

**NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKOG FAKULTETA
UNIVERZITETA U BEOGRADU**

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, održanoj 19. 04. 2012. godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu naučne zasnovanosti teme doktorske disertacije **SOMAYA AHMED BEN HASSAN**, Master of Technology in Materials Science and Engineering, pod naslovom:

**STRUKTURA I FIZIČKO-MEHANIČKA SVOJSTVA STOMATOLOŠKIH HIBRIDNIH
KOMPOZITNIH MATERIJALA**

O predloženoj temi i njenoj naučnoj zasnovanosti podnosimo sledeći

IZVEŠTAJ

1. PODACI O KANDIDATU

- Opšti biografski podaci, obrazovanje i usavršavanje, rad i napredovanje u struci, aktivnosti u stručnim udruženjima i dr.

Somaya Ahmed Ben Hassan je rođena 04.07.1980. godine u Ziltenu, Libija. Studirala je na Al-Fateh Univerzitetu u Tripoliju, Libija gde je 2005 godine stekla diplomu B-Tech (Physics).

- Podaci o magistraturi (tema, oblast, mentor, fakultet-univerzitet, odbrana)

Magistarske studije u periodu od 2007 do 2009 godine završila je na odseku za fiziku i nauku o materijalima i inženjerstvu materijala (Department of Physics and Materials Science and Engineering) koji je u okviru Univerziteta u Noidi (Jaypee Insitute of Information Technology University, Noida) Indija. Magistarski rad pod naslovom *Studies On Ion Conducting Gels* odbranila je maja 2009 godine i stekla diplomu magistra tehnologije u nauci i inženjerstvu materijala (Master of Technology in Materials Science and Engineering).

- Spisak objavljenih radova ili drugih relevantnih rezultata i aktivnosti koje opredeljuju afinitet kandidata za rad na priloženoj temi.

Univerzitet u Beogradu svojim rešenjem br. 06-613-4182/2-10 od 02.12.2010. doneo je odluku o priznavanju visokoškolske isprave Jaypee Insitute of Information Technology University, Noida, India, od 20.02.2010. godine, izdata na ime Somaya Ahmed Ben Hassan. Ovim priznavanjem Somaya Ahmed Ben Hassan stekla je pravo na nastavak obrazovanja na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu-prijavu doktorske disertacije.

- Ocena podobnosti kandidata za rad na predloženoj temi.

Na osnovu uvida u spisak položenih ispita na magistrskim studijama i urađenoj magistarskoj tezi može se zaključiti da kandidat ima solidnu osnovu iz oblasti nauke o materijalima i inženjerstvu materijala i da je ovladao osnovnim tehnikama procesiranja gelima i metodama za njihovo karakterisanje što ga čini kompetentnim za realizaciju neophodnih istraživanja za uspešnu realizaciju predložene doktorske disertacije.

2. PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA

- Prikaz predmeta istraživanja i hipotetičkih stavova o problemu koji se istražuje.

Savremena stomatološka praksa promovise kompozitne materijale kao jednu od najznačajnijih grupa gradivnih materijala u stomatologiji. Iako su primarno koncipirani kao materijal za ispune, danas se materijali sličnog sastava koriste za cementiranje protetskih i ortodontskih nadoknada i aparata, izradu privremenih krunica, mostova i endodontskih kočica, kao materijal za zalivanje jamica i fisura, sredstva za punjenje kanala korena i dr. Njihova učestala upotreba i značajno mesto u estetskoj stomatologiji rezultirali su prisustvom velikog broja različitih preparata na tržištu. Nažalost, trajanje pojedinih produkata, često limitirano na nekoliko godina, čini procenu kvaliteta i biološku evaluaciju karakteristika ovih materijala teškom i nedovoljno objektivnom.

Današnji stomatološki kompozitni materijali sadrže više komponenata, ali su glavni sastojci organska komponenta ili matrica i neorganska komponenta ili punilo, od čijih odnosa zavise fizičke i hemijske karakteristike kompozita. Osim organskog i neorganskog dela, kompoziti sadrže: organsko-

neorganska jedinjenja za vezivanje (silan, lepak) koji vezuje neorganske čestice (punioce) za organsku matricu; aktivator-inicijator, neophodan za polimerizaciju (očvršćavanje) smole; aditive-stabilizatore, koji obezbeđuju stabilnost materijala; inhibitore, koji sprečavaju preranu polimerizaciju, i pigmente, koji kompozitima daju različite nijanse boja, slične boji zuba.

Organska matrica većine stomatoloških kompozitnih materijala sadrži monomere koji su aromatični ili alifatični diakrilati. Najčešće korišćeni polimeri koji čine osnovu organskog dela kompozita su: a) bifunkcionalni oligomeri-diakrilati (bis GMA-bisfenol A glicidil metaakrilat); b) diglicidil-eter-bisfenolat (epoksi smola) s metakrilnom kiselinom; i c) grupa polimera: bis-etil-metaakrilat (Bis EMA); bis-propil-metakrilat (Bis PMA), etilen-glikol-dimetakrilat (EGDMA), dietilen-glikol-metakrilat (DEGDMA), tetraetilen-glicidil-metakrilat (TEGDMA), uretan-dimetakrilat (UDMA) i trietilen-glicidil-metakrilat (TEGDMA).

Najčešće se koriste bis-fenol-glicidil metakrilat (Bis-GMA), uretan-dimetakrilat (UDMA) i trietilen-glikol-dimetakrilat (TEGMA). Bis-GMA i UDMA su bazne smole, dok se TEGMA koristi kao razblaživač da bi se smanjila viskoznost smola. Poznato je naime da monomeri, posebno bis-fenol-glicidil metaakrilat (Bis GMA), imaju veliku molarnu masu, zbog čega imaju dobru mehaničku čvrstoću ali istovremeno i visoku viskoznost pa u velikoj meri apsorbuju vodu, što otežava da se naprave paste kompozita za kliničku upotrebu. Zbog toga se baznim smolama dodaju neki manji monomeri kao razblaživači. Najčešće se u tu svrhu koristi tri-etilen-glikol dimetakrilat (TEGMA), koji ima manju molarnu masu. Dodavanjem TEGMA Bis GMA-u viskoznost se znatno smanjuje. Dodavanjem TEGMA-e i drugih dimetilakrilata manje molarne mase smanjuje se viskoznost, ali se istovremeno povećava skupljanje kompozita pri polimerizaciji, što predstavlja jedan od ključnih problema u kliničkoj primeni kompozitnih materijala. Zbog toga je dodavanje dimetilakrilata male molarne mase procentualno ograničeno na količinu koja smanjuje viskoznost, omogućava bolje vezivanje među polimernim lancima i istovremeno ima minimalno skupljanje organske matrice u toku polimerizacije. Iako su mehanička svojstva Bis GMA superiornija u odnosu na akrilatnu smolu, ipak, s aspekta kliničke primene, kompoziti imaju mnoge nedostatke zbog kojih još uvek predmet intenzivnih istraživanja.

Neorganski deo kompozita, ili punilac, mineralnog je sastava. Osnovna uloga punioca je da, ubačen u neorgansku smolu u određenoj zapremini, smanji količinu smole, smanji skupljanje kompozita u toku polimerizacije i apsorpciju vode i na taj način ublaži nedostatke vezane za organsku komponentu. Ubacivanjem punilaca u organsku komponentu, kompozitni materijali dobijaju, pre svega, mnogo bolja mehanička svojstva, visok stepen čvrstoće, tvrdoće i veću otpornost na pritisak i habanje. Pored ovih poboljšanja, ubacivanjem punilaca u smolu smanjuje se koeficijent termičkog širenja. Ova poboljšanja će se postići pod uslovom da su neorganske čestice punila dobro vezane za polimernu matricu. Ako je veza između polimera i neorganskog punila slaba, kvalitet kompozitnog materijala će oslabiti što ukazuje na izuzetnu važnost sredstava za vezivanje.

Skupljanje organskih smola pri polimerizaciji iznosi oko 6 zapr %. Skupljanje će biti znatno manje ukoliko se organskoj smoli dodaju neorganske čestice. Što je veća količina neorganskih čestica, skupljanje kompozita je manje, čime se dobija kvalitetniji materijal. Problem skupljanja, bez obzira na mnoga poboljšanja i modifikacije oblika čestica punila, još uvek nije rešen što predstavlja veliki problem u njihovoj kliničkoj primeni.

Za neorganske čestice (punilac) najčešće se upotrebljavaju kristalni kvarc, pirolitički amorfni SiO_2 , sferični koloidni SiO_2 , bor-silikatno staklo, silikati, keramički prah, barijum-fluorid, hidroksi-apatit, beta-eukriptit, beta-kvarc, staklo-keramička vlakna, barijum-aluminijum stakla i drugi minerali, koji imaju što niži ili nulti koeficijent termičkog širenja. Kvarc je mnogo korišćen za izradu čestica punila, posebno u kompozitima prve generacije, jer je hemijski inertan. Međutim, zbog svoje velike tvrdoće, komplikovan je za mlevenje u najfinije čestice. Čestice kvarca velikog prečnika onemogućavaju dobro poliranje ispuna, te se danas kvarc manje upotrebljava, dok je uobičajena upotreba stakla i keramike. Staklo i keramika takođe imaju nedostatke, jer nisu inertni u odnosu na vodu što je nepovoljno, uzimajući u obzir da se kompoziti ugrađuju u vlažnu sredinu usne duplje. Čestice punioca se obično pripremaju drobljenjem, sitnjenjem, mlevenjem i presovanjem, kako bi se dobile čestice veličine 0,1 - 1,00 μm . Ovaj tip čestica pripada grupi makropunilaca. Makročestice, međutim, nisu dovoljno dobre za punjenje polimerne matrice, jer između njih, kada se pomešaju sa polimerom ostaju prazni međuprostori.

Da bi se popunili prazni prostori između makročestica i povećao maseni udeo neorganske komponente kompozita neophodno je imati čestice daleko manje veličine (prosečno 0,04 μm), koje se nazivaju obično mikropunioeci. Mikro-čestice mogu biti mineralne i organsko mineralne, a dobijaju se na dva načina. Mineralne mikročestice dobijaju se na visokoj temperaturi depozicijom iz parne faze-pirolitički SiO_2 . Tokom pirolitičkog procesa, silicijum iz jedinjenja male molarne mase kao što je SiCl_4 u prisustvu kiseonika oksiduje i deponuje u obliku praha. Veličina ovako dobijenih čestica je 0,01-0,07 μm . Organsko-mineralne mikročestice se dobijaju na taj način što se čestice SiO_2 prethodno podvrgnu

silanizaciji (nanošenjem vezivnog sredstva koje spaja organski i neorganski deo kompozita), a zatim se prepolimerizuju sa smolom.

Pošto mnoga fizička svojstva kompozita zavise od zapreminskog udela punioca u polimernoj matrici, veličine i rasporeda čestica, jasno je da bi poboljšani kompozit bio hibridan tj. kompozit koji sadrži mešavinu različitih tipova veličina čestica punioca. Količina mikropunioca koji mogu biti uneti u organsku smolu, zavisi od njihove površine. Koloidne silika gel čestice, čiji je prečnik najmanji (0,04 - 0,07 μm), imaju veliku površinu (50 - 300 mm^2/g). Velika ukupna površina koloidnih čestica može izgraditi polarne veze s molekulima monomera, što povećava masu neorganskog dela smole.

Zbog neophodnog estetskog efekta, čestice neorganskog punila moraju imati indeks prozirnosti sličan indeksu zubnih tkiva i smole (organskom delu, matriksu). BisGMA ima indeks prelamanja oko 1,55, TEGMA oko 1,46, a njihova smeša oko 1,5. Većina sredstava koja se koriste za izradu čestica punioca (staklo, kvarc) ima indeks prelamanja oko 1,5, što je dovoljno za postizanje potrebne prozirnosti. Da bi kompozitni ispun (plomba) bio vidljiv na rendgenskom snimku, što je izuzetno važno s kliničkog aspekta, za izradu čestica punioca upotrebljavaju se staklo i keramika koji sadrže teške metale (barijum, stroncijum i cirkonijum), koji su rendgen vidljivi.

Za dobra fizička i mehanička svojstva kompozitnog materijala izuzetno je važno da se neorganske čestice punioca, koje su ubačene u organsku matricu, što bolje međusobno vežu. Dobro vezivanje omogućava fleksibilnoj organskoj matrici da prenese naprezanje kojim je materijal izložen u ustima na čvrste neorganske čestice punioca. Dobro vezujuće sredstvo takođe poboljšava hidrolitičku stabilnost kompozita, sprečavajući da voda prodre granične površine između polimera i čestica punioca. Najčešće korišćeno vezujuće sredstvo je gama metakriloksi-propil-trimetoksi-silan. Ovo organsko-neorgansko jedinjenje ima molekule dvostruke funkcionalnosti. S jedne strane, reaguju s česticama punioca stvarajući stabilnu vezu tipa Si-O-Si, a, s druge strane, vezuju se za organsku matricu stvarajući kovalentne veze. U toku ove reakcije oslobađaju se molekuli vode, što utiče na slabljenje veze.

Stomatološki kompozitni kočići ojačani vlaknima najnoviji su proizvod u grupi endodontskih kočića koji se danas koriste. Prvi kompozitni kočići izrađeni su pre oko 20 godina i bili su ojačani crnim karbonskim vlaknima. Upravo zbog te crne boje, koju je često teško prekriti prilikom izrade vrhunskih estetskih nadoknada, upotreba ovih kočića je postepeno napuštena, uprkos veoma dobrim rezultatima koje su dali u kliničkoj primeni. Svi kompozitni kočići sadrže vlakna i polimerne matrice. Danas preovlađuju kvarc i staklena vlakna, a matrica kočića može činiti metakrilatna ili epoksi smola.

Smatra se da je najvažnije svojstva kompozitnih kočića njihova elastičnost, koja je veoma bliska elastičnosti dentina i kompozitnih materijala. Modul elastičnosti livenih nadogradnji, prefabrikovanih metalnih kočića i keramičkih kočića je nekoliko puta veći, zbog čega su ovi kočići znatno krući od kompozitnih kočića. Zahvaljujući elastičnosti kompozitnih kočića, nakon pravilno primenjenih tehnika adhezivnog cementiranja, zub i nadoknada čine skup homogenih materijala - tzv. monoblok. Na ovaj način omogućen je povoljan i ravnomeran prenos sila žvakanja duž korena, dok je kod rigidnih metalnih kočića, zbog koncentracije sila u određenim tačkama, rizik od pojave fraktura korena veći.

- Ciljevi istraživanja, naučno predviđanje ciljeva u funkciji nivoa naučnog saznanja.

Polimerni kompozitni materijali su višefazni materijali od kojih je jedna faza polimer, sa vidljivim međupovršinama koje razdvajaju faze na nano, mikro ili makro skali. Polimerni kompozitni sistemi koji sadrže bar jednu komponentu u području nanometarskih dimenzija nazivaju se *polimerni nanokompoziti*. Razlikuju se sledeće tri grupe polimernih nanokompozitnih materijala: a) materijali koji imaju jednu strukturnu komponentu manju od 100 nm. Tu spadaju, na primer, tanki površinski filmovi ili zaštitni slojevi; b) materijali koji imaju strukturne elemente sa dve dimenzije manje od 100 nm. Tu spadaju nano-cevi i nano-žice, kao i neki biopolimeri; v) materijali koji sadrže elemente sa sve tri dimenzije u području ispod 100 nm i koji su, u stvari, nanočestice. Tu spadaju koloidne čestice, precipitati, kvantne tačke, nanokristalne materije i dr. Tradicionalni stomatološki (konvencionalni, makropunjeni) kompoziti su proizvedeni 50 godina i do danas su znatno modifikovani. Za neorganska punila je korišćen kvarc, a veličina čestica je bila nejednaka (od 8 do 50 μm). Najveći nedostatak tradicionalnih kompozita bio je mali zapreminski udeo čestica punila, između kojih se nalazio veliki deo organske matrice. Zbog toga je dolazilo do relativno brzog habanja organskog dela koji je bio izložen pritisku žvakanja, što je prouzrokovalo ispadanje velikih čestica punioca i stvaranje retencionih mesta. Zbog ubrzane abrazije koja je nastajala slabim otporom površine ispuna i promene boje, tradicionalni kompoziti su zamenjeni novijim, mikro punjenim kompozitima. Mikropunjeni, homogeni, prepolimerizovani kompoziti sadrže mnogostruko manje čestice neorganskog punioca čiji je promer 0,04 - 0,4 μm , što je za oko 200 do 300 puta manje u odnosu na čestice kod tradicionalnih kompozita. Mikropunjeni kompoziti s malim česticama razvijeni su u pokušaju da se dobiju što bolje

fizičko i mehanička svojstva, a zadrže glatke površine ispuna (plombe). Za neorganske čestice se koriste kvarc ili staklo koji se sitne do veličine 1,0-5,0 μm . Ovi kompoziti sadrže veću količinu neorganske materije (60-65% zapremine).. Mikropunjeni kompoziti imaju mnogo superiornija fizička i mehanička svojstva. Elastičnost im je dvostruko veća, otpornost na habanje smanjena, a skupljanje u toku polimerizacije je daleko manje. Koeficijent termičkog širenja je manji, mada je još uvek za 50% veći od koeficijenta termičkog širenja gleđi i dentina.

Hibridni kompoziti su razvijeni da bi se održali dobar estetski izgled i glatka površina ispuna, uz istovremeno poboljšanje fizičkih i mehaničkih karakteristika. Da bi se to postiglo, u polimernu matricu su ubačene dve vrste neorganskih čestica. Većina hibridnih kompozita sadrži koloidne čestice i sitno mlevene čestice stakla, prečnika od 0,6 do 1,0 μm , koje ubačene u polimernu matricu čine 70 - 80% (koloidni silikat 10 - 20%, čestice stakla, 69%). Ovakav sastav čini da hibridni kompoziti imaju fizika i mehanička svojstva u rangu makropunjenih, tradicionalnih kompozita, a mnogo su superiorniji u odnosu na makropunjene kompozite.

Smatra se da nijedan pojedinačni korak u savremenoj stomatološkoj praksi nije tako radikalno promenio metode i profesionalnu filozofiju kao raznolika primena kompozitnih materijala i vreme „adhezivne stomatologije“. Dalje usavršavanje kompozita teče u više pravaca, od kojih su svi podjednako važni: sinteza novih organskih polimernih matrica koji ne otpušta monomerne komponente, razvoj monomera velike molarne mase - oligomera, regulisanje egzotermnosti reakcije polimerizacije, primena nanokeramičkih punilaca, smanjenje polimerizacije kontrakcije, optimalni načini polimerizacije (LED i halogene lampe, različiti protokoli polimerizacije), jednostavni ali kvalitetni adhezivni sistemi, ekonomski prihvatljivi materijali i dr. Popularnost kompozitnih materijala u savremenoj stomatologiji je izrazito velika.

Zahvaljujući napretku savremenih tehnologija, razvili su se takozvani nanokompozitni materijali, koji se dele u tri kategorije. Prva kategorija odnosi se na materijale smanjenih dimenzija, u obliku čestica, vlakana i filmova, koji mogu biti izolovani tj. nezavisni ili deponovani na odgovarajućim supstratima, druga kategorija nanomaterijala formira se u odgovarajućim oblastima površina osnovnog materijala, i treća kategorija odnosi se na nanostrukturne materijale koji su nastali odgovarajućom preraspodelom raznorodnih atoma i molekula u okviru osnovnog materijala.

Nema sumnje da je nanotehnologija-tehnologija budućnosti na kojoj se zasniva proizvodnja naprednih stomatoloških materijala. Napredni materijali (advanced materials) predstavljaju najnoviju generaciju materijala koji svojim karakteristikama (žilavost, čvrstoća, tvrdoća, elastičnost) nadmašuju konvencionalne materijale. Poseduju i neke karakteristike nepoznate konvencionalnim materijalima (sposobnost memorisanja oblika; menjaju karakteristike u zavisnosti od sredine u kojoj se nalaze ili se ponašaju kao skafoldi. Najpoznatiji napredni materijali u stomatologiji su smart materijali. Napredni materijali nastojeda imitiraju ponašanje i strukturu prirodnih materijala. Reaguju na stimulse iz okruženja kao što su pritisak, temperatura, svetlost, vlažnost, pH, magnetsko polje ili električni impulsi.

Smart (pametni) materijali kompleksni su materijalni sistemi sastavljeni od nekoliko komponenata koje obavljaju više funkcija analognih humanom sistemu. Ovi materijali sposobni su da osećte promene u okruženju, ali i da reaguju u skladu sa njima. Iz tog razloga se nazivaju i „materijali koji reaguju“. U zavisnosti od spoljnih uslova, smart materijali prilagođavaju sopstvene odlike (mehaničke, električne, estetske), svoju strukturu ili kompoziciju, čak i svoju funkciju. Po prestanku dejstva stimulusa, ovi materijali se vraćaju u prethodni oblik, ili vraćaju prethodne karakteristike.

Inovacije u oblasti stomatoloških materijala obeležile su početak nove ere, u literaturi često nazivane erom biosmart stomatologije. U nauci o materijalima, smart materijali se dele na pasivne, aktivne, visokoosetljive i inteligentne materijale. Za stomatologiju su najinteresantniji visokoosetljivi (imaju mogućnost da osećte promene u okruženju i adekvatno reaguju) i inteligentni smart materijali koji integrišu receptorske i motorne funkcije sa kontrolnim sistemom. Smart kompozitni materijali sadrže amorfnе fosfate. Amorfni kalcijum fosfat je najrastvorljiviji kalcijum-fosfat i kao takav ima najbržu konverziju u kristalni kalcijum-fosfat. Kada se ugradi u polimernu matricu kompozita, poseduje mogućnost oslobađanja i deluje kao depo kalcijuma i fosfata. Kristalni kalcijum fosfat je osnova zubne gleđi i neorganske komponente dentina. U procesu razaranja karijeesa, kristalni kalcijum fosfat biva uklonjen iz zuba, što se ispoljava kao karijesna lezija ili dekalifikacija. Amorfni kalcijum fosfat iz smart kompozita, ostaje u istom stanju i pri različitim pH vrednostima. Kada u ustima pH padne d 5,8, amorfni kalcijum fosfat se transformiše u kristalni (joni kalcijuma i fosfata se vezuju, formirajući gel, koji za manje od dva minuta kristališe) i taloži u okolinu (dentin)..

Stomatološki glas-jonomerni cementi odavno su poznati kao smart materijali zbog svog programiranog otpuštanja fluorida kao mere preventive u suzbijanju karijesa. Glas-jonomer cementi su nastali modifikacijom klasičnih cemenata (silikatnih i cinkpolikarboksilatnih), pri čemu je prah iz

silikatnog cementa (alumo-fluoro-silikatno staklo) mešan s poliakrilnom kiselinom, umesto do tada upotrebljavane fosforne kiseline. Da bi se poboljšala mehanička svojstva, glas-jonomer cementima za ispune dodaju se aluminijum-oksidi, titanijum-oksidi, cirkonijum-oksidi, aluminijum-oksida vlakna.

Ciljevi ove doktorske disertacije biće usmereni u pravcu dobijanja multifunkcionalnih nanokompozitnih vlakana, dobijanje nanomodifikovanih stomatoloških kompozitnih materijala sa poboljšanim svojstvima i koja bi se koristila za ojačavanje akrilatnih polimera (bisfenol-A glicerolat dimetilakrilat, trimetilen glikol dimetilakrilat, 2-hidroksi etil metakrilat i diuretan dimetilakrilat) koji se tradicionalno koriste za izradu mikro i makro dentalnih kompozitnih matrica primenom metoda svetlosne polimerizacije.

Istraživanja će biti usmerena u sledećim pravcima: a) utvrđivanje uslova dobijanja silika-poli(vinil butiral) kompozitnih nano vlakana, b) utvrđivanje uslova dobijanja aluminijum oksid-poli(vinilbutiral) nano vlakana, c) utvrđivanje uslova dobijanja sepiolit-poli(vinilbutiral) nano vlakana, d) utvrđivanje uslova dobijanja cirkonijum dioksid-poli(vinilbutiral) nano vlakana, e) silanizacija silika nano čestica za ugradnju u akrilatne polimere, f) silanizacija aluminijum oksidnih nano čestica za ugradnju u akrilatne polimere, g) silanizacija aluminijum oksidnih nano viskera za ugradnju u akrilatne polimere, h) silanizacija aluminijum oksidnih nano viskera za ugradnju u akrilatne polimere, i) istraživanje uslova dobijanja stomatoloških hibridnih kompozita sa puniocima u obliku nano čestica i nano vlakana i njihova karakterizacija strukture i funkcionalnih svojstava.

- Osvrt na relevantne bibliografske izvore i ostvarene rezultate (citirani) koji su u vezi sa predmetom istraživanja.

Stomatološki materijali, kao deo biomaterijala, intenzivno se razvijaju u okviru nanooblasti. Postoje dva osnovna pravca u primeni nanotehnologija kod stomatoloških materijala: a) stvaranje novih stomatoloških nanokompozitnih materijala i b) modifikacija površina stomatoloških materijala na nanonivou.

Zahvaljujući čvrstoći i estetskim svojstvima, novi stomatološki nanokompozitni materijali pronalaze sve veću primenu u restauraciji zuba. Stomatološki nanokompozitni materijali imaju veću translucenciju i bolju ispoliranost u odnosu na standardne dentalne kompozitne materijale.

Nanopunioči se razlikuju od tradicionalnih punilaca i zahtevaju poseban pristup u proizvodnji. Prema veličini, punioči mogu biti: a) nanomeri - prosečna veličina čestica je od 5 do 75 nm; b) nanoklasteri - prosečna veličina skupine je 1 μm i sastavljena je od primarnih čestica prosečne veličine od 2 do 20 nm; i c) konvencionalni punioči - prosečna veličina čestica je 1 μm. Moguće su i kombinacije čestica različitih veličina, kao i kombinacije raznorodnih čestica. Kao primer, dat je prikaz punilaca u tri komercijalna dentalna nanokompozita. Prvi je dentalni čestični nanokompozit pod komercijalnim imenom Filtek Supreme (3M ESPE, SAD) koji sadrži 58-60 vol% (78,5 mas%)-kombinaciju aglomerata cirkonijum-dioksid-silika/silika klastera sa primarnim česticama 2-20 nm i 75 nm sa neaglomerisanim česticama silike od 25 nm i 75 nm. Drugi je nanohibridni čestični kompozit pod komercijalnim nazivom Premise (Kerr/Sybron, SAD) koji sadrži 69 vol% (84 mas%) - prepolimerizovani punilac PPF (30-50nm), boratno staklo (0,4 μm), čestice silike (20 nm). Treći je čestični nanohibrid pod komercijalnim nazivom Ceram-X (Dentsply, Nemačka) koji sadrži 57 vol% (76 mas%)-sadrži punioce stakla (1,1-1,5 μm) sa modifikatorom metakrilatom i nanopuniocem SiO₂, (10 nm)

Savremena istraživanja u oblasti hibridnih nanokompozitnih materijala usmerena su u pravcu modifikovanja punilaca kao ojačanja i bioaktivne komponente i kratak literaturni pregled dat je u sledećoj tabeli.

Modifikacija	Sadržaj	Funkcionalni efekat
Punilac kao ojačanje	Najlon 6 nanokompozitna vlakna (100-400 nm) dobijena metodom electrospinninga koja sadrže visoko usmerene silikatne monokristale	Mehaničko ojačavanje (Tian et al., 2007)
Punilac kao ojačanje	Nanohibridni kompoziti sa 50 mas% nanovlakana (SiO ₂ , 20 nm) i E-staklena vlakna (3 nm) sa BaAlSiO ₂ u matrici semi-interpenetrirajućim mrežama	Mehaničko ojačavanje (Garoushi et al., 2008)
Punilac kao ojačanje	TiO ₂ nanokompozitu (< 20 nm) modifikovan sa ATES-aliltrietoksisilanom.	Povećavanje mikro-tvrdoće I savojne čvrstoće (Xia et al., 2008)

Punilac kao prevencija od karijersa	Nano-viskersi anhidrida dikalcijum fosfata	Oslobađanje kalcijuma I fosfora iz nanopunilaca (Xu et al., 2006, 2007a,b)
Punilac kao prevencija od karijersa	Nano-viskersi anhidrida tetrakalcijum fosfata	Oslobađanje kalcijuma I fosfora iz nanopunilaca (Xu et al., 2009)
Punilac kao prevencija od karijersa	30% CaF ₂ nanočestica sa ojačavajućim viskersima (35%)	Oslobađanje fluora (Xu et al., 2008)
Punilac kao prevencija od karijersa	Nanokompoziti polimer-kaolin	Oslobađanje fluora (Wang et al., 2007)

1. Tian M, Gao Y, Liu Y, Liao Y, Xu R, Hedin NE, et al. (2007). Bis-GMA/TEGDMA dental composites reinforced with electrospun nylon 6 nano-composite nanofibers containing highly aligned fibrillar silicate single crystals. *Polymer* 48:2720-2728.
2. Garoushi S, Vallittu PK, Lassila LV (2008). Depth of cure and surface microhardness of experimental short fiber-reinforced composite. *Acta Odontol Scand* 66:38-42.
3. Xia Y, Zhang F, Xie H, Gu N (2008). Nanoparticle-reinforced resin-based dental composites. *J Dent* 36:450-455.
4. Xu HH, Sun L, Weir MD, Antonucci JM, Yakagi S, Chow LC, et al. (2006). Nano DCPA-whisker composites with high strength and Ca and PO₄ release. *J Dent Res* 85:722-727.
5. Xu HH, Weir MD, Sun L, Takagi S, Chow LC (2007a). Effects of calcium phosphate nanoparticles on Ca-PO₄ composite. *J Dent Res* 86:378-383.
6. Xu HH, Weir MD, Sun L (2007b). Nanocomposites with Ca and PO₄ release: effects of reinforcement, dicalcium phosphate particle size and silanization. *Dent Mater* 23:1482-1491.
7. Xu HH, Moreau JL, Sun L, Chow LC (2008). Strength and fluoride release characteristics of a calcium fluoride based dental nanocomposite. *Biomaterials* 29:4261-4267.
8. Xu HH, Weir MD, Sun L (2009). Calcium and phosphate ion releasing composite: effect of pH on release and mechanical properties. *Dent Mater* 25:535-542.
9. Wang YL, Lee BS, Chang KC, Chiu HC, Lin FH, Lin CP (2007). Characterization, fluoride release and recharge properties of polymer-kaolinite nanocomposite resins. *Comp Sci Tech* 67:3409-3416.

Literaturni pregled istraživanja u oblasti hibridnih nanokompozitnih materijala usmerena su i u pravcu modifikovanja matrice kako bi se kontrolisao proces skupljanja u toku polimerizacije dat je u sledećoj tabeli

Modifikacija	Sadržaj	Funkcionalni efekat
Epoksi smola-poliol matrica	Epoksi smola-poliol	Polimerizacija otvaranjem prstena smanjuje skupljanje (Tilbrook et al., 2000)
Epoksi smola funkcionalizovana cikličnim siloksanom	Silorane TM	Katjonska polimerizacija otvaranjem prstena sa niskim skupljanjem (3M ESPE, Seefeld, Germany)
Bioaktivni nanokompoziti poli(metil metaakrilat)/SiO ₂ -CaO	Bioaktivni nanokompoziti: poli(metil metaakrilat)/SiO ₂ -CaO modifikovani sa dimetiletoksisilanom i tetraetoksisilanom	Bioaktivna i poboljšana mehanička svojstva (Lee and Rhee, 2009)
Epoksi smola ERL 4221; 3,4-epoksicikloheksilmetil-(3,4-epoksi) cikloheksan carboxylate.	Epoksi smola ERL 4221 sa 50% 70-100 nm nanosilika modifikovane sa γ-glicidoksiipropiltrimetoksisilan	Polimerizacija otvaranjem prstena sa malim skupljanjem i visokom mehaničkom čvrstoćom (Chen et al., 2006)
Silsekvioksan (SSQ)	Nanokompoziti na bazi silsekvioksana	Polimerizacija otvaranjem prstena sa malim skupljanjem (Soh et al., 2007a,b)

1. Tilbrook DA, Clarke RL, Howle NE, Braden M (2000). Photocurable epoxy-polyol matrices for use in dental composites I. *Biomaterials* 21:1743-1753.
2. Lee KH, Rhee SH (2009). The mechanical properties and bioactivity of poly(methylmethacrylate)/SiO₂-CaO nanocomposite. *Biomaterials* 30:3444-3449.
3. Chen MH, Chen CR, Hsu SH, Sun SP, Su WF (2006). Low shrinkage light curable nanocomposite for dental restorative material. *Dent Mater* 22:138-145.
4. Soh MS, Sellinger A, Yap AU (2006). *Dental nanocomposites*. *Current Nanosci* 2:373-381.
5. Soh MS, Yap AU, Sellinger A (2007a). Physicomechanical evaluation of low-shrinkage dental nanocomposites based on silsesquioxane cores. *Eur J Oral Sci* 115:230-238.
6. Soh MS, Yap AU, Sellinger A (2007b). Methacrylate and epoxy functional-ized nanocomposites based on silsesquioxane cores for use in dental applications. *Eur Polymer J* 43:315-327.

3. POLAZNA HIPOTEZE

- Pretpostavljeno objašnjenje činjenica i pojava koje se proveravaju predloženim istraživanjem.

Svojstava kompozita zavise od svojstava konstituenata, sadržaja konstituenata, interakcije konstituenata (sinergistički efekat), raspodele konstituenata, geometrije i orijentacije ojačanja. Stepenu uticaja dispergovane faze u obliku vlakana na svojstva kompozita zavisi od: a) zapreminskog udela, b) prečnika, c) oblika, d) raspodele i e) orijentacije. Najšire korišćena ojačavajuća, diskontinualna čvrsta faza u kompozitima je u obliku vlakana, što je posledica činjenice da se u mnogim materijalima kada su u obliku vlakana postižu izvanredna fizičko-mehanička svojstva. Orijentacija diskontinualne faze utiče na izotropiju svojstava materijala. Ojačanje u obliku približno ekvialsijalnih čestica određuje potpunu izotropiju svojstava kompozita. Ako dimenzije čestica nisu identične, kompozit je izotropan samo kad su čestice nasumično orijentisane, kakav je slučaj kod kompozita ojačanih nasumično orijentisanim, kratkim vlaknima. Struktura i svojstva međupovršina između konstituenata u kompozitnom materijalu igraju vrlo bitnu ulogu u određivanju fizičkih i mehaničkih svojstava kompozitnih materijala. Naročito velike razlike između termičkih i elastičnih svojstava konstituenata sučeljavaju se preko međupovršine, odnosno naprezanja koja deluju na matricu prenose se na ojačanje kroz međupovršinu.

Osnovna hipoteza na kojoj su zasnovana predviđena istraživanja u okviru ove doktorske disertacije zasnivaju se na mikromehaničkoj i nanomehantičkoj analizi mehanizma ojačavanja polimera kratkim vlaknima prema kojoj odnos granične površine vlakna i zapremine je znatno veći nego što je to kod čestica sfernog oblika čime se postiže znatno veća mogućnost u dizajniranju strukture a samim tim i funkcionalnih svojstava vlaknastih kompozitnih materijala.

- Zavisno od cilja istraživanja utvrditi odgovarajuću vrstu hipoteze koju treba dokazati, nadovezujući se na rezultate relevantnih referenci.

Metode elektrospininga i koelektrospininga omogućavaju pet različitih nivoa strukture za formiranje hijerarhijsko organizovanog nanokompozita baziranog na nanovlaknima. Prvi nivo podrazumeva formiranje kompozitnog nanovlakna od nanočestica ili sekundarnog polimera pomešanog sa rastvorom primarnog polimera. Upotrebom mlaznice sa dva otvora, drugi sloj materijala se može naneti preko materijala iz prvog nivoa tokom procesa elektrospininga, što predstavlja drugi nivo strukture. Kod trećeg nivoa strukture se različite površinske prevlake ili tehnike funkcionalizacije mogu primeniti da bi se uvele dodatna svojstva površine nanovlakana. Kod četvrtog nivoa se vlakna orijentišu i organizuju da bi se poboljšale performanse. Na kraju, peti nivo strukture podrazumeva ugrađivanje nanovlakana u matricu. Rezultujući kompozit će imati odgovarajuće performanse i funkcionalne grupe u skladu sa svojom hijerarhijskom strukturom. U multifunkcionalnim nanokompozitima, brojne funkcije se ugrađuju na svakom od hijerarhijskih nivoa. Funkcionalne grupe na nanovlaknima bi trebalo da su izložene uslovima koji se nalaze u okruženju, tj. njihova inkapsuliranost je nepoželjna. Matrica bi trebalo da bude porozna zbog detekcije spoljašnjih stimulanasa. Za zaštitu je potreban materijal sa raznovrsnim funkcijama. Funkcije koje se ugrađuju u kompozite podrazumevaju detekciju biohemijjskih rizika, kontakt sa rizikom i konačno, neutralizaciju rizika. Kompozit mora, takođe, delovati u različitim uslovima u okruženju i posedovati superiorna mehanička svojstva.

4. NAUČNE METODE ISTRAŽIVANJA

- Prikaz opštih i posebnih naučnih metoda koje će biti primenjene u postupku realizacije naučnih rezultata (doprinos).

Proces proizvodnje nanovlakana iz raznoraznih materijala, kontrola uređenja nanovlakana u cilju optimizacije strukturnih zahteva i, konačno, inkorporacija dodatnih komponenata u nanovlakna, su potrebni da bi se oformio kompleksni hijerarhijsko organizovan nanokompozit. Tehnika proizvodnje nanovlakana, poznata kao elektrospining, predstavlja bitan potencijal za konstrukciju nanokompozita organizovanih u više nivoa. U kratkim crtama, kod elektrospining metode se na rastvor iz mlaznice primenjuje visoki napon. Kada se dostigne kritični napon, kapljica rastvora na vrhu mlaznice se deformiše i počinje da pravi, tzv. Tejlorovu kupu, rastežući rastvor ka električno uzemljenom kolektoru. U toku ovog procesa istezanja rastvarač isparava i nanovlakna se sakupljaju na kolektoru.

Geometrijska svojstva nanovlakana čine prečnik vlakna, raspodela prečnika, orijentacija vlakana i morfologija vlakana (npr. oblik poprečnog preseka i hrapavost površine). Za istraživanja geometrijskih svojstava koristiće se elektronske mikroskopske tehnike kao što su skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).

Disperzija, stepen deaglomeracije kao i mikrofografije polaznih i modifikovanih nanočestica ispitana korišćenjem transmisione elektronske mikroskopije (TEM). Raspodela veličina čestica određivana je primenom metode dinamičkog rasejanja svetlosti (DLS) sa laserskim pobuđivanjem uz korišćenje komercijalnog programa za analizu rezultata. Proces površinske modifikacije nanočestica biće praćen metodom infracrvene spektroskopije (FTIR). Morfologija, raspodela i veličina nanočestica u polimernom kompozitu određena je metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Metoda termogravimetrijske analize (TGA) korišćena je da bi se odredila površinska gustina OH grupa kao i količina promotora koji se vezuju hemijski ili fizički na površini nanočestica. Termička karakterizacija dobijenih nanokompozita urađena je primenom metoda diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC). Uticaj udela ojačanja kao i jačina veze ojačanje-polimer za različite temperature i frekvencije dinamičkih naprezanja uspitivan je primenom dinamičko-mehaničke analize (DMA). Zatezna mehanička svojstva nanokompozita određena su korišćenjem hidrauličke kicalice sa računarskim sistemom za pracenje rezultata merenja. Udarne ispitivanja malim energijama biće izvršena primenom standarde metode za određivanje žilavosti po Šarpiju sa instrumentalizovanim klatnom i modifikovanim metodom padajućeg utiskivača. Ispitivanje efekata modifikacije nanokompozitnim vlaknima stomatoloških hibridnih kompozitnih materijala sa aspekta nanomehaničkih svojstava utvrdiće se primenom metode nanoidentacije (utiskivanjem i habanjem).

- Specifične naučne metode koje mogu biti i predmet istraživanja ili razvijene u vezi sa realizacijom predviđenih istraživanja.

Pri izradi predložene doktorske disertacije detaljno će se istražiti i razviti metoda za karakterizaciju nanokompozitnih vlakna izradom posebnih alata za karakterizaciju nano i mikro kompozitnih vlakana primenom dinamičko-mehaničke metode (DMA).

5. OČEKIVANI NAUČNI DOPRINOS

- Pregled očekivanih naučnih rezultata koji unapređuju naučnu oblast, predviđanje otkrića, kao i pregled očekivanih stručnih rezultata koji unapređuju inženjersku praksu. Prikaz mora biti sistematizovan i sa predviđanjem mogućnosti primene.

Uspešnom realizacijom ove doktorske disertacije doprinos će biti višestruki.

- ✚ Na naučnom nivou utvrdiće se efekti zamene nanočestica sa različitim nanovlaknima u akrilatnim stomatološkim polimerima što bi prema postavljenoj hipotezi realno za očekivanje da će doći do značajnijih poboljšanja mehaničkih svojstava.
- ✚ Takođe na naučnom nivou utvrdiće se takođe i efekti zamene silika čestica u akrilatnim polimerima sa različitim vrstama polimernih kompozita sa nano vlaknima na mehanizam skupljanja stomatoloških akrilata pri svetlosnoj polimerizaciji.
- ✚ Sa stručnog aspekta očekuje se da će se razviti tehnologija sa potrebnim sklopovima za proizvodnju kontinualnih jednoslojnih i dvoslojnih nano vlakna kao i netkanih struktura od kratkih nanovlakna.
- ✚ Sa gledišta ravnomernosti prečnika utvrdiće se optimalni uslovi za dobijanje: a) silika-poli(vinilbutiral) nano vlakana, b) aluminijum oksid-poli(vinilbutiral) nano vlakana, c) sepiolit-poli(vinilbutiral) nano vlakana, d) cirkonijum dioksid-poli(vinilbutiral) nano vlakana.

6. PLAN ISTRAŽIVANJA I STRUKTURA RADA

- Prikaz tehnologije rada na disertaciji, redosled istraživanja i struktura predviđenih faza i aktivnosti.

Predložena doktorska disertacija će biti urađena u laboratorijama TMF a delom u laboratorijama Stomatološkog fakulteta u Beogradu. Pregled poglavlja koja se predviđaju da budu obrađena u disertaciji dat je na sledeći način.

1. UVOD

2. STOMATOLOŠKI KOMPOZITNI MATERIJALI

2.1 Podela stomatoloških kompozitnih materijala

2.1.1 Prema načinu polimerizacije

2.1.2 Prema veličini neorganskih čestica

2.2. Sastav kompozitnih materijala

2.2.1 Polimerna matrica

2.2.2 Punioci

2.2.3 Vezujuća sredstva

2.2.4 Aditivi (aktivatori, inicijatori, inhibitori, modifikatori)

2.3 Polimerizacija i stepen konverzije

2.3.1 Oslobađanje rezidualnih monomera i drugih štetnih komponenti iz kompozitnih materijala

2.3.2 Citotoksičnosti kompozitnih materijala

2.3.3 Biokompatibilnost kompozitnih materijala

2.4 Kompozitni materijali za trajne ispune

2.4.1 Kompomeri-kompozitni glas-jonomer cementi

2.4.2 Ormocer

2.4.3 „Pametni” kompoziti

2.4 Prednosti i nedostaci kompozita kao materijala za ispune

2.5 Dentalni adhezivni sistemi

2.5.1 Sastav dentalnih adhezivnih sistema

2.5.2 Klasifikacija dentalnih adhezivnih sistema

2.6 Kompozitni kočici ojačani vlaknima

3. STOMATOLOŠKI NANOKOMPOZITNI MATERIJALI

3.1 Nanočestice i nanovlakna

3.2 Osnove formiranja vlakana elektropredenjem

3.3 Modifikacija površine na nano nivou

4. EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA

4.1 Uvod

4.2 Izbor materijala i metoda izrade nanokompozitnih vlakana elektropredenjem

4.2.1 Punioci

4.2.2 Dentalni polimeri

4.2.3 Površinski aktivni agensi, vezujući agensi i aditivi

4.3 Karakterizacija nano vlakana i čestica (DLS, SEM, TEM, FTIR, DSC i DMA)

4.3 Eksperimentalna ispitivanja izrade stomatoloških nanokompozitnih materijala

4.4 Nanoindentacija

4.5 Mikrotvrdoća

4.6 Mikrostrukturalna karakterizacija

4.6.1 BET, TEM i DSL čestica

4.6.2 TGA i DTA.

4.6.3 Step konverzije i FT-IR

5. MODUL ELASTIČNOST STOMATOLOŠKIH KOMPOZITA OJAČANIH ČESTICAMA I VLAKNIMA

5.1 Uvod

5.2 Mikrostruktura

5.3 Punioci-nano čestice (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) nano vlakna (SiO_2 , Al_2O_3) i viskersi (Al_2O_3)

5.4 TEM i SEM

5.5 Postupci izrade uzoraka nano kompozida

5.5.1 Udeo punioca i stepen konverzije

5.5.2 Uslovi silanizacije

5.5.3 Uslovi svetlosne polimerizacije

5.6	Mehanička svojstva dobijena ispitivanjem nanoindentacijom
5.7	Utvrđivanje modela modula elastičnosti stomatološkog nanokompozita
5.7.1	Pravilo mešanja
5.7.2	Hashin-Shtrikman model
5.7.3	Fenomenološki model
6.	VISKOELASTIČNO PONAŠANJE STOMATOLOŠKIH KOMPOZITA OJAČANIH ČESTICAMA I VLAKNIMA
6.1	Uvod.
6.2	DMA stomatoloških nanokompozita sa različitim puniocima u obliku nano čestice (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) nano vlakna (SiO_2 , Al_2O_3) i viskersi (Al_2O_3)
6.2.1	Udeo punioca i stepen konverzije
6.2.2	Uslovi silanizacije
6.2.3	Uslovi svetlosne polimerizacije
6.3	Visko-elastični-plastični model
6.3.1	Razvoj modela
6.3.2	Primena modela u proceni mehaničkih svojstava
7.	DISKUSIJA REZULTATA
8.	ZAKLJUČAK
	PRILOZI
	REFERENCE

ZAKLJUČAK I PREDLOG

Na osnovu izložene analize podobnosti teme doktorske disertacije Komisija smatra da je predložena tema **Somaya Ahmed Ben Hassan „STRUKTURA I FIZIČKO-MEHANIČKA SVOJSTVA STOMATOLOŠKIH HIBRIDNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA”** naučno zasnovana i predlaže Nastavno-naučnom veću da je prihvati. Za mentora se predlaže prof. dr Radoslav Aleksić, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Hemija i hemijska tehnologija za koju je matična ustanova Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, 14. 05. 2012. godine

ČLANOVI KOMISIJE

1. Dr Radoslav Aleksić, red. prof. TMF
2. Dr Petar Uskoković, red. prof. TMF
3. Dr Đorđe Janačković, red. prof. TMF
4. Dr Vesna Radojević, van. prof. TMF
5. Dr Kosovka Obradović Đuričić, red. prof. Stomatološki fakultet, Beograd