

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Vangerné Dr Bukovinszky Katalin

**Új típusú fotoiniciátort és arany nanorészecskét
tartalmazó zöld fénnel aktiválható kísérletes fogászati
dimetakrilát gyanták vizsgálata**

DEBRECENI EGYETEM

FOGORVOSTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

Debrecen, 2025.

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

**Új típusú fotoiniciátort és arany nanorészecskét
tartalmazó zöld fénnel aktiválható kísérletes fogászati**

dimetakrilát gyanták vizsgálata

Vangerné Dr Bukovinszky Katalin

Témavezető: Dr. Hegedűs Csaba



DEBRECENI EGYETEM

FOGORVOSTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

Debrecen, 2025.

Tartalomjegyzék

Rövidítések jegyzéke

1. Bevezetés	8
1.1 A fogászati kompozitok általános szerkezete.....	8
1.2 A fényrekötő kompozitok fejlődése és fejlesztése.....	9
1.3 Töltőanyag alkalmazás a fogászati kompozitokban, funkcionális töltőanyag.....	10
1.4 Antibakteriális funkcionális töltőanyagok; ezüst és arany nanorészecskék fogászati alkalmazása.....	12
1.5 A fény terjedése a fogászati kompozitokban.....	13
2. Irodalmi áttekintés	15
2.1 Plazmon effektus.....	15
2.2 Plazmon effektus alkalmazhatósága fotopolimerekben.....	16
2.3 Fogászatban alkalmazott dimetakrilátok fotopolimerizációja.....	17
2.4 Konverzió.....	19
2.5 Fogászatban alkalmazott iniciátorok.....	19
2.6 Irgacure 784 fotoiniciátor.....	21
2.7 Fogászati kompozitokban gyakran alkalmazott dimetakrilát molekulák.....	22
2.8 Fénykibocsátó diódák (Light Emitting Diode, LED) alkalmazása, története a fogászatban.....	24
2.9 Fogászatban alkalmazott LED fényforrások előnyös tulajdonságai és fejlődésük...25	
2.10 Fogászati kompozitok (és laboratóriumi kompozit gyanták) mechanikai tulajdonságai (szilárdság, keménység), viszkozitása és ezek molekuláris háttere.....	27
2.11 Célok megfogalmazása.....	30

3. Anyag és Módszer	30
3.1 A kísérleti gyanták előállítás.....	30
3.2 A minták előállítás során használt egyedi polimerizációs egység leírása.....	31
3.3 A minták előállítás.....	31
3.4 A gyanta sűrűségének, kioldódásának és duzzadásának vizsgálata.....	31
3.5 A különböző fényintenzitások mellett előállított kísérleti gyanták polimerizációs kinetikájának vizsgálata Raman spektroszkópiával.....	32
3.6 Vickers mikrokeménység mérés.....	32
3.7 Diametrális szakítószilárdság mérés.....	32
3.8 Hajlítószilárdság mérés.....	33
3.9 Nyomószilárdság mérés.....	33
3.10 Arany nanorészecskével töltött kísérleti kompozit előállítás.....	33
3.11 Arany nanorészecskéket tartalmazó kísérleti kompozit gyanták polimerizációs folyamataink vizsgálata Felületi Plazmon Rezonancia (Surface Plasmon Resonance imaging; SPRi) és Ellipszometria segítségével.....	34
3.12 A plazmon effektus és az arany nanorészecskék (AuNPs) eloszlásának vizsgálata Optikai fényáteresztőség Képesség és Transzmissziós Elektron Mikroszkópos analízis segítségével.....	35
3.13 Diametrális szakítószilárdság/ Diametral Tensile Strength (DTS) és polimerizációs hatékonyság /Degree of Conversion (DC) mérése.....	36
4. Eredmények	37
4.1 Irgacure 784 fotoiniciátor abszorpciós spektrumának és a zöld LED fényforrás spektrális teljesítmény eloszlás analízise.....	37
4.2 A fotopolimerizáció kinetikai vizsgálata.....	38
4.3 Konverzió.....	39
4.4 A gyanta sűrűsége, duzzadása és kioldódása.....	42

4.5 Vickers mikrokeménység.....	43
4.6 Mechanikai tulajdonságok.....	45
4.7 Ellipszometria és Felületi Plazmon Rezonancia.....	45
4.8 Transzmissziós Spektrofotometria.....	49
4.9 Transzmissziós Elektronmikroszkóp felvételek (TEM) elemanalízis.....	49
4.10 Diametrális szakítószilárdság (DTS) és polimerizációs hatékonyság (DC).....	50
5. Megbeszélés.....	55
5.1 A kísérleti gyanta alapösszetevők arányának hatása a konverzióra. Irgacure 784 fotoiniciátor abszorpciós spektrum LED fényforrás spektrális teljesítményeloszlás összefüggése.....	55
5.2 A fotopolimerizáció kinetikai vizsgálata, konverzió és összefüggése az alkalmazott monomerekkel.....	57
5.3 A kísérleti gyanta denzitása vízfelvétele és kioldódási tulajdonságainak megbeszélése.....	58
5.4 A kísérleti gyanta Vickers Mikrokeménység adatok értékelése.....	60
5.5 A kísérleti gyanta hajlítószilárdság, nyomószilárdság, diametrális szakítószilárdság adatainak értékelése.....	62
5.6. Ellipszometria, és Felületi Plazmon Rezonancia imaging adatok elemzése.....	64
5.7 Az arany nanorészecskével töltött kísérleti gyanta diametrális szakítószilárdság (DTS) és konverzió (DC) adatainak megbeszélése.....	66
5.8 A Transzmissziós Elektronmikroszkópos felvételek megbeszélése.....	68
6. Összefoglalás.....	70
7. Irodalomjegyzék.....	72
8. Tárgyszavak.....	84
9. Köszönetnyilvánítás.....	84
10. Függelék.....	85

Rövidítések jegyzéke

AuNP	arany nanorészecske/ nano partikulum
ATR FTIR	Gyengített Teljes Reflexiós Furier-Transzformációs Infravörös Spektroszkópia
BAPO	bisz-acil-foszfinoxid
bisz-EMA	etoxilált-biszfenol-A-dimetakrilát
bisz-GMA	biszfenol-A-glicidil-dimetakrilát
BPA	biszfenol-A
CQ	kámforkinon
CW lézer	Continuously Operated Wave/Folyamatos Üzem módú Lézer
DC	Konverzió Mértéke (Degree of Conversion, polimerizációs hatékonyság)
DMF	dimetil-formamidban
DSC	Differenciális Páztázó Kalorimetriát
DTS	Diametrális szakítószilárdság (Diametral Tensile Stress)
EDS	Energy Dispers Spectroscopy/ a TEM és SEM berendezések elemanalizátora, Energia-Diszperzív Röntgen-Analizátor
FTIR	Furier-Transzformációs Infravörös Spektroszkópia
HPLC	High Performance Liquid Chromatogaphy/ Nagy Teljesítményű Folyadékromatográfia
ISO	Nemzetközi Szabványügyi Szervezet (International Organization for Standardization)
Irgacure 784	Bisz (eta5-2,4-ciklopentadién-1-il)-bisz(2,6-difluor-3-(1H-pirrol-1-il)-fenil) titán
Ivocerin®	dibenzoil-germánium derivátum
LED	Fénykibocsátó Dióda/ (Light Emitting Diode)

MAPO	monoalkil-foszfinoxid
NIR	Közeli Infravörös Spektroszkópia
PMMA	polimetil-metakrilát
PPD	fenil-propándion
SPRi	Felületi/Surface Plazmon Rezonancia imaging/képalkotás, leképezés
ss NMR	Szilárd Állapotú Mag Mágneses Rezonancia
TEGDMA	trietylén-glikol-dimetakrilát
TEM	Transzmissziós Elektron Mikroszkóp
TPO	trimetil-benzoil-difenil-foszfinoxid
UDMA	uretán-dimetakrilát
UV	Ultra Viola
UV-VIS	Ultra Viola- Látható fény Spektrum/ Tartomány

1. Bevezetés

A fotopolimerizáció és a fényrekötő polimerek megjelenése a fogászatban is forradalmi változást hozott. Erre jó példa a fényrekötő kompozit tömőanyagok fogászati bevezetése. A technológia nagy előnye, hogy a fotopolimerizáció segítségével a fogtömés készítési folyamata lerövidül, a tömőanyag kezelhetősége javul. Viszonylag hosszabb idő áll az esztétikus polimer bázisú tömőanyag előzetesen preparált üregbe történő behelyezésére, megformálására, majd az anyag pár másodperces megvilágítás alatt polimerizál, erős térhálós struktúra formálódik benne, melynek köszönhetően a tömés kivitelezése után a rágófelszín szinte azonnal terhelhető [1]. Ezekre a tömőanyagokra nagy az igény, hiszen esztétikusak, ugyan akkor bevezetésük óta számos fejlesztés eredményeként kiváló mechanikai, biokompatibilitási és kémiai tulajdonságokra tettek szert, melyek meghatározásában a kompozitot alkotó összetevők fontos hatással bírnak. Manapság újabb alkotóelemek is megjelennek az összetevők között intelligens, a környezet hatásaira reagálni képes anyagot létrehozva (önjavító kompozitok, antibakteriális hatóanyagok leadása, fém nanorészecskék anyagon belüli alkalmazása), melyek tovább javítják az alaptulajdonságokat, vagy újabb képességeket kölcsönöznek a tömőanyagoknak [2, 3, 4].

1.1. A fogászati kompozitok általános szerkezete

A kompozit kifejezést anyagtani szempontból olyan anyagokra értjük, melyek két vagy több egymásban nem oldódó összetevőt tartalmaznak annak érdekében, hogy a létrehozott új anyag jobb tulajdonságokat mutasson, vagy újabb tulajdonságokra tegyen szert. A fogászati tömőanyagként funkcionáló kompozitok alapvetően három összetevőből állnak. Az organikus mátrixból, amelyet dimetakrilát kopolimer gyanta alkot, ebbe a gyártók anorganikus, többnyire üveg töltőanyagot ágyaznak be. Az eltérő karakterű két fő összetevőt, a kezelt töltőanyag felszínén megtalálható speciális kapcsoló molekula (legtöbbször szilán molekula) köti össze. Egyéb összetevők is fontosak az anyag működéshez, mint például az iniciátor (beindítja a polimerizációs folyamatot), az inhibitor (gátló molekula) megakadályozza az idő előtti polimerizációt, valamint a színt és az optikai tulajdonságokat szabályozó anyagok. A tömőanyagot plasztikus állapotban helyezük a fogba, a kariesz miatt korábban kialakított üregbe, mely ott polimerizálódik (szobahőmérsékleten, fényre vagy mindkettőre), ennek eredményeként a tömőanyag megszilárdul és alkalmassá válik a rágónyomás terhének viselésére.

A kompozitok bevezetésük óta (1950-es évek) nagy fejlődésen mentek keresztül. Az első kompozitok gyanta mátrixa csak kétféle monomert tartalmazott, amelyben makro méretű

szilikát üveget ágyaztak a jobb mechanikai tulajdonságok elérése érdekében. Később a mikro és nanotechnológia fejlődésével egyre kisebb (mikro, nano), továbbá egyre jobban tervezhető méretű anorganikus töltőanyagot juttattak a gyantába. A töltőanyag formai adottságai is változtak. Először szabálytalan kontúrú (üveg fragmentum, törmelék) töltőanyagot alkalmaztak, majd az egyre fejlettebb töltőanyag előállítási módszereknek köszönhetően (láng pirolízis, Stöber féle szintetikus SiO₂ előállítási reakció) megjelentek a gömbölyű, nano méretű részecskék, és manapság már üvegrostokat, rudacskákat, üreges gömböket, vagy csöves szerkezetű részecskéket is találhatunk a modern vagy kísérleti fogászati kompozitokban. A beágyazott részecskék fizikai és kémiai felületmódosításainak segítségével az anorganikus töltőanyag rögzítése, valamint egyenletes eloszlása a gyantában ezáltal lehetségessé vált, illetve jobb lett az anyag mechanikai tulajdonsága. Az utóbbi évtizedben megnőtt az igény olyan tömőanyagok iránt, melyek egyéb funkcionalitással is rendelkeznek. Fejlesztésük aktívan zajlik, egyik legintenzívebben tanulmányozott terület a funkcionális töltőanyagok alkalmazása [2, 4, 5].

1.2. A fényrekötő kompozitok fejlődése, fejlesztése

A fényrekötő kompozitok a 70-es évek elején terjedtek el a fogászatban. Ezt megelőzően az 1960. és 1970. közötti időszakban önkötő (szobahőmérsékleten polimerizálódó) kompozitokat alkalmaztak. A hatvanas években a fogászat is átvette a fotopolimerizációs technológiát, amit kezdetben ultra viola (UV) fényre polimerizálódó barázdázó anyagok esetén alkalmaztak, amelyeket nem sokkal később a fogászati adhezívek, tömőanyagok, sőt fogsoralapanyagok is követtek. Az első UV fényre polimerizálódó tömőanyag az 1972-ben bevezetett uretán-metakrilát bázisú **Nuva Fil** (Dentsply, York, Pennsylvania) volt. Az akkori fogorvosok örömmel fogadták ezeket az anyagokat, mert nem igényeltek keverést (egypaszta rendszerek voltak), illetve a gyors polimerizációnak köszönhetően a kötés folyamatát az operátor könnyen kontrolálhatta. Azonban új tömési technikák bevezetése is szükségessé vált. A tömőanyag egyszerre behelyezhető rétegének vastagsága limitált volt („depth of cure”) a tömőanyag korlátozott átvilágíthatósága miatt. Egészen a nyolcvanas évekig a leggyakrabban alkalmazott fotoiniciátor molekula a benzoin-metil-éter volt, mely UV fény hatására két fragmentumra (szabad gyökre) hasadt. Az UV fényvel történő megvilágítás sajnos egészségügyi kockázatot is rejtett, mely az operátort és a páciens is veszélyeztette egyaránt. Hosszú távon kialakulhatott szürke hályog, vagy rövidebb távon védőeszközök használata nélkül a szem szaruhártyájának égési sérülése, továbbá a szájflóra megváltozásával is számolni lehetett. A látható fény kék (400-550 nm) tartományára polimerizálódó első tömést 1976. február 24-én készítették

Angliában, Manchesterben a Turner Fogászati Iskolában. A nagy változást a kámforkinon/tercier-aromás-amin rendszer bevezetése hozta, melyet a nyomdaiparban, festékiparban, illetve fémek és műanyagok bevonásnál már alkalmaztak. Ez a változtatás az iniciátor rendszerben, párhuzamosan hatással volt a polimerizációs egységek/lámpák fejlődésére, valamint a tömés készítési technikára is. Új típusú fényforrások (Fénykibocsátó Dióda/ Light Emitting Diode *LED*, *Argon ion Lézer*, *Plazma ívlámpák*) és tömőanyag rétegezési technikák jelentek meg [6, 7].

1.3. Töltőanyag, alkalmazása a kompozit tömőanyagban, funkcionális töltőanyag

A kompozit tömőanyagot a töltőanyag alkalmazásával megerősítik a gyártók. A gyantamátrixba beágyazott töltőanyag segítségével a tömőanyag jobb tulajdonságokra tesz szert. A töltőanyag használatával a kompozit terhelhetősége, szívóssága, keménysége, esztétikája, polimerizációs zsugorodása, a hidrotermális öregedéssel szembeni ellenállása, kioldódási tulajdonságai javulnak. Ahogy ezekre a tulajdonságokra a töltőanyag hat, az függ a töltőanyag típusától, méretétől, arányától, a felületének a kezelésétől. Az alkalmazott töltőanyag készülhet szilikát üvegből, kerámiából, fémből, természetes ásványból, cellulóz kristályból. A formája lehet szférikus, irreguláris, rostos, tubuláris, vagy lapkyszerű [2]. A modern kutatások új irányt vettek és manapság a funkcionális töltőanyag koncepciójának megfelelően keresik a lehetőséget több tulajdonság fejlesztésére. Hat féle funkcionalitás fejlesztése zajlik; a fizikai tulajdonságok javítása, antibakteriális hatás elérése, remineralizáció, önjavító tulajdonság, a röntgenárnyék új típusú megoldásai, valamint sajátos, a fog szöveteihez hasonló természetes esztétika [4].

Az egyik leggyakrabban tanulmányozott *szálas* megerősítés a monokristályos béta-szilícium-nitrid. Ezeknek a kristályoknak a felszínére magas hőmérsékleten SiO_2 részecskéket szintereznek, ezáltal érdesítik és szilán molekulával vonják be a jobb gyantához rögzülés érdekében. A felszín érdességétől és a bevitt szálak mennyiségétől függően a hajlítási szilárdság és a törési ellenállása a kompozitnak javítható. A hasonlóan szálas struktúra; a szilícium-karbid is, kedvezően javítja a tömőanyag rugalmasságát és keménységét. A felszínén bisz-glicidil-dimetakrilát (bisz-GMA) polimerrel bevont, vagy szilanizált hidroxipatit szálak is javítják a mechanikai tulajdonságokat és kedvezően befolyásolják a polimerizációs zsugorodást. Ennek a töltőanyagoknak egy továbbfejlesztett változata a tengerisünre emlékeztető formájának köszönhetően a gyanta mátrixban egyenletes eloszlása jobban biztosítható. Alkalmaztak még kísérletes fogászati kompozitokban szálas egykristályos szilikát üveg töltőanyagot, mag-héj szerkezetű poliakrilo-nitril (mag) polimetil-metakrilát (héj) részecskéket, és üveg rostokat (E-glass, S-glass). Valamennyi említett rostos, szálas töltőanyag kedvezően képes befolyásolni a

hajlítószilárdságot, a felszín keménységét és/vagy a polimerizációs zsugorodást. A javulás mértéke függ a bevitt részecske mennyiségétől, arányától és a gyantában felvett orientációjától. A csöves struktúrájú töltőanyagok közül a karbon nanocsövek és a kaolin (alumínium-szilikát) csöves ásványi módosulatának (Halloysite), mint töltőanyagként az alkalmazását írták le a szakirodalomban. Mindkét struktúra kiváló mechanikai tulajdonságokat eredményez, azonban a karbon nanocsövek kedvezőtlenül hatnak a kompozit színére. Alumínium-szilikát csöveket ezüst nano-részecskékkel megtöltve *antibakteriális hatást lehet a kompozitnak kölcsönözni*. A szájjal nedves milióje a kompozitok degradációjának kedvez azáltal, hogy a töltőanyag és a mátrix közötti szilán kapcsoló molekula degradálódik a nyál beszívó víz tartalma miatt. A porózus, egyenetlen felszínű töltőanyag a gyantába jobban beágyazódik. A „rácós” felszínű SiO_2 részecskék kisebb mennyiségben vihetők be a gyantába, viszont határozottan javítják a hajlítószilárdságát az anyagnak. Az első bioaktív üveg töltőanyagot Bioglass 45S5 néven a hetvenes évek elején kezdték tanulmányozni. Vizsgálták a hatását adhéziókban, implantátumokon, és pulpasapkázó anyagokban. Alkalmazták kompozit tömőanyagban a dentin *remineralizáció elősegítésére*, a bakteriális marginális penetráció megakadályozására és a kariogén savak semlegesítésére. Hidrofil karakterük miatt azonban a hidrofób kompozit gyantákban aggregálódtak, illetve a kompozit korai degradációját és rosszabb mechanikai tulajdonságot okoztak. Később ezt a problémát úgy orvosolták, hogy málna szerű micellák formájában szintetizált kompozitba csomagolva alkalmazták a bioaktív üveget. *Az önjavító kompozit tömőanyagok* teóriája az élő organizmusok sérülésre adott szöveti válaszreakcióját utánozzák. A mátrixba polimerizálatlan gyantát tartalmazó mikrokapszulákat ágyaznak, melyek a kompozitban terjedő repedés vonalában megrepednek, felnyílnak, a belőlük kiáramló anyag a kapillaris penetrációnak köszönhetően a repedésbe áramlik és a gyantába beágyazott katalizátor anyaggal reagál, polimerizál, és bezárja a sérülés, repedés területét. Az első ilyen modell kompozitok epoxi gyanta alapúak voltak. A megfigyelések alapján a javító mechanizmus hatásosan működik, 7 nappal a sérülést követően a törési ellenállás eléri az eredeti érték 57%-át. Később a jobb biokompatibilitás érdekében a mikrokapszula trietilén-glikoldimetakrilátot tartalmazott az iniciátor benzoil peroxid volt, a gyantában katalizátorként N,N-dihidroxietil-p-toluidint helyeztek. A problémát a csökkenő rugalmassági modulus és hajlítószilárdság jelenti. A legújabb verziója ennek a kompozit családnak bio önjavító kompozit, ahol a mikrokapszulákban szén, kalcium és nitrogén forrást, valamint speciális baktériumokat helyeznek el. Ha sérül a kompozit, a repedésbe penetráló nyál és oxigén hatására a baktériumok kalcium-karbonátot állítanak elő, mely a résben kikristályosodik. *A kompozitok radiopacitását* a kompozit vastagsága, összetétele és sűrűsége határozza meg. Az ISO

4049:2009 szabvány szerint adott vastagságú kompozit radiopacitása nem lehet kisebb, mint ugyan olyan vastag alumínium tömb sugárelnyelő képessége. A tömőanyagokban BaO, BaSO₄, La₂O₃, ZrO₂, SrO felelős a sugárelnyelésért (nagy rendszámú elemek), viszont mátrixban való rögzülésük nem tökéletes. Ezek közül a cirkónium-oxiddal kapcsolatosan voltak jobb adhézió elérésére tett kísérletek. A cirkónium-oxid részecske felszínén sol-gél eljárás segítségével, szilikát bevonatot képeznek, mely sokkal alkalmasabb szilán bevonat kialakítására, valamint megváltozik/csökken a részecske refrakciós indexe, így javul a fény terjedése is a kompozitban. Viszonylag kevés információ áll rendelkezésre az alkalmazott anorganikus pigmentek koncentrációjáról, melyeket a gyártók a kompozitokban a természetes *fogak esztétikájának* elérése érdekében alkalmaznak. A zománchoz hasonló opacitás TiO₂, Al₂O₃ és ZrO₂ segítségével alakítható ki a kompozitokban. Ezeknek a töltőanyagoknak a refrakciós indexe jóval nagyobb a gyanta törésmutatójához képest. A beágyazott töltőanyag méretének csökkenésével a felületén a fényszórás csökken, törésmutatója is hasonlóbb lesz a gyantához képest, tehát kevésbé akadályozza a fény terjedését a tömőanyagban. A természetes fogszövetek *fluoreszkálnak*, mely a dentinben kifejezettebb, a kollagén jelenléte miatt, mint a zománcon. UV fény hatására a fogszövetek kékes fluoreszkáló fényt bocsátanak ki, így nappali fényben fehérebbnek, világosabbnak tűnnek. Általában speciális UV fényt tartalmazó megvilágítás mellett lehet a fluoreszcencia hiányát észrevenni az alkalmazott tömőanyag esetén. A ritkaföldfémeket tartalmazó vegyületek (Eu₂O₃, Tb₄O₇, Dy₂O₃), félvezető nano-részecskék, és fluorescens „fehérítő” molekulák alkalmazása terjedt még el a kompozitokban [4].

1.4. Antibakteriális funkcionális töltőanyagok; ezüst és arany részecskék fogászati alkalmazása

Egyre nagyobb az igény, olyan tömőanyag iránt, mely képes megakadályozni a bakteriális biofilm fogon, tömésfelszínen történő kiatapadását és a patogén kórokozókat (*S. Mutans*) gátolja. Az antimikrobiális kompozitok fejlesztésének egyik iránya a gyantával polimerizálni képes antibakteriális adalék anyagok alkalmazása. Valamint egy másik lehetséges koncepció speciális töltőanyagok alkalmazása lehet. Sokféle részecskével és többféle alkalmazási móddal próbálkoznak a kutatók. Sikeresen alkalmaztak már cink-oxid nanorészecskét, bioaktív üveg töltőanyagot, kálcium-fluoridot, titánium-dioxidot, ezüst adalékot tartalmazó bioaktív üveg töltőanyagot, ezüst nanorészecskével megrakott hidroxipatit szálakat, ezüst nanorészecskéket önmagukban is vagy titánium-, cirkónium-, szilícium-dioxid részecskékkel kombinálva. Az ezüst nanorészecskék alkalmazása antibakteriális hatását tekintve sikeres, azonban feketés-barnás elszíneződést kölcsönöznek a kompozitnak. Az ezüst nanorészecskék alkalmazása

történhet ezüstöt tartalmazó szilikagélben, ahol az ezüst fotokatalízisének és a vízzel való direkt kontaktus eredményeként felszabaduló aktív oxigénnek köszönhető az antibakteriális hatás. Az ezüst-nátrium-hidrogén-cirkónium-foszfát kerámia is ígéretes anyagnak bizonyult [8]. Van példa organikus ezüst só alkalmazására, amelyet 2-tercbutil-amino-etil-metakrilátban feloldanak és így kevernek dimetakrilát gyantába. A fotopolimerizáció alatt így az ezüst képes beépülni a térhálós polimerbe, valamint egyenletesen oszlik el a gyantában és nem befolyásolja kedvezőtlenül a hajlítózilárdságot [9]. Ezüst és arany nanorészecskéket próbáltak együtt is alkalmazni kísérletes kompozitokban annak ellenére, hogy az aranyak nincs antimikrobális hatása. Bár vannak vizsgálatok arra vonatkozóan, hogy az arany képes egyes antibiotikumok baktericid hatását fokozni. Beszámoltak olyan kísérletesen módosított ezüst és arany nanorészecskét tartalmazó gyári termékről is, melyből az arany és ezüst nanorészecskék együttes alkalmazása nagyobb ezüst felszabadulást tudott produkálni, továbbá a kontroll kompozitokhoz képest nagyobb mikrokeményesség értékeket mutatott [10].

1.5. A fény terjedése fogászati kompozitokban

A fogászati kompozitok polimerizációjára használt fény a tömőanyagban a rétegvastagság függvényében veszít intenzitásából. A mélyebb rétegekben az intenzitását veszített fény már nem képes kellő hatásfokú polimerizációt kiváltani, ami az anyagminőség romlásához vezet és limitálja az egy rétegben az üregbe behelyezhető tömőanyag mennyiségét is. Egy kritikus intenzitás érték alatt az adott rétegben a polimerizáció hatásfoka sem lesz kielégítő, melynek következtében romlik az anyag minősége is. A polimerizációs mélység függ a besugárzás intenzitásától, a megvilágítás idejétől, a kompozit összetételétől, a fényáteresztő képességétől, és a töltőanyag felszínén tapasztalható fényszórástól. Ha követjük a tömőanyagban megvilágításakor a fény útját az első jelenség a tömés felszínén zajló fényvisszaverődés, amit tapasztalunk. Ezt követően az anyagba belépő fény abszorbeálódik az iniciátor molekulákon és a pigmenteken, valamint szóródik a töltőanyag részecskék felszínén. Mindeközben zajlik az anyag mátrixában a fotopolimerizáció, mely a mátrix törésmutatójának változását eredményezi és szintén befolyásolja a fényszórás mértékét. A töltőanyag részecskék felszínén zajló fényszórást a mai kompozitok töltőanyag részecskemérete és a polimerizációra használt fény hullámhossz tartománya alapján az esetek többségében a Rayleigh szórás törvényszerűségeivel írható le [11, 12]. A szórás és az intenzitás veszteség szempontjából a kritikus töltőanyag részecske méret az, ahol a polimerizáló fény hullámhosszának felét eléri vagy megközelíti a részecske mérete, ugyanis a szórás, és az intenzitás veszteség mértéke itt a legnagyobb. A Rayleigh szórás ad magyarázatot az egyes fényforrások és adott részecskeméret mellett

tapasztalható intenzitásvesztés különbségeire is, miszerint alacsonyabb hullámhossz esetén az intenzitás veszteség és a szórás mértéke is nagyobb, mivel a polimerizáló fény hullámhosszánál kisebb mérettartományban a hullámhossz negyedik hatványának reciprokával arányos a szórt fény intenzitása [13,12,14].

Összegezve; a fogászati kompozitok, mint esztétikus tömőanyagok iránt nagy az igény a páciensek részéről. A modern gyorsabb ellátást segíti, hogy ezeknek az anyagoknak a mátrixát alkotó dimetakrilát kopolimer gyanták fényre polimerizálnak. Az anyagban alkalmazott anorganikus töltőanyag részecskék felszínén a polimerizációra használt fény szóródik, ami azt eredményezi, hogy a tömőanyag mélyebb rétegeiben a fény intenzitása csökken és nem biztosít kellő polimerizációs hatásfokot. Ez a tény egy technikai paramétert; az egy adagban behelyezhető tömőanyag rétegvastagságát erősen befolyásolja („depth of cure”). Az anyagban haladó fény intenzitás gyengülését számos tényező befolyásolhatja; a fény intenzitása, a besugárzás ideje, a tömőanyag összetétele. A fény az útjába eső közegeken visszaverődik, szóródik továbbá az iniciátoron, pigmenteken elnyelődik. A fényszórás elsősorban az anorganikus töltőanyag részecskékhez, másodsorban az anyaghasználat során keletkező légzárványokhoz kötött. A fogászati kompozitokban alkalmazott anorganikus töltőanyag részecse mérete és annak viszonya a polimerizációra alkalmazott fény hullámhosszához kritikus lehet a fényszórás szempontjából. A fényszórást az esetek többségében a Rayleigh szórás törvényei írják le. A fény hullámtermészetéből adódik, hogy a töltőanyag részecskék közötti hullámtérben az interferencia eredményeként bizonyos területeken a hullámok kioltják egymást és a töltőanyag részecske egyfajta árnyékoló hatást fejthet ki. A funkcionális töltőanyag fejlesztéssel kapcsolatos kutatások világítanak rá, hogy a fogászati kompozitokban alkalmazhatunk olyan adalék anyagokat, melyek új funkciókat adhatnak vagy a meglévő tulajdonságokat képesek javítani. Tanulmányozva az irodalmat arany nanorészecskék polimerekben történő alkalmazására a fogászati alkalmazáshoz képest más aspektusban (nem antimikrobális hatás) találtunk adatot, miszerint megfelelő hullámhosszú fényvel, gerjesztett, arany nanorészecske termoplazmonikus és/vagy plazmon indukálta fotopolimerizációs képessége segítségével polimerizációt tudott kiváltani metakrilát és epoxi gyantákban. A fogászati kompozitok dimetakrilát gyantáinak polimerizációs nehézségeit és hatékonyságát ismerve, jutottunk el az arany nanorészecskék alkalmazásának ötletéhez, melyen keresztül a töltőanyag árnyékoló és a mátrix konverzióját csökkentő hatását kompenzálhatnánk a gerjesztett arany nanorészecskék termoplazmonikus és plazmon indukálta polimerizációs hatásával. A fogászatban jelenleg alkalmazott fotopolimerizációs technológia a kámforkinon

iniciátor, tercier-aromás-amin koiniciátor technológián és a fotoiniciáláshoz használatos fényforrásokon (többnyire nagy energiájú kék fény tartományban sugárzó LED-eken) alapszik. A mi elképzelésünkben szereplő arany nanorészecskék gerjesztéséhez a zöld fény tartomány szükséges. Ennek megfelelően a polimerizációhoz olyan iniciátort kerestünk, amely ugyan arra a zöld fény tartományra érzékeny, mellyel az arany nanorészecskéket gerjesztettük, és új fényforrást terveztünk, ami képes a megfelelő hullámhosszágú fénnel gerjeszteni (zöld LED) az új iniciátort és az arany nanorészecskét is.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Plazmon effektus

A felületi plazmon rezonancia a fémekben lévő a felülethez közel elhelyezkedő vezetési elektronoknak az elektromágneses tér segítségével gerjesztett hullámszerű mozgása, kollektív oszcillációja. Az elektronok oszcillációja elektromágneses teret hoz létre a részecskék körül, a részecske felszíne egyfajta energia tároló felületté alakul, mely egyrészt kibocsájtott fény formájában adja le gerjesztett energiáját, illetve hővé is alakítja azt (termo-plazmonikus hatás). A kibocsájtott fény hullámhossza rövidebb a gerjesztő fény hullámhosszánál. Ezt az elektromágneses sugárzást nevezzük felületi plazmonnak. A kibocsájtott fény frekvenciáját a részecske méretével, formájával, valamint a részecskét körülvevő közeg dielektrikus állandójának változtatásával lehet befolyásolni. Amikor több nanorészecskét alkalmazunk, az egymás közelében lévő részecskék plazmonjai kölcsönhatásba lépnek egymással egymás hatását is befolyásolhatják [15].

Megfelelő hullámhosszágú fénnel gerjesztett fém nanorészecske energiája egy részét *fény formájában bocsátja* ki a környezetébe, míg másik része elnyelődik a részecskében és *hőt fejleszt*. Mindkét folyamat szoros összefüggést mutat a részecske átmérőjével, és az átmérőnek a függvényében oszlik meg a részecske fénykibocsájtó és hőfejlesztő képessége. A 10 nm átmérő alatti szférikus részecskék inkább hőt fejlesztenek, míg a nagy 50 nm feletti részecskék fény formájában bocsájtják ki energiájuk nagy részét. Fontos lehet a nanorészecskék formája is. Mivel a plazmon létrejötte a felszíni elektronokhoz kötött a pálcászerű vagy lapos struktúrák (háromszög, korong, dupla korong) több hőt adnak le ugyanakkora térfogatú, *szférikus* nanorészecskékhez képest [16].

2.2. Plazmon effektus alkalmazhatósága fotopolimerekben

A plazmonok fénykibocsátó tulajdonságuknál fogva közvetlen környezetükre is hatásal vannak. Abban az esetben, ha a közeg, amelyben az arany nanorészecskéket elhelyezzük monomereket tartalmazó oldat bizonyított, hogy a felületi plazmon jelenségnek köszönhetően iniciátor alkalmazása nélkül is kiváltható benne polimerizáció. Ezt a hatást nevezzük *plazmon indukálta fotopolimerizációnak*. A kutatók úgy gondolják, hogy nem önmagában a kibocsátott fény közvetlen következménye a polimerizáció, hiszen ennek a sugárzásnak a mértéke kevesebb, mint 2 eV, mely nem elegendő direkt fotoiniciáláshoz. Úgy vélik, hogy metakrilátok esetében az iniciátor nélküli gyökös polimerizációhoz az arany nanorészecske felszínével kapcsolatba kerülő monomerral, a telítetlen vinil csoport helyén *elektrontranszfer segítségével* kialakuló kötés és aktiváció/gyökképződés szükséges. Az így létrejött *aranyhoz kapcsolt gyök* a következő lépésben képes egy másik monomert aktiválni és gyökös polimerizációt indukálni. Az arany részecske felszínén növekvő polimer rétegnek köszönhetően a részecskék által kisugárzott fény hullámhossza a kék tartományba csúszik (kék eltolódás). Ez jelentősen meghaladja a polimerizáció következtében a közeg fénytörés/dielektrikus állandó változás által okozott vörös eltolódást. Illetve az arany nanorészecske körüli polimer héj vastagodása a nanorészecskéket is képes egymástól távolítani ezáltal befolyásolni a részecske körül kialakuló polimer vastagságát. A plazmon indukálta polimerizációs folyamatoknál a termináció, ezáltal a nanorészecske körül kialakult polimer héj vastagsága függ a monomer keresztkötő hajlamától/típusától. A keresztkötések számának növekedésével csökken az esélye a terminációs molekuláris találkozásoknak, ez által a polimer réteg vastagsága nagyobb lesz, de hasonló hatása lesz a nanorészecske felszínén kialakuló gyökök koncentrációjának is [17, 18].

A gerjesztett arany vagy ezüst nanorészecskék *termo-plazmonikus hatása* is jól alkalmazható a polimerizációs folyamatok befolyásolására. Többen is tanulmányozták ennek a jelenségnek a működését, és megállapították, hogy egyetlen nanorészecske környezetében ismerve a nanorészecske méretét (sugár, átmérő) illetve a közeg (víz és polimerek) hőtani és dielektrikus állandóit kalkulálható és tervezhető a részecske környezetében bekövetkező hőmérséklet emelkedés. Illetve több nanorészecskét használva azok egymás hatását képesek felerősíteni, ezt hívjuk kollektív plazmon rezonanciának. Ez az erősítő hatás is tervezhető. Teoretikus modellek segítségével megállapították, hogy a nanorészecskék számától, méretétől, a gerjesztő fény polarizáltságától függően ez az erősítő hatás hogyan változtatható [19]. Mindezek eredményeként az arany nanorészecskék együttes alkalmazásának egy olyan tervezhető

viselkedésű struktúra lesz az eredménye, mely képes a környezetét megfelelő körülmények között a hőhatáson keresztül is befolyásolni.

A nanotechnológia tehát a termo-plazmonikus hatás kapcsán számos alkalmazási lehetőséget rejt magában, ilyenek például a kémiai katalitikus hatás kihasználása polimerizáció során vagy a fototermikus daganat terápia [18, 20].

Általában igaz, hogy a polimerizáció kinetikájára a hőmérséklet által lehet hatni, mivel hőmérséklet növelésével a polimerizálódó gyanta viszkozitása csökken, illetve a molekulák mobilitása fokozódik. Fogászati kompozitoknál, illetve kísérleti dimetakrilát gyantáknál vizsgálták a hőmérséklet növelés hatását a polimerizáció hatékonyságára. Elsősorban a konverzió vizsgálatára fókuszálnak a tanulmányok. Ebben a tekintetben hasonló megállapítást tettek, vagyis a kompozitok, kísérleti dimetakrilát gyanták magasabb kezdő, környezeti hőmérséklet hatására magasabb konverziós értéket érnek el a polimerizáció végén. Több tanulmány is hangsúlyozza, hogy a hőmérséklet polimerizációs hatékonyságra kifejtett kedvező hatása meghaladja a besugárzási intenzitás vagy az expozíciós/megvilágítás idő növelésének konverziót növelő hatását [21, 22, 23].

Ezüst nanorészecskék termo-plazmonikus post polimerizációs hatását korábban már tanulmányozták kísérletes dimetakrilát fotopolimerben. Itt kimutatták, hogy a fotokémiai úton polimerizált dimetakrilát gyanta a benne elhelyezett ezüst nanorészecskéknek köszönhetően amennyiben a már megkötött polimert a nanorészecskék plazmonikus gerjesztéséhez szükséges hullámhosszán újra besugározzák a részecskék által előidézett hőfejlődés képes a gyantában utólagosan a polimerizáció hatékonyságát növelni (konverziós értékek jelentősen emelkedtek) [24].

2.3. Fogászatban alkalmazott dimetakrilátok fotopolimerizációja

A dimetakrilát bázisú fogászati anyagok fotopolimerizációja során a fényérzékeny fotoiniciátor molekulából kialakuló szabad gyök a metakrilát csoport telítetlen kettős kötéseit felszakítva láncreakciót, szabadgyökös addíciós polimerizációt indít be. Ezt a folyamatot három fő elemi lépésre tagolhatjuk.

Iniciáció: Az UV illetve látható fény megfelelő hullámhosszúságú fotonja, alifás amin *akcelerátor/koiniciátor* jelenlétében, aktiválja a fényérzékeny *fotoiniciátor molekulát* (kámforkinont), mely a terciér aromás aminnal való reakció eredményeként gyököt, *aktiv centrumokat* képez, amelyek reakcióba lépnek a dimetakrilát monomerek végein található

elektronban gazdag telítetlen kettős kötésekkel (C=C). Az így létrejött *makroradikálok* láncnövekedésével folytatódik a polimerizáció [25, 26, 27, 6].

Propagáció: A makroradikálhoz addíciós reakcióval kapcsolódó nagyszámú monomer a polimer láncok növekedését eredményezi, melyek *háromdimenziós*, a szomszédos láncok között kialakuló *keresztkötésekkel* stabilizált *térhálós szerkezetet* formálnak. A folyamat során a kezdeti viszkozitás (gélszerű struktúra) növekszik, üvegesedés veszi kezdetét, melynek köszönhetően a molekulák mozgása lelassul, csökken a molekulák diffúziós sebessége, ami a polimerizációt lassítja [25, 26, 27, 6].

Termináció: A lánczárás szakaszában a láncnövekedés megáll, az aktív centrumok megszűnnek. Gyakran bimolekuláris terminációs reakció *rekombináció* történik, mely során a szabad gyököt tartalmazó molekulák kovalens kötéssel összekapcsolódnak, valamint a *diszproporcionálódás* fordul elő, ahol az egyik radikálból a béta hidrogén gyök a másik radikál aktív centrumával reagál [25, 26, 27, 6].

Az *Inhibitorok* (hidrokinon, a levegő oxigén tartalma) adott időre gátolhatják a folyamat elindulását, gyakorlatban a fogászati anyag felhasználás előtti polimerizációját. A *retarderek* (eugenol) a polimerizációs folyamatot lassítják [25, 26, 27, 6].

A polimerizációs folyamat kontrolját a szabadgyök képződés és elimináció sebessége határozza meg. A komponensek/összetevők aránya, a hőmérséklet és a besugárzott energia mennyisége az, amivel a klinikusok tudják befolyásolni a folyamat sebességét [28].

A polimerizáció folyamata a kezdetekben *kémiailag kontrolált* folyamat. Ez azt jelenti, hogy a propagáció és a termináció a monomer és a gyök utánpótlás által szabályozott. Ekkor még nem képződik annyi óriás molekula, ami a reakció közegének viszkozitását növelné és a résztvevő molekulák diffúzióját gátolná. A kialakuló térhálós struktúra hatással van az anyag tulajdonságaira, illetve a reakció kinetikára. Ahogy a reakció halad előre a konverzió és a keresztkötések/térháló sűrűsége is emelkedik. Kialakul egy végtelen hálózat, mialatt a gyanta viszkozitása folyamatosan növekszik, a molekulák mozgása/diffúziója korlátozódik, innentől a folyamat *diffúzió kontrol* alá kerül. Az első viszkozitás változás akkor következik be, amikor a viszkózus folyadék rugalmas gélszerű masszává alakul, amit *gélesedésnek* nevezünk. A gélesedési pont elérésekor a nagyobb növekvő polimer molekulák, mozgása korlátozódik, amíg a kisebb monomerek még szabadon mozoghatnak. Ebben a fázisban a bimolekuláris termináció esélye igen csekély. Az iniciáció által újabb növekedési centrumok még képződhetnek. A szabad gyök koncentráció ilyenkor még növekszik, a propagáció zavartalan. A polimerizáció

sebessége (R_p az egy másodperc alatt átalakult kettős kötések hányada) rapidan emelkedik, amit *autoakcelerációnak* nevezünk. A polimerizáció előrehaladtával a reakció sebessége eléri maximumát ($R_{p\ max}$), mely 5-20% konverziós értékeknél figyelhető meg. A viszkozitás tovább növekszik, már a kisebb molekulák mozgása is korlátozódik, a reakció sebessége rapidan csökkenni kezd, melyet *autodecelerációnak* hívunk. Végül bekövetkezik a *vitrifikáció/üvegesedés* amikor a rugalmas gélből kemény üvegszerű anyag jön létre. Ebben az állapotban, a polimerben a molekulák további elmozdulására már nincs lehetőség, a folyamat leáll. Ez a jelenség magyarázza, hogy tökéletes polimerizáció, ahol a polimerizáció hatásfoka (konverzió) eléri a 100%-ot, nem létezik [29].

2.4. Konverzió

A polimerizációs folyamat hatékonyságát a konverziós arányszámmal lehet jellemezni. Ez a szám/hányados (gyakran százalékban kifejezve) viszonyítja a polimerizáció után megmaradt telítetlen kettőskötések (elreagálatlan monomerek) mennyiségét a kiindulási, polimerizáció előtti telítetlen kettőskötések (kiindulási monomer) mennyiségéhez. Fontos adatnak számít a fogászatban alkalmazott dimetakrilát bázisú anyagok tulajdonságainak a leírásában. A konverzió szoros összefüggést mutat a polimer mechanikai tulajdonságaival [30, 31], polimerizációs zsugorodásával [32], kopásállóságával [33], és kioldódási tulajdonságával [34], továbbá a gyanta mérhető mikrokeménység értékeivel [35]. Szintén szoros összefüggést állapítottak meg a konverzió és a polimerizálódó gyanta mátrix *törésmutató* változása kapcsán is.

A polimerizáció folyamata alatt a gyanta *refrakciós indexe* növekszik. Ezt a monomer molekulák polarizálhatóságának csökkenésével (telítetlen kettőskötések felszakadásával és a polimerben kialakuló kovalens keresztkötések kialakulásával) és a közeg/gyanta zsugorodásának következtében a gyanta sűrűségének változásával, magyarázzák [36]. Egyes szerzők szerint a monomer összetételtől függetlenül, a töltetlen dimetakrilát gyanta törésmutatója lineárisan változik a konverzióval, valamint a mérhető refrakciós index/törésmutató a konverziótól és a hőmérséklettől is függ [37].

2.5. Fogászatban alkalmazott iniciátorok

Az 1972-ben Dart és Nemcek által beadott a kámforkinon/ tercier-aromás-amin szabadalom nagy lendületet adott a fogászati kompozit tömőanyagok fejlődésének is. Ennek az iniciátor-koiniciátor rendszernek köszönhetően megjelentek a fényrekötő tömőanyagok a fogászatban. Ezekben a tömőanyagokban a kámforkinon fény hatására (abszorpciós maximuma 468 nm)

gerjesztődik (triplett állapotba kerül) és kapcsolódik a tercier aromás aminnal, ami által együtt gerjesztett komplexet képeznek. A kámforkinon protont (hidrogént) vesz át a tercier aromás amintól aminek következtében mindkét molekula gyökké alakul. Ezek közül az alfa amino-alkil gyök indítja meg a polimerizációs folyamatot.

Annak ellenére, hogy ez a rendszer elfogadott a fogászatban, rendelkezik hátrányos tulajdonságokkal. A kámforkinon kis koncentrációban történő alkalmazás mellett is hatással van a kompozit/tömőanyag színére, sárgás belső elszíneződést okoz. Továbbá a kámforkinon egyik derivátuma/ bomlásterméke, az *α -diketon*, melynek abszorpciós maximuma a fény látható spektrumába esik és lehet felelős a tömőanyag idő előtti polimerizációjáért, mely a fogászati kezelőegység világítása alatt is bekövetkezhet. A gyártók igyekeznek kiküszöbölni ezeket a kedvezőtlen hatásokat, ezért új típusú fotoiniciátor rendszereket fejlesztenek [38, 6]. A kilencvenes évektől a fogfehérítés következményeként megnőtt az igény egészen világos színű fogászati tömőanyagok iránt. Ennek hatására kezdődtek meg más iniciátorok és olyan szinergista molekulák utáni kutatások, melyek lehetővé tették a belső elszíneződést okozó kámforkinon mennyiségének csökkentését, vagy akár a helyettesítését. A kilencvenes évek közepétől már elérhetőek voltak olyan tömőanyagok, melyekben új alternatív fotoiniciátor rendszereket alkalmaztak. A Lucirin® TPO (trimetil-benzoil-difenil-foszfinoxid), a PPD (fenil-propán-dion) melyet gyakran kámforkinonnal kombinálnak és egy új iniciátor az Ivocerin® (dibenzoil-germánium derivátum), melyet a rövidebb hullámhossz tartományra fejlesztettek ki. Az Ivoclar Vivadent cég szabadalma alapján csak a cég bizonyos termékeiben alkalmazható ez az iniciátor [6].

A fogászatban alkalmazott fotoiniciátor molekulák a fény megfelelő hullámhosszúságú tartományára érzékenyek, vagyis az ebből a tartományból érkező fotonok segítségével gerjesztődnek (kámforkinon) vagy fotolízis segítségével hasadnak gyökké (TPO, PPD). Tehát az alkalmazott fényforrás által kibocsájtott fény/sugárzás *emissziós spektrumának* tartalmaznia kell az iniciátor molekula gerjesztéséhez szükséges kritikus *abszorpciós tartományt*. Az emissziós és abszorpciós spektrumoknak átfedést kell mutatni.

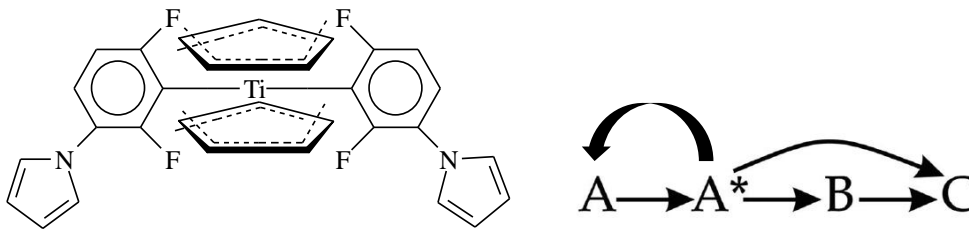
A fogászati kompozitok többségében alkalmazott kámforkinon abszorpciós spektruma a közeli UV-A tartománytól indul és a látható fény kék tartományában végződik az abszorpciós maximuma 468 nm. A jelenleg fejlesztett polimerizációs lámpák/egységek emissziós spektruma átfedést mutat ezzel az abszorpciós spektrummal.

2.6. Irgacure 784 iniciátor

A szabadgyökös addíciós fotopolimerizációhoz használható iniciátorok két nagy csoportba sorolhatók. A (Norrish) I. típusba tartozó vegyületekben/iniciátorokban egyik fontos alkotóelem a benzol gyűrű. Az iniciátor a foton abszorpció hatására gerjesztett állapotba kerül, majd a karbonil csoport, α szén kötés helyén a molekula kettéhasad. A benzoil gyök reagál a monomerrel és beindítja a polimerizációt. Az iniciátor maradék része tovább hasadhat, és újabb gyököt képezhet. Ebbe a csoportba sorolhatóak még az alfa hidroxil ketonok és a foszfin-oxidok. Az I.-es típusú iniciátoroknak nagyobb a foton abszorpció hatékonyságuk, ami által produktívabban képeznek gyököt valamint hatékonyabb lesz segítségükkel a polimerizáció [39, 40]. Az általunk használt, a fogászatban új típusú fotoiniciátornak számító Irgacure 784 molekula is ebbe a kategóriába sorolható.

A (Norrish) II. típusú fotoiniciátor működéséhez egy szinergista donor vegyületre (koiniciátorra) van szükség, hogy attól a foton-abszorpciót követően kialakult gerjesztett állapotú molekula hidrogént/protont, vagy elektront vonjon el, ezáltal a szinergista vegyület (alkil-amino) gyökké alakul, és beindítja a polimerizációt. Az amin vegyületek gyakran alkalmazott hidrogén donorok ilyen reakciók során. A fogászatban gyakori kámforkinon tercier-aromás-amin párosítás ebbe a kategóriába sorolható [41, 42]. A II. -es típusú fotoiniciálás lassúbb az I.-es típushoz képest (ahol a fény hatására a molekula hasadásával azonnal gyökök jönnek létre).

Az Irgacure 784 fotoiniciátor molekulát intenzíven tanulmányozzák és alkalmazzák holografikus adattárolásra alkalmas epoxi és metil-metakrilát fényérzékeny gyantákban [43, 44]. Ennek az iniciátornak az előnye, hogy nem csak az UV tartományban aktiválható, hanem a látható fény zöld spektrumában is, mely a kísérleteink szempontjából is jelentőséggel bír. Az Irgacure 784 működését Sabol és munkatársai is leírták epoxi gyantában (1. árba), ahol a molekula a foton abszorpciót követően első lépésben reverzibilis izomerizáción megy keresztül, ennek az izomernek (A^+) az abszorpció spektruma megváltozik, és idővel képes a molekula alapállapotába (**A**) visszatérni. Egy másik útvonalon azonban instabil diradikállá (**B**) és egy stabil aril vegyületté hasad. A vegyület izomerje (A^+) azonban képes egy harmadik útvonalon, feltehetőleg mátrix komponensekkel való reakciók útján, stabil transzparens vegyületté (**C**) alakulni. Sőt a diradikál is átalakulhat a stabil formává redukáló ágensekkel való reakció eredményeként [43].

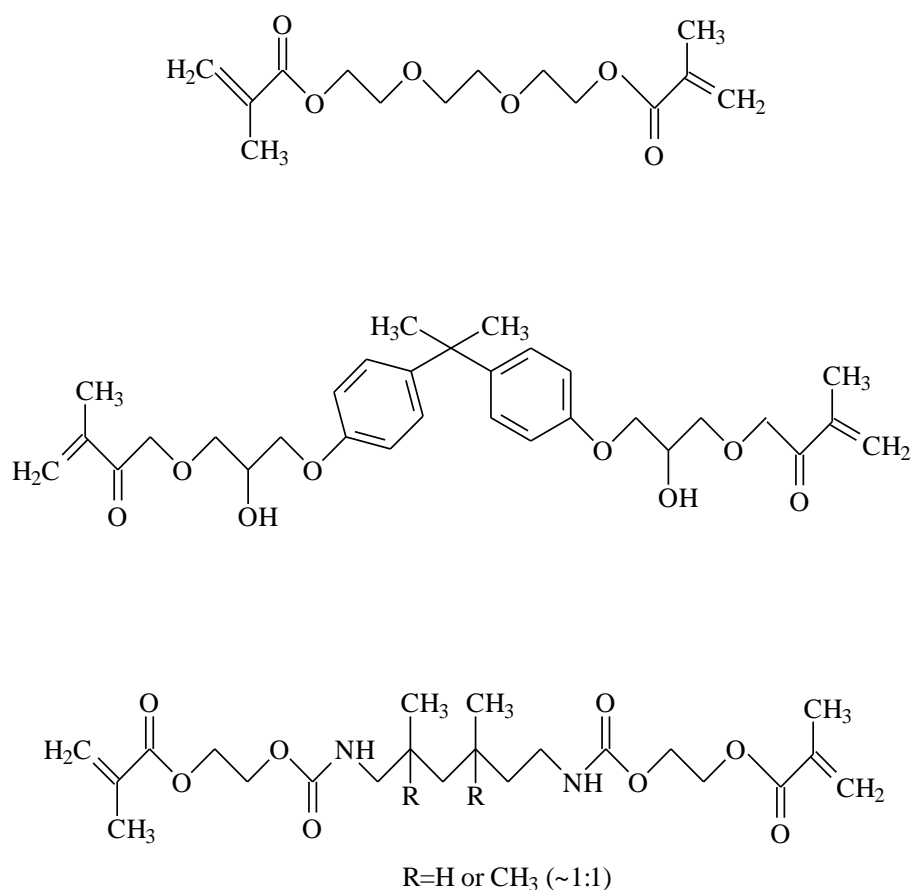


1. árba Irgacure 784 iniciátor ; Bisz(.eta.5-2,4-ciklopentadien-1-il)-bis(2,6-difluor-3-(1H-pirrol-1-il)-fenil) titán és radikállá alakulása (folyamatábra)

Lin és munkatársai kísérletes PMMA gyantákban alkalmazva az Irgacure 784 iniciátort megállapították, hogy a molekula számos átmeneti gyököt képez, melyek közül egyesek rekombinálódva új molekulákká alakulnak, míg mások aktív gyökként beindítják a fotopolimerizációt [44].

2.7. Fogászati kompozitokban gyakran alkalmazott dimetakrilát molekulák

Az általunk modellezni kívánt anyag olyan dimetakrilát rendszer, mely a mai fogászati kompozitok (esztétikus, műanyag bázisú tömőanyag) többségében megtalálható. Ezek a leggyakrabban alkalmazott oligomerek a biszfenol-A-glicidil-dimetakrilát (bisz-GMA), uretán-dimetakrilát (UDMA), trietilén-glikol-dimetakrilát (TEGDMA).



2. ábra A leggyakoribb kompozit mátrixalkotó monomerek (felülről lefelé haladva TEGDMA, bisz-GMA, UDMA)

A bisz-GMA volt az első dimetakrilát molekula, melyet 1956-ban szintetizáltak és Bowen 1962-ben alkalmazta az akkori legmodernebb esztétikus tömőanyag előállítására [45]. A molekula segítségével az abban az időben alkalmazott metil-metakrilát bázisú tömőanyaghoz képest sikerült kisebb polimerizációs zsugorodással, toxicitással és rigidebb szerkezettel rendelkező tömőanyag mátrixot előállítani. Ezt a molekulában található aromás gyűrűkkel, illetve a hidroxil csoportokkal kialakított, a molekula rotációját blokkoló, hidrogénhid kötésekkel magyarázzák. Ugyan akkor a molekula nagy mérete ($M = 512,6 \text{ g/mol}$) nagy viszkozitást ($\eta = 1369 \text{ Pa s}$) is kölcsönöz a gyantának, ami nehézséget okoz a tömőanyag anorganikus töltőanyag komponensének bevitelében. Ezt a problémát alacsonyabb viszkozitású monomerek hozzáadásával próbálják orvosolni. A leggyakrabban alkalmazott ilyen monomer a TEGDMA ($M = 286,3 \text{ g/mol}$, $\eta = 0,05 \text{ Pa s}$). Viszkozitást csökkentő hatása kedvezően hat a tömőanyag kezelhetőségére, növeli a konverzió mértékét a keresztkötések számát az által, hogy a polimerizáció kezdetén segíti a monomerek, iniciátorok mozgását. A TEGDMA azonban növeli a gyanta hidrofilitását és a polimerizációs zsugorodásának mértékét [46, 2]. Kedvező

sztereokémiájának köszönhetően a flexibilis TEGDMA jó konverziós képességeket mutat. Ehhez képest az aromás gyűrűket tartalmazó bisz-GMA molekula sokkal merevebb. Olyan kísérleti gyantákban, ahol a bisz-GMA arányát növelték a konverziós értékek csökkentek. Ugyan akkor a bisz-GMA arányának növelése nem jelenti a gyanta szilárdsági és keménységi mutatóinak csökkenését [47]. A bisz-GMA-ból felszabaduló biológiai, toxicitási kockázatot jelentő degradációs termék a Biszfenol-A (BPA) csökkentése érdekében bevezették (1974. Foster és Walken) az UDMA molekula ($M=470,0$ g/mol, $\eta = 10$ Pa s) használatát a kompozitok gyantájában. Ez a molekula rövid, az uretán kötésnek köszönhetően flexibilis láncsal rendelkezik, a mátrixnak szívósságot és alacsonyabb viszkozitást biztosít [2]. Az UDMA molekula alkalmazása azonban jobban zsugorodó és törékenyebb gyanta mátrixot eredményezhet.

2.8. Fénykibocsájtó diódák (Light Emitting Diode, LED) alkalmazása, története a fogászatban

A mai kompozitok jelentős része a látható fény kék spektrumának hatására polimerizálódik. Annak ellenére, hogy a polimerizációs egységek/lámpák működése változatos technológiákon alapul (kvarc-tungstén-halogén lámpák, lézerek, plazmaív lámpák, fénykibocsájtó diódák „Light Emitting Diode” LED-ek) a LED technológiát alkalmazó eszközök terjedtek el a fogászatban. A LED-ekre jellemző, hogy kicsi és energia hatékony világító testek. Ennek egyik praktikus következménye, hogy ezek a polimerizációs egységek tölthető akkumulátorról, vagy elemmel is működtethetőek (Li-ion, Ni-fém-hidrid).

A LED működése a félvezetők alkalmazásán alapul, melynek lényege, hogy a félvezetőkben az elektronok magasabb hőmérséklet hatására szert tehetnek akkora energiára, mely segítségével vegyiérték héjról/-sávból átugranak a mindössze pár elektrónvolt (<2 eV) távolságra lévő vezetési sávba, elektron lyukakat hagyva maguk után. Ebben az állapotban az anyag vezeti az elektromos áramot. Majd ezek a gerjesztett elektronok foton kisugárzása mellett visszatérnek eredeti állapotukba. A SiC (szilícium-karbid) első intrinzig, természetes félvezetőnél 1907-ben már igazolták, hogy feszültség hatására áram generálódik az anyagban, mely fénykibocsájtással jár (elektrolumineszcencia). A mai LED-ekben extrinzig félvezetőket alkalmaznak. Itt az anyag félvezető jellegét azáltal nyeri el, hogy célzott szennyezéssel, dopolással elektron donor vagy akceptor atomot juttatnak az eredetileg nem félvezető anyagba. Ennek a technikának a segítségével tervezhető N és P típusú félvezetőt lehet előállítani. A diódákban N-P félvezető párokat használnak. A félvezetők találkozásánál a határfelületeik között úgynevezett n-p

átmenet, egy vékony pár mikrométer vastagságú zóna alakul ki. Itt a többségi töltéshordozó koncentráció különbsége miatt töltések diffúziója indul meg.

A tértöltési zónában a többségi töltéshordozók rekombinálódnak, e közben fotont/fényt sugároznak és „elfogynak” ezért ezt a zónát/kiürített tartománynak nevezzük, ahol a helyhez kötött kisebbségi töltéshordozók az n oldalon pozitív a p oldalon negatív potenciált hoznak létre (diffúziós potenciál). A kiürített tartománnyal határos zónából a kisebbségi töltéshordozók áramát drift/sodródási áramnak nevezzük. Ha a diódát külső áramforrásra csatlakoztatjuk akkor nyitó és záró feszültség mellett a kiürített tartomány vastagságának szabályzásával a diffúziós áramot csökkenthetjük (a kiürített tartomány vastagszik), vagy feszültség növelésével exponenciálisan növelhetjük (kiürített tartomány vékonyodik). A vegyiérték sáv és a vezetési sáv közti energia különbség (tiltott zóna vastagsága) adja meg a kisugárzott foton hullámhosszát és egyben a kisugárzott fény színét. Ez az adott félvezetőre jellemző szín/érték.

A LED fényforrások fejlődésével 1971-re már sikerült a fogászati fotopolimerek polimerizációjához alkalmas, a megfelelő hullámhosszúságú kék fényt kibocsájtó LED egységet fejleszteni, de csak 1994-ben jelentek meg olyan LED-ek a piacon, melyek a kibocsájtott fény energiáját tekintve is megfeleltek a fogászati fotopolimerizáció követelményeinek (Gallium-Nitrid LED) [48, 49].

2.9. A fogászatban használt LED fényforrások előnyös tulajdonságai és fejlődésük

A LED-ek által kibocsájtott/ emissziós spektrum szélessége 5-20 nm. A keskeny emissziós spektrum, amennyiben az a polimerben található iniciátor abszorpciós spektrumával összhangban van, hatékony és gyors polimerizációt képes biztosítani. A fotoiniciátor technológia fejlődésével több alternatív fotoiniciátor együttes alkalmazására is egyre inkább van példa a fogászati fotopolimerekben, kompozitokban. Ennek megfelelően olyan LED fényforrások is rendelkezésre állnak, melyek több hullámhossztartományban, szűk emissziós sávokban a megfelelő energiával képesek fényt kibocsátani, ezeket több hullámhosszú (poliwave) LED-eknek nevezik [50].

A LED-eknek nagyon *jó az energiahatékonysága*. A p-n átmenetben kibocsájtott fotonok számának és a p-n átmenetben áthaladó töltéshordozónak a hányadosa által kifejezett érték sokat mondhat erről. A diódában alkalmazott félvezetők törésmutatója és a p-n átmenetben található közeg (levegő) törésmutatója közötti különbség, valamint a p-n átmenet egyedi tulajdonságai miatt számolhatunk foton veszteséggel, amelyet enyhít a LED diódákat körülvevő félgömb, vagy parabolikus formájú epoxi gyanta bevonat. További előnyös

tulajdonsága a LED fényforrásnak, a kedvező energiahatékonyság mellett *a hosszú élettartam* [50].

1994-ben a Nichia Corporation munkatársai által sikerült kék tartományban kisugárzó Gallium-nitrid LED-et fejleszteni. Ezt követően a LED-ek fogászati felhasználásának ötletét 1995-ben R.W. Mills a British Dental Journalnek írt levelében vetette először fel és javasolta, mint a jövőben alkalmazható alternatív fényforrás a kompozit tömőanyagok fotopolimerizációjára. Ehhez a levélhez a szerző egy egyszerű fotopolimerizációs tesztet is mellékelte, melyben egy kompozit minta polimerizációját mutatta be kék LED fényforrással 465 nm kibocsájtási maximummal. Innentől a fogászati LED lámpák töretlen fejlődése megindult. Számos szakirodalmi adat született ebben a témában, melyek a kompozitok fontos paramétereinek fenntartása érdekében a legoptimálisabb LED fényforrások fejlesztését tették lehetővé. Ilyen szempontból fontos anyagtani és fizikai tulajdonságok a polimerizációs mélység, a kisugárzott spektrum, a kisugárzott fény intenzitása, a kompozitok szilárdsági paramétere, keménység, konverzió, polimerizációs zsugorodási stressz, hőmérséklet növekedés polimerizáció közben, kompozitokban alkalmazott pigmentek polimerizációra kifejtett hatása, alternatív fotoiniciátorok polimerizálhatósága, a lámpa fényvezető végének átmérője, besugárzási idő és a LED-ek adhezívek citotoxicitására kifejtett hatása. Ezeknek a tulajdonságoknak és a LED fényforrások által kibocsájtott fénynek az egymásra hatását vizsgálva, a folyamatos fejlesztéseknek köszönhetően jutott el a fejlődés a mai legmodernebb LED fényforrásokig [50].

Az első generációs LED-ek 2000-ben jelentek meg a piacon. Műszaki értelemben ezekben a fényforrásokban 7-64 darab, többnyire 3-5 mm átmérőjű, tengely vagy síkbeli elrendezésű, epoxi gyantával bevont „single chip” LED-et alkalmaztak. Az akkoriban elfogadott kvarc tungstén-halogén lámpákhoz képest alacsony intenzitású fényforrások voltak (116 mW/cm^2). Ezek az eszközök a megszokott 20 másodperces polimerizációs idő alatt nem tudtak kellő hatékonysággal polimerizálni. 2001-ben már létezett olyan módosított LED polimerizációs egység, mely intenzitás tekintetében elérte a 400 mW/cm^2 értéket. A fénynyaláb fókuszálásával, fényvezető kónikus üveg csúcsok használatával javították az akkori LED fényforrások hatékonyságát. A LED-ek teljesítményének fokozódásával együtt járt a fogyasztott energia növekedése is. A korábbi Nikkel-Kadmium (NICad) elemek nagyobb teljesítmény elérésére nem voltak képesek [50,6].

A második generációs LED-ek megjelenését a LED chip iparág fejlődése hozta meg a több egységből álló fénykibocsájtó négyszögletes LED blokknak köszönhetően. Az első ilyen eszköz egy LED chipet tartalmazott, ami képes volt 1000 mW/cm^2 intenzitással sugározni. A

működéshez szükséges energiát már nikkkel metál hibrid elemekkel, a felületen összpontosuló fény mennyiségét kónikus üveg fényvezető végekkel biztosították. De volt olyan készülék is melynek a fejében helyezték el a LED chipet, fényvezető végződést nem használtak. Alkalmaztak speciális lencsét is a fényforrás felett, mely képes volt a fényt úgy fókuszálni, hogy annak intenzitása akár $d=8$ mm felületen is biztosította a kellő polimerizációt. Ekkorra már a sugárzás intenzitása elérte az 1200 mW/cm^2 -t és akár 10 mm átmérőjű felület polimerizációját is képes volt biztosítani [50, 6].

Az fogászati kompozitokban alkalmazott iniciátorok fejlesztésével olyan fényforrásokra is megnőtt az igény, mely a kámforkinon mellett alkalmazott alternatív iniciátorra is képes volt hatni. A duál vagy poli-vawe LED-ekben (harmadik generációs LED-ek) egy központi LED chipet több másik hullámhosszon sugárzó diódával vesznek körül. A sugárzás intenzitása itt eléri a $2200\text{-}3200 \text{ mW/cm}^2$ -t. Ekkora teljesítmény mellett a hő elvezetéséről is gondoskodni kell, ami ventilátorok vagy fémből készült tok segítségével valósították meg. A fejlődés következő lépcsőfokát olyan polimerizációs LED eszközök (negyedik generációs LED fényforrások) jelentették, melyek nem is kettő vagy három, hanem négy LED fényforrást tartalmaznak és ezek a LED-ek egymástól függetlenül, különböző kombinációban is, digitálisan szabályozva, működtethetők [50, 1].

Manapság a LED polimerizációs egység fejlesztésének fő irányai, egyrészt, hogy spektrálisan megbízható, konzisztens fényt kibocsájtó eszköz legyen. Másrészt a fényvezető végek teljes felszínének megfelelően egyforma besugárzást tudjon az eszköz biztosítani. Továbbá az eszközök hordozhatóságát és hosszabb üzemmódját fontos biztosítani, amit a lítium alapú energiatárolók fejlesztésével érhetnek el. Említést érdemel még a nagy energiájú LED-ek alkalmazása mellett a személyzet kék fény ártalomnak való kitettsége, illetve a szájúreg potenciális sérülés veszélye a megvilágítás közben termelődő hő miatt. A mai nagy energiájú LED fényforrások fény intenzitása elérheti az 5000 mW/cm^2 vagy nagyobb értéket, ami mellett már valóban, alkalmazás közben komoly védelmet kell a szem és a légyrészek/szájúreg számára biztosítani (kofferdam izolálás és védőszemüveg használata) [51].

2.10. Fogászati kompozitok (és laboratóriumi kompozit gyanták) mechanikai tulajdonságai; szilárdság keménység, viszkozitása és ezek molekuláris háttere

Fogászati kompozitok fejlesztése kapcsán az egyik legfontosabb szempont, hogy a tömőanyag a rágáskor keletkező terhelésnek ellenálljon. A terhelő erők hatására a tömőanyag alakváltozást, deformációt szenved. Az anyag terhelésre adott válasza, viselkedése akkor a legideálisabb, ha

a tömőanyagot körülvevő természetes fogszövetekhez (zománc és dentin) hasonló mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik. A mechanikai tulajdonságok közül a *rugalmassági modulus* az egyik leginkább használt referencia érték, mely a zománc esetében 40-90 GPa, a dentinben 11-20 GPa. Ehhez képes a mai tömöríthető kompozitok 4-20 GPa, a folyékony kompozitok 2-9 GPa rugalmassági modulus értékeket mutatnak. A hajlítószilárdsági adatok a folyékony kompozitok esetén 67-181 MPa, míg a tömöríthető kompozitok esetén 76-132 MPa [2].

Egy tömőanyag *szilárdsága*, az a tulajdonsága, mely megmutatja, hogy az anyag mennyire képes a terheléssel/rágóerőkkel szemben ellenállni alakváltozás, vagy végzetes sérülés nélkül. A laboratóriumi anyagvizsgálat során a kapott értéket sok tényező, mint például a hőmérséklet, a próbatest geometriája, a gyártás módja, külső belső defektusok jelenléte befolyásolhatják. A szilárdsági vizsgálatoknak több módja létezik, melyek kivitelezését standard ISO szabványok írják le. Ismertebb szilárdsági vizsgálatok a hajlítás, nyomás, szakítás, nyírás [52]. Laboratóriumi viszonyok között is nehéz a terhelés körülményeit egyértelműen biztosítani, ami a szájüregben még inkább érvényes, hiszen a bonyolult állkapocs mozgások, illetve a fogak anatómiája miatt egy adott terhelés kiszámíthatatlan módon válik szakító vagy nyíró jellegűvé, még ha az eredetileg nyomó típusú/irányú volt. A legjobb az, ha az anyagot a legmagasabb mechanikai kihívások szerint vizsgáljuk. Ebből a szempontból a kompozitok tesztelése gyakran szakító módban történik. Mivel a szakító vizsgálatok során a legnehezebb a terhelést kontrolálni, gyakran hajlító vizsgálatokkal helyettesítik. Több összefoglaló tanulmány foglalkozik azzal, hogy a laboratóriumi tesztek milyen összefüggést mutatnak a valóságban a tömések sikertelenségéhez vezető törések, a rágófelszíni kopás és a tömés széle mentén kialakuló marginális hibák között. Ezek az összefoglaló elemzések egyetértenek abban, hogy koreláció a K_{IC} (törési ellenállás) és a klinikai törés, valamint hajlító szilárdság és a kopás között van [53, 54].

A fogászati kompozitok összetett szerkezetében az egyes összetevők mechanikai tulajdonságokra kifejtett hatása szerteágazó. A mi vizsgálataink elsősorban a kísérleti kompozit gyanta/mátrix mechanikai vizsgálataira korlátozódtak, ezért itt az összetevők/monomerek elsősorban a mátrix mechanikai tulajdonságaira kifejtett hatásait elemezzük.

Az első fontos szempont, hogy a kompozit gyanták többféle dimetakrilát monomer együttes polimerizációjának eredményeként alakulnak ki. Ebből következik, hogy a polimerizált mátrix heterogén szerkezetet mutat és különféle molekuláris defektusokat hordoz. Ilyen defektusoknak számítanak a függő oldalcsoportok és láncok, hurkok és átkereszteződések. Továbbá a bonyolult gyökös polimerizáció eredményeként a gyanta lokális strukturális eltéréseket

mutathat, vagyis kevésbé keresztkötött mátrixban sűrűn keresztkötött szuszpendált mikrogél agglomerációkat tartalmazhat, melyek kedvezőtlenül befolyásolják a gyanta, például ütőszilárdságát [55].

A dimetakrilátok kémiai felépítésének hatását a gyanta mechanikai tulajdonságaira direkt és indirekt csoportba soroljuk. A *direkt* hatás a molekulát felépítő kémiai csoportoknak a hatása a polimer tulajdonságaira. Meghatározza a teoretikus és fizikai keresztkötés sűrűségét. Az *indirekt hatás* alatt a molekula szerkezetnek a konverziót, a tényleges keresztkötések sűrűségét, a polimer szupramolekuláris szerveződését befolyásoló hatást értjük [55].

Az első szempont az *alkotó monomerek molekuláinak hossza*, mely meghatározza a keresztkötések sűrűségét. Minél kisebb távolságra vannak egymástól a kettős kötések a polimerben, annál nagyobb lesz a keresztkötések sűrűsége. Minél nagyobb a keresztkötések sűrűsége, annál kisebb esély lesz a polimer molekulák reorganizációjára, mert a keresztkötések gátolják a polimer láncok rotációját. A rugalmassági modulus értéke ilyenkor növekszik, csökken a gyanta rugalmassága rigidebb anyag lesz a végeredmény [56]. A monomer hajlékonysága rugalmassága is fontos tulajdonság alapvetően meghatározza a térháló rugalmasságát. Az alifás szénlánc vagy az oligo-éter csoportok hajlékonysága rugalmasságot kölcsönöz, ugyan akkor az aromás és ciklo-alifás gyűrűk rigidebb struktúrát fognak eredményezni.

A dimetakrilátok *fizikai keresztkötéseit* hidrogén kötések alkotják. Ilyenkor a H atom két nagy elektronegativitású atom között (Fluor, Oxigén és Nitrogén) létesít kapcsolatot. Előfordul, hogy a (C-H) hidrogén kötés is létrejön, de ezt elsősorban aromás gyűrűk szénatomjainál tapasztalják. Dimetakrilátok esetén számos lehetőség van hidrogén kötés kialakítására. Ilyen szempontból a hidroxil csoportoknak, valamint a molekula vázában elhelyezkedő uretán, észter és éter kötéseknek lesz jelentősége. A keresztkötés sűrűsége elsősorban a gyanta viszkozitását befolyásolja. A Bisz-GMA molekula viszkozitása magas, 700-1300 Pa s között változik, a hidroxil csoportok jelenlétének köszönhetően. Ellenben a kis molekulájú TEGDMA mely proton donor, hidroxil csoportban szegény molekulaszerkezettel rendelkezik, alacsony viszkozitás értékeket mutat 0,05 Pa s. Hasonlóan a Bisz-EMA monomerhez, mely szerkezetében nagyon hasonlósít a Bisz-GMA-ra azzal a különbséggel, hogy OH- funkciós csoportot nem tartalmaz, és ez által szintén jóval alacsonyabb viszkozitással rendelkezik (0,9 Pa s) [55,56].

2.11 Célok megfogalmazása

Munkánk célja, hogy olyan kísérleti dimetakrilát bázisú fotopolimert/ fényrekötő gyantát állítsunk elő, melyben elosztatott arany nanorészecskékhez kötött felszíni plazmon rezonancia kémiai és fizikai tulajdonságokra kifejtett hatásán keresztül tanulmányozzuk a polimerizációs folyamatokat és azok hatékonyságát azért, hogy a fény terjedésének útjában álló töltőanyag árnyékoló hatását és a hozzá kapcsolt fény intenzitást csökkentő hatásokat a későbbiekben kiküszöbölhessük. Ennek érdekében az arany nanorészecskék gerjesztéséhez zöld tartományban sugárzó LED fényforrást készítettünk, illetve új zöld fényre érzékeny fotoiniciátort (Irgacure 784) alkalmaztunk. Munkánk első fázisának célja az volt, hogy tanulmányozzuk az arany nanorészecskék nélküli gyanta kémiai tulajdonságait; reakciókinetika, polimerizációs hatékonyság, kioldódás, sűrűség, valamint mechanikai tulajdonságait; keménység, nyomó-, hajlítószilárdságát és diametrális szakítószilárdságát. A további célunk ezt követően az volt, hogy az arany nanorészecskék termoplazmonikus hatását megfigyeljük a kísérleti gyantában. Vizsgáltuk az optimális arany koncentrációt és besugárzási intenzitást melyhez figyeltük a konverzió és a mechanikai paraméterek változását, valamint monitoroztuk a törésmutatót. Továbbá megfigyeltük az arany nanorészecskék jelenlétét és eloszlását a mintákban.

3. Anyag és módszer

3.1. A kísérleti gyanták előállítása

A kísérleti gyanta mátrix előállításához biszfenol A glicidil-dimetakrilát (Bisz-GMA) (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA), trietilén-glikol-dimetakrilát (TEGMA) (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA) és diuretán-dimetakrilát (UDMA) (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany) sorrendben 21,4: 25,4: 53,3 m/m% arányú keverékét alkalmaztuk, amelyben 2 m/m % arányban Irgacure 784 (BASF Hungary Ltd., Budapest, Hungary) fotoiniciátort kevertünk. Az extrakció során High Performance Liquid Chromatography (HPLC) tisztaságú dimetil-formamidot (DMF) (Sigma-Aldrich Chemie, GmbH, Steinheim, Germany) alkalmaztunk. Az anyagokat további tisztítás nélkül használtuk.

3.2. A mintaelőállítás során használt polimerizációs egység leírása

A munkánk során a minták polimerizációját külön, erre a célra általunk egyedileg készített készülékkel végeztük. A zöld LED fényforrás (MegaLED 3 W, Hungary) emissziós tartományának maximuma 531 nanométernél volt. Az emissziós spektrum szélessége a maximum érték felénél 32 nm (3. ábra). A megvilágító egységet úgy terveztük, hogy egy 3cm x 3cm felületet megfelelően be tudjon világítani. Ennek érdekében egy négyzet átmetszetű, mindkét végén nyitott a belső felszínén a homogén fénynyaláb előállítása érdekében felületkezelt, fényvezető csövet rögzítettünk a fényforrás alatt. A fényforrás optikai spektrumát száloptikás spektrofotométer (Ocean Optic, USB 650, US), az intenzitását intenzitás mérő (ThorLabs, PM 100, US) segítségével határoztuk meg. A kissugárzott fény spektrális intenzitás eloszlását spektrométerrel (EKO Instruments, LS-100, Japan) vizsgáltuk. A fotoiniciátor elnyelési spektrumát toluolban, UV-látható fényben, Agilent Cary 60 spektrofotométerrel (Agilent, Santa Clara, CA, USA) 1.00 centiméteres optikai hosszal rendelkező kvarc küvettában mértük, melyben 3 cm³ oldatot vizsgáltunk.

3.3. A minták előállítása

A mintákat teflon öntőformákban gyártottuk, a megvilágítás irányából az oxigén inhibíció megakadályozása érdekében, fényáteresztő poliészter csíkkal fedtük. A megvilágítást 30 másodpercig végeztük az általunk gyártott speciális zöld LED fényforrással, melynek intenzitását 0.7, 1.0, 1.2, 1.4, 2.0, 4.0 és 6.0 mW/cm² értékeken alkalmaztuk az egyes mintasorok esetén.

3.4. A gyanta sűrűségének, kioldódásának és duzzadásának vizsgálata

A megkötött próbatetek *sűrűségét* piknométerrel határoztuk meg 25°C-on médiumként vizet használtunk. A *duzzadási vizsgálatokhoz* minden alkalmazott megvilágítási intenzitás mellett (0.7, 1.0, 1.2, 1.4, 2.0, 4.0 és 6.0 mW/cm²) három próbatestet használtunk. A vizsgált próbatesteket egy héten át 25°C-on desztillált vízben tároltuk, amíg azok el nem érték az egyensúlyt. Ezt követően a próbatesteket szárazra töröltük és azonnal megmértük a tömegüket. A *kioldódás vizsgálatok* esetén 24 óra elteltével a leggyártott mintákat tömegmérés után egy éjszakára, dimetil-formamidban (DMF), Soxhlet típusú extraktorba helyeztük. Ez után az extrahált mintákat vákuumban 50°C-on 2 napig szárítottuk, végül tömegüket ismét lemértük.

3.5. A különböző fény intenzitások mellett előállított kísérleti gyanták polimerizációs kinetikájának vizsgálata Raman spektroszkópiával.

A Raman spektrumokat (Ocean Optics QE 6500, US) spektrofotométer segítségével rögzítettük. A fényforrás egy 785 nm-es hullámhosszon működő CW (Continuously operated Wave) lézer volt, mivel ez az érték a fotoiniciátor abszorpciós tartományán kívül esett, így a lézer fénye nem befolyásolta a fotopolimerizációs folyamatot. A vizsgálatot polisztirolon küvetében végeztük (ebbe helyeztük a folyékony monomert). A spektrumokat polimerizáció előtt és után is felvettük. Kiegészítés képpen a polimerizációt in situ is vizsgáltuk. A minták megvilágítása közben másodpercenként rögzítettünk Raman spektrumokat, mely lehetővé tette a polimerizáció kinetikájának analizését is a különböző intenzitások (0,7-10 mW/cm²) mellett. A lézert a küvetta közepére fókuszáltuk, aminek köszönhetően az adatokat a minta belső volumenéből és nem a felszínéről gyűjtöttük. A polimerizációt/megvilágítást 250 másodpercig végeztük azért, hogy a polimerizálódó anyag frontja biztosan elérje a Raman fényforrást. A mérések alapján elkészített ábrákat (szerkezet és konverzió) OriginPro 8.0TM szoftver segítségével készítettük.

3.6. Vickers mikrokeménység mérés

A 2 mm vastag és 10 mm átmérőjű minták gyártását a minták előállítása, 3.3 vázlatpontban leírt módon végeztük, vizsgálat előtt 24 órán át szobahőmérsékleten (25°C) tároltuk. Minden alkalmazott intenzitás mellett 3 mintát készítettünk és 5 mikrokeménység mérést végeztünk mintánként. A keménységmérés során a mikrokeménység mérő berendezés (Buehler Vickers Microhardness, Micromet 5103, US) segítségével 100g terhelést alkalmaztunk 20 másodpercen keresztül. Ezzel a vizsgálattal (ahol a keménység értéke felvette maximumát) a polimerizáció során alkalmazott optimális fényintenzitást határoztuk meg. Az ezt követő mechanikai vizsgálatok próbatestjeit, a kiválasztott intenzitás értéken polimerizáltuk/gyártottuk.

3.7. Diametrális szakítószilárdság mérés

A polimerizálatlan gyantát teflon öntőformába helyeztük és fényáteresztő poliészter fóliával fedtük. A minták megvilágítását 1,4 mW/cm² intenzitású zöld LED fényel végeztük 30 másodpercig. Az előállított cilindrikus minták vastagsága 3 mm, az átmérője 6 mm volt. A diametrális szakítószilárdságot (INSTRON 5544, US) univerzális tesztberendezéssel végeztük. A tesztek során 2 kN-os erőmérő cellát használtunk a keresztfej sebessége 1 mm/min volt. A

diametrális szakítószilárdságot (δ) annál a mért maximális nyomó terhelésnél (F) kalkuláltuk ($\delta = \frac{2F}{hd\pi}$), melynél a minta eltört (h a minta magassága, d a minta átmérője π állandó: 3.14).

3.8. Hajlítószilárdság mérés

A mérést Univerzális tesztberendezésben végeztük (INSTRON 5544, US) 100N-os erőmérő cellát alkalmaztunk, 1mm/min keresztfej sebességgel. Az alátámasztási pontok távolsága 18 mm volt. A hárompontos hajlító próbatestek/hasábok 25 mm hosszúak és 2mm x 2mm keresztmetszetűek voltak. A gyártás során 1,4 mW/cm² intenzitású zöld LED fényel világítottuk meg a mintákat 30 másodpercig. A mintákat teflon öntőformában poliészter csíkkal fedve állítottuk elő, és 24 órán át szobahőmérsékleten tároltuk a mérések előtt. A hajlítószilárdság és rugalmassági modulus adatokat MSZ EN ISO 178 szabvány szerint számítottuk.

3.9. Nyomószilárdság mérés

A méréseket univerzális tesztberendezés segítségével (INSTRON 8874, High Wycombe, UK) 25 kN-os erőmérő cellával 1 mm/min keresztfej sebességgel végeztük. A 15 darab (n=15) cilindrikus próbatest mindegyike 6 mm magas és 3 mm átmérőjű volt. A mintakészítés során 1,4 mW/cm² intenzitású zöld LED fényt alkalmaztunk 30 másodpercig.

3.10. Arany nanorészecskével töltött kísérleti kompozit előállítása

A fényrekötő gyanta mátrix Bisz-GMA, TEGDA, UDMA monomereket 21.4: 25.4: 53.3 m/m% arányban, továbbá 0.5 m/m% Irgacure 784 (IRG) fotoiniciátort tartalmazott. A különböző mérések során készített próbatesteket azonos körülmények között fénytől elzárva tároltuk szobahőmérsékleten. Az 5 nm átmérőjű szférikus, dodekántiollal funkcionizált arany nanorészecskékből (AuNP), (Nanoprobes Ink., Yaphank, NY, USA) 1 mg/ml koncentrációjú törzs oldatot készítettünk HPLC grádusú toluol (VWR International LLC, Debrecen, Hungary) segítségével. Ebből a törzsoldatból meghatározott mennyiséget kevertünk a kimért UDMA monomerhez azért, hogy különböző arany nanorészecske koncentrációjú kísérleti kompozitokat tudjunk előállítani (1. táblázat). A nanorészecskéket ultrahangos fürdő segítségével oszlattuk el egyenletesen a gyantákban. A mintákból ezt követően 55°C-on, 3 mbar nyomáson rotációs vákuum desztillációs berendezés (Heidolph Hei-VAP Precision, Heidolph, Schwabach, Germany) segítségével a konstans tömeg eléréséig a toluolt eltávolítottuk.

Minta megnevezése	Au NP tartalom (m/m%)
Referencia (Ref)	-
Au1	0.0208
Au2	0.0416
Au3	0.0833
Au4	0.1665
Au5	0.3330
Au6	0.6660

1. táblázat *Aranytartalom a vizsgált mintákban*

3.11. Arany nanorészecskéket tartalmazó kísérleti kompozit gyanták polimerizációs folyamatainak vizsgálata Felületi Plazmon Rezonancia (Surface Plasmon Resonance imaging; SPRi) és Elipszometria segítségével

A fotopolimerizációs folyamatot a törésmutató változás mérésén keresztül tanulmányoztuk, melynek segítségével meghatározható volt az optimális arany nanorészecske koncentráció. A különböző arany nanorészecske koncentrációval rendelkező kompozitok polimerizáció közbeni törésmutató változását egyedileg épített Felületi Plazmon Rezonancia Imaging (SPRi) berendezés segítségével mértük [57]. A kompozitok polimerizációjára a korábban használt zöld LED fényforrást használtuk három intenzitás érték mellett ($P=1,0 \text{ mW/cm}^2$; $1,4 \text{ mW/cm}^2$; $2,0 \text{ mW/cm}^2$). A készülék Kretschmann optikai konfigurációval alkalmazott 680 nanométeres szuper lumineszcens/lumineszkáló fényforrással és 1 megapixelles charge-coupled device (CCD) 25° fokos beesési szögű kamerával működött. A berendezésben a fényforrás és a kamera pozíciója fix, a prizmatartó platform elfordítható, hogy pásztázzuk és megtaláljuk a felületi plazmon rezonancia (SPR) csúcsok inflexiós pontját azért, hogy maximalizáljuk a készülék érzékenységét. A mérések során nem volt mozgó alkatrész a berendezésben. Az SPRi berendezés alapvetően vizes közegben történő vizsgálatok elvégzésére tervezték. Szükséges volt ezért a berendezést újra kalibrálni a polimerekre jellemző, a mi kísérleti polimer bázisú kompozitjaink, magasabb refraktív index/ törésmutató értékeinek detektálhatósága érdekében. Anyagainkat SPRi chip felületén vizsgáltuk, mely 50 nm vastag arany bevonatot tartalmazó üveg szubsztrát/ lapka (Mivitec, Germany). A mérések során a lapkára helyezett mintát transzparens poliészter csíkkal fedtük. A refraktív index változását a besugárzás alatt folyamatosan nyomon követtük. A kísérleti kompozitok SPRi regisztrátumai időben relatív törésmutató változást mutatnak. Az SPRi vizsgálatok természetéből fakadóan az egy adott

chipen, adott időben mért mintapárok kinetikai görbéi vethetőek csak össze egymással. Az SPRi mérések közül ott, ahol a refraktív index változása a legnagyobb volt, két mintát/kompozitot választottunk ki a további vizsgálatokra (Au1, Au2). Az SPRi mérésekkel párhuzamosan az összes mintának (referencia gyanta/Ref, Au1-Au6) megmértük polimerizáció előtt és után a törésmutatóját ellipszometria segítségével (Woolam M-2000DI, Lincoln, NB, USA). A mérések során természetesen ugyan azt a fényforrást használtuk adott intenzitás értékek mellett az SPRi és az ellipszometria esetében is. Az ellipszometriával nyert adatok segítségével normalizáltuk az SPRi kinetikai görbéket és meghatároztuk a minták abszolút törésmutató változását. A besugárzás ideje 180 másodperc volt valamennyi minta esetén. A mintáknál bekövetkező legnagyobb törésmutató változást 120-135 másodperces besugárzási intervallumban tapasztaltuk. Az ellipszometriás mérésekhez kompozitonként és intenzitásonként 5 mintát, az SPRi mérések során 3 mintát vizsgáltunk.

3.12. A plazmon effektus és az arany nanorészecskék (AuNPs) diszperziójának/eloszlásának vizsgálata Optikai Fényáteresztő Képesség és Transzmissziós Elektron Mikroszkópos analízis segítségével

Az SPRi mérések eredményei alapján kiválasztott két mintát (Au1, Au2) vizsgáltunk kísérleteinknek ebben a fázisában. A minták optikai fényáteresztő képességének vizsgálatához a kiválasztott arany nanorészecskéket tartalmazó polimerizálatlan kompozitokat, és az arany nanorészecskéket toluolban szétoszlatva tartalmazó mintákat spektrofotométer (Shimadzu UV-3600, Kyoto, Japan), míg a fényforrás spektrális intenzitás eloszlását spektrométer (EKO Instrument, LS-100, DE Haag, Netherlands) segítségével vizsgáltuk. A mért értékeket a referencia gyanta értékeire normalizáltuk. A minták besugárzására az eddigiek során alkalmazott, általunk előállított fényforrást használtuk (Megaled. 3W green power LED, Budapest, Hungary). A fényforrás optikai spektrumának a meghatározásához száloptikás spektrofotométert (Ocean Optics, USB 650, Dunedin, FL, USA) alkalmaztunk.

Az arany nanorészecskék elemanalízisét és eloszlását a polimerizált gyantákban Bruker's EDS (Energy Dispers Spectroscopy) rendszerrel ellátott Transzmissziós Elektronmikroszkóp (TEM, Jeol-2000FX-II, Tokyo, Japan) segítségével vizsgáltuk. A TEM vizsgálatához a mintákat ultramikrotómmal (LKB Ultratome 4801A Stockhom-Bomma, Sweden) vágtuk az arany nanorészecskéket tartalmazó polimerizált mintákból. A szeleteket rézhálóra úsztattuk, és 200kV gyorsító feszültség mellett vizsgáltuk.

3.13. Diametrális Szakítószilárdság és polimerizációs hatékonyság mérése

A referencia gyanta és az arany tartalmú (Ref, Au1, Au2) kompozit próbatesteket teflon öntőformában gyártottuk, az oxigén inhibíció megakadályozása miatt a megvilágítás irányából fényáteresztő poliészter szalaggal fedtük. A besugárzás időtartama 30 s volt. A polimerizációra a korábban leírt általunk készített zöld LED fényforrást használtuk 1.0 mW/cm^2 , 1.4 mW/cm^2 , 2.0 mW/cm^2 intenzitásokon. A polimerizációt sötét szobában végeztük. Az előállított cilindrikus próbatestek 3mm magassággal és 6mm átmérővel rendelkeztek. A legyártott próbatesteket a mérések előtt 24 órán át szobahőmérsékleten tároltuk. A referencia gyantából (Ref) és a két arany nanorészecskét tartalmazó (Au1, Au2) kompozitból intenzitásenként 10 próbatestet gyártottunk. A diametrális szakítószilárdság méréseket univerzális tesztberendezéssel (INSTRON 8874, High Wicombe, UK) végeztük. Az alkalmazott erőmérő cella 25kN, a keresztfej sebessége 1.00 mm/min volt. A DTS adatokat MSZ EN ISO 604:2003 szabvány szerint kalkuláltuk (lásd 3.7. vázlatpont anyag és módszer fejezet).

A polimerizáció hatékonyságát (DC) Raman Mikroszkóppal a próbatestek különböző mélységeiben tanulmányoztuk. A minták ($n=3$) paraméterei megegyeztek a diametrális szakítószilárdság mérésre használt próbatestek paramétereivel. A vizsgálatra konfokális Raman spektroszkópot használtunk (Horiba LabRam HR Evo, Palaiseau, France). Egy adott minta felszínén 6 mérést végeztünk különböző pontokon. A vizsgálatokhoz 633 nanométeres lézer gerjesztő fényt alkalmaztunk, 20 másodperces mérési és 10 másodperces akkumulációs idővel. A gerjesztő sugarat a minták felszínére fókuszáltuk 10x-es lencsével, miközben 600 réteg/mm értékkel mértünk. A lézer intenzitását 1 mW alá redukáltuk a felszínen, hogy megelőzzük a minta sérülését vagy fény indukálta átalakulását. A Raman spektrométer szoftverébe beépített algoritmus segítségével a spektrumok alapvonalát korrigáltuk. Majd normalizáltuk és Gauss görbékkel illesztettük, hogy megkapjuk a Raman csúcsok paramétereit. Az illesztés és kalkulációs hibahatár a vizsgált csúcsok és értékeik, valamint a konverziós értékek becslése estén 0.5-1 % volt. A konverziót az alábbi egyenlet alapján számoltuk.

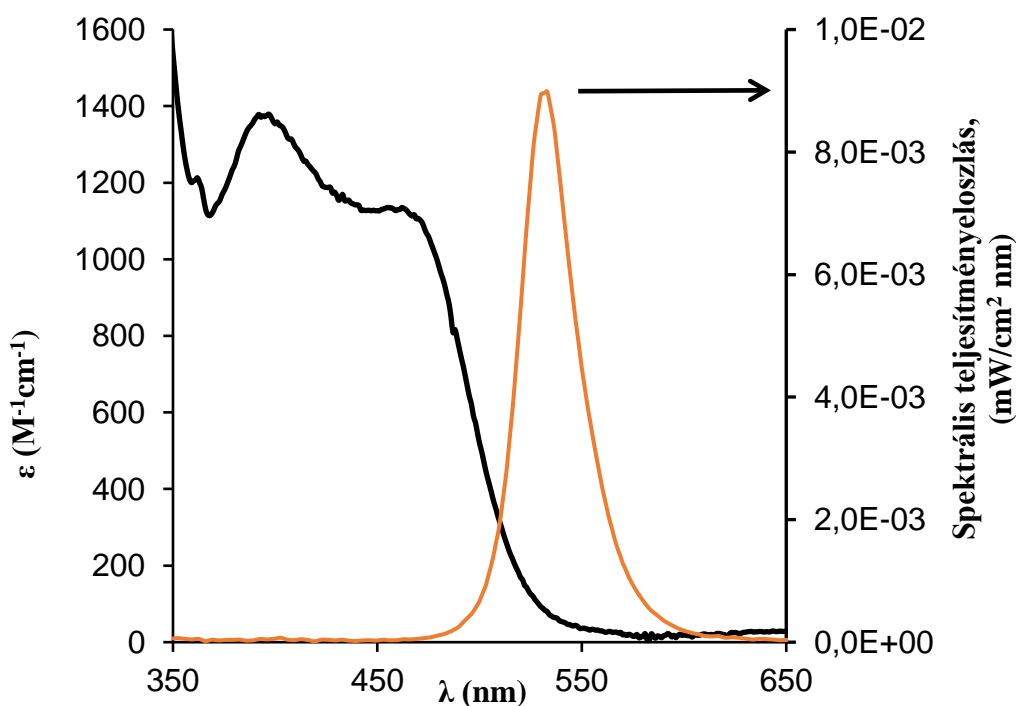
$$DC (\%) = 100 \times \left[1 - \left(\frac{\frac{I_{2 \text{ polimerizált}}}{I_{1 \text{ polimerizált}}}}{\frac{I_{2 \text{ polimerizálatlan}}}{I_{1 \text{ polimerizálatlan}}}} \right) \right] \quad (1)$$

Ahol I_1 és I_2 megfelelnek az 1610 cm^{-1} és 1640 cm^{-1} hullámszámoknál található intenzitás csúcsoknak [58].

A diametrális szakítószilárdság és konverziós adatok statisztikai analízisét Student t próbával, SPSS 17.0 szoftverrel (IBM, Armrok, NY, USA) végeztük. A tesztek pontosságát 0.05 szignifikancia értéken állítottuk be. A Kolmogorov-Smirnov teszt szerint az adatok normál eloszlást mutatnak. A Bartlett szórás teszt alapján a variancia a csoportok között azonos.

4. Eredmények

4.1 Irgacure 784 fotoiniciátor abszorpciós spektrum zöld LED fényforrás spektrális teljesítmény eloszlás analízise



3. ábra Toluolban feloldott Irgacure 784 fotoiniciátor abszorpciós spektruma az UV-látható fény tartományban (bal oldali, fekete diagram). A zöld LED fényforrás spektrális teljesítmény eloszlás görbéje (jobb oldali piros diagram).

Az 3. ábrán látható, hogy a zöld LED fényforrás szűk spektrumban sugároz (490-590 nm), ami megfelel a látható fény zöld spektrumának. Az emisszió csúcsa 531 nanométernél található. Az

Irgacure 784 iniciátor abszorpciója 550 nanométer alatt kifejezett, e feletti hullámhosznál rapidan csökken, gyakorlatilag transzparenssé válik. Annak alapján, hogy az iniciátor moláris extinkciós koefficiense még megközelítőleg $\varepsilon = 90 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a fényforrás emissziós maximumán ($\lambda = 531 \text{ nm}$) arra következtettünk, hogy az Irgacure 784 iniciátor hatékonyan működik a zöld LED fényforrással.

4.2. A fotopolimerizáció kinetikai vizsgálat

Ahhoz, hogy betekintést nyerjünk az általunk használt gyanta fotopolimerizációs folyamatába, kinetikai vizsgálatot végeztünk. Az akrilátok láncnövekedéses fotopolimerizációja bonyolult folyamat, ezért egyszerűsített kinetikai modellt alkalmaztunk. Egy teoretikus szabadgyökös láncnövekedéses polimerizációs reakció sebességét (da/dt) az alábbi egyenlet írja le.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_p \left(\frac{Q I_a}{k_t} \right)^{1/2} (1 - \alpha) \quad (2)$$

Ahol (α) az átalakulás/konverzió mértéke, I_a az elnyelt fény intenzitása liter-szekundumonként mól fénykvantumokban kifejezve, Q az iniciáció kvantumhozama, k_p és k_t pedig a propagáció és a termináció sebességállandója. Az (2) egyenlet csak akkor érvényes, ha egyensúlyi állapotot feltételezünk. A propagáció során azonban a reakció kinetikáját az autoakceleráció befolyásolja, ami a megváltozott diffúzió következménye. Ennek megfelelően az (2) egyenlet tovább már nem alkalmazható, a reakciósebességet a gyökkoncentráció $[R]$ függvényében kell átírni:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_p (1 - \alpha) [R] \quad (3)$$

ahol,

$$[r] = \sum_{i=0}^n [RM_i]$$

Ez az egyenlet figyelmen kívül hagyja azt a tényt, hogy a szájban alkalmazott polimer bázisú tömőanyag üvegesedési hőmérséklete (T_g) magasabb kell, hogy legyen a száj hőmérsékletéhez képest azért, hogy elkerülhető legyen a hőmérsékleti viszonyoktól függő anyagfáradás. Ahogy a fotopolimerizáció halad előre a kialakuló térhálós polimer üvegesedési hőmérséklete (T_g) is emelkedik és a kezdetben viszkózus folyadékból szilárd üveges polimer lesz. Ebben az üveges térhálóban a monomerek és gyökök mozgása jelentősen korlátozódik, és emiatt az üvegesedési effektus miatt a polimerizáció terminációs lépését a molekulák diffúziója fogja befolyásolni. Maffezoli és Terzi az akrilátok teljes fotopolimerizációs kinetikájának jellemzésére egy egyszerű modellt javasolnak. E szerint a modell szerint a (3) egyenletet ők úgy módosítják, hogy az képes leírni a diffúzió, az autoakceleráció és vitrifikáció együttes hatását (4) [59].

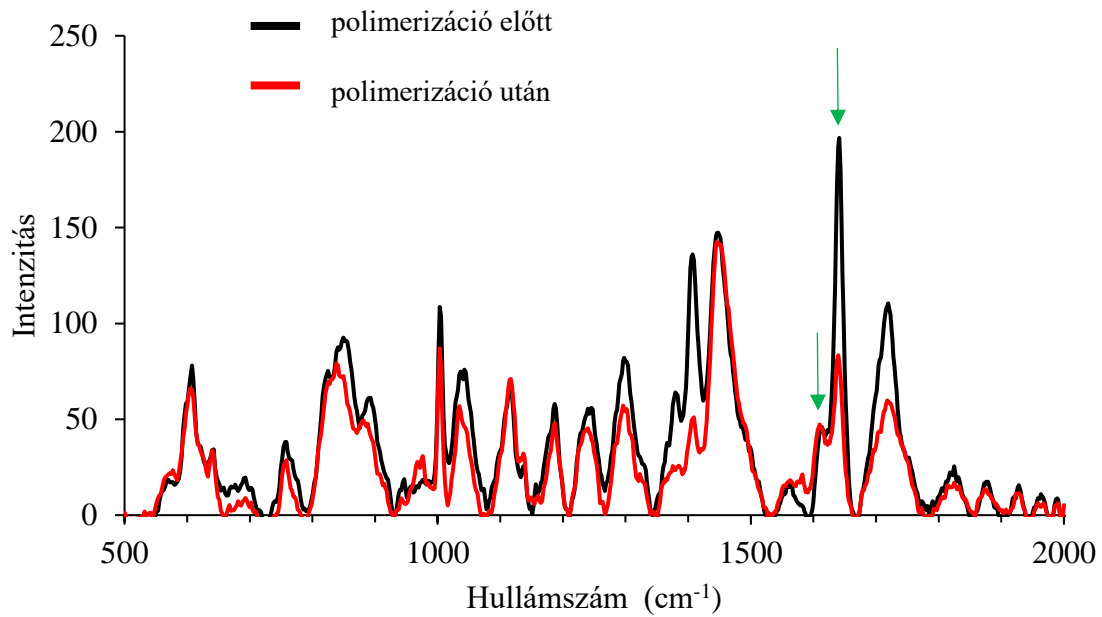
$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{app} \alpha^m (\alpha_{\infty} - \alpha)^n (1 - \alpha) \quad (4)$$

Ahol $k_{app} = k_{app,o} \sqrt{I_o}$ a polimerizáció aktuális sebességállandója, I_o az iniciáló fény intenzitása, m és n illesztési paraméterek, α_{∞} a maximális konverziós értéket jelenti. A (4) egyenlet alapján a reakció sebessége konvergálni fog a nullához, ha az aktuális konverzió (α) eléri a maximális konverzió (α_{∞}) értékét.

4.3. Konverzió

A Raman spektroszkópia jól bevált módszer a konverzió (α) vizsgálatára [60]. A minták vizsgálatát és a kalkulációkat a 150 másodperces megvilágítás előtt és után is elvégeztük. Az eredményeket 500-2000 cm^{-1} közötti hullámszám tartományban tüntettük fel (4.ábra).

A telítetlen kettős kötéseknek (C=C), 1639 cm^{-1} és az aromás, gyűrűs csoport helyének megfelelő 1610 cm^{-1} csúcsokat (zöld nyíllal jelölt csúcsok a Raman spektrumban) használtuk a konverzió kalkulációjához [60, 61].



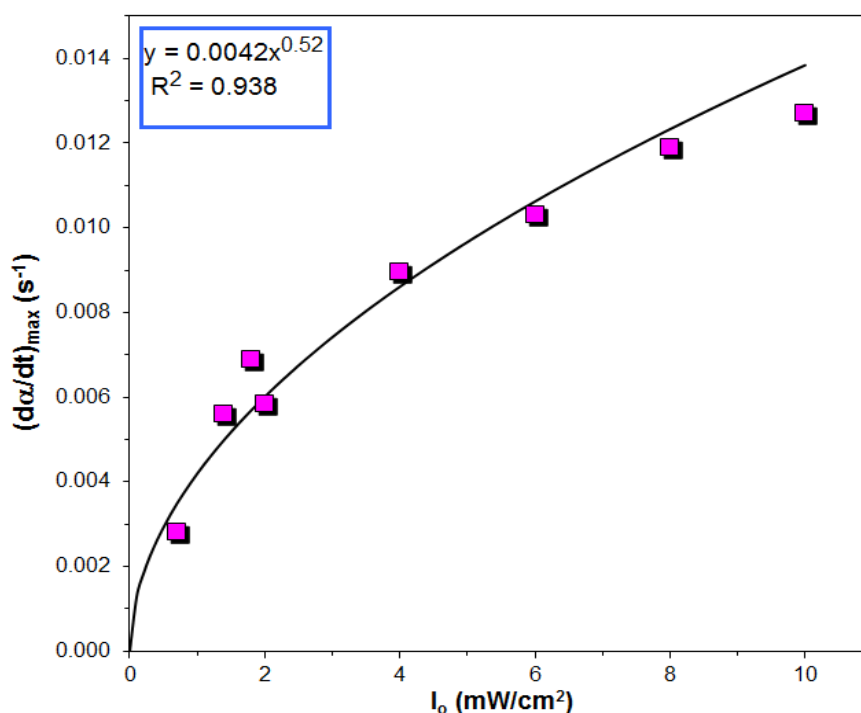
4. ábra *Reprezentatív Raman-spektrum zöld LED fényforrással történő besugárzás előtt és után. A zöld nyilak a kitüntetett hullámszámokhoz tartozó csúcsokat mutatják.*

A besugárzás előtt az 1639 cm^{-1} hullámszámnál található csúcs legnagyobb intenzitás értékét figyeltük. A gyantában a polimerizáció előtt a legnagyobb a telítetlen kettős kötések száma. A $\text{C}=\text{C}$ kötések intenzitása a polimerizáció előrehaladtával csökken, ugyan akkor az aromás csoport helyén nem tapasztalunk intenzitás változást. A konverzió számításához a *kétfrekvenciás* technikát alkalmaztuk. Miszerint a konverzió értéke megadható egy adott pillanatban a kitüntetett hullámszámoknál mért intenzitásértékek polimerizáció előtti és utáni hányadosainak segítségével az alábbi képlet alapján, ahol $I_{\text{C}=\text{C}}$ az 1639 cm^{-1} hullámszánál, I_{Ph} pedig az 1610 cm^{-1} hullámszámnál mérhető csúcs.

$$\alpha = \left[1 - \frac{\left(\frac{I_{\text{C}=\text{C}}}{I_{\text{Ph}}} \right)_{\text{polymer}}}{\left(\frac{I_{\text{C}=\text{C}}}{I_{\text{Ph}}} \right)_{\text{monomer}}} \right] \times 100\% \quad (5)$$

A (5) képlet alapján kalkulált konverziós adatokhoz az intenzitás értékeket, a mért Raman spektrumok szolgáltatták, melyeket 250 másodpercen keresztül másodpercenként rögzítettük

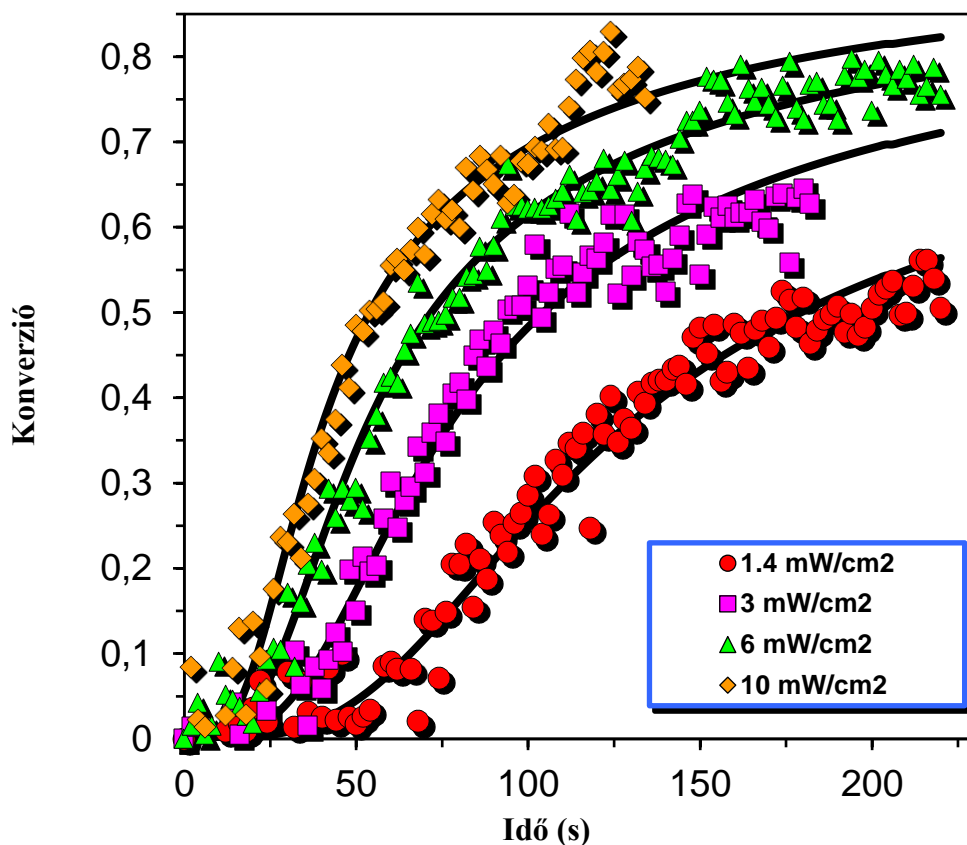
0.7-10 mW/cm² megvilágítási intenzitás értékek mellett. A mérések alapján kalkulált reakció sebesség értékeket az alkalmazott intenzitás értékek függvényében az 5. ábra mutatja.



5. ábra. A kalkulált reakció sebesség a megvilágítás során alkalmazott fény intenzitás, I_0 értékeinek függvényében.

Az 5. ábra alapján a kísérleti pontok jól illeszthetők a (4) egyenlet segítségével. Az x változó hatványkitevője 0,52 ami megegyezik a reakciósebesség fényintenzitástól való négyzetgyökös függésével ($I_0^{1/2}$). Itt (5. ábra) az általános kinetikai viselkedést leíró modell alkalmazhatóságát, az elméleti reakció sebesség/konverzió adatoknak a kísérleti adatokkal való összehasonlításával teszteltük.

A 6. ábra alapján a fotopolimerizációt jellemző konverzió fényintenzitás-függést mutat. Alacsony, 1,4 mW/cm² értéket használva csak 50%-os konverziót értünk el, és több mint 200 s kellett a végső érték eléréséhez. A 6 és 10 mW/cm² I_0 értékek között azonban alig volt különbség, amely intenzitások esetén 150 s után több mint 70%-os konverziós értékeket mértünk.



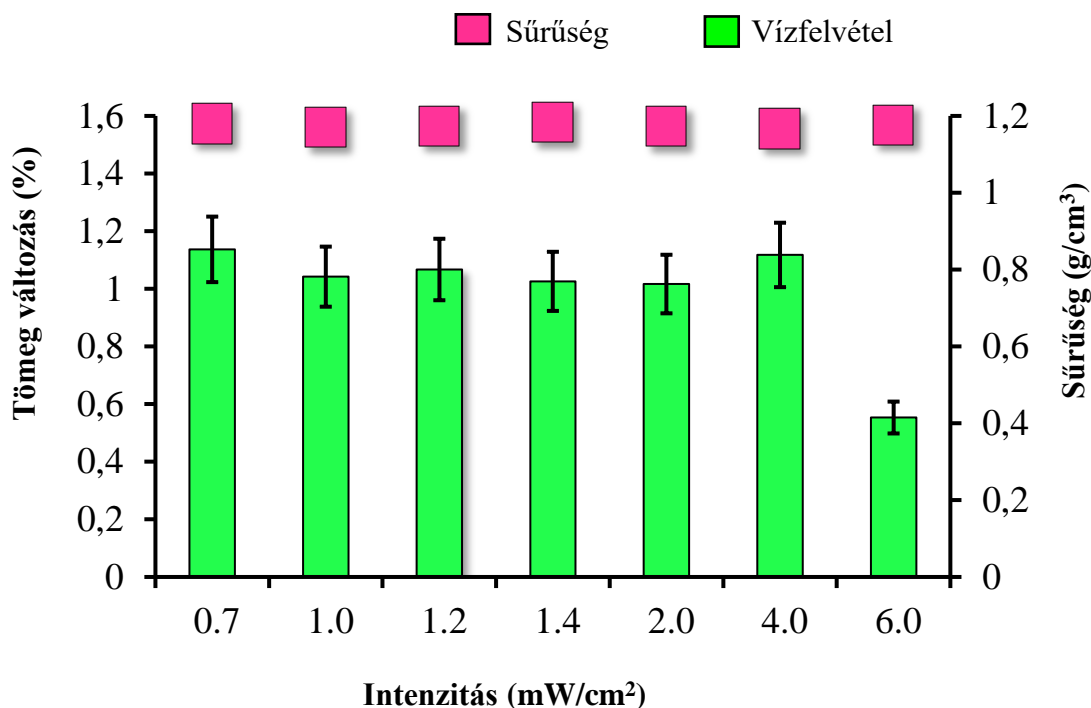
6. ábra. A Raman-spektroszkópiával mért intenzitás adatokból az (5) egyenlet alapján számított konverziós értékek összehasonlítása különböző fényintenzitások mellett

4.4. A gyanta sűrűsége, duzzadása, kioldódása

Az akrilátok polimerizációja során az emelkedő **sűrűség értékek** jól mutatják a polimerizációs folyamat alakulását. A keresztkötéses polimer térháló kialakulásával egy kompaktabb, sűrűbb struktúra fejlődik ki a gyantában az eredeti polimerizálatlan monomer rendszerhez képest. A polimerizálatlan gyanta sűrűsége $1,121 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$ értékről $1,16\text{-}1,18 \text{ g/cm}^3$ közötti értékre növekedett (a hiba minden esetben kevesebb volt, mint 2,5%). A különféle intenzitás értékekkel besugárzott minták nem mutattak szignifikáns különbséget, mely a polimerizált minták hasonló strukturális és konverziós képességét mutatja (7. ábra).

A **duzzadás vizsgálat** során használt minták tömege nem növekedett 1% értéknél nagyobb mértékben. Amely a szájviszonyokat figyelembe véve (nedves milió) előnyös tulajdonság (7. ábra). A **kioldódás vizsgálat** során polimerizált mintákat dimetil-formamidban extraháltuk (maradék monomer tartalmukat eltávolítottuk), hogy meghatározhassuk a konverziójukat. A minták tömegvesztése 9-10% között változott, mely 90% értékhez közeli konverziót

feltételez, még alacsony, $1\text{mW}/\text{cm}^2$ intenzitás besugárzási intenzitás érték mellett is. Ezek az eredmények alátámasztják, hogy az Irgacure 784 iniciátor molekula hatékonyan működik a zöld LED fényforrásunkkal.

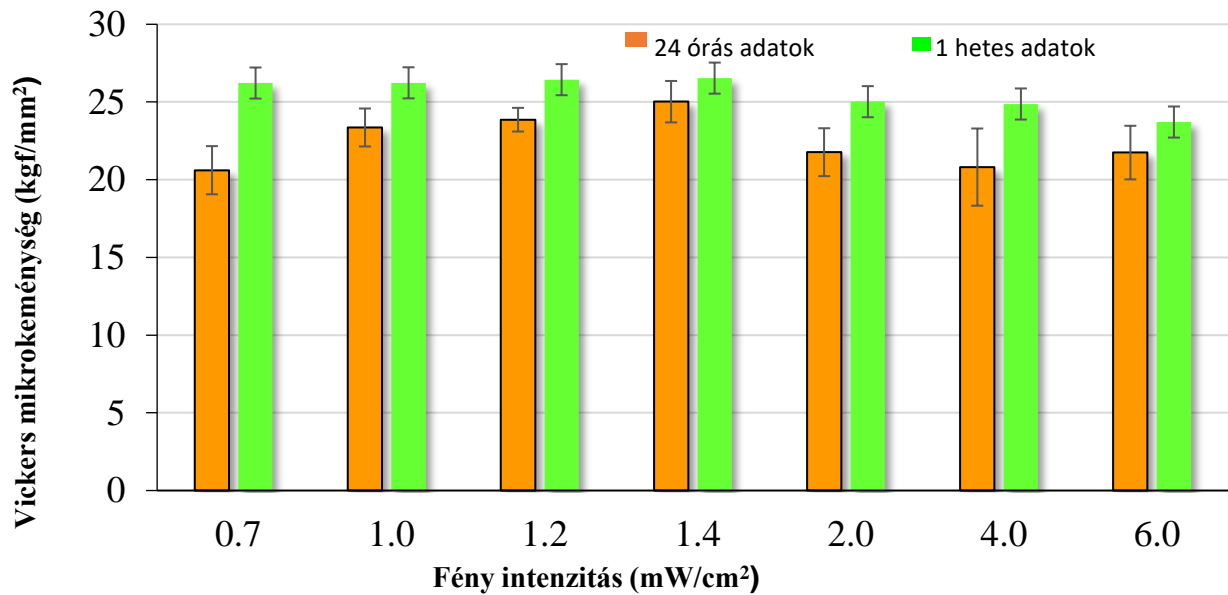


7. ábra A különböző fényintenzitások mellett polimerizált gyanták vízfelvétele és sűrűsége 30 másodperces megvilágítási idő után.

4.5. Vickers Mikrokeménység mérés eredmények

Gyakorlati alkalmazás szempontjából a felület keménysége is fontos információval bír. A Vickers mikrokeménység értékeket megvizsgáltuk a polimerizáció idejéhez képest egy nappal és egy héttel később is. Az egy hét utáni értékekből a postpolimerizációs folyamatok keménységre kifejtett hatására következtethetünk. a 8. ábrán található diagram alapján látható, hogy a Vickers keménység értékek a megvilágítás intenzitásától függően nem változnak. Hasonló keménység adatokat mértünk alacsony és magasabb intenzitás értékek mellett is. Az egy héttel később vizsgált keménység adatok az egynapos adatokhoz képest szignifikánsan nem nagyobbak. Tehát a konverzió már a közvetlen megvilágítás után eléri majdnem maximumát, ami a kioldódás vizsgálat adatokat is alátámasztja. Sajnos $6\text{ mW}/\text{cm}^2$ intenzitás fölött a minták felületének tulajdonsága rapid romlást mutatott, a gélszerű, rosszul polimerizált minta felületén

a keménység vizsgálat alig, vagy egyáltalán nem volt kivitelezhető. A mért Vickers mikrokeménység érték maximumát 1,4 mW/cm² intenzitás mellett vette fel egy nappal (25,02 kgf/mm²) és egy héttel (26,5357 kgf/mm²) később is. A mechanikai tulajdonságok vizsgálatát ezt követően a továbbiakban csak ezzel az intenzitás értékkel végeztük.



8. ábra Vickers mikrokeménység értékek 30 másodperces megvilágítás után különböző intenzitás értékek mellett 24 óra és 1 hét elteltével

4.6. Mechanikai tulajdonságok mérési eredményei

Az 1,4 mW/cm² intenzitás mellett polimerizált próbatestek mechanikai tulajdonságainak vizsgálati eredményeit az alábbi (2. táblázat) táblázat mutatja. A mért eredményeken hipotézis vizsgálatot, független t próbát és nonparametrikus Mann-Whitney tesztekét végeztünk.

	E-Modulus (MPa)	Hajlító- szilárdság (MPa)	Nyomó- szilárdság (MPa)	Diametrális szakító- szilárdság (MPa)
Mintaszám	10	10	15	8
Átlagérték	876.4	61.7	348.8	46.1
Minimum érték	771.7	55.5	316.7	33.1
Maximum érték	979.6	70.7	376	64.4
Standard deviáció	63.0	4.4	16.1	11.0

2. táblázat *A fényrekötő gyanta mechanikai tulajdonságai 1,4mW/cm² fényintenzitás, 30 másodperces megvilágítási idő mellett. A statisztikai adatok kalkulációjához IBM SPSS 22 verziót használtunk.*

4.7. Elipszometria és Felületi Plazmon Rezonancia mérés eredményei

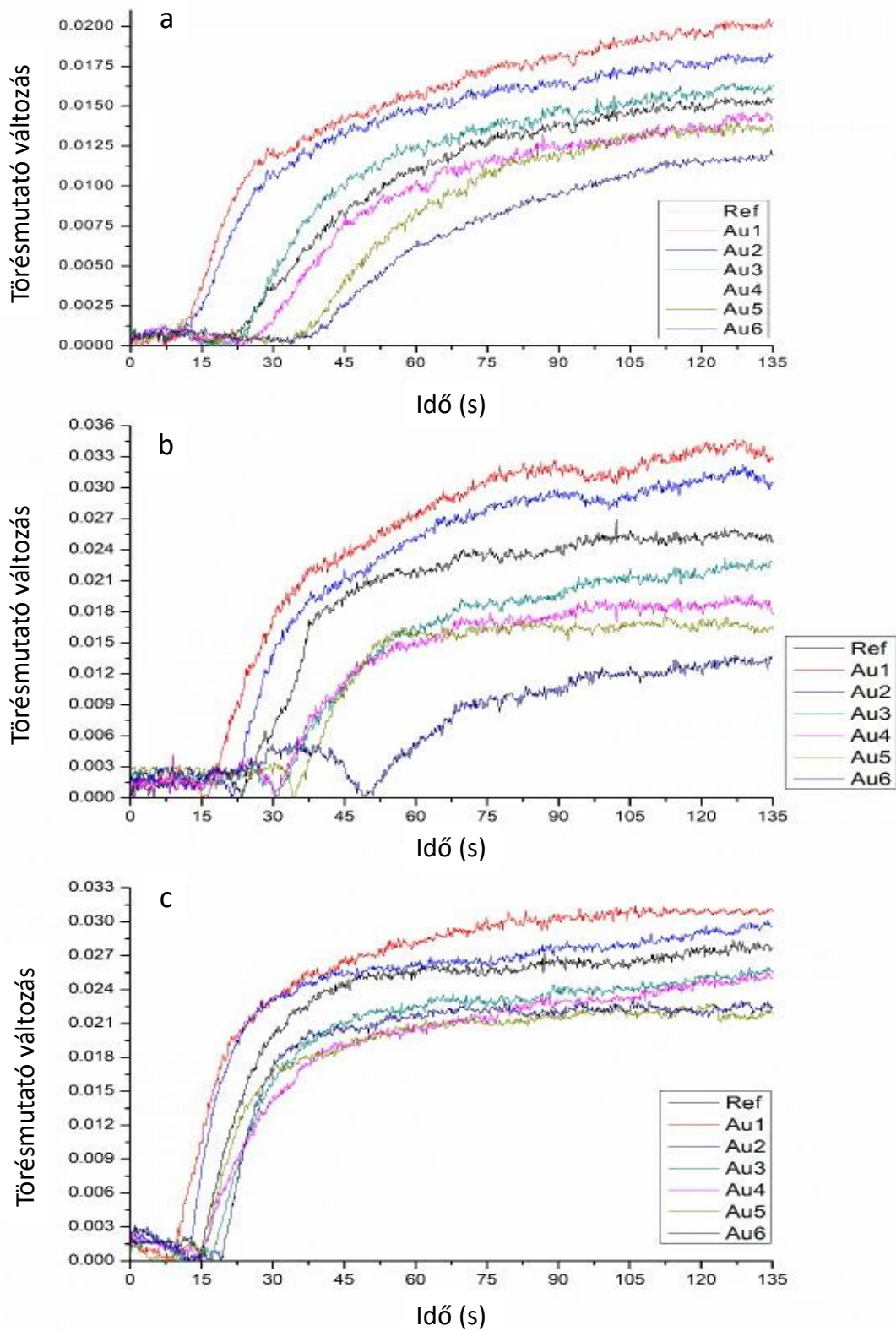
Ezeknek a vizsgálatoknak a célja elsősorban az volt, hogy kiválasszuk azt az optimális arany nanorészecske koncentrációt, amellyel a későbbiekben a mechanikai tulajdonságok analízisét elvégeztük.

A mintákat (Ref, Au1, Au2, Au3, Au4, Au5, Au6) 3 intenzitásérték mellett polimerizáltuk (1.0 mW/cm², 1.4 mW/cm², 2.0 mW/cm²) azért, hogy megvizsgáljuk az intenzitás hatását a fotopolimerizáció kinetikájára és a mechanikai tulajdonságokra. A törésmutatót vizsgáltuk a polimerizáció előtt és után a kitüntetett fényintenzitás értékeknél. Megmértük a referencia gyanta törésmutatóját a polimerizáció előtt és után, amely alapján megadtuk az abszolút törésmutató változást 3. táblázat. Az arany tartalmú minták vizsgálatának eredményeivel kiegészített törésmutató változás adatokat a 4. táblázat mutatja. A 3. táblázat alapján látható a nagyobb intenzitású fény nagyobb refraktív index növekedést okoz az arany nanorészecske nélküli gyantában.

Fény intenzitás (mW/cm²)	Besugárzás előtt	Besugárzás után	Abszolút változás
1 mW/cm²	1.466 ± 0.002	1.483 ± 0.002	0.017 ± 0.002
1.4 mW/cm²	1.466 ± 0.002	1.490 ± 0.002	0.024 ± 0.002
2 mW/cm²	1.466 ± 0.002	1.494 ± 0.002	0.028 ± 0.002

3. táblázat *A referencia gyanta mért törésmutató/refraktív index értékei és kalkulált abszolút törésmutató változás értékei 2 perces és 1.0, 1.4, 2.0 mW/cm² besugárzás intenzitás mellett.*

Az SPRi mérések alapján szerkesztett görbéket (lásd 9. ábra) a referencia gyantára kapott törésmutató értékek alapján normáltuk.



9. ábra A referencia gyanta és az Au nanorészecskékkel töltött gyanták Felületi Plazmon Rezonancia mérés kinetikai görbéi a) $1,0 \text{ mW/cm}^2$, b) $1,4 \text{ mW/cm}^2$, c) $2,0 \text{ mW/cm}^2$ megvilágítási intenzitás mellett.

Az 9. ábrán látható, hogy a megvilágítás alatt a törésmutató értékek növekednek, mely a polimerizáció folyamatával párhuzamosan, azzal kapcsolatosan zajlik. Az arany nanorészecskék hozzáadása a referencia gyantához befolyásolja a reakció sebességét, lezajlását. Az *a) diagram* az 1.0 mW/cm^2 intenzitású fényvel megvilágított minták törésmutató változását mutatja az időben. Itt az Au1, Au2, Au3 minták mutatnak nagyobb törésmutató változást a referencia mintához képest, míg a többi minta értéke alacsonyabb. A *b) diagramon* (megvilágítási intenzitás: $1,4 \text{ mW/cm}^2$) csak az Au1 és az Au2 minták mutatnak a referencia gyantához képest nagyobb törésmutató változást, az összes többi minta értékei alacsonyabbak. A *c) diagramon* az előzőhöz (b) hasonló tendenciákat látunk, de a referencia gyantához képest a különbség nem szignifikáns. Itt is a többi arany tartalmú minta refrakív index változása elmarad a referencia gyantában bekövetkező változáshoz képest.

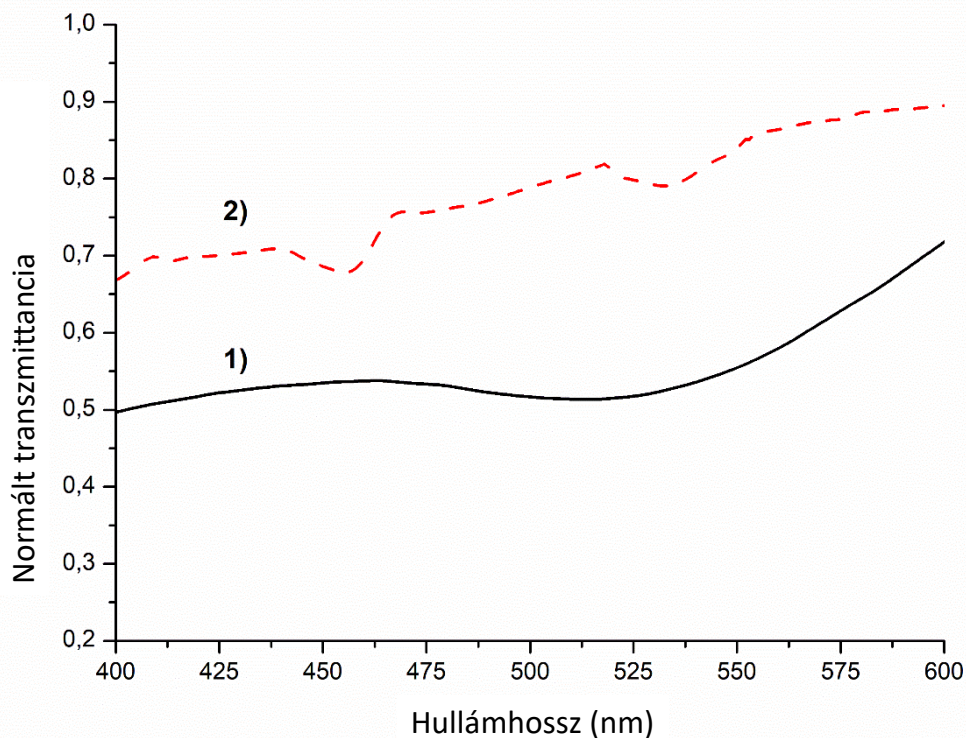
Minta	1.0 mW/cm^2	1.4 mW/cm^2	2.0 mW/cm^2
Ref	0.0155	0.0250	0.0277
Au1	0.0202	0.0326	0.0309
Au2	0.0182	0.0304	0.0296
Au3	0.0163	0.0228	0.0255
Au4	0.0143	0.0177	0.0250
Au5	0.0133	0.0163	0.0224
Au6	0.0120	0.0138	0.0218

4. táblázat *Elipszometria mérések alapján a minták törésmutató változás értékei 1.0 mW/cm^2 , 1.4 mW/cm^2 , 2.0 mW/cm^2 megvilágítási intenzitások mellett.*

Az Au1-es és Au 2-es minták törésmutató változása a legnagyobb a vizsgált 3 intenzitás érték mindegyike esetén (4. táblázat). Az Au1, Au2 mintáknál mért maximális értékek az $1,4 \text{ mW/cm}^2$ intenzitás értéknél a legnagyobbak, ezt követik a 2.0 mW/cm^2 intenzitás eredményei és végül a legalacsonyabb értéket az $1,0 \text{ mW/cm}^2$ intenzitásnál mértünk. Azonban általános tendencia a többi arany tartalmú minta esetén, hogy adott aranytartalom mellett a megvilágítás intenzitását növelve magasabb törésmutató változás detektálható, mely tendencia a referencia mintánál is megfigyelhető.

4.8 Transzmissziós spektrofotometria mérési eredmények

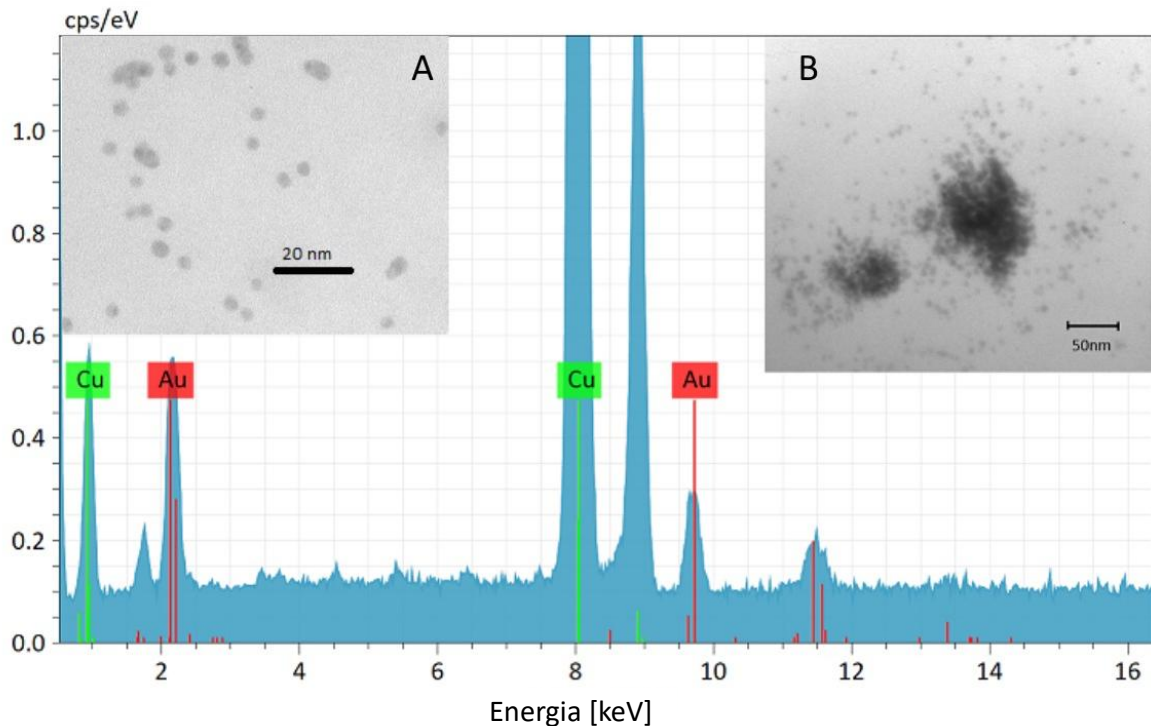
Az arany nanorészecskék plazmon hatását a transzmissziós spektroszkópiával igazoltuk. A mért transzmittancia spektrumokat normáltuk annak érdekében, hogy a görbék karakterisztikája tisztábban ábrázolódjon. Az Au1 minta és a toluolban diszpergált arany nanorészecskék normalizált UV-VIS transzmittancia spektrumait a 10. ábra mutatja.



10. ábra 2) szaggatott piros vonallal jelölt Au1 minta; valamint 1) folytonos fekete vonallal jelölt, toluolban diszpergált arany nanorészecskék UV- látható fény tartományban készített normált transzmittancia görbéi

4.9 Transzmissziós Elektronmikroszkópos felvételek (TEM) és elemanalízis eredmények

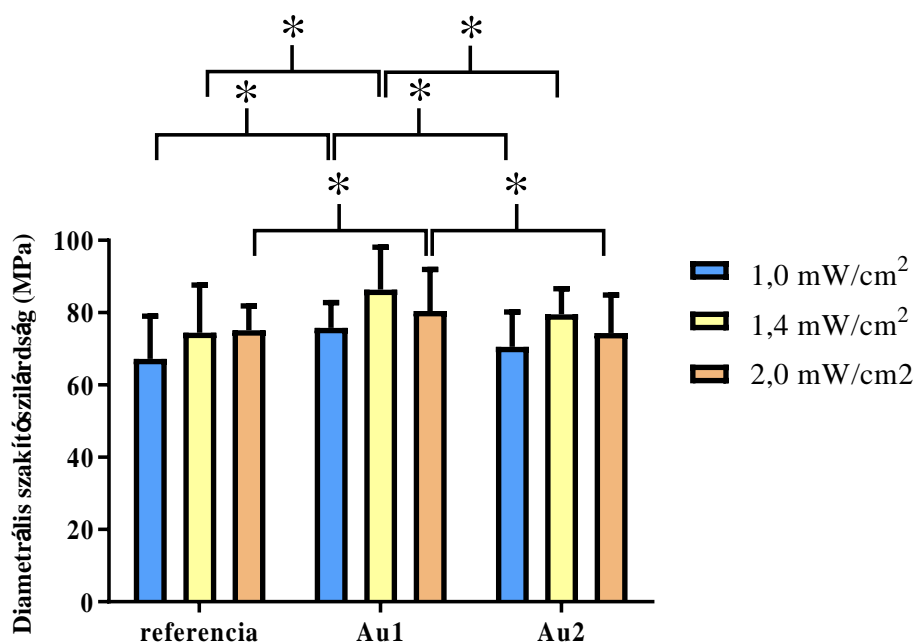
A TEM analízis az arany részecskék jelenlétét és eloszlását mutatja meg a gyantában. A TEM felvételek alapján (11. ábra) megállapítható, hogy az arany nanorészecskék önállóan szétszórta és klaszterként csoportosulva is megtalálhatóak a gyantában, amit az elemanalízis is megerősít. A mintában megfigyelhető réz a mintaelőkészítéshez használt hordozó rézhálónak köszönhető.



11. ábra *Reprezentatív TEM felvételek az arany nanorészecskék ről és azok polimerizálatlan gyantában található eloszlásáról (A,B,) röntgen elemanalízis spektrum*

4.10 Diametrális szakítószilárdság (DTS) és polimerizációs hatékonyság/konverzió (DC) eredmények

A törésmutató változás idő függvényében történő ábrázolása és az elipszometria vizsgálatok segítségével megállapítható, hogy két minta esetén (Au1, Au2) az arany nanorészecskék a bennük elhelyezett koncentrációban képesek voltak a legnagyobb törésmutató változást kiváltani és ezáltal leginkább a polimerizációs folyamatot befolyásolni. Ennek megfelelően a további vizsgálatainkat ezekkel a mintákkal folytattuk. A DTS mérés a kohezív erők mértékéről ad tájékoztatást a mintákban [62]. A mintákra mérés közben gyakorolt nyomóerő itt a minta középvonalában szakító irányúvá válik és alkalmas az arany nanorészecskék a gyanta mechanikai tulajdonságára kifejtett hatásának vizsgálatára. A mért eredményeket a 12. ábra, az adatok statisztikai analízisét a 5., 6. táblázatok mutatják.



12. ábra Az Au1, Au2 és a referencia gyanta diametrális szakítószilárdság átlag értékek 1.0 mW/cm², 1.4 mW/cm², 2.0 mW/cm² megvilágítási intenzitás értékek mellett. *p<0.05

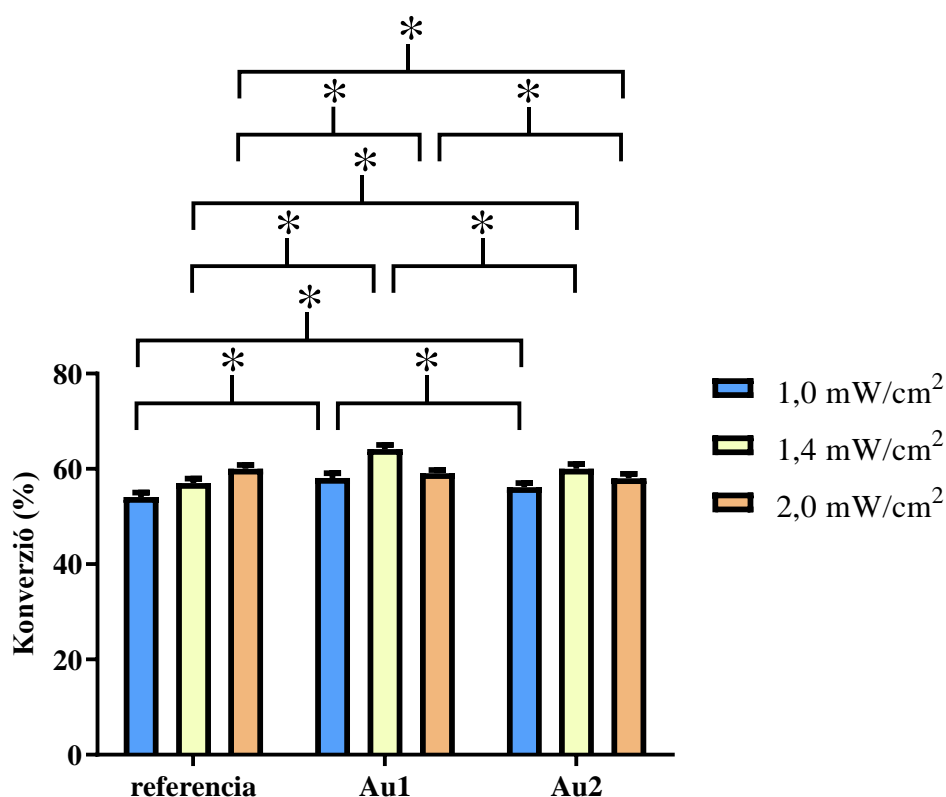
Intenzitás	minta	átlag értékek (DTS, MPa)	SD
1.0 mW/cm ²	referencia	67.171	11.884
	Au1	75.811	6.951
	Au2	70.554	9.688
1.4 mW/cm ²	referencia	74.464	13.198
	Au1	86.392	11.726
	Au2	79.524	7.068
2.0 mW/cm ²	referencia	75.112	6.779
	Au1	80.454	11.491
	Au2	74.389	10.508

4. táblázat A diametrális szakítószilárdság adatok (átlag és SD értékek)

Intenzitás	minta	p érték
1.0 mW/cm ²	ref-Au1	0.00013
	ref-Au2	0.06686
	Au1-Au2	0.00611
1.4 mW/cm ²	ref-Au1	0.03186
	ref-Au2	0.48792
	Au1-Au2	0.04567
2.0 mW/cm ²	ref-Au1	0.00023
	ref-Au2	0.06044
	Au1-Au2	0.04695

5. táblázat A DTS adatok statisztikai analízise (p értékek)

A 13. ábra A mért konverziós adatokat mutatja, melyet Raman spektroszkópia segítségével határoztunk meg.



13. ábra A mért átlag konverziós adatokat (DC, %) mutatja Au1, Au2 arany nanorészecskét tartalmazó és a referencia gyanta esetén 1.0, 1.4, 2.0 mW/cm² megvilágítási intenzitások mellett. *p<0.05

A méréseket a minták felszínén a polimerizáció előtt és után is elvégeztük. A DC adatok különbözőek voltak a három vizsgált minta esetén (lásd 13. ábra és 7.,8. táblázatok). A konverziós (DC) érték maximumát mind az Au1 mintában (64.14 %), mind az Au2 mintában (60.02 %) 1.4mW/cm² megvilágítási intenzitás mellett vette fel. A referencia gyanta esetén a legmagasabb konverziós értéket (60.06%) 2 mW/cm² intenzitáson mértük, bár az összehasonlított párok között a különbség nem volt szignifikáns. A törésmutató változások és a DTS adatoknál tapasztalt tendenciákhoz hasonlóan az Au1-es minta szignifikánsan nagyobb konverziós értéket mutat 1.0 mW/cm² (Au1 DC 58.07%) és 1.4 mW/cm² (Au1 DC 64.14%) intenzitásoknál, mint a referencia gyanta vagy az Au2 minta. 2 mW/cm²-nél a tendencia megfordul: Ref (DC 60.06%) > Au1 (DC 59.11%) > Au2 (DC 58.06%) ahol a töltetlen referencia gyanta a töltött mintákhoz képest (Au1, Au2) szignifikánsan nagyobb DC értékeket

mutat. A DC adatok között az Au1mintánál 1.4 mW/cm^2 intenzitás értéknél mértük a legnagyobb DC (64.14%) értéket.

Intenzitás	mintá	átlag (DC, %)	SD
1.0 mW/cm ²	referencia	54.098	0.923
	Au1	58.071	1.014
	Au2	56.154	0.906
1.4 mW/cm ²	referencia	57.030	0.923
	Au1	64.137	0.872
	Au2	60.020	1.003
2.0 mW/cm ²	referencia	60.056	0.790
	Au1	59.113	0.683
	Au2	58.057	0.924

7. táblázat *A konverziós adatok (átlag, SD értékek) statisztikai analízise*

Intensities	samples	p value
1.0 mW/cm ²	ref-Au1	4.6×10^{-14}
	ref-Au2	9.4×10^{-08}
	Au1-Au2	9.1×10^{-07}
1.4 mW/cm ²	ref-Au1	9.5×10^{-23}
	ref-Au2	7.1×10^{-11}
	Au1-Au2	7.1×10^{-15}
2.0 mW/cm ²	ref-Au1	0.00053
	ref-Au2	4.8×10^{-08}
	Au1-Au2	0.00043

8. táblázat *A konverziós adatok statisztikai vizsgálata (p értékek)*

5. Megbeszélés

5.1. A kísérleti gyanta alapösszetevők arányának hatása a konverzióra. Irgacure 784 fotoiniciátor abszorpciós spektrum zöld LED fényforrás spektrális teljesítmény eloszlás összefüggései

Kísérleteink során az általunk használt referencia gyanta Bisz-GMA-t TEGDMA-t és UDMA mátrixalkotó monomereket tartalmazott sorrendben 21,4:25,4:53,3 m/m% arányban. Asmussen és munkatársai ugyan ezeket a monomereket alkalmazták kísérleteikben és tanulmányozták, hogyan hatnak az egyes összetevők és azok aránya az őket tartalmazó kísérleti gyanták mechanikai tulajdonságaira. Megállapították, hogy a gyanta összetétele, az egyes összetevők és azok aránya jelentősen képes befolyásolni a gyanta mechanikai tulajdonságait. Kísérleteikben megfigyelték, hogy a diametrális szakítószilárdság értékek növekedtek, amennyiben a Bisz-GMA vagy TEGDMA mennyiségét csökkentették és az összetevők arányát az UDMA javára növelték, vagy akár csak a Bisz-GMA mennyiségét csökkentették és növelték az arányt a TEGDMA javára. Ennek a tulajdonságnak a tekintetében ők szoros összefüggést láttak a molekula flexibilitása és az általa növelhető konverzió között. A szakirodalom ugyanis egyetért abban, hogy a konverzió növelése a választott mátrixalkotó dimetakrilátok flexibilitásával függ össze az által, hogy a flexibilis molekulák (TEGDMA, UDMA) sztereokémiájuknak köszönhetően magasabb konverziót tudnak biztosítani. Az aromás Bisz-GMA sokkal rigidebb molekula az uretán kötést tartalmazó UDMA molekulához és a hosszú köztes láncot tartalmazó TEGDMA-hoz képest [47]. Asmussen és munkatársai által végzett vizsgálatok tehát rávilágítottak arra, hogy a mátrix tulajdonságai akkor ideálisabbak, ha monomerek arányát inkább a konverziót növelő és a kopolimer mechanikai tulajdonságait kedvezően befolyásoló TEGDMA, valamint UDMA javára növeljük, és csökkentjük a Bisz-GMA mennyiségét, melynek a mi monomer arányunk megfelel.

A gyantákban alkalmazott új iniciátor, az Irgacure 784 molekula a szakirodalomban nagyon hatékony gyökképző molekula, mely fotonokat abszorbeál a látható fény zöld tartományában ($\lambda = 532nm$). A fogászati dimetakrilát fotopolimerek effektív működésének egyik legfőbb feltétele, hogy a fényforrás emissziós spektruma átfedést mutasson a fotoiniciátor abszorpciós spektrumával. Az iniciátor molekula abszorpciós képességét a moláris extinkciós koefficiens (ϵ) írja le, mely információt ad a molekula azon képességéről, hogy adott hullámhosszon

milyen hatékonyan abszorbeálja a fényt (fotonokat). Ez a molekulának a kémiai összetételétől és szerkezetétől függő belső tulajdonság. Meghatározható a Beer-Labert törvény alapján,

$$A = \varepsilon Lc \quad (6)$$

ahol A ; (λ) az abszorbeált fény mennyisége az adott hullámhosszon, ε [1/mol cm] a moláris extinkciós koefficiens, L a fény által optikailag megtett út [cm], c [1/mol] az iniciátor egységnyi oldatra vonatkoztatott koncentrációja. Ebből az egyenletből tehát ε az alábbi módon kifejezhető.

$$\varepsilon = \frac{A}{Lc} \left[\frac{1}{Mcm} \right] \quad (7)$$

Az iniciátor szempontjából adott hullámhosszra vonatkoztatva minél nagyobb ε érték az optimális, míg a fényforrás részéről a rendelkezésre álló, kisugárzott fotonok száma fontos a két rendszer működése szempontjából.

Az általunk alkalmazott Irgacure 784 - Zöld LED fényforrás rendszer abszorpciós és emissziós spektrumai átfedést mutatnak (3. ábra). Az irgacure 784 iniciátor extinkciós koefficiense $\varepsilon = 90 \frac{1}{Mcm}$. A szakirodalomban a jelenleg fogászati kompozitokban használt néhány fotoiniciátorra vonatkozóan találtunk adatot. Neumann és munkatársai vizsgálták a kámforkinon (CQ), monoalkil-foszfinoxid (MAPO/Lucirin TPO), bisz-acil-foszfinoxid (BAPO/ Irgacure 819) és fenil-propán-dion (PPD) fényelnyelő képességét metil-metakrilát oldatban, tungstén-halogén és LED fényforrások esetén. Ha összevetjük az általunk használt Irgacure 784 fotoiniciátor moláris extinkciós koefficiensét $\varepsilon = 90 \frac{1}{Mcm}$ a szerzők által vizsgált iniciátorok értékeivel (PPD $\varepsilon = 150 \frac{1}{Mcm}$, Lucirin $\varepsilon = 520 \frac{1}{Mcm}$, Irgacure 819 $\varepsilon = 300 \frac{1}{Mcm}$, CQ $\varepsilon = 28 \frac{1}{Mcm}$) látjuk, hogy a fogászatban a leggyakrabban alkalmazott fotoiniciátor, a kámforkinon $\varepsilon = 28 \frac{1}{Mcm}$ értéke kevesebb, mint harmada az Irgacure 784 iniciátornak. Ugyan akkor a többi iniciátor értékei egy nagyságrenddel magasabbak [39]. Ha a fényforrás energia kisugárzási hatékonyságát vizsgáljuk a kisugárzás a maximális hullámhosszon több, mint $E_{532nm} = 8,99 \times 10^{-3} \text{ mW/cm}^2\text{nm}$. Ez az érték lényegesen kisebb Rueggeberg és munkatársai által közölt első, második és harmadik generációs fogászati LED fényforrások irradiancia (spektrális kisugárzási hatékonyság /spektrális teljesítményeloszlás) értékeinél (2-21 mW/cm² nm) [6].

Ezekből a szakirodalmi adatokból arra következtetünk, hogy a mi általunk kialakított rendszer egy elfogadható fotonabszorpciós képességű iniciátorral (Irgacure 784) lényegesen alacsonyabb spektrális kisugárzási hatékonyságú fényforrás mellett is képes működni.

5.2. A fotopolimerizáció kinetikai vizsgálata, konverzió és összefüggései az alkalmazott monomerekkel

A kísérleti gyantáink polimerizációs folyamatait Raman spektroszkópia segítségével vizsgáltuk, mely a szakirodalomban alkalmazott módszer ilyen típusú mérésekre [60]. Az általunk használt Irgacure 784 iniciátor alkalmazására dimetakrilát gyanták esetén még nem találtunk példát a szakirodalomban. A fotopolimerizáció összetett folyamatainak kinetikai vizsgálatokhoz Maffezzoli módosított egyenletét alkalmaztuk (4) [59]. Mely az akrilátok kinetikus viselkedését írja le fotopolimerizáció közben, és pseudo-autokatalitikus folyamatként ábrázolja. Azzal, hogy figyelembe vettük az autoakceleráció és az üvegesedés folyamatait a leíró egyenletek kifejezésekor, egyezést tapasztaltunk a kísérleti és a számított kinetikai értékek között (5. ábra). A konverzió számított adatait a kétfrekvenciás technika (5) segítségével kaptuk a Raman spektrumok alapján (6. ábra) [60,61]. A maximális konverziós értékeket, melyek 70-80% voltak, 150 s besugárzási idő után, 6-10 mW/cm² fényintenzitás mellett tapasztaltuk (6. ábra).

Gajewski és Pfeifer korábban vizsgálták a kompozitok gyantáiban gyakran alkalmazott monomerek reakciókinetikai viselkedését polimerizáció közben. Megállapították, hogy az alkalmazott monomer (bisz-GMA, bisz-EMA, UDMA, TEGDMA) reakciókinetikai viselkedése és az elért maximális konverziós érték erősen függ a molekula sztereokémiai felépítésétől. A TEGMA egy nagy flexibilitású, alacsony móltömegű, alacsony viszkozitású molekula, melynek köszönhetően a polimerizáció közben sokáig mobilis, ezért magasabb konverziós értéket mértek a belőle készített homopolimer esetén ($DC_{TEGDMA}=47,6\%$ a polimerizáció sebességének maximumán $R_{p_{max}}$). Ez a molekula a hidrogén kötés lehetőségének hiánya miatt nem tud másodlagos intermolekuláris kapcsolatot kialakítani, ami szintén alátámasztja az alacsony viszkozitást és a magasabb konverziós értékeit a vizsgált monomerekhez képest. Az UDMA szintén flexibilis molekula a benne található uretán kötésnek köszönhetően, viszont rendelkezik gyengébb másodlagos intermolekuláris hidrogén kötés kialakításának lehetőségével. Az általuk mért konverzió ($DC_{UDMA}= 15,6\% @R_{p_{max}}$). A bisz-GMA molekulában a hidroxil csoport lehetőséget ad másodlagos intermolekuláris hidrogén kötések keresztül a molekula mozgékonyságának csökkentésére, illetve a $\pi - \pi$ kötések

jelenléte az aromás csoportban csökkenti a molekula flexibilitását. Ezek a körülmények vezetnek oda, hogy a belőle készült homopolimer konverziós értéke ($DC_{\text{bisz-GMA}}=5,9\% @R_{p_{\text{max}}}$) alacsony. Hiszen a molekula mozgásban való akadályozottsága korai gélesedést és ezáltal alacsony konverziót fog eredményezni, valamint a polimerizációs reakció hamar diffúzió kontrol alá kerül. A hidrogén kötések korai kialakulása gyorsítja a vitrifikációt is, ezért a bisz-GMA homopolimer esetében a 24 órás konverzió értéke $DC_{24\text{h}}=34,5\%$ lett. A TEGDMA esetében $DC_{24\text{h}}=82,5\%$, míg az UDMA esetében $DC_{24\text{h}}=72,4\%$ [56].

Lovell és Stanbury bisz-GMA és TEGDMA kopolimerek reakció kinetikáját tanulmányozták. Megállapították, hogy a bisz-GMA-TEGMA kopolimerek diffúzió kontroljában nem a kiindulási viszkozitásnak, sokkal inkább a bisz-GMA molekula gyors reaktivitási képességének és ezáltal a térhálós szerkezet gyors kialakulásának van szerepe. Kedvezőnek találták a szerzők, ha olyan reakciókörnyezetet lehet teremteni, mely támogatja a molekulák mobilitását a propagáció alatt, de gátolja a makromolekuláris szegmensek mozgását, tehát a diffúzió kontrol dominál a termináció alatt. Megjegyzik, hogy a magasabb bisz-GMA arány (50 m/m% vagy e feletti) kedvez a kompozitok mechanikai tulajdonságainak [63].

Mindezek alapján megállapítható, hogy a kísérletes gyanták az alkalmazott kinetikai modell szerint viselkednek, melyben meghatározó a használt monomerek típusa és aránya. Továbbá gyantáink jó polimerizációs hatékonysággal működnek, melyben valószínűsíthető, hogy az általunk használt monomerek és azok aránya, valamint a besugárzás intenzitása és az iniciátor hatékonysága működhet közre.

5.3. A kísérleti gyanta denzitása, vízfelvétele és kioldódási tulajdonságainak megbeszélése

A polimerizáció közben az eredeti monomer oldatból háromdimenziós keresztkötésekben gazdag térhálós szerkezet épül, mely sokkal kompaktabb a kiindulási állapothoz képest. Ennek a folyamatnak jó indikátora a rendszer sűrűség növekedése. Esetünkben a kiindulási monomer oldat sűrűsége $1.121 \pm 0.001 \text{ g/cm}^3$ -ről megemelkedett 1.18 g/cm^3 -re lásd 7. ábra. Az egyes minták denzitás értékei nem mutatnak szignifikáns különbséget, mely jelzi, hogy a mintáinkban azonos módon alakul ki a polimer térhálós szerkezete és a monomerek konverziója.

A vízfelvétel egyik mintában sem haladta meg az 1 m/m% értéket, mely a dimenzióstabilitás és a nedves, vizes milióban történő potenciális alkalmazás szempontjából kedvező (7. ábra). A fogászatban alkalmazott dimetakrilátok vízfelvétele és a felvett víz lokalizációja a polimer

struktúrában kettős természetű. A felvett víz egy része a polimerben molekulárisan „oldottan” a mátrixalkotó molekulák között, míg a másik része a polimerben található apró üregekben helyezkedik el. Kedvező, ha flexibilis poláros csoportokkal rendelkező szorosan illeszkedő polimer láncok találhatók a szerkezetben és azok hidrogén kötéssel jól rögzülnek a kompakt, sűrű polimer struktúrában. A polimerben felhalmozódott víz duzzadást okoz, illetve a makromolekulák közé beékelődő víz molekulák plaszticizáló hatásúak. Ugyan akkor a polimerben lévő üregekben elhelyezkedő víz molekulák hidrogén kötéssel rögzülnek és klaszter formálnak, úgy működnek, mint egyfajta töltőanyag [64,65]. Sideridou és munkatársai kísérleti dimetakrilát gyanták, többek között, vízfelvételét vizsgálták. Változó összetételben alkalmaztak a vizsgált gyantáikban Bisz-GMA, TEGDMA, UDMA, és Etoxilált-bisfenol-A-glikol-dimetakrilát (Bisz-EMA) monomereket. Az alkalmazott fotoiniciátor kámforkinon volt. A megvilágítást halogén fogászati polimerizációs lámpával végezték. Meghatározták az alkalmazott monomerekből készült homopolimerek vízfelvételét is. Az általuk mért értékek a mi értékeinkkel (1 m/m%) azonos nagyságrendet mutatnak, azonban némiképp magasabbak (TEGDMA (6.33 m/m%) > Bisz-GMA (2.93 m/m%) > UDMA (2.59 m/m%) > bisz-EMA (1.79 m/m%). A különbség feltehetően az eltérő iniciátor és fényforrás használatából is adódhat. Megállapították, hogy a víz felvétele az ilyen rendszereknek nem csak a monomerek hidrofilitásával magyarázható, sokkal inkább a kialakuló térháló sűrűségével. Annak ellenére, hogy homopolimerekről beszélünk, vannak bennük sűrűbben vagy ritkábban keresztkötött területek, tehát véletlenszerű heterogén szerkezetet mutatnak [66].

A szabad gyökös polimerizációjú dimetakrilátok mikrogél agglomerációt hoznak létre, amelyben sűrűbben keresztkötött területek klasztereit találjuk meg eleinte a szabad monomerek között, majd a polimerizáció előrehaladtával ritkábban keresztkötött területekben. Minél sűrűbben keresztkötött a polimer, annál nagyobb az esély a kialakuló térháló heterogenitására, mely mögött a növekvő polimer láncok szabad telítetlen kettőskötéseinek ciklizációs képessége állhat [67]. Minél heterogénebb a polimer szerkezete, annál nagyobb vízfelvételt mutat a klaszterek között [68]. A TEGDMA homopolimer esetében a nagyobb vízfelvétel tehát azzal magyarázható, hogy kicsi térhálósűrűségű polimert képes formálni, a kialakult heterogén szerkezet klaszterei közötti térben nagyobb víz mennyiség tud felhalmozódni. Továbbá a flexibilis TEGDMA jobban be tudja engedni a víz molekulákat a polimer molekulák közé. Az UDMA és a bisz-EMA alacsonyabb vízfelvételét a Bisz-GMA molekulához képes azzal magyarázzák, hogy a benne található uretán és éter kötés kevésbé hidrofil karakterű, mint a Bisz-GMA-ban található -OH csoport. A szerzők tapasztalatai azt mutatják, hogy a Bisz-GMA

mellett alkalmazott TEGDMA mennyiségének csökkentése és párhuzamosan az UDMA és Bisz-EMA arányának növelése kisebb vízfelvételt fog eredményezni [66]. A mi keverékünkben túlsúlyban (53,3 m/m%) UDMA-t alkalmaztunk és (25,4 m/m% és 21,4 m/m%), közel azonos mennyiségben sorrendben Bisz-GMA és TEGDMA monomereket. Esetünkben az alacsonyabb vízfelvétel a fentiek figyelembevételével ezzel az aránnyal is magyarázható.

A DMF-ben történő kioldódás vizsgálatok a konverzió hatékonyságának megítélésére jól alkalmazhatók. A kioldódás utáni tömegvesztés a mintáinkban 9-10% volt. A konverzió megközelítette a 90% -ot, még a legalacsonyabb 1 mW/cm² besugárzási intenzitás mellett is, alátámasztva az Irgacure 784 iniciátor hatékony működését a szűk emissziós spektrumú zöld LED fényforrásunkkal.

5.4. A kísérleti gyanta Vickers Mikrokeménység adatok megbeszélése

A fogászati kompozitok dimetakrilát mátrixának polimerizációs hatékonysága fontos kérdés a gyakorlatban. A megvilágításra használt fény a mélyebb rétegekben már nem rendelkezik elegendő intenzitással ahhoz, hogy kellő hatékonysággal biztosítsa a polimerizációt. Ez hatással lesz a kompozit minőségére is. Az egyik fontos anyagminőségi mutató a keménység.

A szakirodalomban régóta foglalkoznak a megvilágítást követő; „post-curing” polimerizációs folyamatokat befolyásoló tényezők feltérképezésével, illetve a folyamat hatékonyságával is. A szabadgyökös addíciós fotopolimerizáció az irodalmi adatok szerint pár perccel a megvilágítást követően nagyobb részt lezajlik, azonban a kompozit minőségét még határozottan befolyásoló mértékű „post-curing”; utópolimerizáció történik. Ezt a folyamatot befolyásolja az ezt megelőző polimerizációban elért konverzió értéke, a dimetakrilát gyanta összetétele, a szabadgyökök elérhetősége és a környezet hőmérséklete is [69, 70, 71, 72]. A keménység felszíni tulajdonsága az anyagnak, ugyan akkor belső anyagtani tulajdonságok alapján befolyásolt tényező. Egy szilárd halmazállapotú polimer keménységét a polimert alkotó molekulák nagysága befolyásolja. Általánosságban azt mondhatjuk, hogy minél keményebb egy polimer annál nagyobb polimer molekulák alkotják. Tehát a polimerizáció mértéke, hatékonysága (DC) erőteljesen befolyásolja a mérhető keménység értékét [69, 70]. Az utópolimerizáció és keménység vizsgálatok viszonylatában vannak eltérések, különbségek annak megítélésében, hogy ez a folyamat még mennyi ideig zajlik és befolyásolja az anyag tulajdonságait, keménységét. Ezt az időintervallumot a megvilágítás megszüntetése utáni egy órától a 12 napos intervallumig valószínűsítik. A fentiek figyelembevételével keménység

méréseinket mi is két időpontban végeztük; a polimerizáció után egy nappal és egy héttel később. Sajnos a szakirodalomban a keménység mérések eredménye is nehezen összevethető a kísérleti körülmények és a választott keménységi mutatók sokszínűsége miatt. A 8. ábra alapján elmondható, hogy az egyes intenzitás értékekhez tartozó keménység adatok nem mutatnak nagy szórást egymáshoz viszonyítva, tehát alacsony intenzitás értékek mellett is hatékony polimerizáció és ennek megfelelően jó keménységi mutatókkal rendelkezik a gyantánk akár 1 mW/cm² értéknél is, ami egybeváág a kioldódási adatokkal. Elmondható, hogy egy hét elteltével az egynapos keménység adatokhoz képest nincs szignifikáns különbség, tehát a polimerizáció nagy hatékonysággal lezajlik a megvilágítást követő egy napon belül. Tapasztalataink szerint a 6mW/cm² feletti intenzitás értékek mellett a keménység adatok értékelhetetlenek voltak, melyet mi a fotoiniciátor magasabb koncentrációjának 2 m/m% tulajdonítottunk. Az Irgacure 784 iniciátor koncentrációjának kiválasztása során a Kámforकिनon 1,5-2 m/m %-os alkalmazásából indultunk ki [73]. Ilyen koncentrációban az Irgacure 784 azonban sokkal hatékonyabb és a nagyobb megvilágítási intenzitás értékek mellett a kialakuló polimer struktúra túlságosan inhomogén, mely a térháló minőségére is kihat.

Az általunk mért keménység értékek 20-25 kgf /mm² a fogzománc 300-350 kgf /mm² és dentin 40-60 kgf /mm² keménység értékeitől elmaradnak [74]. Ha a mai modern kompozitok keménység adataival vetjük össze a mi gyantánk értékeit, a kompozitok keménység értékei nagyobbak (41-105 kgf/mm²) a bennük található töltőanyagoknak köszönhetően és szélesebb skálán mozognak a töltőanyag mennyiségének, típusának, a töltőanyag felszíni felületkezelés (szilanizálás) és az alkalmazott iniciátornak köszönhetően [75]. Lengyel szerzők által kísérletes dimetakrilátokon végzett Vickers keménység vizsgálat eredményével összehasonlítva a mi eredményeink nagyságrendileg azonosak, de magasabbak. A szerzők UDMA-t, TEGDMA-t, Bisz-GMA-t sorrendben 60:20:20 m/m%-ban tartalmazó gyanta esetén 15 kgf/mm² értéket mértek. A mi esetünkben a mért maximális keménység érték egy napos mintákon 25,02 kgf/mm² volt. A mérés során alkalmazott beállítások eltértek [76]. A keménység a konverzió és a keresztkötések sűrűsége által leginkább befolyásolt tulajdonságok egyike. A dimetakrilát homopolimerek közül a legmagasabb keménység értéket az UDMA esetében tapasztaltak a szakirodalomban. Ezt a molekula alifás kémiai szerkezetének és keresztkötésekben sűrű polimer struktúrájának köszönheti. A mi gyantánk 53.3 m/m%-ban tartalmazott UDMA molekulát továbbá 25,4 m/m%-ban TEGDMA monomert. A szakirodalomban vizsgálták a TEGDMA keménység növelő hatását is. A bisz-GMA homopolimer 40%-os DC értékét amennyiben 90 m/m%-ban TEGDMA-t adtak 10m/m% bisz-GMA-hoz a polimerizációs

hatékonyságot (DC) 76%-ra tudták emelni. Ennek következtében az a dimetakrilát kopolimer, melyben a bisz-GMA monomer mellett nagyobb mennyiségben alkalmaznak UDMA monomert és minimum 10 m/m% TEGDMA-t is tartalmaz általában nagyobb keménység értékeket mutat, ami annak tulajdonítható, hogy az UDMA és TEGDMA molekulákon keresztül szinergista hatása érvényesül a magas monomer átalakulásnak és a sűrű hidrogén kötéseknek [55]. A mi gyantánk emelkedett keménység értékeit tehát a kedvező összetételének, monomer arányának, és a hatékony új iniciátornak (Irgacure 784) köszönheti.

5.5. A kísérleti gyanta hajlításiszilárdság, nyomószilárdság és diametrális szakítószilárdság adatainak megbeszélése

A fogászati tömőanyagok mind a front mind az őrlőfogak területén nagy erőhatásoknak vannak kitéve. A terhelés a frontfogakon kisebb az őrlőfogakon nagyobb, valamint eltérő lehet a nemek és a harapási forma függvényében [77]. Ideális körülmények között a tömőanyag mechanikai paraméterei a fogak mechanikai paramétereivel jó, ha megegyeznek, hisz így minimalizálható a tömés és a környezetében elhelyezkedő foganyag terhelésre bekövetkező károsodása. A szakirodalmi adatok szerint a dentin rugalmassági modulusa 11-20 GPa, míg a zománcé 40-90 GPa [78, 2]. A ma elérhető kompozitok átlagos rugalmassági modulusa 3-17 GPa, *hajlítószilárdsága* 60-180 MPa, ami a kompozit típusától függően változhat [79, 80, 81, 82]. Számos faktor befolyásolhatja a mért értékeket. Az első a kompozit mikrostruktúrája; ide soroljuk a töltőanyag térbeli eloszlását, a töltőanyag formai adottságait és az esetlegesen jelenlévő hibák és repedések hatását. A gyanta karaktere; a monomerek aránya, kémiai felépítése, a konverzió mértéke, valamint szájviszonyok között a vízfelvétel és oldékonyság is szerepet játszat a mechanikai tulajdonságok kialakításában. Azonban a szakirodalomban a töltőanyag tartalom az, ami a leginkább meghatározó faktorként tartanak számon az anyag rugalmassági paramétereinek befolyásolásában [81]. Az általunk vizsgált gyanták töltőanyagot nem tartalmaztak ennek köszönhetően az átlagos rugalmassági modulus érték (876,4 MPa) nem éri el a kompozitok átlagos rugalmassági modulus értékeit (2. táblázat). Az általunk mért rugalmassági paraméterek azonban összhangban vannak egy korábbi vizsgálatunkban közzétett értékekkel, melyben hasonló alapösszetételű gyantákat vizsgáltunk kámforkinon iniciátor alkalmazása mellett [62]. Kísérleti dimetakrilát gyantával végzett vizsgálataik során Zang és munkatársai is kimutatták a töltőanyag E modulusra kifejtett növelő hatását [83] Továbbá Asmunsen és Peutzfeldt méréseihez képest az általunk kapott alacsonyabb E modulus értékeket szintén a szerzők által alkalmazott töltőanyag, esetünkben hiányának tulajdonítjuk [47].

A fogakat ért rágó terhelés szempontjából a nyomószilárdsági mutatónak nagy jelentősége van. A humán zománc nyomószilárdsága a vizsgálat kivitelezési körülményeitől függően 363-505 MPa között, míg a dentin nyomószilárdsága 454-585 MPa között változhat [84]. Régebbi források szerint a dentin nyomószilárdsága 297 MPa, míg a zománcé 382 MPa körüli érték [85]. A mi gyantáink átlagos nyomószilárdságát figyelembe véve, lásd 2. táblázat (348,8 MPa) az érték meghaladja az átlagos dentin nyomószilárdságát, de alatta marad a zománc értékének. Li és munkatársai megállapították, hogy kísérleti kompozit gyanta nyomószilárdsága (190 MPa) növelhető volt, a töltőanyag tartalom növelésével (290 MPa), melyhez a töltőanyag tartalomnak meg kell haladni a 40-50 v/v % arányt [86]. A mi gyanták nyomószilárdsága (348,8 MPa) meghaladta az általuk mért töltőanyag nélküli gyanta értékét. Meenakumari és társai modern kompozitok mechanikai tulajdonságait vizsgálták, ahol az átlagos nyomószilárdság értékek 409,6-226,5 MPa intervallumban változtak [87]. Ebbe a tartományba illeszkedik a mért nyomószilárdság értékünk töltőanyag alkalmazása nélkül. Ennek oka a szakirodalom szerint, hogy a gyantánk a nyomószilárdság vizsgálat alatt plasztikus deformációt szenved, ami magasabb nyomószilárdság értékeket eredményezhet [52].

A szakirodalomban a diametrális szakítószilárdsági vizsgálat alkalmazhatóságát a fogászati kompozitok szakítószilárdsági vizsgálatára Penn és munkatársai írták le. Ők fényre és hőre polimerizálódó kompozitokat vizsgáltak változó töltőanyag tartalommal (20-70 v/v%), illetve kontrollként Bisz-GMA és UDMA tartalmú töltőanyag nélküli fotopolimert használtak. A terhelés sebességét 0,005-5 cm/min között változtatták 10-es nagyságrendi ugrásokkal. A kontrol gyanta diametrális szakítószilárdsága DTS: 51,1-58,4 MPa között változott a keresztfej sebesség változtatásával. A vizsgált kompozitok DTS értékei 3,2-63,9 MPa voltak a keresztfej sebesség értékének változtatása mellett. Megállapították, hogy a diametrális szakítószilárdság alkalmazható vizsgálat fogászati kompozitokra. Illetve leírták, hogy a kontrollként alkalmazott gyanta a terhelés során nagyobb plasztikus deformációt mutatott [88]. Találtunk DTS adatot más fogászati kompozitokra, amelyeknél 34,45-45,6 MPa között változik a szakító szilárdság [89]. A kompozitok esetén a mérhető DTS értékek közötti különbséget a gyanta összetételével, mátrix alkotó dimetakrilátok típusával, a töltőanyag méretével, a töltőanyag és mátrix kapcsolatával és az alkotó dimetakrilátok arányával magyarázzák [47]. Kísérleti bisz-GMA-t, UDMA-t, TEGDMA-t és etoxilált biszfenol-A-dimetakrilátot (bisz-EMA) változó arányban tartalmazó gyanták vizsgálatára találtunk még DTS adatokat a szakirodalomban, ahol a medián értékek 30,1-46,8 MPa között változtak. A szerzők megállapították, hogy a törés előtt minimális plasztikus deformáció érzékelhető volt, amit itt is a töltőanyag hiányának tulajdonítottak. Az

általuk mért paraméterek (hajlítószilárdság, diametrális szakítószilárdság, Vickers keménység, vízfelvétel) adatai alapján az optimális mechanikai tulajdonságokkal rendelkező mátrix összetevőit és annak arányát úgy kell beállítani, hogy az kedvezően befolyásolja a konverziót a térháló sűrűséget és a gyanta viszkozitását. Ezt UDMA/bisz-GMA/TEGDMA kopolimer esetén 70/10/20 m/m% vagy 40/40/20 m/m%-ban határozták meg [76]. Az általunk mért átlag DTS: 46,1 MPa, (33,1 MPa minimum és 64,1 MPa maximum értékekkel) adatok a szakirodalommal összhangban voltak.

5.6. Elipszometria és Felületi Plazmon Rezonancai imaging (SPRi) adatok elemzése

A kompozitok fotopolimerizációja során az alkalmazott fény intenzitása a mélyebb rétegekben csökken. Ennek az intenzitás veszteségnek az okai a tömőanyag felszínén a fény visszaverődése [90], az anyagba behatolva a polimerizációra használt fény egyik részének elnyelődése a kompozitban alkalmazott iniciátor és pigment molekulákon [91], más részének szóródása a töltőnyagon [92,14] illetve fénytörés miatt a töltőanyag gyanta határfelületen [93]. A szakirodalomban széles körben tanulmányozták, a dimetakrilát gyanta térhálós szerkezetének kialakulásával zajló törésmutató növekedés szerepét. A gyanta polimerizációja során tapasztalható refrakciós index növekedésének hátterében a polimerizáció alatt a keresztkötések sűrűségének növekedése és a kopolimer viszkozitásának növekedése (gélesedés, vitrifikáció) áll. Alui és munkatársai bizonyították, hogy a dimetakrilát bázisú kompozitoknál a refrakciós index lineárisan változik a konverzió polimerizáció alatt bekövetkezett változásával [37]. Ebből következik, hogy a gyanta fotopolimerizációs folyamatainak tanulmányozására a refrakciós index és annak változása is lehetőséget biztosít [93, 36].

A polimerizáció során a növekvő polimer láncok polarizálhatósága csökken, ami annak köszönhető, hogy a telítetlen kettős kötésekkel egyszeres kovalens kötések lesznek, továbbá a polimerizációs zsugorodásnak köszönhetően a rendszer sűrűsége is növekszik. Az exoterm polimerizációs reakció gélesedési és üvegesedési folyamatainak sebessége és párhuzamosan a refraktív index változás sebessége a résztvevő molekulák mobilitásától is függ, amiben meghatározó szerepe lesz a kis mérete miatt a TEGDMA molekulának [93]. A szakirodalomban az adatok arra utalnak, hogy a polimerizáció során a refraktív index növekedésének sebessége függ a TEGDMA és bisz-GMA arányától. Az irodalomban talált adatokkal a mi referencia gyantánk adatait összehasonlítva (1,466-1,494) nagyon hasonló törésmutató értéket kaptunk [93, 36].

A referencia gyantánknál megfigyelhető polimerizáló fény intenzitásának növekedésével bekövetkező refraktív index érték növekedést a (3. táblázat), a kísérletek első fázisában kimutatott intenzitás növekedés hatására bekövetkező konverzió növekedéssel magyarázzuk.

Az SPRi görbék alapján látható (9. ábra), hogy az arany nano-részecskék hozzáadása hatással van a fotopolimerizáció sebességére. Ami a részecskék termoplazmonikus és plazmon indukálta polimerizációs hatásának köszönhető. Az egyes arany nanorészecskével töltött gyanták refrakciós index változását mutató 4. táblázat alapján elmondhatjuk, hogy mindhárom megvilágítási intenzitás érték mellett az Au1 és Au2 minták refraktív index változása a legmagasabb $1,4 \text{ mW/cm}^2$ intenzitás mellett, majd ezt követik a $2,0 \text{ mW/cm}^2$ és végül $1,0 \text{ mW/cm}^2$ mellett mért értékek. A refrakciós index változások között nem tapasztaltunk szignifikáns különbségeket. A szakirodalomban talált kísérleti töltetlen dimetakrilát, kék fényre érzékeny fotopolimerekkel végzett vizsgálatok alapján leírták, hogy a gyanták refrakciós index változása időben a konverzió változással lineárisan alakult. Továbbá a kialakuló refrakciós index értéke a hőmérséklettől és a konverziótól függ. Ugyan akkor a besugárzó fény intenzitása és az iniciátor koncentrációja nem volt hatással a refrakciós index értékekre [37]. Ezek alapján feltételezzük, hogy a mi rendszerünkben az arany nanorészecskék elsősorban a termoplazmonikus és mellette vagy kis mértékben plazmon indukálta polimerizációs hatása érvényesült. Govorov és munkatársai teoretikus tanulmányukban vizsgálták önálló arany nanorészecskék és arany nanorészecske „csoportosulások” (kollektív plazmon rezonancia) hőmérsékletnövelő hatását különböző médiumokban (víz, jég és polimer). Megállapították, hogy a gerjesztett arany nanorészecskék képesek megemelni közvetlen környezetük hőmérsékletét, sőt jég esetén akár megolvasztani is azt. Amennyiben részecske csoportosulást alkalmaznak az egymás közelében elhelyezkedő arany nanorészecskék egymás hatását képesek amplifikálni, felerősíteni, így „forró pontként” működni [19]. Ennek analógiájára, úgy gondoljuk, hogy a mi általunk alkalmazott 5nm átmérőjű funkcionizált arany nanorészecske önállóan is megemeli a közvetlen környezete hőmérsékletét, továbbá a TEM felvételeken (11. ábra), látható arany nanorészecskékből álló klaszterek vélhetően képesek forró pontként is működni. Ugyan akkor, az arany nanorészecskék és az általuk formált klaszterek/agglomerációk a fény útjában állva optikai akadályt is képeznek, mintegy optikai gátként működnek. Különösen igaz ez a magasabb arany nanorészecske koncentrációt tartalmazó mintákra. Tehát az Au4, Au5 és Au6 mintákban feltehetőleg ezzel magyarázható az SPRi görbéken (9. ábra) a hosszabb iniciálási idő és a kisebb refrakciós index növekedés. A törésmutató változás adatokból (4. táblázat) látható, hogy az Au1 (0,0326) és Au2 (0,0304)

maximális értékeket $1,4 \text{ mW/cm}^2$ intenzitás értéknél vette fel, nem $2,0 \text{ mW/cm}^2$ értéknél, vagyis $1,4 \text{ mW/cm}^2$ tűnik az optimális megvilágítási intenzitásnak. Úgy gondoljuk, hogy nagyobb intenzitás mellett igen kifejezett a gyökképződés, ami hirtelen, rapid és tökéletlen polimerizációhoz vezet. Ez járhat együtt az alacsonyabb törésmutató értékekkel és ezért csekélyebb a törésmutató értékének növekedése is. Az SPRi görbék mutatják a reakció sebességének csökkenését és az alacsonyabb törésmutató értékeket ezeknél a mintáknál (Au4, Au5, Au6). Továbbá a polimerizáció előre haladtával a térháló kialakulásakor a molekulák mobilitása korlátozottá majd lehetetlenné válik, a reakció diffúzió kontrol alá kerül, ami a polimerizáció sebességét csökkenti a magasabb aranytartalmú mintáknál lásd SPRi görbék 9. ábra c) diagram [25]. Mások ezüst nanorészecskék termoplazmonikus hatását vizsgálták dimetakrilát gyantában benzoil peroxid iniciátor alkalmazása mellett. Megfigyelték, hogy az ezüst nanorészecskék gerjesztésére alkalmazott megfelelő hullámhosszú és kellő intenzitású fény hatására olyan hőmérséklet növekedés jön létre ($100 \text{ }^\circ\text{C}$), aminek a hatására a hőre érzékeny fotoiniciátor (benzoil-peroxid) aktiválódott és polimerizáció indult meg [24]. Fogászati kompozitok esetén Trujillo és munkatársai vizsgálták a hőmérséklet növekedés hatását a mátrix polimerizációs sebességének növekedésére. Amennyiben a tömőanyag hőmérsékletét növelték a polimerizáció sebessége és az elért konverzió (DC) is növekedett [23]. Hasonlóan magyarázzuk mi is a kísérleteinkben tapasztaltakat, azzal a különbséggel, hogy nem alkalmaztunk hőre aktiválódó iniciátort. Mi azt gondoljuk, hogy önmagában a rendszer hőmérsékelt növekedése is hozzájárulhat a polimerizáció hatékonyságának növekedéséhez. Amikor egy plazmonikusan gerjeszthető nanorészecskét megvilágítunk a fény egy része szóródik a részecskén és elnyelődik a környezetében, a másik részét a részecske elnyeli és hő formájában kisugározza. Az arany nanorészecskék esetén méret függő, hogy e két jelenség milyen mértékben jellemzi a részecske viselkedését. A 10 nm -nél kisebb részecskék inkább hőt sugároznak ki, míg az 50 nm körüli részecskék inkább szórják a rájuk eső fényt [16].

5.7. Az arany nanorészecskével töltött kísérleti gyanta diametris szakítószilárdság (DTS) és konverzió (DC) adatainak megbeszélése

A referencia gyantánk szakítószilárdság értéke (5. táblázat DTS_{Ref} átlag érték $67,171\text{-}75,112 \text{ MPa}$) a kísérleteink első fázisában mért értékekkel (2. táblázat, $33,1\text{-}64,4 \text{ MPa}$) összhangban van. Hasonlóan a már korábban elmondottakhoz a gyantánkat alkotó monomerek sztereokémiája jelentős és eltérő hatással bír a mechanikai tulajdonságokra. A DTS érték függ a konverziótól és a telítetlen kettős kötések átalakulási arányától (DC). Fontos az alkotó

monomerek flexibilitása és hidrogén kötésre való hajlama, mivel ezek a tulajdonságok befolyásolják a polimerizáció alatt a molekulák mobilitását [47,88,94]. Barszczewska és Rybarek szintén beszámoltak számos tényezőről (a dimetakrilátok kémiai szerkezete, a kopolimer térháló sűrűsége, és a konverzió mértéke), amelyek a fogászati dimetakrilát kopolimerek struktúráját befolyásolják és hatással lesznek a mechanikai tulajdonságaira [55]. Adataink jól korelálnak Asmussen és Peutzfelt DTS adataival [47]. Az arany nanorészecskéket tartalmazó mintáink Au1, Au2, a referencia gyantához képes mindkét megvilágítási intenzitás mellett magasabb DTS és DC értékeket mutattak. Úgy gondoljuk, hogy az arany nanorészecskék termoplazmonikus hatásának köszönhetően a környezetük hőmérséklete megemelkedett és ennek következtében a zöld fényre beinduló fotopolimerizáció hatékonyabban zajlott, aminek eredménye a magasabb polimerizációs határfok (DC) és DTS értékek. A hőmérséklet polimerizációra kifejtett pozitív hatását támasztja alá a szakirodalom is, miszerint dimetakrilát bázisú kompozitokban biokompatibilis limitig történő melegítés hatására emelkedik a polimerizáció hatékonysága [23].

Amikor egy polimer bázisú anyag esetén magyarázatot szeretnénk találni az anyag viselkedésére, illetve a tapasztalható mechanikai paramétereire, a szakirodalomban az alkotó monomereket, illetve telítetlen kettős kötés átalakulási arányszámát, konverziót vizsgálják meg. A fogászat dimetakrilát kopolimerek polimerizációs hatékonysága soha nem éri el a 100%-ot [95]. A mai kompozitok átlagos DC értékei 50-75% között ingadoznak. A DC értékét meghatározza a monomer kémiai szerkezete és az aránya a mátrixban, az iniciálás technikája, a kötési idő, a minta vastagsága, az alkalmazott iniciátor típusa és koncentrációja, a besugárzás ideje, a fényforrás fajtája és a kompozit töltőanyag tartalma. Egyes szerzők szerint az optimális DC érték nem lehet 55%-nál alacsonyabb a fogászati kompozitokban a klinikai követelmények kellő teljesítése miatt [96]. A leggyakrabban használt dimetakrilát homopolimerek vizsgálata alapján felállítottak egy reláció sort az alalapján, hogy mennyire képesek a DC értékét befolyásolni (Bisz-GMA <Bisz-EMA<UDMA<TEGDMA). A keresztkötések sűrűsége szintén fontos faktor, amely hat a mechanikai tulajdonságokra. A fizikai keresztkötés sűrűségét a hidrogén kötések határozzák meg, ami hatással lesz a dimetakrilát viszkozitására is. Az alacsony viszkozitás magasabb DC értéket eredményez. A DC meghatározásra több technikát is alkalmaznak a szakirodalomban úgy mint; Fourier-Transzformációs Infravörös Spektroszkópiát (FTIR), Gyengített Teljes Reflexiós FTIR-t (ATR FTIR), Közeli Infravörös Spektroszkópiát (NIR), Raman Spektroszkópiát, Differenciál Páztázó Kalorimetriát (DSC) és Szilárd Állapotú Mag Mágneses Rezonanciát (ss NMR) [55].

A mi mátrixunkban UDMA (53,3 m/m%), TEGDMA (25,4 m/m%) és Bisz-GMA (21,4 m/m%) monomereket alkalmaztunk. A keresztkötések számát elsősorban a bisz-GMA monomer tudja a kialakuló térhálóban növelni függő hidroxil csoportjai révén, ugyan akkor a molekula merev struktúrája (bisz-fenol-A váz), nagy mérete, magas viszkozitása, alacsony telítetlen kettős kötéseinek mennyisége nem kedvez a konverzió növekedésének. Az UDMA molekula flexibilis alifás váza, kisebb mérete a konverzió növekedés szempontjából kedvező és uretán kötéseinek révén nagyobb térháló sűrűséget, valamint rugalmas, ellenálló, szívós mátrixot eredményez. A kis méretű alacsony viszkozitású TEGDMA szintén hozzájárul a magasabb konverzió kialakulásához és jelentősen növeli a térháló sűrűséget is [97]. Az arányokat figyelembe véve a mi mátrixunkban feltehetőleg magas a hidrogén keresztkötések száma ugyan akkor a kellő polimerizációs hatások is biztosítottak. Az általunk mért DC adatok (7. táblázat, DC_{Au1-2} : 56,154-64,137%, DC_{Ref} : 54,098-60,056%) a kompozitokról és kísérletes dimetakrilát gyantákról talált irodalmi adatokkal összhangban vannak [96, 97, 98, 99].

A legmagasabb DC és DTS adatot az Au1 minta esetén kaptuk 1,4 mW/cm² megvilágítási intenzitás mellett. Ez azt jelenti, hogy az ideális arany nanorészecske koncentráció az Au1 mintában található. A referencia mintánkhoz viszonyítva az arany tartalmú minták DC, DTS értékei nagyobbak voltak, ami az arany nanorészecskék plazmon hatását és annak szerepét a polimerizációban alátámasztja. Az Au2 minta alacsonyabb DTS (79,524 MPa) és DC (60%) értékeit az Au1 minta értékeihez képest DTS (86,392 MPa) és DC (64%) az anyagban terjedő fény útjában álló arany nanorészecskék és a belőlük formálódó klaszterek, a fény terjedését gátló optikai tulajdonságával is magyarázzuk. Szakirodalmi adatot találtunk arra vonatkozóan, hogy a nanorészecskék a keverék viszkozitását növelik és következményesen a molekulák monomerek, reaktív gyökök, kisebb polimer struktúrák mobilitását gátolják, ami a részecskék összetapadásával még fokozódik, valamint a nanorészecskék a molekulákat képesek szeparálni, ami a telítetlen kettős-kötések hozzáférhetőségét és ezáltal a polimerizációt is nehezíti [100].

Ha összehasonlítjuk az 1,4mW/cm² és a 2mW/cm² intenzitásoknál mért DC és DTS adatokat (5., 7. táblázatok), azt tapasztaljuk, hogy magasabb megvilágítási intenzitás mellett alacsonyabb értékeket kaptunk, bár az adatok közötti különbség nem volt szignifikáns. A kísérletek első fázisában az új, Irgacure 784 iniciátort tartalmazó gyanta jellemzésénél megmutattuk, hogy a keresztkötések sűrűsége (sűrűség adatok 7. ábra) nem feltétlenül növekszik a fény intenzitásának növelésével, ami arra utal, hogy egyrészt az Irgacure 784 iniciátor sikeresen

működik a közeli intenzitás értékeken, másrészt viszont a polimerizációra használt fény intenzitása, meglehetősen, nem meghatározó az eredményekre nézve ezeknél a paramétereknél.

5.8 A Transzmissziós Elektronmikroszkópos felvételek, transzmittancia görbék értékelése

A **TEM felvételek** megmutatták, hogy a gyantában az arany nanorészecskék izoláltan is jelen vannak, valamint a nagy fajlagos felületük miatt, összetapadnak és klasztereket is formálnak. A szakirodalomban modell analízis segítségével tanulmányozták az arany nanorészecskék csoportosulásának hatását a hőmérséklet időben és térben történő kialakulására és eloszlására vonatkozóan. A modellek vizsgálata azt mutatta, hogy minél kifejezettebb a csoportosulás, annál magasabb hőmérséklet fejlődik az agglomeráció környezetében és annál hosszabb a hőkiegyenlítődés eléréséhez szükséges idő. A termelődő hő szempontjából fontos paraméter az agglomerálódó részecskék nagysága és térbeli elrendeződése is [101]. Gyantáinkban tehát a nanorészecskék agglomerációja nem ideális az egyenletes hőeloszlás szempontjából, de a hő fejlődését és leadását nem akadályozza.

A *transzmittancia görbék* (10. ábra 1. görbe, illetve a 2. görbe) mutatják a toluolban diszpergált arany nanorészecskék fény abszorpcióját az 525-550nm spektrumban. A 2. görbén található első csúcs a fotoiniciátorunk fény abszorpcióját jelenti. Kísérleteink első fázisában bizonyítottuk, hogy a zöld LED fényforrás emissziós spektruma megfelelő átfedést mutat az Irgacure 784 iniciátor abszorpció spektrumával (3. ábra). Látható (10. ábra), hogy 2. számmal (piros szaggatott vonallal) jelölt görbe első csúcsa 460 nm-nél jelentkezik, mely a fotoiniciátornak köszönhető, majd egy második csúcs is kialakul (520-550 nm között) a gerjesztett arany nanorészecskéknek köszönhetően, amit az 1. görbe karakterisztikája is megerősít, ahol megfigyelhető a plazmonikus terület erősödése. A transzmittancia vizsgálat 1 és 2 görbéi alapján elmondható, hogy a fényforrásunk abban a tartományban sugároz, ahol a toluolban diszpergált, illetve az Au1 mintában található arany nanorészecskék abszorbeálják azt.

6. Összefoglalás

- Az arany nanorészecskéket nem tartalmazó minták vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy az új zöld LED fényforrás emisszió csúcsa 531nm-nél található és szűk spektrumban sugároz (490-590nm), ahol az Irgacure 784 iniciátor moláris extinkciós koefficiense $\varepsilon = 90M^{-1}cm^{-1}$, mely működőképessé teszi a fényforrással.
- A Raman vizsgálatok alapján kalkulált konverzió adatok és azok időben történő változása a Maffezolli módosított egyenlete alapján felállított kinetikai modell viselkedésével összhangban volt. A maximális konverzió 70-80% volt a minták 6-10 mW/cm² intenzitású zöld fényvel és 150s idejű besugárzása után.
- A sűrűség vizsgálat mintái a besugárzás intenzitásától függetlenül azonos ($\rho \sim 1,17 - 1,19 \frac{g}{cm^3}$) értékre emelkedtek. A DMF extrakciós minták 10% tömegvesztéséget mutattak, mely 90% konverziót feltételez valamennyi vizsgált intenzitásérték mellett. A polimerizált minták vízben duzzadást alig mutattak (kevesebb, mint 1% vízfelvétel történt 1 hét alatt), ami a fogászati alkalmazást segíti.
- A fogászatban jellemző megvilágítási intenzitás értékekhez képes egy nagyságrenddel alacsonyabb besugárzás mellett kedvező keménység értékeket kaptunk (20-25 kgf/mm²), bár I=6 mW/cm² alatt a minták minősége/keménysége rapidan romlott a magas iniciátor koncentráció miatt.
- A minták mechanikai tulajdonságai az 1,4 mW/cm² megvilágítási értéknél az irodalmi adatokkal jól koreláltak.
- A dimetakrilát gyantában sikeresen alkalmaztunk 5 nm nagyságú dodekán-tiollal funkcionizált arany nanorészecskéket.
- A felületi plazmon rezonancia mérés (SPRi), és a konfokális Raman spektroszkópia segítségével képesek voltunk a konverziót és a polimerizációs folyamatot a kísérleti gyantánkban tanulmányozni.
- Az arany nanorészecskék alkalmazása a gyanták diametrális szakítószilárdságát és konverzióját is javította a referencia gyanta értékeihez képest.

Rendszerünkben megtaláltuk az optimális megvilágítási intenzitást (1,4 mW/m²), és arany nanorészecske koncentrációt (0,0208 m/m%). Eredményeink alapján összeállítottunk egy működő dimetakrilát bázisú arany nanorészecskéket és új típusú iniciátort (Irgacure 784) tartalmazó zöld fényre polimerizálódó dimetakrilát gyantát, mely alapja lehet később töltőanyagot tartalmazó kísérleti fogászati kompozitnak.

6. Summary

- Based on the analysis of dimethacrylate resin without gold nanoparticles, we found that the emission peak of the new green LED light source is located at 531nm and emits in a narrow spectrum (490-590nm), where the molar extinction coefficient of Irgacure 784 initiator $\varepsilon = 90M^{-1}cm^{-1}$, which makes the light source functional.
- The conversion data calculated from the Raman measurements and their variation with time were consistent with the behaviour of the kinetic model based on Maffezzoli's modified equation. The maximum conversion was 70-80% after irradiation of the samples with green light of intensity 6-10 mW/cm² and irradiation time 150s.
- The density of the test samples increased to the same value ($\rho \sim 1,17 - 1,19 \frac{g}{cm^3}$) regardless of the irradiation intensity. DMF extraction samples showed a 10% mass loss, which assumes a 90% conversion at all intensity values tested. The polymerized samples showed little swelling in water (less than 1% water uptake over 1 week), which is conducive for dental applications.
- Favourable hardness values (20-25 kgf/mm²) were obtained at irradiance levels one order of magnitude lower than those typical for dental illumination, although below I=6 mW/cm² the quality/hardness of the samples deteriorated rapidly due to the high initiator concentration.
- The mechanical properties of the samples at an illumination value of 1.4 mW/cm² correlated well with the literature data.
- In the dimethacrylate resin, dodecane thiol functionalized gold nanoparticles of 5 nm size was successfully used.
- Using Surface Plasmon Resonance imaging (SPRi) measurements and confocal Raman spectroscopy, we were able to study the conversion and polymerization process in our experimental resin.
- The use of gold nanoparticles also improved the diametral tensile strength and conversion of the resins compared to the reference resin. In our system, we found the optimal irradiation intensity (1.4 mW/mm²) and gold nanoparticle concentration (0.0208 vol %). Based on our results, we have synthesized a workable green light polymerizable dimethacrylate based resin containing functionalised gold nanoparticles and a new type of initiator (Irgacure 784) was used, which can be the basis for a future experimental dental composite containing inorganic filler.

7. Irodalomjegyzék

1. Rueggeberg AF: State-of-the-Art: Dental Photocuring-A Review. *Dental Materials* 2011; 27: 39-52.
2. Cho K, Rajan G, Farrar P, Prentice L, B, Prusty BG: Dental resin composites: A review on materials to product realizations. *Composites Part B*. 2022; 230:109495
3. Sreenivasalu PKP, Dora CP, Swami R, Jasthi VC, Shiroorkar PN, Nagaraja S, Asdaq SMB, Md. Anwer K: Nanomaterials in Dentistry: Current Applications and Future Scope. *Nanomaterials* 2022; 12: 1676.
4. Wang Y, Zhu M, Zhu XX: Functional fillers for dental resin composites. *Acta Biomaterialia* 2021; 122 50–65.
5. Klapdohr S, Moszner N: Invited review New inorganic components for dental filling composites. *Monatshefte für Chemie* 2005; 136: 21–45.
6. Rueggeberg FA, Giannini M, Arrais CAG, Price RBT: Light curing in dentistry and clinical implication: a literature review. *Braz. Oral Research* 2017; 31: suppl e61.
7. Stansbury JW: Curing Dental Resins and Composites by Photopolymerization. *J Esthet Dent*. 2000; 12: 300-308.
8. Stencil R, Kasperski J, Pakieła W, Mertas A, Bobela E, Barszczewska-Rybarek I, Chladek: G: Properties of Experimental Dental Composites Containing Antibacterial Silver-Releasing Filler. *Materials* 2018; 11(6):1031.
9. Cheng Y-J, Zeiger DN, Howarter JA, Zhang X, Lin NJ, Antonucci JM, Lin-Gibson S: In situ formation of silver nanoparticles in photocrosslinking polymers. *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials*. 2011; 97(1): 124-131.
10. Sokołowski J, Szyrkowska MI, Kleczewska J, Kowalski Z , Sobczak-Kupiec A, Pawlaczyk A, Sokołowski K, Łukomska-Szymańska M: Evaluation of resin composites modified with nanogold and nanosilver *Acta of Bioengineering and Biomechanics* 2014; 16 (No 1)

11. Santos GB, Medeiros IS, Fellows CE, Muench A, Braga RR: Composite Depth of Cure Obtained with QHT and LED Units Assessed by Microhardness and Micro-Raman Spectroscopy. *Operative Dentistry* 2007; 31(1): 79-83.
12. Ruyter IE, Oysaed H: Conversion of different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials. *Acta. Odontol. Scand.* 1982; 40(3): 179-192.
13. Musanje L, Darvell BW: Curing-light attenuation in filled-resin restorative materials. *Dental Materials* 2006; 22 804–817.
14. Dos Santos GB, Monte Alto RV, Sampaio Filho HR, Da Silva EM, Fellows CE: Light Transmission on dental resin composites. *Dental Materials* 2008; 24: 571-576.
15. De Sio L, Placido T, Comparelli R, Curri ML, Striccoli M, Tabiryan N, Bunning TJ: Next-generation thermo-plasmonic technologies and plasmonic nanoparticles in optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics* 2015; 41: 23–70.
16. Baffou G, Quidant R, Girard C: Heat generation in plasmonic nanostructures: Influence of morphology. *Applied Physics Letters* 2009; 94: 153109.
17. Ding T, Mertens J, Lombardi A, Scherman OA, Baumberg JJ: Light-Directed Tuning of Plasmon Resonances via Plasmon-Induced Polymerization Using Hot Electrons. *ACS Photonics* 2017; 4: 1453–1458.
18. Wang Y, Wang S, Zhang S, Scherman OA, Baumberg JJ, Ding T, Xu H: Plasmon-directed polymerization: regulating polymer growth with light. *Nano Research* 2018; 11(12): 6384-6390.
19. Govorov AO, Zhang W, Skeini T, Richardson H, Lee J, Kotov NA: Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: melting and collective plasmon resonances. *Nanoscale Res Lett.* 2006; 1(1): 84–90.
20. Vines JB, Yoon JH, Ryu NE, Lim DJ, Park H: Gold Nanoparticles for Photothermal Cancer Therapy. *Frontiers in Chemistry* 2019; 7: 167. (1-16.)
21. Price RB, Whalen JM, Price TB, Felix CM, Fahey J: The effect of specimen temperature on the polymerization of a resin-composite. *Dental Materials* 2011; 27: 983–989.

22. Daronch M, Rueggeberg FA, De Goes MF: Monomer Conversion of Pre-heated Composite. *Journal of Dental Research* 2005; 84(7): 663-667.
23. Trujillo M, Newman SM, Stansbury JW: Use of near-IR to monitor the influence of external heating on dental composite photopolymerization. *Dental Materials* 2004; 20: 766–777.
24. Asmussen SV, Arenas GF, Vallo CI: Enhanced degree of polymerization of methacrylate and epoxy resins by plasmonic heating of embedded silver nanoparticles. *Progress in Organic Coatings* 2015; 88: 220–227.
25. Leprince JG, Palin WM, Hadis MA, Devaux J, Leloup G: Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. *Dental Materials* 2013; 29: 139-156.
26. Ronald L. Sakaguchi, John M Powers: Craig’s Restorative Dental Materials, Elsevier Mosby, 13th ed. Philadelphia, 2012; 170-173.
27. Willam J. O’Brien: Dental Materials and their selection 3^d ed., Quintessence Publishing Co, Inc, 2002 Chicago 76.,115-116.
28. Algamaiah H, Silikas N, Watts DC: Conversion kinetics of rapid photo-polymerized resin composites. *Dental Materials* 2020; 36: 1266-1274.
29. Anna Paula Piovezan Fugolin, Atais Bacchi, Carmen S. Pfeifer: Curing Reaction and Kinetics In: Vesna Miletic (ed.): Dental Composite Materials for Direct Restorations. Springer International Publishing AG, Switzerland, 2018; 27-42.
30. Ferracane JL, Greener EH: The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *Journal of Biomedical Materials Research* 1986; 20: 121-131
31. Li J, Li H, Fok ASL, Watts DC: Multiple correlations of material parameters of light-cured dental composites. *Dental Materials* 2009; 25: 829–836.
32. Dewaele M, Truffier-Boutrya D, Devaux J, Leloup G: Volume contraction in photocured dental resins: The shrinkage-conversion relationship revisited. *Dental Materials* 2006; 22: 359–365.

33. Ferracane JL, Mitchem JC, Condon JR, Todd R: Wear and Marginal Breakdown of Composites with Various Degrees of Cure. *J Dent Res.* 1997; 76 (8): 1508-1516.
34. Ferracane JL: Elution of leachable components from composites. *Journal of Oral Rehabilitation* 1994; 21: 441-452.
35. Ferracane JL: Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dental Materials* 1985; 1: 11-14.
36. Hadis MA, Tomlins PH, Shortall AC, Palin WM: Dynamic monitoring of refractive index change through photoactive resins. *Dental Materials* 2010; 26: 1106–1112.
37. Aloui F, Lecamp L, Lebaudy P, Normandie FB: Relationships between refractive index change and light scattering during photopolymerization of acrylic composite formulations. *Journal of the European Ceramic Society* 2016; 36: 1805–1809.
38. Santini A, Gallegos IT, Felix CM: Photoinitiators in dentistry, a review. *Primary Dental Journal* 2013; 2,(4): 30-33.
39. Neumann MG, Miranda Jr. WG, Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IC: Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *Journal of Dentistry* 2005; 33: 525–532.
40. Neumann MG, Schmitt CC, Ferreira GC, Correa IC: The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units. *Dental Materials* 2006; 22: 576–584.
41. Lara L, Rocha MG, De Menezes LR, Correr AB, Sinhoreti MAC, Oliveira D: Effect of combining photoinitiators on cure efficiency of dental resin-based composites. *J Appl Oral Sci.* 2021; 29:e 20200467
42. Thomas Laue, Andreas Plagens: Named Organic reactions 2nd ed John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England, 2005; 212-217.
43. Sabol D, Gleeson MR, Liu S, Sheridan JT: Photoinitiation study of Irgacure 784 in an epoxy resin photopolymer. *Journal Of Applied Physics* 2010; 107(5): 053113-(8)

44. Lin SH, Hsiao Y-N, Hsu KY: Preparation and characterization of Irgacure 784 doped photopolymers for holographic data storage at 532 nm. *Journal of Optics. A: Pure Applied Optics* 2009; 11: 024012-(9)
45. Bowen RL: Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. *The Journal of the American Dental Association* 1963; 66 (1): 57–64.
46. Dickens SH, Stansbury JW, Choi K, Floyd CJE: Photopolymerization Kinetics of Methacrylate Dental Resins. *Macromolecules* 2003; 36 (16): 6043–6053.
47. Asmunsen E, Peutzfeldt A: Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dental Materials* 1998; 14: 51-56.
48. Fujibayashi K, Shimaru K, Takahashi N, Kohno A. Newly developed curing unit using blue light-emitting diodes. *Dent Jpn.* 1998; 34: 49-53.
49. Richard B. Price: The Dental Curing Light In: Vesna Miletic (ed): *Dental Composite Materials for Direct Restorations*. Springer International Publishing AG, Switzerland, 2018; 43-62.
50. Jandt KD, Mills RW: A brief history of LED photopolymerization. *Dental Materials*. 2013; 29: 605–617.
51. Fluent MT, Ferracane JL, Mace JG, Shah AR, Price RB: Shedding light on a potential hazard. *The Journal of the American Dental Association* 2019; 150(12): 1051-1058.
52. Ilie N, Hilton TJ, Heintze SD, Hickel R, Watts DC, Silikas N, Stansbury JW, Cadenaro M, Ferracane JL: Academy of Dental Materials guidance-Resin composites: Part I- Mechanical properties. *Dent Mat.* 2017; 33: 880–894.
53. Ferracane JL: Resin based Composite performance: Are there some things that can not predict? *Dent Mat.* 2013; 29: 51-58.
54. Heintze SD, Ilie N, Hickel R, Reis A, Loguercio A, Rousson V: Laboratory mechanical parameters of composite resins and their relation to fractures and wear in clinical trials-A systematic review. *Dental Materials* 2017; 33 (3): e101–e114.
55. Barszczewska-Rybarek IM: A Guide through the Dental Dimethacrylate Polymer Network Structural Characterization and Interpretation of Physico-Mechanical Properties. *Materials* 2019; 12 (24): 4057

56. Gajewski VES, Pfeifer CS, Fróes-Salgado NRG, Boaro LCC, Braga RR: Monomers used in resin composites: degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility. *Braz Dent J.* 2012; 23(5): 508-514.
57. Bonyár A, Sántha H, Ring B, Harsányi G: A custom-developed SPRi instrument for biosensor research. In Ákos Jobbágy (ed): 5th European Conference of the International Federation for Medical and Biological Engineering. Springer, Berlin, Heidelberg, Germany, 2011; 37: 1050-1053.
58. Soares LES, Martin AA, Piheiro ALB: Degree of Conversion of Coposite Resin: a Raman Study. *J Clin Laser Med Surg.* 2003; 21: 357-362.
59. Maffezzoli A, Terzi R: Effect of irradiation on the isothermal photopolymerization kinetiks of akrylic resins for stereolithography. *Thermochimica Acta* 1998; 321 (1): 111-121.
60. Gauthier MA, Stangel I, Ellis TH, Zhu XX: A new method for quantifying the intensity of C=C band of dimethacrylate dental monomers in their FTIR and Raman spectra. *Biomaterials* 2005; 26 (33): 6440-6448.
61. Buchwald Z, Buchwald T, Szybowicz M, Voelkel, A: Study of a new resin-based composites containing hydroxyapatite filler using Raman and infrared spectroscopy. *Material Chemistry and Physics* 2014, 145: 304-312.
62. Szalóki M, Gall J, Bukovinszky K, Borbély J, Hegedűs Cs: Synthesis and characterization of cross-linked polymeric nanoparticles and their composites for reinforcement of photocurable dental resin. *Reactive and functional polymers* 2013; 73 (3): 465-473.
63. Lovell LG, Stansbury JW, Syrpes DC, Bowman CN: Effects of Composition and Reactivity on the Reaction Kinetics of Dimethacrylate/Dimethacrylate Copolymerizations. *Macromolecules* 1999, 32, 3913-3921.
64. Patil RD, Mark JE, Apostolov A, Vassileva E, Fakirov S: Crystallization of water in some crosslinked gelatins. *European Polymer Journal* 2000; 36 (5): 1055-1061.
65. Ping ZH, Nguyen QT, Chen SM, Zhou JQ, Ding YD: States of water in different hydrophilic polymers-DSC and FTIR studies. *Polymer* 2001; 42 (20): 8461-8467.

66. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G: Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2003; 24 (4): 655–665.
67. Elliott JE, Lovell LG, Bowman CN: Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dental Materials* 2001; 17: 221-229.
68. Ye Q, Spencer P, Wang Y: Nanoscale Patterning in Crosslinked Methacrylate Copolymer Networks: An Atomic Force Microscopy Study. *J Appl Polym Sci Symp.* 2007; 106(6): 3843–3851.
69. Leung RL, Fan PL, Johnston WM: Post-irradiation Polymerization of Visible Light-activated Composite Resin. *J Dent Res.* 1983; 62 (3): 363-365.
70. Mohamad D, Young RJ, Mann AB, Watts DC: Post-polymerization of dental resin composite evaluated with nanoindentation and micro-Raman spectroscopy. *Archives of Orofacial Sciences* 2007; 2: 26-31.
71. Burtscher P: Stability of radicals in cured composite materials *Dent Mater.* 1993; 9: 218-221.
72. Par M, Gamulin O, Marovic D, Klaric E, Tarle Z: Effect of temperature on post-cure polymerization of bulk-fill composites. *Journal of Dentistry* 2014; 42: 1255–1260.
73. Guimarães T, Schneider LF, Braga RR, Pfeifer CS: Mapping camphorquinone consumption, conversion and mechanical properties in methacrylates with systematically varied CQ/amine compositions. *Dental Materials* 2014; 30: 1274–1279.
74. Chuenarrom C, Benjakul P, Daosodsai P: Effect of Indentation Load and Time on Knoop and Vickers Microhardness Tests for Enamel and Dentin. *Materials Research* 2009; 12 (4): 473-476.
75. Poggio C, Lombardini M, Gaviati S, Chiesa M: Evaluation of Vickers hardness and depth of cure of six composite resins photo-activated with different polymerization modes. *J Conserv Dent.* 2012; 15 (3): 237–241

76. Szczesio-Wlodarczyk A, Domarecka M, Kopacz K, Sokolowski J, Bociong K: An Evaluation of the Properties of Urethane Dimethacrylate-Based Dental Resins. *Materials* 2021; 14: 2727-2741.
77. Turkistani KA, Alkayyal MA, Abbassy MA , Al-Dharrab AA , Zahran MH, Melis M, Zawawi KH 2020. Comparison of Occlusal Bite Force Distribution in Subjects with Different Occlusal Characteristics. [internet] *CRANIO®* 41 (3): 204–11.
doi:10.1080/08869634.2020.1830662.
78. Rees JS, Jacopsen PH: The elastic moduli of enamel and dentine *Clinical Materials*. 1993; 14: 35-39.
79. Scribante A, Bollardi M, Chiesa M, Poggio C, Colombo M: Flexural Properties and Elastic Modulus of Different Esthetic Restorative Materials: Evaluation after Exposure to Acidic Drink [internet] *Hindawi BioMed Research International* 2019; Article ID 5109481, 8 pages <https://doi.org/10.1155/2019/5109481>
80. Rodrigues SA Junior, Zanchi CH, Carvalho RV, Demarco FF: Flexural strength and modulus of elasticity of different types of resin-based composites *Braz Oral Res* 2007; 21(1): 16-21.
81. Chung SM, Yap AUJ, Chandra SP, Lim CT: Flexural Strength of Dental Composite Restoratives: Comparison of Biaxial and Three-Point Bending Test *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 2004; 71 (2): 278-283.
82. Jager N, Munker TJAG, Guilardi LF, Jansen VJ, Sportel YGE, Kleverlaan CJ: The relation between impact strength and flexural strength of dental materials. [internet] *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2021; 122: 104658
[10.1016/j.jmbbm.2021.104658](https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104658)
83. Zhang H, Darvell BW: Mechanical properties of hydroxyapatite whisker-reinforced bis-GMA-based resin composites. *Dental Materials* 2012; 28: 824–830.
84. Zaytsev D: Mechanical properties of human enamel under compression: On the feature of calculations. *Materials Science and Engineering C* 2016; 62: 518–523.

85. Milewski G: Numerical and experimental analysis of effort of human tooth hard tissues in terms of proper occlusal loadings. *Acta of Bioengineering and Biomechanics* 2005; 7 (1): 47-59.
86. Li Y, Swartz ML, Phillips RW, Moore BK, Roberts TA: Materials Science Effect of Filler Content and Size on Properties of Composites *J Dent Res.* 1985; 64 (12): 1396-1401.
87. Meenakumari C, Bhat KM, Bansal R, Singh N: Evaluation of Mechanical Properties of Newer Nanoposterior Restorative Resin Composites An *In vitro* Study. *Contemporary Clinical Dentistry* 2018; 9: S142-S146.
88. Penn RW, Craig RG, Tesk JA: Diametral tensile strength and dental composites *Dent Mater* 1987; 3: 46-48.
89. Bona AD, Benetti P, Borba M, Cecchetti D: Flexural and diametral tensile strength of composite resins. *Braz Oral Res.* 2008; 22(1): 84-89.
90. Watts DC, Cash AJ.: Analysis of optical transmission by 400–500 nm visible light into aesthetic dental biomaterials. *J Dent* 1994; 22: 112–117.
91. Ogunyinka A, Palin WM, Shortall AC, Marquis PM. Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites. *Dent Mater* 2007; 23: 807–813.
92. Emami N, Sjodhal M, Soderholm KM: How filler properties, filler fraction, sample thickness and light source affect light attenuation in particulate filled resin composites. *Dent Mater.* 2005; 21: 721–730.
93. Shortall AC, Palin WM, Burtscher P: Refractive Index mismatch and monomer reactivity influence composite curing depth. *J Dent Res.* 2008; 87(1): 84-88.
94. Asmussen E: Restorative resins: hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. *Scand J Dent Res.* 1982; 90: 484-489.
95. Lovell LG, Berchtold KA, Elliott J, Lu H, Bowman CN: Understanding the Kinetics and Network Formation of Dimethacrylate Dental Resins. *Polym Adv Technol.* 2001; 12: 335-345.

96. Alshali RZ, Silikas N, Satterthwaite JD: Degree of conversion of bulk-fill compared to conventional resin-composites at two time intervals. *Dental Materials* 2013; 29: e213–e217.
97. Barszczewska-Rybarek IM: Structure–property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA. *Dental Materials* 2009; 25: 1082–1089.
98. Cadenaro M, Codan B, Navarra CO, Marchesi G, Turco G, Di Lenarda R, Breschi L: Contraction stress, elastic modulus, and degree of conversion of three flowable composites. *Eur J Oral Sci.* 2011; 119: 241–245.
99. Randolph LD, Palind WM, Bebelman S, Devaux J, Gallez B, Leloup G, Leprince JG: Ultra-fast light-curing resin composite with increased conversion and reduced monomer elution. *Dental Materials* 2014; 30: 594–604.
100. Barszczewska-Rybarek I, Chladek G. Studies on the Curing Efficiency and Mechanical Properties of Bis-GMA and TEGDMA Nanocomposites Containing Silver Nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences.* 2018; 19(12): 3937.
<https://doi.org/10.3390/ijms19123937>
101. Gherman AMM, Tosa N, Dadarlat DN, Tosa V, Cristea MV, Agachi PS: Temperature dynamics of laser irradiated gold nanoparticles embedded in a polymer matrix *Thermochimica Acta* 2017; 656: 25–31.



Nyilvántartási szám: DEENK/578/2024.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Bukovinszky Katalin
Doktori Iskola: Fogorvostudományi Doktori Iskola

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. **Bukovinszky, K.**, Szalóki, M., Csarnovics, I., Bonyár, A., Petrik, P., Kalas, B., Daróczy, L., Kéki, S., Kökényesi, S., Hegedűs, C.: Optimization of Plasmonic Gold Nanoparticle Concentration in Green LED Light Active Dental Photopolymer.
Polymers. 13 (2), 1-17, 2021.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/polym13020275>
IF: 4.967
2. **Bukovinszky, K.**, Szalóki, M., Csarnovics, I., Szabó, I., Kéki, S., Nagy, M., Hegedűs, C.: Green LED as an Effective Light Source for Curing Acrylate-Based Dental Resins in Combination with Irgacure 784.
Adv. Condensed Matter Phys. 2018, 1-10, 2018.
IF: 0.653

További közlemények

3. **Bukovinszky, K.**, Molnár, L., Bakó, J., Szalóki, M., Hegedűs, C.: Folyékony kompozitok és töltetlen kompozit gyanta polimerizációs zsugorodásának összehasonlító vizsgálata.
Fogorv. Szle. 106 (4), 3-8, 2014.
4. Szalóki, M., Gáll, J., **Bukovinszky, K.**, Borbély, J., Hegedűs, C.: Synthesis and characterization of cross-linked polymeric nanoparticles and their composites for reinforcement of photocurable dental resin.
React. Func. Polym. 73 (3), 465-473, 2013.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.11.013>
IF: 2.822
5. Szalóki, M., **Bukovinszky, K.**, Keczánné Üveges, A., Hegedűs, C., Borbély, J.: Fogászati kompozitok gyantájának módosítása reaktív polimer nanorészecskékkel.
Fogorv. Szle. 100 (6), 307-312, 2007.





6. **Bukovinszky, K.**, Szalóki, M., Hegedűs, C., Borbély, J.: Kompozitok alkalmazhatósága a fogászatban.
Műanyag és Gumi. 40 (8), 254-257, 2003.
7. Szalóki, M., **Bukovinszky, K.**, Hegedűs, C., Borbély, J.: Mag-héj kolloid rendszerek előállítása emulziós polimerizációval.
Műanyag és Gumi. 40 (8), 250-257, 2003.
8. Angyal, J., **Bukovinszky, K.**, Keszthelyi, G.: Regisztrációs anyagok hatása az artikulátor condylus sagittalis szögértékére.
Fogorv. Szle. 95 (2), 79-82, 2002.
9. Hegedűs, C., Szőőr, G., Balázs, É., **Bukovinszky, K.**, Keszthelyi, G.: Fogászatban alkalmazott szilánkerámia rendszerek differenciál termoanalitikai vizsgálata.
Fogorv. Szle. 93 (3), 66-76, 2000.

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 8,442

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapján szolgáló közleményekre):
5,62**

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudománymetriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2024.11.25.



8. Tárgyszavak

fotopolimerizáció, fogászati fotoiniciátorok, Irgacure 784, fogászati dimetakrilátok, polimerizációs hatásfok, arany nanorészecske, plazmon, termoplazmonikus hatás, plazmon indukált polimerizáció, diametrális szakítószilárdság, dimetakrilát gyanták törésmutató változása

photopolymerization, dental photoinitiators, Irgacure 784, dental dimethacrylates, degree of conversion, gold nanoparticle, plasmon, thermoplasmonic effect, plasmon-induced polymerization, diametral tensile stress/strength, refractive index change of dimethacrylates

9. Köszönetnyilvánítás

Ez úton szeretnék köszönetet mondani témavetőmnek Prof. Dr. Hegedűs Csabának kitarató témavezetői munkájáért, a kutató munkám feltételeinek biztosításáért és szervezéséért, nem utolsósorban a szellemi iránymutatásaiért, valamint hogy nagyban hozzájárult szakmai fejlődésemhez. Szakmai és elméleti iránymutatásaiért köszönetem szeretném kifejezni Prof. Dr. Kökényesi Sándornak és Prof. Dr. Kéki Sándornak. Nagy köszönettel tartozok Dr. Szalóki Melindának, hogy segítséget nyújtott a minták előkészítésében és a polimerizációs kinetika eredményekhez szükséges Raman spektrofotometriás mérések kivitelezésében. Hasonlóan köszönettel tartozom Dr. Csarnovics Istvánnak, amiért nagy segítséget nyújtott a Raman spektrofotometriában, az Optikai fényáteresztő képesség és a Transzmissziós Elektron Mikroszkópos Analízis kivitelezésében, továbbá a Felületi Plazmon Rezonancia mérésekben, és a LED fényforrás létrehozásában és üzemeltetésében nyújtott nagy segítségéért. Hálásan köszönöm Dr. Nagy Miklósnak a polimerizációs kinetika Raman spektroszkópia és kísérleti gyantáink sűrűség, kioldódás és duzzadás vizsgálatokban nyújtott segítségét és elméleti instrukcióiért. Nagy köszönet illeti Dr. Bonyár Atillát, aki a Felületi Plazmon Rezonancia mérésekben és a statisztikai kiértékelésben igen nagy segítséget nyújtott. A zöld LED fényforrás létrehozásában Prof. Dr. Szabó István volt segítségemre, amiért szintén köszönettel tartozok. Továbbá szeretném megköszönni Dr. Petrik Péternek és Dr. Kalas Benjáminnak, hogy segítettek az elipszometria mérések kivitelezésében. Az Elektronmikroszkópos felvételek elkészítéséért Dr. Daróczi Lajosnak tartozok hálával. A nyomószilárdság mérésekben nyújtott segítségéért pedig köszönet illeti Manó Sándort. Továbbá szeretném megköszönni Dr. Bágyi Kinga Dékán Asszonynak, hogy megfelelő intézményi körülményeket biztosított a dolgozatom megírásához.

Köszönettel tartozok családomnak elsősorban Édesapámnak és Édesanyámnak, akik mindig hittek bennem és ösztönöztek a tudományos munkám kitartó folytatására. Illetve köszönöm férjemnek és lányaimnak az irányomban tanúsított türelmet, és hogy munkámhoz biztosították a nyugodt családi háttérrel.

10. Függelék (megjelent publikációk és kéziratok gyűjteménye)