

## Занятие 6

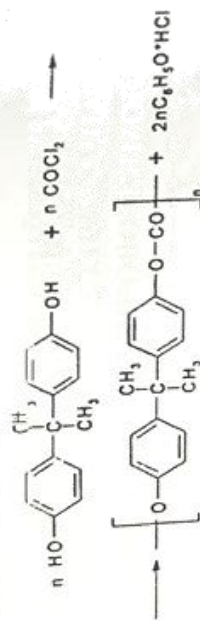
**Полимерные материалы в терапевтической стоматологии. Основные пломбировочные материалы. Получения геля кремневой кислоты (более подробно см. список литературы).**

Для пломбирования зубов применяют разнообразные по своей природе структурирующийся композиционные материалы, которые отличаются по структуре и свойствам. С позиции материаловедения пломбировочные материалы в зависимости от их природы подразделяют на четыре группы: цементы, пластмассовые пломбировочные материалы, амальгамы, стоматологические адгезивы и герметики. В настоящее время хорошо применяются композиционные стеклоиономерные материалы и компомеры, обладающие адгезионным механизмом фиксации. Адгезивы применяются с различной целью.

Определенный этап развития стоматологии был связан с появлением в конце 50-х годов прошлого столетия ненаполненных акриловых пластмасс, а в 60-х годах первых композитов, представляющих пломбировочный материал, состоящий из пластмассы, наполненной неорганическим наполнителем (кварцевой мукой). В качестве инициаторной системы использовались перекись бензоила, третичные амины, благодаря которой полимеризация стала возможна в условиях температуры в полости рта. В настоящее время разработанные в середине XX века акриловые полимеры **АСТ-2, АСТ-2А, бутакрил, норакрил, карбоден** устарели и не могут быть рекомендованы к применению. Их главный недостаток – полимеризационная усадка 20 %, высокая токсичность вследствие наличия остаточного мономера. С целью уменьшения усадки в акриловые полимеры позже стали вводить предварительно полимеризованные частички метилметакрилата, а также минеральные компоненты. Такие материалы получили название композиционных.

В 1962 г. для пломбирования было предложено использовать поликарбонаты, которые представляют собой сложные эфиры

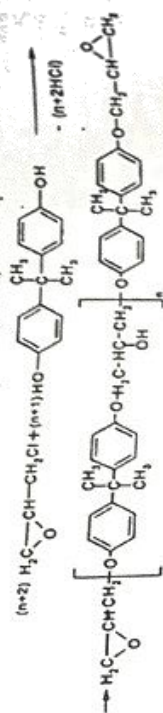
угольной кислоты и диоксисоединений. Получают полимеры путем фосгенирования диоксисоединений (дифенилолпропана) в безводной среде пиридина.



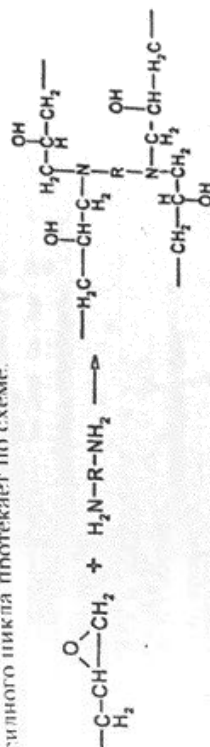
В отличие от других полимерных пломбировочных материалов, представляющих собой быстротвердеющие композиции, поликарбонатный пломбировочный материал представляет собой термопластичные полимерные заготовки в виде цилиндрических палочек. Техника наложения пломбы основана на технологии литья под давлением. Клиническая проверка поликарбоната дала хорошие результаты, однако относительно сложная техника ручного приготвления пломб (использование специального литьевого электронатривательного шприца) помешала широкому внедрению данного материала.

Определенную роль в развитии стоматологического материаловедения сыграли эпоксидные пломбировочные материалы. Эпоксидные пломбировочные материалы представляют собой компаунды холодного затвердевания.

Эпоксидные смолы-олигомеры или мономеры образуются при взаимодействии различных органических соединений, содержащих эпоксигруппу  $\text{—C—C—O—C—C—}$  или глицидиловую группу  $\text{—C—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—C—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$  с веществами, имеющими подвижный атом водорода (фенолы, спирты). Выпускаемые в 80-х годах эпоксидные преполнимеры представляли собой продукты сочетания эпихлоргидрина (ЭХГ) с бисфенолом А (ДПФ)



Затвердевание формовочной массы эпоксидных полимеров происходит в результате сшивки линейных молекул эпоксидной смолы по высоко реакционноспособным эпоксидным и гидроксильным группам. В качестве сшивагентов применяют различные мономерные, олигомерные и полимерные соединения. Для холодного затвердевания используют отвердители диэтилентриамин или ортооксифенилметилendiамин. Например, отверждение смол через раскрытие эпоксидного цикла протекает по схеме:



Для увеличения глубины затвердевания композиций, структурирующихся при комнатной температуре, применяют смолы и отвердители с возможно меньшей функциональностью. Отверждение по эпоксидному циклу можно проводить также путем ионной полимеризации с раскрытием цикла. Эпоксидные пломбировочные материалы имеют ряд существенных недостатков, что ограничило их применение.

### 3.1. Стоматологические цементы

Стоматологические цементы в клинике имеют широкое применение в качестве пломбировочного материала, материала для фиксации несъемных протезов, ортодонтических аппаратов на опорных зубах или имплантах, в качестве подкладок под пломбы для защиты пульпы.

К числу стоматологических цементов относятся цинк-фосфатные, силикатные, цинкполикарбоксилатные, стеклоиономерные и гибридные стеклоиономерные цементы.

#### 3.1.1. Поликарбоксилатные цементы

Поликарбоксилатные цементы (ПКЦ) применяют для укрепления комбинированных протезов, литых вкладок из сплавов металлов и фарфора, ортодонтических аппаратов, в качестве подкладок



под пломбы для предохранения пульпы зуба, а также для временного пломбирования зубов.

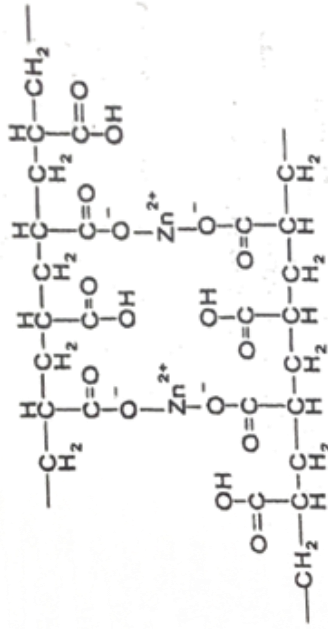
**Порошок ПКЦ** представляет собой оксид цинка, в некоторых случаях с содержанием от 1 до 5 % оксида магния. В цементах некоторых марок может присутствовать от 10 до 40 % оксида алюминия или другого упрочняющего наполнителя. Для улучшения механических свойств и в качестве выщелачиваемого фтористого соединения в состав цемента может быть включено также несколько процентов фторида олова или другого фторида.

**Жидкость ПКЦ** представляет 40%-й водный раствор полиакриловой кислоты или сополимера акриловой кислоты с другими органическими кислотами, например, итаконовой. Молекулярный вес полимера обычно составляет от 30 до 50 тыс., чем и объясняется вязкий характер раствора.

Такой цемент очень быстро затвердевает. Поэтому возможна и другая рецептура. В порошок добавлена полиакриловая кислота в кристаллическом виде, в качестве жидкости использована дистиллированная вода.

Затвердевание ПКЦ обусловлено сшивкой линейных молекул полиакриловой кислоты поливалентными катионами металлов (цинка) с образованием пространственно-сетчатой структуры. Полиакриловая кислота на поверхности зуба также образует хелатную связь с кальцием гидроксиапатита, способна реагировать с протеином дентина. Поэтому ПКЦ характеризуются высокой адгезией к эмали и дентину зуба и является по существу первым пломбировочным материалом с истинной адгезией к тканям зуба. Затвердевший цемент состоит из частиц оксида цинка, связанных вместе аморфной полимерной матрицей.

ПКЦ тщательно дозируют до замешивания, поскольку соотношение порошка и жидкости, концентрация полиакриловой кислоты, влияют на скорость затвердевания цемента. Перемешивание компонентов осуществляется в течение 30–40 с. Смесь необходимо использовать, пока она еще глянцевая, до того, как начнется образование нитей.



Для фиксации несъемных протезов рекомендуемое соотношение порошка и жидкости для большинства материалов составляет 1,5:1 по весу. Рабочее время при комнатной температуре составляет около 10 мин, время отверждения при 37 °C составляет 6–9 мин. Как и других цементов, время затвердевания можно увеличить, смешивая материал на холодной пластине. Окончательно цемент отвердевает через 10–12 ч.

### 3.1.2. Стеклоиономерные цементы

Стеклоиономерные цементы могут быть использованы для фиксации несъемных протезов, ортодонтических аппаратов и в качестве подкладок под пломбы, для пломбирования каналов штифтами, а также в качестве пломбировочного материала при эрозии эмали.

Стеклоиономерные цементы были разработаны на основе поликарбоксилатных при замене порошка на основе оксида цинка тонкоизмельченным фторсиликатным стеклом. Как правило, эти цементы содержат способное к выщелачиванию ионов фтора алюмосиликатное стекло силикатного цемента. Цемент отвердевает посредством протекания кислотно-основной реакции между основным стеклом и кислотным компонентом. Вследствие диффузного выщелачивания из стекла цементов фторида и удержания его эмалью, цементы оказывают противокариозное действие.

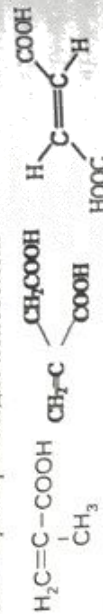
Стеклоиономерные цементы содержат в комплекте порошок и жидкость. Порошок стеклоиономерного цемента представляет собой тонкоизмельченное кальций-фторалюмосиликатное стекло с большим количеством кальция и фтора и небольшим количеством натрия

и фосфатов. Основными его компонентами являются диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и фторид кальция ( $\text{CaF}_2$ ). В небольших количествах в состав цемента входят фториды натрия, алюминия, фосфаты кальция и алюминия ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{AlPO}_4$  и др.). Примерный состав цемента приведен в таблице 3.

Таблица 3  
Примерный состав  
стандартного стеклоиномерного цемента

Компонент	Содержание, %
$\text{SiO}_2$	29
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16,6
$\text{CaF}_2$	34,3
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	5,0
$\text{AlF}_3$	5,3
$\text{AlPO}_4$	9,8

Жидкость стеклоиномерного цемента обычно представляет собой 47,5 % (40–55 %) водный раствор сополимера акриловой и итаконовой или акриловой и малеиновой кислот. Вода при этом является не только растворителем, но и необходимым компонентом цемента, играющим важную роль в процессе его отверждения. Она является средой, в которой происходит ионообмен.



Кислоты: акриловая, итаконовая, малеиновая.  
Для полимеризации в качестве органической составляющей используются именно эти три насыщенные кислоты акриловая, итаконовая, малеиновая. Полимеры этих кислот имеют максимальное количество карбоксильных групп, за счет которых происходит сшивка цепочек полимера и адгезия к твердым тканям зуба. Полиитаконвая и полималеиновая кислоты содержат в 2 раза больше карбоксильных групп, чем полиакриловая. Итаконовая кислота снижает вязкость жидкости и ингибирует загустевание вследствие межмолекулярных водородных связей. Добавление 5 % оптически активного

изомера винной кислоты значительно увеличивает время обработки и способствует быстрому схватыванию материала, ускоряя экстракцию ионов из стеклянных частиц.

Механизм действия винной кислоты заключается в том, что она является сильным комплекссообразователем, временно извлекает в течение первого периода отверждения цемента ионы металла из межмолекулярных связей. Такая реакция обратима и на последних стадиях ионы металла снова способны создавать поперечные связи.

С химической точки зрения, затвердевание стеклоиномерного цемента обусловлено образованием сложной смещенной матрицы, состоящей из силикатной и полиакрилатной матриц. Поскольку различные ионы выделяются из стекла неравномерно, процесс застывания осуществляется поэтапно.

Отверждение цемента происходит в три последовательные стадии:  
1. Растворение или гидратация компонентов, сопровождающаяся выделением (выщелчиванием) ионов.

2. Загустевание (или первичное гелеобразование, начальное неустойчивое отверждение)

3. Отвердевание (или дегидратация, созревание, окончательное отвердевание)

На стадии растворения полиакриловая кислота реагирует с поверхностным слоем стеклянных частиц с экстрагированием из него ионов алюминия, кальция, натрия и фтора, после чего на поверхности частиц остается только силикагель. Под воздействием кислоты декомпозируется около 20–30% стеклянных частиц. Окончательный процесс выщелачивания завершается спустя 24 часа.

**Стадия загустевания** (рис. 9). Длится около 7 мин. Начальное отверждение обеспечивается путем быстрого сшивания молекул поликислот ионами кальция. Сшивание имеет преимущественно донорно-акцепторную природу. При этом поликарбоновая кислота выступает донором электронов, а металлы – акцептором протонов. Карбоксильные группы кислот связываются преимущественно с ионами кальция. Эффективность такого связывания невелика, поскольку двухвалентные ионы кальция способны хелатировать карбоксильные группы одной и той же полимерной цепочки, а не двух разных. Постепенно происходит превращение поликислотных молекул в гель. Величина pH цемента на этой стадии начинает возрастать.



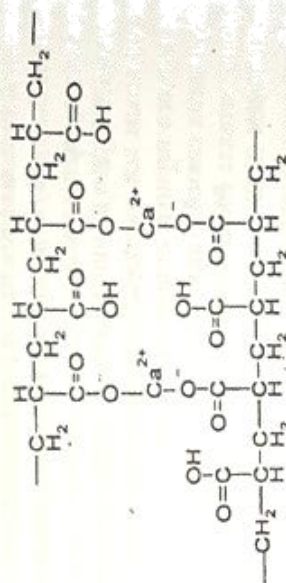


Рис. 9. Стадии застывания стеклономерного цемента:  
поперечное сшивание молекул поликислот ионами кальция

Стадия отверждения. Может длиться до 7 дней. Она обеспечивается в основном сшиванием цепей поликислот ионами алюминия, которые формируют финальную прочность материала образцовая поперечные связи молекул кислоты (рис. 10). Будучи трехвалентным, алюминий обеспечивает более высокую степень поперечного связывания и образования поперечной структуры, чем кальций.

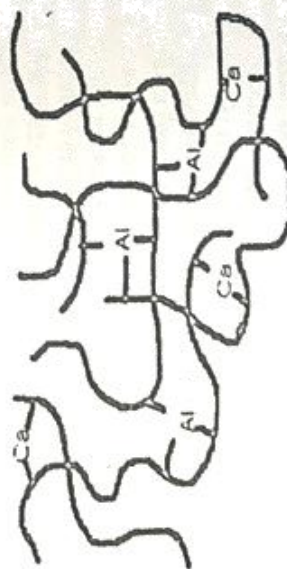


Рис. 10. Стадии отверждения

В этой же стадии завершается процесс образования силикагеля на поверхности стеклянных частичек. При образовании силикагеля окружающего частички неореагировавшего стекла, выделяется вода. После этого материал становится не чувствительным к влаге (рис. 11). Окончательная структура (рис. 7) отвердевшего цемента представляет собой стеклянные частицы, каждый из которых окружен силикагелем и расположена в матриксе из поперечносвязанных

молекул поликислот (полиакрилата натрия). Межфазный слой силикагеля играет роль связующего, образуя соединение с поверхностью непрореагировавшей частицы и матрицей, за счет чего повышается прочность материала. Приблизительно 11–24 % отвердителя цементно-полимерного раствора составляет вода, которую можно подразделить на свободную и жестко связанную.

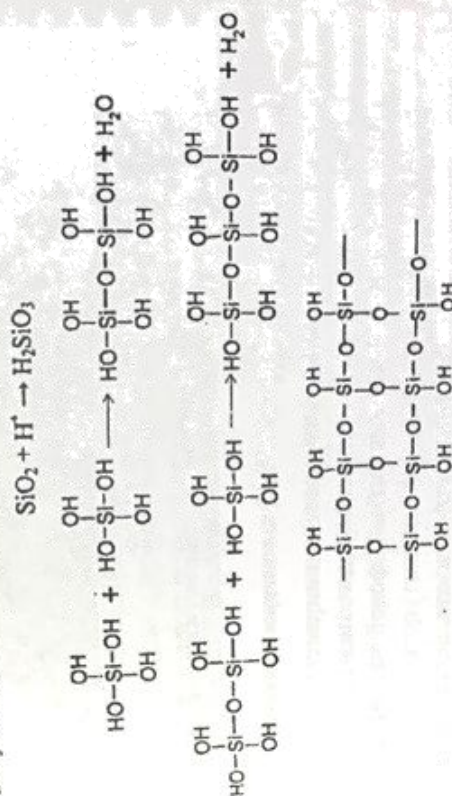


Рис. 11. Механизм образования силикагеля:

- а) – Образование кремниевой кислоты при взаимодействии между оксидом кремния частичек стекла и поле акриловой кислотой;  
б) – конденсация образовавшихся гидратированных молекул кремниевой кислоты с выделением молекул воды;  
в) – продолжение конденсации молекул кремниевой кислоты (присоединение новых молекул цепочек);  
г) – образовавшейся гель – минеральный полимер сетчатой структуры, сформировавшийся путём поперечного связывания цепочек за счет взаимодействия их гидроксильных групп с выделением воды



Рис. 12. Структура затвердевшего стеклоиономерного цемента

Существуют модифицированные стеклоиономерные цементы двойного отверждения, которое происходит под воздействием света, а также благодаря наличию химической катализирующей системы.

Стеклоиономерные цементы выпускается в комплектах, которые содержат: порошок и жидкость (раствор поликислоты), порошок и диспергированная вода, порошок и жидкость (поликислоты в капсулах).

Соотношение порошка и жидкости у обычных типов стеклоиономерного цемента составляет 1,3:1. Замешивание компонентов выполняется в течение 15 с на стеклянной пластинке. Рабочее время составляет 6–8,5 мин. Время затвердевания 3,5 мин. Параметры для материалов разных производителей могут немного отличаться от приведенных.

### 3.1.3. Гибридные стеклоиономерные цементы

В целях уменьшения растворимости традиционных стеклоиономерных цемента к классическому стеклоиономерному материалу предполагалось добавление полимерной матрицы, способной к полимеризации за счёт реакции радикалов. Для этого были разработаны специальные карбоновые кислоты, которые объединили в одной молекуле различные механизмы реакций (реакцию кислоты и основания,

как у традиционного стеклоиомера, и радикальную полимеризацию, как у композиционного материала). В последующем результатом таких разработок стало появление двух групп материалов – гибридных стеклоиономерных цемента и компомеров.

**Состав гибридных стеклоиономерных материалов.** Порошок цемента представляет собой фторалюмосиликатное стекло, иногда с добавлением высушенного сополимера, как в безводных стеклоиономерных системах. Жидкость является раствором сополимеров кислот, модифицированных присоединением к ним некоторого количества ненасыщенных метакрилатных групп, как у диметакрилатов композиционных материалов. Эти модифицированные радикалы на концах молекул позволяют им соединяться между собой под воздействием света. В жидкости также содержится водный раствор гидроксиэтилметакрилата (HEMA)  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$  (моно- и олигомеры светового отверждения заменяли мономеры композита, являясь соединяющим звеном между гидрофильной стеклоиономерной и гидрофобной композитной матрицами), винная кислота и фотoinициатор (типа камфарохинона), необходимый для светового отверждения. Жидкость фотоактивна, поэтому должна храниться в темной бутылочке или в капсуле.

**Реакция отверждения.** При смешивании порошка и жидкости происходит параллельно две реакции. Одна них повторяет классическую реакцию отверждения традиционного стеклоиономерного цемента с выщелачиванием ионов металла и фтора из стеклянных частичек путем сшивания молекул поликислот ионами металлов, выделением фтора и фиксации к твердым тканям зуба. Однако стеклоиономерная реакция в этих материалах более медленная – время самостоятельного отверждения цемента составляет 15–20 мин, что обеспечивает более длительное рабочее время.

Сразу после засвечивания фотополимеризатором происходит полимеризация свободных радикалов метакрилатных групп полимера и HEMA при участии активированной светом фотoinицирующей системы и формируется жесткая структура материала, в которой затем протекает стеклоиономерная реакция (рис. 13).



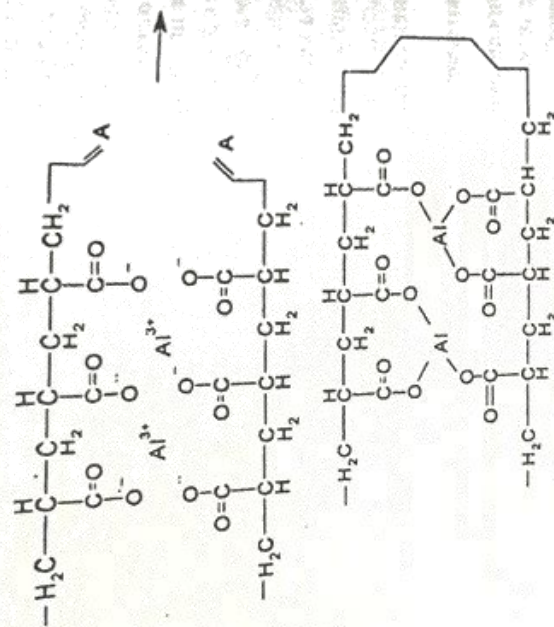


Рис.13. Механизм отверждения гибридного стеклонономерного цемента двойного отверждения.

A-концы молекул полиакрилатов, модифицированных метакрилатными группами

Позднее были разработаны гибридные стеклономерные цементы тройного отверждения. Порошок этих материалов содержит кроме фторалюмосиликатного стекла, пигментов и активаторов, необходимых для фотополимеризации, инкапсулированный инициатор (микрокапсулы с патентованной системой водоактивированных редокс катализаторов персульфатом калия и аскорбиновой кислоты). При замешивании материала микрокапсулы разрушаются и катализируют реакцию связывания метакрильных групп в участках, не доступных для проникновения света фотополимеризатора.

Таким образом, этот класс гибридных стеклономеров имеет три механизма отверждения (рис. 14): 1) фотоиницированная полимеризация метакрилатных радикалов, происходящая при освещении смеси порошка жидкости в доступных для света участ-

ках и обеспечивающая быструю реакцию с образованием прочной структуры удобно в использовании. 2) Кислотно-основная стеклонономерная реакция с выделением фтора и ионообменом с тканями зуба, происходящая при смешивании порошка и жидкости и придающая материалу характерные стеклономерные свойства. 3) самополимеризация свободных метакрильных радикалов без воздействия света, происходящая при смешивании жидкости и обеспечивающая полное отверждение в участках, недоступных для проникновения, и устраняющая необходимость послыного нанесения.

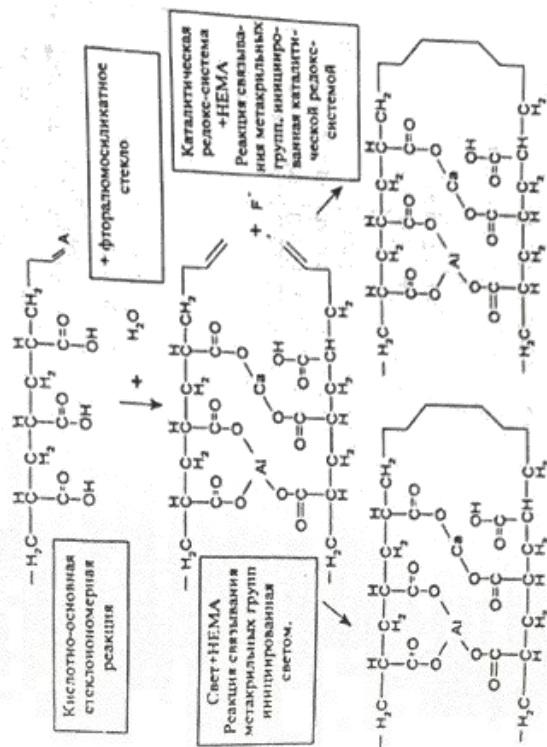


Рис.14. Тройной механизм отверждения гибридного стеклономерного цемента





Таблица 5  
Полимеризационная усадка ( $\Delta V_p$ )  
стоматологических мономеров и полимеров

Мономер	Молекулярная масса, г/моль	Вязкость, мПа·с	Плотность, г/см <sup>3</sup>		$\Delta V_p$ , %
			мономера	полимера	
TEGDMA	286	100	1,072	1,25	-14,3
UDMA	470	5000–10000	1,110	1,19	-6,7
Bis-GMA	512	50000–80000	1,151	1,226	-6,1

Существует корреляция между полимеризационной усадкой, количеством наполнителя и вязкостью композита. Поэтому состав композита специально подбирается. Вязкие мономеры разбавляются реакционно-способными мономерами и наполняются различными наполнителями.

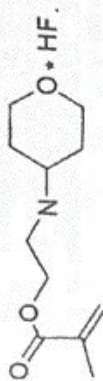
Дополнительными компонентами органической матрицы являются:

- 1) Полимеризационный ингибитор (монотетрагидрофуран) для увеличения времени работы с материалом и сроков его хранения
- 2) Инициатор полимеризации (перекись бензоила)
- 3) Дополнительный ускоритель полимеризации (дигидротиллолуидин) только для композитов химического отверждения.
- 4) Фотонициатор только в светоотверждаемых композитах – для начала фотополимеризации (метилловый эфир бензола, камфарохинон)
- 5) Фотостабилизатор светопоглотитель ультрафиолетовых лучей (гидроксиметоксибензофенон) – для улучшения стабильности цвета, уменьшения изменения цвета материала от солнечных лучей.

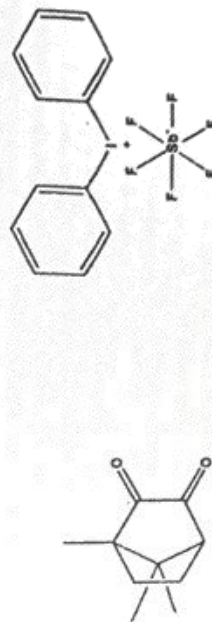
Большинство современных композитов в своем составе содержат материалы, способные ингибировать рост кариозных бактерий. Доктор Imazato с сотрудниками сообщил о добавлении к стоматологическим смолам мономера метакрилоил-оксидиципиридиний бромид (MDPB)



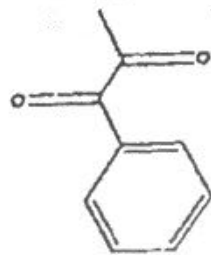
Соединения содержащие MDPB, имеют ингибирующий эффект на *Streptococcus mutans*, однако ингибирующий эффект достигается только при прямом контакте с бактериями. Другим современным направлением введения антибактериальных агентов является использование мономеров содержащих серебро, цинк или фтористые четвертичные аммониевые соли. Так компания Bisco Inc. в 1989 г. заявила выделяющий фтор сополимер на основе гидрофторида морфолинэтилметакрилата (MEM-HF)



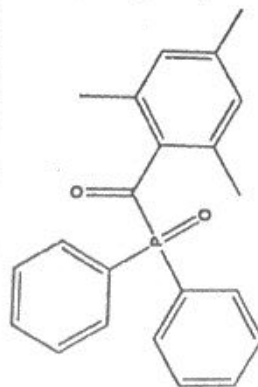
Модификация иницирующих систем полимеризуемых восстановительных стоматологических материалов идет по пути применения новых инициаторов и ускорителей отверждения. Традиционным фотонициатором в области видимого света является камфарохинон (соединение 18). С применением катионно-полимеризующихся мономеров в состав восстановительных материалов были введены фотонициаторы, например, соли иодония типа дифенилиодиум-гексафторантимоната (структура 19).



Новые фотонициаторы свободно-радикальной полимеризации мономеров в составе стоматологических композиций запатентовала компания Bisco Inc. Заявлена композиция, состоящая из (а) 1-арил-2-алкил-1,2-этанediона и (б) твердого 1,2-диона в весовом соотношении (а):(б) = от 1:20 до 20:1. В качестве 1-арил-2-алкил-1,2-этанediона используется 1-фенил-1,2-пропандион (PPD), а твердый 1,2-дион представляет собой камфарохинон. Новый фотонициатор свободно-радикальноиницируемых стоматологических материалов: 1-фенил-1,2-пропандион (PPD):



Американская стоматологическая ассоциация запатентовала одноразовый адгезив, содержащий в качестве свободно-радикальных фотониниаторов производные ацилфосфиноксидов, например, 2,4,6-триметилбензил дифенилфосфиноксид:



В комплект композиционных материалов также входят:

- 1) протравливающие средства для эмали и дентина (32–50%-я фосфорная кислота в жидком желеобразном состоянии),
- 2) адгезивные материалы, обеспечивающие прилипание материала к стенкам полости или металлу.

Следует отметить, что разработка адгезивных материалов идет параллельно разработке рецептур композиционных материалов и их клиническому применению. Современные наборы адгезивных материалов базируются и комбинации трех компонентов: протравливающего агента, адгезивного грунта и собственно адгезива.

Минеральные наполнители свето- и химически отверждаемых материалов идентичны и могут быть в виде макрочастиц, микрочастиц и их комбинаций. В качестве наполнителя чаще всего используют качество кварц и различные виды стекла (силикатов).

В зависимости от вида полимеризации композиционные материалы делятся на композиты, полимеризующиеся:

- 1) химическим путем,
- 2) под воздействием света (светоотверждаемые, фотополимеризуемые),
- 3) путем двойного (химического и светового отверждения).
- 4) под воздействием тепла.

При работе с композиционным химической полимеризации resin-леную кариозную полость композитом химической полимеризации resin-рекомендуется одной-двумя порциями, тщательно прижимая материал ко дну и стенкам во избежание образования в нем пузырьков воздуха. После обработки пломбы, с поверхности удаляют недополимеризованный ингибированный кислородом слой материала. Считается, что полимеризация композита химической полимеризации начинается у более теплых стенок зуба и протекает равномерно по всему объему.

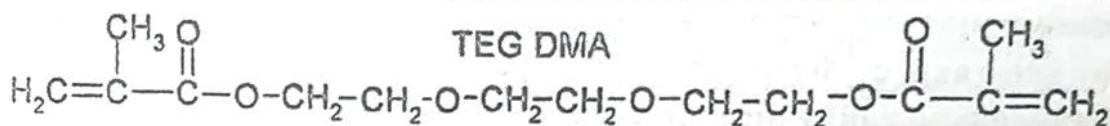
Таблица 6

# Состав композиционных пломбировочных материалов

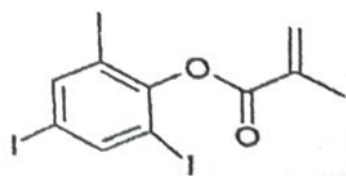
Способ отверждения	Состав	Комплект	Преимущества и недостатки	Факторы скорости отверждения
Химическим путем	Инициатор (перекись бензоил-ла+активатор) (N,N-бис(2-гидроксипропил) пара-толуидин)	2 пасты: 1) катализирующая паста, содержащая ПБ. 2) ускоряющая паста (содержит третиамин) или паста+жидкость	Равномерная полимеризация независимо от глубины полости и толщины пломбы. Частицы неорганического наполнителя удерживаются слабо.	Количество инициатора, температура, наличия ингибиторов полимеризации (кислорода воздуха).
Отверждение под действием света	Инициатор - камфаронил-нон+ активатор N,N-диметилп-миндальное-этилметакрилат образуют активный комплекс	паста	Контролируемое отверждение, глубокое полимеризация, улучшенная стабильность сердца	Количество инициатора, времени освещения, интенсивности света (длины волны $\lambda = 400-500 \text{ nm}$ )



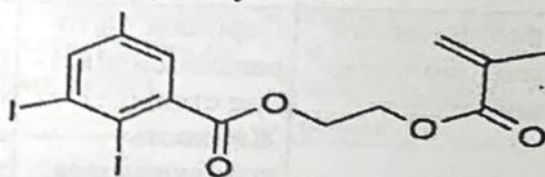
Компомеры это композиционные материалы с типичной для композитов реакцией полимеризации. Органическая матрица представляет собой мономер, в составе которого находятся как полимеризуемые группы композитных смол, так и кислотные (карбоксильные) группы стеклоиномерного полимера. Это смолы с активными функциональными кислотными и акриловыми группами: ароматические (на основе Bis-GMA), уретановые (на основе UDMA), алифатические (на основе TEGDMA)



Диметакрилатные – диметакрилатный мономер с двумя карбоксильными группами в их структуре. В некоторых компомерах матрица функционально и химически близка к модифицированному НЕМА (гидроксиэтилметакрилату), что повышает гидрофильность компомеров, по сравнению с композитами. Для придания материалу рентгеноконтрастности используют мономеры, содержащие либо тяжелые металлы, либо бромные и йодные остатки. Примерами применяющихся галогенсодержащих мономеров могут служить:



2,4,6-трибромфенилметакрилат



2-мета крилоилокси-2,3,5-трибромбензоат

... вадии внесения материала, приводя к олигомерным Si-O-Si –  
 сить толстым слоем, практически полностью заполняя карозные по-  
 лости средних размеров. Компомеры меньше реагируют на направ-  
 ление света полимеризационной лампы, так как имеют дополнительный  
 стеклоиономерный механизм отверждения. Завершающая обработ-  
 ка и полировка так же, как и при использовании композитов.

### 3.1.6. Ормомеры

Ормомеры представляют собой новый тип гибридных органико-  
 неорганических стоматологических материалов. Их разработка пре-  
 следовала цель уменьшить полимеризационную усадку, улучшить  
 краевую адаптацию, абразивную стойкость и биосовместимость. На-  
 звание ормомеров происходит от сочетания слов органически моди-  
 фицированная керамика. Это трехмерно сшитые сополимеры на ос-  
 нове полимеризуемых мономеров, содержащих силоксановые груп-  
 пы. Разработчиком ормомеров и стоматологических материалов на  
 их основе является Fraunhofer Silicate Research Institute (Wurzburg,  
 Германия). Термин «ormocer» является зарегистрированной торговой  
 маркой компании Fraunhofer Gesellschaft (FHG). Первым коммерчес-  
 ким стоматологическим материалом на основе ормомеров стал  
 Definite®-OMC компании Degussa Dental (Германия)

Основой получения ормомеров является золь-гель процесс.  
 Существует три пути синтеза ормомеров золь-гель реакцией. **Клас-  
 сический подход** включает формирование неорганической сет-  
 ки гидролизом и конденсацией мономерного органического алкок-  
 си соединения с последующим сшиванием УФ полимеризацией.  
**Во втором методе** органический полимер (например полианилин)  
 формируется с силированными мономерами для соединения этого  
 компонента с неорганической основой для соединения этого  
 процесса. **В третьем**, органические полимеры типа поливинилбути-  
 рала или сополимера стирола и аллилового спирта модифицируют-  
 ся соответствующими органическим алкоксисоединениями с пос-  
 ледующей золь-гель реакцией.

Традиционный синтез ормомеров начинается с функционализа-  
 ции алкоксисиланов полимеризуемыми группами, далее алкоксисиланы

гидролизуются и конденсируются, приводя к олигомерным Si-O-Si –  
 нано структурам. Кроме алкоксисиланов, конденсироваться или со-  
 конденсироваться могут и другие алкоксиды металлов, такие как  
 титан цирконий- или алюминий- алкоксиды. Эти олигомеры замеща-  
 ют традиционные метакриловые мономеры в композитах. Примером  
 метакрилат-функционализированного алкоксисилана стоматологичес-  
 кого назначения является продукт реакции 3-изоцианатопропил  
 триэтоксисилан (IPTES) с диметакрилатом глицерина (рис. 15) или  
 карбокси-функционализированный диметакриловый алкоксисилан,  
 получаемый реакцией гидрокситилметакрилата с 3-(метилдиэто-  
 ксенсил)л)-пропилсукциновым ангидридом (рис. 16)

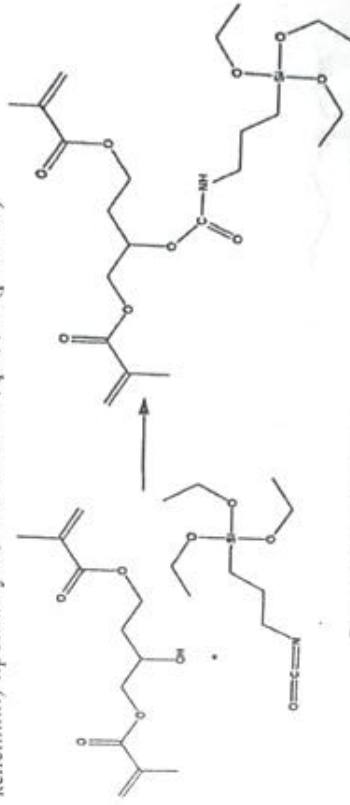


Рис. 15. Реакция гидрокситилметакрилата  
 с 3-(метилдиэтоксенсил)л)-пропилсукциновым ангидридом

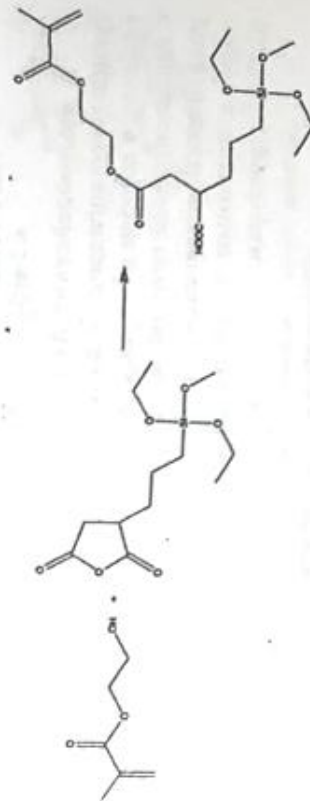


Рис. 16. Реакция гидрокситилметакрилата  
 с 3-(метилдиэтоксенсил)л)-пропилсукциновым ангидридом



силэсэквиоксан. Синтез акриловых органосилэсэквиоксанов осуществляли гидролизом и конденсацией (3-метакрилоилокси) пропилтриметоксисилана. Полимеризуемые силэсэквиоксаны синтезировали также в две стадии. В начале получали октагидридосилэсэквиоксан ( $\text{HSi}_3$ ), который далее подвергали реакции гидросилирования с пропаргилметакрилатом. В итоге получали смесь изомерных ди- и тетра-са-метакрилатзамещенных кубов (рис. 19).

Другими подходами к получению органо-неорганических композитов являются: одновременная конденсация и полимеризация *in-situ* тетраалкоксисилана с полимеризуемыми алкоксидами, а также синтез органической полимерной матрицы и ее сшивка с неорганическим компонентом за счет конденсации.

Несмотря на некоторое уменьшение полимеризационной усадочки, краевая адаптация ормокерных композитов сопоставима с обычными композитами.

Доступные сегодня на рынке композитные пломбировочные материалы, основанные на технологии ормокер, не являются чисто ормокерными системами. Для регулирования вязкости конденсата используются традиционные метакрилатные мономер-разбавители, что не способствует улучшению биосовместимости. Не достигнуто и существенного улучшения механических характеристик, например, абразивная стойкость осталась на уровне традиционных композитов. Комбинирование с группами, полимеризуемыми с раскрытием кольца, приводит к ингибированию полимеризации влажной средой ротовой полости. Радиально раскрываемые кольца винил-циклопропанов пока недостаточно реакционноспособны для объединения с золь-гель системами.

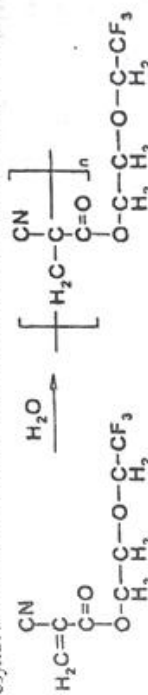
### 3.2. Стоматологические герметики и адгезивы

Адгезивы широко применяются в терапевтической практике для защиты фиссур и бороздок от кариозного разрушения и герметичного закрытия кариозной полости, при пломбировании с целью улучшения присоединения композиционных материалов к твердым тканям зуба, а также в ортодонтии для крепления и фиксации ортодонтического и ретенционного аппарата при исправлении зубочелюстных аномалий.

Герметики поставляются в форме порошков-жидкость, двухраздельно упакованных паст и одной пасты. Большая часть герметиков

комплектуется флаконом с травильной жидкостью. Изначально выпускались герметики трех типов: цианакрилатные, полиуретановые и эпоксиакрилатные.

Цианакриловые герметики появились в 1965 г. и представляли собой композицию, состоящую из цианакрилата (метилцианакрилата или другого производного), суспензионного полиметилметакрилата, наполнителя (алюмолитиевого стекла). Затвердевание герметика происходит в результате его взаимодействия с влагой при комнатной температуре:



Нанесенный на поверхность эмали зуба материал под действием влаги самопроизвольно полимеризуется. Во избежание преждевременной полимеризации цианакрилатные герметики хранят в герметичной упаковке.

Полиуретановые герметики, помимо полиуретана (UDMA), содержат полиметакрилаты и неорганические фтористые соединения и отверждаются под действием ультрафиолетовых лучей. Отверждение завершается за ~ 30 с.

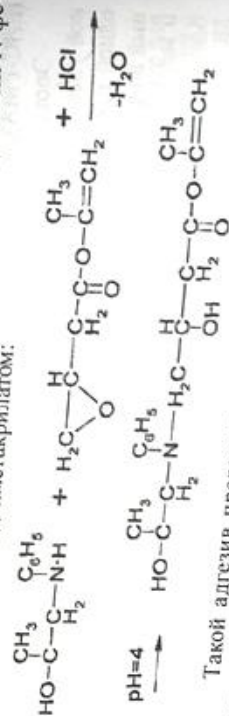
Более широко в практике используются эпоксиакрилатные герметики на основе аддукта БИС-фенола А и глицидилметилакрилата (БИС-ГМА), которые оказались более эффективными.

Эпоксиакрилатные герметики поставляются в двух видах: в одной упаковке — одна паста и в одной упаковке — две пасты. В состав одной пасты вводится активатор — метилбензоат (МЭБ), растворенный во фталатном эфире. В виде раствора в смесь аддукта БИС-ГМА и метилметакрилата добавляется 2 % активатора и 1–2 % перекиси бензола. Герметики на основе БИС-ГМА, затвердевающие под действием ультрафиолетовых лучей, содержат только МЭБ. Активатор вводят на пасту перед ее употреблением. Если в упаковке две пасты, то одна содержит 2 % перекиси бензола, а вторая — 5 % активатора — диметилпаратолуидина. Пасты наносят отдельно на фиссуры и бороздки ватными тампонами или шпательцами. При этом для каждой пасты используется отдельный шпатель.

Позже свойства эпоксиакрилатных герметиков были улучшены за счет модификации составов различными мономерами, сшивающими метакрилатом.

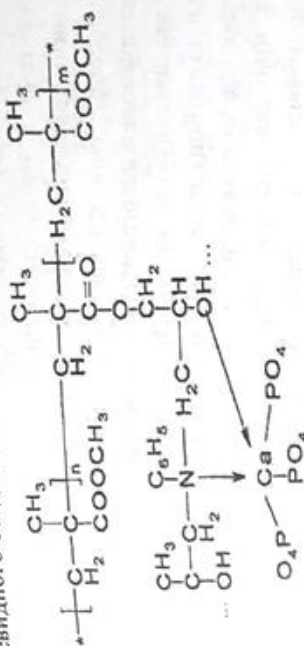
Проблема создания адгезивного пломбирочного материала со свойствами утраченных тканей зуба с устойчивой во влажной среде адгезией представляет сложную задачу. Материал должен обладать адгезией к минерализованным тканям зуба – влажной дентину и эмали. Улучшение адгезии пломбирочных материалов осуществляется по двум основным направлениям: создание адгезивных материалов и создание адгезивов для улучшения связи материалами с тканями зуба. Первыми пломбирочными материалами, обладающими истинной адгезией к тканям зуба, были поликарбоксилатные цементы, в которых адгезионная связь возникает за счет клешневидных соединений с ионами металлов и комплексов с протеином тканей зуба и некоторых других субстратов (металл, кожа и т.д.), содержащих ионы металлов и протеин. Это направление было рассмотрено ранее.

По второму направлению адгезивы представляют собой жидкости – лаки, которыми обрабатывают, подготовленную к пломбированию полость перед внесением формовочной массы. Адгезивы создают на основе различных аддуктов и полимеров. В качестве адгезива для субстратов ткани зуба – акриловые пломбирочные материалы, рекомендован аддукт, образующийся при взаимодействии N-фенилглицина с глицидилметакрилатом:

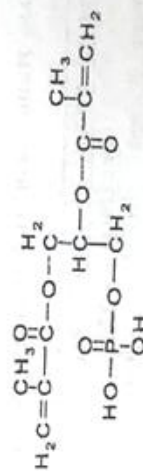


Такой адгезив представляет собой 5%-й раствор аддукта в этаноле. Храниться в темноте. После обработки адгезивом через 1 мин вносят акриловую формовочную массу. Адгезивная связь субстратов обусловлена тем, что функциональные группы

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) -$  связываются с полимеризующейся формовочной массой, а связь с тканями зуба возникает за счет образования клешневидного соединения с кальцием тканей зуба.



Адгезивы часто входят в состав пломбирочного материала. Адгезию пластмассовых пломбирочных материалов к структуре зуба повышают, вводя в состав жидкости адгезив или применяя полимер с полярными группами, обрамляющими макромолекулы. Эффективным адгезивом является диметакрилат глицерофосфорной кислоты (ДМГФК).



Для получения пломбирочного материала с улучшенной адгезионной связью была рекомендована жидкость следующего состава (% масс.): метилметакрилат – 80, метакриловая кислота – 10, диметакрилатглицерофосфорная кислота – 10.

Адгезия акриловых пломбирочных материалов в предвзятительно протравленной 30 % раствором лимонной кислоты эмали увеличивается более чем в 2 раза. В качестве адгезивов при пломбировании можно использовать герметические материалы жидкой консистенции.

В последние годы ассортимент герметиков и адгезивов существенно расширился. Весь спектр современных адгезивных материалов по составу и способу полимеризации делится на комбинированные