

Занятие 7

Характеристика и свойства некоторых стоматологических материалов. Альгинаты и другие слепочные материалы (более подробно см. список литературы).

В состав альгинатной композиции должны входить следующие основные компоненты: альгинат одновалентного катиона, сшивающий агент, регулятор скорости структурирования, наполнители, индикаторы, корригирующие вкус и цвет вещества.

Сырьем для получения альгинатных материалов служат морские водоросли: *Laminaria*, *Ascophyllum nodosum*, *Durvillia antarctica*, *Lessonia* и др., из которых получают альгиновую кислоту – природный полимер α -маннуроновой кислоты. Оптимальное содержание альгината натрия в порошке составляет 20 %. Порошок является мелкодисперсным, проходит через сито с 6400 отв./см², набухает в воде и образует водорастворимый гель.

Для обеспечения схватывания материала и превращения его в нерастворимый гель необходимо «сшить» линейные макромолекулы поливалентными катионами по карбоксильным группам (I) и по смежным (вицинальным) гидроксилам катионом, прореагировавшим с двумя карбоксильным группам одной макромолекулы (II) с образованием сетчатой пространственной структуры. Для двухвалентных катионов сшивка в основном протекает по типу II (рис. 5), которая имеет донорно-акцепторную природу.

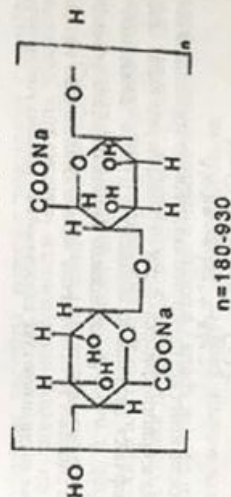


Рис. 5. Структура мономерного звена альгиновой кислоты

В качестве **сшивающего** используются плохо растворимые в воде соли бария, свинца, стронция (BaSO_4 , BaCO_3 , PbSiO_3 , SrSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Гипс позволяет перевести растворимый альгинат натрия в нерастворимый гель альгината кальция.

Для получения необходимой консистенции массы, исключения комкования при затвердении, повышения механической прочности, повышения эластичности, уменьшения клейкости и усадки в альгинатные

поверхность, с помощью фотополимеризатора в течение 1 мин. Характеризуется минимальной полимеризационной усадкой.

К материалам данной группы также относятся пластмассы Мега-М, Темпент, Структур (Германия), Изотемп, TAB-2000, Трим (США), Дуракрилинлей (Чехия).

2.6. Оттисковые материалы

Изготовление зубного протеза и ортодонтического аппарата требует получения оттиска в полости рта. Все оттисковые материалы в момент их введения в полость рта находятся в пластическом состоянии. В процессе получения оттиска, отверждаясь одни материалы становятся эластичными, другие твердыми. В зависимости от физического состояния оттисковых материалов после отверждения различают эластичные, термопластичные и твердые материалы.

Группа эластичных оттисковых материалов включает альгинатные, силиконовые (полисилоксаны), полисульфидные (тиоколовые) и полиэфирные полимерные материалы.

2.6.1. Альгинатные массы

Современные альгинатные массы выпускаются в виде многокомпонентного мелкодисперсного порошка, к которому прибавляют водопроводную холодную воду. Альгинатный порошок перемешивается с помощью шпателя в резиновой чашке в течение 30–40 с. Смешение порошка с водой проводится энергично в быстром темпе (120 колебаний в минуту) путем растирания массы по стенкам резиновой чашки до получения однородной пасты. В таком виде она пригодна для получения оттиска. Время схватывания для разных масс составляет от 2–2,5 до 5 мин. О готовности массы судят по состоянию ее остатков в резиновой чашке. Оттиск выводится достаточно резким стягивающим движением, чтобы уменьшить остаточную деформацию.

Особенно важно при работе с альгинатными массами точно отмерить количество воды, учитывая температуру и фактор времени. Избыток воды приводит к образованию малоустойчивого геля, материал не схватывается. Повышение температуры резко сокращает срок схватывания.

композиции вводят **наполнители**: мел, диатомиты, белую сажу (двуокись кремния), органокремнеземы. Скорость структурирования материала увеличивается за счет введения **регуляторов**: карбоната натрия, этиленгликоля, триэтаноламина (до 2 %). В их присутствии процесс гелеобразования протекает плавно и имеется достаточно времени для получения слепка и отливки модели.

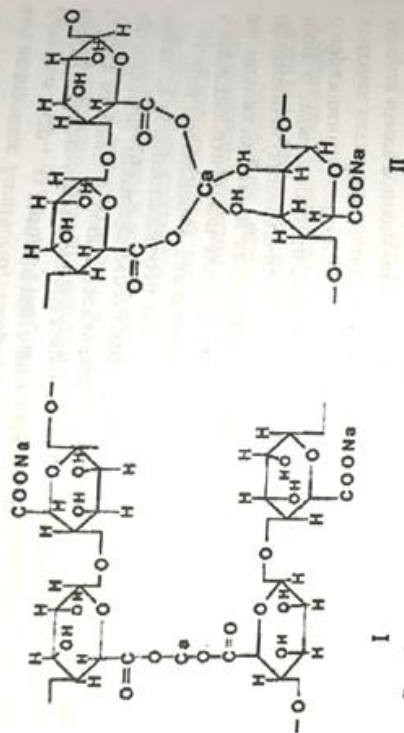
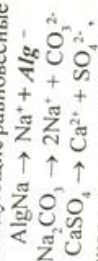


Рис. 6. Механизмы сшивки макромолекул двухвалентными катионами

Механизм структурирования альгинатных материалов определяется системой регулирования отверждения.

Так, например, если в материале сшивагент сульфат кальция, а замедлитель карбонат натрия, то в структурирующей системе первоначально возникают следующие равновесные химические реакции:



где Alg — мономерное звено альгиновой кислоты.

Вода в системе служит не только средой, в которой протекают конкурирующие химические реакции, но и непосредственно принимает участие в реакции структурирования. Ионы Ca^{2+} , образующиеся при растворении гипса в воде (растворимость $7,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л) вначале связываются анионом CO_3^{2-} и в осадок выпадает CaCO_3 , частицы которого в дальнейшем играют роль наполнителя. Это направление

процесса обусловлено значениями произведения растворимости CaCO_3 и CaSO_4 , которые соответственно равны $4,8 \cdot 10^{-9}$ и $6,1 \cdot 10^{-5}$. То есть растворимость CaCO_3 во 100 раз меньше, чем CaSO_4 .



При этом раствор становится ненасыщенным относительно CaSO_4 , и за счет его дополнительного растворения происходит пополнение убывших ионов Ca^{2+} . Отвлечение основного количества Ca^{2+} в сторону образования CaCO_3 в начале процесса задерживает начало образования альгината кальция, т.е. сшивку линейных молекул альгината натрия. Таким образом, структурирование происходит до тех пор, пока весь замедлитель Na_2CO_3 не прореагирует со сшивагентом, после чего избыток сшивагента начинает реагировать с альгинатом натрия. Совокупность рассмотренных процессов обеспечивает плавное структурирование в трехмерную эластичную структуру, удерживающую значительное количество воды. Аналогично процесс протекает и в случае других сшивагента и замедлителя.

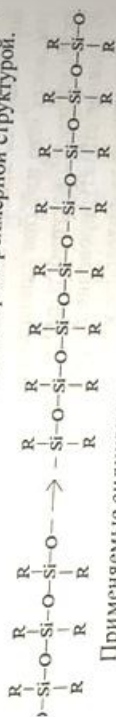
После перехода в эластичное состояние альгинатные массы заметно сокращаются в объеме с одновременным выделением жидкости (такое явление называется синергизмом), содержащей воду, кислород, коллоидные частицы, которые замедляют схватывание гипса и нарушают чистоту поверхности модели. Для удаления эксудата (отслаивающейся жидкости) слепок рекомендуется промыть в проточной воде, а перед отливкой модели поместить его на 3–5 мин в 2%-й раствор алюмокалиевых квасцов или сульфата натрия. Через 15–20 мин усадка достигает недопустимых пределов. Для уменьшения усадки слепок хранят в сосуде с насыщенными парами воды. Изготавливать модель следует незамедлительно.

2.6.2. Силиконовые оптические материалы

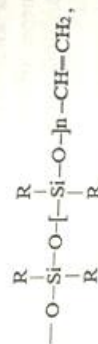
Силиконовые материалы созданы на основе кремний органических полимеров — силиконовых каучуков. Они выпускаются в виде двух паст — основной и катализаторной. В качестве катализатора может также использоваться жидкость, прилагаемая к основной пасте. Для приготовления смеси к необходимому количеству основной пасты добавляют катализаторную пасту или жидкость. Они замешиваются

до получения однородной консистенции или окраски. Паста высокой вязкости набирается специальным мерником, и после добавления жидкости-катализатора перемешивается в руках. Время добавления паст составляет 30–45 с. Минимальное рабочее время составляет 5–6,5 мин. При этом один силиконовые массы затвердевают уже через 2,5–4 мин, другие – через 5–8 мин. Масса отвердевает и становится эластичной. Процесс вулканизации (сшивки) полимера и степень его эластичности можно регулировать количеством сшив-агента, катализаторов, наполнителей.

Реакция структурирования протекает так, что линейный полимер скрещивается, образуя сшитый полимер с трехмерной структурой.



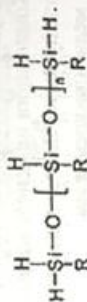
Применяемые силиконовые материалы отличаются между собой механизмом реакции полимеризации. Известны два типа реакции полимеризации: полиприсоединение и поликонденсация. При первой реакции не образуется побочных продуктов и элементарный состав мономера и полимера одинаков. По этому признаку к данной группе материалов относятся **поливинилсилоксановые материалы**



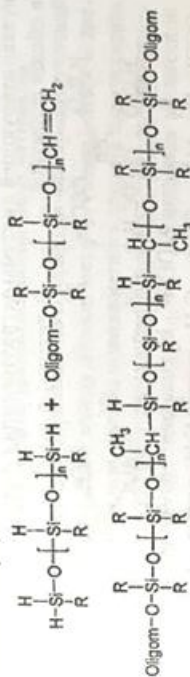
где R – углеродный или арильный радикал, n – не менее 50.

Скорость их полимеризации тем выше, чем выше температура. Силиконовый материал, полимеризующийся по типу полиприсоединения, представлен пастами низкой, средней, высокой вязкости и также является полисилоксаном. Основная паста состоит из полимера с умеренно низким молекулярным весом и силановыми группами, а также **наполнители** (диатомит, белая сажа). Катализаторная паста таких материалов представлена полимером с умеренно низким молекулярным весом и винильными конечными группами, а также **катализатором** — хлоридатиновой кислотой

H_2PtCl_6 . В качестве сшивателя используют гидрополисилоксаны с общей формулой

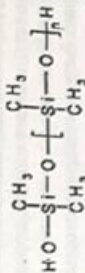


В основе реакции структурирования полимеризационных силиконовых материалов лежит реакция гидросилирования. Это реакция присоединения водорода гидрополисилоксана, непосредственно связанного с атомом кремния по двойной связи в макромолекулах силиконового каучука.



Реакция полиприсоединения не создает низкомолекулярных продуктов, поэтому такие материалы отличаются постоянством размеров и меньшей усадкой по сравнению с поликонденсационными материалами.

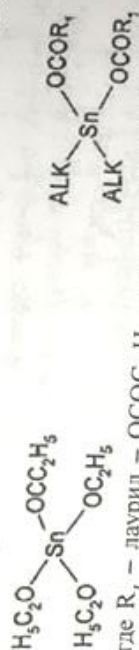
Во втором случае образуются побочные продукты (чаще вода, реже аммиак, спирты), и поэтому элементарный состав мономера и полимера различен. Основная паста материалов, полимеризующихся по типу поликонденсации при комнатной температуре, состоит из жидкого олигомера — силосоксана со сравнительно малым молекулярным весом — **диметилсилосоксана**, имеющего реактивные концевые гидроксильные группы (11—не менее 40).



Структурирование материала протекает за счет сшивки по концевым гидроксильным группам с помощью полифункциональным

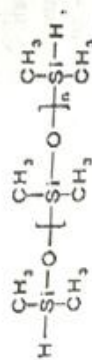
кремнийорганических отвердителей в присутствии катализатора. С увеличением молекулярной массы (значения n) силоксана вулканизация ускоряется. Композиции на основе низкомолекулярных каучуков могут иметь большую степень наполнения. Наполнителями могут быть карбонат меди или кремнезем.

Катализатор является либо жидкостью, состоящей из суспензии октаата олова и алкилсиликата (3–5 %), либо пастой с добавлением сгущающего агента. Решающее значение на степень эластичности материала имеет количество катализатора, которое влияет на степень сшивки. Резко повышают активность вулканизирующей системы тетраэтоксилан и соли диалкилолова в общей формулой



где R_1 – лаурил – $\text{OCOC}_9\text{H}_{19}$, каприн – $\text{OCOC}_9\text{H}_{17}$, стерил – $\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35}$, ALK – бутил – C_4H_9 , этил – C_2H_5 , метил – CH_3 . Титанорганические катализаторы – эфиры (этиловый, пропиловый, бутиловый) ортоптитановой кислоты, например этилортоптитанат $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Кроме катализаторов, для ускорения процесса затвердевания в пасту вводится сшивагент – водородсодержащий линейный гидрополидиметилсилоксан.



где $n = 1-5$.

Процесс структурирования двухкомпонентных конденсационных материалов (паста-паста, паста-жидкость) представляет комплексно-каталитическую конденсацию полидиметилсилоксана с тетраэтоксилосилоксаном и может быть иллюстрирован рис. 7.

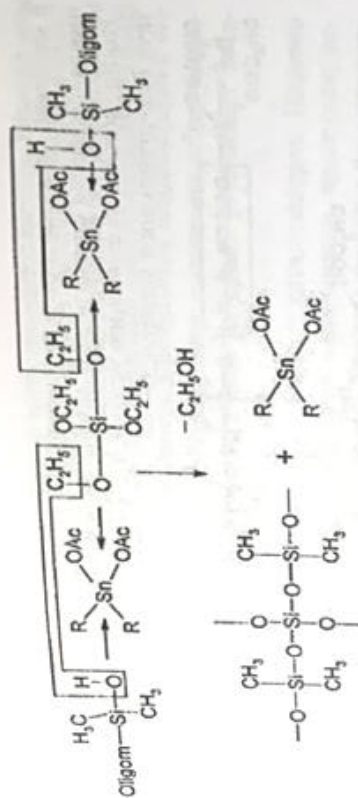
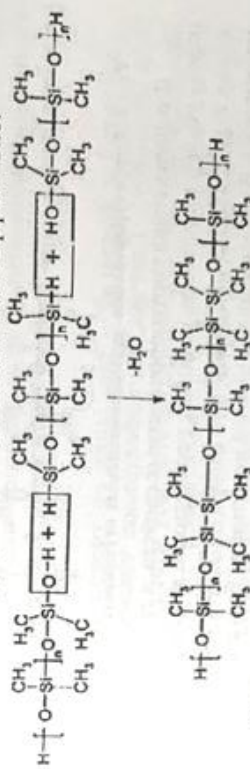


Рис. 7. Механизм структурирования силиконовых материалов

Действие катализатора связано с образованием промежуточной координационной связи между атомом металла (олова), атомом кислорода гидроксильной группы полидиметилсилоксана и кислородом этоксигруппы тетраэтоксилана (сшивагента). В результате происходит отщепление двух молекул спирта и образования поперечной связи между макромолекулами.

В присутствии гидрополисилоксана образование эластичного продукта структурирования происходит более эффективно:



Сшивка идет за счет взаимодействия силанольных групп полидиметилсилоксана и водородного атома гидрополисилоксана, непосредственно связанного с атомом кремния. Процесс структурирования однокомпонентных отщепленных материалов (одна паста) может быть представлена рисунком 8.

При действии влаги происходит гидролиз ацетоксигрупп, а в присутствии этаноламина (диэтиламиноэтанол, о-толуолсульфамид)

В качестве катализатора – вулканизация. В процессе структурирования выделяются спирт, вода и другие низкомолекулярные продукты. Это приводит к увеличению усадки, т.е. снижению свойств вулканизата как оттиского материала.

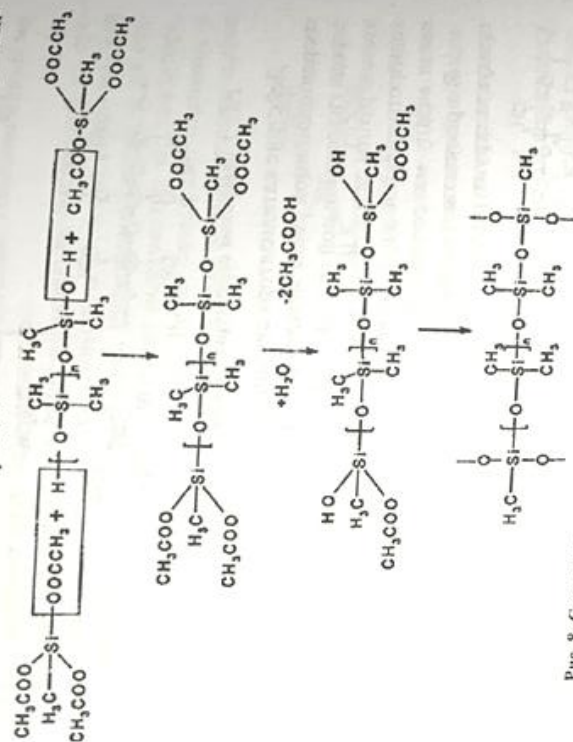
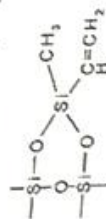


Рис. 8. Структурирование однокомпонентных оттисковых материалов

Для повышения упругопрочностных свойств, а также для уменьшения усадки и липкости, создания необходимой консистенции снижения стоимости материала в силиконовые материалы вводятся наполнители. В качестве наполнителей используют белую сажу (SiO_2), диатомит, аэросил, мелкодисперсные оксиды металлов (MgO , ZnO и др.). К активным наполнителям, дополнительно структурирующим материал относят органокремнеземы, например, гидрофобизированный винилаэросил:



В компаунды, содержащие в качестве наполнителя аэросил или белую сажу дополнительно вводят до 2 % антиструктурирующих добавок. Это связано с тем, что со временем на их поверхности самопроизвольно образуются силанольные (кремнеалкоксильные) группы SiOH, которые выступают в результате конденсации с силанольными группами молекул полидиметилсилоксана, образуя пространственную сетку, в результате чего материал утрачивает эластичные свойства.

Сигласт — состоит из пасты и жидких катализаторов. Помимо основных свойств пасты, катализаторы обладают следующими свойствами:

Некоторые фирмы выпускают силиконовые оттисковые материалы с приложением пластификатора, добавление которого задерживает полимеризацию и делает пасту более жидкой. Оттиск в этом случае отличается высокой эластичностью.

Силиконовые оттисковые материалы дают точный отпечаток и применяются для снятия оттисков для вкладок, полукоронки, жакетных коронок и др. Однако к их недостаткам следует отнести способность самополимеризоваться при длительном хранении оттиска, что приводит к потере эластичности, оттиск становится непригодным.

Теодент состоит из двух паст — базисной и ускорителя. В базисную входит полисульфидный каучук с добавками ZnO , CaSO_4 . Состав пасты ускорителя: двуокись свинца (основа), сера, касторовое масло, ароматические вещества. Двуокись свинца PbO_2 является катализатором. В качестве катализатора может быть использована и двуокись марганца MnO_2 . Добавление 1–2 капель воды ускоряет схватывание. Применение олеиновой кислоты замедляет его.

Теодент-М имеет вулканизирующую систему (дифенилгуанидин — окислитель), позволяющую регулировать время вулканизации изменением соотношения паст. Смешивание полисульфидной пасты (белой) с пастой катализатором (желтой) допускается в соотношении 4:1. Период вулканизации каучука в полости рта 5–8 мин.

Тиодент и тиодент-М применяются для снятия оттисков при протезировании коронками, полукоронками, вкладками, а также для снятия функционального базиса с беззубых челюстей, перебазировки съемных пластиночных протезов и т.д.

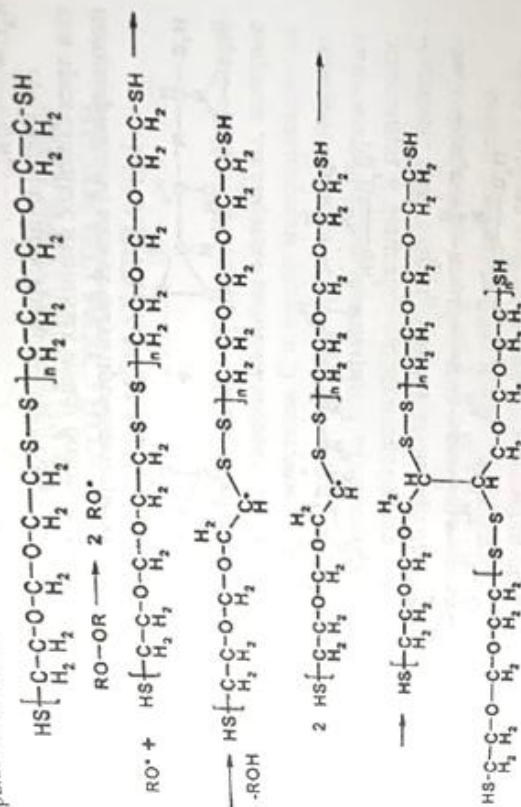
2.6.3. Тиоловые оптические материалы

Это серосодержащие массы, основу которых составляют меркаптаны, обладающие способностью вступать в реакции с оксидами металлов и образовывать эластичные соединения. Они выпускаются в виде двух паст – основной и катализаторной. Полисульфидный полимер обладает конечными и незавершенными меркаптановыми группами, которые окисляются катализатором, приводя к удлинению полимерной цепочки, а также к сшиванию соседних молекул. Каучук образуется уже через 10 мин., но реакция продолжается еще несколько часов. На скорость структурирования материала оказывают влияние повышение температуры, присутствие воды, изменение количества катализатора. Однако изменение концентрации последнего отрицательно сказывается на качестве отиска. Ускорение структурирования можно достигнуть добавлением во время смешивания паст 1–2 капель воды.

В состав полисульфидных материалов входят следующие компоненты: 1) жидкий полисульфидный каучук, 2) вулканизующие агенты (сера, катализатор вулканизации), 3) оксиды металлов (PbO_2 , BaO_2 , MnO_2), 4) перекиси (гидроперекись кумола, гидроперекись изопропилбензола), 5) пластификаторы – для получения необходимой эластичности отиска (дибутилфталат, фталаты высших спиртов, касторовое масло), 6) наполнители – для создания необходимой консистенции, уменьшения усадки и снижения стоимости материала, 7) модифицирующие добавки и корригирующие запахи вещества (изомилацетат, мятное масло).

Полисульфидные оптические материалы изготавливают на основе жидких олигомерных полисульфидных каучуков, линейные макромолекулы которых содержат тиольные –SH концевые группы, за счет окисления которых происходит структурирование материала. При использовании перекисей сшивки происходит за счет

соединения макрорадикалов, которые образуются в результате отрыва от макроцепей водорода иницирующим радикалом по схеме:

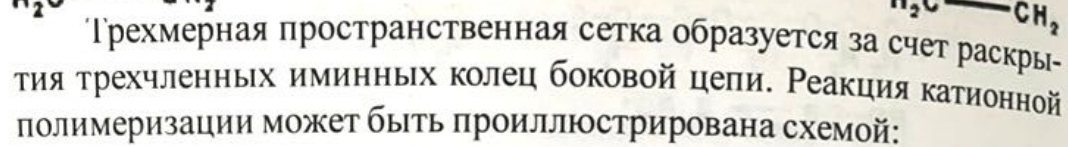


Наиболее активный ингредиент пасты – двуокись свинца, который всегда присутствует в пасте с некоторым количеством окиси магния и придает оптической массе серо-коричневый оттенок. В качестве окислителя может также использоваться гидроксид или органические перекиси.

2.6.4. Полиэфирные оптические материалы

Полиэфирные оптические материалы обычно применяются в виде пасты средней консистенции (основной и катализаторной). Основная паста – это полиэфир с умеренно низким молекулярным весом и этиленовым кольцом в качестве концевых групп.

Эластичный полимер образуется в результате ионной полимеризации, сопровождающейся раскрытием иминового кольца. Основной материал является сополимер тетрагидрофурана и этиленоксида. Реакция полимеризации экзотермична, температура материала увеличивается при ее протекании на 4 °C.

OC(=O)C1CCCCC1C(=O)OCCOC(=O)C2CCCCC2C(=O)O

Отдельная молекула

Отдельная туба содержит пластификатор — октилфталат и около 5 % метилцеллюлозы в качестве наполнителя. Время затвердевания материала составляет 3–5,5 мин. Полученный оттиск стабилен на воздухе в течение часа. Усадка через 24 часа составляет ~ 0,3 %.