

# شناسایی و ساخت پلیمر قاعده دندان مصنوعی

## Characterization and Synthesis of Denture Base Polymer

محمد عطایی<sup>۱\*</sup>، حسین میقاتی<sup>۲</sup>

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۶۹۶۶۵/۱۱۵، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، پژوهشگاه شاهرود، صندوق پستی ۳۶۱۵۵/۸۵۱

دریافت: ۷۹/۴/۱۵، پذیرش: ۷۹/۱۱/۵

### چکیده

قاعده دندان مصنوعی بخشی از پروتز کامل یا جزئی است که دندانهای مصنوعی روی آن نصب و بخت 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، قاعده دندان مصنوعی و نیز بیشتر دندانهای مصنوعی از پلیمر یا کوپلیمرهای متیل متاکریلات ساخته می‌شوند. در این طرح ابتدا یک نمونه خارجی با استفاده از روشهای GC، FTIR، GPC، NMR، DMTA، DSC و تعیین توزیع اندازه 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، قاعده دندان مصنوعی، شناسایی، پلی متیل متاکریلات، پلیمر شدن تعلیقی

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

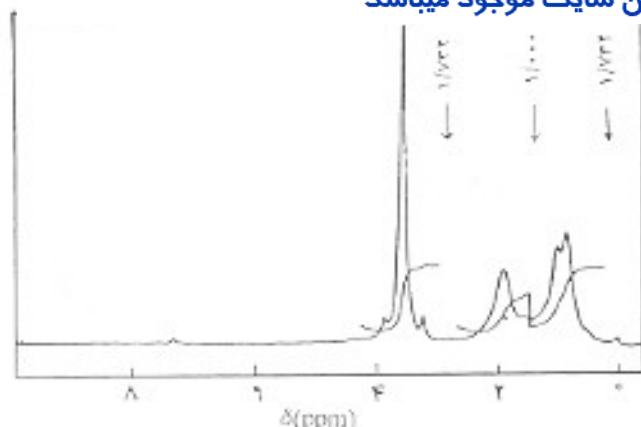
### مقدمه

پلی استیرن و سایر کوپلیمرهای وینیلی نیز ساخته‌اند، ولی آنچه که بطور عمده مورد استفاده قرار می‌گیرد پلی متیل متاکریلات و کوپلیمرهای آن است [۳، ۴]. پلی متیل متاکریلات پلیمری شفاف است و آن را می‌توان به آسانی به رنگ دلخواه رنگ آمیزی 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 پلی متیل متاکریلات است که از راه پلیمر شدن تعلیقی تهیه می‌شوند. برای شکل دهی و تهیه 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

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 دوره بی‌دندانی در انسان گردد. جبران این نقص بطور مطلوب امکان پذیر نیست و با تمام کوششهای انجام شده و پیشرفت علوم، دندانهای مصنوعی هنوز نتوانسته‌اند وظایف دندانهای طبیعی را بطور کامل انجام دهند [۱].

اکثر پروترهایی 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

\*سرن مکانبات، پامنگان: M.Atari@proxy.iut.ac.ir



شکل ۲- طیف FT-NMR پلیمر خالص شده پودر قاعده دندان مصنوعی نمونه مرجع.

(SDHS) از شرکت آلدريج تهیه شد و کلیه حلالهای مورد استفاده نوع آزمایشگاهی بودند و از شرکت مرک تهیه شدند.

#### دستگاهها

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

- طیفسنجی زیر قرمز تبدیل فوری (FTIR) به وسیله دستگاه JFS48 Broker

- کروماتوگرافی گازی (GC) به وسیله دستگاه GC-۱۰۱B شرکت صنایع پارس آنالیز وستون (PBG)

- کروماتوگرافی ژل تراوی (GPC) به کمک دستگاه Waters ۱۵۰ و ستونهای استاندارد پلی استیرن (PS)

- طیفسنجی 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

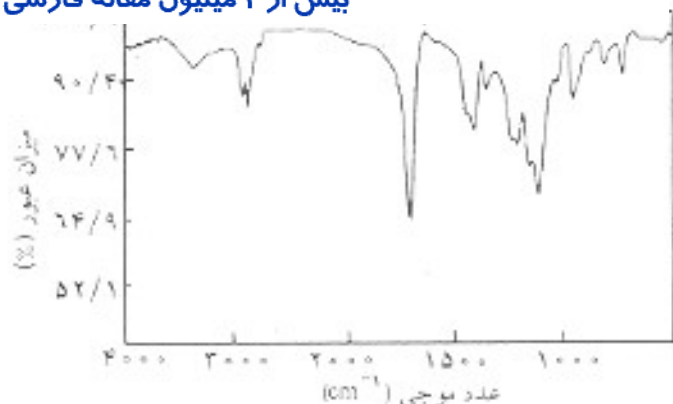
- گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) بوسیله دستگاه PL-DSC

- توزیع اندازه ذرات به کمک دستگاه FRIISCH (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 ۱- طیف FTIR پلیمر خالص شده پودر قاعده دندان مصنوعی نمونه مرجع.

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

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

#### تجربی

##### پودر

نمونه‌ای که برای شناسایی انتخاب شد، ساخت شرکت بایر آلمان و با نام تجاری Melident بود (این نمونه یکی از انواع مرغوب موجود در بازار ایران است). مونومر متیل متاکریلات، آغازگر بنزوئیل پروکسید، نری سدیم فسفات و کلسیم کلرید از شرکت مرک تهیه شد و بدون حلال سازی اضافی مصرف شد. سدیم دودسیل بنتن سولفونات

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

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



شکل ۵- رنگ نگاشت GC جزء مایع نمونه قاعده دندان مصنوعی.

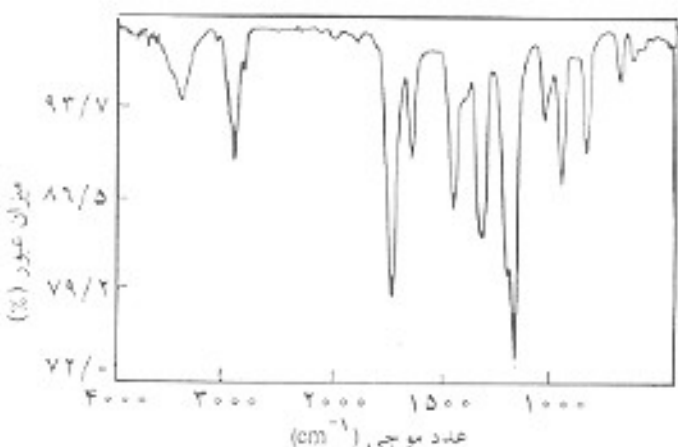
قرمز استفاده شد که طیف حاصل در شکل ۳ آمده است.

شناسایی مواد معدنی موجود در پودر

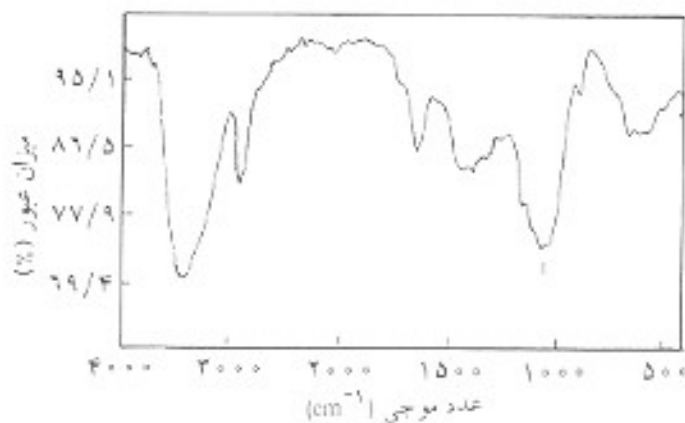
برای تعیین مواد معدنی موجود در پودر مقداری از پودر در کوره الکتریکی در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  حدود ۲ ساعت سوزانده شد. سپس، از خاکستر باقیمانده طیف زیر قرمز تهیه شد (شکل ۴).

شناسایی جزء مایع

برای تعیین اجزای تشکیل دهنده جزء مایع روی نمونه آزمون



شکل ۶- طیف FTIR جزء اول مایع قاعده دندان مصنوعی (متیل متاکریلات).



شکل ۳- طیف FTIR الیاف موجود در جزء پودر نمونه مرجع.

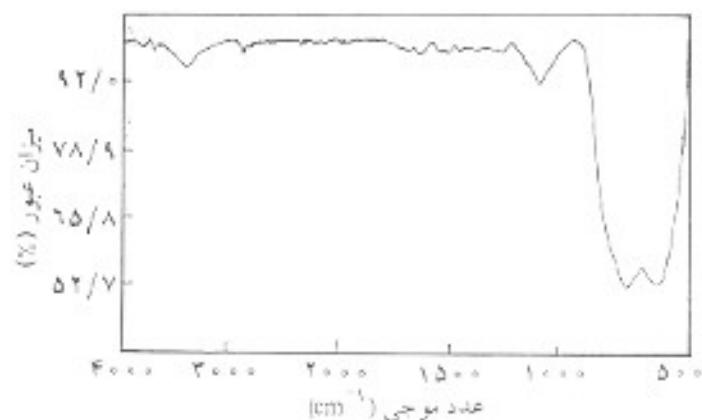
پس از خشک شدن کامل آزمونهای طیف سنجی زیر قرمز (شکل ۱) و رزونانس مغناطیسی هسته (شکل ۲) و کروماتوگرافی ژل تراوایی (جدول ۱) انجام گرفت. همچنین، دمای انتقال شیشه‌ای این نمونه و نمونه ساخته شده با استفاده از روشهای DMTA و DSC اندازه‌گیری شد (جدول ۱).

تعیین درصد مونومر آزاد در پودر

برای اندازه‌گیری درصد مونومر آزاد مقداری از نمونه پودر با دقت توزین شده و در آون حلال در دمای حدود  $50^{\circ}\text{C}$  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 جدا کردن از پودر به کمک میکروسکوپ نوری اندازه‌گیری شد. برای تعیین جنس الیاف نیز از طیف سنجی زیر



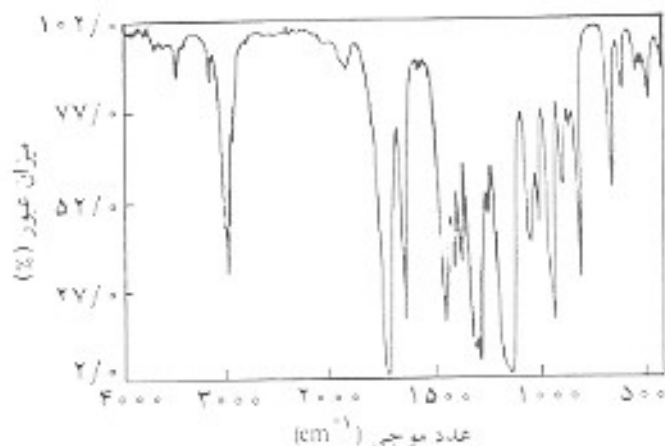
شکل ۴- طیف FTIR خاکستر حاصل از سوزاندن جزء پودر نمونه مرجع.

کروی پلیمر و الیاف است. برای تعیین توزیع اندازه ذرات پودر ابتدا لیاف یاد شده از پودر جدا شد و سپس توزیع اندازه 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، سیرد، دماسنج و یک همزن مکانیکی با پرده سه تیغه‌ای به قطر ۵ cm بود. دور همزن به وسیله یک دورسنج دقیق اندازه‌گیری و کنترل شد. برای تعلیق از عامل تعلیق تری کلسیم فسفات (که از واکنش مقادیر استوکیومتری از تری سدیم فسفات و کلرید کلسیم در جا تهیه شده) و عامل کاهش دهنده کتکس سطحی SDBS استفاده شد. بنزویل پروکسید به عنوان آغازگر مورد استفاده قرار گرفت و واکنش پس از اضافه شدن مونومر به راکتور، به مدت ۲ ساعت در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  و ۲ ساعت در  $90^{\circ}\text{C}$  کامل شد. ذرات تعلیقی حاصل پس از شستشو، خشک شده و توزیع اندازه ذرات آن معین شد. برای رسیدن به اندازه ذرات مناسب، دور همزن به عنوان متغیر مستقل در نظر گرفته شد و تغییر اندازه ذرات به عنوان متغیر وابسته بررسی شد (شکل ۱۰).

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

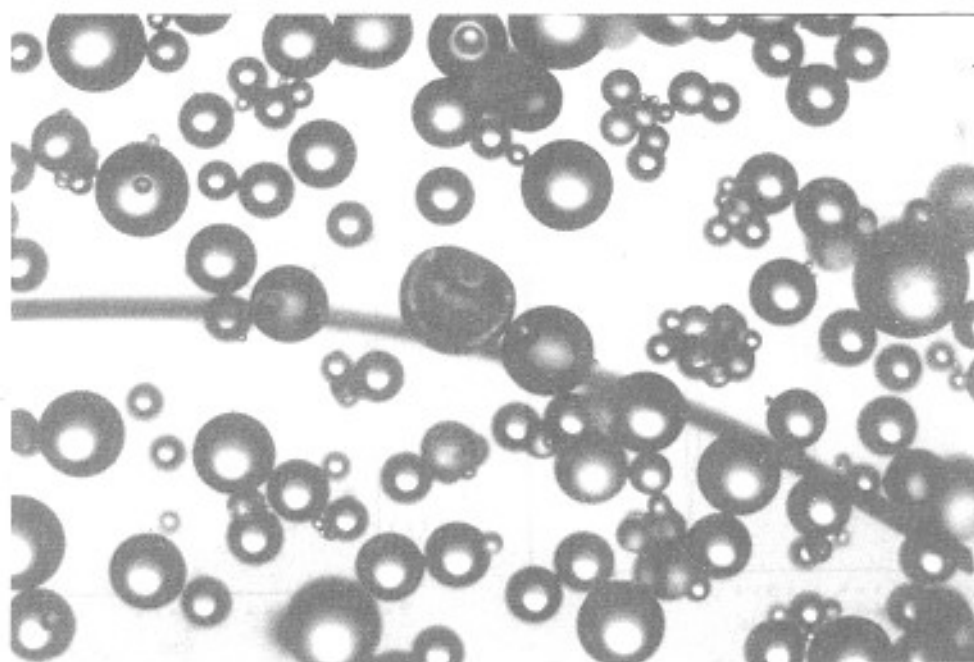


شکل ۷ - طیف FTIR جزء دوم مایع فاعده دندان مصنوعی (اتیلن گلیکول دی متاکریلات).

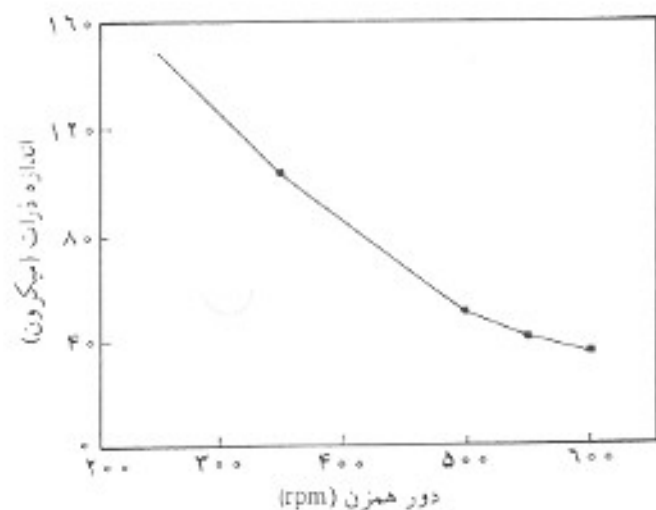
کروماتوگرافی گازی (GC) انجام گرفت (شکل ۵). از مونومرهای خالص متیل متاکریلات (MMA) و اتیلن گلیکول دی متاکریلات (EGDMA) به عنوان استاندارد در آزمون GC استفاده شد. از گرمایش GC مشخص شد که مایع شامل دو جزء است. این دو جزء به وسیله تقطیر در خلأ از یکدیگر جدا شدند و سپس، طیف زیر قرمز هر یک تهیه گردید (شکل‌های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

#### تعیین توزیع اندازه ذرات پودر

جزء پودر نمونه، همان‌طور که در شکل ۸ دیده می‌شود، شامل ذرات

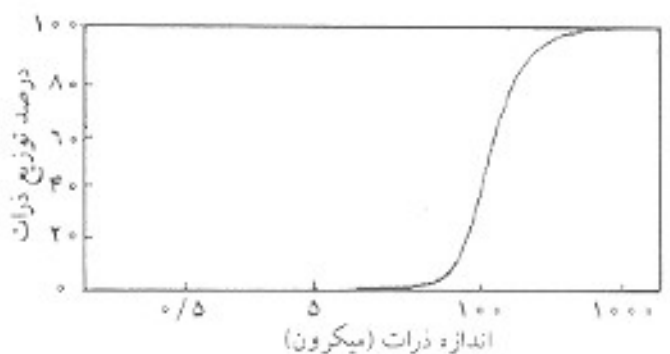
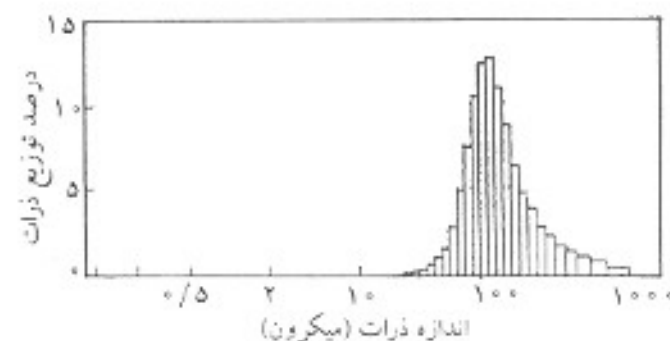
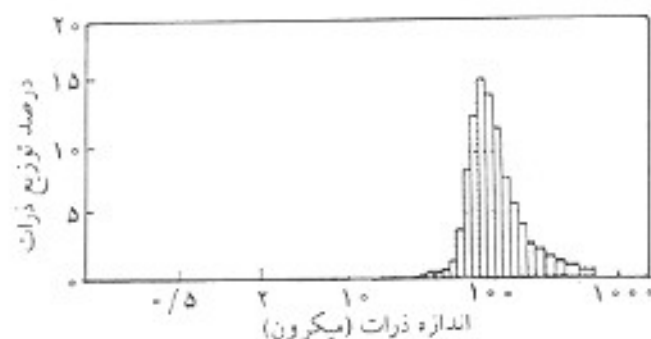


شکل ۸ - تصویر میکروسکوپی نوری از جزء پودر فاعده دندان مصنوعی نمونه مرجع (بزرگنمایی ۱۰۰ برابر).



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

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



شکل ۹ - توزیع اندازه ذرات پودر قاعده دندان مصنوعی نمونه مرجع: (الف) توزیع فرکانس و (ب) انتگرال آن.

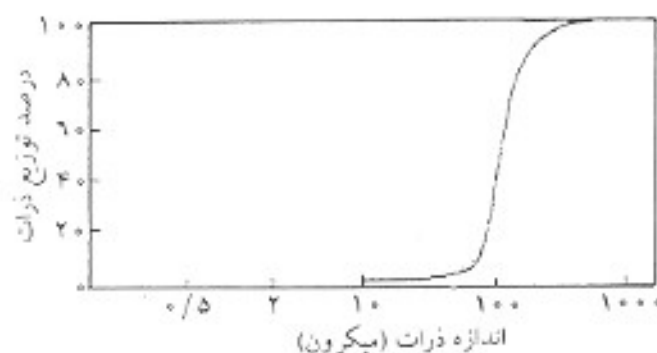
مولکولی نمونه‌های ساخته شده نیز در شرایط یکسان با نمونه مرجع معین گردید (جدول ۱).

## نتایج و بحث

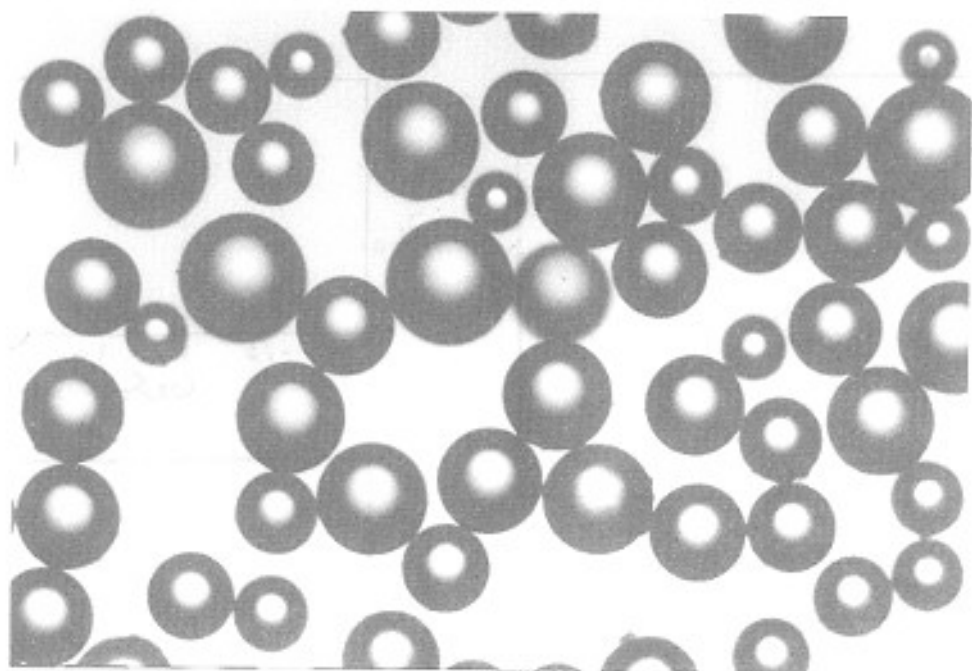
همان طور که در طیف FTIR پلیمر خالص شده پودر نمونه مرجع (شکل ۱) مشاهده می‌شود، نمونه از جنس پلی‌متیل متاکریلات است. برای اطمینان از خلوص پلیمر یادشده و بررسی نوع آرایش فضایی پلیمر طیف  $^1H$  NMR نمونه خالص شده تهیه گردید (شکل ۲). همان طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، نمونه پلی‌متیل متاکریلات خالص است که 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 فرمز رنگ جدا شده از نمونه مرجع آمده است. با توجه به طیف فوق الیاف از جنس سلولوز و با قطر حدود  $0.3$  mm و  $0.75$  mm و گستره طولی  $3$  mm است.

شکل ۴ طیف خاکستر حاصل از سوزاندن جزء پودر نمونه



شکل ۱۱ - توزیع اندازه ذرات پودر قاعده دندان مصنوعی نمونه 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 در بزرگمایی ۱۰۰ برابری.

ثابت نگه داشتن سایر شرایط، دور همزن به عنوان متغیر مستقل در نظر گرفته شد. با افزایش دور همزن اندازه 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 اندازه ذرات کاهش می‌یابد. در شرایط آزمایشی انجام شده و شکل هندسی راکتور استفاده شده دور ۲۵۰ rpm اندازه ذراتی مشابه با نمونه مرجع بدست می‌دهد که برای کاربرد به عنوان پودر قاعده دندان مصنوعی مناسب است. توزیع اندازه ذرات نمونه تهیه شده در دور ۲۵۰ rpm در شکل ۱۱ آمده است که تشابه خوبی با توزیع اندازه ذرات نمونه 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 نمونه مرجع، نمونه‌های آزمایشی از راه پلیمر شدن تعلیقی ساخته شد و با نمونه مرجع مقایسه گردید. نتایج نشان می‌دهد که جزء پودر مجموعه مورد استفاده در ساخت قاعده دندان مصنوعی شامل ذرات کروی پلی‌متیل 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

شناسایی جزء مایع با آزمون کروماتوگرافی گازی آغاز شد. همان طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، رنگ نگاشت جزء مایع نشان دهنده دو جزء است. سپس، جزء مایع تقطیر در خلاء شد. در شکلهای ۶ و ۷ صیفهای FTIR اجزای جدا شده مشاهده می‌شود. جزء اول که بخش عمده مایع را تشکیل می‌دهد مونومر متیل متاکریلات است (شکل ۸) و جزء دوم که دارای درصد کمی است حدود ۲ تا ۲ درصد، مونومر دو عاملی اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات است. این مونومر دو عاملی در فرایند پخت که شامل پلیمر شدن مونومرهای متیل متاکریلات است وارد واکنش شده و با شبکه‌ای کردن پلیمر باعث افزایش مقاومت مکانیکی از جمله مقاومت مدیسی نمونه می‌شود [۹].

برای تهیه نتایج بدست آمده برای جزء مایع مونومرهای متیل متاکریلات و اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات خالص در شرایط یکسان و به عنوان استاندارد به GC توزین شد. زمانهای اقامت بدست آمده برای متیل متاکریلات خالص ۰/۶۶ min و برای اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات ۲/۰۸ min بود که تأیید کننده نتایج رنگ نگاشت GC و صیفهای FTIR بالاست.

پس از شناسایی نمونه مرجع، نمونه‌های آزمایشی از راه پلیمر شدن تعلیقی تهیه شد. مشخصات دمای انتقال شیشه‌ای و جرم مولکولی پلی‌متیل متاکریلات ساخته شده در جدول ۱ آمده است که تطابق خوبی با نمونه مرجع دارد. برای رسیدن به توزیع اندازه ذرات مناسب و مشابه نمونه مرجع (شکل ۹) با

- 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- شاهرودی محمد حسن، قدم به قدم تهیه پروتز کامل، موسسه فرهنگی آراه، 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- امانی سروش، عطایی محمد و صادقی مصطفی، اثر مونومرهای دو عاملی در مقاومت سایشی دندانی مصنوعی آکریلی، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال سیزدهم، مجله سوم، صفحه ۶۸-۶۳، پاییز ۱۳۷۹.
10. Matejcek A., Seidl J. and Musil V., Ueber den Einfluss der Groesse des Reaktors auf die Partikelbildung bei der Suspensions Polymerisation Von Acrylsaureethylester-Acrylnitril- Divinylbenzol; *Angew. Makromol. Chem.*, 126, 177-194, 1984.
11. Bieringer H., Flatau K. and Reese D.; *Industrielle Aspekte der Suspensionspolymerisation*; *Angew. Makromol. Chem.*; 123/124, 307-34, 1984.

- قاعده دندان مصنوعی شامل مونومر متیل متاکریلات (حدود ۹۸-۹۷ درصد) و مونومر دو عاملی اتیلن گلیکول دی متاکریلات (حدود ۲-۳ درصد) است. در ضمن نتایج آزمایشها نشان می دهد که:
- دانه های پلیمری با اندازه ذرات مناسب برای کاربرد در قاعده دندان مصنوعی از روش پلیمر شدن تعلیقی قابل تهیه است.
  - یکی از عوامل کنترل کننده اندازه ذرات در پلیمر شدن تعلیقی دور همزن است.
  - با توجه به شکل هندسی راکتور مورد استفاده در سرعت ۳۵۰ rpm اندازه ذرات مشابه نمونه مرجع و مناسب برای قاعده دندان مصنوعی بدست می آید.

## مراجع

- ۱- اجلالی م، درمان بیماران بدون دندان (جلد اول) پروتز کامل ۱، چاپ دوم، نشر جهاد، ۱۳۷۴.
- ۲- کر بگن، ابرین 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*;