

EGYETEMI DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Reaktív polimer nanorészecskék alkalmazásának lehetőségei a fogászatban

Szalóki Melinda

Témavezető: Dr. Hegedűs Csaba



DEBRECENI EGYETEM

Fogorvostudományi DOKTORI ISKOLA

Debrecen, 2013

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS	5
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
3. CÉLKITŰZÉS	12
4. ANYAG ÉS MÓDSZER	13
4.1. REAKTÍV POLIMER NANORÉSZECSEK SZINTÉZISÉHEZ HASZNÁLT ANYAGOK.....	13
4.1.1. <i>Sztírol – trimetilol propán trimetakrilát (ST–TMPTMA) kopolimer szintézise</i>	<i>13</i>
4.1.2. <i>Metil-metakrilát – trimetilol propán trimetakrilát (MMA:TMPTMA) kopolimer szintézise</i>	<i>15</i>
4.2. FOGÁSZATI GYANTA KOMPOZITOK ELŐÁLLÍTÁSÁHOZ SZÜKSÉGES ANYAGOK.....	15
4.3. REAKTÍV POLIMER NANORÉSZECSEK JELLEMZÉSE	16
4.3.1. <i>Nukleáris mágneses rezonancia (^1H NMR) spektroszkópia.....</i>	<i>16</i>
4.3.2. <i>A nanorészecskék struktúra és reaktivitás vizsgálata ^1H NMR spektrumok kiértékelésével.....</i>	<i>16</i>
4.3.3. <i>Dinamikus fényszórás spektroszkópia (DLS)</i>	<i>16</i>
4.3.4. <i>Transzmissziós és pásztázó elektron mikroszkópia (TEM, SEM)</i>	<i>17</i>
4.3.5. <i>Transzmittancia vizsgálat</i>	<i>17</i>
4.4. MÓDOSÍTOTT FOGÁSZATI GYANTÁK JELLEMZÉSE.....	17
4.4.1. <i>Zsugorodás vizsgálat.....</i>	<i>17</i>
4.4.2. <i>Fotopolimerizáció folyamata</i>	<i>18</i>
4.4.3. <i>Pásztázó elektron mikroszkópia (SEM)</i>	<i>18</i>
4.4.4. <i>Reológiai vizsgálat</i>	<i>19</i>
4.4.5. <i>Hajlítószilárdság vizsgálat.....</i>	<i>19</i>
4.4.6. <i>Zsugorodási feszültség vizsgálat.....</i>	<i>20</i>
4.4.7. <i>Nyomószilárdság vizsgálat.....</i>	<i>21</i>
4.4.8. <i>Diametrális húzószilárdság vizsgálat</i>	<i>21</i>
4.5. STATISZTIKAI ANALÍZIS	22
5. EREDMÉNYEK.....	23
5.1. ST-TMPTMA KOPOLIMEREK JELLEMZÉSE	23
5.1.1. <i>ST és TMPTMA monomerek konverziójának jellemzése</i>	<i>23</i>
5.1.2. <i>Nukleáris mágneses rezonancia (^1H NMR) spektroszkópiás eredmények.....</i>	<i>26</i>
5.1.3. <i>ST/TMPTMA kopolimer struktúrája és összetétele</i>	<i>28</i>
5.1.4. <i>Részecskeméret és méreteloszlás meghatározása Dinamikus Fényszórás Fotométerrel (DLS)..</i>	<i>31</i>
5.1.5. <i>Részecskeméret és méreteloszlás meghatározása SEM felvételek alapján</i>	<i>34</i>
5.1.6. <i>Diszperziós oldatok transzmittanciás vizsgálata.....</i>	<i>36</i>
5.2. METIL - METAKRILÁT – TRIMETILOLPROPÁN - TRIMETAKRILÁT NANORÉSZECSEKE JELLEMZÉSE	38
5.2.1. <i>Nukleáris mágneses rezonancia spektroszkópiás eredmények.....</i>	<i>38</i>
5.2.2. <i>Részecskeméret és méreteloszlás meghatározása Dinamikus Fényszórás Fotométerrel</i>	<i>39</i>
5.2.3. <i>Részecskeméret és méreteloszlás meghatározása TEM felvételek alapján.....</i>	<i>39</i>
5.3. METIL - METAKRILÁT – TRIMETILOLPROPÁN - TRIMETAKRILÁT NANORÉSZECSEKÉVEL ERŐSÍTETT FOGÁSZATI GYANTÁK JELLEMZÉSE.....	40
5.3.1. <i>Reológiai vizsgálatok eredménye.....</i>	<i>41</i>
5.3.2. <i>Polimerizációs zsugorodás vizsgálatok eredménye</i>	<i>43</i>
5.3.3. <i>Polimerizációs zsugorodási feszültség vizsgálatok eredménye.....</i>	<i>45</i>
5.3.4. <i>Hajlítószilárdság vizsgálatok eredménye.....</i>	<i>47</i>
5.3.5. <i>Nyomószilárdság vizsgálatok eredménye</i>	<i>51</i>
5.3.6. <i>Diametrális húzószilárdság vizsgálatok eredménye</i>	<i>53</i>

6. MEGBESZÉLÉS	56
7. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK.....	60
8. ÖSSZEFOGLALÁS.....	61
9. SUMMARY	62
ÁBRAJEGYZÉK.....	63
TÁBLÁZATOK.....	65
10. IRODALOMJEGYZÉK.....	66
11. TÁRGYSZAVAK	75
12. KEYWORDS	75
13. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	75

LEGGYAKRABBAN ELŐFORDULÓ RÖVIDÍTÉSEK ÉS JELEK JEGYZÉKE

Bisz-EMA- etoxilált-biszfenol-A-dimetakrilát

Bisz-GMA- biszfenol-A-glicidil-metakrilát

brp- elágazási pont

CS- Nyomószilárdság

CQ- kámforkinon

DLS- Dinamikus Fényszórás Fotometria

DTS- Diametrális húzószilárdság

F- funkcionalitás

FM- Hajlítószilárdsági modulusz

FS- Hajlítószilárdság

MMA- metil-metakrilát

NAVF-számátlag vinil funkcionalitás

NCA nanokompozit - „A” típusú kopolimerrel töltve MMA:TMPTMA=3:7

NCB nanokompozit - „B” típusú kopolimerrel töltve MMA:TMPTMA=7:3

Nm1- ST monomerek száma 100 monomer egységre vonatkoztatva

Nm2- TMPTMA monomerek száma 100 monomeregységre vonatkoztatva

p1- ST mólfraekciója a kopolimerben

p2-TMPTMA mólfraekciója a kopolimerben

PS- Polimerizációs zsugorodás

PSS vagy PCS-Polimerizációs zsugorodási feszültség

RPNP- Reaktív Polimer Nanorészecske

SEM-Pásztázó Elektronmikroszkóp

ST- sztirol

TEGDMA- trietilénlikol-dimetakrilát

TEM- Transzmissziós Elektronmikroszkóp

TMPTMA-trimetilolpropán-trimetakrilát

1. Bevezetés

Az anyagtani kutatások és a nanotudomány egyre több kutatás tárgyát képezik és mára már a gyakorlati felhasználás területei is kiszélesedtek. A fogászat egyik jelentősebb anyagtani kutatása a tömőanyagok területén folyik [1-3]. A fogászati tömőanyagoknak számos feltételnek kell megfelelniük a tömések elkészítésekor. A tömőanyagok több komponensű rendszerek. A kompozitok szerves gyanta mátrixában, metakrilát/akrilát monomerek mellett [4, 5], szervetlen szilikát töltőanyag és egyéb segédanyag van elosztatva. Használatuk során, a tömőanyagok gyanta fázisának monomerei polimerekké konvertálódnak, szabadgyökös, nem lineáris polimerizációs folyamatban [5-8]. Alkalmazásuk során, több hátrányos tulajdonság merül fel, mint az allergiát esetlegesen kiváltó maradék monomerek és azok bomlástermékeinek jelenléte [9-13], valamint a polimerizációs zsugorodás [14, 15], utóbbi miatt a tömés formaállóságát veszítjük el. A hátrányos tulajdonságok következményei lehetnek, a széli rés képződés a tömés és a kavitás fala között, amely másodlagos káriesz kialakulásához vezet [14]. A zsugorodás közben a kavitás falaira húzóerő hat, amely a foganyag sérülését, csücsök elhajlást, illetve annak törését is okozhatja. A fellépő húzóerőt, polimerizációs zsugorodási feszültségnek nevezzük [16].

Munkánk célja, hogy a fogászati tömőanyag gyanta fázisának hátrányos tulajdonságait csökkentsük, reaktív polimer nanorészecskék alkalmazásával. Kontrollált reakciókörülmények között, polimer molekulákat állítottunk elő magas konverzióval, amelyek meghatározott részecskemérettel, utópolimerizációs reakcióba vihető vinil funkciók csoportokkal rendelkeznek [17].

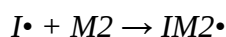
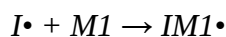
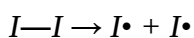
2. Irodalmi áttekintés

A fogászatban igen széles körben alkalmaznak polimereket, vagy polimer bázisú anyagokat, mint például: a lenyomatanyagok, a tömőanyagok, a ragasztócementek, a fogsor alaplemezek, valamint ideiglenes pótlások, rögzített pótlások esztétikus leplezése és műfogak, műíny anyagai.

A polimerek sok ismétlődő egységből felépülő óriás molekulák, amelyekben az egységek egy többlépcsős polimerizációs reakcióban kapcsolódnak össze. A polimerizációs reakcióknak két nagy típusát különböztetjük meg, a polikondenzációt és a poliaddíciót. A kondenzációs reakció, valamilyen melléktermék képződésével jár együtt, míg az addíció során melléktermék nem képződik. A legfontosabb poliaddíciós reakciók a gyökös, gyűrűfelfelnyílásos és ionos (anionos, kationos) polimerizáció.

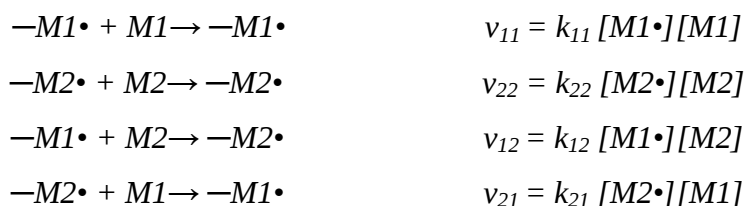
A fogászatban használt polimerek kötési mechanizmusában, mind a kondenzációs, mind a poliaddíciós reakció típusok megtalálhatók. Az esztétikus tömőanyagok és fogsor alaplemez polimerek gyökös, poliaddíciós reakcióval polimerizálnak. Gyűrűfelfelnyílásos, ionos polimerizációs reakcióval a Silorane® nevű tömőanyagok és poliéter lenyomatanyagok kötnek.

A gyökös polimerizációs reakciókban a polimert felépítő egységek olyan monomerek, amelyek aktiválható vinil funkciós csoportokat tartalmaznak. A gyökös kopolimerizáció során többlépcsős folyamat játszódik le. Az első iniciációs lépésben, a polimerizációs folyamat beindításáért felelős iniciátor (I) reaktív gyökökre ($I\cdot$) bomlik, például hő, vagy fény hatására. A reaktív gyök, a komonomerek ($M1$ és $M2$) telítetlen funkciós csoportjaival reagál, aktiválva azokat, szabad gyökök képződését idézi elő ($IM1\cdot$ és $IM2\cdot$). A kopolimerizáció iniciációs szakasza a következő lépésekből áll:



A kopolimerizáció propagációs, vagy láncnövekedési szakaszában a monomerek folyamatosan kapcsolódnak egymáshoz. Ennek a reakciónak a leírására több matematikai módszer ismert. Közöttük a legismertebb a terminális, a penultimate [18-20], a komplex részvételi és a komplex disszociációs modellek [21]. Mindegyik módszer alapja feltételezi, hogy a növekvő makrogyökök koncentrációja és a gyökök összkoncentrációja a rendszerben állandó. A terminális modell, a gyökstacionaritás alapfeltevése azzal egészül ki, hogy a növekvő makrogyökök reaktivitását kizárólag a láncvégi monomeregységek kémiai minősége

határozza meg. A terminális modell alapján, a következő elemi reakciókat kell számításba venni:



ahol v_{11} , v_{22} , v_{12} , v_{21} a láncnövekedési reakciók sebessége; k_{11} , k_{22} , k_{12} , k_{21} pedig az adott folyamatok sebességi állandói.

A reakciósebességi egyenletekből adódik a kopolimer összetételi egyenlete [22], amely körülbelül 10 % konverzióig használható, állandó monomerarány esetén. A kopolimerizációs egyenlet a következőképpen írható fel, azzal a feltevessel, hogy mindkét fajta gyökre nézve kvázistacionárius állapot áll be:

$$\frac{d[M1]}{d[M2]} = \frac{[M1]}{[M2]} \cdot \frac{r_1[M1] + [M2]}{r_2[M2] + [M1]}$$

$$y = \frac{1 + r_1x}{1 + r_2x}$$

ahol $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ és $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$; x a monomerek molaránya a kiindulási reakcióelegyben, y a monomerek molaránya a kopolimerben, r_1 és r_2 pedig a reaktivitási arányok (kopolimerizációs paraméterek). A reaktivitási arányok azt fejezik ki, hogy valamilyen gyök hányszor gyorsabban reagál saját monomerjével, mint az idegen monomerrel.

A reaktivitási arányok határozzák meg a kopolimerben a monomerek kapcsolódási rendjét. A reaktivitási arányok nagyságát tekintve több eset lehetséges:

- $r_1=1$, és $r_2=1$, ekkor annak a valószínűsége, hogy egy bizonyos gyök saját, vagy idegen monomert addíciónál, egyforma. Ez az úgynevezett ideális kopolimerizáció esete, amely során statisztikus szerkezet jön létre, a kétféle egység szabálytalanul váltakozik a láncban, a kopolimer és a monomerelegy összetétele megegyezik.

- $r_1=0$ és $r_2=0$, ekkor mindegyik gyök csak az idegen monomerrel addicionálódik, s így a szabályosan váltakozó (alternáló) szerkezetű kopolimert kapjuk.

A gyakorlatban inkább a két szélső eset közötti átmenetekkel találkozhatunk.

- Abban az esetben, ha $r_1 < 1$ és $r_2 > 1$, mindkét gyök elsősorban az M2 monomerrel reagál, amelynek hatására a képződött kopolimer M2 monomerben gazdagabb lesz, mint a reakcióelegy.

- Abban az esetben, ha $r_1 > 1$ és $r_2 < 1$, akkor viszont az M1 monomerrel inkább reagál a reaktív gyök, amely azt eredményezi, hogy a kopolimer inkább M1 monomerben lesz

gazdagabb, mint a reakcióelegy.

- Ha $r_1 < 1$ és $r_2 < 1$, a kopolimer kezdetben M_2 monomerben gazdagabb, majd az azeotróp összetételt elérve, M_2 monomerben szegényebb lesz a polimer.

Ha $r_1 > 1$ és $r_2 > 1$, akkor a gyök csak saját monomerjeivel addicionálódik, ekkor nem kopolimer, hanem a két homopolimer keveréke keletkezik.

- Mindezek mellett az a lehetőség is fennáll, ha $r_1 < 1$ és $r_2 = 0$. Ebben az esetben M_2 gyök mellé, kizárólag M_1 épülhet be. A kopolimer szerkezete ebben az esetben részlegesen alternáló.

Az r_1 és r_2 meghatározásához, egy adott összetételű reakcióelegyből (x) képződő kopolimer összetételét (y), több mérési ponton meghatározzuk és a kapott értékpárokat (x-y) behelyettesítjük valamelyik linearizált összetételi egyenletbe. A reaktivitási arányok kiszámításához több linearizált összetételi egyenlet ismeretes. Ilyenek a Finemann-Ross I. és II., illetve a Kelen-Tüdös (KT) egyenletek [23], amelyek csak alacsony konverzióig használhatók. Magasabb konverzióknál a Skeist-egyenlet (összetételi egyenlet integrálásával kapták meg) és a módosított Kelen-Tüdös egyenletek használatosak. A Skeist hátránya, hogy nehezen kezelhető és azeotróp monomer összetételre nem érvényes.

A módosított KT egyenlet a következő:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot Z, \text{ ahol } Z = \frac{\log(1-\xi_1)}{\log(1-\xi_2)}; 1 - \xi_1 = \frac{M_1}{M_{1,0}}; 1 - \xi_2 = \frac{M_2}{M_{2,0}}$$

$$\text{ezzel } \bar{x} = \frac{y}{z}; \quad G = \bar{x}^{\frac{y-1}{y}}; \quad F = \frac{\bar{x}^2}{y}$$

A kopolimerizáció lánczáró lépésében a gyökök, az egymás közti bimolekuláris reakcióban eltűnnek. A dezaktiválás diszproporcionálódással (a láncvégi aktív centrum lehasadásával), rekombinációval (két makrogyök addíciójával) és transzfer reakcióval (monomer a reakcióképes gyököt magával viszi) történhet. A leggyakoribb a rekombináció, de a monomerek kémiai szerkezete, és a hőmérséklet is befolyásolhatja.

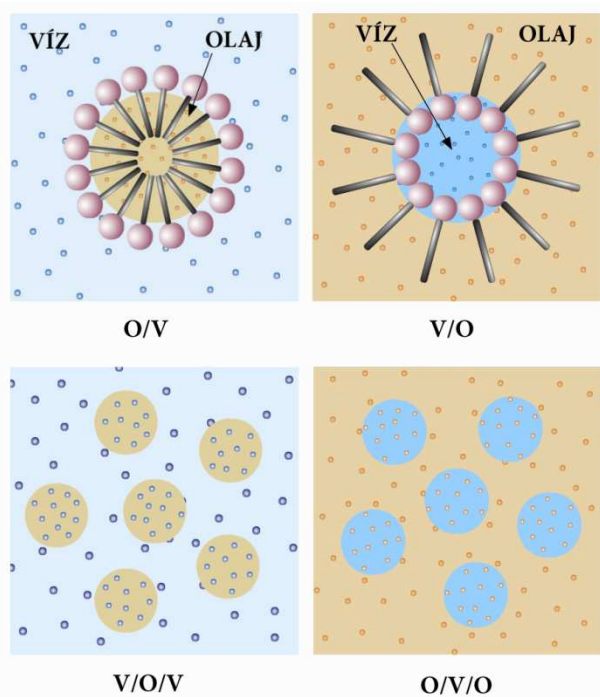
A gyökös polimerizáció úgynevezett nemlineáris polimerizáció, vagy térhálósodási reakció szerint is történhet [17, 24, 25]. Ebben az esetben nem csak egyfunkciós csoporttal rendelkező monomerek vannak a rendszerben, hanem többfunkciós monomerek is. Ezek a monomerek a polimerláncba történő beépülés után, el nem reagált vinil csoportokat (pendant csoportok) alakítanak ki a polimerláncon. A pendant csoportok reaktivitása kisebb, mint a monomereké, de képesek más makromolekulákkal (intermolekuláris), vagy molekulán belül (intramolekuláris) kovalens kötéseket kialakítani. Intermolekuláris kölcsönhatások eredményeképpen, a makromolekulában keresztkötések alakulnak ki, amelyeknek hatása van a konverzióra [26, 27]. Intramolekuláris primer ciklizáció esetében, úgynevezett loopok

(hurkok) alakulnak ki [28], amikor a növekvő gyök az azonos molekulán lévő telítetlen oldalcsoporttal lép reakcióba. Az irodalom megkülönböztet szekunder intramolekuláris ciklizációt is [28], amely során a reaktív gyök, a már kialakult oldalláncon található és elreagál az ugyanazon molekulán lévő telítetlen oldalcsoporttal. Az ily módon létrejövő szerkezeteket mikrogéleknek nevezzük [29]. Másrészt a konverzió előre haladtával, a rendszerben lévő gyökféleségek koncentrációja oly mértékben megnő, hogy térhálós szerkezet alakul ki. Ez az úgynevezett gélesedés. Keresztkötések a gélesedés után is kialakulhatnak, de ez a folyamat erősen diffúzió kontrollált, ahol előfordulhat a gyökök gélbe történő „befagyása” [30].

A nemlineáris polimerizáció során olyan változások történnek, melyek az anyagi tulajdonságokat alapvetően megváltoztatják. Az így nyert keresztkötött polimerek nem termoplasztikusak, semmilyen oldószerben nem oldódnak. A nemlineáris polimerizációval előállított térhálós szerkezetű kopolimerek oldószerben való viselkedése eltér a lineáris polimerektől. A lineáris makromolekulák megfelelő oldószerben feloldhatók, azonban az oldódás lassú és két lépésből áll. Az oldószer molekulák diffúzió révén, a lineáris makromolekulákat duzzasztják, és gél állapotba hozzák, majd az így kapott fizikai gél, amelyben a molekulákat szekunder kötések kapcsolják össze, szétesik. Az oldószer molekulák körbeveszik az egyes polimer molekulákat, így polimer oldat (polimer szől) keletkezik. Ez az oldat nem azonos a közönséges molekuláris oldattal, a makromolekuláris oldatok diszperz kolloid rendszerek, a makromolekuláris kolloidok csoportjába sorolhatók. A térhálós kopolimerek kémiai gélek, a molekulákat primer (kovalens) kötések kapcsolják össze, csak duzzadásra hajlamosak. A gélek koherens kolloid rendszerek.

Polimerizációs eljárások szerint tömb, szuszpenziós, emulziós és oldatpolimerizáció ismeretes. A homogén oldatban végbemenő polimerizáció során bizonyos limitekkel kell számolni. Ha a monomerek koncentrációja nagy, úgy gélesedés történik és nagy a polidiszperzitás [31]. Ezen paraméterek szabályozhatók emulziós polimerizációval, ahol a polimerizáció előre meghatározott térfogatban (micella) játszódik le, így gélesedés nem alakul ki és a keletkező makromolekulák részecskeméret eloszlása is szűkebb. Emulziós polimerizáció során folytonos közegben, a közeggel nem elegyedő folyadék van elosztatva, felületaktív anyag alkalmazásával [32, 33]. Az emulzióban végbemenő polimerizáció során a monomer három formában van jelen: monomer cseppecskék alakjában, vízben oldva, és micellásan szolubilizálva. Az emulgeátorok vízdoldhatósága korlátozott. Az oldhatósági határ felett az emulgeátor molekulák, megfelelően orientálódva micellákat képeznek. A micellák gömb, henger vagy lemez alakúak lehetnek. Rendszerint 50 - 100 emulgeátor molekula képez

egy micellát. A hidrofil csoport kifelé, a hidrofób befelé orientálódik hidrofil közegben. Így a micellán belül hidrofób burok keletkezik. A rendszer a külső hidrofil csoportok révén stabilizálódik és válik a külső vizes közeggel összeférhetővé. Az emulgeátor mennyiségének növelésével a felületi feszültség csökken, majd további növelésével már nem változik. Az optimális emulgeátor mennyiséggel (kritikus micella képződési koncentráció) lehet a legjobb eredményeket elérni. Kritikus micella koncentráción (CMC) azt a koncentrációt értjük, ami a micellaképződéshez (az emulgeátor molekulák asszociációjához) szükséges. Fontos a keletkező micellák és monomer cseppek száma és mérete is [32, 33]. Ha kezdetben nagy mennyiségű emulgeátor van jelen, akkor a keletkező micellák száma is nagy, és nagyszámú emulgeált polimer részecske keletkezik (latex). Ebből adódik, hogy minél nagyobb számú részecske képződik, annál kisebb lesz a részecskék mérete a végtermékben. Ellenkező esetben, ha az emulgeátor mennyisége kezdetben aránylag csekély, akkor kevesebb micella képződik, ami kevesebb számú és nagyobb méretű polimer részecske keletkezését eredményezi. Megkülönböztetünk olaj a vízben (O/V), víz az olajban (V/O), illetve olaj - a vízben – az olajban (O/V/O) és víz - az olajban - a vízben (V/O/V) összetett emulziókat (1. ábra).



1. ábra Különböző emulzió típusok O/V- olaj a vízben; V/O - víz az olajban; V/O/V-víz az olajban, a vízben; O/V/O - olaj a vízben, az olajban.

Az esztétikus tömőanyagok, olyan több komponensű rendszerek, amelyekben egy szerves gyanta mátrixban inorganikus töltőanyag van elosztatva. A szerves mátrix, metakrilát típusú többfunkciós monomerek keveréke. Ezek a monomerek is nemlineáris

polimerizációval formálódnak polimerré a szerves töltőanyag körül [5]. A mátrix, leggyakrabban biszfenol-A-glicidil-metakrilát (Bisz-GMA), trietilén-glikol-dimetakrilát (TEGDMA) és uretán-dimetakrilát (UDMA) keverékéből áll. A Bisz-GMA, Bowen gyantaként is ismert, nagy viszkozitású monomer. A TEGDMA monomert, hígító monomerként alkalmazzák a megfelelő viszkozitás elérése érdekében. Az UDMA nagyobb viszkozitású, mint a TEGDMA és kémiai tulajdonságainak köszönhetően csökkenti a gyanta zsugorodását [34]. A gyanta monomerei és a monomerek aránya, nagymértékben befolyásolja a fotopolimerizáció során kialakuló térhálós struktúráját [5, 7, 35, 36], a polimerizációs zsugorodást [7, 37], valamint a zsugorodási feszültséget és a viskoelasztikus tulajdonságokat [34, 38, 39].

A töltőanyag többnyire szilícium-dioxid, amelynek mérete néhány száz nanométertől, több mikrométerig terjedhet a kompozitokban. A szilikát üveg felületét szilán kapcsoló molekulákkal kezelik, annak érdekében, hogy a szerves töltőanyag és a szerves mátrix közötti kapcsolatot erősítsék. A szilanizálással, a zsugorodás és zsugorodási feszültség is csökkenthető [16, 40].

A kompozitok tulajdonságait a három fő összetevő: mátrix, töltőanyag és kapcsoló szilán vegyületek határozzák meg. A tömések elkészítése során sok feltételnek kell teljesülnie: a tömőanyag hasonló mechanikai tulajdonságokkal rendelkezzen, mint a fog szövetei, tartós legyen, esztétikus és fontos a polimerizáció utáni térfogatállóság is, ugyanis, minden típusú polimerizációs reakció térfogatcsökkenéssel jár, így a kompozitok egyik hátránya a térfogatos zsugorodás. A tömőanyag kontrakciónak számos következménye van a szájban, mint például, széli rés képződés a tömőanyag és a fog szöveteinek határfelületén, illetve másodlagos cariesek kialakulása. Postoperatív fájdalom, repedések a foganyagban, illetve lehetséges csücsöktörés, amely a térfogat kontrakció következtében kialakuló polimerizációs zsugorodási feszültség hatásai, szintén a kontrakció következményei [14]. Így a fogászatban használt esztétikus tömőanyag kompozitok folyamatos tökéletesítése fontos feladat. A kompozitok hátrányos tulajdonságait számos módon lehet csökkenteni, például a monomerek változtatásával [4, 36], nanoméretű prepolimerek használatával [41, 42], különböző méretű, alakú, mennyiségű szerves töltőanyag használatával [3, 43, 44], új monomerek szintézisével [45, 46], és azok mátrixainak alkalmazásával [47].

Jelen munkában, olyan térhálós polimer nanorészecskék alkalmazásának lehetőségét mutatjuk be, amelyek alkalmasak lehetnek a fogászati kompozitok gyanta fázisának hátrányos tulajdonságainak javítására és új tulajdonságokkal ruházzák fel a belőlük készült kompozitokat.

3. Célkitűzés

Munkánk célja, hogy a fogászati tömőanyag gyanta fázisának hátrányos tulajdonságait csökkentsük, reaktív polimer nanorészecskék alkalmazásával. Kontrollált reakciókörülmények között, polimer molekulákat állítottunk elő magas konverzióval, amelyek meghatározott részecskemérettel, utópolimerizációs reakcióba vihető vinil funkciós csoportokkal rendelkeznek.

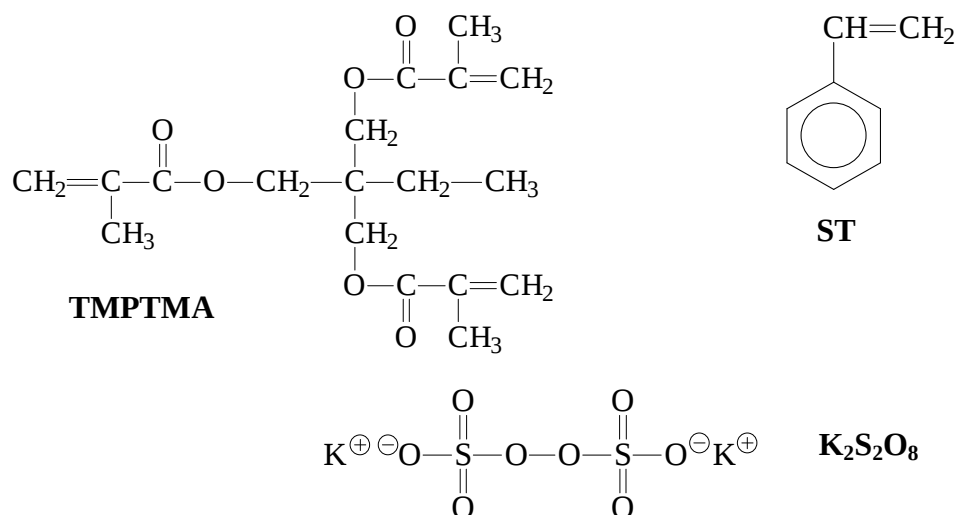
4. Anyag és módszer

4.1. Reaktív polimer nanorészecskék szintéziséhez használt anyagok

Jelen munkában kétféle nanorészecske szintézisét végeztük el. Az első, a sztirol – trimetilolpropán-trimetakrilát (ST-TMPTMA) modell rendszer. Ez a modell segített a kialakult nanorészecskék jellemzésében és a reakció standardizálásában.

4.1.1. Sztirol – trimetilol propán trimetakrilát (ST-TMPTMA) kopolimer szintézise

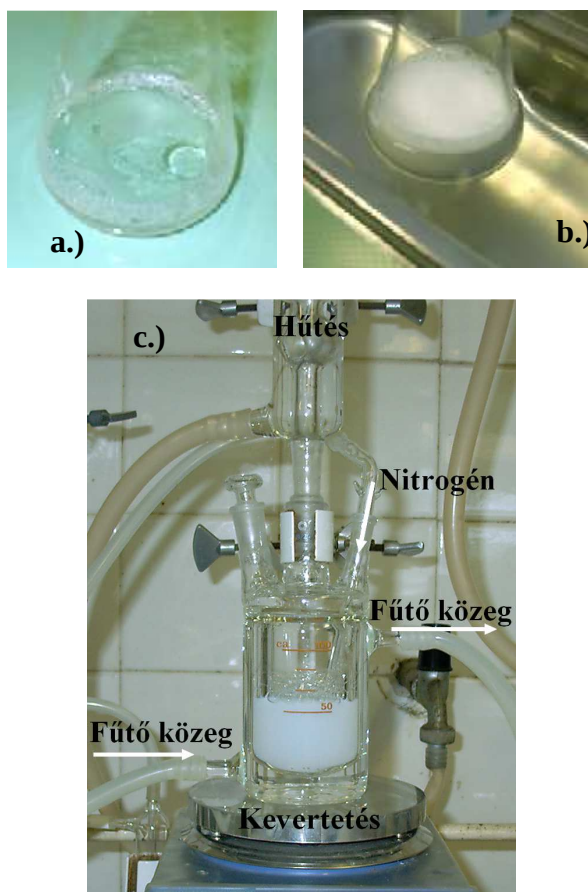
A ST-TMPTMA kopolimer szintézise emulziós kopolimerizációval történt. A reakcióhoz monofunkciós sztirol (ST; Sigma-Aldrich; USA), trifunkciós trimetilolpropán-trimetakrilát (TMPTMA; Sigma-Aldrich; USA), felületaktív anyagként nátrium-dodecilszulfát (SDS; Sigma-Aldrich; USA) és kálium-peroxi-diszulfát iniciátor ($K_2S_2O_8$; Sigma-Aldrich; USA) volt szükséges (2. ábra). Az emulzió folytonos közege desztillált víz volt.



2. ábra A trimetilolpropán - trimetakrilát (TMPTMA), sztirol (ST) és a kálium – peroxi - diszulfát ($K_2S_2O_8$) thermoiniciátor szerkezeti képlete.

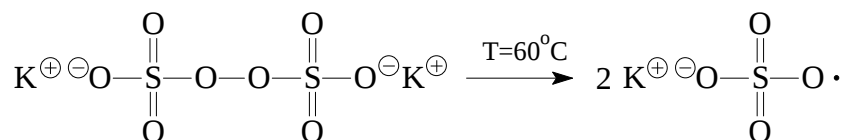
A reakciósorozatokban, a monomerek molaránya ST:TMPTMA=1:9; 3:7; 5:5; 7:3 és 9:1 között változott. Mindegyik molaránynál a monomer, iniciátor és tenzid koncentrációja azonos volt. Az összmonomerek koncentrációja, a folytonos fázisra vonatkoztatva 5 % (m/m). Az iniciátor mennyisége 1 % (n/n), az összmonomerre vonatkoztatva. A tenzid koncentrációja minden esetben $0,08 \text{ mol/dm}^3$, a desztillált vízre vonatkoztatva, az optimális CMC koncentráció figyelembevételével. Az emulzió össztérfogata 50 ml volt. Az emulzió elkészítéséhez, a kimért desztillált víz egy részében elkészítve, a tenzid és iniciátor oldatokat hozzáadjuk a monomerek vizes oldatához (3. ábra, a). Összekeverés után, 10 percre

ultrahangos fürdőbe helyeztük az emulziós stabilizálása céljából (3. ábra, b). A stabil emulziót duplafalú reakciólombikba töltöttük és 30 percig, nitrogénárammal, folyamatos keverés mellett átöblítettük az oxigén kizárása érdekében (3. ábra, c).



3. ábra Emulziós polimerizáció folyamata a.) monomerek összemérése desztillált vizes közegbe; b.) emulzió szonikálása ultrahangos fürdőben; c.) stabil emulzió polimerizációja duplafalú lombikban 60 °C-on, inert atmoszférában.

A polimerizáció 60 °C-on indult el a vízfürdő bekapcsolásakor, amely hőmérsékleten az iniciátor bomlik (4. ábra).



4. ábra A kálium – peroxi - diszulfát iniciátor bomlása reaktív gyökökké 60 °C-on.

A 120 perces reakcióidő után kapott latexet, metanollal csaptuk ki. Centrifugáltuk (Heraeus, Biofuge 22 R; Germany) 5 °C-on, 114000 rpm, 20 percig. A kapott polimert, szobahőmérsékleten vákuumszáritó szekrényben szárítottuk. A konverziós számítások után elvégeztük a minták monomermentesítését. A polimer mintákból 10 % (m/m)-os toluolos oldatokat készítettünk, majd metanollal kicsaptuk, centrifugáltuk, mostuk, szárítottuk. Mivel kisebb móltömegű polimerek elvesztése fennáll a toluolos mosás során, így a kitermelés kiszámítását a monomermentesítés előtt végeztük el.

4.1.2. Metil-metakrilát – trimetilol propán trimetakrilát (MMA:TMPTMA) kopolimer szintézise

A kopolimerizáció után visszamaradó sztirol mérgező, aromás monomer, így a modell rendszer megismerése után a sztirolt, metil-metakrilát (MMA) egyfunkciós monomerre cseréltük le, amely a fogászatban széles körben használt monofunkciós metakrilát monomer. A reakció körülményei azonosak voltak a sztirolos rendszeréhez. A modell rendszeren elvégzett vizsgálatok, segítettek két, jellemző összetételű kopolimer kiválasztásában. A kiválasztott MMA:TMPTMA=3:7 és MMA:TMPTMA=7:3 kopolimerek, opcionálisan képviselhetik, az általunk kitűzött cél elérésében, a térhálós nanorészecskék viselkedését a fogászati monomer elegyben.

4.2. Fogászati gyanta kompozitok előállításához szükséges anyagok

A kísérleti fogászati gyanta biszfenol-A-glicidil-metakrilát (Bisz-GMA; Sigma-Aldrich; USA) és trietilénlikol-dimetakrilát (TEGDMA; Sigma-Aldrich; USA) 50:50 % (m/m) elegye, amely 5 % (m/m) etoxilált-biszfenol-A-dimetakrilát (Bisz-EMA; Sigma-Aldrich; USA) és 0,2 % (m/m) kámforkinon (CQ; Sigma-Aldrich; USA) fotoiniciátort tartalmaz. Ebbe a fogászati gyanta keverékbe 5, 10, 15, 20 és 25 % (m/m) nanorészecske (MMA:TMPTMA= 3:7 illetve 7:3) volt bekeverve. A nanorészecskék gyantában történő bekeveréséhez, ultrahangos fürdőt használtunk. Az így előállított kompozitok összetételét, az alábbi táblázat mutatja be (1. táblázat).

Polimer nanorészecske mennyisége a gyantában (% (m/m))	NCA nanokompozit „A” típusú kopolimerrel töltve MMA:TMPTMA=3:7	NCB nanokompozit „B” típusú kopolimerrel töltve MMA:TMPTMA=7:3
5 %	R1	R6
10 %	R2	R7
15 %	R3	R8
20 %	R4	R9
25 %	R5	R10

1. táblázat A fogászati nanokompozitok összetétele és azonosítása.

4.3. Reaktív polimer nanorészecskék jellemzése

4.3.1. Nukleáris mágneses rezonancia (^1H NMR) spektroszkópia

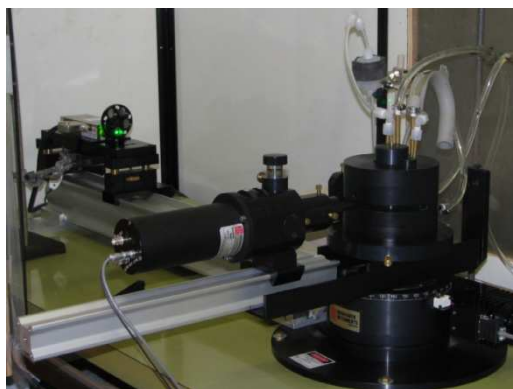
A nanorészecskék szerkezet-, és a reaktív funkciók csoport azonosítását deuterált kloroform (CDCl_3 ; Sigma-Aldrich; USA) oldatban, ^1H NMR spektroszkóppal (Bruker 200 WP; USA) 200MHz frekvencián végeztük. A referencia tetrametil szilán (TMS) volt. Vizsgáltuk a nanorészecskék reaktivitásának (pendant csoportok) változását, a reakcióidő és a monomerek molarányának függvényében.

4.3.2. A nanorészecskék struktúra és reaktivitás vizsgálata ^1H NMR spektrumok kiértékelésével

A polimerizációk során a monomerek reaktivitása eltérő lehet, így random módon épülnek be a polimerláncba. A kopolimer összetételét és a szám átlag vinil funkcionálisitást (NAVF), ^1H NMR spektrumok segítségével számoltuk ki. Ehhez a vizsgálathoz a kopolimereket, az el nem reagált monomerektől gondosan meg kellett tisztítani, toluolban való feloldással és metanolban történő kicsapással. A kopolimerek NMR spektrumát 99,96 atom% CDCl_3 (Sigma-Aldrich; USA) oldószerben vettük fel. A kopolimernek a koncentrációja 18,75 mg/ml volt a deuterált oldószerben. A kopolimer összetételét, a Kelen-Tüdös egyenlettel a polimerláncba beépülő monomerek protonjai által adott, NMR jelek integráljai alapján számoltuk ki. A Kelen-Tüdös egyenlet magas konverziókra kiterjesztett formáját használtuk.

4.3.3. Dinamikus fényszórás spektroszkópia (DLS)

A nanorészecskék hidrodinamikus átmérőjét, lézer fényszórás fotométerrel (BI-200SM Brookhaven Research Laser Light Scattering; USA), NdYAg lézerrel kiegészítve, 532 nm hullámhossznál mértük (5. ábra). A minták 25 $^{\circ}\text{C}$ -on voltak temperálva és a detektor beesési szöge 90 $^{\circ}$ volt. A latex és a kész polimer minták toluolos oldatából is mértünk részecskeméretet és részecskeméret eloszlást. Minden mintát háromszor mértünk és átlagot számoltunk.



5. ábra Dinamikus fényszórás fotométer (DLS) NdYAg lézerrel.

4.3.4. *Transzmissziós és pásztázó elektron mikroszkópia (TEM, SEM)*

A nanorészecskék méretének meghatározása céljából, a kopolimer mintákból 1 mg/ml koncentrációjú toluolos oldatokat cseppentettünk fel szenezett réz TEM hálóra, vagy SEM mintatartóra. A mintákat hagytuk beszáradni szobahőmérsékleten, majd vékony arany réteget (8-10 nm) porlasztottunk rá vákuumban. A TEM felvételek JEOL2000 FX-II; Japan típusú készülékkel készültek, míg a SEM felvételek Hitachi 3000N; Japan mikroszkóppal.

4.3.5. *Transzmittancia vizsgálat*

A kopolimerek toluolos oldatának transzmittancia vizsgálata, UV spektrofotométerrel, (Unicam SP 1800; UK) 480 nm hullámhosszon történt, homogén kvarc küvettában.

4.4. **Módosított fogászati gyanták jellemzése**

4.4.1. *Zsugorodás vizsgálat*

A polimer nanorészecskékkel erősített fogászati gyanták polimerizációs zsugorodását (PS), Archimedes törvénye alapján, egy analitikai mérlegre (Adam Equipment PW 254; UK) applikálható sűrűség meghatározó feltétellel mértük meg (6. ábra). A referenciaként szolgáló töltetlen alapgyantát és a módosított gyanta mintákat, egy üvegedénybe helyeztük, majd fotopolimerizáció előtt megmértük a sűrűségét desztillált vízben 20 ± 4 °C-on. A mérés során, a víz hőmérséklettel történő sűrűség változását figyelembe vettük. Fotopolimerizáció után, ismételten megmértük a minta sűrűségét. A mintákból átlagosan 15 mérés készült. A gyanta desztillált vízben történő szorpciós/deszorpciós folyamatai elhanyagolhatóak, mivel a minták tömegének mérése nagyon gyorsan történt [48]. A tömegmegmaradás törvény értelmében, a minta fotopolimerizációval járó térfogat változása kiszámítható az alábbi képlettel (DIN 13907):

$$\text{Zsugorodás} \left(\% (V/V) \right) = \frac{V_{\text{polim. előtt}} - V_{\text{polim. után}}}{V_{\text{polim. előtt}}} \cdot 100\%$$



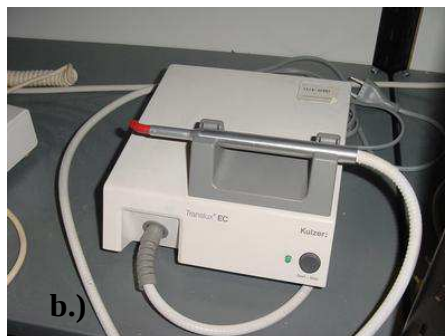
6. ábra Analitikai mérlegre applikált sűrűség meghatározó feltét a polimerizációs zsugorodásméréshez.

4.4.2. Fotopolimerizáció folyamata

Kísérleteink során, kétféle fotopolimerizációs eszközt használtunk az alkalmazásnak megfelelően. Mindkét eszköz 435 nm hullámhosszúságú fényt bocsátott ki. A fotopolimerizációs kályhát (7. ábra, a.; Dentacolor XS, Heraeus Kulzer; Germany) a próbatestek preparálására, a fotopolimerizációs lámpát (7. ábra, b.; Translux EC, Heraeus Kulzer; Germany) a zsugorodási feszültség méréshez használtuk.



a.)



b.)

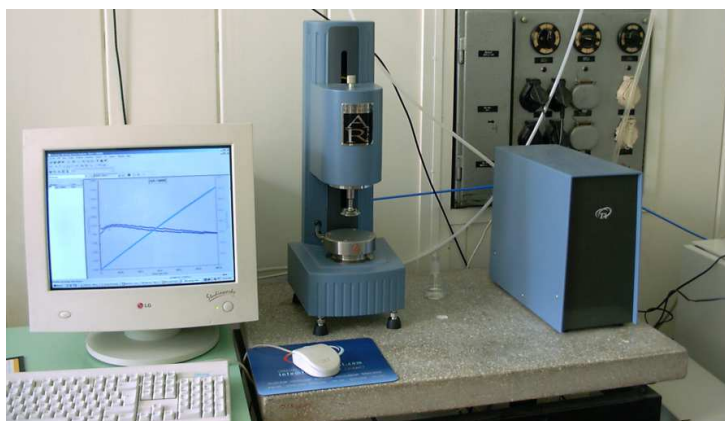
7. ábra a.) Fotopolimerizációs kályha és b.) fotopolimerizációs lámpa.

4.4.3. Pásztázó elektron mikroszkópia (SEM)

A nanorészecskék polimerizált gyanta fázisban való eloszlását, a próbatest tört felületén SEM mikroszkóppal (Hitachi 3000N; Japan) vizsgáltuk. A tört felületre, vékony aranyréteget (8-10 nm) porlasztottunk vákuumban, a mikroszkópba való behelyezés előtt.

4.4.4. Reológiai vizsgálat

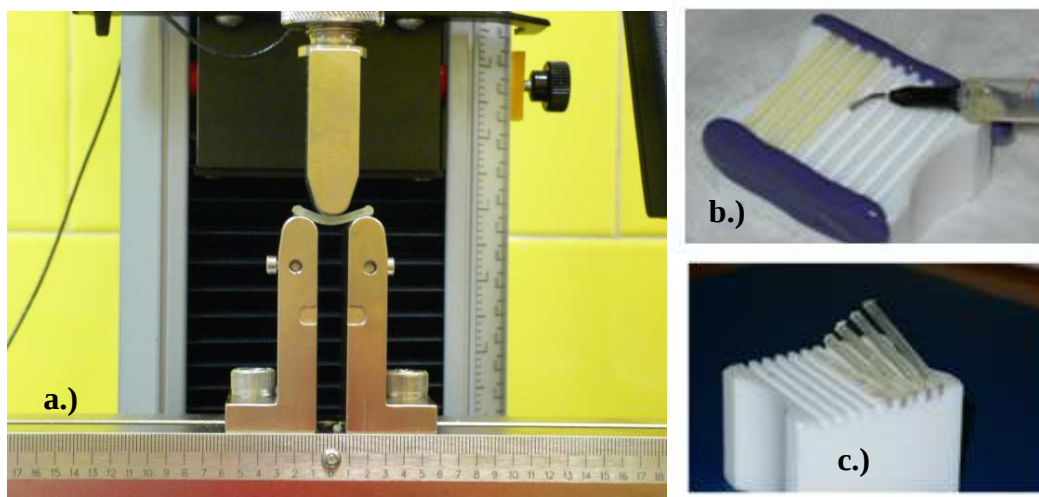
A módosított gyanták viszkozitásának mérését, egy rotációs viszkoziméterrel végeztük (8. ábra, AR 550, TA instruments; USA), lap-kúp elrendezéssel kiegészítve [49]. A forgó kúp és az álló lap közötti rést, mintával ($V=8$ ml) töltöttük föl. A rés $60\text{ }\mu\text{m}$, a kúp $1^{\circ} 59' 38''$ szögű, 60 mm átmérőjű (2^0 standard steel). A kúp forgását egy $2,5\text{ bar}$ nyomásra beállított kompresszor szabályozza. A minták temperálását, a lapba épített Peltier elem végzi. Minden mintát háromszor mértünk és az eredményeket Rheology Advantage Data Analysis szoftverrel (TA instruments Ltd., version 4.1.2.) értékeltük ki.



8. ábra Rotációs viszkoziméter.

4.4.5. Hajlítószilárdság vizsgálat

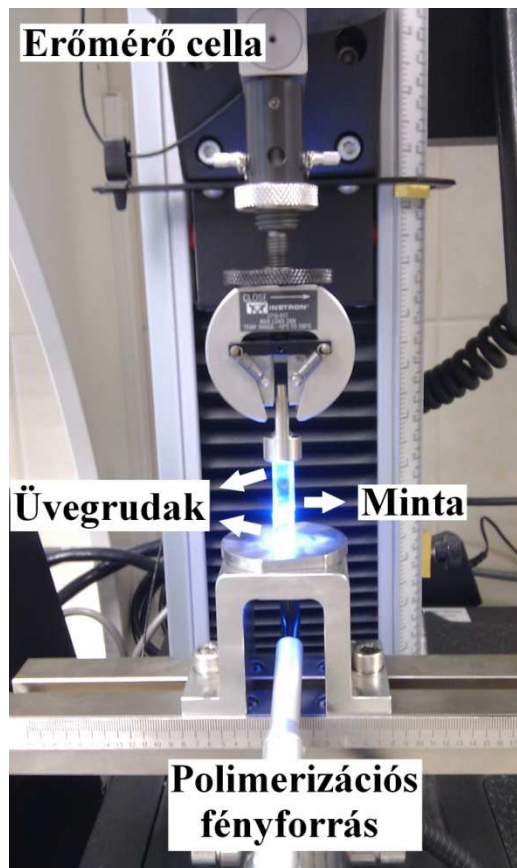
A hárompontos hajlítószilárdság vizsgálatához $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ négyzet lapú hasábokat készítettünk, teflonból készült próbatest készítőben. A próbatestek hosszúsága 20 mm volt. A próbatestek fotopolimerizációs kályhában 90 másodperc alatt polimerizálódtak (9. ábra). 14 próbatest készült egy mintából. A polimerizáció után a próbatesteket szobahőmérsékleten 24 órát tartottuk tesztelés előtt. A vizsgálatához a próbatesteket, egy mechanikai tesztelő berendezésbe helyeztük (ISTRON 5544; USA), az alátámasztások távolsága 18 mm volt és 1 mm/másodperc volt a keresztfejsebesség a mérések során. A hajlítószilárdsági feszültség (FS) és hajlítószilárdsági modulusz (FM) értékeket az MSZ EN ISO 178 szabvány szerint számoltuk.



9. ábra a.) Hajlítószilárdsági vizsgálat mechanikai vizsgáló berendezéssel; b.) minta behelyezése a teflon próbatest készítőbe polimerizáció előtt; c.) polimerizált próbatestek.

4.4.6. Zsugorodási feszültség vizsgálat

A zsugorodás közben fellépő húzóerőt, mint polimerizációs zsugorodási feszültséget (PSS vagy PCS), mechanikai vizsgáló berendezéssel (INSTRON 5544; USA) mértük. A berendezésben egymással szemben két üvegrudat helyeztünk el, az üvegrudak átmérője 8 mm és hosszúságuk 25 mm volt (10. ábra). Minden mérés előtt az üvegrudak felületét óvatosan felületkezeltek homokfúvással ($50\ \mu\text{m}$ méretű Al_2O_3 ; Henry Schein; USA). A felületen visszamaradt alumínium oxidot sűrített levegővel és acetonos öblítéssel távolítottuk el. A homokfúvással a felület érdességét növeltük és eltávolítottuk a kompozitból visszamaradó szennyeződést. Az üvegrudak, egymással szembeni bepozícionálása után, a távolságot 0,8 mm-re állítottuk be és ez a rés volt feltöltve a vizsgálandó mintával. A kompozitok polimerizációja Translux EC fotopolimerizációs lámpával történt és 200 másodperc alatt mértük a polimerizáció közben ébredő húzóerőt az üvegrudak felületén. A mérés során kötött és nem kötött felületek alakulnak ki. Kötött az a felület, ahol a hengeres próbatest az üvegrúddal érintkezik. Követlennek tekinthető a hengeres próbatest palástja. A kötött és nem kötött felületek arányának kifejezésre a C faktort vezették be. Az általunk beállított paraméterek esetében a C faktor 5 volt ($C=r/h$; ahol r a minta sugara, h pedig a minta vastagsága).



10. ábra Zsugorodási feszültség mérése Instron mechanikai vizsgáló berendezésen.

4.4.7. Nyomószilárdság vizsgálat

A nyomószilárdság (CS) vizsgálatokat, mechanikai vizsgáló berendezéssel végeztük (INSTRON 4302; USA). A vizsgálathoz hengeres próbatesteket készítettünk (5 mm átmérőjű és 5 mm magas). Az alkalmazott erőmérő cella, 10 kN méréshatárú és a keresztfejtsebesség 1 mm/másodperc. A kompozit próbatesteket 90 másodperc alatt, fotopolimerizációs kályhában készítettük el és mérés előtt szobahőmérsékleten hagytuk állni 24 órát. Egy mintából 14 próbatest készült. A nyomószilárdsági feszültséget az MSZ EN ISO 604 szabvány szerint számoltuk.

4.4.8. Diametrális húzószilárdság vizsgálat

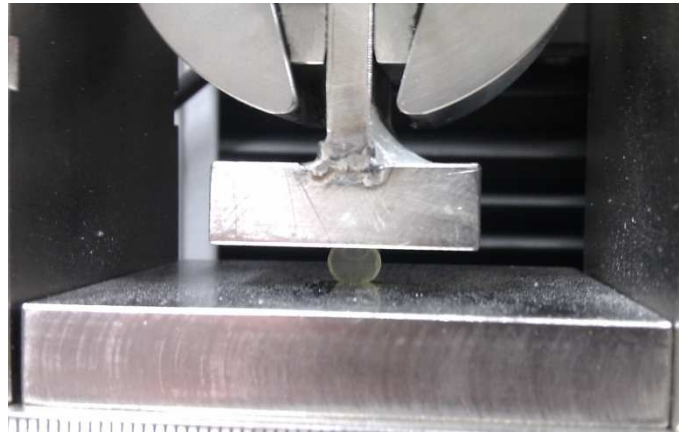
A diametrális húzószilárdságot (DTS), mechanikai tesztelő berendezésben vizsgáltuk (INSTRON 5544; USA), (11. ábra). Az erőmérő cella 2 kN méréshatárú, a keresztfejtsebesség 1 mm/másodperc volt a mérések alatt. A hengeres próbatestek paraméterei: 3 mm magas és 6 mm átmérőjű. A próbatestek, teflon próbatest készítőben készültek, azokat 90 másodperc alatt fotopolimerizációs kályhában polimerizáltuk. A próbatestek ugyancsak 24 órát álltak szobahőmérsékleten a vizsgálat előtt. A mintákat diametrálisan helyeztük be a mechanikai vizsgáló berendezésbe, miközben nyomóerőt fejtettünk ki a próbatestre. Átlagosan 18 és 24

próbatest készült az egyes mintákból.

A DTS-t a következő képlettel számoltuk:

$$DTS = \frac{2F}{\pi h d}$$

ahol F, a próbatestre kifejtett nyomóerő, h a próbatest magassága, d a próbatest átmérője és $\pi=3,14$ értékű konstans [50-53].



11. ábra Hengeres próbatest diametrális húzószilárdságának vizsgálata Instron mechanikai tesztlő berendezésben.

4.5. Statisztikai analízis

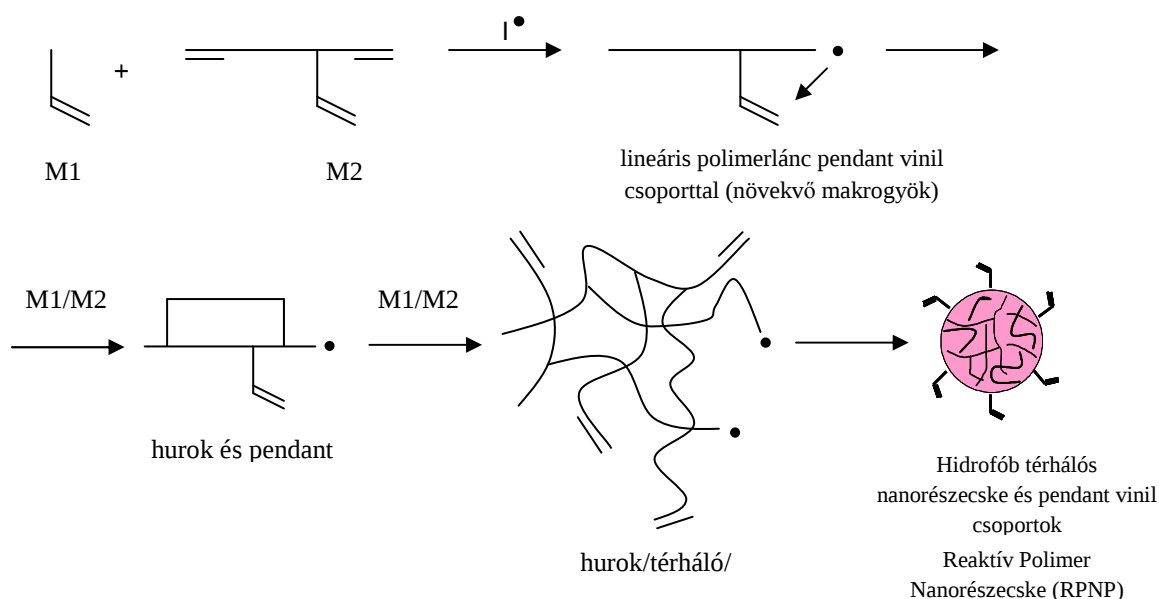
A nem parametrikus, Mann-Whitney (MW) statisztikai tesztet használtuk a nanorészecskékkel módosított gyanta és a referencia gyanta (töltetlen fogászati gyanta) összehasonlítására. A MW-teszt természetes, nem parametrikus alternatívája a t-próbának. A kis mintaméret is indokolta a MW-teszt alkalmazását. A statisztikai analízis SPSS ver. 17.0 szoftverrel készítettük el.

5. Eredmények

5.1. ST-TMPTMA kopolimerek jellemzése

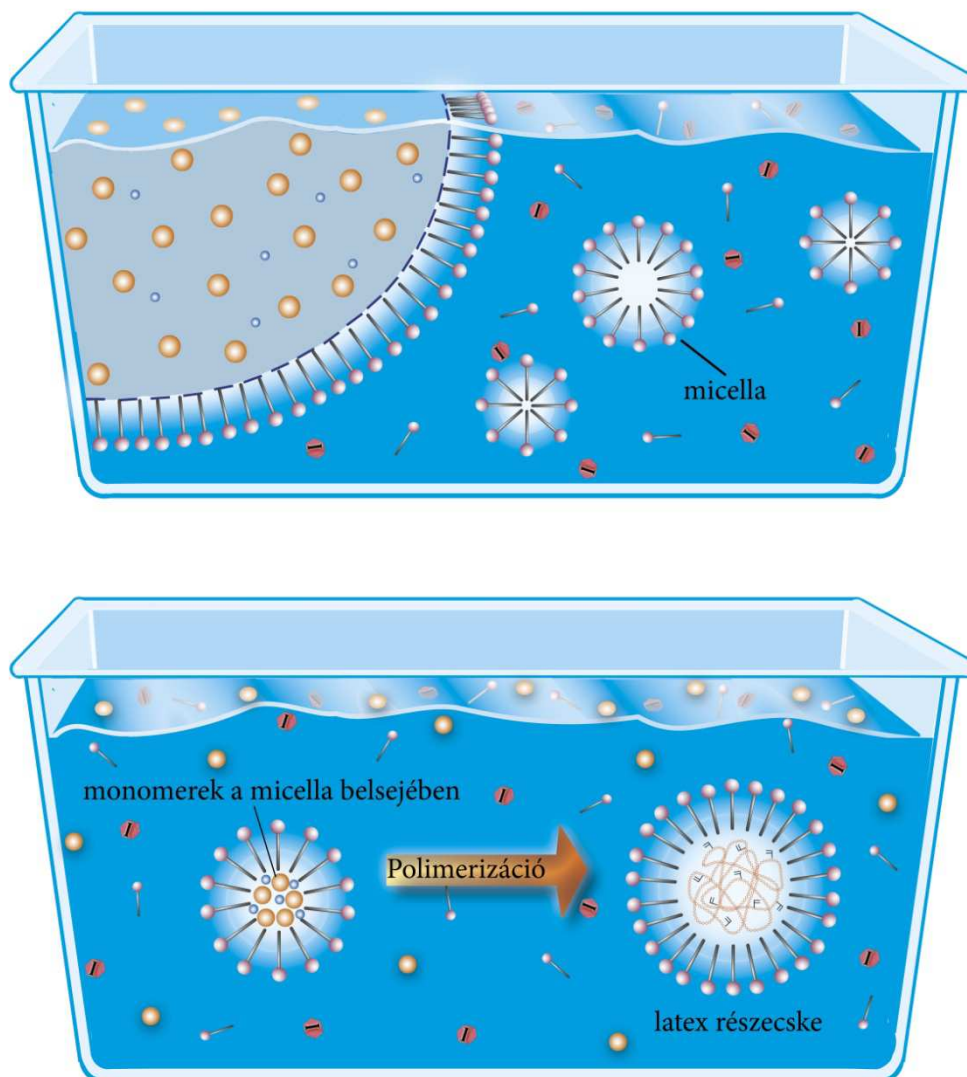
5.1.1. ST és TMPTMA monomerek konverziójának jellemzése

A sztírol és trimetilolpropán-trimetakrilát monomerek, szabadgyökös polimerizációs reakciójának eredményeképpen térhálós, reaktív, vinil funkciós csoporttal rendelkező polimer nanorészecskéket kaptunk. A következő sematikus ábra (12. ábra) szemlélteti a nemlineáris kopolimeizációs folyamatot mono- és trifunkciós monomerek esetében.



12. ábra Reaktív Polimer Nanorészecskék (RPNP) nemlineáris polimerizációjának reakció sémája.

Az ábra jól mutatja, hogy a polimerizáció propagációs szakaszában, oldalláncok és hurkok alakulnak ki a főláncon. A hurkok akkor alakulnak ki, ha a növekvő makrogyök reagál a pendant (függő) vinil csoporttal ugyanazon polimerláncon. A növekvő makrogyökök tartalmazhatnak vinil funkciós csoportokat, amelyek további propagációs lépésben térhálót alakítanak ki. Homogén oldatban ez a lépés a gélesedési pontig tart, amikor teljes egészében egy koherens rendszert kapunk. Emulziós polimerizációval a monomer cseppecskék állandó térfogatot képviselnek, elkerülve a gélesedést. A micellák belsejében lejátszódó polimerizáció termékeként, latexet kapunk. A latex egy kolloid rendszer. A polimerizáció után kapott stabil vizes emulzió, amelyben polimer molekulákat emulgeálószer molekulái veszik körbe (13. ábra).



13. ábra V/O/V emulzió képződése (fent) és nemlineáris polimerizáció emulzióban, latex részecskék keletkezése (lent).

Az emulziós polimerizáció hátrányaként említhető, a tenzidtől való megtisztítás nehézsége és ennek következtében a kisebb móltömegű polimer frakciók elmosása. Azoknál a kopolimereknél, ahol a trifunkciós monomer mólarány a legmagasabb volt, nem tapasztaltunk gélesedést még 8 órás reakcióidőnél sem.

A kitermelést, vagy analitikai értelemben vett hozamot, a következő képlettel számoltuk ki:

$$\text{hozam \%} = \frac{\Sigma m_{ST} + m_{TMPTMA}}{\Sigma m_{polimer}} \cdot 100 \%$$

ahol m_{ST} a bemért sztírol monomer tömege (g)

m_{TMPTMA} a bemért trimetilolpropán-trimetakrilát monomer tömege (g)

$m_{polimer}$ a szárítás után kapott polimer tömege (g).

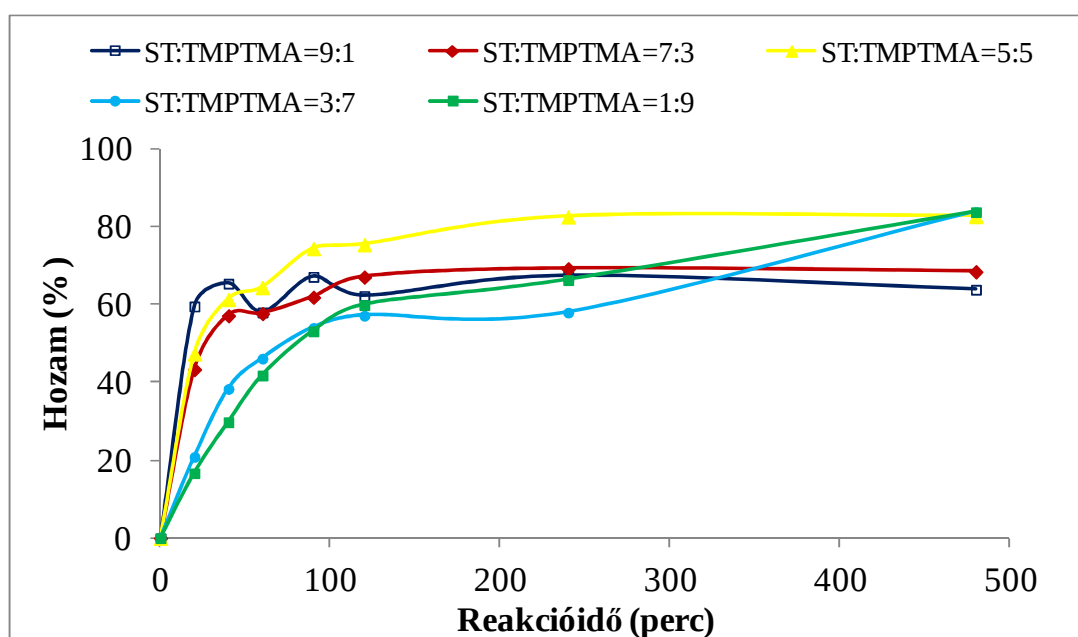
A konverziós értékek változását vizsgáltuk a reakcióidő és a monomerek molarányának függvényében (2. táblázat).

Monomerarány (M1:M2) (% (n/n))	Hozam (% (m/m))
1:9	71,20
3:7	64,10
5:5	86,90
7:3	81,70
9:1	86,70

2. táblázat A hozamok alakulása a monomerek egymáshoz viszonyított molarányának függvényében (M1:M2=ST:TMPTMA). A reakcióidő 120 perc volt.

A kitermelés értékek magasak voltak a monomerek molarányának változtatásával, gélesedés megjelenése nélkül.

A konverzió, a reakcióidő függvényében telítési görbe szerint változik, vagyis a konverzió egy adott reakcióidő után nem változik (14. ábra).

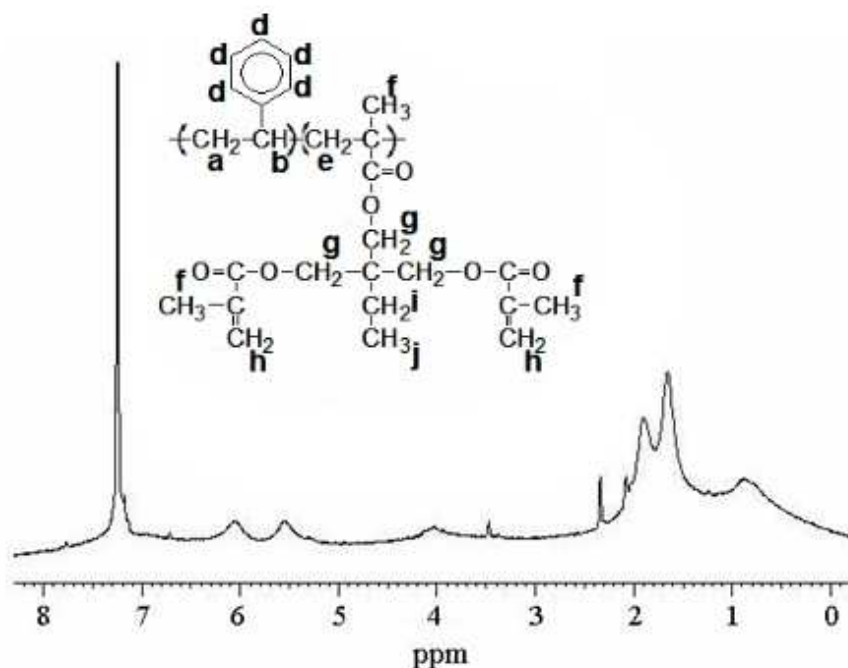


14. ábra A hozam (% (m/m)) változása a reakcióidő (perc) függvényében különböző kopolimer összetételeknél.

A kapott konverziós értékek magasak, ami azt jelenti, hogy a polimerizációs reakció jó hatásfokkal ment végbe. Mindamellet, 120 perces reakcióidő alatt, a képződő polimer mennyisége is megfelelő a későbbi, fogászati felhasználás irányában. Az előállított nanorészecskék szerves oldószerben oldhatók, diszpergálhatók.

5.1.2. Nukleáris mágneses rezonancia (^1H NMR) spektroszkópiás eredmények

^1H NMR spektroszkópia megfelelő módszer arra, hogy a keletkező polimerek strukturáját azonosítsuk. A következő ábrán (15. ábra), egy ST:TMPTMA=5:5 kopolimer ($t_r=20$ perc) ^1H NMR spektruma látható, a két monomer összekapcsolódásával kialakuló diád szerkezeti képletével kiegészítve.



15. ábra ST-TMPTMA=5:5 kopolimer (reakcióidő: 20 min) ^1H NMR spektruma valamint a kopolimer diád struktúrája.

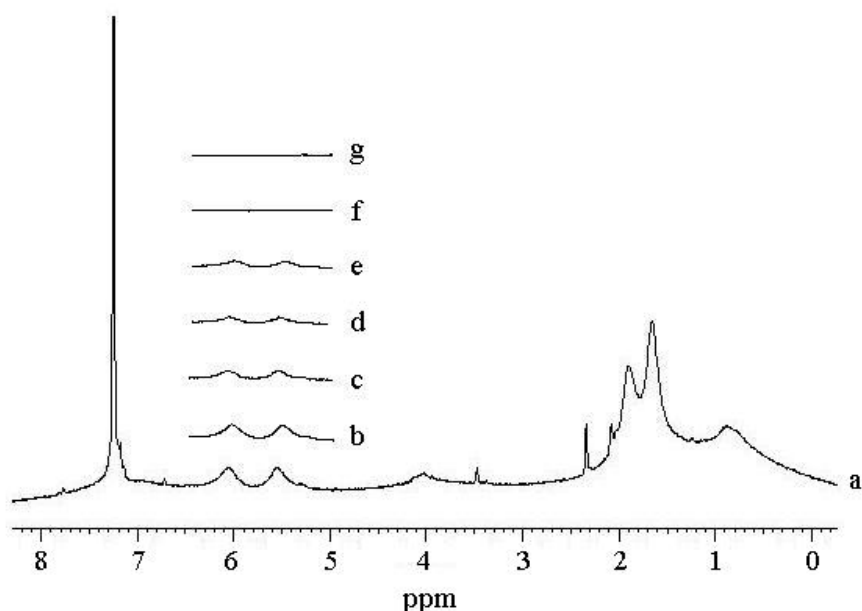
A diádban az egyes protonokat megjelöltük és hozzátársítottuk az NMR spektumban megtalálható eltolódásokhoz. Az asszignáció eredményét a 3. táblázat mutatja.

Kémiai eltolódás (ppm)	Hozzá tartozó szerkezeti egység
6,7-7,8	d
5,2-6,4	h
3,5-4,5	g
1,1-2,5	a, b, e, i, j
0,1-1,1	f

3. táblázat ^1H NMR csúcsok asszignációja ST-TMPTMA kopolimerben (ST/TMPTMA=5/5, reakcióidő 20 perc).

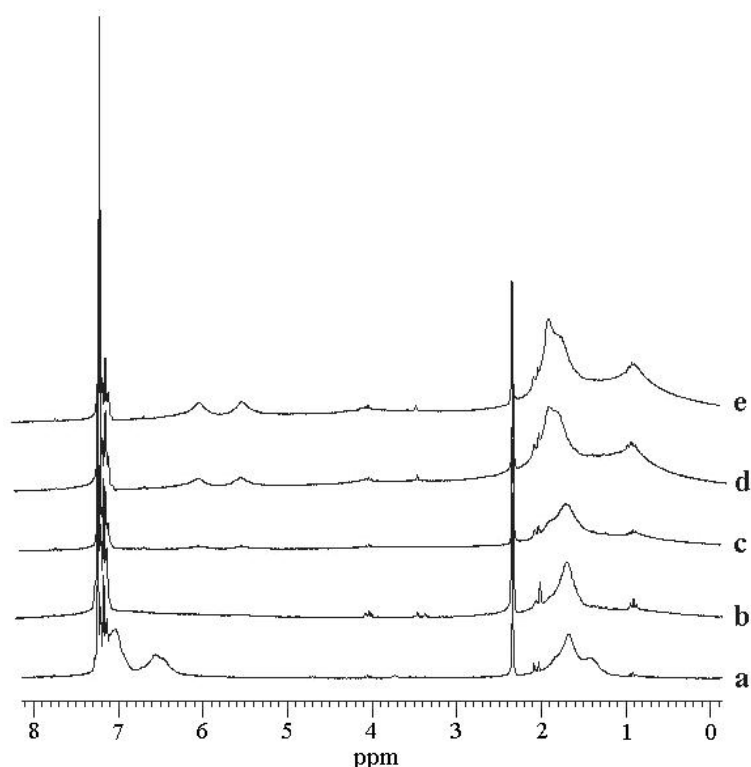
Az elvégzett NMR vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy mindkét monomer beépült a kopolimer láncba és a vinil csoportok által adott NMR jelek is megjelentek. Megvizsgáltuk a vinil csoportok alakulását a reakcióidő függvényében egy adott monomer összetételnél és reakcióidőnél (16. ábra). Azt tapasztaltuk, hogy a polimerizáció korai szakaszában nagy reaktivitású polimer részecskék képződnek, amelyet az intenzív vinil csúcsok megjelenése

mutat az NMR spektrumokon 5,2-6,4 ppm között. 120 perces reakcióidőnél a vinil jelek még nagy biztonsággal mérhetők (16. ábra, e) és ezen reakcióidővel a konverzió értéke is még magas (14. ábra, 2. táblázat). Ugyanakkor, magasabb reakcióidőnél (4 óra és 8 óra), a pendant csoportok jeleinek intenzitása nagymértékben lecsökken vagy zérus (16. ábra, f és g).



16. ábra ST:TMPTMA=5:5 kopolimer NMR spektrumok különböző reakcióidőknél (a. 20 perc; b. 40 perc; c. 60 perc; d. 90 perc; e. 120 perc; f. 240 perc és g. 480 perc).

Vizsgáltuk a vinil jelek intenzitásának alakulását a monomerek molarányának változtatása függvényében is (17. ábra). Az egymásra helyezett spektrumokon jól látható, hogy alacsony TMPTMA koncentrációnál a vinil jelek intenzitása nagyon alacsony (17. ábra, a és b). A vinil jelek intenzitása egyre jelentősebb a TMPTMA molarányának növelésével (17. ábra, e).



17. ábra ^1H NMR spektrumok különböző monomer összetételeknél (a. ST/TMPTMA=9/1; b. 7/3; c. 5/5; d. 3/7; e. 1/9;) 120 perc reakcióidőnél.

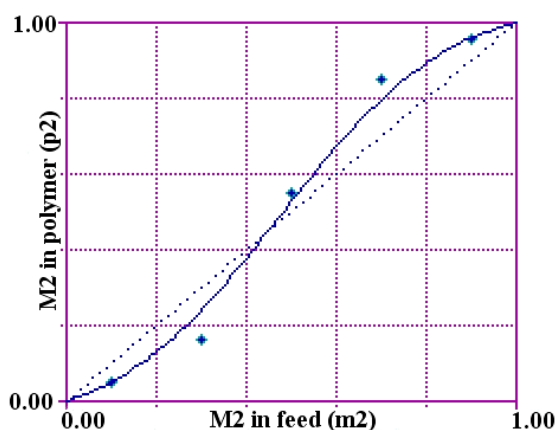
5.1.3. ST/TMPTMA kopolimer struktúrája és összetétele

A kopolimerek összetétele és a szám átlag vinil funkcionalitás (NAVF) meghatározása, az ^1H NMR spektrumok alapján történt. A ST és TMPTMA monomerek reaktivitási arányának (r_1 és r_2) kiszámításához, a polimerláncot felépítő két monomer szerkezetében kerestünk olyan protonokat, amelyek stabil, egyértelmű, könnyen azonosítható jelet adnak az NMR spektrumokon. Ez a sztírol esetében az aromás protonok (15. ábra, d jelölésű proton), a trifunkciós monomer esetében a g jelölésű protonok voltak (15. ábra). A gondosan monomermentesített minták NMR spektrumát, nagy tisztaságú deuterált kloroformban vettük fel (CDCl_3 ; 99,96 D%). Az ST aromás- (I_{ST}) és a TMPTMA protonok (I_{TMPTMA}) által adott NMR jelek integráljai alapján és a magasabb konverziókra kiterjesztett Kelen-Tüdös egyenlet (KT.exe program) segítségével határoztuk meg a kopolimer összetételt. A kopolimer összetétel függvényében kiszámoltuk az elméleti vinil funkciós csoportok és a polimerlánc elágazási pontjainak (brp) számát. Ezeket az értékeket, 100 monomer egységből felépülő polimerláncra vonatkoztattuk (4. táblázat).

ST:TMPTMA	p1	p2	N _{m1}	N _{m2}	F=2	brp	F=1	brp	F=0	brp
9:1	0,950	0,050	95	5	10	0	5	10	0	15
7:3	0,837	0,163	84	16	32	0	16	32	0	48
5:5	0,452	0,548	45	55	110	0	55	110	0	165
3:7	0,149	0,851	15	85	170	0	85	170	0	255
1:9	0,041	0,959	4	96	192	0	96	192	0	288

4. táblázat Kelen-Tüdös módszerrel számolt ST/TMPTMA kopolimer összetétel 100 monomer egységből álló polimerláncra vonatkoztatva. p1-ST mólfraakciója a kopolimerben, p2-TMPTMA mólfraakciója a kopolimerben, N_{m1}- ST monomerek száma 100 monomer egységre vonatkoztatva, N_{m2}- TMPTMA monomerek száma 100 monomeregységre vonatkoztatva, F- vinil funkcionalitás, brp- elágazási pont.

A sztírolra kapott relatív reaktivitás $r_1=1,444$ míg a trimetilolpropán-trimetakrilát monomerre $r_2=1,408$. A kopolimerizációs diagramot a 18. ábra mutatja. A görbe alapján feltételezhető, hogy a kopolimerizáció terminális modell szerinti.



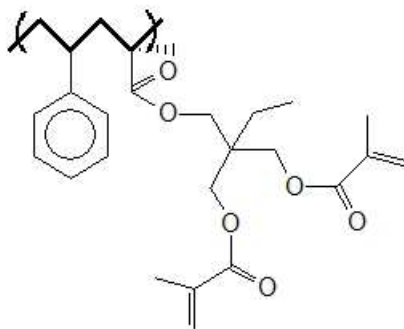
18. ábra ST-TMPTMA kopolimer kompozíciós diagramja.

A vinil csoportok frakciója, a monomer feed és a konverzió függvénye. A pendant csoportok propagációs folyamatában mindkét monomer részt vesz [17].

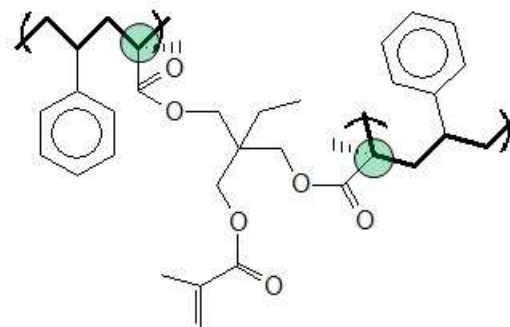
A polimer nanorészecskék lehetséges kémiai szerkezetét mutatja be a következő ábra, különböző számú pendant vinil csoportokkal (19. ábra; propagáció csak sztírol monomerrel).

**TMPTMA
funkcionalitása:**

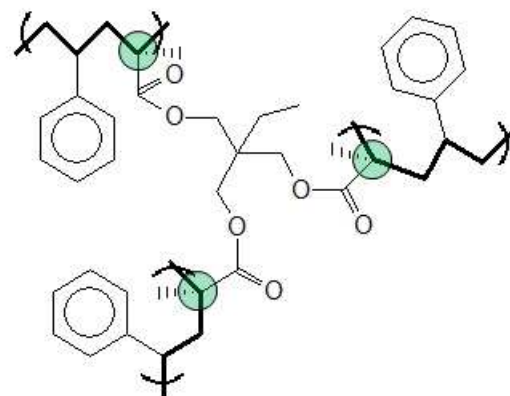
F = 2



F = 1



F = 0



— Főlánc
— Oldallánc
... CH₃ csoport
● Elágazási pont

19. ábra Két monomer összekapcsolódásával kialakult diád sematikus szerkezeti ábrája, mutatva a funkcionálisitást és az elágazási pontokat, valamint a fő- és oldalláncot.

Két monomer egység összekapcsolódásával a vinil csoportok maximális funkcionálisitása $F=2$, amely azt jelenti, hogy a TMPTMA monomer beépült a polimerláncba és két vinil funkciós csoportot képes megtartani későbbi reakciók számára. A ciklizációnak, propagációnak és térhálósodásnak köszönhetően, a vinil csoportok funkcionálisitása lecsökken $F=1$ -re, majd végül $F=0$ -ra. A legutóbbi esetben nem reaktív, elágazó polimer nanorészecskéket kapunk és a vinil jelek eltűnnek az NMR spektrumokból (16. ábra, g).

A szám átlag vinil funkcionálisitás (NAVF) számoláshoz, a TMPTMA monomer metil csoportjainak ^1H NMR integrál értékei (15. ábra, f jelölésű proton) és a vinil csoportok (15. ábra, h jelölésű proton) integráljai alapján történt. Az eredményeket az 5. táblázat összegzi.

ST:TMPTMA	I H_{vinil}	I H_{metil}	$I H_{vinil}/I H_{metil}$	F	brp
1:9	0,3	1,1	0,273	0,935	2,04
3:7	0,2	1,0	0,200	0,800	2,36
5:5	0,9	6,3	0,143	0,630	2,40
7:3	1,0	7,8	0,128	0,550	2,50
9:1	0,0	0,3	0,000	0,000	3,00

5. táblázat Pendant vinil funkcionalitás (F) és elágazási pontok (brp) kísérleti értékei 1H NMR integrálok alapján ST-TMPTMA kopolimerekre.

A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a trifunkciós monomer legalacsonyabb mólarányú kopolimerében (5. táblázat, ST:TMPTMA=1:9) a funkcionalitás 0,935 és az elágazási pontok száma 2,04, ahogyan a 19. ábra (F=2) is mutatja. A térhálósító monomer alacsonyabb mólfraekciója esetén a vinil csoportok intenzitása alacsonyabb, közel zérus. A kísérleti adatok azt mutatták, hogy a funkcionalitás (5. táblázat, F) 0,935 és 0 között változik (becsült hiba $\pm 10\%$). Ezek az értékek az elméleti értékektől távol vannak, amely a ciklizációval, propagációval és térhálósodási reakciókkal magyarázható, ugyanis ezek a reakciók csökkentik a pendant vinil csoportok számát és a funkcionalitást. A TMPTMA mólfraekciójának csökkentésével a NAVF értékek csökkentek, ezzel együtt az elágazási pontok száma növekedett. Vagyis a térhálósító monomer koncentrációjának növelésével a pendant vinil csoportok reaktivitása csökkent, amelynek eredményeképpen nagyobb reaktivitású részecskék képződtek.

5.1.4. Részecskeméret és méreteloszlás meghatározása Dinamikus Fényszórás Fotométerrel (DLS)

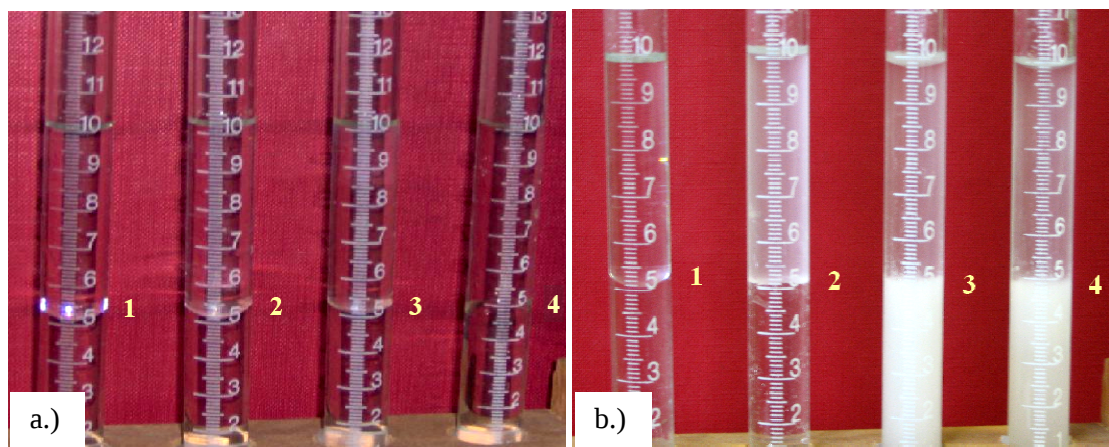
A TMPTMA hidrofób monomer, kismértékű szolubilitással rendelkezik vizes közegben [54]. Ennek oka a TMPTMA szerkezeti képletében megtalálható észter kötés (2. ábra). A monomerek lipofilitás vizsgálatát, a következő egyszerű kísérletet végeztük el. Kémcsövekbe TMPTMA, ST monomereket és desztillált vizet rétegeztünk egymásra (tenzid nélkül), amelyben a trifunkciós monomer mennyisége egyre nagyobb volt. Az egyes kémcsövek összetételét a 6. táblázat mutatja.

Kémcső száma	V_{TMPTMA} (ml)	V_{ST} (ml)	$V_{víz}$ (ml)
1	0	5	5
2	1	4	5
3	4	1	5
4	5	0	5

6. táblázat Lipofilitás vizsgálathoz készített elegyek összetétele.

A kémcsövek tartalmát alaposan összeráztuk és ultrahangos fürdőbe helyeztük. Az eredményt a 20. ábra mutatja. Az ábra a.) részén a heterogén fázisok jól láthatóak szonikálás előtt. Az 1.

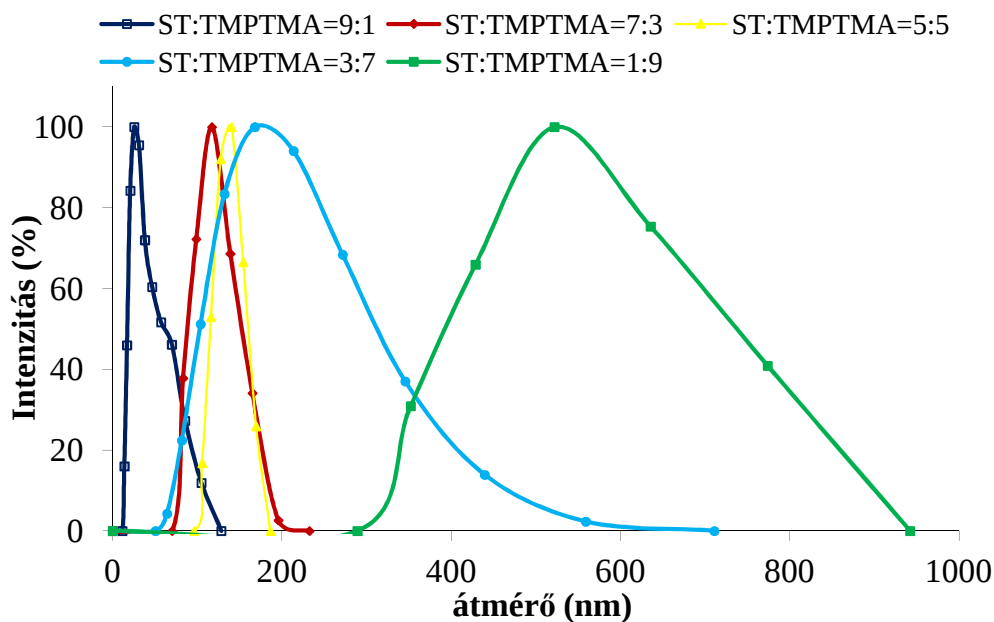
és 2. kémcsőben a szerves fázis a felső fázis, míg a 3. és 4. kémcsőben az alsó fázis. Ennek oka, hogy a TMPTMA sűrűsége nagyobb, mint a vízé.



20. ábra Monomerek lipofilitásának vizsgálata. a.) szonikálás előtt b.) szonikálás után. $\rho_{H_2O}=1 \text{ g/ml}$; $\rho_{ST}=0,87 \text{ g/ml}$; $\rho_{TMPTMA}=1,12 \text{ g/ml}$.

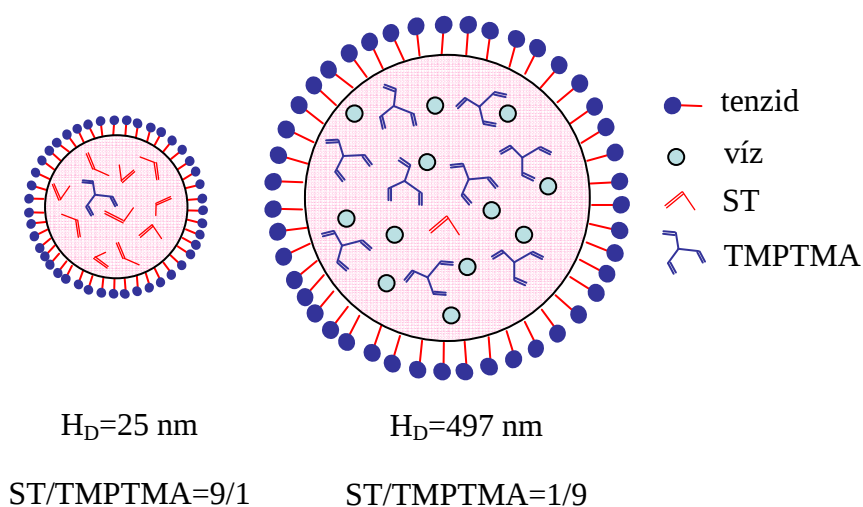
Az ábra b.) részén a kémcsövekben az organikus fázisok opállossá váltak, a kismértékű vízzel való elegyedés miatt. E kísérlet alapján megállapítható, hogy az előállított emulziók, víz – az olajban – a vízben (V/O/V) összetett emulziók, amelyek befolyásolják a latex részecskék méretét és méreteloszlását a polimerizáció során (13. ábra).

Megmértük a latex részecskék hidrodinamikai átmérőjét (H_D) és méreteloszlását vizes közegben, DLS fotométerrel (21. ábra). A $ST/TMPTMA=9/1$ arányú kopolimer latex részecskék hidrodinamikai átmérője átlagosan 25 nm volt. Amennyiben növeltük a térhálósító monomer koncentrációját, a latex részecskék méretei növekedtek. A $ST/TMPTMA=1/9$ arányú latex részecskék mérete átlagosan 497 nm volt. A TMPTMA monomer mennyiségének növekedésével, a micella belsejében egyre több víz volt, mivel a térhálósító kis mértékben elegyedik vízzel (20. ábra) [55].



21. ábra Különböző molarányban szintetizált latex részecskék mérete és méreteloszlása.

A 22. ábra szemlélteti a várható emulziócseppecskék összetételét, a monomerek hidrofób-hidrofil jellegének figyelembe vételével.

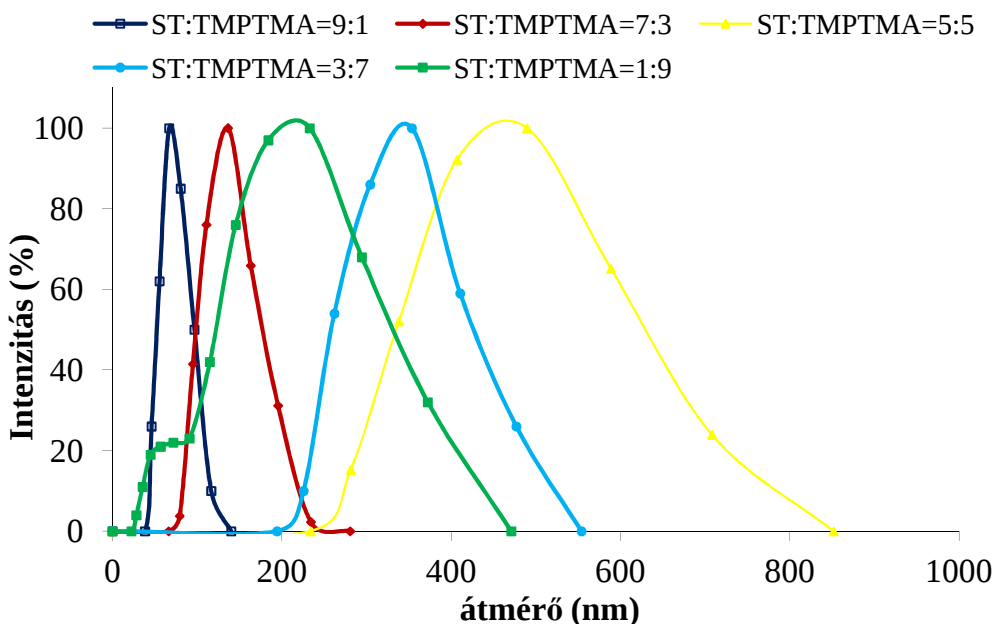


22. ábra A nanocseppecskék várható összetétele polimerizáció előtt.

Ennek tükrében, a továbbiakban azt feltételeztük, hogy víz - az olajban - a vízben, (V/O/V), összetett emulzió képződik magasabb térhálósító koncentráció esetében.

A latex kolloid rendszereket metanolban csaptuk ki, így az emulziót megbontottunk és a makromolekulák kiszabadultak a micella belsejéből. A polimer nanorészecskéket centrifugáltuk, mostuk. A nanorészecskékből toluolos diszperziókat készítettünk, a polimer nanorészecskék méretét és méreteloszlását DLS módszerrel mértük meg. A mért adatokat a

23. ábra mutatja be. Amint azt vártuk, a térhálós polimer nanorészecskék duzzadnak a szerves oldószerben. A duzzadás mértéke függ a térháló sűrűségétől. A latex részecskék nem duzzadt állapotban vannak a micellák belsejében. A TMPTMA monomer mennyiségének növekedésével a részecskék mérete folyamatosan növekedett. Toluolos közegben különböző méreteloszlást láttunk. A részecskék mérete a TMPTMA monomer koncentrációjának növekedésével, ugyancsak növekedett. A ST/TMPTMA=5/5 összetételnél figyeltük meg a legnagyobb méretet és méreteloszlást, viszont a térhálósító további növekedésével a méretcsökkenést tapasztaltunk. Ennek oka, hogy a polimer nanorészecskékben a térhálós szerkezet denzitása jelentősebb, így a makromolekula duzzadása is korlátozott, amely a kisebb részecskeméreteknél mutatkozik meg.

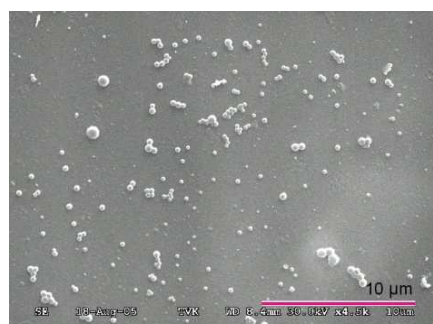
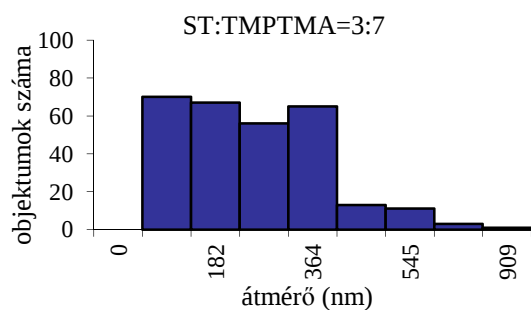
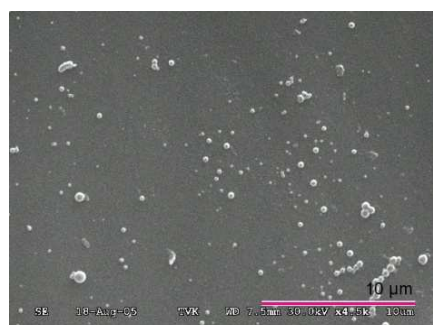
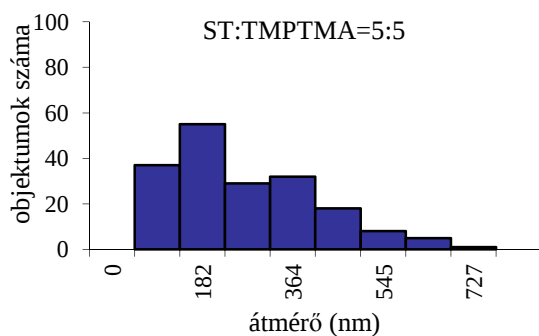
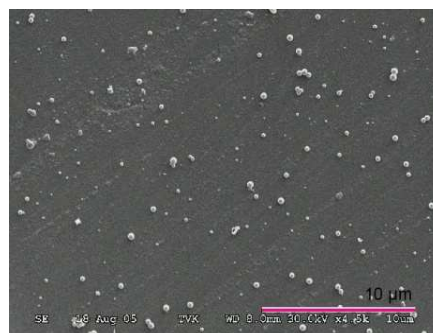
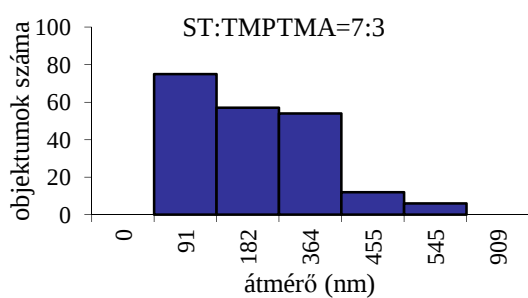
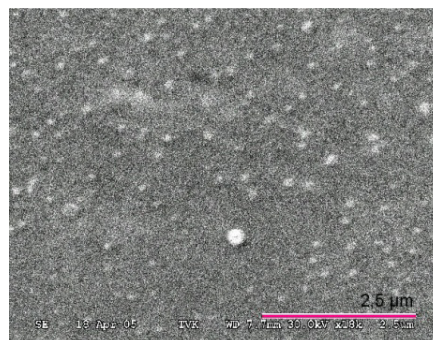
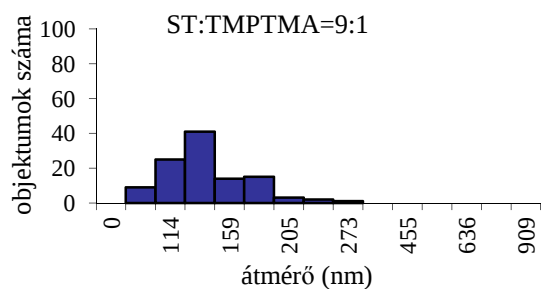


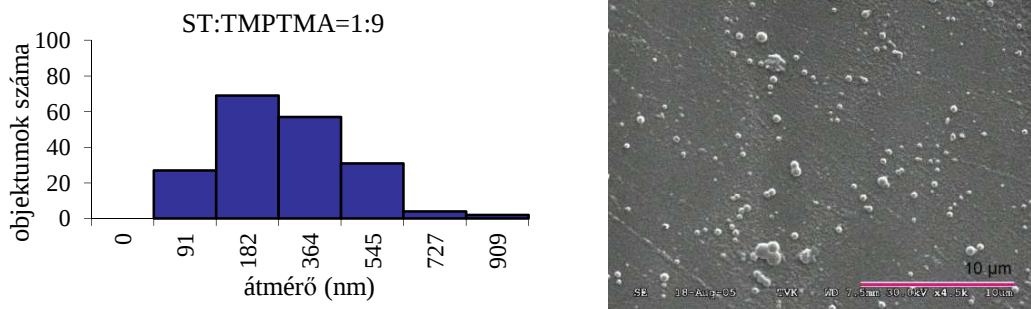
23. ábra Különböző mólarányban szintetizált polimer részecskék mérete és méreteloszlása.

5.1.5. Részecskeméret és méreteloszlás meghatározása SEM felvételek alapján

A részecskeméret meghatározása SEM módszerrel is lehetséges. Eltérően a DLS módszertől itt kiszáradt állapotban lévő részecskeméretet határozzuk meg. Az mintákról készült reprezentáns felvételeket és a felvételek alapján készült méreteloszlás hisztogramokat a 24. ábra mutatja be. A polimer részecskék mérete növekszik a TMPTMA mennyiségének növekedésével, hasonlóan a nem duzzadt latex méretek alakulásához. A legkisebb részecskeméret a ST/TMPTMA=9/1 kopolimernél figyeltük meg. Az átlag 100-120 nm között volt, összehasonlítva a DLS-ben mért értékkel, ahol 66,8 nm értéket mértünk hidrodinamikai átmérőre. Ezek a részecskék a SEM felvételeken lapított gömb alakúak. A kilapult részecskék

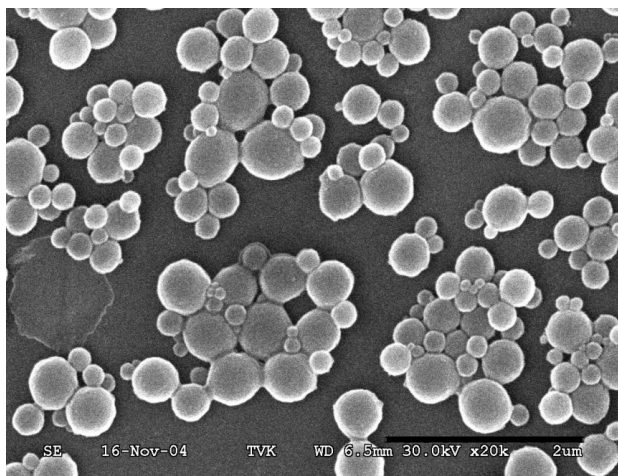
harmadik dimenziója lecsökkent, a kisebb térhálósűrűségnek köszönhetően, amely a SEM-ben nagyobb részecskeméretben jelentkezett.





24. ábra Különböző mólarányú ST/TMPTMA kopolimerek reprezentáns SEM feltételei, valamint a SEM felvételek alapján készült méreteloszlás hisztogramok (bar 2,5 µm és 10 µm).

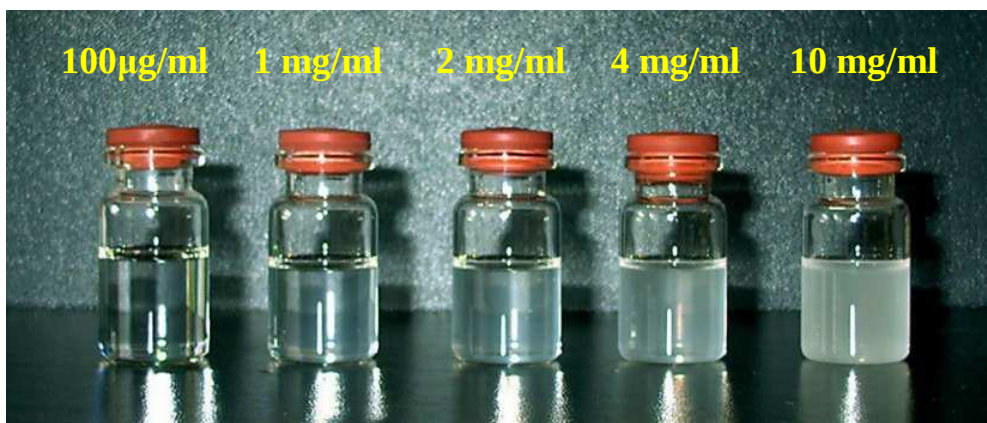
A részecskék polidiszperzitása polimer generációk keveredésével magyarázható. A ST/TMPTMA=3/7 kopolimer nagyobb nagyításnál készült SEM felvétele jól reprezentálja a generációk kialakulását egy minta esetében (25. ábra). A reaktív vinil csoportokat tartalmazó részecskék, amelyek a polimerizáció korai szakaszában képződtek, nagyra nőhetnek. A polimerizáció későbbi szakaszában kialakuló részecskék, kicsik maradhatnak. A ST/TMPTMA=1/9 monomer feed (a kiindulási reakcióelegyben lévő monomerek aránya) esetében tapasztaltuk a legnagyobb részecskeméretet (300-450 nm). A polidiszperzitás demonstrálására készített hisztogramokat 100, vagy annál több objektum alapján számoltuk minden mintánál. A nanorészecskék aggregációja is megfigyelhető volt az elektronmikroszkópos felvételeken, ami a részecskék nagy felületi energiájával magyarázható [56].



25. ábra Polidiszperz rendszer bemutatása a ST/TMPTMA=3/7 kopolimer SEM felvételével (bar: 2 µm).

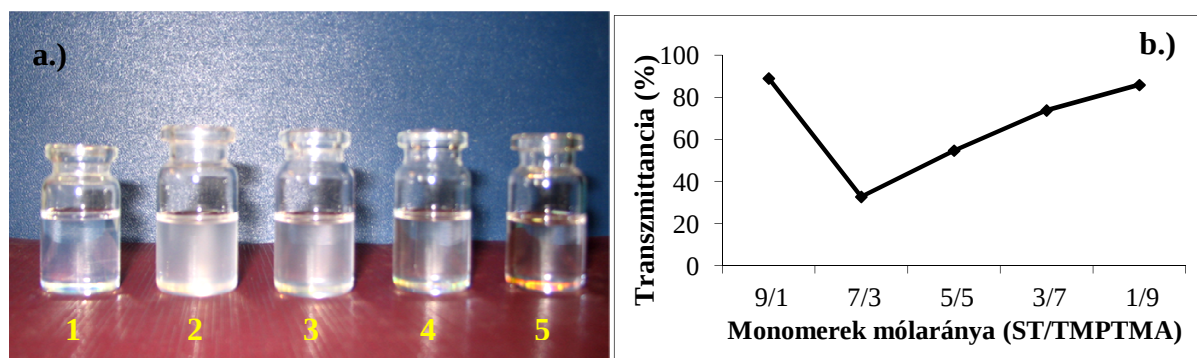
5.1.6. Diszperziós oldatok transzmittanciás vizsgálata

A preparált reaktív polimer nanorészecskékből toluolos oldatokat készítettünk. A ST/TMPTMA=5/5 kopolimer különböző koncentrációban készült oldatait mutatja a 26. ábra. A koncentráció növekedésével az opálosság egyre inkább megjelent.



26. ábra ST/TMPTMA=5/5 mólarányú kopolimer különböző koncentrációjú toluolos oldatai.

A különböző mólarányú kopolimerекből is készítettünk toluolos diszperziókat (27. ábra, a.). A koncentráció 1 mg/ml volt mindegyik mintánál. A legnagyobb fényáteresztése a ST:TMPTMA=9:1 és a ST:TMPTMA=1:9 mintáknak volt. A kevésbé térhálós minta (ST:TMPTMA=9:1) úgy viselkedik, mint egy lineáris szerkezetű polimer, amely a szerves oldószerben kigombolyodhat (27. ábra, a., 1. minta). A nagy térhálósűrűségű mintában, a keresztkötések nagy száma miatt, a részecske nem tud nagymértékben duzzadni, így több fényt enged át az oldaton (27. ábra, a., 5. minta). Ebben az oldatban Tyndall-effektus is megfigyelhető (5. minta, sárgás szín), amely szerint a kolloidméretű részecskék (1-500 nm) szórják a fényt. A transzmittancia 30 % térhálósítónál (ST/TMPTMA=7/3; 27. ábra, b.) nagymértékben lecsökken, jelezve a nagyobb részecske méretet és duzzadási kapacitást.

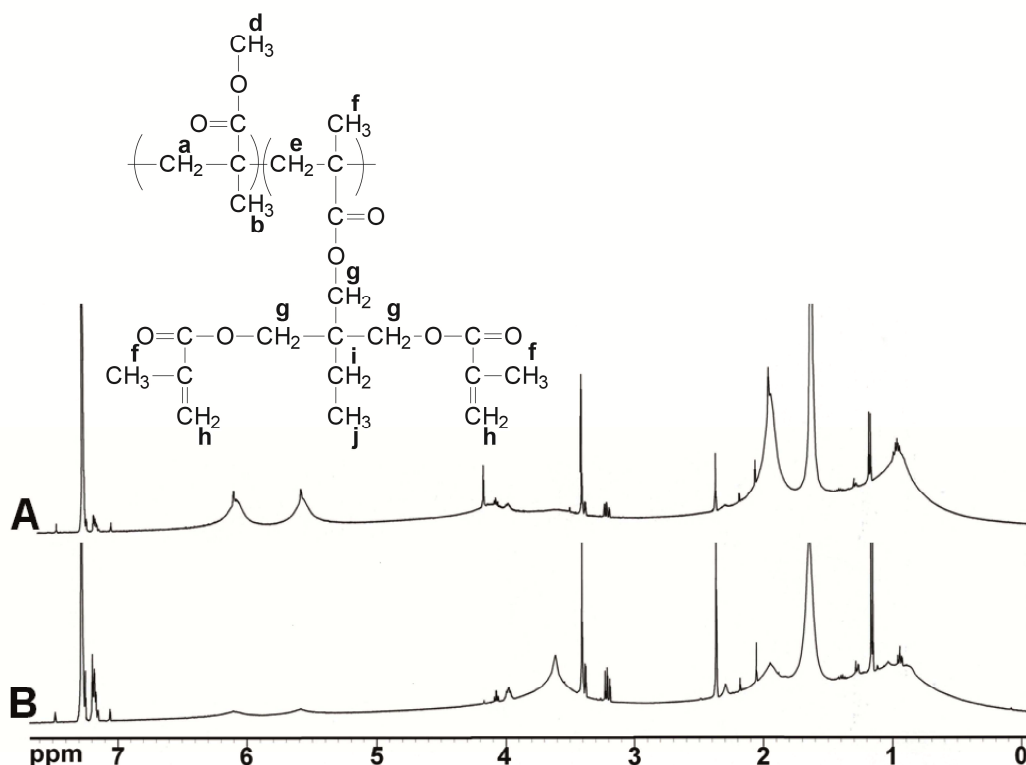


27. ábra a.) ST-TMPTMA kopolimerек 1 mg/ml koncentrációjú toluolos diszperziók különböző monomer összetétellel (1): ST/TMPTMA= 9/1; (2): ST/TMPTMA= 7/3; (3): ST/TMPTMA= 5/5; (4): ST/TMPTMA= 3/7; (5): ST/TMPTMA=1/9. b.) Kopolimerек diszperziós oldatának transzmittanciás vizsgálata a monomerek mólarányának függvényében.

5.2. Metil - metakrilát – trimetilolpropán - trimetakrilát nanorészecske jellemzése

5.2.1. Nukleáris mágneses rezonancia spektroszkópia eredmények

A reaktív polimer nanorészecskék reaktivitását és szerkezetét, ^1H NMR spektroszkópiával vizsgáltuk. Az MMA/TMPTMA=3/7, illetve a MMA/TMPTMA=7/3 kopolimer NMR spektrumát a 28. ábra szemlélteti.



28. ábra MMA/TMPTMA=3/7 (A) és MMA/TMPTMA=7/3 (B) kopolimerek ^1H NMR spektruma.

A spektrum jól mutatja a polimer nanorészecskék el nem reagált vinil csoportjainak jelenlétét az 5,6 és 6,1 ppm között megjelenő NMR csúcsokkal. Nagyobb térhálósító monomerkoncentrációnál (28. ábra, A), a pendant vinil csoportok által adott NMR jelek intenzitása jelentősebb. A ST-TMPTMA kopolimerhez hasonlóan a diádban a protonokat megjelöltük és az NMR jeleket hozzá társítottuk. Az asszignációt és a kémiai eltolódás értékeket 7. táblázat mutatja.

Kémiai eltolódás (ppm)	Hozzá tartozó szerkezeti egység
1,7-1,8	a
0,1-1,1	b,f
3,5-3,7	d
1,1-2,5	e, i, j
3,5-4,5	g
5,6-6,1	h

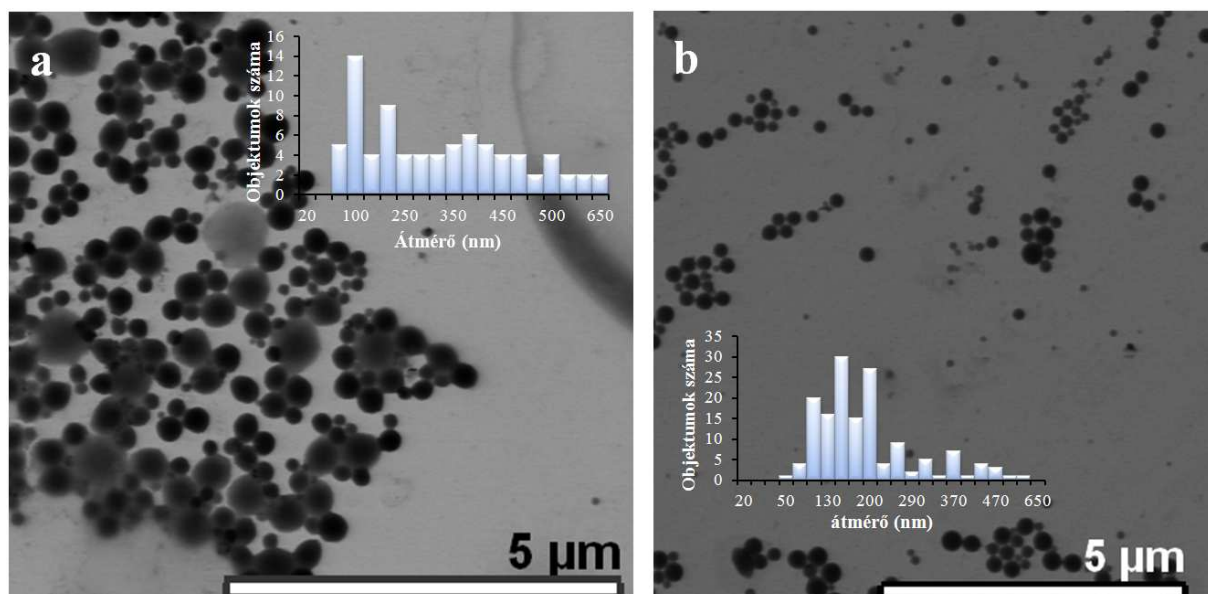
7. táblázat ^1H NMR csúcsok asszignációja MMA - TMPTMA kopolimerben ($t_r=120$ perc).

5.2.2. Részecskeméret és méreteloszlás meghatározása Dinamikus Fényszórás Fotométerrel

A reaktív polimer nanorészecskék toluolos diszperziójából határoztuk meg a duzzadt részecskék méretét és méreteloszlását. A MMA/TMPTMA=3/7 makromolekulák intenzitás szerinti átlag átmérője $208 \pm 28,92$ nm. A kisebb térhálósűrűségű nanorészecskék (MMA/TMPTMA=7/3) hidrodinamikai átmérője $595 \pm 89,9$ nm. Látható, hogy a kisebb térhálósűrűség, a makromolekulák nagyobb duzzadását teszi lehetővé a szerves oldószerben.

5.2.3. Részecskeméret és méreteloszlás meghatározása TEM felvételek alapján

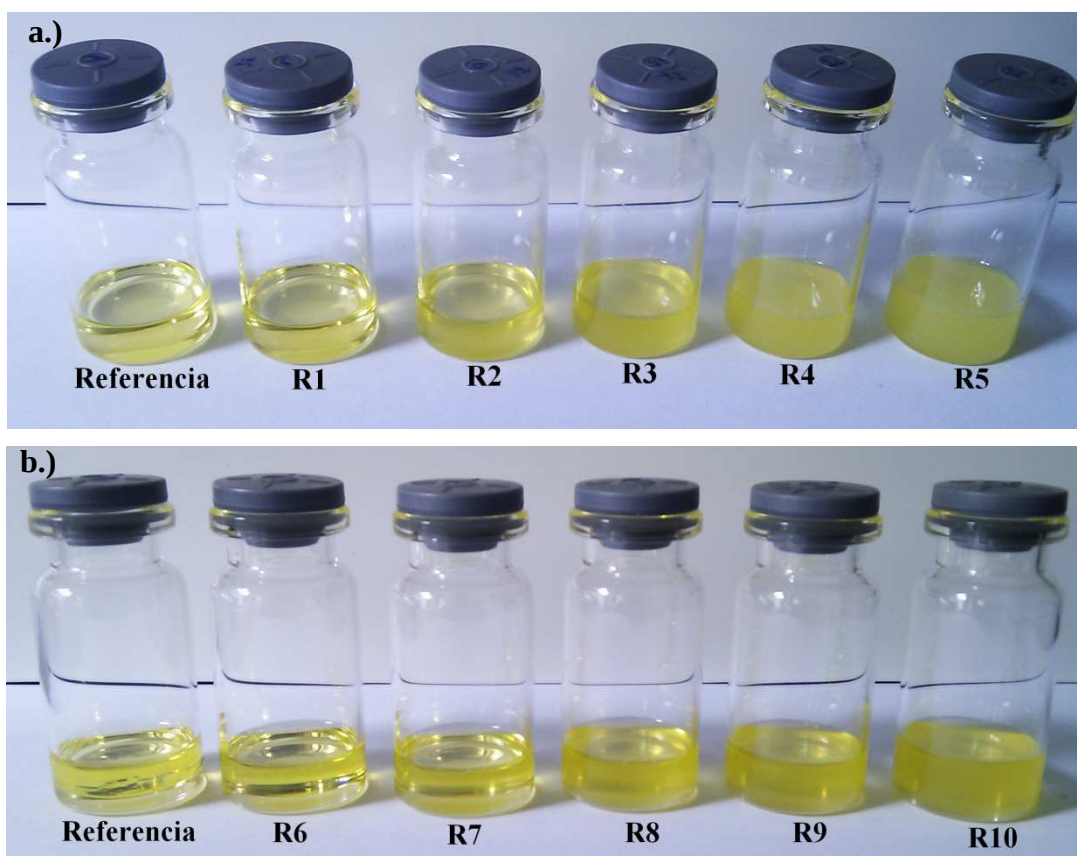
A TEM felvételek igazolták, hogy a MMA és TMPTMA monomerek emulziós polimerizációjával, nano mérettartományba eső, gömbszimmetrikus polimer részecskéket állítottunk elő (29. ábra). A felvételeken megfigyelhető, hogy a polimer molekuláknak klaszterképződéses hajlamuk van, a nanorészecskék nagy felületi energiája miatt [56]. A MMA/TMPTMA=3/7 nanorészecskék mérete 67-650 nm között, míg a MMA/TMPTMA=7/3 nanorészecskék mérete 53-630 nm között alakult. A részecskék mérete nagyobbak tűnik a TEM felvételek alapján, a részecskék ellaposodása miatt.



29. ábra MMA/TMPTMA=3/7 (a) és MMA/TMPTMA=7/3 (b) makromolekulák reprezentáns TEM felvétele és a TEM felvételek alapján számolt méreteloszlás diagramok.

5.3. Metil - metakrilát – trimetilolpropán - trimetakrilát nanorészecskével erősített fogászati gyanták jellemzése

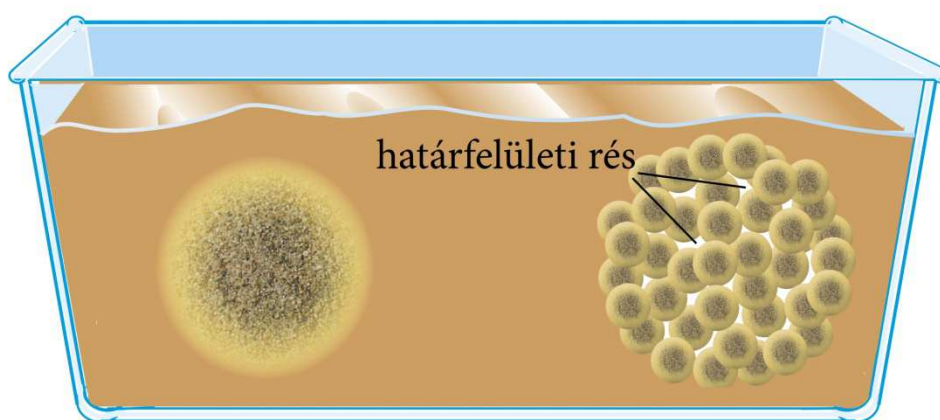
A MMA/TMPTMA nanorészecskékkel erősített fogászati gyanták, mint nanokompozitok, a nanorészecskék és fogászati gyanták elegyítésével készültek (30. ábra).



30. ábra Referencia gyanta valamint NCA (a.) és NCB (b.) nanokompozitok. NCA: MMA/TMPTMA=3/7 nanorészecskével módosított gyanta; NCB: MMA/TMPTMA=7/3 nanorészecskével módosított gyanta.

Nagyobb mértékű opacitás figyelhető meg az NCA típusú nanokompozitok esetében (30. ábra,a.). Ez a típusú nanokompozit MMA/TMPTMA=3/7 kopolimert tartalmaz. A magasabb mólarányú TMPTMA, a kopolimerben nagyobb térháló sűrűséget alakít ki, a ciklizáció, propagáció és a keresztkötések nagyobb száma miatt. Így, ez a térhálós szerkezet kevésbé duzzad, mint az NCB típusú kompozitban, ahol az opacitás jelentősen csak 20 és 25 % (m/m)-nál (R9, R10) jelenik meg (30. ábra, b.).

Az eltérő nanorészecskék eltérő tulajdonságokat okoztak a fogászati nanokompozitok mechanikai tulajdonságaiban [57]. A részecskék kis mérete, nagy felülete, porózus szerkezete következtében, a fogászati gyanta nem teljes mértékű nedvesítést okoz a nanorészecskék felületén. A gyanta monomereinek nem teljes mértékű penetrációja, a polimer nanorészecskék pórusaiban, belső rések kialakulásához vezet (31. ábra, balra). A nanorészecskék agglomerációjának következtében klaszterek alakulnak ki, amelyek maguk között, zárt tereket, üregeket alakíthatnak ki. Ezek az üregek a gyanta monomerei számára nem hozzáférhetőek, így ez határfelületi rések kialakulásához vezet (31. ábra, jobbra), [7, 58]. A nanorészecskék inhomogén eloszlása, a nanokompozitok leromló tulajdonságaiban jelenhet meg [52, 56].

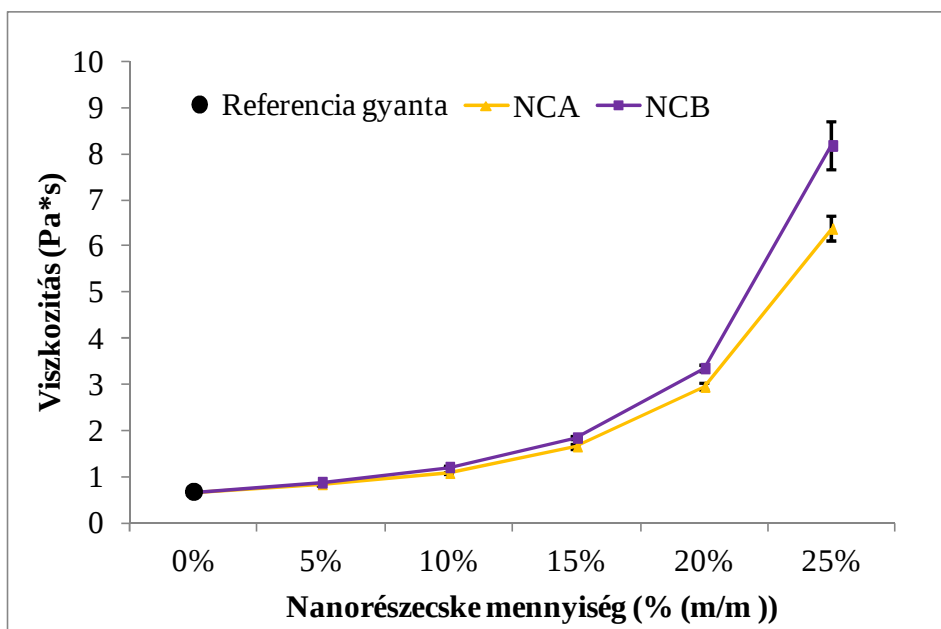


31. ábra Belső és határfelületi rések kialakulása. A nanorészecskék belsejében és határfelületén kialakuló rések, a fogászati gyanta által nem kellően nedvesített területeken.

5.3.1. Reológiai vizsgálatok eredménye

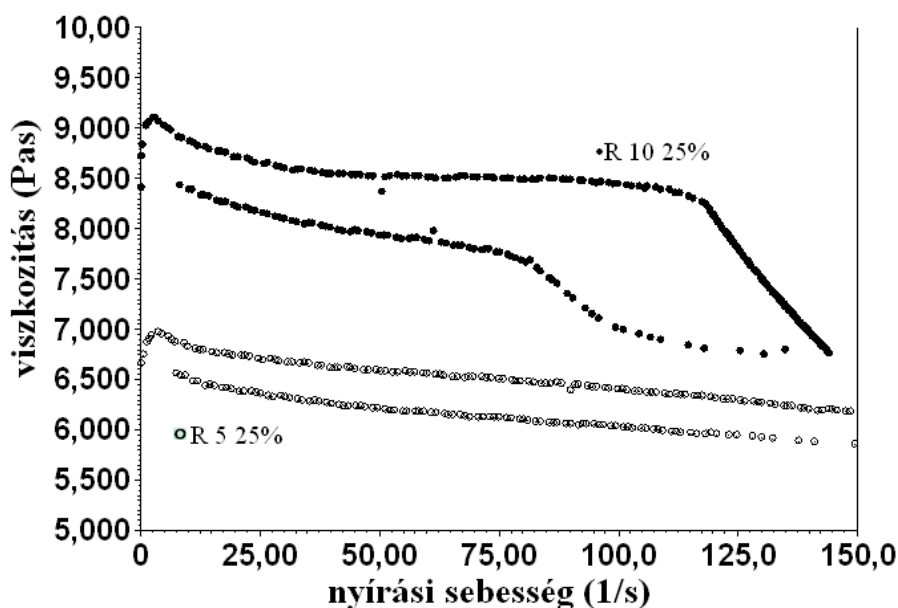
A fluiditás fontos faktor a kompozitok jellemzésében. A mátrix alkotói és azok reológiai tulajdonságai, nagymértékben befolyásolják a polimerizációs folyamat gélesedését, így a polimerizációs zsugorodást és a zsugorodási feszültséget. Azok a kompozitok, amelyek több trietilénlglikol - dimetakrilát hígító monomert tartalmaznak, - csökkentve a gyanta mátrix viszkozitását – magasabb polimerizációs zsugorodást és zsugorodási feszültséget mutattak [34, 59].

A töltetlen fogászati gyanta volt a referencia. A MMA/TMPTMA=3/7 nanorészecskével erősített fogászati gyanták, NCA típusú nanokompozitok, míg a MMA/TMPTMA=7/3 nanorészecskével erősített fogászati gyanták, az NCB típusú nanokompozitok voltak. A mért viszkozitás eredmények azt mutatták, hogy a nanokompozitok viszkozitása exponenciálisan növekszik a nanorészecskék mennyiségének növekedésével (32. ábra).



32. ábra Fogászati nanokompozitok viszkozitása (Pa-s) a nanorészecskék függvényében (% (m/m)). NCA: MMA/TMPTMA=3/7 nanorészecskével módosított gyanta; NCB: MMA/TMPTMA=7/3 nanorészecskével módosított gyanta. 0 % jelenti a töltetlen referencia gyantát.

A térhálós nanorészecskék duzzadnak a fogászati gyantában, ellentétben a kereskedelmi forgalomban kapható fogászati kompozit szerves töltőanyagával szemben, ahol a duzzadás csak csekély mértékű lehet. Az NCB típusú nanokompozitok magasabb viszkozitás értékeket mutattak, mint az NCA típusúak. Ennek oka az, hogy az NCB típusú kompozitok kevésbé térhálós nanorészecskéket tartalmaznak, a gyanta monomerek könnyebben bediffundáltak a lazább térháló struktúrába, ennek eredményeképpen a nanorészecskék nagyobb mértékben duzzadtak a gyantában, amely a viszkozitás értékek emelkedését vonzotta maga után. A viszkozitás - nyírási sebesség görbék alakja alapján, a nanokompozitok Newtoni folyadékokként viselkedtek [59], és összefüggést mutattak a nanorészecskék mennyiségével. Magasabb nanorészecske mennyiségénél (25 % (m/m)), mindkét típusú nanokompozit viszkozitás - nyírási sebesség görbéin hiszterézis hurok jelent meg, a szerkezeti viszkozitás jelenségét mutatva (33. ábra). A hiszterézis mértéke nagyobb mértékű volt az NCB kompozit esetében. Ez a viszkoelasztikus tulajdonság ismert jelenség a kompozitok körében [38, 39].

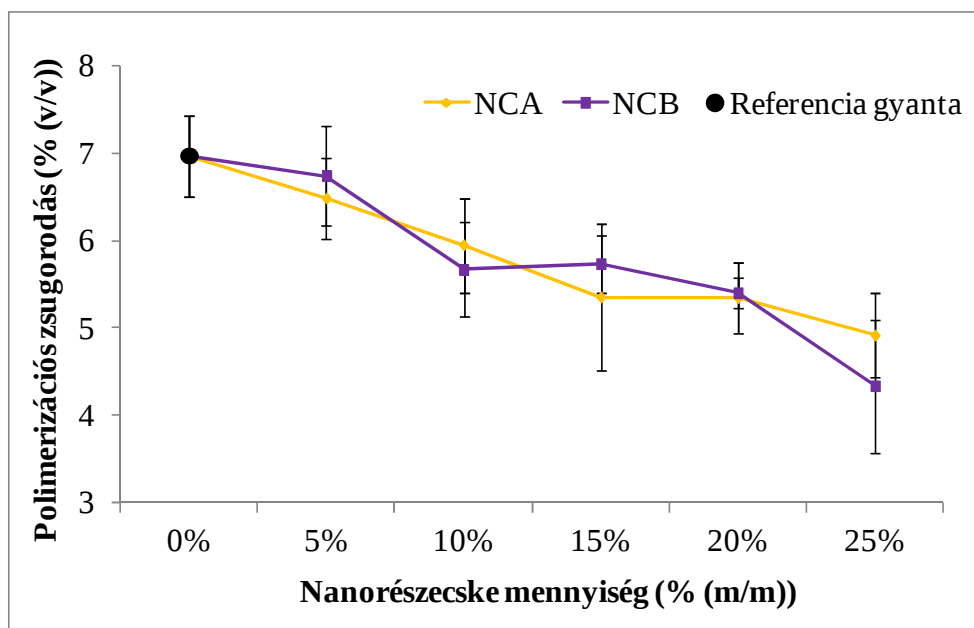


33. ábra Szerkezeti viszkozitás megjelenése 25 % (m/m) nanorészecske töltöttségnél. R5 MMA:TMPTMA=3:7 nanorészecskével töltött kompozit; R10 MMA:TMPTMA=7:3 nanorészecskével töltött kompozit.

A reológiai mérések alapján megállapítottuk, hogy a nanorészecskéknek számottevő hatása van a nanokompozitok viszkozításra, amely a nanorészecskék mennyiségétől (% (m/m)) és a nanorészecskék térháló sűrűségétől függ. Utóbbit, a mono- és trifunkciós monomer molaránya határozta meg.

5.3.2. Polimerizációs zsugorodás vizsgálatok eredménye

A polimerizációs, vagy térfogatós zsugorodás (PS) és ennek következményei, hatással vannak a kompozitok tartós alkalmazhatóságára, amely ismert probléma a tömőanyagok területén. A kompozitok térfogatcsökkenéssel járó polimerizációja, a tömőanyag és a kavitás fala között fellépő mikroszivárgás, valamint rések és másodlagos kárieszek kialakulásához vezethet. A munkánk céljaként olyan nanorészecskéket állítottunk elő, amelyek el nem reagált vinil funkciós csoportokat tartalmaznak. Ezen nanorészecskék fogászati gyantákba való bekeverésével a kompozitokra jellemző hátrányos tulajdonságok csökkenthetők. A polimer részecskék és a gyanta monomerei között vélhetően kialakuló kémiai kötés, befolyásolja a nanokompozitok mechanika tulajdonságait, többek között a polimerizációs zsugorodást. Vizsgáltuk a MMA - TMPTMA nanorészecskék hatását a nanokompozitok polimerizációs zsugorodás értékeire. A mért adatok alapján megállapítható, hogy a nanorészecskékkel töltött gyanták, kisebb zsugorodási értékeket mutattak, mint a töltetlen referencia gyanta (34. ábra).



34. ábra Átlag polimerizációs zsugorodás (% (v/v)) értékek referencia gyanta és MMA/TMPTMA nanorészecskével töltött nanokompozitok esetén a nanorészecske mennyisége függvényében (% (m/m)). NCA: MMA/TMPTMA=3/7 nanorészecskével módosított gyanta; NCB: MMA/TMPTMA=7/3 nanorészecskével módosított gyanta.

A mért adatok statisztikai eredményeit a 8. táblázat foglalja össze. A referencia gyanta a töltetlen fogászati mátrix. A statisztikai eredmények alapján megállapítottuk, hogy a nanorészecskékkel módosított fogászati gyanták polimerizációs zsugorodás értékei, szignifikánsan különböznek a referencia gyantáétól, kivéve MMA:TMPTMA=7:3 összetételű 5 % (m/m) nanorészecskével töltött nanokompozit (8. táblázat, PS R6 jelű minta).

	Átlag	SEM (Std. Error of Mean)	n	SD (Std. Deviation)	Mann- Whitney U	Z	Szignifikancia (Asymp. Sig.) (2-tailed)
PS R0	6,972	0,1292	13	0,466			
PS R1	6,486	0,1486	10	0,470	31,00	-2,109	0,035
PS R2	5,951	0,1638	11	0,543	10,00	-3,563	0,000
PS R3	5,353	0,2538	11	0,842	4,00	-3,911	0,000
PS R4	5,345	0,1264	10	0,400	2,00	-3,907	0,000
PS R5	4,915	0,1521	10	0,481	0,00	-4,031	0,000
PS R6	6,743	0,1644	12	0,569	67,00	-0,598	0,550
PS R7	5,666	0,1631	11	0,541	5,00	-3,853	0,000
PS R8	5,733	0,1030	10	0,326	0,00	-4,031	0,000
PS R9	5,401	0,0562	10	0,178	0,00	-4,031	0,000
PS R10	4,336	0,2223	12	0,770	0,00	-4,243	0,000

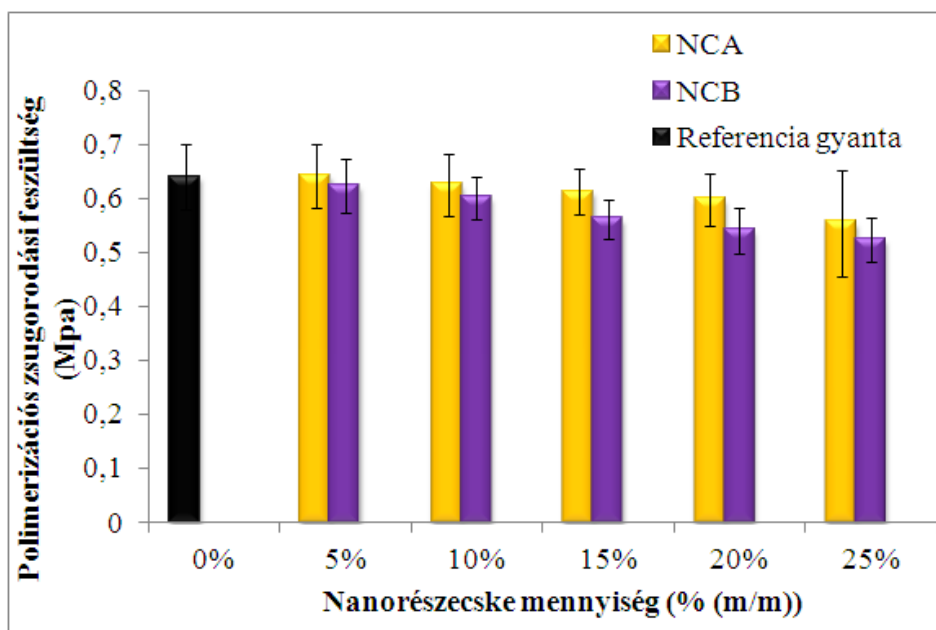
8. táblázat Leíró statisztika és Mann-Whitney U és Z tesztek eredményei a nanokompozitok és a referencia gyanta polimerizációs zsugorodásának összehasonlítása alapján. SEM- Mintaátlag standard hibája, n-mintaelemszám, SD- empirikus szórás.

A nanorészecske térhálósűrűségének PS értékekre gyakorolt hatását is tanulmányoztuk, az NCA és NCB típusú kompozitok PS értékeiknek összehasonlításával. Az eredmények szerint MMA/TMPTMA kopolimer összetétel szignifikáns változást nem okozott a polimerizációs zsugorodásban. A p értékek 17 % és 26 % között voltak. A vizsgálatainkban 10 %-os szignifikancia limitet feltételeztünk.

5.3.3. Polimerizációs zsugorodási feszültség vizsgálatok eredménye

A fogászati gyanta monomereinek polimerizációja közben fellépő zsugorodás a kavitás falaira húzóerőt fejt ki. A fogászati kompozitok alkalmazhatósága szempontjából, a térfogatos zsugorodás mellett, a polimerizációs zsugorodási feszültség is (PSS vagy PCS) hátrányos tulajdonságnak tekinthető. Tanulmányoztuk a polimer nanorészecskék hatását a polimerizációs zsugorodási feszültségre (35. ábra). A polimerizációs zsugorodási feszültség mérésére egységes módszer nincs, az általunk mért adatok korreláltak az irodalomban fellelhető, hasonló módszerrel mért adatokkal [60].

A mért eredmények alapján megállapítható, hogy a nanorészecskék alkalmazásával a polimerizációs zsugorodási feszültség csökkenthető. A két különböző típusú nanokompozit összehasonlítása során (NCA versus NCB) megállapítható, hogy a feszültségcsökkenés nagyobb mértékű volt az NCB típusú nanokompozit esetében. Az NCB típusú kompozitok kevésbé térhálós nanorészecskéket tartalmaznak, amelyek nagyobb átjárhatóságot biztosítanak a gyanta monomerei számára. A nanorészecskék duzzadása nagyobb mértékű, mint az NCA típusú kompozitok esetén. Így, a duzzadás következtében fellazult részecskék struktúrája, a polimerizáció közben fellépő feszültséget elvezeti. Ez a fajta feszültség relaxáció ismert a kompozitok körében [61].



35. ábra Átlag polimerizációs zsugorodási feszültség (MPa) értékek referencia és MMA/TMPTMA nanorészecskével töltött nanokompozitok esetén a nanorészecske mennyisége függvényében (% (m/m)). NCA: MMA/TMPTMA=3/7 nanorészecskével módosított gyanta; NCB: MMA/TMPTMA=7/3 nanorészecskével módosított gyanta.

A kompozitok PCS értékeit összehasonlítottuk a töltetlen fogászati gyantáéval. A statisztikai kiértékelést a 9. táblázat mutatja be. A statisztikai analízis azt mutatta, hogy NCA típusú nanokompozit (R1-R5) nem különbözik szignifikánsan a referencia gyantától 15 % (m/m) nanorészecske töltöttségig. 20 és 25 % (m/m) nanorészecske mennyiségnél, a szignifikancia a szigorúan vett 10 % -os limit ($p < 10\%$) alá csökkent. Az NCB típusú nanokompozit esetében (R6-R10), a referenciától való szignifikáns különbség, már 10 % (m/m) nanorészecske mennyiségnél megjelent, a nanorészecske lazább térhálós struktúrájának köszönhetően.

	Átlag	SEM (Std. Error of Mean)	n	SD (Std. Deviation)	Mann- Whitney U	Z	Szignifikancia (Asymp. Sig.) (2-tailed)
PSS R0	0,6401	0,0164	14	0,0612			
PSS R1	0,6422	0,0162	14	0,0605	97,000	-0,046	0,963
PSS R2	0,6251	0,0156	14	0,0585	89,00	-0,414	0,679
PSS R3	0,6122	0,0114	14	0,0427	69,00	-1,332	0,183
PSS R4	0,5982	0,0130	14	0,0487	56,00	-1,930	0,054
PSS R5	0,5748	0,0184	13	0,0663	42,00	-2,378	0,017
PSS R6	0,6229	0,0134	14	0,0501	85,00	-0,597	0,550
PSS R7	0,6016	0,0103	14	0,0384	56,00	-1,930	0,054
PSS R8	0,5614	0,0097	14	0,0364	23,00	-3,446	0,001
PSS R9	0,5407	0,0110	14	0,0412	18,00	-3,676	0,000
PSS R10	0,5235	0,0110	14	0,0411	10,00	-4,043	0,000

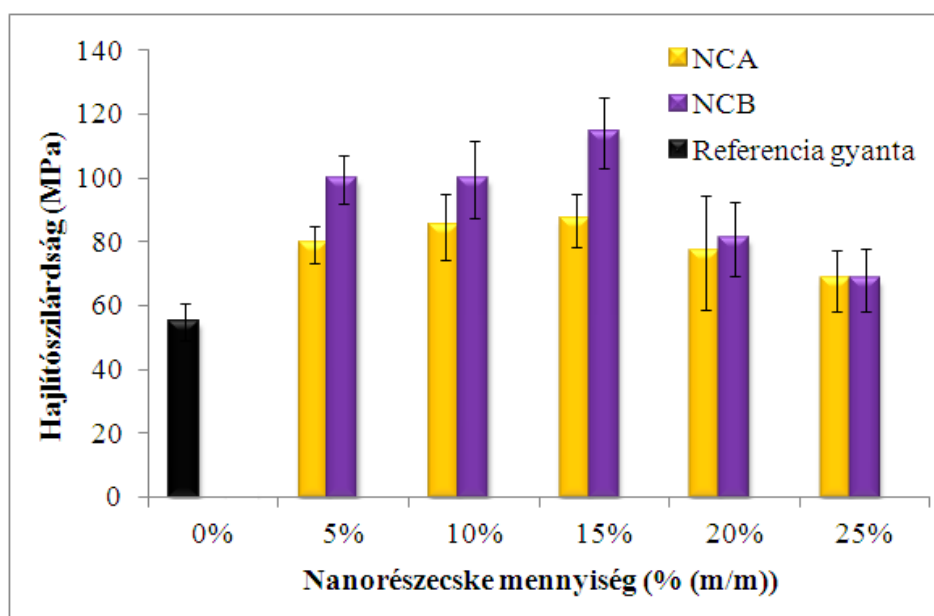
9. táblázat Leíró statisztika és Mann-Whitney U és Z tesztek eredményei a nanokompozitok és a referencia gyanta polimerizációs zsugorodási feszültség összehasonlítása alapján. SEM- Mintaátlag standard hibája, n-minta elemszám, SD- empirikus szórás.

A mért adatok és a statisztikai analízis alapján megállapítható, hogy a nanorészecskék jelenlétével a PSS értéke csökkenthető. A PSS értékek nagyobb mértékben csökkenthetők kisebb térhálósűrűségű nanorészecske alkalmazásával.

5.3.4. Hajlítószilárdság vizsgálatok eredménye

A szájbán fellépő mechanikai erőhatásokat figyelembe véve a hajlítószilárdsági adatok, mint a hajlítószilárdsági feszültség (FS) és a hajlítószilárdsági modulusz (FM) fontos faktorok a kompozitok jellemzése szempontjából. Hárompontos hajlítási vizsgálatot végeztünk, a referencia és a nanorészecskével erősített fogászati gyantákból készített próbatesteken (36. ábra, 37. ábra). A referencia és a nanokompozitok FS és FM értékeinek összehasonlításából készült statisztikai analízist a 10. táblázat összegzi. A térhálós reaktív polimer nanorészecskékkel módosított gyanták, magasabb hajlítószilárdsággal rendelkeznek, mint a töltetlen gyanta. Az FS értékek növekvő tendenciát mutattak a nanorészecske mennyiségének növekedésével, 15 % (m/m)-ig (36. ábra). Ez a folyási tulajdonságokkal

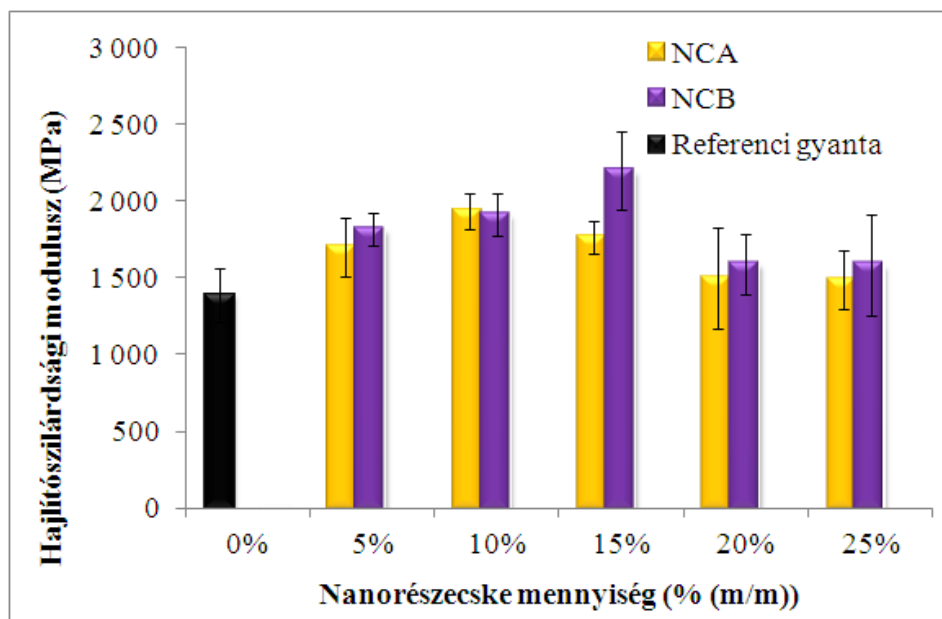
magyarázható. A reológiai mérésekből láttuk, hogy a 15 % (m/m)-os nanorészecske mennyiségnél, a viszkozitás viszonylag kis mértékben emelkedett a referencia gyantához viszonyítva. Viszont még nem okoz olyan ugrásszerű változást, mint az 5 % (m/m)-kal nagyobb szomszédos nanokompozit (vagyis 25 % (m/m)-os kompozitok; R4, R9), (32. ábra). A 15 % (m/m) nanokompozit reológiai sajátosságai nagyban hasonlítanak a referencia gyantához, ugyanakkor a legmagasabb FS és FM értékeket mutatta, amely egyértelműen a nanorészecskék jelenlétével magyarázható. Magasabb töltöttségnél (20 és 25 % (m/m)) a hajlítószilárdság értékek csökkentek és a nanorészecskék aggregációja jelentősebb. Ezek hibahelyeket jelenthetnek a tömbben, valamint repedések kiinduló pontjai lehetnek az alkalmazott erő hatására. 15 % töltöttség fölött, a duzzadt makromolekulák mozgékonyága lecsökken, valamint gátolt, a duzzadás és a klaszterek kialakulása miatt. 25 % (m/m) kompozitok (R6 és R10) már viszkoelasztikus tulajdonságokat is mutattak a reológiai vizsgálatok során (33. ábra). Az NCA és NCB kompozitok összehasonlítása során lefuttatott statisztika eredmények azt mutatták, hogy a 20 és 25 % (m/m) kompozitok kivételével, az összes nanokompozit szignifikánsan különbözik egymástól azonos töltöttség esetén. Tehát nem csak a nanorészecskéknek van szignifikáns hatása a FS értékekre, hanem a nanorészecskékben kialakított térháló sűrűség is nagymértékben befolyásolja a hajlítószilárdsági értékeket.



36. ábra Átlag hajlítószilárdság (MPa) értékek referencia és MMA/TMPTMA nanorészecskével töltött nanokompozitok esetén a nanorészecske mennyisége függvényében (% (m/m)). NCA: MMA/TMPTMA=3/7 nanorészecskével módosított gyanta; NCB: MMA/TMPTMA=7/3 nanorészecskével módosított gyanta.

A hajlítószilárdsági modulusz (FM), ami a hajlítószilárdságból számolt érték, hasonló tendenciát mutatott az FS értékek alakulásához (37. ábra). A Mann-Whitney statisztikai

analízist elvégezve azt találtuk, hogy a nanokompozitok többsége szignifikánsan különbözik a referencia gyantától. Kivétel a R5, R9 és R10 kompozitok (10. táblázat).



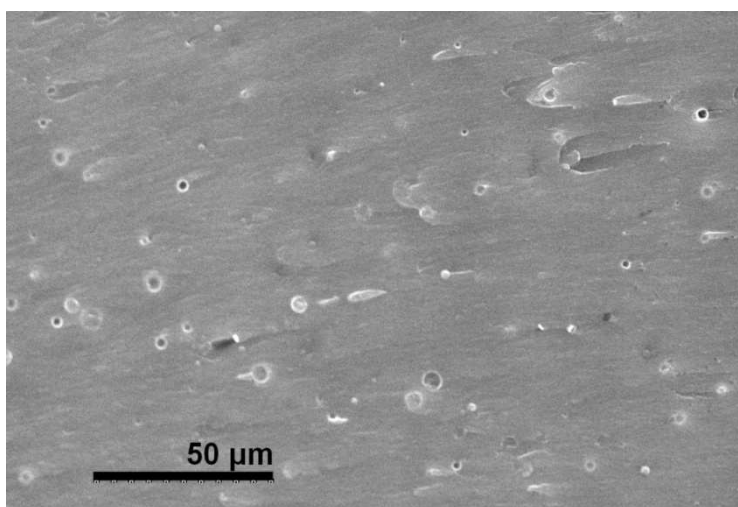
37. ábra Átlag hajlítószilárdsági modulusz (MPa) értékek referencia és MMA/TMPTMA nanorészecskével töltött nanokompozitok esetén a nanorészecske mennyisége függvényében (% (m/m)). NCA: MMA/TMPTMA=3/7 nanorészecskével módosított gyanta; NCB: MMA/TMPTMA=7/3 nanorészecskével módosított gyanta.

	Átlag	SEM (Std. Error of Mean)	n	SD (Std. Deviation)	Mann-Whitney U	Z	Szignifikancia (Asymp. Sig.) (2-tailed)
FS R0	54,814	1,5026	15	5,820			
FS R1	79,264	1,6417	13	5,919	0,00	-4,491	0,000
FS R2	84,788	2,5531	17	10,527	0,00	-4,815	0,000
FS R3	86,888	2,0598	16	8,239	0,00	-4,743	0,000
FS R4	76,733	5,0045	13	18,044	19,00	-3,616	0,000
FS R5	67,961	2,7600	12	9,561	22,00	-3,318	0,001
FS R6	99,635	2,2302	12	7,726	0,00	-4,392	0,000
FS R7	99,574	3,1278	15	12,114	0,00	-4,666	0,000
FS R8	114,110	2,5747	19	11,223	0,00	-4,943	0,000
FS R9	80,863	3,1147	14	11,654	1,00	-4,539	0,000
FS R10	68,108	2,5373	15	9,827	26,00	-3,588	0,000
	Átlag	SEM (Std. Error of Mean)	n	SD (Std. Deviation)	Mann-Whitney U	Z	Szignifikancia (Asymp. Sig.) (2-tailed)
FM R0	1390,267	45,9440	15	177,940			
FM R1	1702,548	53,8357	13	194,107	20,00	-3,570	0,000
FM R2	1936,363	28,8625	17	119,003	0,00	-4,815	0,000
FM R3	1763,462	25,8236	16	103,295	4,00	-4,585	0,000
FM R4	1498,615	91,0274	13	328,204	54,00	-2,004	0,045
FM R5	1489,557	55,5593	12	192,463	62,00	-1,366	0,172
FM R6	1818,121	31,8765	12	110,423	3,00	-4,245	0,000
FM R7	1914,310	35,3100	15	136,755	0,00	-4,666	0,000
FM R8	2198,973	57,9389	19	252,550	3,00	-4,839	0,000
FM R9	1593,036	53,0220	14	198,3903	43,00	-2,706	0,007
FM R10	1586,682	85,2141	15	330,033	80,00	-1,348	0,178

10. táblázat Leíró statisztika és Mann-Whitney U és Z tesztek eredményei a nanokompozitok és a referencia gyanta hajlítószilárdság (FS) és hajlítószilárdsági modulusz (FM) összehasonlítása alapján. SEM- Mintaátlag standard hibája, n- mintaelemszám, SD-empirikus szórás.

Az FS és FM értékek alapján megállapítható, hogy a nanorészecskék fogászati gyantába való bekeverésével a hajlítószilárdság növelhető. Mivel a nanorészecskékkel módosított gyanták nagyobb lehajlás értékeket mutattak, mint a referencia gyanta, így megállapítható, nemcsak erősebbek, hanem hajlékonyabbak is. A nanorészecskékkel a kompozitok szívóssága növelhető.

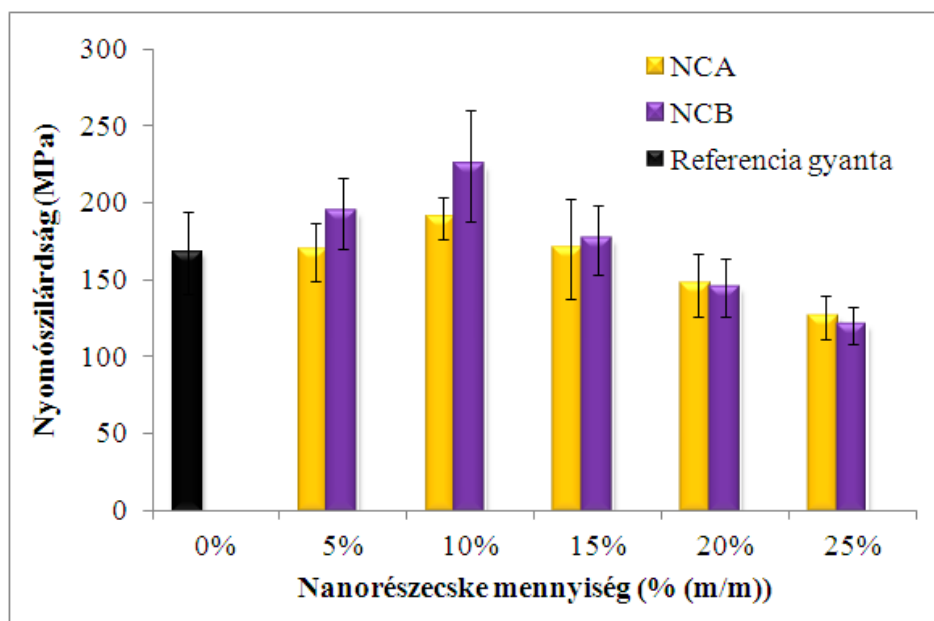
A nanorészecskék fogászati gyantában történő eloszlásának vizsgálata érdekében, az FS vizsgálatokhoz készített eltört próbatestek törési felületükről SEM felvételt készítettük. (38. ábra). A tört felületen jól látható, hogy a nanorészecskék beágyazódtak a polimer mátrix struktúrájába.



38. ábra R7 nanokompozit (10 % (m/m) MMA:TMPTMA=7:3 kopolimer) törési felületéről készült SEM felvétel.

5.3.5. Nyomószilárdság vizsgálatok eredménye

A nyomószilárdsági vizsgálatok, a nanorészecskék tömbben való hatékonyságát segítik vizsgálni. Az átlag nyomószilárdsági értékeket (CS) mutatja a 39. ábra. A nanorészecskével módosított fogászati gyanták, magasabb nyomószilárdsági értékeket mutattak a referencia gyantához viszonyítva, kivéve R4, R5 illetve R9 és R10 kompozitok. A CS értékek 10 % (m/m)-nál mutattak maximum értéket.



39. ábra Átlag nyomószilárdság (MPa) értékek referencia és MMA/TMPTMA nanorészecskével töltött nanokompozitok esetén a nanorészecske mennyisége függvényében (% (m/m)). NCA: MMA/TMPTMA=3/7 nanorészecskével módosított gyanta; NCB: MMA/TMPTMA=7/3 nanorészecskével módosított gyanta.

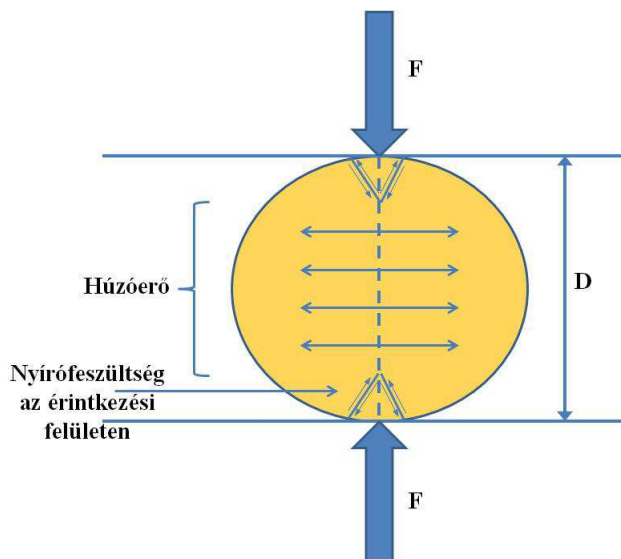
A statisztikai kiértékelést a 11. táblázat összegzi. Az NCA típusú nanokompozitok nem mutattak szignifikáns javulást a referencia gyantához viszonyítva, kivéve R5, ahol $p < 0,05$. Viszont, R5 kompozit CS átlag értéke alacsonyabb a CS R0 referencia gyantához viszonyítva. Jelentősebb változás az NCB típusú (R6-R10) nanokompozitok esetében volt. Alacsony nanorészecske koncentrációnál (R6 és R7) a CS értékek szignifikánsan magasabbak voltak, a p értékek nem haladták meg a szigorúan vett 10 % szignifikancia limitet. A legtöbb p érték 5 % alatt volt, kivéve CS R8. Az NCB típusú nanokompozitok nyomószilárdságra gyakorolt, javuló tendenciája ugyancsak, a kisebb térhálósűrűséggel magyarázható. A nanokompozitok ilyen szerkezete miatt és a nagyobb fokú duzzadás eredményeképpen, a nanorészecskék hatása fokozottabban jelentkezik.

	Átlag	SEM (Std. Error of Mean)	n	SD (Std. Deviation)	Mann- Whitney U	Z	Szignifikancia (Asymp. Sig.) (2-tailed)
CS R0	167,594	0,1777	14	26,992			
CS R1	167,868	0,1652	13	18,949	54,00	-0,070	0,944
CS R2	189,648	0,1273	14	13,829	33,00	-1,806	0,071
CS R3	169,882	0,2160	14	32,180	60,00	-0,033	0,974
CS R4	146,290	0,1104	14	20,254	33,00	-1,806	0,071
CS R5	125,421	0,1094	12	14,222	8,00	-3,153	0,002
CS R6	193,571	0,1788	14	23,062	28,00	-2,134	0,033
CS R7	223,722	0,2318	14	36,103	16,00	-3,077	0,002
CS R8	175,627	0,1601	14	22,851	50,00	-0,985	0,325
CS R9	144,634	0,1101	14	18,656	33,00	-2,031	0,042
CS R10	120,029	0,0789	14	11,846	7,00	-3,631	0,000

11. táblázat Leíró statisztika és Mann-Whitney U és Z tesztek eredményei a nanokompozitok és a referencia gyanta nyomószilárdság (CS) összehasonlítása alapján. SEM- Mintaátlag standard hibája, n-mintaelemszám, SD-empirikus szórás.

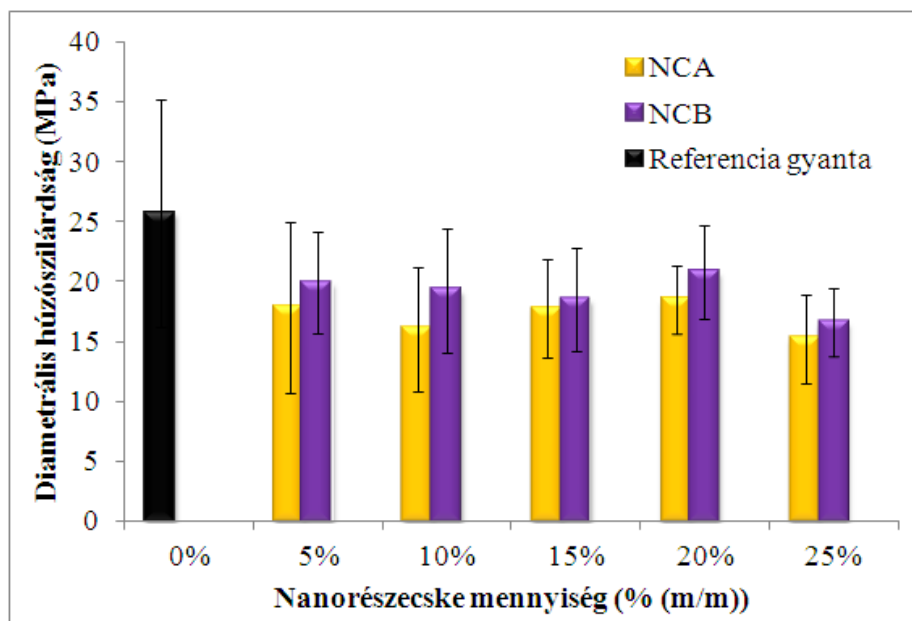
5.3.6. Diametrális húzószilárdság vizsgálatok eredménye

A diametrális húzószilárdság (DTS), az anyag összetartó erejének vizsgálatára irányul. Az anyag kohezív tulajdonsága a töréshez szükséges energiától függ és független a deformációtól. A DTS elfogadott vizsgálati módszer, nano méretű részecskékkel töltött kompozitok jellemzésére, mivel azok eléggé rideg anyagoknak számítanak [50, 62, 63]. Ebben a tanulmányban a DTS módszerét arra használtuk, hogy tanulmányozzuk a nanorészecskék az anyag kohezív erejére való hatását. Az anyagok vizsgálata során fellépő plasztikus deformáció elhanyagolható, habár kismértékű plasztikus deformáció előfordulhat az érintkezési felületen (40. ábra), főleg alacsony töltőanyag mennyiség és alacsony térhálósűrűség esetén [64, 65].



40. ábra Diametrális húzószilárdsági teszt sematikus prezentálása az érintkezési felületeken kialakuló nyírófeszültséggel. D- a próbatest átmérője; F-a vizsgálat során alkalmazott nyomóerő.

A 41. ábra a referencia és a nanokompozitok átlag DTS értékeit mutatja. Amint az várható volt, a referencia gyanta, mint töltetlen fogászati gyanta, mutatta a legmagasabb húzószilárdság értékeket nagyfokú homogenitása és flexibilitása miatt. Mind az NCA és NCB nanokompozitok, alacsonyabb DTS értékeket mutattak a kompozitok inhomogenitása következtében.



41. ábra Átlag diametrális húzószilárdság (MPa) értékek referencia és MMA/TMPTMA nanorészecskével töltött nanokompozitok esetén a nanorészecske mennyisége függvényében (% (m/m)). NCA: MMA/TMPTMA=3/7 nanorészecskével módosított gyanta; NCB: MMA/TMPTMA=7/3 nanorészecskével módosított gyanta

A statisztikai analízis eredményét a 12. táblázatban összegeztük. A Mann-Whitney teszt eredménye alapján azt a következtetést vontuk le, hogy a mindét nanokompozit (R1-R5 és R6-R10) szignifikánsan különbözik a referencia gyantától (R0). A p értékek nem haladták

meg a 10 %-os szignifikancia limitet. A többi mérési eredménnyel (PS, PSS, FS, FM, CS) összevetve azt is megállapítottunk, hogy már 5 % (m/m) nanorészecske mennyiség szignifikáns változást okozott DTS értékekben a nanorészecske típusától függetlenül, ellentétben a többi mérési módszerrel. Ez azt is mutatja, hogy a DTS módszer a legintenzívebb módszer a gyanta kompozitok különbségének előrejelzésében [66]. Tendencia nem igazán volt megfigyelhető a szomszédok között (5 % (m/m) versus 10 % (m/m)). Az NCB kompozitra (R6-R10) vonatkozóan az átlag DTS értékek magasabbak voltak, amely szintén az alacsonyabb térháló struktúrával magyarázható. A nagy mintaméretnek köszönhetően a kisebb különbségek jobban detektálhatóak.

	Átlag	SEM (Std. Error of Mean)	n	SD (Std. Deviation)	Mann- Whitney U	Z	Szignifikancia (Asymp. Sig.) (2-tailed)
DTS R0	25,736	2,2423	18	9,513			
DTS R1	17,824	1,6364	19	7,133	77,00	-2,856	0,004
DTS R2	16,045	1,3379	15	5,182	52,00	-3,001	0,003
DTS R3	17,741	0,8552	23	4,101	96,00	-2,916	0,004
DTS R4	18,451	0,5907	23	2,833	114,00	-2,443	0,015
DTS R5	15,247	0,7777	23	3,730	71,00	-3,573	0,000
DTS R6	19,902	0,8852	23	4,245	136,00	-1,865	0,062
DTS R7	19,287	1,0593	24	5,190	131,00	-2,160	0,031
DTS R8	18,523	0,8844	24	4,333	111,00	-2,669	0,008
DTS R9	20,806	0,7974	24	3,906	151,00	-1,652	0,099
DTS R10	16,604	0,5783	24	2,833	78,00	-3,507	0,000

12. táblázat Leíró statisztika és Mann-Whitney U és Z tesztek eredményei a nanokompozitok és a referencia gyanta diametrális húzószilárdság (DTS) összehasonlítása alapján. SEM- Mintaátlag standard hibája, n-mintaelemszám, SD-empirikus szórás.

6. Megbeszélés

Mono- és trifunkciós monomerek nem lineáris polimerizációjával, reaktív polimer nanorészecskéket (RPN) szintetizáltunk abból a célból, hogy a fogászati kompozitok alkalmazása során fellépő hátrányos tulajdonságokat javítsuk. A kereskedelmi fogászati kompozitok többkomponensű rendszerek. Az organikus gyanta fázisában nagy mennyiségű szervesetlen töltőanyag van bekeverve. A felhasználásuk során, a kék fénnel való megvilágításkor, a fogászati gyanta monomerei polimerizálódnak és térhálós struktúrát alakítanak ki. A polimerizációs folyamat nem tökéletes, így a rendszerben mindig maradnak el nem reagált monomer egységek. A maradék monomerek, az arra érzékeny betegek esetében túlérzékenységet, allergiás reakciót válthatnak ki. A polimerizáció térfogatcsökkenéssel járó folyamat, így számolnunk kell a polimerizációs zsugorodással és zsugorodási feszültséggel. A zsugorodás következtében, a tömőanyag és fog szöveteinek határfelületén rések alakulhatnak ki, amely másodlagos karieszek kialakulásához vezethet. A polimerizációs zsugorodás közben, a kavitás falaira ható húzóerő, a foganyag berepedéséhez, esetleg csücsöktörésekhez vezethet. A kompozitokban, a szervesetlen töltőanyagok növelik a kopásállóságot és csökkentik a zsugorodást. Ugyanakkor, a szervesetlen töltőanyagok nagy mennyisége rideggé teszi a kompozitot. A fogászati tömőanyagok alkalmazása során, ezen hátrányos tulajdonságokkal kell számolnunk, így ezek javítása, fontos feladata a fogászati anyagtani kutatásoknak.

Kontrollált reakciókörülmények között, utópolimerizációs reakcióba vihető, vinil funkciós csoportokat tartalmazó, polimer nanorészecskéket szintetizáltunk magas konverzióval. A kopolimerizáció, nemlineáris mechanizmus szerint történt, az alkalmazott trifunkciós monomerek köszönhetően (12. ábra). A polimer nanorészecskék reaktivitását, a felhasznált trifunkciós monomerek el nem reagált kettős kötéseik szolgálatják, amelyet ^1H NMR spektroszkópiával igazoltuk (15. ábra, 3. táblázat). A nanorészecskék reaktivitása, változott a trifunkciós monomer molarányával és a reakcióidővel (16. ábra, 17. ábra, 28. ábra). A TMPTMA mólfrakciójának csökkentésével, a NAVF értékek csökkentek, ezzel együtt az elágazási pontok száma növekedett, köszönhetően a propagáció, ciklizáció és térhálósodási folyamatoknak (5. táblázat). Vagyis, a térhálósító monomer koncentrációjának növelésével nagyobb reaktivitású részecskék képződnek. Jellemeztük a modell rendszer kopolimerizációs folyamatát (18. ábra), amelynek eredményeképpen azt kaptuk, hogy a polimerláncba a sztírol és a trimetilolpropán – trimetakrilát monomerek szabálytalanul váltakoznak. A polimer nanorészecskék méretének meghatározása alapján megállapítottuk,

hogy az emulziós polimerizációval szintetizált nanorészecskék mérete, két paramétertől függ: a részecskék mérete növekszik a TMPTMA monomer mennyiségének növelésével; valamint a nagyobb méretű részecskék magasabb térháló aránya, csökkenti a duzzadási tulajdonságokat. A részecskeméret meghatározása során azt láttuk, hogy a latexben mért részecskék mérete, növekszik a trifunkciós monomer mennyiségének növekedésével (21. ábra). Mindazonáltal, az elvégzett lipofilitás vizsgálat igazolta, hogy a polimerizáció során, V/O/V összetett emulzió képződik (13. ábra), a térhálósító monomer vízzel történő kismértékű elegyedése miatt (20. ábra). Ez a folyamat, a latex részecskék méreteit befolyásolhatja. A polimer nanorészecskék, szerves oldószerben duzzadnak, a polimerizáció során kialakuló keresztkötések számának függvényében. A nanorészecskék mérete, a TMPTMA monomer mennyiségének növekedésével növekszik, majd 70 és 90 % térhálósító esetén csökken (23. ábra). Ennek oka a kialakuló sűrű térhálós szerkezet, amely a polimer makromolekulákat nem engedi kigombolyodni a szerves oldószeres közegben. Az előállított polimer nanorészecskék polidiszperz rendszerek és nagy felületi energiájukból következően, aggregációra hajlamosak (24. ábra, 25. ábra).

A mono- és trifunkciós monomerek polimerizációjának standardizálása után, kiválasztottunk két olyan nanorészecskét, amelyek opcionálisan képviselhetik, az általunk kitűzött cél elérésében, a térhálós nanorészecskék viselkedését a fogászati monomer elegyben. A kiválasztott prepolimereket (MMA:TMPTMA=7:3 illetve MMA:TMPTMA=3:7) kevertük kísérletes fogászati gyantába, egyre növekvő mennyiségben. Vizsgáltuk az így előállított nanokompozitok mechanikai tulajdonságait.

A nanorészecskék, a fogászati gyantában duzzadnak, mivel a fogászati gyanta monomerei, bepenetrálnak a polimerek térhálós struktúrájába. A monomerek penetrációjának hatékonysága, függ a nanorészecske térhálós szerkezetének denzitásától. A nanokompozitok viszkozitása megemelkedett a nanorészecskék térhálósűrűségétől függően (32. ábra). A kevésbé térhálós nanorészecske, nagyobb duzzadásra képes, így a viszkozitás értékeket is nagyobb mértékben emelte meg. Ugyanakkor, nem csak a nanorészecske térhálósűrűsége, hanem mennyisége is befolyásolja a kompozitok reológiai viselkedését. A nanorészecskék tömegszázalékos mennyiségének növekedésével, a duzzadt nanorészecskék mozgékonyasága lecsökkent a mérés során alkalmazott nyíróerő hatására. Ez a kompozitok viszkozitásának exponenciális emelkedését okozta. Sőt, 25 % (m/m) töltöttség esetén, a nanokompozitok viszkoelasztikus anyagként viselkedtek, mivel a reológiai görbéken hiszterézis hurkok jelentek meg (33. ábra).

A nanorészecskék fogászati gyantában való duzzadásával magyarázható, hogy a

nanorészecskékkel erősített fogászati gyanták, hajlító- és nyomószilárdsági értékei javultak, a töltetlen referencia gyantához viszonyítva (36. ábra, 37. ábra és 39. ábra). Az erősített fogászati gyanták jobban ellenálltak a nyomó és hajlító erőknek, habár ez az ellenállás függ a nanorészecske típusától. A kevésbé térhálós szerkezetű prepolimert tartalmazó, NCB típusú nanokompozittal, jelentősebb eredményeket értünk el. Az FS és CS értékek, 10 % (m/m) nanorészecske mennyiségénél mutattak maximum értékeket. Ez a reológiai tulajdonságok szempontjából is megfelelő, mivel a 10 % (m/m)-os kompozit viszkozitása hasonló a referencia gyantáéhoz, így a későbbiekben a szervesetlen töltőanyag használata is felmerülhet. Magasabb töltöttség esetén, a nanorészecskék fogászati gyantában való inhomogén eloszlása, aggregációja és a megváltozott reológiai sajátosságok állhatnak a nyomó- és hajlítószilárdság csökkenése mögött. A duzzadt nanorészecskék nagyobb térfogatot képviselnek, a nanorészecskék aggregációja, klaszteresedése mellett. A duzzadt nanorészecskék mozgékonyasága szterikusan gátolt. Ugyanakkor számolnunk kell azzal is, hogy a gyanta monomerei, nem teljes mértékben penetrálnak be a nanorészecskék belsejébe és az aggregálódott nanorészecskék közzé, ezért belső és határfelületi réseket alakíthatnak ki (31. ábra). Nagyobb térhálósűrűségénél (NCA nanokompozit) és töltöttségénél (20-25 % (m/m)), ezen rések kialakulásának valószínűsége nagyobb, így a nanorészecskék, kompozitokra gyakorolt hatása csekélyebb. Ezek az üregek, belső feszültséget generálhatnak a próbatestre ható erő alkalmazása során. A próbatestek készítése során is kerülhetnek légbuborékok a tömbbe. Ezek is hasonló irányba tolják el a nyomó és hajlítószilárdság értékeket.

A nanorészecskék alkalmazásának előnye a porózus struktúrájában is kifejeződik. A nanorészecskék alkalmazásával, a nanokompozitok polimerizációs zsugorodása és zsugorodási feszültség (PSS vagy PCS) értékei csökkenthetők (34. ábra és 35. ábra). A polimerizációs zsugorodás és zsugorodási feszültség egymással szorosan összefüggő tulajdonságok. A polimerizációs zsugorodás következménye a zsugorodási feszültség. A duzzadt nanorészecskék, mint flexibilis makromolekulák, a polimerizáció közben fellépő belső feszültséget csökkentik.

A polimerizációs zsugorodási feszültség csökkenésének hátterében az állhat, hogy a feszültség értéke nem éri el a részecskék között ható kohéziós erő értékét, így a nanorészecskék és a gyanta határfelületén üregek nem keletkeznek [58]. A nem teljes mértékű, monomer penetráció eredményeként kialakuló üregek felületi energiája csökken, így energetikailag kedvezőbb állapot alakul ki, amely csökkenti a rendszer teljes felületi szabadenergiáját. Az üregek zsugorodása, a gyanta számára egy növekedett térfogatot jelent. Mivel a teljes térfogat a gyanta és az üregek térfogatával egyezik meg, a gyanta zsugorodását,

amely a PSS növekedésével járna, az üregek térfogatának csökkenése képes kompenzálni. A nanorészecskék nagy felületi energiája miatt az aggregáció jelenségével is számolnunk kell [56]. Az összetapadt, aggregálódott nanorészecskék között, az esetlegesen bediffundált és csapdába zárt gyanta polimerizációja során, a gyanta elmozdul a nanorészecskék felületétől, figyelmen kívül hagyva az egész gyanta zsugorodását, így csökkenti a felületi energiát és a PCS értékét is. Eszerint a teória szerint, az inter- és intramolekuláris üregeknek jelentősegteljes hatása van a polimerizációs zsugorodási feszültség csökkentésében [57].

A nanokopozitok csökkentő diamerális húzószilárság (DTS) értékei azt jelzik, hogy prepolimer nanorészecskék növelik a rendszer inhomogenitását, csökkentik a fogászati gyanta kohéziós erejét (41. ábra). Mindazonáltal jelzik azt is, hogy a DTS, nagyon érzékeny módszer arra vonatkozóan, hogy a gyanta és a nanokompozitok között különbséget detektáljuk.

A fogászati polimer kompozitok jövőbeli fejlesztése, főleg a polimerizációs zsugorodás csökkentésére, biokompatibilitásra, kopási ellenállás és a tartósság növelésére fókuszál. Ezen célok elérésében segíthetnek az új, fogászati monomerek szintézise és azok kompozitjainak előállítása, speciális szerkezetű (mag-héj) struktúrák alkalmazása [67], szervesetlen töltőanyagok, fotopolimerizációs folyamatok optimalizálására [1, 68, 69].

Jelen munkában bemutatott nanorészecskék is alkalmasak lehetnek a fogászati tömőanyagok fejlesztésére, viszont további optimalizálásra van szükség az ilyen típusú részecskék, és rendszerek alkalmazhatóságához.

7. Új tudományos eredmények

- Egyfunkciós (sztirol, metil-metakrilát) és trifunkciós monomer (trimetilolpropán-trimetakrikát) emulziós polimerizációjával, reaktív polimer nanorészecskéket állítottam elő. A nanorészecskék reaktivitását, a pendant vinil funkciós csoportok adták.
- Megállapítottam, hogy adott reakciókörülmények mellett, a trifunkciós monomer mennyisége, nagymértékben befolyásolja a nanorészecske méretét, reaktivitását, és térhálósűrűségét. Ezzel tervezhető méretű és reaktivitású polimer nanorészecskéket állítottam elő.
- Megállapítottam, hogy reaktív polimer nanorészecskék alkalmasak lehetnek, fogászati gyanták hátrányos tulajdonságainak javítására.
- Kimutattam, hogy a MMA-TMPTMA kopolimer nanorészecskéknek, hatásuk van a fogászati gyanták olyan mechanikai tulajdonságaira, mint a viszkozitás, a polimerizációs zsugorodás, polimerizációs zsugorodási feszültség, hajlító- és nyomószilárdság, valamint diametrális húzószilárdság.

8. Összefoglalás

Reaktív polimer nanorészecskéket, mono- és trifunkciós monomerek emulzióban történő polimerizációjával állítottunk elő. A nanorészecskék mérete a monomerek arányától, jellegétől (hidrofil/hidrofób) is függ. A nanorészecskék reaktivitását a pendant vinil csoportok adják, amelyek a trifunkciós monomer polimerláncba történő beépülése után, az el nem reagált vinil csoportokat jelentik. A pendant csoportok reaktivitása kisebb, mint a monomereké, de utópolimerizációs reakciókba vihetők. A trifunkciós monomer arányával a polimer nanorészecskék reaktivitása, vinil funkcionalitása, a polimer struktúrában az elégazási pontok száma és térhálósűrűsége, és az ebből adódó részecskeméret befolyásolható. A fogászati nanokompozitok előállításához MMA/TMPTMA nanorészecskéket, - két különböző monomer összetétellel, - és fogászati gyantát elegyítettünk, majd az így kapott nanokompozitok mechanikai tulajdonságait jellemeztük és hasonlítottuk össze a töltetlen referenciagyantával. A nanorészecskék a térhálósági fokuktól függően duzzadnak a fogászati gyantában, megemelve így a kompozitok viszkozitását. Ez a duzzadásból származó megnövekedett térfogat és a polimer nanorészecskék porózus struktúrája, nagymértékben befolyásolja a polimerizáció közben fellépő zsugorodást, zsugorodási feszültség, hajlító-, nyomószilárdságot és diametrális húzószilárdságot. A nanorészecskék porózus struktúrája, a nemlineáris polimerizáció eredménye, amely a monomerek molarányával és további reakciókörülményekkel szabályozható. Ezen porózus struktúra áll a polimerizációs zsugorodás és zsugorodási feszültség csökkenésének hátterében. A nanokompozitok hajlítószilárdság értékei, szignifikánsan magasabbak voltak az alapgyantához viszonyítva. A nanorészecskék szívósabbá tették a fogászati alapgyantát. A mechanikai tulajdonságok változása a nanorészecskék hatásának köszönhető, mivel a nanorészecskék új tulajdonságokkal ruházzák fel azok kompozitjait. A nanorészecskék mennyiségétől (% (m/m)) és térhálósűrűségétől is függ a kompozitok mechanikai tulajdonságainak alakulása. Az elvégzett vizsgálatok alapján, 10 % nanorészecske tartalom, jelentős változást okozott a kompozitok vizsgált mechanikai tulajdonságaiban, ugyanakkor a nanorészecskék viszkozitása, nem emelkedett meg olyan mértékben, hogy a duzzadásukból származó sztérikus gátlásokkal számolnunk kellene. A jelentősebb változást, a kevésbé térhálós nanorészecskével módosított fogászati gyanták (NCB) mutatták, amelynek lazább struktúrája, könnyebben átjárható a gyanta monomerei által, ezáltal a nanorészecskék hatása jobban kifejeződik. A kompozitok DTS vizsgálata azt mutatta, hogy ez a vizsgálat, nagyon érzékeny módszer arra, hogy a gyanta és a kompozit közötti különbségeket kimutassuk.

9. Summary

Mono- and trifunctional monomer were polymerized in emulsion to form reactive polymeric nanoparticles (RPNPs). The size of nanoparticles depended on the monomer ratio, nature, hydrophilicity, hydrophobicity of monomers. The reactivity of nanoparticles was derived by the unreacted vinyl groups of trifunctional monomers. The reactivity of pendant vinyl group was lower than the monomers' but these functional groups could react in postpolymerization process. The reactivity, vinyl functionality, number of branching points and network density of nanoparticles were influenced by the ratio of TMPTMA. MMA/TMPTMA copolymers and dental resin were mixed to form dental nanocomposite. The mechanical properties of nanocomposite were analyzed and compared to unfilled reference dental resin.

As expected the nanoparticles had swollen in the dental resin depending on the crosslinking density, thus the viscosity values of nanocomposites elevated. Increased volume from the swelling and porous structure of the nanoparticles influenced the polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress, flexural-, compression and diametral tensile strength values. The porous structure of RPNPs was the result of the non linear polymerization, which is regulated by the mole fraction of the monomers and reaction circumstances. The porous structure was responsible for the decreasing of the PS and PSS values. The FS values of nanocomposites were significantly higher compared to reference resin. The nanocomposites became tough materials due to the application of RPNPs. The changing of mechanical properties of nanocomposites was due to the efficacy of nanoparticles. The amount and crosslinking density of nanoparticles influenced the mechanical properties. According to the investigations 10 % nanoparticles amount caused significant changing in the FS and CS values, at the same time the viscosity of 10 % nanocomposites was similar to reference resin. In this case it was not necessary to count the steric constrained. Meaningful effects in mechanical properties of nanocomposites were observed at NCB nanocomposite which was MMA/TMPTMA=7/3 nanoparticles. The loose structure of MMA/TMPTMA=7/3 nanoparticles was more permeable for monomers of dental resin, thus efficacy of nanoparticles expressed better than at NCA nanocomposites. The DTS values of nanocomposites showed that the DTS method was very sensitive to detect the differences between the resin and nanoparticles modified resin.

Ábrajegyzék

1. ÁBRA KÜLÖNBÖZŐ EMULZIÓ TÍPUSOK O/V- OLAJ A VÍZBEN; V/O - VÍZ AZ OLAJBAN; V/O/V-VÍZ AZ OLAJBAN, A VÍZBEN; O/V/O - OLAJ A VÍZBEN, AZ OLAJBAN.	10
2. ÁBRA A TRIMETILOLPROPÁN - TRIMETAKRILÁT (TMPTMA), SZTIROL (ST) ÉS A KÁLIUM – PEROXI - DISZULFÁT ($K_2S_2O_8$) THERMOINICIÁTOR SZERKEZETI KÉPLETE.....	13
3. ÁBRA EMULZIÓS POLIMERIZÁCIÓ FOLYAMATA A.) MONOMEREK ÖSSZEMÉRÉSE DESZTILLÁLT VIZES KÖZEGBE; B.) EMULZIÓ SZONIKÁLÁSA ULTRAHANGOS FÜRDŐBEN; C.) STABIL EMULZIÓ POLIMERIZÁCIÓJA DUPLAFALÚ LOMBIKBAN 60 °C-ON, INERT ATMOSZFÉRÁBAN.	14
4. ÁBRA A KÁLIUM – PEROXI - DISZULFÁT INICIÁTOR BOMLÁSA REAKTÍV GYÖKÖKKÉ 60 °C-ON.	14
5. ÁBRA DINAMIKUS FÉNYSZÓRÁS FOTOMÉTER (DLS) NdYAG LÉZERREL.	17
6. ÁBRA ANALITIKAI MÉRLEGRE APPLIKÁLT SŰRŰSÉG MEGHATÁROZÓ FELTÉT A POLIMERIZÁCIÓS ZSUGORODÁSMÉRÉSHEZ.	18
7. ÁBRA A.) FOTOPOLIMERIZÁCIÓS KÁLYHA ÉS B.) FOTOPOLIMERIZÁCIÓS LÁMPA.	18
8. ÁBRA ROTÁCIÓS VISZKOZIMÉTER.....	19
9. ÁBRA A.) HAJLÍTÓSZILÁRDSÁGI VIZSGÁLAT MECHANIKAI VIZSGÁLÓ BERENDEZÉSSEL; B.) MINTA BEHELYEZÉSE A TEFLON PRÓBATEST KÉSZÍTŐBE POLIMERIZÁCIÓ ELŐTT; C.) POLIMERIZÁLT PRÓBATESTEK.	20
10. ÁBRA ZSUGORODÁSI FESZÜLTSG MÉRÉSE INSTRON MECHANIKAI VIZSGÁLÓ BERENDEZÉSEN.	21
11. ÁBRA HENGERES PRÓBATEST DIAMETRÁLIS HÚZÓSZILÁRDSÁGÁNAK VIZSGÁLATA INSTRON MECHANIKAI TESZTELŐ BERENDEZÉSSEN.	22
12. ÁBRA REAKTÍV POLIMER NANORÉSZCEKÉK (RPNP) NEMLINEÁRIS POLIMERIZÁCIÓJÁNAK REAKCIÓ SÉMÁJA.	23
13. ÁBRA V/O/V EMULZIÓ KÉPZŐDÉSE (FENT) ÉS NEMLINEÁRIS POLIMERIZÁCIÓ EMULZIÓBAN, LATEX RÉSZCEKÉK KELETKEZÉSE (LENT).	24
14. ÁBRA A HOZAM (% (M/M)) VÁLTOZÁSA A REAKCIÓIDŐ (PERC) FÜGGVÉNYÉBEN KÜLÖNBÖZŐ KOPOLIMER ÖSSZETÉTELEKNÉL.	25
15. ÁBRA ST-TMPTMA=5:5 KOPOLIMER (REAKCIÓIDŐ: 20 MIN) 1H NMR SPEKTRUMA VALAMINT A KOPOLIMER DIÁD STRUKTÚRÁJA.	26
16. ÁBRA ST:TMPTMA=5:5 KOPOLIMER NMR SPEKTRUMOK KÜLÖNBÖZŐ REAKCIÓIDŐKNÉL (A. 20 PERC; B. 40 PERC; C. 60 PERC; D. 90 PERC; E. 120 PERC; F. 240 PERC ÉS G. 480 PERC).	27
17. ÁBRA 1H NMR SPEKTRUMOK KÜLÖNBÖZŐ MONOMER ÖSSZETÉTELEKNÉL (A. ST/TMPTMA=9/1; B. 7/3; C. 5/5; D. 3/7; E. 1/9;) 120 PERC REAKCIÓIDŐNÉL.	28
18. ÁBRA ST-TMPTMA KOPOLIMER KOMPOZÍCIÓS DIAGRAMJA.	29
19. ÁBRA KÉT MONOMER ÖSSZEKAPCSOLÓDÁSÁVAL KIALAULT DIÁD SEMATIKUS SZERKEZETI ÁBRÁJA, MUTATVA A FUNKCIONALITÁST ÉS AZ ELÁGAZÁSI PONTOKAT, VALAMINT A FŐ- ÉS OLDALLÁNCOT.	30
20. ÁBRA MONOMEREK LIPOFILITÁSÁNAK VIZSGÁLATA. A.) SZONIKÁLÁS ELŐTT B.) SZONIKÁLÁS UTÁN. PH2O= 1 G/ML; PST=0,87 G/ML; PTMPTMA=1,12 G/ML.	32
21. ÁBRA KÜLÖNBÖZŐ MÓLARÁNYBAN SZINTETIZÁLT LATEX RÉSZCEKÉK MÉRETE ÉS MÉRETELOSZLÁSA.	33
22. ÁBRA A NANOCSEPPECSEKÉK VÁRHATÓ ÖSSZETÉTELE POLIMERIZÁCIÓ ELŐTT.	33
23. ÁBRA KÜLÖNBÖZŐ MÓLARÁNYBAN SZINTETIZÁLT POLIMER RÉSZCEKÉK MÉRETE ÉS MÉRETELOSZLÁSA.	34
24. ÁBRA KÜLÖNBÖZŐ MÓLARÁNYÚ ST/TMPTMA KOPOLIMEREK REPREZENTÁNS SEM FELTÉTELEI, VALAMIT A SEM FELVÉTELEK ALAPJÁN KÉSZÜLT MÉRETELOSZLÁS HISZTOGRAMOK (BAR 2,5 μM ÉS 10 μM).	36
25. ÁBRA POLIDISZPERZ RENDSZER BEMUTATÁSA A ST/TMPTMA=3/7 KOPOLIMER SEM FELVÉTELÉVEL (BAR: 2 μM).	36
26. ÁBRA ST/TMPTMA=5/5 MÓLARÁNYÚ KOPOLIMER KÜLÖNBÖZŐ KONCENTRÁCIÓJÚ TOLUOLOS OLDATAI.	37
27. ÁBRA A.) ST-TMPTMA KOPOLIMEREK 1 MG/ML KONCENTRÁCIÓJÚ TOLUOLOS DISZPERZIÓK KÜLÖNBÖZŐ MONOMER ÖSSZETÉTELLEL (1): ST/TMPTMA= 9/1; (2): ST/TMPTMA= 7/3; (3): ST/TMPTMA= 5/5; (4): ST/TMPTMA= 3/7; (5): ST/TMPTMA=1/9. B.) KOPOLIMEREK DISZPERZIÓS OLDATÁNAK TRANSMITTANCIÁS VIZSGÁLATA A MONOMEREK MÓLARÁNYÁNAK FÜGGVÉNYÉBEN.	37
28. ÁBRA MMA/TMPTMA=3/7 (A) ÉS MMA/TMPTMA=7/3 (B) KOPOLIMEREK 1H NMR SPEKTRUMA.....	38
29. ÁBRA MMA/TMPTMA=3/7 (A) ÉS MMA/TMPTMA=7/3 (B) MAKROMOLEKULÁK REPREZENTÁNS TEM FELVÉTELE ÉS A TEM FELVÉTELEK ALAPJÁN SZÁMOLT MÉRETELOSZLÁS DIAGRAMOK.	40

30. ÁBRA REFERENCIA GYANTA VALAMINT NCA (A.) ÉS NCB (B.) NANOKOMPOZITOK. NCA: MMA/TMPTMA=3/7 NANORÉSZECSKÉVEL MÓDOSÍTOTT GYANTA; NCB: MMA/TMPTMA=7/3 NANORÉSZECSKÉVEL MÓDOSÍTOTT GYANTA.....	40
31. ÁBRA BELSŐ ÉS HATÁRFELÜLETI RÉSEK KIALAKULÁSA. A NANORÉSZECSKÉK BELSEJÉBEN ÉS HATÁRFELÜLETÉN KIALAKULÓ RÉSEK, A FOGÁSZATI GYANTA ÁLTAL NEM KELLŐEN NEDVESÍTETT TERÜLETEKEN.....	41
32. ÁBRA FOGÁSZATI NANOKOMPOZITOK VISZKOZITÁSA (PA·S) A NANORÉSZECSKÉK FÜGGVÉNYÉBEN (% (M/M)). NCA: MMA/TMPTMA=3/7 NANORÉSZECSKÉVEL MÓDOSÍTOTT GYANTA; NCB: MMA/TMPTMA=7/3 NANORÉSZECSKÉVEL MÓDOSÍTOTT GYANTA. 0 % JELENTI A TÖLTETLEN REFERENCIA GYANTÁT.	42
33. ÁBRA SZERKEZETI VISZKOZITÁS MEGJELENÉSE 25 % (M/M) NANORÉSZECSCKE TÖLTÖTTSGNÉL. R5 MMA:TMPTMA=3:7 NANORÉSZECSKÉVEL TÖLTÖTT KOMPOZIT; R10 MMA:TMPTMA=7:3 NANORÉSZECSKÉVEL TÖLTÖTT KOMPOZIT.	43
34. ÁBRA ÁTLAG POLIMERIZÁCIÓS ZSUGORODÁS (% (V/V)) ÉRTÉKEK REFERENCIA GYANTA ÉS MMA/TMPTMA NANORÉSZECSKÉVEL TÖLTÖTT NANOKOMPOZITOK ESETÉN A NANORÉSZECSCKE MENNYISÉGE FÜGGVÉNYÉBEN (% (M/M)). NCA: MMA/TMPTMA=3/7 NANORÉSZECSKÉVEL MÓDOSÍTOTT GYANTA; NCB: MMA/TMPTMA=7/3 NANORÉSZECSKÉVEL MÓDOSÍTOTT GYANTA.	44
35. ÁBRA ÁTLAG POLIMERIZÁCIÓS ZSUGORODÁSI FESZÜLTSG (MPA) ÉRTÉKEK REFERENCIA ÉS MMA/TMPTMA NANORÉSZECSKÉVEL TÖLTÖTT NANOKOMPOZITOK ESETÉN A NANORÉSZECSCKE MENNYISÉGE FÜGGVÉNYÉBEN (% (M/M)). NCA: MMA/TMPTMA=3/7 NANORÉSZECSKÉVEL MÓDOSÍTOTT GYANTA; NCB: MMA/TMPTMA=7/3 NANORÉSZECSKÉVEL MÓDOSÍTOTT GYANTA.	46
36. ÁBRA ÁTLAG HAJLÍTÓSZILÁRDSÁG (MPA) ÉRTÉKEK REFERENCIA ÉS MMA/TMPTMA NANORÉSZECSKÉVEL TÖLTÖTT NANOKOMPOZITOK ESETÉN A NANORÉSZECSCKE MENNYISÉGE FÜGGVÉNYÉBEN (% (M/M)). NCA: MMA/TMPTMA=3/7 NANORÉSZECSKÉVEL MÓDOSÍTOTT GYANTA; NCB: MMA/TMPTMA=7/3 NANORÉSZECSKÉVEL MÓDOSÍTOTT GYANTA.....	48
37. ÁBRA ÁTLAG HAJLÍTÓSZILÁRDSÁGI MODULUSZ (MPA) ÉRTÉKEK REFERENCIA ÉS MMA/TMPTMA NANORÉSZECSKÉVEL TÖLTÖTT NANOKOMPOZITOK ESETÉN A NANORÉSZECSCKE MENNYISÉGE FÜGGVÉNYÉBEN (% (M/M)). NCA: MMA/TMPTMA=3/7 NANORÉSZECSKÉVEL MÓDOSÍTOTT GYANTA; NCB: MMA/TMPTMA=7/3 NANORÉSZECSKÉVEL MÓDOSÍTOTT GYANTA.....	49
38. ÁBRA R7 NANOKOMPOZIT (10 % (M/M) MMA:TMPTMA=7:3 KOPOLIMER) TÖRÉSI FELÜLETÉRŐL KÉSZÜLT SEM FELVÉTEL. .	51
39. ÁBRA ÁTLAG NYOMÓSZILÁRDSÁG (MPA) ÉRTÉKEK REFERENCIA ÉS MMA/TMPTMA NANORÉSZECSKÉVEL TÖLTÖTT NANOKOMPOZITOK ESETÉN A NANORÉSZECSCKE MENNYISÉGE FÜGGVÉNYÉBEN (% (M/M)). NCA: MMA/TMPTMA=3/7 NANORÉSZECSKÉVEL MÓDOSÍTOTT GYANTA; NCB: MMA/TMPTMA=7/3 NANORÉSZECSKÉVEL MÓDOSÍTOTT GYANTA.....	52
40. ÁBRA DIAMETRÁLIS HÚZÓSZILÁRDSÁGI TESZT SEMATIKUS PREZENTÁLÁSA AZ ÉRINTKEZÉSI FELÜLETEKEN KIALAKULÓ NYÍRÓFESZÜLTSGGEL. D- A PRÓBATEST ÁTMÉRŐJE; F-A VIZSGÁLAT SORÁN ALKALMAZOTT NYOMÓERŐ.	54
41. ÁBRA ÁTLAG DIAMETRÁLIS HÚZÓSZILÁRDSÁG (MPA) ÉRTÉKEK REFERENCIA ÉS MMA/TMPTMA NANORÉSZECSKÉVEL TÖLTÖTT NANOKOMPOZITOK ESETÉN A NANORÉSZECSCKE MENNYISÉGE FÜGGVÉNYÉBEN (% (M/M)). NCA: MMA/TMPTMA=3/7 NANORÉSZECSKÉVEL MÓDOSÍTOTT GYANTA; NCB: MMA/TMPTMA=7/3 NANORÉSZECSKÉVEL MÓDOSÍTOTT GYANTA.....	54

Táblázatok

1. TÁBLÁZAT A FOGÁSZATI NANOKOMPOZITOK ÖSSZETÉTELE ÉS AZONOSÍTÁSA.	15
2. TÁBLÁZAT A HOZAMOK ALAKULÁSA A MONOMEREK EGYMÁSHOZ VISZONYÍTOTT MÓLARÁNYÁNAK FÜGGVÉNYÉBEN (M1:M2=ST:TMPTMA). A REAKCIÓIDŐ 120 PERC VOLT.	25
3. TÁBLÁZAT ¹ H NMR CSÚCSOK ASSZIGNÁCIÓJA ST-TMPTMA KOPOLIMERBEN (ST/TMPTMA=5/5, REAKCIÓIDŐ 20 PERC).	26
4. TÁBLÁZAT KELEN-TÜDŐS MÓDSZERREL SZÁMOLT ST/TMPTMA KOPOLIMER ÖSSZETÉTEL 100 MONOMER EGYSÉGBŐL ÁLLÓ POLIMERLÁNCRÁ VONATKOZTATVA. P1-ST MÓLFRAKCIÓJA A KOPOLIMERBEN, P2-TMPTMA MÓLFRAKCIÓJA A KOPOLIMERBEN, NM1- ST MONOMEREK SZÁMA 100 MONOMER EGYSÉGRE VONATKOZTATVA, NM2- TMPTMA MONOMEREK SZÁMA 100 MONOMEREGYSÉGRE VONATKOZTATVA, F- VINIL FUNKCIONALITÁS, BRP- ELÁGAZÁSI PONT.	29
5. TÁBLÁZAT PENDANT VINIL FUNKCIONALITÁS (F) ÉS ELÁGAZÁSI PONTOK (BRP) KÍSÉRLETI ÉRTÉKEI ¹ H NMR INTEGRÁLOK ALAPJÁN ST- TMPTMA KOPOLIMEREKRE.	31
6. TÁBLÁZAT LIPOFILITÁS VIZSGÁLATHOZ KÉSZÍTETT ELEGYEK ÖSSZETÉTELE.	31
7. TÁBLÁZAT ¹ H NMR CSÚCSOK ASSZIGNÁCIÓJA MMA - TMPTMA KOPOLIMERBEN (T _R =120 PERC).	39
8. TÁBLÁZAT LEÍRÓ STATISZTIKA ÉS MANN-WHITNEY U ÉS Z TESZTEK EREDMÉNYEI A NANOKOMPOZITOK ÉS A REFERENCIA GYANTA POLIMERIZÁCIÓS ZSUGORODÁSÁNAK ÖSSZEHASONLÍTÁSA ALAPJÁN. SEM- MINTAÁTLAG STANDARD HIBÁJA, N-MINTAELEMSZÁM, SD-EMPIRIKUS SZÓRÁS.	45
9. TÁBLÁZAT LEÍRÓ STATISZTIKA ÉS MANN-WHITNEY U ÉS Z TESZTEK EREDMÉNYEI A NANOKOMPOZITOK ÉS A REFERENCIA GYANTA POLIMERIZÁCIÓS ZSUGORODÁSI FESZÜLTÉG ÖSSZEHASONLÍTÁSA ALAPJÁN. SEM- MINTAÁTLAG STANDARD HIBÁJA, N- MINTAELEMSZÁM, SD-EMPIRIKUS SZÓRÁS.	47
10. TÁBLÁZAT LEÍRÓ STATISZTIKA ÉS MANN-WHITNEY U ÉS Z TESZTEK EREDMÉNYEI A NANOKOMPOZITOK ÉS A REFERENCIA GYANTA HAJLÍTÓSZILÁRDSÁG (FS) ÉS HAJLÍTÓSZILÁRDSÁGI MODULUSZ (FM) ÖSSZEHASONLÍTÁSA ALAPJÁN. SEM- MINTAÁTLAG STANDARD HIBÁJA, N-MINTAELEMSZÁM, SD-EMPIRIKUS SZÓRÁS.	50
11. TÁBLÁZAT LEÍRÓ STATISZTIKA ÉS MANN-WHITNEY U ÉS Z TESZTEK EREDMÉNYEI A NANOKOMPOZITOK ÉS A REFERENCIA GYANTA NYOMÓSZILÁRDSÁG (CS) ÖSSZEHASONLÍTÁSA ALAPJÁN. SEM- MINTAÁTLAG STANDARD HIBÁJA, N-MINTAELEMSZÁM, SD- EMPIRIKUS SZÓRÁS.	53
12. TÁBLÁZAT LEÍRÓ STATISZTIKA ÉS MANN-WHITNEY U ÉS Z TESZTEK EREDMÉNYEI A NANOKOMPOZITOK ÉS A REFERENCIA GYANTA DIAMETRÁLIS HÚZÓSZILÁRDSÁG (DTS) ÖSSZEHASONLÍTÁSA ALAPJÁN. SEM- MINTAÁTLAG STANDARD HIBÁJA, N- MINTAELEMSZÁM, SD-EMPIRIKUS SZÓRÁS.	55

10. Irodalomjegyzék

- [1] Cramer NB, Stansbury JW, Bowman CN. Recent Advances and Developments in Composite Dental Restorative Materials. *J Dent Res* 2011;90:402-16.
- [2] Ferracane JL, Adey JD, Nakajima H, Okabe T. The Effect of Corrosion on Mercury Vaporization from Amalgams. *J Dent Res* 1995;74:102-.
- [3] Satterthwaite JD, Vogel K, Watts DC. Effect of resin-composite filler particle size and shape on shrinkage-strain. *Dent Mater* 2009;25:1612-5.
- [4] Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater* 1998;14:51-6.
- [5] Floyd CJE, Dickens SH. Network structure of bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent Mater* 2006;22:1143-9.
- [6] Elliott JE, Bowman CN. Monomer functionality and polymer network formation. *Macromolecules* 2001;34:4642-9.
- [7] Pfeifer CS, Shelton ZR, Braga RR, Windmoller D, Machado JC, Stansbury JW. Characterization of dimethacrylate polymeric networks: A study of the crosslinked structure formed by monomers used in dental composites. *Eur Polym J* 2011;47:162-70.
- [8] Watts DC. Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerised networks. *Dent Mater* 2005;21:27-35.
- [9] Oysaed H, Ruyter IE, Sjøvik Kleven IJ. Release of formaldehyde from dental composites. *J Dent Res* 1988;67:1289-94.
- [10] Yap AU, Lee HK, Sabapathy R. Release of methacrylic acid from dental composites. *Dent Mater* 2000;16:172-9.
- [11] Michelsen VB, Moe G, Strom MB, Jensen E, Lygre H. Quantitative analysis of TEGDMA and HEMA eluted into saliva from two dental composites by use of GC/MS and tailor-made internal standards. *Dent Mater* 2008;24:724-31.
- [12] Durner J, Obermaier J, Draenert M, Ilie N. Correlation of the degree of conversion with the amount of elutable substances in nano-hybrid dental composites. *Dent Mater* 2012;28:1146-53.
- [13] Goon AT, Bruze M, Zimerson E, Goh CL, Soo-Quee Koh D, Isaksson M. Screening for acrylate/methacrylate allergy in the baseline series: our experience in Sweden and Singapore. *Contact dermatitis* 2008;59:307-13.
- [14] Giachetti L, Scaminaci Russo D, Bambi C, Grandini R. A review of polymerization shrinkage stress: current techniques for posterior direct resin restorations. *The journal of contemporary dental practice* 2006;7:79-88.
- [15] Davidson CL, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives. *J Dent* 1997;25:435-40.
- [16] Condon JR, Ferracane JL. Reduced polymerization stress through non-bonded nanofiller particles. *Biomaterials* 2002;23:3807-15.
- [17] Szuromi E, Berka M, Borbely J. Preparation and analysis of cross-linking copolymers. *Macromolecules* 2000;33:3993-8.
- [18] Barb WG. Effect of nonterminal monomer units on the reactivity of polymeric free radicals. *J Polym Sci Pol Chem* 1953;11:117-26.
- [19] Ham GE. Some observations on the application of generalized copolymerization equations to several systems involving highly polar monomers. *J Polym Sci Pol Chem* 1961;54:1-15.
- [20] Ham GE. Tacticity as a problem in copolymerization: Influence of neighboring units on reactivity of growing chains. *J Polym Sci Pol Chem* 1962;61:9-17.
- [21] Seiner JA, Litt M. The Role of Monomer Charge-Transfer Complexes in Free Radical Copolymerization. I. Derivation of Terminal Complex Model Equations. *Macromolecules* 1971;4:308-11.
- [22] Mayo FR, Lewis FM. Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. *J Am Chem Soc* 1944;66:1594-601.
- [23] Kelen T, Tudos F. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method. *J Macromol Sci Part A- Chemistry* 1975;9:1-27.

- [24] Antonietti M, Bremser W, Schmidt M. Microgels - Model Polymers for the Cross-Linked State. *Macromolecules* 1990;23:3796-805.
- [25] Saunders BR, Vincent B. Microgel particles as model colloids: theory, properties and applications. *Adv Colloid Interfac* 1999;80:1-25.
- [26] 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. *Dent Mater* 2001;17:221-9.
- [27] Elliott JE, Bowman CN. Effect of primary cyclization on free radical polymerization kinetics: Modeling approach. *Macromolecules* 2002;35:7125-31.
- [28] Tobita H, Hamielec AE. Network Formation in Free Radical Polymerization *Integ Fundament Polym Sci Tech*—4 1990;4:33-42.
- [29] Graham NB, Hayes CMG. Microgels 1: Solution polymerization using vinyl monomers. *Macromol Symp* 1995;93:293-300.
- [30] Xie TU, Hamielec AE. Modelling free-radical copolymerization kinetics, 3. Molecular weight calculations for copolymers with crosslinking. *Macromol Theory Simul* 1993;2:777-803.
- [31] Uveges A, Szaloki M, Hartmann JF, Hegedus C, Borbely J. Synthesis of polymeric nanoparticles by cross-linking copolymerization. *Macromolecules* 2008;41:1223-8.
- [32] Antonietti M, Landfester K. Polyreactions in miniemulsions. *Prog Polym Sci* 2002;27:689-757.
- [33] Landfester K, Willert M, Antonietti M. Preparation of polymer particles in nonaqueous direct and inverse miniemulsions. *Macromolecules* 2000;33:2370-6.
- [34] Ellakwa A, Cho N, Lee IB. The effect of resin matrix composition on the polymerization shrinkage and rheological properties of experimental dental composites. *Dent Mater* 2007;23:1229-35.
- [35] Kilambi H, Cramer NB, Schneidewind LH, Shah P, Stansbury JW, Bowman CN. Evaluation of highly reactive mono-methacrylates as reactive diluents for BisGMA-based dental composites. *Dent Mater* 2009;25:33-8.
- [36] Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2002;23:1819-29.
- [37] Feilzer AJ, Dauvillier BS. Effect of TEGDMA/BisGMA ratio on stress development and viscoelastic properties of experimental two-paste composites. *J Dent Res* 2003;82:824-8.
- [38] Lee JH, Um CM, Lee IB. Rheological properties of resin composites according to variations in monomer and filler composition. *Dent Mater* 2006;22:515-26.
- [39] Beun S, Bailly C, Dabin A, Vreven J, Devaux J, Leloup G. Rheological properties of experimental Bis-GMA/TEGDMA flowable resin composites with various macrofiller/microfiller ratio. *Dent Mater* 2009;25:198-205.
- [40] Miao XL, Li YG, Zhang QH, Zhu MF, Wang HZ. Low shrinkage light curable dental nanocomposites using SiO₂ microspheres as fillers. *Mat Sci Eng C-Mater* 2012;32:2115-21.
- [41] Moraes RR, Garcia JW, Barros MD, Lewis SH, Pfeifer CS, Liu JC, et al. Control of polymerization shrinkage and stress in nanogel-modified monomer and composite materials. *Dent Mater* 2011;27:509-19.
- [42] Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. *Dent Mater* 2005;21:1150-7.
- [43] Ilie N, Hickel R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clin Oral Invest* 2009;13:427-38.
- [44] Sakaguchi RL, Peters MCRB, Nelson SR, Douglas WH, Poort HW. Effects of Polymerization Contraction in Composite Restorations. *J Dent* 1992;20:178-82.
- [45] Kim JG, Chung CM. Trifunctional methacrylate monomers and their photocured composites with reduced curing shrinkage, water sorption, and water solubility. *Biomaterials* 2003;24:3845-51.
- [46] Moszner N, Fischer UK, Angermann J, Rheinberger V. Bis-(acrylamide)s as new cross-linkers for resin-based composite restoratives. *Dent Mater* 2006;22:1157-62.
- [47] Chung CM, Kim JG, Kim MS, Kim KM, Kim KN. Development of a new photocurable composite resin with reduced curing shrinkage. *Dent Mater* 2002;18:174-8.
- [48] Ruttermann S, Dluzhevskaya I, Grosssteinbeck C, Raab WHM, Janda R. Impact of replacing Bis-GMA and TEGDMA by other commercially available monomers on the properties of resin-based composites. *Dent Mater* 2010;26:353-9.
- [49] Tavas MA, Watts DC. The Use of a Cone and Plate Viscometer for Determination of Flow

Properties of Unfilled Resins and Etching Gels. *J Oral Rehabil* 1989;16:185-92.

[50] Penn RW, Craig RG, Tesk JA. Diametral Tensile-Strength and Dental Composites. *Dent Mater* 1987;3:46-8.

[51] Peutzfeldt A, Asmussen E. The effect of postcuring on quantity of remaining double bonds, mechanical properties, and in vitro wear of two resin composites. *J Dent* 2000;28:447-52.

[52] Atai M, Pahlavan A, Moin N. Nano-porous thermally sintered nano silica as novel fillers for dental composites. *Dent Mater* 2012;28:133-45.

[53] Bresciani E, Barata Tde J, Fagundes TC, Adachi A, Terrin MM, Navarro MF. Compressive and diametral tensile strength of glass ionomer cements. *Journal of applied oral science : revista FOB* 2004;12:344-8.

[54] Matsumoto A, Murakami N, Aota H, Ikeda J, Capek I. Emulsion polymerization of lauryl methacrylate and its copolymerization with trimethylolpropane trimethacrylate. *Polymer* 1999;40:5687-90.

[55] Tauer K, Ali AMI, Yildiz U, Sedlak M. On the role of hydrophilicity and hydrophobicity in aqueous heterophase polymerization. *Polymer* 2005;46:1003-15.

[56] Kango S, Kaliba S, Celli A, Njuguna j, Habibi Y, Kumar R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites-A review. *Prog Polym Sci* 2013.

[57] Alster D, Feilzer AJ, Degee AJ, Mol A, Davidson CL. The Dependence of Shrinkage Stress Reduction on Porosity Concentration in Thin Resin Layers. *J Dent Res* 1992;71:1619-22.

[58] Feng L, Suh BI, Shortall AC. Formation of gaps at the filler-resin interface induced by polymerization contraction stress Gaps at the interface. *Dent Mater* 2010;26:719-29.

[59] Charton C, Falk V, Marchal P, Pla F, Colon P. Influence of Tg, viscosity and chemical structure of monomers on shrinkage stress in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Dent Mater* 2007;23:1447-59.

[60] Marchesi G, Breschi L, Antonioli F, Di Lenarda R, Ferracane J, Cadenaro M. Contraction stress of low-shrinkage composite materials assessed with different testing systems. *Dent Mater* 2010;26:947-53.

[61] Ilie N, Hickel R. Investigations on a methacrylate-based flowable composite based on the SDR (TM) technology. *Dent Mater* 2011;27:348-55.

[62] Zidan O, Asmussen E, Jorgensen KD. Tensile-Strength of Restorative Resins. *Scand J Dent Res* 1980;88:285-9.

[63] Zandinejad AA, Atai M, Pahlevan A. The effect of ceramic and porous filters on the mechanical properties of experimental dental composites. *Dent Mater* 2006;22:382-7.

[64] Schulze KA, Zaman AA, Soderholm KJM. Effect of filler fraction on strength, viscosity and porosity of experimental compomer materials. *J Dent* 2003;31:373-82.

[65] Palin WM, Fleming GJP, Burke JFT, Marquis PM, Randall RC. The reliability in flexural strength testing of a novel dental composite. *J Dent* 2003;31:549-57.

[66] Brosh T, Ganor Y, Belov I, Pilo R. Analysis of strength properties of light-cured resin composites. *Dent Mater* 1999;15:174-9.

[67] Alves LP, Pilla V, Murgo DOA, Munin E. Core-shell quantum dots tailor the fluorescence of dental resin composites. *J Dent* 2010;38:149-52.

[68] Moszner N, Hirt T. New polymer-chemical developments in clinical dental polymer materials: Enamel-dentin adhesives and restorative composites. *J Polym Sci Pol Chem* 2012;50:4369-402.

[69] Moszner N, Salz U. New developments of polymeric dental composites. *Prog Polym Sci* 2001;26:535-76.

Iktatószám: DEENKÉTK/343/2013.
Tételszám:
Tárgy: Ph.D. publikációs lista

Jelölt: Szalóki Melinda

Neptun kód: MFWJBH

Doktori Iskola: Fogorvostudományi Doktori Iskola

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. **Szalóki, M.**, Gáll, J., Bukovinszki, 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:2.505 (2012)
2. **Szalóki, M.**, Skribanek, R., Dudás, Z., Hartmann, J.F., Hegedűs, C., Borbély, J.: Preparation of reactive polymeric nanoparticles (RPNPs).
Colloid Polym. Sci. 286 (4), 435-444, 2008.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-007-1790-x>
IF:1.736



További Közlemények

3. Üveges, A., **Szalóki, M.**, Hartmann, J.F., Hegedűs, C., Borbély, J.: Synthesis of Polymeric Nanoparticles by Cross-Linking Copolymerization.
Macromolecules. 41 (4), 1223-1228, 2008.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma7021088>
IF:4.407

Összesített impakt faktor: 8.648

Összesített impakt faktor: (értekezés alapjául szolgáló közlemények esetén): 4.241

A DEENK Kenézy Élettudományi Könyvtár a Jelölt által a Publikációs Adatbázisba feltöltött adatok bibliográfiai és tudományometriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2013.10.28



További magyar nyelvű közlemények listája

Szalóki M., Bukovinszki K., Üveges A., Hegedűs C., Borbély J.: Fogászati kompozitok gyantájának módosítása reaktív polimer nanorészecskékkel.
Fogorv. Szle. 100(6), 307-312, 2007.

Szalóki M., Dudás Z., Borbély J., Hegedűs C.: Reaktív nanorészecskék előállítása emulziós polimerizációval.
Műanyag és Gumi. 42(8), 320-323, 2005.

Szalóki M., Bukovinszki K., Hegedűs C., Borbély J.: Mag-héj kolloid rendszerek előállítása emulziós polimerizációval.
Műanyag és Gumi. 40(8), 250-253, 2003.

Bukovinszki K., **Szalóki M.**, Hegedűs C., Borbély J.: Kompozitok alkalmazhatósága a fogászatban.
Műanyag és Gumi. 40(8), 254-257, 2003.

A PhD értekezés témájához kapcsolódó idézhető kongresszusi absztraktok listája

Szalóki M., Gáll, J., Bukovinszki, K., Borbély, J., Hegedűs, C.: Effect of nano-sized prepolymers to resin matrix of dental composite.
J. Dent. Res. 90 (B), 0023, 2011.

Szalóki M., Borbély J., Hegedűs C.: Influence of polymeric nanoparticles to resin matrix of dental composites.
J. Dent. Res. 89 (B), 138507, 2010.

Szalóki M., Hegedűs C.: Influence of polymeric nanoparticles to resin matrix of dental composites.
Acta Physiol. Hung. 97(1), 137-138, 2010.

Szalóki M., Daróczi L., Hartmann J.F., Hegedűs C., Borbély J.: Preparation of Reactive Polymeric Nanoparticles (RPNPs).
In: NSTI Nanotechnology Conference: technical proceedings, 2007 (4). Ed.: Nano Science and Technology Institute, Nano Science and Technology Institute, Cambridge, MA, USA, 309-312, 2007.

Üveges A., Bukovinszki K., **Szalóki M.**, Hegedűs C., Borbély J.: Nanocomposites for Restorative Dentistry.
In: Technical proceedings of the 2007 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show: NSTI Nanotech 2007, Santa Clara, May 20-24. 2007. Vol.2. NSTI, Cambridge, Mass., 717-720, 2007.

Szalóki M., Scribanek R., Hartmann J.F., Hegedűs C., Borbély J.: Preparation of Reactive Polymeric Nanoparticles.
Polymer. Materials. 94(1), 783-784, 2006.

Üveges A., Bukovinszki K., **Szalóki M.**, Hegedűs C., Borbely J.: Reactive Polymer Nanoparticles for Restoration Materials in Dentistry.
J. Dent. Res. 85, 0299, 2006.

A PhD értekezés témájához nem kapcsolódó idézhető kongresszusi absztraktok listája

Szalóki M., Vitályos G., Hárfalvi J., Hegedűs C.: Binding of leachable components of polymethyl methacrylate (PMMA) and peptide on modified SPR chip.
IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2013. (accepted)

Hegedűs C., Kökényesi S., Burunkova J., Daróczi L., **Szalóki M.**: Determining the plasmonic effect in gold/acrylic polymer composites.
J. Dent. Res. 92 (A), 1905, 2013.

Vitályos G., **Szalóki M.**, Hársfalvi J., Hegedűs C.: Binding of oligopeptide to polymethyl methacrylate surface.
J. Dent. Res. 91 (B), 3210, 2012.

A PhD értekezés témájához kapcsolódó konferencia részvételek

A PhD értekezés témájához kapcsolódó előadások listája:

1. **Szalóki Melinda**, Dr. Borbély János: Mag-héj makromolekuláris kolloid rendszerek előállítása emulziós polimerizációval; IX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, Románia (2003)
2. **Magdolna Bodnar**, **Melinda Szaloki**, Adrienn Veres, Imre Borok, Janos Borbely: Synthesis of polymeric nanoparticles; 2nd European Student Conference on Physical, Organic and Polymer Chemistry, Vienna, Austria (2004)
3. **Janos Borbely**, **Melinda Szaloki**, John F. Hartmann, Csaba Hegedus: Preparation of reactive polymeric nanoparticles; The 231st ACS National Meeting, Atlanta, GA, USA (2006)
4. **Melinda Szaloki**, Zsolt Dudas, John F. Hartmann, Janos Borbely: Preparation of Reactive Polymeric Nanoparticles (RPNPs) in emulsion; 9th Conference on Colloid Chemistry, Siófok, Hungary (2007)
5. **Szalóki Melinda**, Borbély János: Polimer kompozitok előállítása fogászati alkalmazásra; VIII. Téli iskola, Balatonfüred, Magyarország (2008)
6. Katalin Bukovinszki, **Melinda Szalóki**, Andrea Uveges, Zsolt Dudas, John F. Hartmann, Csaba Hegedus, **Janos Borbely**: Nano-sized organofillers for restorative dentistry; 235th ACS National Meeting, New Orleans, USA (2008)
7. **Melinda Szaloki**, Janos Borbely, **Csaba Hegedus**: Influence of polymeric nanoparticles to resin matrix of dental composites; 88th General Session & Exhibition of the IADR, Barcelona, Spain (2010)

PhD értekezés témájához kapcsolódó posztterek listája:

8. **Szalóki Melinda**, Skribanek Róbert, Dr. Borbély János: Oldószermentes polimer filmek előállítás; IX. Szemcseméret-analitikai, Környezetvédelmi és Portechnológiai Nemzetközi Szimpózium, Balatonfüred, Magyarország (2004)
9. **Melinda Szaloki**, Janos Borbely: Synthesis of reactive nanoparticles; 2nd European Student Conference on Physical, Organic and Polymer Chemistry, Vienna, Austria (2004)
10. **Melinda Szaloki**, Csaba Hegedus, Janos Borbely: Reactive crosslinked nanoparticles; International Symposium on Polymer Conetworks, Gels and Membranes, Budapest, Hungary (2005)
11. Andrea Uveges, Katalin Bukovinszki, **Melinda Szaloki**, Csaba Hegedus, Janos Borbely: Reactive Polymer Nanoparticles for Restoration Materilas in Dentistry; IADR Pan European Federation, Dublin, Ireland (2006)
12. **Melinda Szaloki**, Lajos Daroczi, John F. Hartmann, Janos Borbely: Preparation of reactive polymeric nanoparticles (RPNPs); NSTI Nanotechnology Conference, Nanotech, Santa Clara, California, USA (2007)
13. Andrea Uveges, Katalin Bukovinszki, **Melinda Szaloki**, Csaba Hegedus, Janos Borbely: Nanocomposites for restorative dentistry; NSTI Nanotechnology Conference, Nanotech, Santa Clara, California, USA (2007)
14. **Melinda Szaloki**, Zsolt Dudas, J. F. Hartmann, Janos Borbely: Preparation of reactive polymeric nanoparticles (RPNPs) in emulsion; European Polymer Congress (EPF), Portoroz, Slovenia (2007)
15. Katalin Bukovinszki, Andrea Uveges, **Melinda Szaloki**, Janos Borbely, Csaba Hegedus: The influence of reactive polymeric nanoparticles on physical properties of dental resin; European Polymer Congress (EPF), Portoroz, Slovenia (2007)
16. Katalin Bukovinszki, Andrea Uveges, **Melinda Szaloki**, Janos Borbely, Csaba Hegedus: The influence of reactive polymeric nanoparticles on physical properties of dental resin; 9th Conference on Colloid Chemistry, Siófok, Hungary (2007)
17. **Melinda Szaloki**, Andrea Uveges, Katalin Bukovinszki, Csaba Hegedus, Janos Borbely: Nano-sized Organofillers for Restorative Dentistry; Polymer Networks Group Conference, Larnaca, Cyprus, (2008)
18. **Szaloki Melinda**, Hegedüs Csaba: Polimer nanorészecskék hatása a fogászati kompozitok gyanta fázisának mechanikai tulajdonságaira; Magyar Élettani Társaság LXXIII. Vándorgyűlése Budapest, Magyarország (2009)
19. **Melinda Szaloki**, Jozsef Gall, Katalin Bukovinszki, Janos Borbely, Csaba Hegedus: Effect of nano-sized prepolymers to resin matrix of dental composite; 45th Meeting of the Continental European Division of the International Association of Dental Research (CED-IADR) with Scandinavian Division (NOF), Budapest, Hungary (2011)

A PhD értekezés témájától független konferencia részvételek:

20. **Szalóki Melinda**, Dr. Borbély János: Makromolekulás nanorendszerek előállítása környezetbarát filmképzők céljára; Mechanoplast konferencia, Gyula, (2005); előadás
21. Géza Vitályos, **Melinda Szalóki**, Jolán Hársfalvi, Csaba Hegedus: Binding of oligopeptide to polymethyl methacrylate surface; IADR General Session, Iguacu Falls, Brazil, (2012); előadás
22. Julia A. Burunkova, K.B. Mazanov, V.G. Bulgakova, I.Yu. Denisyuk, **M. Szaloki**, S. Kokenyesi: TiO₂-Acrylate Nanocomposite Elaborated by UV-Curing with Tanable Properties; Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2012) Lviv, Ukraine (2012); poszter
23. **Melinda Szalóki**, Géza Vitályos, Jolán Hársfalvi, Csaba Hegedus: Binding of leachable components of polymethyl methacrylate (PMMA) and peptide on modofied SPR chip; 2nd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes (ic-cmtp2) Miskolc-Lillafüred, Hungary (2012); előadás

11. Tárgyszavak

Reaktív polimer nanorészecske, emulziós polimerizáció, nanokompozit, erősített fogászati gyanta, térhálós prepolimer.

12. Keywords

Reactive polymeric nanoparticle, emulsion polymerization, nanocomposite, reinforced dental resin, crosslinked prepolymer.

13. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani, Hegedűs Csaba Professor Úrnak témavezetői munkájáért, szellemi iránymutatásáért, a kutató munkám feltételeinek biztosításáért, valamint hogy a kongresszusi részvételekkel, szakmai fejlődésemet segítette. Külön köszönöm, Márton Ildikó Professor Asszonynak, a Fogorvostudományi Doktori Iskola vezetőjének, aki a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0024 jelű, „A Debreceni Egyetem tudományos képzési műhelyeinek támogatása” című projekt terhére, támogatta a doktorjelölti ösztöndíj pályázatomat. Köszönet illeti Borbély János Egyetemi Docens Urat, a polimer szintézis szakmai felügyeletéért és hasznos tanácsaiért. Köszönöm Bányai István Professor Úrnak, aki a reológiai mérőműszert a rendelkezésemre bocsátotta, valamint Dr. Gáll József Egyetemi Docensnek a statisztikai kiértékelések elvégzéséért. Köszönetem fejezem ki Daróczi Lajos Adjunktus Úrnak, aki az elektronmikroszkópos felvételeket készítette a mintáimról. Hálával tartozom minden volt és jelenlegi kollégámnak, Keczánné Dr. Üveges Andreának, Dr. Bodnár Magdolnának, [†]Borók Imrének a reológia világának megismertetéséért, Denyicska Ildikó és Szatmári Mihály vegyésztechnikusoknak a szintézises munkákban nyújtott segítségükért, valamint Bakó József kollégámnak, a munkám során fellépő problémák megoldásában. Köszönöm, Rózsáné Lukács Júlia vegyésztechnikusnak a nyomószilárdsági mérések, valamint Balla Sára vegyésztechnikusnak az NMR mérések kivitelezésében nyújtott önzetlen segítségét.

Köszönettel tartozom szüleimnek, hogy mindig mindenben támogattak és a tanulmányaim elvégzéséhez biztos háttérrel nyújtottak számomra. Végül, de nem utolsó sorban köszönetemet szeretném kifejezni páromnak, Gyülvéshi Zoltán Istvánnak, a végtelen türelméért, segítségéért és támogatásáért.

Vizsgálatainkat a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0024 és a TÁMOP-4.2.1B-09/1/KONV-2010-0007 projektek támogatták. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.



MAGYARORSZÁG MEGÚJUL



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.