

## ОСТАТЪЧНИ МОНОМЕРИ И ТЕХНИ РАЗПАДНИ ПРОДУКТИ ОТДЕЛЕНИ ОТ МИКРОХИБРИДЕН И КОНДЕНЗИРАЩ ФОТОКОМПОЗИТ

Й. Узунова<sup>1</sup>, И. Филипов<sup>2</sup>, Л. Луканов<sup>1</sup>, С. Владимиров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Катедра Химия и биохимия,

<sup>2</sup> Катедра Оперативно зъболечение и ендодонтия,

Медицински университет, бул. Васил Априлов 15А, 4002 Пловдив

### ABSTRACT

Discs of condensable and microhybrid composites were light-cured and then placed in distilled water for a weak at 37<sup>0</sup>C to extract the unreacted monomers. HPLC analysis was used to determine the amounts of bis-GMA, TEGDMA and other released compounds.

*Keywords: dental composites, residual monomer*

### УВОД

През последните няколко години използваните в стоматологията фотополимеризиращи композити (КМ) претърпяха значително обновление. Новосъздадените материали имат значително разширен обсег на приложение [1].

Известно е, че факторите определящи тяхната полимеризация са: вид на органичната матрица, концентрацията на инициаторите, интензитета на светлинното излъчване, дебелината на композитния слой и времето на облъчване [2]. Счита се, че мономер–полимерната конверсия на КМ е между 35% и 77% и полимера съдържа nereагирал (остатъчен) мономер [3]. В наши предишни изследвания установихме, че от полимеризираните хибридни композити с органичен разтворител се извличат nereагирани мономерни [4]. Освен тях в екстракти от полимеризирани КМ се откриват и неидентифицирани вещества [3, 5].

Наличието на различни по структура и предназначение КМ–микрофилни, микрохибридни, кондензиращи се, дава основание да се изследват отделяните от тях мономерни и разпадни продукти. Последните са определящи за биосъвместимостта [6] и механичните качества на влаганите КМ [7].

Микрохбридни композити са широко използвани в стоматологията, а кондензиращите се появиха през последните няколко години като материали с по-добри клинични свойства. В литературата има непълни сведения за наличие на остатъчни мономери в полимеризирани кондензиращи КМ, което наложи тяхното изследване.

Целта на настоящата работа е определяне в *in vitro* условия на остатъчните мономери отделени във вода от кондензиращ КМ полимеризиран с халогенна фотополимеризираща лампа и сравняване на получените резултати с данните от изследването на микрохбриден КМ.

## МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИКА

Използвани са кондензиращ се КМ Solitaire 2 и микрохбриден КМ Charisma (Heraeus Kulzer, Germany). Те съдържат мономерите bis-GMA и TEGDMA. Приготвени са стандартни разтвори от следните съединения: 2,2-бис[4-(2-хидрокси-3-метакрилоксипропокси)фенил]пропан (bis-GMAm); 2,2-бис[4-(2-хидрокси-3-акрилоксипропокси)фенил]пропан (bis-GMAa); бисфенол А диметакрилат (bis-DMA), триетиленгликолдиметакрилат (TEGDMA), метилметакрилат (MMA), глицидилметакрилат (GMA), бисфенол А (BPA) (Aldrich, Germany). Полимеризацията е извършена с фотополимеризираща халогенна лампа (ФПЛ) Polofil Lux (VOCO, Germany) с интензитет на излъчването 440 mW/cm<sup>2</sup>.

Композитът е нанасян в алуминиеви матрици с диаметър 8 mm и дълбочина 2 mm еднообемно и с излишък. Излишъкът е отстранен чрез притискане на челната повърхност със стъклена плочка с дебелина 0,05 mm. Времето за облъчване е съобразено с предписанията на фирмата производител: 40 s за Solitaire 2, и 20 s за Charisma, като материалът е облъчван само от горната му страна.

От двата материала са полимеризирани с халогенна ФПЛ по девет образеца. След полимеризацията образците престояват в бидестилирана вода за седем дни. Анализирани са наличие на отделени мономери и техни разпадни продукти на 24 час и на 168 час.

Хроматографският анализ е проведен с HPLC-система с UV детектор (Varian Pro Star). Използвана е колона Omni Spher 5 C18 (250 x 4,6 mm) и обем на пробата 20 µL. Разделянето е направено с подвижна фаза: елуент А – H<sub>2</sub>O и елуент В – CH<sub>3</sub>CN при градиент от 50% А : 50% В до 100% В и скорост на потока 1 mL/min. Детекцията на отделените мономери се извърши при 275 nm (Bis-GMAa и Bis-GMAm) и 205 nm (TEGDMA, MMA, GMA). Концентрацията на мономерите е определена по калибровъчна графика.

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Подбраните условия за хроматографски анализ позволяват успешно разделяне и количествено определяне на мономерите и техните разпадни продукти. Установените времена на задържане са bis-GMAa–8.13 min, bis-GMAm–10.59 min, bis-DMA–15.92 min, TEGDMA–7.35 min, GMA–4.95 min,

ММА–5.64 min, ВРА–5.6 min. Резултатите от проведените изследвания са показани в таблица 1.

От композита Solitaire 2 във водна среда се отделят bis-GMAa, bis-GMAm и TEGDMA и разпадния продукт глицидилметакрилат (GMA) (Табл. 1). Образците от Charisma отделят bis-GMAm и TEGDMA, както и метилметакрилат (ММА). Наличието на последния би могло да се дължи на наличие в неполимеризирания КМ или да се допусне, че се образува по време на полимеризацията.

**Таблица 1.** Установени концентрации  $\pm SD$  ( $\mu\text{g/mL}$ ) на отделени мономери и разпадни продукти във водна среда от полимеризирани композити

КМ	Време на престой във вода (часа)	Bis-GMAa	Bis-GMAm	TEGDMA	GMA	ММА
Кондензиращ (Solitaire 2)	24	4.19 $\pm$ 1.19	0.83 $\pm$ 0.32	36.92 $\pm$ 3.64	5.74 $\pm$ 0.77	-
	168	5.73 $\pm$ 0.80	2.50 $\pm$ 0.74	42.80 $\pm$ 4.60	9.05 $\pm$ 1.70	-
Микрохбриден (Charisma)	24	-	0.65 $\pm$ 0.16	78.70 $\pm$ 5.30	-	0.11 $\pm$ 0.03
	168	-	5.04 $\pm$ 0.22	121.04 $\pm$ 9.26	-	0.22 $\pm$ 0.04

Концентрациите на отделения на 24 час bis-GMAm при кондензиращия и микрохбридния композит са близки, но на 168 час се констатира съществена разлика. Това може да се дължи както на по-добрата полимеризация на кондензиращия композит, така също и на по-малкото процентно съдържание на bis-GMA в неполимеризирания КМ. Времето на облъчване (40 s) и съинициаторите определят в случая по-добра полимеризация за Solitaire 2. Определените от нас стойности на този мономер при Charisma на 24 час са около 4 пъти по-малки от определените от Pulgar et al [6] при pH 7. Това се дължи най-вероятно на различните условия на полимеризация. Концентрациите на TEGDMA се различават значително (табл. 1). По-ниските концентрации на TEGDMA за кондензиращия се композит Solitaire 2 могат да се дължат и на по-малкото им съдържание в неполимеризирания композит, тъй като микрохбридните КМ съдържат по-голям обемен процент органична матрица от кондензиращите се. Вероятно и времето на облъчване (20 s) не е достатъчно за пълна полимеризация. В сравнение с ароматните метакрилати, TEGDMA е с по-малка молекулна маса, което улеснява преминаването ѝ през полимерната мрежа в разтвора, а е и по-добре разтворима във вода. От Solitaire 2 се отделя и bis-GMAa (основният компонент на този композит) и GMA. Това съединение се получава по време на полимеризацията или в резултат на действието на водните молекули [5]. То е със сравнително ниска молекулна маса и по-лесно преминава в разтвора. Наличието му е доказателство, че по време на облъчването освен полимеризация се извършват и други процеси, водещи до получаване на нови вещества, които не се съдържат в състава на КМ. Някои

образци от Charisma отделят и бисфенол А ( $0.05 \div 0.21 \mu\text{g/mL}$ ), но установените концентрации са по-ниски от тези определени от Pulgar et al [6] при рН 7. Той се получава най-вероятно при хидролизни процеси протичащи в полимера. Концентрациите на ММА са малки, но нарастващи с времето (табл. 1). Водната среда, в която се провежда изследването не предполага метилиране на отделящата се от мономера метакрилова киселина. Най-вероятно той е продукт на вторични процеси при фотополимеризацията.

В анализираниите проби е установено наличие и на други съединения с времена на задържане 3.9, 9.7 минути (275 нм) и 5.9 минути (205 нм), които на този етап от изследванията е невъзможно да бъдат идентифицирани адекватно. Липсват и литературни данни, от които да личи дали това са компоненти на композита или са новообразувани разпадни продукти.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Полимеризираните композиционни материали, независимо от вида си, отделят във вода остатъчни мономери, някои от които в големи количества – TEGDMA. Това се определя от състава на КМ, химичния строеж на мономерите и условията на полимеризация. В резултат на полимеризацията и хидролитични реакции предизвикани от водата се образуват нови вещества, продукт на разпадане на мономерите, които също се излъчват във вода.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Combe E.C., F.J.T. Burke, Contemporary resin-based composite materials for direct placement restorations: packables, flowables and others. Restorative Dentistry, 2000; 27: 326-336
2. Coughman W.F., F.A. Rueggeberg, J.W. Curtis-Jr, Clinical guidelines for photocuring restorative resins. JADA, 1995; 126: 1280-1286
3. Ferracane J.L., Elution of leachable components from composites. J Oral Rehabil. 1994; 21: 441-452
4. Узунова Й., Л. Луканов, И. Филипов, С. Владимиров, Остатъчни мономери в стоматологични композити. Пловдивски университет "П. Хилендарски" Научни трудове 2004; 32(5): 49-58
5. Spahl W., H. Budziwieicz, W. Geurtsen, Eine untersuchung zum restmonomer und additivagehalt lichthartender hybridkomposite, Dtsch Zahnarztl Z 1991; 46 (7): 471- 475.
6. Pulgar R. et al. Determination of bisphenol A and related aromatic compounds released from bis-GMA based composites and sealants by high performance liquid chromatography, Environmental Health Perspectives 2000; 108(1): 21-27
7. Tsai P.C.L., J.A. Meyers, L. Walsh, Depth of cure and surface microhardness of composite resin cured with blue LED curing light, Dental Materials 2004; 20: 364-369