

Ispitivanje prijanjanja fotopolimerizujućih akrilata ojačanih česticama MgAl-LDH@SiO₂ na stomatološkoj hromiranoj leguri i na staklu

MARIJA M. VUKSANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd

IVANA O. MLADENOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

ŽELJKO M. RADOVANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

PREDRAG M. ŽIVKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

ANDRIJA B. SAVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd

ALEKSANDAR D. MARINKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

RADMILA M. JANČIĆ HEINEMANN, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 615.461:616.314-77

DOI: 10.5937/tehnika2401009V

Polimerne smole na bazi akrilata dobijene iz Bis-GMA (Bisfenol A glicidmetakrilat), koji je pogodan za fotopolimerizaciju, koriste se u stomatologiji za različite namene zbog lakoće nanošenja i mogućnosti da se utiče na njihova svojstva dodavanjem ojačanja različitog oblika i hemijskog sastava. Sintetisano je ojačanje u formi čestica na bazi dvostrukih slojevitih hidroksida magnezijuma i aluminijuma (MgAl-LDH- Layered Double Hidroxides) nataloženih na silicijum dioksidu dobijenom iz ljuski pirinča. Kao podloge korišćene su metalna legura na bazi hroma i molibdena za primenu u stomatologiji i staklo u formi podloga za mikroskopske preparate. Adhezivna svojstva kompozita su bitna sa aspekta njihove primene. Adhezivna svojstva materijala su određena na osnovu merenja mikrotvrdoće kompozita i to primenom različitih opterećenja kako bi se procenio parametar adhezije koji pokazuje uticaj prevlake na podlogu. Upoređeno je kako se vezuje čista matrica od fotopolimerizujućeg akrilata sa podlogom od stomatološke legure sa vezivanjem za staklenu podlogu. Potom je upoređeno kako se vezuju kompozitni materijali na obe podloge. Adhezija je određena i na osnovu promene ugla kvašenja između kompozita i rezultati su upoređeni sa rezultatima mikroindentacije. Pokazalo se da dodatak kompozitnih čestica kao ojačanja u matricu od akrilata povećava adhezivna svojstva kompozita u odnosu na čistu matricu i da se ostvaruje bolja adhezija između kompozita i metalne podloge nego između kompozita i staklene podloge.

Ključne reči: kompozitni film, adhezija, analiza slike, mikrotvrdoća, ugao kvašenja

1. UVOD

Stomatološke kompozitne smole izazvale su revoluciju u rekonstruktivnoj stomatologiji zbog mogu-

ćnosti da se podešavaju mehanička svojstva materijala, da se njihovo vezivanje kontroliše upotrebom svetlosti i da se ova polimerizacija odvija relativno brzo i sa malim ostatkom monomera [1]. Ovakva svojstva poseduje i GMA (Bisfenol A glicidmetakrilat) koji se u kombinaciji sa drugim akrilatnim komponentama koje imaju manju viskoznost, na primer TEGDMA (trietilen glikol dimetakrilat) i EDGMA (etilen glicerol dimetakrilat), koristi kao matrica u izradi kompozita [2, 3]. Polimerizacija se kontroliše dodatkom inicijatora/katalizatora kao i načinom osvetljavanja

Adresa autora: Marija Vuksanović, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd, Mike Alasa 12-14

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

Rad primljen: 04.12.2023.

Rad prihvaćen: 23.01.2024.

materijala. Izbor monomera utiče na svojstva kompozita i način izvođenja polimerizacije [4].

Osnovno svojstvo kompozitnih materijala je da se njihove performanse mogu podešavati izborom komponenata koje ih čine. Svojstva kompozitnog materijala zavise od udela ojačanja, oblika i kristalne strukture ojačanja, tipa matrice, i u velikoj meri od disperzije ojačanja u matrici [5, 6]. Pravilo mešanja pokazuje da se svojstva kao što su modul elastičnosti, koeficijent toplotnog širenja ili gustina menjaju u zavisnosti od udela ojačanja proporcionalno udelu ojačanja za mikročestice koje se koriste.

Dodavanje nanoojačanja u materijal postiže veoma velika poboljšanja svojstava sa veoma malim dodatkom čestica pa se tako dešava da dodatak od manje od 3% ojačanja u formi nanočestica povećava vrednost modula elastičnosti i do 60% u odnosu na čistu matricu [7]. Za kompozitne materijale u stomatologiji veoma je značajno kako se menja tvrdoća materijala sa dodavanjem ojačanja u formi čestica zbog postizanja kompatibilnosti sa tkivom zuba od koga ispuna ne treba mnogo da se razlikuje, takođe od značaja je i kako će se ponašati materijal pri stalnom opterećenju površine što se može simulirati ispitivanjem površine kompozita izloženog kavitaciji [8]. Osim promene mehaničkih i adhezivnih svojstava dodatak čestica može da smanji skupljanje pri polimerizaciji što je veoma značajno kako bi se izbeglo odvajanje ispuna od tkiva zuba pri polimerizaciji ispune [9].

Procena adhezije kontaktnih površina može se izvršiti posredstvom ugla kvašenja, kao parametra kojim se ocenjuje kompatibilnost različitih površina [10-12]. Ukoliko je ugao kvašenja manji pretpostavka je da je i međupovršinski napon manji i da je zbog toga obezbeđena bolja kompatibilnost sa podlogom a samim tim i bolje prijanjanje. [13].

Cilj rada bio je da se proceni jačina adhezije između fotopolimerizujućih kompozitnih filmova i dve različite podloge, metalne pločice i stakla. Kao ojačanje korišćene su MgAl-LDH@SiO₂ čestice. Procena adhezije je izvršena na osnovu vrednosti mikrotvrdoće i ugla kvašenja. Mikrotvrdoća kompozitnog filma je određena metodom po Vikersu, a procena adhezije je urađena prema C-G modelu (Chen Gao model) [14].

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Polimerna matrica se sastoji od dve fotopolimerizujuće komponente BisGMA (Bisfenol A glicidmetakrilat) sa udelom od 49,5 mas. %, TEGDMA (trietilen glikol dimetakrilat) 49,5 mas. i dodatkom CQ (Kamforhinon) 0,2 mas. % i 4EDMAB (etil-4-dimetilaminobenzoat), 0,8 mas. %, proizvođača Sigma – Aldrich koji predstavljaju inicijator i katalizator.

Sintetisane su čestice MgAl-LDH@SiO₂ (molarni odnos Mg:Al = 3:1) iz vodenih rastvora u atmosferskim uslovima metodom koprecipitacije korišćenjem MgCl₂·4H₂O (0,015 mol) i Al₂(OH)₅Cl·2,5 H₂O (0,005 mol) kao prekursora. Taloženje je indukovano 1M rastvorom NaOH sve dok pH vrednost nije dostigla 11. Silicijum dioksid je dobijen iz ljuske pirinča [15]. Maseni odnos silicijum dioksid:LDH (slojeviti dvoslojni hidroksid) bio je 1:1. Čestice silicijum dioksida su inertne na koprecipitaciju i cilj je bio da se na površini tih čestica formira sloj MgAl-LDH.

Nakon 24 sata disperzija je centrifugirana na 6000 o·min⁻¹ tokom 10 minuta. Čestice su isprane vodom sve dok pH rastvora nije bio neutralan. Čvrsta supstanca je sušena 24 sata na 80°C da bi se dobile MgAl-LDH@SiO₂ čestice.

Polimerni film samo od akrilatne matrice upoređen je sa filmom kome je dodato 3 mas. % MgAl-LDH@SiO₂ čestica. Kao metalna podloga, supstrat, korišćeni su hromirana pločica i staklo. Mikrotvrdoća metalne pločice iznosila je 1,67 GPa, dok je mikrotvrdoća mikroskopskog stakla iznosila 4,08 MPa. Na ploču od metala stavlja se tanki polimerni film i poredi se sa kompozitnim filmom sa dodatkom inicijalizatora i katalizatora koji pod dejstvom UV svetlosti polimerizuju. Izlaganje UV zračenju traje tri minuta sa ciljem da se postigne polimerizacija filma.

Morfologija MgAl-LDH@SiO₂ čestica ispitana je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (FE-SEM), MIRA3 TESCAN, koji radi na 20 kV. Za ispitivanje mikrotvrdoće po Vikersu korišćen je uređaj Leitz, Kleinharteprefer DURIMETI, sa standardnom piramidom sa dijamantskim utiskivačem sa uglom između naspramnih stranica od 136° [16]. Mikrotvrdoća kompozitnih filmova sa MgAl-LDH@SiO₂ česticama ispitivana je sa različitim tegovima različitih masa (15, 25, 50, 100, 300 i 500 g) tokom 25 s, i za svako opterećenje bilo je primenjeno na po tri mesta međusobno udaljena najmanje 0,5 mm prema standardu ASTM E384-16 [17]. Otisci su slikani na optičkom mikroskopu (Carl Zeiss – Jena, NU2), a dijagonale su merene u softveru alatima za analizu slike. Srednja vrednost dijagonala korišćena je za izračunavanje kompozitne tvrdoće, *H_c*, prema jednačini (1):

$$VHN = 2 \cos \frac{22^\circ P}{d^2} = \frac{1.8544P}{d^2} \quad (1)$$

gde je *P* (kgf) masa teha i *d* (mm) je dijagonala otiska [18].

Postoji model koji se koristi za procenu adhezije koji je zasnovan na promenama uočenim pri različitim merenjima tvrdoće sa različitim opterećenjima koji su formulisali Chen-Gao i koji je korišćen u ovom radu i dalje se naziva C-G model. Usrednjene vrednosti

dijagonala i kompozitne tvrdoće su ulazne e vrednosti za veličine u program MATLAB da bi se kompozitna tvrdoća povezala sa dubinom indentacije, h , po modelu prikazanom jednačinom (2):

$$H_c = A + B \frac{1}{D} + C \frac{1}{D^{m+1}} \quad (2)$$

gde su parametri koji su korišćeni u fitovanju označeni sa A , B , C .

Tvrdoća filma, data je jednačinom:

$$H_f = A \pm \sqrt{\frac{[m|B|/(m+1)]^{m+1}}{m|C|}} \quad (3)$$

gde se predznak + koristi ako je $H_f > H_s$, za tvrde prevlake a predznak – za meke prevlake. Odnos radijusa plastične zone ispod indentera i dubine indentacije jeste parametar b , $b = r/h$, zavisao od svojstava prevlake i substrata

U jednačini 2, za parametar m , prema literaturi [19], uzeta je vrednost od 1,8 jer je ona karakteristična za kombinaciju mekih filmova na tvrdj podlozi.

Kritična redukciona debljina je izračunata prema jed. (4) [20]:

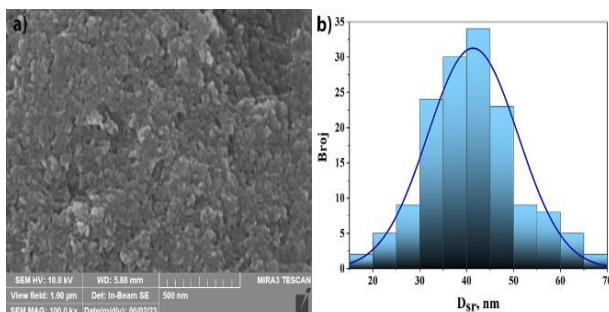
$$\Delta H = \left[\frac{7 \cdot (m+1) \cdot (H_s - H_f)}{m \cdot b} \right] \cdot \frac{t}{d} \quad (4)$$

Vrednost H_s , H_c i d se dobijaju iz ekpreimentalnog merenja, H_f se određuje poređenjem modelovanih i eksperimentalnih podataka za H_c sa h/t , $m = 1.8$. Debljina filma je označena sa t .

Vrednost parametra b dobija se iz nagiba dijagrama zavisnosti $\Delta H = f(t/d)$ i fitom po jednačini 3.

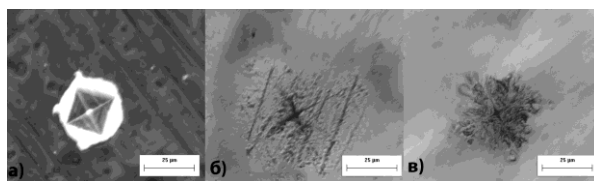
3. REZULTATI

Oblici i veličine prečnika čestica MgAl-LDH@SiO₂ ispitane su korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa (slika 1a). Raspodela prečnika čestica je određena analizom slike i dobijeno je da većina čestica ima prečnik oko 45 nm dok su ostale čestice imale prečnik ispod 100 nm (slika 1b) [21].



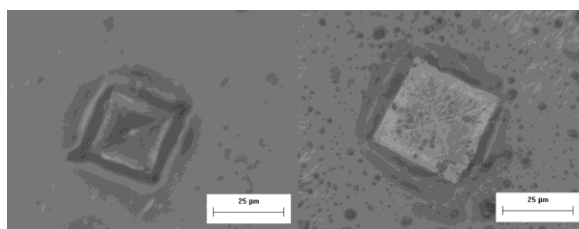
Slika 1 - a) SEM slika MgAl-LDH@SiO₂ čestica, b) raspodela prečnika čestica

Izgled otisaka uzorka na metalnoj podlozi prikazani su na slici 2.



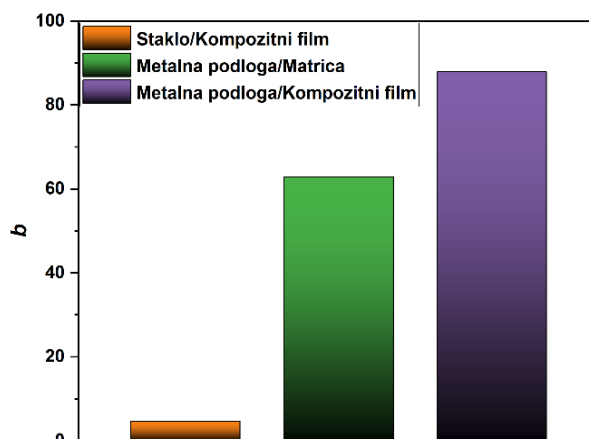
Slika 2 – Otisci na metalnoj podlozi a) supstrat, b) matrica i c) kompozitni film sa 3 mas. % MgAl-LDH@SiO₂ čestica.

Procena adhezije kompozitnog filma na metalnoj podlozi u odnosu na adheziju na staklenoj podlozi izvršena je na osnovu ugla kvašenja, kao što pokazuje slika 6.

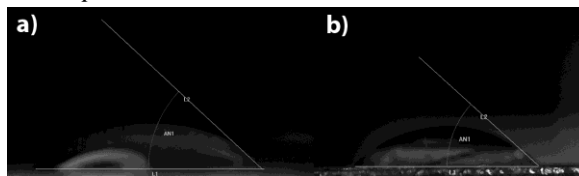


Slika 3 - Otisci na staklenoj podlozi a) supstrat, b) kompozitni film sa 3 mas. % MgAl-LDH@SiO₂ čestica.

Slika 4 pokazuje vrednosti parametra b za polimernu prevlaku i za kompozitnu prevlaku na različitim podlogama. Kompozitna prevlaka sadrži 3 mas. % MgAl-LDH@SiO₂ čestica.



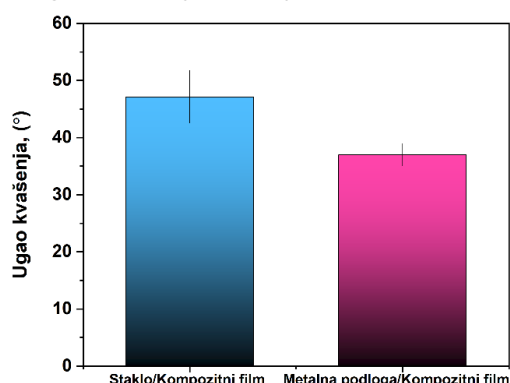
Slika 4 – Parametar adhezije b na metalnoj i staklenoj podlozi za testirane adhezive



Slika 5 – Ugao kvašenja za uzorke: a) na staklenoj podlozi, b) na metalnoj pločici sa kompozitnim filmom

Ugao kvašenja za kompozitne filmove sa MgAl-LDH@SiO₂ česticama je manji kod filmova koji su nanoseni na metalnu pločicu u odnosu na staklo. Niža

vrednost kontaknog ugla omogućava dobro kvašenje, tj. film se uliva u brazde i pukotine na površini metala što omogućava i bolju adheziju.



Slika 6 - Ugao kvašenja za kompozitni film na dve podloge: a) staklo i b) metalna podloga

4. ZAKLJUČAK

Pripremljeni su kompozitni filmovi sa dodatkom 3 mas. % MgAl-LDH@SiO₂ čestica na bazi BisGMA/TEGDMA. Izvršena je procena adhezije, preko parametra *b*, ovih filmova na dve različite podloge (metalna pločica i staklo). Kompozitni film je pokazao bolju adheziju na metalnoj pločici u odnosu na staklenu pločicu. Bolja adhezija kompozitnih filmova na metalnoj pločici potvrđena je i na osnovu ugla kvašenja.

5. ZAHVALNICA

Ovo istraživanje finansira Ministarstvo nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (Ugovori br: 451-03-47/2023-01/200017, 451-03-47/2023-01/200026, 451-03-47/2023-01/200135).

LITERATURA

- [1] Hongquan Zhang, Brian W. Darvell, Mechanical Properties of hydroxyapatite whisker-reinforced bis-GMA-based resin composites, *Dental Materials*, Vol. 28, pp. 824-830, 2012.
- [2] N.Z. Tomić, A. A. Algellai, M. M. Vuksanović, D. D. Trifunović, S. B. Dimitrijević, K. D. Obradović-Đuričić, R. Jančić Heinemann, Ispitivanje adhezije polimernih kompozitnih filmova na bazi bis-GMA/TEGDMA na različitim metalnim podlogama, *Tehnika*, Vol.73 No.2, pp. 218-222, 2018.
- [3] Erik Asmussen, Anne Peutzfeldt, Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites, *Dental Materials*, Vol. 14, pp. 51-56, 1998.
- [4] C Poggio, M Lombardini, S Gaviati, M Chiesa, Evaluation of Vickers hardness and depth of cure of six composite resins photo-activated with different polymerization modes, *Journal of Conservative Dentistry*, Vol. 15, pp. 237-241, 2012.

- [5] G. Lazouzi, M. M. Vuksanović, N. Z. Tomić, M. Mitrić, M. Petrović, V.Radojević, R. Jančić Heinemann, Optimized preparation of alumina based fillers for tuning composite properties, *Ceramics International*, Vol.44 No.7, pp. 7442-7449, 2018.
- [6] F. A. Alzarrug, M. M. Dimitrijević, R. M. Jančić Heinemann, V. Radojević, D.B: Stojanović, P.S. Uskoković, R. Aleksić, The use of different alumina fillers for improvement of the mechanical properties of hybrid PMMA composites, *Materials & Design*, Vol.86 No.5, pp. 575-581, 2015.
- [7] G. A. Lazouzi, M. M. Vuksanović, N. Tomić, M. Petrović, P. Spasojević, V.Radojević, R. Jančić Heinemann, Dimethyl itaconate modified PMMA – alumina fillers composites with improved mechanical properties, *Polymer Composites*, Vol. 40, pp. 1691-1701, 2019.
- [8] M. M. Vuksanović, M. Gajić-Kvašček, T. Volkov Husović, R. Jančić Heinemann, Advanced damage resistance monitoring procedure on the composite materials' surface-exposed to cavitation testing, *Wear*, Vol. 474-475, pp. 203877, 2021.
- [9] 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.
- [10] Aleksandra Sklodowaka, Marek Wozniak and Renata Matlakowska, The method of contact angle measurements and estimation of work of adhesion in bioleaching of metals, *Biological Procedures Online*, Vol. 1, pp. 114-121, 1999.
- [11] D. E. Packham, Work of adhesion: contact angles and contact mechanics, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 16, pp. 121-1282, 1996.
- [12] Randy Doyle Hazlett. Fractal applications: Wettability and contact angle, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 137, pp. 527-533, 1990.
- [13] A. Chiche, J. Dollhofer, C. Creton, Cavity growth in soft adhesives, *The European Physical Journal E*, Vol. 17, pp. 389-401, 2005.
- [14] Chen M, Gao J, The adhesion of copper films coated on silicon and glass substrates, *Modern Physics Letters B*, Vol. 14, pp.103-108, 2000.
- [15] M. M. Vuksanović, I. O. Mladenović, N. Z. Tomić, M. Petrović, V. J. Radojević, A. D. Marinković, R. M. Jančić Heinemann, Mechanical properties of biomass-derived silica nanoparticles reinforced PMMA composite material, *Science of Sintering*, Vol.54 No. 2, pp. 211-221, 2022.

- [16] T. Kovačević, J. Rusmirović, N. Tomić, M. Marinović-Cincović, Ž. Kamberović, M. Tomić, A. Marinković, New composites based on waste PET and non-metallic fraction from waste printed circuit boards: Mechanical and thermal properties, *Composites Part B: Engineering*, Vol.127, pp. 1-14, 2017.
- [17] ASTM E384 - 16, ASTM E384 - 16 - Stand. Test Method Microindentation Hardness Mater. 201528.
- [18] A. Iost, R. Bigot, Hardness of coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 80, pp. 117–120, 1996.
- [19] He J. L., Li W. Z., Li H. D., Hardness measurement of thin films separation from composite hardness, *Applied Physics Letters*, Vol. 69, pp. 1402-1404, 1996.
- [20] L. Magagnin, R. Maboudian, C. Carraro, Adhesion evaluation of immersion plating copper films on silicon by microindentation measurements, *Thin Solid Films*, Vol. 434,100–105, 2003.
- [21] A. Alazreg, M. M. Vuksanović, I. O. Mladenović, A. Egelja, Lj. Janković-Mandić, A. Marinković, R. Jančić Heinemann, Dental material based on poly(methyl methacrylate) with magnesium-aluminum layered double hydroxide (MgAl-LDH) on bio-silica particles, *Materials Letters*, Vol.354, pp. 135354, 2024.

SUMMARY

ADHESION TESTING OF PHOTOPOLYMERIZING ACRYLATES REINFORCED WITH MGAL-LDH@SIO₂ PARTICLES ON DENTAL CHROMIUM ALLOY AND ON GLASS

Polymer resins based on acrylates obtained from Bis-GMA (Bisphenol A glycidic methacrylate), which is suitable for photopolymerization, are used in dentistry for various purposes due to the ease of application and the possibility to influence their properties by adding reinforcements of different shapes, crystal structure and chemical compositions. Reinforcement in the form of particles based on MgAl-LDH (layered double hydroxide) deposited on silica obtained from rice husks on two substrates. A metal base and glass were used. The adhesive properties are important in order to see the possibility of using these materials in applications. In order to measure the adhesive properties of the material, the composite microhardness measurement method is used by applying different loads in order to evaluate the adhesion parameter that shows the effect of the coating on the substrate. It was compared to how a pure photopolymerizing acrylate matrix bonds with a chromium-based dental alloy substrate that is used in the production of different parts of dentures by bonding to a glass substrate. Then, it was compared how composite materials are bonded to both substrates. Adhesion was monitored through the change in wetting angle between the composites, and the results were compared with the results of microindentation. It was shown that the addition of composite particles increases the adhesive properties of the composite compared to the pure matrix and that better adhesion is achieved between the composite and the metal substrate than between the composite and the glass substrate.

Key Words: composite film, adhesion, image analysis, microhardness, wetting angle