

Vatroslav BUBALO, Vjekoslav JEROLIMOV¹, Ivo BAUČIĆ²,
Mladen ANDREIS³, Zorica VEKSLI³

Klinička bolnica Dubrava, Zagreb, ¹Strojarska 8, Zagreb,

²Sveučilište u Zagrebu Stomatološki fakultet, Zagreb,

³Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Akrilatni polimeri u dentalnoj protetici: Priprava i mehanička svojstva

UDK 678.7:616.314

Pregledni rad / Review paper

Primljeno / Received: 11. 11. 2011.

Prihvaćeno / Accepted: 6. 9. 2012.

Sažetak

Rad je pregled novijih rezultata u području primjene akrilatnih polimera u dentalnoj protetici. Opisana su najvažnija postignuća u pripravi i modificiranju polimera prije svega na temelju metil-metakrilata s poboljšanim svojstvima te fizičko-kemijska i mehanička svojstva važna u stomatološkoj praksi. Posebno je razmotren utjecaj polimerizacije na svojstva polimera, sadržaj i difuziju ostatnog monomera i drugih niskomolekulnih sastojaka u usnu šupljinu. Pozornost je posvećena i novijim metodama analize molekularne strukture i morfologije opisanih polimera radi boljeg razumijevanja njihova utjecaja na svojstva i vrijeme uporabe nadomjeska u usnoj šupljini.

KLJUČNE RIJEČI:

akrilatni polimeri
polimerizacija
poli(metil-metakrilat)
protetski nadomjesci
svojstva

KEY WORDS:

acrylate polymers
polymerization
poly(methyl methacrylate)
dental prosthetics
properties

Acrylate polymers in dental prosthetics: Preparation and mechanical properties

Summary

The review compiles the recent results in the field of application of polymers mainly on the basis of methyl-methacrylate in prosthetic dentistry. The paper covers the main achievements of polymer preparations and modifications with improved performances, physico-chemical and mechanical properties important for the dental application. Furthermore, the influence of polymerization processes on polymer properties, content and diffusion of residual monomer and other low molecular components in the oral cavity is described. Specific attention is given to the new methods for the structural analysis of acrylate polymers in order to understand the structure/properties relationship with a perspective of the prolonged use of dental substitutes in the oral cavity.

Uvod / Introduction

Polimerni materijali primjenjuju se u stomatološkoj praksi već više od sto godina. Prvi moderni stomatološki materijal za zubne proteze bila je

guma, koja se upotrebljavala sve do otkrića uporabe poli(metil-metakrilata), PMMA, 1937. g., usprkos dimenzijskim promjenama i estetskim zahtjevima.¹ Ti polimeri, poznati i kao akrilatni, primjenjuju se još i danas kao uspješan materijal zbog svojih estetskih odlika, jednostavne pripreme i oblikovanja, kemijskih i fizičkih svojstava². Ispunjavaju i temeljni zahtjev za stomatološki materijal, a to je prije svega biokompatibilnost, zatim struktura s odgovarajućim mehaničkim i fizičkim svojstvima, uključujući bakteriološko, fiziološko i patološko ponašanje.³⁻⁵ U odabiru polimera za stomatološku praksu bitan je odnos strukture, svojstava i uporabe nadomjestaka. Njihova svojstva moraju zadovoljavati propisane norme vodeći računa o uvjetima u usnoj šupljini.^{6,7} To je prije svega djelovanje žvačnih sila, promjena temperature, promjena pH od kiselog do alkalnog, slina obogaćena enzimima i bakterijama. Polimer mora ostati biološki inertan tijekom uporabe nadomjeska. Prije svega polimer mora posjedovati odgovarajuća mehanička svojstva kao što su tvrdoća, čvrstoća, čvrstoća na lom, modul elastičnosti, otpornost na trošenje, uključujući toplinsko i udarno opterećenje. Važna su i fizičko-kemijska svojstva poput netopivosti polimera u usnoj šupljini, male adsorpcije vode, neutralnog okusa i mirisa te dimenzijske stabilnosti. Također treba razmatrati i toplinsku stabilnost polimera i kritičnu temperaturu, odnosno staklište, T_g , iznad kojega amorfni polimer prelazi iz čvrstoga staklastog stanja u viskoelastično stanje i bitno mijenja mehanička svojstva. Metakrilatni polimeri posjeduju i prihvatljiva radna svojstva, bezopasni su pri obradi nadomjeska, jednostavno se pripremaju i oblikuju, imaju dobra adhezijska svojstva s metalom, a polimerizacija se odvija s visokim iskorištenjem, tako da je udjel ostatnog monomera veoma malen ili zanemariv. Ostatni monomer kao rezultat nepotpune polimerizacije može izazvati iritaciju i upalu, pa i alergijsku reakciju na oralnoj sluznici. Klinički znakovi najčešće su opisani kao eritem, erozija sluznice ili osjećaj pečenja jezika i sluznice.

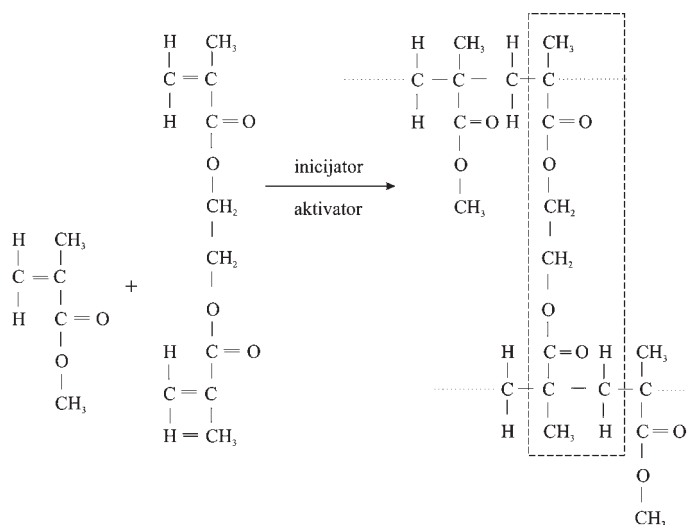
Tijekom nošenja protetskih nadomjestaka odabrani materijali podliježu u usnoj šupljini biorazgradnji, starenju i djelovanju žvačnih sila. Gotovo svi polimerni nadomjesci mogu u usnoj šupljini izlučivati neproreagirani monomer i druge niskomolekulne sastojke koji se nalaze u materijalu ili nastaju tijekom razgradnje polimera. Stoga treba razmatrati i posljedice koje ti sastojci mogu izazvati u usnoj šupljini.

Ovaj rad pregled je novih postignuća u dobivanju akrilatnih polimera na temelju metil-metakrilata za protetske nadomjeske; utjecaja polimerizacije na svojstva te difuzije ostatnog monomera i drugih niskomolekulnih sastojaka u usnu šupljinu tijekom uporabe nadomjeska. Razvoj novih, usavršenih spektroskopskih i drugih instrumentalnih metoda u posljednjih dvadesetak godina omogućio je bolje razumijevanje utjecaja strukture, morfološke građe i svojstava polimera na protetske nadomjeske. Ta istraživanja omogućuju poboljšanje svojstava poznatih akrilatnih polimera modificiranjem kemijske strukture, izborom dodataka i reakcije polimerizacije i očvršćivanja te postupkom izrade nadomjeska.

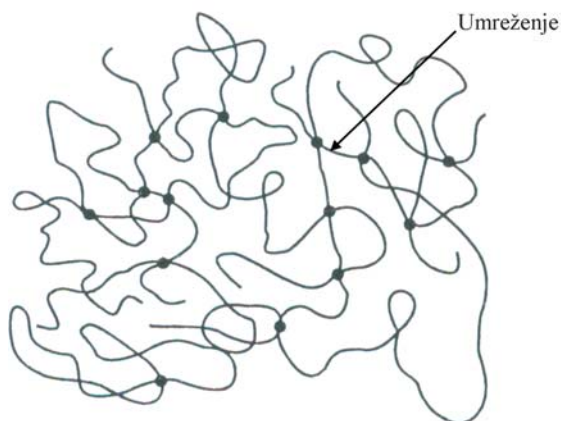
Priprava akrilatnih polimera / Preparation of acrylic polymers

Akrilatni polimeri primjenjuju se za izradu stomatoloških nadomjestaka oko 80 godina. Najčešće primjenjivani akrilatni polimer je poli(metil-

metakrilat), PMMA. Amorfni se PMMA odlikuje postojanošću, dobrim mehaničkim i kemijskim svojstvima (postojan pri izlaganju svjetlu, oksidiranju, kiselinama i lužinama), a nadomjestak se veoma lako obrađuje. Priprema se lančanom polimerizacijom metil-metakrilata uz radikalne inicijatore poput dibenzoil-peroksida, zagrijavanjem, fotokemijski ili visokoenergijskim zračenjem.⁸ Nastali polimerni lanci mogu djelovanjem vanjske sile proklizavati i izazvati u stomatološkoj uporabi neželjene deformacije. Da se to izbjegne, polimerni se lanci međusobno povezuju – umrežuju kovalentnim vezama dodatkom difunkcionalnih monomera, pri čemu nastaju polimerne mreže, koje se u stomatološkoj praksi nazivaju akrilatnim smolama. Najčešća umreživala su dimetakrilati etilen-glikola, heksametilen-glikola i 1,4-butandiol.³ Dimetakrilati s dvije dvostruke veze u molekuli omogućuju nastajanje mreže povezivanjem dvaju susjednih lanaca:



Tako nastala mreža ili očvršćeni polimer posjeduje prije svega dimenzijsku stabilnost i poboljšana ostala svojstva, koja ovise o stupnju umreženja, odnosno koncentraciji dimetakrilata^{9,10} (slika 1). Prema *IUPAC Recommendations 2009.*, za umreženi (očvršćeni) polimer ne preporučuje se naziv akrilatna smola, nego akrilatni polimer.¹¹



SLIKA 1 – Dvodimenzijnski prikaz umreženih polimernih lanaca

FIGURE 1 – Twodimensional presentation of crosslinked polymer chains

U praksi se akrilatni polimeri za stomatološku protetiku pripremaju od komercijalnih dvokomponentnih sustava. Jedna komponenta je praškasti PMMA, a druga je kapljevinna kako bi se umanjio učin velikog smanjenja volumena monomer-polimer i reakcijske topline. Kapljevinna sadržava smjesu monomera metil-metakrilata, MMA, i difunkcionalni monomer kao umreživalo i inhibitor, najčešće hidrokinon. PMMA prašak sadržava bojilo zbog estetske prilagodbe u usnoj šupljini i inicijator (benzoil peroksid). Komponente se miješaju u odgovarajućem omjeru, a polimerizacija i umreživanje postiže se toplom polimerizacijom (postupno zagrijavanje smjese do 343 K), hladnom polimerizacijom (autopolimerizacija – polimerizacija pri sobnoj temperaturi ili pri 313 K do 323 K) i mikrovalnom polimerizacijom (polimerizacija aktivirana mikrovalovima u mikrovalnoj pećnici; učinkovita polimerizacija u kratkom vremenu)⁷. Za izradu proteza navedenim procesima polimerizacije rabe se kivete s uloženim voštanim modelima koje se zatim napune sadrom. Nakon ispiranja voska vodenom parom, u slobodan prostor ulijeva se smjesa praškastog PMMA i kapljevine.

Ovisno o načinu polimerizacije koriste se različite kivete: mjedene za toplinsku polimerizaciju, plastične za mikrovalnu polimerizaciju, a od nehrđajućeg čelika za hladnu polimerizaciju. Na slici 2 prikazan je noviji sustav za pripremu protetskih nadomjestaka injekcijskim prešanjem, kojim se smanjuje poroznost gotovog nadomjeska. Kao jedan od najvećih nedostataka u izradi i uporabi protetskih nadomjestaka na osnovi PMMA smatra se neproreagirani, odnosno ostatni monomer.¹² On može izazvati iritaciju, upalu i alergijsku reakciju na oralnoj sluznici. Količina ostatnog monomera određena je procesom polimerizacije te omjerom polimera i monomera u smjesi za umreživanje.¹³ Već i male mjerljive količine mogu izazvati opisane tegobe. Vrijednosti ostatnog monomera mogu biti od 0,2 do 0,5 % pri toploj polimerizaciji te do 5 % pri hladnoj polimerizaciji. Ostatni monomer zarobljen među polimernim lancima u dubljim slojevima priprava ostaje prisutan godinama. Osim na medicinske tegobe neproreagirani monomer utječe i na mehanička svojstva nadomjeska. Isparavanjem monomera iz matrice nadomjeska nastaju slobodni prostori ili šupljine među polimernim lancima, koje su odgovorne za poroznost materijala. Poroznost izaziva dimenzijsku nestabilnost i povećava rizik napuknuća ili čak pucanja pojedinih dijelova nadomjeska. U nastalim šupljinama nakuplja se hrana i bakterije, a veoma često i stvaraju kolonije *Candida albicans*.

Tijekom godina primjene PMMA u stomatološkoj praksi sustavno je ispitivan način pripreme akrilata, utjecaj na ostatni monomer i svojstva. Do sada je velik broj radova posvećen problemu ostatnog monomera i tomu kako tijekom i nakon sinteze smanjiti njegov sadržaj u polimeru. U ovom pregledu opisan će se samo noviji rezultati.

Sadržaj monomera u polimeru pripremljenom autopolimerizacijom snizuje se s porastom temperature, dok se polimerizacijom u vodenoj kupelji pri konstantnoj temperaturi dobiva polimer s veoma malo šupljina i nižim sadržajem monomera.¹⁴ Na koncentraciju monomera u polimeru ne utječe samo vrsta polimerizacije nego i količina monomera u smjesi za umreživanje.¹³

Za pripremu nadomjestaka sve se više primjenjuje mikrovalna polimerizacija, koja daje veoma malo ostatnog monomera.^{15,16} Tako povišenje temperature primjerice za samopolimerizirajući polimer od 303 K do 333 K snizuje sadržaj ostatnog MMA monomera od 4,6 do 3,3 %. Pri toploj polimerizaciji snizuje se sadržaj ostatnog monomera ako se temperatura povisi s 343 K na 373 K. Najniži sadržaj monomera (0,07 %) određen je nakon tople polimerizacije pri 373 K u trajanju od 12 sati, što potvrđuje važnost i temperature i trajanja polimerizacije.^{17,18}

Nedavno ispitani iranski topopolimerizirani PMMA (*Aeropas, Marlie Co, Teheran*) plinskom kromatografijom pokazuje da je koncentracija ostatnog monomera manja od 0,02 % i može se usporediti s komercijal-

nim proizvodom pod nazivom *Meliodont* (Bayer dental, Bayer UK Ltd.) i zadovoljava zahtjeve norme ISO 1567.¹⁹ Razina ostatnog monomera može se znatno sniziti u akrilatnim mrežama zagrijavanjem pripravaka u vodi pri 310 K tijekom 1 do 2 dana.²⁰ Osim ostatnog monomera i zaostali dibenzoil-peroksid, BPO, inicijator u polimerizaciji MMA, također može izazvati alergijske reakcije. Rezultati istraživanja pokazuju da tople polimerizirani, autopolimerizirani i mikrovalno polimerizirani polimer ne pokazuju znatno oslobađanje BPO nakon čuvanja očvršnutog polimera u slini, etanolu i sulfatnim otopinama. BPO koncentracija može se jedino učinkovito sniziti postpolimerizacijom.²¹

Uzastopno se istražuju postupci snižavanja sadržaja ostatnog monomera.^{22,23} To je prije svega omjer komponenata u pripravi umreženog akrilata, vrsta polimerizacije, utjecaj vremena i temperature tijekom polimerizacije te učinak vremena skladištenja proteze i namakanja prije ulaganja u usnu šupljinu.

Izbjegavanje alergije uzrokovane ostatnim monomerom u posljednje se vrijeme provodi pripremom modificiranih metakrilatnih polimera sa znatno manjom količinom neproreagiranih monomera, tzv. hipoalergijskih materijala. Rabe se i alternirajući procesi poput termoplastične i mikrovalne polimerizacije umjesto toplinske.^{13,16,24} Modificirani polimetakrilati (*Polyan* i *Sinomer*, tople polimerizirani) imaju znatno nižu koncentraciju ostatnog monomera od one tople polimeriziranog PMMA (*Paladon* 65). Polimer na osnovi poli(etilen-tereftalata) i poli(butilen-tereftalata) (*Promysan*) i polimer na osnovi poliuretana, mikrovalno polimeriziran, ne pokazuju prisutnost ostatnog MMA.²⁵

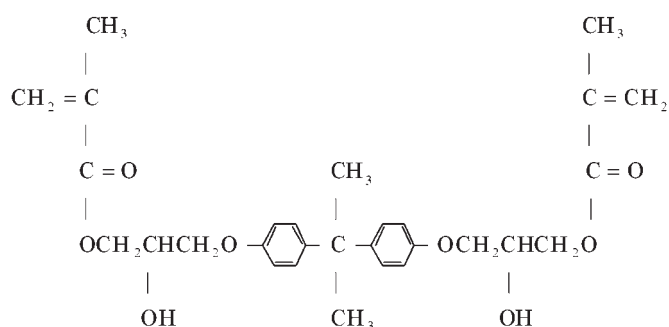
Tijekom pripreme umreženog PMMA važno je odrediti i stupanj konverzije, o kojemu ovise fizička i mehanička svojstva. Na konverziju utječu razni čimbenici poput sastava polimera, geometrije uzorka, koncentracije inicijatora, intenziteta i trajanja zračenja, temperature očvršćivanja, izlaganja kisiku i dr. Osim diferencijalne pretražne kalorimetrije, DSC, i iznosa skupljanja pripravka koristila se i infracrvena spektroskopija, FTIR, i to izravnim mjerenjem neproreagiranih metakrilatnih skupina.²⁶ Na stupanj konverzije dimetakrilata tijekom nastajanja mreže utječe i viskoznost monomera. Topivost mreže ovisi o stupnju konverzije, dok je sorpcija otapala ovisna samo o kemijskoj i fizičkoj strukturi monomera.²⁷

Jedan od načina pripreme stomatoloških materijala je i fotoočvršćivanje.²⁸ Opisana je kinetika i konverzija polimerizacije, iznos očvršćivanja te problemi vezani uz oštećenje fotoočvršnute površine kemijskom, biološkom i mehaničkom razgradnjom.

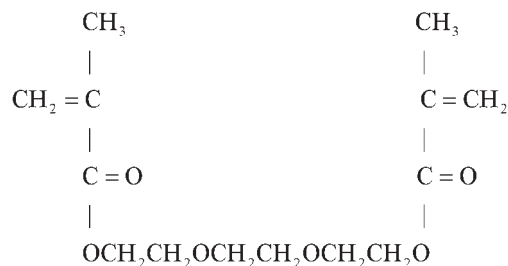
Najčešće komercijalno upotrebljavan dimetakrilatni monomer u protetskim kompozitima je primjerice bisfenol A glikol dimetakrilat, Bis-GMA. Uz Bis-GMA uobičajena je i primjena trieten-glikol dimetakrilata, TEGDMA, uretan dimetakrilata, UDMA, te bisfenol A etoksilat dimetakrilata, Bis-EMA.

Ispitivanjem graničnog stupnja konverzije tijekom fotopolimerizacije navedenih dimetakrilata ustanovljen je utjecaj kemijske strukture na stupanj konverzije, koja se povećava u nizu Bis-GMA < Bis-EMA < UDMA < TEGDMA. Ovaj redosljed konverzije objašnjava se gibljivošću komponenata u polimerizacijskoj smjesi, koja je određena strukturom molekula. Zbog svoje veličine u odnosu prema metil-metakrilatu polimeri na osnovi Bis-GMA pokazuju manje skupljanje, veću čvrstoću i smanjenu otrovnost zbog manje hlapljivosti i difuzije.²⁹

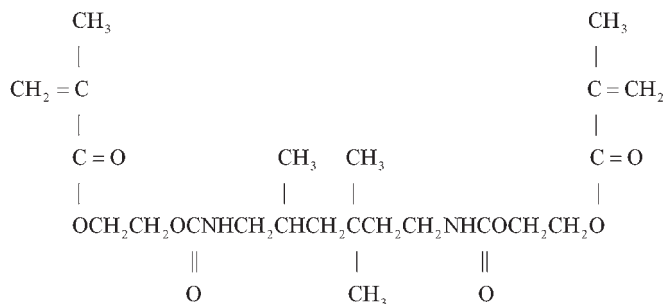
Za održavanje protetskih nadomjestaka upotrebljavaju se zubna sredstva za čišćenje (otopine) radi uklanjanja *Candida albicans* i ostalih uzročnika upalnih procesa.³⁰ Primjenom takvih sredstava obično dolazi do gubitka boje nadomjeska. Utvrđeno je da stabilnost boje ovisi o vrsti polimerizacije i kemijskom sredstvu. Sredstva na osnovi alkalijskog peroksida se ne preporučuju.



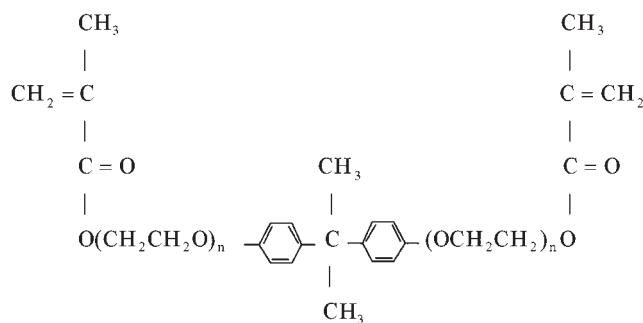
Bis-GMA



TEGDMA



UDMA



Bis-EMA

Morfologija i mehanička svojstva akrilatnih mreža također su određeni procesom očvršćivanja.³¹ Uspoređene su mreže pripravljene konvencionalnim postupkom u vodenoj kupelji (343 K, 9 sati) i mikrovalnim zračenjem od 80 do 240 W. Djelovanjem mikrovalnog zračenja polimer se očvršćuje veoma učinkovito, no mreže se razlikuju u morfologiji i u savojnim svojstvima.

O procesu očvršćivanja ovisi i hrapavost površine.³² Obično konvencionalno pripremljen polimer ima glatku površinu, što znači manju vjerojatnost za pojavu stomatitisa i karijesa. U slučaju hrapavih površina upotrebljavaju se sredstva za poliranje. Kemijska sredstva povećavaju hrapavost površine.

Osim već spomenutog modificiranja akrilatnih polimera radi sniženja ostatnog monomera posljednjih se godina istražuje i kemijsko modi-

ficiranje površine akrilata da bi se smanjila adhezija mikroba, posebice *Candida albicans*, ili poboljšala mehanička i fizička svojstva.³³ Pokazalo se da metakrilatni polimeri koji sadržavaju fosfor smanjuju nastajanje kolonija mikroba na površini pripravka. Fosfatna skupina ugrađena je u PMMA dodatkom etilen glikol metakrilat fosfata, EGMP, $(H_2C=C(CH_3)CO_2CH_2CH_2OP(O)(OH)_2)$ tijekom umreživanja s etilen glikol dimetakrilatom. Svojstva akrilatnog polimera *Luciton 199, L199*, uspoređena su s dva pripravka u koja je ugrađeno 10 % i 20 % monomera s fosfatnom skupinom.³⁴ Ispitivanja su pokazala da se unutar dopuštenih granica polimer s 10 % fosfatnog monomera može usporediti s fizičkim svojstvima nemodificiranog *L199*.

Hidrofobna površina PMMA podložnija je međudjelovanju s *Candida albicans* od hidrofilne. Budući da *Candida albicans* ima negativan površinski naboj, potrebno je akrilatni polimer tako modificirati da postane negativno nabijen i na taj se način zbog elektrostatske repulzije smanji adhezija *Candida albicans*. Kopolimerizacijom MMA i metakrilne kiseline, MA, postiže se negativno nabijena površina polimera i na taj se način smanjuje ili onemogućuje adhezija *Candida albicans* in vitro.^{35,36} Istodobno s porastom omjera MA/MMA smanjuje se znatno savojna čvrstoća polimera. Mala molekula metakrilne kiseline sa slobodnom karboksilnom skupinom i steričkim međudjelovanjem mijenja prostornu strukturu nastalog polimera i utječe na fizička svojstva. Međutim mehanička svojstva modificiranog PMMA s 5 % MA skupina uspoređiva su s komercijalnim polimerom.

Tijekom pripreme akrilatnih polimera važno je odrediti njihovu kemijsku strukturu, molekulnu masu i molekularne parametre o kojima ovise svojstva. Struktura se određuje primjenom nuklearne magnetske rezonancije, i to ¹H NMR i ¹³C NMR, te FTIR, a molekularna masa kromatografijom isključenja po veličini, GPS.³⁷

U najnovijem radu Pfeifer i sur. detaljno je opisana karakterizacija mreže na osnovi trietilen-glikol dimetakrilata, TEGDMA, za stomatološku uporabu primjenom modernih metoda.³⁸ Nastajanje šupljina u mreži, odnosno promjena heterogenosti mreže, u ovisnosti o koncentraciji dimetakrilata povezana je s kinetikom reakcije fotopolimerizacije i makroskopskim skupljanjem mreže. Kinetika polimerizacije prati se IR metodom. Iz promjene intenziteta C=C apsorpcijske vrpce istežanja pri 1637 cm⁻¹ određuju se neporeagirane metakrilatne skupine, odnosno konverzija metakrilata. U n-IR koristi se promjena intenziteta vrpce pri 6135 cm⁻¹ karakteristične za vinilnu skupinu, =CH₂. Viskoznost se mjeri viskozimetrom, skupljanje volumena linometrom, slobodni volumen (stvaranje šupljina) spektroskopijom pozitronske anihilacije, PALS, a produkti ekstrakcije ili razgradnje ¹H NMR spektroskopijom.

U posljednjih 15 godina pripremljen je velik broj dentalnih kompozita polazeći od novih vrsta monomera kao što su ciklički monomeri, kaplje-viti kristali, granati monomeri i kopolimeri te odabrane vrste punila. Priprava i svojstva sustavno su opisani u pregledu Mosznera i Salza.³⁹ Zbog velikog broja radova o dentalnim kompozitima i ojačanim akrilatima u stomatološkoj praksi u ovom pregledu obuhvaćeni su samo akrilatni polimeri koji se upotrebljavaju za protetske nadomjeske.

Mehanička svojstva / Mechanical properties

Polimeri se odlikuju različitim mehaničkim svojstvima koja ovise o kemijskoj i fizičkoj strukturi polimernog lanca, molekularnoj masi, prepletanju i uređenju lanaca, stupnju kristalnosti, prisutnosti plastifikatora i temperaturi.⁴⁰ U dentalnoj protetici najčešće se upotrebljavaju plastomeri (metakrilatni polimeri), koji se sastoje od linearnih ili granatih lanaca i mogu biti amorfni ili djelomično kristalasti. Kritična temperatura za plastomere je staklište, T_g, koje određuje odabir polimera za određenu primjenu.

Makroskopski odziv polimera na mehaničke sile mjeri se kao rastezna i prekidna čvrstoća, otpornost na puknuće, modul elastičnosti i dr.^{41,42} Na mikroskopskoj razini gibljivost lanaca pod utjecajem vanjske sile ovisi o stupnju umreženja i prepletenosti lanaca u mreži. Stoga je važno predvidjeti ponašanje i ograničenja polimera pod utjecajem mehaničkog naprezanja ovisno o njihovoj primjeni u različitim uvjetima.

Za primjenu akrilatnih polimera u stomatologiji važna su savojna svojstva, tj. savojna žilavost i savojna čvrstoća, tvrdoća, pritisna deformacija ili stlačivost, dinamička izdržljivost, istegnuće i zamor materijala.⁴³

Žilavost materijala tradicionalno se smatra sposobnošću materijala da rasporedi deformacijsku energiju bez stvaranja napuklina.⁴¹ Sekundarne veze u polimerima često imaju važnu ulogu u deformacijskom mehanizmu koji dovodi do loma. Na razvlačivosti i žilavost polimera znatno utječe njegova molekularna struktura i temperatura. Pojava napuklina u staklastim polimerima kao posljedica rasteznog naprezanja lokalna je deformacija koja stvara šupljine. Poboljšanja svojstava postignuta su tijekom godina uvođenjem novih aktivacijskih metoda te injekcijskim prešanjem, čime se postiže veća savojna žilavost.⁴⁴

Da bi se postigla tražena mehanička svojstva polimera, velik je dio istraživanja posvećen razumijevanju odnosa strukture, morfologije, reakcije polimerizacije i očvršćivanja, načina obrade i svojstava.

Phoenix i sur.⁴⁴ ispitali su mehanička i toplinska svojstva nekoliko polimera koji se primjenjuju kao protetski nadomjesci. Mikrovalno polimeriziran *Acron MC* pripremljen izravnim prešanjem i *Acron MC* pripremljen injekcijskim prešanjem pokazuju najbolju adaptaciju, veću krutost i površinsku tvrdoću u odnosu prema drugim polimerima kao *Luciton 199* i *SR-Ivocap* (slika 2). Uvođenjem modifikatora na osnovi gume u *Luciton 199* smanjuje se krutost, površinska tvrdoća i snizuje T_g. Mehaničko ponašanje objašnjava se dinamikom lanaca u mreži nakon polimerizacije.



SLIKA 2 – Sustav (*SR-Ivocap*) za pripremu protetskih nadomjestaka injekcijskim prešanjem

FIGURE 2 – System (*SR-Ivocap*) for the preparation of prosthetic implants by injection molding

Pokazalo se da se savojna žilavost mikrovalno polimeriziranih akrilatnih polimera mijenja ovisno o vremenu zračenja.⁴⁵ Ispitivanja savojne žilavosti i loma pokazuju da se razlike mogu pripisati vrsti polimerizacije.

Uzrok puknuća nadomjeska teško se može definirati jer ovisi o velikom broju varijabli: pripravi i rukovanju, poroznosti, ostatnom monomeru, prisutnosti napuklina, slaboj adaptaciji nadomjeska. Zato je praćenje morfologije i mikrostrukturnog ponašanja te površinskih defekata i mjesta

inicijacije puknuća važno za određivanje uzroka pucanja.⁴⁶ Lom nadomjeska prilikom uporabe i vađenja ovisi prije svega o svojstvima materijala. Stoga se sve više primjenjuju modificirani polimeri uvođenjem novih umreživala ili gumastih supstancija, primjerice na osnovi stiren-butadiena, a prati se utjecaj na savojnu žilavost i čvrstoću u dobivenim materijalima visoke žilavosti.⁴⁷ Na taj način postižu se bolja svojstva savojne žilavosti uz minimalan pad Youngova modula. Primjerice modificirani PMMA pokazuje 2,4 puta veću savojnu žilavost u odnosu prema nemodificiranom PMMA. S druge strane Memon i sur. pokazali su da mikrovalno polimerizirani i relativno novi protetski materijal na osnovi poliuretana u usporedbi s konvencionalnim PMMA (mikrovalnim i toplo polimeriziranim) dobiven prešanjem ne pokazuje prednost kad se uspoređuje udarna i savojna žilavost.⁴³ Međutim krutost novog materijala bolja je u odnosu prema konvencionalnom. Navodi se da je stvaranje mikronapuklina uzrokovano zamorom savijanja uobičajeno u protetici. Da bi se ocijenila otpornost protetskih materijala na puknuće, ispituje se savojna žilavost i prijelomna žilavost. Ispitivanje tih karakteristika nekoliko toplo polimeriziranih konvencionalnih smola pokazalo je da savojna žilavost ovisi o geometriji uzorka i opterećenju.⁴⁸ Stoga se smatra da je mjerenje prijelomne žilavosti primjerenije za određivanje mehaničkih svojstava. Također je potvrđeno da se razlike između konvencionalnih smola visoke žilavosti mogu bolje uočiti upravo mjerenjem prijelomne žilavosti.

Prijelomna čvrstoća važna je pri odabiru metakrilatnog polimera.⁴⁹ Svojstva polimera za protetske nadomjeske mogu se poboljšati nakon očvršćivanja naknadnim elektronskim zračenjem. Primjenom zračenja niskoenergijskoga elektronskog snopa (25 kGy) mehanička svojstva su poboljšana, no zbog promjene boje izratka nakon zračenja ne preporučuje se u praksi.⁵⁰

Važan je i odabir očvršnutoga akrilatnog polimera s najpovoljnijom unutarnjom adaptacijom (prilagodbom). Ona se mijenja, jednako kao i poroznost, poprečna i savojna žilavost, ovisno o vrsti akrilata i procesu pripreme.⁵¹ Polimer pripremljen injekcijskim prešanjem pokazuje bolju unutarnju adaptaciju u odnosu prema konvencionalno toplo polimeriziranom i mikrovalno polimeriziranom, osobito nakon 30 dana. Nadomjesci koji su u doticaju s oralnim tkivom, slinom i krvi prilikom uklanjanja iz usta i vraćanja mogu biti zagađeni patogenim organizmima, a mogu biti preneseni tijekom dovršavanja i obrade poliranjem. Zbog toga se provodi dezinfekcija i nadomjeska i laboratorija. Obično se koriste kemijski spojevi koji sadržavaju klor ili aldehidne spojeve. Dezinfekcija proteza uranjanjem u otopinu do 60 min može dovesti do smanjenja čvrstoće nadomjeska.⁵² Uočeno je da se dezinfekcijom zubnih nadomjestaka mijenja tvrdoća toplo polimeriziranih akrilatnih polimera dužim stajanjem u vodenoj otopini.⁵³ *Luciton 550* i *QC-20* pokazuju znatno smanjenje tvrdoće nakon dezinfekcije bez obzira na dezinfekcijsku otopinu.

Viskoelastična svojstva metakrilatnih polimera, kao i modul relaksacije mijenjaju se stajanjem u vodi.⁵⁴ Apsorpcija vode u PMMA, bilo umreženoga ili neumreženoga, znatno je veća u usporedbi s nekim drugim polimerima, primjerice polikarbonatima.

Ispitano je nekoliko modificiranih komercijalnih akrilata, odnosno hipoalergijskih protetskih materijala kao alternativa konvencionalnim PMMA, da se smanji rizik izazvan MMA monomerom.⁵⁵ To su polimeri na osnovi diuretan-dimetakrilata, poliuretana, poli(etilen-tereftalat) i poli(butilen-tereftalat). Osnovni zahtjevi za te polimere su vrijednosti savojne čvrstoće i modula savitljivosti usporedive s onima za PMMA. Modificirani PMMA poli(etilen-tereftalat) (*Polyan*) i poli(butadien-tereftalat) (*Promysan*) mogu se po mehaničkim karakteristikama usporediti s PMMA (ili su čak i bolji), dok modificirani akrilat s uretanom (*Sinomer*) ima znatno nižu savojnu čvrstoću.

Površinska svojstva protetskih materijala klinički su važna zbog nakupljanja plaka. Grubost površine četiriju protetskih materijala uspoređena

je in vitro prema mogućnosti nakupljanja plaka.⁵⁶ Uspoređivane su srednje aritmetičke vrijednosti hrapavosti (Ra). Ako je ta vrijednost veća od 0,7 μ , postoji mogućnost nakupljanja plaka, dok se 0,2 μ smatra granicom ispod koje se ne očekuje nakupljanje bakterija.

Kemijsko i mehaničko poliranje nadomjestaka ne utječe jednako na topivost akrilatnih polimera ovisno o vrsti polimerizacije⁵⁷ te na smičnu čvrstoću spoja pri popravku protetskog nadomjeska materijalom za popravak.^{58,59} Toplo polimerizirani akrilati ne pokazuju razliku u topivosti ovisno o načinu poliranja, dok akrilati polimerizirani mikrovalnim zračenjem imaju znatno manje oslobađanje ostatne tvari nakon mehaničkog poliranja u odnosu prema kemijskom. No toplo polimerizirani akrilati pokazuju ukupno veću topivost. (Topivost podrazumijeva oslobađanje neproreagiranih tvari poput monomera, inicijatora, plastifikatora.) Pojedini tkivni kondicioneri koji služe za direktno podlaganje djelomičnih ili potpunih akrilatnih nadomjestaka mogu znatno smanjiti modul pohranjivosti osnovnog polimera.⁶⁰

Loša oralna higijena dovodi do nakupljanja bakterijskog plaka na površini nadomjeska, što utječe na upalne promjene mukoze. Da bi se smanjila učinkovitost bakterija za ispiranje, odnosno uklanjanje plaka, primjenjuje se 1,0 – 4,5-postotna otopina amfoternog surfaktanta na osnovi glicina, *Gly*.⁶¹ Rezultati su bolji od komercijalnoga enzimatikog sredstva za ispiranje. Potvrđeno je da primijenjene koncentracije otopina *Gly* ne utječu bitno na hrapavost i boju proteze te na razlike u savojnoj čvrstoći akrilata na osnovi PMMA. Stoga se otopina *Gly* u sprezi s ultrazvučnim pranjem može smatrati veoma učinkovitim čistilom.

Dimenzijska stabilnost jedno je od važnijih svojstava za očuvanje oblika protetskog nadomjeska tijekom korištenja. Cikličkim sušenjem nekoliko komercijalnih PMMA pripremljenih na različite načine (*Acron MC*, *Trevalon*) pri 37 °C uočene su dimenzijske promjene svih pripravaka, no smatra se da nisu klinički važne. Mikrobaza je pokazala najmanju stabilnost. Iz rezultata se može odrediti način ponašanja, odnosno porast ili smanjenje dimenzijske stabilnosti u ovisnosti o pripremi polimera.⁶² Stomatološki nadomjesci podliježu tijekom otvrdnjavanja dimenzijskim promjenama. Stoga je potrebno usporediti i kvantificirati dimenzijske promjene za vrijeme polimerizacije i čuvanja u vodi nakon injekcijskog prešanja i konvencionalne polimerizacije ili mikrovalne polimerizacije.⁶³

Poroznost akrilatnih polimera također je važna zbog stabilnosti nadomjeska i potrebne higijene. Konačna poroznost ovisi o samoj strukturi polimera, vrsti polimerizacije i načinu pripreme nadomjeska, što je potvrđeno metodom fotografiranja.⁶⁴ Potvrđeno je da ciklusi polimerizacije bitno ne utječu na poroznost pripravaka. Način polimerizacije isto tako utječe i na tvrdoću, savojnu čvrstoću i modul savitljivosti.⁶⁵ Te su karakteristike znatno više u slučaju PMMA pripremljenoga istodobno svjetlosnom i toplom polimerizacijom u odnosu prema samo toplo i hladno polimeriziranom PMMA. Osim savojne čvrstoće i modula savitljivosti važno je svojstvo i savojna žilavost te otpornost na puknuće s obzirom na rukovanje pacijenata protezom tijekom primjene.⁶⁶ Od četiri ispitana komercijalna akrilatna polimera, *Luciton 199*, *Fricke-Hi-1*, *Pro Base Hot* i *Sledgehammer Maxipack*, najveću otpornost na udarce i savojnu čvrstoću pokazuje *Luciton 199*.

Zahvala / Acknowledgement

Autori zahvaljuju na potpori Ministarstvu znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske (projekti 098-0982915-2939 i 065-0650446-0426).

LITERATURA / LITERATURE

- Halpern, B. D.: *Dental applications* in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 4, pp. 727-739, 2004.
- Craig, R. G. (Ed.): *Restorative dental materials*, Ed 9, Mosby-Year Book, St. Louis, 1993.

3. Phoenix, R. D.: *Denture base materials*, Dental Clinics of North America, 40(1996)1, 113-120.
4. Linden, L. A.: *Dental Polymers* in Polymeric Materials Encyclopedia, Salamon, C. J., ed, Vol. 3D-E, CCR Press, New York, 1996.
5. Bholá, R. et al.: *Biocompatible denture polymers-A review*, Trends in Biomaterials and Artificial Organs, 23(2010)3, 129-136.
6. International Standard, *Denture base polymers, ISO 1567, type 2, class 1, 2000.; ISO 20795-1, type 1, class 1, 2009.*
7. Jerolimov, V. i sur.: *Osnove stomatoloških materijala*, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2005.
8. Janović, Z.: *Polimerizacije i polimeri*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologija, Zagreb, 1997.
9. Arima, T., Hamada, T., McCabe, J. F.: *The effects of cross-linking agents on some properties of HEMA-based resins*, Journal of Dental Research, 74(1995)9, 1597-1601.
10. Hill, R. G.: *The crosslinking agent ethylene glycol dimethacrylate content of the currently available acrylic denture base resins*, Journal of Dental Research, 60(1981)3, 725-726.
11. *Glossary of Class Names of Polymers based on Chemical Structure and Molecular Architecture*, (IUPAC Recommendation, 2009) Pure and Applied Chemistry, 81(2009), 1131-1186.
12. Bubalo, V.: *Magistarski rad*, Stomatološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2000.
13. Kedjarune, U., Charoenworulak, N., Koontongkaew, S.: *Release of methyl methacrylate from heat-cured and autopolymerized resins: Cytotoxicity testing related to residual monomer*, Australian Dental Journal, 44(1999)1, 25-30.
14. Dogan, A. et al.: *The effect of preparation conditions of acrylic denture base materials on the level of residual monomer, mechanical properties and water absorption*, Journal of Dentistry, 23(1995), 313-318.
15. Acosta-Torres, L. S. et al.: *Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate) polymerized by microwave energy or conventional water bath*, Journal of Applied Polymer Science, 109(2008)6, 3953-3960.
16. Blagojevic, V., Murphy, V. M.: *Microwave polymerization of denture base materials. A comparative study*, Journal of Oral Rehabilitation, 26(1999)10, 804-808.
17. Vallittu, P. K., Ruyter, I. E., Buyukilmaz, S.: *Effect of polymerization temperature and time on the residual monomer content of denture base polymers*, European Journal of Oral Science, 106(1998)1, 588-593.
18. Vallittu, P. K.: *Peak temperatures of some prosthetic acrylates on polymerization*, Journal of Oral Rehabilitation, 23(1996)11, 776-781.
19. Golbidi, F., Asghari, G.: *The level of residual monomer in acrylic denture base materials*, Research Journal of Biological Sciences, 4(2009)2, 244-249.
20. Vallittu, P. K., Miettinen, V., Alakuijala, P.: *Residual monomer content and its release into water from denture base materials*, Dental Materials, 11(1995)5-6, 338-342.
21. Boeckler, A. F. et al.: *Release of dibenzoyl peroxide from polymethyl methacrylate denture base resins: An in vitro evaluation*, Dental Materials, 24(2008)12, 1602-1607.
22. Jorge, J. H. et al.: *Cytotoxicity of denture base acrylic resins: a literature review*, Journal of Prosthetic Dentistry, 90(2003)2, 190-193.
23. Jorge, J. H. et al.: *Biocompatibility of denture base acrylic resins evaluated in culture of L929 cells. Effect of polymerization cycle and postpolymerization treatments*, Gerodontology, 24(2007)1, 52-57.
24. Miettinen, V. M., Narva, K. K., Vallittu, P. K.: *Water sorption, solubility and effect of post-curing of glass fibre reinforced polymers*, Biomaterials, 20(1999)13, 1187-1194.
25. Pfeiffer, P., Rosenbauer, E. U.: *Residual methyl methacrylate monomer, water sorption, and water solubility of hypoallergenic denture base materials*, Journal of Prosthetic Dentistry, 92(2004)1, 72-78.
26. Stansbury, J. W., Dickens, S. H.: *Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy*, Dental Materials, 17(2001)1, 71-79.
27. Goncalves, L. et al.: *Solubility, salivary sorption and degree of conversion of dimethacrylate-based polymeric matrixes*, Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 85B(2008)2, 320-325.
28. Linden, L.: *Applied photochemistry in dental science*, Journal of Chemical Science, 105(2009)6, 405-419.
29. Sideridou, I., Tserki, V., Papanastasiou, G.: *Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins*, Biomaterials, 23(2002)8, 1819-1829.
30. Hong, G. et al.: *Influence of denture cleansers on the color stability of three types of denture base acrylic resin*, Journal of Prosthetic Dentistry, 101(2009)3, 205-213.
31. Lai, C. P. et al.: *Morphology and properties of denture acrylic resins cured by microwave energy and conventional water bath*, Dental Materials, 20(2004)2, 133-141.
32. Alves, P. V. et al.: *Surface roughness of acrylic resins after different curing and polishing techniques*, Angle Orthodontist, 77(2007)3, 528-531.
33. Puri, G. et al.: *Effect of phosphate group addition on the properties of denture base resin*, Journal of Prosthetic Dentistry, 100(2008)4, 302-308.
34. Dhir, G. et al.: *Physical denture properties of base resins potentially resistant to Candida adhesion*, Journal of Prosthodontics, 16(2007)6, 465-472.
35. Park, S. E., Periathamby, A. R., Loza, J. C.: *Effect of surface charged poly(methyl methacrylate) on the adhesion of Candida albicans*, Journal of Prosthodontics, 12(2003)4, 249-254.
36. Park, S. E., Chao, M., Raj, P. A.: *Mechanical properties of surface-charged poly(methyl methacrylate) as denture resins*, International Journal of Dentistry, 2009, Article ID 841431.
37. Vera-Graziano, R. et al.: *Characterization of acrylic dental polymers*, Macromolecular Symposia, 148(1999)1, 463-481.
38. Pfeifer, C. S. et al.: *Characterization of dimethacrylate polymeric networks: a study of crosslinked structure formed by monomers used in dental composites*, European Polymer Journal, 47(2011), 162-170.
39. Moszner, N., Salz, U.: *New developments of polymeric dental composites*, Progress in Polymer Science, 26(2001), 535-576.
40. Stevens, M. P.: *Polymer Chemistry: An Introduction*, 3rd Ed., Oxford University Press, New York, 1999.
41. Launey, M. E., Ritchi, R. O.: *On the fracture toughness of advanced materials*, Advanced Materials, 21(2009), 2103-2110.
42. Caruso, M. M. et al.: *Mechanically-induced chemical changes in polymeric materials*, Chemical Reviews, 109(2009)11, 5755-5798.
43. Memon, M. S., Yunus, N., Razak, A. A. A.: *Some mechanical properties of a highly cross-linked, microwave-polymerized, injection-molded denture base polymer*, International Journal of Prosthodontics, 14(2001)3, 214-218.
44. Phoenix, R. D. et al.: *Evaluation of mechanical and thermal properties of commonly used denture base resins*, Journal of Prosthodontics, 13(2004)1, 17-27.
45. Faot, F. et al.: *Impact strength and fracture morphology of denture acrylic resins*, Journal of Prosthetic Dentistry, 96(2006), 367-373.
46. Mecholsky, J. J. Jr.: *Fractography: determining the sites of fracture initiation*, Dental Materials, 11(1995), 113-116.
47. Foat, F. et al.: *Impact and flexural strength, and fracture morphology of acrylic resins with impact modifiers*, The Open Dentistry Journal, 3(2009), 137-143.
48. Zappini, G., Kammann, A., Wachter, W.: *Comparison of fracture tests of denture base materials*, Journal of Prosthetic Dentistry, 90(2003)6, 576-585.
49. Uzun, G., Hersek, N.: *Comparison of the fracture resistance of six denture base acrylic resins*, Journal of Biomaterials Applications, 17(2002), 19-28.
50. Faltermeier, A. et al.: *Electron-beam irradiation of experimental denture base polymers*, Acta Odontologica Scandinavica, 65(2007)3, 171-176.
51. Ganzarolli, S. M. et al.: *Internal adaptation and some physical properties of methacrylate-based denture base resins polymerized by different techniques*, Journal of Biomedical Materials Research Part-B: Applied Biomaterials, 82(2007)1, 169-173.
52. Orsi, I. A., Gomez Andrade, V.: *Effect of chemical disinfectants on the transverse strength of heat-polymerized acrylic resins submitted to mechanical and chemical polishing*, Journal of Prosthetic Dentistry, 92(2004)4, 382-388.
53. Neppelenbroek, K. H. et al.: *Hardness of heat-polymerized acrylic resins after disinfection and long-term water immersion*, Journal of Prosthetic Dentistry, 93(2005)2, 171-176.
54. Hiromori, K., Fujii, K., Inoue, K.: *Viscoelastic properties of denture base obtained by underwater test*, Journal of Oral Rehabilitation, 27(2000), 522-531.
55. Pfeiffer, P., Rolleke, C., Sherif, L.: *Flexural strength and moduli of hypoallergenic denture base materials*, Journal of Prosthetic Dentistry, 93(2005)4, 372-377.
56. Zissis, A. J. et al.: *Roughness of denture materials: a comparative study*, International Journal of Prosthodontics, 13(2000)2, 136-140.
57. Machado, C. et al.: *Influence of mechanical and chemical polishing in the solubility of acrylic resins polymerized by microwave irradiation and conventional water bath*, Dental Materials, 20(2004), 565-569.
58. Memarian, M., Shayestehmajd, M.: *The effect of chemical and mechanical treatment on the denture base resin surface on the shear bond strength of denture repairs*, Revista de Clínica Pesquisa Odontologica, 5(2009)1, 11-17.
59. Sarac, Y. S. et al.: *The effect of chemical surface treatments of different base resins on the shear bond strength of denture repair*, Journal of Prosthetic Dentistry, 94(2005)3, 259-266.
60. Murata, H. et al.: *Effect of tissue conditioners on the dynamic viscoelastic properties of heat-polymerized denture base*, Journal of Prosthetic Dentistry, 88(2002)4, 409-414.
61. Hashiguchi, M. et al.: *Bacterial efficacy of glycine-type amphoteric surfactant as a denture cleaner and its influence on properties of denture base resins*, Dental Materials Journal, 28(2009)3, 307-314.
62. Abd Shukor, S. S. et al.: *The effect of cyclic drying on dimensional changes of acrylic resin maxillary complete dentures*, Journal of Oral Rehabilitation, 33(2006)9, 654-659.
63. Keenan, P. L. J., Radford, D. R., Clark, R. K. F.: *Dimensional change in complete dentures fabricated by injection molding and microwave processing*, Journal of Prosthetic Dentistry, 89(2003)1, 37-44.
64. Yannikakis, S. et al.: *Evaluation of porosity in microwave-processed acrylic resin using a photographic method*, Journal of Prosthetic Dentistry, 87(2002)6, 613-619.
65. Ali, I. L., Yunus, N., Abu-Hassan, M. I.: *Hardness, flexural strength, and flexural modulus comparison of three differently cured denture base systems*, Journal of Prosthodontics, 17(2008)7, 545-549.
66. Meng, T. R., Latta, M. A.: *Physical properties of four acrylic denture base resins*, The Journal of Contemporary Dental Practice, 6(2005)4, 93-100.

DOPIŠIVANJE / CONTACT

Dr. sc. Vatroslav Bubalo, dr. med. dent.
 Klinički zavod za stomatološku protetiku
 Klinička bolnica Dubrava
 Av. G. Šuška 6
 HR-10000 Zagreb, Hrvatska / Croatia
 E-pošta / E-mail: vbubalo@kdb.hr