

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ РЕСТАВРАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ФИРМЫ “ВЛАДМИВА”, их свойства и характеристики

В.П.Чуев

• к.х.н., генеральный директор
ЗАО “ВладМиВа”
Адрес: 308023, Белгород, ул. Студенческая, 19,
ЗАО “ВладМиВа”
Тел.: 8 (4722) 34-56-85
E-mail: chuev@vladmiva.ru

Л.Л.Гапочкина

• к.т.н., старший научный сотрудник
ЗАО “ВладМиВа”
Адрес: 308023, Белгород, ул. Студенческая, 19,
ЗАО “ВладМиВа”
Тел.: 8 (4722) 34-56-85, доб.146
E-mail: gapochkina@mail.ru

В.Ф.Посохова

• к.х.н., старший научный сотрудник
ЗАО “ВладМиВа”
Адрес: 308023, Белгород, ул. Студенческая, 19,
ЗАО “ВладМиВа”
Тел.: 8 (4722) 34-56-85, доб. 134
E-mail: posohova_vera@mail.ru

А.А.Бузов

• к.т.н., технический директор
ЗАО “ВладМиВа”
Адрес: 308023, Белгород, ул. Студенческая, 19,
ЗАО “ВладМиВа”
Тел.: 8 (4722) 34-56-85, доб. 115
E-mail: buzov@mail.ru

В.В.Киреев

• д.х.н., профессор, зав. кафедрой хим.
технологии пластических масс, РХТУ
им. Д.И.Менделеева
Адрес: 125047, г. Москва, Мясковская пл., д. 9,
РХТУ им. Д.И.Менделеева
Тел.: 8 (499) 978-91-98
E-mail: kireev@muctr.edu.ru

Резюме. Синтезированы новые олигосилесквиоксаны и олигофосфазены с метакриловыми группами в органических радикалах, связанных с атомами кремния или фосфора, и охарактеризованы с использованием ИК- и ЯМР-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии и масс-спектрометрии MALDI-TOF.

С целью модификации свойств полимерных композиционных материалов стоматологического назначения введены в их состав новые функциональные производные олигомерных силесквиоксанов и фосфазенов.

Показано существенное улучшение физико-химических характеристик полимерных композиций при введении синтезированных модификаторов в базовые стоматологические составы. Полученные результаты использованы при разработке рецептур реставрационного материала “ДентЛайт” и фиксирующего стоматологического материала «Компофикс».

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, олигосилесквиоксаны, олигофосфазены, гидролитическая поликонденсация, органофосфазены, функциональные добавки, модификация, физико-химические характеристики, “ВладМиВа”, “ДентЛайт”, “Компофикс”.

Summary. Are synthesized new oligosilseskwioksans and oligophosphasens with methacrylate groups in the organic radicals connected with atoms of silicon or phosphorus

and are characterized with using IR- and nuclear magnetic resonance-spectroscopy, gel-getting chromatography and weight-spectrometry MALDI-TOF.

To modify the properties of polymer composite dental materials new functional derivatives of oligosilseskwioksans and oligophosphasens are entered.

Shown significant improvement of physical and chemical characteristics of polymer compositions by introduction of synthesized modifiers into the basic dental compositions. The received results are used by formulation development of restoration material «DentLight» and fixing dental material «Compofix».

Key words: polymer composite materials, oligosilseskwioksans, oligophosphasens, hydrolytic polycondensation, organoksilfosphasens, functional additives, modification, physical and chemical characteristics, “VladMiVa”, “DentLight”, “Compofix”.

В последние годы особенно интенсивно развиваются исследования по созданию наноструктурированных полимерных композиционных материалов (ПКМ) и технологий их производства. В этом направлении выявились две основные тенденции: использование в составе ПКМ нанонаполнителей или введение наноразмерных элементов в состав исходных для образования ПКМ компонентов. В обоих случаях при наличии в ПКМ даже минимальных количеств наночастиц удается существенно повысить механические показатели ПКМ, в частности прочность на сжатие и изгиб, а также устойчивость к истиранию.

Особенно перспективными представляются такие ПКМ для реставрационной стоматологии. Для улучшения физико-механических показателей

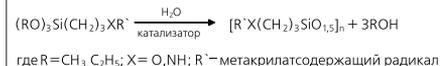
связующее требует больших энергетических затрат и часто сопровождается агломерацией наполнителя. Эти недостатки можно устранить, используя в качестве модифицирующих добавок при получении ПКМ функциональных олигосилоксанов и олигофосфазенов [2-4].

Целью настоящей работы явилось улучшение свойств полимерных композиционных материалов стоматологического назначения за счет введения в их состав новых функциональных производных олигомерных силесквиоксанов и фосфазенов.

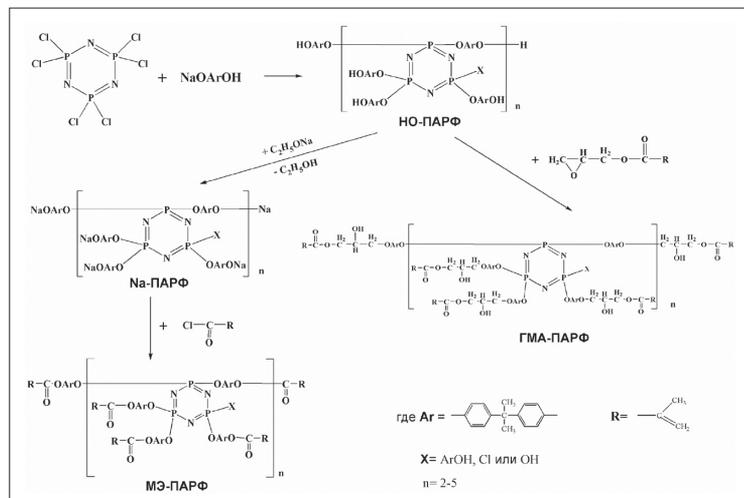
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтезированы и с использованием ИК- и ЯМР-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии и масс-спектрометрии MALDI-TOF охарактеризованы новые олигосилесквиоксаны и олигофосфазены с метакриловыми группами в органических радикалах, связанных с атомами кремния или фосфора.

В качестве исходных мономеров для синтеза олигосилесквиоксанов были использованы γ-метакрилоксипропилтриметоксисилан {A-174, X= O, R' = C(O)-C(CH₃)=CH₂}, 3-N-[(2-гидрокси-3-метакрилоксипропил)амино]пропилтриэтоксисилан {П-62, X= NH, R' = CH₂CH(OH)CH₂C(O)C(CH₃)=CH₂} или 3-N,N-бис-[(2-гидрокси-3-метакрилоксипропил)амино]пропилтриэтоксисилан {П-61,

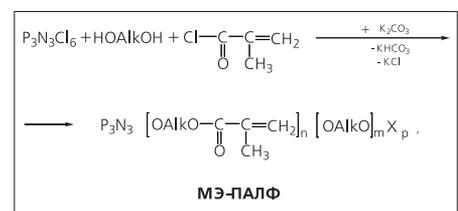


■Рис. 1. Схема гидролитической поликонденсации силанов



■Рис. 2. Схема синтеза полиарилокси-фосфазеновых (ПАРФ) модификаторов

ПКМ в настоящее время применяют метакриловые производные олигосилесквиоксанов и олигофосфазенов [1]. Указанные олигомеры с молекулярной массой 2000-15000 содержат молекулы линейных размеров 2-15 нм и при сополимеризации с базовым связующим могут образовывать матрицу с химически связанными с основной органической сеткой наноразмерными силоксановыми или фосфазеновыми фрагментами. В литературе описаны различные методы получения ПКМ с нанонаполнителями, однако непосредственное их введение в



■Рис. 3. Схема синтеза полиалкокси-фосфазеновых (ПАЛФ) модификаторов

■ **Таблица 1.** Физико-химические характеристики полимерных композиционных стоматологических материалов, модифицированных метакрилатсодержащими олигосилсесквиоксанами, в сравнении с импортными аналогами

Композит	Разрушающее напряжение при сжатии ($\sigma_{сж}$), МПа	Разрушающее напряжение при изгибе ($\sigma_{из}$), МПа	Модуль упругости (E), ГПа	Водопоглощение, мкг/мм ³	Водорастворимость, мкг/мм ³	Объемная усадка, %	КТР* ($\times 10^{-6}/K^{-1}$)
Модифицированный ПКМ	405±8,5	149±5,8	13,7±0,8	10,0±0,6	0,42±0,2	1,8±0,1	21
Filtek Supreme XT, 3M ESPE, США	380±6,3	145±5,8	10,8±0,7	15,3±0,7	1,1±0,3	2,5±0,1	32
UNIVERSAL ENAMEL, DIPOL, США	345±5,7	138±3,5	8,6±0,9	18,5±0,7	1,3±0,3	3,5±0,2	36
DEFINITE, фирма Degussa (Германия)	415±9,6	158±5,0	14,8±0,6	10,4±0,5	0,24±0,2	1,8±0,1	16
Требования ГОСТ 51202-98	—	не менее 50	—	не более 50,0	не более 5,0	—	—

Примечание: * — КТР зуба составляет $11,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$

■ **Таблица 2.** Физико-химические характеристики наполненных полимерных композиций, модифицированных органооксифосфазенами

Композит	Микротвердость (HV), кг/мм ²	Толщина ингибированного слоя, мкм	Адгезия, МПа	
			к тканям зуба	к металлу
Базовая композиция*	63,4±1,2	34,4±0,3	2,5±0,1	1,7±0,1
Модифицированный ПКМ*	80,2±1,3	16,4±0,2	10,6±0,3	8,1±0,2
Требования ГОСТ Р 51202-98 (1) ИСО 6874-88 (2)	—	не более 100 (2)	не менее 7 (1)	не менее 5 (1)

Примечание: *количество наполнителя 77 мас%

■ **Таблица 3.** Физико-химические характеристики модифицированных полимерных композиционных стоматологических материалов фирмы "ВладМиВа" в сравнении с импортными аналогами

Композиты	ДентЛайт* (ВладМиВа, Россия)	Charisma PPF* (Heraeus, Германия)	Degufill Micro-Hybrid* (Dentsply, Германия)	Компофикс** (ВладМиВа, Россия)	PANAVIA 21** (KURARAY, Япония)	Требования ГОСТ Р 51202-98
Разрушающее напряжение при сжатии ($\sigma_{сж}$), МПа	370,5±6,7	365,2±6,2	330,4±6,1	275,7±5,3	243,5±3,6	—
Разрушающее напряжение при изгибе ($\sigma_{из}$), МПа	150,8±3,6	123,6±2,8	120,3±3,1	150,6±3,2	138,3±3,6	не менее 50
Водорастворимость, мкг/мм ³	0,3±0,1	0,9±0,1	2,4±0,1	0,8±0,1	3,4±0,1	не более 5
Водопоглощение, мкг/мм ³	8,5±0,1	8,3±0,1	15,3±0,2	9,2±0,1	13,5±0,2	не более 50
Чувствительность к освещению, с	180±1	90±1	65±1	180±1	70±1	не менее 60
Адгезия, МПа	к металлу	-	-	10,2±0,2	5,4±0,1	не менее 5
	к тканям зуба	10,5±0,3	2,8±0,1	3,4±0,1	12,4±0,2	10,8±0,3
Микротвердость (HV), кг/мм ²	83,2±1,3	88,4±1,8	75,4±1,5	76,8±1,3	72,3±1,4	-

Примечание: *реставрационные материалы; **фиксирующие материалы

$X = N$, $R' = CH_2CH(OH)CH_2C(O)C(CH_3)=CH_2$, а также смеси указанных силанов с тетраэтоксисиланом с целью увеличения функциональности синтезируемых соединений.

Гидролитическую поликонденсацию мономеров осуществляли преимущественно в гомогенных условиях в среде ацетона или низших спиртов (метанол, этанол) в присутствии кислотных катализаторов (CH_3COOH , HCl , HF), а также добавок различных солей ($ZnCl_2$, KF , $NH_4 \cdot HF$) по схеме (рис. 1).

Фосфазеновые аналоги бисфенолглицидилдиметакрилата и триэтиленгликольдиметакрилата как потенциальные модификаторы, улучшающие физико-механические свойства стоматологических полимерных материалов, были синтезированы по схемам (рис. 2, 3).

Синтезированные функциональные добавки (полиорганоксифосфазены, олигоорганосилсесквиоксаны) были использованы для модификации базовой стоматологической композиции на основе смеси бисфенолглицидилметакрилата (Бис-ГМА) и триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3) в массовом соотношении 3:2. В качестве фотоиницирующей системы использовали 1,0 мас.% смеси камфорохинона и 4-этилдиметиламинобензоата, взятых в мольном соотношении 1:2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При введении 10-15 мас.% синтезированных метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанами в полимерные матрицы базовых органо-неорганических гибридных стоматологических композиций



■ **Рис. 4.** "ДентЛайт"



■ **Рис. 5.** "Компофикс"

повышается их прочность на изгиб и на сжатие с одновременным уменьшением полимеризационной усадки, водорастворимости и водопоглощения (табл. 1), а также значительно понижается выделение остаточных мономеров. Коэффициент термического расширения отвержденных композиций приближается к значениям, характерным для твердых тканей зуба.

Модификация базового стоматологического состава введением 9-15% от массы связующего метакриловых производных олигоарилсесквиоксифосфазенов, наряду с улучшением основных показателей, характерных для композиций с добавками метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанами, приводит к повышению микротвердости, уменьшению толщины неотвержденного, ингибированного кислородом воздуха наружного слоя отвержденной композиции и росту её адгезии к тканям зуба, особенно значительно при использовании карбоксилсодержащих олигоарилсесквиоксифосфазенов (табл. 2).

Полученные результаты использовали при разработке рецептур реставрационного "ДентЛайт" (рис. 4) и фиксирующего "Компофикс" (рис. 5) стоматологических материалов. Эти материалы успешно прошли токсикологические, клинические испытания, сертифицированы и рекомендованы к серийному производству, которое в настоящее время осуществляется на опытно-экспериментальном заводе ЗАО "ВладМиВа". Физико-химические и механические характеристики содержащих полиорганоксифосфазены наполненных стоматологических композиций (табл. 3) удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 51202-98 и соответствуют лучшим аналогам мировых производителей.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пат. 4579880 США, МКИ А61К 006/08. Dental cavity filling composite material/ Ohashi, Masayoshi, Anzai.; заявл. 24.04.84; опубл. 01.04.86.
2. Tenhuisen K.S, Brawn P.W., Reed C.S., Allcock H.R. Low temperature synthesis of a self-assembling composite: hydroxyapatite - poly[bis(sodium carboxylatophenoxy)phosphazene] // J. Mater. Science: Materials in Medicine. - 1996. - V. 7. - №11. - P. 673-682.
3. Reed C.S., Tenhuisen K.S, Brawn P.W., Allcock H.R. Thermal stability and compressive strength of calcium deficient hydroxyapatite - poly[bis (carboxylatophenoxy)phosphazene] // J. Chem. Mater. - 1996. - V. 8. - №2. - P. 440-447.
4. Посохова В.Ф., Гапошкина Л.Л., Бузов А.А., Чувев В.П. Кремнийорганические полимеры - воплощение новейшей системы пломбирочных материалов // Институт Стоматологии. - 2005. - №2 - С. 84-85.