

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Pavle M. Spasojević

**MODIFIKACIJA
POLI(METIL METAKRILATNIH)
MATERIJALA ZA BAZE ZUBNIH
PROTEZA DIESTRIMA ITAKONSKE
KISELINE**

doktorska disertacija

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Pavle M. Spasojević

**MODIFICATION OF
POLY(METHYL METHACRYLATE)
DENTURE BASE MATERIALS WITH
DIESTERS OF ITACONIC ACID**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

Mentor:

Dr Sava Veličković, docent, TMF

Članovi komisije:

Dr Nevenka Bošković-Vragolović, vanr.prof., TMF

Dr Milorad Zrilić, docent, TMF

Dr Jaroslava Budinski-Simendić, red. prof., Tehnološki fakultet Novi Sad

Dr Dragoslav Stamenković, red. prof., Stomatološki fakultet Beograd

Datum odbrane: _____

*Zahvaljujem se
docentu dr Savi Veličkovidu na podršci,
korisnim savetima i sugestijama
u svim fazama izrade ove disertacije
i celokupnom doprinosu mom radu.*

*Neizmerno hvala i
prof. dr Nevenki Bošković-Vragolović,
prof. dr Miloradu Zriliću,
prof. dr Jaroslavi Budinski-Simendić
i prof. dr Dragoslavu Stamenkoviću
za ogromno i nesebično zalaganje
tokom izrade ove doktorske disertacije koje je
omogućilo da disertacija poprimi konačan oblik.*

*Zahvalnost dugujem i kolegama i diplomcima
koji su mi pomagali tokom izrade.*

*Najveću zahvalnost dugujem onima koji sve
vreme stoje uz mene – mojoj porodici i prijateljima*

*Posebnu zahvalnost dugujem mojoj supruzi
Maji čiji osmesi ulepšavaju svaki moj dan.*

*Modifikacija poli(metil metakrilatnih) materijala za baze zubnih
proteza diestrima itakonske kiseline*

REZIME

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti modifikacije komercijalnih dvokomponentnih sistema za dobijanje materijala za bazu proteza dodavanjem estara itakonske kiseline u tečnu komponentu sistema, radi dobijanja materijala većeg stepena biokompatibilnosti.

U prvom delu ovog rada izvršena je karakterizacija tri sistema za dobijanje baza proteze (Biocryl, Poli Hot i Futura Basic Hot) i ispitan je uticaj veličine zrna i raspodele veličina zrna čvrste komponente sistema koja se sastoji od PMMA praha. Komercijalni sistem za bazu proteza se sastoji od čvrste i tečne komponente. Tečna komponenta sadrži monomer metil metakrilat i umreživač nejčešće etilenglikol-dimetakrilat (EGDM) dok se čvrsta komponenta sastoji od praha PMMA i inicijatora, najčešće di-benzoil peroksida (DBO). Proteze sa dobijaju mešanjem čvrste i tečne komponente u odnosu 2:1 i polimerizacijom pri odabranom temperaturnom režimu. Ispitan je uticaj veličine zrna i raspodele veličina zrna čvrste komponente sistema na apsorpciju vode i mehaničke karakteristike gotovog proizvoda radi određivanja najpovoljnijeg komercijalnog sistema. Kao optimalni komercijalni sistem pokazao se Byocril koji poseduje najužu raspodelu veličina zrna čvrste komponente i srednju prečnik zrna od 55 μm .

U drugom delu ovog rada izvršena je modifikacija komercijalnog sistema za bazu proteza dimetil itakonatom, dibutil itakonatom i ditetrahidrofurfuril itakonatom (2,5 - 10 masenih % itakonata). Ispitan je uticaj tipa i količine itakonata na: apsorpciju tečnosti (voda i smeša etanol/voda), količinu zaostalog monomera, termičke, dinamičko-mehaničke i mehaničke karakteristike (tvrdoća, žilavost, napon pri kidanju) sintetisanih materijala. Takođe je ispitan i uticaj ubrzanog starenja na mehanička svojstva sintetisanih materijala. Utvrđeno je da dodatak itakonata u sastav komercijalnih sistema za dobijanje baze proteza značajno smanjuje količinu zaostalog metil metakrilata što materijal čini niže toksičnim i biokompatibilnijim. Kao najoptimalniji uzorak pokazao se materijal modifikovan sa 2,5 masena % dimetil itakonata. Činjenica

da za dobijanje itakonske kiseline nije potrebno koristiti petrohemijske izvore sirovina predstavlja veliku prednost u odnosu na akrilnu i metakrilnu kiselinu i njihove derivate.

U trećem delu rada ispitan je uticaj izotermalne mikrotalasne polimerizacije komercijalnih sistema za dobijanje materijala za bazu proteza na aplikativne osobine materijala. Nađeno je da uzorci sintetisani izotermalnom mikrotalasnom polimerizacijom imaju bolja aplikativna svojstva od uzoraka sintetisanih konvencionalnom polimerizacijom.

Ključne reči: materijali za bazu proteza, itakonati, zaostali monomer, mikrotalasno polje

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: Hemijska tehnologija

UDK broj: 678.744:616.314-089.28

Modification of poly(methyl methacrylate) denture base materials with diesters of itaconic acid

Abstract

The aim of this work is to examine the possibility of modification of commercial denture base materials with itaconic acid esters, in order to obtain a higher degree of material biocompatibility.

In the first part of this work characterization of three commercial materials was carried out. The effect of bead size and bead size distribution of prepolymer powder onto water absorption and mechanical characteristics of the end product in order to determine the optimal commercial material for the further course of study. The Byocril that has the narrowest bead size distribution and mean bead diameter of 55 μm is found to be the optimal commercial material.

In the second part of this work modification of commercial PMMA denture base material with dimethyl itaconate, di-n-butyl itaconate and ditetrahydrofurfuryl itaconate (2.5 to 10 wt%) was carried out. The effect of the itaconate content on the absorption of fluids (water and a mixture of ethanol/water), the residual monomer content, thermal, dynamic-mechanical and mechanical properties (hardness, toughness, stress at break) was investigated. The effect of the accelerated aging on the mechanical properties of synthesized materials was also investigated. It was found that the addition of itaconate in the denture base materials formulation significantly reduces the amount of residual methyl methacrylate, which makes the material less toxic. The optimal sample was found to be the material modified with 2.5 wt% of dimethyl itaconate.

In the third part of this work, the influence of isothermal microwave polymerization on the applicative properties of denture base materials was investigated. It was found that the samples synthesized under isothermal microwave field have better application properties compared to the samples synthesized by conventional polymerization.

Key words: denture base materials, itaconates, residual monomer, microwave field

Scientific field: Chemistry and Chemical technology

Scientific field of interest: Chemical technology

UDK number: 678.744:616.314-089.28

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO.....	5
2.1 Kratka istorija materijala za bazu zubnih proteza	6
2.2 PMMA materijali za bazu zubnih proteza.....	9
2.2.1 Biološki efekat zaostalog monomera	12
2.2.1.1 Izluživanje zaostalog monomera.....	12
2.2.1.2 Hipersenzitivnost oralnog tkiva prema MMA	13
Slika 2.2 Upala sluznice oralnog tkiva nakon uklanjanja proteze.....	14
2.2.2 Apsorpcija tečnosti PMMA materijala za bazu zubnih proteza	14
2.2.2.1 Apsorpcija vode	17
2.2.2.2 Apsorpcija smeše etanol/voda.....	18
2.2.3 Mehaničke karakteristike PMMA materijala za bazu zubnih proteza.....	20
2.2.4 Dinamičko mehaničke karakteristike PMMA materijala za bazu proteze	22
2.2.5 Starenje materijala za bazu zubnih proteza	24
2.3 Svojstva i primena itakonske kiseline	26
2.3.1 Polimeri na bazi itakonske kiseline	27
2.4 Mikrotalasna polimerizacija.....	29
2.4.1 Karakteristike mikrotalasnog zračenja	29
2.4.2 Mikrotalasno zagrevanje	31
2.4.3 Primena mikrotalasa u stomatologiji.....	32
2.5 Određivanje kinetičkih parametara reakcije polimerizacije kod dobijanja PMMA materijala za bazu zubnih proteza	34
2.5.1 Metode za procenu kinetičkog modela.....	34
2.5.1.1 Metoda stacionarne brzine	34
2.5.1.2 Metoda model fittinga.....	35
2.5.1.3 Fridmanova metoda	40
2.5.2 Određivanje energije aktivacije.....	41
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	42
3.1 Materijali	43
3.3 Analiza komercijalnih PMMA sistema za bazu zubnih proteza.....	45
3.2.1 Analiza čvrste komponente	45
3.2.2 Analiza tečne komponente	46
3.3 Sinteza PMMA materijala za bazu zubnih proteza modifikovanih itakonatima	47

3.4 Karakterizacija PMMA materijala za bazu zubnih proteza modifikovanih itakonatima	48
3.4.1 Određivanje količine zaostalog monomera	48
3.4.2 Apsorpcija vode i smeše etanol-voda	50
3.4.3 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC).....	51
3.4.4 Dinamičko-mehanička analiza (DMA)	52
3.4.5 Ispitivanje mehaničkih svojstava zatezanjem.....	52
3.4.6 Tvrdća	53
3.4.7 Žilavost po Charpy-u.....	53
3.4.8 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	54
3.4.9 Ubrzano starenje.....	55
4. REZULTATI I DISKUSIJA	56
4.1 Analiza svojstava komercijalnih sistema za dobijanje materijala za bazu zubnih proteza ...	57
4.1.1. Svojstva čvrste komponente.....	57
4.1.2. Analiza tečne komponente	58
4.1.3. Bubljenje u vodi za PMMA prahova iz komercijalnih sistema za dobijanje materijala za proteze	59
4.1.4. Mehanička svojstva materijala dobijenih korišćenjem različitih komercijalnih sistema.....	61
4.2 Karakterisanje sintetisanih PMMA materijala za bazu zubnih proteza dobijenih dodavanjem estara itakonske kiseline u komercijalne sisteme za dobijanje materijala za zubne proteze.....	63
4.2.1 FTIR analiza sintetisanih uzoraka	63
4.2.2 Morfologija sintetisanih uzoraka.....	65
4.2.3 Sadržaj zaostalog monomera.....	66
4.2.4 Apsorpcija tečnosti.....	68
4.2.4.1 Apsorpcija vode	68
4.2.4.2 Apsorpcija smeše etanol/voda.....	78
4.2.5 Termičke karakteristike sintetisanih materijala.....	82
4.2.6 Dinamičko-mehaničke karakteristike sintetisanih materijala.....	83
4.2.7 Mehaničke karakteristike sintetisanih materijala.....	85
4.2.8 Starenje materijala.....	88
4.3 Izotermna mikrotalasna polimerizacija	92
4.3.1 Određivanje kinetičkih parametara polimerizacije PMMA materijala za bazu zubnih proteza u termalnom i mikrotalasnom polju.....	92
4.3.2 Aplikativne karakteristike materijala za bazu proteza sintetisanih mikrotalasnom polimerizacijom.....	108
5. ZAKLJUČCI	113

6. LITERATURA.....	117
7. Biografija autora.....	131
8. Izjava o autorstvu.....	132
9. Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije.....	133
10. Izjava o korišćenju.....	134

1. UVOD

Materijali za bazu proteza na bazi poli(metil metakrilata) (PMMA), u dentalnoj industriji, se koriste više od pedeset godina. Poli(metil metakrilat) ima široku primenu zbog svojih dobrih karakteristika biokompatibilnosti, stabilnosti, dobre obradljivosti i odličnih estetskih osobina. PMMA sistem za bazu proteza se sastoji od čvrste i tečne komponente. Tečna komponenta sadrži monomer metil metakrilat i umreživač, najčešće etilenglikol-dimetakrilat dok se čvrsta komponenta sastoji od praška PMMA poli(metil metakrilata) i inicijatora, najčešće di-benzoil peroksida (DBO). Proteze se dobijaju mešanjem čvrste i tečne komponente u odnosu 2:1 i polimerizacijom u odabranom temperaturnom režimu.

Uprkos svojim kvalitetima PMMA materijali za bazu proteza imaju i svojih nedostataka, među kojima su najizraženije zaostali monomer u protezi, slabije mehaničke osobine kao i visoka tendencija ka apsorpciji vode. Najveći nedostatak predstavlja monomer zaostao u protezi nakon polimerizacije. Monomer je toksičan i ima iritantno dejstvo na oralno tkivo. Monomer se u ustima ne ponaša kao hemijski agens, već može da igra ulogu antigena, izazivajući različite alergijske reakcije kod kojih su upala sluznice i svrab glavni simptomi. Difuzijom zaostalog monomera iz proteze nastaju pore koje dodatno narušavaju mehaničku stabilnost i čine pogodno tlo za rast raznih mikroorganizama.

Predmet ovog rada je ispitivanje mogućnosti modifikacije sirovinskog sastava nekih tipova komercijalnih sistema za dobijanje PMMA materijala za bazu proteza di-estrima itakonske kiseline. Itakonska kiselina privlači sve veću pažnju naučne javnosti zbog mogućnosti dobijanja iz nepetrohemijjskih obnovljivih izvora što je čini zanimljivom za različite primene u industriji sa aspekta zaštite životne sredine. Pored toga što se dobija iz nepetrohemijjskih izvora, itakonska kiselina je zanimljiva jer se razlikuje od metakrilne kiseline time što ima još jednu karboksilnu grupu i zbog toga je odlična zamena za metakrilate. Zbog svoje velike strukturne sličnosti itakonati se veoma lako kopolimerizuju sa metakrilatima. Di-estri itakonske kiseline imaju potencijal da u potpunosti zamene metakrilate kao biokompatibilni materijali jer imaju nekoliko stotina puta manju toksičnost od metakrilata. Prednost polimera na bazi itakonske kiseline ogleda se i u prisustvu dve karboksilne grupe na monomeru, koje se mogu obe

funkcionalizovati, a može se funkcionalizovati samo jedna tako da se dobije polimer sa karboksilnom grupom i nekom drugom grupom, koje su potpuno pravilno raspoređene na lancu. Kod akrilnih i metakrilnih polimera to je moguće postići jedino kopolimerizacijom, a izuzetno je teško postići pravilnost koja se može porediti sa pravilnošću koja postoji kod itakonskih polimera.

Povećana biokompatibilnost je veoma značajan, ali ne i dovoljan uslov za praktičnu primenu materijala. Da bi novi materijal zaživeo i u praksi potrebno je ispitati i optimizovati sledeće karakteristike: apsorpciju tečnosti (voda i smeša etanol/voda), količinu zaostalog monomera, termičku stabilnost, dinamičko-mehaničke karakteristike, tvrdoću, žilavost, napon pri kidanju, istežanje pri kidanju kao i otpornost materijala na starenje.

Glavna mana i razlog retke primene itakonata za dobijanje materijala za proteze je veoma mala brzina polimerizacije. Jedan od načina povećanja brzine polimerizacije je korišćenje mikrotalasnog zagrevanja umesto konvencionalnog zagrevanja (vodeno kupatilo). Upotreba mikrotalasnog zračenja, kao alternativnog izvora toplote se sve više primenjuje u organskoj hemiji. Prednost izvođenja sinteza u mikrotalasnopolju se ogleda u mogućnosti izvođenja reakcije uz kontrolisano grejanje i pod velikim pritiskom (kada je uređaj opremljen određenom opremom). Pored toga, direktno grejanje molekula pod dejstvom mikrotalasnog zračenja dovodi do veoma brzog i homogenog grejanja koje rezultira smanjenju sporednih reakcija i povećanju prinosa. Poznato je da mikrotalasi mogu da povećaju brzinu polimerizacije i do nekoliko hiljada puta, međutim pri konvencionalnoj mikrotalasnopolimerizaciji često dođe do pregrevanja materijala i ključanja monomera usled čega nastaju mikro pore u materijalu koje značajno narušavaju mehaničke karakteristike. Pored narušavanja mehaničkih karakteristika pore predstavljaju odlično mesto za razvoj raznih mikroorganizama. Da bi se izbegao fenomen pregrevanja i ključanja monomera, cilj ovog rada je bio da se ispita mogućnost polimerizacije komercijalnih PMMA sistema za bazu zubnih proteza izotermalnim mikrotalasnopolimerizacijom. Utvrdiće se kinetički parametri izotermalne mikrotalasnopolimerizacije kao i energija aktivacije. Na osnovu mehaničkih osobina kao i apsorpcije vode uzoraka dobijenih mikrotalasnopolimerizacijom potvrdila bi se

možnosti uvođenja izotermalne mikrotalasne polimerizacije kao nove metode za izradu proteza.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 Kratka istorija materijala za bazu zubnih proteza

Primena sintetskih materijala kao materijala za bazu zubih proteza je počela pre 150 godina¹. Do početka 19-og veka zubne proteze su se pravile od drveta, kosti, slonovače, metala i metalnih legura². Ovi materijali su birani jer su veoma rasprostranjeni u prirodi i, osim nekih metala i metalnih legura, veoma jeftini³. Ipak proteze napravljene od tih materijala nisu imale zadovoljavajuće karakteristike. Drvene proteze bi vremenom propadale pod uticajem sredine u usnoj duplji neki metali i metalne legure su se pokazali nestabilnim, kao npr. srebro³, dok se aluminijum nije koristio jer se povezivao sa Alchajmerovom bolešću⁴. Napredak u pronalaženju novih materijala za izradu zubnih proteza je bio veoma spor sve dok krajem 18-og veka de Chemant⁵ nije uveo porcelan kao novi material. Porcelan je veoma stabilan u oralnom okruženju i ima dobra svojstva apsorpcije vode, dimenzione stabilnosti i tvrdoće³. Velika krtost porcelana je ograničavala njegovu upotrebu³. Ubrzani razvoj sintetskih materijala za bazu zubnih proteza je počeo sredinom 19-og veka kada je Charles Goodyear 1839 godine otkrio process vulkanizacije⁶, koji predstavlja umrežavanje kaučuka (poliizoprena) sumpornim mostovima⁷ čime se dobija guma. Guma je počela da se primenjuje kao materijal za zubne proteze od 1855. godine⁸. U odnosu na prethodne materijale guma poseduje bolje karakteristike i pruža veći komfor pri korišćenju. Ipak, pacijenti su ubrzo otkrili da tokom upotrebe guma biva kontaminirana pljuvačkom i produktima varenja hrane i da usled toga poprima čudan miris i ukus^{1,2}. Potraga za novim materijalima je nastavljena. Hyatt je napravio prvi material koji se oblikovao u kalupu. Materijal je napravljen od nitrata celuloze¹. Da bi mogao da se oblikuje, sadržao je 30 % kamfora kao plastifikatora, međutim miris i ukus kamfora je smetao mnogim pacijentima². Glavni nedostaci celuloznih materijala su bili nestabilnost boje pri izradi proteze, dimenziona nestabilnost, veliki afinitet ka apsorpciji vode i zapaljivost¹. Pokušane su razne modifikacije da bi se ovi nedostaci uklonili ali nije došlo do velikog pomaka pa je razvoj novih sintetskih materijala nastavljen. Skoro 40 godina kasnije Bakeland je sintetisao novi plastični materijal na bazi fenolformaldehida, poznat kao „bakelit“, a 1924 godine Stryker je napravio materijal za bazu zubne proteze od ove termoočvršćavajuće smole^{2,9}. Smola se dobija reakcijom kondenzacije fenola i

formaldehida uz eliminaciju vode¹⁰. Proteze napravljene od ovih smola su posedovale odlične estetske karakteristike ali su bile veoma krte¹¹. Karakteristike su takođe jako zavisile od procesnih uslova, naime, ukoliko proces polimerizacije pri izradi proteze nije doveden do kraja dolazilo je do promena dimenzije proteze, a ukoliko je vreme polimerizacije bilo suviše dugo javljale su se promene boje proteze i čvrstoća materijala je opadala². Osam godina kasnije na tržištu su se pojavili materijali na bazi kopolimera vinil hlorida i vinil acetate². Proces izrade proteza na bazi ovog kopolimera je temperaturno veoma osetljiv. Na nižim temperaturama nisu se eliminisali zaostali naponi nastali tokom kalupljenja pod povišenim pritiskom, dok je na višim temperaturama dolazilo do kalcinacije gipsanih kalupa¹. Smole sintetisane reakcijom glicerina i anhidrida ftalne kiseline su takođe korišćene kao materijali za bazu zubne proteze ali je sam postupak izrade proteza bio veoma dug i komplikovan².

Usled mnogo nedostataka vezanih za proces izrade i u toku upotrebe proteza bilo je neophodno naći novi, savršeniji materijal. Krajem tridesetih godina dvadesetog veka poli(metil metakrilat) (PMMA) je počeo da se primenjuje kao materijal za bazu zubne proteze¹². Ovaj takozvani akrilni materijal (akrilat) ima velike prednosti u odnosu na druge dentalne materijale i to: odlične optičke i estetske karakteristike, hemijsku i dimenzionu stabilnost u oralnoj okolini kao i kratak i jednostavan način izrade¹³. Osnovni nedostaci PMMA materijala za bazu proteza su niska žilavost, visoki zamor materijala¹⁴ i neizbežno prisustvo zaostalog monomera¹⁵. Pored materijala za bazu proteza akrilati se koriste i za izradu veštačkih zuba, individualne kašike, obturatura i epiteza¹⁶.

Razvoj epoksidnih smola za primenu u stomaologiji je započet 1935. godine. Epoksidne smole imaju karakteristike malog skupljanja pri polimerizaciji, dobre adhezije za metal kao i visoke vrednosti tvrdoće i čvrstoće¹⁵. Ipak, ovi materijali apsorbuju velike količine vode što utiče na dimenzionu nestabilnost i izaziva iritaciju oralnog tkiva^{9,12}. Od 1940 godine vršena su istraživanja i na primeni polistirena, raznih najlona i polikarbonata². Prednosti ovih materijala u odnosu na PMMA su: bolje karakteristike materijala pri zatezanju, veća žilavost, manje skupljanje pri polimerizaciji, niža apsorpcija vode i niža cena izrade materijala. Ovi materijali su, ipak,

posedovali određene nedostatke koji su onemogućavali njihovu praktičnu primenu^{1,12,17}. Najlon se najčešće koristi u tekstilnoj industriji dok je početkom pedesetih godina dvadesetog veka počeo da se primenjuje kao materijal za bazu zubne proteze¹⁸, jer poseduje dobru žilavost, hemijsku stabilnost i lakši je od PMMA^{17,19}. Glavni razlog zašto najlon nije našao širu primenu kao materijal za bazu proteza je slaba hemijska veza između najlona i veštačkog zuba kao i blago skupljanje pri polimerizaciji. Usled ovih nedostataka, u toku upotrebe, dolazi do odvajanja veštačkog zuba od proteze²⁰. Takođe, uočeno je obezbojavanje proteze i povećana apsorpcija vode¹⁵. Polistiren je polimer koji se široko primenjuje usled lakoće oblikovanja i niske cene¹, ali polistiren ima lošije mehaničke karakteristike (tvrdoća i žilavost) od PMMA¹². Mehaničke karakteristike su veoma bitne za primenu materijala za bazu zubne proteze pa su isprobani neki načini za njihovo poboljšanje, kao na primer kopolimerizacija metil metakrilata sa akrilonitrilom¹² čime su se dobili materijali čije su mehaničke karakteristike slične PMMA¹². Drugi način je sinteza tzv. visokočvrstog polistiren i akrilonitril-butadien-stiren terpolimera²¹. Ovi rigidni materijali imaju veliku žilavost, ne skupljaju se i ne apsorbuju vodu u toku upotrebe¹², ali pucanje proteza napravljenih od ovih materijala je bilo veoma često, najverovatnije usled zaostalih napona nastalih tokom procesa injekcionog brizgajna²². Polikarbonati su prvi put počeli da se primenjuju u Nemačkoj kao materijali za bazu zubnih proteza. Ovi materijali slabo apsorbuju vodu i malo se skupljaju pri izradi proteze¹², imaju dobru dimenzionu stabilnost, veliku zateznu čvrstoću i modul elastičnosti, visoku otpornost na abraziju, dobru stabilnost boje¹ i superiornu žilavost u odnosu na druge dentalne materijale (čak deset puta veću od akrilata¹⁵). Glavna mana polikarbonata je komplikovani proces izrade. Pregrevanje materijala u toku injekcionog brizganja je izazivalo obezbojavanje dok nedovoljno zagrevanje je dovodilo do povećanja viskoznosti materijala i nemogućnosti dobrog oblikovanja¹.

Prelazak sa prirodnih na sintetske materijale za bazu zubnih proteza je doneo mnogo prednosti. U periodu od 1840-1960 su viđena mnoga poboljšanja svojstva dentalnih materijala, ipak neki nedostaci još uvek postoje pa će se razvoj novih materijala za bazu zubnih proteza nastaviti i u budućnosti.

2.2 PMMA materijali za bazu zubnih proteza

Jedan od osnovnih zahteva materijala za bazu proteza je da budu biološki prihvatljivi tj. da su kompatibilni sa oralnim tkivom (da su netoksični za tkivo i organizam čoveka, da ne uzrokuju imunološke reakcije i da nisu potencijalno kancerogeni). Ovi biološki zahtevi se sprovode i proveravaju kroz odgovarajuće biološke testove. Pored toga, dentalni materijali za izradu baze proteze treba da poseduju i sledeće karakteristike :

1. dobra mehanička svojstva (veliku čvrstoću, odgovarajuću tvrdoću i otpornost na abraziju)
2. odgovarajuću hemijsku stabilnost (da su nerastvorni i da imaju malu apsorpciju tečnosti)
3. povoljna fizička svojstva (mala gustina, mala termička provodljivost i dimenzionau stabilnost u oralnim tečnostima i van usne duplje)
4. postojanost boje i oblika
5. fizički izgled najbliži tkivu koje zamenjuju
6. sposobnost da dobro vezuju veštačke zube
7. mogućnost lake obrade i repariranja.

Ovi zahtevi su precizno definisani standardom ISO 20795-1:2008²³, uz sve potrebne numeričke vrednosti.

Akrilni materijali zadovoljavaju većinu od gore navedenih karakteristika pa usled toga čine 98% svih materijala za izradu baze zubne proteze^{24,25}. Namenjeni pre svega za bazu proteze, akrilni materijali našli su i drugu primenu u stomatologiji, kao na primer za izradu veštačkih zuba, individualne kašike, obturatura i epiteza itd.²⁶. Na slici 2.1 je prikazana proteza i pomoćni most izrađeni od PMMA materijala za bazu proteza. Pored primene u stomatologiji akrilni materijali se široko primenjuju kao koštani cementi^{27,28}. Polimerizacija dentalnih sistema je lančana reakcija koja započinje raspadanjem molekula inicijatora (najčešće dibenzoil peroksida). U zavisnosti od načina iniciranja polimerizacija se deli na konvencionalnu (inicijator se razlaže usled povišene temperature)²⁹, hemijsku (inicijator se razlaže dejstvom aktivatora najčešće dimetil-p-toluidin-a)³⁰, svetlosnu (inicijator se razlaže dejstvom UV zraka)³¹ i mikrotalasnu (do

razlaganja dolazi pod uticajem mikrotalasne energije)^{32,33}. Konverzija monomera u polimer se odvija kroz fazu propagacije, dok se u fazi terminacije završava rast makroradikala.



Slika 2.1 Izgled zubne proteze i pomoćnog mosta napravljenih od PMMA materijala za bazu proteza.

Bez obzira na polimerizacioni metod, konverzija monomera ne ide do kraja pa se stoga u materijalu uvek javlja određena količina zaostalog (neizreagovalog) monomera³⁴. Konverzijom monomera u polimer dolazi do skupljanja materijala. U slučaju polimerizacije metil-metakrilata (MMA) to skupljanje iznosi 21.1 %. Ovako veliko skupljanje pri polimerizaciji se prevazilazi prethodnim mešanjem praha polimetilmetakrilata (PMMA) sa monomerom MMA, čime se skupljanje redukuje³⁵. Komercijalni akrilatni sistemi za izradu baze proteze se isporučuju kao dvokomponentni (sastoje od tečnosti i praha).

Tečnost se sastoji od:

- **Monomera** – Akrilati na bazi metil-metakrilata, i pored određenih mana, su najzastupljeniji i čine 95 % svih akrilnih materijala³⁶. Metil-metakrilat je bistra, bezbojna tečnost, oštrog mirisa, lako isparljiva na sobnoj temperaturi, temperature ključanja od 100,8 °C i gustine od 0,945 g/cm³ na 20 °C. Zbog pojedinih nedostataka metil-metakrilata, u poslednje vreme se intenzivno razvijaju novi monomeri. Najviše uspeha imaju monomeri na bazi dimetakrilata koji se sastoje od monomera visokog viskoziteta najčešće 2,2-bis[p-(2'-hidroksi-3'-metakriloksipropoksi)fenilen]propan-a (Bis-GMA) i monomera niskog viskoziteta kao na primer trietilenglikol dimetakrilat (TEGDMA) ili 1,6-bis-

(metakriloksi-2-etoksikarbonilamino)-2,4,4-trimetilheksan-a (UDMA)^{37,38}. Mešanjem ovih monomera se reguliše viskozitet smeše tako da ona bude pogodna za oblikovanje. Pored već pomenutih vršena su ispitivanja sa 4-metakriloksibenzojevom kiselinom (MBA), 4-dietilaminobenzil metakrilat (DEABM)³⁹, metil metakrilatni dendrimeri⁴⁰, fenilkarbonat metakrilat⁴¹, cikloalifatične dikarboksilne kiseline dimetakrilata (EPCDMA)⁴², etil cianoakrilat⁴³, izoforon uretandimetakrilat (IP-UDMA)⁴⁴. Međutim, adekvatna zamena metil-metakrilatu do danas nije pronađena.

- **Umreživača** - Najviše je zastupljen etilen-glikol-dimetakrilat (EGDMA) mada se koristi i tetraetilen-glikol-dimetakrilat (TEGDMA) kao i polietilen-glikol-dimetakrilat (PEGDMA)⁴⁵. Kao komonomer u sastav preparata ulazi samo u pojedinim slučajevima kada je potrebno dobiti krajnji proizvod bolje čvrstoće i tvrdoće.
- **Inhibitora polimerizacije** - Najčešće se za sprečavanje tj. inhibiranje nepoželjne polimerizacije monomera koristi hidrohionon. Hidrohionon reaguje sa slobodnim radikalima koji mogu nastati u periodu skladištenja monomera. Stvaranje slobodnih radikala se sprečava držanjem tečnosti u tamnim, staklenim flašicama i izbegavanjem dugotrajnog izlaganja vidljivoj i ultravioletnoj svetlosti. Blago zamućena i nešto viskozija tečnost je znak da je monomer počeo da polimerizuje i stoga nije više za upotrebu.
- **Aktivatora** – On se nalazi u smešama predviđenim za tzv. hladnu polimerizaciju tj. polimerizaciju na sobnoj temperaturi (plombe, koštani cementi itd...). Nalazi se u količini od 0,5 do 1,5 % i najčešće se koristi dimetil-p-toluidin (DMT), mada se zbog njegove velike toksičnosti stalno razvijaju novi amino aktivatori^{46,47,48,49}.

Prah se sastoji od:

- **Polimera** - Polimer (PMMA) čine zrna sfernog ili bisernog oblika, veličine od 0,02 do 0,2 mm. Veličina zrna je jedan od faktora koji utiče na “radno vreme” preparata (vreme u kome je materijal pogodan za oblikovanje). Krupnija zrna utiču na produženje “radnog vremena” dok sitnija zrna vode ka skraćanju

“radnog vremena“. Veličina i raspodela veličina zrna takođe utiču na mehanička svojstva završnog proizvoda^{50,51}.

- **Inicijatora** - Benzoil-peroksid (BPO), $(C_6H_5CO)_2O_2$, je beo prah karakterističnog mirisa. Njegova molekulska masa je 242,22 g/mol, temperatura topljenja 105 °C. Rastvara se u etanolu, etru i hloroformu. Jako je oksidaciono sredstvo koje se pri zagrevanju raspada na slobodne radikale i inicira polimerizaciju. Benzoil-peroksid se raspada na radikale i dejstvom aktivatora, a od sadržaja BPO u polimernom prahu kao i od odnosa BPO/aktivator (kod hladno polimerizujućih smeša) zavise radno vreme kao i osobine materijala^{52,53}.

2.2.1 Biološki efekat zaostalog monomera

Postoje mnogi izveštaji o alergijskim nadražajima oralne sluznice kod pacijenata koji koriste proteze napravljene od akrilnih materijala. Prema Ali et al.⁵⁴ osnovni simptomi su upala sluznice, edem, svrab ili bol gde akrilatna ploča naleže na sluznicu. Nekoliko autora je pokazalo da je metil metakrilat uzrok tih alergijskih reakcija oralnog tkiva⁵⁴⁻⁵⁷. Isti autori su pronašli da nakon precesa izrade u protezi ostane nešto neproreagovalog monomera tzv. zaostali monomer. Nakon postavljanja proteze u usnu šupljinu dolazi do izluživanja zaostalog monomera koji stupa u kontakt sa oralnom sluznicom i izaziva alergijske reakcije⁵⁸⁻⁶².

2.2.1.1 Izluživanje zaostalog monomera

Velika pažnja je posvećena istraživanju difuzije zaostalog monomera iz akrilnih proteza. Nekoliko autora⁶²⁻⁶⁵ je ispitalo difuziju zaostalog monomera kod toplopolimerizovanih i hladnopolimerizovanih uzoraka različitih oblika i dimenzija. Nakon polimerizacije ispitivana je količina zaostalog monomera kao i njegova difuzija u vodi ili veštačkoj pljuvački na različitim temperaturama. Nađeno je da je količina zaostalog monomera koji izdifunduje proporcionalna početnoj količini zaostalog monomera u protezi tako da, veća količina zaostalog monomera izdifunduje iz hladnopolimerizovanih u odnosu na toplopolimerizovane materijale. Utvrđeno je i da je

koncentracija zaostalog monomera u medijumu (voda ili veštačka pljuvača) najveća u prvih nekoliko dana a zatim opada i postaje konstantna.

Stafford et al.⁶³ je pronašao da najveći deo zaostalog monomera izdifunduje u vodu u prvih nekoliko dana i da koncentracija postane konstantna nakon dve nedelje. Na brzinu difuzije utiče gustina umreženja, dimenzije i oblik uzorka, završna obrada i poliranje kao i koncentracija zaostalog monomera u uzorku. Postoje i druge studije koje ispituju difuziju zaostalog monomera u odgovarajućem medijumu^{58,60,61,65-67}. Sve studije su potvrdile da najveća količina zaostalog monomera izdifunduje iz hladnopolimerizovanih a najmanja iz toplopolimerizovanih uzoraka. Tsuchiya et al.⁶⁶ i Vallittu et al.⁵⁸ su otkrili da temperatura medijuma utiče na količinu izluženog zaostalog monomera tako što sa povećanjem temperature raste i količina izluženog zaostalog monomera. Autori su pretpostavili da sa povećanjem temperature raste brzina difuzije zaostalog monomera. Koda⁶¹ je pronašao da veća količina zaostalog monomera izdifunduje u veštačku pljuvačku na nižim pH vrednostima (4 u odnosu na 6.8) ali nije našao objašnjenje za to.

Neki autori su ispitivali difuziju zaostalog monomera u dužem vremenskom periodu^{64,68}. Nađeno je da se koncentracija zaostalog monomera smanjuje tokom vremena i da posle dužeg perioda upotrebe najveća količina zaostalog monomera izdifunduje. Preko 70 % studija je utvrdilo da se količina zaostalog monomera u protezi smanjuje u periodu upotrebe od 1.5 do 3 godine⁶⁴, ipak određene količine zaostalog monomera su detektovane i nakon upotrebe od 17 godina⁶⁸, što je objašnjeno ravnotežom između reakcija polimerizacije i depolimerizacije⁶⁹. Lung je otkrio da je, usled ravnoteže reakcija polimerizacije i depolimerizacije, minimalna količina MMA od 0,24 masena % uvek prisutna u PMMA.

2.2.1.2 Hipersenzitivnost oralnog tkiva prema MMA

Rastvorljivost MMA u oralnim tečnostima je veoma mala i nema kliničkog značaja⁷⁰. Monomer se u ustima ne ponaša kao hemijski agens, već može da igra ulogu antigena, izazivajući različite alergijske reakcije^{54-57,71-76} kod kojih su upala sluznice i

svrab glavni simptomi. Giunta i Zablotsky⁷¹ su utvrdili da je alergijski kontaktni stomatitis tip takozvane "kasne alergijske reakcije" sledećih karakteristika:

- a) pacijent je bio prethodno izložen alergenu;
- b) alergijska reakcija izaziva crvenilo;
- c) alergijska reakcija nestaje nakon uklanjanja alergena;
- d) ukoliko pacijent biva ponovo izložen alergenu na istom mestu, alergijska reakcija se ponovo javlja;
- e) test flasterom na taj materijal je pozitivan.



Slika 2.2 Upala sluznice oralnog tkiva nakon uklanjanja proteze

2.2.2 Apsorpcija tečnosti PMMA materijala za bazu zubnih proteza

U toku upotrebe proteze upijaju vodu i razne druge oralne fluide. Apsorbovanjem u polimerni matriks mali molekuli deluju kao plastifikatori, menjaju fizička svojstva polimera i utiču na brzinu starenja materijala. Pored toga, apsorbovani fluidi u mikroporama čine pogodno mesto za razmnožavanje mnogih mikroorganizama. Iz ovih razloga je veoma bitno utvrditi mehanizam i brzinu apsorpcije.

Fikovi zakoni spadaju u najpoznatije jednačine u fizici i praktično predstavljaju osnovu za sve pojave u prenosu mase a postavio ih je Adolf Eugen Fik još sredinom 19. veka⁷⁷.

Osnovna jednačina (2.1) je:

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.1)$$

gde je C koncentracija rastvorene supstance, J_x fluks prenosa mase, x pravac prenosa a konstanta proporcionalnosti D predstavlja koeficijent difuzije koji određuje brzinu kojom se rastvorena supstanca kreće kroz matricu materijala. Ovaj izraz je poznat kao prvi Fikov zakon difuzije. Povećanje koncentracije u elementu materijala u funkciji vremena sledi iz opšteg diferencijalnog bilansa mase, jednačina 2.2:

$$U \nabla C + \frac{\partial C}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C + r_A \quad (2.2)$$

što kad se preuredi predstavlja drugi Fikov zakon difuzije (jednačina 2.3):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

gde t predstavlja vreme a x pravac prenosa.

Kod polimera, difuziju rastvorene supstance posmatramo na osnovu realtivne brzine difuzije i relaksacije polimernih molekula⁷⁸. Kod elastomera najčešće je prisutna Fikova difuzija gde se relaksacija polimera odvija brže nego difuzija rastvorene supstance. Ako to nije slučaj i difuzija se odvija brže nego relaksacija polimernih molekula, javlja se jasno definisan front molekula koji se kreću ka unutrašnjosti polimera. Ovaj tip difuzije naziva se difuzijom tipa II i karakterističan je za penetraciju organskih jedinjenja u staklaste polimere, na primer za metanol u PMMA. Ponekad pri tome dolazi i do fazne transformacije.

Ako su brzine difuzije i relaksacije slične, koristi se model dvojne rastvorljivosti, a ta pojava je karakteristična za dejstvo rastvora niske koncentracije na staklaste polimere. Kod visoke koncentracije rastvora difuzija postaje nepravilna.

Model dvojne rastvorljivosti i model dvojne pokretljivosti zasnivaju se na pretpostavci da je komponenta koja penetrira u polimernu matricu ili rastvorena u njoj ili adsorbovana na mikropukotinama u strukturi i da između te dve faze postoji ravnoteža. Za supstancu rastvorenu u polimeru koncentracija je linearna funkcija njenog parcijalnog pritiska u skladu sa Henrijevim zakonom:

$$C_D = k_D p \quad (2.4)$$

gde se indeks D odnosi na rastvorenu supstancu. Ova jednačina važi za niske koncentracije rastvorene supstance, dok pri većim koncentracijama dolazi do plastifikacije i konstanta k_D raste. Kod nekih sistema, međutim, dolazi do naglog porasta koncentracije rastvorene supstance sa malim porastom parcijalnog pritiska, što odstupa od Henrijevog zakona i objašnjava se da pored rastvaranja na molekulskom nivou dolazi i do adsorpcije na površini polimera u mikropukotinama. U tom slučaju se ravnotežna koncentracija rastvorenih molekula (C_D) i adsorbovanih molekula (C_H) izražava jednačinom 2.5:

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (2.5)$$

gde je b konstanta koja se odnosi na mikropukotine, a C'_H je konstanta zasićenja pukotina. Jednostavniji modeli pretpostavljaju da su adsorbovani molekuli potpuno nepokretni, dok složeniji modeli uzimaju u obzir i ograničenu pokretljivost ovih molekula.

U prvom slučaju kinetika se može izraziti kao

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_D + C_H) = D_D \frac{\partial^2 C_D}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

dok se u drugom, složenijem slučaju fluks izražava kao

$$J = -D_D \frac{\partial C_D}{\partial x} - D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} \quad (2.7)$$

ili

$$J = -D_{eff} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.8)$$

gde je D_{eff} takozvana efektivna difuzivnost.

Porast mase (M_t) u funkciji vremena se može prikazati jednačinom 1.9:

$$M_t = kt^n \quad (2.9)$$

gde je k konstanta, a vrednost n predstavlja Fikov parameter koji je jednak 0.5 za Fikovu difuziju, a 1 za difuziju tipa II. Difuziju tip 2 karakteriše konstantni porast mase u funkciji vremena tokom najvišeg dela ispitivanja. Kad je vrednost koeficijenta n između ovih vrednosti govorimo o nepravilnoj difuziji.

Tokom difuzije može da dođe i do fazne transformacije, jer je polimer ispred fronta kojim se kreće rastvorena supstanca u staklastom stanju, dok iza fronta može doći do prelaska u gumoliko. Fazna transformacija u ovom slučaju nastaje pri specifičnoj koncentraciji rastvorene supstance C_{o1} pa je koeficijent difuzije u zavisnosti od koncentracije prikazan jednačinom 2.10:

$$D(C) = D_0 + \frac{D_1 - D_0}{1 + e^{-L(C - C_{o1})}} \quad (2.10)$$

gde je D_1 koeficijent difuzije na frontu rastvorene supstance koja prodire u polimer, D_0 koeficijent difuzije iza fronta, a L dužina zone u kojoj se odvija fazni prelaz.

2.2.2.1 Apsorpcija vode

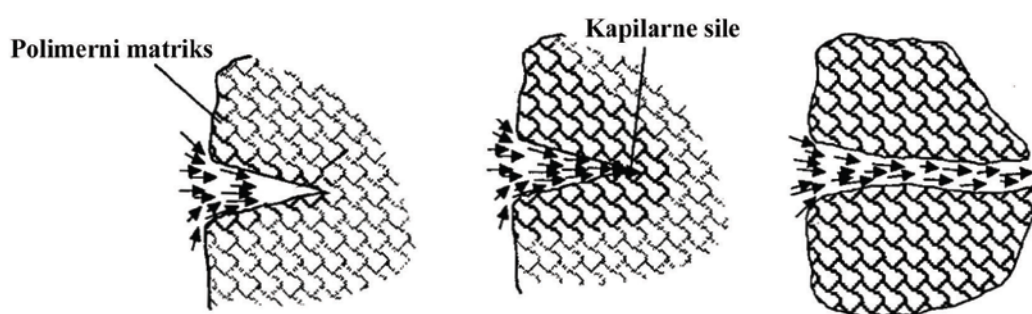
Proteze na bazi PMMA apsorbuju vodu tokom upotrebe^{3,24}. Upijanjem vode materijal menja fizička svojstva (tvrdoću, čvrstoću, modul elastičnosti) i dimenzije⁷⁹⁻⁸². Tek polimerizovana akrilna proteza sadrži male količine vode (apsorbovanjem vode iz gipsa u toku polimerizacije). Odlaganjem akrilne proteze, na vazduhu dolazi do blagog snižavanja procenta vode, dok njenim vlaženjem (potapanjem u vodu ili “nošenjem”) dolazi do povećanja procenta vode⁷⁰. Metoda za ispitivanje apsorpcije vode kao i

maksimalna dozvoljena količina apsorbovane vode su propisane standardima ISO 4049 i 1567^{83,84}. Teorijski, proces apsorpcije je određen koeficijentom difuzije i uslovima na granici faza na površini proteze. Generalno, brzina apsorpcije je određena koeficijentom difuzije. Izračunavanjem koeficijenta difuzije moguće je modelovati proces apsorpcije pomoću trodimenzionalnog kompjuterskog modela pod odgovarajućim uslovima na granici faze. Pošto se većina vode apsorbuje u polimerni matriks, veoma je značajno poznavati proces apsorpcije jel se tako može predvideti ponašanje materijala u toku upotrebe.

2.2.2.2 Apsorpcija smeše etanol/voda

Na fizičke osobine PMMA materijala za bazu zubnih proteza jako utiču organski rastvarači, kao na primer etanol. Dejstvo etanola može biti dvostruko:

- dugotrajni korozioni uticaji na površinu proteze (površina postaje hrapava); i
- stvaranje mikropukotina na mestima visoke koncentracije napona čime se narušava integritet materijala i redukuju mehaničke karakteristike (Slika 2.3)



Slika 2.3 Šematski prikaz nastajanja i širenja mikropukotine tokom difuzije

Yap et al. je ispitivao uticaj tečnosti koje se koriste u ishrani na tvrdoću materijala za bazu proteza. Autor je otkrio da kod svih ispitivanih materijala dolazi do pada vrednosti tvrdoće nakon bubrenja u smeši etanol/voda⁸⁵. Vlissidis i Prombonas su analizirali uticaj etanola i nekoliko alkoholnih pića na površinu, statičke i dinamičke

karakterisike materijala za bazu proteza⁸⁶. Nakon tretmana materijala alkoholnim pićima i etanolom u trajanju od 30 dana dolazi do pada zatezne čvrstoće od 16.1 % i snižavanja dinamičke jačine od 14.3 %. Kod proteza poliranih površina koje su stajale u raznim alkoholnim pićima (koncentracije etanola veća od 40 %) je došlo do značajne korozije površine, usled čega je i opala otpornost materijala na zamor. Pad vrednosti dinamičke jačine i tvrdoće materijala za bazu proteza nakon boravka u etanolu su pokazali i Akova et al.⁸⁷. Regis et al. su kolorimetrijski ispitivali stabilnost boje proteze nakon stajanja u smeši etanol/voda⁸⁸. Utvrdili su da dolazi do promene boje proteze, međutim da je ta promena istog inteziteta kao nakon stajanja u destilovanoj vodi, te da je promena boje najverovatnije posledica apsorpcije tečnosti a ne posledica etanola kao rastvarača. Isti autori su otkrili da je snižavanje tvrdoće proporcionalno koncentraciji etanola, što je posledica dejstva etanola kao plastifikatora PMMA^{86,89,90}. Molekuli etanola, kao i vode se uglavljaju između polimernih lanaca, razdvajaju ih⁸⁹ i olakšavaju kretanje jednih preko drugih (plastična deformacija)⁹⁰⁻⁹². Smeše etanola i vode, koncentracije etanola do 42 % nemaju značajnijeg uticaja na hrapavost proteze. Quirynen et al⁹³ je utvrdio da se povećana kolonizacija bakterija može očekivati kod površina sa Ra vrednosti hrapavosti od 2.2 μm . Ipak, etanol kao rastvarač može da uzajamno deluje sa drugim agensima, kao na primer sredstvima za higijenu, ili da dovede do oštećenja proteze pri pranju što kao posledicu ima pojavu neudobnosti u toku nošenja⁹⁴ i povećanje brzine rasta mikroorganizama⁹⁵.

Do nagle promene mehaničkih osobina materijala za bazu proteza dolazi pri koncentraciji etanola negde između 42 % i 100 %. Proteze koje su bile pod uticajem čistog etanola su pokazale značajno niže vrednosti zatezne čvrstoće, modula elastičnosti, tvrdoće i dinamičke jačine u odnosu na proteze koje su stajale u vodi⁸⁷. Dimenziona stabilnost proteza se takođe narušava pri dužem izlaganju etanolu. Pokazano je da dimenziona nestabilnosti proteze vodi ka stvaranju post-operativnog bola, loma proteze ili frakture zuba⁹⁶.

2.2.3 Mehaničke karakteristike PMMA materijala za bazu zubnih proteza

Iako je PMMA najzastupljeniji materijal za bazu zubnih proteza, on ipak ima svoje mane među kojima se najviše ističu nedovoljno dobre mehaničke karakteristike. Naime, loša otpornost na udar (žilavost) i zamor često dovode do loma ili pucanja proteze, što je potvrđeno mnogim kliničkim ispitivanjima⁹⁷⁻⁹⁹. Do većine lomova dolazi nakon upotrebe od 3 godine¹⁰⁰. Pored toga što su neugodni i neprijatni, lomovi proteza mogu da izazovu i ozbiljne zdravstvene probleme pogotovu ako se delovi proteze progutaju¹⁰¹.

U praksi se često dešava da u toku upotrebe proteze pacijentima slučajno ispadnu^{102,103}. Pri padu u protezi se stvaraju mesta sa povišenom koncentracijom napona usled kojih može doći do stvaranja novih ili propagacije već postojećih mikropukotina. Mikropukotine pogoršavaju mehaničke karakteristike materijala i vode bržem pucanju proteza. Sposobnost materijala da ublaži propagaciju i širenje mikropukotina je bitan faktor koji utiče na vek trajanja proteze⁹⁸. Osnovne uzroke za pucanje proteze je teško utvrditi jer do pucanja dolazi usled velikog broja različitih faktora kao što su način izrade proteze, rukovanje, čišćenje itd.¹⁰⁴ Pored toga na pucanje proteze utiču i poroznost, zaostali monomer, prisustvo naprslina, oblik i dimenzije koje u potpunosti ne odgovaraju pacijentu^{102,103}.

Mnogi autori su ispitivali mikrostrukturu proteza¹⁰⁵⁻¹⁰⁷, defekte na površini¹⁰⁸ i mesta na kojima nastaju lomovi¹⁰⁹ da bi što bolje definisali uzroke pucanja proteza, a samim tim dali predpostavke kako se materijal treba poboljšati da bi se pucanje proteza smanjilo. U prvi mah je pokušano da se nedostaci PMMA izbegnu korišćenjem drugih polimera kao što su polikarbonati¹¹⁰, najlon¹¹¹ i neki kopolimeri¹¹²⁻¹¹⁴ međutim to se nije pokazalo kao uspešno. Kao što je već rečeno, PMMA materijali za bazu zubnih proteza imaju lošu otpornost na udar pa je stoga veoma važno poboljšati tu karakteristiku. Generalno, postoje dva puta za poboljšanje otpornosti na udar PMMA materijala za bazu proteza:

- I. generisanje kontrolisane raspodele sub-kritičnih defekta u samom materijalu čime bi se rast pukotine delokalizovao, i

II. ojačavanje materijala za bazu proteza¹¹⁵

U prvom slučaju PMMA je mešan sa akrilnom gumom¹¹⁶⁻¹¹⁸. Tako dobijena blenda je posedovala veću plastičnu deformaciju pri udaru u odnosu na čisti PMMA, ali je tvrdoća materijala opala. Takođe dolazi i do porasta puzanja i apsorpcije vode što utiče i na povećani razvoj mikroorganizama¹¹⁷.

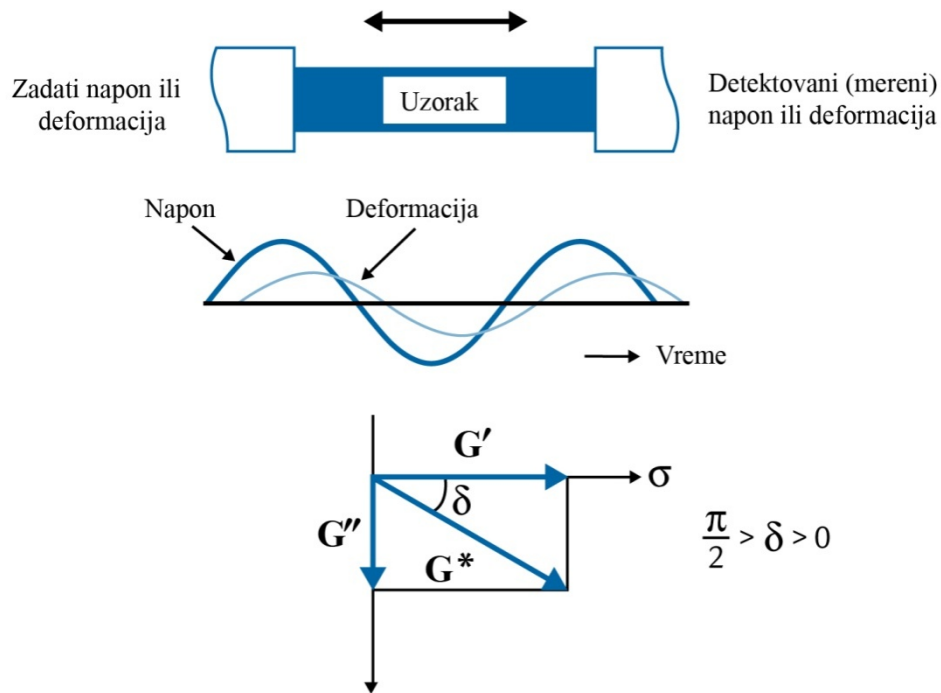
Mnoga istraživanja su se bavila problemom ojačavanja materijala, a njihovi pristupi rešenju problema se mogu sumirati u dva pravca. Prvi pravac se odnosi na ojačavanje materijala dodavanjem umreživača u obliku polifunkcionalnog monomera, kao na primer polietilenglikol dimetakrilata. Drugi pravac je ojačavanje materijala dodavanjem vlaknastih aktivnih punila. U prvi mah korišćena su metalna vlakna^{119,120}. PMMA materijali za bazu proteza ojačani metalnim vlaknima su imali malo veću čvrstoću i žilavost u odnosu na neojačane materijale, ali je njihova primena ograničena zbog narušavanja izgleda proteze. Pored toga, dodatak metalnih vlakana ne utiče na otpornost materijala na zamor¹²¹. Pored metalnih ispitivan je i uticaj ugljeničnih, aramidnih kao i vlakana polietilena ultra-visoke molarne mase kao potencijalnih punila za ojačavanje dentalnih materijala¹²²⁻¹²⁹. Nađeno je da dodatak vlakana povećava čvrstoću i žilavost materijala, međutim ova vlakna imaju i svojih mana. Ugljenična vlakna su komplikovana za upotrebu i imaju loše estetske karakteristike. Aramidna vlakna takođe imaju loše estetske karakteristike i proteze koje u sastavu imaju ova vlakna se teško poliraju. U slučaju polietilenskih vlakana, metod modifikacije površine polietilena, čime se povećava adhezija između polietilena i materijala, je veoma komplikovan^{130,131} i još uvek nije u potpunosti usavršen. U poslednje vreme se vrše istraživanja staklenih vlakana ili štapića kao ojačavača materijala za bazu proteze¹³²⁻¹³⁵. Ipak željeni balans između mehaničkih i estetskih karakteristika uz potrebnu biokompatibilnost još uvek nije postignut^{136,137}.

2.2.4 Dinamičko mehaničke karakteristike PMMA materijala za bazu proteze

Jedna od najvažnijih fizičkih karakteristika materijala za bazu proteza je sposobnost da pri dejstvu određene sile apsorbuje neku količinu energije. Metode koje su se ranije koristile za ispitivanje sposobnosti materijala da apsorbuje energiju su: ispitivanje kompresijom, torziono klatno i merenje mehaničke impedance. Pri ispitivanju kompresijom merena je brzina vraćanja materijala u prvobitno stanje nakon dejstva određenog pritiska¹³⁸, ipak ovakav način ispitivanja nedovoljno dobro predviđa „in vivo“ ponašanje materijala. Braden i Clarke¹³⁹ su uvideli važnost merenja deformacije materijala pri brzinama sličnim kao u uslovima upotrebe, stoga su merili odgovor materijala na dejstvo cikličnih (sinusnih) sila koristeći tehniku torzionog klatna, prethodno opisanu od strane Braden i Stafford¹⁴⁰. Ova tehnika se, takođe nije pokazala dobrom jer nije bilo moguće održati konstantnu amplitudu sile kroz ceo temperaturni opseg. Merenje mehaničke impedance¹⁴¹ je pokazalo nedostatke u preciznosti usled posebnih zahteva za veličinu uzorka.

Većina nedostataka gore navedenih tehnika je prevaziđena korišćenjem dinamičko mehaničke analize (DMA). U ovoj tehnici zadaje se poznati sinusni oscilatorni napon ili deformacija na jedan kraj uzorka a detektuje se rezultujući napon ili deformacija na drugom kraju uzorka (Slika 2.4). Kod dinamičko-mehaničkih ispitivanja naprezanje se može izvesti smicanjem, istezanjem i savijanjem.

Slabljenje amplitude sinusnog napona i kašnjenje napona su viskoelastične karakteristike materijala¹⁴². DMA je moguće ispitivati viskoelastične karakteristike materijala u širokom opsegu frekvencija i temperatura. DMA su ispitivani mnogi dentalni materijali^{143- 149}. Merenja dinamičko-mehaničkih karakteristika dentalnih materijala pri frekvenciji od 1 Hz je veoma bitna jer se pri toj frekvenciji simuliraju uslovi žvakanja^{147,149}.



Slika 2.4. Šematski prikaz dinamičko mehaničke analize i vektorskog razlaganja kompleksnog modula smicanja (G^*). Zadana je deformacija na jedan kraj uzorka a rezultujući napon se detektuje na drugom kraju uzorka. Kao rezultat merenja se dobijaju sledeći dinamički parametri: kompleksni modul smicanja (G^*), modul sačuvane energije (G'), modul izgubljenje energije (G'') i faktor prigušenja ($\tan \delta = G''/G'$).

Kada se sinusnim naponom deluje na čisto elastično telo nastala deformacija će takođe biti sinusna funkcija od vremena i biće u fazi sa naponom, tako da su moduli nezavisni od vremena. Kod viskoznog tela, dejstvo sinusnog napona dovodi do deformacije koja je sinusna fukcija od vremena ali zaostaje za naponom za 90° . Pri dejstvu sinusnog napona na viskoelastično telo, kao što su polimeri, deformacija kasni za naponom za neki ugao δ čija je vrednost između 0° i 90° (Slika 2.4). Da bi se razdvojili elastični i viskozni odgovori viskoelastičnog tela na dejstvo sinusnog napona, pogodno je vektor napona predstaviti kao vektorski zbir dve komponente od kojih je jedna u fazi (σ'), a druga izvan faze (σ''), odnosno kasni za 90° u odnosu na deformaciju (ε). Na ovaj način se mogu definisati dva modula smicanja i to:

$$G' = \frac{\sigma'}{\varepsilon} \quad (2.11)$$

i

$$G' = \frac{\sigma''}{\varepsilon} \quad (2.12)$$

gde je G' modul sačuvane energije a G'' modul izgubljenje energije. Nazivi ova dva modula potiču od toga što se dejstvom komponente napona koja je u fazi sa deformacijom dobija elastično akumulirana energija, dok se dejstvom komponente napona koja je izvan faze oslobađa energija koja je izgubljena za sistem, najčešće kao toplota. Ugao kašnjenja deformacije za naponom δ , često se naziva i ugao gubitaka, a tangens ovog ugla se naziva faktor prigušenja i jednak je:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.13)$$

„Idealni“ materijal za bazu proteza bi trebalo da poseduje veliku otpornost na smicanje (G'), umerenu deformaciju pri smicanju (G'') i male vrednosti $\operatorname{tg} \delta$, jer je poželjno da se materijal vrati u prvobitno stanje ubrzo nakon prestanka dejstva napona¹⁵⁰.

2.2.5 Starenje materijala za bazu zubnih proteza

Pod starenjem polimera se podrazumevaju sve ireverzibilne hemijski i fizičke promene do kojih dolazi na polimerima u toku vremena. Moguće je razlikovati unutrašnje i spoljašnje uzroke starenja polimera. Unutrašnji uzroci starenja polimera mogu da budu termodinamički nestabilna stanja polimera i njima izazvane relaksacione promene. Spoljašnji uzroci starenja su hemijski i fizički uticaji okoline na polimere. Starenje može da se odigra u svim fazama postojanja polimera, npr. pri izolovanju, sušenju, lagerovanju, a naročito pri preradi i primeni i to pod uticajem toplote, vlage, kiseonika, ozona, hemikalija, UV zračenja, jonizujućeg zračenja, mehaničkog naprezanja i biološki aktivnih supstanci. Polimeri koji se koriste kao biomaterijali su

posebno podložni uticaju biološko aktivnih supstanci (telesnih tečnosti, enzima itd.). Pri starenju polimera može da dođe do odigravanja sledećih reakcija:

- raskidanja hemijskih veza u glavnom molekulskom lancu, što vodi snižavanju molarne mase polimera (razgradnja polimera),
- povezivanje makromolekulskih lanaca (umrežavanje), što vodi povećanju molarne mase polimera,
- nekontrolisane promene hemijske strukture osnovnih strukturnih elemenata makromolekula-degradacija (npr. otkidanje CO₂, HCl, H₂O itd.).

Vrlo često se pri starenju polimera paralelno odigravaju dve ili sve tri navedene reakcije koje mogu da izazovu bitne promene svojstava polimera. Pri starenju materijala najviše se menjaju mehaničke karakteristike. Pošto su mehaničke karakteristike materijala za bazu proteze veoma bitne za upotrebu potrebno je ispitati uticaj starenja na materijal.

Jedan od načina provere da li je došlo do promene svojstva je ispitivanje materijala nakon upotrebnog perioda. Međutim, pošto vreme upotrebe biomaterijala obično iznosi nekoliko godina, pa i desetine godina ovakav način ispitivanja je veoma spor. Pored toga, nove materijale je potrebno prvo detaljno ispitati "in vitro" pa tek nakon toga slede "in vivo" ispitivanja. Konvencionalni način prevazilaženja ovih problema je podvrgavanje materijala povišenoj temperaturi, takozvano ubrzano starenje. Starenje materijala može se ubrzati za faktor $2^{\Delta T/10}$ za povećanje temperature od ΔT^{151} . Ovo je matematički izraz koji je nastao iz mnogih empirijskih zapažanja da povećanje temperature za 10 °C dvostruko povećava brzinu mnogih polimernih reakcija, a to je ekvivalentno pretpostavci da se proces starenje može opisati reakcijom prvog reda sa energijom aktivacije od $10R/\ln 2$, gde je R univerzalna gasna konstanta. Iako ova jednačina nema teorijskih potpora veoma često se koristi za ispitivanje ubranog starenja polimera jer daje veoma dobra slaganja sa rezultatima dobijenim za uzorke koji su prirodno starili. Ubrzano starenje materijala na 70 °C od 10 dana ekvivalentno je starenju od 100 dana na temperaturi od 37 °C.

2.3 Svojstva i primena itakonske kiseline

¹⁵² sojeva, a moguće je i dobijanje ovog proizvoda direktnom enzimatskom konverzijom limunske kiseline¹⁵³. Poslednjih godina se pokušava da se pronade način za dobijanje ove kiseline direktno iz skroba¹⁵⁴, što bi joj značajno snizilo cenu na tržištu i time povećalo njenu primenu.

Činjenica da za dobijanje itakonske kiseline nije potrebno koristiti petrohemijske izvore sirovina predstavlja veliku p Itakonska kiselina, po IUPAC nomenklaturi 2-propen-1,2-dikarboksilna kiselina, se takođe naziva i metilenčilibarna ili propilendikarboksilna kiselina. Osnovna svojstva itakonske kiseline data su u tabeli 2.1.

Tabela 2.1 Osnovna svojstva itakonske kiseline

	Formula	C ₅ H ₆ O ₄
	Molarna masa	130.1
	Tačka topljenja	167-168 °C
	Tačka ključanja	268 °C
	Rastvorljivost u vodi	83.1 g/l
	Gustina na 20 °C	1.63 g/l
	pH (80 mg/l)	2
	pK _a	3.84; 5.55

Po svojoj strukturi je slična akrilnoj i metakrilnoj kiselini, od kojih se razlikuje prvenstveno po tome što ima dve karboksilne grupe¹⁵⁵. To omogućava veću raznolikost proizvoda koji se mogu dobiti polazeći od nje, a istovremeno i veću koncentraciju funkcionalnih grupa. Prvi put je izolovana 1836. godine iz proizvoda pirolize limunske kiseline. Stabilna je u kiseljoj, neutralnoj i slabo baznoj sredini, a u vodenim rastvorima disosuje i javlja se kao monoanjon na pH vrednostima između 4 i 5, a kao dianjon na pH vrednostima višim od 8¹⁵⁶.

Što se tiče njene zastupljenosti u prirodi, derivati itakonske kiseline su proizvodi metabolizma nekih biljnih vrsta¹⁵⁷, a sama itakonska kiselina se relativno lako dobija iz prirodnih izvora, fermentacijom iz melase uz dejstvo gljivica *Aspergillus itaconicus*¹⁵⁸ i *Aspergillus Terreus*¹⁵⁹ (što danas predstavlja glavni industrijski način dobijanja itakonske kiseline), kao i nekih vrsta *Candide*¹⁶⁰, kao i *Ustilago* rednost u odnosu na akrilnu i metakrilnu kiselinu i njihove derivate. Ona se zbog toga još tokom sedamdesetih godina XX veka smatrala zanimljivom sirovinom za tehnologije održivog razvoja i iz tog vremena potiče prvi detaljni pregled njenih svojstava i reakcija¹⁶¹.

Itakonska kiselina i njeni derivati se duže vreme koriste za različite primene, od industrije boja gde se koristi za poboljšanje svojstava premaza¹⁶², preko proizvodnje membrana¹⁶³ do medicine¹⁶⁴. Odnedavno javlja se i mogućnost njene upotrebe u oblasti veštačkog stakla¹⁶⁵, kao i u oblasti elektronike gde se itakonski kopolimeri javljaju kao fotootporni materijali za mikrolitografiju¹⁶⁶, koja se koristi za proizvodnju integrisanih kola veličine između 0.13 i 0.18 μm .

U medicini itakonski polimeri su materijali od kojih se, između ostalog, proizvode kontaktna sočiva¹⁶⁷, prave privremene krunice u stomatologiji, modifikuju pomoćni materijali¹⁶⁸ kao što su adhezivi u stomatologiji. Itakonska kiselina se koristi i kao sredstvo za imobilizaciju nekih enzima¹⁶⁹ osnova za proizvode za selektivne enzimatske transformacije¹⁷⁰ dok sama kiselina i njeni estri imaju antiinflamatorna i analgetička svojstva¹⁷¹. Detaljni pregled primene itakonske kiseline može se naći u literaturi¹⁷².

Iako se itakonska kiselina koristi kao važna sirovina u mnogim industrijama, njena proizvodnja je zanemarena u mnogim zemaljama. Trenutno, najveći deo Itakonske kiseline se proizvode u Sjedinjenim Američkim Državama, Rusiji, Japanu i Kini. Veliko interesovanje za proizvodnju Itakonske kiseline iz bioobnovljivih izvora se javlja nakon što je U.S. Department of Energy (DOE) objavilo 12 hemikalija koje se dobijaju iz bioobnovljivih izvora a mogu da zamene hemikalije dobijene iz petrohemijskih izvora,

2.3.1 Polimeri na bazi itakonske kiseline

Polimeri na bazi itakonske kiseline poznati su dugi niz godina¹⁷³⁻¹⁷⁵. Veoma često se javljaju kao komonomer u polimerizaciji^{176,177}. Itakonski polimeri imaju nekoliko prednosti koje, kako se poznavanje ovih polimera povećava i smanjuje cena njihove proizvodnje, sve više bivaju uočene. Jedna od velikih prednosti za industriju je da itakonska kiselina nije sklona spontanoj polimerizaciji pri transportu i skladištenju, pa se ne mora koristiti inhibitor, što omogućuje polimerizaciju bez prethodnog prečišćavanja monomera. Za razliku od akrilne i metakrilne kiseline, itakonska kiselina je u čvrstom agregatnom stanju što dodatno olakšava njeno korišćenje.

Za medicinsku primenu veoma je značajno da je itakonska kiselina manje toksična od metakrilne i da to smanjuje opasnost od dejstva zaostalog monomera tokom upotrebe. Letalna doza Ld_{50} pri oralnom unošenju kod pacova je 4000 mg/kg telesne mase za itakonsku kiselinu, dok su te doze 1000-2000 za metakrilnu i 340 za akrilnu kiselinu¹⁷⁸. Istovremeno to omogućava višu dozvoljenu granicu prisustva zaostalog monomera pri proizvodnji nego kod metakrilne kiseline.

Prednost polimera na bazi itakonske kiseline ogleda se i u prisustvu dve karboksilne grupe na monomeru, koje se mogu obe funkcionalizovati, a može se funkcionalizovati samo jedna tako da se dobije polimer sa karboksilnom grupom i nekom drugom grupom, koje su potpuno pravilno raspoređene na lancu. Kod akrilnih i metakrilnih polimera to je moguće postići jedino kopolimerizacijom, a izuzetno je teško postići pravilnost koja se može porediti sa pravilnošću koja postoji kod itakonskih polimera.

Itakonati, estri itakonske kiseline, uglavnom se polimerizuju radikalnom polimerizacijom, u masi ili u organskom rastvaraču. Oni polimerizuju sporije od analognih estara akrilne i metakrilne kiseline i dobijaju se niže molarne mase.

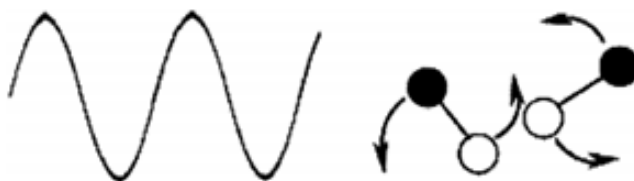
Kopolimeri itakonata i metil metakrilata već duže vreme privlače pažnju naučne javnosti. Kinetika kopolimerizacija dialkil itakonata i metil metakrilata je detaljno ispitana^{179,180} i postoje literaturni podaci za konstante kopolimerizacije. Fernandez-Garcia i Madruga su ispitivali uticaj sastava kopolimera dialkil itakonata i metil metakrilata na temperaturu ostakljivanja¹⁸¹. Došli su do zaključka da temperatura ostakljivanja opada sa porastom udela itakonata u kopolimeru kao i sa porastom dužine bočnog lanca dialkil itakonata. Isti autori su ispitivali uticaj sastava kopolimera na termičku stabilnost i utvrdili da termička stabilnost opada sa porastom udela dialkil itakonata u kopolimeru¹⁸².

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti primene derivata itakonske kiseline kao materijala za bazu proteza. Da bi se to postiglo potrebno je sintetisati odabrane estre itakonske kiseline i kopolimerizovati ih sa metil-metakrilatom, a zatim ispitati dobijene proizvode.

2.4 Mikrotalasna polimerizacija

Upotreba mikrotalasnog zračenja, kao alternativnog izvora toplote se sve više primenjuje u organskoj hemiji. Prednost izvođenja sinteza u mikrotalasnom polju se ogleda u mogućnosti izvođenja reakcije uz kontrolisano grejanje i pod velikim pritiskom (kada je uređaj opremljen određenom opremom). Pored toga, direktno grejanje molekula pod dejstvom mikrotalasnog zračenja dovodi do veoma brzog i homogenog grejanja koje rezultira smenjenju sporednih reakcija i povećanju prinosa. Mikrotalasno grejanje se zasniva na dielektričnom grejanju, tj. molekuli sa dipolnim momentom će se u primenjenom elektromagnetnom polju orjentisati i rotirati (Slika 2.5) pa usled tog kretanja dolazi do trenja i na taj način se stvara toplota potrebna za odigravanje reakcije.

Stopa i efikasnost mikrotalasnog grejanja u velikoj meri zavisi od dielektričnog svojstva reaktanata i vremena trajanja reakcije. Razvoj komercijalnih mikrotalasnih reaktora sa odličnom regulacijom temperature i kontrolisanim zračenjem povećava pouzdanos samog procesa¹⁸³. Rastvarač koji se koristi u mikrotalasnim sintezama mora da apsorbuje energiju i da apsorbovanu energiju prevede u toplotnu.



Slika 2.5. Dipolni molekuli u oscilatornom električnom polju

2.4.1 Karakteristike mikrotalasnog zračenja

U elektromagnetnom spektru mikrotalasno zračenje se nalazi između infracrvenog i radiotalasnog područja. Komercijalni reaktori rade sa posebno izabranom frekvencijom od $\nu = 2,45$ GHz odnosno talasnom dužinom $\lambda = 12,45$ cm. Ono što je u početku bilo iznenađujuće je to da zračenje ovako velike talasne dužine, odnosno male energije, $h\nu = 0,000016$ eV, može da dovede do efikasnog kidanja i preraspodele

hemijskih veza u molekulima. Kako se vidi iz tabele 2.2, energije kvanta mikrotalasnog zračenja nisu dovoljne ni za kidanje slabih vodoničnih veza. Ubrzo je postalo jasno da mikrotalasno zagrevanje ne treba posmatrati kao kvantni efekat već se može objasniti klasičnom fizikom.

Tabela 2.2. Energije karakterističnog zračenja određenje frekvencije i tipične energije veza u molekulu

Tip radijacije	Frekvencija, MHz	Energija kvanta, eV	Tip veze	Energija veze, eV
Gama zruci	$3,0 \times 10^{14}$	$1,24 \times 10^6$	C-C	3,61
X-zruci	$3,0 \times 10^{13}$	$1,24 \times 10^5$	C=C	6,35
Ultraljubičasto zračenje	$1,0 \times 10^9$	4,1	C-O	3,74
Vidljiva svetlost	$6,0 \times 10^8$	2,5	C=O	7,71
Infracrveno zračenje	$3,0 \times 10^6$	0,012	C-H	4,28
Mikrotalasno zračenje	2450	0,000016	O-H	4,80
Radio talasi	1	$4,0 \times 10^{-9}$	Vodonična	0,04-0,44

Mikrotalasni reaktori rade na frekvenciji od 2,45 GHz (iako se zna da voda ima maksimum apsorpcije na približno 12 GHz). Izbor frekvencije od 2,45 GHz omogućuje veću prodornost mikrotalasa (oko 2,5 cm) i ravnomernije zagrevanje uzorka po celoj zapremini a ne samo u površinskom sloju što je slučaj pri toplotnom zagrevanju.

Danas je pouzdano merenje temperature u reaktorima omogućeno specijalnim fiber optičkim senzorima (merenje temperature koje se ne može jednostavno obaviti živinim termometrima, zbog intenzivnog isparavanja žive i pucanja staklenog kućišta, ni termoparovima zbog interakcije sa mikrotalasnim poljem i pojave varničenja).

2.4.2 Mikrotalasno zagrevanje

Do mikrotalasnog zagrevanja dolazi usled dejstva jednog ili više mikrotalasnih efekata. Generalno se smatra da postoje tri vrste mikrotalasnih efekata¹⁸⁴⁻¹⁸⁶: a) termalni, b) specifični i c) netermalni.

– Termalni mikrotalasni efekti

U nekim slučajevima, ubrzanje procesa se može pripisati izuzetno brzom dostizanju visokih temperatura u reakcionom sudu u poređenju sa konvencionalnim zagrevanjem (difuzijom toplote kroz zidove suda). Ukoliko mikrotalasno zagrevanje ne menja samu energiju aktivacije za neku reakciju, onda se efekat ubrzanja može objasniti veoma brzim transferom energije u sistem.

U slučaju da rastvarač ima nižu tačku ključanja od potrebne temperature za brzo odvijanje procesa, procesi se mogu izvoditi u specijalnim zatvorenim sudovima gde se tačka ključanja, zbog visokih pritisaka, znatno povišava. Na ovaj način se može izbeći korišćenje specijalnih rastvarača i raditi sa lako dostupnim i jeftinim komponentama.

– Specifični mikrotalasni efekti

Efekti koji su u suštini termalne prirode, ali se ne mogu reprodukovati konvencionalnim zagrevanjem, dobili su ime specifični mikrotalasni efekti. Postoji više uzroka za nastajanje ovih efekata i nije ih uvek lako uočiti, što dovodi do toga da je teško interpretirati dobijene rezultate.

Pregrevanje rastvarača na osnovu objašnjenja termalnih efekata moglo bi se zaključiti da će procesi izvedeni u otvorenim sudovima imati istu brzinu odvijanja nezavisno od načina grejanja, jer je temperatura u sistemu određena temperaturom ključanja rastvarača. Međutim, u određenim slučajevima moguće je da se javi velika razlika, naročito kada se rade procesi sa stalnim refluksom rastvarača. Ovaj efekat moguće je objasniti preko pojave pregrevanja rastvarača ukoliko se greju mikrotalasima^{187,188}.

Neki rastvarači mogu da pokažu i do 26 °C višu tačku ključanja u mikrotalasno grejanim otvorenim sudovima, što predstavlja znatan termalni efekat koji nije moguće reprodukovati klasičnim zagrevanjem. Razlog ovakvog pregrevanja leži u otežanoj

nukleaciji mehurova gasa u mikrotalasano grejanim rastvorima. Pri klasičnom zagrevanju, toplota se predaje preko zidova suda gde se na nepravilnostima materijala ili ogrebotinama lako stvaraju centri nukleacije. Pri mikrotalasnom zagrevanju toplota se direktno predaje masi rastvarača a zidovi suda koji olakšavaju nukleaciju ostaju hladni. Zbog toga će pri mikrotalasnom grejanju doći do težeg stvaranja nukleusa a samim tim i do pregrevanja rastvarača iznad uobičajene tačke ključanja.

– Netermalni efekti

Usled netermalnih efekata procesi u mikrotalasnom polju mogu imati promenjene aktivacione parametre. Neki autori smatraju da rotacija dipola može znatno da poveća verovatnoću za povoljnu orijentaciju molekula pri reaktivnim sudarima, smanjujući na taj način energiju aktiviranja odnosno predeksponencijalni faktor^{189,190}. Moguća objašnjenja netermalnih efekata pri organskim sintezama dao je Loupy sa saradnicima¹⁹¹. Oni smatraju da se polarno prelazno stanje u hemijskim reakcijama može stabilizovati u mikrotalasnom polju (usled poravnavanja sa poljem) što bi smanjivanjem slobodne energije aktiviranja omogućilo bržu reakciju. Na ovaj način se (potencijalno) lako može objasniti i različita kompozicija produkata u mikrotalasnim sintezama jer će mikrotalasi više favorizovati reakcioni put sa polarnim prelaznim stanjem. Još nedovoljno ispitan efekat mikrotalasa vezan je i za postojanje neravnotežnih raspodela energije na malim vremenskim skalama.

2.4.3 Primena mikrotalasa u stomatologiji

Polimerizacija toplopolimerizujućih akrilata se obično izvodi u posudi koja se nalazi u temperaturno kontrolisanom vodenom kupatilu u trajanju od 9 časova na 70 °C. Upotrebom mikrotalasa vreme polimerizacije se smanjuje na tri minuta i pri tome se dobijaju proizvodi koji poseduju slične karakteristike kao oni dobijeni polimerizacijom uz primenu vodenog kupatila za zagrevanje. Glavne prednosti mikrotalasne polimerizacije se ogledaju u smanjenju vremena potrebnog da se polimerizacija dovede do kraja i korišćenju manje opreme¹⁹²⁻¹⁹⁵. Do povećanja brzine polimerizacije pri

mikrotalasnom zagrevanju u odnosu na zagrevanje vodenim kupatilom dolazi usled dva efekta:

1. pri mikrotalasnoj polimerizaciji ravnomerno se zagreva celokupna masa uzorka (nema temperaturnog gradijenta od spolja ka unutra)
2. brzina zagrevanja je veoma velika - željena temperatura u celoj masi uzorka se postiže u nekoliko sekundi¹⁹⁶

Mikrotalasnu polimerizaciju za dobijanje materijala za bazu zubnih proteza prvi put je izveo Nishii¹⁹⁷ 1968. godine i od tada postaje veoma popularna¹⁹². Pri izradi proteza mikrotalasnom polimerizacijom potrebno je zameniti metalni kalup plastičnim.

Kao što je već rečeno, količina zaostalog monomera nakon polimerizacije treba da je što niža, usled njegovog negativnog efekta na oralno tkivo i mehaničke karakteristike proteza. Uticaj mikrotalasnog zagrevanja na stepen polimerizacije je bio predmet mnogih istraživanja¹⁹⁸⁻²⁰⁰. Utvrđeno je da je količina zaostalog monomera slična ili nešto niža pri mikrotalasnoj polimerizaciji u odnosu na polimerizaciju uz primenu vodenog kupatila. Materijali dobijeni mikrotalasnom polimerizacijom su takođe pokazali slične vrednosti otpornosti na smicanje, tvrdoće po Knop-u i gustine²⁰¹. Wallace et al.²⁰² su upoređivali dimenzionu stabilnost proteza dobijenih mikrotalasnom i konvencionalnom polimerizacijom i utvrdili su da je dimenziona stabilnost mikrotalasnih proteza ista ili bolja u odnosu na konvencionalne. Geerts i Jooste²⁰³ su našli da je veza između zuba i proteze jača kod proteza dobijenih mikrotalasnom polimerizacijom. Lai et al.¹⁹⁶ su ispitivali tvrdoću površine i raspodelu amorfne faze na površini proteze i utvrdili da nema značajnih razlika ispitivanih karakteristika kod uzoraka dobijenih mikrotalasnom i konvencionalnom polimerizacijom. Termičke i mehaničke karakteristike proteza dobijenih mikrotalasnom i konvencionalnom polimerizacijom je ispitivao Usanmaz²⁰⁴. Mehaničke karakteristike su ispitivane metodom zatezanja i metodom savijanja u tri tačke. Ispitivanja su pokazala da su vrednosti modula elastičnosti i napona pri kidanju više kod uzoraka dobijenih konvencionalnom polimerizacijom. Poroznost proteza dobijenih mikrotalasnom polimerizacijom je detaljno ispitivana u nekoliko studija²⁰⁵. Nađeno je da je srednja poroznost značajno veća kod uzoraka dobijenih mikrotalasnom polimerizacijom. Smatra se da je poroznost kod mikrotalasnih uzoraka veća usled efekta pregrevanja. Naime pri

mikrotalasnom zagrevanju temperatura raste rapidno i može doći do pregrevanja i ključanja monomera. Na mestima na kojima monomer proključa se javljaju pore. Ove pore utiču na lošije mehaničke karakteristike uzoraka dobijenih mikrotalasnom polimerizacijom u odnosu na one dobijene konvencionalno.

2.5 Odredjivanje kinetičkih parametara reakcije polimerizacije kod dobijanja PMMA materijala za bazu zubnih proteza

2.5.1 Metode za procenu kinetičkog modela

Kao što je već ranije rečeno reakcije indukovane mikrotalasnim zračenjem se često odvijaju različitim mehanizmom u odnosu na reakcije induovane zagrevanjem. Ovi mehanizmi nekada mogu da budu veoma komplikovani pa je neophodno korišćenje više različitih metoda radi potpunog određivanja mehanizma reakcije.

2.5.1.1 Metoda stacionarne brzine

U kinetici izotermne heterogene hemijske reakcije, funkcija $d\alpha/dt=f(t)$ (gde je $d\alpha/dt$ brzina procesa, a t vreme reakcije), može biti posmatrana kao funkcija sa lokalnim maksimumom. Maksimum se javlja u tzv. stacionarnoj tački, gde reakcioni sistem pod datim uslovima ima maksimalnu brzinu reakcije $(d\alpha/dt)_{max}$ koji se može izraziti sledećom jednačinom:

$$(d\alpha/dt)_{max} = k(T, p_j) \cdot f(\alpha_{max}) \quad (2.14)$$

U jednačini (2.14) α_{max} predstavlja stepen konverzije za $t = t_{max}$, $f(\alpha_{max})$ je funkcija mehanizma reakcije za α_{max} ($f(\alpha_{max}) = f(\alpha = \alpha_{max})$), i $k(T, p_j)$ je konstanta brzine na temperaturi T , gde p_j predstavlja parcijalni pritisak gasova. Obično ako se pretpostavlja Arenijusova zavisnost $k(T, p_j)$, jednačina (2.14) se može napisati ovako:

$$(d\alpha/dt)_{max} = A \cdot \exp(-Ea/RT) \cdot f(\alpha_{max}) \quad (2.15)$$

gde je Ea dotična energija aktivacije za ukupan process, a A i R su predeksponencijalni faktor i gasna konstanta, respektivno. Logaritamski oblik jednačine (2.15) glasi:

$$\ln (d\alpha/dt)_{max} = \ln[A \cdot f(\alpha_{max})] - Ea/RT \quad (2.16)$$

Energija aktivacije (Ea) ispitivanog procesa je određena iz nagiba zavisnosti $\ln(d\alpha/dt)_{max}$ od $1/T$.

2.5.1.2 Metoda model fittinga

Prema metodi model fittinga, kinetički modeli reakcije u čvrstom stanju su podeljeni u pet grupa u zavisnosti od mehanizma reakcije: 1) stepeni zakon; 2) fazno kontrolisana reakcija; 3) red reakcije; 4) reakcije opisane Avrami-Erofijevom jednačinom; 5) difuziono kontrolisane reakcije.

Model fitting metoda se zasniva na sledećem. Eksperimentalno određena kriva konverzije $\alpha_{exp}=f(t)$ mora se transformisati u eksperimentalno normalizovanu krivu konverzije $\alpha_{exp}=f(t_N)T$, gde je t_N tzv. normalizovano vreme. Normalizovano vreme, t_N , definisano je jednačinom:

$$t_N = t/t_{0,9} \quad (2.17)$$

gde je $t_{0,9}$ vremenski trenutak kada je $\alpha = 0.9$ ²⁰⁷.

Kinetički model ispitivanog procesa određuje se tako što se porede (i analitički i grafički) funkcija $\alpha = f(t_n^*)$ za dati sistem i funkcija $\alpha = f(t^*)$ za neki proces u heterogenom sistemu koji nam služi kao model.

U tabeli 2.3 su prikazani kinetički modeli korišćeni da se utvrdi model koji najbolje opisuje kinetiku polimerizacije PMMA dentalnih materijala^{207,208}.

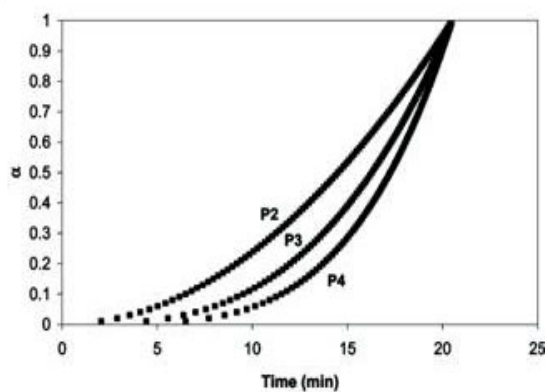
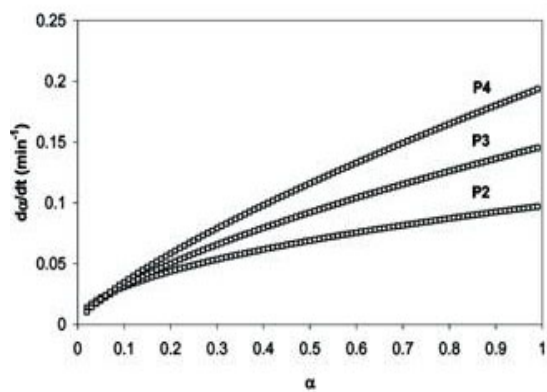
Tabela 2.3 Algebarski oblici za funkcije $f(\alpha)$ i $g(\alpha)$ za najčešće modele i mehanizme u reakcijama u čvrstom stanju

N	Model	Mehanizam reakcije	Diferencijalni oblik $f(\alpha) = 1/k \, d\alpha/dt$	Integralni oblik $g(\alpha) = kt$
1	P2	Stepeni zakon	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
2	P3	Stepeni zakon	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
3	P4	Stepeni zakon	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
4	B1	Prout - Tompkins	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] + c^a$
5	A2	Avrami-Erofiieva jednačina	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
6	A3	Avrami-Erofiieva jednačina	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
7	A4	Avrami-Erofiieva jednačina	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
8	R1	0 reda (Polani-Winger-ova jednačina)	1	α
9	R2	Reakcija kontrolisana promenama na granici faza (površinsko skupljanje)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
10	R3	Reakcija kontrolisana promenama na granici faza (zapreminsko skupljanje)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
11	F1	I reda (Mampel-ova jednačina)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
12	F2	II reda	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
13	F3	III reda	$(1-\alpha)^3$	$0.5[(1-\alpha)^{-2}-1]$
14	D1	Jednodimenzionalna difuzija	$1/2\alpha$	α^2
15	D2	Dvodimenzionalna difuzija	$1/[- \ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
16	D3	Trodimenzionalna difuzija (Jander-ova jednačina)	$3(1-\alpha)^{2/3}/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
17	D4	Trodimenzionalna difuzija (Ginstling-Brounshtein-ova jednačina)	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$

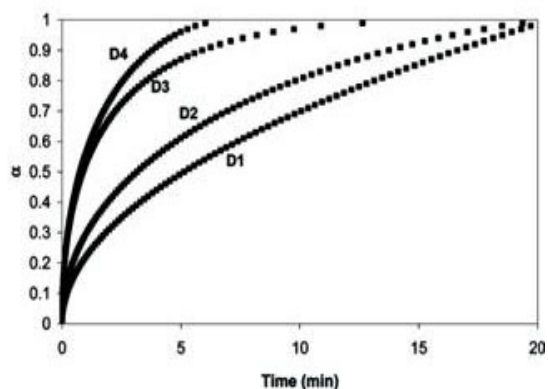
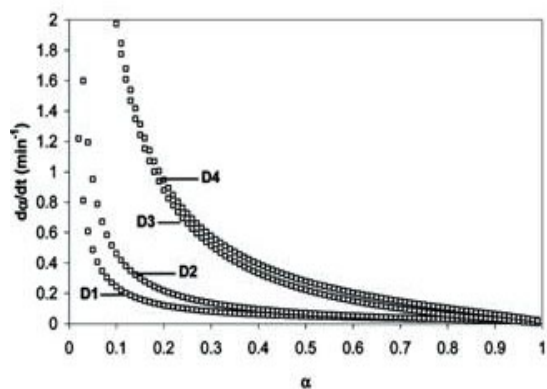
U tabeli 2.3 su dati kinetički modeli koji se najčešće klasifikuju prema grafičkim oblicima njihovih izotermnih krivih ($\alpha=f(t)$ i $da/dt=f(\alpha)$). Flanagan et. al²⁰⁹ grupišu

kinetičke modele prema oblicima njihovih krivih u ubrzavajuće, usporavajuće, linearne ili sigmoidne modele, što je prikazano na slici 2.4. Kod ubrzavajućih modela (P2, P3, P4) brzina reakcije raste sa vremenom (slika 2.3 a), dok kod usporavajućih (slika 2.3 b, c i d) opada, s tim što kod difuziono kontrolisanih reakcija (slika 2.3 b) brzina najbrže opada na početku dok kod reakcija kontrolisanih promenama na granici faza (slika 2.3 d) brzina reakcije najbrže opada na kraju. Kod sigmoidnih reakcija brzina prvo raste, prolazi kroz maksimum a zatim opada.

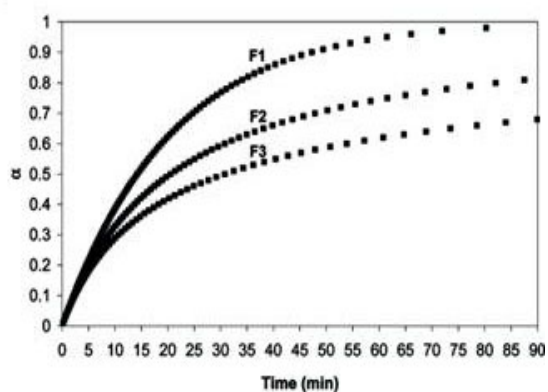
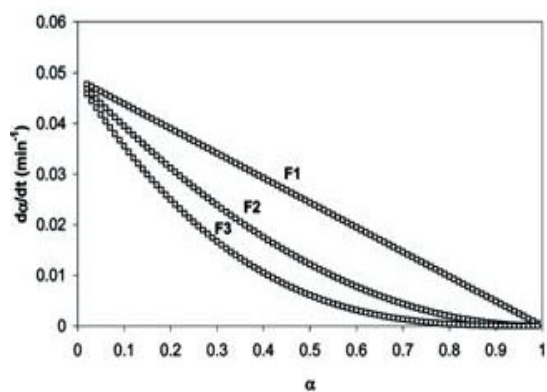
a.

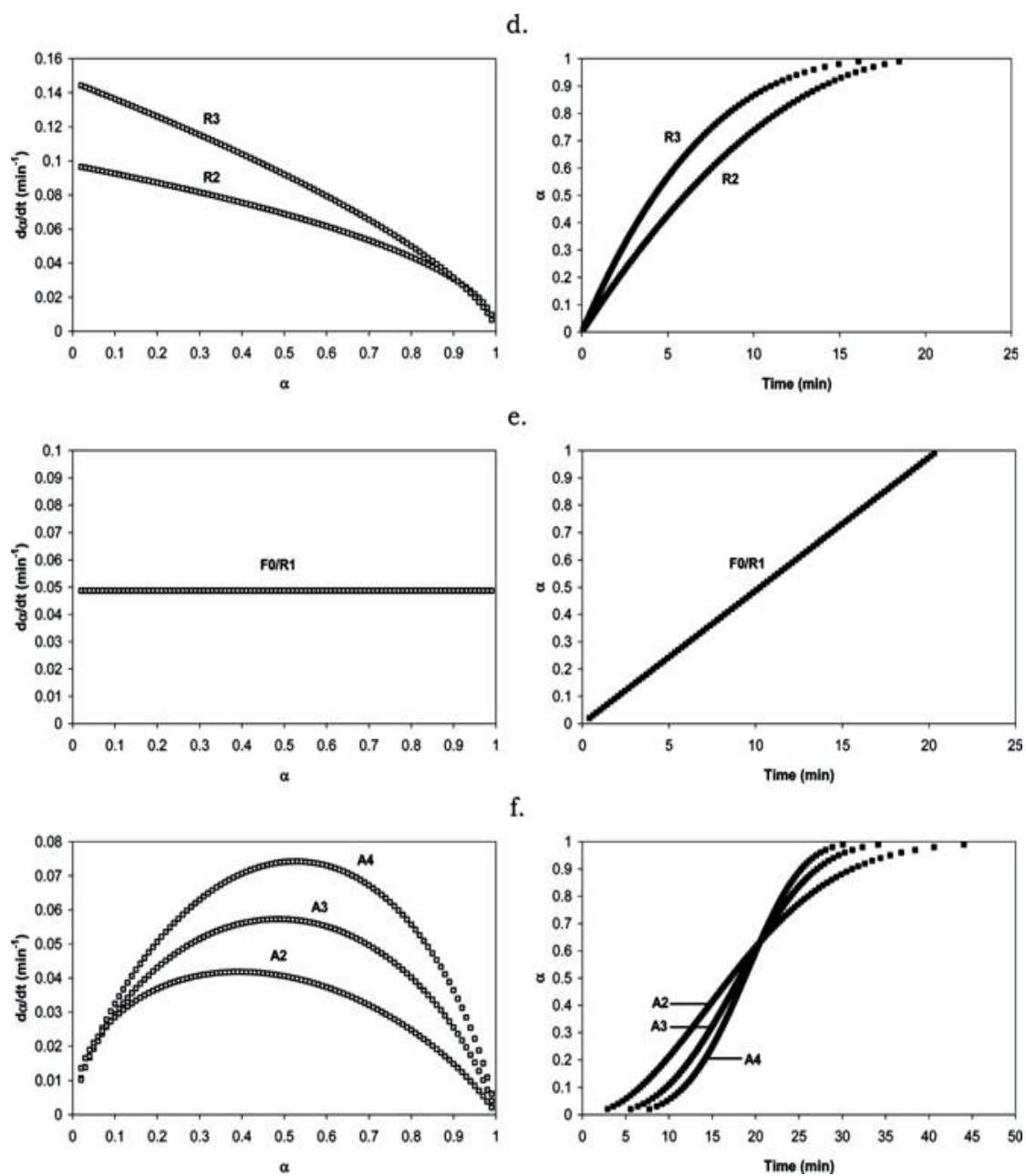


b.



c.





Slika 2.4 Izotermne krive ($\alpha=f(t)$ i $da/dt=f(\alpha)$) za modele reakcija u čvrstom stanju: (a) ubrzavajući, (b-d) usporavajući, (e) linearni i (f) sigmoidni

2.5.1.3 Fridmanova metoda

Fridmanova metoda služi za određivanje energije aktivacije polimerizacije pri različitim vrednostima stepena konverzije. Poznata je i pod drugim imenom: diferencijalni izokonverzioni metod²¹⁰.

Može se reći da je uopšteno uzevši brzina procesa funkcija temperature i stepena konverzije

$$d\alpha/dt = f(T, \alpha) \quad (2.18)$$

ili

$$d\alpha/dt = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2.19)$$

pri čemu je $d\alpha/dt$ brzina reakcije, α stepen konverzije, $k(T)$ je konstanta brzine, t vreme, T je temperatura, a $f(\alpha)$ je reakcioni model koji je u vezi sa datim teoretskim mehanizmom reakcije.

Najčešće zavisnost konstante brzine od temperature opisujemo Arenijusovom jednačinom:

$$k(T) = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (2.20)$$

pri čemu je E_a energija aktivacije, A predeksponencijalni faktor, a R univerzalna gasna konstanta.

Kombinacijom ovih dveju jednačina dobija se:

$$d\alpha/dt = A \cdot \exp(-E_{a,\alpha}/RT) \cdot f(\alpha) \quad (2.21)$$

Prema izokonverionom principu $f(\alpha)$ ne menja sa promenom α , a to znači da se prethodna jednačina može transformisati na sledeći način:

$$\ln(d\alpha/dt)_\alpha = \ln[A \cdot f(\alpha)] - E_{a,\alpha}/RT \quad (2.22)$$

Kinetički parametri, energija aktivacije za određeni stepen konverzije $E_{a,\alpha}$ i $\ln A$ se određuju iz nagiba i odsečka funkcije $\ln(da/dt)_\alpha$ od $1/T$.

2.5.2 Određivanje energije aktivacije

Energija aktivacije polimerizacije PMMA dentalnih materijala određivana je pomoću Arenijusove jednačine:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.23)$$

pri čemu je k konstanta brzine, A faktor učestalosti sudara, E_a energija aktivacije [J], R univerzalna gasna konstanta, 8.314 [J/mol·K] dok je T temperatura [K].

Ako logaritmujemo prethodnu jednačinu dobijamo:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.24)$$

Vrednost energije aktivacije dobijamo iz podataka koje smo dobili ispitivanjem kinetike polimerizacije. Sa dijagrama zavisnosti $\ln k = f(1/T)$, pri čemu je k konstanta brzine polimerizacije, određuje se energija aktivacije iz nagiba prave, tako što se vrednost nagiba pomnoži sa vrednošću za gasnu konstantu, jer je nagib jednak $-\frac{E_a}{RT}$, a $\ln A$ je jednaka vrednosti odsečka.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Materijali

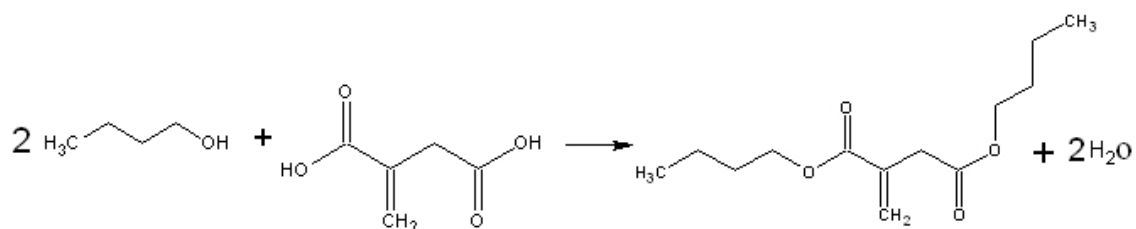
Komercijalni sistemi za dobijanje materijala za bazu zubnih proteza "Biokril" (Galenika AD, Srbija), "Poli Hot" (Polident, Slovenija) i "Futura Basic Hot" (Schutz, Nemačka) korišćeni su bez daljeg prečišćavanja. Sistemi su isporučivani kao dvokomponentni od kojih je jedna komponent ačvrsta a jedna tečna. Tečna komponenta sadrži monomer (MMA) i umreživač etilenglikol-di-metakrilat (EGDMA) dok se čvrsta komponenta sastoji od praha PMMA i inicijatora benzoil peroksida (BPO).

Itakonska kiselina 2-propen-1,2-dikarboksilna kiselina i dimetil itakona (DMI) su komercijalni proizvodi (Fluka). Butil alkohol, tetrahidrofurfuril alkohol, sumporna kiselina i hidrohinon su nabavljeni od Sigma-Aldrich-a. DMI je prečišćen konvencionalnom metodom²¹¹. Tetrahidrofuran (HPLC grade, Sigma-Aldrich) je korišćen za GPC analizu dok je metanol (HPLC grade, Fluka) korišćen za HPLC analizu. Poli(dimetil itakonata), poli(dibutil itakonata) i poli(ditetrahidrofurfuril itakonata) su sintetisani kao što je opisano ranije²¹².

3.2 Sinteza dibutil-itakonata (DBI)

Sinteza dibutil-itakonata (DBI) (slika 3.1) izvedena je Fišerovom esterifikacijom po sledećoj recepturi:

Itakonska kiselina	0,5 mol	65 g
Butanol	1,1 mol	80 g
Toluen	2.8 mol	300 ml
Sumporna kiselina	0.002 mol	0.1 ml
Hidrohinon	0.002 mol	0,2 g



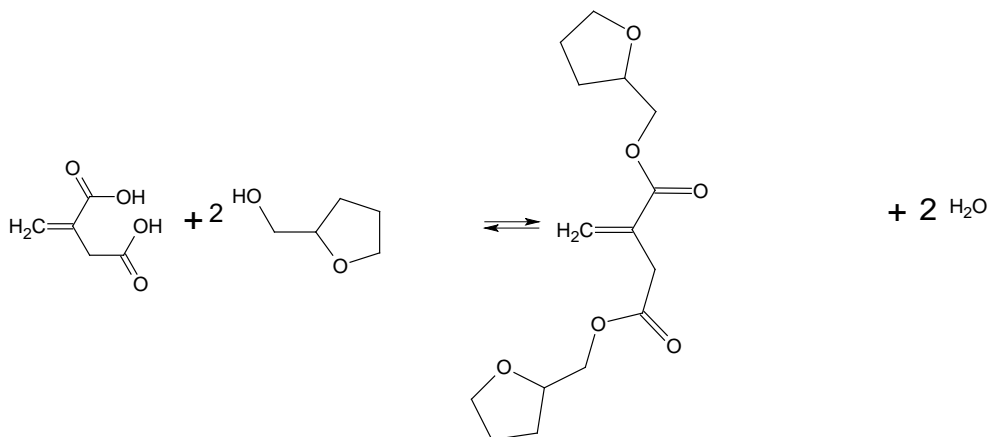
Slika 3.1. Sinteza dibutil itakonata

Vreme reakcije bilo je 4 sata. Dobijeni sirovi proizvod, u obliku svetložutog rastvora u toluenu, pran je sa 1000 ml 10 % rastvora NaOH a zatim sa destilovanom vodom do neutralne reakcije. Sušen je preko noći bezvodnim CaCl_2 , a potom je toluen uklonjen atmosferskom destilacijom i destilacijom pod sniženim pritiskom korišćenjem vodene vakuum pumpe.

Sinteza ditetrahidrofurfuril itakonata (DTFI)

Sinteza ditetrahidrofurfuril itakonata (DTFI) (slika 3.2) izvedena je Fišerovom esterifikacijom po sledećoj recepturi:

Itakonska kiselina	0.5 mol	67.5 g
Tetrahidrofurfuril alkohol	1.25 mol	128 g
Toluen	2.8 mol	300 ml
Sumporna kiselina	0.002 mol	0.1 ml
Hidrohinon	0.002 mol	0,2 g



Slika 3.2. Sinteza ditetrahidrofurfuril itakonata

Vreme reakcije bilo je 9 sati. Dobijeni sirovi proizvod, u obliku svetložutog rastvora u toluenu, pran je sa 1000 ml 10 % rastvora NaOH a zatim sa destilovanom vodom do neutralne reakcije, sušen je preko noći bezvodnim CaCl₂, a potom je benzen uklonjen atmosferskom destilacijom i destilacijom pod sniženim pritiskom korišćenjem vodene vakuum pumpe.

3.3 Analiza komercijalnih PMMA sistema za bazu zubnih ptoteza

3.2.1 Analiza čvrste komponente

Gel propusna hromatografija (GPC)

Srednje molske mase i raspodela molskih masa pretpolimernog praha su određene pomoću gel propusnog hromatografa GPC Knauer pri čemu je kao detektor korišćen diferencijalni refraktometar (RI detector). Korišćene su tri Shodex kolone (Shodex GPC A-803, TSK G500 HXL and Ultrastyrigel 105 Å). Tetrahidrofur je korišćen kao rastvarač, sa protokom od 1 cm³/min. Kolona je termostetirana na 25 °C, a injektirana zapremina rastvora uzoraka je bila 10 µl. Za analizu su korišćeni rastvori PMMA praha u tetrahidrofuranu koncentracije 5 mg/cm³ koji su najpre filtrirani kroz filter 0,45 µm. Kao standardni polimer za kalibraciju GPC instrumenta korišćen je poli(metil metakrilat) uske raspodele molarnih masa (Röhm). Raspodela molarnih masa uzoraka se izračunava na osnovu podataka sa dijagrama primenom softvera (Trilab data processing station).

Tečna hromatografija pod visokim pritiskom sa UV detektorom (HPLC)

Kvantitativna analiza zaostalog MMA u PMMA prahu izvođena je korišćenjem Surveryor HPLC sistema (Thermo, USA) koji se sastoji od uređaja za dostavu rastvarača (pumpe), autosemplera i fotodiodnog (PDA) detektora. Korišćena je reverznofazna kolona Zorbax Eclipse® XDB-C18 (Agilent Technologies, USA), 4.6

mm x 75 mm i veličine čestica 3.5 mm. Pre separacione kolone, postavljena je predkolona, 4.6 mm x 12.5 mm i veličine čestica 5 µm (Agilent Technologies, USA). Mobilna faza se sastojala od vode (A) i metanola (B) 40:60. Radi izračunavanja tačne količine zaostalog monomera, pre analize samih uzoraka, napravljena je kalibraciona kriva.

Optička mikroskopija

Veličina zrna i raspodela veličina zrna PMMA praha određena je optičkim mikroskopom spregnutim sa digitalnom kamerom. Uzorci su slikani pri uvećanju od 100 puta. Srednji prečnik zrna i raspodela veličina zrna su određeni koristeći softer PAX-it Image Analysis Software.

3.2.2 Analiza tečne komponente

Gasna hromatografija plamenojonizujućim detektorom (GC-FID)

Sastav tečne komponente sistema za dobijanje baze zubnih proteza je analiziran gasnohromatografskom analizom, koja je izvedena na uređaju Varian 3400 sa plamenojonizujućim detektorom (GC-FID) i kapilarnom kolonom fused silica (5 m x 0,53 mm debljina filma 0,5 µm). Temperatura injektora je iznosila 330 °C, dok je kolona programirano zagrevana na sledeći način: 5 minuta izotermno na 50 °C, 50 °C - 110 °C sa 50 °C/min, 1 minut izotermno na 110 °C, 110 °C – 170 °C sa 4 °C/min, 3 minuta na 170 °C, 170 °C – 340 °C brzinom od 20 °C/min i na kraju je 15 minuta održavana na 340°C. Temperatura FID detektora je iznosila 345 °C. Noseći gas je bio azot sa protokom od 2,2 cm³/min.

Metodom internog standarda sa korišćenjem metanola dobijeni su koeficijenti odziva analiziranih jedinjenja.

3.3 Sinteza PMMA materijala za bazu zubnih proteza modifikovanih itakonatima

Tečna komponenta komercijalnog sistema je mešana sa odabaranom količinom dialkil itakonata. Tako dobijena tečna smeša je mešana sa čvrstom komponentom. Za svaki uzorak je određen odnos čvrste i tečne komponente tako da postupak dobijanja zadovoljavajuće karakteristike („radno vreme“, vreme očvršćavanja). Maseni procenat dialkil itakonata u novim recepturama je iznosio 0; 2,5; 5,0; 7,5 i 10 masena % (tabela 3.1). Ukupno je napravljeno 13 uzoraka

Tabela 3.1. Sastav reakcione smeše

Uzorak	Maseni %				
	Biokryl PMMA prah	Biokril, tečna komponenta	DMI	DBI	DTHFI
PMMA	66.0	34.0	/	/	/
PMMA/2.5PDMI	64.5	33.0	2.5	/	/
PMMA/5PDMI	63.0	32.0	5.0	/	/
PMMA/7.5PDMI	61.5	31.0	7.5	/	/
PMMA/10PDMI	59.5	30.5	10	/	/
PMMA/2.5PDBI	65.0	32.5	/	2.5	/
PMMA/5PDBI	64.0	31.0	/	5.0	/
PMMA/7.5PDBI	63.0	29.5	/	7.5	/
PMMA/10PDBI	62.5	27.5	/	10	/
PMMA/2.5PDTHFI	64.5	33.0	/	/	2.5
PMMA/5PDTHFI	63.0	32.0	/	/	5.0
PMMA/7.5PDTHFI	61.5	31.0	/	/	7.5
PMMA/10PDTHFI	59.5	30.5	/	/	10

Polimerizacija uz zagrevanje vodenim kupatilom

Polimerizacija reakcione smeše je izvođena pod pritiskom u metalnom kalupu koji se nalazio u vodenom kupatilu. Temperatura polimerizacije je bila 100 °C a vreme

trajanja je iznosilo 30 minuta. Za ispitivanje kinetike i kinetičkih parametara, polimerizacija je izvođena na 70, 80 i 90 °C, dok je vreme polimerizacije varirano od 3 do 90 minuta. Sintetisano je po 5 uzoraka za svaki materijal pri istim uslovima sinteze. Za pripremu uzoraka za merenje tvrdoće materijala korišćeni su kružni kalupi prečnika 25 mm i debljine 3 mm, dok su kalupi za ispitivanje materijala na istezanje i žilavost bili u obliku pravougaonika dimenzija 60 x 10 x 4 mm i 80 x 10 x 4 mm, redom.

Polimerizacija u mikrotalasnom polju

Izotermna mikrotalasna polimerizacija je izvođena u fokusiranom mikrotalasnom reaktoru (Discover, CEM Corp., Matthews, North Carolina, US) koji poseduje infracrvenu jedinicu za kontrolu temperature. Reakcije polimerizacije su izvođene u polju od 2.45 GHz, dok je snaga polja varirana tako da se temperatura uzorka u toku polimerizacije održava konstantnom (± 1 °C).

3.4 Karakterizacija PMMA materijala za bazu zubnih proteza modifikovanih itakonatima

3.4.1 Određivanje količine zaostalog monomera

Tečna hromatografija pod visokim pritiskom sa UV detektorom (HPLC)

Količina zaostalog monomera nakon polimerizacije je određena metodom tečne hromatografije pod visokim pritiskom sa UV detektorom (HPLC-UV). Zaostali monomeri nakon polimerizacije su ekstrahovani iz polimerizovanih uzoraka prosečnih masa 0.5 g. Ekstrakcija je vršena tako što su uzorci stavljeni u čaše i potopljeni u 20 ml metanola. Čaše su zatvorene i oplepljene parafilmom i ostavljene na tamnom mestu 10 dana do potpune ekstrakcije. Sadržaj zaostalih monomera (MMA, DMI ili DBI) određen je metodom tečne hromatografije visoke performanse u sprezi sa UV spektroskopijom (HPLC-UV). Za tačno-hromatografsku analizu korišćen je Surveyor HPLC sistem (Thermo Fisher Scientific, Waltham, SAD). Hromatografsko razdvajanje

monomera je izvršeno na Zorbax Eclipse® XDB-C18 koloni (Agilent Technologies, Santa Clara, SAD), dimenzija 4,6 mm x 75 mm x 3,5 µm. Ispred hromatografske kolone postavljena je predkolona istog proizvođača, dimenzija 4,6 mm x 12,5 mm x 5 µm. Mobilna faza se sastojala od metanola (A) i dejonizovane vode (B). Hromatografsko razdvajanje MMA i DMI izvršeno je izokratski, u trajanju od 8 minuta, uz mobilnu fazu sastava 50 % A:50 % B, protoka 0,8 mlmin⁻¹. Razdvajanje MMA i DBI takođe je izvršeno izokratski, u trajanju od 10 minuta, uz mobilnu fazu sastava 70% A:30% B, protoka 1,1 ml min⁻¹. Za razdvajanje MMA i DTHFI korišćeni su isti uslovi kao pri razdvajanju MMA i DBI. U HPLC sistem je unošeno 10 µl uzorka. UV spektri monomera su dobijeni pomoću Surveyor PDA detektora. Na UV spektrima monomera javlja se jedan apsorpcioni maksimum na talasnoj dužini 210 nm, koji je korišćen za kvantitativno određivanje monomera.

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Spektri su snimani Bomen MB 100, Hartmann and Braun, Kanada. Korišćena je tehnika KBr otpresaka. KBr pastile su pravljene mešanjem 100 mg suvog KBr-a i 10 mg uzorka, a zatim je smeša prenesena u pneumatsku presu pod pritiskom od 13 bara u trajanju od 3 minuta. Spektri su snimani sa 10 ponavljanja pri rezoluciji 4 cm⁻¹. Za obradu spektara korišćen je softver Win Bomen. Step konverzije monomera (α) je, takođe, određene FTIR metodom koristeći jednačinu 3.1:

$$\alpha = 100 - \frac{\frac{A_{1638}^P}{A_{1730}^P}}{\frac{A_{1638}^M}{A_{1730}^M}} \cdot 100 \quad 3.1$$

gde je A_{1638}^P intezitet apsorpcionog pika C=C veze na 1638 cm⁻¹ kod PMMA, A_{1730}^P intezitet apsorpcionog pika C=O veze na 1730 cm⁻¹ kod PMMA, A_{1638}^M intezitet apsorpcionog pika C=C veze na 1638 cm⁻¹ kod MMA, A_{1730}^M intezitet apsorpcionog pika C=O veze na 1730 cm⁻¹ kod MMA. Inteziteti pikova na 1638 i 1730 cm⁻¹ su određeni metodom bazne linije.

3.4.2 Apsorpcija vode i smeše etanol-voda

Merenje apsorpcije vode i smeše etanol-voda sintetisanih uzoraka je vršeno gravimetrijski. Prvo su izmerene mase suvih uzoraka sa tačnošću od 0,1 mg na analitičkoj vagi Precisa XT220A (Precisa Gravimetrics AG, Dietikon, Švajcarska), a zatim su uzorci potopljeni u destilovanu vodu ili smešu etanol-voda. Uzorci su zatim mereni u vremenskim intervalima od 3 sata u toku prva 3 dana merenja, a zatim jednom dnevno do dostizanja ravnoteže. Višak vode sa uzoraka je uklanjan pre merenja brisanjem filter papirom. Ravnotežni stepen apsorpcije je izračunat korišćenjem jednačine (3.2):

$$M_{\infty} = \frac{m_{\infty} - m_0}{m_0} \quad (3.2)$$

gde je m_0 masa suvog uzorka a m_{∞} masa uzorka u ravnotežnom stanju.

Apsorpcija vode komercijalnih PMMA materijala za bazu zubnih proteza je ispitivana na tri različite temperature i to 5, 37 i 70 °C.

Koeficijent difuzije i energija aktivacije difuzije vode i smeše etanol-voda

Difuzija vode i smeše etanol-voda u polimere je modelovana Higuchi jednačinom (3.3)²¹³:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = K t^n \quad (3.3)$$

gde je t vreme, K kinetička konstanta a n difuzioni eksponent. Za Fikovu difuziju n ima vrednost od 0,5 ali u literaturi se mogu naći vrednosti od 0,43 do 0,5²¹⁴. Ukoliko je vrednost za n veća od 0,5 onda je prisutan anomalni mehanizam difuzije, dok za slučaj kada n ima vrednost 1, kinetika difuzija je nultog reda tj. vremenski je nezavisna. U početnom periodu difuzije ($M_t/M_{\infty} \leq 0.5$), po Fikovom drugom zakonu, difuzija kroz čvrsti materijal se može opisati²¹⁵:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left(\frac{D t}{\pi L^2} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

gde je D efektivni koeficijent difuzije a $2L$ je debljina uzorka.

Kasniji period difuzije se može opisati jednačinom (3.5)²¹³:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left(\frac{8}{\pi^2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[\frac{-\pi^2 D_{eff} t (2n+1)^2}{4L^2} \right] \quad (3.5)$$

Zavisnost M_t/M_∞ je linearna od $t^{1/2}$ i koeficijent difuzije se može izračunati iz linearnog dela koristeći jednačinu (3.4).

Energija aktivacije difuzije je izračunata korišćenjem Arenijusove jednačine (3.6):

$$D = A e^{-Ea/RT} \quad (3.6)$$

gde je A predeksponencijalni faktor a Ea energija aktivacije difuzije.

3.4.3 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

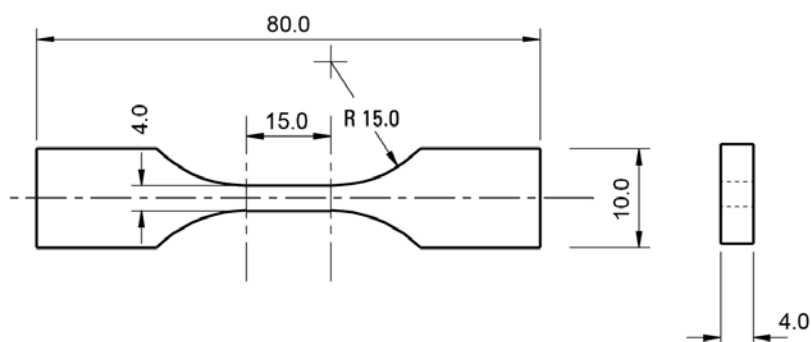
Odredjivanje temperature ostakljivanja (T_g) je ostvareno primenom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije na instrumentu Perkin Elmer DSC-2 u inertnoj atmosferi azota sa brzinom grejanja i hlađenja od $20 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ u temperaturnom intervalu od 50 do $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Merenja su vršena u dva ciklusa, da bi se u prvom ciklusu uklonili neproreagovali monomeri. Svi proračuni su rađeni koristeći podatke iz drugog ciklusa

3.4.4 Dinamičko-mehanička analiza (DMA)

Dinamičko-mehanička svojstva uzoraka ispitivana su na mehaničkom spektrometru Rheometrics 605. Korišćeni su uzorci dimenzija 60 x 12 x 2 mm. Uzorci su izloženi konstantnom naponu na smicanje od 0,3 % na frekvenciji od 1 Hz. Brzina zagrevanja je iznosila 3 °C/min u temperaturnom intervalu od 25 do 180 °C. Dobijeni su eksperimentalni podaci za: G' (moduo sačuvane energije), G'' (moduo izgubljene energije) i $tg\delta$ (faktor gubitaka) dok je Tg određena kao temperatura na kojoj $tg\delta$ ima maksimalnu vrednost.

3.4.5 Ispitivanje mehaničkih svojstava zatezanjem

Ispitivanja mehaničkih svojstava zatezanjem su izvedena na servohidrauličkoj kidalici Instron od 100 kN. Sila je merena elektronskim silomerom sa mernim trakama kapaciteta 5 kN. Dimenzije i oblik epruvete su prikazani na slici 3.3. Epruvete su stezane mehaničkim čeljustima i istežane brzinom od 0,5 mm/min. Pre ispitivanja merene su dimenzije epruveta u zoni radnog dela. Za svaki uzorak izvršena su po pet merenja i izračunate su srednja vrednost merenja i standardna devijacija. U toku testa kontinualno su registrovane deformacije u funkciji opterećenja.



Slika 3.3. Geometrija uzoraka korišćenih za ispitivanje materijala na zatezanje (po ASTM D882)

Promena zatezne čvrstoće i relativne deformacije pri kidanju tokom starenja izračunate su primenom jednačina 3.7 i :

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma - \sigma'}{\sigma} \times 100 \quad (3.7)$$

$$|\Delta\varepsilon| = \frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\varepsilon} \times 100 \quad (3.8)$$

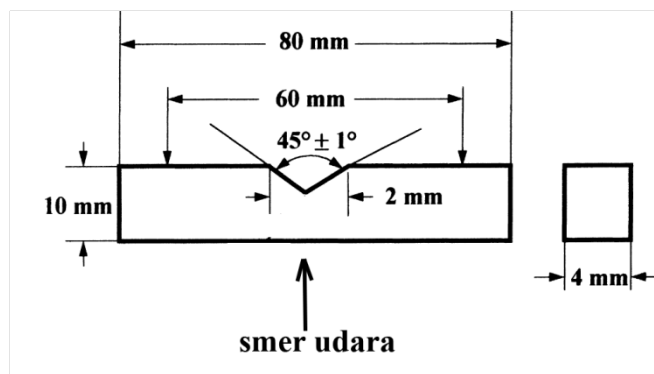
gde je σ zatezna čvrstoća uzoraka pre starenja, σ' zatezna čvrstoća uzoraka nakon starenja, $\Delta\sigma$ promena zatezne čvrstoće kidanja pri starenju, ε relativna deformacija uzoraka pri kidanju pre starenja, ε' relativna deformacija pri kidanju nakon starenja i $\Delta\varepsilon$ promena relativne deformacije pri starenju uzoraka.

3.4.6 Tvrdoća

Tvrdoća je merena na INSTRON durometru D-XD (Instron, Norwood, USA). Merenja su vršena sa 5 ponavljanja. Srednja vrednost merenja i standardna devijacija su izračunate.

3.4.7 Žilavost po Charpy-u

Žilavost po Charpy-u je merena na Charpy-vom klatnu koristeći uzorke sa V zarezom (slika 3.4). Dužina korišćenog klatna je 60 mm sa udarnom energijom od 8.73 J. Udarna ivica klatna je od tvrdog čelika, konusna na kraju sa uglom od $30^\circ \pm 1^\circ$ i zaobljena sa radijusom $R_1 = 2 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$. Ona prelazi sredinu puta, unutar $\pm 0,2 \text{ mm}$, između oslonaca epruvete za ispitivanje i tako je poravnata da se pravac udara poklapa sa punom širinom epruvete. Linija kontakta je vertikalna, sa odstupanjem od $\pm 2^\circ$, na podužnu osu epruvete za ispitivanje. Sva ispitivanja su vršena na 23°C .



Slika 3.4. Geometrija uzorka korišćenog za ispitivanje žilavosti po Šarpiju

Za izračunavanje udarne žilavosti po Charpy-u za epruvete sa zarezom, a_{cN} , izračunate u kilodžulima po kvadratnom metru, koristi se jednačina 3.9:

$$a_{cN} = \frac{w}{h \times b_N} \times 10^3 \quad (3.9)$$

gde je :

W – korigovana energija, u džulima, apsorbovana lomom epruvete za ispitivanje;

h - debljina, u milimetrima, epruvete za ispitivanje;

b_N - preostala širina, u milimetrima, u osnovi zarez a epruvete za ispitivanje.

3.4.8 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je mikroskopska tehnika kojom se dobijaju slike različitih površina i koja zbog visoke rezolucije (oko 10nm) i kontrasta, izuzetne dubine fokusa i lake pripreme uzoraka ima zapaženu primenu u ispitivanju polimernih materijala. Analiza morfologije sintetisanih PMMA materijala za bazu zubnih proteza modifikovanih itakonatima skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Prelomljeni uzorci su napareni platinom u raspršivaču Polaron, dok su snimanja rađena na mikroskopu JEOL JSM–5800. Snimanja su vršena pri uvećanju od 200 puta.

3.4.9 Ubrzano starenje

Ubrzano starenje je vršeno tako što su uzorci potopljeni u vodu temperature 70 °C. Uzorci za ispitivanje žilavosti i mehaničkih svojstava zatezanjem su izvađeni nakon 30 dana, dok su uzorci za ispitivanje tvrdoće vađeni nakon 7, 15 i 30 dana. Ubrzano starenje od 30 dana je ekvivalentno prirodnom starenju materijala od godinu dana²¹⁶.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Analiza svojstava komercijalnih sistema za dobijanje materijala za bazu zubnih proteza

Da bi počeli komercijalno da se primenjuju materijali za bazu proteza moraju da zadovoljavaju veliki broj praktičnih uslova. Kao što je već rečeno na krajnje karakteristike materijala za bazu proteza utiče veliki broj različitih faktora (izbor polimera ili monomera, količina inicijatora i umreživača, molarna masa, veličina zrna i raspodela veličina zrna PMMA praha, prisustvo plastifikatora, metod polimerizacije itd.) Iz tih razloga bilo je potrebno dobro ispitati komercijalne sisteme za dobijanje materijala za bazu proteza i uticaj određenih faktora na polimerizaciju i aplikativna svojstva (za koje do sada ne postoje literaturni podaci) a tek nakon toga pristupiti odabiru odgovarajućih estara itakonske kiseline koji će se koristiti za modifikaciji PMMA materijala za bazu proteza.

4.1.1. Svojstva čvrste komponente

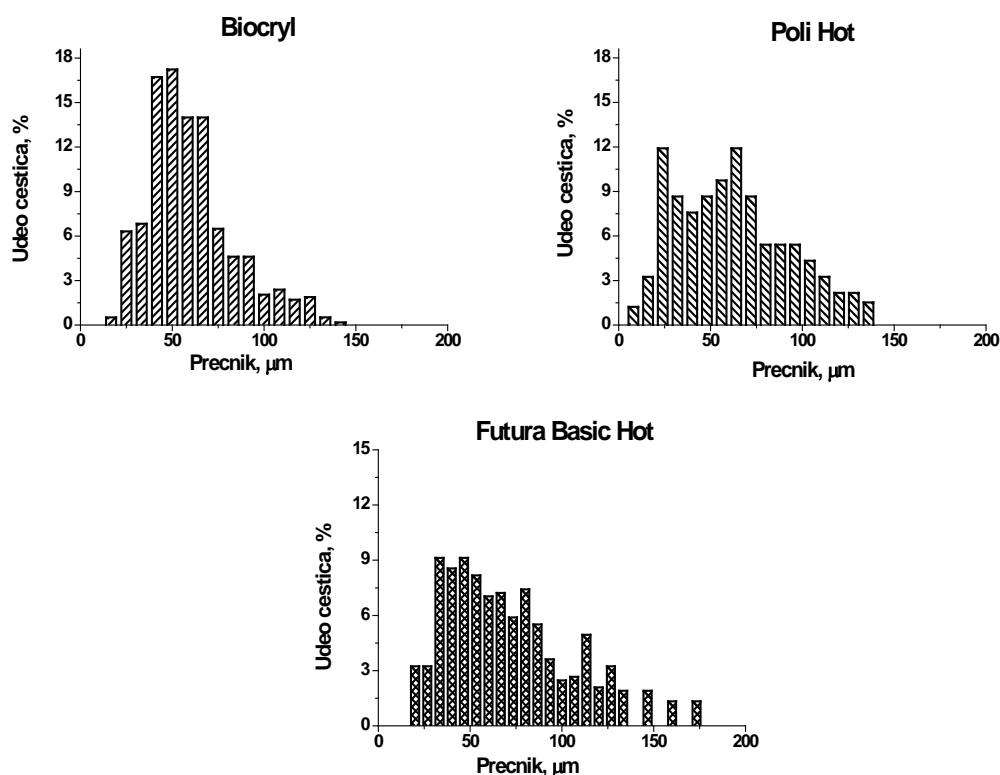
Osnovna fizičko-hemijska svojstva PMMA praha (srednja molska masa po brojnoj zastupljenosti (\overline{Mn}), srednja molska masa po masenoj zastupljenosti (\overline{Mw}), indeks polidisperznosti (PDI), sadržaj MMA i srednja veličina zrna) su prikazana u tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Osnovna fizičko-hemijska svojstva PMMA praha komercijalnih sistema za baze zubnih proteza

Komercijalni sistem	\overline{Mn} , g/mol·10 ⁻⁵	\overline{Mw} , g/mol·10 ⁻⁵	PDI	Sadržaj MMA, %	Srednja veličina zrna, μm
Biocryl	1.27	3.82	3.01	4.3	55
Poli Hot	1.40	4.82	3.44	3.5	62
Futura Basic Hot	1.52	4.07	2.66	3.2	68

Srednja veličina zrna i raspodela veličina zrna PMMA praha su određena optičkom mikroskopijom. Na slici 4.1 su prikazane raspodele veličina zrna za PMMA iz

čvrste komponente dvokomponentnih sistema Biocryl, Poli Hot i Futura Basic Hot dok su izračunati srednji prečnici zrna prikazani u tabeli 4.1. Najžu raspedelu veličina zrna ima Biocryl prah, kod koga su najzastupljenije frakcije od 40, 50 i 60 μm dok frakcija većih od 100 μm i manjih od 20 μm ima manje od 10 %. Poli Hot ima nešto širu raspedelu veličina zrna pa mu je i srednji prečnik zrna nešto veći, međutim za razliku od praha Biocryl, prah Poli Hot ima više od 15 % zrna prečnika manjeg od 20 μm . Prah Futura Basic Hot ima najširu raspedelu i ima više od 15 % zrna čiji je prečnik veći od 100 μm .



Slika 4.1. Raspedela veličina zrna PMMA praha iz sistema Biocryl, Poli Hot i Futura Basic Hot

4.1.2. Analiza tečne komponente

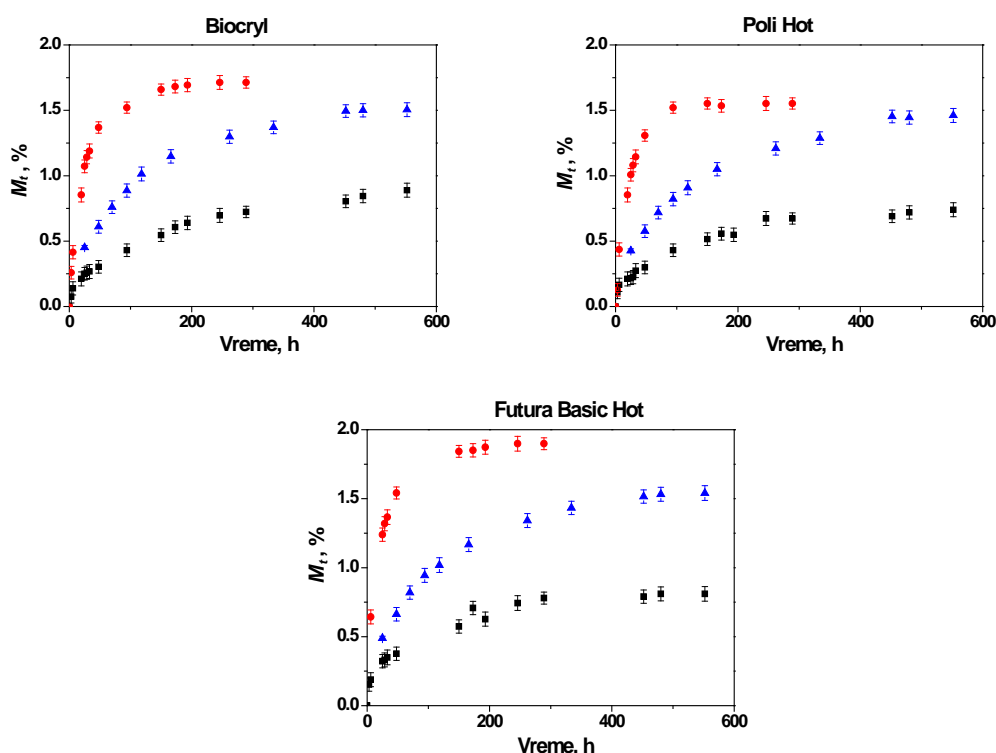
Gasnom hromatografijom je utvrđeno da je sastav tečne komponente za sva tri komercijalna sistema isti.

Nakon detaljne analize tečne i čvrste komponente utvrđeno je da su osnovne fizičko-hemijske karakteristike sva tri komercijalna sistema veoma slična i da se najviše razlikuju po veličini zrna i raspodeli veličina zrna čvrste komponente. Literaturni podaci

ukazuju na to da veličina zrna PMMA praha značajno utiče na aplikativna svojstva materijala za bazu proteza^{51,52}. Pre odabira komercijalnog sistema koji će se koristiti u daljim istraživanjima ispitan je uticaj veličine zrna praha na apsorpciju vode, čvrstoću, napon i izduženje pri kidanju.

4.1.3. Bubrenje u vodi za PMMA prahova iz komercijalnih sistema za dobiajnje materijala za proteze

Na slici 4.2 je prikazana kriva apsorpcije vode na 5, 37 i 70 °C za uzorke PMMA prahova iz sistema Biocryl. Krive apsorpcije za PMMA praha iz sistema Poli Hot i Futura Basic Hot izgledaju slično.



Slika 4.2. Kriva apsorpcije vode na ■ - 5 °C, ▲ - 37 °C i ● - 70 °C za uzorke PMMA praha iz sistema Biocryl, Poli Hot i Futura Basic Hot.

Sa slike se vidi da sa porastom temperature raste ravnotežni stepen apsorpcije i da se skraćuje vreme dostizanja ravnoteže. Difuzija vode u polimerne materijale predstavlja zbirni efekat dva mehanizma: difuzije kroz slobodnu zapreminu i specifične

molekulske interakcije. Difuzija kroz slobodnu zapreminu je kontrolisana dostupnom slobodnom zapreminom, koja je najčešće u obliku mikropora i drugih morfoloških defekata. Difuzija vode kontrolisana specifičnim molekulskim interakcijama zavisi od polarosti sistema i dostupnosti hidrofilnih grupa sposobnih za pravljenje vodoničnih veza sa molekulima vode. Do povećanja difuzije vode na povišenim temperaturama dolazi usled povećanja pokretljivosti polimernih lanaca usled čega dolazi i do povećanja slobodne zapremine.

U tabeli 4.2 su prikazane izračunate vrednosti za ravnotežni stepen apsorpcije (M_{∞}), koeficijent difuzije (D) za tri ispitana komercijalna materijala za bazu proteza na 5, 37 i 70 °C kao i izračunate vrednosti energije aktivacije difuzije (E_a) i predeksponencijalnog faktora ($\ln A$).

Tabela 4.2. Parametri difuzije PMMA prahova iz tri komercijalna sistema za dobijanje materijala za bazu proteza

	5 °C		37 °C		70 °C		E_a , kJ/mol	$\ln A$
	M_{∞} , %	D , m ² /s x 10 ¹²	M_{∞} , %	D , m ² /s x 10 ¹²	M_{∞} , %	D , m ² /s x 10 ¹²		
Biocryl	0.89	1.96	1.52	4.10	1.71	1.22	26.8	17.4
Poli Hot	0.81	1.92	1.46	3.84	1.55	1.20	26.9	17.4
Futura Basic Hot	0.91	2.12	1.54	4.23	1.94	1.27	26.2	17.5

Iz tabele 4.2. se vidi da najveće vrednosti ravnotežnog stepena apsorpcije i koeficijenta difuzije ima prah koji poseduje najširu raspodelu veličine zrna i najveći sadržaj najkрупnijih zrna, dok najmanje vrednosti ima materijal sa najvećim sadržajem zrna prečnika manjeg od 20µm. Lautenschlager et al.²¹⁷ su otkrili da pri mešanju čvrste i tečne komponente tj. PMMA praha i monomera, dolazi do bubrenja praha i delimičnog rastvaranja PMMA praha u monomeru. Naime, polimerna zrna prečnika manjeg od 20 µm se u potpunosti rastvaraju u monomeru, dok samo najveća zrna zadržavaju sferni oblik i takva ostaju u gotovom proizvodu. Na dodirnoj površini nerastvorenih zrna i polimerne matrice se javljaju mikrodefekti usled kojih dolazi do povećane apsorpcije vode. PMMA prah iz sistema Futura Basic Hot ima najveći procenat velikih zrna pa samim tim i najveće vrednosti ravnotežnog stepena apsorpcije i koeficijenta difuzije. Za

razliku od krupnijih zrna, zrna manja od 20 μm usled svog potpunog rastvaranja doprinose kompaktnosti polimerne matrice i smanjuju broj mikro defekata što utiče na smanjenje apsorpcije vode, što je slučaj kod Poli Hota. Izračunata vrednost energije aktivacije difuzije vode je, kod sva tri materijala, oko 26 kJ/mol što je u skladu sa literaturnim podacima²¹⁸. Veličina zrna i raspodela veličina zrna nema značajni uticaj na energiju aktivacije i predeksponencijalni faktor.

4.1.4. Mehanička svojstva materijala dobijenih korišćenjem različitih komercijalnih sistema

U tabeli 4.3. su prikazane izmerene vrednosti tvrdoće, napona pri kidanju i izduženja pri kidanju tri sintetisana materijala dobijena korišćenjem različitih komercijalnih sistema za dobijanje materijala za baze proteza. Iz tabele se vidi da raspodela veličina zrna PMMA praha nema značajnog uticaja na tvrdoću materijala i da su razlike u tvrdoći tri komercijalna materijala za bazu proteza u okviru greške merenja.

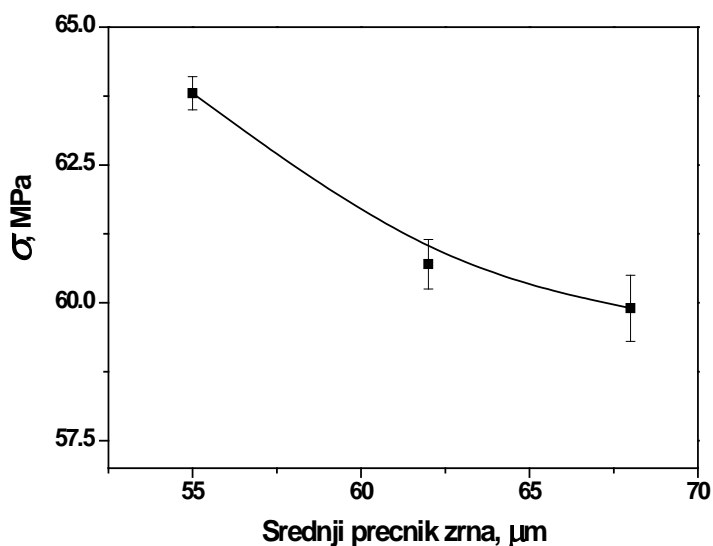
Tabela 4.3. Tvrdoća, napon pri kidanju (σ) i izduženje pri kidanju (ϵ) sintetisanih materijala na osnovu tri komercijalna sistema za dobijanje baze proteza

	Tvrdoća, Shore D	σ , MPa	ϵ , %
Biocryl	96.0 \pm 1	63.8 \pm 0.3	6.26 \pm 0.08
Poli Hot	96.5 \pm 1	60.7 \pm 0.45	7.05 \pm 0.07
Futura Basic Hot	94.4 \pm 1	59.9 \pm 0.6	7.36 \pm 0.11

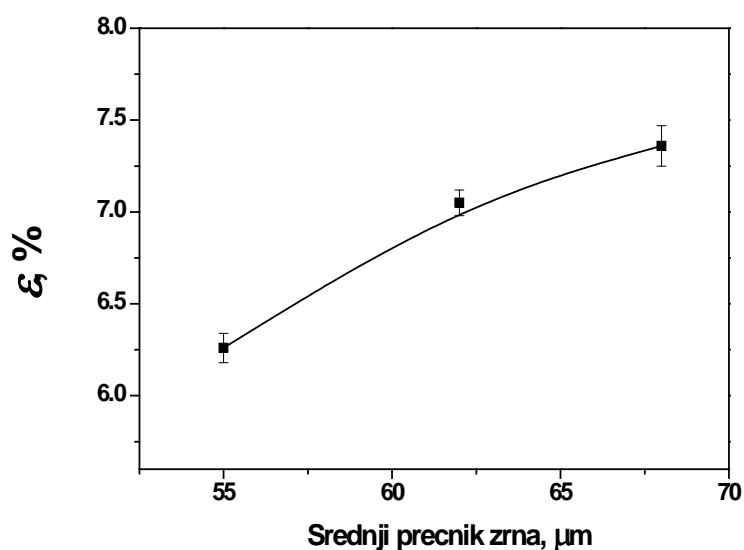
Na slikama 4.3. i 4.4. su prikazane zavisnosti napona pri kidanju i izduženja pri kidanju od srednjeg prečnika zrna PMMA prahova. Sa porastom srednjeg prečnika zrna dolazi do smanjenja napona pri kidanju i porasta izduženja pri kidanju za sintetisane materijale. Ova zavisnost nije linearna, što znači da pored srednjeg prečnika zrna, bitan faktor koji utiče na ove parametre je i raspodela veličina zrna. Naime sistem Biocryl kod koga PMMA prah ima najužu raspodelu veličina zrna daje materijale najboljih svojstava dok sistemi Futura Basic Hot sa koji ima najširu raspodelu zrna PMMA praha daje materijal najlošijih svojstava. Ovi rezultati se mogu objasniti činjenicom da

raspodela veličina zrna PMMA praha značajno utiče na morfologiju krajnjeg proizvoda.

Na osnovu dobijenih rezultata ustanovljeno je da sistem Biocryl daje materijale sa najboljim aplikativnim karakteristikama pa je u daljim istraživanjima upravo taj sistem korišćen za modifikacija sastava dodavanjem itakonata.



Slika 4.3. Zavisnost napona pri kidanju od srednjeg prečnika zrna PMMA praha za sintetsane materijale na osnovu različitih komercijalnih sistema



Slika 4.4. Zavisnost izduženja pri kidanju od srednjeg prečnika zrna PMMA praha za sintetsane materijale na osnovu različitih komercijalnih sistema

4.2 Karakterisanje sintetisanih PMMA materijala za bazu zubnih proteza dobijenih dodavanjem estara itakonske kiseline u komercijalne sisteme za dobijanje materijala za zubne proteze

Poli(metil metakrilat) je jedan od najvažnijih akrilnih materijala. Usled odlične biokompatibilnosti, dimenzione stabilnosti, postojanosti, netoksičnosti, odsustva mirisa i ukusa i odličnih estetskih karakteristika, PMMA se često koristi kao biomaterijal²¹⁹. Neke od najatraktivnijih primena PMMA kao biomaterijala su intraokularna sočiva²²⁰, koštani cementi u ortopediji²²¹ i materijali za bazu proteza²²² u stomatologiji. Uprkos izraženih kvaliteta, PMMA materijali za bazu zubnih proteza imaju i svojih mana, među kojima su najizraženije toksičnost zaostalog monomera i nešto lošije mehaničke karakteristike.

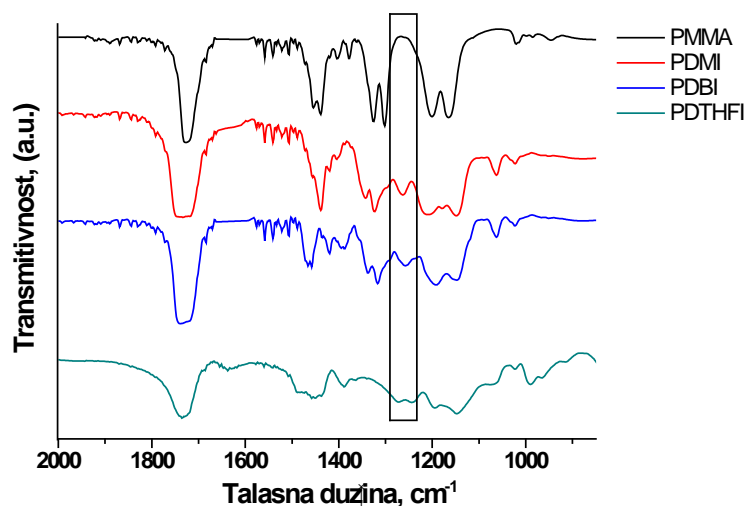
Radi uklanjanja mana PMMA materijala za bazu proteza, ispitivana je mogućnost modifikacije komercijalnih materijala estima itakonske kiseline.

Strukturna sličnost itakonske i metakrilne kiseline čini itakonate veoma atraktivnim materijalima kao potencijalnoj zameni za metakrilate. Glavne prednosti polimera na bazi itakonske kiseline u odnosu na metakrilate se ogledaju u tome što se itakonska kiselina dobija iz bioobnovljivih izvora¹⁶⁰ i što su itakonati značajno manje toksični od metakrilata¹⁸¹, pa svaka zamena metakrilata itakonatima vodi smanjenju toksičnosti i dobijanju bezbednijeg materijala.

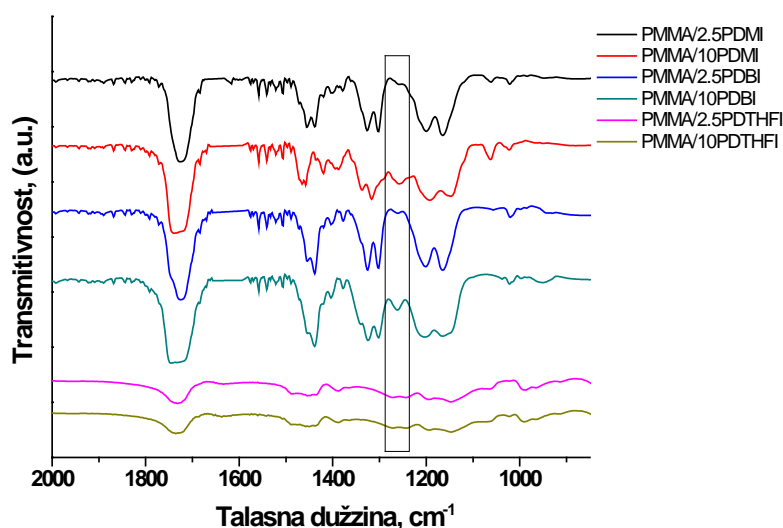
4.2.1 FTIR analiza sintetisanih uzoraka

Polimerizacijom u kalupu sintetisani su uzorci dentalnih materijala za izradu zubnih proteza kod kojih je deo MMA u tečnoj komponenti bio zamenjen određenom količinom itakonata (Tabela 3.1). Svi ovi uzorci, kao i sintetisani homopolimeri PMMA, PDMI, PDBI i PDTHFI su karakterisani FT-IR spektroskopijom.

Na slici 4.5. prikazani su FT-IR spektri homopolimera PMMA, PDMI, PDBI i PDTHFI dok su na slici 4.6. prikazani kopolimeri PMMA/PDMI, PMMA/PDBI i PMMA/PDTHFI sa udelom itakonata 2,5 i 10 masena %.



Slika 4.5. FT-IR spektri sintetisanih homopolimera PMMA, PDMI, PDBI i PDTHFI



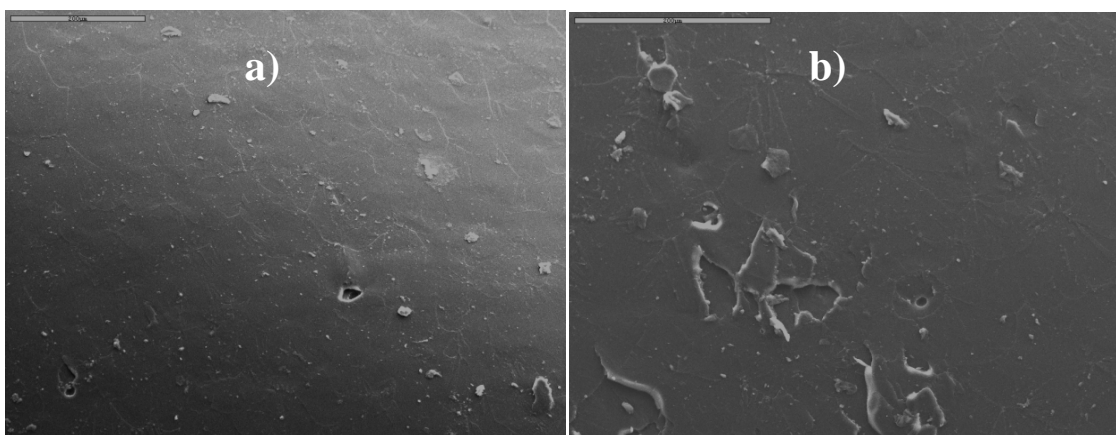
Slika 4.6. FT-IR spektri sintetisanih uzoraka kopolimera PMMA/PDMI, PMMA/PDBI i PMMA/PDTHFI sa udelom itakonata 2,5 i 10 masena %.

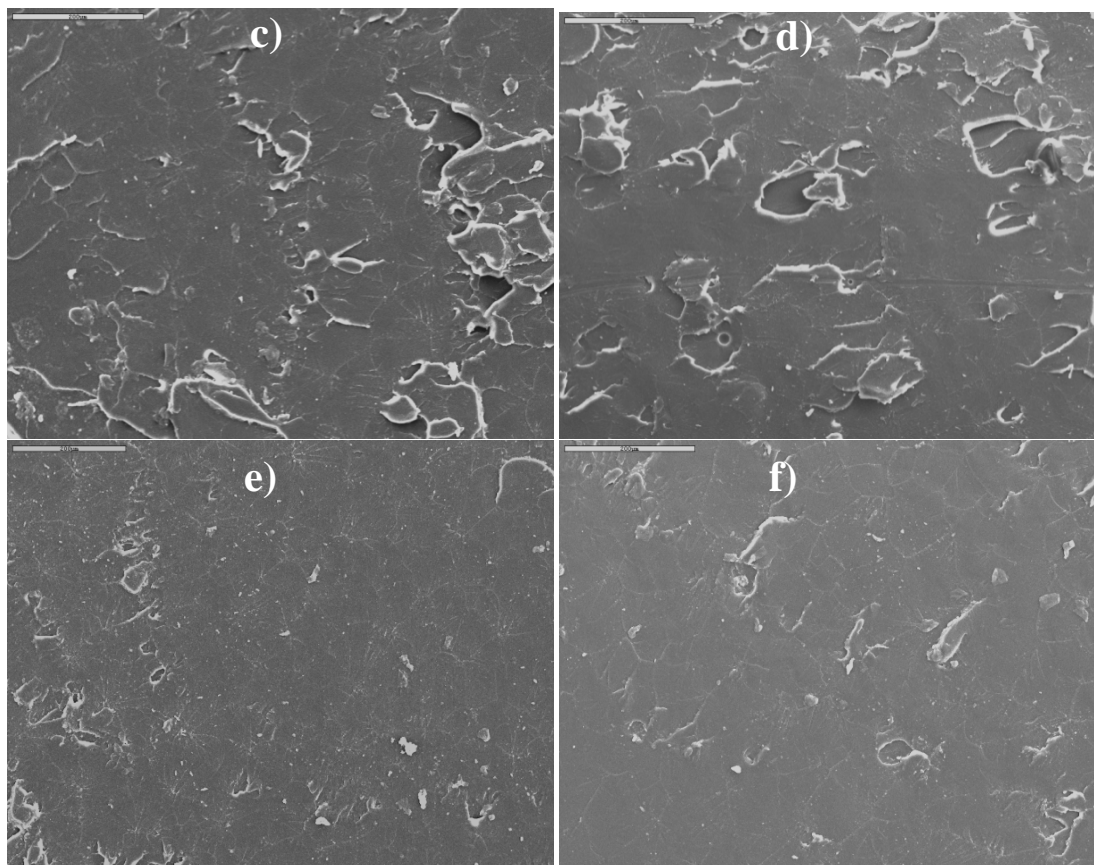
Sa slike 4.5. se vidi da su FT-IR spektri homopolimera PMMA, PDMI, PDBI i PDTHFI slični i da im se glavne apsorpcione trake nalaze na istim talasnim dužinama (3000 i 2950 cm⁻¹ - C-H vibracije istezanja metil grupe, 1730 cm⁻¹ - C=O vibracije istezanja estarske grupe, 1450 i 1300 cm⁻¹ - asimetrične i simetrične C-H deformacije, 1165 cm⁻¹ - C-O vibracije istezanja estarske grupe i 990, 850 i 750 cm⁻¹ - C-H vibracije izvan ravni). FT-IR spektri PDMI, PDBI i PDTHFI poseduju apsorpcionu traku na 1266

cm^{-1} (C-O-C asimetrična vibracija istezanja) dok je kod PMMA ova traka pomerenjena na nešto niže talasne dužine. Sa slike 4.6. se uočava da sa porastom udela itakonata u kopolimeru apsorpciona traka na 1266 cm^{-1} raste što je i potvrda da je došlo do kopolimerizacije MMA i itakonata.

4.2.2 Morfologija sintetisanih uzoraka

Morfologija sintetisanih uzoraka PMMA materijala za bazu zubnih proteza modifikovanih itakonatima je prikazana na slici 4.7. Na mikrografima a i b je prikazana površina preloma uzoraka modifikovanih sa 2.5 i 10 masena % DMI. Može se uočiti da je u oba slučaja materijal homogen, ujednačene morfologije, bez pora i mikropukotina. Za razliku od uzoraka modifikovanih DMI, uzorci modifikovani sa 2.5 i 10 masena % DBI (slika 4.7. c i d) poseduju nehomogenu morfologiju sa jasno uočljivim mikrodefektima, ali su i oni neporozni. Uzorci modifikovani sa 2.5 i 10 masena % DTHFI takođe ne poseduju ozbiljnije mikrodefekte u strukturi. Pošto makropore ($>200 \text{ nm}$) nisu prisutne ni kod jednog od ispitivanih uzoraka to nam govori da nije došlo do ključanja zaostalog monomera u toku procesa polimerizacije i da mehaničke karakteristike materijala nisu ozbiljno narušene. Ovi nalazi opravdavaju nastavak ispitivanja i detaljnu karakterizaciju PMMA materijala za bazu proteza modifikovanih itakonatima.





Slika 4.7. Mikrografi materijala za bazu proteza a) PMMA/2.5PDMI, b) PMMA/10PDMI, c) PMMA/2.5PDBI, d) PMMA/10PDBI, e) PMMA/2.5PDTHFI i f) PMMA/10PDTHFI

4.2.3 Sadržaj zaostalog monomera

Sintetisanim uzorcima PMMA/PDMI, PMMA/PDBI, PMMA/PDTHFI kao i komercijalnom, referentnom uzorku PMMA, tečnom hromatografijom pod visokim pritiskom su određene vrednosti količine zaostalog monomera i prikazane su u tabeli 4.4.

Prikazani rezultati pokazuju da je najveća količina zaostalog MMA nađena u referentnom uzorku i da je njena vrednost u skladu sa literaturnim podacima²²³⁻²²⁵. No, dodatak diestara itakonske kiseline smanjuje sadržaj zaostalog MMA u dentalnom materijalu, kao što se može videti iz tabele 4.4. Sa obzirom da su itakonati manje toksični od MMA²²⁶, možemo zaključiti da zamena MMA-a itakonatima dovodi do smanjenja količine zaostalog MMA što materijal čini bezbednijim i manje toksičnim.

Tabela 4.4. Količina zaostalog monomera (MMA, DMI, DBI i DTHFI) kao i ukupna količina zaostalog monomera (UKZM) u sintetizovanim uzorcima PMMA, PMMA/PDMI, PMMA/PDBI i PMMA/PDTHFI

Uzorak	Zaostali monomer, %				UKZM, %
	MMA	DMI	DBI	DTHFI	
PMMA	1.27	/	/	/	1.27
PMMA/2.5PDMI	0.63	0.78	/	/	1.41
PMMA/5PDMI	0.34	1.21	/	/	1.55
PMMA/7.5PDMI	0.28	1.38	/	/	1.66
PMMA/10PDMI	0.15	1.59	/	/	1.74
PMMA/2.5PDBI	0.65	/	0.75	/	1.40
PMMA/5PDBI	0.40	/	1.37	/	1.77
PMMA/7.5PDBI	0.20	/	1.94	/	2.14
PMMA/10PDBI	0.20	/	2.14	/	2.34
PMMA/2.5PDTHFI	0.79	/	/	0,95	1.74
PMMA/5 PDTHFI	0.62	/	/	1,66	2.28
PMMA/7.5 PDTHFI	0.27	/	/	2,37	2.64
PMMA/10PDTHFI	0.33	/	/	2,97	3.30

Iz tabele se takođe vidi da sa porastom udela itakonata u kopolimeru opada količina zaostalog MMA i raste količina zaostalih itakonata. Ovo se može objasniti analizom kinetičkih parametara kopolimerizacije MMA i itakonata. Naime, Fernandez-Garcia et al. su izučavali kinetiku kopolimerizacije DMI i MMA kao i DBI i MMA^{181,182} i utvrdili su da konstanta brzine kopolimerizacije raste sa porastom udela MMA u reakcionom sistemu. To znači da sa porastom udela itakonata dolazi do smanjenja vrednosti brzine kopolimerizacije što vodi povećanju količine zaostalog monomera za isto vreme kopolimerizacije. Pored toga, reaktivnost monomera MMA ka polimernim radikalima (PMMA, PDMI i PDBI) je veća od reaktivnosti itakonatnih monomera ka istim, pa stoga kako vreme kopolimerizacije raste tako se i smanjuje odnos MMA i itakonata. Iz tabele 4.4. se lako može uočiti da čak i minimalna modifikacija materijala za bazu zubnih proteza di-n-alkil itakonatima (2.5 masena %) vodi ka smanjenju količine zaostalog MMA za 50 %, dok modifikacija većim

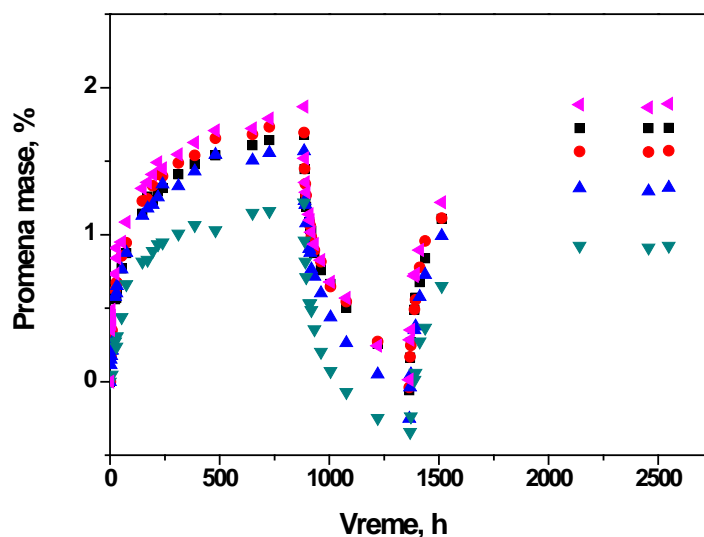
količinama (> 7.5 masena %) vodi ka minimalnim količinama zaostalog monomera (0.2 masena %) u skladu sa MMA-PMMA ravnotežom⁶⁹. U literaturi ne postoje podaci o kinetičkim parametrima kopolimerizacije MMA i DTHFI, ali pošto količine zaostalih monomera (kako MMA tako i DTHFI) imaju slične vrednosti i isti trend kao u slučaju kopolimerizacije DMI i MMA kao i DBI i MMA odatle se može pretpostaviti da im je i kinetika kopolimerizacije slična. Kao što je već rečeno modifikacija materijala za bazu proteza itakonatima vodi ka velikom smanjenju zaostalog MMA što materijal čini značajno manje toksičnim.

4.2.4 Apsorpcija tečnosti

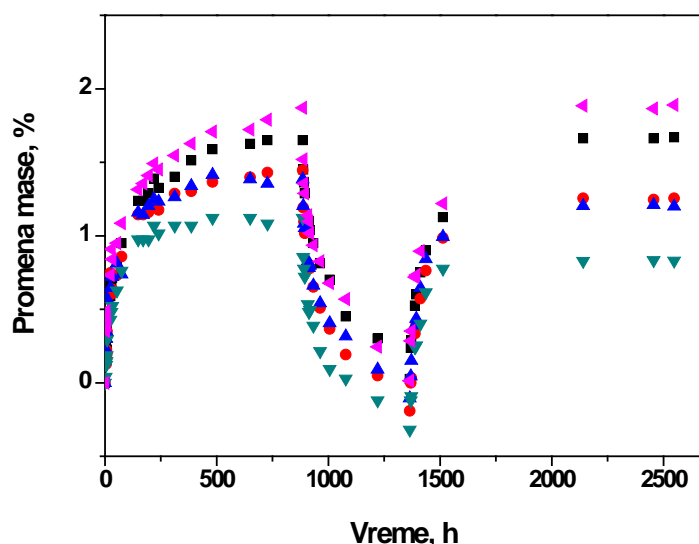
U toku upotrebe proteze upijaju vodu i razne druge oralne fluide. Apsorbovanjem u polimerni matriks mali molekuli deluju kao plastifikatori, menjaju fizička svojstva polimera i utiču na brzinu starenja materijala. Pored toga, apsorbovani fluidi u mikroporama čine pogodno mesto za razmnožavanje mnogih mikroorganizama. Iz ovih razloga je veoma bitno utvrditi mehanizam i brzinu apsorpcije.

4.2.4.1 Apsorpcija vode

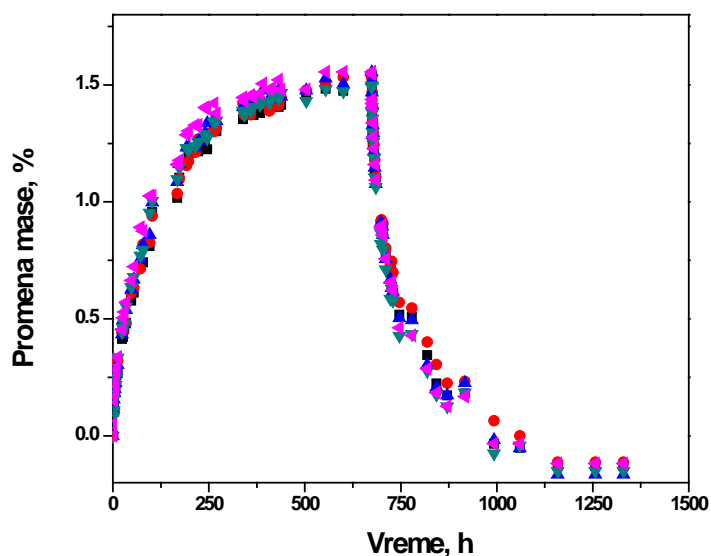
Na slikama 4.8., 4.9. i 4.10. su date krive apsorpcije i desorpcije za materijal modifikovane DMI, DBI i DTHFI respektivno. One prikazuju zavisnost porasta mase uzorka u funkciji od vremena trajanja potaapanja u vodi. Voda difunduje u uzorak sa svih strana dok se ne postigne ravnoteža. Nakon desorpcije izmeren je još jedan ciklus apsorpcije ali zbog preglednosti nije prikazan na slikama.



Slika 4.8. Promena mase u zavisnosti od trajanja potapanja u vodi za dentalne materijale koji su se razlikovali po sadržaju DMI (◀-0 %, ■-2.5%, ●-5%, ▲-7.5% i ▼-10%). Simboli predstavljaju srednje vrednosti tri merenja, dok standardna devijacija nije prikazana jer je manja od veličine simbola.



Slika 4.9. Promena mase u zavisnosti od trajanja potapanja u vodi za dentalne materijale koji su se razlikovali po sadržaju DBI (◀-0 %, ■-2.5%, ●-5%, ▲-7.5% i ▼-10%). Simboli predstavljaju srednje vrednosti tri merenja, dok standardna devijacija nije prikazana jer je manja od veličine simbola.

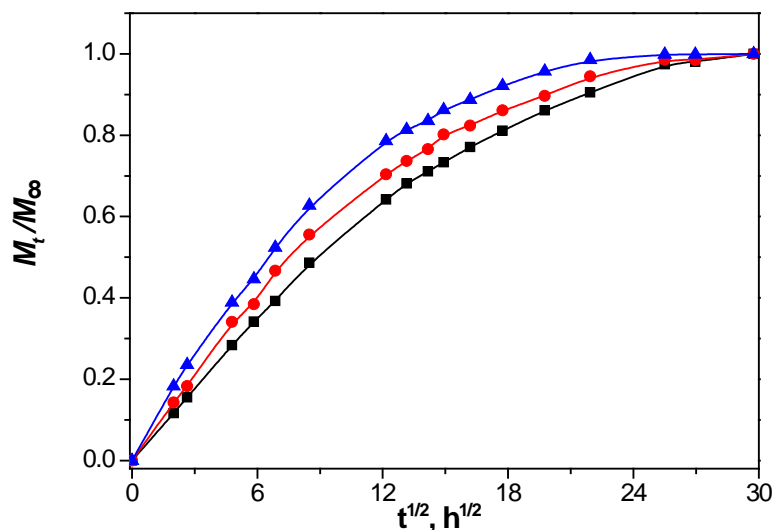


Slika 4.10. Promena mase u zavisnosti od trajanja potapanja u vodi za dentalne materijale koji su se razlikovali po sadržaju DTHFI (◀-0 %, ■-2.5%, ●-5%, ▲-7.5% i ▼-10%). Simboli predstavljaju srednje vrednosti tri merenja, dok standardna devijacija nije prikazana jer je manja od veličine simbola.

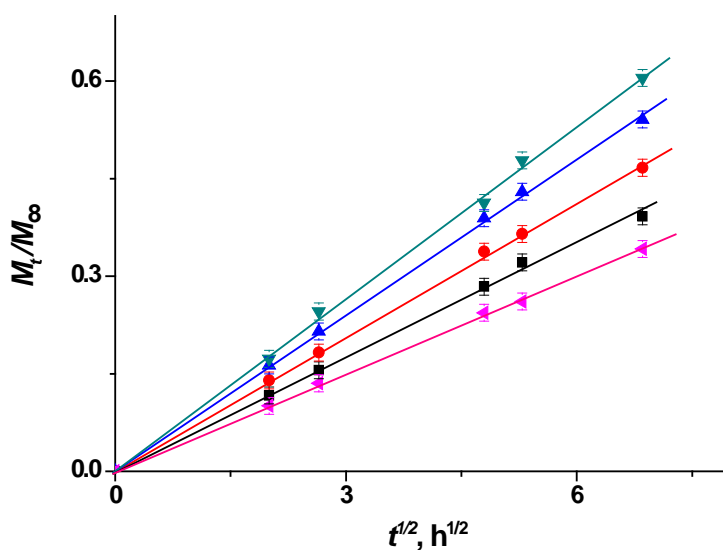
Neki autori su koristili čist porast mase uzorka kao parametar koji opisuje sposobnost materijala da apsorbuje vodu, ali ovaj fenomen zahteva detaljniju analizu^{227,228}. Naime, nakon desorpcije mase uzoraka su bile manje od početnih masa što ukazuje na to da se određena količina nečistoća izlučila iz uzorka u toku prvog ciklusa apsorpcije. Kao što je već rečeno, nakon procesa proizvodnje u protezi se nalaze određene količine zaostalog monomera. Nakon potapanja proteze u vodu dešavaju se dva procesa - difundovanje vode u protezu i izlučivanje zaostalog monomera, vodorastvornih oligomera i ostalih nečistoća²²⁵. Pošto je promena mase zbirni rezultat porasta mase usled desorpcije vode i smanjenja mase usled izlučivanja zaostalog monomera i nečistoća nemoguće je odrediti, merenjem samo čistog porasta mase uzorka, tačnu vrednost količine apsorbovane vode. Nekoliko istraživanja je pokazalo da se najveća količina zaostalog monomera izluči u toku prvih sedam dana apsorpcije, dok se ostatak izluči u dužem vremenskom periodu⁵⁹. Zbog ovoga, u ovom radu svi rezultati vezani za maksimalni stepen apsorpcije vode kao i koeficijent difuzije su određeni korišćenjem podataka dobijenih iz drugog ciklusa apsorpcije, jer se sa sigurnošću može

pretpostaviti da se većina nečistoća izlužila nakon prvog ciklusa apsorpcije koji je trajao 28 dana.

Krive zavisnosti M_t/M_∞ od $t^{1/2}$ u drugom ciklusu apsorpcije za dentalne materijale modifikovane sa razlicitim sadrzajima DMI 0,5 i 10 masena % (su prikazane na slici 4.11..



Slika 4.11. Krive zavisnosti M_t/M_∞ od $t^{1/2}$ u drugom ciklusu apsorpcije za dentalne materijale modifikovane sa ■-0%, ●-5% i ▲-10% DMI



Slika 4.12. Zavisnost M_t/M_∞ od $t^{1/2}$ u početnom periodu drugog ciklusa apsorpcije za dentalne materijale modifikovane sa ■-0%, ●-5% i ▲-10% DMI

Pošto je zavisnost u početnom periodu linearna (slika 4.12) može se zaključiti da je apsorpcija vode difuziono kontrolisan proces. Slične krive su nađene za sve ispitivane uzorke

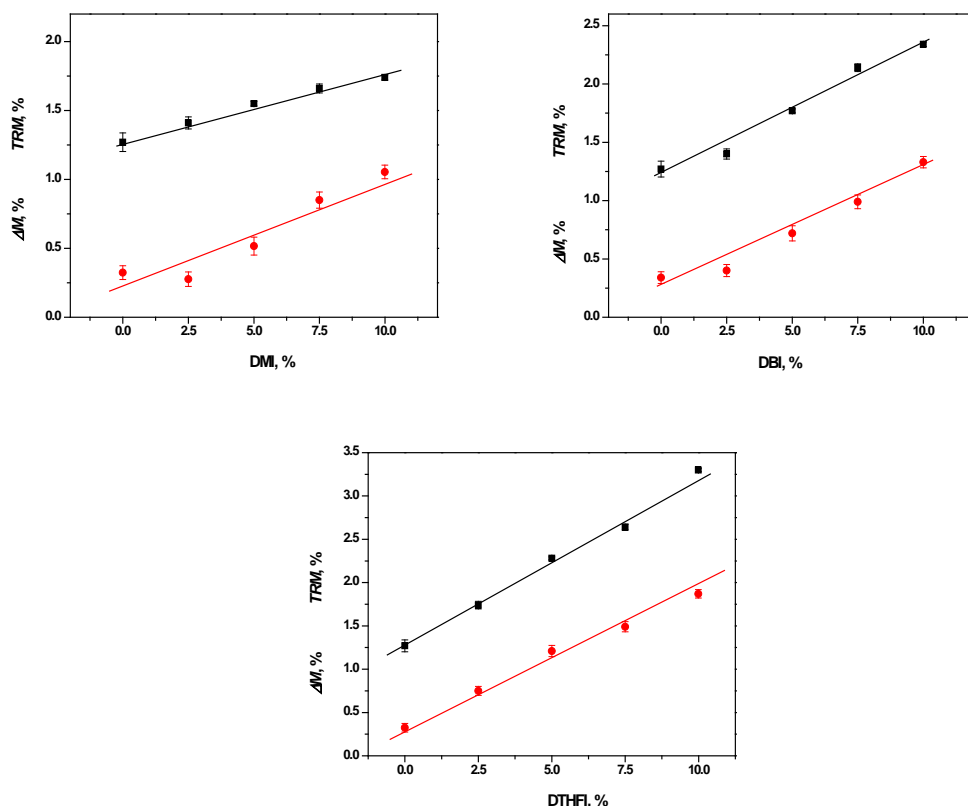
U tabeli 4.5. su prikazani rezultati za kinetički parametar (n), rastvorljivost (ΔM) maksimalni stepen apsorpcije (M_∞), desorpcije (M'_∞) kao i izračunate vrednosti koeficijenta difuzije za apsorpciju (D_a) i desorpciju (D_d) za materijale za bazu proteza modifikovane sa DMI, DBI i DTHFI. U tabeli su takođe prikazane vrednosti odnosa D_d/D_a , koji predstavlja indeks zavisnosti koeficijenta difuzije od koncentracije. $D_d/D_a > 1$ ukazuje na to da se koeficijent difuzije smanjuje sa povećanjem koncentracije.

Tabela 4.5. Kinetički parametar (n), rastvorljivost (ΔM) maksimalni stepen apsorpcije (M_∞), desorpcije (M'_∞), koeficijent difuzije za apsorpciju (D_a) i desorpciju (D_d) za materijale za bazu proteza modifikovane sa DMI, DBI i DTHFI.

Uzorak	n	Apsorpcija		Desorpcija		D_d/D_a	ΔM
		M_∞ , %	$D_a \cdot 10^{12}$, m^2/s	M'_∞ , %	$D_d \cdot 10^{12}$, m^2/s		
PMMA	0.49	1.87	3.00	2.04	7.27	2.42	0.34
PMMA/2,5DMI	0.45	1.78	3.07	1.91	7.24	2.36	0.26
PMMA/5DMI	0.50	1.60	4.09	1.88	6.54	1.60	0.50
PMMA/7,5DMI	0.50	1.57	4.79	2.07	5.06	1.06	0.85
PMMA/10DMI	0.48	1.48	5.05	2.13	6.17	1.22	1.09
PMMA/2,5DBI	0.48	1.64	3.53	1.86	5.00	1.42	0.40
PMMA/5DBI	0.54	1.45	5.32	1.87	6.32	1.19	0.72
PMMA/7,5DBI	0.56	1.31	6.51	1.91	5.00	0.77	0.99
PMMA/10DBI	0.51	1.15	8.64	1.96	5.98	0.69	1.33
PMMA/2,5DTHFI	0.47	1.94	3.27	2.15	4.44	1.36	0.75
PMMA/5DTHFI	0.49	1.93	3.83	2.11	5.32	1.39	1.21
PMMA/7,5DTHFI	0.53	1.96	3.76	2.20	4.54	1.21	1.49
PMMA/10DTHFI	0.51	1.98	4.06	2.20	5.32	1.31	1.87

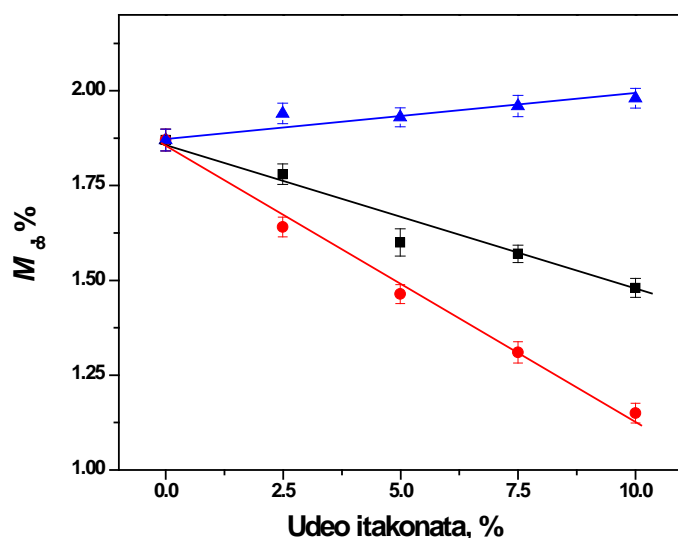
Rastvorljivost materijala za bazu proteza (ΔM) predstavlja gubitak mase nakon jednog ciklusa apsorpcije i desorpcije. Ovaj gubitak je uslovljen izluživanjem zaostalog monomera, vodorastvornih oligomera i drugih nečistoća. Po završetku polimerizacije zaostali monomer ostaje između makromolekulskih lanaca i biva apsorbovan u polimernu mrežu ili je zarobljen u mikroporama. Zavisnost ukupne količine zaostalog

monomera i rastvorljivosti od udela itakonata u materijalu je prikazana na slici 4.13. Sa slike se vidi da je nađena linearna zavisnost ukupne količine zaostalog monomera i rastvorljivosti od udela itakonata u sistemu. Pored toga, nagibi ovih prava su gotovo jednaki što ukazuje na to da rastvorljivost najviše zavisi od ukupne količina zaostalog monomera prisutnog u materijalu i da je brzina izluživanja MMA i DBI jednaka.



Slika 4.13. Zavisnost ■ - ukupne količine zaostalog monomera i ● - rastvorljivosti za sintetisane uzorke sa razlicitim udelima DMI, DBI i DTHFI

Suštinski zaključak ovih istraživanja je linearna zavisnost maksimalnog stepena apsorpcije vode od udela itakonata dodatog kod komercijalnih tipova reaktanata prikazana na slici 4.14. Kao što se vidi sa slike u slučaju materijala modifikovanih sa DMI i DBI porast udela dodatog itakonata vodi ka smanjenju maksimalnog stepena apsorpcije vode dok modifikacija materijala za bazu proteza DTHFI nema značajni uticaj na apsorpciju vode. Nađena linearna zavisnost maksimalnog stepena apsorpcije od udela itakonata ima veliku praktičnu vrednost jer omogućava precizno podešavanje maksimalnog stepena apsorpcije vode dodatkom odgovarajuće količine itakonata.



Slika 4.14. Zavisnost maksimalnog stepena apsorpcije (M_{∞}) sintetisanih materijala od uдела itakonata ■ - DMI, ● – DBI i ▲ - DTHFI.

Difuzija vode u polimerne materijale se odvija po mehanizmu difuzije u slobodnu zapreminu ili specifičnim molekulskim interakcijama²²⁹. Difuzija u slobodnu zapreminu je kontrolisana dostupnom slobodnom zapreminom kao što su mikropukotine ili neki drugi morfološki defekti. Povećanje slobodne zapremine vodi ka povećanju maksimalnog stepena apsorpcije i brzine difuzije. Difuzija specifičnim molekulskim interakcijama je, sa druge strane, kontrolisana polarnošću sistema i brojem dostupnih hidrofilnih mesta za stvaranje vodoničnih veza. U poslednje vreme, neki autori su predložili korišćenje Hoy-evih parametara rastvorljivosti za rangiranje po hidrofilnosti eksperimentalnih dentalnih materijala.

Hoy-evi parametri rastvorljivosti PMMA, PDMI, PDBI i njihovih kopolimera su prikazani u tabeli 4.6.²³⁰. Intramolekulske privlačne sile se mogu kategorisati kao polarne sile (δ_p), vodonične sile (δ_h) i disperzne sile (δ_d). Kvadratni koren sume kvadrata ovih sila predstavlja ukupnu kohezionu silu koja je ekvivalentna Hildebrand-ovom parametru rastvorljivosti. Vrednosti Hildebrand-ovog parametra rastvorljivosti kopolimera su izračunati korišćenjem jednačine 4.1:

$$\delta_t = \sqrt{\delta_p^2 + \delta_h^2 + \delta_d^2} \quad (4.1.)$$

Hoy-evi parametri rastvorljivosti kopolimera su izračunati korišćenjem sledeće jednačine (jednačina 4.2.):

$$\delta_c = \delta_I x_I + \delta_{PMMA} x_{PMMA} \quad (4.2.)$$

gde je δ_c jedan od Hoy-evih parametara rastvorljivosti kopolimera, δ_I i δ_{PMMA} su Hoy-evi parametri rastvorljivosti itakonata i PMMA respektivno, a x_I i x_{PMMA} su molski udeli itakonata i PMMA u kopolimeru.

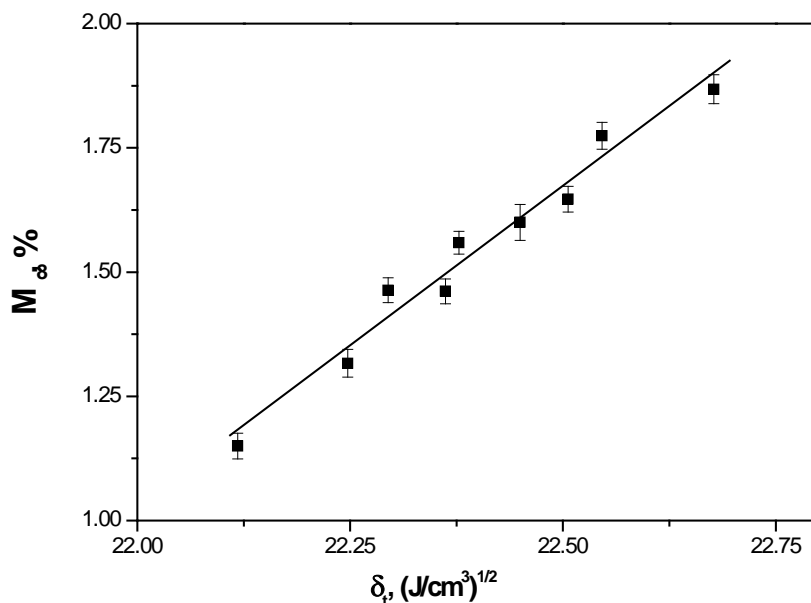
Table 4.6. Hoy-evi parametri rastvorljivosti PMMA, PDMI, PDBI i njihovih kopolimera

Uzorak	$\delta_d, (\text{J/cm}^3)^{1/2}$	$\delta_p, (\text{J/cm}^3)^{1/2}$	$\delta_h, (\text{J/cm}^3)^{1/2}$	$\delta_t, (\text{J/cm}^3)^{1/2}$
PMMA	18.6	10.5	7.5	22.7
PDMI	15.7	5.4	10.4	19.6
PDBI	16.2	3.1	7.9	18.3
PMMA/2,5DMI	18.53	10.37	7.57	22.54
PMMA/5DMI	18.46	10.25	7.65	22.45
PMMA/7,5DMI	18.38	10.12	7.72	22.36
PMMA/10DMI	18.31	9.99	7.79	22.27
PMMA/2,5DBI	18.54	10.32	7.51	22.51
PMMA/5DBI	18.48	10.13	7.52	22.38
PMMA/7,5DBI	18.42	9.95	7.53	22.25
PMMA/10DBI	18.36	9.76	7.54	22.12

Analizom podataka iz tabele 4.6. može da se zaključi da povećanje udela di-n-alkil itakonata u dentalnom materijalu vodi smanjenju vrednosti parametara rastvorljivosti, što znači da materijal postaje slabije rastvorljiv u polarnim rastvaračima. Pored toga, vrednosti parametara rastvorljivosti su niže za kopolimere MMA i DBI u odnosu na kopolimere MMA i DMI.

U ovom radu je nađena linearna zavisnost ($R^2=0.965$) između Hildebrand-ovih parametara rastvorljivosti i maksimalnog stepena apsorpcije za PMMA materijale za bazu proteza modifikovane DMI i DBI (slika 4.15.). Ova linearna zavisnost ukazuje na

to da je difuzija vode u PMMA materijale za bazu proteza modifikovane DMI i DBI kontrolisana specifičnim molekulskim interakcijama.



Slika 4.15. Zavisnost maksimalnog stepena apsorpcije vode od Hildebrand-ovih parametara rastvorljivosti za uzorke dentalnih materijala modifikovanih sa DMI i DBI

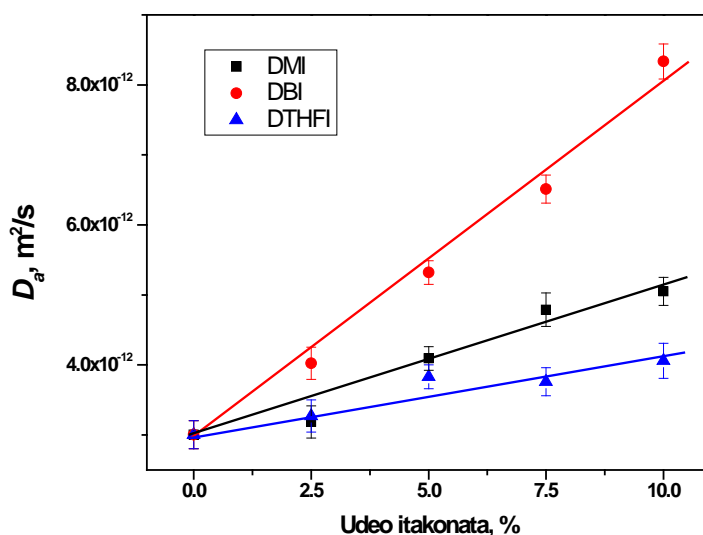
Uticaj udela itakonata u materijalima za bazu proteza na koeficijent difuzije vode je prikazan na slici 4.16. Nađena je linearna zavisnost koeficijenta difuzije vode od udela itakonata u materijalu. Ove linearne zavisnosti se mogu opisati jednačinama 4.3., 4.4. i 4.5. za materijale za bazu proteza modifikovane DMI, DBI i DTHFI.

$$D_a = 2.32 \cdot 10^{-13} X_M + 2.84 \cdot 10^{-12} \quad R^2=0.958 \quad (4.3)$$

$$D_a = 5.70 \cdot 10^{-13} X_B + 2.55 \cdot 10^{-12} \quad R^2=0.925 \quad (4.4)$$

$$D_a = 1.04 \cdot 10^{-13} X_F + 3.00 \cdot 10^{-12} \quad R^2=0.998 \quad (4.5)$$

gde su X_M , X_B i X_F maseni udeli DMI, DBI i DTHFI respektivno a R^2 predstavlja korelacioni faktor.



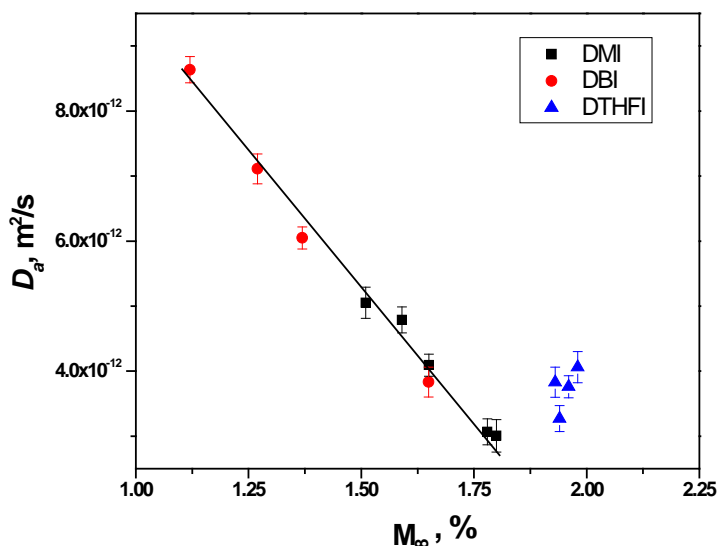
Slika 4.16. Zavisnost koeficijenta difuzije vode (D_a) sintetsanih materijala od udela ■ - DMI, ● - DBI i ▲ - DTHFI.

Koeficijenti difuzije za proces desorpcije su veći od koeficijenata difuzije za apsorpciju ($D_d/D_a > 1$, Tabela 4.7.), osim za uzorke modifikovane sa 7,5 i 10 masena % DBI. Ovakvo ponašanje se uglavnom objašnjava mehanizmom stvaranja vodenih klastera, gde D_d/D_a predstavlja stepen klasteringa i u ovom radu se stepeni kreću od 2,42 do 0,69. Ove vrednosti stepena klasteringa su tipične za mnoge staklaste polimere i po Barrie²³¹ javljaju se kada su klasteri veličina molekula gde je uglavnom prisutna kontinualna difuzija, čime se dodatno potvrđuje prethodno navedena pretpostavka da je difuzija kontrolisana specifičnim molekulskim interakcijama.

Zavisnost koeficijenta difuzije od maksimalnog stepena apsorpcije vode materijala za bazu proteza modifikovanih DMI, DBI i DTHFI je prikazana na slici 4.17. Sa slike se vidi da postoji linearna veza između koeficijenta difuzije i maksimalnog stepena apsorpcije kod materijala za bazu proteza modifikovanih DMI i DBI. Ova linearna veza se može opisati jednačinom 4.6.:

$$D_a = -8.07 \cdot 10^{-10} M_{\infty} + 1.74 \cdot 10^{-11} \quad R^2=0.978 \quad (4.6.)$$

Jednačina 4.6. ima veliku praktičnu vrednost jer omogućava određivanje koeficijenta difuzije merenjem samo maksimalnog stepena apsorpcije vode. Sa slike 4.6. se takođe vidi da se uzorci modifikovani DTHFI ponašaju različito od uzoraka modifikovanih DMI i DBI. Ove razlike su posledice veće hidrofilnosti DTHFI u odnosu na DMI i DBI.

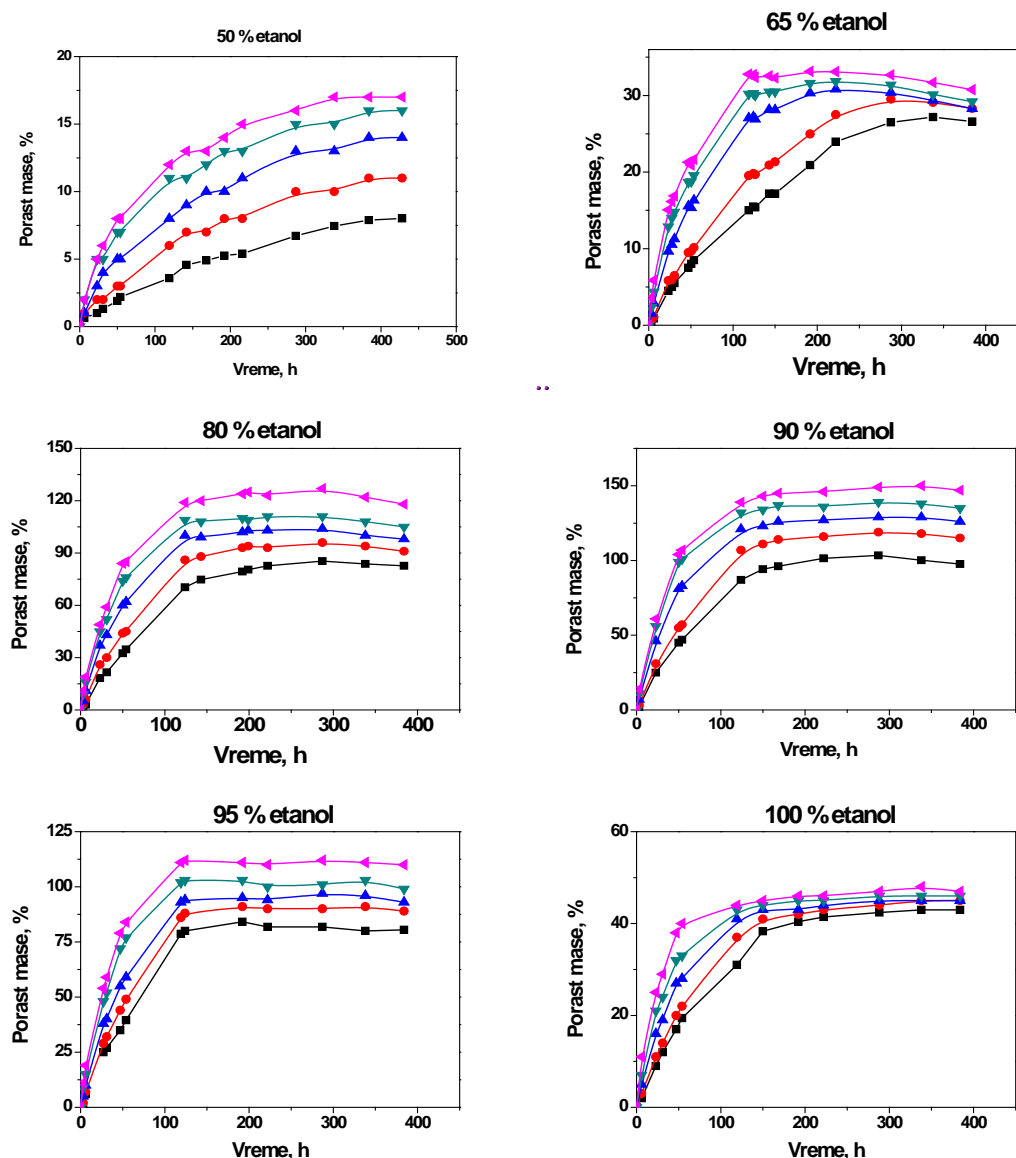


Slika 4.17. Zavisnost koeficijenta difuzije vode (D_a) od maksimalnog stepena apsorpcije vode (M_{∞}) za materijale dobijene modifikovacijom sa ■ - DMI, ● – DBI i ▲ - DTHFI.

4.2.4.2 Apsorpcija smeše etanol/voda

Za razliku od vode, proteze na bazi PMMA upijaju značajnu količinu etanola koji negativno deluje na svojstva proteze⁸⁹⁻⁹². Pri razvoju novih materijala za bazu proteza potrebno je detaljno ispitati ponašanje materijala u smeši etanol/voda. Na slici 4.18. prikazane se krive porasta mase uzorka PMMA materijala za bazu proteza modifikovanih DTHFI potopljenih u smešama sa različitim odnosima etanola i vode. Uzorci modifikovani sa DMI i DBI su se slično ponašali pa zbog preglednosti nisu prikazani na slikama. Sa slike 4.18. se vidi da masa uzorka raste sa vremenom dok se ne dostigne ravnoteža. Porast mase je najizraženiji u početnim vremenima apsorpcije. Ravnoteža se dostiže nakon 100-200 časova što je značajno brže u odnosu na apsorpciju čiste vode gde se ravnoteža dostizala za oko 750 časova. Razlog za skraćenje vremena

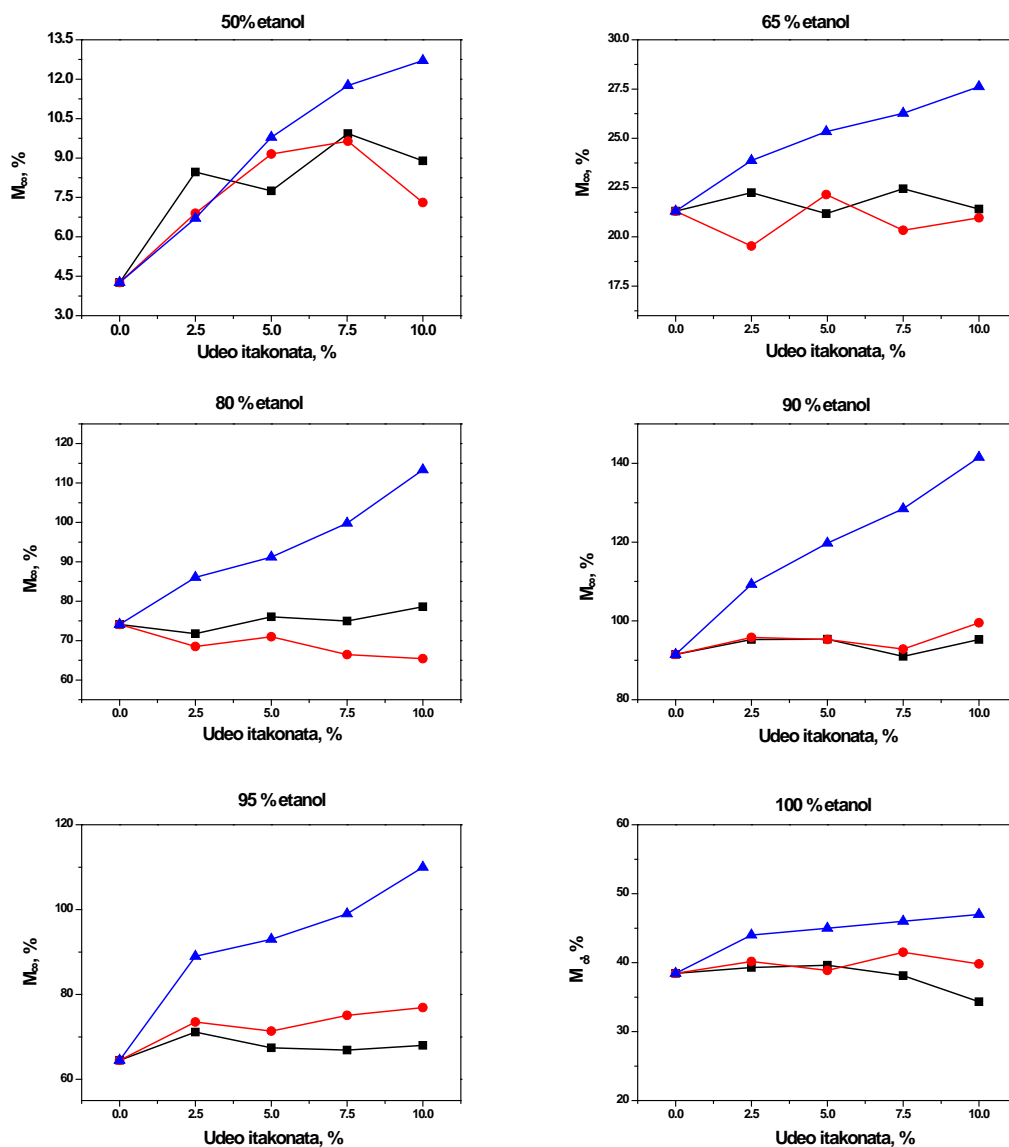
dostizanja ravnotežnog stanja je taj što se molekuli etanola apsorbiraju i na hidrofobnije delove makromolekulskih lanaca (na koje se voda ne apsorbira) i dodatno ih šire, a time stvaraju veći slobodni prostor čime se ubrzava difuzija.



Slika 4.18. Zavisnost porasta mase PMMA materijala za bazu proteza modifikovanih sa različitim sadržajima DTHFI ■-0 %, ●-2.5%, ▲-5%, ▼-7.5% i ◀-10% od vremena potapanja u smešama etanola i vode.

Na slici 4.19 je prikazan uticaj udela itakonata u početnoj formulaciji na maksimalni stepen apsorpcije smeše etanol/voda za uzorke PMMA materijala za bazu proteza modifikovane DMI, DBI i DTHFI. Sa slike se vidi da kod uzoraka modifikovanih di-n-alkil itakonatima (DMI i DBI) udeo itakonata nema veliki uticaj na

maksimalni stepen apsorpcije, izuzev u slučaju apsorpcije smeše sa 50 masena % etanola.

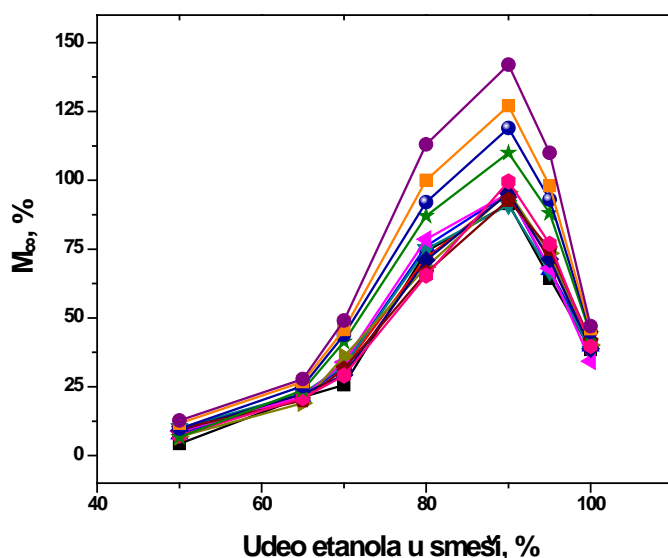


Slika 4.19. Zavisnost porasta mase PMMA materijala za bazu proteza potopljenih u različite smeše etanola i vode modifikovanih ■-DMI, ●-DBI i ▲-DTHFI od udela itakonata.

Uzorci modifikovani DTHFI upijaju veću količinu smeše etanol/voda u odnosu na uzorke modifikovane DMI i DBI. Sa porastom udela DTHFI u materijalu dolazi i do porasta maksimalnog stepena apsorpcije. Do ovog porasta najverovatnije dolazi usled specifičnih molekularnih interakcije etanola i kiseonikovog atoma iz cikličnog prstena furfurila. Naime, molekuli etanola su veći od molekula vode pa pri interakciji sa

kiseonikom iz prstena dodatno razdvajaju makromolekulske lance i stvaraju veću slobodnu zapreminu. Sa porastom udela DTHFI raste i broj kisonikovih atoma u prstenu tj. raste broj potencijalnih mesta za interakciju sa etanolom čime se stvara veća slobodna zapremina u koju može da difundije veća količina tečnosti. Di-n-alkil itakonati, kao i metil metakrilat, imaju hidrofobne bočne grupe bez kiseonikovih atoma pa njihova količina nema toliko izražen uticaj na apsorpciju. Uticaj udela DMI i DBI se uočava samo kod smeše sa 50 % etanola jer su tu maksimalni stepeni apsorpcije značajno niži u odnosu na ostale smeše. U ovom slučaju dolazi do porasta apsorpcije tečnosti usled veće slobodne zapremine koja je uzrokovana uvođenjem većih bočnih grupa (dve metil kod DMI i dve butil kod DBI u odnosu na metil i H atom kod MMA) u polimerni lanac.

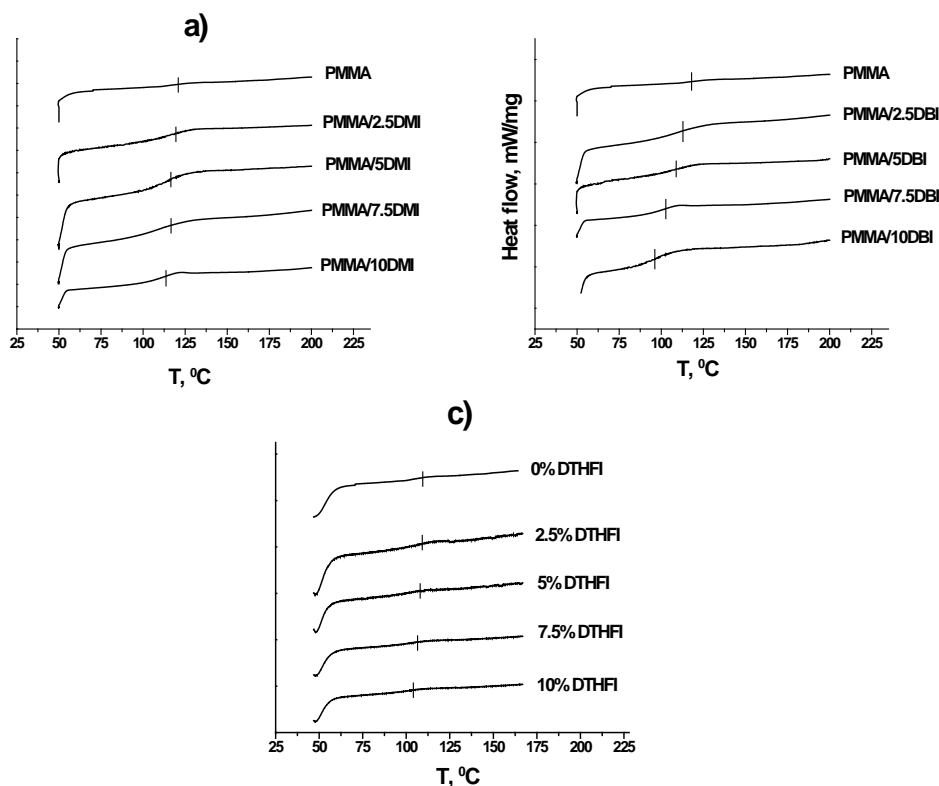
Uticaj sastava smeše na maksimalni stepen apsorpcije je prikazan na slici 4.20. Sa slike se vidi da je PMMA materijali za bazu proteza modifikovani itakonatima najviše upijaju kada se potope u smešu etanol/voda sa udelom etanola od 90 %. Naime ako se uzmu u obzir i rezultati dobijeni ispitivanjem apsorpcije vode vidi se da maksimalni stepen apsorpcije raste sa porastom udela etanola u smeši etanol/voda i to sa 1-2 % za čistu vodu do 100-140 % za smešu etanol/voda sa udelom etanola od 90 % a zatim pada na 30-40 % za čist etanol.



Slika 4.20. Zavisnost maksimalnog stepena apsorpcije od udela etanola u smeši etanol/voda za PMMA materijala za bazu proteza modifikovane itakonatima

4.2.5 Termičke karakteristike sintetisanih materijala

Termičke karakteristike PMMA materijala za bazu proteza modifikovane itakonatima su ispitivane diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom. Na slici 4.21. su prikazane DSC krive materijala za bazu proteze modifikovanih DMI, DBI i DTHFI.



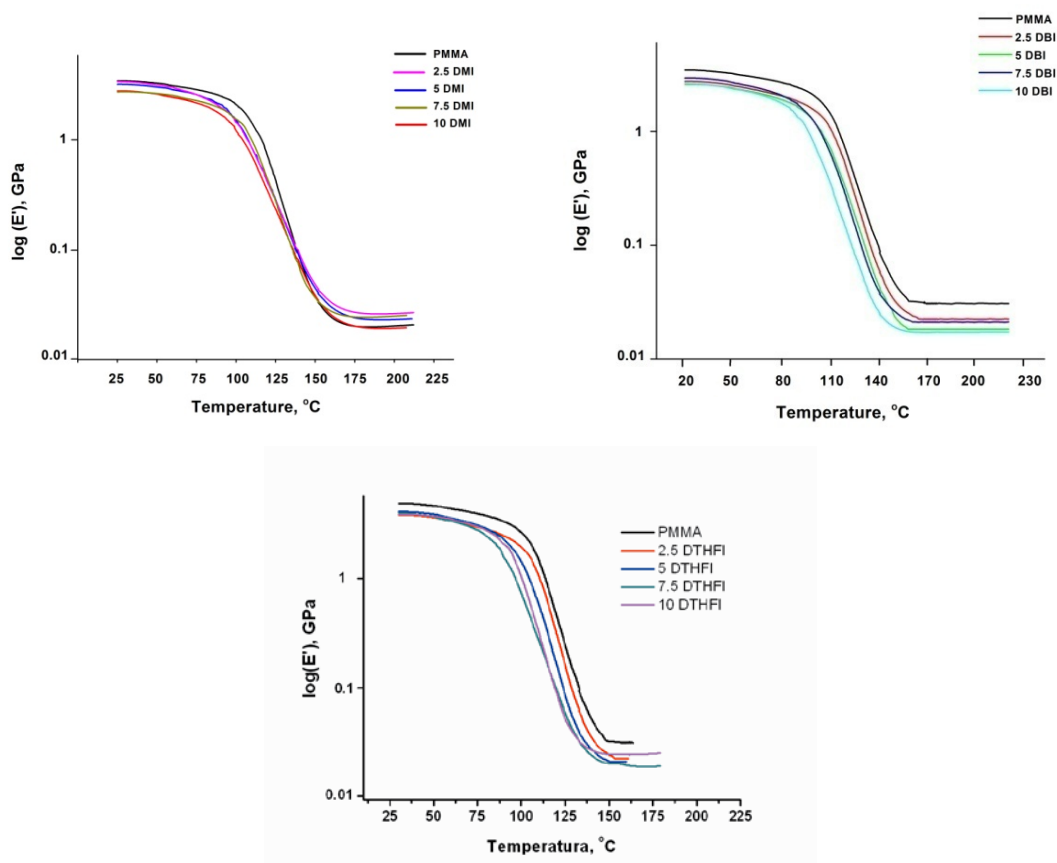
Slika 4.21. DSC krive PMMA materijala za bazu proteza dobijenih modifikovanjem komercijalnih reaktanata sa različitim sadržajima a) DMI, b) DBI i c) DTHFI

Komercijalni PMMA materijal za bazu proteza ima samo jedan staklasti prelaz, na oko 123 °C. Jedan staklasti prelaz pokazuju i PMMA materijali modifikovani itakonatima što ukazuje na to da su homogeni u oblasti veličina od 10-30 nm²³². Sa slika 4.21. se vidi da dodatak itakonata smanjuje vrednosti temperature ostakljivanja (T_g). Smanjenje T_g -a je posledica uvođenja fleksibilnih bočnih grupa. Naime, razlika između MMA i DMI je u tome što je jedan vodonični atom iz α -metilenske grupe zamenjen fleksibilnom -COOCH₃ grupom koja deluje kao plastifikator. Veći broj metilenskih grupa u bočnom lancu povećava njegovu pokretljivost i pojačava efekat plastifikacije pa je snižavanje T_g -a izraženije kod uzoraka modifikovanih DBI u odnosu na DMI.

Ciklični prsten kod DTHFI nije toliko pokretljiva bočna grupa pa je snižavanje T_g -a manje izraženo nego kod DBI.

4.2.6 Dinamičko-mehaničke karakteristike sintetisanih materijala

Uticao modifikacija PMMA materijala za bazu proteza na moduo sačuvane energije je prikazan na slici 4.22.



Slika 4.22. Zavisnost modula sačuvane energije (E') od temperature za PMMA materijale za bazu proteza modifikovane različitim sadržajem DMI, DBI i DTHFI

U tabeli 4.7. su prikazane vrednosti modula sačuvane energije (E'), modula izgubljene energije (E'') i tangens gubitaka ($\tan \delta_{37}$) na 37 °C, tangens gubitaka ($\tan \delta$) i temperature ostakljivanja izmerene DSC ($T_{g,DSC}$) i DMA ($T_{g,DMTA}$) metodom za PMMA materijale za bazu proteza modifikovane sa različitim sadržajima DMI, DBI i DTHFI.

Vrednosti T_g dobijene iz maksimalne vrednosti tangensa gubitaka su nešto veće nego one dobijene DSC merenjem, ali je trend promene T_g isti za obe metode.

Tabela 4.7. Vrednosti modula sačuvane energije (E'), modula izgubljene energije (E'') i tangens gubitaka ($\tan \delta_{,37}$) na 37 °C, tangens gubitaka ($\tan \delta$) i temperature ostakljivanja izmerene DSC ($T_{g,DSC}$) i DMA ($T_{g,DMTA}$) metodom za PMMA materijale za bazu proteza modifikovane sa različitim udelima DMI, DBI i DTHFI.

Uzorak	E' , (GPa)	E'' , (MPa)	$\tan \delta_{,37}$	$\tan \delta_{,max}$	$T_{g,DSC}$, °C	$T_{g,DMTA}$, °C
PMMA	4.03	359	0.089	1.31	123.2	141.5
PMMA/2.5PDMI	3.99	375	0.094	1.34	122.5	139.1
PMMA/5PDMI	3.83	440	0.115	1.46	121.1	136.2
PMMA/7.5PDMI	3.65	464	0.127	1.52	119.7	134.5
PMMA/10PDMI	3.41	481	0.141	1.65	117.5	133.5
PMMA/2.5PDBI	3.86	417	0.108	1.41	111.0	127.9
PMMA/5PDBI	3.71	460	0.124	1.53	106.4	123.7
PMMA/7.5PDBI	3.47	475	0.137	1.63	103.8	117.3
PMMA/10PDBI	3.13	513	0.164	1.81	93.4	107.4
PMMA/2.5PDTHFI	4.01	369	0.092	1.34	121.2	140.1
PMMA/5PDTHFI	3.79	451	0.119	1.48	118.9	137.8
PMMA/7.5PDTHFI	3.52	471	0.134	1.58	117.3	136.0
PMMA/10PDTHFI	3.24	509	0.157	1.76	114.6	133.6

”Idealni” materijal za bazu proteze bi trebalo da poseduje veliku krutost i čvrstoću (veliko E'), osrednju deformaciju pri dejstvu sile (E'') i poželjno je da se materijal što pre vrati u pređašnje stanje nakon prestanka dejstva sile (malo $\tan \delta$). Sa slike 4.22. se vidi da se u temperaturnom intervalu od 25 do 100 °C materijal ponaša kao kruto telo, dok sa povećanjem temperature dolazi do naglog pada vrednosti modula sačuvane energije (slika 4.22.) kada materijal prelazi u gumoliko stanje iznad temperature ostakljivanja. U tabeli 4.7. su prikazane vrednosti modula sačuvane i izgubljene energije kao i tangensa gubitaka na 37 °C jer je to radna temperatura materijala. Iz tabele 4.7. se vidi da povećanje udela itakonata u PMMA materijalu za

bazu proteza vodi ka smanjenju vrednosti modula sačuvane energije i povećanju vrednosti modula izgubljene energije i tangensa gubitaka. Ovi rezultati ukazuju na to da dodatak itakonata smanjuje krutost materijala i povećava deformaciju pri dejstvu sile usled prisustva itakonatnih bočnih grupa koje deluju kao plastifikatori. Smanjenje vrednosti E' i povećanje vrednosti E'' i $\tan \delta$ je izraženije kod uzoraka modifikovanih DBI nego DMI i DTHFI jer je butil grupa pokretljivija od metil i tetrahidro furfuralne grupe. Ipak, može se zaključiti da pri modifikaciji PMMA materijala za bazu zubnih proteza malim količinama DMI ili DTHFI (2.5 masena %) smanjenje vrednosti E' je zanemarljivo malo (manje od 1 %) što praktično znači da pri ovim udelima DMI i DTHFI, modifikovani materijali imaju iste dinamičko-mehaničke karakteristike kao komercijalni materijali.

Vrednosti temperatura ostakljivanja izmerene DMA analizom (temperatura gde $\tan \delta$ ima maksimalnu vrednost) su veće u odnosu na temperature ostakljivanja izmerene DSC analizom (tabela 4.7.) što je u skladu sa literaturnim podacima²³³. Naime, temperatura ostakljivanja određena DSC analizom predstavlja temperaturu na kojoj se javlja najveća promena u pokretljivosti polimernih lanaca, što predstavlja i definiciju temperature ostakljivanja, dok temperatura ostakljivanja određena DMA analizom kao maksimalna vrednost $\tan \delta$ opisuje prigušivanje i istorijskog je značaja jer je to prvo termičko svojstvo materijala određeno DMA analizom i većina literaturnih podataka vezanih za temperaturu ostakljivanja određenu DMA analizom se odnosi na temperaturi gde je maksimalna vrednost $\tan \delta$.

4.2.7 Mehaničke karakteristike sisntetisanih materijala

U tabeli 4.8. su prikazane vrednosti zatezne čvrstoće, relativna deformacija pri kidanju, tvrdoće po Shore-u i žilavosti po Charpy-u.

PMMA materijali za bazu zubnih proteza modifikovani itakonatima imaju manje vrednosti zatezne čvrstoće od materijala dobijenih na osnovu komercijalnih reaktanata što ukazuje na to da uvođenje bočnih grupa u metakrilnu strukturu smanjuje jačinu materijala.

Tablala 4.8. Vrednosti zatezne čvrstoće (σ), relativna deformacija pri kidanju (ε), tvrdoće po Shore-u i žilavosti po Charpy-u sintetisanih uzoraka

Uzorak	σ_{ult} , MPa	ε	Shore D	Charpy, J/cm ²
PMMA	63.8 ± 2.3	6.26 ± 0.55	96.0 ± 0.37	0.285 ± 0.03
PMMA/2.5PDMI	61.8 ± 2.7	6.18 ± 0.53	96.3 ± 0.25	0.281 ± 0.04
PMMA/5PDMI	58.1 ± 3.2	5.21 ± 0.65	97.0 ± 0.35	0.264 ± 0.04
PMMA/7.5PDMI	55.8 ± 1.8	4.91 ± 0.42	96.1 ± 0.21	0.251 ± 0.03
PMMA/10PDMI	52.7 ± 4.5	4.43 ± 0.68	94.9 ± 0.38	0.239 ± 0.05
PMMA/2.5PDBI	58.5 ± 2.5	5.08 ± 0.59	91.5 ± 0.30	0.271 ± 0.04
PMMA/5PDBI	56.3 ± 3.9	5.23 ± 0.59	95.5 ± 0.35	0.259 ± 0.04
PMMA/7.5PDBI	54.9 ± 3.5	4.70 ± 0.45	94.8 ± 0.41	0.244 ± 0.03
PMMA/10PDBI	54.2 ± 4.1	4.71 ± 0.65	95.1 ± 0.28	0.231 ± 0.04
PMMA/2.5PDTHFI	63,8 ± 2.5	6,3 ± 0.31	96.3 ± 0.17	0.313 ± 0.02
PMMA/5PDTHFI	63,5 ± 3.2	10,8 ± 0.27	96.1 ± 0.37	0.304 ± 0.04
PMMA/7.5PDTHFI	64,2 ± 1.7	9,5 ± 0.35	94.8 ± 0.28	0.295 ± 0.03
PMMA/10PDTHFI	62,5 ± 4.2	9,4 ± 0.37	90.2 ± 0.49	0.287 ± 0.05

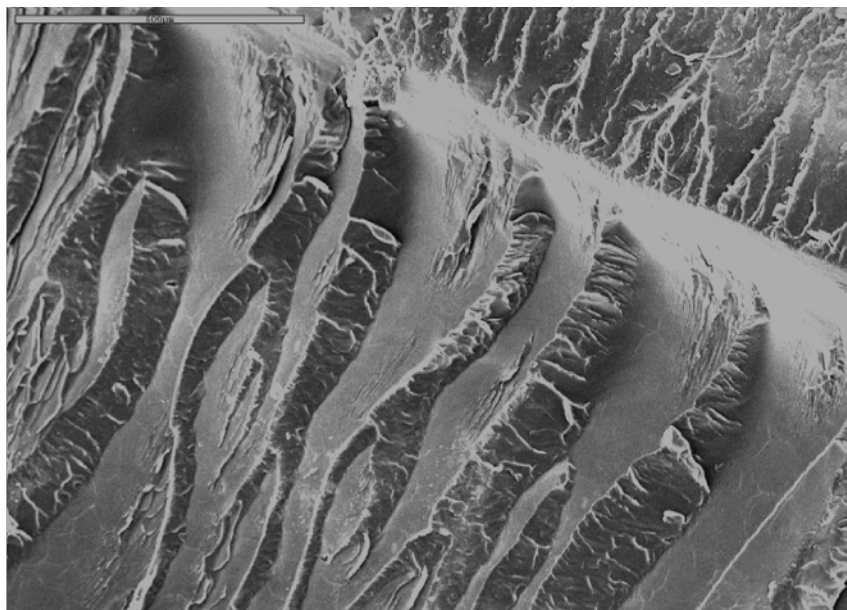
PMMA materijali za bazu zubnih proteza modifikovani itakonatima imaju manje vrednosti zatezne čvrstoće od materijala dobijenih na osnovu komercijalnih reaktanata što ukazuje na to da uvođenje bočnih grupa u metakrilnu strukturu smanjuje jačinu materijala.

Verodostojno objašnjenje za ovo ponašanje se ogleda u tome što mehaničke karakteristike materijala zavise od ostvarene morfologije. Nasumično uvođenje bočnih grupa otežava idealno pokovanje polimernih lanaca čime nastaju mikrodefekti u polimernoj strukturi što kao posledicu ima smanjenje zatezne čvrstoće. Pad zatezne čvrstoće raste sa porastom udela itakonata u sistemu i izraženiji je kod itakonata sa većim bočnim grupama što dodatno potvrđuje prethodno navedeno objašnjenje. Bitno je naglasiti da, mada itakonati smanjuju zateznu čvrstoću, minimalne vrednosti zatezne čvrstoće propisane standardima su ostvarene u svim uzorcima²³⁴. U tabeli 4.8. su prikazane i vrednosti izduženja pri kidanju. Modifikacija PMMA materijala za bazu zubnih proteza DMI i DBI smanjuje vrednosti izduženja pri kidanju, dok modifikacija DTHFI ih povećava. Molekul DTHFI ima u svojoj strukturi atom kiseonika koji može

da uspostavi vodonične veze sa vodonikovim atomima. Ove veze su veoma slabe pa nemaju uticaj na vrednosti napona pri kidanju ali utiču na vrednosti izduženja pri kidanju.

Srednje vrednosti tvrdoće po Shore-u PMMA materijala za bazu proteza modifikovanih DMI, DBI i DTHFI su prikazane u tabeli 4.8. I ako postoje razlike u vrednostima tvrdoća za različite uzorke, ove razlike su veoma male da bi se smatrale relevantnim. Uzimajući u obzir sve faktore koji utiču na tvrdoću materijala (sastav, zaostali monomer, poroznost itd.) može se pretpostaviti da modifikacija komercijalnih materijala itakonatima nema značajnijeg uticaja na tvrdoću materijala po Shore-u.

Izmerene vrednosti žilavosti po Charpy-u su prikazane u tabeli 4.8. Svi uzorci su imali oštre frakture što znači da su su pucali mehanizmom krtog loma (slika 4.23.). Izmerene vrednosti žilavosti pri udaru su zadovoljile propisane standarde za sve ispitivane uzorke²³⁴, ipak dodatak itakonata je smanjio vrednosti žilavosti. Najveći pad vrednosti žilavosti po Charpy-u pokazuju uzorci modifikovani sa 7.5 i 10 masena % DBI i 10 masena % DTHFI. Ovaj pad se može pripisati stvaranju mikrodefekata nastalih usled uvođenja bočnih grupa. Ovi mikrodefekti su mesta sa povećanom koncentracijom unutrašnjih napona pa se ponašaju kao akceleratori nastanka pukotina.



Slika 4.23. SEM mikrograf površine preloma sintetisanog komercijalnog materijala modifikovanog sa 2,5 masena procenta DMI (uvećanje 200 puta)

4.2.8 Starenje materijala

Ispitan je uticaj sastava dentalnih materijala PMMA/PDMI i PMMA/PDBI na mehanička svojstva nakon ubrzanog starenja koje je izvedeno tako što su uzorci držani određeno vreme u vodi na 70 °C. Rezultati ispitivanja vrednosti zatezne čvrstoće i relativne deformacije pri kidanju, pre i nakon starenja prikazani su u tabeli 4.9. zajedno sa promenama zatezne čvrstoće i relativne deformacije pri kidanju referentnog uzorka PMMA. Referentni uzorak PMMA je sintetisan od komercijalnog materijala na identičan način kao i uzorci modifikovani itakonatom.

Tabela 4.9. Vrednosti zatezne čvrstoće pre (σ) i nakon starenja (σ'), relativna deformacija pri kidanju pre (ε) i nakon starenja (ε') i promene zatezne čvrstoće ($\Delta\sigma$) i relativne deformacije pri kidanju ($\Delta\varepsilon$) za sintetisane uzorke PMMA, PMMA/PDMI i PMMA/PDBI

Uzorak	σ , MPa	ε , %	σ' , MPa	ε' , %	$\Delta\sigma$, %	$\Delta\varepsilon$, %
PMMA	63.8 ± 2.3	6.26 ± 0.55	51.2 ± 3.2	10.6 ± 0.68	19.7	69.3
PMMA/2.5PDMI	61.8 ± 2.7	6.18 ± 0.53	49.5 ± 2.6	10.5 ± 0.89	19.9	69.9
PMMA/5PDMI	58.1 ± 3.2	5.21 ± 0.65	46.4 ± 3.1	8.40 ± 0.59	20.1	61.2
PMMA/7.5PDMI	55.8 ± 1.8	4.91 ± 0.42	44.6 ± 1.7	7.70 ± 0.78	20.1	56.8
PMMA/10PDMI	52.7 ± 4.5	4.43 ± 0.68	42.8 ± 2.6	7.10 ± 0.69	18.8	60.3
PMMA/2.5PDBI	58.5 ± 2.5	5.08 ± 0.59	44.3 ± 1.5	8.10 ± 0.95	24.3	59.4
PMMA/5PDBI	56.3 ± 3.9	5.23 ± 0.59	43.2 ± 3.6	7.51 ± 0.56	23.3	43.6
PMMA/7.5PDBI	54.9 ± 3.5	4.70 ± 0.45	41.1 ± 2.5	7.21 ± 0.89	25.1	53.4
PMMA/10PDBI	54.2 ± 4.1	4.71 ± 0.65	39.8 ± 2.7	7.89 ± 0.57	26.6	67.5
PMMA/2.5PDTHFI	63,5 ± 3,5	10,8 ± 0,45	61,5 ± 2,8	8,7 ± 0,24	3,2	-19,4
PMMA/5PDTHFI	64,2 ± 2,7	9,5 ± 0,38	64,7 ± 2,6	9,1 ± 0,34	-0,7	-4,3
PMMA/7.5PDTHFI	62,5 ± 4,2	9,4 ± 0,56	60,8 ± 3,7	7,8 ± 0,27	2,8	1-7,0
PMMA/10PDTHFI	52,6 ± 8,4	4,3 ± 0,95	43,4 ± 3,3	6,7 ± 0,65	21,0	54,9

Iz tabele 4.9. se vidi da zatezna čvrstoća materijala opada nakon ubrzanog starenja što je posledica degradacije polimernih lanaca i raskida nekih od veza umreženja. Sa dodatkom itakonata dolazi do pada vrednosti zatezne čvrstoće kako pre tako i nakon starenja. Najmanji pad vrednosti zatezne čvrstoće se javlja kod uzoraka

koji sadrže 2.5 masena % DMI (oko 3 % pre i nakon starenja), na osnovu čega se može zaključiti da dodatak DMI u ovoj količini ne utiče značajno na mehanička svojstva i da se kao takav može praktično primenjivati.

Iz tabele 4.9. je uočljivo da sa povećanjem udela DMI ne dolazi do značajnih razlika promene zatezne čvrstoće i da je ona skoro konstantna, oko 20 %. Fernandez-Garcia i De la Fuente¹⁸² su ispitivali termičku degradaciju kopolimera PMMA/PDMI kao i PMMA/PDBI i došli do rezultata da se kopolimer PMMA/PDMI pri degradaciji ponaša slično čistom PMMA. Za razliku od PMMA/PDMI, kod PMMA/PDBI dolazi do povećanja promene zatezne čvrstoće sa 19 % kod čistog PMMA na 26 % kod kopolimera sa 10 mas. % DBI. Fernandez-Garcia i De la Fuente su takođe ustanovili da je kopolimer PMMA/PDMI, pri degradaciji u prisustvu kiseonika, stabilniji od kopolimera PMMA/PDBI koji brže degradira što kao glavnu posledicu ima to da sa porastom udela DBI dolazi do povećanja promene zatezne čvrstoće. Za razliku od materijala modifikovanih DMI i DBI uzorci materijala modifikovani DTHFI pokazuju značajno manje vrednosti pada zatezne čvrstoće pri kidanju. Povećanje otpornosti materijala na starenje dodatkom DTHFI je posledica uvođenja cikličnog prstena u polimerni lanac koji je otporniji na degradaciju materijala jer stvara značajno stabilniji cikloradikal u odnosu na veoma nestabilni linearni radikal.

Iz tabele 4.9. se uočava da vrednosti relativne deformacije pri kidanju nakon ubrzanog starenja rastu u odnosu na vrednosti relativne deformacije uzoraka koji nisu starili kod materijala modifikovanih DMI i DBI. Porast vrednosti relativne deformacije pri kidanju nakon starenja je posledica relaksacije polimernih lanaca. Naime, na povišenoj temperaturi polimerni lanci postaju pokretljiviji i oslobađaju se zaostalih napona nastalih tokom polimerizacije. Polimerni lanci zauzimaju stabilniju konformaciju koja ujedno pruža mogućnost većeg istežanja a direktna posledica toga je povećanje relativne deformacije pri kidanju. Pored relaksacije polimernih lanaca, na povećanje relativne deformacije pri kidanju utiču i raskidanja nekih od veza umreženja usled degradacije uslovljene ubrzanim starenjem.

U tabeli 4.10. prikazani su rezultati dobijeni merenjem tvrdoće uzoraka PMMA materijala za bazu proteza modifikovanih DMI, DBI i DTHFI pre ubrzanog starenja i 7, 15 i 30 dana nakon starenja.

Tabela 4.10. Tvrdoće uzoraka PMMA materijala za bazu proteza modifikovanih dodavanjem DMI, DBI i DTHFI u komercijalni sistem pre ubrzanog starenja i 7, 15 i 30 dana nakon starenja.

Uzorak	Tvrdoća, Shore D			
	0 dana	7 dana	15 dana	30 dana
PMMA	96.0 ± 0.37	96.9 ± 0.26	97.0 ± 0.36	95.8 ± 0.32
PMMA/2.5PDMI	96.3 ± 0.25	97.4 ± 0.35	97.2 ± 0.25	95.6 ± 0.29
PMMA/5PDMI	97.0 ± 0.35	95.5 ± 0.29	94.0 ± 0.30	91.6 ± 0.36
PMMA/7.5PDMI	96.1 ± 0.21	97.0 ± 0.40	96.7 ± 0.32	94.8 ± 0.22
PMMA/10PDMI	94.9 ± 0.38	96.0 ± 0.25	95.7 ± 0.41	94.2 ± 0.26
PMMA/2.5PDBI	91.5 ± 0.30	93.8 ± 0.37	88.9 ± 0.29	94.6 ± 0.29
PMMA/5PDBI	95.5 ± 0.35	96.4 ± 0.39	96.2 ± 0.35	94.9 ± 0.35
PMMA/7.5PDBI	94.8 ± 0.41	95.8 ± 0.26	95.6 ± 0.29	95.0 ± 0.40
PMMA/10PDBI	95.1 ± 0.28	96.2 ± 0.31	95.9 ± 0.24	95.7 ± 0.35
PMMA/2.5PDTHFI	96.3 ± 0.55	95.5 ± 0.20	92.7 ± 0.58	92.2 ± 1.52
PMMA/5PDTHFI	96.1 ± 0.26	95.9 ± 0.66	92.2 ± 0.68	89.6 ± 1.38
PMMA/7.5PDTHFI	94.8 ± 0.50	95.1 ± 0.99	94.1 ± 0.96	90.3 ± 0.44
PMMA/10PDTHFI	90.2 ± 1.36	93.1 ± 1.29	94.8 ± 0.59	88.5 ± 1.43

Kao što je već rečeno udeo itakonata u dentalnom materijalu nema veliki uticaj na tvrdoću. Vrednosti tvrdoće različitih uzoraka se veoma malo razlikuju (oko 1 %), što je veoma bitno gledano sa strane praktične primene materijala. Iako su razlike male, uočava se trend da kod svih ispitivanih uzoraka tvrdoća u prvih 7 dana ubrzanog starenja raste a nakon toga opada. Do početnog porasta tvrdoće dolazi usled relaksacije polimernih lanaca na povišenoj temperaturi. Naime, na povišenoj temperaturi polimerni lanci postaju pokretljiviji, oslobađaju se zaostalih napona nastalih u toku polimerizacije i zauzimaju energetski najstabilnija stanja što znači da je potrebna veća energija da bi se

to stanje narušilo tj. tvrdoća im raste. Nakon tog perioda dolazi do pada vrednosti tvrdoće usled degradacije polimernih lanaca i raskida nekih od veza umreženja.

U tabeli 4.11 su prikazane vrednosti žilavosti po Charpy-u PMMA materijala za bazu proteza modifikovanih DMI, DBI i DTHFI pre i nakon ubrzanog starenja od 30 dana.

Tabela 4.11. Žilavosti po Charpy-u uzoraka PMMA materijala za bazu proteza modifikovanih dodavanjem DMI, DBI i DTHFI u komercijalnsistem pre i nakon ubrzanog starenja

Uzorak	Žilavost po Charpy-u, J/cm ²		Promena žilavosti, %
	Pre starenja	Nakon starenja	
PMMA	0.285 ± 0.03	0.241 ± 0.05	15.4
PMMA/2.5PDMI	0.281 ± 0.04	0.238 ± 0.06	14.7
PMMA/5PDMI	0.264 ± 0.04	0.224 ± 0.04	15.2
PMMA/7.5PDMI	0.251 ± 0.03	0.212 ± 0.05	15.5
PMMA/10PDMI	0.239 ± 0.05	0.201 ± 0.06	15.9
PMMA/2.5PDBI	0.271 ± 0.04	0.230 ± 0.04	15.1
PMMA/5PDBI	0.259 ± 0.04	0.217 ± 0.07	16.2
PMMA/7.5PDBI	0.244 ± 0.03	0.201 ± 0.06	17.6
PMMA/10PDBI	0.231 ± 0.04	0.186 ± 0.05	19.5
PMMA/2.5PDTHFI	0.279 ± 0.03	0.238 ± 0.05	14.6
PMMA/5PDTHFI	0.261 ± 0.04	0.222 ± 0.07	14.9
PMMA/7.5PDTHFI	0.249 ± 0.03	0.209 ± 0.06	16.1
PMMA/10PDTHFI	0.237 ± 0.03	0.195 ± 0.05	17.7

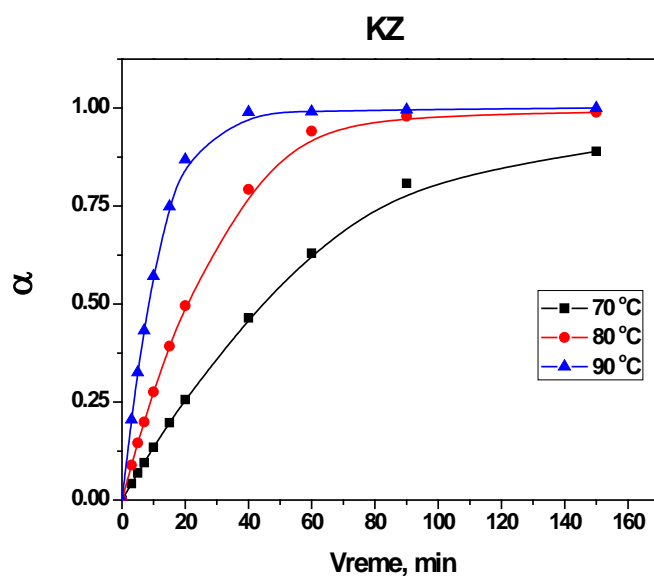
Iz tabele 4.11. se vidi da nakon starenja dolazi do pada vrednosti žilavosti. Ovaj pad je uslovljen raskidanjem nekih od veza umreženja i degradacijom polimernih lanaca. Iz tabele se, takođe, vidi da udeo DMI-a u dentalnom materijalu ne utiče na starenja tj. pad vrednosti žilavosti nakon starenja je sličan kao kod referentnog uzorka i iznosi negde oko 15.5 %. Uzorak sa udelom od 2.5 masena % DMI pokazuje slične vrednosti žilavosti po Charpy-u kao i referentni uzorak. Pad žilavosti nakon starenja kod uzoraka modifikovanih sa DBI i DTHFI raste sa porastom udela itakonata u materijalu.

4.3 Izotermna mikrotalasna polimerizacija

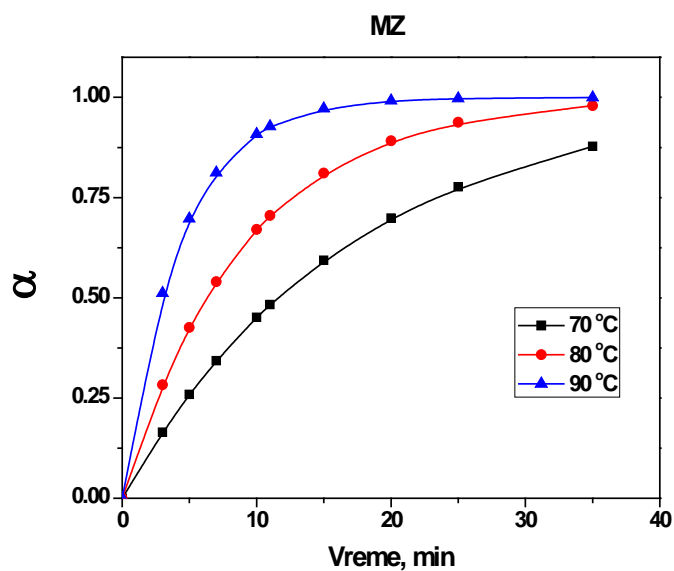
4.3.1 Odredjivanje kinetičkih parametara polimerizacije PMMA materijala za bazu zubnih proteza u termalnom i mikrotalasnom polju

Mikrotalasna polimerizacija dentalnih materijala je u poslednje vreme postala veoma popularna zbog značajnog smanjenja vremena polimerizacije i poboljšanja određenih karakteristika (jača veza između proteze i zuba, povećana dimenziona stabilnost itd.)^{195,196,205}. Pored navedenih prednosti mikrotalasna polimerizacija ima i svojih mana koje su uglavnom uslovljene pregrevanjem materijala. Naime, usled pregrevanja materijala dolazi do ključanja monomera što, dalje, vodi nastajanju mikropora u materijalu^{207,206}. Prisustvo mikropora smanjuje vrednosti tvrdoće i čvrstoće materijala, povećava krtost i povećava apsorpciju tečnosti. Do pregrevanja najčešće dolazi jer su ranije korišćene komercijalne mikrotalasne pećnice koje ne poseduju kontrolu temperature. Jedan od ciljeva ovog rada je da se ispita kinetika izotermne mikrotalasne polimerizacije kao i karakteristike materijala za bazu proteza dobijenih izotermnom mikrotalasnom polimerizacijom.

Mikrotalasna izotermna polimerizacija je izvođena u reaktoru sa fokusiranim mikrotalasnim zračenjem na 70, 80 i 90 °C dok je konvencionalna polimerizacija rađena u vodenom kupatili na istim temperaturama. Na slikama 4.24 i 4.25 su prikazane izotermne konverzije krive polimerizacije PMMA materijala za bazu zubnih proteza pri konvencionalnom (KZ) i mikrotalasnom zagrevanju (MZ) na 70, 80 i 90 °C.



Slika 4.24. Izotermne konverzione krive polimerizacije komercijalnog sistema Biocryl pri konvencionalnom zagrevanju na različitim temperaturama

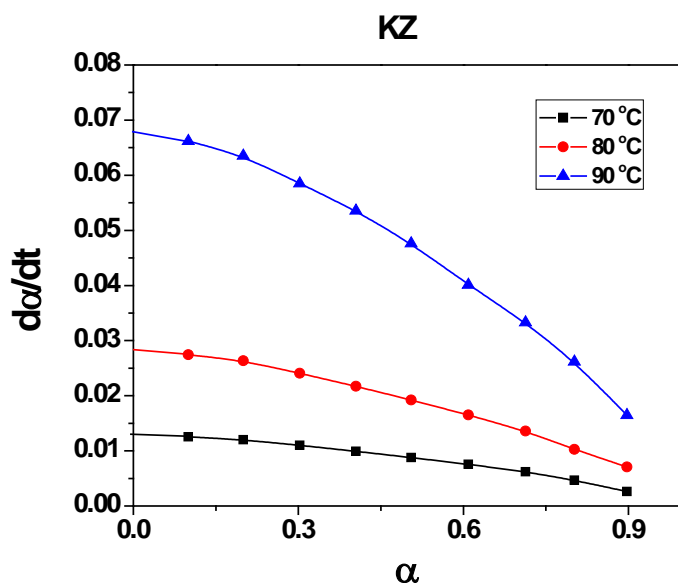


Slika 4.25. Izotermne konverzione krive polimerizacije komercijalnog sistema Biocryl pri mikrotalasnom zagrevanju na različitim temperaturama

Sa slika 4.24 i 4.25 može se uočiti da kod oba tipa zagrevanja sve tri krive koje odgovaraju datim temperaturama imaju isti oblik. Kod svih kriva postoje tri

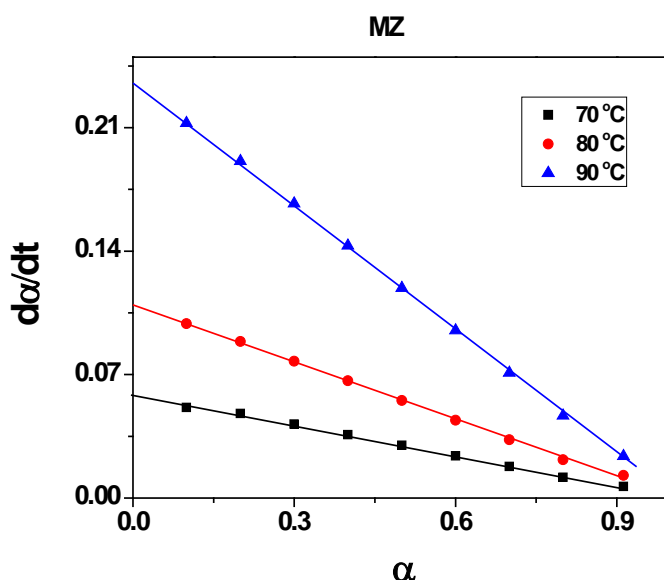
karakteristična oblika promene stepena konverzije (α) sa vremenom i to: linearan, nelinearan i oblast platoa. Kod oba tipa zagrevanja oblast platoa na temperaturi od 70 °C je postignit dosta kasnije pa zbog preglednosti nije prikazan na grafiku. Kako temperatura raste tako se skraćuje vreme trajanja linearnog dela i brže se postiže plato. Sa slika 4.24 i 4.25 se takođe vidi da je polimerizacija značajno brža pri mikrotalasnom zagrevanju tj. konverzija monomera za isto vreme polimerizacije na istoj temperauri je značajno veća pri mikrotalasnom zagrevanju.

Da bi ispitili kinetički modeli polimerizacije analizirana je zavisnost promene brzine polimerizacije (da/dt) od stepena konverzije (α) pri mikrotalasnom i konvencionalnom zagrevanju (slike 4.26 i 4.27).



Slika 4.26. Krive zavisnosti promene brzine polimerizacije od stepena konverzija za komercijalni sistem Biocryl pri konvencionalnom zagrevanju na različitim temperaturama

Sa slika 4.26 i 4.27 se vidi da krive zavisnosti promene brzine polimerizacije od stepena konverzije imaju različit oblik pri konvencionalnom i mikrotalasnom zagrevanju, što ukazuje na to da su im različiti kinetički modeli polimerizacije. Pri konvencionalnoj polimerizaciji brzina reakcije konveksno opada sa porastom stepena konverzije dok je pri mikrotalasnoj polimerizaciji uočena linearna zavisnost brzine polimerizacije i stepena konverzije za sve ispitivane temperature.



Slika 4.27. Krive zavisnosti promene brzine polimerizacije od stepena konverzija za komercijalni sistem Biocryl pri mikrotalasnom zagrevanju na različitim temperaturama

Ako se uporede oblici kriva sa slika 4.26 i 4.27 sa krivama Flanagan-a et al. (slika 3.5.) može se pretpostaviti da je reakcija polimerizacije materijala za bazu proteza pri konvencionalnom zagrevanju kontrolisana promenama na granici faza - zapreminsko skupljanje. Kod reakcija ovog tipa najsporiji stupanj reakcije, tj. limitirajući faktor brzine polimerizacije je brzina smanjenja dodirne površine između polimernih zrna predpolimernog praha i monomera što ukazuje na to da je reakcija difuziono kontrolisana. Koristeći se Flanagan-ovim krivama može se pretpostaviti da mikrotalasnoj polimerizaciji materijala za bazu proteza odgovara kinetički model reakcije prvog reda kod koga je limitirajući faktor koncentracija neproreagovalog monomera u reakcionoj smeši. Do uočena promene modela polimerizacije dolazi usled različitih načina zagrevanja materijala. Naime, pri konvencionalnoj polimerizaciji materijal se greje od spolja (zidovi kalupa) ka unutra dok se pri mikrotalasnoj polimerizaciji celokupna masa greje istovremeno. Sa slika se, takođe, vidi da je maksimalna brzina polimerizacije u oba slučaja na početku procesa tj. brzina polimerizacije je najveća pri malim konverzijama ($\alpha \rightarrow 0$). U tabeli 4.12. su prikazane vrednosti maksimalne brzine polimerizacije ($(d\alpha/dt)_{max}$) i kinetički parametri reakcije

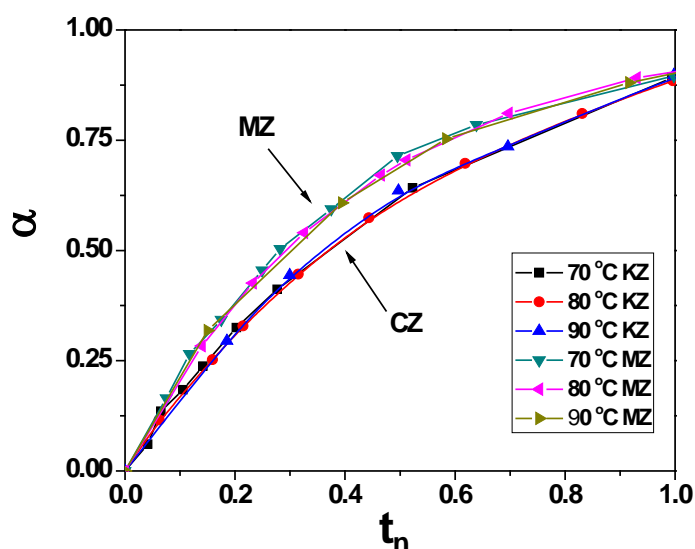
polimerizacije materijala za bazu proteza pri konvencionalnom i mikrotalasnom zagrevanju.

Tabela 4.12. Vrednosti maksimalne brzine polimerizacije $((d\alpha/dt)_{max})$ i kinetički parametri reakcije polimerizacije komercijalnog sistema Biocryl pri konvencionalnom i mikrotalasnom zagrevanju.

T, °C	Konvencionalno zagrevanje		Mikrotalasno zagrevanje	
	$(d\alpha/dt)_{max}$ $x \text{ min}^{-1}$	Kinetički parametri	$(d\alpha/dt)_{max}$ min^{-1}	Kinetički parametri
70	0.0127	$E_{a,s}^{KZ} = 86 \pm 4 \text{ kJ/mol}$	0.0583	$E_{a,s}^{MZ} = 72 \pm 5 \text{ kJ/mol}$
80	0.0282	$\ln [A^{KZ} f(\alpha_{max} / \text{min}^{-1})] =$	0.1094	$\ln [A^{MZ} f(\alpha_{max} / \text{min}^{-1})] =$
90	0.0679	24.8 ± 1.5	0.2350	22.2 ± 2.0

Vrednosti maksimalne brzine polimerizacije pri mikrotalasnom zagrevanju su 3,5 – 4,5 puta veće od vrednosti maksimalne brzina polimerizacije pri konvencionalnom zagrevanju. Analizirajući vrednosti maksimalne brzine polimerizacije utvrđeno je da maksimalna brzina polimerizacije eksponencijalno raste sa porastom temperature kod oba tipa zagrevanja. Na osnovu toga, koristeći metodu stacionarne tačke izračunati su kinetički parametri polimerizacije ($E_{a,s}$ i $\ln[A_s f(\alpha)_{max}]$) i prikazani su u tabeli 4.12. Energija aktivacije polimerizacije materijala za bazu proteza pri konvencionalnom zagrevanju, izračunata metodom stacionarne tačke, je približno 20 % veća u odnosu na energiju aktivacije pri mikrotalasnom zagrevanju.

Za dokazivanje pretpostavke o različitim modelima polimerizacije pri konvencionalnom i mikrotalasnom zagrevanju koristi se metoda model fitting-a^{216,207}. Za tu svrhu konstruisane su normalizovane konverzije krive polimerizacije materijala za bazu proteza pri konvencionalnom i mikrotalasnom zagrevanju koje predstavljaju zavisnost stepena konverzije od normiranog vremena t_n , i prikazane su na slici 4.28.



Slika 4.28. Normalizovane eksperimentalne konverzije krive za konvencionalnu i mikrotalasnu polimerizaciju za komercijalni system Biocryl na različitim temperaturama

Normalizovane eksperimentalne konverzije krive za konvencionalnu polimerizaciju su istog oblika za sve tri temperature što ukazuje na to da u tom temperaturnom opsegu reakcija polimerizacije sledi isti model. Isto važi i za mikrotalasnu polimerizaciju, međutim normalizovane eksperimentalne konverzije krive za konvencionalnu polimerizaciju se po obliku razlikuju od normalizovanih eksperimentalnih konverzionih kriva za mikrotalasnu polimerizaciju što ukazuje na to da im se razlikuju kinetički modeli polimerizacija.

Analitičkim poređenjem eksperimentalnih konverzionih kriva i teorijskih normalizovanih konverzionih kriva utvrđeno je da se kinetika konvencionalne polimerizacije može opisati jednačinom 4.7.:

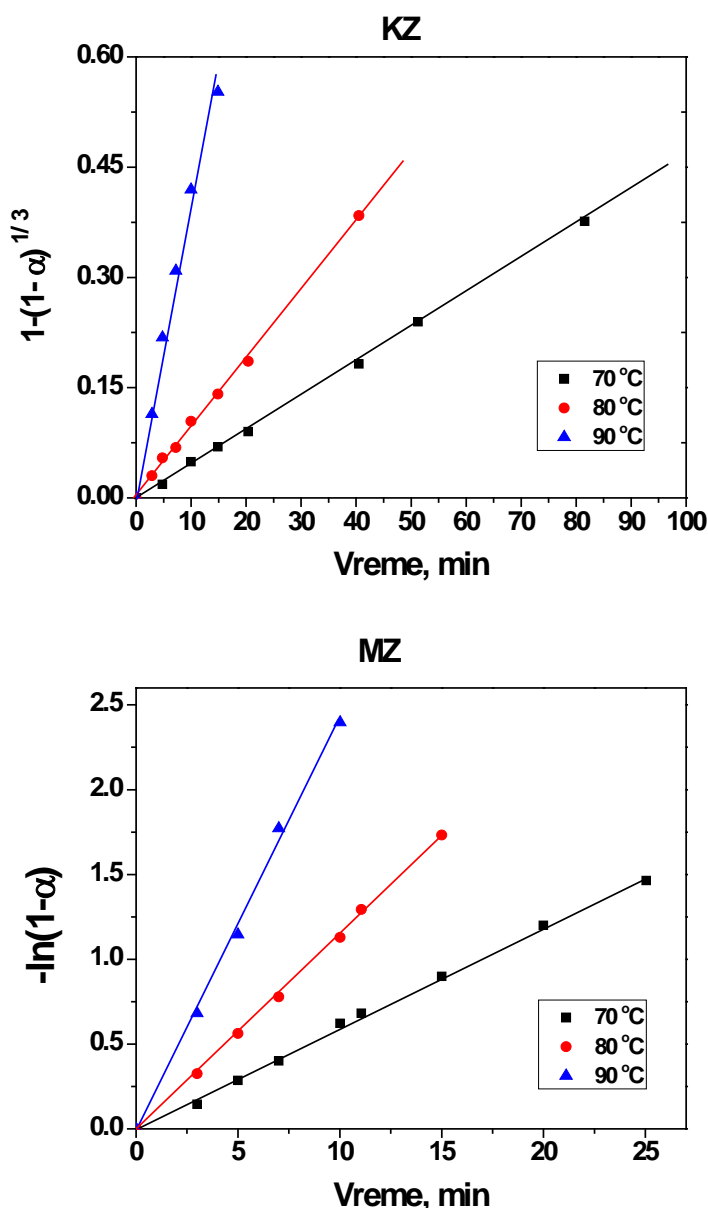
$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_m t \quad (4.7.)$$

dok se kinetika mikrotalasne polimerizacije može opisati jednačinom 4.8.:

$$-\ln(1 - \alpha) = k_m t \quad (4.8.)$$

gde je k_m konstanta brzine polimerizacije.

Ukoliko su pretpostavljeni modeli polimerizacije ispravni onda zavisnost $[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ od vremena (t) za konvencionalnu i $[-\ln(1-\alpha)]$ od t za mikrotalasnu polimerizaciju treba da da pravu liniju. Zavisnost $[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ od t za konvencionalnu i $[-\ln(1-\alpha)]$ od t za mikrotalasnu polimerizaciju je prikazana na slici 4.29.



Slika 4.29. Zavisnost $[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ od t za konvencionalnu i $[-\ln(1-\alpha)]$ od t za mikrotalasnu polimerizaciju komercijalnog sistema Biocryl na različitim temperaturama

Sa slike 4.29. se vidi da je u celom opsegu stepena konverzije dobijena linearna zavisnost i to na svim posmatranim temperaturama za oba tipa zagrevanja što omogućava izračunavanje konstanti brzina polimerizacije (k_m). Vrednosti konstanti brzina polimerizacije određene primenom metode model fitting-a su prikazani u tabeli 4.13.

Tabela 4.13. Konstanta brzine i kinetički parametri polimerizacije pri konvencionalnom i mikrotalasnom zagrevanju komercijalnog sistema Biocryl na različitim temperaturama

T, K	Konvencionalno zagrevanje		Mikrotalasno zagrevanje	
	$k_m^{KZ}, \text{min}^{-1}$	Kinetički parametri	$k_m^{MZ}, \text{min}^{-1}$	Kinetički parametri
343	0.0047	$E_{a.m}^{KZ} = 88 \pm 3 \text{ kJ/mol}$	0.0583	$E_{a.m}^{MZ} = 71 \pm 5 \text{ kJ/mol}$
353	0.0102	$\ln [A_m^{KZ} / \text{min}^{-1}] =$	0.1094	$\ln [A_m^{MZ} / \text{min}^{-1}] =$
363	0.0246	25.1 ± 1.0	0.2350	22.2 ± 1.5

Vrednosti konstante brzine polimerizacije pri mikrotalasnom zagrevanju za sve ispitivane temperature su značajno veće (~9. 13 puta) u odnosu na polimerizaciju pri konvencionalnom zagrevanju. Vrednosti k_m eksponencijalno rastu sa porastom temperature za oba tipa zagrevanja, pa primenom Arenijusove jednačine mogu se izračunati kinetički parametri (energija aktivacije i predeksponencijalni faktor). Vrednosti energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora za reakciju polimerizacije materijala za bazu proteza pri mikrotalasnom i konvencionalnom zagrevanju su prikazani u tabeli 4.13.

Izračunata vrednost energije aktivacije polimerizacije materijala za bazu proteza pri konvencionalnom zagrevanju iznosi $E_{a.m}^{KZ} = 88 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ i za oko 24 % je veća od energije aktivacije pri mikrotalasnom zagrevanju. Energija aktivacije i predeksponencijalni faktor, za oba načina zagrevanja, izračunati metodom stacionarne tačke se dobro slažu sa vrednostima izračunatim primenom izokonverzije metode.

Porast konstanti brzina hemijskih reakcija i nekih fiziko-hemijskih procesa pri mikrotalasnom zagrevanju se najčešće objašnjavaju prisustvom lokalnog pregrevanja tj. postojanju tzv. "hot-spots" mesta u reakcionom sistemu²³⁵⁻²³⁷. Izračunate vrednosti kinetičkih parametara polimerizacije materijala za bazu proteza pri konvencionalnom i

mikrotalasnom zagrevanju pružaju mogućnost provere uticaja pregrevanja na kinetiku polimerizacije. Naime, ako pretpostavimo da su vrednosti energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora pri mikrotalasnoj polimerizaciji jednaki vrednostima energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora pri konvencionalnoj polimerizaciji onda, koristeći konstantu brzine polimerizacije pri mikrotalasnom zagrevanju (k_m^{MZ}) određenu eksperimentalnim putem, možemo odrediti teoretsku (računsku) temperaturu (T^*) reakcione smeše pri mikrotalasnoj polimerizaciji koristeći sledeću jednačinu (4.9.):

$$T^* = \frac{E_{a,m}^{KZ}}{R(\ln A_m^{KZ} - \ln k_m^{MZ})} \quad (4.9.)$$

gde je $E_{a,m}^{KZ}$ energija aktivacije pri konvencionalnom zagrevanju, R univerzalna gasna konstanta, $\ln A_m^{KZ}$ predeksponencijalni faktor pri konvencionalnom zagrevanju a k_m^{MZ} brzina hemijske reakcije određena eksperimentalnim putem pri mikrotalasnom zagrevanjuna određenoj temperaturi. U tabeli 4.14. su prikazane vrednosti izračunatih teoretskih temperatura, stvarnih (makroskopskih) temperatura reakcionog sistema.

Tabela 4.14. Vrednosti izračunatih teoretskih temperatura, stvarnih (makroskopskih) temperatura reakcionog sistema

T, °C	70	80	90
$T^*, °C$	106	114	127
$\Delta T, °C$	36	34	37

Pošto su računске vrednosti temperatura reakcionog sistema značajno veće od stvarnih temperatura reakcionog sistema, odatle se može zaključiti da povećanje brzine polimerizacije pri mikrotalasnom zagrevanju nije posledica pregrevanja i postojanja tzv. "hot-spots" mesta u sistemu.

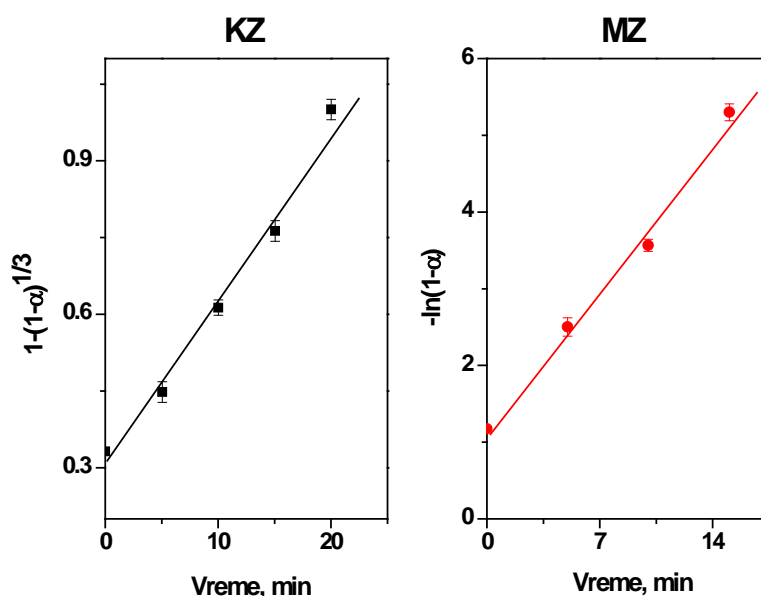
Radi dodatnog ispitivanja pretpostavke o kinetičkim modelima polimerizacije pri konvencionalnom i mikrotalasnom zagrevanju urađena je polimerizacija tri komercijalna materijala za bazu proteza i to Biocryla, Poli Hota i Futura Basic Hota. Polimerizacija je vršene na 90 °C u trajanju od 5, 10, 15 i 20 minuta. Step en reagovanja (α) je određen FTIR i HPLC metodom i prikazan je u tabeli 4.15. U

tabeli 4.15. je, takođe, prikazana razlika između stepena reagovanja pri mikrotalasnom i konvencionalnom zagrevanju

Tabela 4.15. Uticaj načina zagrevanja (konvencionalnog i mikrotalasnog) na stepen konverzije ($\Delta\alpha = \alpha_{MZ} - \alpha_{KZ}$) u zavisnosti od trajanja reakcije. Podaci su određeni preko dve eksperimentalne metode

	Vreme polimerizacije, min	FTIR			HPLC		
		α		$\Delta\alpha$	α		$\Delta\alpha$
		α_{KZ}	α_{MZ}		α_{KZ}	α_{MZ}	
Biocryl	5	0.813	0.909	0.096	0.815	0.904	0.089
	10	0.922	0.958	0.036	0.921	0.959	0.038
	15	0.965	0.985	0.02	0.965	0.987	0.022
	20	0.978	0.989	0.011	0.979	0.99	0.011
Poli Hot	5	0.815	0.902	0.087	0.813	0.904	0.091
	10	0.918	0.955	0.037	0.918	0.954	0.036
	15	0.963	0.984	0.021	0.966	0.986	0.02
	20	0.977	0.99	0.013	0.979	0.992	0.013
Futura	5	0.821	0.908	0.087	0.825	0.906	0.081
Basic	10	0.917	0.957	0.04	0.918	0.955	0.037
	15	0.962	0.983	0.021	0.965	0.985	0.02
Hot	20	0.976	0.989	0.013	0.977	0.989	0.012

Iz tabele 4.15 se vidi da je, za isto vreme polimerizacije, stepen reagovanja znatno manji pri konvencionalnom zagrevanju u odnosu na mikrotalasno. Takođe se može uočiti da sa porastom vremena polimerizacije razlika stepena reagovanja, pri konvencionalnom i mikrotalasnom zagrevanju, opada što dodatno potvrđuje pretpostavku o različitim modelima polimerizacije. Radi dodatne provere kinetičkih modela polimerizacije konstruisane su zavisnosti $1-(1-\alpha)^{1/3}$ i $-\ln(1-\alpha)$ od vremena za konvencionalnu i mikrotalasnu polimerizaciju respektivno. Dobijene su linearne zavisnosti kod sva tri komercijalna dentalna materijala što potvrđuje ispravnost odabranih kinetičkih modela. Na slici 4.30. prikazana je zavisnost $1-(1-\alpha)^{1/3}$ i $-\ln(1-\alpha)$ od vremena za konvencionalnu i mikrotalasnu polimerizaciju Biocryla.



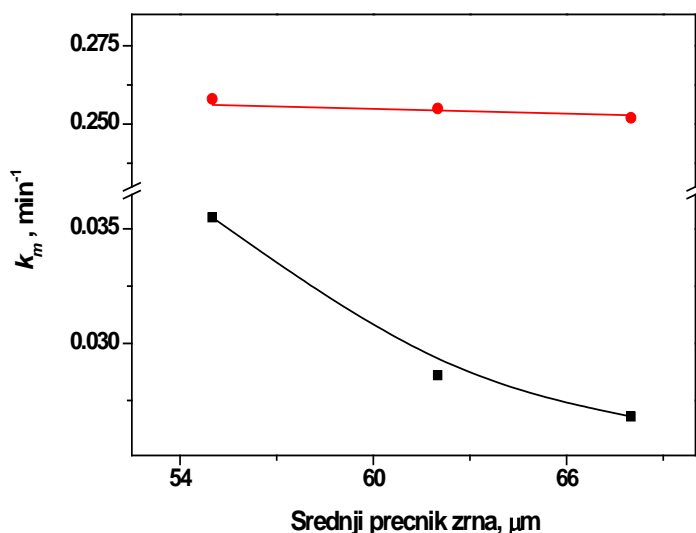
Slika 4.30. Linearna zavisnost $1-(1-\alpha)^{1/3}$ i $-\ln(1-\alpha)$ od vremena za konvencionalnu i mikrotalasnu polimerizaciju sistema Biocryl.

Određene su konstante brzina reakcija polimerizacije komercijalnih materijala za bazu proteza pri konvencionalnoj i mikrotalasnoj polimerizaciji i prikazane su u tabeli 4.16.

Tabela 4.16. Konstante brzina reakcija polimerizacije komercijalnih materijala za bazu proteza pri konvencionalnoj i mikrotalasnoj polimerizaciji (R^2 - korelacioni faktor).

	KZ		MZ	
	k_m, min^{-1}	R^2	k_m, min^{-1}	R^2
Biocryl	0.0355	0.981	0.258	0.986
Poli Hot	0.0286	0.997	0.255	0.986
Futura Basic Hot	0.0268	0.999	0.252	0.995

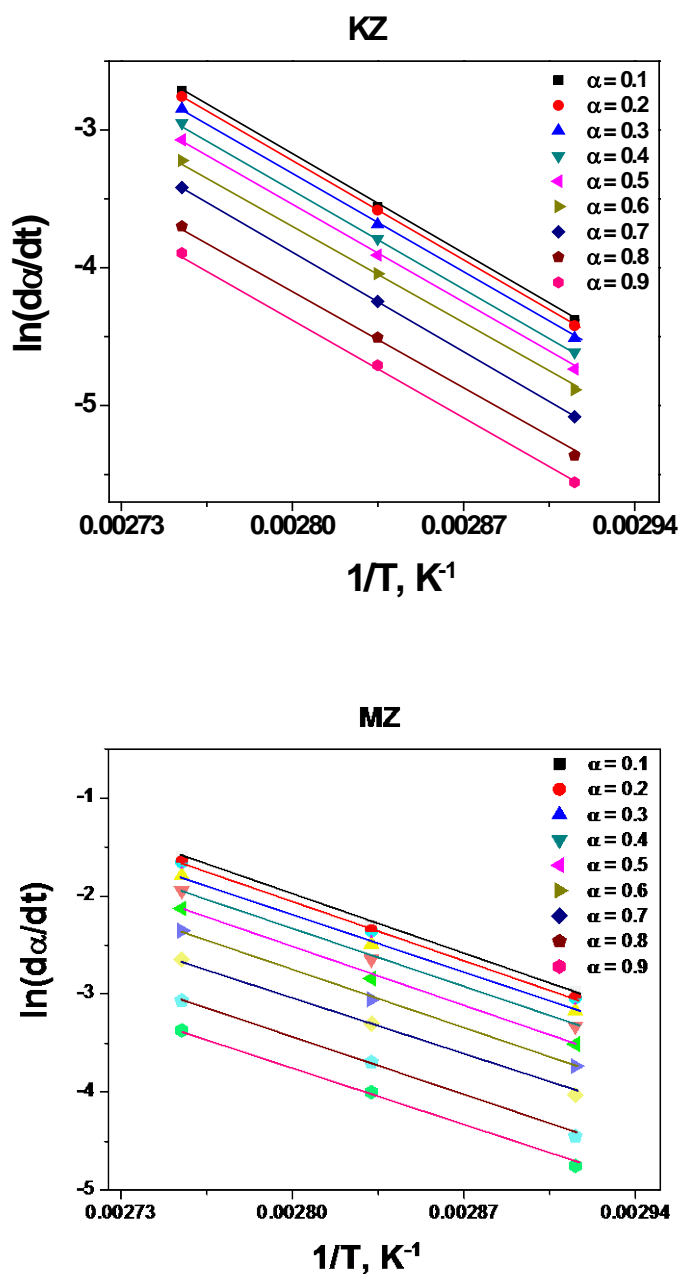
Ustanovljeni kinetički model polimerizacije pri konvencionalnom zagrevanju ukazuje na to da kinetika polimerizacije zavisi od veličine zrna polimera. Zavisnost konstante brzine polimerizacije od srednjeg prečnika zrna polimernog praha pri konvencionalnom i mikrotalasnom zagrevanju prikazana je na slici 4.31.



Slika 4.31. Zavisnost konstante brzine polimerizacije (k_m) materijala za bazu proteza od srednjeg prečnika zrna polimernog praha iz tri različita komercijalna sistema pri ■ - konvencionalnom i ● - mikrotalasnom zagrevanju

Sa slike 4.31. se vidi da srednja veličina zrna polimernog praha nema značajnog uticaja na konstantu brzine polimerizacije materijala za bazu proteza pri mikrotalasnom zagrevanju, dok vrednosti konstante brzine polimerizacije pri konvencionalnom zagrevanju značajno opadaju sa povećanjem veličine zrna polimernog praha što dodatno potvrđuje ispravnost određenih kinetičkih modela.

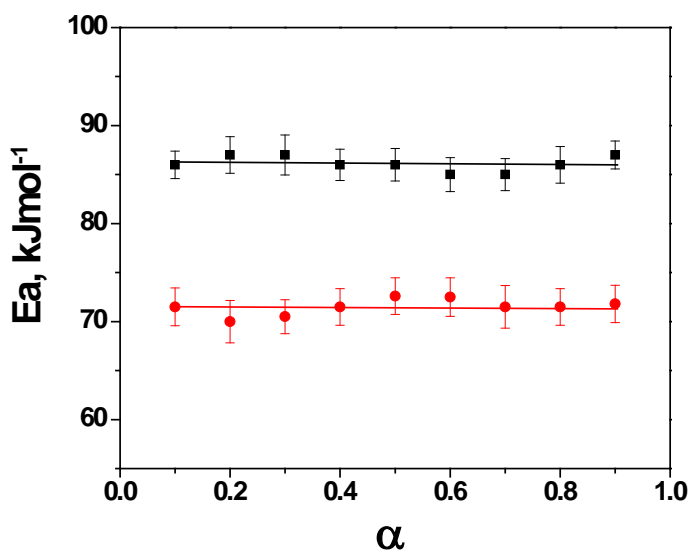
U cilju utvrđivanja postojanja kinetičke kompleksnosti polimerizacije materijala za bazu proteza primenjena je Vjazovkinova metoda²³⁸. Za tu svrhu određeni su kinetički parametri reakcije polimerizacije pri različitim stepenima konverzije koristeći Fridmanovu diferencijalnu izokonverzionu metodu^{219,210}. Zavisnosti $\ln(da/dt)\alpha$ od $1/T$ pri različitim stepenima konverzije za konvencionalnu i mikrotalasnu polimerizaciju materijala za bazu proteza su prikazane na slici 4.32.



Slika 4.32. Zavisnosti $\ln(da/dt)$ od $1/T$ pri različitim stepenima konverzije za konvencionalnu i mikrotalasnu polimerizaciju materijala za bazu proteza tri tipa komercijalnih sistema

Sa slike 4.32. se vidi da za sve stepene konverzije $\ln(da/dt)$ je linearno zavisna od $1/T$, i prave koje odgovaraju različitim stepenima konverzije su međusobno paralelne. Takođe, sa porastom stepena konverzije opada $\ln(da/dt)$. Iz nagiba odgovarajućih pravih, za sve stepene konverzije su određene energije aktivacije, a iz

odsečka predeksponencijalni faktori. Zavisnost energije aktivacije od stepena konverzije za konvencionalnu i mikrotalasnu polimerizaciju materijala za bazu proteza je prikazana na slici 4.33.



Slika 4.33. Zavisnost energije aktivacije od stepena konverzije za (■) konvencionalno i (●) mikrotalasno zagrevanje

Očigledno je da energija aktivacije praktično ne zavisi od stepena konverzije za oba načina zagrevanja i da je vrednost energije aktivacije pri mikrotalasnom zagrevanju manja od vrednosti energije aktivacije pri konvencionalnom zagrevanju kroz sve stepene konverzije. Stoga, pošto je nezavisnost energije aktivacije od stepena konverzije karakteristična za elementarni proces²³⁹, može se zaključiti da je polimerizacija materijala za bazu proteza elementarni proces za oba načina zagrevanja.

Utvrđeno smanjenje energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora pri mikrotalasnom zagrevanju u odnosu na konvencionalno zagrevanje daje mogućnost potpuno novom pristupu objašnjenju uticaja mikrotalasnog zagrevanja na kinetiku hemijskih reakcija. Srž ovog novog pristupa se ogleda u postojanju funkcionalne veze između vrednosti kinetičkih parametara polimerizacije materijala za bazu proteza pri konvencionalnim i mikrotalasnim reakcionim uslovima. Ova veza se može izraziti jednačinom 4.10.:

$$\ln A_F = 9.571 + 0.177 E_{a,F} \quad (4.10.)$$

gde su $E_{a,F}$ i $\ln A$ energija aktivacije i predeksponencijalni faktor za definisano polje (termalno ili mikrotalasno)²⁴⁰. Jednačina 4.10. se naziva jednačinom kompezacionog efekta i predstavlja vezu između energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora bez obzira koji reakcioni uslovi su prisutni.

U skladu sa modelom selektivnog transfera energije (selective energy transfer), postojanje kompezacionog efekta se objašnjava kao posledica rezonantnog transfera neophodne količine vibracione energije sa energetskeg rezervoara na reaktivni molekul. Osnovna ideja modela selektivnog transfera energije je postojanje stanja rezonance između vibracionog moda (ω) energetskeg rezervoara i vibracionog moda reaktivnog molekula (ν), koje ima najveću verovatnoću da reaktivni molekul prevede u stanje "aktivnog kompleksa". Da bi doslo do aktivacije reaktanta tj. do stvaranja aktivnog kompleksa potrebno je da dođe do transfera energije sa energetskeg rezervoara na reaktant. Kada reaktant primi potreban broj vibracionih kvanta dolazi do odigravanja reakcije²⁴¹. Ako se ovaj rezonantni sistem posmatra kao klasični prigušeni harmonijski oscilator, onda se može primeniti empirijska Arenijusova jednačina 4.11.:

$$\ln k = \ln A + \frac{\omega}{\nu^2 - \omega^2} \left[\pm \frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg} \frac{\nu\omega}{2\sqrt{\nu^2 - \omega^2}} \right] \sum_i \frac{\Delta E_i}{Nhc} - \frac{E_a}{RT} \quad (4.11.)$$

gde je $\Delta E_i = hc\nu_i$ energetskeg skok između dva nivoa n_i i n_{i+1} , h je Plankova konstanta a c je brzina svetlosti.

Pošto se $\sum_i \Delta E_i = E_a$ iz jednačine (4.12.) može napisati kao:

$$\ln k = \ln A + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ic}} - \frac{1}{T} \right) \quad (4.12.)$$

gde je:

$$T_{ic} = \frac{Nhc}{R} \frac{\nu^2 - \omega^2}{\omega} \frac{1}{\pm \frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg} \frac{\nu\omega}{2(\nu^2 - \omega^2)}} \quad (4.13.)$$

U stanju rezonancije, jednačina (4.13.) se može transformisati u:

$$T_{ic} = \frac{Nhcv}{2R} \quad (4.14.)$$

Odakle se dobija $T_{ic} = 0.715v$ gde je v u cm^{-1} a T_{ic} je u K.

Pošto je $T_{ic} = \frac{1}{R \cdot b}$, odatle sledi:

$$v = \frac{1.400}{R \cdot b} \quad (4.15.)$$

gde je b nagib ednačine kompenzacionog efekta, dok je vrednost energije aktivacije kvantovana i data jednačinom:

$$E_a = (nv + n^2 vx) + RT \quad (4.16.)$$

gde je n broj kvanta vibracione energije prenesenih sa jednog na drugi oscilator ili iz energetskog rezervoara na rezonantni oscilator, potrebnih da se prevaziđe energetska barijera (energija aktivacije) a x je konstanta aharmoničnosti oscilatora.

Na osnovu parametara interaktivnog kompezacionog efekta, vrednosti v , n i x za konvencionalne i mikrotalasne reakcione uslove su izračunate i date su u tabeli 4.17.

Tabela 4.17. Vrednosti v , n i x za reakciju polimerizacije materijala za bazu proteza pri konvencionalnom i mikrotalasnom zagrevanju na razlicitim temperaturama za komercijalni sistem Biocryl.

	KZ	MZ
v (cm^{-1})	473	473
n	15	13
x	$- 6.4 \times 10^{-4}$	$- 4.383 \times 10^{-3}$

U toku formiranja aktivnog kompleksa reakcije polimerizacije materijala za bazu proteza pri konvencionalnim i mikrotalasnim reakcionim uslovima, rezonanca između oscilatora energetskog rezervoara i reaktivnog molekula se odvija na istoj frekvenciji ($\omega = \nu = 473 \text{ cm}^{-1}$). Pošto talasni broj rezonantne frekvencije odgovara takozvanim skeletnim vibracijama (-C-C-C-) molekula metil metakrilata²⁴², može se

zaključiti da aktivacija molekula metil metakrilata za polimerizaciju počije pojačavanjem skeletnih -C-C-C- vibracija što je u narednom stupnju praćeno raskidanjem dvogube veze. Prisustvo mikrotalasnog polja uzrokuje smanjenje broja vibracionih kvanta potrebnih za aktivaciju molekula metil metakrilata. Ovo smanjenje potrebne energije za nastajanje aktivnog kompleksa je posledica porasta energije nulte vibracije skeletnih vibracija usled apsorpcije mikrotalasne energije. Snižena vrednost predeksponencijalnog faktora i povećana vrednost konstante aharmoničnosti pri mikrotalasnim reakcionim uslovima u odnosu na konvencionalne je posledica smanjenja frekvencije energetskog transfera sa jednog oscilatora na drugi što je izazvano rastom vibracionih energetskih nivoa oscilatora.

4.3.2 Aplikativne karakteristike materijala za bazu proteza sintetisanih mikrotalasnog polimerizacijom

Uticaj mikrotalasnog zagrevanja na aplikativne karakterisitke materijala za bazu proteza je detaljno ispitan^{204,206,207}, međutim u ovim istraživanjima kao izvor mikrotalasnog polja korišćena je konvencionalna mikrotalasna pećnica, koja ne poseduje kontrolu temperature ni kontrolu jaćine polja. Naime, većina konvencionalnih pećnica ima snagu od 1000 W sa mogućnosti smanjenja na 300 i 600 W. Jaćine od 300 i 600 W nisu realne već simulirane paljenjem i gašenjem polja (za snagu od 600 W polje je uključeno 2 sekunde a jednu isključeno, dok za snagu od 300 W polje je uključeno jednu sekundu a dve isključeno). Pri ovakvim uslovima rada (veoma velika jaćina polja) često dolazi do pregrevanja uzorka što narušava neke od karakteristika. U literaturi su najćešće ispitivani uticaji mikrotalasnog zagrevanja na kolićinu zaostalog monomera, apsorpciju vode i tvrdoću površine materijala. U ovom radu ispitan je uticaj izotermnog mikrotalasnog zagrevanja i konvencionalnog (vodeno kupatilo) zagrevanja na kolićinu zaostalog monomera, apsorpciju vode i tvrdoću površine materijala. Za ova ispitivanja korišćena su tri komercijalna materijala za bazu proteza i to Biocryl, Poli Hot i Futura Basic Hot. Polimerizacije su vršene na 90 °C u trajanju od 5, 10, 15 i 20 minuta. Kolićine zaostalog monomera (KZM) su određene FTIR i HPLC metodom i prikazane su u tabeli 4.18.

Tabela 4.18. Uticaj načina zagrevanja (konvencionalnog i mikrotalasnog) na količinu zaostalog monomera ($\Delta_{KZM} = KZM_{KZ} - KZM_{MZ}$)

	Vreme polimerizacije min	FTIR			HPLC		
		Količina zaostalog monomera, %		Δ_{KZM} , %	Količina zaostalog monomera, %		Δ_{KZM} , %
		KZM_{KZ}	KZM_{MZ}		KZM_{KZ}	KZM_{MZ}	
Biocryl	5	18.7	9.1	9.6	18.5	9.6	8.9
	10	7.8	4.2	3.6	7.9	4.1	3.8
	15	3.5	1.5	2.0	3.5	1.3	2.2
	20	2.2	1.1	1.1	2.1	1.0	1.1
Poli Hot	5	18.5	9.8	8.7	18.7	9.6	9.1
	10	8.2	4.5	3.7	8.2	4.6	3.6
	15	3.7	1.6	2.1	3.4	1.4	2.0
	20	2.3	1.0	1.3	2.1	0.8	1.3
Futura	5	17.9	9.2	8.7	17.5	9.4	8.1
Basic	10	8.3	4.3	4.0	8.2	4.5	3.7
	15	3.8	1.7	2.1	3.5	1.5	2.0
Hot	20	2.4	1.1	1.3	2.3	1.1	1.2

Iz tabele 4.18. se vidi da je, za isto vreme polimerizacije, količina zaostalog monomera znatno veća pri konvencionalnom zagrevanju u odnosu na mikrotalasno. Pri mikrotalasnom zagrevanju polimerizacija se završi već nakon 20 minuta dok pri konvencionalnom to nije slučaj.

Jedna od veoma važnih aplikativnih karakteristika materijala za bazu proteza je tvrdoća (H), pa je zato ispitan uticaj načina polimerizacije na tvrdoću. Vrednosti tvrdoće dentalnih materijala polimerizovanih pri konvencionalnom i mikrotalasnom zagrevanju su prikazane u tabeli 4.19.

Izmerene vrednosti tvrdoće materijala za bazu proteza za različita vremena polimerizacije ukazuju na to da su vrednosti tvrdoće više za uzorke polimerizovane pri mikrotalasnom nego pri konvencionalnom zagrevanju za isto vreme polimerizacije. Iz tabele 4.19. se, takođe, vidi da sa porastom vremena polimerizacije rastu i vrednosti tvrdoće sintetisanih uzoraka. Ne postoji značajna razlika u tvrdoći različitih komercijalnih materijala za bazu proteza polimerizovanih pri istim uslovima i za isto vreme.

Tabela 4.19. Tvrdoća materijala za bazu proteza na različitim temperaturama za tri tipa komercijalnih sistema polimerizovanih pri mikrotalasnom (H_{MZ}) i konvencionalnom (H_{KZ}) zagrevanju ($\Delta_H = H_{MZ} - H_{KZ}$)

	Vreme polimerizacije, min	Tvrdoća, Shore D		Δ_H , Shore D
		H_{MZ}	H_{KZ}	
Biocryl	5	68 ± 2	54 ± 5	12
	10	74 ± 2	65 ± 4	9
	15	78 ± 2	74 ± 3	4
	20	80 ± 1	75 ± 4	5
Poli Hot	5	65 ± 2	51 ± 7	14
	10	73 ± 2	63 ± 2	10
	15	75 ± 2	70 ± 4	5
	20	77 ± 2	74 ± 3	3
Futura Basic Hot	5	67 ± 2	54 ± 3	13
	10	72 ± 2	64 ± 4	8
	15	76 ± 2	72 ± 3	4
	20	78 ± 2	75 ± 2	3

Sa porastom vremena polimerizacije opada razlika u tvrdoći uzoraka polimerizovanih pri konvencionalnom i mikrotalasnom zagrevanju. Ako se uporede izmerene vrednosti tvrdoće sa stepenom konverzije može se zaključiti da među njima postoji linearna zavisnost. Kao što je prikazano na slici 4.34. zavisnost tvrdoće od stepena konverzije daje pravu liniju za oba tipa zagrevanja. Na slici su, radi jasnoće, prikazane zavisnosti samo za Biocryl dok su linearne zavisnosti dobijene za sva tri komercijalna materijala.

Pošto zavisnost tvrdoće od stepena konverzije daje pravu liniju, za sve ispitivane dentalne materijale, nađene su jednačine (4.17.-4.22.) koje opisuju tu linearnu korelaciju:

$$H = 129\alpha - 51 \quad R^2 = 0.961 \quad (4.17.)$$

$$H = 136\alpha - 61 \quad R^2 = 0.975 \quad (4.18.)$$

$$H = 132\alpha - 55 \quad R^2 = 0.984 \quad (4.19.)$$

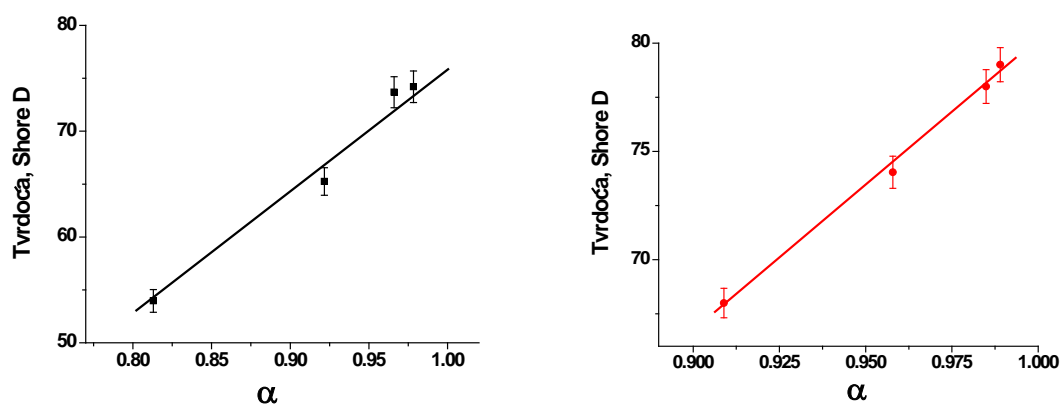
$$H = 135\alpha - 55 \quad R^2 = 0.992 \quad (4.20.)$$

$$H = 129\alpha - 51 \quad R^2 = 0.927 \quad (4.21.)$$

$$H = 130\alpha - 51 \quad R^2 = 0.958 \quad (4.22.)$$

gde je H u Shore D.

Jednačine 4.17. - 4.19. se odnose na uzorke Biocryla, Poli Hota i Futura Basic Hota polimerizovane pri konvencionalnom zagrevanju, dok se jednačine 4.20. - 4.22. odnose na uzorke Biocryla, Poli Hota i Futura Basic Hota polimerizovane pri mikrotalasnom zagrevanju. Više vrednosti tvrdoće mikrotalasnih u odnosu na konvencionalne uzorke su posledica manje količine zaostalog monomera koji deluje kao plastifikator.



Slika 4.34. Zavisnost tvrdoće od stepena konverzije za (■) konvencionalno i (●) mikrotalasno zagrevanje za komercijalni sistem Biocryl

Još jedna bitna aplikativna karakteristika materijala za bazu proteza je apsorpcija vode. Rezultati ravnotežnih stepena apsorpcije vode (WA) za materijala za bazu proteza sintetisanih pri konvencionalnom i mikrotalasnom zagrevanju su prikazani u tabeli 4.20.

Nađeno je da je ravnotežni stepen apsorpcije vode manji od nule za sve uzorke sintetisane pri konvencionalnom zagrevanju u trajanju od 5 i 10 minuta i za uzorke sintetisane pri mikrotalasnom zagrevanju u trajanju od 5 minuta. Apсорpcija vode se smanjuje sa povećanjem vremena polimerizacije. Uzorci sintetisani pri mikrotalasnom zagrevanju imaju manju apсорpciju vode u odnosu na uzorke sintetisane pri konvencionalnom zagrevanju. Poređenjem vrednosti ravnotežnog stepena apсорpcije vode i količine zaostalog monomera vidi se da je kod uzoraka koji imaju količine zaostalog monomera veće od 5 % nađen da je vrednost za ravnotežni stepen apсорpcije vode manja od nule dok uzorci sa količinama zaostalog monomera nižim od 5 % imaju pozitivne vrednosti ravnotežnog stepena apсорpcije vode. Ova pojava se može objasniti na sledeći način. Naime, nakon potapanja uzorka u destilovanu vodu dolazi do difuzije

vode u materijal, ali istovremeno dolazi i do difuzije zaostalog monomera iz materijala²⁴³. Ravnotežni stepen apsorpcije je zbirni efekat ova dva procesa, tako da kod uzoraka koji su nakon polimerizacije imali veće količine zaostalog monomera, nakon potapanja u vodu, veća količina monomera izdifunduje napolje nego što vode difunduje u materijal što kao krajni rezultat daje vrednost ravnotežnog stepena apsorpcije manje od nule. Iz istih razloga (manje količine zaostalog monomera) uzorci sintetisani mikrotalasnom polimerizacijom imaju niže vrednosti ravnotežnog stepena apsorpcije.

Tabela 4.20. Ravnotežni stepen apsorpcije vode ispitivanih uzoraka na različitim temperaturama za tri tipa komercijalnih sistema polimerizovanih pri mikrotalasnom (V_{AMZ}) i konvencionalnom (V_{AKZ}) zagrevanju ($\Delta_{VA} = V_{AKZ} - V_{AMZ}$)

	Vreme polimerizacije, min	Apsorpcija vode, %		$\Delta_{WA}, \%$
		V_{AKZ}	V_{AMZ}	
Biocryl	5	-13.09	-2.35	-10.74
	10	-3.75	1.89	-1.86
	15	1.71	1.42	0.29
	20	1.42	1.15	0.27
Poli Hot	5	-13.06	-2.57	-10.49
	10	-3.82	2.22	1.60
	15	1.76	1.35	0.41
	20	1.51	1.20	0.31
Futura Basic Hot	5	-12.87	-2.48	-10.39
	10	-3.96	2.14	-1.82
	15	2.01	1.78	0.23
	20	1.87	1.47	0.40

5. ZAKLJUČCI

Predmet ovog rada je bio ispitivanje mogućnosti modifikacije sirovinskog sastava nekih tipova komercijalnih sistema za dobijanje PMMA materijala za bazu proteza di-estrima itakonske kiseline.

U prvom delu ovog rada izvršena je karakterizacija tri sistema za dobijanje baza proteze (Biocryl, Poli Hot i Futura Basic Hot) i ispitan je uticaj veličine zrna i raspodele veličina zrna črste komponente sistema koja se sastoji od PMMA praha. Ispitivanjem uticaja veličine zrna i raspodele veličine zrna na kinetiku apsorpcije vode, tvrdoću i iztezanje tri komercijalna dentalna materijala došlo se do sledećih zaključaka:

- sa povećanjem udela zrna prečnika manjeg od 20 μm dolazi do smanjenja ravnotežnog stepena apsorpcije i koeficijenta difuzije dok povećanje udela zrna prečnika većeg od 100 μm dovodi do suprotnog efekta. Raspodela veličine zrna i srednji prečnik zrna ne utiče značajno na energiju aktivacije difuzije vode koja iznosi oko 26 kJ/mol
- raspodela veličine zrna i srednji prečnik zrna ne utiče značajno na tvrdoću materijala za bazu zubnih proteza. Napon pri kidanju raste sa smanjenjem srednjeg prečnika zrna dok izduženje pri kidanju opada. Materijali sa užom raspodelom veličina zrna poseduju veće vrednosti napona pri kidanju
- Najoptimalnije karakteristike je pokazao materijal sa najužom raspodelom veličina zrna i srednjim prečnikom zrna od 55 μm

U drugom delu ovog rada izvršena je modifikacija komercijalnog sistema za bazu proteza dimetil itakonatom, dibutil itakonatom i ditetrahidrofurfuril itakonatom (2,5 - 10 masenih % itakonata). Analizom PMMA materijala za bazu zubnih proteza modifikovanih itakonatima došlo se do sledećih zaključaka:

- dodatak itakonata u formulaciju materijala za bazu proteza značajno smanjuje količinu zaostalog metil metakrilata što materijal čini manje toksičnim i biokompatibilnijim.
- povećanje udela DMI i DBI u materijalu vodi smanjenju ravnotežnog stepena apsorpcije vode dok povećanje udela DTHFI vodi blagom porastu ravnotežnog stepena apsorpcije vode

- nađena je linearna zavisnost između udela itakonata u materijalu i ravnotežnog stepena apsorpcije vode što ima veliki praktični značaj jer pruža mogućnost lake kontrole apsorpcije vode u materijal
- dodatak itakonata je u svim slučajevima vodio ka pogoršanju mehaničkih karakteristika materijala za bazu proteza sa izuzetkom tvrdoće gde itakonati nisu imali uticaja. Uzorci modifikovani sa 2,5 masena % DMI i DTHFI su imali vrlo malo lošije mehaničke karakteristike od referentnog uzorka
- Svi uzorci su imali vrednosti mehaničkih karakteristika veće od vrednosti propisanih standardima
- uzorci modifikovani sa DMI i DTHFI su pri uslovima ubrzanog starenja (30 dana u vodi na 70 °C) starili istom brzinom kao i referentni uzorak dok su uzorci modifikovani sa DBI starili većom brzinom (veći pad mehaničkih karakteristika u odnosu na referentni uzorak)
- zbog velikog smanjenja količine zaostalog monomera (50 %) uzorak modifikovan sa 2,5 masena % DMI se pokazao boljim od referentnog uzorka i pored toga što ima blago lošije mehaničke karakteristike

U trećem delu ovog rada ispitivana je mogućnost izotermalne mikrotalasne polimerizacije komercijalnih sistema za dobijanje materijala za bazu proteza i došlo se do sledećih zaključaka:

- variranjem jačine polja moguće je izvesti polimerizaciju a da ne dođe do pregrevanja materijala
- mikrotalasna polimerizacija se odvija po mehanizmu reakcije prvog reda gde je koncentracija neproreagovalog monomera limitirajući faktor, dok je konvencionalna polimerizacija kontrolisana promenama na granici faza - zapreminsko skupljanje gde je limitirajući faktor brzine polimerizacije brzina smanjenja dodirne površine između polimernih zrna pretpolimernog praha i monomera.
- konstanta brzine mikrotalasne polimerizacije je oko 8 puta veća od konstate brzine ostvarene konvencionalnim postupkom sintez

- uzorci sintetisani mikrotalasnom polimerizacijom su pokazali bolja aplikativna svojstva - veće vrednosti tvrdoće i niže stepene apsorpcije vode

6. LITERATURA

-
- 1 Price CA, Austral Prosthodont J, 1994;8 47
 - 2 Peyton FA, Dent Clin N Amer, 1975;19 211
 - 3 Phoenix RD, Dent Clin N Amer, 1996;40 113
 - 4 Shore O, Wyatt RJ, J Nerv Ment Dis, 1983;171 553
 - 5 Axthelm WH. History of Dentistry. 1981, Berlin: Quintessence
 - 6 Sweeney WT. Acrylic resins in prosthetic dentistry, Dent Clin N Amer, 1958;2 593
 - 7 Charles E, Seymour RB. Polymer Chemistry, 2003, New York: Marcel Dekker.
 - 8 Craig RG. Restorative Dental Materials. 9th ed. 1993, St. Louis: Mosby - Year Book.
 - 9 Paffenbarger GC, Rupp N. Research techniques used in evaluating dental materials, J Amer Dent Assoc, 1973;86 643
 - 10 Combe E. Notes On Dental Materials, 4th ed. 1981, Edinburgh: Churchill Livingstone.
 - 11 Vernon HM. The newer bases with particular reference to copolymer resins, J ProsthetDent, 1952;2 794
 - 12 Brauer G. Dental applications of polymers : a review, J Amer Dent Assoc 1966;72 1151
 - 13 Woelfel JB. New materials and techniques in prosthetic resin materials, Dent Clin N Amer, 1971;15 67
 - 14 McCabe JF, Wilson HJ. Polymers in dentistry, J Oral Rehabil, 1974;1 335
 - 15 Smith DC. Recent developments and prospects in dental polymers, J Prosthet Dent, 1962;12 1066
 - 16 Peyton FA. Physical and clinical characteristics of synthetic resins used in dentistry, J Amer Dent Assoc, 1943;30 1179
 - 17 Matthews E, Smith D. Nylon as a denture base material, Brit Dent J 1955;91 240

-
- 18 MacGregor, Graham J., Stafford GD. Recent experiences with denture base polymers, *J Dent*, 1984;12 146
 - 19 Watts DM. Clinical assessment of nylon as a partial denture material, *Brit Dent J*, 1955;98 238
 - 20 Munns D. Nylon as a denture base material, *Dent Pract*, 1962;13 142
 - 21 Hagerman E. Structure-property relationships in elastomer-modified terpolymer systems, *J App Polym Sci*, 1969;13 1873
 - 22 Smith DC. Some aspects of recent developments in denture base materials, *Austral Soc Prosthodont Bull*, 1973;3 25
 - 23 ISO 20795-1:2008
 - 24 Craig, R. G.; Peyton, F. A. *Restorative Dental Materials*, 10th ed.; C. V. Mosby: St. Louis, 1997.
 - 25 Philips, R. W. *Skinner's Science of Dental Materials*, 9th ed.; W. B. Saunders: Philadelphia, 1991.
 - 26 Anderson, J. N. *Applied Dental Materials*, 7th ed.; Blackwell Scientific: London, 1990
 - 27 Harper EJ, Bonfield, *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)*, 2000;53 605
 - 28 Lisa PA, Gzquez BV, Rebuelta M, Hernaez ML, *Biomaterials*, 1997;18
 - 29 Bartoloni JA, Murchison DF, Wofford DT, Sarkar N, *J Oral Rehabil* 2000;27 488
 - 30 Lee SY, Lai YL, Hsu TS, *Eur J Oral Sci*, 2002;110: 179
 - 31 Szabó G, Stafford GD, Huggett R, Brooks SC, *Dent Mater*, 1987;3 64
 - 32 Azzari MJ, Cortizo MS, Alessandrini JL, *J Dent*, 2003;31 463
 - 33 Del Bel Cury AA, Rached RN, Ganzarolli SM. *J Oral Rehabil* 2001;28 433
 - 34 Urbana V, Machadoa A, Oliveirab R, Vergania C, Pavarina A, Cass Q, *Dental materials*, 2007;27 363
 - 35 Silikas N, Al-Kheraif A, Watts DC, *Biomaterials* 2005;26 197

-
- 36 Usanmaz A, Ates J, Dogan A, *J Appl Polym Sci*, 2003;90 251
- 37 Dickens SH, Stansbury JW, Choi KM, Floyd CJE, *Macromolecules*, 2003;36 6043
- 38 Scherzer T, Decker U, *Polymer*, 2000;41 7681
- 39 Cervantes-Uca J, Vazquez-Torres H, Cauich-Rodriguez J, Vazquez-Lasa B, San Roman del Barrio B, *Biomaterials*, 2005;26 4063
- 40 Viljanena E, Lassilaa L, Skrifvarsb M, Vallittu P, *Dental Materials*, 2005;21 172
- 41 Lua H, Stansburya J, Nie J, Berchtold K, Bowman C, *Biomaterials*, 2005;26 1329
- 42 Shi S, Nie J, *Dental Materials*, 2008;24 530
- 43 Tomlinson S, Ghita O, Hooper R, Evans K, *Dental Materials*, 2007;23 799
- 44 Atai M, Ahmadi M, Babanzadeh S, Watts D, *Dental Materials*, 2007;23 1030
- 45 Deb S, Vazquez B, Bonfield W, *J Biomed Mater Res*, 1997;37 465
- 46 Vazquez B, San Roman J, Deb S, Bonfield W, *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)*, 1998;43 131
- 47 Sideridou I, Achilias D, Karava O, *Macromolecules*, 2006;39 2072
- 48 Achilias D, Sideridou I, *J Macro Sci Part A*, 2002;39 1435
- 49 Wua G, Nie J, *Dental Materials*, 2007;23 623
- 50 Ginebra M, Gil F, Planell J, Pascual B, Goni I, Gurruchaga M, Levefeld B, Vazquez B, San Roman J, *J Mater Sci: Mater Med*, 1996;7 375
- 51 Ginebra M, Gil F, Planell J, Pascual B, Goni I, Gurruchaga M, Levefeld B, Vazquez B, San Roman J, *Biomaterials*, 1996;17 509
- 52 Vazquez B, Deb S, Bonfield W, *J Mater Sci: Mater Med*, 1997;8 455
- 53 Schroeder W, Cook W, Vallo C, *Dental Materials*, 2008;24 686
- 54 Ali A, Reynolds AJ, Walker DM, *Brit Dent J*, 1986;161 444

-
- 55 Austin AT, Basker RM, Brit Dent J, 1980;149 281
- 56 Fisher AA, J Prosthet Dent, 1956;6 593
- 57 McCabe JF, Basker RM, Brit Dent J, 1976;140 347.
- 58 Vallittu PK, Miettinen V, Alakuijala P, Dent Mater, 1995;11 338
- 59 Baker S, Brooks SC, Walker DM, J Dent Res, 1988;67 1295
- 60 Kedjarune U, Charoenworakul N, Koontongkaew S, Austral Dent J, 1999;44 25
- 61 Koda T, Tsuchiya H, Yamauchi M, Ohtani S, Takagi N, Kawano J, Dent Mater, 1990;6 13.
- 62 Lamb DJ, Ellis B, Priestley D, Biomater, 1982;3 155
- 63 Stafford GD, Brooks SC, Dent Mater, 1985;1 135
- 64 Axelsson B, Nyquist G, Odont Revy, 1962;27 370
- 65 Miettinen V, Vallittu P, Biomater 1997;18 181
- 66 Tsuchiya H, Hoshino Y, Tajima K, Takagi N, J Prosthet Dent, 1994;71 618
- 67 Koda T, Tsuchiya H, Hoshino Y, Takagi N, Kawano J, J Dent, 1989;17 84
- 68 Sadamori S, Kotani H, Hamada T, J Prosthet Dent, 1992;68 374
- 69 Lung CYK, Darvell BW, Dent Mat, 2007;23 88
- 70 Stamenković D, Stomatološki materijali, ZUNS, Beograd 2003
- 71 Giunta JL, Grauer I, Zablotsky N, J Prosthet Dent, 1979;42 188
- 72 Bradford W, Brit Dent J, 1948;84 195.
- 73 Kaaber S, Inter Dent J, 1990;40 359
- 74 Spealman CR, Main RJ, Haag HB, Larson PS, Indust Med, 1945;14 292
- 75 Guinta J, Zablotsky N, Oral Surg, 1976;41 631
- 76 Nealey E, Rio CE, J Prosthet Dent, 1969;21 480
- 77 Miller FP, Vandome A, McBrewster J, Fick's Law of Diffusion, VDM Publishing House Ltd. Saarbrücken, Germany, 2009

-
- 78 Crank J, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1986
- 79 Swartz ML, Moore BK, Phillips RW, *J Prosthet Dent* 1982;47 163
- 80 Momoi Y, McCabe JF, *Brit Dent J*, 1994;176 91
- 81 Sarrett DC, Ray S, *Dent Mater*, 1994;10 6
- 82 Ferracane JL, Berge HX, Condon JR, *J Biomed Mater Res*, 1998;42 465
- 83 ISO 4049. Dentistry-resin-based filling materials: 7.9 water sorption and solubility
- 84 ISO 1567. Dentistry-denture based polymers: 8.8 water sorption and solubility.
- 85 Yap AUJ, Mah MKS, Lye CPW, Loh PL, *Dent Mater* 2004;20 370
- 86 Vlissidis D, Prombonas A, *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)*, 1997;38 257
- 87 Akova T, Ozkomur A, Uysal H, *Dent Mater*, 2006;22 1130
- 88 Regis RR, Soriani NC, Azevedo AM, Silva-Lovato CH, Paranhos HFO, de Souza RF, *J Prosthodont*, 2009;18 489
- 89 Ju ST, Liu HT, Duda JL, *J Appl Polymer Sci*, 1981;26 3735
- 90 Pavarina AC, Machado AL, Giampaolo ET, *J Oral Rehabil*, 2003;30 1085
- 91 Hargreaves AS, *J Biomed Mater Res* 1981;15 757
- 92 Polydorou O, Trittler R, Hellwiga E, *Dent Mater* 2007;23 1535
- 93 Quirynen M, Marechal M, Busscher HJ, *J Clin Periodontol*, 1990;17 138
- 94 Keyf F, Etikan I, *Dent Mater*, 2004;20 244
- 95 Berger JC, Driscoll CF, Romberg E, *J Prosthodont*, 2006;15 180
- 96 Neo J, Chew CL, Osborne JW, Mahler DB, *J Dent* 2000;28 123
- 97 Lai CP, Tsai MH, Chen M, Chang HS, Tay HH, *Dent Mater*, 2004;20 133
- 98 Zappini G, Kammann A, Wachter W, *J Prosthet Dent*, 2003;90 578
- 99 Craig R, Powers JM. *Restorative dental materials*. 11th ed. St Louis:Elsevier; 2002. p. 640-5

-
- 100 Hargreaves AS, Br Dent J, 1969;126 451
- 101 Knowles JE, J Laryngol Otol, 1991;105 681
- 102 Beyli MS, von Fraunhofer JA, J Prosthet Dent, 1981;46 238
- 103 Darbar UR, Huggett R, Harrison A, Br Dent J, 1994;176 342
- 104 Franklin P, Wood DJ, Bubb NL, Dent Mater, 2005;21 365
- 105 Merrett K, Cornelius RM, McClung WG, Unsworth LD, Sheardown H, J Biomater Sci Polym Ed, 2002;13 593
- 106 Callister WD Jr. Materials science and engineering: an introduction. 7th ed. Hoboken (NJ): John Wiley & Sons; 2006. p. 232-4, 524
- 107 Nimmer R. Impact loading. In: Reinhart TJ, editor. Engineered materials handbook. Vol. 2. Engineering plastics. Metals Park (OH): ASM International;1988. p. 679
- 108 Robinson JG, McCabe JF, Dent Mater, 1993;9 355
- 109 Mecholsky JJ Jr., Dent Mater, 1995;11 113
- 110 Stafford GD, Smith DC, Dent Pract, 1967;17 217
- 111 Hargreaves AS, Dent Pract, 1971;22 122
- 112 Ping Chaing BK, J Dent, 1984;12 203
- 113 Rodford R, J Dent, 1986;14 214
- 114 Rodford R, J Dent, 1990;18 151
- 115 Friedrich K. Fracture in reinforced and filled polymers. In: Takahashi K, Yee AF, editors. Proc int seminar on impact fracture of polymers. Fukuoka: Kyushu University Press; 1992. p. 201–79.
- 116 Cho K, Yang J, Park CHE, Polym 1998;39 3073
- 117 Lalande L, Plummer ChJG, Manson JE, Gerard P, Eng Fract Mech 2006;73 2413
- 118 Kim H, Keskkula H, Paul DR, Polym 1991;32 2372

-
- 119 Carroll CE, Von Fraunhofer JA, J Prosthet Dent, 1984;52 639
- 120 Ruffino AR, J Prosthet Dent, 1985;54 75
- 121 Vallittu PK, J Prosthodont, 1996;5 115
- 122 Yazdanie N, Mahood M, J Prosthet Dent, 1985;54 543
- 123 Ekstrand K, Ruyter IE, J Biomed Mater Res, 1987;21 1065
- 124 Braden M, Davy KWM, Parker S, Ladizesky NH, Ward IM, Br Dent J 1988;164 109
- 125 Gutteridge DL, Br Dent J, 1988;164 177
- 126 Berrong JM, Weed RM, Young JM, Int J Prosthodont, 1990;3 391
- 127 Gutteridge DL, J Dent, 1992;20 50
- 128 Chow TW, Cheng YY, Ladizesky NH, J Dent, 1993;21 367
- 129 Uzun G, Hersek N, Tincer T, J Prosthet Dent, 1999;81 616
- 130 Samadzadeh A, Kugel G, Hurley E, Aboushala A, J Prosthet Dent, 1997;78 447
- 131 Ramos VJ, Runyan DA, Christensen LC, J Prosthet Dent, 1996;76 94
- 132 Vallittu PK, Ruyter IE, Ekstrand K, Int J Prosthodont, 1998;11 340
- 133 Vallittu PK, J Oral Rehabil, 1998;25 100
- 134 Vallittu PK, J Prosthet Dent, 1999;81 318
- 135 Stipho HD, J Prosthet Dent, 1998;79 580
- 136 Franklin P, Wood DJ, Bubb NL, Dent Mater 2005;21 365
- 137 Karacaer O, Polat TN, Tezvergil A, Lassila LVJ, Vallittu PK, J Prosthet Dent 2003;90 385
- 138 Wilson HJ, Tomlin HR, J Prosthet Dent, 1969;21 244
- 139 Braden M, Clarke RL, J Dent Res, 1972;51 1525
- 140 Braden M, Stafford GD, J Dent Res, 1968;47 519
- 141 Clarke RL, Braden M, J Dent Res, 1982;61 1245

-
- 142 Ferry JD. Viscoelastic properties of polymers. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons; 1980. p. 11-4
- 143 Vaidyanathan J, Vaidyanathan TK, J Mater Sci Mater Med, 1995;6 670
- 144 Murata H, Taguchi N, Hamada T, McCabe JF, Biomaterials 2000;21 1421
- 145 Clarke RL, Biomaterials, 1989;10 494
- 146 Katakura N, Hosotani M, Iijima K, Honma H, Sakaguchi M, Dent Mater J 1989;8 35
- 147 Wagner WC, Kawano F, Dootz E R, Koran A 3rd, J Prosthet Dent, 1995;73 471
- 148 Waters M, Jagger R, Williams K, Jerolimov V, Biomaterials 1996;17 1627
- 149 Murata H, Taguchi N, Hamada T, Kawamura M, McCabe JF, J Dent Res 2002;81 123
- 150 Murata H, Seo RS, Hamad T, Polyzois G, frangou M, J Prosthet Dent 2007;98 319
- 151 Mahomed A, Hukins DWL, Kukureka SN, Mat Sci Eng C, 2010;30 1298
- 152 Haskins RH, Thorn JA, Boothroyd B, Can J Microbiol, 1955;1 749
- 153 Bressler E, Braun S, J Sol-Gel Sci Tech, 1996;7 129
- 154 Kirimura K, Sato T, Nakanishi N, Terada M, Usami S, Appl Microbiol Biotechnol, 1997;47 127
- 155 Katsikas L, Bošković G, Veličković SJ, Veličković JS, Popović IG, Eur Poly J, 2000;36 1619
- 156 Wilke T, Vorlop KD, Appl. Microbiol. Biotechnol, 2001;56 289
- 157 Tai CS, Uemoto S, Shoyama Y, Nishioka I, Phytochemistry, 1981;20 2565
- 158 Kobayashi T, Process. Biochem, 1978;15
- 159 Riscaldati E, Moresi M, Federici F, Petruccioli M, J of Biotech, 2000;83 219

-
- 160 Tabuchi T, Sugisawa T, Ishidori T, Nakahara T, Sugiyama J, *Agric Biol Chem*, 1981;45 475
- 161 Tate BE, *High Polymers*, 1970;24 205
- 162 Sugama T, Cook M, *Progress in Organic Coatings*, 2000;38 79
- 163 Umana E, Ougizawa T, Inoue T, *J Membran Sci* 1999;157 85
- 164 Blanco MD, García O, Trigo RM, Teijón JM, Katime I, *Biomaterials*, 1996;17 1061
- 165 Kin R, Sai T, So S, JP-Patent 10 293 331, 1998.
- 166 Eur Pat. 0 955 562, 1999
- 167 Ellis EJ, Olson AP, Bonafini JR, WO-Patent, 9 423 314 (1994)
- 168 Yang MR, Chen KS, Tsai JS, Tseng CC, Lin SF, *Mat Sci And Eng* 2002;20 167
- 169 Fischer L, Peissker F, *Appl Microbiol Biotechnol*, 1998;49 129
- 170 Ferraboschi P, Casati S, Grisenti P, Santaniello E, *Tetrahedron*, 1994;50 3251
- 171 Bagavant G, Gole SR, Joshi W, Soni SB, *Ind J Pharm Sci* 1994;56 80
- 172 Wilke T, Vorlop KD, *Appl Microbiol Biotechnol*, 2001;56 289
- 173 Veličković J, Jovanović D, Vukajlović J, *Makromol Chem* 1969;129 203
- 174 Veličković J, Coseva S, Fort RJ, *Eu Polym J*, 1975;11 377
- 175 Cowie J M G, Henshall S A E, Mc Ewen I J, Veličković J, *Polymer*, 1977;18 612
- 176 Buzarovska A, Koseva S, Cvetkovska M, Nedkov E, *Eu Polym J*, 2001;37 141
- 177 Miles A F, Cowie J M G, Bennett R H, Brambley D R, *Polymer*, 1992; 33 1932
- 178 Tate BE in *Vinyl and Diene Monomers*, ed. E.C. Leonard, Wiley, New York, 1979, str 205
- 179 Fernandez-Garcia M, Madruga EL, *Polymer*, 1996;37 263
- 180 Madruga EL, Fernandez-Garcia M, *Polymer*, 1994;35 4437

-
- 181 Fernfindez-Garcia M, Madruga EL, *Polymer*, 1997;38 1367
- 182 Fernandez-Garcia M, de la Fuente J, Madruga EL, *Polym Eng Sci* 2001;41 1616
- 183 Mijin D, Petrovic S, *Hem ind* 2009;63 1
- 184 Kappe CO, Stadler A, *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- 185 De La Hoz A, Diaz-Ortiz A, Moreno A, *Chem Soc Rev*, 2005;34 164
- 186 Perreux L, Loupy A, *Tetrahedron*, 2001;57 9199
- 187 Baghurst D, Mingos MPD, *J Chem Soc Chem Commun*, 1992;2 674
- 188 Bond G, Moyes RB, Pollington DJ, Whan AV, *Chem Ind*, 1991;18 686
- 189 Shibata C, Kashima T, Ohuchi K, *Jpn J Appl Phys*, 1996;35 316
- 190 Binner GJ, Hassine AN, Cross ET, *J Mat Sci*, 1995;30 5389
- 191 Perreux L, Loupy A, *Tetrahedron*, 2001;57 9199
- 192 Schneider RL, Curtis ER, Clancy JMS, *J Prosth Dent*, 2002;88 145
- 193 Schibayama R, Gennari Filho H, Mazaro JVQ, Vedovatto En Assuncao WG, *J Prosth*, 2009;18 259
- 194 Rizzatti-Barbosa CM, Del Bel Cury AA, Panzeri H, *Rev de Odont Univer Sao Paolo*, 1995;9 197
- 195 Rodrigues Garcia RCM, Del Bel Cury AA, *Indian J Dent Res*, 1996;7 122
- 196 Lai CP, Tsai MH, Chen M, Chang HS, Tay HH, *Dent Mater*, 2004;20 133
- 197 Nishi M, *J Osaka Univer Dent Sch*, 1968;2 23
- 198 Rizzatti-Barbosa CM, Machado C, Jola FA, Sousa RLS, *J Prosth Dent*, 2005;94 301
- 199 Takamata T, Setcos JC, Phillips RW, Boone ME, *J Am Dent Associat*, 1989;119 271
- 200 Smith LT, Powers JM, Ladd D, *Inter J Prosth*, 1992;5 315

-
- 201 Shlosberg SR, Goodacre CJ, Monoz CA, Moore KB, Schnell RC, Int J Prosthodont, 1989;2 453
- 202 Wallace P, Graser G, Myers M, Proskin H, J Prosthet Dent, 1991;66 403
- 203 Geerts AVG, Jooste C, J Prosthet Dent, 1990;70 406
- 204 Usanmaz A, Ates J, Dogan A, J Appl Polym Sci, 2003;90 251
- 205 Baffle M, Graser NG, Myers M, Li K, J Prosthet Dent, 1991;66 269.
- 206 Klarić I, Roje U, Kovačić T, J Therm Anal Calorim, 1995;45 1373
- 207 Brown ME, Dollimore D, Galway AK, Reaction in the Solid State Comprehensive Chemical Kinetics, Elsevier 22 (1980) 87-91
- 208 Vyazovkin S, Wight CA, Thermochim Acta, 1999;340 53
- 209 Flanagan DR, Khawam A, J Phys Chem B, 2006;110 17315
- 210 Friedman HL, J Polym Sci, 1963;6C 183
- 211 Popović IG, Doktorska disertacija, Beogradski Univerzitet, 1991
- 212 Veličković J, Vasović S, Makromol Chem, 1972;153 207
- 213 J. Crank, The mathematics of diffusion, Oxford University Press, Oxford, England 1999.
- 214 P. Neogi, Diffusion in polymers, Marcel Dekker, New York, 1996.
- 215 E. P. Lautenschlager, S. I. Stupp , J. C. Keller, Functional behaviour of orthopaedic biomaterials, Vol. II: Applications, CRC Press, Boca Raton, 19847.
- 216 Mahomed A, Hukins DWL, Kukureka SN, Mat Sci Eng C, 2010;30 1298
- 217 Lautenschlager EP, Stupp SI, Keller JC, Functional behaviour of orthopaedic biomaterials, Vol. II: Applications, CRC Press, Boca Raton, 19847.
- 218 Kalachandra S, Turner DT, Polymer, 1987;27 1749.
- 219 Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE, Biomaterials Science, An Introduction to Materials in Medicine, 2nd edition, Elsevier academic press, San Diego, USA, 2004

-
- 220 Shtilman, M. I. Polymeric Biomaterials; VSP BV: The Netherlands, 2003; Part I.
- 221 Charnley, J., Acrylic Cement in Orthopaedic Surgery. Livingstone, Edinburgh, 1979.
- 222 Williams, D., Ed. Concise Encyclopedia of Medical and Dental Materials; Pergamon Press: Oxford, UK, 1990
- 223 Mohamed SH, Al-Jadi M, Ajaal T, J Phys Sci, 2008;19 127
- 224 Pfeiffer P, Rosenbauer EU, J Prosthet Dent, 2004;92 72
- 225 Vallitt P, Miettinen V, Alakuijala P, Dent Mater, 1995;11 338
- 226 SIDS Initial Assessment Profile CAS No. 97-65-4, JETOC—Japan Chemical Industry Ecology-Toxicology and Information Center, Tokyo, Japan
- 227 Burrow MF, Inokoshi S, Tagami J, Am J Dent, 1999;12 295
- 228 Turner DT, Polymer, 1987;28 293
- 229 Bellenger V, Verdu J, J Mater Sci, 1989;24 63
- 230 Arrighi V, Holmes PF, Mcewen IJ, Qian H, Terrill NJ, J Polym Sci: Part B: Polym Phys, 2004;42 4000
- 231 Barrie JA, Water in polymers ion, in Diffusion in polymers, 1st ed, ed by Crank J, Park GS, Academic Press, New York, pp 185-196 (1968).
- 232 Utracki LA. Polymer alloy and blends. Munich, Germany: Hanser Publishers; 1989
- 233 Sayler RJ. Assignment of the glass transition. American society for testing and Materials, Philadelphia, 1994
- 234 ADA. (2002): American Dental Standers Institute/ American Dental Association Specification No 12 for denture base polymer Chicago councilor dental materials and devices
- 235 Baghurst D, Mingos D, J Chem Soc Chem Commun, 1992;9 674
- 236 Zhang X, Hayward D, Mingos D, Chem Commun, 1999;9 975

-
- 237 Raner KD, Strauss CR, Vyskoc F, Mokbel L, J Org Chem, 1993;58 950
- 238 Vyazovkin S, Lesnikovich A, Thermochemica Acta, 1990;165 273
- 239 Vyazovkin S, Goryathko V, Lesnikovich A, Thermochemica Acta, 1992;19 45
- 240 Vyazovkin S, Wight S, Ann Rev Phys Chem, 1997;48 125
- 241 Larsson R, Molec J, Catal, 1989;55 70
- 242 Rufino ES, Monteiro EEC, Polym, 2003;44 7189
- 243 Bayraktar G, Guvener B, Bural C, Uresin Y, J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater, 2006;76B 340.

Biografija autora

Pavle Spasojević je rođen u Čačku, 12.09.1982. godine. Osnovnu i srednju školu je završio u Čačku. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu upisao je 2001. godine. Diplomirao je na katedri za Organsku hemijsku tehnologiju 2006. godine sa prosečnom ocenom 9,88, odbranivši diplomski rad sa ocenom 10, a pod mentorstvom dr Jasne Đonlagić. U okviru programa studentske razmene, tokom 2005. godine, boravio je osam nedelja na Univerzitetu Roštok u Roštoku, Nemačka. Decembra 2006. godine upisao je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer „Hemija i inženjerstvo polimera“ i položio sve predviđene ispite, kao i Završni ispit sa srednjom ocenom 10,00. Ucestvovao je u projektu Ministarstva za nauku i tehnoloski razvoj Republike Srbije "Sinteza i karakterizacija polimera i polimernih (nano)kompozita definisane molekulske i nadmolekulske strukture" (2006-2010) kao stipendista Ministarstva za nauku i tehnoloski razvoj Republike Srbije (2006-2010). Trenutno je angazovan na projektu "Sinteza i karakterizacija novih funkcionalnih polimera i polimernih (nano)kompozita" (2010-2015) kao istraživač pripravnik u Inovacionom centru TMF-a.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Павле Спасојевић

број индекса ДС 16/06

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

МОДИФИКАЦИЈА ПОЛУ(МЕТЧ) МЕТАКРИЛАТНИХ МАТЕРИЈАЛА
ЗА БАЗЕ ЗУБНИХ ПРОТЕЗА ДУЕСТРИМА ЧТАКОНСКЕ КЧСЕДИНЕ

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 22. 06. 2012. год.

Павле Спасојевић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора ПАВЛЕ СПАСОЈЕВИЋ

Број индекса ДС 16/06

Студијски програм ХЕМИЈА И ХЕМИЈСКА ТЕХНОЛОГИЈА

Наслов рада МОДИФИКАЦИЈА ПОЛИМЕТИЛ МЕТАЛОРГАНИЧКИ МАТЕРИЈАЛА
ЗА БАЗЕ ЗУБНИХ ПЛОТОВА АЧЕСТРИМА ЧИТАКОНСКИМ УСЕМНИМ

Ментор ДР САВА ВЕЛИЧКОВИЋ

Потписани/а ПАВЛЕ СПАСОЈЕВИЋ

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 22.06.2012. год.

Павле Спасојевић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Мо АУТОРИЗАЦИЈА ПРОЦЕСИМА МЕТАКРЧИЈАТИЧКИМАТЕРИЈАМА
ЗА БАЗЕ ЗУБНИХ ПРОТЕЗА АУЕСТРУМА И ТАКОНСКЕ КИСЕЛИЦЕ

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

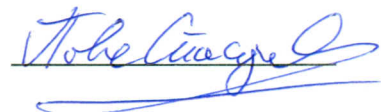
5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 22.06.2012. год.



1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.