

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

MONIKA BIERNAT, GABRIEL ROKICKI^{*})

Politechnika Warszawska

Wydział Chemiczny

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Inhibicja tlenowa procesów fotopolimeryzacji i sposoby jej ograniczania

OXYGEN INHIBITION OF PHOTOPOLYMERIZATION PROCESSES AND METHODS OF ITS SUPPRESSION

Summary — In this review the mechanism and kinetics of radical photopolymerization of unsaturated monomers carried out in the presence of atmospheric oxygen have been described. The factors influencing the oxygen inhibition value and basic methods of its suppression such as among others the use of inert gas screen, protective coatings, barriers made of transparent films or paraffin waxes, and use of high intensity light, were presented. Photopolymerization of unsaturated monomers showing decreased sensitivity to oxygen inhibition has been discussed. The mechanism of photopolymerization of the systems containing polar monomers or monomers able to form hydrogen bonds was presented as well as the dependence of polymerization rate on the monomer structure (Table 2). Basic methods of measuring of the oxygen inhibition value have also been described.

Key words: photopolymerization, oxygen inhibition, methods of suppression, allyl compounds, cyclic carbonates.

Materiały polimerowe o dużym stopniu usieciowania są szeroko stosowane w przemyśle i w życiu codziennym. Najnowocześniejsze technologie ich wytwarzania wykorzystują procesy polimeryzacji inicjowanej fotochemicznie. Fotopolimeryzacja wyparła inne technologie ze względu na wiele zalet, m.in. przeprowadzenie procesu bez udziału rozpuszczalnika, dużą szybkość w temperaturze otoczenia, małe zużycie energii i małą emisję zanieczyszczeń.

Przemysłowe zastosowanie fotopolimeryzacji obejmuje sieciowanie powłok ochronnych, powlekanie substancjami polimerycznymi metali, drewna, kabli, przewodów i włókien optycznych. Fotoutwardzanie stosuje się także w przemyśle poligraficznym, do farb, lakierów i klisz drukarskich, w elektronice, w produkcji obwodów drukowanych i dysków video, do otrzymywania szybkoschnących klejów, szczeliw i powłok. Znane jest także wykorzystanie fotopolimeryzacji w stereolitografii oraz w stomatologii do rekonstrukcji ubytków [1—7].

Pomimo wielu zalet, fotopolimeryzacja ma również pewne ograniczenia, z których najważniejszym jest

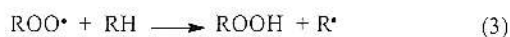
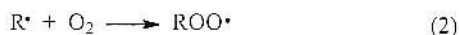
^{*}) Autor, do którego należy kierować korespondencje; e-mail: gabro@ch.pw.edu.pl

możliwość utwardzania jedynie stosunkowo cienkich warstw ze względu na absorpcję światła podczas przechodzenia przez układ polimeryzujący. Ponadto do wad fotopolimeryzacji zalicza się zjawisko inhibicji tlenowej, wywołanej obecnością tlenu w otoczeniu [1, 3, 8]. Tlen może znacznie zmniejszać efektywność inicjowania poprzez wygaszanie stanów wzbudzonych inicjatorów (szczególnie inicjatorów II rodzaju). Reaguje on też gwałtownie z rodnikami umiejscowionymi na atomie węgla (rodniki propagujące, rodniki powstałe z rozpadu inicjatora), z utworzeniem bardzo mało reaktywnych względem wiązania podwójnego rodników nadtlenkowych:



W wyniku występowania wymienionych procesów polimeryzacja ulega znacznemu spowolnieniu, a nawet może zostać całkowicie zahamowana [1, 3, 9, 10].

Powstałe w reakcji (1) rodniki nadtlenkowe, chociaż są nieefektywne w reakcji reinicjowania, łatwo odrywają atom wodoru z cząsteczki monomeru, polimeru lub dodatku (substancji zawierającej labilne atomy wodoru, np. trzeciorzędowej aminy lub tiolu) [równanie (3)]. Tworzy się przy tym rodnik na atomie węgla, który przyłącza kolejną cząsteczkę tlenu, itd. W ten sposób tlen rozpuszczony w polimeryzującym układzie oraz dyfundujący przez powierzchnię zostaje wiązany w procesie łańcuchowym (tzw. peroksydacyjnym):



gdzie: RH — donator wodoru (monomer, polimer lub dodatek), $\text{R}\cdot$ — rodnik pochodzący od cząsteczki inicjatora, dodatku, monomeru lub makrorodnik.

Reakcje te umożliwiają zmniejszenie stężenia tlenu do wartości pozwalającej na przebieg polimeryzacji [1, 3, 11].

OKRES INDUKCJI (INHIBICJI)

Szybkość przyłączania tlenu do rodnika $\text{R}\cdot$ (R_{O_2}) wyraża równanie (4) [3]:

$$R_{\text{O}_2} = k_{\text{O}_2} \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{R}\cdot] \quad (4)$$

a szybkość polimeryzacji (R_p):

$$R_p = k_p \cdot [\text{M}] \cdot [\text{R}\cdot] \quad (5)$$

Ponieważ $R_{\text{O}_2} \gg R_p$, to polimeryzacja nie może się rozpocząć tuż po rozpoczęciu naświetlania. Aby proces propagacji mógł konkurować z przyłączaniem tlenu, szybkości obydwu procesów muszą być w przybliżeniu równe [3]. Polimeryzacja rozpoczyna się zatem dopiero

wówczas, gdy ilość inhibitora wyczerpie się w reakcji z pierwotnymi rodnikami powstającymi w wyniku rozkładu inicjatora. Czas niezbędny na zużycie całej ilości inhibitora jest nazywany czasem indukcji lub inhibicji [8]. Jest to czas, jaki upływa pomiędzy uzyskaniem warunków niezbędnych do rozpoczęcia polimeryzacji, a jej rzeczywistym rozpoczęciem [1, 3].

Stężenie rodników tworzących się w wyniku rozpadu fotoinicjatora musi przewyższyć stężenie tlenu [12]:

$$[\text{O}_2] < [\text{R}\cdot] = r_i \cdot t_i \quad (6)$$

gdzie: r_i — szybkość tworzenia rodników, t_i — okres indukcji (inhibicji).

Szybkość tworzenia rodników opisuje wzór:

$$r_i = \phi_i \cdot I_{\text{abs}} \quad (7)$$

gdzie: ϕ_i — wydajność kwantowa inicjowania, I_{abs} — natężenie światła absorbowanego.

Ponieważ natężenie światła UV zaabsorbowanego przez próbkę wyraża się wzorem:

$$I_{\text{abs}} = I_0(1 - \exp(-2,303\epsilon[\text{PI}]d)) \quad (8)$$

gdzie: I_0 — natężenie światła, d — grubość warstwy monomeru, ϵ — molowy współczynnik absorpcji fotoinicjatora w odniesieniu do danej długości fali, $[\text{PI}]$ — stężenie fotoinicjatora, d — długość drogi optycznej (grubość warstwy próbki).

stąd okres indukcji (t_i) opisuje równanie (9):

$$t_i = \frac{[\text{O}_2]}{\phi_i \cdot I_0 \{1 - \exp(-2,303\epsilon[\text{PI}]d)\}} \quad (9)$$

Wydajność kwantową inicjowania wyraża ułamek cząsteczek fotoinicjatora, aktywnych w inicjowaniu polimeryzacji [13]:

$$\phi_i = F \cdot f \quad (10)$$

gdzie: F — ułamek wzbudzonych cząsteczek fotoinicjatora, które uległy rozpadowi; f — ułamek cząsteczek aktywnych powstałych z rozpadu fotoinicjatora, które zainicjowały polimeryzację.

CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA INHIBICJĘ TLENOWĄ

Wartość inhibicji tlenowej zależy od:

- rodzaju i ilości zastosowanego fotoinicjatora,
- temperatury,
- reaktywności układu,
- lepkości układu,
- grubości polimeryzowanej warstwy,
- stężenia tlenu w układzie i ponad nim,
- natężenia i długości fali zastosowanego światła [14].

Lepkość układu

Wpływ lepkości układu na wielkość inhibicji tlenowej zależy od dyfuzji tlenu w układzie. Spowalnianie

procesu polimeryzacji w wyniku działania tlenu jest mniejsze w układach o dużej lepkości (np. w przypadku polimeryzacji oligomerów), co powoduje zmniejszenie szybkości dyfuzji tlenu przez układ [3, 11, 15, 16]. Lepkość układu może jednak zmieniać się wraz z temperaturą prowadzenia procesu.

Temperatura

Zależność inhibicji tlenowej od temperatury jest związana głównie z rozpuszczalnością tlenu w układzie. Wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się rozpuszczalność tlenu w kompozycji, a zatem zmniejsza się jego stężenie i tym samym szybciej zużywa się w reakcji z pierwotnymi rodnikami. Różnice rozpuszczalności tlenu w zależności od zmiany temperatury są znaczne. Jak podają Scherzer i Langguth [12] rozpuszczalność tlenu w diakrylanie glikolu tripropylenowego (TPGDA) w temp. 100 °C jest siedmiokrotnie mniejsza niż w temp. 10 °C. Zatem w wyższej temperaturze obserwuje się krótszy okres indukcji [3, 12].

Rodzaj i ilość fotoinicjatora

Szybkość „wylapywania” tlenu wzrasta ze zwiększaniem się w układzie ilości rodników. Dużą ilość rodników osiąga się m.in. dzięki stosowaniu większych ilości fotoinicjatora, który ulega rozpadowi pod wpływem światła na rodniki reagujące z tlenem [17].

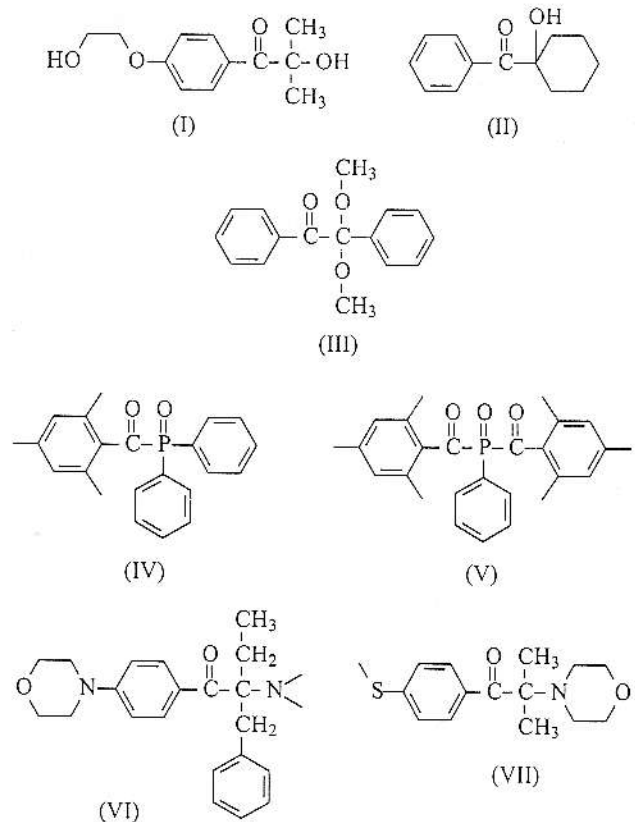
Scherzer i Langguth [12] badali zależność czasu indukcji (t_i) procesu fotopolimeryzacji TPGDA od rodzaju stosowanego fotoinicjatora w różnej temperaturze. Wykazali, że w przypadku stosowania inicjatorów o małym współczynniku absorpcji — 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenonu („Irgacure 651”) i 2-hydroksy-2-metylo-1-fenylpropan-1-onu („Darocur 1173”) przy długości fali równej 313 nm otrzymuje się zależność maksymalnej szybkości polimeryzacji (R_p^{max}) od temperatury w postaci krzywych typu Arrheniusa. Natomiast, gdy używa się fotoinicjatorów, takich jak: tlenek dimezytylodikarbonylofenylofosfiny („Irgacure 819”) lub 2-metylo-1-[4-(metylotio)fenylo]-2-morfolinopropan-1-on („Irgacure 907”), R_p^{max} nie zależy od temperatury do wartości 70 °C, a powyżej tej temperatury wraz z jej wzrostem powoli maleje. Jest to spowodowane różnicą stężeń powstających rodników podczas naświetlania i występowaniem efektu przeniesienia łańcucha w podwyższonej temperaturze. W zależności od użytego fotoinicjatora czas indukcji maleje ze wzrostem temperatury w innym stopniu. Różnice t_i w odniesieniu do różnych fotoinicjatorów zależą od ich molowego współczynnika absorpcji (ϵ) dla danej długości fali i od ich wydajności kwantowej, czyli efektywności tworzenia wystarczającej liczby rodników „wylapujących” tlen rozpuszczony w układzie (tabela 1).

Studer i in. [17] stwierdzili, że na przebieg fotopolimeryzacji akrylanowej żywicy poliuretanowej w obec-

T a b e l a 1. Molowe współczynniki absorpcji (ϵ) różnych typów fotoinicjatorów
T a b l e 1. Molar absorption coefficients (ϵ) of various types of photoinitiators

Fotoinicjator	ϵ dla 313 nm
„Darocur 1173”	90
„Irgacure 651”	194
„Irgacure 819”	6500
„Irgacure 907”	16 000

ności fotoinicjatorów: 4-(2-hydroksyetyloksy)fenylo-(2-hydroksy-2-metylopropan-1-onu) („Irgacure 2959”, wzór (I)), 1-hydroksycykloheksylofenonu („Irgacure 184”, wzór (II)) i 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenonu („Irgacure 651”, wzór (III)) największy wpływ ma inhibicja tlenowa. Obserwowali oni także mniejszy efekt działania tlenu jako inhibitora w przypadku stosowania fotoinicjatorów, takich jak tlenek mezytylokarbonyldifenylfosfiny („Lucirin TPO”, wzór (IV)) i tlenek dimezytylodikarbonylofenylofosfiny („Irgacure 819”, wzór (V)). Najlepszymi fotoinicjatorami okazały się być związki z grupami morfolinowymi, mianowicie 2-benzylo-2-*N,N*-dimetyloamino-1-(4-morfolinofenylo)-1-butanon („Irgacure 369”, wzór (VI)) i 2-metylo-1-[4-(metylotio)fenylo]-2-morfolinopropan-1-on („Irgacure 907”, wzór (VII)). Ich efektywność wynika z dużej absorpcji światła w zakresie 300—400 nm. Inicjatory te zawierają w cząsteczce grupę aminową, która poprawia „wylapywanie” tlenu z układu, tak jak ma to miejsce w przypadku dodatku amin trzeciorzędowych [18].



Grubość powłoki polimeryzacyjnej

Niepożądane reakcje z tlenem zachodzą głównie na powierzchni polimeryzowanej warstwy, gdzie stężenie tlenu wynosi ok. 10^{-2} mol · l⁻¹, podczas gdy wewnątrz warstwy jest ono rzędu 10^{-3} — 10^{-4} mol · l⁻¹ [1]. Tak więc wielkość inhibicji tlenowej zależy od grubości polimeryzowanej warstwy [14] i wywiera duży wpływ na sieciowanie powłok ochronnych, ze względu na niekorzystny stosunek powierzchni do objętości, stwarzając optymalne warunki dyfuzji tlenu do powłok [1, 3].

Natężenie i długości fali światła

W pracy [14] stwierdzono, że w warunkach dużej intensywności światła, może powstać w danym czasie więcej rodników inicjujących, które „wyłapują” tlen zapobiegając inhibicji tlenowej.

Awokola i in. [19] badali polimeryzację monomerów akrylanowych i zaobserwowali, że wpływ dawki i intensywności światła UV nie jest bardzo istotny, gdy stężenie tlenu wynosi <5 %. Jednakże w warunkach większego stężenia tlenu zwiększenie dawki promieniowania odgrywa większą rolę niż intensywność światła UV.

Lovestead i in. [20, 21] dowodzą, że efektywnym sposobem ograniczenia inhibicji tlenowej jest stosowanie w procesie fotopolimeryzacji światła o dwóch długościach fal. Wykorzystywany jest tu fakt, iż absorpcja molowa jest funkcją długości fali. W przypadku długości fali równej 365 nm fotoinicjator wykazuje absorpcję molową rzędu 10^2 l/(mol · cm), podczas gdy absorpcja molowa monomeru jest nieznaczna. Natomiast poniżej 300 nm zarówno fotoinicjator, jak i monomer mają absorpcję molową rzędu 10^4 l/(mol · cm). W przypadku użycia światła o mniejszej długości fali, następuje znaczne osłabienie natężenia światła wywołane dużą gęstością optyczną układu, co nie sprzyja fotopolimeryzacji. Z prawa Lamberta—Beera wynika, że światło o mniejszej długości fali będzie wnikać do wnętrza próbki na głębokość zaledwie ok. 1 μm. Duża absorpcja molowa fotoinicjatora może być wykorzystana do zwiększenia szybkości inicjowania, powodując wnikanie światła na głębokość kilku mm i polimeryzację warstwy takiej grubości. Otrzymana w ten sposób warstwa polimeru pokrywa powierzchnię próbki i chroni ją przed dyfuzją tlenu do wewnątrz. Tlen w głębszych partiach próbki jest zużywany i rozpoczyna się proces polimeryzacji. Światło o większej długości fali wnika w tych warunkach do wnętrza próbki, gdzie następuje polimeryzacja pozostałej warstwy monomeru. Ten sposób inicjowania za pomocą światła o dwóch długościach fali jest bardzo przydatny w celu sieciowania cienkich powłok.

SPOSOBY ZMNIEJSZANIA INHIBICJI TLENOWEJ

W praktyce przemysłowej inhibicję tlenową eliminuje się najczęściej stosując osłony z gazu obojętnego (ar-

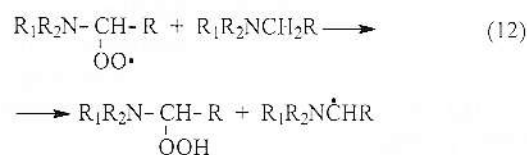
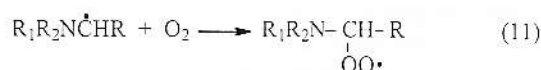
gon, azot, dwutlenek węgla) [3, 8, 14, 17, 22—24]. Metoda ta jest jednak droga i nie zawsze możliwa do zastosowania.

Do ograniczenia dyfuzji tlenu wykorzystuje się także polimerowe powłoki ochronne. Do najczęściej stosowanych należą powłoki z poli(alkoholu winylowego) (PVAL). Powłoki te wykazują jednak słabą adhezję do fotoutwardzanej powierzchni. Coraz powszechniej są więc stosowane inne powłoki, np. mieszanina PVAL i poli(winylopirolidonu); mieszanina PVAL, kopolimeru styren/butadien i kwasu cytrynowego; mieszanina PVAL, żelatyny, gumy arabskiej, kopolimeru eter alkilowo-winyłowy/bezwodnik maleinowy; mieszanina poli(winylopirolidonu), tlenku etylenu i związku powierzchniowo czynnego [25—35].

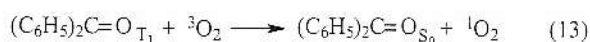
Często zapobiega się też inhibicji tlenowej stosując bariery z przezroczystych folii lub wosków parafinowych [36]. Zastosowanie parafiny wymaga jednak dodatkowych operacji związanych z jej usuwaniem z powierzchni utwardzonej powłoki.

Aminy

Proces usuwania tlenu ułatwia dodatek substancji zawierających labilne atomy wodoru w grupie CH₂ w sąsiedztwie atomu azotu, np. trzeciorzędowych amin alifatycznych, które ponadto są efektywnymi koinicjatorami fotoinicjatorów II rodzaju [równanie (11) i (12)] [3, 37—40].



Aminy wykazują zdolność do reakcji z tlenem singletowym powstałym w trakcie „wygaszania” fotoinicjatorów II rodzaju, z utworzeniem inicjującego rodnika α-aminoalkilowego [równanie (13) i (14)] [3, 41—47]:



gdzie: T₁ i S₀ — stan fotoinicjatora, odpowiednio trypletowy i singletowy; ³O₂ i ¹O₂ — stan cząsteczki tlenu, odpowiednio, trypletowy i singletowy.

Efektywność działania amin zależy od ich struktury [41, 42, 48, 49]. W przypadku fotopolimeryzacji akrylanu laurylu, zdolność do zmniejszania inhibicji tlenowej maleje w kolejności: N-metyldietanoloamina > N,N-dimetyloctanoloamina > trietanoloamina [41].

Cao i in. [50] wykazali, że aminowe stabilizatory UV typu HALS (*Hindered Amine Light Stabilizer*) zmniejszają inhibicję tlenową w polimeryzacji wielofunkcyjnych monomerów akrylowych poprzez „wyłapywanie” rodników peroksy umożliwiając otrzymanie powłok o dużej twardości.

Stosowanie amin ma również wady. Produkty fotopolimeryzacji układów z dodatkiem amin mają skłonność do żółknięcia, przykry zapach, a obecność amin zwiększa hydrofilowość produktów oraz może powodować zmniejszenie odporności polimeru na starzenie [3, 7, 17, 51–54]. Blum i Prieto [55] stwierdzili, że alternatywą dla stosowania amin i innych koinicjatorów może być użycie związków z przynajmniej jedną końcową grupą eteru winylowego i przynajmniej jedną grupą zdolną do kopolimeryzacji z grupą winylową.

Polimeryzacja tiol-en

Inhibicję tlenową mogą również zmniejszyć tiole, sulfidy oraz w pewnym stopniu etery [3, 48, 56–60].

Procesem fotopolimeryzacji, na który efekt inhibicji tlenowej nie ma wpływu lub wpływ ten jest znacznie zmniejszony, jest polimeryzacja tiol-en.

Zdolność tioli do zmniejszania inhibicji tlenowej jest efektem tworzenia się niewrażliwych na inhibitujące działanie tlenu rodników tylowych. W wyniku reakcji tiolu z fragmentem rodnikowym powstałym z rozpadu inicjatora lub z inicjatorem w stanie wzbudzonym następuje utworzenie reaktywnego inicjującego rodnika tylowego (RS^{\bullet}) [równania (15) i (16)] [61]:



gdzie: Ar — grupa aryłowa

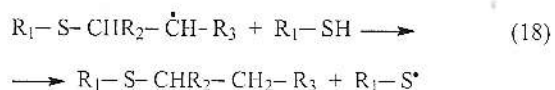
Następnie, jak podaje Morgan [62] ma miejsce addycja powstałego w procesie inicjowania rodnika tylowego (RS^{\bullet}) do substratu enowego z utworzeniem rodnika β -tioalkilowego (β -tioeteru) [równanie (17)].



Fotopolimeryzacja ta przebiega także bez udziału fotoinicjatora [63].

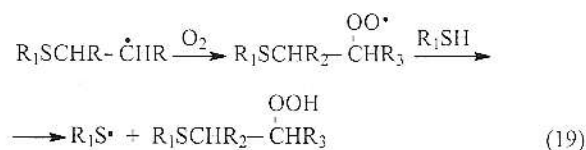
Lee i in. [64] wykazali, że większą reaktywność w reakcji tiol-en wykazują monomery winylowe niż akrylanowe. Dzieje się tak dlatego, że grupy tiolowe mają charakter elektrofilowy i łatwiej reagują z bogatymi w elektrony grupami winylowymi.

Rodnik β -tioalkilowy generuje nowy rodnik RS^{\bullet} w wyniku oderwania atomu wodoru z tiolu (reakcja prze-



niesienia łańcucha) [równanie (18)], który to rodnik dalej przyłącza się do następczej cząsteczki olefiny [65–71].

Rodnik β -tioalkilowy może także reagować z tlenem, w przypadku gdy jest on obecny w układzie. Utworzony wówczas rodnik nadtlenny odrywa atom wodoru od tiolu i odtwarza rodnik tylowy [równanie (19)] [68].

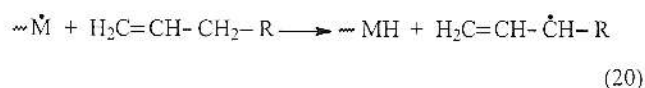


Obecność tlenu prowadzi zatem do dodatkowej reakcji przeniesienia łańcucha pomiędzy rodnikiem nadtlennym i tiolem [65, 72, 73]. Tiole są niezwykle efektywnymi przenośnikami łańcucha i powyższa reakcja przebiega bardzo szybko z odtworzeniem cząsteczki propagującej — rodnika tylowego, a polimeryzacja w związku z tym nie jest inhibitowana. Brak wrażliwości na inhibicję tlenową jest najbardziej charakterystyczną cechą polimeryzacji tiol-en [13]. Ta właściwość oraz duży stopień przereagowania i mały skurcz polimeryzacyjny, pozwalają na zastosowanie procesu tiol-en w rekonstrukcyjnych materiałach dentystycznych [74].

Monomery allilowe

Związki zawierające w swej strukturze ugrupowania allilowe odznaczają się brakiem wrażliwości na inhibicję tlenową [75–79].

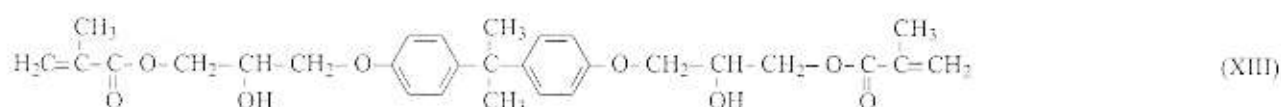
Po raz pierwszy polimeryzacją monomerów allilowych — octanu allilu — zajmowali się Bartlett i Altschul na początku lat czterdziestych ubiegłego wieku [80]. Kinetykę polimeryzacji monomerów allilowych badali Sakurada i Takahashi [81, 82]. Określili oni główne cechy polimeryzacji monomerów allilowych odróżniające je od polimeryzacji monomerów winylowych. Są to: 1) mniejsza tendencja do polimeryzacji oraz tworzenie produktów o małym stopniu polimeryzacji i użycie dużej ilości inicjatora; 2) stały stosunek dM/dP , czyli konwersja monomeru (M) jest funkcją liniową stężenia rozłożonego nadtlenu (P); 3) brak zależności stopnia polimeryzacji od stężenia inicjatora. Takie zachowanie monomerów allilowych spowodowane jest degradacyjnym przeniesieniem łańcucha polimeryzacyjnego. W przeniesieniu tym biorą udział atomy wodoru położone przy atomie węgla α w stosunku do wiązania podwójnego, tzw.



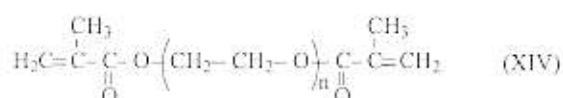
allilowe atomy wodoru [83]. W wyniku procesu autoinhibicji, polegającym na oderwaniu wodoru od allilowej grupy metylenowej, uzyskuje się stabilne rodniki [84–86].

Powyższe zalety węglanów czynią je związkami atrakcyjnymi do zastosowań w dentystyce. Jest ona jedną z wielu dziedzin wykorzystujących fotopolimeryzację jako metodę utwardzania, w której inhibicja tlenowa wywołuje niepożądane skutki. Najszersze stosowanymi stomatologicznymi materiałami rekonstrukcyjnymi są materiały kompozytowe. Podstawowym ich składnikiem jest spoiwo organiczne będące kompozycją monomerów metakrylanowych. Pozostałe składniki stanowią wypełniacze nieorganiczne lub organiczno-nieorganiczne, układ fotoinicjujący, oraz dodatki stabilizujące [124–139].

Obecnie najpowszechniej stosowanym monomerem metakrylanowym stosowanym w stomatologii jest Bis-GMA, czyli 2,2-bis[4-(2-hydroksy-3-metakryloksypropoksy)fenyl]propan (wzór XIII).



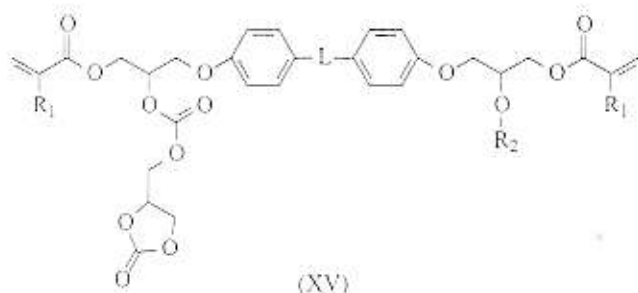
Jako monomery rozcieńczające, wprowadzane w celu zapewnienia odpowiedniej lepkości układu z Bis-GMA, jak również w celu umożliwienia wprowadzenia odpowiedniej ilości napelnacza, stosowane są dimetakrylany glikoli poli(oksyetylenowych):



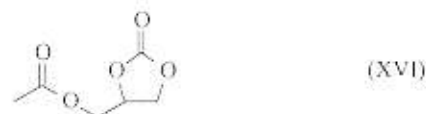
gdzie: $n = 1, 2$ lub 3 .

Materiały dentystyczne zawierające Bis-GMA mają dobre właściwości mechaniczne i są łatwo utwardzalne w wyniku naświetlania światłem widzialnym. Niestety ich wadą jest niedotwardzanie w warstwach powierzchniowych, co spowodowane jest inhibicją tlenową [140–144]. Ze względu na wysoką cenę i małą efektywność stosowanych powłok ochronnych oraz problemów z usuwaniem niespolimeryzowanej warstwy monomeru z powierzchni wypełnień dentystycznych, prowadzone są obecnie badania nad opracowaniem nowych materiałów charakteryzujących się zmniejszoną wrażliwością na inhibicję tlenową.

Podszun i in. [145] wykazali, że monomerami o mniejszej wrażliwości na obecność tlenu, a zarazem



o większej szybkości polimeryzacji, które mogą być stosowane w stomatologii, są monomery zawierające cykliczne grupy węglanowe (wzór XV), gdzie: R_1 — atom wodoru lub grupa metylowa; R_2 — atom wodoru lub grupa o wzorze (XVI); L — ugrupowanie $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$ lub łańcuch alkilenowy C_1-C_{13} , zawierający podstawnik alkilowy, hydroksylowy, halogenowy, bądź też

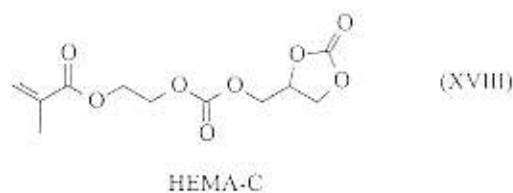
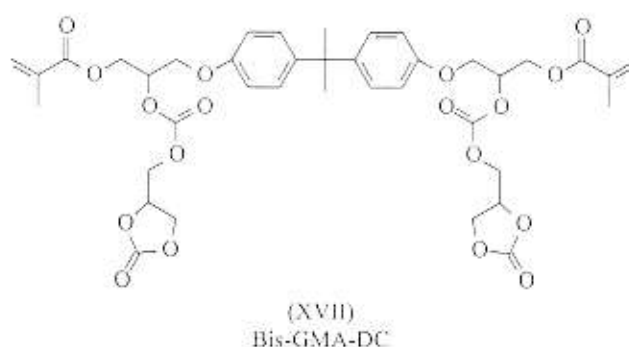


grupa cykloheksylenowa zawierająca do trzech podstawników metylenowych.

Najprostszą metodą syntezy powyższych monomerów jest reakcja grup OH wyjściowego Bis-GMA z chlo-

romrówczaniem 4-metylo-1,3-dioksolan-2-onu, otrzymanym na drodze fosgenowania glicerolu [146].

Finger i in. [147] badali wielkość efektu inhibicji tlenowej układu Bis-GMA/metakrylan 2-hydroksyetylu (Bis-GMA/HEMA) — układu stosowanego do wypełnień dentystycznych — oraz wielkość efektu inhibicji tlenowej układu Bis-GMA/HEMA modyfikowanego węglanami [mieszaniny diwęglanu Bis-GMA (Bis-GMA-DC)/HEMA lub Bis-GMA-DC/HEMA (HEMA-C)].



Jako wskaźnik wielkości inhibicji tlenowej przyjęli oni grubość niespolimeryzowanej, czyli nieusieciowanej warstwy. Grubość niespolimeryzowanej warstwy powierzchniowej układu Bis-GMA-DC/HEMA była znacznie mniejsza niż w przypadku Bis-GMA/HEMA. Prawdopodobnie wynika to z obecności w cząsteczce