

Ispitivanje adhezije polimernih kompozitnih filmova na bazi bis-GMA/TEGDMA na različitim metalnim podlogama

NATAŠA Z. TOMIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

AHMED A. ALGELLAI, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

MARIJA M. VUKSANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

DEJAN D. TRIFUNOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

SILVANA B. DIMITRIJEVIĆ, Institut za rudarstvo i metalurgiju, Bor

KOSOVKA D. OBRADOVIĆ – ĐURIČIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Stomatološki fakultet, Beograd

RADMILA M. JANČIĆ HEINEMANN, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Stručni rad

UDC: 615.46:616.31-7]:544.722.54

DOI: 10.5937/tehnika1802218T

Predmet ovog istraživanja je kvantitativna procena adhezije između fotopolimerizujućeg kompozitnog filma na bazi Bis-GMA (Bisfenol A glicidilmetakrilata)/TEGDMA (trietilen glikol dimetakrilata) kao matrice i čestica na bazi aluminijum oksida dopiranih gvožđem na metalnoj podlozi. Korišćene su dve različite metalne podloge, jedna od srebra (u daljem tekstu „srebro“) i jedna pozlaćena mesingana pločica sa međuprevlakom od nikla (u daljem tekstu „zlato“). Adhezija je merena korišćenjem mikroindentacije i upoređena je sa izmerenim uglom kvašenja kompozita na datim podlogama. Pokazalo se da se podloge, iako sličnih mehaničkih svojstava koje se ogledaju u veoma bliskim vrednostima tvrdoće, razlikuju po ostvarenoj adhezivnoj vezi sa polimernim fotopolimerizujućim filmom. Dodatak keramičkih čestica u polimernu matricu dodatno je povećao adheziju kompozitnog filma na obe podloge, dok je trend adhezije u zavisnosti od tipa podloge održan.

Ključne reči: adhezija, kompozit, mikrostruktura, mikrotvrdoća, ugao kvašenja, analiza slike

1. UVOD

Stomatološke kompozitne smole široko se koriste zbog njihovih fizičkih svojstava i estetskog kvaliteta [1]. Većina ovih smola se zasniva na Bis-GMA (Bisfenol A glicidilmetakrilat) [2]. Zbog njene visoke viskoznosti, za pripremu kompozitnih materijala zahteva se i primena dimetakrilnih monomera kao što su TEGDMA (trietilen glikol dimetakrilat) i EDGMA (etilen glicerol dimetakrilat) [3]. Step en polimerizacije fotopolimerizujućih kompozita zavisi od mnogih parame-

tara, kao što su: vrsta i količina monomera, punioca, inicijatora/katalizatora, raspodele talasne dužine svetlosti za polimerizaciju, intenziteta svetlosti i vremena zračenja [4].

Svojstva kompozita zavise od oblika i raspodele punioca, kao i veza između punioca i matrice [5, 6]. Nanočestice se često koriste kao punioci i ojačanja u kompozitnim materijalima koji poboljšavaju mehanička svojstva kompozita pre svega modul elastičnosti, tvrdoću, čvrstoću, a mogu da utiču i na povećanje žilavosti kompozita i otpornost na habanje površine uzoraka. Prisustvo čestica može da utiče i na povećanje adhezije kompozitnih filmova i na ugao kvašenja [7-9]. Ugao kvašenja može se koristiti kao parametar koji ocenjuje kompatibilnost različitih površina pa se prema tome može koristiti za procenu adhezije između površina koje su u kontaktu [10-12]. Hemijski sastav i uspostavljene interakcije u kontaktnim materijalima

Adresa autora: Nataša Tomić, Univerzitet u Beogradu, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd, Karnegijeva 4

e-mail: ntomic@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 08.02.2018.

Rad prihvaćen: 06.03.2018.

menjaju relativan doprinos svake komponente na površinski napon. Ugao kvašenja direktno je povezan sa površinskim naponom i određuje da li će adheziv popuniti površinske nedostatke, što je preduslov za efikasnu adheziju [13].

Cilj ispitivanja je da se odredi kvantitativna procena jačine adhezije između fotopolimerizujućih filmova i da se ona uporedi sa adhezijom kompozitnih filmova koji imaju isti polimer za matricu i dodatak ojačanja, na različitim metalnim podlogama.

Metalne podloge (supstrati) korišćene u radu su pozlaćeni mesing sa međuprevlakom od nikla (u daljem tekstu „zlatu”) i srebro. Adhezija je proučavana metodom ispitivanja mikrotvrdoće i poređena je sa uglom kvašenja.

Mikrotvrdoća kompozitnog filma određena je metodom po Vickersu, dok je dalja procena adhezije uradjena prema C-G modelu (Chen – Gao model) [14].

2. EXPERIMENTALNI DEO

Polimernu matricu čine dve fotopolimerizujuće komponente BisGMA (Bisfenol A glicidimetakrilat) sa udelom od 49,5 mas. % i TEGDMA (trietilen glikol dimetakrilat) sa 49,5 mas. % koja polimerizuje uz dodatak inicijatora i katalizatora i to 0,2 mas. % CQ (Kamforhinona) i 0,8 mas. % 4EDMAB (etil-4-dimetilaminobenzoata), proizvođača Sigma – Aldrich.

Čestice ojačanja sintetizovane su polazeći od aluminijum hidroksi hlorida (Locron L; $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2,5 H_2O$) i $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich) koji predstavlja precursor za oksid gvožđa kojim su čestice dopirane.

Za pripremu je korišćena sol-gel tehnika: destilovana voda i aluminijum hidroksi hlorid ($Al_2(OH)_5Cl \cdot 2,5H_2O$) koji su mešani na magnetnoj mešalici dok se sav aluminijum hidroksi hlorid nije rastvorio uz dodatak od 1,5 mas. % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Kada je smeša u potpunosti rastvorena (sol), izlivena je u petri šolju i ostavljena da se suši. Dobijena smeša mlevena je u avanu sa tučkom i prah je kalcinisan na 900 °C, tokom dva sata.

Napravljeni su čist polimerni film i kompozitni polimerni film sa 3 mas. % ojačanja. Kao metalna podloga, supstrat, korišćeni su mesing, sa međuprevlakom od nikla, pozlaćen iz klasičnog cijanidnog kupatila (AUROCIN DPB).

Mikrotvrdoća podloge „zlatu” iznosila je 740 MPa. Drugi supstrat, srebro, ima mikrotvrdoću iste vrednosti od 740 MPa. Na metalne supstrate nanoseni su tanki polimerni kompozitni filmovi koji su polimerizovani pod dejstvom UV svetlosti u trajanju od tri minuta po uzorku.

Morfologija aluminijum oksidnih čestica dopiranih gvožđe oksidom ispitana je pomoću skenirajućeg

elektronskog mikroskopa (FESEM), MIRA3 TESCAN, koji radi na 20 kV.

Polimernim i kompozitnim filmovima izmerena je tvrdoća na mikro Vickersu uređajem Leitz, Kleinhardtprufer DURIMETI, sa četvorougonom piramidom sa dijamantskim indenterom i uglom od 136° [15].

Tvrdoća polimernih i kompozitnih filmova sa česticama na bazi aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom je ispitivana pod različitim opterećenjima (15, 25, 50, 100, 300 and 500 g) tokom 25 s, pri čemu je za svako opterećenje urađeno tri uboda prema standardu ASTM E384-16 [16]. Uzorci su slikani na optičkom mikroskopu (Carl Zeiss – Jena, NU2). Dobijene slike su analizirane softverom za analizu slike Image Pro Plus i izmerena je dijagonala za svaki ubod. Srednja vrednost dijagonala korišćena je za izračunavanje kompozite tvrdoće prema sledećoj jednačini:

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

gde je P (kgf) primenjeno opterećenje i d (mm) je dužina dijagonale otiska [17].

Za određivanje tvrdoće filma i kvantitativnu procenu jačine adhezije korišćen je C-G model (model Chen – Gao) [14]. Vrednosti srednjeg prečnika dijagonale i kompozitne tvrdoće uneseni su kao ulazne veličine u program MATLAB da bi se prvo izvršilo fitovanje kompozitne tvrdoće u zavisnosti od dubine indentacije po modelu prikazanom po jednačini:

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

gde A , B , C predstavljaju parametre fitovanja. Jednačina koja se koristi za izračunavanje tvrdoće filma je sledeća:

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

gde se predznak + uzima ako je $H_f > H_s$, za tvrde prevlake i - za meke prevlake. Kritična redukciona dubina, b , predstavlja odnos radijusa plastične zone ispod indentera i dubine indentacije, $b = r/h$, i menja se u zavisnosti od kombinacije filma i podloge. Visoka vrednost parametra b , odgovara dobroj adheziji na interfejsu film – supstrat [14].

U jednačini (2) i (3) figuriše i parameter m , kao eksponent funkcije (engl. power index), čije su vrednosti u opsegu od 1-2. Usvojena vrednost za m je 1,8 za meke filmove na tvrdj podlozi i $m=1,2$ za tvrde filmove na mekoj podlozi [18]. S obzirom da se koristi polimerni film (meki film) na metalnoj podlozi (tvrda podloga), u ovom istraživanju je korišćena vrednost 1,8 za parametar m .

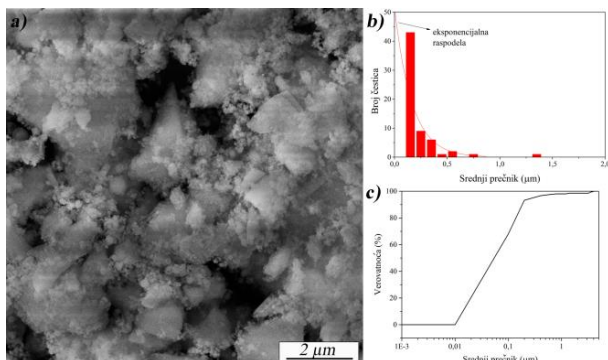
Za izračunavanje kritične redukcione dubine b se koristi jednačina (4) [19]:

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

Vrednost za: H_s , H_c i d dobijaju se direktnim eksperimentalnim merenjem, H_f se određuje fitovanjem eksperimentalnih podataka za H_c u funkciji h/t , $m = 1-2$ (u zavisnosti od vrste sistema), a t je debljina filma. Crtanjem grafika $\Delta H = f(t/d)$ i linearnim fitom po jednačini (3), dobija se nagib iz kog sledi vrednost za b .

3. REZULTATI

Morfologija i raspodela veličine aluminijum oksidnih čestica dopiranih gvožđe oksidom ispitane su korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa i metode analize slike, slika 1. Većina čestica je prečnika manjeg od 1 μm što ukazuje na dobra potencijalna svojstva ojačanja čak i u poređenju sa česticama nano dimenzija aluminijum oksida [20].



Slika 1 - a) SEM slika aluminijum oksidnih čestica dopiranih gvožđe oksidom, b) raspodela prečnika čestica, c) kumulativni prečnici čestica

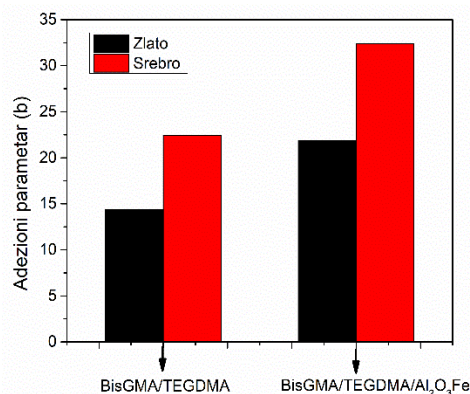
Statistički podaci merenja morfoloških svojstava aluminijum oksidnih čestica dopiranih gvožđe oksidom koji pokazuju submikronske dimenzije su dati u tabeli 1.

Tabela 1. Statistički podaci merenja aluminijum oksidnih čestica dopiranih gvožđe oksidom

Statistika	Površina poprečnog preseka, μm^2	D_{max} , μm	D_{min} , μm	D_{sred} , μm	Fraktalna dimenzija
Min	0,001	0,05	0,01	0,04	1,04
(Obj.#)	965	828	1167	1113	53
Max	24,7	10,7	1,97	4,06	1,32
(Obj.#)	11	10	326	11	832
Opseg	24,7	10,6	1,96	4,02	0,28
Srednji	0,32	0,29	0,08	0,16	1,12
Stan. Dev.	2,49	1,06	0,15	0,45	0,05
Zbir	65,7	60,2	15,9	33,9	231
Uzorak	206	206	206	206	206

Predstavljeni rezultati analize veličine čestica pokazuju da se jednostavnim sol-gel postupkom dobijaju čestice submikronskih veličina koje se mogu koristiti kao ojačanja kompozitnih materijala poboljšanih mehaničkih svojstava [20].

Izmerena tvrdoća čiste polimerne matrice je 188,07 MPa dok se sa dodatkom ojačanja dobija tvrdoća kompozita od 292,21 MPa. Povećanje tvrdoće za 55% pokazuje dobar potencijal primene ovakvih kompozita. Poređenje parametra za procenu adhezije, b , za polimeru i kompozitnu prevlaku sa dodatkom 3 mas. % aluminijum oksidnih čestica dopiranih gvožđe oksidom na dve različite metalne podloge, prikazana je na slici 2.



Slika 2 - Poređenje adhezionog parametra b za dve različite metalne podloge i sa filmovima bez i sa dodatkom čestica

Prema dobijenim rezultatima vidi se da je bolja adhezija postignuta na metalnoj podlozi od srebra i da dodatak aluminijum oksidnih čestica dopiranih gvožđe oksidom utiče na povećanje adhezije kompozitnih filmova na metalnim supstratima.

Slike ugla kvašenja za uzorke sa kompozitnim filmom posle izlaganja UV svetlosti na dve različite metalne podloge date su na slici 3.

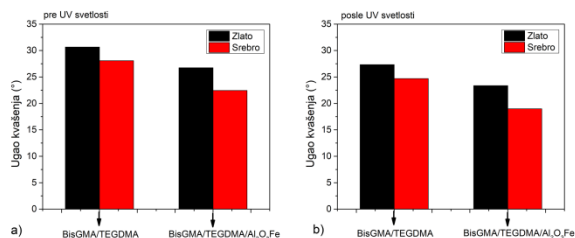


Slika 3 - Ugao kvašenja nakon izlaganja UV svetlosti za uzorke: a) srebro, b) zlato

Potvrda bolje adhezije kompozitnih filmova na metalnoj podlozi od srebra dobijena je i preko ugla kvašenja, a dobijeni rezultati prikazani su na slici 3.

Na slici 4 su predstavljeni rezultati koji su dobijeni pre i posle izlaganja uzoraka UV svetlosti. Ovakav pristup je neophodan kako bi se utvrdio uticaj ojačanja i UV svetlosti na kompatibilnost podloge i prevlake. Ako se uzme u razmatranje podloga od srebra, dodatak čestica smanjuje ugao kvašenja za 20%, dok primena samo UV svetlosti na matricu smanjuje ugao za 12%. Smanjenje ugla kvašenja od 32% sa dodatkom čestica i primenom UV svetlosti govori da se u ovom slučaju

javlja aditivno pravilo za uticaj efekta ojačanja i UV svetlosti. Isto pravilo se uočava i u slučaju podloge „zlato” gde je uticaj čestica nešto manje izražen (smanjenje sa česticama – 13%, sa UV svetlosti – 11% i čestice+UV svetlost – 24%).



Slika 4 - Ugao kvašenja za uzorke na dve metalne podloge: a) pre izlaganja uzoraka UV svetlosti i b) posle izlaganja uzoraka UV svetlosti

Ugao kvašenja se smanjuje kod kompozitnih filmova koji su nanešeni na srebrnu pločicu. Dodatak aluminijum oksidnih čestica dopiranih gvožđe oksidom takođe utiče na smanjenje ugla kvašenja. Nizak kontaktni ugao omogućava dobro kvašenje, tj. film se uliva u doline i pukotine na površini metala a samim tim ostvaruje i bolju adheziju.

Veliki problem u oblasti adheziva je skupljanje polimernih prevlaka – lepkova koje stvara defekte u spojevima koji su osetljivi na uticaje sredine. U ovom radu je pokazano da ne dolazi do kontrakcije filma prilikom polimerizacije na metalnoj podlozi, već da se on po njoj još bolje razliva ispunjavajući sve nepravilnosti površine čime se ostvaruje veća kontaktna površina i bolji spoj materijala.

4. ZAKLJUČAK

Čestice na bazi aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom korišćene su za pripremu kompozitnih filmova na bazi BisGMA/TEGDMA. Testirana je adhezija ovih filmova na dve različite metalne podloge (srebrna i zlatna prevlaka) koje imaju istu mikrotvrdoću. Bolja adhezija se pokazala kod uzoraka sa srebrnom prevlakom. Dodatak čestica utiče na povećanje adhezije kompozitnih filmova i metalnih podloga, ali je to povećanje izraženije kod srebrne pločice.

Bolja adhezija kod kompozitnih filmova i supstrata sa srebrnom pločicom pokazala se ispitivanjem adhezije preko ugla kvašenja.

5. ZAHVALNICA

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

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] John W. Nicholson, Adhesive dental materials—A review, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 18, pp. 229—236, 1998.

[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] Ahmed, S. and Jones, F.R., A review of particulate reinforcement theories for polymer composites, *Journal of Materials Science*, Vol. 25, pp. 4933 – 4942, 1990.

[6] Harshita Chadda, Bhabani K. Satapathy, Amar Patnaik, Alok R. Ray, Mechanistic interpretations of fracture toughness and correlations to wear behavior of hydroxyapatite and silica/hydroxyapatite filled bis-GMA/TEGDMA micro/hybrid dental restorative composites, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 130, pp. 132-146, 2017.

[7] Xuming Yao, Xinyu Gao, Jianjun Jiang, Chumeng Xu, Chao Deng, Junbiao Wang, Comparison of carbon nanotubes and graphene oxide coated carbon fiber for improving the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites, *Composites Part B: Engineering* Vol. 132, pp. 170-177, 2018.

[8] Haibao Lu, Yingzhi Liu, Wei Min Huang, Changchun Wang, David Hui, Yong Qing Fu, Controlled evolution of surface patterns for ZnO coated on stretched PMMA upon thermal and solvent treatments, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 132, pp. 1-9, 2018.

[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] 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.
- [16] ASTM E384 - 16, ASTM E384 - 16 - Stand. Test Method Microindentation Hardness Mater. 201528.
- [17] A. Iost, R. Bigot, Hardness of coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 80, pp. 117-120, 1996.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] J. Zec, N. Tomić, M. Zrilić, S. Marković, D. Stojanović, R. Jančić Heinemann, Processing and characterization of UHMWPE composite fibres with alumina particles in poly(ethylene-vinyl acetate) matrix, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1-20, 2017

SUMMARY

EXAMINATION OF THE ADHESION OF POLYMER COMPOSITE FILMS BASED ON BISGMA/TEGDMA ON DIFFERENT METAL SUBSTRATES

The subject of this study is the quantitative adhesion of a UV-curing composite film based on Bis-GMA (Bisphenol A glycidylmethacrylate) / TEGDMA (triethylene glycol dimethacrylate) as a matrix and particles doped with ferrous oxide on a metal substrate. Two different metal substrates: silver and gold-spattered brass with nickel intermediate coating were used in adhesion evaluating. Adhesion was measured using micro-indentation and it was compared with the measured wetting angle of composites to the substrate. It has been shown that the substrates, although with similar mechanical properties that are reflected in very close hardness values, differ by achieved adhesive bonding with the polymer UV-cured polymer film. The addition of ceramic particles in the polymer matrix increased the adhesion of the composite film to both substrates, but the adhesion trend was dependent on the substrate type.

Key words: adhesion, composite, microstructure, microhardness, wetting angle, image analysis