

Poboljšana adhezija akrilnih adheziva sa zubnim tkivom uz dodatak čestica na bazi aluminijum oksida

MARIJA M. VUKSANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Laboratorija za hemijsku dinamiku i

permanently obrazovanje,

Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd

NATAŠA Z. TOMIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

IVANA O. MLADENOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

TAMARA O. PERIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Stomatološki fakultet, Beograd

BOJAN R. GLIGORIJEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

RADMILA M. JANČIĆ HEINEMANN, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 615.46:616.314-74

DOI: 10.5937/tehnika2004429V

Kompozitni materijali na bazi akrilatnih fotopolimerizujućih polimera, (Bis-GMA/TEGDMA) koji predstavljaju matricu i ojačanja koja se mogu odabrati sa ciljem podešavanja svojstava dobijenih kompozita, koriste se u oblasti dentalne tehnologije. Uloga ojačanja je podešavanje mehaničkih svojstava, ali i kontrola skupljanja tokom očvršćavanja. Kao ojačanje odabrane su čestice aluminijum-oksida dopirane gvožđe oksidom (Al_2O_3 Fe), sintetisane korišćenjem sol-gel tehnike. U cilju simuliranja procesa primene adheziva u realnim uslovima korišćena je in vitro tehnika ispitivanja adhezije sintetisanog adheziva pri čemu je kao substrat korišćeno tkivo zuba. Dobile vrednosti adhezije poredene su sa komercijalnim adhezivima koji se koriste u stomatologiji. Kvalitet adhezivnog spoja ocenjen je merenjem mikrotvrdoće primenom različitih opterećenja, pri čemu je procenjen način kako se ostvaruje spoj između filma i podloge. Pokazalo se da je sintetisani adheziv imao višestruko jaču adheziju u poređenju sa standardnim adhezivom korišćenim u stomatologiji (836 %).

Ključne reči: kompozit, adhezija, mikrotvrdoća

1. UVOD

Promene u načinu tretiranja oštećenja na zubima izazvanih karijesom doživela su veliki napredak uvođenjem kompozitnih polimernih ispuna za nastale ozlede tkiva. Kako bi se omogućio optimalan kontakt između zuba i ispune uvedeni su dentalni adhezivi koji su omogućili da se na kontrolisan način poveže tkivo

zuba sa ispunom koja ima mehanički i estetski zadatak. Glavni sastojci stomatoloških akrilatnih sistema su monomeri smole, inicijatori, inhibitori i rastvarači koji svi zajedno omogućavaju kontrolisani proces nanošenja sloja adheziva između zuba i ispune. Stomatološki akrilatni sistemi sadrže tri vrste monomera: umrežavajući, funkcionalni i intermedijarni.

Umrežavajući monomeri grade trodimenzionalne polimerne mreže. Funkcionalni monomeri omogućavaju interakciju akrilatnih sistema sa tkivima zuba. Prelazni monomeri imaju svojstva umreženih i funkcionalnih monomera. Umrežavajući monomeri sadrže najmanje dve metakrilne grupe koje učestvuju u reakcijama umrežavanja. Funkcionalni monomer se sastoji od jedne funkcionalne grupe i obično jedne metakrilne grupe. Kombinovani monomeri sastoje se

Adresa autora: Marija Vuksanović, Univerzitet u Beogradu, Laboratorija za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd, Mike Petrovića Alasa 12-14

e-mail: marija.vuksanovic@vin.bg.ac.rs

Rad primljen: 16.06.2020.

Rad prihvaćen: 15.07.2020.

iz jedne funkcionalne i nekoliko metakrilnih grupa. Centralni deo molekula monomera sadrži tipične alkilne lance, ali može takođe da sadrži i estarske [R₁-CO-OR₂], amidne [R₁-CO-NH-R₂] ili aromatične grupe. Hemijske karakteristike molekula centralnog dela utiču na svojstva kao što su rastvorljivost, mogućnost sorpcije, viskoznost i fleksibilnost. Najčešće korišćeni monomeri za umrežavanje su dimetakrilati: bisfenol A glicidimetatakrilat (Bis-GMA), uretanski dimetakrilat (UDMA) i trietilen-glikol-dimetakrilat (TEGDMA). Udeli ovih monomera unutar zubnih akrilatnih sistema utiču na stepen konverzije, mehanička svojstva kao što su zatezna čvrstoća i modul elastičnosti, kao i na otpornost na biorazgradnju polimera [1].

Najčešće korišćeni funkcionalni monomer 2-hidroksietil-metakrilat (HEMA), monometakrilat, poznat je po svojoj hidrofilnosti koj poboljšava prijanjanje zubnih akrilatnih sistema [1]. Međutim, negativna karakteristika dentalnih akrilatnih sistema koji sadrže HEMA kao funkcionalni i Bis-GMA kao umrežavajući monomer je fazno odvajanje ovih komponenta, posebno izraženo u prisustvu vode [2, 3].

Akrilatni polimeri koriste se u stomatologiji zbog dobre biokompatibilnosti, mogućnosti pripreme različitih oblika i kontrole polimerizacije hemijskim postupkom ili svetlosnom polimerizacijom. Kod tretmana zubne šupljine upotreba svetlosne polimerizacije omogućava brzu i kontrolisanu polimerizaciju što stomatologu u kliničkoj praksi ostavlja dovoljno vremena da formira materijal. Stomatološki adhezivi su danas dobili veliku važnost u stomatološkoj praksi.

Pojedini dentalni akrilatni sistemi sadrže male količine punilaca. Punioci se dodaju radi poboljšanja zatezne čvrstoće, optimizacije viskoznosti adhezione smole i povećanja debljine adhezionog filma na zubnom tkivu. Osnovni punilac u zubnim akrilatnim sistemima, kao i u kompozitnim materijalima, je silicijum-dioksid (SiO₂). ali se takođe koristi i bor-silikat ili litijum-aluminijum-silikat.

Dentalni akrilatni sistemi mogu da sadrže malu količinu punilaca, pri čemu povećana viskoznost materijala može negativno uticati na sposobnost kvašenja površine zubnog tkiva [4].

U okviru ovog rada upoređena su adhezivna svojstva sintetisanog adheziva na bazi fotoplimerizujućih akrilata sa dodatkom čestica aluminijum-oksida dopiranog oksidom železa. Količina ojačanja odabrana je na osnovu prethodnog iskustva [5-9]. Ovako pripremljen adheziv nanet je na pripremljenu površinu zuba kako bi se ispitala adhezija između kompozita i substrata. Adhezivnost kompozitnog adheziva sa 3 mas.% sintetisanih čestica aluminijum oksida dopiranih oksidom železa (Al₂O₃ Fe) upoređena je sa komercijalnim dentalnim adhezivom.

2. EXPERIMENTALNI DEO

Komponente koje su korišćene za pripremu matrice dentalnog adheziva su bisfenol A glicidimetatakrilat (Bis-GMA) 49,5%, trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) 49,5%, kamforhinona (CQ) 0,2% i etil-4-dimetilaminobenzoat (4EDMAB) 0,8%, od proizvođača Sigma - Aldrich. Navedeni odnos komponenti odgovara uobičajenoj recepturi koja se koristi za pripremu pomenutih filmova.

Kao ojačanja u kompozitnom materijalu korišćene su čestice Al₂O₃ koje su sintetisane sol-gel tehnikom iz aluminijum hlorohidrata kao prekursora Al₂O₃ (Lorcon L; Al₂Cl(OH)₅·2,5 H₂O), FeCl₃·6 H₂O i destilovane vode. Gvožđe hlorid je prekursor za dobijanje Fe₂O₃ i dodavan je u malim količinama kako bi se kontrolisala kristalna struktura čestica. Način pripreme čestica opisan je u prethodnom radu i u daljem tekstu su obeležene kao Al₂O₃ Fe [10]. Dobijene čestice su srednjeg prečnika od 0,16 μm i kalcinisane su na 900°C. Kompozitni dentalni adheziv dobijen je dodatkom 3 mas.% Al₂O₃ Fe u matricu na bazi Bis-GMA/TEGDMA.

Kao kontrolni komercijalni adheziv korišćeno je dentin vezujuće sredstvo IV generacije (OptiBond Solo Plus, Kerr, Orange, SAD).

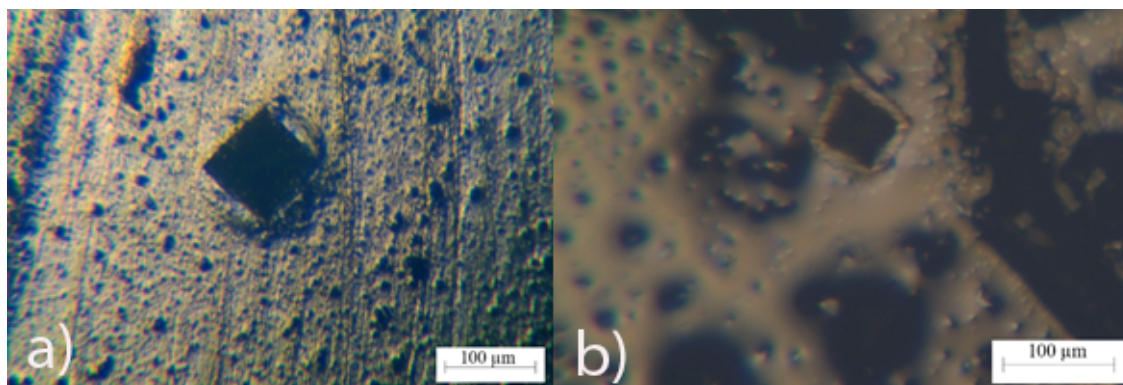
Kao supstrat je korišćen dentin ekstrahovanih stalnih humanih zuba. Krunica zuba je presečena duž aksijalne ose u buko-oralnom i mezio-distalnom smeru pomoću dijamantskog diska pod vodenim hlađenjem (Isomet Low Speed Saw, Buehler, Lake Bluff, IL, SAD). Na taj način su dobijena četiri uzorka dentina koja su zatopljena u blok od poliesterske smole. Podloga je polirana i pripremljena za nanošenje polimernog adheziva nagrizanjem pomoću 37% ortofosforne kiseline (Gel Etchant, Kerr) u toku 15 sekundi. Komercijalni i kompozitni dentalni adheziv na bazi Bis-GMA/TEGDMA naneti su na površinu zuba kako bi se ispitala njihova adhezija na površini zubnog tkiva. Adhezivi se polimerizuju plavom svetlošću (LED.H, Guilin Woodpecker Medical Instrument Co., Kina). Komercijalni adheziv je polimerizovan tokom 20 s, a kompozitni uzorci tokom 3 min kako bi se osigurala potpuna polimerizacija [13].

Tvrdoća uzoraka merena je na mikro Vickers-ovoj mašini sa različitim opterećenjima (100, 300 i 500 gf) tokom 25 s, pri čemu su za svako merenje napravljena tri otiska [11]. Slike otisaka snimljene su na optičkom mikroskopu i korišćene su za merenje dužina dijagonala otisaka pomoću programa Image-Pro Plus za svaki otisak a onda je izračunata srednja vrednost [12]. Za procenu jačine adhezije korišćen je C-G model (model Chen-Gao) gde su vrednosti srednjeg prečnika dijagonale i kompozitne tvrdoće uneti kao ulazne veličine u program MATLAB. U programu je izvršena

korelacija kompozitne tvrdoće i dubine indentacije. Detaljni opis modela dat je u radu [13].

3. REZULTATI

Slike tipičnih otisaka dobijenih na testeru mikro tvrdoće poVickersu prikazane na slici 1 pokazuju da je



Slika 1 - Mikrografija otiska nakon merenja mikro tvrdoće po Vickersu za kompozit: a) komercijalni adheziv Bis-GMA/TEGDMA b) kompozitni adheziv Bis-GMA/TEGDMA sa 3 mas.% Al_2O_3 Fe

Mikro tvrdoća je merena korišćenjem različitih opterećenja kako bi se omogućila procena parametra adhezije b . Parametar, b , je odnos poluprečnika plastične zone pod udubljenjem i dubinom uvlačenja, $b = r/h$, a menja se u zavisnosti od kombinacije filma i podloge i adhezije između njih.

Mikro tvrdoća je merena pomoću tri opterećenja za komercijalni adheziv kao i za kompozitni adheziv. Tabela 1 prikazuje rezultate tih merenja.

Tabela 1. Eksperimentalni podaci za merenje parametara adhezije b za komercijalni adheziv na bazi Bis-GMA/TEGDMA

Sila (gf)	t (µm)	d (µm)	t/d	Hs	Hc	dH
100	60	70,46	0,85	0,74	0,25	0,49
300	60	138,59	0,43	0,74	0,37	0,38
500	60	196,19	0,31	0,74	0,46	0,28

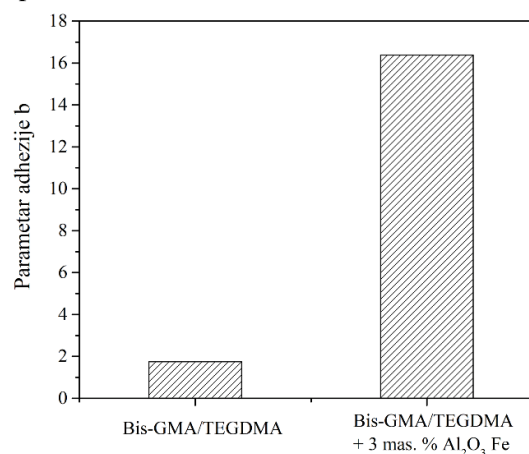
t – debljina filma, d – srednja vrednost dijagonala otiska, Hs – je tvrdoća supstrata, Hc – kompozitna tvrdoća, dH – razlika Hs i Hc

Navedeni parametri omogućavaju izračunavanje parametra adhezije b čiji su rezultati dati na slici 2. Parametar adhezije za kontrolni komercijalni dentalni adheziv iznosio je 1,75. Za sintetisani kompozitni adheziv parametri su dati u tabeli 2, a odgovarajući parametar b jednak je 16,38. Ovi rezultati ukazuju na 836% puta veću adheziju sintetizovanog adheziva na tkivo zuba u odnosu na komercijalni dentalni adheziv. Rezultati iz literature ukazuju na to da se adhezioni parametar b povećava 296% sa dodatkom 3 mas.% Al_2O_3 Fe u odnosu na čistu Bis-GMA/TEGDMA maticu na podlozi od mesinga [13]. Značajno povećanje adhezionog parametra b na zubnom tkivu može značiti

veća vrednost mikrotvrdoće (manji otisak) dobijena kod sintetisanog uzorka sa Al_2O_3 Fe česticama kao ojačanjem. Poboljšana tvrdoća dobijenog kompozita obično je praćena povećanjem otpornosti na habanje, rezanje i grebanje koji povećavaju primenljivost kompozita [14–16].

bolju kompatibilnost i adheziju sa zubnim tkivom nego sa mesingom.

Rezultati ovog istraživanja ukazuju na značajan potencijal korišćenja čestica Al_2O_3 Fe za primenu u dentalnim adhezivima i njihov potencijal za komercijalnu primenu.



Slika 2 - Parametar adhezije b na zubnom tkivu za testirane dentalne adhezive

Tabela 2. Eksperimentalni podaci merenje parametara adhezije b za kompozitni adheziv na bazi Bis-GMA/TEGDMA sa 3 mas.% Al_2O_3 Fe

Sila (gf)	t (µm)	d (µm)	t/d	Hs	Hc	dH
100	120	117,19	1,02	0,74	0,13	0,61
300	120	162,62	0,74	0,74	0,21	0,54
500	120	196,19	0,61	0,74	0,24	0,51

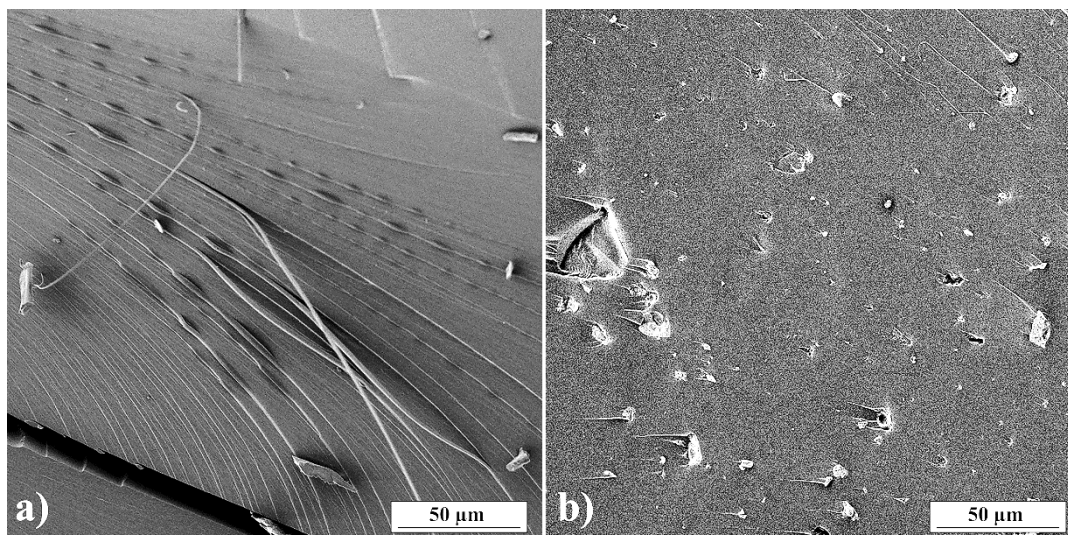
Mikrostruktura poprečnog preseka korišćenih adheziva su predstavljene na slici 3. Na slici 3a) se može videti da komercijalni adheziv pokazuje uniformnu mikrostrukturu bez izdvajanja faza. Ovakva

mikrostruktura omogućava lako i brzo prodiranje materijala u tkivo zuba i uspostavljanje bolje mehaničke veze.

Mikrostruktura kompozitnog adheziva sa sintetičkim česticama, Bis-GMA/TEGDMA+3 mas. % Al_2O_3 Fe, jasno ukazuje na prisustvo čestica i njihov uniforman raspored u masi adheziva. Korišćene čestice

kompozitnog adheziva, Al_2O_3 Fe, uspostavljaju vodonične veze kada dođu u kontakt sa strukturom zubnog tkiva i dodatno ojačavaju adheziju.

Dobijeni rezultati ovog istraživanja ukazuju na to da struktura Al_2O_3 Fe čestica ima izrazito pozitivan efekat na adheziju i kompatibilnost sa polimernom matricom na bazi Bis-GMA/TEGDMA.



Slika 3 – SEM slike poprečnih preseka korišćenih polimerizovanih adheziva: a) komercijalni, b) Bis-GMA/TEGDMA+3 mas.% Al_2O_3 Fe

3. ZAKLJUČAK

Ojačanja na bazi čestica aluminijum-oksida dopiranih gvožđe-oksidom (Al_2O_3 Fe) korišćena su u kompozitnom filmu sa matricom na bazi BisGMA/TEGDMA da bi se postigla poboljšana mehanička svojstva kompozitnog adheziva. Sintetisani adheziv sa 3 mas. % Al_2O_3 Fe čestica upoređen je sa komercijalnim dentalnim adhezivom merenjem mikrotvrdoće za procenu parametra adhezije.

Ispitivanje adhezije pomoću modela za procenu adhezije pokazalo je da je vrednost parametra *b* kompozitnog adheziva na bazi BisGMA/TEGDMA ojačanog česticama aluminijum-oksida dopiranih gvožđe-oksidom 8,36 puta veća od vrednosti komercijalnog dentalnog adheziva što pokazuje potencijal ovog ojačanja za upotrebu u sintezi novih adheziva.

4. ZAHVALNICA

Istraživanje je finansirano od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Contract No. 451-03-68/2020-14/200135).

LITERATURA

[1] Van Landuyt K. L, Snauwaert J, De Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, et al. Systematic review of the chemical composition of contemporary

dental adhesives. *Biomaterials* Vol.28 pp. 3757-3785, 2007.

[2] Spencer P, Wang Y, Adhesive phase separation at the dentin interface under wet bonding conditions. *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol.62 pp. 447-456, 2002.

[3] Ye Q, Wang Y, Spencer P, Nanophase separation of polymers exposed to simulated bonding conditions. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Vol.88 No.2 pp. 339-482, 2009.

[4] Ashbee K. H, *Fundamental Principles of Fiber Reinforced Composites*, 2nd edition, Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, 1993.

[5] Alzarrug F. A, Dimitrijević M. M, Jančić Heinemann RM, Radojević V, Stojanović DB, Uskoković PS, et al. The use of different alumina fillers for improvement of the mechanical properties of hybrid PMMA composites. *Materials and Design*, Vol.86 pp. 575–581, 2015.

[6] Soo-Ling B, Abdullah M. A. A, Mazidah M, Soo-Tueen B, Tin SL, Hui D, et al. Characterization of silylated modified clay nanoparticles and its functionality in PMMA. *Composites Part B*, Vol.110 pp. 83–95, 2017.

- [7] Sadej M, Andrzejewska E. Silica/aluminum oxide hybrid as a filler for photocurable composites. *Progress in Organic Coatings* Vol 94 pp. 1–8, 2016.
- [8] Randolph L. D, Palind W. M, Leloupa G, Leprincea J. G, Filler characteristics of modern dental resin composites and their influence on physico-mechanical properties. *Dental Materials*, Vol.32 pp. 1586–1599, 2016.
- [9] Ben Hassan S. A, Dimitrijevic M. M, Kojovic A. M, Stojanovic D. B, Obradovic-Djuricic K, et al. The effect of the size and shape of alumina nanofillers on the mechanical behavior of PMMA matrix composites. *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 79 pp. 1295–1307, 2014.
- [10] Lazouzi G, Vuksanović M. M, Tomić N. Z, Mitrić M, Petrović M, Radojević V, Jančić Heinemann R, Optimized preparation of alumina based fillers for tuning composite properties, *Ceramics International*, Vol. 44 No.7 pp. 7442-7449, 2018.
- [11] Iost A, Bigot R, Hardness of coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 80, pp. 117–120, 1996.
- [12] Tomić N. Z, Međo B.I, Stojanović D. B, Radojević V. J, Rakin M. P, Jančić-Heinemann R. M, et al. A rapid test to measure adhesion between optical fibers and ethylene–vinyl acetate copolymer (EVA). *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol.68 pp. 341–50, 2016.
- [13] Ahmed A. Algellai, Nataša Tomić, Marija M. Vuksanović, Marina Dojčinović, Tatjana Volkov Husović, Vesna Radojević, Radmila Jančić Heinemann, Adhesion testing of composites based on Bis-GMA/TEGDMA monomers reinforced with alumina based fillers on brass substrate, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 140, pp. 164–173, 2018.
- [14] Brostow W, Hagg Lobland H. E, Hnatchuk N, Perez J. M, Improvement of scratch and wear resistance of polymers by fillers including nanofillers. *Nanomaterials-Basel*, Vol.7 No.3 pp. 66, 2017.
- [15] Arsecularatne J. A, Chung N. R, Hoffman M, An in vitro study of the wear behaviour of dental composites. *Biosurface and Biotribology*, Vol.2 pp.102–113, 2016.
- [16] Ching Yern C, Syamimie N, Effect of nanosilica filled polyurethane composite coating on polypropylene substrate. *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2013 pp. 1–8, 2013

SUMMARY

ENHANCED ADHESION OF ACRYLIC ADHESIVES WITH DENTAL TISSUE WITH THE ADDITION OF ALUMINUM OXIDE BASED PARTICLES

Composite materials based on acrylate UV-cured polymers (Bis-GMA/TEGDMA) as a matrix and reinforcements that can be selected in order to adjust the properties of the obtained composite are used in the field of dental technology. The role of reinforcement is to adjust the mechanical properties, but also to control the shrinkage during curing. As reinforcement, alumina particles doped with iron oxide (Al_2O_3 Fe) synthesized using the sol-gel technique were selected. In order to simulate the process of adhesive application in real conditions, in vitro testing technique and adhesion properties of synthesized adhesive were used, where tooth tissue was used as a substrate. Comparison with standard adhesives used in dentistry was used to compare adhesion. The quality of the adhesive joint was evaluated using the microhardness testing method using different loads where it is estimated how the adhesive makes a connection with the substrate. It was shown that the synthesized adhesive showed significantly enhanced adhesion compared to the standard adhesive used in dentistry (836%).

Key words: composite, adhesion, microhardness