ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ & ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ: ΒΛΑΣΤΟΚΥΤΤΑΡΑ ΚΑΙ ΑΝΑΓΕΝΝΗΤΙΚΗ ΙΑΤΡΙΚΗ

Προσκεκλημένη διάλεξη με θέμα

Πολυμερικά υλικά στην Οδοντιατρική

Στα πλαίσια εξαμηνιαίου μαθήματος

Ευαγγελία Βουβούδη
Δρ. Χημείας ΑΠΘ

- Ορισμοί

Υλικό (material) καλούμε μια (χημική) ουσία ή μείγμα ουσιών που απαρτίζουν ένα αντικείμενο και χρησιμοποιείται στην παραγωγή τροφής, ενέργειας, τελικών προϊόντων ή ενδιάμεσων υλών.

Πολυμερές (polymer) είναι μια χημική ουσία μεγάλου ΜΒ, που αποτελείται από επαναλαμβανόμενες μονάδες, τα μονομερή, του οποίου οι ιδιότητες δεν μεταβάλλονται αν προστεθούν ή αφαιρεθούν κάποιες λίγες επαναλαμβανόμενες μονάδες.

Σύνθετο υλικό (composite material) καλούμε τα υλικό που αποτελείται από δυο ή περισσότερα συστατικά με σημαντικώς διαφορετικές φυσικές ή χημικές ιδιότητες και τα οποία όταν συνδυαστούν παράγουν ένα υλικό του οποίου οι τελικές ιδιότητες είναι διαφορετικές από αυτές των επί μέρους συστατικών.
Το νέο υλικό μπορεί να προτιμάται για λόγους αντοχής, βάρους, κόστους κα. εν συγκρίσει με τα παραδοσιακά υλικά.

Συνθετικό υλικό (synthetic material) καλείται ένα υλικό που παρασκευάζεται στο Εργαστήριο και δεν λαμβάνεται από τη φύση.

Πολυμερικό υλικό (polymeric material) είναι ένα σύνθετο υλικό που το ένα μέρος του είναι πολυμερικής φύσης

Πρόσθετο (additive) καλούμε ένα συμπληρωματικό υλικό που συνδυασμένο με το βασικό παρέχει ειδικές ιδιότητες. Π.χ. πιγμέντα, σταθεροποιητές, επιβραδυντές καύσεως.

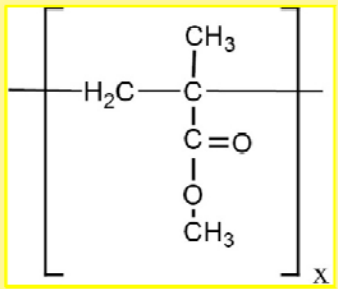
Πληρωτικό μέσο (Filler) καλείται ένα αδρανές συνήθως ανόργανο υλικό, το οποίο προστίθεται σε αρκετή ποσότητα μέσα σε ένα σύνθετο υλικό με σκοπό να προσδώσει κάποια ιδιότητα, να το κάνει ελαφρύτερο ή να μειώσει το κόστος του.

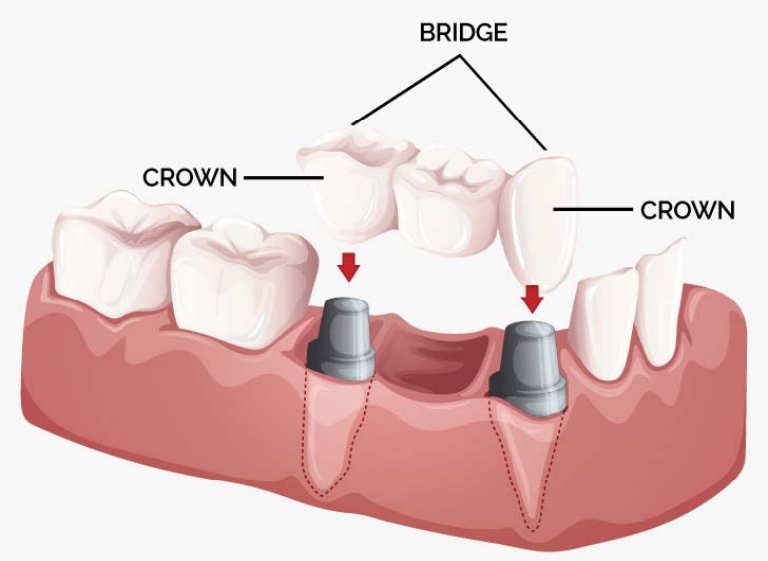
Πολυμερικά υλικά στην Οδοντιατρική

- Προσθετικά υλικά
- Υλικά αποκατάστασης
- Υλικά Εξειδικευμένων εφαρμογών

Α. Προσθετικά υλικά

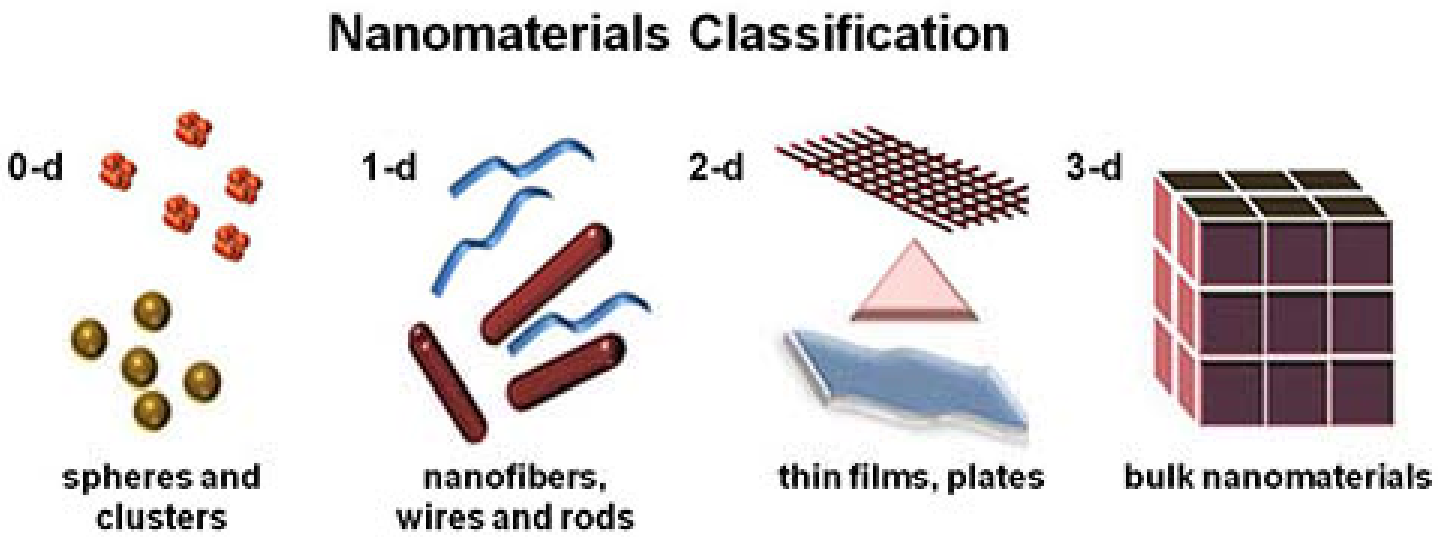
- **Βάσεις για τεχνητές οδοντοστοιχίες**: πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) PMMA παρουσία κι άλλων ακρυλικών εστέρων και προσθέτων
- **Υλικά επαναφοράς μεγέθους τεχνητών οδοντοστοιχιών**: υπάρχουν σκληρά και μαλακά όπως ο πολυ(μεθακρυλικός αιθυλεστέρας) PEMA ή υλικά για τη συντήρηση ιστών που χρησιμοποιούνται για την ομοιόμορφη κατανομή φορτίου
- **Υλικά για θήκες και γέφυρες**: προσοχή στον εξώθερμο πολυμερισμό και την συρρίκνωση πολυμερισμού
- **Πολυμερικές κονίες (τσιμέντα)**: σκληρά, εύθραυστα υλικά για ορθοδοντικές εφαρμογές ή την προστασία του πολφού (ακρυλικοί εστέρες με άλατα/οξείδια του Zn)
- **Υαλοϊοντομερείς κονίες (τσιμέντα)**: ανάμειξη κονίας πυριτικών αλάτων κι οξείδια Sr, Si, Ca, Al, B με ένα υδατοδιαλυτό πολυμερικές




BRIDGE
CROWN
CROWN

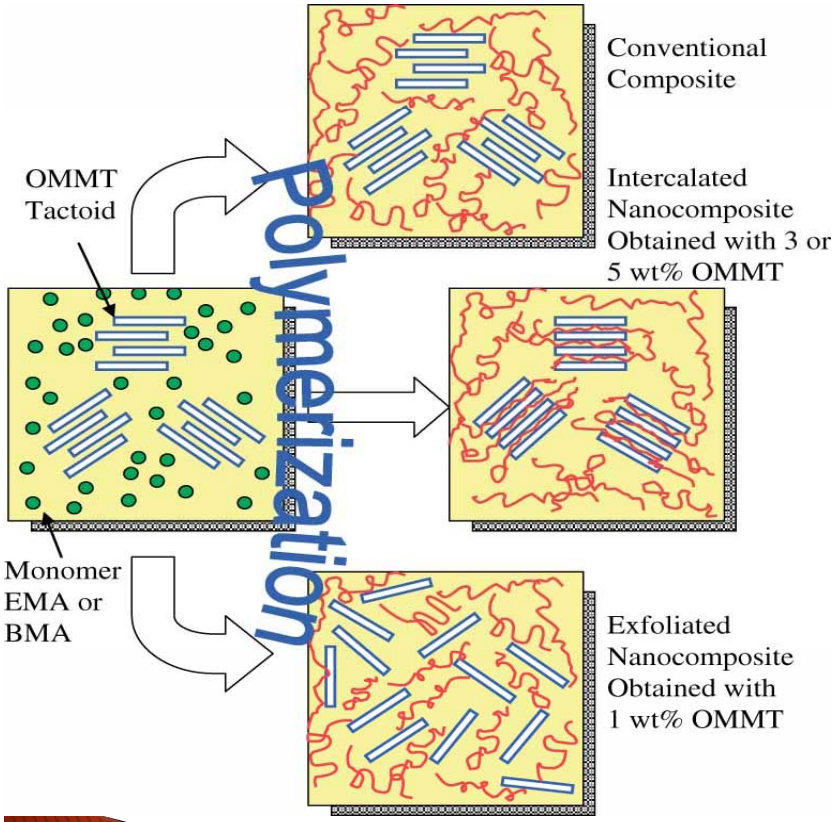
Β. Υλικά αποκατάστασης

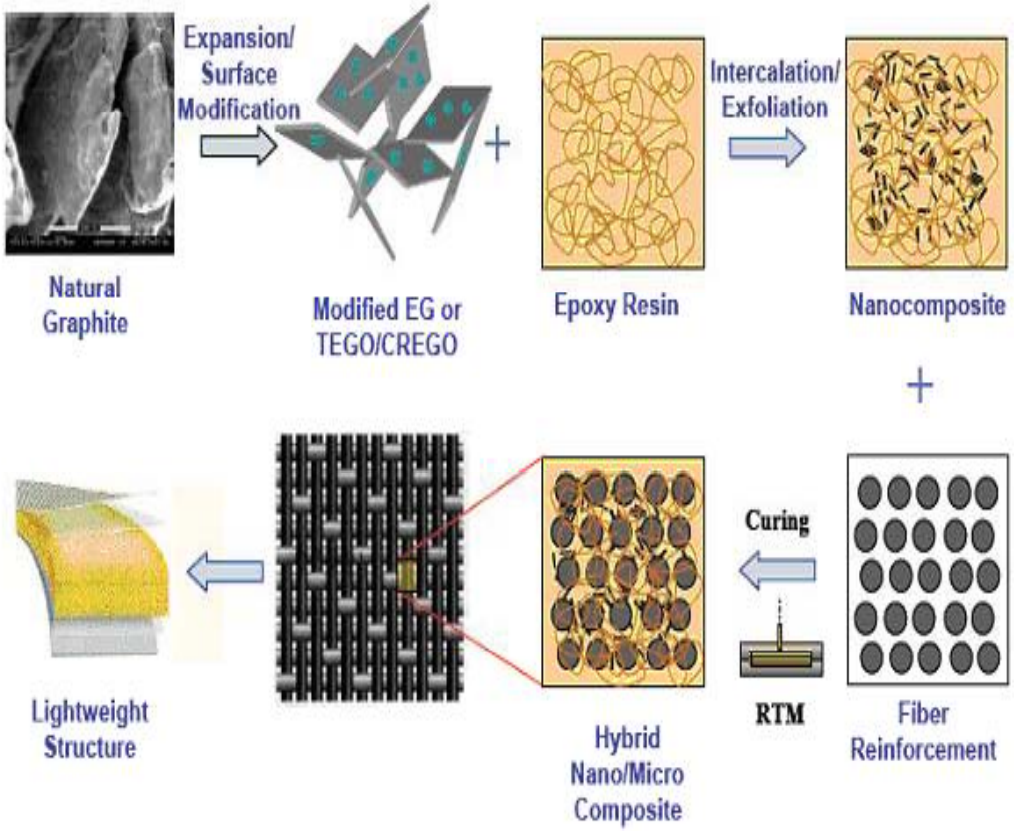
Ένα **νανοϋλικό ή νανοσύνθετο υλικό (Nanomaterial or nanocomposite material)** περιγράφει το υλικό που μια μονάδα του έχει τουλάχιστον μια διάσταση στη νανοκλίμακα (1-100 nm).



Κατηγοριοποίηση σύνθετων υλικών με βάση:

- Τις εφαρμογές τους
- Το μέγεθος σωματιδίων της διασπαρμένης φάσης
- Το σχήμα των σωματιδίων της διασπαρμένης φάσης





Οδοντιατρικά σύνθετα υλικά:

- Μέταλλα (metal)
- Κεραμικά (ceramics, cements)
- **Πολυμερικής μήτρας (polymer restorative)**
- Πορσελάνες (clays, porcelain)

Σύνθετα πολυμερικά υλικά

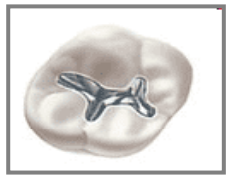
- Θερμικού πολυμερισμού (BPO)
- Ψυχρού πολυμερισμού (BPO-DMPT)
- Φωτοπολυμερισμού (CQ-DMAEMA)

ΣΥΝΘΕΤΑ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Μια κατηγορία βιοϋλικών με οδοντιατρικές χρήσεις είναι και τα σύνθετα πολυμερικά υλικά, των οποίων οι εφαρμογές περιλαμβάνουν:

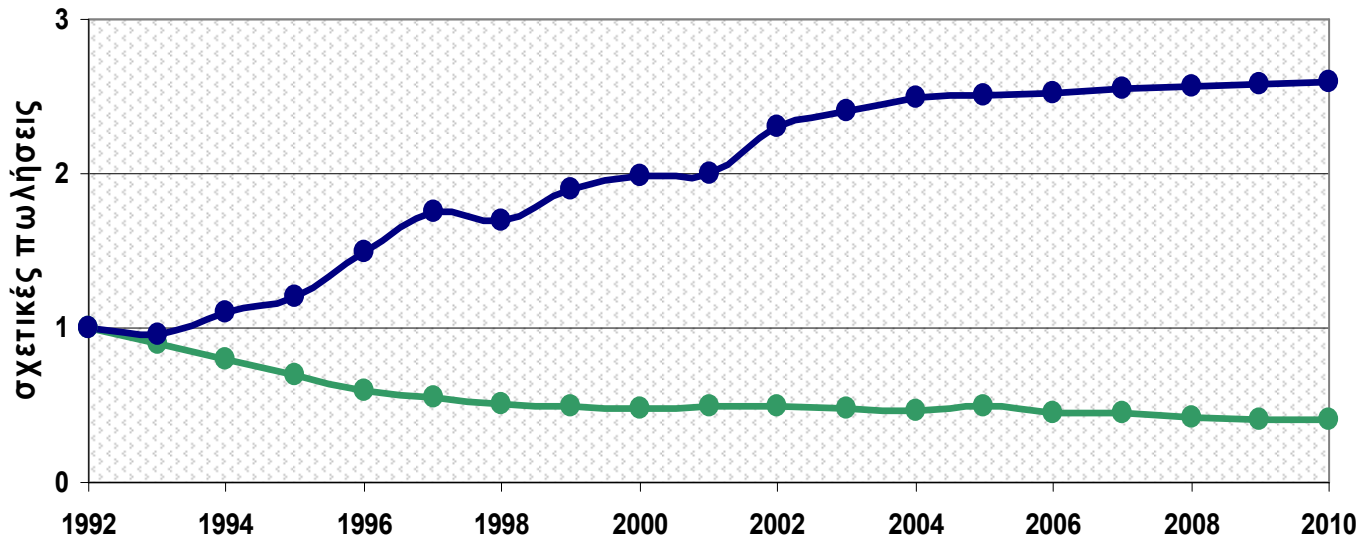
- **Υλικά Αποκατάστασης (πρόσθιες & οπίσθιες χρήσεις)**
- Προσθετικά Υλικά
- Στοματική και γναθοχειρουργική
- Θεραπεία ουλίτιδας και περιοδοντίτιδας
- Ορθοδοντική
- Αποτυπωτικά Υλικά

Στόχος: βελτιστοποίηση των σύνθετων υλικών αποκατάστασης και εκτοπισμός των αμαλγαμάτων Hg στις περισσότερες περιπτώσεις.



Συγκριτική παράθεση των δυο μέσων αποκατάστασης

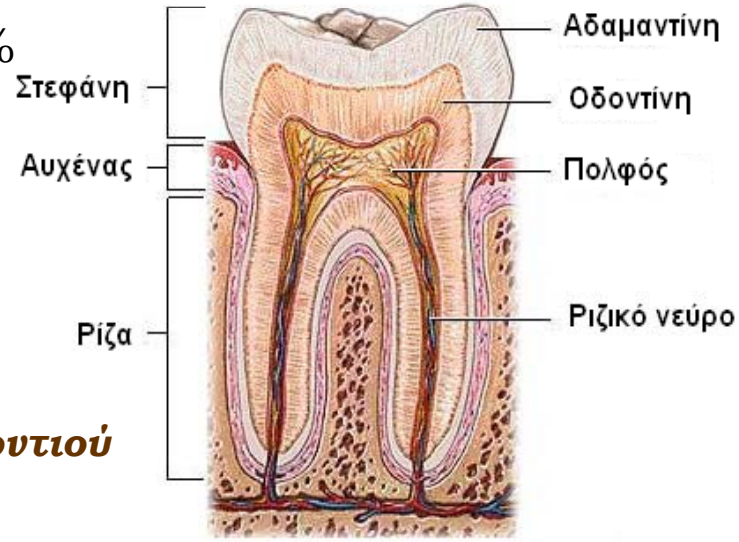
	αμάλγαμα Hg	σύνθετο πολυμερικό υλικό
υπέρ	καλές μηχανικές ιδιότητες μακροπρόθεσμη εγγύηση	καλαισθησία γρήγορη τοποθέτηση in situ
κατά	τοξικότητα μετάλλου αισθητική ασυμφωνία	συρρίκνωση πολυμερισμού ακριβότερες



από το 2004 και μετά, οργανισμοί χωρών επισήμως συστήνουν την αποφυγή Hg ως μέσο έμφραξης

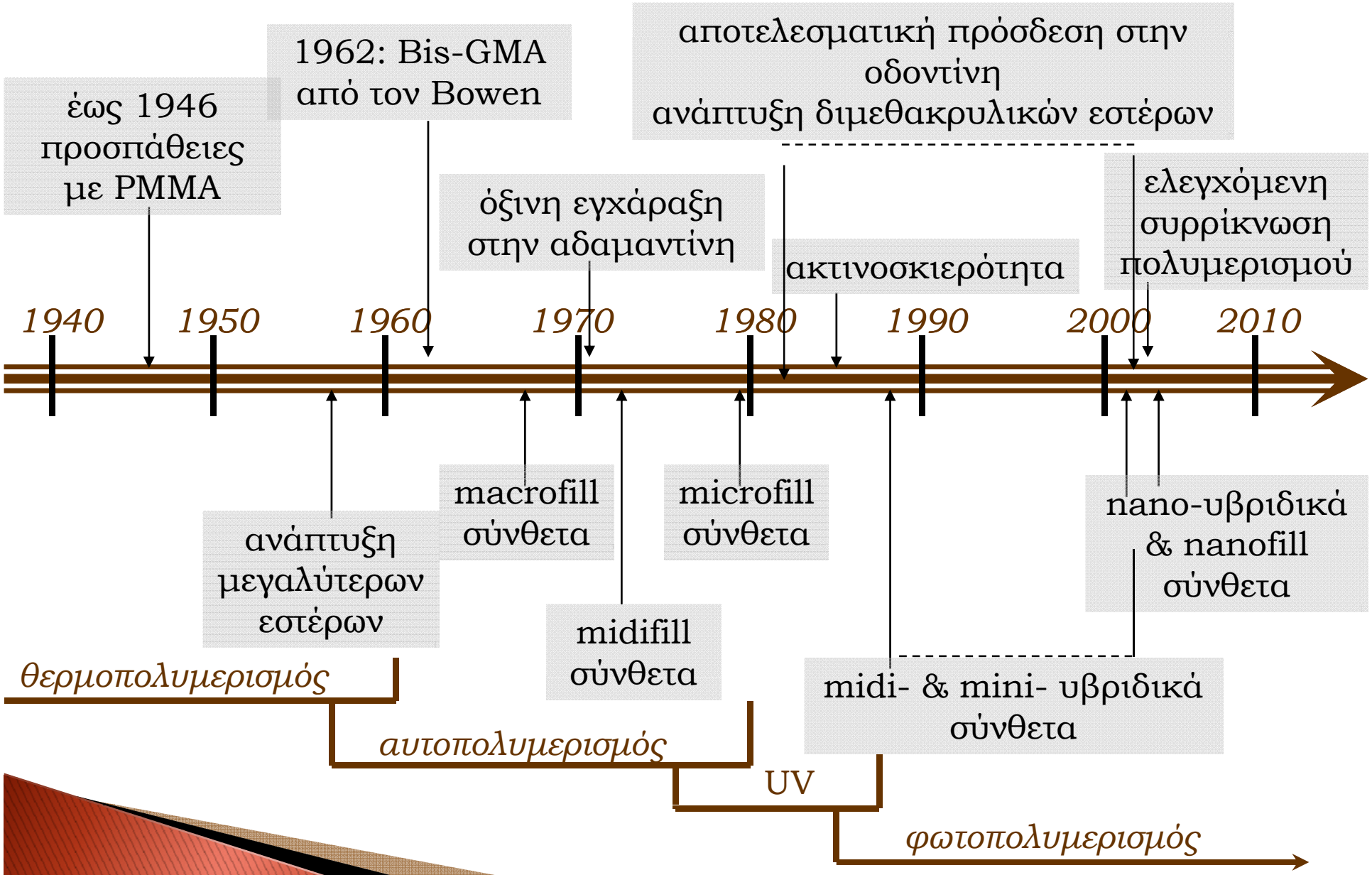
Η **αδαμαντίνη** αποτελείται από 86-98% υδροξυαπατίτη (5η στην κλίμακα σκληρότητας του Mohs) και είναι το εξωτερικό μέρος ενός δοντιού, συνεπώς εκτεθειμένη σε υπολείμματα τροφών, μηχανικές καταπονήσεις. Η **οδοντίνη**, βρίσκεται κάτω από αυτήν και αποτελείται από 70% υδροξυαπατίτη, κολλαγόνες ίνες Ι 20% και 10% H_2O.

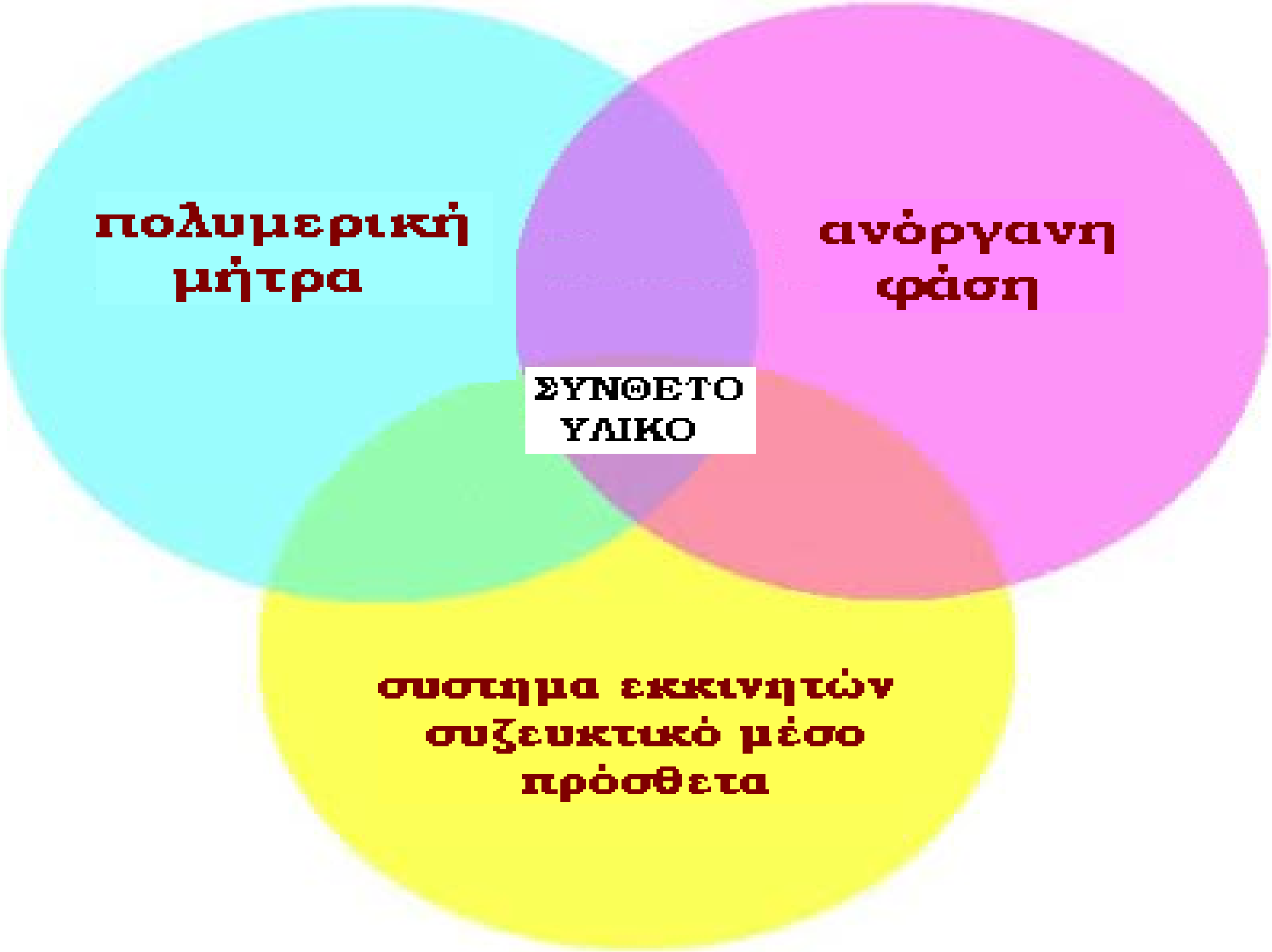
Η συχνότερη ασθένεια της αδαμαντίνης είναι η **τερηδόνα** που αντιμετωπίζεται με καθαρισμό και έμφραξη.



εγκάρσια τομή δοντιού

Ιστορική εξέλιξη




πολυμερική μήτρα
ανόργανη φάση
ΣΥΝΘΕΤΟ ΥΛΙΚΟ
συστήμα εκκινητών συζευκτικό μέσο πρόσθετα

- Οργανική μήτρα (15-35% wt)
- Ανόργανο πληρωτικό υλικό (65-85% wt)
- Εκκινητής πολυμερισμού (<1% wt)
- Συζευκτικό μέσο, Πρόσθετα (<1% wt)

Ιδιότητες

Χαρακτηριστικά που πρέπει να τηρούν τα χρησιμοποιούμενα μονομερή:

- βιοσυμβατότητα
- καλές φυσικές ιδιότητες
- σταθερότητα χρώματος
- απουσία οσμής και γεύσης
- έλλειψη τοξικότητας
- χημική σταθερότητα

Η χρήση των ανόργανων πληρωτικών μέσων στοχεύει:

- μείωση της συστολής πολυμερισμού
- ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων

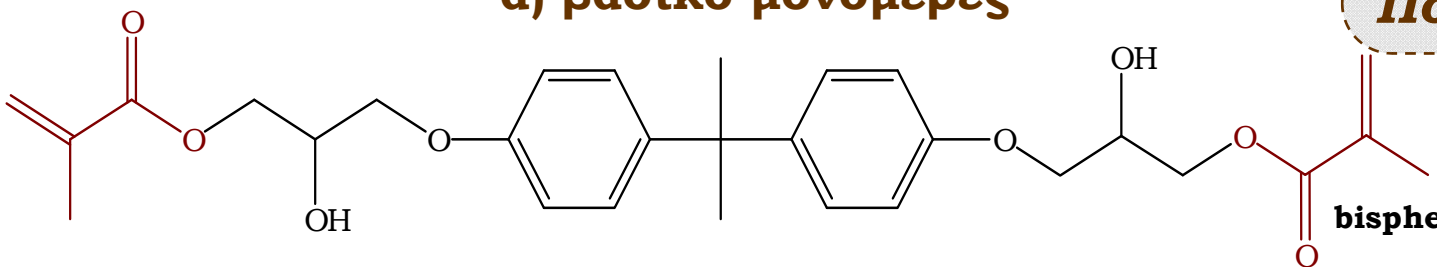
δομή

Χαρακτηριστικά των ανόργανων ουσιών που χρησιμοποιούνται:

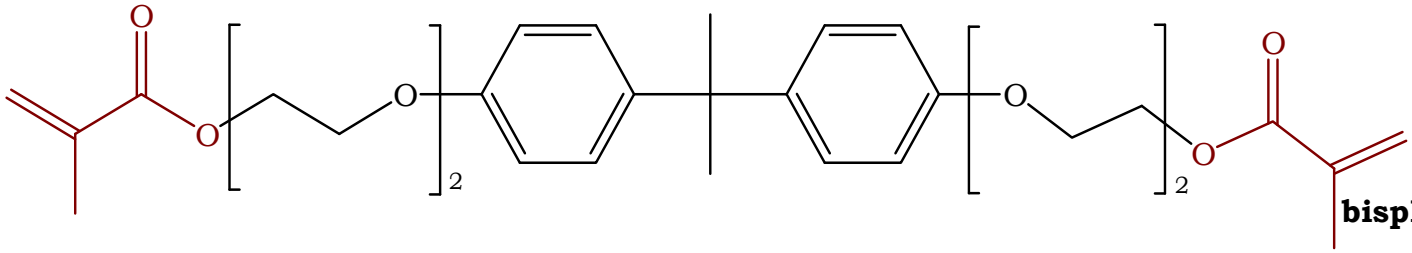
- διαφάνεια (δείκτης διάθλασης ~1,5)
- χρωματική συνέχεια
- απουσία τοξικότητας, βιοσυμαβτότητα
- γνωστό μέγεθος σωματιδίων ή κατανομή μεγέθους αυτών

Πολυμερική μήτρα

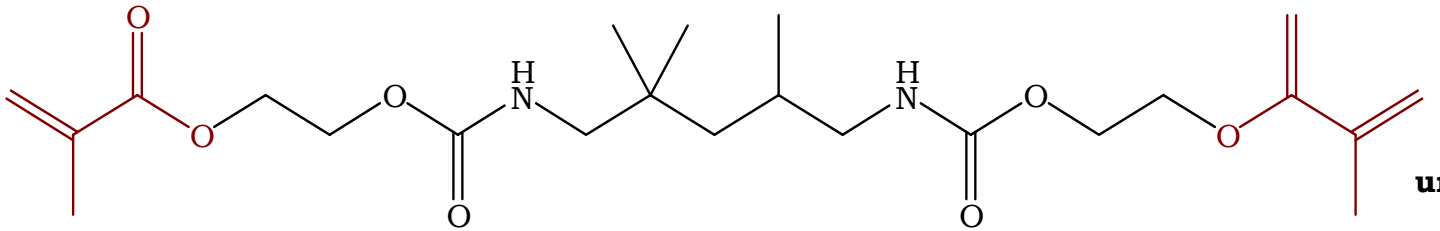
α) βασικό μονομερές



Bis-GMA
bisphenol A-glycidyl methacrylate

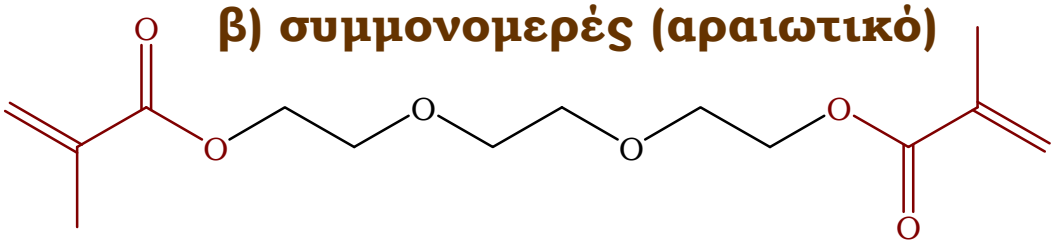


Bis-EMA
bisphenol A-ethyl methacrylate

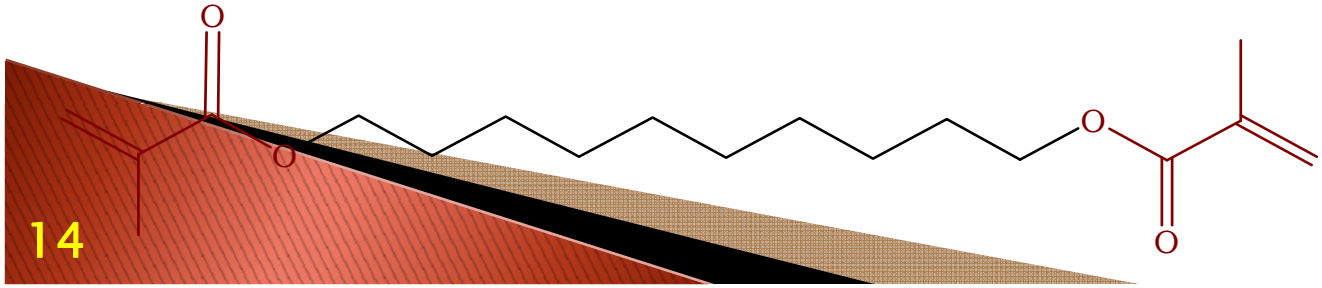


UDMA
urethane dimethacrylate

β) συμμονομερές (αραιωτικό)



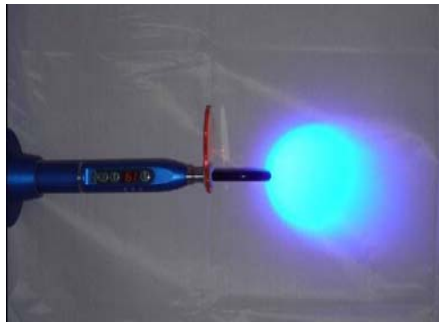
TEGDMA
triethylene glycol dimethacrylate



D_3MA
decanodiol dimethacrylate

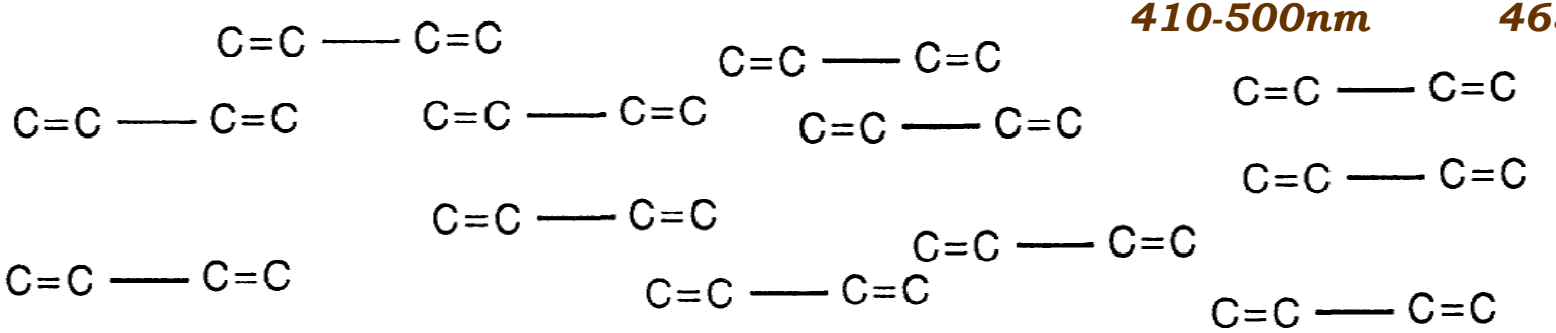
Αλυσιδωτός πολυμερισμός
Προϊόντα προσθήκης

Μηχανισμός ελευθέρων ριζών
Τεχνική φωτοπολυμερισμού

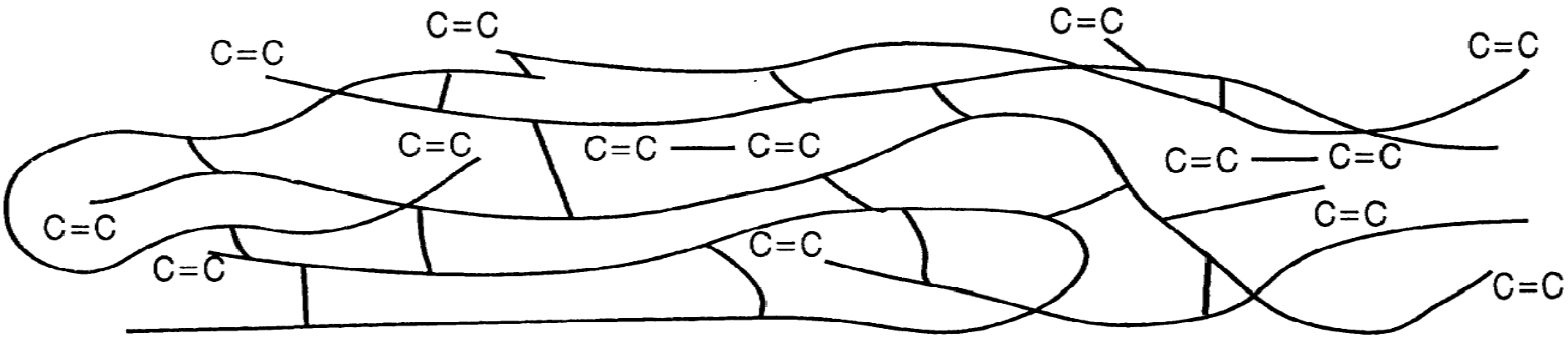


συσκευή εκπομπή 410-500nm

CQ απορρόφηση 468-470nm



Πολυμερισμός

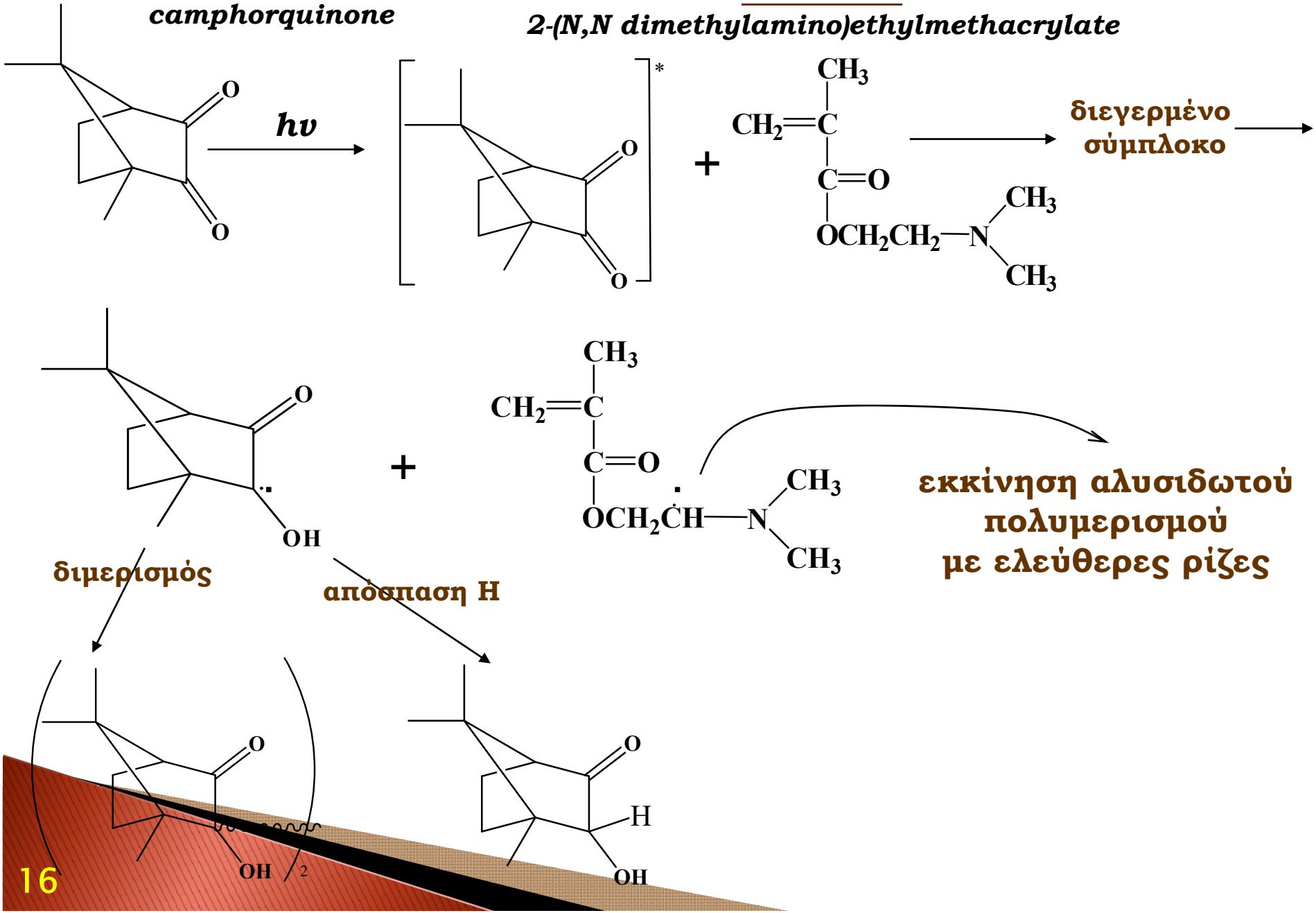


Διασταυρωμένο πολυμερικό δίκτυο

Σύστημα εκκινητών

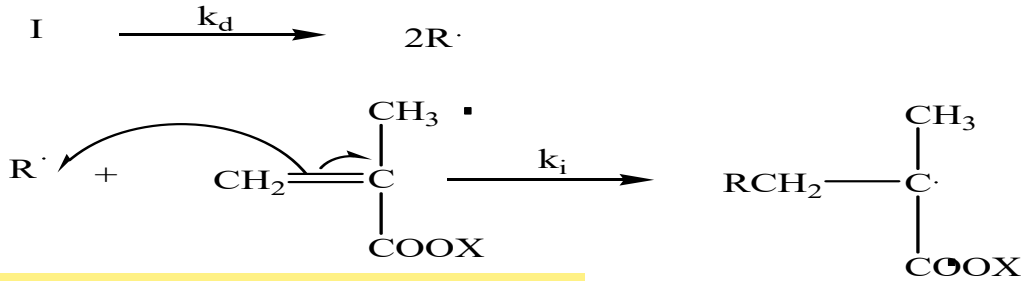
CQ
camphorquinone

DMAEMA
2-(N,N dimethylamino)ethylmethacrylate

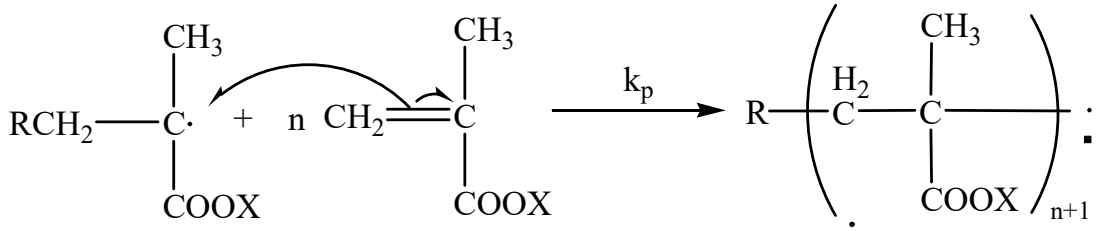


Φωτοπολυμερισμός

έναρξη πολυμερισμού

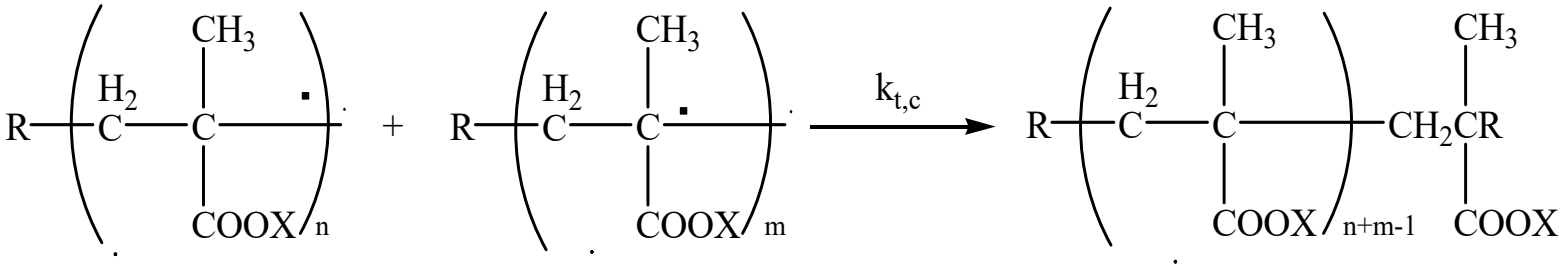


πρόοδος πολυμερισμού

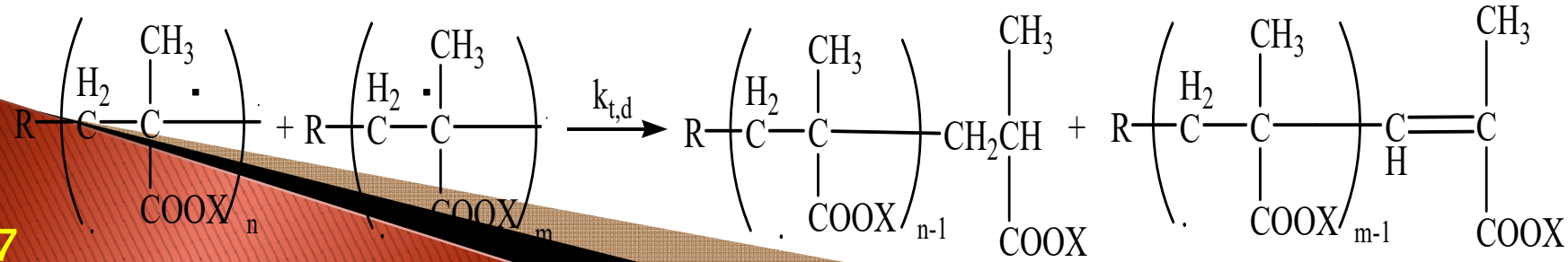


τερματισμός πολυμερισμού

συνδυασμός ριζών



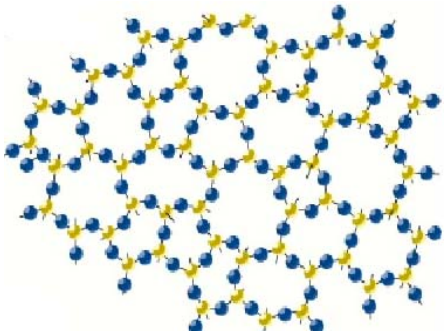
ανακατανομή ριζών



Ανόργανο μέσο

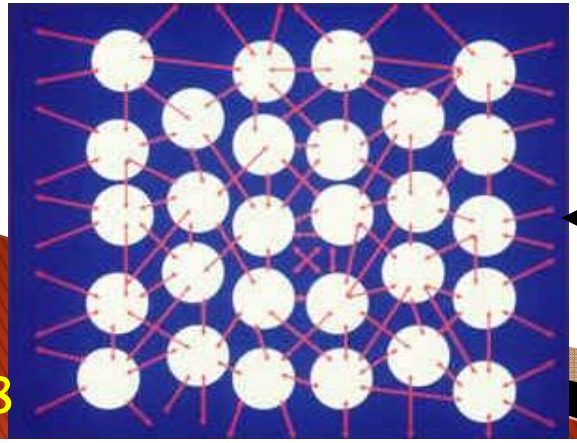
Χρησιμοποιούνται ευρέως:

- SiO_2, ZrO_2
- πυριτικά άλατα B, Ba, Al, Sr
- χαλαζίας, κεραμικά
- προπολυμερισμένες ρητίνες

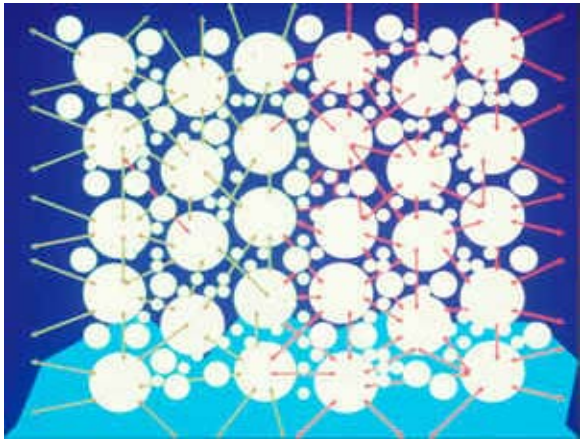


<u>διαιρετική βάση ταξινόμησης:</u> χημική δομή, σχήμα, **μέγεθος σωματιδίων**

μέγεθος κόκκου *(σφαιρικού σχήματος)*	**κατάταξη**
> 1μm	**μακρόκοκκα**
<1μm	**μικρόκοκκα**
<0,1μm=100nm	**νανόκοκκα**
κατανομή μεγέθους	**υβριδικά**

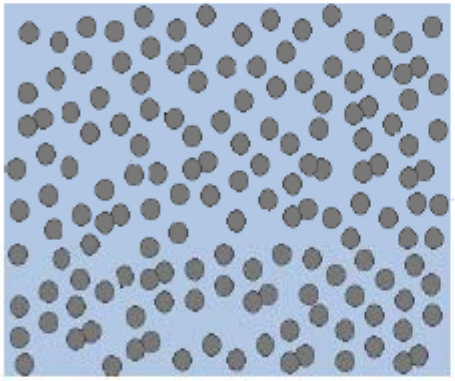


αναπαράσταση μικρόκοκκου & μικροϋβριδικού πληρωτικού μέσου

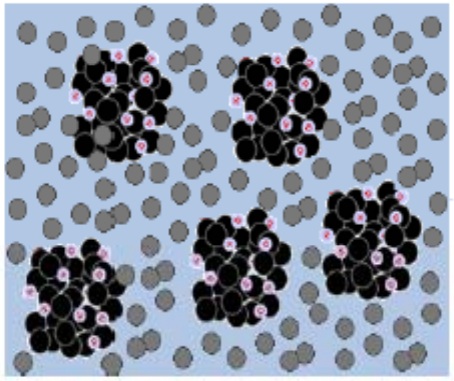


Η κατηγοριοποίησή τους γίνεται με βάση το μέγεθος και το σχήμα και διακρίνονται σε:

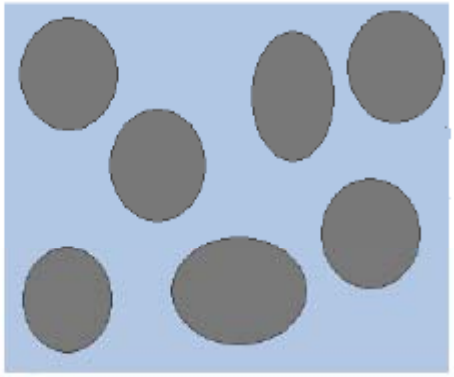
Τεχνολογία Νανοσωματιδίων



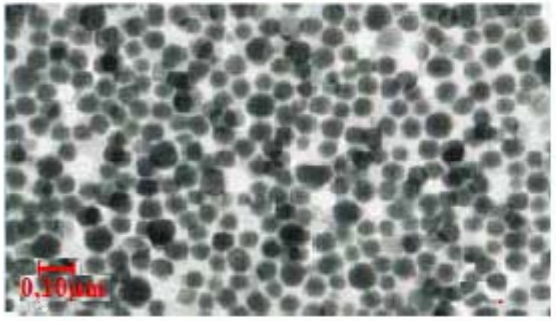
(α) Νανομερές



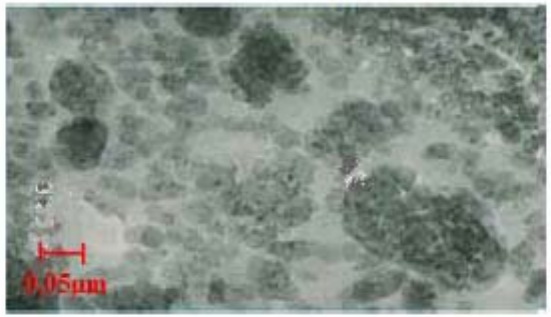
(β) Νανοσυσσωμάτωμα



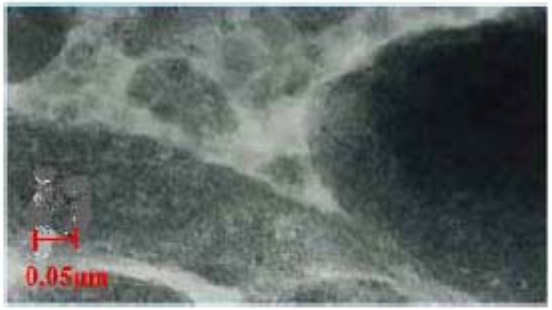
(γ) Συμβατικό σωματίδιο



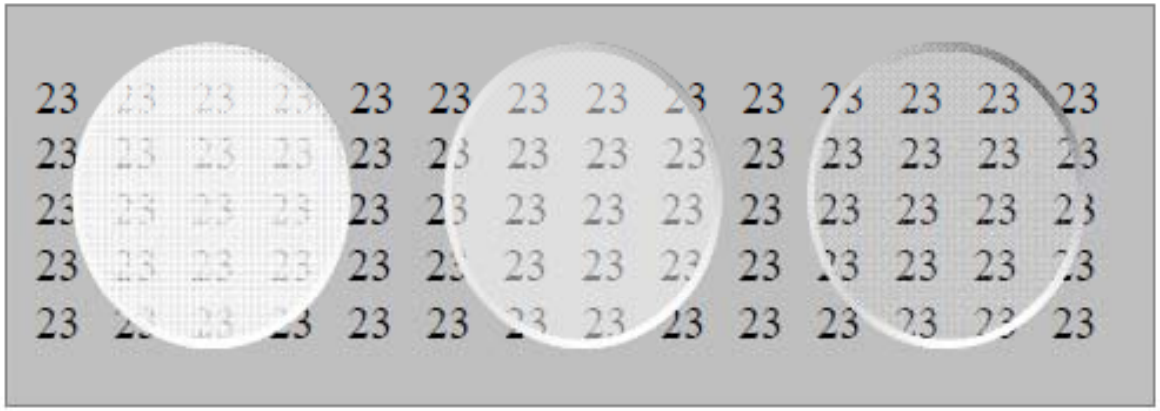
Υβριδικό



Μικρόκοκκο



Νανοπληρωμένο



Βιβλιογραφικά στοιχεία κοκκομετρίας ανόργανου πληρωτικού, τυποποίηση

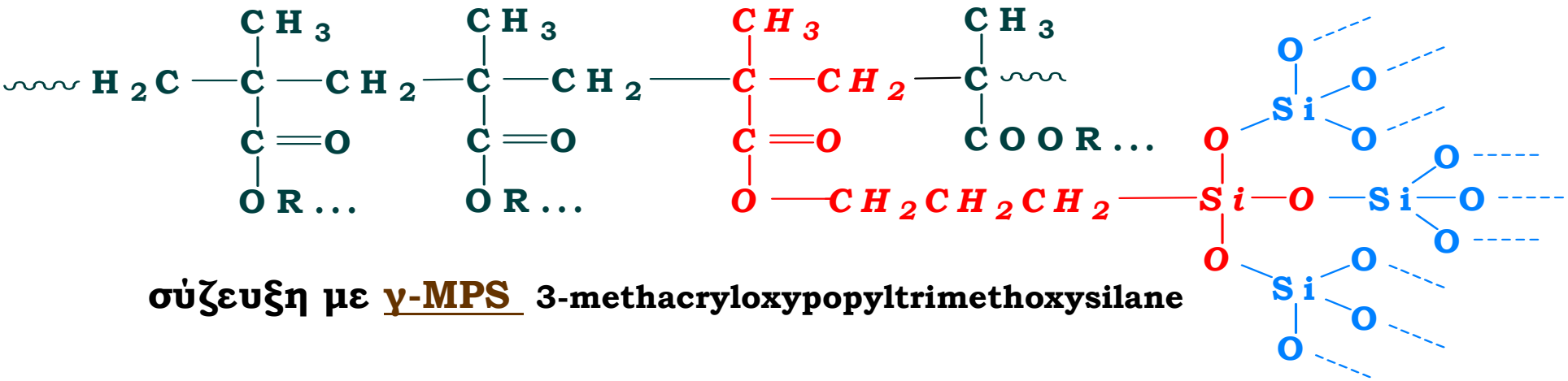
Class of composite	Particle size	Clinical use
Traditional (large particle)	1–50 μm glass	High-stress areas
Hybrid (large particle)	(1) 1–20 μm glass (2) 0.04 μm silica	Higli-stress areas requiring improved polishability (Classes I, II, III, IV)
Hybrid (midifiller)	(1) 0.1–10 yni glass (2) 0.04 μm silica	High stress areas requiring improved polishability (Classes III, IV)
Hybrid (minifiller/SPF)	(1) 0.1–2 μm glass (2) 0.04 μm silica	Moderate stress areas requiring optimal polishability (Classes III, IV)
Packable hybrid	Midifiller/minifiller hybrid, but with lower filler fraction	Situations in which improved condensability is needed (Classes I, II)
Flowable hybrid	Midifiller hybrid, but with finer particle size distribution	Situations in which improved flow is needed and/or where access is difficult (Class II)
Homogeneous microfill	0.04 μm silica	Low-stress and subgingival areas that require a high luster and polish
Heterogeneous microfill	(1) 0.04 μm silica (2) Prepolymerized resin particles containing 0.04 μm silica	Low-stress and subgingival areas where reduced shrinkage is essential

Characteristic/ property	Unfilled acrylic	Traditional	Hybrid (small-particle)	Hybrid (all-purpose)
Size (μm)	—	8–12	0.5–3	0.4–1.0
Inorganic filler (vol%)	0	60–70	65–77	60–65
Inorganic filler (wt%)	0	70–80	80–90	75–80
Compressive strength (MPa)	70	250–300	350–400	300–350
Tensile strength (MPa)	24	50–65	75–90	40–50
Elastic modulus (GPa)	2.4	8–15	15–20	11–15
Thermal expansion coefficient (ppm/° C)	92.8	25–35	19–26	30–40
Water sorption (mg/cm^2)	1.7	0.5–0.7	0.5–0.6	0.5–0.7
Knoop hardness (KHN)	15	55	50–60	50–60
Curing shrinkage (vol%)	8–10	—	2–3	2–3
Radiopacity (mm Al)	0.1	2–3	2–3	2–4

Συζευκτικός παράγων

Βήματα δημιουργίας σύζευξης:

- υδρόλυση σιλανίου (αποβολή MeOH)
- αντίδραση με σιλανολοϊκές ομάδες της επιφάνειας των κόκκων (αποβολή H_2O)
- αντίδραση με βινυλικούς δεσμούς του πολυμερούς (ανόρθωση ακόρεστου δεσμού)



σύζευξη με γ-MPS 3-methacryloxypopyltrimethoxysilane

Άλλα πρόσθετα

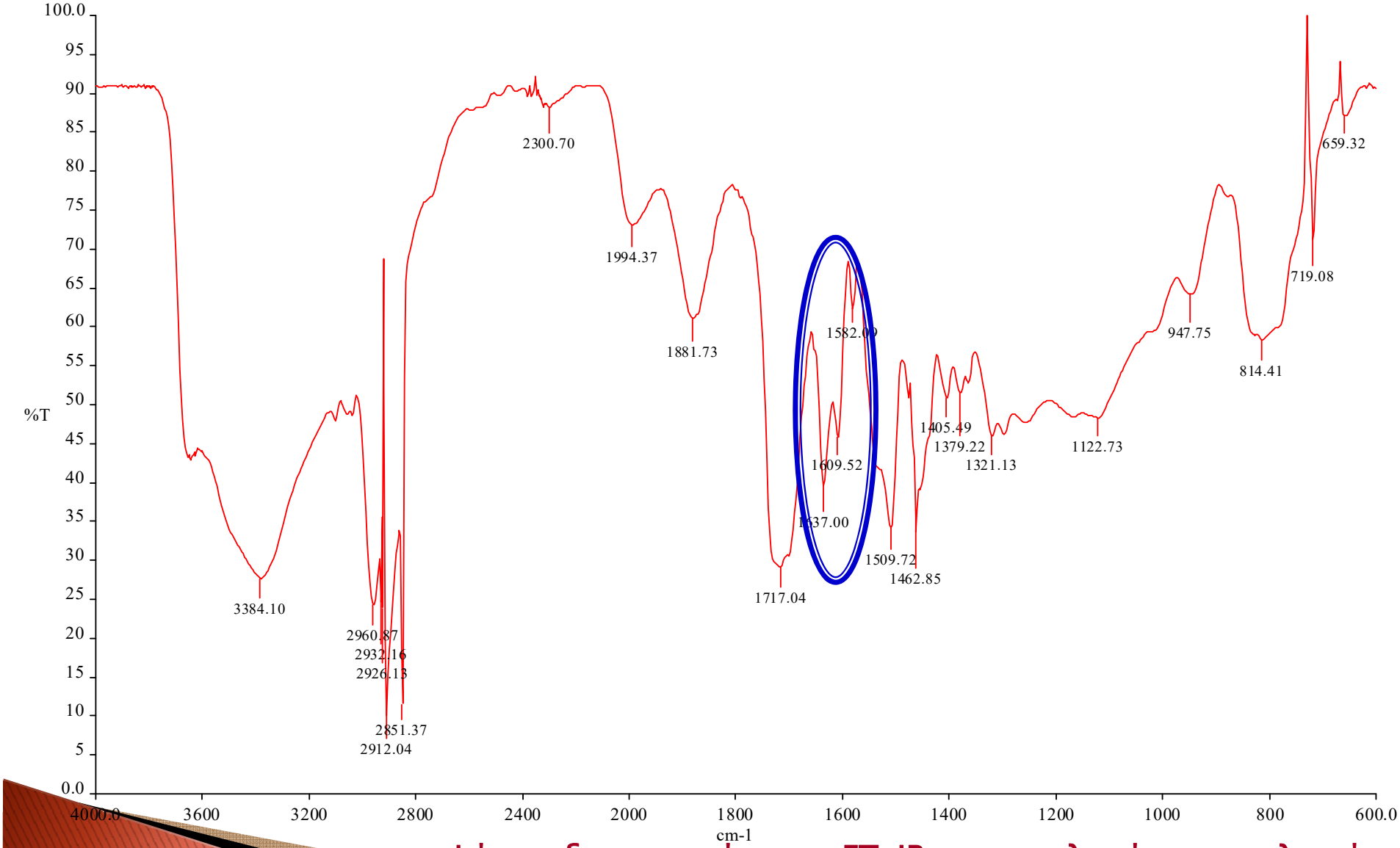
- χρωστικές (FeO, Fe_2O_3)
- παρεμποδιστές πολυμερισμού
- σταθεροποιητές UV
- YbF_3 για ακτινοσκιερότητα
- αποφυγή προσθήκης ZnO/ευγενόλης πλέον

Γ. εξειδικευμένες εφαρμογές

- **Στοματική και γναθοπροσωπική χειρουργική**: PMMA, PVC, σιλικόνες, πολυγλυκόλες
- **Θεραπεία ουλίτιδας και περιοδοντίτιδας**: ως φορείς βιοενεργών μορίων και αντιμικροβιοτικών PLA, PVA, πολυ(υδροξυ-οξέα)
- **Ορθοδοντικές εφαρμογές**: πολυ(αρυλοαιθερικές κετόνες) με κρυσταλλική δομή
- **Υλικά εντυπώσεων**: σιλικόνες, πολυσουλφίδια

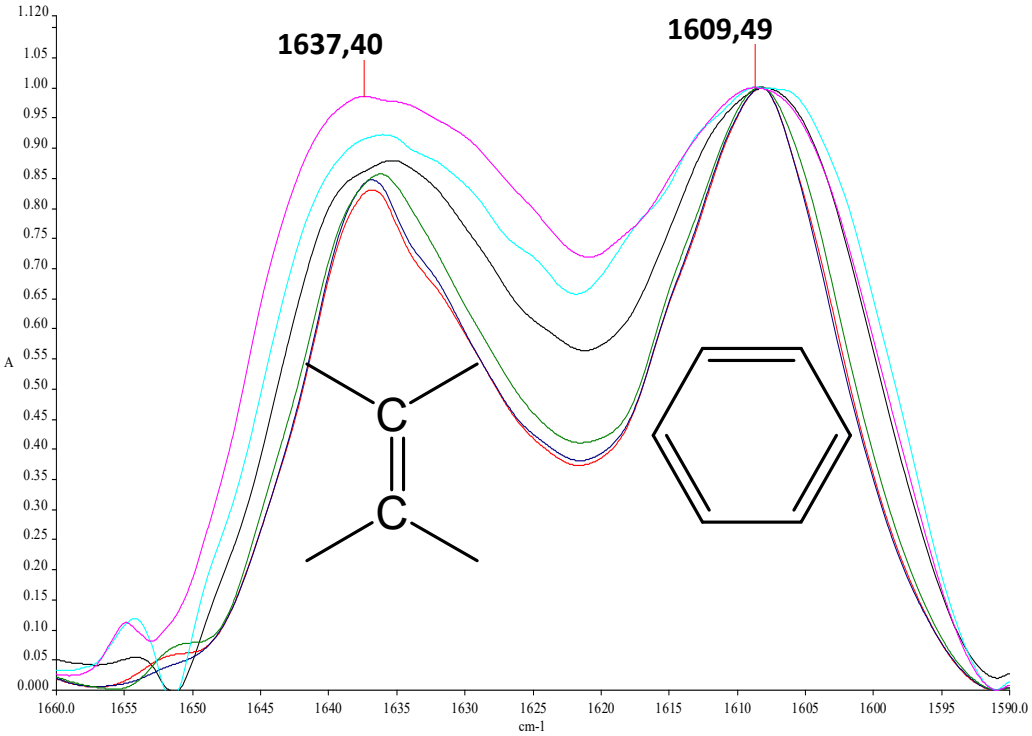
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

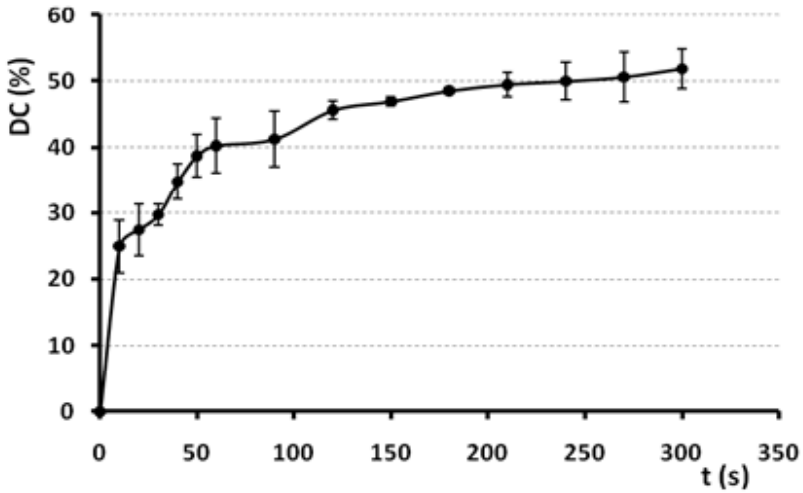
Κινητική Πολυμερισμού με FT-IR



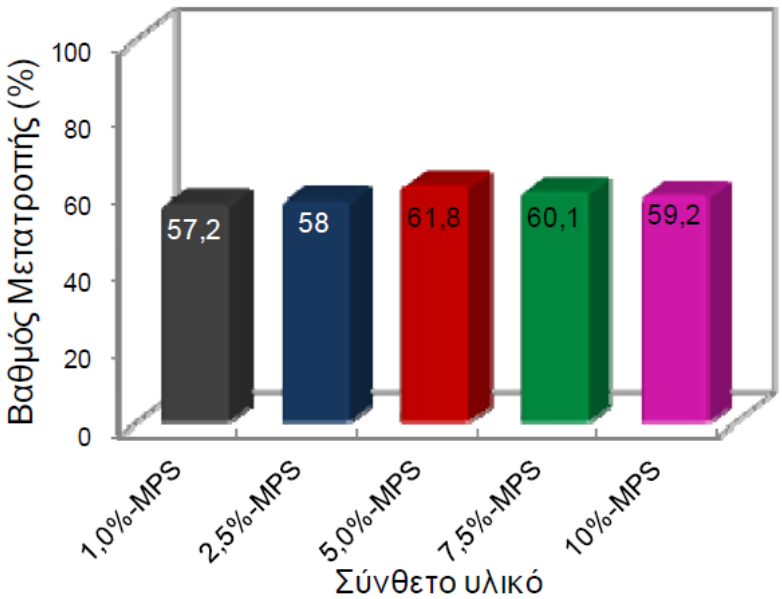
Φάσμα διαπερατότητας FT-IR του απολυμέριστου υλικού

Πρόοδος πολυμερισμού, βαθμός μετατροπής

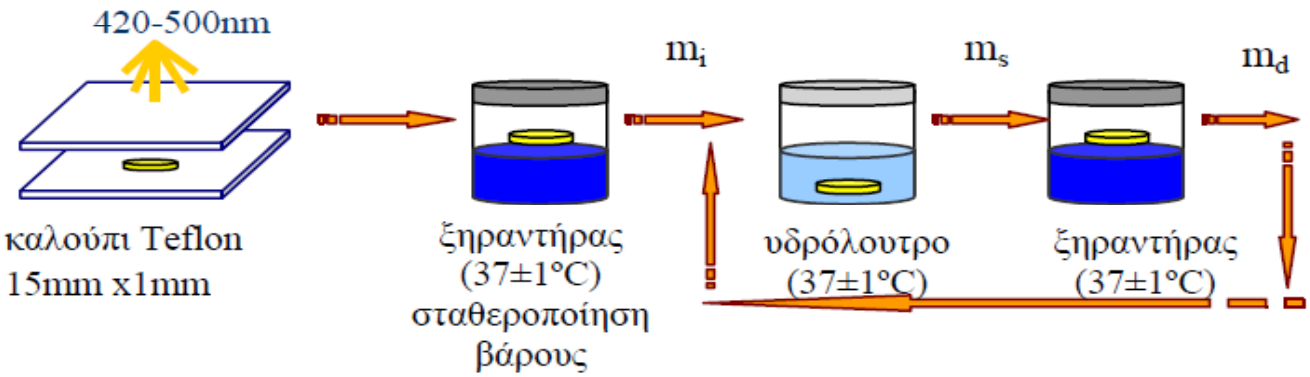




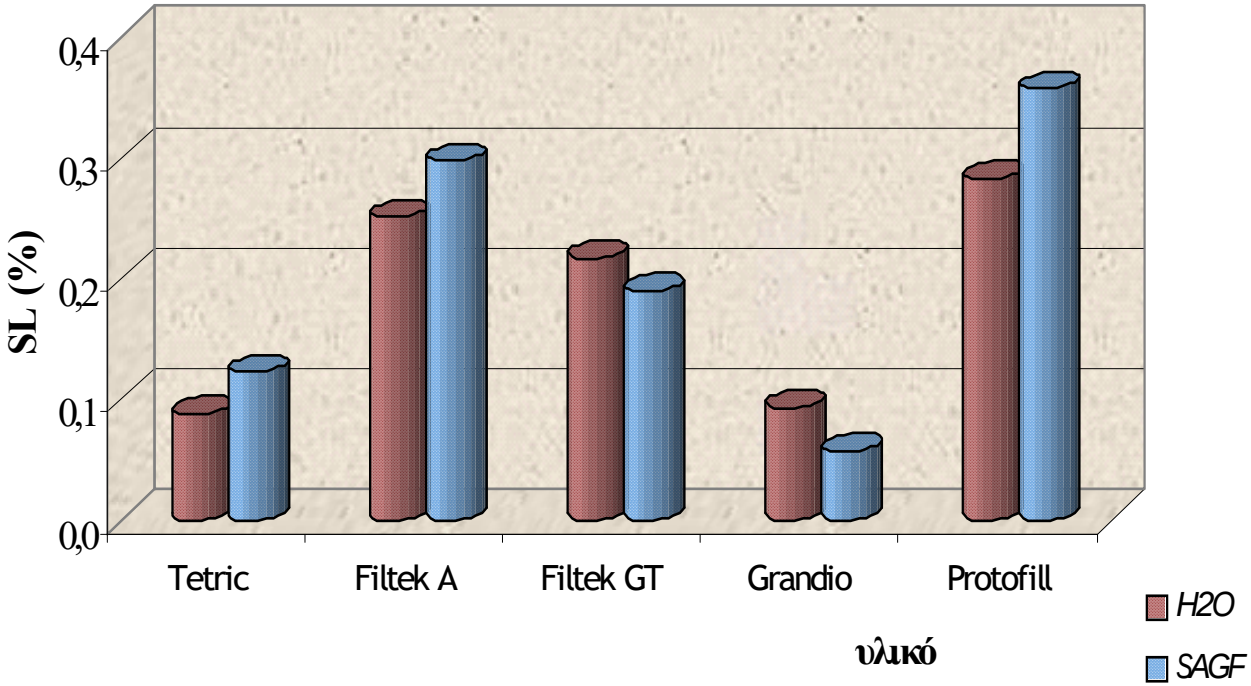
Επίδραση συζευκτικού μέσου στον πολυμερισμό

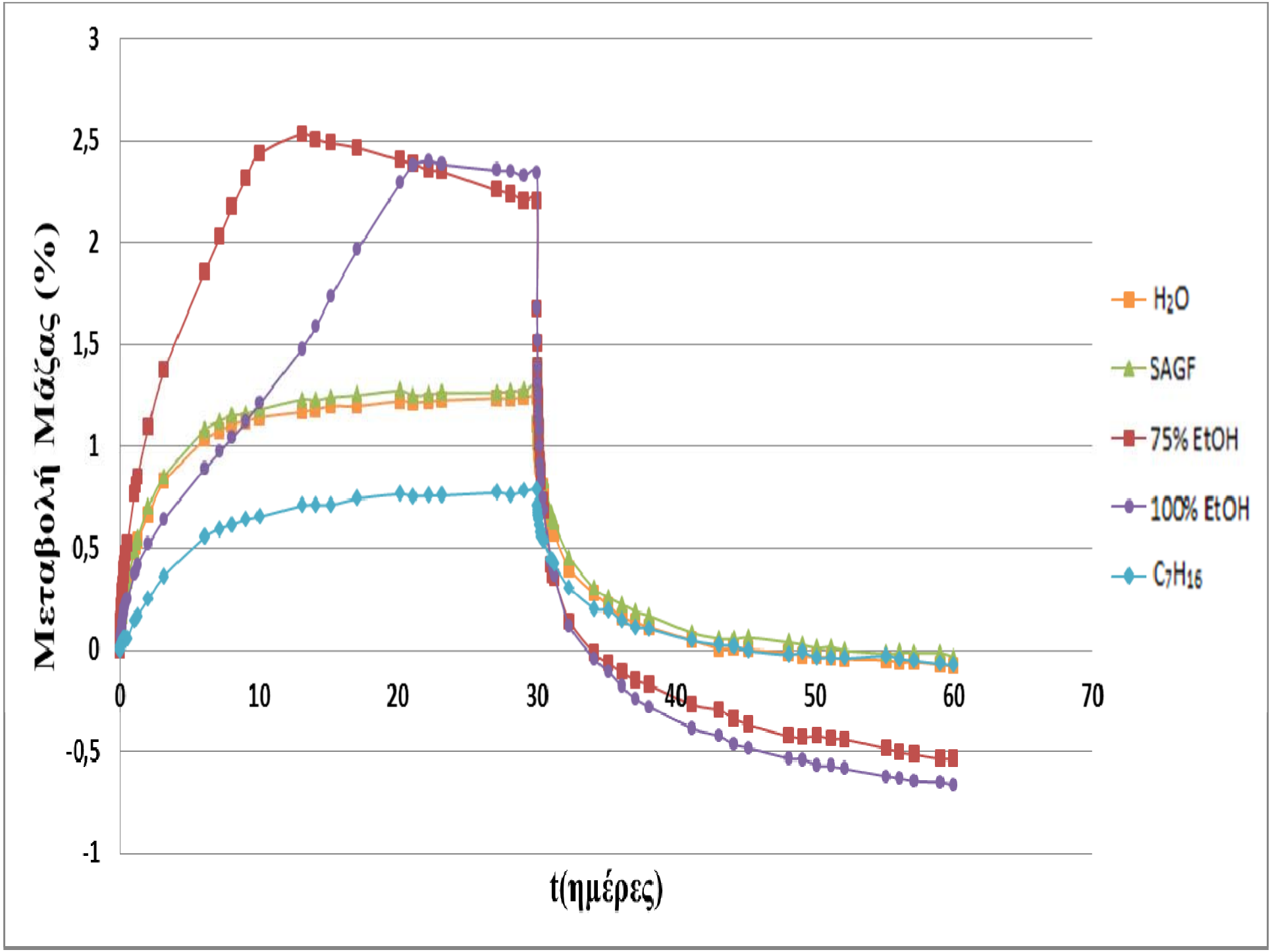


Φυσικοχημικές ιδιότητες



Επίδραση πολυμερικής μήτρας στην διαλυτότητα έναντι διαλυτών



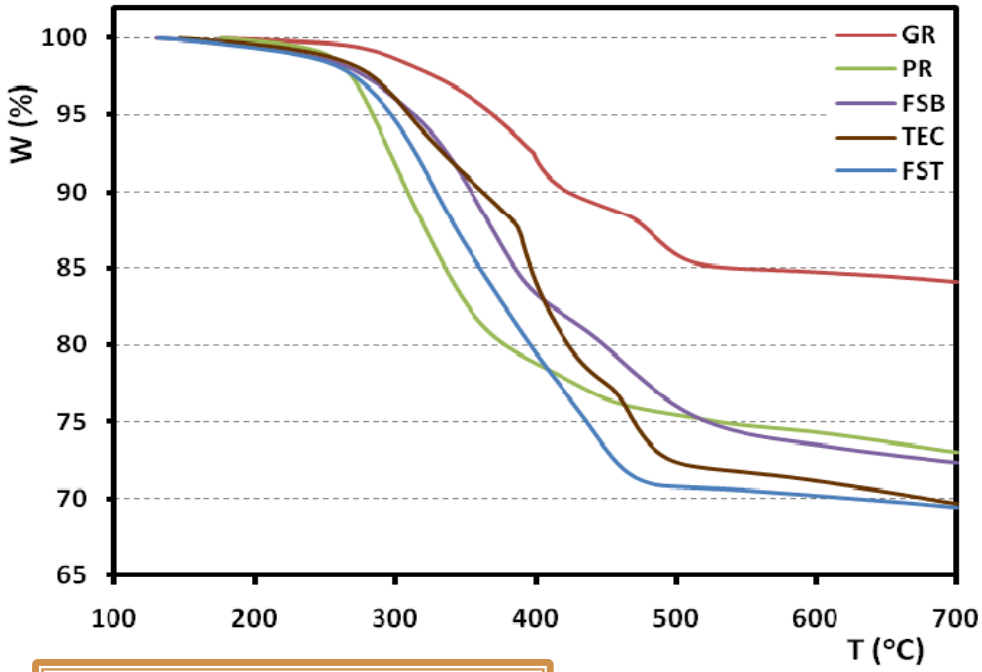

Μεταβολή Μάζας (%)
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
-0,5
-1
0
10
20
30
40
50
60
70
t(ημέρες)
H2O
SAGF
75% EtOH
100% EtOH
C7H16

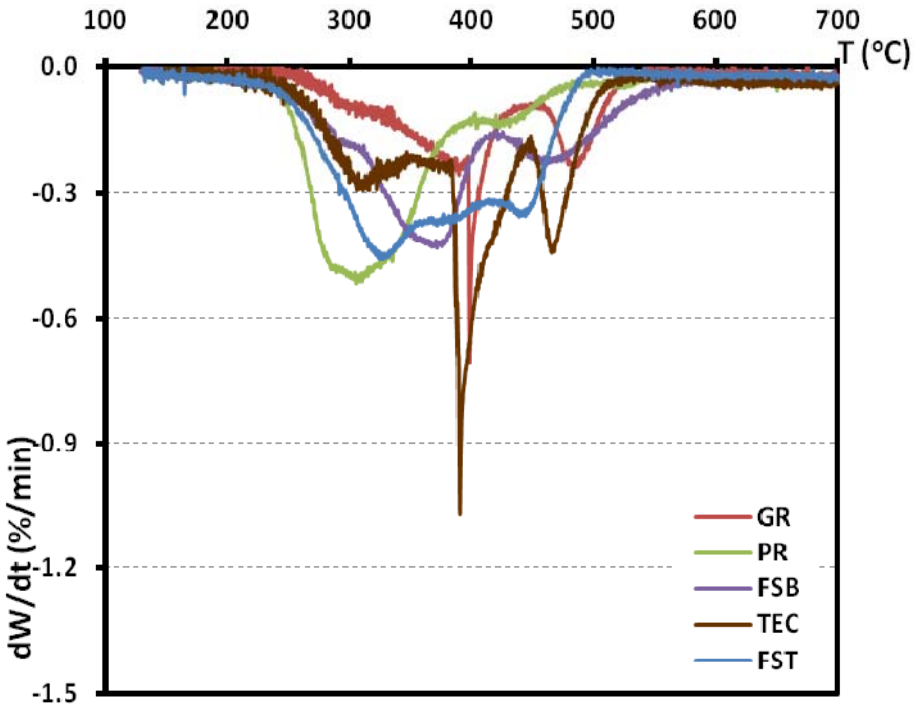
Μεγέθη Ρόφησης/Εκρόφησης υγρών

WI: αύξηση μάζας
SD: εκρόφηση
SL: διαλυτότητα
SS: ρόφηση

H_2O	%	μg/mm³	μήτρα(%)	μήτρα(μg/mm³)
WI	1,24 ±0,03	24,55 ±0,86	6,89 ±0,17	136,39 ±4,79
SD	1,31 ±0,00	25,81 ±0,33	7,25 ±0,01	143,38 ±1,84
SL	0,08 ±0,03	1,60 ±0,60	0,45 ±0,17	8,87 ±3,34
SS	1,32 ±0,00	26,15 ±0,34	7,34 ±0,01	145,26 ±1,88
SAGF®	**%**	**μg/mm³**	**μήτρα(%)**	**μήτρα(μg/mm³)**
WI	1,30 ±0,04	25,43 ±0,47	7,22 ±0,24	141,30 ±2,60
SD	1,32 ±0,03	25,86 ±0,37	7,32 ±0,15	143,66 ±2,06
SL	0,04 ±0,02	0,69 ±0,32	0,19 ±0,09	3,83 ±1,76
SS	1,34 ±0,03	26,12 ±0,29	7,42 ±0,16	145,13 ±1,60
75% EtOH	**%**	**μg/mm³**	**μήτρα(%)**	**μήτρα(μg/mm³)**
WI	2,21 ±0,17	43,41 ±2,89	12,25 ±0,96	241,16 ±16,04
SD	2,68 ±0,44	51,56 ±7,87	14,91 ±2,43	286,42 ±43,70
SL	0,54 ±0,29	10,53 ±5,57	2,99 ±1,61	58,48 ±30,94
SS	2,74 ±0,45	53,94 ±8,19	15,24 ±2,51	299,64 ±45,49
100% EtOH	**%**	**μg/mm³**	**μήτρα(%)**	**μήτρα(μg/mm³)**
WI	2,34 ±0,06	46,45 ±0,84	13,01 ±0,33	258,08 ±4,65
SD	2,94 ±0,11	56,27 ±2,63	16,34 ±0,60	312,59 ±14,62
SL	0,67 ±0,09	13,23 ±1,74	3,71 ±0,49	73,51 ±9,69
SS	3,01 ±0,11	59,69 ±2,00	16,72 ±0,61	331,59 ±11,10
C_7H_{16}	**%**	**μg/mm³**	**μήτρα(%)**	**μήτρα(μg/mm³)**
WI	0,79 ±0,04	15,64 ±0,92	4,37 ±0,25	86,87 ±5,13
SD	0,85 ±0,03	16,54 ±0,47	4,74 ±0,19	91,87 ±2,64
SL	0,07 ±0,03	1,47 ±0,90	0,41 ±0,25	8,16 ±4,99
SS	0,86 ±0,03	[illegible] ±0,81	4,78 ±0,19	95,04 ±4,51

Θερμοσταθμική Ανάλυση, TGA

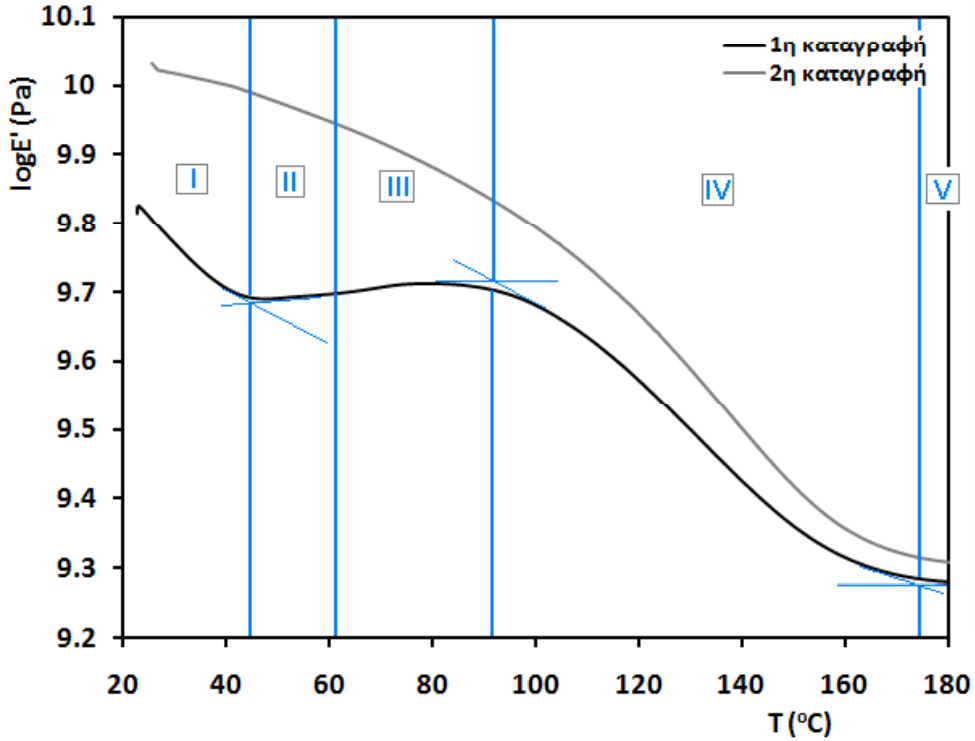


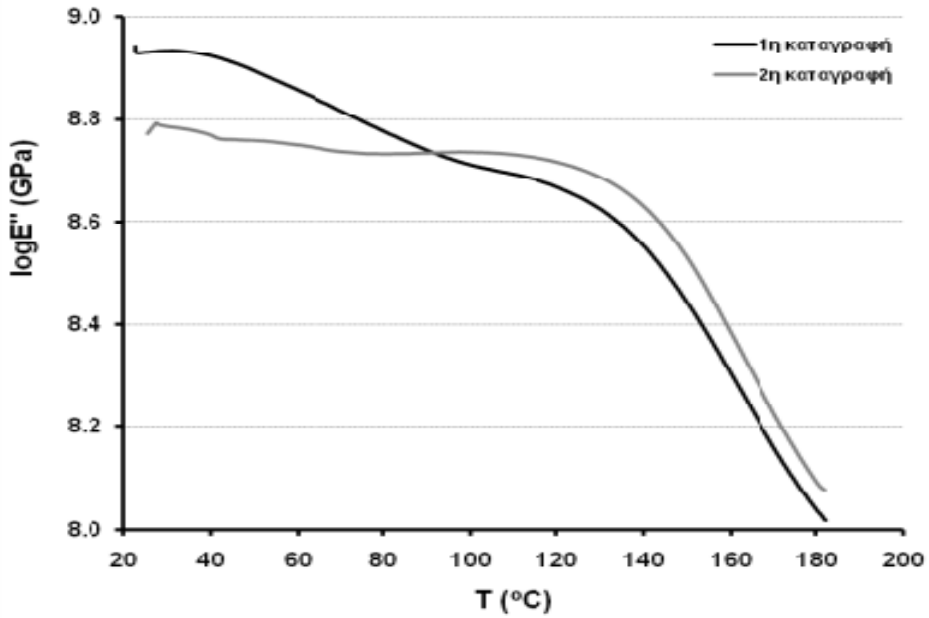


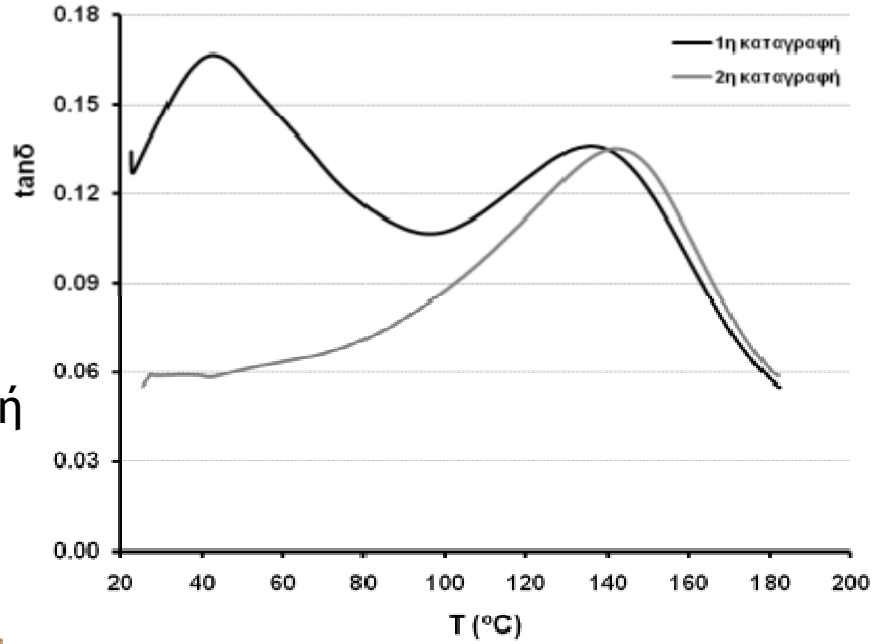
Θερμική αντοχή
Υπόλειμμα πυρόλυσης
Στάδια αποικοδόμησης

Σύνθετο	T_0 (°C)	T_1 (°C)	ΔW_1 (%)	T_2 (°C)	ΔW_2 (%)	T_3 (°C)	ΔW_3(%)	TL_{700} (%)
GR	172	284	1,64	390	10,12	636	2,79	14,70
PR	179	299	6,57	422	10,04	548	2,53	26,50
FSB	177	290	3,53	386	15,39	559	6,38	25,55
TEC	177	304	5,68	395	16,65	516	5,56	29,08
FST	164	316	7,57	394	13,71	514	7,51	29,32

DMTA: Αμέσως Μετά τον Πολυμερισμό



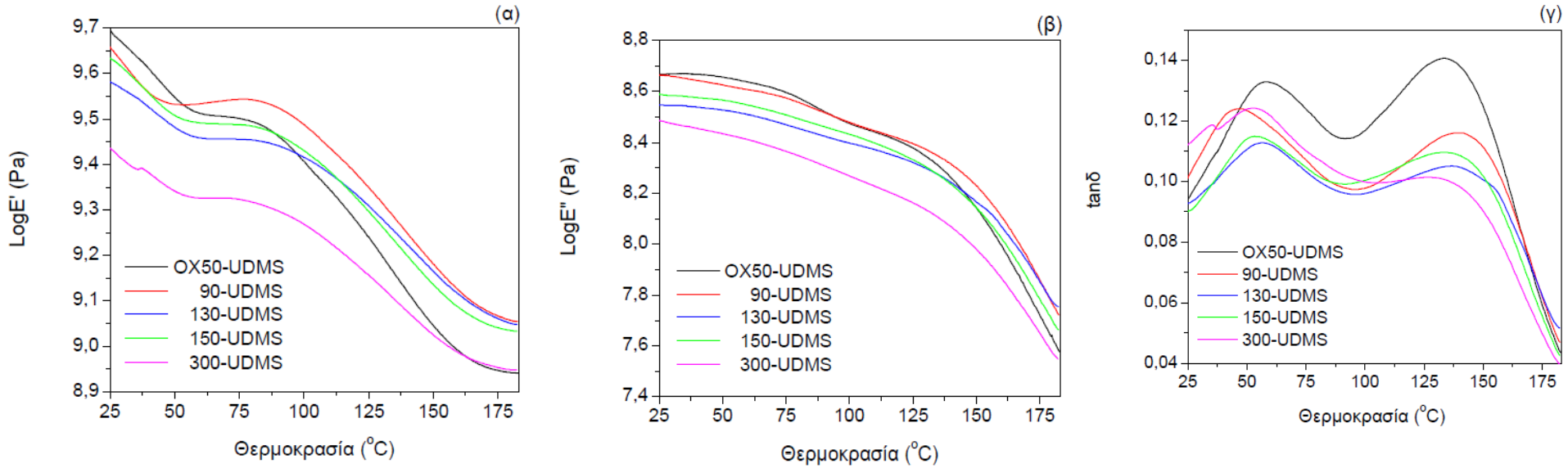




Διαδοχικές καταγραφές δείγματος: μέτρα Ε΄, Ε΄΄ και tanδ

I: υαλώδης κατάσταση
II: πρώτη υαλώδη μετάβαση
III: θερμικός πολυμερισμός κατά την καταγραφή
IV: δεύτερη υαλώδη μετάβαση
V: ελαστομερής περιοχή.

Δυναμική Μηχανική ανάλυση, DMA

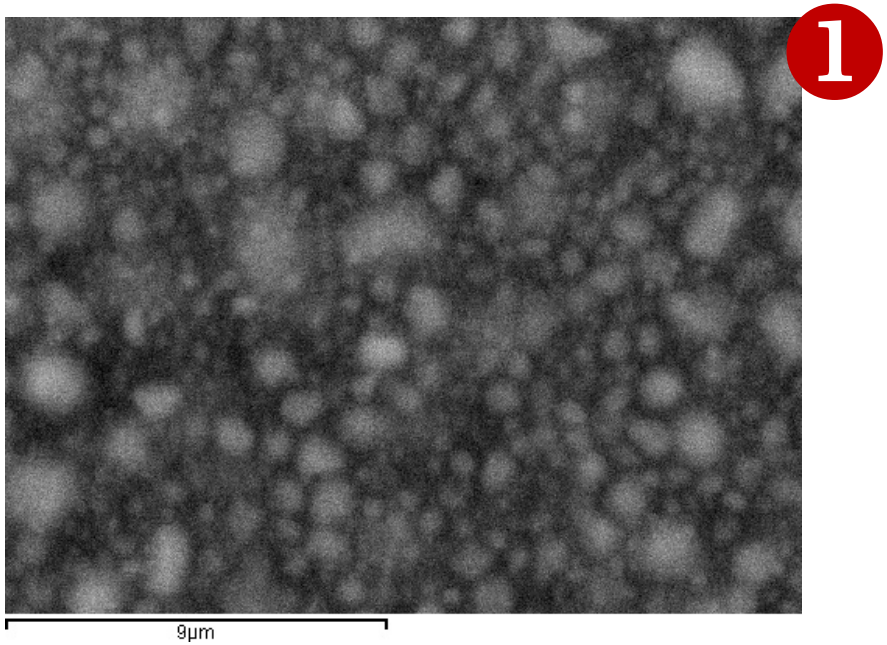


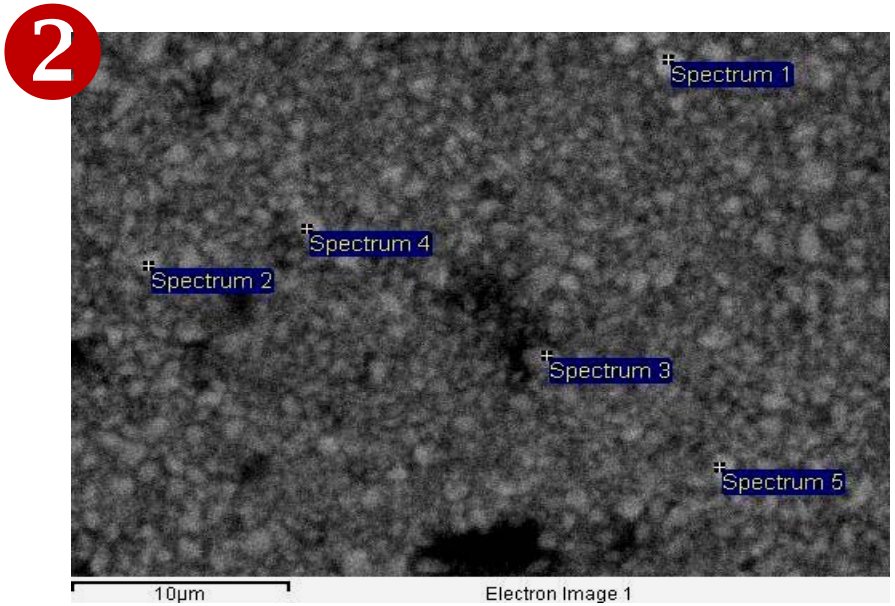
Επίδραση του μεγέθους σωματιδίου του ανόργανου μέσου

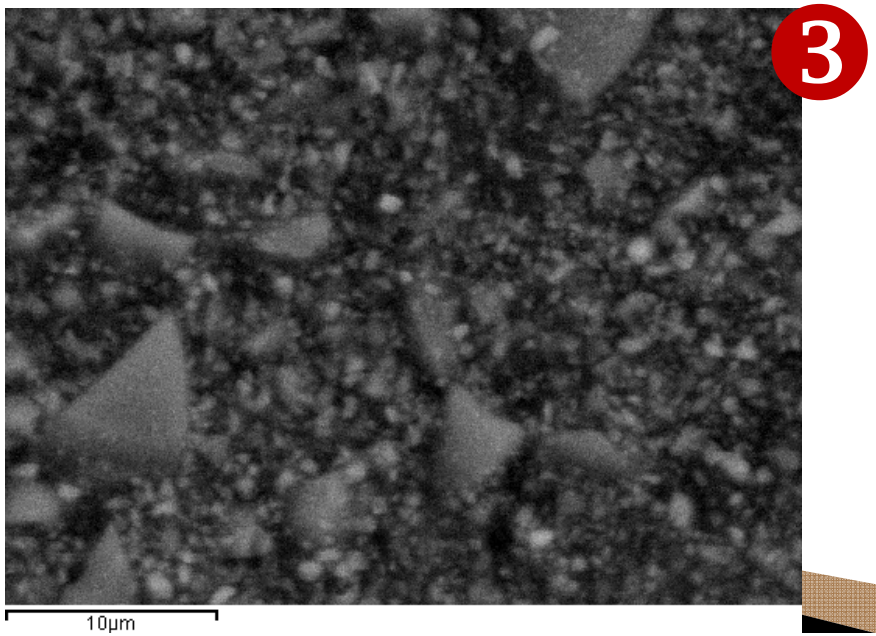
Σύνθετο υλικό	Μέσο μέγεθος κόκκων πληρωτικού υλικού (nm)	T_g (°C)	tanδ (x10^3) στο T_g
OX50-MPS	40	136,3 (0,7)	130 (0)
90-MPS	20	140,0 (0,4)$^{\alpha}$	106 (2)
130-MPS	16	143,6 (0,3)	100 (1)
150-MPS	14	139,9 (0,5)$^{\alpha}$	90 (1)
300-MPS	7	121,1 (0,3)	80 (1)

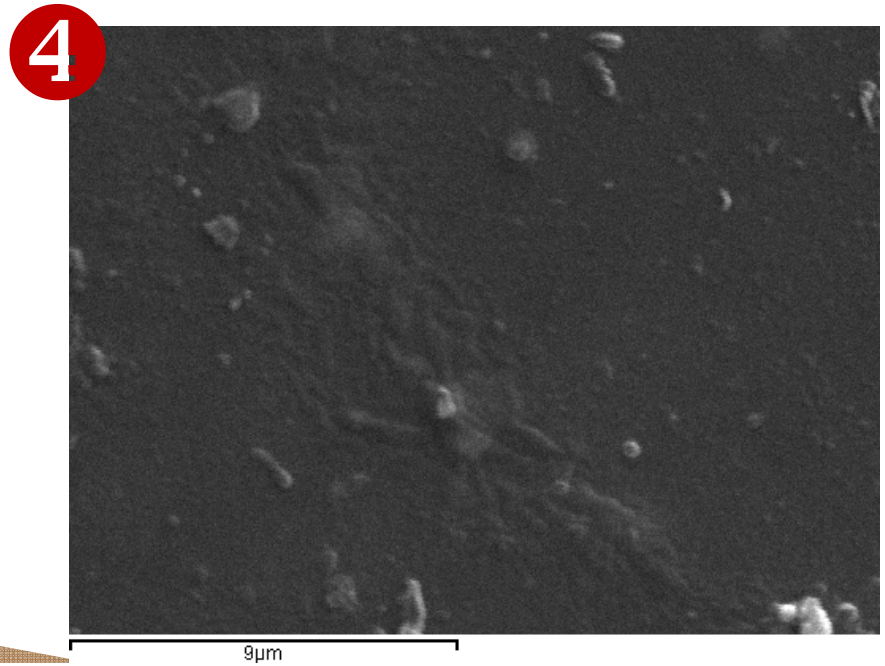
** Τα κοινά μικρά γράμματα που αντιστοιχούν σε μια δεδομένη στήλη, δείχνουν ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών (p≤ 0,05).*

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, SEM

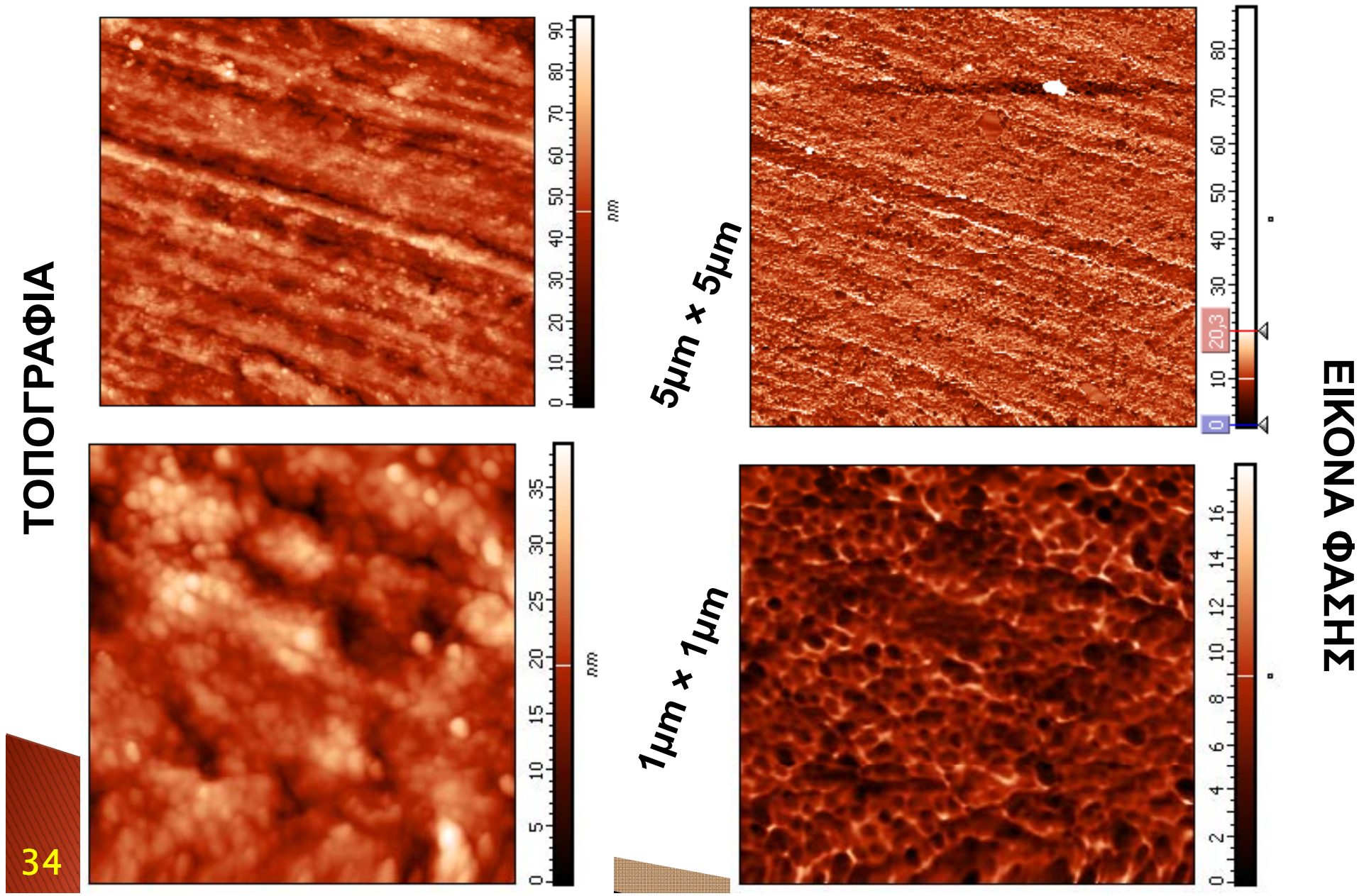








Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης, AFM



Μεθοδολογία: Υγρά Προσομοίωσης των Στοματικών (FSL)

Για τα βιοϋλικά, συχνά εφαρμόζονται **χημικά**, βιοχημικά, θερμικά ή μηχανικά μοντέλα προσομοίωσης. Στόχος κάθε μοντέλου προσομοίωσης είναι η ανίχνευση της λειτουργίας και ανταπόκρισης των υλικών σε συνθήκες παρόμοιες με αυτές στις οποίες θα βρεθούν και θα λειτουργήσουν. Τα υγρά προσομοίωσης των τροφών και στοματικών υγρών προσπαθούν:

- να προσομοιάσουν όσο δυνατόν πλησιέστερα τις συνθήκες στη στοματική κοιλότητα
- να επιταχύνουν την αποικοδόμηση ώστε οι απαντήσεις που θα δώσουν να ικανοποιούν σε βάθος χρόνου για το αν τα υπό δοκιμή υλικά είναι ανθεκτικά στην αποικοδόμηση *in vivo*.

Διάστημα παραμονής:

t=1 day, 7 days,

30 days, 90 days

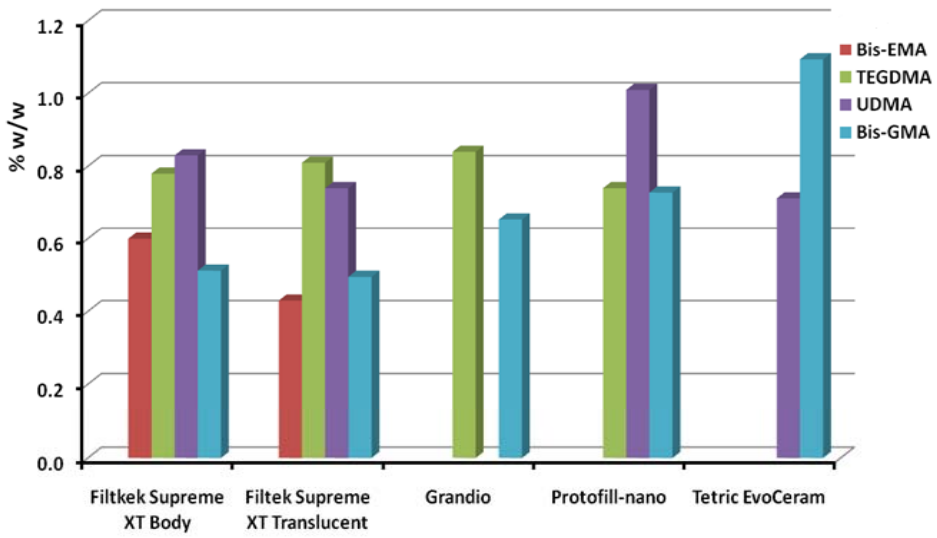
Μέσα γήρανσης

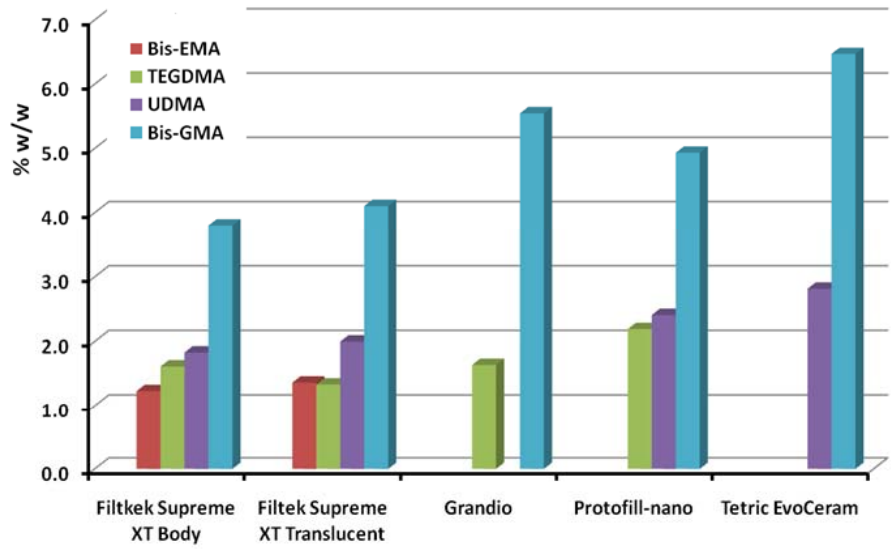
H_2O

75 % v/v EtOH/H_2O

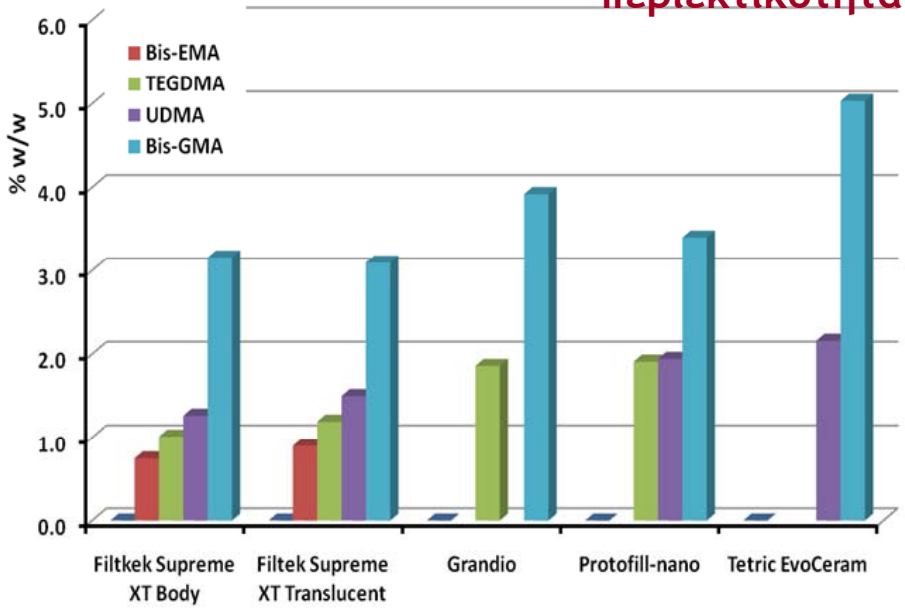
Τεχνητό σάλιο SAGF® medium

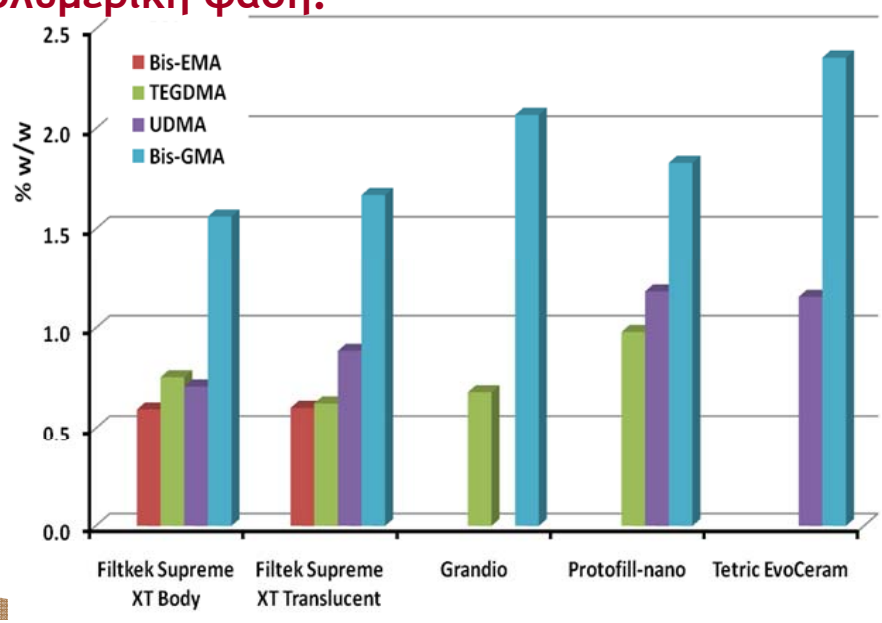
HPLC: Εμβάπτιση σε 75 % v/v EtOH/H_2O (37 ^oC)





Εκχύλιση μονομερών από τα σύνθετα υλικά μετά από 1, 7, 30 και 90 ημέρες εμβάπτισης σε 75 % v/v EtOH/H_2O (37 ^oC). Ποσοστιαία έκφραση ως προς την περιεκτικότητα σε πολυμερική φάση.





Προτεινόμενη βιβλιογραφία *(από έτους 2000 κι εντεύθεν)*

1) Dental Implant Prosthetics - E-Book
2) Craig's Restorative Dental Materials - E-Book
3) Restorative Applications for Dental Pulp Therapy
4) Dental Materials - E-Book: Clinical Applications for Dental Assistantsand dental hygienists
5) Maxillofacial prosthetic materials: A literature review
6) Polymeric biomaterials, revised and expanded
7) Maxillofacial prosthetic materials
8) Recent trends in treatment of periodontitis
9) Research on Orthodontic polymers
10) Comparison between fiber-reinforced polymers and stainless steel orthodontic retainers
11) Dental materials and their selection
12) Advances in polymeric materials for dental applications
13) Polymeric dental materials
14) Cytotoxicity of the dental composite component TEGDMA and selected metabolic by-products in human pulmonary cells
15) Cytotoxic effects of dental resin liquids on primary gingival fibroblasts and periodontal ligament cells in vitro
16) Synthetic Light-Curable Polymeric Materials Provide a Supportive Niche for Dental Pulp Stem Cells
17) Nanodentistry: combining nanostructured materials and stem cells for dental tissue regeneration
18) Removable partial dentures: The clinical need for innovation
19) Acrylic Polymers in Healthcare, chapter2: acrylates in dental applications
20) Biomedical and Dental Applications of Polymers
21) Dental Materials-E-Book: Properties and Manipulation
22) Polymeric Materials in Dentistry