

Uticaj oblika i veličine čestica Al_2O_3 na savojna svojstva PMMA kompozita modifikovanog dodatkom dimetil itakonata

GAMAL A. LAZOUZI, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

MARIJA M. VUKSANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

NATAŠA Z. TOMIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

TAMARA O. PERIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Stomatološki fakultet, Beograd

TATJANA D. VOLKOV – HUSOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

PAVLE M. SPASOJEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

RADMILA M. JANČIĆ HAINEMANN, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 615.461:616.314]:66.095.

DOI: 10.5937/tehnika1804511L

Dentalni materijali imaju posebne zahteve u vezi sa ponašanjem u uslovima eksploatacije. Poli(metil metakrilat) (PMMA) predstavlja jedan od često korišćenih materijala u protetici. Od značajnog je interesa da se poboljšaju mehanička svojstva polimerne matrice dodatkom ojačanja u obliku keramičkih čestica. Pokazalo se da se dodavanjem veoma malih količina čestica u materijal dobijaju bitno poboljšana mehanička svojstva PMMA modifikovanog dodatkom dimetil itakonata (PMMMA/DMI). U okviru ovog rada ispitaće se kako utiče dodatak komercijalnih nanočestica aluminijum oksida i mikro čestica aluminijum oksida dobijenih sol-gel tehnikom na mehanička svojstva dobijenog kompozitnog materijala. Sol-gel tehnikom sintetisane su čiste aluminijum oksidne čestice i čestice dopirane gvožđe oksidom. Pripremljeni su kompozitni materijali sa 1 mas. %, 3 mas. % i 5 mas. % čestica na bazi aluminijum oksida. Pokazano je da svi testirani punioci poboljšavaju savojna svojstva materijala u odnosu na čistu matricu PMMA/DMI i da je najpogodnija količina čestica 1 mas. %. Između svih vrsta dodatih čestica, mikro čestice aluminijum oksida dobijenih sol-gel tehnikom su pokazale najbolje vrednosti poboljšanja savojne čvrstoće i modula.

Ključne reči: PMMA matrica, Al_2O_3 ojačanja, savojna čvrstoća, modul elastičnosti

1. UVOD

Poli(metal metakrilat) (PMMA) je providan i tvrd plastični materijal koji ima široku primenu naročito u oblastima gde je važna transparentnost materijala, kao što su prozori, kupole, nadstrešnice, svetleći plafoni.

PMMA se koristi kao zamena za prozorsko staklo

Adresa autora: Gamal Lazouzi, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Karne-gijeva 4

e-mail: libyaj@yahoo.com

Rad primljen: 09.05.2018.

Rad prihvaćen: 11.06.2018.

i dielektrične folije [1], akrilne boje [2] i mikročelijske pene [3]. Najatraktivnija oblast primene poli(metal metakrila) je biomedicina za pravljenje zubnih proteza [4], kontaktnih sočiva, cementa za fiksiranje proteza [5], inhalatora [6] itd.

Prva upotreba PMMA u stomatologiji bila je za izradu proteza [7]. Međutim, PMMA ima nekoliko nedostataka od kojih su najznačajnije toksičnost zaostalog monomera [8, 9] i ograničenja u pogledu mehaničkih svojstava [10].

Zaostali monomer može da difunduje iz proteze i da iritira okolno tkivo. Ovo izlučivanje stvara prskotine i druga oštećenja zubne proteze koja dovode do njene mehaničke frakture čime se stvara okruženje

koje je pogodno za razvoj različitih bakterija, plesni i gljivica.

Itakonska kiselina i njeni estri dobro su poznati u stomatologiji. Itakonska kiselina je jedinjenje koje je prirodno, netoksično i lako biorazgradivo. Rastvara se u vodi, etanolu i acetonu. Itakonska kiselina i njeni derivati koriste se kao komponente u mnogim sistemima za kontrolisano otpuštanje lekova [11]. Itakonati imaju veoma nisku toksičnost pa se iz tog razloga koriste za različite primene u medicini [12]. Dodatak itakonata u PMMA smanjuje sadržaj zaostalog monomera u dobijenom proizvodu. Itakonati i metakrilati imaju sličnu strukturu i mogu dati kopolimere [9]. Da bi se prevazišli nedostaci i ograničenja osnovnih materijala na bazi PMMA, ispitivana je mogućnost modifikacije PMMA korišćenjem derivata itakonske kiseline. Iako je tržišna cena itakonske kiseline viša od cene metakrilatne kiseline, ipak itakonska kiselina i itakonati su prihvatljiviji u pogledu ekologije i održivog razvoja [13]. Razlog tome je što se itakonska kiselina dobija iz biljaka (preko enzimskih transformacija melase) dok se metakrilna kiselina dobija iz petrohemijskih izvora.

S obzirom da je itakonska kiselina dibazna kiselina ona daje i više opcija u sintezi estara u poređenju sa metakrilnom kiselinom. Zbog svoje sličnosti sa metakrilatima i spomenutim prednostima, itakonati predstavljaju alternative metakrilatima u sintezi različitih materijala. Utvrđeno je da dodatak dietil itakonata u PMMA značajno smanjuje količinu zaostalog monomera (metil metakrilata), što čini ove materijale manje toksičnim. S druge strane, smanjena količina zaostalog monomera dovodi do pogoršanja mehaničkih svojstava materijala [14].

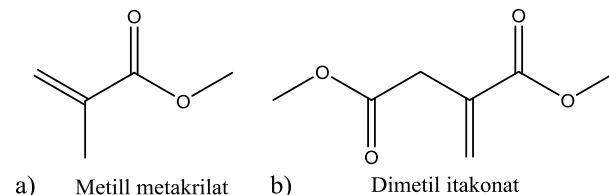
Aluminijum oksid je keramički materijal koji ima izuzetna mehanička, fizička i hemijska svojstva, te se se dugi niz godina koristi kao ojačanje u kompozitima. U analitičkoj hemiji se koristi kao adsorbent, u hemijskim reakcijama kao katalizator i kao materijal za primenu na visokim temperaturama. Korund je jedan od najkorisnijih materijala u primeni na visokim temperaturama zbog svoje stabilnosti i visokog modula elastičnosti. U kompozitnim materijalima od posebnog interesa su različite strukture aluminijum oksida koje se mogu dobiti termičkom obradom [15].

S obzirom da dodatak itakonata u PMMA smanjuje mehanička svojstva materijala, cilj ovog rada je da se napravi kompozitni material koji ima PMMA i itakonat (PMMA/DMI) kao polimernu matricu u koju će se dodati čestice aluminijum oksida da bi se dobili kompoziti sa poboljšanim savojnim svojstvima.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Za pripremu polimerne matrice korišćeni su Biokril (Galenika AD, Srbija) kao izvor PMMA i

dimetil - itakonat (DMI) (Sigma Aldrich) kao izvor itakonata. Priprema PMMA zasniva se na dvokomponentnom sistemu: tečna komponenta metil metakrilata (MMA) kao monomer i etilen glikom dimetakrilata (EDGMA) kao umreživač; praškasta komponenta PMMA sa dibenzoil peroksidom kao inicijatorom. Strukture monomera (MMA) i itakonske kiseline date su na slici 1.



Slika 1 - Strukturne formule monomera: a) MMA monomera i b) dimetil itakonata

Tri vrste aluminijum oksidnih čestica korišćene su kao ojačanje u kompozitnom materijalu. Prvi punilac činile su čestice proizvođača (Sigma Aldrich) prečnika < 50 nm (γ faza po specifikaciji proizvođača, i biće označene u radu kao Al_2O_3 n). Druge dve vrste aluminijum oksidnih čestica su mikronske čestice aluminijum oksida i čestice aluminijum oksida dopirane gvožđe oksidom pripremljene sol-gel tehnikom. Za pripremu aluminijum oksidnih čestica sol-gel tehnikom korišćen je aluminijum hlorohidrat (Locron L; $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2,5 H_2O$), kompanije Clariant, i destilovana voda.

Destilovana voda i aluminijum hlorohidrat mešani su na magnetnoj mešalici dok se sav aluminijum hlorohidrat nije rastvorio. Kada je smeša u potpunosti rastvorena (sol), izlivena je u petri šolju i ostavljena da gelira. Dobijena smeša mlevena je u avanu sa tučkom i prah je kalcinisan na 900 °C, tokom dva sata. Čestice aluminijum oksida dopirane gvožđe oksidom pripremljene su na isti način s tim što je u rastvor dodat 1,5 mas. % gvožđe hlorida ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, Sigma Aldrich). U daljem radu, oznake za korišćene čestice su: za komercijalne čestice Al_2O_3 n, za čestice pripremljene sol gel tehnikom Al_2O_3 m i za čestice dopirane gvožđe oksidom biće Al_2O_3 Fe. U literaturi je prethodno određena veličina čestica: Al_2O_3 m – $d(0.1) = 0.407$ μm , $d(0.5) = 0.602$ μm , $d(0.9) = 1.224$ μm [16]; Al_2O_3 Fe i iznosila je $d(0.1) = 0.412$ μm , $d(0.5) = 0.608$ μm , $d(0.9) = 1.208$ μm [17]. Udeo α faze u česticama: Al_2O_3 m – 18.6% , Al_2O_3 Fe – 25.5% [18].

Napravljeni su kompozitni uzorci sa 1 mas. %, 3 mas. % i 5 mas. % keramičke faze. U tečnu komponentu - MMA monomer (32 mas. %) dodat je DMI (5 mas. % u odnosu na ukupnu masu matrice) i odabrane čestice. Smeša je tretirana u ultrazvučnom kupatilu tokom 30 min da bi se dispergovale čestice. Praškasta komponenta (63 mas. %) dodata je u tečnu smešu sa

česticama i za približno 5 minuta, smeša se pretvorila u pastu koja je stavljena u aluminijski kalup. Kalup je zatvoren i zagrevan na temperaturi od 70°C tokom jednog sata kako bi se izvela polimerizacija bez ključalog monomera, a finalna polimerizacija je izvršena na 100°C tokom 30 min. Polimerna matrica, koja se sastoji od PMMA i DMI i označava se kao PMMA/DMI.

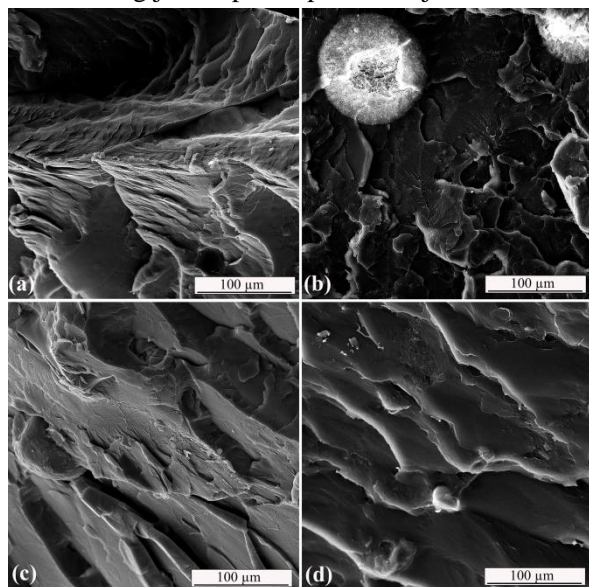
Morfologija kompozita ispitana je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (FE-SEM), MIRA3 TESCAN, koji radi na 20 kV.

Savojna čvrstoća uzoraka merena je pomoću servo-hidrauličke mašine za testiranje INSTRON 1332 (Instron Ltd., USA) sa kontrolnom elektronikom FASTtrack 8800. Brzina zatezanja je 5 mm/min. Tri uzorka standardnih dimenzija su korišćena za ispitivanje savojnih svojstava, te su izračunate i u radu predstavljene njihove srednje vrednosti.

3. REZULTATI

Pripremljene su serije PMMA/DMI/ Al_2O_3 kompozitnih materijala. Svi kompozitni uzorci su poređeni sa čistom matricom PMMA/DMI.

Morfologija kompozita prikazana je na slici 2.

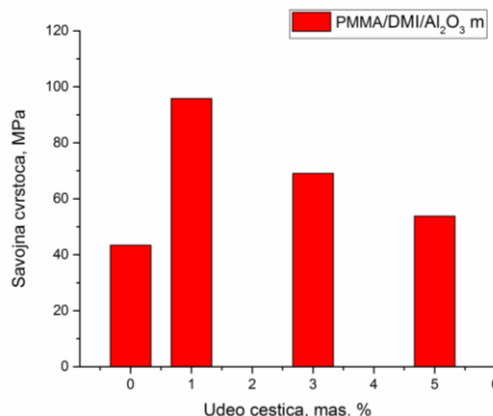


Slika 2 - FE-SEM slike morfologije materijala: a) matrice PMMA/DMI, b) kompozita sa Al_2O_3 n česticama, c) kompozita sa Al_2O_3 m česticama i d) kompozita sa Al_2O_3 Fe česticama

FE-SEM slike kompozita (slika 2 b-d) pokazuju sličnu morfološku strukturu kao i kod matrice PMMA/DMI (slika 2 a). Na slici 2 b se mogu primetiti veliki sferni agregati čestica Al_2O_3 n koje prožima matrica. Za razliku od mikro čestica, nanočestice imaju veliku specifičnu površinu sa izrazitom tendencijom da stvaraju agregate. Pored veoma malih dimenzija, nanočestice, prema specifikaciji proizvođača, imaju γ

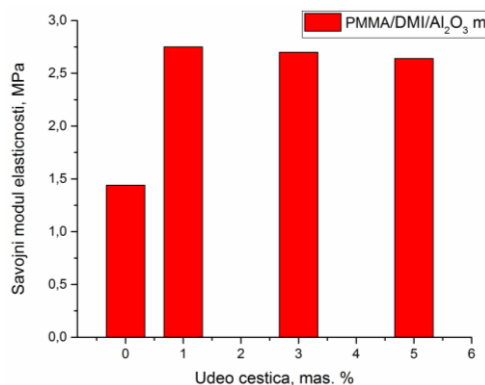
kristalnu strukturu koju odlikuje i velika hidrofilnost. Ovakvo svojstvo nanočestica je omogućilo prodiranje matrice kroz agregat nanočestica. Za razliku od nanočestica, mikročestice su se bolje dispergovale u matrici gde nisu mogli da se uoče veći agregati. Najbolja disperzija čestica u matrici može se uočiti kod kompozita ojačanog Al_2O_3 m česticama.

Savojna čvrstoća kompozita sa mikro česticama na bazi aluminijum oksida i modul elastičnosti se povećavaju u odnosu na čist PMMA/DMI. Dobijeni rezultati prikazani su na slikama 3 i 4.



Slika 3 - Savojna čvrstoća kompozita napravljenih dodavanjem sferičnih mikro čestica aluminijum oksida (Al_2O_3 m) u matricu sastavljenu od PMMA i dimetil itakonata

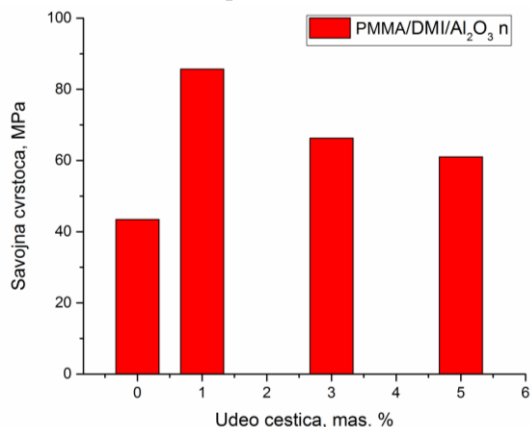
Savojna čvrstoća matrice na bazi PMMA iznosi 75,7 MPa, a dodatak DMI smanjuje tu vrednost na 43,4 MPa (42,67%). Dodatak 1 mas. % Al_2O_3 m čestica povećava vrednost savojne čvrstoće u odnosu na matricu PMMA/DMI, za 54,7%. Dodatak 3 mas. % i 5 mas. % čestica takođe povećava vrednost savojne čvrstoće u odnosu na matricu PMMA/DMI (37,2% i 19,3%, datim redom). Smanjenje savojne čvrstoće sa povećanjem udela čestica u kompozitu se javlja usled pojave agregata čestica što ukazuje na neuniformnu disperziju čestica u matrici [17].



Slika 4 - Poređenje savojnog modula elastičnosti kompozita sa mikro česticama aluminijum oksida (Al_2O_3 m) i čistog PMMA/DMI

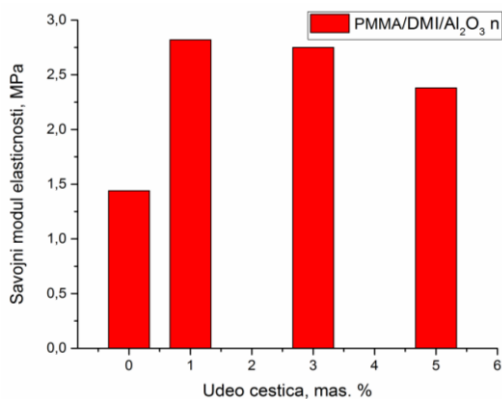
Savojni modul elastičnosti čiste matrice PMMA koji iznosi 2,23 MPa, dodatkom DMI smanjuje se na 1,44 MPa (smanjuje se 35,4%). Dodatak 1 mas. % čestica Al_2O_3 m u matricu PMMA/DMI povećava savojni moduo za 47,6%.

Savojna čvrstoća i savojni modul elastičnosti kompozita sa nano česticama na bazi aluminijum oksida i modul elastičnosti prikazani su na slikama 5 i 6.



Slika 5 - Savojna čvrstoća kompozita sa nano česticama aluminijum oksida (Al_2O_3 n) i matricom napravljenom od PMMA i dimetil itakonata

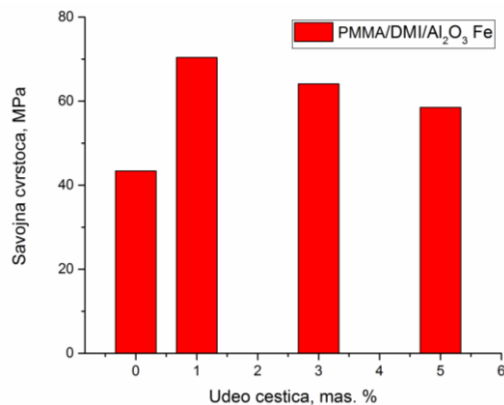
Dodatak nano čestica na bazi aluminijum oksida takođe utiče na povećanje savojne čvrstoće kompozitnih materijala PMMA/DMI. Za 1 mas. % povećanje je najveće i iznosi 49,4%, za 3 mas. % čestica povećanje je 34,5% dok je za 5 mas. % čestica povećanje najmanje i iznosi 28,8%.



Slika 6 - Poređenje savojnog modula elastičnosti kompozita sa nano česticama aluminijum oksida (Al_2O_3 n) i matricom napravljenom od PMMA i dietil itakonata

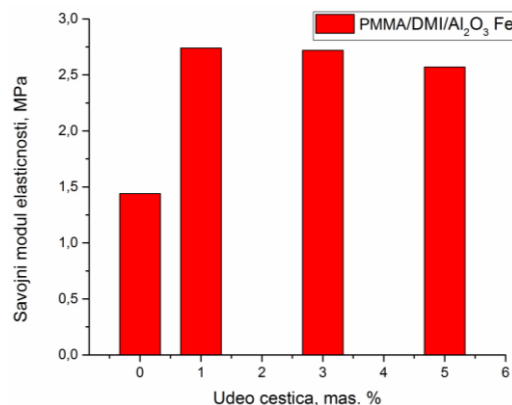
Savojni modul elastičnosti se kod kompozita sa nano česticama na bazi aluminijum oksida povećava za 48,9%.

Dodavanje mikronskih čestica aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom takođe poboljšava savojnu čvrstoću i modul elastičnosti dobijenih kompozita, što je prikazano na slikama 7 i 8.



Slika 7 - Savojna čvrstoća kompozita ojačanih mikronskim česticama aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom (Al_2O_3 Fe) sa matricom PMMA/DMI

Čestice na bazi aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom utiču na povećanje savojne čvrstoće za 38,3%, dodatkom 1 mas.% čestica.



Slika 8 - Poređenje savojnog modula elastičnosti kompozita sa česticama aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom (Al_2O_3 Fe) i čistog PMMA/DMI

Povećanje savojnog modula sa dodatkom 1 mas. % čestica aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom je 47,4%.

Iz predstavljenih rezultata se može zaključiti da je najveće poboljšanje savojne čvrstoće postignuto sa sintetisanim mikro česticama Al_2O_3 m, a najbolji savojni modul je dobijen za kompozit ojačan nano česticama Al_2O_3 n. Bitno poboljšanje savojnih karakteristika se nije ostvarilo za kompozit sa dodatkom Al_2O_3 Fe čestica koje su imali najveći sadržaj α faze Al_2O_3 .

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu izmerena je savojna čvrstoća kompozita koji imaju PMMA matricu sa dodatkom dimetil itakonata. Kao ojačanje korišćene su tri vrste čestica: komercijalne nano aluminijum oksidne čestice i dve vrste aluminijum oksidnih čestica pripremljene sol-gel

tehnikom. Rezultati prikazani u ovom radu pokazuju značajno poboljšanje savojne čvrstoće kompozita do datakom svih vrsta aluminijum oksidnih čestica. Takođe, dobijeni kompozitni materijali pokazuju i poboljšanje modula elastičnosti u odnosu na čistu matricu na bazi PMMA i DMI. Nabolji rezultati se dobijaju dodatkom 1 mas. % čestica jer veći udeo čestica ukazuje na pojavu aglomeracije čestica koje nisu dobro dispergovane u matrici. Aglomerati predstavljaju centre na kojima dolazi do smanjenja mehaničkih svojstava kompozita.

5. ZAHVALNICA

Ovo istraživanje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekta TR 34011.

LITERATURA

- [1] Mc Cabe JF, Basker RM. Tissue sensitivity to acrylic resin. A method of measuring the residual monomer content and its clinical application, *British Dental Journal*, Vol. 140, No. 10, pp. 347-350, 1976.
- [2] Lung CYK, Darvell BW. Minimization of the inevitable residual monomer in denture base acrylic, *Dental Materials*. Vol. 21, No. 12, pp. 1119-1128, 2005.
- [3] Smith DC. The acrylic denture base-mechanical evaluation of dental poly(methylmethacrylate), *British Dental Journal*, Vol. 111, pp. 9-17, 1961.
- [4] Moshaverinia A, Roohpour N, Ansari S et al. Effects of N-vinylpyrrolidone (NVP) containing polyelectrolytes on surface properties of conventional glass-ionomer cements (GIC), *Dental Materials*, Vol. 25, No. 10, pp. 1240-1247, 2009.
- [5] Moshaverinia A, Ansari S, Movasaghi Z, Billington RW, Darr JA, and Rehman IU. Modification of conventional glass-ionomer cements with N-vinylpyrrolidone containing polyacids, nano-hydroxy and fluoroapatite to improve mechanical properties, *Dental Materials*, Vol. 24, No. 10, pp. 1381-1390, 2008.
- [6] Kinashita, K. Formation of itaconic acid and mannite by a new filamentous fungus. *Journal of the Chemical Society*, Vol. 50, pp. 583-593, 1929.
- [7] Frazer RQ, Byron RT, Osborne PB, West KP. PMMA: an essential material in medicine and dentistry, *Journal of Long-Term Effects of Medical Implants*, Vol. 15, No. 6, pp. 629-639, 2005.
- [8] Tate B. E. *Vinyl and Diene Monomers*, Wiley-Interscience, New York, 1979.
- [9] Fernández-García M, Madruga EL, and Cuervo-Rodríguez R. A kinetic study on the radical copolymerization of dimethyl itaconate and methyl methacrylate in benzene, *Polymer*, Vol. 37, No. 2, pp. 263-268, 1996.
- [10] Fernández-García M, de la Fuente JL, and Madruga EL. Thermal behavior of poly(dimethyl itaconate) and poly(di-n-butyl itaconate) copolymerized with methyl methacrylate, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 41, No. 9, pp. 1616-1625, 2001.
- [11] Higuchi WI, Higuchi T. Theoretical analysis of diffusional movement through heterogeneous barriers. *Journal of the American Pharmaceutical Association*, Vol. 49, pp. 598-606, 1960.
- [12] Shtilman MI. *Polymeric Biomaterials*, VSP BV, Utrecht, 2003.
- [13] Velickovic J, Vasovic S. Kuhn-mark-houwink-sakurada relations and unperturbed dimensions of poly (di-n-alkyl itaconates), *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 153, pp. 207-218, 1972.
- [14] Spasojević P, Panić V, Šešlija S, Nikolić V, Popović IG and Veličković S. Poly(methyl methacrylate) denture base materials modified with ditetrahydrofurfuryl itaconate: Significant applicative properties, *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 80, No. 9, pp. 1177-1192, 2015.
- [15] Ma J, Wu B. Effect of surfactants on preparation of nanoscale- Al_2O_3 powders by oil-in-water microemulsion. *Advanced Powder Technology*, Vol. 24, pp. 354-358, 2013.
- [16] Zec J, Tomic N, Vuksanović M and Jancic-Heinemann R, Uticaj Al_2O_3 čestica na žilavost hibridnog kompozita sa eva matricom ojačanog uhmwpe vlaknima, *Tehnika*, Accepted, 2018.
- [17] Zec J, Tomic N, Zrilic M, Markovic S, Stojanovic D and Jancic-Heinemann R, Processing and characterization of UHMWPE composite fibres with alumina particles in poly(ethylene-vinyl acetate) matrix, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 31, No. 5, pp 689-708, 2018.
- [18] Lazouzi G, Vuksanović M, Tomić N, Mitrić M, Petrović M, Radojević V, Jančić Hainemann R, Optimized preparation of alumina based fillers for tuning composite properties, *Ceramics International*, Vol. 44, pp 7442-7449, 2018.

SUMMARY

THE INFLUENCE OF THE SHAPE AND SIZE OF THE Al_2O_3 PARTICLES ON THE FLEXURAL PROPERTIES OF THE PMMA COMPOSITE MODIFIED BY THE ADDITION OF DIMETHYL ITACONATE

Dental materials have specific requirements regarding behavior in exploitation conditions. Poly (methyl methacrylate) (PMMA) is one of the most commonly used prosthetic materials. It is of interest to improve the mechanical properties of the polymer matrix by adding reinforcements in the form of ceramic particles. It has been shown that adding very small amounts of particles to the material, substantially improved mechanical properties of PMMA modified by dimethyl itaconate (PMMA/DMI). In this paper, different sorts of alumina fillers will be examined. Commercial alumina particles and micro particles of alumina obtained from the sol-gel technique influence the mechanical properties of the composite material obtained. Sol-gel techniques was the mean to synthesize pure alumina particles and ferrous oxide doped alumina particles. Composites are prepared with 1 wt. %, 3 wt. % and 5 wt. % of alumina based particles. It has been shown that all the tested fillers improve the flexural properties of the material relative to the pure matrix PMMA/DMI and the most suitable concentration of fillers was 1 wt. %. Among the types of fillers tested alumina particles obtained by sol-gel technique, performed in the best way in improving the flexural strength and modulus.

Key words: PMMA matrix, Al_2O_3 reinforcement, flexural strength, modulus elasticity