

Učinak rasta količine umreživača i stope zagrijavanja na promjenu temperature staklastog prijelaza akrilata

Investigation of the Effect of Variation of Cross-Linking Agents and two Heating Rates on Glass Transition of a Denture Base Acrylic Resin

Vjekoslav Jerolimov¹
Robert G. Jagger²
Paul J. Millward²
Vlado Carek¹

¹Zavod za mobilnu protetiku, Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i Klinički zavod za stomatološku protetiku, Kliničke bolnice "Dubrava", Zagreb, Hrvatska

²Department of Restorative Dentistry, School of Dentistry, University of Wales College of Medicine, Cardiff, Wales, Velika Britanija

Sažetak

Svrha istraživanja bila je ispitati učinak dviju stopa zagrijavanja na određivanje visine temperature staklastog prijelaza akrilata od kojih se izrađuju baze proteze. U radu su uporabljeni umreživači etilen-glikol-dimetakrilat, tetra-etilen-glikol-dimetakrilat i poli-etilen-glikol-dimetakrilat, koji su dodavani u koncentracijama od 0 do 30% volumena monomerske komponente akrilata. Kao polimerska komponenta korišten je nepigmentirani homopolimer. Kontrolna skupina pripravaka izrađena je pomoću monomera bez umreživača. Pripravci su napravljeni u standardnoj toplopolimerizirajućoj tehnici kivetiranja i polimeriziranja. Prijelazna temperatura mjerila se termomehaničkim postupkom, aparatom Stanton Redcroft TMA, model 790 (PL Thermal Sciences Ltd., Epsom, UK). U radu su primijenjene dvije stope zagrijavanja pripravaka: 5 °C/min i 10 °C/min. Rezultati su pokazali da prielazna temperatura raste kada se povećava stopa zagrijavanja, uz jaku statističku značajnost. Dodatak od 10 - 15% etilen-glikol-dimetakrilata ili tetra-etilen-glikol-dimetakrilata u protezne polimetilmetakrilatne materijale neznatno mijenja prielaznu temperaturu, te nema laboratorijsku i kliničku važnost. Dodavati tetra-etilen-glikol-dimetakrilat u većim koncentracijama ili poli-etilen-glikol-dimetakrilat bilo koje koncentracije, pa i najmanje, ne preporučuje se jer snizuje vrijednost prielazne temperature, čime protezni polimer postaje podložniji mogućim termičko-mehaničkim deformacijama.

Ključne riječi: polimetilmetakrilat, prielazna temperatura, stopa zagrijavanja, umreživanje

Acta Stomatol Croat
1997; 19—24

IZVORNI ZNANSTVENI
RAD

Primljeno: 20. siječnja 1997.
Received: January, 20. 1997

Uvod

Akrilatne smole su tvrde i staklastog izgleda na temperaturi usne šupljine kao i na sobnoj. Pri zagrijavanju dosiže se kritična temperatura na kojoj materijal omekša i postaje savitljiv, pa govorimo o tzv. prijelaznoj temperaturi za određeni materijal. Takva promjena je reverzibilna i funkcija je molekularnoga gibanja polimernih lanaca.

Vrlo je važno poznavati svojstvo prijelazne temperature, što pridonosi razumijevanju laboratorijskih i kliničkih svojstava nekoga materijala. Tako znatne varijacije temperature u usnoj šupljini, mehanička obrada i poliranje proteza, te postupak čišćenja, mogu izložiti protezne polimere visokim temperaturama i mogućim termičkim deformacijama. Prijelazna temperatura također može utjecati na dimenzionalnu stabilnost i unutrašnju napetost koje su posljedica polimerizacijske i termičke kontrakcije materijala (1).

Umreživanjem se, između ostaloga, želi postići veća otpornost polimera na temperaturu. To se postiže zamjenom Van der Waalovih veza među polimernim lancima s jačim vezama, kao što je primarna veza između ugljikovih atoma, čime se smanjuje osjetljivost na zagrijavanje i mobilnost segmenta polimernih lanaca jer su oni tako čvršće međusobno povezani (2).

Učinak dodavanja divinilnih umreživača, različitih dužina lanaca, na prijelaznu temperaturu polimetakrilata već je ranije istraživano. Rast količine umreživača na početku izaziva rast prijelazne temperature. Umreživači s kraćim lancima osiguravaju veći rast prijelazne temperature od onih s dugim lancima. Povećanje koncentracije umreživača s kratkim lancima izaziva veću prijelaznu temperaturu ali samo do stanovite visine, a umreživači s dugim lancima, nakon početnog povišenja, u višim koncentracijama vode čak sniženju prijelazne temperature (3,4).

Etilen-glikol-dimetakrilat, divinilni umreživač, obično se dodaje proteznim polimerima u koncentraciji do 15%, kako bi se povećala otpornost na lom i abraziju. U toj količini ovaj umreživač podiže prijelaznu temperaturu oko 3 °C, što nema posebnu kliničku važnost (5,6).

Različitim postupcima polimerizacije nastaje razlika u visini prijelazne temperature i do 20 °C. Preporučuje se polimerizacijski postupak (7h na 70 °C

i 3h na 100 °C), kojim se dobiva polimerizat s najvišom prijelaznom temperaturom i najboljim mehaničkim svojstvima. Što je manje zaostalog, neispolimeriziranoga, monomera, to je veća molekularna težina, prema tome i viša prijelazna temperatura. Suprotno tome, nazočnost veće količine zaostalog monomera, ovisno o odabranom polimerizacijskom postupku, ima plastificirajući učinak i tako snizuje prijelaznu temperaturu (7).

Postupak diferencijalne skanirajuće kalorimetrije pokazao je međuovisnost prijelazne temperature i postupka polimerizacije proteznih polimera (1).

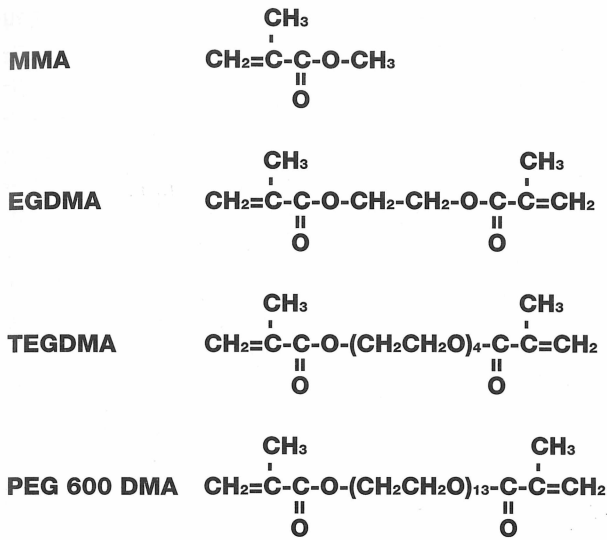
Istraživanjem prijelazne temperature niza akrilatnih proteznih smola koje su provedene postupcima termičko-mehaničke raščlambe dinamičke mehaničko-termičke raščlambe i diferencijalne skanirajuće kalorimetrije, dobile su se slične vrijednosti, bez obzira na različitost postupka. Zbog dostupnosti i jednostavnosti rukovanja termičko-mehanička raščlamba preporučuje se kao standardni postupak u određivanju prijelazne temperature proteznih polimera (8).

Svrha istraživanja bila je utvrditi prijelaznu temperaturu proteznih polimera, umreženih trima različitim umreživačima, te raščlaniti učinak dviju stopa zagrijavanja na nalaz prijelazne temperature, koristeći se termičko-mehaničkim postupkom.

Materijal i postupci

U istraživanju je korišten nepigmentirani polimetakrilatni polimerni prah TS 1195 (Bonar Polymers Ltd. Co., Durham, U.K.) s 0,26% benzoil peroksida i monomerska kapljovina, stabilizirana s 0,01% hidrokinona (British Drug House Ltd., Bristol, U.K.). U istraživanje su također uporabljena tri umreživača: etilen-glikol-dimetakrilat (EGDMA), tetra-etilen-glikol-dimetakrilat (TEGDMA) i poli-etilen-glikol-dimetakrilat (PEG 600 DMA) (Polyscience Ltd., Northampton, U.K.), (5,9). Umreživači su dodavani monomer kapljevini u koncentraciji od 0, 10, 20 i 30% po volumenu (V/V). Takve četiri vrste monomerske kapljevine poslužile su za miješanje s homopolimernim prahom, pa se dobilo 40 pripravaka (10 kontrolnih i 30 umreženih).

Izrađeni su valjkasti polimerni pripravci (5 mm promjera, 7 mm dužine) uobičajenom kivetnom tehnikom, po prije opisanom postupku (5,7). Uporabljjen je produžni topopolimerizirajući postupak (7h



Slika 1. Molekularna struktura metil-metakrilatnog monomera (MMA) i umreživača: etilen-glikol-dimetakrilata (EGDMA), tetra-etilen-glikol-dimetakrilata (TEGDMA) i poli-etilen-glikol-dimetakrilata (PEG 600 DMA)

Figure 1. Molecular structure of methylmethacrylate monomer (MMA), ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), tetra (ethylene glycol dimethacrylate) (TEGDMA) and poly (ethylene glycol dimethacrylate) (PEG 600 DMA) cross-linking agents

na 70 °C i 3h na 100 °C). Nakon postupnog hlađenja i odvajanja od sadre, pripravci su površinski obrađivani s brusnim papirom, postupno povećavajući finoću brusnih zrnaca, do konačne finoće stupnja 600. Potom su svi pripravci zasićeni vodom tijekom 28 dana pri 37 °C, prije početka pokusa.

Mjerenje prijelazne temperature provedeno je aparatom Stanton Redcroft Thermomechanical Analyser (model 790, PL Thermal Sciences Ltd., Epsom, U.K.) koji je povezan s pisacem (5,7,12).

Za istraživanje su odabrane stope zagrijavanja od 5 °C/min i 10 °C/min, pri kojima je testirano po 5 pripravaka iz svake podskupine. Statistički postupak je obavljen pomoću deskriptivne raščlambe, Studentovim testom, te raščlambom varijacije na razini pouzdanosti od 95%.

Rezultati

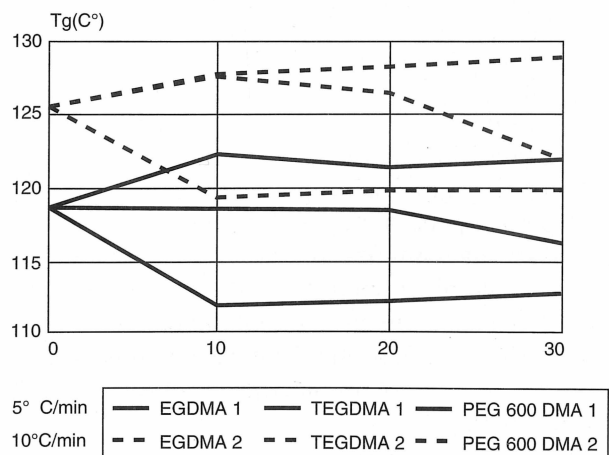
Učinak različitih stopa zagrijavanja na nalaz prijelazne temperature pojedinih skupina akrilatnih pripravaka prikazan je u tablici 1 i slici 2. Rezultati pokazuju na povećanu vrijednost prijelazne tempera-

ture pri višoj stopi zagrijavanja akrilata. Takav nalaz dobiven je za sve materijale koji su obuhvaćeni istraživanjem (kontrola, EGDMA, TEGDMA, PEG 600 DMA) i visoke je statističke značajnosti ($p < 0,001$).

Tablica 1. Temperatura staklastog prijelaza (prijelazna temperatura, Tg uC) materijala s različitim umreživačem, istraživana postupkom s dvijema stopama zagrijavanja.

Table 1. Molecular structure of methylmethacrylate monomer (MMA), ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), tetra (ethylene glycol dimethacrylate) (TEGDMA) and poly (ethylene glycol dimethacrylate) (PEG 600 DMA) cross-linking agents

UMREŽIVAČ	%	STOPA ZAGRIJAVANJA					
		5°C/min			10°C/min		
		X	SD	CV	X	SD	CV
KONTROLA	0	118,7	0,45	0,4	125,5	1,77	1,4
EGDMA	10	122,3	0,45	0,4	127,7	1,15	0,9
	20	121,3	0,45	0,4	128,2	0,76	0,6
	30	121,8	0,45	0,4	128,8	1,96	1,5
TEGDMA	10	118,6	0,55	0,5	127,6	0,55	0,4
	20	118,4	0,42	0,4	126,4	0,96	0,8
	30	116,1	0,42	0,4	121,8	0,57	0,5
PEG 600 DMA	10	111,9	0,42	0,2	119,2	1,44	1,2
	20	112,1	0,42	0,4	119,8	1,04	0,9
	30	112,6	0,55	0,5	119,8	1,30	1,1



Slika 2. Grafikon rezultata

Figure 2. Graph of the results

Dodavanjem EGDMA povećava se vrijednost prijelazne temperature približno 3 °C, i to pri objema stopama zagrijavanja i svim istraživanim koncentracijama: 5 °C - visoke značajnosti ($p < 0,001$), 10 °C - bez značajnosti ($p > 0,05$). TEGDMA minimalno snizuje prijelaznu temperaturu pri stopi od 5 °C/min ($p > 0,05$), značajno samo pri koncentraciji 30% ($p < 0,001$). Pri stopi zagrijavanja od 10 °C/min prijelazna temperatura neznatno poraste ($p > 0,05$), ali je znatno niža pri koncentraciji od 30% ($p < 0,05$). PEG 600 DMA pokazuje učinak znatnog sniženja prijelazne temperature. Pri objema stopama zagrijavanja ono iznosi oko 7 °C, a visoke je značajnosti pri stopi od 5 °C/min ($p < 0,001$) i vrlo značajno ($p < 0,01$) pri stopi od 10 °C/min.

Rasprava

Prijelazna temperatura ("transition glass temperature" ili Tg) važno je svojstvo protezskih polimera jer ono označuje otpornost i izdržljivost materijala na moguću deformaciju pri zagrijavanju, a također je izravno povezano s dimenzionalnom stabilnošću i unutrašnjom napetošću pri polimerizacijskoj kontrakciji (1).

Prijelazna temperatura (Tg) ovisna je o postupku određivanja. Nekoliko autora (8,10-12) opisalo je više vrsta postupaka. Huggett i dr. (8) uspoređivali su nekoliko postupaka i zaključili da je termomehanički dobar i pozdan, pa se preporučuje u istraživanju prijelazne temperature polimernih smola za bazu proteze.

U ovom istraživanju uporabljene su dvije vrste stopa za zagrijavanje akrilatnih pripravaka kako bi se osigurala različitost uvjeta i osjetljivosti mjernog instrumenta. Dobivene su veće vrijednosti na višoj stopi zagrijavanja, što je u skladu s rezultatima koje su prije dobili McCabe i Wilson (1) postupkom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije. Naime, pri nižoj stopi zagrijavanja tj. sporijoj, materijal se zagrijava potpunije pa su molekularna gibanja među polimernim lancima izraženija. Materijal je mekan već na malo nižoj temperaturi i to se označuje kao niža prijelazna temperatura. Obratno, pri prebrzoj (višoj) stopi zagrijavanja, za pojačana molekularna gibanja i omekšivanje materijala, potrebna je viša temperatura.

Dodavanjem EGDMA umreživača povećava se prijelazna temperatura, ali nedovoljnog laboratorijskog i kliničkog značaja. Istraživanja Huggetta i sur.

(12) pokazala su čak snizujući učinak na prijelaznu temperaturu. No, treba istaknuti da su akrilatni pripravci izrađeni postupkom u kojemu nije bio uključen i dio polimerizacije na 100 °C. Tijekom polimerizacije događaju se i kopolimerizacija i umreživanje. Loshæk (3) opisuje umreživanje i kopolimerizaciju kao reakcije odvojenog ali i aditivnog učinka na visinu prijelazne temperature. Napominje da umreživanje uvijek učvršćuje intermolekularne sveze, povećavajući tako prijelaznu temperaturu. Učinak kopolimerizacije ovisi o vrsti i količini divinilnog monomera (umreživača) i može imati za posljedicu odgovarajuće sniženje prijelazne temperature (5,12).

Učinak umreživača na prijelaznu temperaturu poliakrilata, isprobanih u ovome istraživanju, pokazao se kompleksnim i općenito je u skladu s rezultatima istraživanja Loshæka (3) i Micka i Pasznera (4). Prijelazna je temperatura pod utjecajem umreživanja čiji je učinak uvijek manji od 100%. Neispolimerizirane molekule monomera i postranični, nevezani dijelovi umreživača djeluju kao plastifikatori (omekšivači) i snizuju prijelaznu temperaturu. Pri višim koncentracijama umreživača, umreživanje je manje učinkovito pa je tako i plastificirajući učinak veći. Učinak umreženja obratno je proporcionalan s dužinom polimernih lanaca. Tako se ovisnost prijelazne temperature o dužini lanaca umreženog polimera može objasniti istodobnim učinkom reduciranog umreženja i kopolimerizirajućim učinkom (5).

Povećanjem molekularne težine znatno se podiže prijelazna temperatura, što se vidi usporedbom rezultata dugotrajnih polimerizacijskih postupaka s kratkotrajnim ili postupcima koji ne uključuju polimerizaciju na 100 °C (5,12). Drugim riječima, kada je niža molekularna težina, tj. kada je nazočan zaostali (neispolimerizirani) monomer, koji djeluje kao omekšivač, niža je i prijelazna temperatura (5,12).

Osim učinka umreživanja i izbora polimerizacijskog postupka na prijelaznu temperaturu, ostaje otvoreno pitanje učinka vode, kojom je akrilatna baza proteze zasićena, te uloge naknadne polimerizacije pri višoj temperaturi, što će biti predmetom budućeg istraživanja.

Zaključak

Umreživanjem akrilata za bazu proteze s 10% etilen-glikol-dimetakrilata ili tetra-etilen-glikol-di-

metakrilata od volumena monomerske komponente neće se znatnije mijenjati visina prijelazne temperature, pa se time ne postiže željeni radni i klinički učinak. Umreživanje s tetra-etilen-glikol-dimetakrilatom u većim koncentracijama, te s poli-etilen-glikol-dimetakrilatom bilo koje koncentracije ne preporučuje se zbog sniženja prijelazne temperature.

Prijelazna temperatura također ovisi o stopi zagrijavanja kojom se koristimo u postupku njezina

određivanja. Povećanjem stope zagrijavanja dobit će se više vrijednosti.

Zahvala

Zahvaljujemo prof.dr. Dereku Staffordu na podršci i savjetima te Britanskom savjetu na pomoći, čime su nam olakšali provesti ovo istraživanje.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF VARIATION OF CROSS-LINKING AGENTS AND TWO HEATING RATES ON GLASS TRANSITION OF A DENTURE BASE ACRYLIC RESIN

Summary

The purpose of the study was to investigate the effect of two different heating rates used in order to evaluate the transition glass temperature of dough-moulded poly(methylmethacrylate) denture base materials. Cross-linking agents ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), tetra (ethylene glycol dimethacrylate) (TEGDMA) and poly (ethylene glycol dimethacrylate) (PEG 600 DMA) were added to the MMA monomer component in concentrations of 0 - 30% according to the volume of monomer liquid concentration. The polymer component was an unpigmented PMMA homopolymer. The comparison group of specimens was made by using the monomer liquid without a cross-linking agent. Specimens were produced in moulds according to conventional dental-flasking and curing procedures. Measurements of Tg were determined by thermomechanical analysis using a Stanton Redcroft TMA, Model 790 (PL Thermal Sciences Ltd., Epsom, UK) Heating rates of 5 °C/min and 10 °C/min were selected for this investigation. It was concluded that Tg values were highly dependent of the heating rates used in thermomechanical analysis, being very significantly increased with the increase in heating rate. It was also concluded that the addition of a cross-linking agent would affect Tg of denture base resins.

Key words: poly(methyl methacrylate), glass transition, heating rate, cross-linking

Adresa za dopisivanje:
Address for correspondence:

Prof.dr.sc. Vjekoslav
Jerolimov
Zavod za mobilnu protetiku
Stomatološki fakultet
Gundulićeva 5
10000 Zagreb

Literatura

1. McCABE J, WILSON HJ. The use of differential scanning calorimetry for the evaluation of dental materials. Part II: Denture base materials. J Oral Rehabil 1980;7:235-243.
2. BILLMEYER FW. Textbook of polymer science. 3rd ed. New York and London: J. Wiley and Sons Inc., 1962.
3. LOSHAEK S. Cross-linked polymers. Part II: Glass temperatures of copolymers of metylmethacrylate and glycol dimetharylates. J Pol Sci 1955;15:391-404.

4. MICKO MM, PASZNER L. Properties of radiation cured vinyldivinyl copolymers. Part I: Thermomechanical properties of cross-linked methylmethacrylate polymers. *J Radiation Curing* 1980;7:16-21.
5. JEROLIMOV V, JAGER RG, MILLWARD PJ. Effect of cross-linking chain length on glass transition of a dough-moulded poly(methylmethacrylate) resins. *Acta Stomatol Croat* 1994;28:3-9.
6. HILL RG. The cross-linking agent ethylene glycol dimethacrylate content of currently available acrylic denture base resins. *J Dent Res* 1981;60:725-726.
7. JEROLIMOV V, JAGER RG, MILLWARD PJ. Effect of the curing cycle on acrylic denture base glass transition temperatures. *J Dent* 1991;19:245-248.
8. HUGGETT R, BROOKS SG, CAMPBELL AM, SATGURANATHAN R, BELL GA. Evaluation of analytical techniques for measurement of denture-base acrylic resin glass transition temperature. *Dent Mater* 1990;6:17-19.
9. CAYCIK S, JAGGER RG. The effect of cross-linking chain length on mechanical properties of dough-moulded poly(methylmethacrylate). *Dent mater* 1992;8:153-157.
10. BRADEN M, STAFFORD GD. Viscoelastic properties of some denture base materials. *J Dent Res* 1968;47:519-523.
11. BARSBY MJ, BRADEN M. Visco-elastic properties of pour (fluid) denture base resins. *J Dent Res* 1981;60:146-148.
12. HUGGETT R, BROOKS SG, BATES JF. The use of thermomechanical analysis in the measurement of the glass transition temperature of acrylic resin denture base polymers. *Laboratory Practice* 1984;33:76-78.