

Карбоксильные производные фосфазенов как модификаторы полимерных стоматологических материалов

Carboxyl derivatives of phosphazenes as modifiers of polymeric dental materials

Е.М. ЧИСТЯКОВ¹, В.В. МАСЛЕННИКОВА¹, П.А. ЮДАЕВ¹,
В.П. ЧУЕВ², Б.В. КЛЮКИН², В.Ф. ПОСОХОВА²

E.M. CHISTYAKOV¹, V.V. MASLENNIKOVA¹, P.A. YUDAEV¹,
V.P. CHUEV², B.V. KLYUKIN², V.F. POSOKHOVA²

¹ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва

² АО ОЭЗ «ВЛАДМИВА», Россия, Белгород

¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² JSC «VLADMIVA» Experimental Plant, Belgorod, Russia

kireev.v.v@muctr.ru

В качестве модификаторов стоматологических полимерных композиций использованы арилоксифосфазены, содержащие в связанных с фосфором радикалах карбоксильные группы и способные к сополимеризации с акриловыми связующими. Получены и испытаны наполненные модифицированные стоматологические композиции. Показано, что наилучшими механическими и физико-химическими показателями обладают отвержденные композиции с модификатором на основе арилоксифосфазена с 4-оксикоричными и эвгенольными радикалами в фосфазеновом кольце.

Ключевые слова: фосфазены, реставрационная стоматология, адгезия, композиционный материал

The aryloxyphosphazenes containing carboxylic groups in phosphorus-linked radicals and capable of copolymerization with acrylic binders were used as modifiers of dental polymer compositions. Filled modified dental compositions have been obtained and tested. It has been shown that the best mechanical and physicochemical parameters are exhibited by cured compositions with a modifier based on aryloxyphosphazene with 4-hydroxycinnamic and eugenol radicals in the phosphazene ring.

Keywords: phosphazene, restorative dentistry, adhesion, composite material

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-50-52

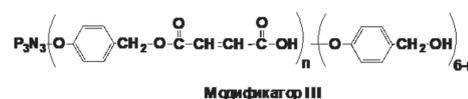
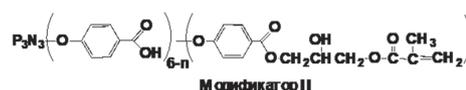
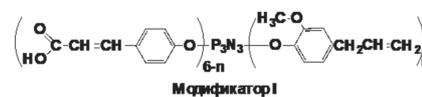
Актуальной проблемой в современной практике восстановления и протезирования зубов по-прежнему остается создание материалов с улучшенными свойствами [1, 2], одним из главных свойств является совместимость стоматологических композиций с тканями зуба и/или поверхностью металла [3–6], которая может быть затруднительна из-за вязкости системы [7]. Немаловажным фактором при применении материала является его усадка [8–9], также вероятность содержания остаточных количеств композита в ткани зуба и полости рта после реставрации зуба [10], долговечность композиций и повышение их физико-механических свойств [11, 12]. Ещё одним важным критерием является адгезия стоматологического материала к металлам и зубным тканям [13]. Одним из способов решения проблемы низкой адгезии и улучшения свойств композита может стать модификация полимерного связующего [14].

При использовании в качестве модификаторов низкомолекулярных мономеров или олигомеров не удается достигнуть удовлетворительной усадки материала. В случае высокомолекулярных модификаторов возникает проблема совместимости компонентов вследствие высокой вязкости системы [6]. Как известно [15–18], модификаторы на основе фосфазенов, в частности, карбоксилсодержащих, часто используют при создании стоматологических композиционных материалов, благодаря тому, что они являются нетоксичными и не вызывают проблем с вязкостью системы. Однако композиции, модифицированные олигосилесквioxанами и фосфазенами, не обладают необходимой адгезией.

Поэтому целью настоящей работы является выбор подходящего органо-неорганического модификатора и состава стоматологических полимерных композиций для обеспечения их наилучшей адгезии к тканям зуба и металлам, а также повышения эксплуатационных свойств материала. В качестве базовой была выбрана

композиция, состоящая из 2,2-бис-[4-(3-метакрилоилокси-2-гидроксипропокси)фенил]-пропана (Бис-ГМА) и диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3) в массовом соотношении 3:2.

В работе были использованы функциональные фосфазены I–III, содержащие, наряду с карбоксильными группами, также радикалы со способными к сополимеризации кратными связями. Методы синтезов соединений I–III и их характеристики приведены в работах [19–21].



Приготовление наполненных модифицированных композиций

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, загружали 45 г базовой композиции и 5 г модификатора. После подачи в колбу аргона смесь при перемешивании нагревали до 60°C и выдерживали до полного растворения модификатора. Получали по 50 г каждого модифицированного связующего.

Наполненные композиции готовили в смесителе-гомогенизаторе смешением 77 масс.% стеклянного наполнителя и 33 масс.%

модифицированного связующего. В качестве фотонизирующей системы вводили 0,37 масс.% смеси камфорохинона и этил-4-аминобензоата, взятых в мольном соотношении 1:2.

Для отверждения композиций использовали стоматологический фотополимеризатор Rainbow Curing Light с LED-технологией. Время облучения композиций 40 с, длина волны 420–480 нм. Модуль упругости определен по ISO 4049:1988. Прочность при сжатии определена по ISO 604:2002. Твердость по Виккерсу измеряли с помощью микротвердометра Shimadzu Micro Hardness Testers HNV-2 с нагрузкой 100 грамм-силы, приложенной в течение 40 секунд через 24 часа после светового отверждения.

Ведение в базовую композицию модификаторов I–III существенно изменяет механические и физико-химические характеристики наполненных отвержденных композиций, так как наличие карбоксильных групп способствует улучшению адгезии композиций к зубной ткани. При этом наилучшее значение показала композиция, содержащая модификатор I, адгезия которой более чем в 6 раз больше по сравнению с немодифицированной композицией (рис. 1).

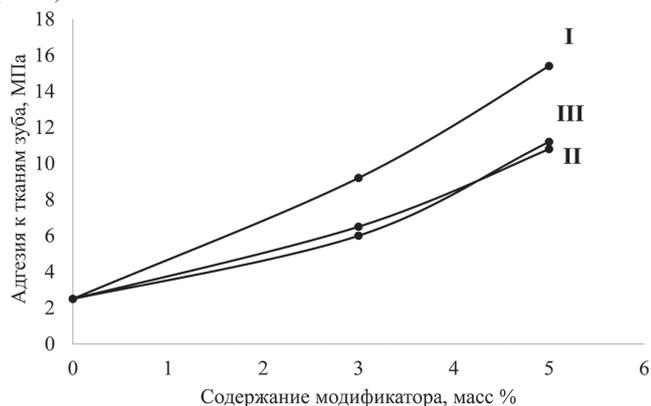


Рис. 1. Изменение адгезии композиций к тканям зуба.

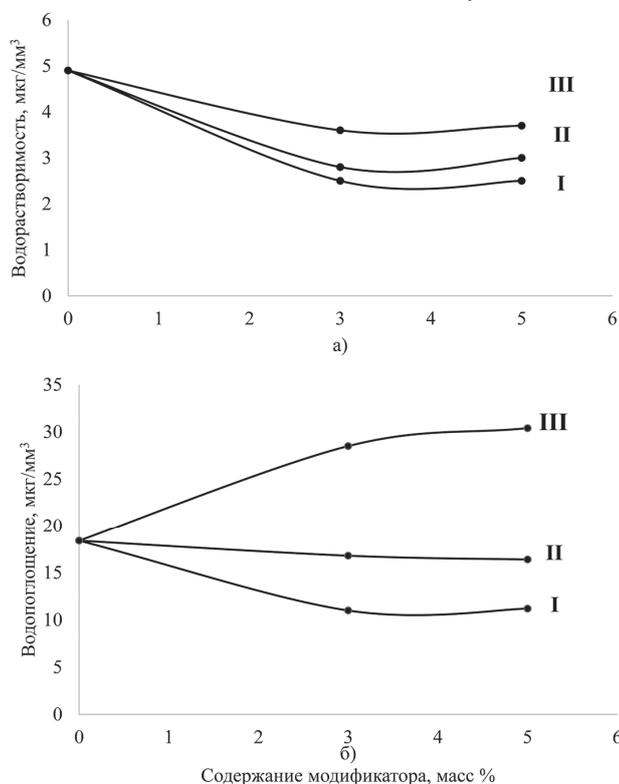


Рис. 2. Зависимость водорастворимости (а) и водопоглощения (б) композиций от количества модификаторов.

Так, наличие карбоксильных групп в соединениях I–III в зависимости от содержания модификаторов приводит к некоторому ухудшению водорастворимости (рис. 2а) и водопоглощения (рис. 2б), однако для всех модификаторов эти значения не превышают допустимые. По требованиям ГОСТ Р 51202-98 для наполненных композиций водорастворимость должна быть не более 50 мкг/мм³ и водопоглощение не более 5 мкг/мм³.

Значения микротвёрдости по Виккерсу всех модифицированных композиций практически не отличаются (рис. 3а), равно как и разрушающее напряжение при изгибе (рис. 3б). По требованиям ГОСТ Р 51202-98 для наполненных композиций разрушающее напряжение при изгибе должно быть не менее 50 МПа.

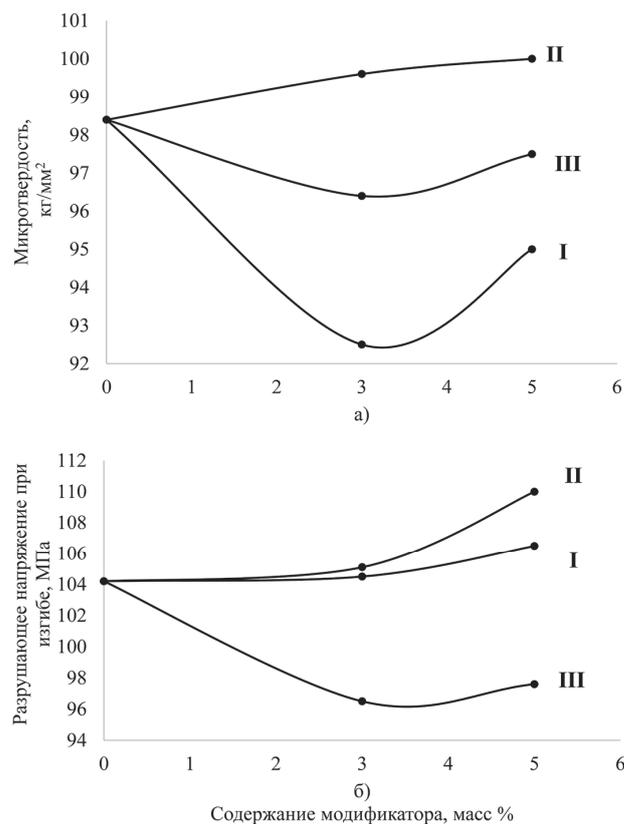


Рис. 3. Изменение микротвердости (а) и разрушающего напряжения при изгибе (б) в зависимости от содержания модификаторов I–III.

Наибольшие значения разрушающего напряжения при сжатии достигаются при использовании модификатора I – в полтора раза выше, чем для немодифицированной композиции (рис. 4).

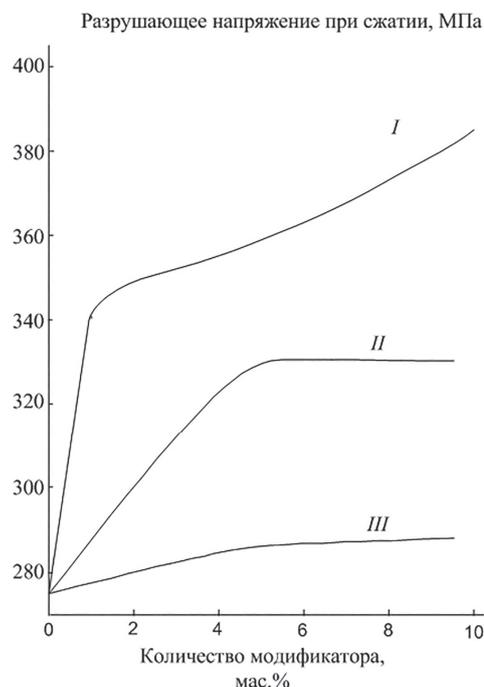


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии для наполненных-отвержденных композиций от содержания модификаторов I–III.

Выводы

По совокупности критериев рационального использования модификаторов в качестве модификаторов I–III для стоматологических композиций можно заключить, что в препаративном плане,

синтез, выделение и очистка модификатора III наиболее трудоёмки. Кроме того, не удалось достичь полной конверсии гекса-пара-гидроксиметилфеноксидтрифосфазена в целевой продукт. По ряду эксплуатационных характеристик композиции на основе данного модификатора также уступают двум другим. Получение модификаторов I и II в меньшей степени трудоёмкое, но физико-химические и физико-механические параметры композиций для модификатора I всё же превосходят таковые с добавками II.

Литература

1. Tao O., Wu, D.T., Pham H.M., Pandey, N., Tran S.D. Nanomaterials in craniofacial tissue regeneration: A review. *Applied Sciences*, 2019, V. 9, p. 317. <https://doi.org/10.3390/app9020317>.
2. Chi M., Qi M., Lan A., Wang P., Weir M.D., Melo M.A., Sun X., Dong B., Li C., Wu J. et al. Novel Bioactive and Therapeutic Dental Polymeric Materials to Inhibit Periodontal Pathogens and Biofilms. *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, V. 20, p. 278. <https://doi.org/10.3390/ijms20020278>
3. Raorane D.V., Chaughule R.S., Pednekar S.R., Lokur A. Experimental synthesis of size-controlled TiO₂ nanofillers and their possible use as composites in restorative dentistry *Saudi Dent. J.*, 2019, V. 31, p. 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.sdentj.2019.01.008>
4. Nguyen T.M.T., Wang P.W., Hsu H.M., Cheng F.Y., Shieh D.B., Wong T.Y., Chang H.J. Dental cement's biological and mechanical properties improved by ZnO nanospheres. *Mater. Sci. Eng.: C*, 2019, V. 97, p. 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.007>
5. Salama A. Cellulose/calcium phosphate hybrids: New materials for biomedical and environmental applications. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, V. 127, p. 606–617. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.130>
6. Wu Y.R., Chang C.W., Chang K.C., Lin D.J., Ko C.L., Wu H.Y., Chen W.C. Effect of micro-/nano-hybrid hydroxyapatite rod reinforcement in composite resins on strength through thermal cycling. *Polym. Compos.*, 2019, V. 40, p. 3703–3710. <https://doi.org/10.1002/pc.25232>
7. Schmider M. Organisch-anorganische Hybridmaterialien, Nanokomposite und Polyelektrolyte für Anwendungen in der Dentalchemie. Inaugural-Dissertation, Freiburg im Breisgau, 2006.
8. Srivastava R., Liu J., He C., Sun Y. BisGMA analogues as monomers and diluents for dental restorative composite materials. *Mater. Sci. Eng.:C*, 2018, V. 88, p. 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.01.011>
9. He J., Garoushi S., Säilynoja E., Vallittu P.K., Lassila L. The effect of adding a new monomer “Phene” on the polymerization shrinkage reduction of a dental resin composite *Dent. Mater.*, 2019, V. 35, p. 627–635. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2019.02.006>
10. Peutzfeld A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *European Journal of Oral Sciences.*, 1997. V. 105. №2. p. 97–116. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0722.1997.tb00188.x>
11. Feng D., Guo X., Jiang X., Zhan X., Zhang J., Shi Z., Cui Z., Zhu S. Properties of methacryl polyhedral oligomeric silsesquioxane (poss-ma) doped methacrylate-based dental resins and composites containing glass flake/Ba-Al-SiO₂ glass powder as inorganic dental fillers. *Acta Medica Mediterr.*, 2019, V. 35, p. 87–92. http://doi.org/10.19193/0393-6384_2019_1_15.
12. Degrazia F.W., Leitune V.C.B., Visioli F., Samuel S.M.W. Long-term stability of dental adhesive incorporated by boron nitride nanotubes. *Dent. Mater.*, 2018, V. 34, p. 427–433. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.11.024>
13. Cadenaro M., Maravic T., Comba A., Mazzoni A., Fanfoni L., Hilton T., Ferracane J., Breschi L. The role of polymerization in adhesive dentistry. *Dent. Mater.*, 2019, V. 35, P. e1–e22. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.11.012>
14. Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Tupikov A.S., Panfilova D.V., Chetverikova A.I. Polymeric dental composites modified with carboxy phosphazene methacrylates. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, V. 88, p. 866–870. <http://doi.org/10.1134/S1070427215050225>
15. Pat. US 4579880 (publ. 01.04.86). Dental cavity filling composite material.
16. Ten Huisen 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. <http://doi.org/10.1007/BF00123406>.
17. 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] Composites. *J. Chem. Mater.*, 1996. V. 8. №2. P. 440–447. <https://doi.org/10.1021/cm9503644>.
18. Гапочкина Л.Л., Чуев В.П., Посохова В.Ф. и др. Модифицированные метакриловыми производными органофосфазенов полимерные композиты стоматологического назначения. *Химическая промышленность сегодня.*, 2010. № 10. С. 26–31.
19. Evgeniy M. Chistyakov, Natalya Kolpinskaya, Vera Posokhova, Vladimir Chuev. Dental Composition Modified with Aryloxyphosphazene Containing Carboxyl Groups. *Polymers.*, 2020, V. 12, №5, p. 1176. <https://doi.org/10.3390/polym12051176>.
20. Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Tupikov A.S., Panfilova D.V., Chetverikova A.I. Polymeric dental composites modified with carboxy phosphazene methacrylates. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, V. 88, №5, P. 866–870. <https://doi.org/10.1134/S1070427215050225>.
21. Chistyakov E.M., Filatov S.N., Kireev V.V., Prudskov B.M., Chetverikova A.I., Chuev V.P., Borisov R.S. *Polymer Science, Series B.*, 2013, V. 55, № 5-6, p. 355–359. <https://doi.org/10.1134/S156009041306002X>.