

Doktori (PhD) értekezés tézisei

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

Vangerné Dr. Bukovinszky Katalin

Témavezető: Dr. Hegedűs Csaba



DEBRECENI EGYETEM
Fogorvostudományi Doktori Iskola

Debrecen, 2025.

Új típusú fotoiniciátort és arany nanorészecskét tartalmazó zöld fényvel aktiválható fogászati dimetakrilát gyanták vizsgálata

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében
a Klinikai orvostudományok tudományágban

Írta: Vangerné Dr. Bukovinszky Katalin okleveles fogorvos

Készült a Debreceni Egyetem Fogorvostudományi Doktori Iskolája
keretében

Témavezető: Prof. Dr. Hegedűs Csaba, MD, PhD

Az értekezés bírálói:

Illyésné dr. Czifrák Katalin, PhD
Dr. Battancs Emese, PhD

A bírálóbizottság:

elnök: Prof. Dr. Nánási Péter Pál, MTA doktora
tagok: Dr. Géczy Zoltán, PhD
Hajdu Péter, PhD

Az értekezés védésének helye és időpontja: Debreceni Egyetem
ÁOK, Belgyógyászati Intézet „A” épület tanterme. 2026.01.26. 13:00.

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; a keresztkötésben gazdag kopolimer mátrix és az azt formáló dimetakrilát monomerek, az anorganikus többnyire szilícium-dioxid töltőanyag és a töltőanyag

felületét módosító leggyakrabban szilán (gamma-metakril-oxipropil-trimetoxi-szilán) kapcsoló molekula 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]. 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 [5, 6]. 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 [7, 8]. A

mélyebb rétegekben az intenzitását veszített fény már nem képes kellő határfokú 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 határfoka nem lesz kielégítő, melynek következtében romlik az anyag minősége. A polimerizációs mélység függ a besugárzás intenzitásától, a megvilágítás idejétől, a kompozit összetételétől (pigmentektől, a töltőanyag típusától; mennyiségétől eloszlásától) a fényáteresztő képességétől, és a töltőanyag felszínén tapasztalható fényszórástól [8, 9, 10]. A fogászati kompozitokkal kapcsolatban zajló modern kutatások új irányt vettek és manapság a funkcionális töltőanyag koncepciójának megfelelően keresik a lehetőséget több tulajdonság fejlesztésére [4]. Kísérleti kompozitokban ezüst és arany nanorészecskék alkalmazására elsősorban antibakteriális tulajdonság kifejlesztése céljából találtunk szakirodalmi adatot [11, 12, 13]. Azonban ezeknek a fém nanorészecskéknek megfelelő hullámhosszúságú fényvel történő

gerjesztésével a fogászatban még kiaknázatlan plazmon hatása is van.

Irodalmi Áttekintés

A felületi plazmon rezonancia a fémbe 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, a részecske energiája egy részét *fény formájában bocsátja* ki a környezetébe, míg másik része elnyelődik a részecskében és *hőt fejleszt*. Mindkét folyamat összefüggést mutat a részecske átmérőjével [14, 15]. Elképzelésünk szerint a fény hullámtermészetéből adódik, hogy a töltőanyag részecskék közötti hullámtérben az interferencia eredményeként bizonyos területeken a hullámok kioltják egymást és a töltőanyag részecske vagy a nagy fajlagos felületükből fakadóan a belőlük formálódó klasztereknek köszönhetően egyfajta árnyékoló hatást fejthetnek ki. A töltőanyag részecskék mögötti, közötti térben a polimerizáció hatékonysága romolhat. 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 a szakirodalmat arany nanorészecskék polimerekben történő alkalmazására a fogászati alkalmazáshoz képest más aspektusban (nem antimikrobális hatás) találtunk adatot, miszerint megfelelő hullámhosszúságú fénnel, gerjesztett, arany nanorészecske *termoplazmonikus* és/vagy *plazmon indukálta fotopolimerizációs* képessége segítségével polimerizációt tudott kiváltani metakrilát és epoxi gyantákban [16, 17]. 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 [18]. A mi elképzelésünkben szereplő arany nanorészecskék gerjesztéséhez a zöld fény tartomány szükséges. Ennek megfelelően a polimerizációhoz olyan iniciátort kerestünk (Irgacure 784), amely ugyan arra a zöld fény tartományra érzékeny, mellyel az arany nanorészecskéket gerjesztettük, és új fényforrást terveztünk, ami képes a megfelelő hullámhosszúságú fényvel gerjeszteni (zöld LED) az új iniciátort és az arany nanorészecskét is [19, 20].

Célkitűzés

Munkánk célja, hogy olyan kísérleti dimetakrilát bázisú fotopolimert/ fényrekötő gyantát állítsunk elő, melyben elosztatott funkcionizált arany nanorészecskékhez kötött felszíni plazmon rezonancia a gyanta kémiai és fizikai tulajdonságaira 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-, hajlítoszilárdságát 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.

Anyag és Módszer

Vizsgálatainkat két lépésben végeztük. Az első lépésben új fotoiniciátort és gyakran használt dimetakrilát monomereket tartalmazó kísérleti gyantát hoztunk létre, valamint ennek a gyantának a működtetésére alkalmas

zöld LED fényforrást készítettünk és ennek a modell rendszernek vizsgáltuk a sajátosságait, működőképességét. Majd a kísérletek második fázisában funkcionális arany nanorészecskéket kevertünk a kísérleti gyantához azért, hogy tanulmányozhassuk az arany nanorészecskék termoplazmonikus és plazmon indukálta polimerizációs hatását, továbbá optimalizáljuk az arany mennyiségét és a szükséges besugárzás intenzitását.

A kísérleti gyanták előállítása

A kísérleti gyanta mátrix előállításához az első fázisban 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 Cheme 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

Cromatography (HPLC) tisztaságú dimetil-formamidot (DMF) (Sigma-Aldrich Cheme, GmbH, Steinheim, Germany) alkalmaztunk. Az anyagokat további tisztítás nélkül használtuk.

A második fázisban az *5 nm átmérőjű szférikus, dodekán-tiollal 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 (Au1:0.0208, Au2:0.0416, Au3: 0.0833, Au4:0.1665, Au5: 0.3330, Au6:0.6660 m/m%). 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.

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 cm^3 oldatot vizsgáltunk.

A minták előállítása a kísérleti gyanta tanulmányozásához

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/cm^2 értékeken alkalmaztuk az egyes mintasorok esetén.

A gyanta sűrűségének, kioldódásának és duzzadásának vizsgálata

A megkötött próbatestek *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/cm^2) három próbatestet használtunk. A vizsgált

próbatesteket egy héten át 25°C-on desztillált vízben tároltuk, amíg azok el nem érték az ekvilibriumot. Ezt követően a próbatesteket szárazra töröltük és azonnal megmértük a tömegüket. A *kioldódás vizsgálatok* esetén 24 óra elteltével a legyártott 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.

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 polisztirén küvettában végeztük (ebbe helyeztük a folyékony monomert). A spektrumokat

polimerizáció előtt és után is felvettük. Kiegészítés képen a polimerizációt in situ is vizsgáltuk. A minták megvilágítása közben másodpercenként rögzítettünk Raman spektrumokat, mely lehetővé tette a polimerizáció kinetikájának analizisét is a különböző intenzitások (0.7-10 mW/cm²) mellett. A lézert a kivetta 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.

Vickers mikrokeménység mérés

A 2 mm vastag és 10 mm átmérőjű minták gyártását a korábban 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.

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).

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 fénnel 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.

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.

Arany nanorészecskéket tartalmazó kísérleti kompozit gyanták polimerizációs folyamatainak vizsgálata Felületi Plazmon Rezonancia (Surface Plasmon Resonance imaging; SPRi) és Ellipszometria 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. 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 luminescens/lumineszkáló fényforrással és 1 megapixeles

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). A mintáknak (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.

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 szétosztatva 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 elemvizsgálatát 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 vizsgálathoz 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.

Diametrális Szakítószilárdság és polimerizációs hatékonyság mérése

A referencia gyanta és az arany tartalmú kompozit *diametrális szakítószilárdság* (DTS) próbatesteket teflon öntőformában gyártottuk, az oxigén inhibíció megakadályozása miatt a megvilágítás irányából fényáteresztő poliészter szalaggal fedtük. A besugárzás időtartama 3 perc volt. A polimerizációra a korábban leírt általunk készített zöld LED fényforrást használtuk 1.0 mW/cm², 1.4 mW/cm², 2.0 mW/cm² intenzitásokon. A polimerizációt sötét szobában végeztük. Az előállított cilindrikus. DTS próbatestek 3mm magassággal és 6mm átmérővel rendelkeztek. A leggyártott próbatesteket a mérések előtt 24 órán át szobahőmérsékleten tároltuk. A

referencia gyantából (Ref) és a két arany nanorészecskét tartalmazó (Au1, Au2) kompozitból intenzitásonként 10 próbatestet gyártottunk. A diametrális szakítószilárdság méréseket univerzális tesztberendezéssel (INSTRON 8874, High Wycombe, 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.

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 spectrométer szoftverébe beépített algoritmus segítségével a spektrumok alapvonalát korrigáltuk. Majd normalizáltuk és Gaus 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 (kétfrekvenciás technika) alapján számoltuk.

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

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

A diametrális szakítószilárdság és konverziós adatok statisztikai analízisét Student t próbával, SPSS 17.0 szoftverrel (IBM, Armonk, 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.

Eredmények és Megbeszélés

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. A szakirodalmi adatok azt mutatják, hogy a mátrixalkotó molekulák sztereokémiája, a monomerek flexibilitása erőteljesen befolyásolja a konverziót, valamint a mechanikai tulajdonságokat [21]. Találtunk olyan vizsgálatokról irodalmi adatot, mely rávilágított arra, hogy a mátrix tulajdonságai akkor ideálisabbak, ha monomerek arányát úgy állítjuk be a gyantában, hogy inkább a konverziót növelő és a kopolimer mechanikai tulajdonságait kedvezően befolyásoló kevesebb Bisz-GMA-t és több TEGDMA-t

valamint UDMA-t tartalmazzon, 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). 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. Az irgacure 784 iniciátor extinkciós koefficiense $\epsilon = 90 \frac{1}{Mcm}$. Ha összevetjük ezt az

értéket az irodalomban talált egyéb 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 [22]. Ha megnézzük a fényforrásunk energia kisugárzási hatékonyságát a maximális hullámhosszon $E_{532nm}=8,99 \times 10^{-3} \text{ mW/cm}^2\text{nm}$. Ez az érték lényegesen kisebb az irodalomban talált első, második és harmadik generációs fogászati LED fényforrások irradiancia (spektrális kisugárzási hatékonyság /spektrális teljesítményeloszlás) értékeinél (2-21 $\text{mW/cm}^2 \text{ nm}$) [18]. 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.

A fotopolimerizáció kinetikai vizsgálata és összefüggései az alkalmazott monomerekkel

A kísérleti gyantáink polimerizációs folyamatait Raman spektroszkópia segítségével vizsgáltuk, mely a szakirodalomban alkalmazott módszer ilyen típusú mérésekre. Az általunk használt Irgacure 784 iniciátor alkalmazására dimetakrilát gyanták esetén még nem találtunk példát a szakirodalomban [23]. A Raman adatok alapján kalkulált és az alkalmazott intenzitás értékekkel ábrázolt sebesség adatok göbéjéhez jól tudtuk illeszteni a Maffezioli és Terzi az akrilátok teljes fotopolimerizációs kinetikájának jellemzésére javasolt egyszerű modellt [24]. Itt az általános kinetikai viselkedést leíró modell alkalmazhatóságát, az elméleti konverziós adatoknak a kísérleti adatokkal való összehasonlításával teszteltük. A konverzió számított adatait a kétfrekvenciás technika (1) segítségével kaptuk a Raman spektrumok alapján [23, 25]. A maximális konverziós értékeket, melyek 70-80% voltak, 150 s besugárzási idő után, 6-10 mW/cm² fényintenzitás mellett tapasztaltuk. Megállapítottuk, hogy a fotopolimerizációt jellemző konverzió fényintenzitás-

függést mutat. Alacsony, $1,4 \text{ mW/cm}^2$ értéket használva csak 50%-os konverziót értünk el, és több mint 200 s kellett a végső érték eléréséhez. A 6 és 10 mW/cm^2 I_0 értékek között azonban alig volt különbség, amely intenzitások esetén 150 s után több mint 70%-os konverziós értékeket mértünk. A szakirodalomban a leggyakrabban használt dimetakrilátokat tanulmányozva azt találtuk, hogy azok (Bisz-GMA, Bisz-EMA, UDMA, TEGDMA) reakciókinetikai viselkedése és az elért maximális konverziós érték erősen függ a molekula sztereokémiai felépítésétől, illetve a térhálót stabilizáló keresztkötő képességétől [26, 27]. Megállapítottuk, 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.

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. 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 miliőben történő potenciális alkalmazás szempontjából kedvező. A szakirodalmi adatok 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. Továbbá a víz

felvétele az ilyen rendszereknek nem csak a monomerek hidrofilitásával magyarázható, sokkal inkább a kialakuló térháló sűrűségével, a polimer heterogén szerkezetével, valamint a monomerek flexibilitásával [28, 29]. Úgy véljük, hogy a mi alacsonyabb értékeink magyarázata az összetevők kémiai (molekula flexibilitása, hidrofilitása) tulajdonságain kívül az alkalmazott monomerek arányában és az új összetevők–iniciátor és polimerizációs fény kapcsán kialakuló polimerizációs folyamatban is rejlik.

A DMF-ben történő kioldódás vizsgálatok a konverzió hatékonyságának megítélésére jól alkalmazhatók. A kioldódás utáni tömegveszteség a mintáinkban 9-10% volt. A konverzió megközelítette a 90% -ot, még a legalacsonyabb 1 mW/cm^2 besugárzási intenzitás mellett is, alátámasztva az Irgacure 784 iniciátor hatékony működését a szűk emissziós spektrumú zöld LED fényforrásunkkal.

A kísérleti gyanta Vickers Mikrokeménység adatok megbeszélése

A keménység felszíni tulajdonsága az anyagnak, ugyan akkor belső anyagtani tulajdonságok alapján befolyásolt tényező. Egy szilárd halmazállapotú polimer keménységét a polimert alkotó molekulák nagysága is 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 [30, 31]. A mért Vickers mikrokeménység érték maximumát $1,4 \text{ mW/cm}^2$ intenzitás mellett vette fel egy nappal ($25,02 \text{ kgf/mm}^2$) és egy héttel ($26,5357 \text{ kgf/mm}^2$) később is. Az utó-polimerizáció 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 folyamatot befolyásolja az ezt megelőző polimerizációban elért konverzió értéke, a dimetakrilát

gyanta összetétele, a szabadgyökök elérhetősége és a környezet hőmérséklete is [30, 31, 32, 33] A fentiek figyelembevételével keménység méréseinket mi is két időpontban végeztük; a polimerizáció után egy nappal és egy héttel később. Megállapítottuk, 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/cm^2 értéknél is, ami egybevágh 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 is. Tapasztalataink szerint a 6 mW/cm^2 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 Kámforkinon 1,5-2 m/m %-os alkalmazásából indultunk ki [34]. 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. A továbbiakban a mechanikai tulajdonságok vizsgálatához azt az intenzitás értéket használtuk ($1,4 \text{ mW/cm}^2$), ahol a keménység adatokból a legmagasabbat mértük.

Mechanikai tulajdonságok mérési eredményei

A kísérleti gyanta *rugalmassági modulusa* 876.4 MPa, *hajlítási szilárdsága* 61.7 MPa. A szakirodalmi adatok szerint a dentin rugalmassági modulusa 11-20 GPa, míg a zománcé 40-90 GPa [35, 2]. A ma elérhető kompozitok átlagos rugalmassági modulusa 3-17 GPa, hajlító szilárdsága 60-180 MPa, ami a kompozit típusától függően változhat [36, 37]. 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/kioldódás 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 [38]. Az általunk vizsgált gyanták töltőanyagot nem tartalmaztak ennek köszönhetően az átlagos rugalmassági modulus érték nem éri el a kompozitok átlagos rugalmassági modulus értékeit. Ezt a tényt több irodalmi adat is alátámasztja. Viszont a mi rugalmassági paramétereink összhangban vannak egy korábbi vizsgálatunkban közzétett értékekkel (referencia gyanta hajlítószilárdsága: 54,814 MPa), melyben hasonló alapösszetételű gyantákat vizsgáltunk kámforkinon iniciátor és kék fény alkalmazása mellett [39].

A humán zománc *nyomószilárdsága* a vizsgálat kivitelezési körülményeitől függően 363-505 MPa között, míg a dentin nyomószilárdága 454-585 MPa között változhat. Régebbi források szerint a dentin nyomószilárdsága 297 MPa, míg a zománcé 382 MPa körüli érték [40, 41]. A mi gyantáink átlagos

nyomószilárdságát figyelembe véve, (348,8 MPa) az érték meghaladja az átlagos dentin nyomószilárdságát, de alatta marad a zománc értékének. Találtunk adatot kísérleti kompozit gyanta nyomószilárdságára (190 MPa), amely növelhető volt a töltőanyag tartalom növelésével (290 MPa), ehhez a töltőanyag tartalomnak meg kell haladni a 40-50 v/v % arányt [42]. A mi gyanták nyomószilárdsága (348,8 MPa) meghaladja a (190 MPa) töltőanyag nélküli gyanta értékét. Más szerzők modern kompozitok mechanikai tulajdonságait vizsgálták, ahol az átlagos nyomószilárdság értékek 409,6-226,5 MPa intervallumban változtak [43]. Ebbe a tartományba illeszkedik a mért nyomószilárdság értékünk töltőanyag alkalmazása nélkül. Ennek oka a szakirodalom szerint az, hogy a gyantánk a nyomószilárdság vizsgálat alatt plasztikus deformációt szenved, ami magasabb nyomószilárdság értékeket eredményezhet.

A *diametrális szakítószilárdság* vizsgálatot elsősorban törékeny anyagok jellemzésére használják és alkalmazható fogászati kompozitokra is. Több összehasonlító vizsgálatot is találtunk melyben leírták,

hogy a kontrollként alkalmazott gyanta a terhelés során nagyobb plasztikus deformációt mutatott a vizsgált kompozitokhoz képest [44]. Általában a kompozitok között mérhető DTS különbséget a gyanta összetételével, mátrix alkotó dimetakrilátok típusával, a töltőanyag méretével, a töltőanyag és mátrix kapcsolatával és az alkotó dimetakrilátok arányával magyarázzák [21]. Az általunk mért átlag DTS: 46,1 MPa, (33,1 MPa minimum és 64,1 MPa maximum értékekkel) adatok a szakirodalommal összhangban voltak.

Elipszometria és Felületi Plazmon Rezonancai imaging (SPRi) adatok elemzése

A szakirodalomban széles körben tanulmányozták, a dimetakrilát gyanták 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 [6]. A dimetakrilát bázisú kompozitoknál a refrakciós

index lineárisan változik a konverzió polimerizáció alatt bekövetkezett változásával. Így lehetséges a kísérleti gyantánk polimerizációs folyamatainak tanulmányozása a törésmutató változáson keresztül [5, 45]. A referencia gyantánknál megfigyelhető polimerizáló fény intenzitásának növekedésével (1; 1.4; 2 mW/cm²) bekövetkező törésmutató érték növekedést sorrendben 1.483; 1.490; 1.494, a kísérletek első fázisában kimutatott intenzitás növekedés hatására bekövetkező konverzió növekedéssel magyarázzuk. Az arany nanorészecskével töltött gyanták refrakciós index változása alapján elmondhatjuk, hogy mindhárom megvilágítási intenzitás érték mellett az Au1 és Au2 minták refraktív index változása a legmagasabb 1,4 mW/cm² intenzitás mellett (Au1: 0.0326, Au2: 0.0304) majd ezt követik a 2,0 mW/cm² (Au1: 0.0309, Au2: 0.0296) és végül 1,0 mW/cm² (Au1: 0.0202, Au2: 0.0182) mellett mért értékek. A refrakciós index változások között nem tapasztaltunk szignifikáns különbségeket. Az SPRi görbék alapján megállapítottuk, hogy az arany nano-részecskék hozzáadása hatással van a fotopolimerizáció sebességére. Ami a részecskék termoplazmonikus és plazmon indukálta

polimerizációs hatásának köszönhető. 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 [6]. 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 irodalomban kimutatták, hogy 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 [15]. Ezek alapján feltételezzük, hogy a mi rendszerünkben az arany nanorészecskék elsősorban a termo-plazmonikus és mellette vagy kis mértékben plazmon indukálta polimerizációs hatása érvényesült.

Az arany nanorészecskével töltött kísérleti gyanta diametrális szakítószilárdság (DTS) és konverzió (DC) adatainak megbeszélése

A referencia gyantánk szakítószilárdság értéke DTS_{Ref} átlag értékei (67.171 MPa, 74.464 MPa, 75.112 MPa) a kísérleteink első fázisában mért értékekkel (33,1-64,4 MPa) összhangban van. Az arany nanorészecskét tartalmazó mintáink Au1, Au2, a referencia gyantához képes mindhárom megvilágítási intenzitás (1.0, 1.4, 2.0 mW/cm²) mellett magasabb DTS (Au1: 75.811 MPa, 86.392 MPa, 80.454 MPa, Au2: 70.554 MPa, 79.524 MPa, 74.389 MPa) és DC (Au1: 58.071%, 64.137%, 59.113% Au2: 56.154%, 60.020%, 58.057%) 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 mi gyantánk monomer arányait figyelembe véve a mátrixban feltehetőleg magas a hidrogén keresztkötések száma ugyan akkor a kellő

polimerizációs hatásfok is biztosított [46, 47]. Az általunk mért DC adatok (DC_{Au1-2} : 56,154-64,137%, DC_{Ref} : 54,098-60,056%) a kompozitokról és kísérletes dimetakrilát gyantákról talált irodalmi adatokkal összhangban vannak [48, 47]. 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. 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 [49].

A Transzmissziós Elektronmikroszkópos felvételek

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. Az irodalmomban modelleken végzet vizsgálatok rávilágítottak arra, hogy minél

kifejezettebb a részecskék csoportosulása, 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. Ezek alapján úgy gondoljuk, hogy gyantáinkban a nanorészecskék agglomerációja nem ideális az egyenletes hőeloszlás szempontjából, de a hő fejlődését és leadását nem akadályozza [50].

Transzmittancia görbék értékelése

Kísérleteink első fázisában bizonyítottuk, hogy a zöld LED fényforrás emissziós spektruma megfelelő átfedést mutat az Irgacure 784 iniciátor abszorpciós spektrumával. Au1 minta *transzmittancia görbéjén* megfigyeltük, hogy a 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 a toluolban oldott arany nanorészecskék transzmittancia görbe karakterisztikája is megerősít, ahol megfigyelhető a

plazmonikus terület erősödése. A transzmittancia vizsgálat alapján elmondható, hogy a fényforrásunk abban a tartományban sugároz, ahol a toluolban diszpergált, illetve az Au1 mintában található arany nanorészecskék abszorbeálják azt.

Összefoglalás

Munkánkban olyan dimetakrilát kopolimert fejlesztettünk, melyben a fogászatban még nem alkalmazott új iniciátort (Irgacure 784) használtunk. Ennek a rendszernek a működtetéséhez a fogászatban szintén eddig még nem alkalmazott egyedi zöld LED fényforrást készítettünk. A fényforrás optikai spektrumának, illetve a kisugárzott fény spektrális intenzitáseloszlásának, valamint az iniciátor elnyelési spektrumának analízise megmutatta, hogy a rendszerünk működő képes, amit a gyanta konverziós, sűrűség, kioldódás és duzzadási adatai is alátámasztottak. A kísérleti gyanta polimerizációs kinetikai görbéje jól illeszkedett a Maffezoli és Terzi az akrilátok fotopolimerizációs kinetikájának jellemzésére javasolt szakirodalmi modellhez. A konverziós adatok 50-80%

változtak és intenzitás-függést mutattak. A mechanikai tulajdonságok az irodalmi adatokkal összhangban, vagy azzal magyarázhatóak voltak. Ezt követően vizsgáltuk a rendszerünkben a zöld fénnel gerjesztett arany nanorészecskék termoplazmonikus és plazmon indukálta polimerizációs hatásait. Megállapítottuk, hogy a dodekántiollal funkcionizált 5 nm átmérőjű szférikus arany nanorészecskék alkalmazása hatással van a gyanta polimerizációs képességeire. Az aranytartalmú minták/gyanták törésmutató változás adatai és SPRi kinetikai vizsgálat alapján kiválasztottuk azt az intenzitás értéket ($1,4 \text{ mW/cm}^2$), amelyen a szintén legmagasabb refrakciós index változást mutató két aranytartalmú mintákkal (Au1, Au2) folytattuk vizsgálatainkat. Az elvégzett diametrális szakítószilárdság (DTS) és konverzió (DC) mérés eredményei egyértelműen megmutatták, hogy referencia gyanta adataihoz képest mindkét minta magasabb DTS és DC értékekkel rendelkezik. Valamint a mért adatok az irodalmi adatokkal összhangban vannak, illetve azzal magyarázhatóak. A transzmissziós spektrofotometria mérések megmutatták, hogy a gyantáinkban használt arany nanorészecskék

gerjeszthetőek a zöld LED fényforrásunkkal 520-550 nm közötti besugárzási tartományban. Illetve az elemanalízis, valamint a transzmissziós elektronmikroszkóp felvételekkel igazoltuk az arany nanorészecskék jelenlétét, karakterisztikáját, és kimutattuk, hogy a részecskék csoportosulnak/klasztereket formálnak, ami a termoplazmonikus vagy plazmon indukálta fotopolimerizációs hatásukat nem akadályozza a gyantákban.

Új tudományos eredmények

- 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 $\epsilon = 90M^{-1}cm^{-1}$, 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 fényel 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% tömegveszteséget 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 korelááltak.

- 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 ($1,4 \text{ mW/mm}^2$), 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.

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./36. Hadis MA, Tomlins PH, Shortall AC, Palin WM: Dynamic monitoring of refractive index change through photoactive resins. *Dental Materials* 2010; 26: 1106–1112.
6. 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.

7. 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.
8. Ruyter IE, Oysaed H: Conversion of different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials. *Acta. Odontol. Scand.* 1982; 40(3): 179-192.
9. Musanje L, Darvell BW: Curing-light attenuation in filled-resin restorative materials. *Dental Materials.* 2006; 22 804–817.
10. 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.
11. Stencel 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.
12. 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.

13. Sokołowski J, Szykowska 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 (N°1)
14. 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.
15. Baffou G, Quidant R, Girard C: Heat generation in plasmonic nanostructures: Influence of morphology. *Applied Physics Letters*. 2009; 94: 153109.
16. 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.
17. 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.

18. 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.
19. 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)
20. 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)
21. Asmunsen E, Peutzfeldt A: Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dental Materials* 1998; 14: 51-56.
22. 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.

23. 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.
24. Maffezzoli A, Terzi R: Effect of irradiation on the isothermal photopolymerization kinetics of acrylic resins for stereolithography. *Thermochimica Acta* 1998; 321 (1): 111-121.
25. 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.
26. 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.
27. 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.

28. 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.

29. 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.

30. Leung RL, Fan PL, Johnston WM: Post-irradiation Polymerization of Visible Light-activated Composite Resin. *J Dent Res.* 1983; 62 (3): 363-365.

31. 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.

32. Burtscher P: Stability of radicals in cured composite materials *Dent Mater.* 1993; 9: 218-221.

33. 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.

34. 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.
35. Rees JS, Jacopsen PH: The elastic moduli of enamel and dentine *Clinical Materials*. 1993; 14: 35-39.
36. 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>
37. 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.
38. 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.

39. 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.
40. Zaytsev D: Mechanical properties of human enamel under compression: On the feature of calculations. *Materials Science and Engineering C* 2016; 62: 518–523.
41. 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.
42. 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.
43. 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.

44. Penn RW, Craig RG, Tesk JA: Diametral tensile strength and dental composites. *Dent Mater* 1987; 3: 46-48.
45. Shortall AC, Palin WM, Burtscher P: Refractive Index mismatch and monomer reactivity influence composite curing depth. *J Dent Res*. 2008; 87(1): 84-88.
46. Barszczewska-Rybarek IM: A Guide through the Dental Dimethacrylate Polymer Network Structural Characterization and Interpretation of Physico-Mechanical Properties. *Materials* 2019; 12 (24): 4057
47. Barszczewska-Rybarek IM: Structure–property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA. *Dental Materials* 2009; 25: 1082–1089.
48. 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.
49. 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>

50. 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: DEENK575/2024.PL
Tárgy: PhD. Publikáció Letöltés

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., Kőkényesi, S., Hegedűs, C.:** Optimization of Plasmonic Gold Nanoparticle Concentration in Green LED Light Active Dental Photopolymer.
Polymer, 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 Itaconic 794.
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 gyanták polimerizációs zsugorodásának összehasonlító vizsgálata.
Fogorv. Szle. 106(4), 3-8, 2014.
4. Szalóki, M., Gál, 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.reactfuncpolym.2012.11.013>
IF: 2.822
5. Szalóki, M., **Bukovinszky, K., Kacsáné Újvárosi, A., Hegedűs, C., Borbély, J.:** Fogyasztható kompozit gyantáknak módosított reaktív polimer nanorészecskéikkel.
Fogorv. Szle. 100 (6), 307-312, 2007.





6. **Bukovinszky, K.**, Sziláki, M., Hegedűs, C., Borbély, J.: Kompozitok alkalmazhatósága a fogászatban.
Műanyag és Gumi. 40 (8), 254-257, 2003.
7. Sziláki, M., **Bukovinszky, K.**, Hegedűs, C., Borbély, J.: Mag-héj koloid rendszerek előállítása emulziós polimerizációval.
Műanyag és Gumi. 40 (8), 250-257, 2003.
8. Argyal, J., **Bukovinszky, K.**, Keszthelyi, G.: Registrációs anyagok hatása az artikulátor condylus segítése szögértékére.
Fogorv. Szle. 95 (2), 79-82, 2002.
9. Hegedűs, C., Szőr, G., Balázs, E., **Bukovinszky, K.**, Keszthelyi, G.: Fogászatban alkalmazott szilánkerámia rendszerek differenciál termoeanalitikai vizsgálata.
Fogorv. Szle. 93 (3), 66-76, 2000.

A közlő folyóiratok összesített impact faktora: 3,442

A közlő folyóiratok összesített impact faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre): 5,62

A DEENK a Jelölt által az IDEa Tudósértébe feltöltött adatok bibliográfiái és tudománytermetriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2024.11.25.



Köszönetnyilvánítás

Ez úton szeretnék köszönetet mondani témavetőmnek Prof. Dr. Hegedűs Csabának kitartó témavezetői munkájáért, a kutató munkám feltételeinek biztosításáért és szervezéséért, nem utolsó sorban 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.