شناسایی و ساخت پلیمر قاعدهٔ دندان مصنوعی

Characterization and Synthesis of Denture Base Polymer

محمد عطایی[1*]، حسین میقانی[2]

۱. تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق‌پستی ۱۱۵/۱۴۹۶۵، ۲. سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده شاهرود، صندوق‌پستی ۸۵۱/۳۶۱۵۵

دریافت: ۷۹/۴/۱۵، پذیرش: ۷۹/۱۱/۵

چکیده

قاعدهٔ دندان مصنوعی بخشی از پروتز کامل یا جزئی است که دندانهای مصنوعی روی آن نصب و پخت می‌شوند. این بخش از پروتز دندانی علاوه بر داشتن خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب، باید ظاهری شبیه به بافت لثه طبیعی نیز داشته باشد. امروزه، قاعدهٔ دندان مصنوعی و نیز بیشتر دندانهای مصنوعی از پلیمر یا کوپلیمرهای متیل متاکریلات ساخته می‌شوند. در این طرح ابتدا یک نمونهٔ خارجی با استفاده از روشهای FTIR، GC، NMR، GPC، DMTA و DSC و تعیین توزیع اندازهٔ ذرات شناسایی شد. سپس، با توجه به نتایج بدست آمده نمونه‌هایی از راه پلیمر شدن تعلیقی ساخته شد. مشخصات نمونه‌های ساخته شده تطابق و تشابه خوبی با نمونه خارجی داشت.

واژه‌های کلیدی: مواد دندانی، قاعدهٔ دندان مصنوعی، شناسایی، پلی متیل متاکریلات، پلیمر شدن تعلیقی

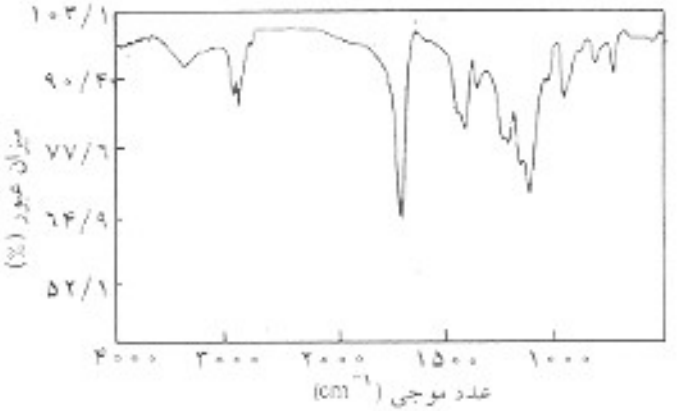
Key words: dental materials, denture base, characterization, poly(methyl methacrylate), suspension polymerization

مقدمه

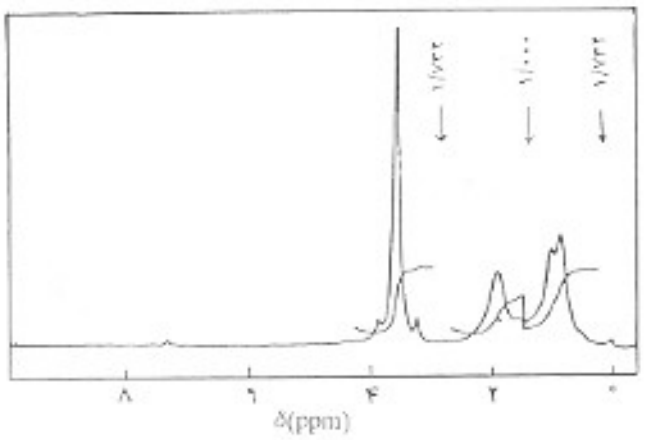
دندانها مهمترین بخش دستگاه جویدن‌اند که همیشه دستخوش شایعترین ضایعات به نام پوسیدگی می‌شوند. پیشرفت پوسیدگی و عدم جلوگیری از آن می‌تواند منجر به از دست رفتن دندانهای طبیعی و شروع دورهٔ بی‌دندانی در انسان گردد. جبران این نقص بطور مطلوب امکان‌پذیر نیست و با تمام کوششهای انجام شده و پیشرفت علوم، دندانهای مصنوعی هنوز نتوانسته‌اند وظایف دندانهای طبیعی را بطور کامل انجام دهند[۱].

اکثر پروتزهایی که امروزه جایگزین دندانهای از دست رفته می‌گردند از پلیمر ساخته می‌شوند [۳-۱]. قاعده دندان مصنوعی بخشی از یک دست دندان کامل (پروتز کامل) است که دندانهای مصنوعی روی آن چیده و نصب می‌شود. هر چند قاعده دندان مصنوعی را از پلی‌استیرن و سایر کوپلیمرهای وینیلی نیز ساخته‌اند، ولی آنچه که بطور عمده مورد استفاده قرار می‌گیرد پلی‌متیل متاکریلات و کوپلیمرهای آن است [۴،۳]. پلی‌متیل متاکریلات پلیمری شفاف است و آن را می‌توان به آسانی به رنگ دلخواه رنگ‌آمیزی کرد و شفافیت آن را نیز تغییر داد. رنگ و خواص ظاهری این پلیمر در شرایط عادی پایدار بوده و خواص فیزیکی و مکانیکی آن برای کاربردهای دندانپزشکی مناسب است [۵-۳]. موادی که برای ساخت قاعده دندان مصنوعی مصرف می‌شوند به صورت مجموعه دو جزئی‌اند که جزء مایع شامل مونومر متیل متاکریلات و جزء پودر، ذرات کروی پلی‌متیل‌متاکریلات است که از راه پلیمر شدن تعلیقی تهیه می‌شوند. برای شکل دهی و تهیهٔ پروتز دندانی این دو جزء با هم مخلوط می‌شوند. با نفوذ مونومر به درون ذرات پلیمر و حل شدن پلیمر در مونومر مخلوط به صورت خمیری با قوام مناسب برای قالبگیری درمی‌آید. سپس، این

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: M.Atai@proxy.ipt.ac.ir



شکل ۱ ـ طیف FTIR پلیمر خالص شده پودر قاعدهٔ دندان مصنوعی نمونهٔ مرجع.



شکل ۲ ـ طیف FT-NMR پلیمر خالص شده پودر قاعدهٔ دندان مصنوعی نمونهٔ مرجع.

خمیر در قالبهای مناسب شکل داده و با اعمال گرما پخت می‌شود. فرایند پخت در واقع پلیمر شدن رادیکالی مونومرهای مثیل متاکریلات است [۴،۶].

برای رسیدن به رنگ و حالت طبیعی لثه، به جزء پودر قاعدهٔ دندان مصنوعی رنگدانه‌های مناسب افزوده شده و برای ایجاد حالتی که مویرگها در لثه طبیعی ایجاد می‌کند به پودر باد شده الیاف قرمز رنگی اضافه می‌شود [۲،۴]. این پودر از پلیمر شده تعلیقی تهیه می‌گردد و توزیع اندازهٔ ذرات در آن نقش مهمی ایفا می‌کند [۷].

تجربی

مواد

نمونه‌ای که برای شناسایی انتخاب شد، ساخت شرکت بایر آلمان و با نام تجاری Melindent بود (این نمونه یکی از انواع مرغوب موجود در بازار ایران است). مونومر مثیل متاکریلات، آغازگر بنزوئیل پروکسید، نری سدیم فسفات و کلسیم کلرید از شرکت مرک تهیه شد و بدون خالص سازی اضافی مصرف شد. سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) از شرکت آلدریچ تهیه شد و کلیهٔ حلالهای مورد استفاده نوع آزمایشگاهی بودند و از شرکت مرک تهیه شدند.

جدول ۱ ـ داده‌های مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای، جرم مولکولی و درصد مونومر آزاد نمونه‌های ساخته شده و مرجع.

نمونه	Tg (DSC)(°C)	Tg (DMTA)(°C)	M_w (GPC)	درصد مونومر آزاد
مرجع	۷۸ ـ ۷۹	۸۵ ـ ۸۶	۷۷۵۰۰۰	۰/۸
ساخته شده	۷۹ ـ ۸۰	۸۷ ـ ۸۸	۷۲۹۰۰۰	۰/۵

دستگاهها

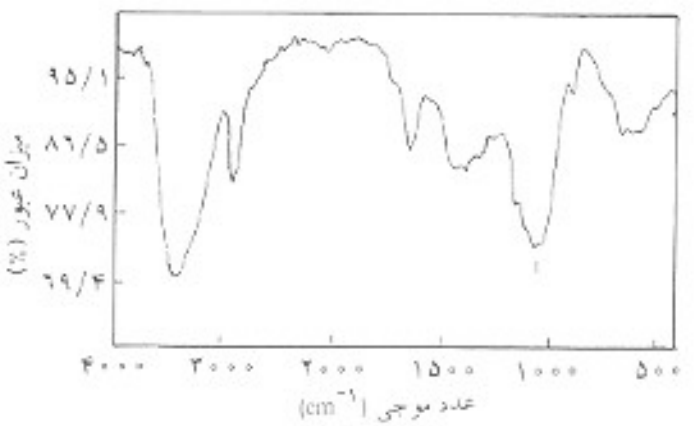
برای شناسایی نمونه مرجع و نیز تعیین مشخصات نمونه‌های تهیه شده از دستگاههای زیر استفاده شد:

- طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) به وسیلهٔ دستگاه IFS48 Broker،
- کروماتوگرافی گازی (GC) به وسیله دستگاه GC-۱۰ AB شرکت صنایع پارس آنالیز وستون PEG،
- کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) به کمک دستگاه Waters ۱۵۰ و ستونهای استاندارد پلی استیرن (PS)،
- طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (^1H NMR) به کمک دستگاه JEOL FT-NMR ۹۰ MHz مدل JNM-EX۹۰A،
- تجزیه گرمایی دینامیکی-مکانیکی (DMTA) به وسیله دستگاه PL،
- گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) بوسیله دستگاه PL-DSC،
- توزیع اندازهٔ ذرات به کمک دستگاه FRITSCH (PARTICLE SIZER ANALYSETTE ۲۲).

روشها

شناسایی پلیمر

برای شناسایی ساختار پلیمر قاعده دندان مصنوعی، جزء پودر در حلال THF حل شد و پس از صاف کردن در مقدار زیادی متانول (به عنوان ضد حلال) رسوب داده شد. رسوب حاصل سپس جدا و خشک گردید و این عمل سه بار تکرار شد. برای شناسایی نمونه روی رسوب نهایی



شکل ۳ ـ طیف FTIR الیاف موجود در جزء پودر نمونهٔ مرجع.

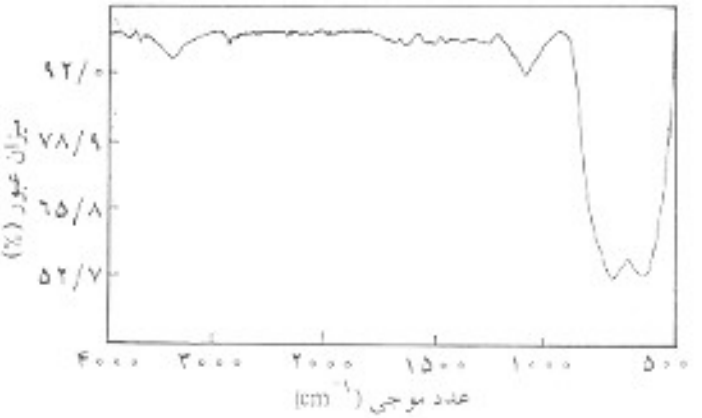
پس از خشک شدن کامل آزمونهای طیف سنجی زیر قرمز (شکل ۱) و رزونانس مغناطیسی هسته (شکل ۲) و کروماتوگرافی ژل تراوایی (جدول ۱) انجام گرفت. همچنین، دمای انتقال شیشه‌ای این نمونه و نمونهٔ ساخته شده با استفاده از روشهای DMTA و DSC اندازه‌گیری شد (جدول ۱).

تعیین درصد مونومر آزاد در پودر

برای اندازه‌گیری درصد مونومر آزاد مقداری از نمونه پودر بدقت توزین شده و در آون خلاء در دمای حدود $50\ ^{\circ}C$ به مدت ۱۰ ساعت قرار داده شد. پس از اینکه نمونه به وزن ثابت رسید دوباره توزین گردید. درصد مونومر آزاد با توجه به افت وزنی نمونه محاسبه شد.

شناسایی الیاف قرمز رنگ

طول و قطر الیاف پس از جداکردن از پودر به کمک میکروسکوپ نوری اندازه‌گیری شد. برای تعیین جنس الیاف نیز از طیف سنجی زیر



شکل ۴ ـ طیف FTIR خاکستر حاصل از سوزاندن جزء پودر نمونهٔ مرجع.

شکل ۵ ـ رنگ‌نگاشت GC جزء مایع نمونهٔ قاعدهٔ دندان مصنوعی.

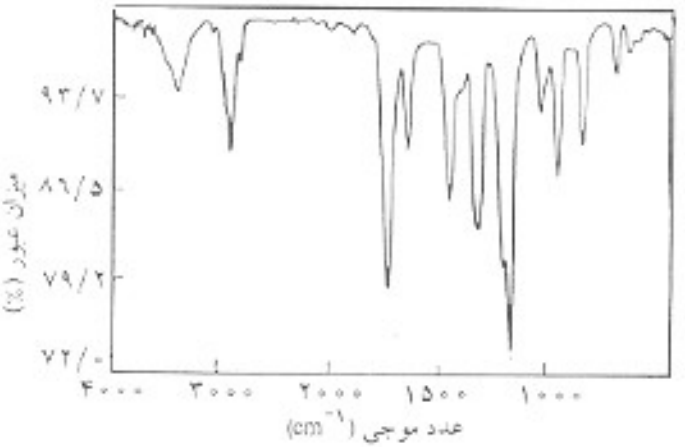
قرمز استفاده شد که طیف حاصل در شکل ۳ آمده است.

شناسایی مواد معدنی موجود در پودر

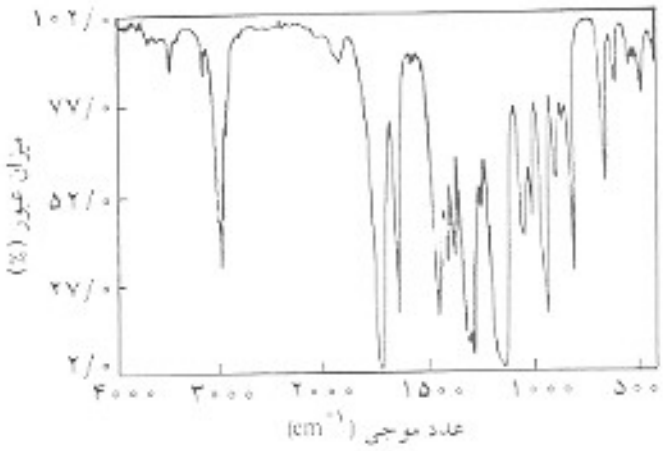
برای تعیین مواد معدنی موجود در پودر مقداری از پودر در کورهٔ الکتریکی در دمای $700\ ^{\circ}C$ حدود ۲ ساعت سوزانده شد. سپس، از خاکستر باقیمانده طیف زیر قرمز تهیه شد (شکل ۴).

شناسایی جزء مایع

برای تعیین اجزای تشکیل دهنده جزء مایع روی نمونه آزمون



شکل ۶ ـ طیف FTIR جزء اول مایع قاعدهٔ دندان مصنوعی (مشتق متاکریلات).



شکل ۷ - طیف FTIR جزء دوم مایع قاعدهٔ دندان مصنوعی (اتیلن گلیکول دی متاکریلات).

کروماتوگرافی گازی (GC) انجام گرفت (شکل ۵). از مونومرهای خالص متیل متاکریلات (MMA) و اتیلن گلیکول دی متاکریلات (EGDMA) به عنوان استاندارد در آزمون GC استفاده شد. از گرمانگاشت GC مشخص شد که مایع شامل دو جزء است. این دو جزء به وسیلهٔ تقطیر در خلاء از یکدیگر جدا شدند و سپس، طیف زیر قرمز هریک تهیه گردید (شکلهای ۶ و ۷).

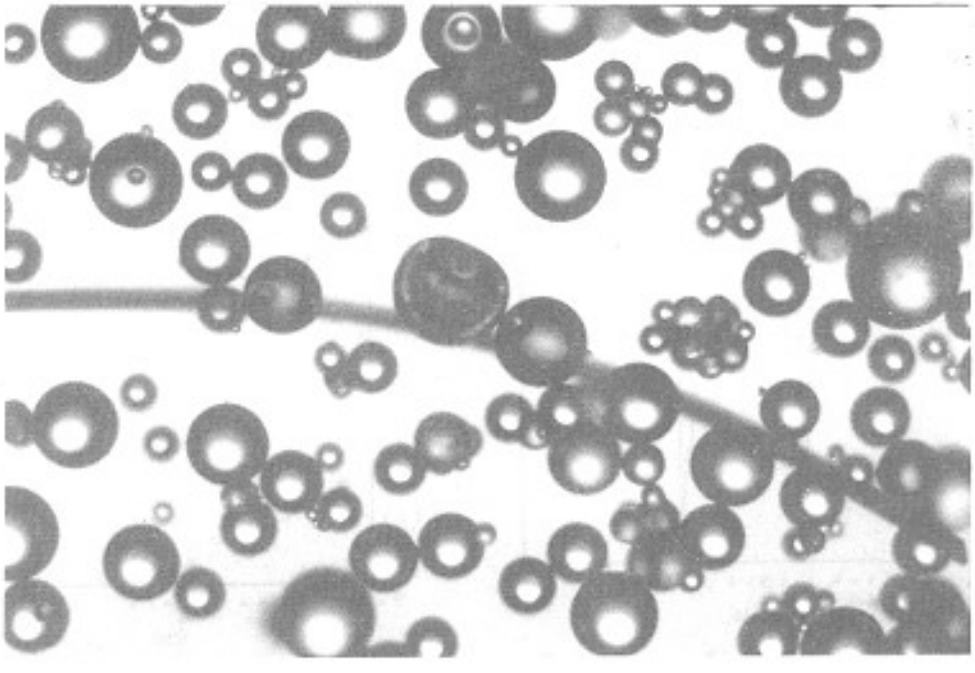
تعیین توزیع اندازهٔ ذرات پودر

جزء پودر نمونه، همان‌طور که در شکل ۸ دیده می‌شود، شامل ذرات کروی پلیمر و الیاف است. برای تعیین توزیع اندازهٔ ذرات پودر ابتدا الیاف یاد شده از پودر جدا شد و سپس توزیع اندازهٔ ذرات آن معین گردید (شکل ۹).

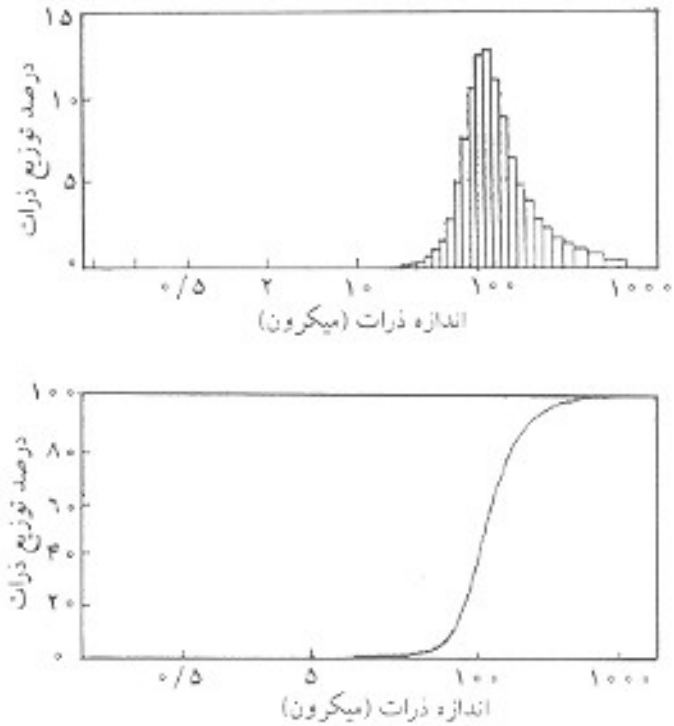
ساخت پلیمر

پس از شناسایی نمونه، پلیمر شدن متیل متاکریلات برای تهیه دانه‌های پلی متیل متاکریلات (پودر) در یک راکتور شیشه‌ای پنج دهانه از راه پلیمر شدن تعلیقی انجام گرفت. این راکتور به قطر ۱۰ cm و مجهز به ۴ مانع به پهنای ۱ cm، ورودی مونومر، ورودی گاز نیتروژن، میرد، دماسنج و یک همزن مکانیکی با پرهٔ سه تیغه‌ای به قطر ۵ cm بود. دور همزن به وسیلهٔ یک دورسنج دقیق اندازه‌گیری و کنترل شد. برای تعلیق از عامل تعلیق‌تری کلسیم فسفات (که از واکنش مقادیر استوکیومتری از تری سدیم فسفات و کلرید کلسیم در جا تهیه شد) و عامل کاهش دهندهٔ کشش سطحی SDBS استفاده شد. بنزوئیل پروکسید به عنوان آغازگر مورد استفاده قرار گرفت و واکنش پس از اضافه شدن مونومر به راکتور، به مدت ۲ ساعت در دمای $70^{\circ}C$ و ۲ ساعت در $90^{\circ}C$ کامل شد. ذرات تعلیقی حاصل پس از شستشو، خشک شده و توزیع اندازهٔ ذرات آن معین شد. برای رسیدن به اندازهٔ ذرات مناسب، دورهمزن به عنوان متغیر مستقل در نظر گرفته شد و تغییر اندازهٔ ذرات به عنوان متغیر وابسته بررسی شد (شکل ۱۰).

دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌های تهیه شده با روشهای DMTA و DSC اندازه‌گیری و با نمونهٔ مرجع مقایسه شد (جدول ۱). جرم



شکل ۸ - تصویر میکروسکوپی نوری از جزء پودر قاعده دندان مصنوعی نمونه مرجع (بزرگنمایی ۱۰۰ برابر).



شکل ۹ - توزیع اندازهٔ ذرات پودر قاعدهٔ دندان مصنوعی نمونهٔ مرجع: (الف) توزیع فرکانس و (ب) انتگرال آن.

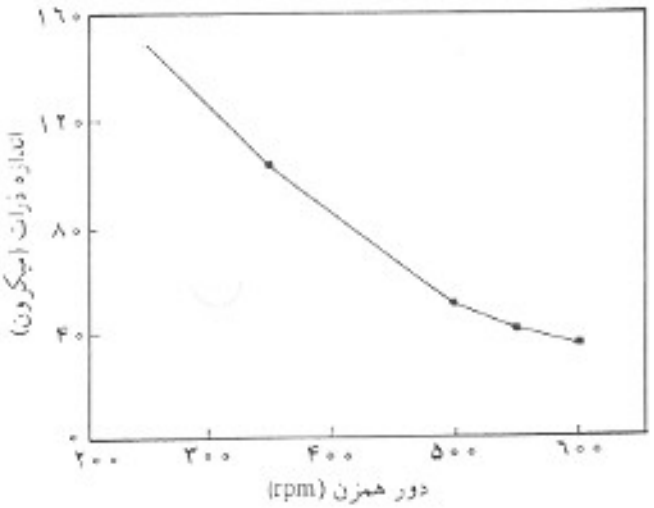
مولکولی نمونه‌های ساخته شده نیز در شرایط یکسان با نمونهٔ مرجع معین گردید (جدول ۱).

نتایج و بحث

همان‌طور که در طیف FTIR پلیمر خالص شدهٔ پودر نمونهٔ مرجع (شکل ۱) مشاهده می‌شود، نمونه از جنس پلی‌متیل‌متاکریلات است. برای اطمینان از خلوص پلیمر یادشده و بررسی نوع آرایش فضایی پلیمر طیف ^1H NMR نمونهٔ خالص شده تهیه گردید (شکل ۲). همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، نمونه پلی‌متیل‌متاکریلات خالص است که بنظر می‌رسد بطور عمده دارای آرایش فضایی بی‌نظم و هم‌نظم باشد. داده‌های Tg نمونه که از روشهای DSC و DMTA بدست آمد (جدول ۱) نیز تایید کننده این نظر است [۸]. درصد مونومر آزاد باقیمانده در نمونه ساخته شده و مرجع نیز در جدول ۱ آمده است.

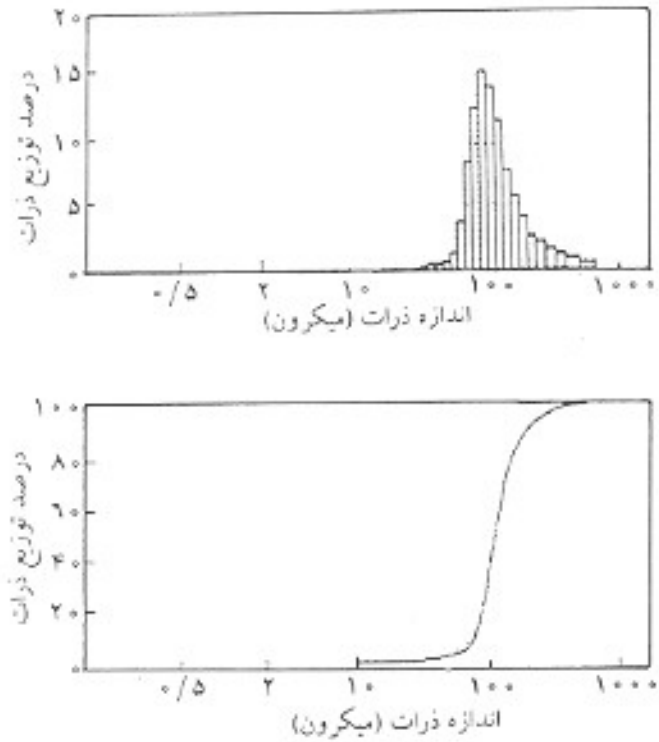
در شکل ۳ طیف FTIR الیاف قرمز رنگ جدا شده از نمونه مرجع آمده است. با توجه به طیف فوق الیاف از جنس سلولوز و با قطر حدود ۰/۰۳ mm و گسترهٔ طولی ۳ mm - ۰/۷۵ است.

شکل ۴ طیف خاکستر حاصل از سوزاندن جزء پودر نمونهٔ

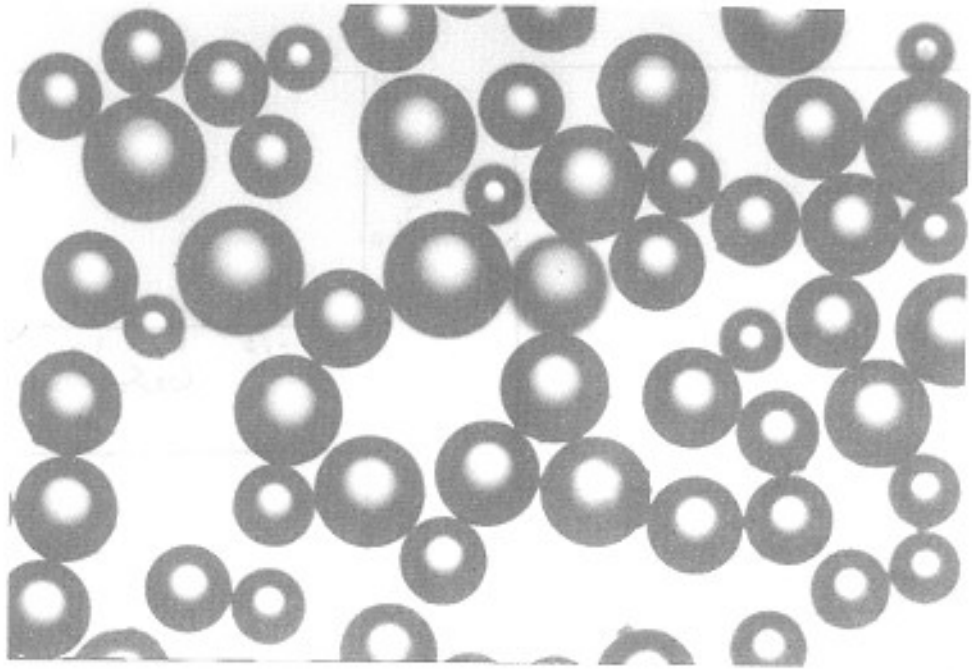


شکل ۱۰ - اثر دور همزن بر اندازهٔ ذرات در پلیمر شدن تعلیقی پودر قاعده دندان مصنوعی.

مرجع را نشان می‌دهد. همان طور که مشخص است، ماده معدنی فوق تیتانیم دیوکسید است. TiO_2 برای مات کردن قاعده دندان مصنوعی و ایجاد رنگ مناسب به جزء پودر اضافه می‌شود [۲،۴].



شکل ۱۱ - توزیع اندازهٔ ذرات پودر قاعدهٔ دندان مصنوعی نمونهٔ ساخته شده با دور همزن ۳۵۰ rpm: (الف) توزیع فرکانس و (ب) انتگرال آن.



شکل ۱۲- تصویر میکروسکوپی نوری نمونه ساخته شده برای قاعده دندان مصنوعی (بزرگنمایی ۱۰۰ برابر).

شناسایی جزء مایع با آزمون کروماتوگرافی گازی آغاز شد. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، رنگ‌نگاشت جزء مایع نشان دهندهٔ دو جزء است. سپس، جزء مایع تبخیر در خلاء شد. در شکلهای ۶ و ۷ طیفهای FTIR اجزای جدا شده مشاهده می‌شود. جزء اول که بخش عمده مایع را تشکیل می‌دهد مونومر متیل متاکریلات است(شکل ۶) و جزء دوم که دارای درصد کمی است (حدود ۲ تا ۳ درصد) مونومر دو عاملی اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات است. این مونومر دو عاملی در فرایند پخت که شامل پلیمر شدن مونومرهای متیل‌متاکریلات است وارد واکنش شده و با شبکه‌ای کردن پلیمر باعث افزایش مقاومت مکانیکی از جمله مقاومت سایشی نمونه می‌شود [۹].

برای تأیید، نتایج بدست آمده برای جزء مایع مونومرهای متیل متاکریلات و اتیلن گلیکول دی متاکریلات خالص در شرایط یکسان و به عنوان استاندارد به GC تزریق شد. زمانهای اقامت بدست آمده برای متیل متاکریلات خالص ۰/۶۶ min و برای اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات ۲/۰۸ min بود که تأییدکنندهٔ نتایج رنگ‌نگاشت GC و طیفهای FTIR بالاست.

پس از شناسایی نمونه مرجع، نمونه‌های آزمایشی از راه پلیمر شدن تعلیقی تهیه شد. مشخصات دمای انتقال شیشه‌ای و جرم مولکولی پلی‌متیل‌متاکریلات ساخته شده در جدول ۱ آمده است که تطابق خوبی با نمونهٔ مرجع دارد. برای رسیدن به توزیع اندازهٔ ذرات مناسب و مشابه نمونه مرجع (شکل ۹) با ثابت نگه داشتن سایر شرایط، دور همزن به عنوان متغیر مستقل در نظر گرفته شد. با افزایش دور همزن اندازهٔ ذرات پلیمر شدن تعلیقی کاهش می‌یابد [۱۰،۱۱]. همان طور که در شکل ۱۰ نیز مشاهده می‌شود، در نمونه‌های ساخته شده با افزایش دور همزن اندازهٔ ذرات کاهش می‌یابد. در شرایط آزمایشی انجام شده و شکل هندسی راکتور استفاده شده دور ۳۵۰ rpm اندازهٔ ذراتی مشابه با نمونهٔ مرجع بدست می‌دهد که برای کاربرد به عنوان پودر قاعدهٔ دندان مصنوعی مناسب است. توزیع اندازهٔ ذرات نمونهٔ تهیه شده در دور ۳۵۰ rpm در شکل ۱۱ آمده است که تشابه خوبی با توزیع اندازهٔ ذرات نمونهٔ مرجع (شکل ۹) دارد. تصویر میکروسکوپی نوری پودر پلی‌متیل متاکریلات ساخته شده نیز در شکل ۱۲ آمده است.

نتیجه گیری

نمونه‌ای از مواد متداول مصرفی در ساخت قاعده‌های دندان مصنوعی به عنوان مرجع در نظر گرفته شد. پس از شناسایی نمونهٔ مرجع، نمونه‌های آزمایشی از راه پلیمر شدن تعلیقی ساخته شد و با نمونهٔ مرجع مقایسه گردید. نتایج نشان می‌دهد که جزء پودر مجموعه مورد استفاده در ساخت قاعده دندانی مصنوعی شامل ذرات کروی پلی متیل متاکریلات (ساخته شده از روش تعلیقی) است و الیاف سلولوزی کوتاه و رنگدانه برای ایجاد حالت طبیعی لثه به پودر اضافه شده است. جزء مایع مجموعه

قاعده دندان مصنوعی شامل مونومر متیل متاکریلات (حدود ۹۸ ـ ۹۷ درصد) و مونومر دو عاملی اتیلن گلیکول‌دی‌متاکریلات (حدود ۳ ـ ۲ درصد) است. درضمن نتایج آزمایشها نشان می‌دهد که:

- دانه‌های پلیمری با اندازهٔ ذرات مناسب برای کاربرد در قاعده دندان مصنوعی از روش پلیمر شدن تعلیقی قابل تهیه است.

- یکی از عوامل کنترل کننده اندازهٔ ذرات در پلیمر شدن تعلیقی دور همزن است.

- با توجه به شکل هندسی راکتور مورد استفاده در سرعت ۳۵۰ rpm اندازهٔ ذرات مشابه نمونهٔ مرجع و مناسب برای قاعده دندان مصنوعی بدست می‌آید.

مراجع

۱ ـ اجلالی م، درمان بیماران بدون دندان (جلد اول) پروتز کامل ۱، چاپ دوم، نشر جهاد، ۱۳۷۴.

۲ ـ کریگ، ایرین و پاورز، مواد دندانی: خواص و کاربرد، ترجمه اکبر فاضل و همکاران دانشگاه علوم پزشکی و خدمات درمانی تهران، ۱۳۷۶.

3. Gerhard,M.B.,Dental Applications of Polymers: A Review; JADA; **72**, 1151-58, 1966.

4. Anusavice K. J.; *Skinner's Science of Dental Materials*; W.B.Saunders Co. 10th, ed., 1996

5. McCabe J. F. and Walls A. W. G.; *Applied Dental Materials*; 8th ed., Blackwell Science, 1998.

۶ ـ شاهرودی محمد حسن، قدم به قدم تهیه پروتز کامل، موسسه فرهنگی آرایه، ۱۳۷۶.

7. C.E. Schildknecht; Polymerization Processes; John Wiley & Sons, 1977.

8. Brandrup J. and Immergut E.H.; *Polymer Handbook*; 3rd ed., John Wiley & Sons,1989.

۹ ـ امانی سروش، عطایی محمد و صادقی مصطفی، اثر مونومرهای دو عاملی در مقاومت سایشی دندانی مصنوعی آکریلی، مجلهٔ علوم و تکنولوژی پلیمر، سال سیزدهم، مجله سوم، صفحه ۱۶۸ ـ ۱۶۳، پاییز ۱۳۷۹.

10. Matejicek A., Seidl J. and Musil V., Ueber den Einfluss der Groesse des Reaktors auf die Partikelbildung bei der Suspensions Polymerisation Vou Acrylsaeureethylester-Acrylnitril- Divinylbenzol; *Angew. Makromol. Chem.*, **126**, 177-194, 1984.

11. Bieringer H., Flatau K. and Reese D.; Industrille Aspekte der Suspensionpolymerisation; *Angew. Makromol. Chem.*; 123/124, 307-34, 1984.