерами, а также молекул олигомеров между собой.

Обычно при поликонденсации выделяются побочные продукты – низкомолекулярные вещества (вода, аммиак, спирты).

Основные особенности реакции поликонденсации

- В процессе синтеза полимеров из би- и полифункциональных соединений рост макромолекулы происходит путём химического взаимодействия молекул мономеров друг с другом и с олигомерами, а также молекул олигомеров между собой.
- Протекает по такому же механизму, как химические реакции между двумя и более простыми молекулами.

Основные особенности реакции поликонденсации

- Элементарное звено полимера, полученное по механизму конденсации, отличается по составу от исходных мономеров.
- Выделяются побочные продукты – низкомолекулярные вещества (вода, аммиак, спирты)
- Прекращает свою работу, когда молекулярная масса образовавшегося полимерного продукта достигает 10-20 тыс.

Полимеризация -

процесс получения ВМС, при котором увеличение молекулярной массы и рост цепи происходит за счёт добавления и присоединения всё новых элементарных звеньев мономера, т.е. макромолекула образуется путём последовательного присоединения молекул одного или нескольких низкомолекулярных веществ (мономеров) к растущему активному центру.

- В настоящее время наибольшее применение в области основных восстановительных материалов на полимерной основе находит реакция полимеризации (радикальной полимеризации).

Особенности реакции радикальной полимеризации

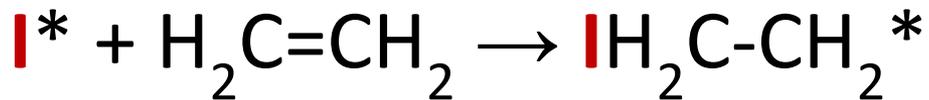
- Мономер должен иметь ненасыщенную двойную связь.
- Не происходит образования побочных низкомолекулярных веществ, вследствие чего элементарные составы полимера и мономера одинаковы.
- Происходит с выделением тепла (реакция экзотермична)

Особенности реакции радикальной полимеризации

- Плохо контролируется или регулируется (цепной механизм реакции).
- Позволяет получать полимеры с высокими значениями молекулярной массы (сотни тысяч, миллионы).

Стадии полимеризации на примере этилена

1. Инициирование:

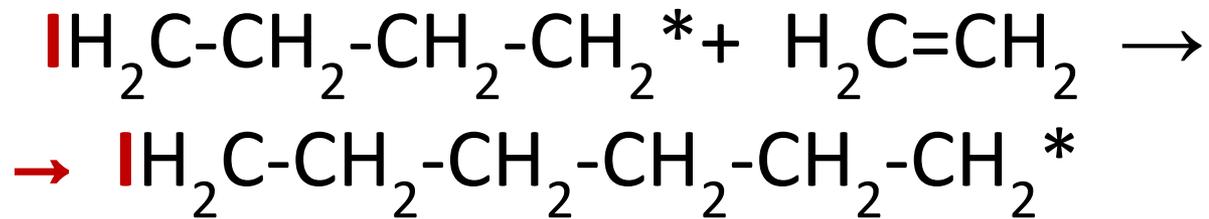
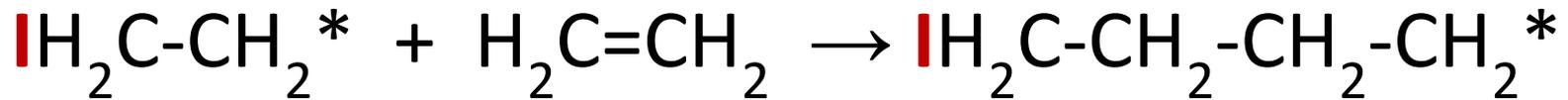


Образование первичного свободного радикала из молекулы мономера в результате появления в ней неспаренного электрона.

Свободные радикалы могут образовываться

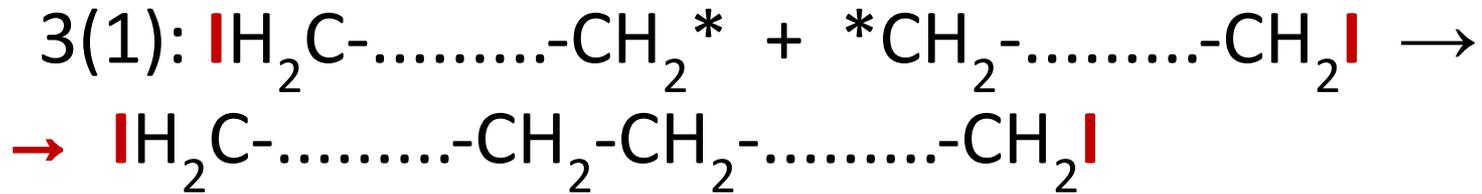
- при действии тепла (термическая полимеризация),
- при действии света (фотохимическая полимеризация),
- в результате облучения мономера высокой энергией (высокочастотная или микроволновая полимеризация, радиационная полимеризация),
- под влиянием инициаторов (полимеризация в присутствии инициаторов или инициированная полимеризация).

2. Рост цепи:



и так далее

3. Реакции обрыва цепи



Обрыв цепи на последней стадии может произойти при взаимодействии двух растущих радикалов [3(1)], растущего полимерного радикала с радикалом инициатора [3(2)], дезактивации растущей полимерной цепи за счёт взаимодействия с примесями в реакционной системе.

- Обрыв растущих полимерных цепей наступает тогда, когда вязкость полимеризующегося материала достаточно высока, движения молекул и свободных радикалов замедляются и затем становятся практически неосуществимыми.
- Оставшаяся в полимере часть исходного мономера, не вошедшая в состав полимерных молекул, называется **остаточным мономером**. Его количество характеризует уровень биосовместимости данного полимерного материала.

На процесс полимеризации

ВЛИЯЮТ:

- Температура
- Давление
- Концентрация инициатора
- Состав мономеров
- Активаторы
- Ингибиторы
- Регуляторы
- Растворители

На физические свойства полимера влияют:

- Изменение температуры
- Свет
- Влага
- Химические реагенты
- Состав, структура и молекулярная масса полимера

- Чем выше температура, тем ниже твердость и прочность полимера.
- Повышение молекулярной массы (удлинение цепи) приводит к повышению прочности (больше «запутанность»).
- Если структура полимера сильно разветвлённая, его прочностные характеристики понижаются, если сетчатая – повышаются.

Основное привлекательное свойство пластмасс -

технологичность , т.е. простота
изготовления из них стоматологических
восстановлений любых самых сложных
форм и любых назначений.

Ни металлы, ни керамика не обладают
такой высокой технологичностью, как
полимерные материалы.

Полимерные базисные материалы

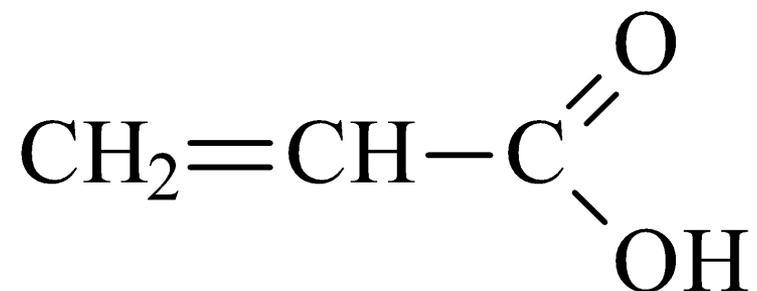
Материал для базисов съёмных протезов должен:

- Обладать биосовместимостью
- Легко очищаться и не требовать сложных процедур для соблюдения гигиены
- Иметь гладкую и плотную поверхность, не вызывающую раздражение подлежащих тканей полости рта, легко поддающуюся полированию
- Обладать устойчивостью к микробному загрязнению (устойчивостью к росту бактерий)
- Обеспечить точное прилегание к тканям протезного ложа

- Иметь низкое значение плотности, обеспечивая легкость протеза во рту
- Быть достаточно прочным, не разрушаться и не деформироваться под нагрузками, действующими в полости рта
- Обладать теплопроводностью
- Удовлетворять эстетическим требованиям
- Обеспечивать возможность проведения перебазировок и коррекций
- Иметь простую технологию изготовления и низкую стоимость

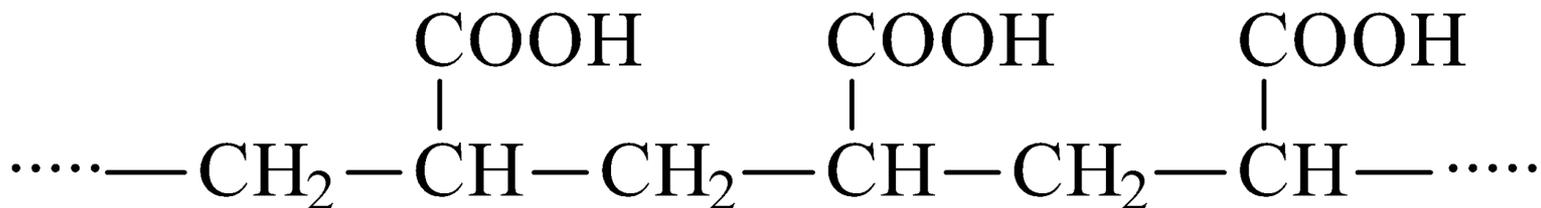
- С 1851 г. вулканизация каучука использовалась для изготовления базисов съёмных протезов.
- С 1940-х – акриловые полимеры (акриловые пластмассы)

Акриловые пластмассы

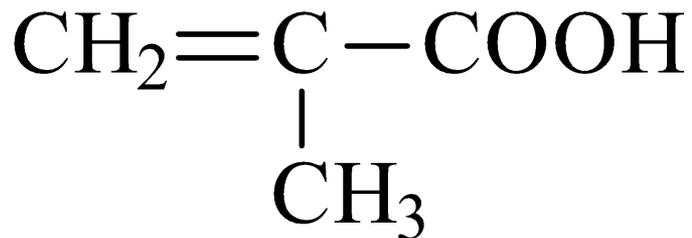


Акриловая кислота

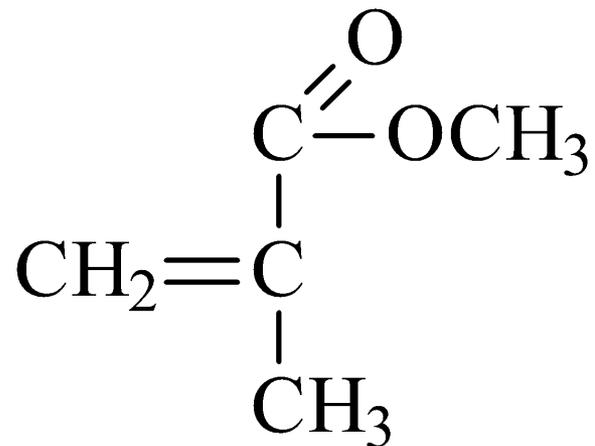
Её полимерные эфиры применяются
для получения пластических масс



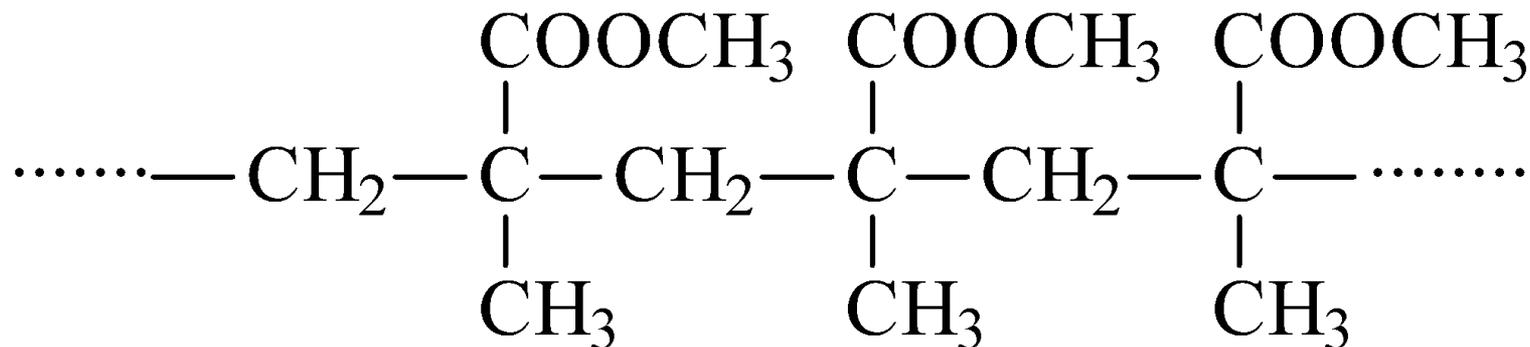
Полимер акриловой
кислоты



Метакриловая
кислота



Метилловый эфир
метакриловой
кислоты



Полиметилметакрил
ат

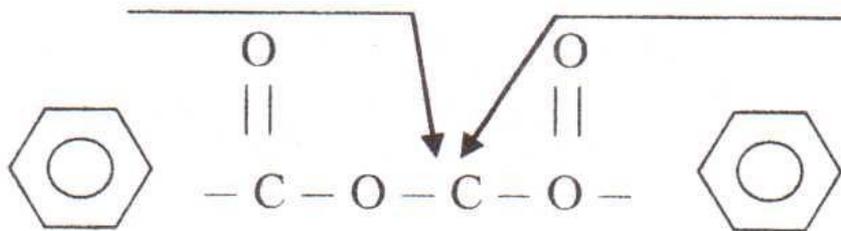
Технология

Зубные протезы из акриловых материалов изготавливают по технологии формования полимер-мономерной композиции или технологии «теста», согласно которой жидкий компонент (мономер, чаще всего метиловый эфир метакриловой кислоты или метилметакрилат), смешивается с порошкообразным компонентом (полимером). Мономер смачивает и пропитывает полимер до тестоподобной консистенции. Это тесто заформовывают или пакуют в гипсовую форму для изготовления протеза. Затем оно переходит в твердое состояние или отверждается в результате радикальной полимеризации, начало которой дает распад инициатора, пероксида бензоила, входящего в состав порошка, при нагревании тестообразной композиции. Новые полимерные базисные материалы и новые технологии их применения расширили возможности получения первичного свободного радикала, добавив, например, способ светового отверждения.

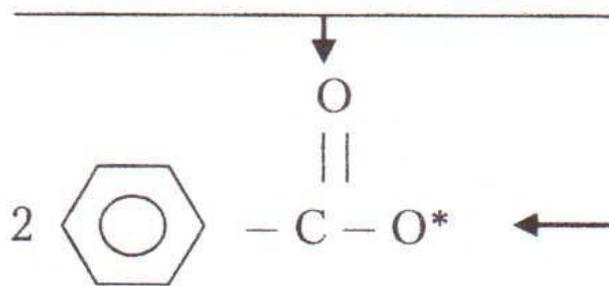
Нагревание
(горячее отверждение)

Химическое взаимодействие
(холодное отверждение)

Облучение светом
(световое отверждение)



инициатор — пероксид бензоила

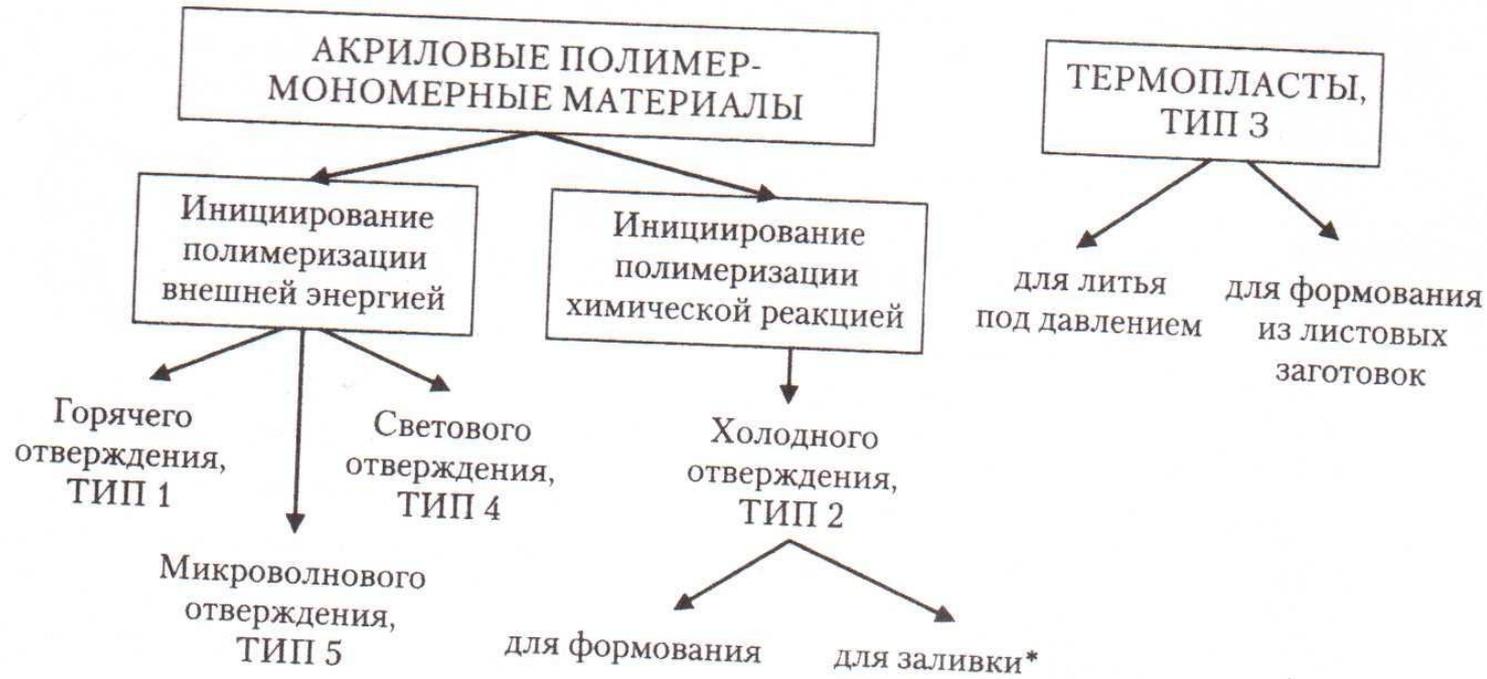


свободные
радикалы

$\text{R}^* \text{ф}$

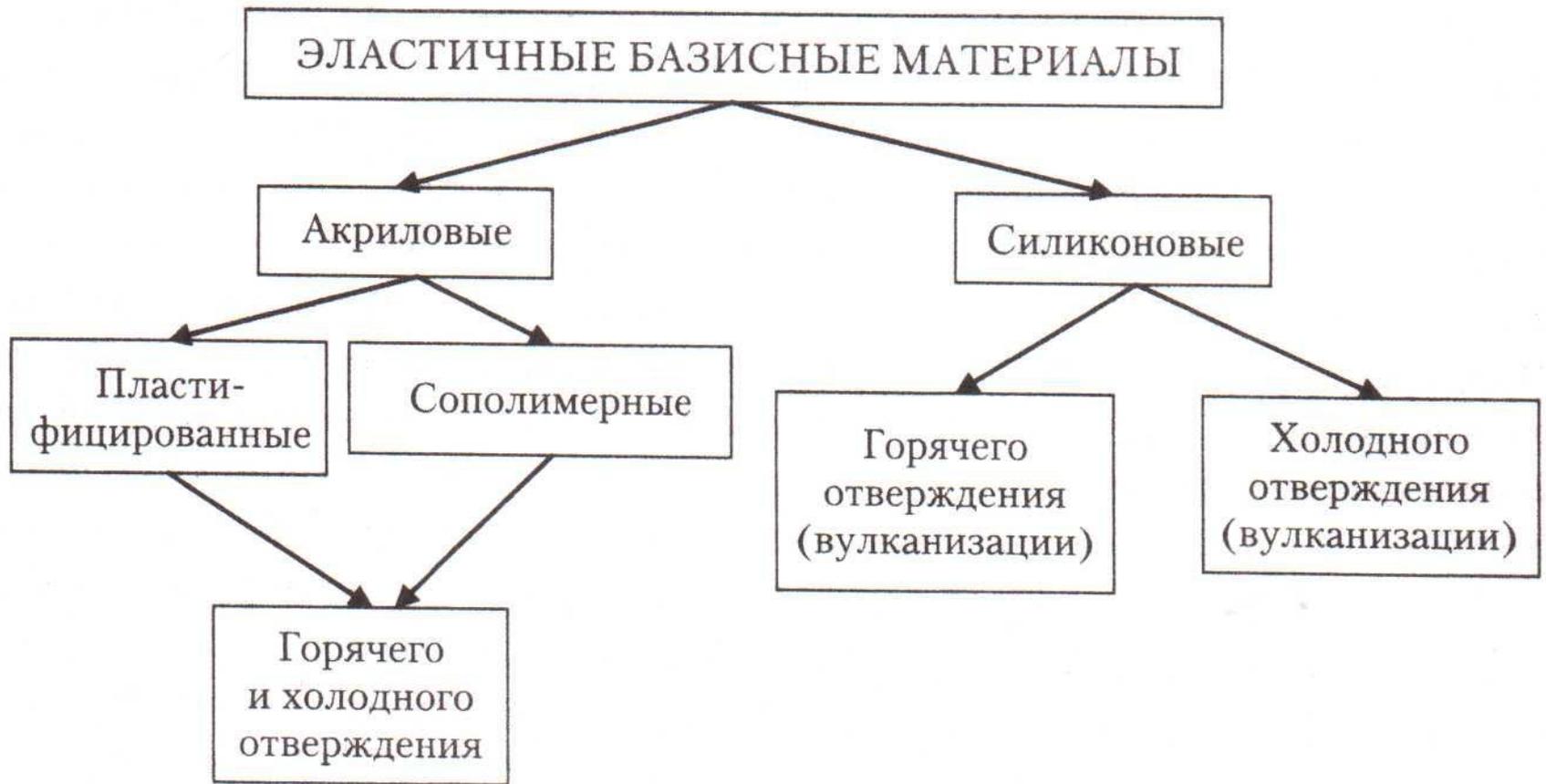
Способы иницирования полимеризации при отверждении акриловых базисных материалов

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
для
БАЗИСОВ СЪЕМНЫХ ЗУБНЫХ ПРОТЕЗОВ



* новый полиуретановый материал

Классификация полимерных материалов для базисов съемных зубных протезов (в соответствии с международным стандартом № 1567 и ГОСТ Р 51889-2002)



Виды эластичных базисных материалов

Нейлон

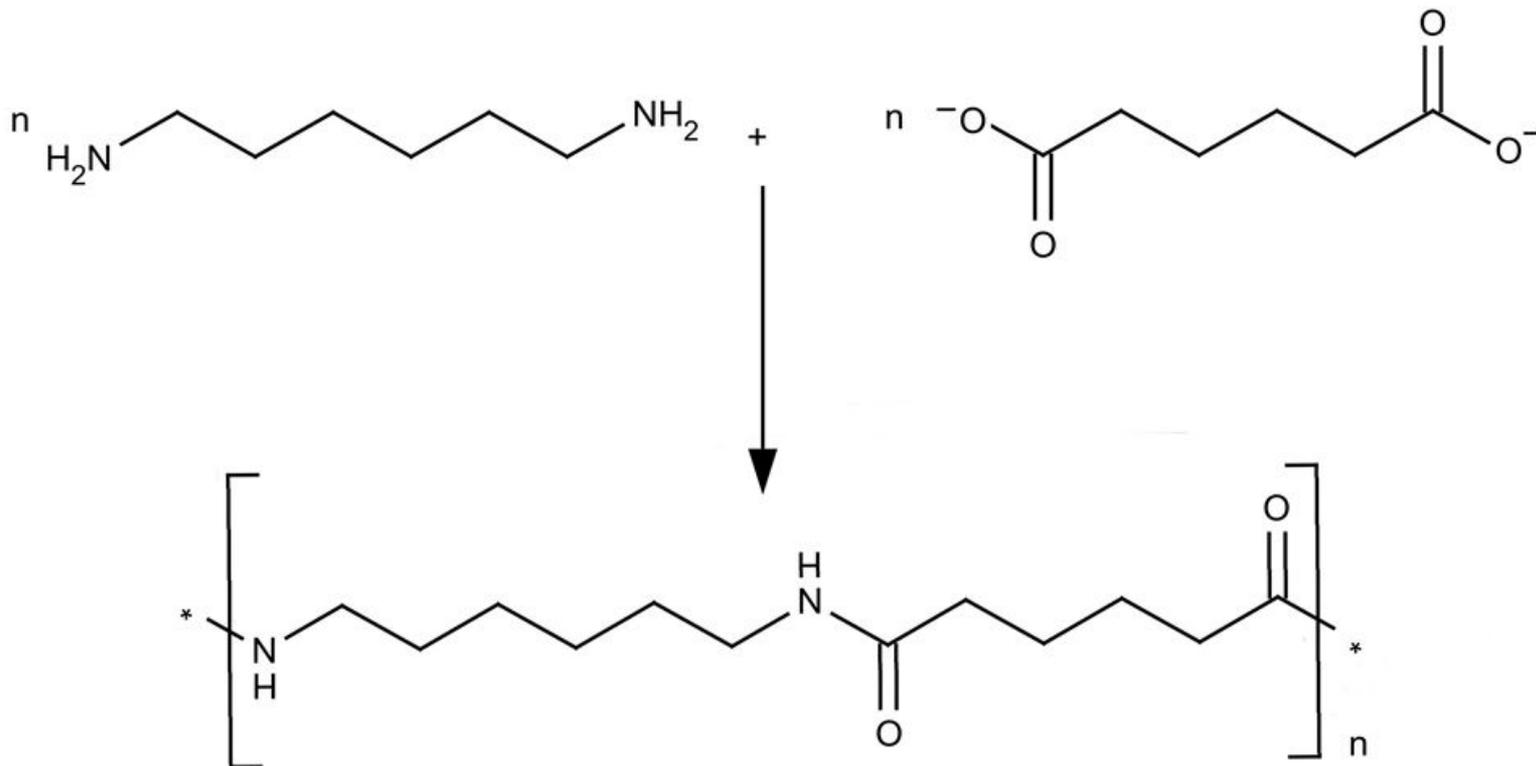
- Гибкие нейлоновые зубные протезы – относительно новое слово в современной стоматологии.
- НЕЙЛОН, синтетический материал, состоящий из полиамидов (со структурой, похожей на структуру белков). Разработан в США в 1930-х гг. Характеризуется эластичностью и прочностью Существует множество видов нейлона. Жесткость и прочность или мягкость и эластичность разновидностей нейлона меняется в зависимости от их состава.

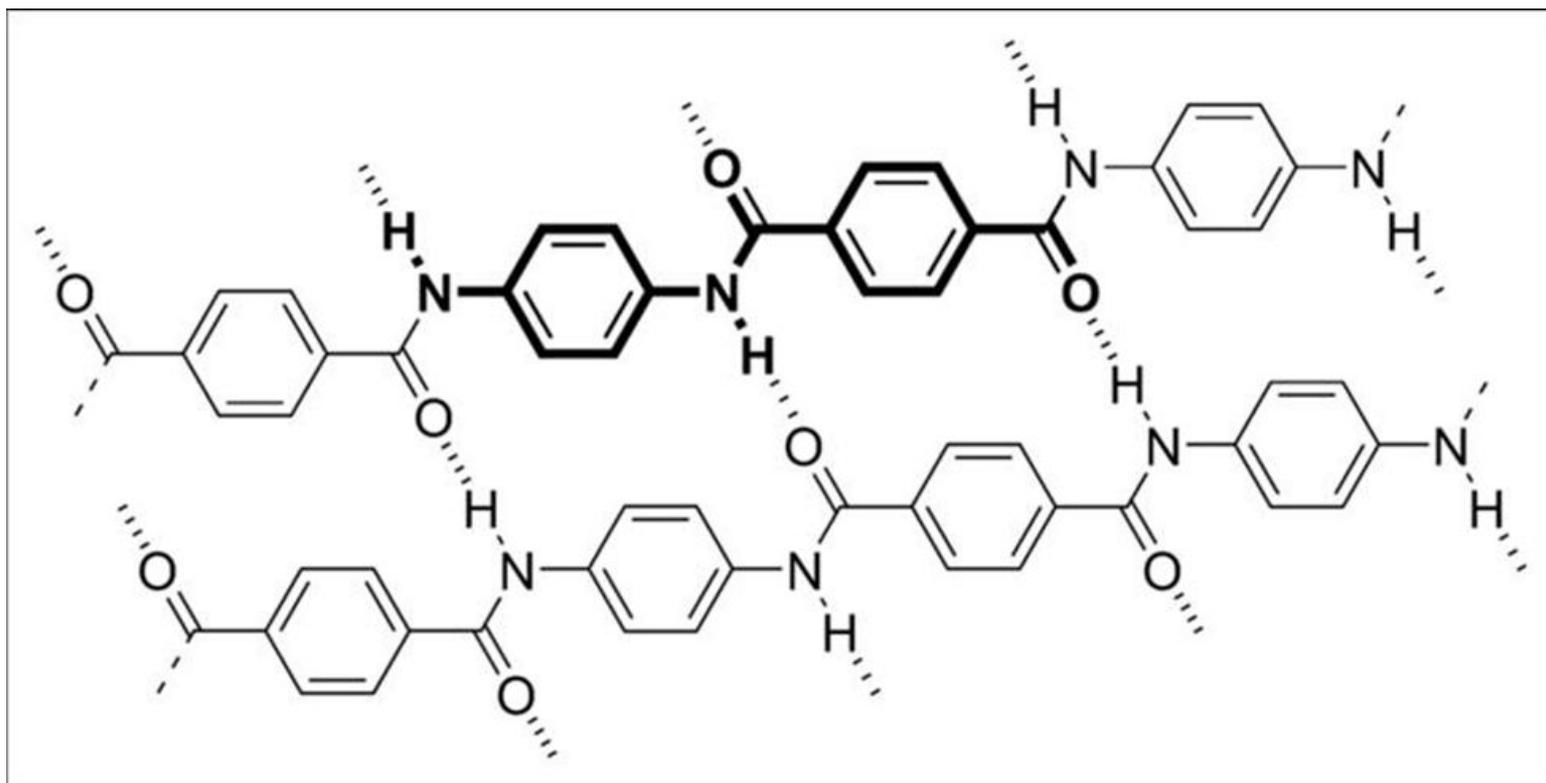
- Гибкие нейлоновые зубные протезы относятся к съемному виду протезирования и изготавливаются из нейлона - полупрозрачного, эластичного материала, структура которого позволяет имитировать слизистую оболочку полости рта.

Преимущества гибких нейлоновых протезов

- По сравнению с протезами из других материалов зубные протезы из нейлона обладают рядом несомненных преимуществ:
- Повышенная гибкость
- Повышенная прочность, позволяющая выдерживать существенные нагрузки на протезы
- Точная посадка и надежная фиксация
- Отсутствие раздражающего воздействия на десны
- Легкий вес
- Не требуют обтачивания зубов под коронки
- Не требуют установки коронок на опорные зубы
- Не вызывают аллергических реакций
- Сохраняют привлекательный эстетический вид даже после длительной эксплуатации
- Отсутствие металлических элементов в составе протеза, практически снимающее риск индивидуальной непереносимости
- Быстрое привыкание
- Гибкий нейлоновый зубной протез можно носить длительное время, снимая лишь на ночь. Впрочем, и это совсем не обязательно.

Получают поликонденсацией диамин и дикарбоновой кислоты





Полиуретан

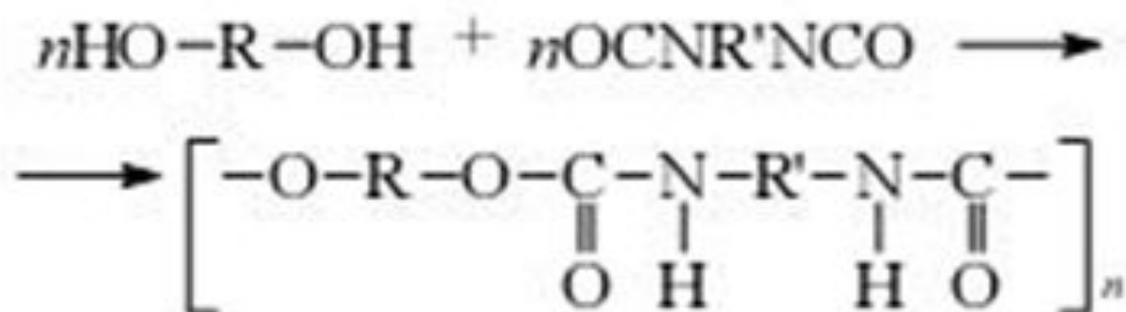
- Полиуретановые зубные протезы – это разработка российских ученых, не имеющая аналогов в мире, не уступающие нейлоновым протезам по качественным характеристикам, но существенно дешевле. Полиуретановые протезы – это разновидность съемных зубных протезов. Они изготавливаются из гибкой пластмассы. Благодаря широкому спектру оттенков, их части почти неотличимы от тканей десны.
- Полиуретан – универсальный материал. В зависимости от соотношения компонентов, при соответствующей технологии можно регулировать его свойства: он может быть более жестким или мягким, интегральным, ячеистым или монолитным.

Преимущества полиуретановых протезов:

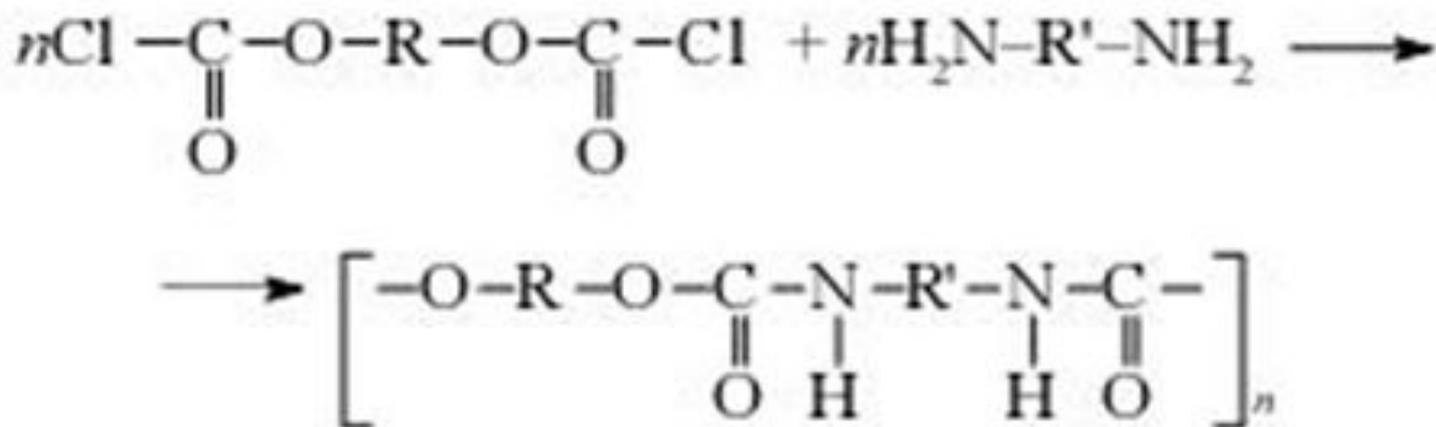
- биосовместимы;
 - устойчивы к жевательным нагрузкам;
 - долговечны;
 - не впитывают влагу;
 - приятны на ощупь;
 - просты в технологии изготовления.
-
- Полиуретановые протезы прочнее нейлоновых, имеют более высокую степень упругости. Полиуретан значительно дешевле, чем нейлон.

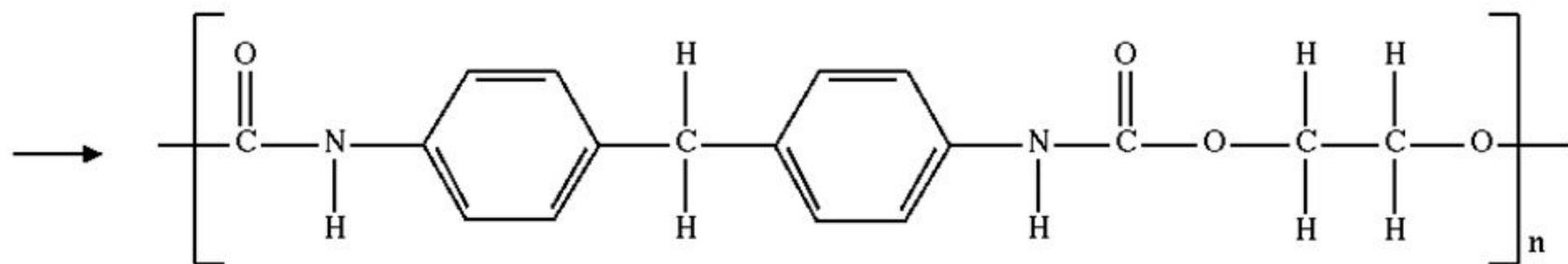
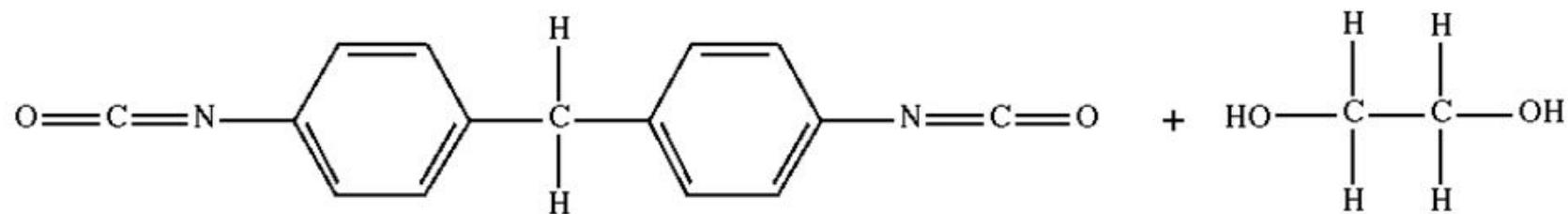
- Полиуретаны - это блоксополимеры, состоящие из чередующихся жестких и гибких блоков. Жесткие блоки состоят из остатков ароматических диизоцианатов, остатков удлинителей цепи и образующихся в процессе синтеза уретановых и мочевиновых групп. Для жесткого блока характерен высокий уровень межмолекулярного взаимодействия. Именно это взаимодействие предопределяет, в основном, уровень прочностных характеристик материала. Взаимодействие это осуществляется физическими силами различной природы: дисперсионными и Ван-дер-Ваальсовыми силами и водородными связями.
- За эластические характеристики материала в основном отвечает гибкий блок, состоящий из цепей олигодиола или олиготриола.

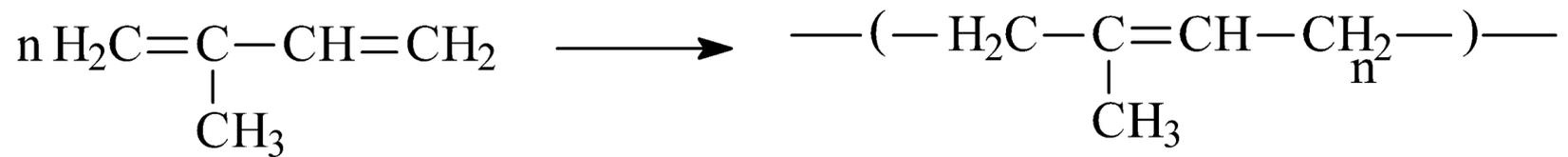
на основе гликоля и диизоцианата



бисхлорформиата с диамином







Гуттаперча – транс-
полиизопрен

- **Гуттаперча - это основной пломбировочный материал, используемый при лечении корневого канала**
- При комнатной температуре техническая гуттаперча — твёрдый кожеподобный продукт от белого до желтовато-коричневого цвета; плотность 0,945—0,955 г/см³. **Гуттаперча стойка к действию кислот**, в том числе соляной и фтористоводородной. **При нагревании (50—100 °С) гуттаперча размягчается, становится пластичной** и растворимой в ароматических и хлорированных углеводородах. **Наиболее ценные свойства гуттаперчи — водонепроницаемость** (влагопоглощение в течение двух лет не превышает 0,2%) **и высокие электроизоляционные свойства** [диэлектрическая проницаемость 2,6; удельное объёмное электрическое сопротивление 10¹² ом(м (10¹⁴ ом(см))]. Подобно натуральному каучуку, **гуттаперча способна к вулканизации с помощью серы**. Прочность при растяжении вулканизованной гуттаперчи составляет 17—30 Мн/м² (170—300 кгс/см²). относительное удлинение 500—550%.

Идеальный пломбировочный материал для корневых каналов должен соответствовать следующим параметрам:

- 1. Обеспечивать надежную герметизацию всей системы корневого канала на всем ее протяжении.
- 2. Быть нетоксичным и иметь хорошую биосовместимость.
- 3. Не раздражать периодонт.
- 4. Не давать усадки в канале. Желательно, чтобы он несколько увеличивался в объеме при введении в канал или в процессе отверждения.
- 5. Обладать бактериостатическим эффектом или хотя бы не поддерживать рост бактерий.
- 6. Легко стерилизоваться перед использованием.
- 7. Быть рентгеноконтрастным.
- 8. Не изменять цвет зуба.
- 9. При необходимости легко удаляться из канала.
- 10. Иметь достаточное для комфортной работы время отверждения.
- 11. Не растворяться в тканевой жидкости.
- 12. Обладать хорошей адгезией к дентину и пломбировочному материалу.

- Гуттаперча представляет собой твердый, но в то же время эластичный и гибкий продукт коагуляции латекса гуттаперченосных тропических растений. Гуттаперча подразделяется на два типа – альфа и бета – которые в значительной степени различаются по физическим свойствам.
- Для производства гуттаперчевых штифтов традиционно используется бета-гуттаперча, обладающая большей твердостью и пространственной стабильностью и меньшей липкостью. Бета-гуттаперча требует более высоких температур для своего размягчения. Однако в последнее время все более популярной становится более текучая и липкая альфа-гуттаперча, обеспечивающая при использовании ее в разогретом состоянии более гомогенное заполнение всей разветвленной системы корневого канала.
- Альфа-гуттаперча используется для методик, подразумевающих работу с термопластифицированной (разогретой) гуттаперчей: вертикальной конденсации и термопластической инъекционной методики. Кроме того, существует особый вид гуттаперчи, используемый для производства obturаторов «Thermafil». Этот запатентованный тип гуттаперчи по химическим свойствам близок к бета-гуттаперче, но в то же время