



## Povzetek projekta Po kreativni poti do znanja 2017 – 2020, 3. odpiranje, za namen objave in predstavitve na spletni strani sklada

### 1. Polni naslov projekta: Inovativni materiali iz akrilatnih monomerov za dentalne aplikacije

- V katero področje na prvi klasifikacijski ravni KLASIUS-P-16 se uvršča projekt glede na vsebinsko zasnovo (neustrezno področje izbrišite):

05 - Naravoslovje, matematika in statistika

### 2. V sodelovanju z:

Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

ASDENTAL trgovina, storitve d.o.o.

### 3. Besedilo:

- Opredelite problem, ki se je razreševal tekom izvajanja projekta

Dentalni materiali predstavljajo veliko in hkrati zelo pomembno področje pri izdelavi medicinskih pripomočkov. Pri sestavi dentalnih materialov sodelujejo skoraj vsa večja področja materialov, ki jih poznamo. Tako je za dentalne materiale značilno, da so lahko sestavljeni iz polimerov, kovin in zlitin, keramike in kompozitov. Dentalni materiali se poleg kemijske sestave razlikujejo tudi po svojih lastnostih. Nekateri so toplotni prevodniki, spet drugi so izolatorji. Lahko so elastični ali krhki, ki se lahko zelo hitro zlomijo. Za dentalne materiale je značilno, da so praviloma daljše časovno obdobje prisotni v ustni votlini, kjer morajo prenesti različne dejavnike okolja kot so: temperaturne spremembe, pogoste in velike spremembe v kislosti ter obremenitve žvečilnih sil. Materiali morajo tem vplivom zadovoljivo kljubovati, biti elektrokemično in dimenzionalno stabilni ter ne smejo spremeniti barve.

V dentalnih materialih predstavljajo vedno večji pomen kompoziti. Zaradi njihovih dobrih lastnosti se njihova uporaba v dentalni medicini povečuje. Uporabljamo jih za mostičke, krone, zalivke ipd. Poleg dobrih estetičnih lastnosti se kompoziti kemično vežejo naravnost na zob. Trenutno so v uporabi materiali, ki imajo prevelik koeficient skrčka, kar ustvarja napetosti med kompozitom in zobom in s tem neugodne razmere širjenja zobnih bolezni.

Običajno polimerne kompozite sestavljajo organska matica, anorganski delci in vezivno sredstvo. S spreminjanjem pogojev (izbiro monomerov, deležev monomerov, vrsto in deležev anorganskih delcev,...) vplivamo na mehanske lastnosti kompozitov, torej na krčenje in žilavost.

V okviru PKP projekta smo razvijali inovativne materiale iz akrilatnih monomerov za različne dentalne aplikacije, kot na primer kompozitne materiale primerne za zobne krone in zalivke ter za 3D tiskanje. Polimerizacijo smo inducirali z različnimi viri UV svetlobe in tako ugotavljali kateri vir svetlobe je najprimernejši za aplikacije v dentalni medicini. Sintetizirane materiale smo okarakterizirali s FTIR spektroskopijo, elementno analizo, porozimetrijo in z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Materiali so bili mehansko zelo stabilni. V nekaterih primerih smo imeli težave z doseganjem homogenosti.

- Opišite potek reševanja problema oz. kratek povzetek projekta

#### **1. Sinteza polimernih materialov**

Polimerne materiale smo sintetizirali z uporabo različnih tehnik. V okviru projekta smo se poslužili

proste verižne radikalne polimerizacije in tiol-en klik polimerizacije. Kot fotoiniciatorje smo uporabili Irgacure 819, Irgacure 784 in H-Nu 470, kot vir svetlobe pa UV komoro, dnevno svetlobo in svetlobo modrih led lučk. Glede na medij smo izvajali fotopolimerizacijo v masi in raztopini ter fotopolimerizacijo kontinuirne faze emulzije z visokim deležem notranje faze (HIP emulzije). Takšni materiali imajo širok spekter uporabe, kot npr. za separacijske procese, kot katalizatorji različnih reakcij, kot nosilci v biomedicini itd.

V okviru projekta »AKRIDENT«, smo sintetizirali materiale iz različnih monomerov v obliki monolitov, npr:

o poli(glicidil metakrilat-ko-etilenglikol dimetakrilat) ali poli(GMA-ko-EGDMA),

o poli(glicidil metakrilat) ali poli(GMA),

o poli(etilenglikol dimetakrilat) ali poli(EGDMA),

o poli(metil metakrilat) ali poli(MMA),

o poli(bisfenol A-glicidil metakrilat) ali poli(BisGMA),

o poli(bisfenol A-glicidil metakrilat-ko-metil metakrilat) ali poli(BisGMA-ko-MMA)

o poli(BisGMA-ko-TT) in

o kompozitne materiale na osnovi BisGMA z dodanim komercialno siliko (z velikostjo delcev 63 µm) in v laboratoriju zdrobljenim in presejanim steklom (z velikostjo delcev med 71 µm).

## **2. Funkcionalizacija poli(GMA) materialov z amini**

Polimerni material, ki ima v svoji verigi epoksi skupine, lahko naknadno funkcionaliziramo in tako modificiramo lastnosti polimerov. V okviru projekta smo izvedli reakcijo aminolize (nukleofilno substitucijo) epoksi skupine z 1,6-diaminoktanom oz. s tris aminom. V ta namen smo določeno maso polimera zatehtali v bučko in mu dodali 20 vol% 1,6-diaminoktana ali tris amina v THF. Reakcijsko zmes smo nato zamašili z zamaškom in pustili, da je nukleofilna reakcija potekala pri sobni temperaturi brez mehanskega mešanja. Po 24 urah smo polimera filtrirali in sprali 5 x z 10 mL THF, 5 x z 10 mL deionizirane vode, 5 x z 10 mL raztopine etanol/voda (50 vol%/50 vol%) in z dietiletom. Funkcionalizirane vzorce smo nato posušili na zraku in pred karakterizacijo še v vakuumskem sušilniku..

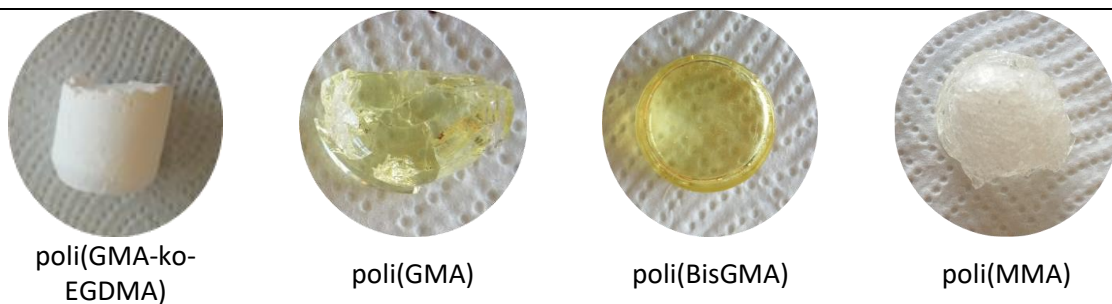
## **3. Karakterizacija poroznih polimernih materialov**

Polimerne materiale okarakteriziramo z uporabo različnih metod in opreme, kar je odvisno od podatkov, ki jih potrebujemo o materialu. V okviru projekta smo polimerne materiale okarakterizirali na naslednje načine:

1. z elementnim analizatorjem: s to analizo smo določili delež ogljika, vodika, dušika in žvepla v polimernih materialih
2. s FTIR spektrofotometrom: s to analizo smo določili kemijsko sestavo poroznih materialov in na tak način potrdili vključenost monomerov v polimerno verigo
3. z vrstičnim elektronskim mikroskopom: s to metodo smo preverili morfologijo materialov
4. s porozimetrom: s to analizo smo določili BET specifično površino polimernim materialom

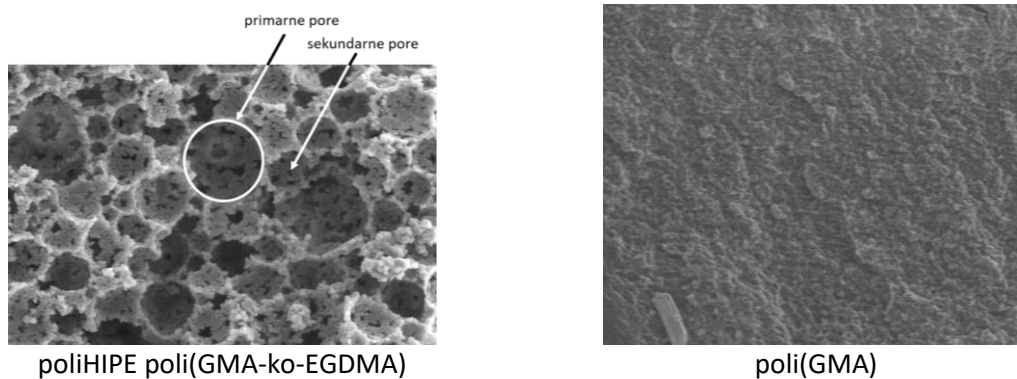
- Navedite in opišite rezultate projekta ter njihov doprinos k družbeni koristnosti

Sintetizirali smo polimerne materiale na osnovi različnih monomerov, kot so glicidil metakrilat, metil metakrilat, bisfenol A-glicidil metakrilat in pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropionat), ki smo jih zamrežili z uporabo zamreževala, kot je etilen glikol dimetakrilat. Uspešno smo sintetizirali monolitne materiale s polimerizacijo kontinuirne faze emulzij z visokim deležem notranje faze (HIP emulzije) in s polimerizacijo v masi. Uspešno sintetizirani monolitni materiali so bili trdni in stabilni, z gladkimi površinami in brez zračnih mehurčkov v primeru GMA in BisGMA, oz. trdni in z zračnimi mehurčki v primeru MMA. S čiščenjem v organskih topilih in sušenjem na zraku in vakuumskem sušilniku so se monoliti nekoliko skrčili. Monoliti pripravljene iz HIP emulzij so bili bele barve (slika 1; skrajno levo), monoliti pripravljene s polimerizacijo v masi so bili transparentni in sicer brezbarvni v primeru MMA ali rumeno obarvani v primeru GMA oz. BisGMA (slika 1).



Slika1: Poli(GMA-ko-EGDMA) monoliti.

Polimere poli(GMA-ko-EGDMA), poli(MMA), poli(GMA) in poli(BisGMA) monolite smo okarakterizirali s porozimetrom. BET specifična površina polimera pripravljene s polimerizacijo HIP emulzije je znašala med 1.5 in 2.5 m<sup>2</sup>/g (odvisno od reakcijskih pogojev), medtem ko je BET specifična površina za polimere pripravljene s polimerizacijo v masi znašala med 0.5 in 0.7 m<sup>2</sup>/g. Z vrstičnim elektronskim mikroskopom smo opazovali morfologijo polimerov pripravljenih s polimerizacijo kontinuirne faze HIP emulzije (poliHIPE materiali; Slika 2; levo) in s polimerizacijo v masi (Slika 2; desno). Kot je razvidno iz SEM posnetkov imajo poliHIPE materiali porozno strukturo s primarnimi porami, ki so med seboj povezane z manjšimi sekundarnimi porami, morfologija polimerov pripravljenih s polimerizacijo v masi pa ne izraža posebne morfologije.



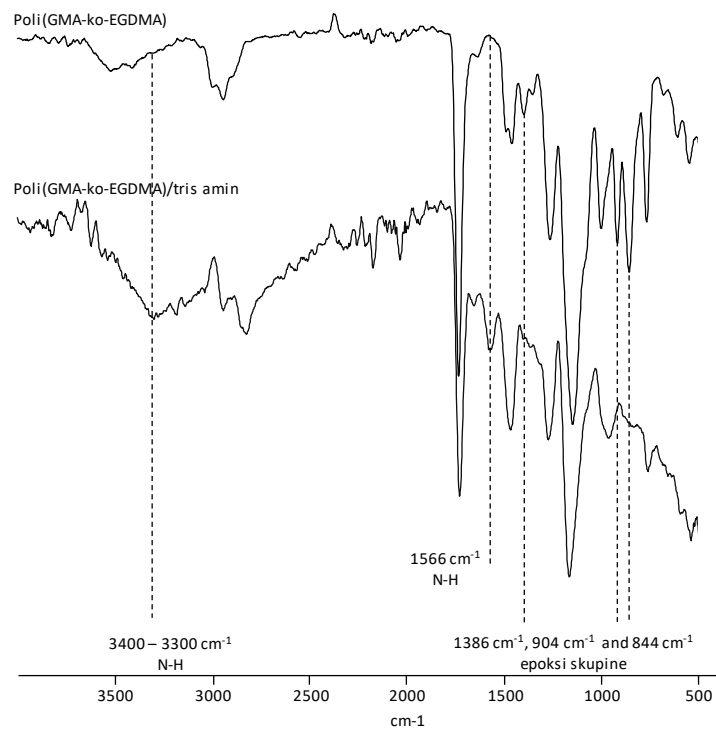
Slika2: SEM posnetki

Poli(GMA-ko-EGDMA) monolit smo funkcionalizirali 24 ur s tris aminom v THF pri sobni temperaturi brez mešanja. Po funkcionalizaciji smo material spirali s topili, da smo odstranili nezreagirani amin. Učinkovitost funkcionalizacije smo spremljali z elementno analizo. Rezultati so podani v tabeli 1.

Tabela 1. Odstotek dušika v poli(GMA-ko-EGDMA) materialu.

vzorec	mol%	N [%]			
		EA analiza		izračunano	
		%	mmol/g	%	mmol/g
poli(GMA-ko-EGDMA) / tris amin	5	12.4	8.9	19.2	13.7

Rezultati kažejo na to, da je bila funkcionalizacija uspešna. Na polimerni material smo uspeli vezati 8.9 mmol/g dušika. Funkcionalizacijo poli(GMA-ko-EGDMA) smo spremljali tudi s FTIR spektroskopijo. Na FTIR spektru nefunkcionaliziranega vzorca (poli(GMA-ko-EGDMA)) lahko vidimo pri 1386 cm<sup>-1</sup>, 904 cm<sup>-1</sup> in 844 cm<sup>-1</sup> značilne signale za epoksi skupino, kar potrjuje vključitev GMA v polimerno verigo. V primeru funkcionaliziranega poli(GMA-ko-EGDMA) s tris aminom lahko vidimo, da so ti signali izginili, pojavili pa so se novi signali značilni za NH vibracije in sicer med 3400 cm<sup>-1</sup> in 3300 cm<sup>-1</sup> in pri 1566 cm<sup>-1</sup> (slika 3).



Slika3: FTIR spekter.

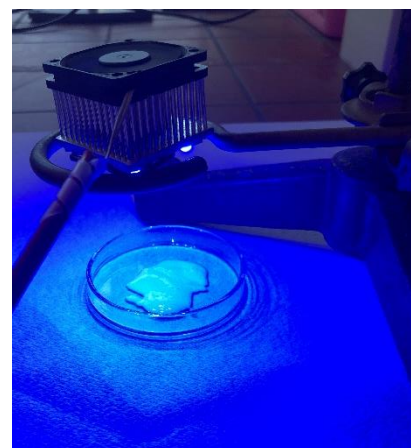
Sintetizirali smo tudi kompozite. V ta namen smo uporabili kot monomer BisGMA, kot polnilo pa komercialno siliko z velikostjo delcev 63  $\mu\text{m}$  in v laboratoriju zdrobljeno steklo z velikostjo delcev med 71 in 75  $\mu\text{m}$ . Preučevali smo vpliv razmerij med monomerom in polnilom, vpliv količine in vrste disperznega sredstva ter vpliv topila na sintezo kompozita. V kolikor smo imeli v reakcijski zmesi več polnila kakor monomera, se polnilo ni homogeno razporedilo in se je posedalo na dno. Boljši rezultati so bili z razmerjem monomer:polnilo med 1:1 in 1:0.25. V vseh primerih smo kot končni produkt dobili zelo trdne materiale, ki se med polimerizacijo niso skrčili. Najprimernejše disperzno sredstvo je disperbyk 118. Optimalna koncentracija uporabljenega disperznega sredstva pa je 20 ut.%. V kolikor smo dodali k reakcijski zmesi topilo, je v notranjosti monomerna mešanica ostala nespolimerizirana. Polimerizacijo smo inducirali z UV svetlobo v UV komori, kjer je lahko polimerizirala tudi debelejša plast. Nasprotno pa modra svetloba led lučk omogoča polimerizacijo le izredno tankih plasti monomerne mešanice.

#### 4. Priloge: Slikovno gradivo

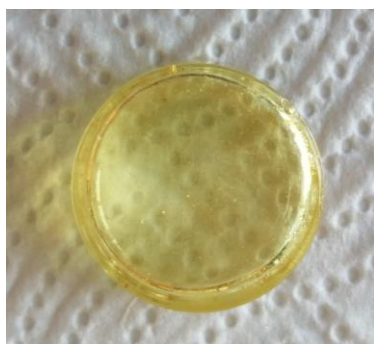
Študenti pri delu:



Fotopolimerizacija v UV komori in z modrimi led lučkami:



Produkti:



poli(BisGMA)



kompozit poli(BisGMA)

ASDENTAL D.O.O.:

