



ZAVOD ZA  
INTELEKTUALNU SVOJINU  
BEOGRAD

(51) Int. Cl.  
*C08G 77/16* (2006.01)  
*C09D 183/06* (2006.01)  
*C09J 7/30* (2018.01)

(21) Broj prijave: **P-2018/1274**  
(22) Datum podnošenja prijave: **24.10.2018.**  
(43) Datum objavljivanja prijave: **30.04.2020.**  
(45) Datum objavljivanja patenta: **29.12.2023.**

(73) Nosilac patenta:  
**TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET  
Karnegijeva 4  
11120 Beograd, RS**

(72) Pronalazači:  
**TOMIĆ, Nataša, dr;  
VUKSANOVIĆ, Marija, dr;  
GAJIĆ, KVAŠČEV, Maja, dr;  
JANČIĆ, HEINEMANN, Radmila, dr;  
MARINKOVIĆ, Aleksandar, dr;  
RADOJEVIĆ, Vesna, dr**

(54) Naziv: **POSTUPAK KONTROLE ADHEZIJE AKRILATNIH FILMOVA NA MESINGANOJ  
PODLOZI SA POBOLJŠANOM OTPORNOŠĆU PREMA GORENJU**

(57) Apstrakt:

U okviru predmetnog pronalaska izvedeno je istraživanje uticaja strukture poliedarnih oligo silsekvioksana (POSS) na adheziju kompozitnih akrilatnih filmova na metalnoj podlozi. Kompozitni akrilatni filmovi se sastoje od UV polimerizovane Bisfenol A-glicidil dimetakrilata i trietilen glikol dimetakrilat (Bis-GMA/TEGDMA) akrilatne matrice i reaktivne POSS strukture za poboljšanje adhezije. Kompozitni akrilatni filmovi napravljeni su sa 1, 3, 5 i 10 mas. % POSS reagenasa. Adhezija je procenjena pomoću ispitivanja mikrotvrdoće metodom po Vickersu. Ugao kvašenja kompozitnih akrilatnih filmova metalne podloge od mesinga meren je i poreden sa parametrom adhezije koji je dobijen iz merenja mikrotvrdoće. Optička mikroskopija pokazala je fazno razdvajanje POSS reagensa koji ukazuju na meru kompatibilnosti između akrilatne matrice i svakog POSS reagensa. Analiziran je oblik i veličina otiska i bio je u korelaciji sa kvalitetom adhezije. Metode korišćene u ovom radu za procenu jačine i kvaliteta adhezije jasno su pokazale da je poboljšanje adhezije Bis-GMA/TEGDMA akrilatne matrice i POSS reagensa koji sadrži funkcionalnu hidoksilnu i metakrilnu grupu.

## **OBLAST TEHNIKE**

Prikazani pronalazak se odnosi na postupak kontrole adhezije akrilatnih filmova na mesinganoj podlozi optimizacijom strukture poliedarnih oligo silsekvioksana (POSS) sa poboljšanom otpornošću prema gorenju. Prema Međunarodnoj klasifikaciji патената (MKP) predmetni pronalazak se klasifikuje u C01B33/00, C09C09J, C09JB32B.

## **TEHNIČKI PROBLEM**

Tehnički problem koji se rešava predmetnim pronalaskom je poboljšanje adhezivnih svojstava akrilatnih filmova sa poboljšanom otpornošću prema gorenju koja se postiže dodatkom bezopasnih POSS reagenasa. Rešavanje problema se odvija u dve faze. Prva faza je sinteza POSS reagenasa sa kontrolisanom strukturom putem nepotpune hidrolitičke kondenzacije: i) metiltrihlorosilana gde se dobija jedinjenje sa dostupnim hidroksilnim grupama (POSS-M), ii) kombinacije metiltrihlorosilana i aliltrihlorosilana što daje jedinjenje sa dostupnim hidroksilnim i vinil grupom (POSS-M-A), i iii) reakcijom esterifikacije dobijenog POSS-M jedinjenja sa metakrilil hloridom gde se dobija reagens sa oznakom POSS-M-Cl. Ovako dobijena POSS jedinjenja ne sadrže halogene elemente i tako predstavljaju ekološka rešenja za aditive koje poboljšavaju otpornost materijala prema gorenju.

U slučajevima tankih fotopolimerizujućih filmova, dolazi do poteškoća u određivanju adhezivnih svojstava na metalnim podlogama. Kada se nanose filmovi, neophodno je da je dostupna jedna strana filma kako bi film mogao da se osvetli zbog iniciranja fotopolimerizacije. Iz ovog razloga je onemogućeno korišćenje standardnih metoda karakterizacije adhezivnih spojeva. Adhezivna

svojstva akrilatnih filmova se ispituju savremenim metodama: i) matematičkim modelom koji obrađuje rezultate tvrdoće filmova na različitim opterećenjima, ii) optičkom mikroskopijom koja daje uvid u kvalitet spoja, iii) vizuelnom kvantifikacijom uz pomoć bitmap analize slike otiska nakon mikro-indentacije.

## STANJE TEHNIKE

Poliedralni oligomerni silseskvioksani (POSS) često se podrazumevaju i kao nanometarski oblici silicijuma. POSS je hibridni materijal koji predstavlja novu generaciju nano punioca koji imaju mogućnost ojačavanja i stabilizacije polimera. Tip bočnih grupa ima značajnu ulogu u kontroli kompatibilnosti, rastvorljivosti i reaktivnosti između POSS-a i polimera. POSS reagensi koji sadrže jedan reaktivni supstituent mogu se vezati na lanac polimera kao bočna jedinica, ali ako sadrži više reaktivnih grupa, mogu se formirati unakrsne veze u nastaloj mreži. Efekat tipa POSS i reaktivnost na polimerne kompozite takođe je istražen u literaturi.

Mišel i Robins [Michael O. Wells, Emily F. Robbins, *Flame resistant material and resultant products, US2018223079 (A1), 2018*] su istraživali sastav, formulacije, primenu i metode dobijanja protivpožarnih materijala. Protivpožarni materijal koji su predstavili u pronalasku se odnosi na akrilatni materijal koji se sastoji od primarnog polimernog materijala, nano punioca i umreživača. Nanostrukturni materijal koji su koristili je poliedarni oligomerni silseskvioksan (POSS) ili njegov derivat koji ima strukturu kaveza. Ovakav protivpožarni materijal, između ostalog, može da sadrži i bromovane aditive i sinergiste na bazi fosfora.

Kodal i saradnici [Kodal M, Sirin H, Ozkoc G. *Effects of reactive and nonreactive POSS types on the mechanical, thermal, and morphological properties of plasticized poly(lactic acid)*. *Polym Eng Sci* 2014; 54: 264–75] su dobili oktaizobutil-POSS sa potpuno kondenzovanom i nepolarnom/nereaktivnom strukturom, koji je pokazao najbolju disperziju u plastificiranoj poli(mlečna kiselina) (PLA) matrici među nekim reaktivnim i polarnim POSS tipovima. Ovi rezultati ukazuju na to da se najbolja disperzija POSS čestica uspostavlja kada se polaritet POSS-matrice podudara. Neorganska priroda POSS kaveza poboljšava svojstva polimerne matrice tj. termičku stabilnost, bolju otpornost na plamen i poboljšana mehanička svojstva.

Efekat POSS čestica na poboljšanje adhezije istraživao je ograničeni broj istraživača sa oskudnim rezultatima ispitivanja adhezije.

Bahgat i saradnici [Bahgat HA, AlShwaimi E, El-Embaby AE. *Evaluation of the bonding ability of a nano-structured adhesive system. Int J Dent Sci Res 2015; 2: 34-40*] su ispitali korišćenje POSS tehnologije se i u kategoriji samolepljivih prajmer adheziva sa poboljšanom čvrstoćom vezivanja za dentin.

Rizik i ostali [Rizk M, Hohlfeld L, Thanh LT, Biehl R, Lühmann N, Mohn D, et al. *Bioactivity and properties of a dental adhesive functionalized with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) and bioactive glass. Dent Mater 2017; 33: 1056-65*] su našli primenu multifunkcionalnih POSS reagenasa u zubnim adhezivima kako bi se omogućila bioaktivnost bez pogoršanja svojstava materijala. Višenamenski POSS reagensi sa većom količinom umrežavajućih grupa je reagens sa visokim potencijalom u poboljšanju jačine veze zbog veće reaktivnosti i sadržaja vinil grupa koje mogu učestvovati u reakcijama umrežavanja.

Wang i saradnici [Wang W, Sun X, Huang L, Gao Y, Ban J, Shen L, et al. *Structure-property relationships in hybrid dental nanocomposite resins containing monofunctional and multifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxanes. Int J Nanomedicine 2014; 9: 841—52*] su pokazali da monofunkcionalni POSS (jedna metakrilatna funkcionalna grupa) pokazuje veću sklonost ka aglomerizaciji i kristalizaciji, dok su multifunkcionalni POSS reagensi (osam metakrilatnih funkcionalnih grupa) pokazali bolju mešljivost u sistemu metakrilatnih monomera.

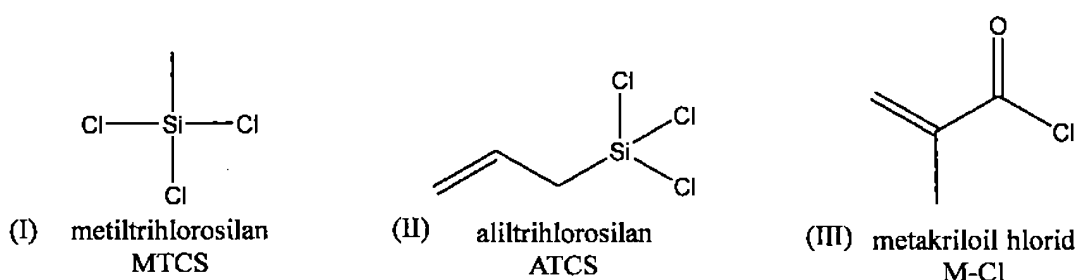
Fong i saradnici [Fong H, Dickens S, Flaim G. *Evaluation of dental restorative composites containing polyhedral oligomeric silsesquioxane methacrylate. Dent Mater 2005; 21: 520-9*] su uspešno iskoristili POSS sa metakrilnom funkcionalnošću kao supstitucija Bis-GMA (delimično i potpuno) da bi se pripremili novi kompoziti sa poboljšanim svojstvima. Cilj ovog istraživanja je bila zamena toksičnog Bis-GMA monomera sa ekološki prihvatljivim POSS reagensom.

Nedostaci rešenja prikazanih u stanju tehnike se ogledaju u nedostatku informacija koje povezuju strukturu POSS reagenasa i njihov uticaj na adheziju i otpornost prema gorenju. Cilj predmetnog pronalaska je da se pronađe pomenuta veza i optimizuje adhezija akrilatnog filma i otpornost prema gorenju.

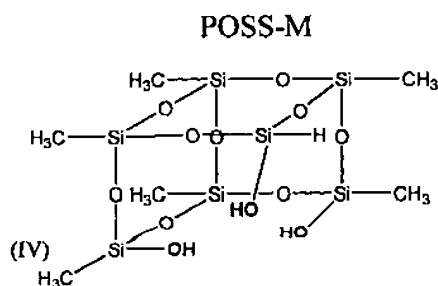
## SUŠTINA PRONALASKA

U ovom pronalasku, nepotpuno kondenzovani POSS reagensi sa metakrilnim funkcionalnim grupama korišćeni su da poboljšaju adhezivna svojstva Bis-GMA/TEGDMA polimernih filmova koji imaju poboljšanu otpornost prema gorenju. Cilj je uspostavljanje kontrolisane adhezije manipulacijom POSS strukture i odnosom polarnih i nepolarnih segmenata. Prednost ispitanih POSS reagenasa je prisustvo dvostrukih veza (metakrilne i alil grupe) koje obezbeđuju kalemljenje ili umrežavanje POSS-a u metakrilnom kompozitnom sistemu. S druge strane, reaktivne silanolne grupe (Si-OH) su predviđene da deluju kao promotori adhezije na metalnu podlogu. POSS aditivi se smatraju "ekološki prihvatljivim" aditivima koji poboljšavaju otpornost prema gorenju, a koji mogu doprineti široj potencijalnoj industrijskoj primeni kao što su adhezivi za elektroniku gde je neophodna otpornost prema gorenju.

Reaktanti koji su korišćeni za dobijanje POSS reagenasa su formula (I), (II) i (III):

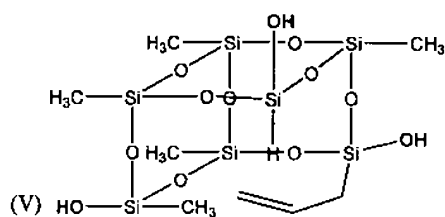


Prilikom nepotpuno hidrolize MTCS dobija se POSS-M reagens, jedinjenje formule (IV):



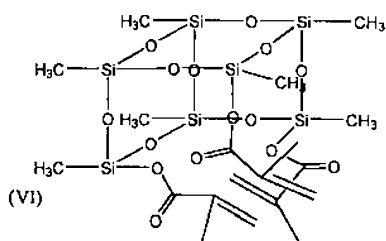
dok se u nepotpunoj hidrosilanizaciji kombinacije prekursora MTCS i ATCS dobija POSS-M-A reagens, jedinjenje formule (V):

POSS-M-A

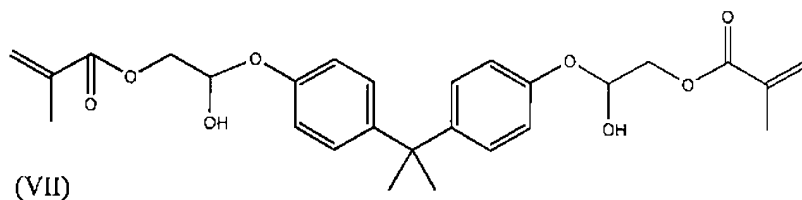


Reakcijom esterifikacije POSS-M reagensa (jedinjenje (IV)) sa metakriloil hloridom (jedinjenje (III)) se dobija reagens POSS-M-Cl, jedinjenje formule (VI):

POSS-M-Cl

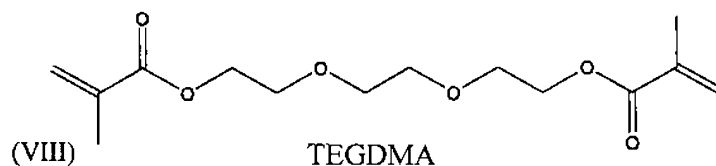


Polimerna matrica akrilatnih filmova se sastoji od Bis-GMA monomera, jedinjenje formule (VII):



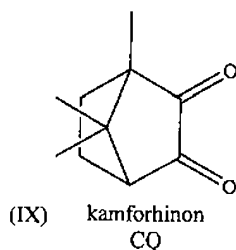
Bisfenol A-glicidil dimetakrilat  
Bis-GMA

Trietilenglikol dimetakrilat (TEGDMA) je tečni metakrilni monomer, jedinjenje formule (VIII):

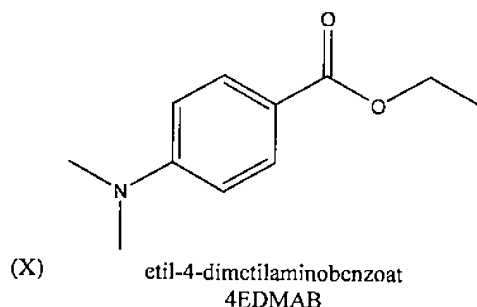


TEGDMA

Kao fotoinicijatori su korišćeni, kamforhinon (CQ), jedinjenje formule (IX):



etil-4-dimetilaminobenzoat (4EDMAB), jedinjenje formule (X):



Bisfenol A-glicidil dimetakrilat (Bis-GMA) i trietilenglikol metakrilat (TEGDMA) su jedni od najčešće kombinovanih monomera u savremenim UV polimerizovanim kompozitnim adhezivima. Bis-GMA je molekul visoke viskoznosti zbog prisustva hidroksilnih grupa, zbog čega se često kombinuje sa monomerom koji ima nisku molekulsku masu, kao što je TEGDMA, Pored toga što smanjuje viskoznost Bis-GMA monomera, TEGDMA takođe povećava količinu reakcija umrežavanja, čime se povećava čvrstoća kompozitnog materijala i stabilnost. TEGDMA ima fleksibilnu i manje polarnu strukturu i mobilna je tokom procesa polimerizacije, favorizujući veći stepen konverzije.

#### OPIS SLIKA NACRTA

Slika 1 Bitmap analiza korišćena za vizuelizaciju adhezije za kompozitni film sa 5 mas. % reagensa: a) Primer 7, b) Primer 11 i c) Primer 15.

#### DETALJAN OPIS PRONALASKA

Dalji detalji datog pronalaska, mogu se naći u sledećim primerima bez ograničenja opsega pronalaska isključivo na te primere:

#### **Primer 1** Dobijanje POSS-M reagensa

Hidrolitička kondenzacija metiltrihlorosilana (MTCS) obavljena je na sobnoj temperaturi. MTCS (23,0 g, 0,154 mol) je oprezno dodat i uz snažno mešanje u 575 ml vodenog acetona (80 vol.%) u

staklenoj bočici Veaton od 1 l, koja je zatvorena i držana na sobnoj temperaturi 7 dana. Filtracija smeše posle 7 dana omogućila je dobijanje 4,62 g belog proizvoda koji je dalje prečišćen. Dobijeni POSS reagens označen je kao POSS-M. Rezultati ispitivanja su dati u Tabeli 1 i 2.

**Primer 2** Dobijanje POSS-M-A reagensa

POSS-M-A je sintetisan istim postupkom kao i POSS-M sa razlikom u kombinaciji prekursora, tj. MTCS (19,43 g, 0,130 mol) i aliltrihihlorosilan (ATCS) (3,96 g, 0,023 mol) (molski odnosi MTCS : ATCS = 6:1) i dobijeno je 2.07 g belog čvrstog proizvoda. Rezultati ispitivanja su dati u Tabeli 1 i 2.

**Primer 3** Dobijanje POSS-M-Cl reagensa

Treći POSS reagens - POSS-M-Cl, dobijen je esterifikacijom POSS-M (1g) u 50 ml rastvora THF pomoću metakriloil hlorida (M-Cl) (0,14 ml), pri molskom odnosu POSS-M : M-Cl=1:3, na sobnoj temperaturi tokom 24 sata. Smeša je filtrirana i prečišćena THF-om a nakon toga osušena na sobnoj temperaturi. Rezultati ispitivanja su dati u Tabeli 1 i 2.

**Proizvodnja kompozitnih filmova na bazi Bis-GMA/TEGDMA i POSS reagenasa:**

Polimerna matrica pripremljena je od 49,5 mas. % Bis-GMA, 49,5 mas. % TEGDMA, 0,2 mas. % CQ i 0,8 mas. % 4EDMAB koja je polimerizovana pod UV svetlom tokom 3 minuta. Kompozitni filmovi napravljeni su od pomenutih monomera sa masenim udelom od 1 mas.%, 3 mas. %, 5 mas. % i 10 mas. % različitih POSS reagenasa (POSS-M, POSS-M-A ili POSS-M-Cl). Kompozitni filmovi su označavani analogno korišćenoj matrici, udela POSS reagensa i vrste POSS reagens-a-Bis-GMA/TEGDMA/nPOSS-x, gde *n* označava udeo POSS reagensa u odnosu na Bis-GMA/TEGDMA akrilatnu matricu: 1 mas. % - 1; 3 mas. % - 3; 5 mas. % - 5 i 10 mas. % - 10.

**Primer 4** Dobijanje akrilatnog filma na bazi Bis-GMA/TEGDMA

Proizvodnja polimernog filma na bazi Bis-GMA/TEGDMA monomera je izvedena na sledeći način: U tečni monomer TEGDMA (10 g) dodaje se 10 g Bis-GMA monomera uz mehaničku homogenizaciju. Nakon 2-3 minuta mešanja, dobija se homogena smeša u koju se dodaju fotoinicijatori CQ i 4EDMAB.

Metoda nanošenjem kapi (*eng.* "drop coating") korišćena je za nanošenje filma na podlogu od mesinga. Ova metoda razmatra nanošenje tankog filma na mesinganu podlogu tako što se vrši



težinom staklene pločice koja je postavljena preko kapi, ina taj način je dobijen film koji ima vrednost debljine  $70 \pm 5 \mu\text{m}$ .

U odnosu na poznata rešenja iz prakse, tehnološki postupak predstavlja pruža rešenje za optimalnu adheziju akrilatnih filmova na mesinganoj podlozi sa poboljšanom otpornošću prema gorenju, čije korišćenje predstavlja rešenje u skladu sa propisima o zaštiti i očuvanju životne sredine, a omogućava dobijanje proizvoda za primenu u polju adheziva u industrijama u oblasti elektronike, i biokompatibilnih materijala. Rezultat ispitivanja je dat u Tabeli 3.

**Primer 5** Dobijanje kompozitnog filma Bis-GMA/TEGDMA/1POSS-M

Na analogan način Primeru 4 izvršena je proizvodnja kompozita sa dodatkom 1 mas. % POSS-M, sa izmenom prilikom dodavanja POSS ragenasa i to za Primer 5 (Bis-GMA/TEGDMA/IPOSS-M): U tečni monomer TEGDMA (10 g) je dispergovano 0,101 g POSS-M (1 mas. %) u ultrazvučnom (UZ) kupatilu, i to u intervalu od 10 s UZ dispergovanja, zatim 10 s mehaničkog mešanja i tako 3 ciklusa. Nakon dispergovanja POSS-M čestica u monomeru, dodaje se 10 g Bis-GMA monomera uz mehaničku homogenizaciju. Nakon 2-3 minuta mešanja, dobija se homogena smeša u koju se dodaju fotoinicijatori CQ i 4EDMAB. Rezultat ispitivanja je dat u Tabeli 3.

**Primer 6-8** Dobijanje kompozitnog filma sa dodatkom 3 mas. %, 5 i 10 mas. % POSS-M

Na analogan način Primeru 5 izvršena je proizvodnja i ostalih kompozitnog filma sa dodatkom POSS-M reagensa: Primer 6 - Bis-GMA/TEGDMA/3POSS-M, i Primer 7 - Bis-GMA/TEGDMA/5POSS-M, Primer 8 - Bis-GMA/TEGDMA/10POSS-M. Rezultati ispitivanja su dati u Tabeli 3 i 4.

**Primer 9-12** Dobijanje kompozitnog filma Bis-GMA/TEGDMA/nPOSS-M-A

Na analogan način Primeru 5 izvršena je proizvodnja kompozita sa dodatkom POSS-M-A reagenasa: Primer 9 - Bis-GMA/TEGDMA/1POSS-M-A, Primer 10 - Bis-GMA/TEGDMA/3POSS-M-A, Primer 11 - Bis-GMA/TEGDMA/5POSS-M-A i Primer 12 - Bis-GMA/TEGDMA/10POSS-M-A. Rezultati ispitivanja su dati u Tabeli 3 i 4.

**Primer 13-16** Dobijanje kompozitnog filma Bis-GMA/TEGDMA/nPOSS-M-Cl

Na analogan način Primeru 5 izvršena je proizvodnja kompozita sa dodatkom POSS-M-A reagenasa: Primer 13 - Bis-GMA/TEGDMA/1POSS-M-Cl, Primer 14 - Bis-GMA/TEGDMA/3POSS-M-Cl, Primer 15 - Bis-GMA/TEGDMA/5POSS-M-Cl i Primer 16 - Bis-GMA/TEGDMA/10POSS-M-Cl. Rezultati ispitivanja su dati u Tabeli 3 i 4.

**Metode karakterizacije materijala**

FTIR spektroskopija izvedena je pomoću Nicolet iS10 spektrometra (Thermo Scientific) u ATR režimu u rezoluciji  $4 \text{ cm}^{-1}$  sa ATR korekcijom. Spektri su zabeleženi u opsegu talasnih dužina od 2,5 - 20  $\mu\text{m}$  (tj.  $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ).

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

Spektar nuklearne magnetne rezonance ( $^1\text{H}$  NMR) prikazan je u deuteričnom hloroformu ( $\text{CDCl}_3$ ), koristeći Varian Gemini 2000 spektrometar na 500 MHz i 25 °C.

Termička stabilnost uzoraka ispitana je termogravimetrijskom (TG) i diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijskom analizom (DSC) pomoću SDT Q600 simuliranog TGA-DTA instrumenta (TA Instruments). Uzorci su zagrevani do 900 °C brzinom od  $10 \text{ °C min}^{-1}$  u struji azota ( $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ).

Mikrotvrdoća kompozitnih filmova karakterisana je pomoću mikrotvrdoće metodom po Vikersu (HV) na uređaju Leitz, Kleinhartepreifer DURIMETI koristeći originalni dijamantski četvorougao ni utiskivač sa uglovima od  $136^\circ$ . Da bi se dobila ponovljiva HV vrednost, mikrotvrdoća kompozitnih filmova bez i sa različitim POSS česticama, merena je korišćenjem različitih opterećenja (15, 25, 50, 100, 200, 300 i 500 g). Za svaki uzorak, tri uboda su izvedena na sobnoj temperaturi prema standardu ASTM E384-16. Program za analizu slike, Image Pro Plus 6.0, korišćen je za merenje dužine dijagonale otisaka koji su slikani na optičkom mikroskopu Carl Zeiss - Jena, NU2. Srednja vrednost dijagonala, za tri otiska, korišćena je za izračunavanje mikrotvrdoće pomoću sledeće jednačine:  $\text{VHN} = 2 \cos(22^\circ\text{P}/d^2) = 1.8544\text{P}/d^2$ , pri čemu je P (kgf) primenjeno opterećenje, a d (mm) je dužina dijagonale otiska. Optički mikroskop je korišćen i za određivanje ugla kvašenja.

## Rezultati ispitivanja

FTIR spektri dobijenih POSS reagensa (**Primer 1**, **Primer 2** i **Primer 3**) analizirani su i dati su rezultati u Tabeli 1. Pikovi na  $\sim 1621$  i  $3403\text{ cm}^{-1}$  mogu se dodeliti OH vibracionom savijanju i rastezanju površinskih hidroksilnih grupa, datim redom. Esterifikacija slobodnih hidroksilnih grupa POSS-M (**Primer 2**) pomoću M-Cl dovela je do gubitka hidroksilnih grupa u uzorku POSS-M-Cl (**Primer 3**). Široki i visoki intenzitet opsega na  $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ , povezani su sa kretanjem kiseonika u Si-O-Si asimetričnom istežanju, zbog asimetričnih veza istežanja Si-O-Si u POSS kavezu. Vibracije na talasnoj dužini od  $773\text{ cm}^{-1}$  se javljaju usled Si-O-Si simetričnog istežanja, dok na  $464\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju savijanju Si-O-Si ili O-Si-O veza. Dvostruka C=C veza se teško uočava u POSS-M-A (**Primer 2**) spektru, usled preklapanja sa vibracijom O-H površinskih hidroksilnih grupa. Karakteristični pik na  $2971\text{ cm}^{-1}$  povezan je sa C-H vezom uvedenih vinil-funkcionalnih grupa u POSS-M-A i POSS-M-Cl reagensima koje mogu učestovati u daljem umrežavanju sa matricom. Najveći intenzitet vibracija -OH grupa u POSS-M-A uzroku može ukazivati na najveću količinu raspoloživih površinskih -OH grupa u odnosu na POSS-M reagens.

**Tabela 1** Rezultati strukturne analize POSS reagenasa prema **Primerima 1-3**

| Primer          | $\nu(\text{OH}), \text{cm}^{-1}$ | $\nu(\text{CH}_2), \text{cm}^{-1}$ | $\delta(\text{Si-O-Si}), \text{cm}^{-1}$ | $\nu(\text{Si-O}), \text{cm}^{-1}$ | $\nu(\text{CH}_2=\text{CH}_2), \text{cm}^{-1}$ |
|-----------------|----------------------------------|------------------------------------|--|------------------------------------|--|
| <b>Primer 1</b> | 3410                             | 2971                               | 1153/1121                                | 1275                               | -  |
| <b>Primer 2</b> | 3403                             | 2975                               | 1121                                     | 1270                               | 1635   |
| <b>Primer 3</b> | -                                | 2972                               | 1169/1116                                | 1272                               | 1635   |

$^1\text{H}$  NMR karakterizacija:

**Primer 1:**  $[(\text{CH}_3)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3]$ :  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.79 (*br m*, 4H); 0.15 (*s*, 21H).

**Primer 2:**  $[(\text{CH}_3)_6(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3]$ :  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.77 (*m*, 1H,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{-Si}$ ); 4.91-4.98 (*br m*, 2H,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{-Si}$ ); 3.54 (*s*, 4H,  $\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ ); 1.25 (*s*, 2H,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{-Si}$ ), 0.15 (*br m*, 21H,  $\text{CH}_3$ ).

**Primer 3:**  $[(\text{CH}_3)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_3]$ :  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.08-5.95 (*br s*, 6H,  $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ); 2.17-1.85 (*s*, 9H,  $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ); 0.15 (*br m*, 21H,  $\text{SiCH}_3$ ).

FE-SEM tehnika korišćena je za posmatranje mikrostrukture dobijenih POSS reagensa. **Primer 1** i **Primer 2** su pokazali kristalne strukture u obliku paprati, što se može posmatrati u odnosu na pravac rasta kristala, usled prisustva hidroksilnih grupa nepotpuno kondenzovanih POSS struktura. SEM slika pokazuje da tip POSS kristala zavisi od strukture. **Primer 2** pokazao je kristal najvećih dimenzija pravilnog oblika koji je rastao u sve tri dimenzije (3D), dok je najmanja tendencija u rastu kristala zabeležen kod **Primer 3**.

Morfologija proizilazi iz intermolekulskih sila/interakcije u POSS molekulu. Intermolekularne vodonične veze su dovele do jednosmernog rasta kristala POSS-M reagensa (**Primer 1**). Odbojne sile između vinil i hidroksilnih grupa POSS-M-A (**Primer 2**) menjaju jednu lokaciju interakcije koja doprinosi različitoj morfologiji POSS-M-A kristala. Nepolarne interakcije između uvedene nezasićene metakriloil funkcionalnosti dovode do pseudo-zatvorenog POSS kaveza koji daje kockasti oblik na nanometarskom nivou. Svi dobijeni uzorci POSS reagensa pokazali su nepotpunu sublimaciju u azotu, za razliku od mnogih drugih POSS-a sa kompletno kondenzovanim kavezom. Međutim, termoliza **Primer 3** se izrazito razlikovala od onih sa slobodnim hidroksilnim grupama (**Primer 1** i **Primer 2**). DTG pokazuje rani gubitak mase **Primer 2** koji se može pripisati isparavanju fizički adsorbovane vode na slobodnim hidroksilnim grupama površine čestica. Uzorak **Primer 1** je pokazao postupak oksidacije u dva koraka, pa je isparavanje bilo ograničeno i formiran je stabilan ostatak. Najzastupljeniji ostaci su pronađeni za POSS-M-A reagens jer je dostupnost hidroksilnih grupa bila veća (zbog prostome prepreke vinil grupe), što je omogućilo stvaranje stabilnog ostatka. Najviša temperature degradacije POSS reagenasa pronađena je za **Primer 3** a kod kompozita za **Primer 15**.

**Tabela 2** Rezultati TG/DTG/DSC analize POSS reagenasa prema **Primerima 1-3**

| <b>Primer</b>    | <i>DTG pik, °C</i> | <i><math>\Delta H_{dec}</math>, J/g</i> | <i>čvrsti ostatak, %</i> |
|------------------|--------------------|---|--------------------------|
| <b>Primer 1</b>  | 215/276            | 86,2                                    | 27,6                     |
| <b>Primer 2</b>  | 108/259            | 118,1                                   | 29,6                     |
| <b>Primer 3</b>  | 281                | 180,2                                   | 15,0                     |
| <b>Primer 4</b>  | 339/422            | 166,4                                   | 4,8                      |
| <b>Primer 7</b>  | 327/425            | 233,2                                   | 4,8                      |
| <b>Primer 11</b> | 336/423            | 147,0                                   | 1,9                      |
| <b>Primer 15</b> | 337/422            | 129,8                                   | 9,1                      |

Termičke promene koje se odnose na moguće fazne prelaze (topljenje), termičko razlaganje analizirane su nakon prvog DSC prolaza kako bi se omogućila uporedna analiza sa TG/DTG, Tabela 2. Uočeni endotermni procesi DSC krive su se podudarali sa DTG pikovima u temperaturnom opsegu od 30 - 900 °C, koji su ukazivali na proces samo termičkog razlaganja, oksidacije i sublimacije. Entalpija celokupnog endoternog procesa je količina toplote koja je potrebna da se uključi zbog termičkog raspadanja POSS do 900 °C ( $\Delta H_{dec}$ ). Rezultati su pokazali da je **Primer 3** pokazao poboljšanu termičku stabilnost sa najvećom temperaturom endoternog prelaza.

Određena hemijska struktura POSS reagenasa može biti od velike važnosti za široko polje primene. Pronađeni morfološki fenomeni ključni su za upotrebu materijala u optoelektronici, očitavanju i slikanju kao i u biomedicini. Dobijena hemijska struktura može biti prednost u pripremi polimerne matrice u kompozitu. Površinske hidroksilne grupe mogu biti korisne u reakcijama kondenzacije (estri), vinil grupe za reakcije umrežavanja (kovalentno vezivanje) a POSS strukture doprinose termičkoj stabilnosti hibridnih polimernih kompozita.

Korišćene su dve metode za procenu adhezije kompozitnog filma sa različitim udelom čestica kao ojačanja. Iz serije merenja mikrotvrdoće, korišćen je *Chen-Gao* matematički model za izračunavanje adhezionog faktora  $b$ , koji predstavlja procenu stepena adhezije između supstrata i filma. Zavisnost parametra  $b$  od udela različitih POSS čestica u kompozitnom filmu, dat je u Tabeli 3. Najslabija adhezija procenjena je za kompozitni film sa POSS-M reagensom (**Primer 5-8**). Ovi rezultati pokazuju da samo prisustvo hidroksilnih grupa dovodi do značajnog polarnosti sistema koji se razlikuje od Bis-GMA/TEGDMA matrice. Visoka razlika površinskih energija između POSS-M i matrice može biti pokretačka sila za aglomerisanje čestica što dovodi do pogoršavanja svojstava adheziva. Prisustvo reaktivnih silanol grupa, ipak, doprinelo je boljoj adheziji u odnosu na matricu. POSS-M doprinosi poboljšanju adhezivnih svojstava sa dodatkom 5 mas.% čestica. **Primer 7** je postigao 294% veću adheziju sudeći prema parametru  $b$ . Ovo pokazuje da izraženi polaritet čestica nije poželjan u matrici. Multifunkcionalni POSS reagens - **Primer 3** sa razgranatim reaktivnim metakrilnim grupama koje imaju izraženu nepolarnost pokazale su bolja adhezivna svojstva u poređenju sa polarnim POSS-M. Smanjenje nagiba između **Primer 14** i **Primer 15** ukazuje na prisustvo određenih smetnji između POSS-M-Cl i matrice. Dobijeni parameter  $b$  za kompozitni film sa 5 mas.% POSS-M-Cl (**Primer 15**) bio je

506% veći od vrednosti parametra  $b$  za čistu polimernu matricu. Primećena linearnost u adhezivnom parametru  $b$  povećava se dodatkom POSS-M-A, što sugerira da postoji optimizovan polaritet POSS reagensa za korišćenje u Bis-GMA/TEGDMA matrici. Najveće povećanje adhezije potvrđeno je najvećim poboljšanjem parametra adhezije za **Primer 11** -  $b$  - 621%. Kod svih primera je uočeno značajno pogoršanje svojstava sa dodatkom 10 mas. % POSS reagensa.

Druga metoda je procena adhezije kroz ugao kvašenja kompozitnog filma sa različitim udelom POSS čestica i supstrata, a utvrđeno je da se ugao kvašenja smanjuje sa povećanjem udela POSS čestica u kompozitnom filmu, Tabela 3.

**Tabela 3** Rezultati određivanja ugla kvašenja i parametra adhezije  $b$  prema **Primerima 4-16**

| <b>Primer</b>    | <i>Ugao kvašenja, °</i> | <i>parametar adhezije <math>b</math></i> |
|------------------|-------------------------|--|
| <b>Primer 4</b>  | 30,8                    | 38,3                                     |
| <b>Primer 5</b>  | 28,5                    | 43,0                                     |
| <b>Primer 6</b>  | 27,6                    | 141,7                                    |
| <b>Primer 7</b>  | 23,1                    | 150,9                                    |
| <b>Primer 8</b>  | 29,2                    | 130,5                                    |
| <b>Primer 9</b>  | 24,9                    | 82,2                                     |
| <b>Primer 10</b> | 23,5                    | 194,1                                    |
| <b>Primer 11</b> | 16,8                    | 276,0                                    |
| <b>Primer 12</b> | 25,1                    | 174,2                                    |
| <b>Primer 13</b> | 27,3                    | 73,7                                     |
| <b>Primer 14</b> | 25,3                    | 180,2                                    |
| <b>Primer 15</b> | 20,3                    | 232,1                                    |
| <b>Primer 16</b> | 28,2                    | 151,6                                    |

Izmereni uglovi kvašenja predstavljeni su u funkciji udela čestica u kompozitnim filmovima. Kada je ugao kvašenja nizak, kvašenje je dobro i adheziv ispunjava pore na površini metala. Veći ugao kvašenja adheziva dovodi do stvaranja mostova preko površinskih pora i rezultira smanjenjem stvarne kontaktne površine između adheziva i površine metala, što dovodi do smanjenja ukupne čvrstoće spoja. Smanjenje ugla kvašenja dodatkom POSS reagensa omogućuje bolja adhezivna svojstva kompozitnog filma na metalnoj podlozi. Veći kontaktni ugao dodavanjem POSS-M (**Primer 1**) može se povezati sa povećanom viskoznošću sistema zbog prisustva većeg broja hidroksilnih grupa uvedenih od strane POSS-M. Najniži ugao kvašenja kompozitnog filma sa POSS-M-A (**Primer 2**) dobijen je uspostavljanjem visoke čvrstoće spoja između supstrata i filma, a takođe i zbog kontrakcije polimernog sistema nakon

efektivnih reakcija povezivanja. Kvašenje kompozitnog filma značajno je poboljšano dodavanjem POSS reagensa što je primećeno procentualnim smanjenjem ugla kvašenja u poređenju sa čistom polimernom matricom: **Primer 7** - 24.9%, **Primer 11** - 45.5% i **Primer 15** - 34.3%.

Verifikacija čvrstoće spoja obavljena je optičkim mikroskopom u odbijenoj svetlosti. Čvrstoća veze i morfologija kompozitnog filma na kontaktu mogu takođe rezultirati u međusobnom odnosu. Najslabija adhezija, kako je pokazao adhezioni parametar  $b$ , imao je kompozitni film sa dodatkom POSS-M (**Primer 7**). Velika površina razdvajanja može biti rezultat aglomerizacije POSS-M čestica usled visoke površinske energije koja dalje dovodi do nepravilnosti koja slabi vezu sa metalnom podlogom. Najbolji kontakt, a time i adhezija, je uspostavljen između mesingane podloge i kompozitnog filma sa 5 mas.% POSS-M-A čestica (**Primer 11**).

Prilično ujednačena morfologija kompozitnog filma može se videti za **Primer 11**, koja se slaže sa prethodnom tvrdnjom sličnog polarnosti između čestica i matrice. Dobijena POSS-M-A struktura sa silanolom i umrežavajućim funkcionalnim grupama omogućava optimalnu vezu sa mesingom i kompatibilnost u polimernom sistemu Bis-GMA/TEGDMA. Umerena adhezija je utvrđena za multifunkcionalni **Primer 7** koji ukazuje na to da mnoštvo metakrilatnih grupa može poboljšati adheziju u poređenju sa nepotpuno kondenzovanom strukturom POSS reagensa (POSS-M), što je dodatno poboljšano uvođenjem hidroksilnih grupa pored metakrilne čiji je predstavnik POSS-M-A (**Primer 2**).

POSS reagensi u Bis-GMA/TEGDMA matrici su doveli do formiranja određenih agregata koji se mogu videti kao cmi klasteri. Formiranje POSS klastera u metakrilatnoj matrici može biti povezano sa razlikom u polarnosti komponenata i njihovim površinskim energijama. Što je veća razlika površinskih energija POSS-a i matrice, veća je termodinamička pokretačka snaga čestica za aglomerisanje.

POSS-M struktura sa hidroksilnom grupom može da uspostavi vodonične veze koje su uzrok povećane viskoznosti sistema što se odražava povećanim uglom kvašenja u poređenju sa drugim POSS reagensima. Povećana viskoznost nije poželjna jer može ometati proces polimerizacije koji dalje smanjuje mehanička i adhezivna svojstva. Visoko reaktivan **Primer 3** može uspostaviti jake kovalentne veze sa matricom, i tako predstavlja tačke umrežavanja koje omogućavaju poboljšana mehanička svojstva kompozitnog filma. Zbog visoke reaktivnosti i mogućeg

povećanja gustine unakrsne veze mogu izazvati veće kontrakcije polimera. Ove kontrakcije nakon UV polimerizacije mogu ostaviti defekte u spoju. Defekti se mogu videti na slici kao nešto tamniji objekti nego što se uočava kod drugih POSS reagensa, što ukazuje na dubinu defekta.

Softver za analizu slike koristi se za analizu veličine zapaženih klastera/defekata a rezultati su dati u Tabeli 4.

**Tabela 4** Rezultati određivanja morfoloških parametara izdvojenih faza u kompozitnim filmovima prema **Primerima 7, 11 i 15.**

|                  | Površina, $\mu\text{m}^2$ | $D_{\text{max}}$ , $\mu\text{m}$ | $D_{\text{min}}$ , $\mu\text{m}$ | $D_{\text{mean}}$ , $\mu\text{m}$ | Sferičnost | Fraktalna dimenzija |
|------------------|---------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------|---------------------|
| <b>Primer 7</b>  | 302,7 (6580)              | 9,5 (37,8)                       | 2,4 (6,4)                        | 5,3 (18,2)                        | 18,2 (160) | 1,23 (0,08)         |
| <b>Primer 11</b> | 33,7 (330,4)              | 7,0 (12,4)                       | 1,8 (2,0)                        | 4,0 (4,8)                         | 15,4(41,8) | 1,27 (0,07)         |
| <b>Primer 15</b> | 56,8 (380,9)              | 9,4 (17,0)                       | 2,2 (2,9)                        | 5,0 (6,8)                         | 23,7 (104) | 1,25 (0,07)         |

\* vrednosti u zagradama predstavljaju standardne vrednosti odstupanja

Uniformna mikrostruktura materijala poželjan je preduslov u uspostavljanju dobre adhezije sa podlogom. Rezultati parametara izdvojenih faza pokazuju da je najveća nekompatibilnost prisutna u kompozitnim filmovima sa POSS-M česticama čiji veliki aglomerati mogu snažno da utiču na adheziju sa metalnom podlogom (**Primer 7**). Visoke vrednosti standardnog odstupanja ukazuju na širok spektar dimenzija agregata. Prema vrednostima standardne devijacije, može se reći da se najbolja uniformnost kompozitnih filmova postiže sa POSS-M-A česticama (**Primer 11**). Najbolju kompatibilnost potvrđuje i najmanja vrednost anglomerata POSS-M-A čestica u **Primeru 11**. Veličina anglomerata u kompozitnom filmu smanjena je zbog smanjene međufazne napona što se postiže česticama sa sličnom polarnosti sa matricom.

### Bitmap analiza

Softver za analizu slike, Image Pro Plus 6.0, korišćen je za merenje veličine i oblika otiska nakon određivanja mikrotvrdoće metodom po Vickersu. U literaturi je pokazano da je moguće dobiti vizuelne informacije o kvalitetu adhezije koristeći podatke dobijene od kvantifikacije slike otiska. Odnos prečnika plastične zone ispod otiska i dubine otiska je parameter  $b$ , koji se menja u zavisnosti od vrste filma, supstrata i adhezije između njih. Jaka čvrstoća spoja dovodi do prekida



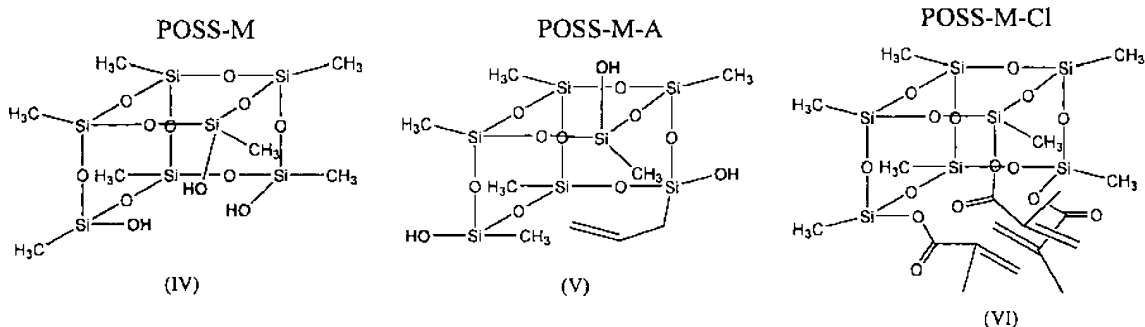
naprezanja preko kontaktne površine (interfejsa), što se izobličava u slučaju krute adhezione kontaktne površine uspostavljanjem snažne adhezije. Zbog toga se jasno razlikuje geometrija deformacije i može predložiti kvalitet adhezije. Procena oblika otiska na površini filma i dubine otiska može se proceniti iz bitmap analize.

Dobijene slike obrađene su i dobijen je oblik otiska kompozitnog filma sa 5 mas. % različitih POSS čestica koji je dat na Slici 1. Prikazani rezultati pokazuju da je otisak u kompozitnom filmu **Primeru 7** u kome su korišćene POSS-M čestice bio širi od drugih. Uska plastična zona ispod otiska karakteristična je za kompozitni film sa dobrom adhezijom na metalnoj podlozi. Sličan oblik otiska primećen je za kompozitne filmove u **Primeru 11** i **Primeru 15**, ali dubina i širina jasno ukazuju da su najbolja adhezivna svojstva uspostavile reaktivne čestice POSS-M-A (**Primer 11**).

Tri različite vrste POSS čestica korišćene su za poboljšanje adhezije kompozitnih filmova baziranih na Bis-GMA/TEGDMA matrici. Dobijene čestice predstavljaju nepotpuno kondenzovani POSS reagens: i) od metiltrihlorosilana (MTCS) - POSS-M, ii) iz kombinacije MTCS i aliltrihlorosilana (ATCS) - POSS-M-A i iii) esterifikacija POSS-M sa metakrililhloridom - POSS-M-Cl. Korišćene su dve metode ispitivanja adhezije između kompozitnog filma i metalne podloge: mikrotvrdoća kombinovana sa teorijskim modelima koji su povezivali merenja tvrdoće pod različitim opterećenjima i ugao kvašenja. Najveća količina hidroksilnih grupa na površini POSS-M-a povećala je površinsku energiju sistema koja je uzrokovala veliku fazno razdvajanje koje je pogoršalo prijanjanje fila za podlogu. Adhezija se povećala povećanjem sadržaja čestica. Smanjivanje ugla kvašenja za 45,5% sa POSS-M-A česticama pratilo je povećanje parametra adhezije  $b$  za 621% u poređenju sa polimernom matricom. Vizualizacija kvaliteta adhezije obavljena je analizom oblika otiska analizom iste slike koja je korišćena za merenje mikrotvrdoće. Metode korišćene za procenu čvrstoće i kvaliteta adhezije jasno su pokazale da je poboljšanje adhezije Bis-GMA/TEGDMA filma sa POSS-M-A česticama.

## PATENTNI ZAHTEVI

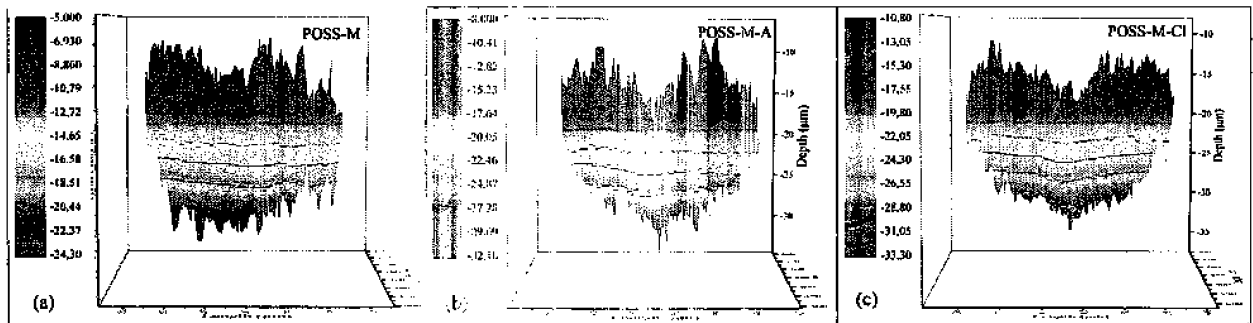
1. Postupak za pripremu kompozitnih akrilatnih filmova **n a z n a č e n t i m e** što se odvija u dve faze, pri čemu se u prvoj fazi vrši sinteza POSS reagenasa putem hidrolitičke kondenzacije metiltrihlorosilana - MTCS, čime se dobija POSS-M (IV), ili MTCS u kombinaciji sa aliltrihlorosilanom - ATCS čime se dobija POSS-M-A (V) ili esterifikacije produkta POSS-M sa metakriloil hloridom - M-Cl čime se dobija POSS-M-Cl (VI):



koji se u drugoj fazi procesa dodaju u akrilatnu matricu dobijene na bazi Bisfenol A-glicidil dimetakrilata - Bis-GMA i Trietilenglikol dimetakrilata - TEGDMA uz dodatak fotoinicijatora kamforhinona - CQ i etil-4-dimetilaminobenzoata - 4EDMAB da bi se dobili polimerni akrilatni filmovi koji imaju poboljšanu otpornost na habanje.

2. Postupak prema zahtevu 1 **n a z n a č e n t i m e** što se postupak sinteze POSS-M-A izvodi pri molaskom odnosu MTCS : ATCS = 6:1.
3. Postupak prema zahtevu 1 **n a z n a č e n t i m e** što se postupak sinteze POSS-M-Cl izvodi pri molaskom odnosu POSS-M : M-Cl = 1 : 3 .
4. Postupak za pripremu kompozitnih akrilatnih filmova prema zahtevu 1 **n a z n a č e n t i m e** što se u tečni monomer TEGDMA disperguje jedan od POSS reagenasa odabranog od POSS-M, POSS-M-A ili POSS-M-Cl pri definisanom udelu 1, 3, 5 i 10 mas. % i tretira naizmenično u ultrazvučnom kupatilu tokom 10 s, zatim 10 s mehaničkog mešanja tokom 3 ciklusa, nakon čega se dodaje Bis-GMA uz homogenizaciju pomoću mehaničke mešalice tokom 2-3 minuta uz dodatak fotoinicijatora CQ i 4EDMAB.
5. Postupak prema zahtevu 4 **n a z n a č e n t i m e** što dodata količina POSS-M y Bis-GMA/TEGDMA varira u opsegu 1-10 mas. %, najpovoljnije 5 mas. % pri čemu se dobija Bis-GMA/TEGDMA/5POSS-M film.

6. Postupak prema zahtevu 4 **naznačen time** što dodata količina POSS-M-A varira u opsegu 1-10 mas. %, najpovoljnije 5 mas. % pri čemu se dobija Bis-GMA/TEGDMA/5POSS-M-A film
7. Postupak prema zahtevu 4 **naznačen time** što dodata količina POSS-M-C1 varira u opsegu 1-10 mas. %, najpovoljnije 5 mas. % pri čemu se dobija Bis-GMA/TEGDMA/5POSS-M-C1 film.
8. Kompozitni akrilatni filmovi sa poboljšanom adhezijom dobijeni prema postupku definisanom zahtevima 1-7 **naznačen time** što imaju ugao kvašenja u opsegu 16,8 - 30,8° naročito 23,1, 16,8 i 20,3°.
9. Kompozitni akrilatni filmovi sa poboljšanom adhezijom dobijeni prema postupku definisanom zahtevima 1-7 **naznažen time** što imaju parametre adhezije *b* u opsegu 38,3 - 276,0 naročito 150,9, 276,0 i 232,1.



Slika 1