

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: Procesi razgradnje

UDK 678.744.3:616.614

Pregledni rad / Review paper

Primljeno / Received: 11. 11. 2011.

Prihvaćeno / Accepted: 6. 9. 2012.

Sažetak

Rad je pregled novijih rezultata u području razgradnje akrilatnih polimera, prije svega na temelju metil-metakrilata, koji se primjenjuju u stomatološkoj praksi. Opisani su procesi razgradnje i starenja polimera tijekom uporabe protetskih nadomjestaka, i to biorazgradnja, toplinska razgradnja, razgradnja potaknuta zračenjem i mehaničkim djelovanjem. Raspravljen je utjecaj razgradnje na promjenu strukture polimera, molekulu masu i izlučivanje produkata razgradnje u usnoj šupljini. Pri tome dolazi do promjene svojstava polimera, a niskomolekulni spojevi nastali razgradnjom mogu utjecati na zdravlje pacijenta. Raspravljeni su najnoviji rezultati utjecaja malih doza γ -zračenja na strukturne promjene metakrilatnih nadomjestaka u pacijenata podvrgnutih radioterapiji.

KLJUČNE RIJEČI:

akrilatni polimeri
poli(metil-metakrilat)
protetski nadomjesci
razgradnja polimera

KEY WORDS:

acrylate polymers
dental prosthetics
polymer degradation
poly(methyl methacrylate)

Acrylate polymers in dental prosthetics: Degradation processes

Summary

This paper reviews the recent results in the field of acrylate polymers degradation with emphasis on the poly(methyl methacrylate) used in the prosthetic dentistry. It describes the degradation processes including biodegradation, thermal degradation, degradation induced by irradiation and mechanically induced changes in dental polymers during their application. The paper considers the influence of degradation on the structural changes of polymers, molecular mass and release of low molecular degradation by-products in the oral cavity. As a result of degradation polymer properties are altered, while the low molecular substances may affect the patient's health. There is also discussion about the latest findings of structural changes of methacrylate denture base materials induced by very low doses of γ -irradiation performed on the patients exposed to radiotherapy.

Uvod / Introduction

U prethodnom radu opisana su najnovija postignuća u pripravi i modificiranju polimera, prije svega na temelju metil-metakrilata s poboljšanim svojstvima važnima u stomatološkoj praksi, te njihove prednosti i nedostaci.¹ Za primjenu akrilatnih polimera u stomatologiji i polimera općenito važno je da se oni tijekom vremena razgrađuju i dolazi do njihove postupne promjene na molekularnoj i makroskopskoj razini.² Stoga klinička primjena stomatoloških materijala znatno ovisi i o karakteristikama njihove razgradnje.

Procesi razgradnje mogu biti ubrzani i dugotrajni (starenje materijala).³ Razgradnja može biti uzrokovana medijem, temperaturom, vanjskom silom (opterećenje) te zračenjem. Polimerni materijali u kliničkoj primjeni kao protetski nadomjesci izloženi su složenom djelovanju u usnoj šupljini: vodena otopina, slina, enzimi, proteini, polisaharidi, bakterije te razni spojevi koji ulaze u obliku hrane, kao i povišena temperatura i utjecaj žvačnih sila.

Razgradnja je zapravo pucanje primarne C-C veze u polimernom lancu, pri čemu nastaju manje molekule. Tim se procesom smanjuje molekularna masa polimera, dok se reakcijom umreživanja ona povećava. Reakcije toplinske razgradnje su učinkovitije i s obzirom na nastale produkte mogu se podijeliti u tri skupine. U prvu skupinu pripadaju reakcije u kojima se temeljni lanci razgrađuju uz potpunu eliminaciju monomernih jedinica (reakcija depolimerizacije). Druga je vrsta reakcija statističko pucanje primarnih C-C veza. Treća je vrsta uklanjanje pokrajnjih skupina.³ Tijekom razgradnje može doći u sporednim reakcijama do nastajanja dvostrukih veza, umreženja i grananja. Tijekom reakcija i nastale vrste određeni su prije svega strukturom polimera, odnosno kemijskim sastavom te uvjetima u kojima se reakcije odvijaju.

Opisane su važne vrste razgradnje kojima su izloženi protetski nadomjesci: biorazgradnja, toplinska razgradnja, uključujući starenje, razgradnja izazvana zračenjem i mehanički potaknuta razgradnja. Također treba naglasiti da navedeni procesi razgradnje u usnoj šupljini nisu izolirani, već je konačni učinak na protetski nadomjestak složeno djelovanje svih procesa. Razmotren je utjecaj razgradnje (i umreživanja) na promjenu mikrostrukture, oslobađanje niskomolekulnih komponenata razgradnje, mehaničkih svojstava akrilatnih nadomjestaka u određenim uvjetima i vremenu predviđenom za njihovu uporabu.

Biorazgradnja / Biodegradation

Biorazgradnja se opisuje kao promjena kemijskih, fizičkih i mehaničkih svojstava materijala u uvjetima usne šupljine, u kojoj su akrilati izloženi veoma složenom djelovanju spojeva u slini (enzimi, proteini, polisaharidi, bakterije), supstancijama koje se unose hranom i pićem, žvakanju, temperaturi i promjenama prehrane. Posljedica međudjelovanja navedenih čimbenika je kontinuirana promjena svojstava materijala.⁴ Bakterije u usnoj šupljini također su odgovorne za površinsku razgradnju stvaranjem kolonija na površini polimernih izradaka.

Pod utjecajem žvakanja iz akrilata se oslobađaju kemijski spojevi, uključujući i plastifikatore. Procesu razgradnje pridonosi i temperatura

u usnoj šupljini, a razlika u koeficijentu toplinskog širenja polimera i prirodnih zubi može izazvati mehanički stres.

Biorazgradnjom stomatoloških materijala na osnovi akrilata u usnoj šupljini nastaju kemijski spojevi, primjerice formaldehid kao produkt oksidacije neprereagirano MMA, a oslobađa se ostalni monomer, benzoil peroksid i aditivi. Najvažnije kliničke posljedice nabrojanih spojeva su neželjene reakcije u usnoj šupljini kao stomatitis, ulceracija i dr.

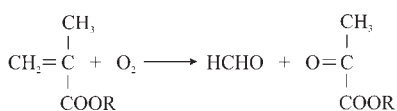
Ne manje važne posljedice razgradnje su i fizičke te mehaničke promjene materijala. Nadalje, žvakanje je odgovorno za promjene u viskoelastičnim svojstvima materijala.⁵ Proces razgradnje ne mijenja samo unutarnja svojstva akrilata već utječe i na jakost veze između proteze i tkivnoga kondicionera koji služi isključivo za direktno podlaganje baze nadomjeska u usnoj šupljini.⁶

Ferracane⁷ je u pregledu sustavno prikazao utjecaj otapala na polimerne mreže i procese razgradnje u otopinama izvan usne šupljine i u njoj. Polimerne mreže izlažu se prije uporabe djelovanju vode, umjetne sline, alkoholu i kiselim ili lužnatim otopinama da bi se ispitala njihova stabilnost. Iako su akrilatne mreže netopljive, mogu apsorbirati vodu i kemikalije iz okoline te u tim uvjetima iz mreže mogu u okolinu difundirati neprereagirani sastojci. Apsorpcija i difuzija preteče su raznih kemijskih i fizičkih procesa koji mogu izazvati promjene strukture i funkcije polimernog izratka te biološke učinke. Najčešće su to promjene volumena (bubrenje), plastificiranje i mekšanje, zatim kemijske promjene kao što su oksidacija i hidroliza. Voda ulazi u polimernu mrežu zbog poroznosti. Iznos i brzina ulaznja ovise o gustoći mreže, potencijalnim vodikovim vezama i polarnim međudjelovanjima. Mreže s većom gustoćom umreženja imaju manju sposobnost apsorpcije otapala, odnosno bubrenja. Stoga se iznos bubrenja može koristiti kao mjera gustoće umreženja. Sadržavaju li umreživala hidrofilne esterske veze, sorpcija se povećava s porastom koncentracije umreživala te tako kemijska priroda umreživala može nadvladati učinak veće molekularne gustoće.⁸ Utjecaj punila u akrilatima također utječe na sorpciju i učinke bubrenja.⁹ Rezultat bubrenja je promjena tvrdoće materijala.

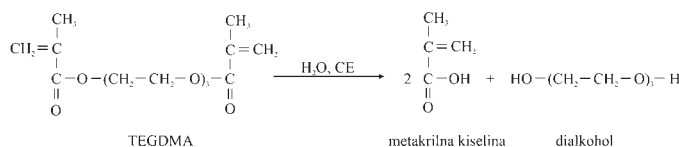
Prisutnost enzima u slini može inicirati razgradnju počevši odcjepljenjem pokrajnjih skupina, pri čemu nastaju bezopasni nusprodukti. Budući da su enzimi, primjerice esterase, velike molekule smanjene pokretljivosti, vjerojatnost njihova prodiranja u unutrašnjost mreže je mala te se može očekivati samo površinska erozija materijala. Djelovanje oralnih mikroba treba isto tako razmatrati, iako postoji mali broj podataka o njihovom djelovanju na polimernu mrežu.

Polimeri se mogu u vodenoj otopini razgraditi putem dva mehanizma: reakcijom pasivne hidrolize i enzimatskom reakcijom. Reakcije su detaljno opisane u pregledima.^{10,11} Poliakrilati razgradnjom daju male molekule oksidacijom, pucanjem veze pokrajnjih skupina i glavnog lanca. Nadalje, metakrilati se tijekom vremena dalje razgrađuju dajući formaldehid oksidacijom metakrilne kiseline i drugih molekula ovisno o strukturi prisutnih dimetakrilata. Oksidacijske reakcije i moguće esterifikacije mogu se odvijati u vodi ili alkoholu. Različite esterase u slini pri danoj koncentraciji mogu prouzročiti esterifikaciju metakrilata. Očekivani procesi razgradnje metakrilatne skupine (prema ref. 11) su:

(a) nastajanje formaldehida oksidacijom metakrilata



(b) nastajanje metakrilne kiseline hidrolizom trieten-glikol dimetakrilata, TEGDMA, u prisutnosti enzima kolinesteraze, CE



Učinak enzimatske razgradnje prati smanjenje površinske tvrdoće i otpornosti na trošenje. Slijedi da su polimeri koji se primjenjuju u stomatološkoj praksi (engl. *dental restorative material*) podložni higroskopskim i hidrolitičkim učincima, koji mogu utjecati na njihova mehanička svojstva, dimenzijsku stabilnost i biokompatibilnost.

Izdvojeno je proučavana hidroliza monomera na osnovi dimetakrilata potpomognuta enzimima acetilkolinesteraze, kolesterol esterase i esterase iz jetara.¹² Iznos hidrolize, odnosno produkti razgradnje ovise o kemijskoj strukturi monomera. Primjerice, rezultat razgradnje poli(TEGDMA) tijekom inkubacije od 50 sati potpomognute enzimom je metil-metakrilat i diol u omjeru MAA/DIOL = 8. Posljedica hidrolize nisu samo otrovne supstancije već ona može utjecati na biokompatibilnost, biološku trajnost i površinsku tvrdoću materijala. U laboratoriju su simulirani *in vivo* uvjeti i ispitani stomatološki materijali pri različitim pH-vrijednostima.¹³ Organske kiseline proizvedene u usnoj šupljini bakterijskim metabolizmom mijenjaju pH-uvjete. Za imitiranje kliničkih uvjeta najbolji učinci postignuti su pri niskim pH-vrijednostima (pH < 2) i visokim pH-vrijednostima (pH ~ 13). Mehanički testovi pokazali su da se promjene, odnosno učinci kao posljedica razgradnje opažaju nakon duljeg vremena. Promjenom pH mogu se postići ubrzana razgradnja i mikrostrukturna oštećenja. Primjenom metode transmisivne elektronske mikroskopije, TEM, ispitano je *in vivo* nekoliko stomatoloških kompozita i umreženih akrilata nakon što su pripravnici bili izloženi djelovanju u usnoj šupljini godinu dana.¹⁴ TEM slike pokazuju preliminarno koji sve čimbenici mogu pridonijeti procesu razgradnje.

Hidrolitička razgradnja restorativnih polimernih materijala u stomatološkoj protetici, kao i difuzija ostatnog monomera, polimernih molekula s malim stupnjem polimerizacije i molekule nastale hidrolizom praćene konfokalnom fluorescentnom mikroskopijom i mikroskopom atomskih sila potvrđuju da do strukturnih promjena otvrdnutog materijala dolazi samo na površini izratka.¹⁵ Produkti biorazgradnje *in vitro* u vodi ili otapalima prate se tekućinskom kromatografijom, UV spektroskopijom, spektroskopijom masa, IR i NMR spektroskopijom određivanjem karakterističnih funkcionalnih skupina u produktima razgradnje.

Toplinska razgradnja / Thermal degradation

Toplinska razgradnja i toplinska stabilnost PMMA izučavana je niz godina, posebice mehanizam i kinetika razgradnje u raznim medijima.^{16,17} Stabilnost polimera određena je energijom primarnih veza (energija veze C-C iznosi 347,4 kJ/mol). Povišenjem temperature u PMMA početni proces razgradnje je depolimerizacija zbog pucanja C-C veze u glavnom lancu.

Najnovija istraživanja toplinske razgradnje polimernih mreža na osnovi dimetakrilata dobivenih polimerizacijom pod utjecajem svjetla pokazala su da su razgradnja i mehanizam veoma osjetljivi na strukturu polimera.^{18,19} Tako se polimeri na osnovi bisfenol A glicidil dimetakrilata, Bis-GMA, i bisfenol A etoksiliranog dimetakrilata, Bis-EMA, zbog prisutnosti aromatskog prstena i kruće strukture raspadaju pri višim temperaturama. Zbog odsutnosti defekata u strukturi mehanizam razgradnje odvija se u jednom koraku. Nasuprot tomu, polimeri na osnovi TEGDMA i uretan-dimetakrilata, UDMA, pokazuju dvostupanjski mehanizam razgradnje, koji se pripisuje nehomogenostima u strukturi. Veća stabilnost UDMA objašnjava se postojanjem vodikove veze preko N-H skupina. Ista je skupina autora istraživala starenje stomatoloških polimera na osnovi dimetakrilata dobivenih pod utjecajem svjetla u 75 vol. % vodene oto-

pine etanola pri 310 K do 30 dana.²⁰ Određena su mehanička svojstva tako starenih mreža kao savojna čvrstoća i rastezna čvrstoća. Tako se rastezna čvrstoća Bis-GMA u tom vremenu postupno smanjuje od 10,98 do 9,01 MPa, a UDMA od 53,52 do 7,86 MPa. Pretražnom elektronskom mikroskopijom ispitane su napukline nakon savijanja.

Akriat na osnovi Bis-GMA nije pokazao bitne promjene u mehaničkim svojstvima nakon starenja, za razliku od UDMA te kompozita, što potvrđuje ulogu kemijske strukture polimera.

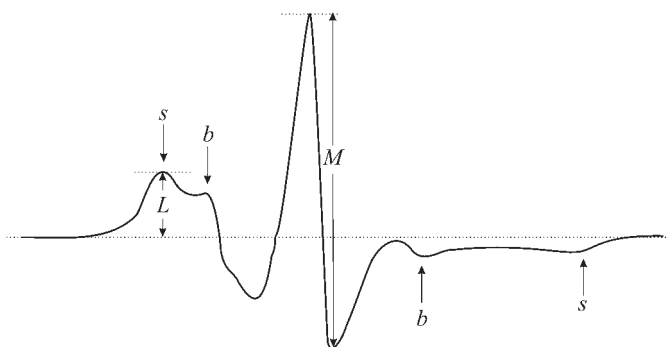
Toplinsko ponašanje protetskih polimera na osnovi Bis-GMA/TEGDMA različitog stupnja konverzije istraženo je termogravimetrijskom analizom i DSC.²¹ Potvrđeno je da je prevladavajući mehanizam razgradnje kopolimera specifično pucanje krajeva u početnoj i u drugoj fazi, dok do nasumičnog pucanja glavnog lanca dolazi u konačnoj fazi.

Toplinska i fotokatalitička razgradnja PMMA i poli(butil-metakrilata), PBMA, te njihovih kopolimera pokazala je da kopolimeri imaju veću toplinsku stabilnost od homopolimera. Razgradnja se odvija s paralelnim nasumičnim pucanjem lanaca i krajeva lanaca.²²

Proučavan je i utjecaj krajnjih skupina na toplinsku razgradnju PMMA.²³ Prema rezultatima toplinske analize, depolimerizacija je prevladavajuća reakcija. Ako krajevi lanaca završavaju nezasićenom skupinom (PMMA-CH=CH₂), PMMA se razgrađuje pri nižim temperaturama. Polimer je stabilniji ako je krajnja skupina zasićena. Stoga polimerizacija PMMA potaknuta tiolima ili laktamima daje stabilniji polimer. Razrađeni su i računski modeli za toplinsku razgradnju PMMA.²⁴ Toplinska razgradnja PMMA u vrlo oštrim uvjetima (368 K i UV zračenje) nakon 52 tjedna pokazuje samo manju razgradnju, a nakon 56 tjedana uočeno je osim razgradnje i umreživanje.²⁵

U istraživanju strukturnih promjena akrilatnih polimera za stomatološke nadomjeske izložene djelovanju temperature, odnosno starenju, prvi je put primijenjena elektronska spinska rezonancija, ESR, metoda spinske probe.^{26,27} Stabilni slobodni nitroksilni radikal – spinska proba ugrađena u matricu polimera veoma je osjetljiva na lokalno okruženje, odnosno gustoću lanaca ili raspodjelu slobodnog volumena.^{28,29} Iz oblika složenih ESR spektara u ovisnosti o temperaturi mjerenja mogu se dobiti podaci o dinamičkoj i strukturnoj heterogenosti u području od 0,5 do 5 nm (slika 1). Spora komponenta spektra odgovara spinskim probama smještenima u prostorima veće lokalne gustoće, dok brza komponenta spektra opisuje gibanje proba u većim šupljinama. Omjer komponenata ESR spektra mjeri je promjene lokalne gustoće mreže, odnosno slobodnog volumena.²⁹ Istražene su promjene heterogenosti akrilatnih umreženih polimera pripremljenih hladnom polimerizacijom, toplinskom polimerizacijom i primjenom mikrovalnog zračenja nakon starenja pripravaka u trajanju od 1 do 200 sati pri 348 K u slini, što je usporedivo s vremenskim razdobljem uporabe proteze tijekom pet godina. Pripravak dobiven hladnom polimerizacijom pokazuje nehomogeniju strukturu matrice u odnosu prema druga dva pripravka i ujedno najveću koncentraciju ostatnog monomera. Nakon starenja uočena je promjena slobodnog volumena, odnosno gustoće matrice u sva tri pripravka, s time da mikrovalno polimerizirana smola pokazuje najmanje promjene. U sva tri pripravka povećana je gustoća matrice, što se povezuje sa sadržajem ostatnog monomera i sudjelovanjem u naknadnom procesu umreživanja.

Razgradnja protetskih nadomjestaka na osnovi akrilata djeluje i na jakost veze između proteze i tkivnoga kondicionera za podlaganje baze proteze.³⁰ Proteza uronjena u nekoliko otopina pri raznim uvjetima (temperatura i vrijeme) upućuje na smanjenu jakost veze zbog razgradnje akrilata. Jedna od metoda za promatranje razgradnje protetskih nadomjestaka je određivanje stabilnosti boje.³¹ Nekoliko komercijalnih akrilata pripremljenih različitim vrstama polimerizacije izloženo je ubrzanom starenju tijekom 900 sati u mokroj komori pri povišenoj temperaturi i UV zračenju. Promjena boje povezuje se s učincima razgradnje.



SLIKA 1 – Složeni ESR spektar spinske oznake umiješane u matricu PMMA: s – spora komponenta i b – brza komponenta spektra

FIGURE 1 – Composite ESR spectrum of spin probe doped in PMMA matrix: s – slow component and b – fast component of the spectrum

Čest problem u stomatološkoj praksi je puknuće nedomjeska. Prilikom popravka puknutog nadomjeska primjenom materijala za popravak (akrilatni polimer) potrebno je istražiti metodu popravka, oblik dodirne površine i obradu površine radi boljeg prijanjanja.³²

Međutim treba voditi računa o utjecaju sline u usnoj šupljini i temperature na razgradnju materijala *in vivo*. Radi toga istražen je utjecaj smjese voda/alkohol na nekoliko komercijalnih akrilata tijekom 0 do 72 sata s različito pripremljenim dodirnim površinama. Pokazalo se da se u uvjetima ubrzane razgradnje najbolja prijelomna čvrstoća postiže kada je površina proteze pripremljena u obliku kuglica (perlica).

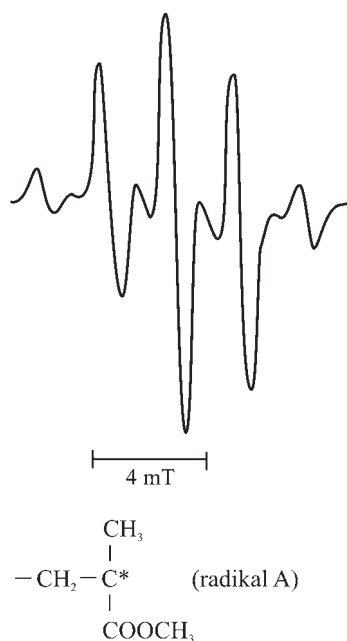
Razgradnja potaknuta zračenjem / Degradation induced by irradiation

Protetski nadomjesci izloženi su i utjecaju zračenja, posebice tijekom radioterapije pacijenata oboljelih od tumora glave i vrata. γ -zračenjem polimera dolazi do trajnih promjena u strukturi i molekularnoj masi. Reakcije pucanja C-C veza u glavnom lancu i reakcije umreživanja mogu se odvijati usporedno, no najčešće je, ovisno o strukturi polimera, jedna od reakcija preferirana. U linearnim poliolefinima udjel pucanja lanca raste s porastom broja tercijarnih i kvarternih C-atoma u lancu. Tako će u PMMA pod utjecajem γ -zračenja doći pretežno do pucanja lanca. Iznos pojedinih reakcija ovisit će također o prisutnosti kristalne faze, temperaturi, zasićenju krajeva lanaca i prisutnosti kisika. Stupanj razgradnje i umreženja proporcionalan je radijacijskoj dozi.³³⁻³⁶

Reakcije koje se mogu očekivati ozračivanjem polimernog lanca su: pobuđivanje i ionizacija, raspadanje pobuđene ili ionizirane molekule na radikale ili ione ($RH + hv \rightarrow R^{\cdot} + H^{\cdot}$), uhvat elektrona na ion, premještanje radikala unutar molekule, pomicanje radikala duž polimernog lanca i prijenos između lanaca, kombinacija dvaju radikala (nastaje poprečna veza između lanaca $R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} \rightarrow R_1-R_2$), odvajanje vodikova atoma od molekule radikala s pomoću drugog vodika (nastajanje nezasićene molekule $R_1-CH^{\cdot}-CH_2-R_2 + H^{\cdot} \rightarrow R_1-CH=CH-R_2 + H_2$), uklanjanje dvostruke veze uz nastajanje radikala ($R_1CH=CHR_2 + H \rightarrow R_1CH_2-C^{\cdot}HR_2$) i izravno stvaranje nezasićenosti odvajanjem molekule vodika ($R_1CH_2-CH_2R_2 \rightarrow R_1CH=CHR_2 + H_2$).

Stabilnost polimera pod utjecajem zračenja promatra se preko koncentracije nastalih radikala tijekom vremena. Koncentracija i oblik radikala ovise o strukturi polimernog lanca i morfologiji, dok je njihovo relaksacijsko ponašanje (nastajanje i raspad radikala) određeno uvjetima zračenja i dinamičkim svojstvima matrice. Metoda ESR nezamjenjiva je metoda za određivanje vrste nastalih radikala, koncentracije i vremena života (kinetika).^{36,37}

PMMA pripada polimerima koji se ozračivanjem pretežno razgrađuju bilo pod utjecajem γ -zraka, x-zraka ili UV zračenjem. Metodom ESR potvrđeno je da ozračivanjem PMMA pri sobnoj temperaturi nastaje spektar s devet linija, a odgovara radikalu A koji nastaje pucanjem C-C veze u glavnom lancu (slika 2).



SLIKA 2 – ESR spektar radikala A

FIGURE 2 – ESR spectrum of radical A

Ozračivanjem PMMA pri 77 K složeni ESR spektar pripisuje se i radikalima $^*\text{COOCH}_3$, $^*\text{CH}_3$ i $^*\text{CHO}$. Povećanjem temperature složeni spektar prelazi u spektar radikala A. Nakon kidanja pokrajnjih skupina dolazi do sekundarne razgradnje, odnosno pucanja C–C veza u glavnom lancu. Kidanje pokrajnjih skupina potvrđeno je razvijanjem plinovitih produkata.^{33,34,37,38} Posljedica razgradnje je smanjenje savojne i pritiska čvrstoće, što je važno i u primjeni PMMA u stomatologiji.

Pri ozračivanju PMMA veoma velikim dozama do 800 kGy uočeno je postojanje već ranije opisanog ESR spektra s devet linija i širokog spektra koji se pojavljuje samo pri visokim dozama.³⁹

PMMA uz dodatak punila i do 30 % ozračivanjem γ -zrakama od 0 do 100 kGy upućuje na stabilizacijski učinak punila.⁴⁰ Ova istraživanja korisna su kada se razmatra korištenje zubarskih kompozitnih materijala.

Treba naglasiti da stabilnost metakrilata ovisi i o supstituentima. Tako je fenil-metakrilat stabilniji od metil-metakrilata, dok stabilnost kopolimera na osnovi akrilata ovisi o koncentraciji pojedinih monomera u lancu.⁴¹

Iako se smatra da se PMMA pod utjecajem većine vrsta zračenja razgrađuje, detaljna istraživanja pokazala su da u određenim uvjetima linearnog prijenosa energije, LET, može doći do umreživanja.⁴² Primijenjeni su različiti izvori zračenja kao što su γ -zračenje, zračenje elektronskim snopom i zračenje ionima (H^+ , He^+ , Ar^+ , O^+), te različite energije zračenja. Iako elektronsko i nuklearno ozračivanje izaziva umreživanje i razgradnju, elektronsko je zračenje pretežno odgovorno za umreživanje, osim pri niskim energijama. Odabirom uvjeta i izvora zračenja, odnosno ionskih vrsta i energija zračenja, može se kontrolirati odnos umreženja i razgradnje te na taj način modificirati fizička svojstva polimernih materijala.

Veoma je važno istražiti strukturne i morfološke promjene PMMA nakon zračenja te utvrditi njihov utjecaj na mehanička svojstva kao što je tvrdoća i savitljivost, te problem pucanja materijala.⁴⁴ Ozračeni PMMA

(5 – 20 kGy) sustavno je ispitivan infracrvenom spektroskopijom, FTIR, ^{13}C -NMR, SEM te metodom određivanja molekularne mase. Ozračivanjem PMMA od 5 do 20 kGy dolazi do postupne promjene molekularne mase. Tako se početna molekularna masa $M_n = 105,800$ i $M_w = 922,500$ zračenjem pri 20 kGy smanjila na $M_n = 70,300$ i $M_w = 192,600$. SEM mikrofotografije jasno pokazuju nastajanje napuklina u PMMA nakon zračenja s 20 kGy. IR spektri PMMA ozračeni različitim dozama pokazuju iste apsorpcijske vrpce kao i neozračeni polimer, što potvrđuje da u tom rasponu zračenja nije došlo do velikih strukturnih promjena. Međutim mijenjaju se intenziteti pojedinih vrpca; intenzitet karbonylne ($=\text{CO}$) apsorpcije smanjuje se s povećanjem doze do 10 kGy. Daljnje povećanje doze dovodi do porasta intenziteta i konačnog ustaljenja. Isto je i s apsorpcijskom vrpcom pri $1\,149\text{ cm}^{-1}$ koja odgovara esterskoj ($-\text{COO}$) skupini. Ostale vrpce mijenjaju se neznatno. Iz analize NMR spektara potvrđena je nasumična degradacija pucanjem lanaca i pokrajnjih skupina. Rezultati su u skladu s promjenama intenziteta IR vrpca. Modificirana molekularna struktura utječe na promjenu mehaničkih svojstava, posebice na savojna svojstva. Materijal postaje lomljiv povećavajući duktilnost. Slične promjene mikrostrukture uočene su u PMMA komponenti i polimernim mrežama.⁴⁵ Vrpca pri 749 cm^{-1} odgovara C-H vibraciji glavnog lanca, a smanjenje intenziteta vrpce potvrđuje pucanje glavnog lanca. Vrpce pri $1\,146\text{ cm}^{-1}$ i $1\,725\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju esterskoj i karbonylnoj skupini, iz čije se promjene intenziteta zaključuje o pucanju veza pokrajnjih skupina.

Za svojstva ozračenog materijala nisu važne samo kemijske već i morfološke promjene.⁴⁶ Stoga se primjenjuju metode koje mogu određivati strukturne promjene na mikrorazini i povezati ih s mehaničkim svojstvima. Jedna od njih je spektroskopija pozitronske anihilacije.⁴⁷ Tom se metodom može procijeniti promjena gustoće polimerne matrice, odnosno promjena veličine i raspodjele slobodnog volumena ovisno o dozi zračenja. Slobodni volumen povećava se razgradnjom, dok se umreživanjem smanjuje.⁴⁸ Nejednolika raspodjela makroradikala u PMMA kao niskomolekulnih produkata radiolize može utjecati na povećanje naprezanja u materijalu i razvoj mikronapuklina.⁴⁹

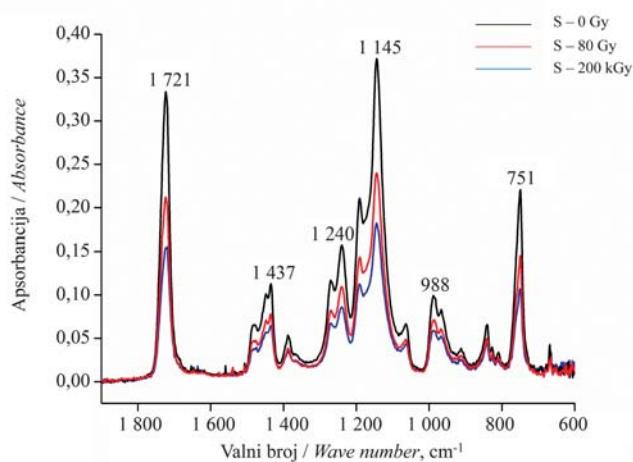
Tvrdoća ozračenog PMMA smanjuje se linearno s koncentracijom defekata prouzročenih zračenjem, dok se napuštanjem uzoraka pri višim temperaturama tvrdoća povećava.⁵⁰ Također treba naglasiti da se promjena preslagivanja lanaca razlikuje u slučaju zračenja i procesa starenja, što ne dovodi do istovjetnih reakcija nastalih radikala. Tijekom toplinskog starenja polimer je izložen višim temperaturama i preslagivanje lanaca je ubrzano.

Budući da se svojstva polimera mogu mijenjati ozračivanjem, polimeri za protetske namjene ozračeni su elektronskim snopom nakon polimerizacije (25 – 200 kGy). Mehanička svojstva poboljšana su ozračivanjem s 25 kGy, dok primjena većih doza uzrokuje razgradnju polimera.⁵⁰ Proučavanjem ozračenoga (do 100 kGy) ojačanog PMMA opažena je pojava napuklina pod utjecajem naprezanja. Stvaranje napuklina ubrzava se zračenjem.⁵¹

Najnovija istraživanja pokazuju promjene strukture akrilatnih polimera za stomatološku protetiku pod utjecajem γ -zračenja, koje se primjenjuje u radioterapiji pacijenata oboljelih od tumora glave i vrata.⁵² Izabrana su dva komercijalna polimera, *Selectaplast* (*De Trey*, Velika Britanija) hladno polimeriziran i *Meliodont* (*Bayer-Kulzer*, Njemačka) toplo polimeriziran. Pripravci su ozračivani u slini slijedeći protokol radioterapije, a za strukturna ispitivanja odabrane su doze od 16, 32, 48, 64 i konačna doza od 80 Gy. Mjerenja su provedena ESR – metodom spinske probe. Oštećenja akrilatne mreže uzrokovana zračenjem očituju se kao promjena lokalne gustoće lanaca, odnosno slobodnog volumena. Te se promjene određuju iz složenih ESR spektara spinske probe umiješane u pripravke. Iz omjera brze i spore komponente složenog ESR spektra, odnosno udjela spinske probe u prostorima veće i manje gustoće polimerne matrice određuje se

promjena slobodnog volumena (slika 1). Uočeno je da u oba pripravka pri manjim dozama dolazi do smanjenja slobodnog volumena, dok iznad 48 Gy slobodni volumen počinje rasti. Također, i početni slobodni volumen ovisi o vrsti procesa očvršćivanja akrilata. Početno smanjenje slobodnog volumena ili povećanja lokalne gustoće objašnjava se dovršenjem reakcije polimerizacije (prisutnost ostatnog monomera), dok pri višim dozama prevladava reakcija razgradnje polimera i stvaranje slobodnih prostora među lancima.

Pucanje glavnih lanaca i pokrajnjih skupina u akrilatnim pripravcima potvrđeno je i iz FTIR spektara smanjenjem intenziteta apsorpcijskih vrpca pri 750 cm^{-1} (deformacijska vibracija C-H veze u glavnom lancu), te vrpca pri 1723 cm^{-1} i 1145 cm^{-1} karakterističnih za apsorpciju esterskih karbonilnih skupina i karbonilne skupine (slika 3). Nastajanje slobodnih radikala, tj. pucanje primarnih veza potvrđuju i ESR spektri ozračivanjem s 80 Gy pri 77 K i mjerenjem pri istoj temperaturi. Zagrijavanjem ozračenih preparata slobodni radikali nastali zračenjem nestaju, no mijenja se lokalna struktura mreže. Ti rezultati upućuju na lokalne promjene u strukturi protetskih nadomjestaka na osnovi akrilata već pri veoma niskim dozama, koje do sada nisu opisane u literaturi. Uočeni povećani slobodni volumen može biti uzrok promjene mehaničkih svojstava, posebice napuknuća protetskih nadomjestaka u vremenu kraćem od predviđenoga za uporabu.



SLIKA 3 – FTIR-ATR spektar umreženog PMMA, neozračenog (–) i ozračenog s 80 Gy (→) i 200 kGy (←), sniman pri sobnoj temperaturi
FIGURE 3 – FTIR-ATR spectrum of cured PMMA nonirradiated (–) and irradiated with 80 Gy (→) and 200 kGy (←) recorded at room temperature

Mehanički potaknute promjene u polimerima / Mechanically induced changes in polymers

Promjene polimernih materijala pod utjecajem mehaničkih sila ovisе o strukturi polimera, temperaturi i vremenu izlaganja djelovanju sile.⁵³ Uzastopnim mehaničkim opterećivanjem polimera veoma često dolazi do pucanja C-C veza u glavnom lancu i nastajanja mehanoradikala. Radikali nastali u vakuumu razlikuju se od onih nastalih u prisutnosti kisika iz zraka, koji ima važnu ulogu u procesu razgradnje. Tijekom vremena istraženi su modeli nastajanja mehanoradikala te mehanizam i kinetika nastajanja mikronapuklina na velikom broju polimera.³⁶ Posljedica uzastopnoga mehaničkog opterećenja je slabljenje svojstava materijala. Danas postoji velik broj modernih analitičkih metoda koje omogućuju mjerenje sile potrebne za pucanje kemijskih veza.⁵⁴ Djelovanje mehaničkih sila, kemijski spojevi u usnoj šupljini, plinovi iz okoliša, zaostali monomer, promjena pH, promjena temperature i lokalna gustoća segmenata pokazuju sinergijski učinak u procesu razgradnje. Kontinui-

rana primjena opterećenja kojoj su podvrgnuti polimerni izradci u usnoj šupljini prije svega je žvakanje, koje može utjecati na razgradnju i pojavu napuklina. Proces je iniciran postojanjem šupljina u samoj polimernoj mreži. Različiti koeficijenti širenja polimera i prirodnih materijala koji su u doticaju s protetskim nadomjeskom također mogu utjecati na stvaranje napuklina pod utjecajem mehaničkog stresa. Osim deformacija na atomskoj i molekularnoj razini pojava mikronapuklina u termoplastima povezuje mikrodeformacije s makroskopskim slabljenjem polimera.

Zahvala / Acknowledgement

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

LITERATURA / REFERENCES

- Bubalo, V. i sur.: *Akrilatni polimeri u dentalnoj protetici. 1. Priprava i mehanička svojstva*, Polimeri, 33(2012)1, 22-27
- Material Degradation*, www.mech.utah.edu/~rusmecha/labNotes/degredation.html (by Pichai Rusmee, 1998-2005).
- Janović, Z.: *Polimerizacije i polimeri*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
- Bettencourt, A. F. et al.: *Biodegradation of acrylic based resins: A review*, Dental Materials, 26(2010)5, E171-E180.
- Muraoka, G., Takahashi, H., Hayakawa, I.: *Effects of cyclic loading on viscoelastic properties of soft lining materials*, Dental Materials Journal, 22(2003)3, 251-261.
- Uzun, G., Hersek, N.: *Comparison of the fracture resistance of six denture base acrylic resins*, Journal of Biomaterials Applications, 17(2002), 19-28.
- Ferracane, J. L.: *Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks*, Dental Materials, 22(2006)3, 211-222.
- Arima, T., Murata, H., Hamada, T.: *The effects of cross-linking agents on the water sorption and solubility characteristics of denture base resins*, Journal of Oral Rehabilitation, 23(1996)7, 476-480.
- Ferracane, J. L.: *Water sorption and solubility of experimental dental composites*, Polymer Preprints, 38(1997), 116-117.
- Gopferich, A.: *Mechanisms of polymer degradation and erosion*, Biomaterials, 17(1996)2, 103-114.
- Santerre, J. P., Shajii, L., Leung, B. W.: *Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products*, Critical Reviews in Oral Biology and Medicine, 12(2001)2, 136-151.
- Yourtee, D. M. et al.: *The stability of methacrylate biomaterials when enzyme challenged: Kinetic and systematic evaluations*, Journal of Biomedical Materials Research, 57(2001), 522-531.
- Prakki, A. et al.: *Influence of pH environment on polymer based dental material properties*, Journal of Dentistry, 33(2005)2, 91-98.
- Groger, G. et al.: *Dental resin materials in vivo- TEM results after one year: A pilot study*, Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 17(2006), 825-828.
- Fano, V., Shtel, M., Tanzi, M. L.: *Release phenomena and toxicity in polymer-based dental restorative materials*, Acta Biomedica, 78(2007)3, 190-197.
- Pelichowski, K., Njuguna, J.: *Thermal degradation of polymeric materials*, Smithers Rapra Technology Ltd, Shropshire, UK, 2005.
- Peterson, J. D., Vyazovkin, S., Wight, C. A.: *Kinetic study of stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly(methyl methacrylate)*, Journal of Physical Chemistry B, 103(1999)38, 8087-8092.
- Achilias, D. S., Karabela, M. M., Sideridou, I. D.: *Thermal degradation of light-cured dimethacrylate resins- Part I. Isoconversional kinetic analysis*, Thermochimica Acta, 472(2008)1-2, 74-83.
- Achilias, D. S., Karabela, M. M., Sideridou, I. D.: *Thermal degradation and isoconversional kinetic analysis of light-cured dimethacrylate copolymers*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 99(2010)3, 917-923.
- Sideridou, I. D., Karabela, M. M., Bikiaris, D. N.: *Aging studies of light cured dimethacrylate-based dental resins and resin composite in water or ethanol/water*, Dental Materials, 23(2007)9, 1142-1149.
- Teshima, W. et al.: *Thermal degradation of photo-polymerized BisGMA/TEGDMA-based dental resin*, Polymer Degradation and Stability, 84(2004), 167-172.
- Daraboina, N., Madras, G.: *Thermal and photocatalytic degradation of poly(methyl methacrylate), poly(butyl methacrylate) and their copolymers*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 47(2008)18, 6828-6834.
- Hu, Y. H., Chen, C. Y.: *The effect of end groups on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate)*, Polymer Degradation and Stability, 82(2003), 81-88.
- Staggs, J. E. J.: *Population balance models for the thermal degradation of PMMA*, Polymer, 48(2007)13, 3868-3876.
- Bennet, F. et al.: *Degradation of poly(methyl methacrylate) model compounds under extreme environmental condition*, Macromolecular Chemistry and Physics, 211(2010)10, 1083-1097.

26. Bubalo, V.: *Magistarski rad*, Stomatološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2000.
27. Bubalo, V. et al.: *Influence of accelerated ageing on methacrylate based denture resins heterogeneity as viewed by ESR-spin-probe method*, Polymer International, 54(2005), 848-853.
28. Vekšli, Z., Andreis, M., Rakvin, B.: *ESR spectroscopy for the study of polymer heterogeneity*, Progress in Polymer Science, 25(2000)7, 949-986.
29. Vojta, D., Vekšli, Z.: *Slobodni volumen u polimernim sustavima*, Polimeri, 28(2007)2, 84-97.
30. Sato, T. et al.: *Effect of degradation of denture base resin on bond strength to relining resins*, Dental Materials Journal, 26(2007)1, 89-95.
31. May, K. B. et al.: *Color stability: Denture base resins processed with the microwave method*, Journal of Prosthetic Dentistry, 76(1996)6, 581-589.
32. Lin, C. T. et al.: *Degradation of repaired denture base materials in simulated oral fluid*, Journal of Oral Rehabilitation, 27(2000), 190-198.
33. Grassie, N.: *Polymer degradation and electron spin resonance spectroscopy*, Pure and Applied Chemistry, 16(1968), 389-402.
34. Charlesby, A.: *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, Oxford, 1960.
35. Hill, D. J. T., Whittaker, A. K.: *Radiation Chemistry of Polymers, Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, Baltimore, 2005.
36. Rånby, B., Rabek, J. F.: *ESR spectroscopy in polymer research*, Springer Verlag, New York, 1977.
37. Vekšli, Z., Čulin, J.: *Primjena elektronske spinske rezonancije u istraživanju polimera*, Polimeri, 23(2002)4-5, 83-102.
38. O'Donnell, J. H., Pomery, P. J.: *ESR studies of degradation in polymers. I. Gamma irradiation of poly(styrene-co-methyl methacrylate) at 77 K*, Journal of Polymer Science, Polymer Symposia, 55(2007), 269-278.
39. Lin, Y. S. et al.: *ESR studies of high dose gamma-irradiated poly(methyl methacrylate)*, Materials Chemistry and Physics, 78(2003)3, 847-851.
40. Silva, P. et al.: *Study of the gamma irradiation effects on the PMMA/HA and PMMA/SW*, Radiation Physics and Chemistry, 79(2010)3, 358-361.
41. Hussain, R., Mohammad, D.: *A study of the gamma radiation induced molecular weight changes in poly(phenyl methacrylate), poly(methyl methacrylate) and their copolymers*, Radiation Effects and Defects in Solids, 138(1996)3-4, 327-334.
42. Lee, E. H., Rao, G. R., Mansur, L. K.: *LET effect on cross-linking and scission mechanisms of PMMA during irradiation*, Radiation Physics and Chemistry, 55(1999)3, 293-305.
43. Suarez, J. C. M. et al.: *Influence of gamma-irradiation on poly(methyl methacrylate)*, Journal of Applied Polymer Science, 85(2002)4, 886-895.
44. 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.
45. Pionteck, J. et al.: *Characterisation of radiation behaviour of polyethylene/polymethacrylates interpenetrating polymer networks*, Polymer, 41(2000)22, 7915-7923.
46. Kochumalayit, J. J. et al.: *Focused ion beam irradiation- morphological and chemical evolution in PMMA*, Surface and Interface Analysis, 41(2009)5, 412-420.
47. Rubiolo, G. H. et al.: *Characterization of gamma-irradiated polymethyl methacrylate by means of mechanical properties and positron annihilation lifetime spectroscopy*, Physical Review B – Condensed Matter, 60(1999)6, 3792-3798.
48. Al-Qaradawi, Y. et al.: *Gamma irradiation effects on polymethyl methacrylate*, Physica Status Solidi (c), 4(2007)10, 3727-3730.
49. Smolyanskii, A. S. et al.: *Macroscopic manifestations of radiation damages localization in poly(methyl methacrylate)*, Radiation Physics and Chemistry, 46(1995)4-5, 885-888.
50. Lu, K. P., Lee, S.: *Hardness of irradiated poly(methyl methacrylate) at elevated temperatures*, Journal of Applied Physics, 90(2001)4, 1745-1749.
51. Sousa, A. R., Araujo, E. S., Rabello, M. S.: *The ESC behaviour of a toughened PMMA after exposure to gamma radiation*, Journal of Materials Science, 44(2009)4, 1035-1044.
52. Bubalo, V.: *Doktorska disertacija*, Stomatološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2010.
53. Launey, M. E., Ritchie, R. O.: *On the fracture toughness of advanced materials*, Advanced Materials, 21(2009), 2103-2110.
54. Caruso, M. M. et al.: *Mechanically-induced chemical changes in polymeric materials*, Chemical Reviews, 109(2009)11, 5755-5798.

DOPISIVANJE / 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@kbd.hr

Stoljeće nehrđajućeg čelika*

Priredila: Đurđica ŠPANIČEK

Godina 1912. označila je trijumfalan dolazak nove vrste čeličnog materijala, nehrđajućeg čelika. Materijal je razvijen u čeličani *Friedrich Krupp* u Essenu, Njemačka, gdje je profesor B. Straus eksperimentirao između 1908. i 1910. s čelicima koji su sadržavali krom ili krom/nikal. Dotadašnji pokušaji bili su neuspješni jer nisu postignuta zadovoljavajuća mehanička svojstva.

U siječnju 1909. profesorov suradnik E. Maurer započeo je nova fizička, kemijska i metalurška ispitivanja te je napokon 1912. uspio. U eksperimentu pod oznakom *Versuch 2A* proizveo je slitinu s 8 % nikla i 18 % kroma uravnoteženih sa željezom. Njegov se čelik pokazao potpuno postojan na hrđanje i dodatno je bio postojan na toplinu i kiseline.

Postavljeno je pitanje fizikalnih svojstava novoga nehrđajućeg čelika, ali su B. Straus i E. Maurer i na to odgovorili. Potvrdili su da nehrđajući čelik ima svojstva vrlo slična polaznom čeliku u pogledu tvrdoće, žilavosti i elastičnosti.

U rujnu 1912. B. Straus potpisao je svoj drugi patent za toplinski postojan čelik i dva patenta za nehrđajuće čelike. U listopadu su formulari predani preko *Kruppova* patentnog ureda, ali su u formularima ignorirana imena pronalazača te ih je potpisao Clemens Pasel, činovnik u Kruppovu patentnom uredu. Tako su prijave u povijesti zabilježene kao *Pasel-patenti*. Pod tim su nazivom službeno zaprimljeni u veljači 1918. u *Njemački carski patentni ured* (nj. *Deutsches Reichs Patent, DRP*) pod brojem 304 126, kategorija 18b, skupina 20.

Krupp je uskoro pokrenuo velik i unosan posao s nehrđajućim čelikom diljem svijeta. Primivši 5 000 maraka u znak zahvalnosti, E. Maurer bio je toliko povrijeđen i razočaran da je sav novac potrošio tijekom jedne večeri s društvom u baru.

* Teborg, G. et al.: *Nickel & Stainless*, Recycling International, October 2012, 86-89.