

Uticaj ubrzanog starenja na mehanička svojstva poli(metil-metakrilatnih) materijala za bazu zubnih proteza modifikovanih itakonatima

Pavle M. Spasojević¹, Milorad Zrilić¹, Dragoslav S. Stamenković², Sava J. Veličković¹

¹Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Stomatološki fakultet, Beograd, Srbija

Izvod

Itakonati, estri itakonske kiseline, zbog svoje niske toksičnosti i mogućnosti da se dobiju iz nepetrohemijskih izvora veoma su pogodni materijali za biomedicinsku primenu. Zbog svoje strukturne sličnosti sa metakrilatima oni predstavljaju najvažniji materijal za zamenu metakrilatnih polimera. U ovom radu su sintetisani novi dentalni materijali tako što je komercijalni dentalni materijal modifikovan di-*n*-metil-itakonatom (DMI) (PMMA/PDMI) ili di-*n*-butil-itakonatom (DBI) (PMMA/PDBI), a dobijeni proizvodi okarakterisani su infracrvenom spektroskopijom (FT-IR), tečnom hromatografijom (HPLC-UV) i diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC). Pod istim eksperimentalnim uslovima sintetisan je i referentni uzorak poli(metil-metakrilata) (PMMA). Glavni cilj rada je bio da se ispita kako uvođenje male količine itakonata u smešu za polimerizovanje metal metakrilata (MMA) utiče na mehanička svojstva ovako dobijenih dentalnih materijala i to u dužem vremenskom periodu. Zato je ispitan uticaj ubrzanog starenja na mehanička svojstva sintetisanih materijala. Ubrzano starenje je izvedeno u destilovanoj vodi na temperaturi od 70 °C u trajanju od 30 dana. Uzorcima su ispitana mehanička svojstva – zatezna čvrstoća, relativna deformacija pri kidanju, tvrdoća i žilavost. Rezultati su pokazali da sa porastom udela DMI i DBI u materijalu ispitivani parametri opadaju kako pre tako i nakon starenja, što je izraženije kod uzoraka PMMA/PDBI. Receptura za bazu zubnih proteza modifikovana sa 2,5 mas% DMI-a pokazala je najbolje rezultate. Ova receptura ima za 50% manju količinu zaostalog MMA u odnosu na referentni uzorak (komercijalni PMMA materijal za bazu proteze), a istovremeno poseduje slične vrednosti zatezne čvrstoće, relativne deformacije pri kidanju i žilavosti, i povećanu tvrdoću u odnosu na referentni uzorak.

Ključne reči: dentalni materijali; dimetil-itakonati; di-*n*-butil-itakonati; ubrzano starenje; mehanička svojstva.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Prva primena poli(metil-metakrilata) (PMMA) kao materijala za bazu zubnih proteza obavljena je 1937. godine, da bi već 1946. godine PMMA činio 94% svih materijala za bazu zubnih proteza [1,2]. Namenjen, pre svega, za bazu zubnih proteza, PMMA je našao i drugu primenu u stomatologiji, kao na primer za izradu veštačkih zuba, individualne kašike, obturatura i epiteza itd. [3]. Pored toga, PMMA se koristi kao koštani cement [4,5]. Materijal za bazu zubnih proteza se dobija umešavanjem tečne faze koja sadrži monomer (metil-metakrilat) i umreživač u čvrstu fazu koja se sastoji od predpolimernog praha PMMA i inicijatora. Tako dobijen viskozni materijal se oblikuje, a zatim polimerizuje pod dejstvom UV lampe.

Velika upotreba PMMA za bazu zubnih proteza je rezultat njegove dobre biokompatibilnosti, dimenzione stabilnosti, odsustva mirisa i ukusa, dobre obradljivosti i odličnih estetskih svojstava [6–8]. Glavni nedostaci

PMMA pri upotrebi za bazu zubnih proteza su toksičnost zaostalog monomera prema oralnom tkivu [9-13], nešto slabija mehanička svojstva [14] i podložnost materijala starenju. Difuzijom zaostalog monomera iz materijala dolazi do nastajanja mikropora koje, pored toga što dovode do raznih strukturnih oštećenja, predstavljaju i pogodna mesta za razvijanje gljivica i bakterija. Jedan od načina smanjenja nedostataka upotrebe PMMA za bazu zubnih proteza je modifikacija tečne faze tako što se jedan deo monomera MMA iz tečne faze zameni nekim netoksičnim monomerom, kao što su na primer itakonati. Naime, itakonska kiselina je po strukturi veoma slična metakrilnoj kiselini. U dentalnoj industriji itakonska kiselina i njeni derivati se koriste pri proizvodnji glas-jonomer cementa [15–17]. Kopolimeri itakonata i metil metakrilata već duže vreme privlače pažnju naučne javnosti. Kinetika kopolimerizacija dialkil itakonata i metil-metakrilata je detaljno ispitana [18,19] i postoje literaturni podaci za konstante kopolimerizacije. Fernandez-Garcia i Madruga su ispitivali uticaj sastava kopolimera dialkil itakonata i metil-metakrilata na temperaturu ostakljivanja [20]. Došli su do zaključka da temperatura ostakljivanja opada sa porastom udela ita-

NAUČNI RAD

UDK 544.23:616.314-77

Hem. Ind. 65 (6) 707–715 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND110727070S

Prepiska: P.M. Spasojević, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegi-jeva 4, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: pspasojevic@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 27. jul, 2011

Rad prihvaćen: 26. septembar, 2011

konata u kopolimeru kao i sa porastom dužine bočnog lanca dialkil-itakonata. Isti autori su ispitivali uticaj sastava kopolimera na termičku stabilnost i utvrdili da termička stabilnost opada sa porastom udela dialkil-itakonata u kopolimeru [21].

Uprkos relativno višoj ceni u odnosu na metakrilnu kiselinu, itakonska kiselina i njeni derivati se sve češće koriste kao „zeleni“ materijali, jer se ne dobijaju iz petrohemijskih već iz obnovljivih izvora. Uobičajen način dobijanja itakonske kiseline je enzimatskom transformacijom iz melase [22]. Takođe, veoma je važno istaći da su itakonati manje toksični od metakrilata, pa će svaka zamena metakrilata itakonatom dovesti do manje toksičnog zaostalog monomera, a samim tim i do zdravijih materijala.

Svojstva materijala, koji se koriste kao biomaterijali, mogu da se pogoršavaju u toku upotrebe najčešće usled dejstva telesnih tečnosti. Jedan od načina provere da li je došlo do promene svojstva je ispitivanje materijala nakon upotrebnog perioda. Međutim, pošto vreme upotrebe biomaterijala obično iznosi nekoliko godina, pa i desetine godina ovakav način ispitivanja je veoma spor. Pored toga, nove materijale je potrebno prvo detaljno ispitati *in vitro* pa tek nakon toga slede *in vivo* ispitivanja. Konvencionalni način prevazilaženja ovih problema je podvrgavanje materijala povišenoj temperaturi, takozvano ubrzano starenje. Najčešće se pretpostavlja da se brzina starenja ubrzava za faktor $2^{\Delta T/10}$ za povećanje temperature od ΔT [23]. Ovo je matematički izraz koji je nastao iz mnogih empirijskih zapažanja da povećanje temperature za $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ dvostruko povećava brzinu mnogih polimernih reakcija, a to je ekvivalentno pretpostavci da se proces starenje može opisati reakcijom prvog reda sa energijom aktivacije od $10R/\ln 2$, gde je R univerzalna gasna konstanta.

Radi smanjenja nedostataka PMMA dentalnih materijala u ovom radu je ispitivana mogućnost modifikacije komercijalnih PMMA materijala za izradu zubne proteze derivatima itakonske kiseline i to di-*n*-metil-itakonatom (DMI) (PMMA/PDMI) i di-*n*-butil-itakonatom (DBI) (PMMA/PDBI). Ova modifikacija je izvršena tako što su itakonati dodavani tečnoj fazi komercijalnog materijala, a zatim su nađeni optimalni odnosi tečne i čvrste faze pri kojima su novi materijali imali zadovoljavajuće radne karakteristike (radno vreme, vreme očvršćavanja, itd.). Pored PMMA/PDMI i PMMA/PDBI sintetisan je i jedan komercijalni PMMA dentalni materijal kao referentni uzorak. Ispitan je uticaj sastava PMMA/PDMI i PMMA/PDBI na mehanička svojstva nakon ubrzanog starenja, kao i na količinu zaostalog monomera. Određeni su zatezna čvrstoća, relativna deformacija pri kidanju, tvrdoća i žilavost za sve pripremljene materijale, a udeo zaostalog monomera je određen metodom tečne hromatografije visoke performanse u sprezi sa UV spektroskopijom (HPLC-UV).

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijali

Komercijalni materijal za bazu zubnih proteza „Biolon“ je dobijen od Galenike AD, Beograd, Srbija. Materijal se sastoji od čvrste i tečne faze. Tečna faza sadrži monomer, metil-metakrilat (MMA) i umreživač, etilenglikol-di-metakrilat (EGDMA) dok se čvrsta faza sastoji od prepolimernog praša PMMA i inicijatora di-benzoil-peroksida (DBO). U našem prethodnom radu [24] okarakterisali smo predpolimerni prašak i njegova osnovna fizičko-hemijska svojstva su: $M_n = 1,27 \times 10^5$ g/mol, $M_w = 3,82 \times 10^5$ g/mol, indeks polidisperznosti, $PI = 3,01$, sadržaj MMA 4,3 mas% i srednja veličina zrna 55 μm . Itakonska kiselina i DMI su komercijalni proizvodi (Fluka), a DBI je sintetisan kao što je opisano ranije [25]. Butil-alkohol, sumporna kiselina i hidrohionon su dobijeni od Sigma-Aldrich-a. DMI je prečišćen konvencionalnom metodom [18]. Poli(dimetil-itakonati) i poli(dibutil-itakonati) sintetisani su kao što je opisano ranije [25].

Priprema uzoraka

Tečna faza komercijalnog materijala je mešana sa željenim dialkil-itakonatom. Tako dobijena tečna smeša je umešavana sa čvrstom komponentom. Za svaki uzorak je određen optimalni odnos čvrste i tečne komponente tako da novi materijali imaju zadovoljavajuće radne karakteristike (radno vreme, vreme očvršćavanja), a da maseni procenat dialkil-itakonata u novom materijalu iznosi 0; 2,5; 5,0; 7,5 i 10 mas% (tabela 1).

Polimerizacija reakcione smeše je izvođena u metalnom kalupu pod pritiskom, u vodenom kupatilu. Temperatura polimerizacije je bila $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, a vreme 30 min. Sintetisano je po 5 uzoraka za svaki materijal pod istim uslovima sinteze. Za pripremu uzoraka za merenje tvrdoće materijala korišćeni su kružni kalupi prečnika 25 mm i debljine 3 mm, dok su kalupi za ispitivanje materijala na istezanje i žilavost bili u obliku pravougaonika dimenzija 60 mm \times 10 mm \times 4 mm i 80 mm \times 10 mm \times 4 mm, redom.

Karakterizacija uzoraka

FTIR analiza

Za snimanje FTIR spektara korišćen je instrument Bomem MB 100 FTIR spektrofotometar, a korišćena je tehnika KBr otpresaka.

DSC analiza

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) urađena je na instrumentu Perkin Elmer DSC-2 u inertnoj atmosferi azota sa brzinom grejanja i hlađenja od $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Merenja su vršena u dva ciklusa, da bi se u prvom uklonili neproreagovani monomeri.

Tabela 1. Sastav reakcione smeše (mas%)
Table 1. Composition of the polymerizing mixture (mass%)

Uzorak	Biokril, prah	Biokril, tečan	DMI	DBI
PMMA	66,0	34,0	–	–
PMMA/2.5PDMI	64,5	33,0	2,5	–
PMMA/5PDMI	63,0	32,0	5,0	–
PMMA/7.5PDMI	61,5	31,0	7,5	–
PMMA/10PDMI	59,5	30,5	10	–
PMMA/2.5PDBI	65,0	32,5	–	2,5
PMMA/5PDBI	64,0	31,0	–	5,0
PMMA/7.5PDBI	63,0	29,5	–	7,5
PMMA/10PDBI	62,5	27,5	–	10

HPLC–UV analiza

Nakon polimerizacije zaostali monomeri su ekstrahirani iz polimerizovanih uzoraka prosečnih masa 0,5 g. Ekstrakcija je vršena tako što su uzorci stavljani u čaše i potopljeni u 20 ml metanola. Čaše su zatvorene i oplepljene parafilmom i ostavljene na tamnom mestu 10 dana do potpune ekstrakcije. Sadržaj zaostalih monomera (MMA, DMI ili DBI) određen je metodom tečne hromatografije visoke performanse u sprezi sa UV spektroskopijom (HPLC–UV). Za tačno-hromatografsku analizu korišćen je Surveyor HPLC sistem (Thermo Fisher Scientific, Waltham, SAD). Hromatografsko razdvajanje monomera je izvršeno na Zorbax Eclipse® XDB-C18 koloni (Agilent Technologies, Santa Clara, SAD), dimenzija 4,6 mm×75 mm×3,5 µm. Ispred hromatografske kolone postavljena je predkolona istog proizvođača, dimenzija 4,6 mm×12,5 mm×5 µm. Mobilna faza se sastojala od metanola (A) i deionizovane vode (B). Hromatografsko razdvajanje metil-metakrilata i dimetil-itakonata izvršeno je izokratski, u trajanju od 8 min, uz mobilnu fazu sastava 50% A:50% B, protoka 0,8 ml min⁻¹. Razdvajanje metil-metakrilata i di-*n*-butil-itakonata takođe je izvršeno izokratski, u trajanju od 10 min, uz mobilnu fazu sastava 70% A:30% B, protoka 1,1 ml min⁻¹. U HPLC sistem je uneto 10 µl uzorka. UV spektri monomera su dobijeni pomoću Surveyor PDA detektora. Na UV spektrima monomera javlja se jedan apsorpcioni maksimum na talasnoj dužini 210 nm, koji je korišćen za kvantitativno određivanje monomera.

Ubrzano starenje

Ubrzano starenje je vršeno tako što su uzorci potopljeni u vodu temperature 70 °C [23,24]. Uzorci za ispitivanje žilavosti i mehaničkih svojstava zatezanjem su izvađeni nakon 30 dana, dok su uzorci za ispitivanje tvrdoće vađeni nakon 7, 15 i 30 dana. Ubrzano starenje od 30 dana je ekvivalentno prirodnom starenju materijala od godinu dana [24].

Ispitivanje mehaničkih svojstava

Ispitivanja mehaničkih svojstava zatezanjem su izvedena na servohidrauličkoj kidalici Instron od 100 kN. Sila je merena elektronskim silomerom sa mernim trakama kapaciteta 5 kN. Epruvete su stezane mehaničkim čeljustima i istežane brzinom od 0,5 mm/min. Pre ispitivanja merene su dimenzije epruveta u zoni radnog dela. Za svaki uzorak izvršena su po pet merenja i izračunate su srednja vrednost merenja i standardna devijacija. U toku testa kontinualno su registrovane deformacije u funkciji opterećenja.

Promena zatezne čvrstoće i relativne deformacije pri kidanju tokom starenja izračunate su po jednačinama (1) i (2):

$$\Delta\sigma = 100 \frac{\sigma - \sigma'}{\sigma} \quad (1)$$

$$|\Delta\varepsilon| = 100 \frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\varepsilon} \quad (2)$$

gde je σ zatezna čvrstoća uzoraka pre starenja, σ' zatezna čvrstoća uzoraka nakon starenja, $\Delta\sigma$ promena zatezne čvrstoće kidanja pri starenju, ε relativna deformacija uzoraka pri kidanju pre starenja, ε' relativna deformacija pri kidanju nakon starenja i $\Delta\varepsilon$ promena relativne deformacije pri starenju uzoraka.

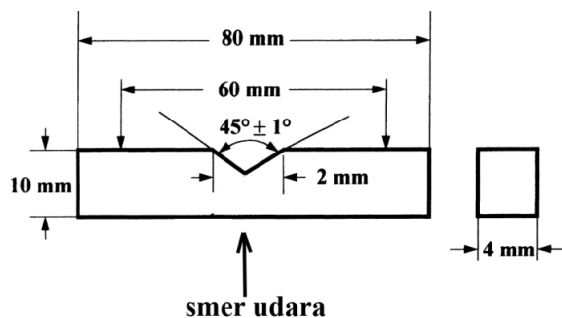
Čvrstoća je merena na Instron durometru D-XD (Instron, Norwood, USA). Merenja su vršena sa 5 ponavljanja. Srednja vrednost merenja i standardna devijacija su izračunate.

Žilavost po Šarpiju

Žilavost po Šarpiju je merena na Šarpijevom klatnu koristeći uzorke sa V zarezom (slika 1). Dužina korišćenog klatna je 60 mm sa udarnom energijom od 8,73 J. Sva ispitivanja su vršena na 23 °C.

REZULTATI I DISKUSIJA

Polimerizacijom u kalupu sintetisano je po 5 uzorka PMMA dentalnih materijala za izradu zubnih proteza



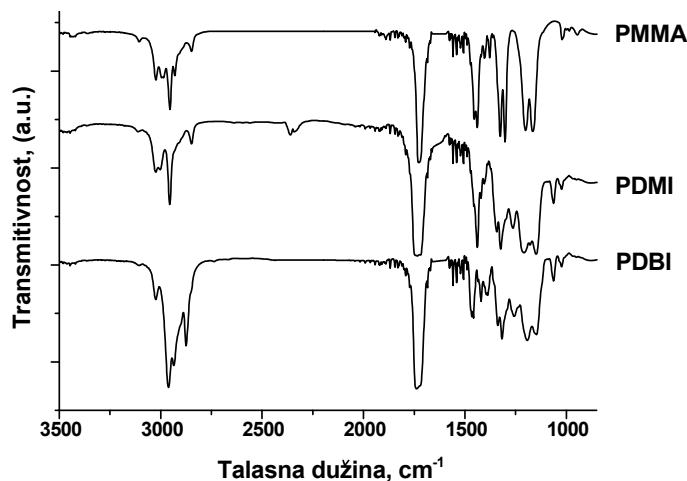
Slika 1. Geometrija uzorka korišćenog za ispitivanje žilavosti po Šarpiju.

Figure 1. The geometry of the sample used for testing Charpy impact strength.

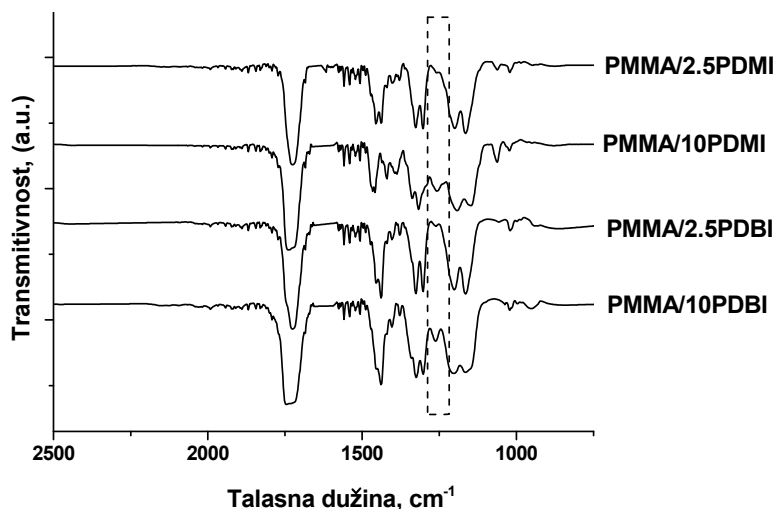
modifikovanih DMI (PMMA/PDMI) ili DBI (PMMA/PDBI). Svi ovi uzorci, kao i sintetisani komercijalni PMMA dentalni materijal, poli(dimetil-itakonat) (PDMI) i poli(dibutil-itakonat) (PDBI) karakterisani su FT-IR

spektroskopijom. Na slici 2 prikazani su FT-IR spektri PMMA, PDMI i PDBI, dok su na slici 3 prikazani PMMA/PDMI i PMMA/PDBI sa udelom itakonata od 2,5 i 10 mas%. Sa slike 2 se vidi da su FT-IR spektri PMMA, PDMI i PDBI slični i da im se glavne apsorpcione trake nalaze na istim talasnim dužinama (3000 i 2950 cm^{-1} – C–H vibracije istezanja metil grupe, 1730 cm^{-1} – C=O vibracije istezanja estarske grupe, 1450 i 1300 cm^{-1} – asimetrične i simetrične C–H deformacije, 1165 cm^{-1} – C–O vibracije istezanja estarske grupe i 990 , 850 i 750 cm^{-1} – C–H vibracije izvan ravni). FT-IR spektri PDMI i PDBI poseduju apsorpcionu traku na 1266 cm^{-1} (C–O–C asimetrična vibracija istezanja) dok je kod PMMA ova traka pomerena na nešto niže talasne dužine. Sa slike 3 se uočava da sa porastom udela itakonata apsorpciona traka na 1266 cm^{-1} raste.

Sintetisanim uzorcima PMMA/PDMI i PMMA/PDBI, kao i komercijalnom, referentnom uzorku PMMA, teč-



Slika 2. FT-IR spektri PMMA, PDMI i PDBI.
Figure 2. FT-IR spectra of PMMA, PDMI and PDBI.



Slika 3. FT-IR spektri dentalnih materijala PMMA/PDMI i PMMA/PDBI.
Figure 3. FT-IR spectra of denture base materials PMMA/PDMI and PMMA/PDBI.

nom hromatografijom su određene vrednosti količine zaostalog monomera i prikazane su u tabeli 2. Prikazani rezultati pokazuju da je najveća količina zaostalog MMA nađena u referentnom uzorku ali i da je njena vrednost u skladu sa literaturnim podacima [26–28]. No, dodatak diestara itakonske kiseline smanjuje sadržaj zaostalog MMA u dentalnom materijalu, kao što se to može videti iz tabele 2. Imajući u vidu da su itakonati manje toksični od MMA [29], možemo zaključiti da zamena male količine monomera MMA-a (2,5 mas%) itakonatima dovodi do smanjenja količine zaostalog MMA za 50% što materijal čini bezbednijim i manje toksičnim.

Uticaj DMI i DBI na temperature ostakljivanja, T_g , PMMA ispitan je diferencijalnim skenirajućim kalorimetrom i rezultati su prikazani takođe u tabeli 2. Vidi se da dodatak itakonata smanjuje vrednosti temperature ostakljivanja, T_g . Smanjenje T_g je izraženije kod uzoraka modifikovanih sa DBI nego kod uzoraka modifikovanih sa DMI što je posledice uvođenja veće bočne grupe u polimerni lanac.

Ispitan je uticaj sastava dentalnih materijala PMMA/PDPMI i PMMA/PDBI na mehanička svojstva nakon ubr-

zanog starenja koje je izvedeno tako što su uzorci držani određeno vreme u vodi na 70 °C. Rezultati ispitivanja vrednosti zatezne čvrstoće i relativne deformacije pri kidanju, pre i nakon starenja prikazani su u tabeli 3 zajedno sa promenama zatezne čvrstoće i relativne deformacije pri kidanju referentnog uzorka PMMA.

Iz tabele 3 se vidi da zatezna čvrstoća materijala opada nakon ubrzanog starenja što je posledica degradacije polimernih lanaca i raskida nekih od veza umreženja. Sa dodatkom itakonata dolazi do pada vrednosti zatezne čvrstoće kako pre tako i nakon starenja. Najmanji pad vrednosti zatezne čvrstoće se javlja kod uzoraka koji sadrže 2,5 mas% DMI (oko 3% pre i nakon starenja), na osnovu čega se može zaključiti da dodatak DMI u ovoj količini ne utiče značajno na mehanička svojstva i da se kao takav može praktično primenjivati. Pad zatezne čvrstoće sa dodatkom itakonata je očekivan i posledica je uvođenja veće bočne grupe u polimerni lanac. Naime, DMI ima $-\text{COOCH}_3$ a DBI $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ bočne grupe za razliku od metil metakrilata koji ima $-\text{CH}_3$ i $-\text{COOCH}_3$ bočne grupe. Uvođenjem većih bočnih grupa dolazi do lošijeg pakovanja

Tabela 2. Temperatura ostakljivanja, T_g , i količina zaostalog monomera (MMA, DMI i DBI) u sintetizovanim uzorcima PMMA, PMMA/PDPMI i PMMA/PDBI

Table 2. Glass transition temperature, T_g , and residual monomer content (MMA, DMI and DBI) in the synthesized PMMA, PMMA/PDPMI and PMMA/PDBI denture base materials

Materijal	$T_g / ^\circ\text{C}$	Zaostali monomer, %		
		MMA	DMI	DBI
PMMA	123,2	1,27	–	–
PMMA/2.5PDPMI	122,5	0,63	0,78	–
PMMA/5PDPMI	121,1	0,34	1,21	–
PMMA/7.5PDPMI	119,7	0,28	1,38	–
PMMA/10PDPMI	117,5	0,15	1,59	–
PMMA/2.5PDBI	111,0	0,65	–	0,75
PMMA/5PDBI	106,4	0,40	–	1,37
PMMA/7.5PDBI	103,8	0,20	–	1,94
PMMA/10PDBI	93,4	0,20	–	2,14

Tabela 3. Vrednosti zatezne čvrstoće pre, σ , i nakon starenja, σ' , relativna deformacija pri kidanju pre, ϵ , i nakon starenja, ϵ' , i promene zatezne čvrstoće, $\Delta\sigma$, i relativne deformacije pri kidanju, $\Delta\epsilon$, za sintetisane uzorke PMMA, PMMA/PDPMI i PMMA/PDBI

Table 3. Tensile strength before, σ , and after, σ' , accelerated ageing, elongation at break before, ϵ , and after, ϵ' , accelerated ageing and changes in tensile strength, $\Delta\sigma$, and elongation at break, $\Delta\epsilon$, of the synthesized PMMA, PMMA/PDPMI and PMMA/PDBI denture base materials

Uzorak	σ / MPa	$\epsilon / \%$	σ' / MPa	$\epsilon' / \%$	$\Delta\sigma / \%$	$ \Delta\epsilon / \%$
PMMA	63,8±2,3	6,26±0,55	51,2±3,2	10,6±0,68	19,7	69,3
PMMA/2.5PDPMI	61,8±2,7	6,18±0,53	49,5±2,6	10,5±0,89	19,9	69,9
PMMA/5PDPMI	58,1±3,2	5,21±0,65	46,4±3,1	8,40±0,59	20,1	61,2
PMMA/7.5PDPMI	55,8±1,8	4,91±0,42	44,6±1,7	7,70±0,78	20,1	56,8
PMMA/10PDPMI	52,7±4,5	4,43±0,68	42,8±2,6	7,10±0,69	18,8	60,3
PMMA/2.5PDBI	58,5±2,5	5,08±0,59	44,3±1,5	8,10±0,95	24,3	59,4
PMMA/5PDBI	56,3±3,9	5,23±0,59	43,2±3,6	7,51±0,56	23,3	43,6
PMMA/7.5PDBI	54,9±3,5	4,70±0,45	41,1±2,5	7,21±0,89	25,1	53,4
PMMA/10PDBI	54,2±4,1	4,71±0,65	39,8±2,7	7,89±0,57	26,6	67,5

polimernih lanaca i do stvaranja mikrodefekata u polimernoj strukturi čime se narušavaju mehanička svojstva polimernih materijala.

Iz tabele 3 je uočljivo da sa povećanjem udela DMI ne dolazi do značajnih razlika promene zatezne čvrstoće i da je ona skoro konstantna, oko 20%. Fernandez-Garcia i De la Fuente [21] ispitivali su termičku degradaciju kopolimera PMMA/PDMI kao i PMMA/PDBI i došli do rezultata da se kopolimer PMMA/PDMI pri degradaciji ponaša slično čistom PMMA. Za razliku od PMMA/PDMI, kod PMMA/PDBI dolazi do povećanja promene zatezne čvrstoće sa 19% kod čistog PMMA na 26% kod kopolimera sa 10 mas% DBI. Fernandez-Garcia i De la Fuente su takođe ustanovili da je kopolimer PMMA/PDMI, pri degradaciji u prisustvu kiseonika, stabilniji od kopolimera PMMA/PDBI koji brže degradira što kao glavnu posledicu ima to da sa porastom udela DBI dolazi do povećanja promene zatezne čvrstoće.

Sa porastom udela DMI i DBI u kopolimeru pre i nakon starenja relativna deformacija pri kidanju opada kao što se može videti iz tabele 3. Pad vrednosti relativne deformacije je očekivan jer je poznata činjenica da polimeri i kopolimeri itakonata povećavaju krutost tj. smanjuju elastičnost. Ovo je posledica lošijeg pakovanja polimernih lanaca *n*-alkil itakonata usled sternih smetnji bočnih grupa. Ovako upakovani polimerni lanci imaju manju mogućnost da se istežu, što direktno utiče na smanjenje relativne deformacije pri kidanju.

Slično kao i kod zatezne čvrstoće uzorak sa udelom od 2,5 mas% DMI ima malo odstupanje od čistog PMMA usled slične strukture monomera, dok to nije slučaj kod uzorka sa udelom od 2,5 mas% DBI.

Iz tabele 3 se uočava da vrednosti relativne deformacije pri kidanju nakon ubrzanog starenja rastu u odnosu na vrednosti relativne deformacije uzoraka koji nisu starili. Porast se kreće od 40 do 70%, s tim što najmanji porast ima uzorak dentalnih materijala sa udelom od 10 mase% DMI dok najveću vrednost ima čist PMMA. Vrednosti relativne deformacije pri kidanju

dentalnih materijala PMMA/PDBI podvrgnutih ubrzanom starenju rastu u odnosu na vrednosti relativne deformacije pri kidanju uzoraka koji nisu starili.

Porast vrednosti relativne deformacije pri kidanju nakon starenja je posledica relaksacije polimernih lanaca. Naime, na povišenoj temperaturi polimerni lanci postaju pokretljiviji i oslobađaju se zaostalih napona nastalih tokom polimerizacije. Polimerni lanci zauzimaju stabilniju konformaciju koja ujedno pruža mogućnost većeg istezanja, a direktna posledica toga je povećanje relativne deformacije pri kidanju. Pored relaksacije polimernih lanaca, na povećanje relativne deformacije pri kidanju utiču i raskidanja nekih od veza umreženja usled degradacije uslovljene ubrzanim starenjem.

U tabeli 4 prikazani su rezultati dobijeni merenjem tvrdoće uzoraka dentalnih materijala PMMA/PDMI i PMMA/PDBI pre ubrzanog starenja i 7, 15 i 30 dana nakon starenja.

Iz tabele 4 se vidi da udeo itakonata u dentalnom materijalu nema veliki uticaj na tvrdoću. Vrednosti tvrdoće različitih uzoraka se veoma malo razlikuju (oko 1%), što je veoma bitno za praktičnu primenu materijala. Iako su razlike male, uočava se tendencija da kod svih uzoraka dentalnih materijala PMMA/PDMI i PMMA/PDBI kao i kod čistog PMMA tvrdoća u prvih 7 dana ubrzanog starenja raste a nakon toga opada. Do početnog porasta tvrdoće dolazi usled relaksacije polimernih lanaca na povišenoj temperaturi. Naime, na povišenoj temperaturi polimerni lanci postaju pokretljiviji, oslobađaju se zaostalih napona nastalih u toku polimerizacije i zauzimaju energetski najstabilnija stanja što znači da je potrebna veća energija da bi se to stanje narušilo, tj. tvrdoća im raste. Nakon tog perioda dolazi do pada vrednosti tvrdoće usled degradacije polimernih lanaca i raskida nekih od veza umreženja.

U tabeli 5 su prikazane vrednosti žilavosti po Šarpiju dentalnih materijala PMMA/PDMI i PMMA/PDBI pre i nakon ubrzanog starenja od 30 dana.

Tabela 4. Tvrdoća uzoraka dentalnih materijala PMMA/PDMI i PMMA/PDBI (Shore D) pre ubrzanog starenja i 7, 15 i 30 dana nakon starenja

Table 4. The hardness of the synthesized PMMA/PDMI and PMMA/PDBI denture base materials (Shore D) before and after 7, 15 and 30 days of accelerated ageing

Uzorak	Starenje, dani			
	0	7	15	30
PMMA	96,0±0,37	96,9±0,26	97,0±0,36	95,8±0,32
PMMA/2.5PDMI	96,3±0,25	97,4±0,35	97,2±0,25	95,6±0,29
PMMA/5PDMI	97,0±0,35	95,5±0,29	94,0±0,30	91,6±0,36
PMMA/7.5PDMI	96,1±0,21	97,0±0,40	96,7±0,32	94,8±0,22
PMMA/10PDMI	94,9±0,38	96,0±0,25	95,7±0,41	94,2±0,26
PMMA/2.5PDBI	91,5±0,30	93,8±0,37	88,9±0,29	94,6±0,29
PMMA/5PDBI	95,5±0,35	96,4±0,39	96,2±0,35	94,9±0,35
PMMA/7.5PDBI	94,8±0,41	95,8±0,26	95,6±0,29	95,0±0,40
PMMA/10PDBI	95,1±0,28	96,2±0,31	95,9±0,24	95,7±0,35

Tabela 5. Žilavost po Šarpiju (J/cm^2) uzoraka PMMA, PMMA/PDMI i PMMA/PDBI pre i nakon starenja i promena žilavosti
 Table 5. Charpy impact strength (J/cm^2) of the synthesized PMMA, PMMA/PDMI i PMMA/PDBI denture base materials before and after accelerated ageing and changes in the Charpy impact strength

Materijal	Pre starenja	Nakon starenja	Promena žilavosti, %
PMMA	0,285 ± 0,03	0,241 ± 0,05	15,4
PMMA/2.5PDMI	0,281 ± 0,04	0,238 ± 0,06	14,7
PMMA/5PDMI	0,264 ± 0,04	0,224 ± 0,04	15,2
PMMA/7.5PDMI	0,251 ± 0,03	0,212 ± 0,05	15,5
PMMA/10PDMI	0,239 ± 0,05	0,201 ± 0,06	15,9
PMMA/2.5PDBI	0,271 ± 0,04	0,230 ± 0,04	15,1
PMMA/5PDBI	0,259 ± 0,04	0,217 ± 0,07	16,2
PMMA/7.5PDBI	0,244 ± 0,03	0,201 ± 0,06	17,6
PMMA/10PDBI	0,231 ± 0,04	0,186 ± 0,05	19,5

Dodatak itakonata PMMA materijalima za bazu zubnih proteza dovodi do smanjenja vrednosti žilavosti materijala. Kao u slučaju tvrdoće i napona pri kidanju ovo smanjenje je posledica uvođenja većih bočnih grupa u polimerni lanac usled čega je i smanjenje žilavosti izraženije kod uzoraka modifikovanih DBI-om. Nakon starenja dolazi do pada vrednosti žilavosti. Ovaj pad je uslovljen raskidanjem nekih od veza umreženja i degradacijom polimernih lanaca. Iz tabele 5 se vidi da udeo DMI-a u dentalnom materijalu ne utiče na starenja tj. pad vrednosti žilavosti nakon starenja je sličan kao kod referentnog uzorka i iznosi negde oko 15,5%. Uzorak PMMA/PDMI sa udelom od 2,5 mas% DMI pokazuje slične vrednosti žilavosti po Šarpiju kao i referentni uzorak. Pad žilavosti nakon starenja kod uzoraka dentalnih materijala PMMA/PDBI raste sa porastom udela DBI-a u materijalu.

ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitan je uticaj udela itakonata u tečnoj fazi pri dobijanju dentalnih materijala PMMA/PDMI i PMMA/PDBI na mehanička svojstva (zatezna čvrstoća, relativna deformacija pri kidanju, tvrdoća i žilavost) nakon ubrzanog starenja. Nađeno je da dodatak itakonata dovodi do smanjenja vrednosti zatezne čvrstoće, tvrdoće i žilavosti kako pre tako i nakon ubrzanog starenja. Smanjenje vrednosti zatezne čvrstoće, tvrdoće i žilavosti raste sa porastom udela itakonata i izraženije je kod dentalnih materijala PMMA/PDBI usled uvođenja većih bočnih grupa u polimerni lanac. Dentalni materijal PMMA/PDMI sa udelom od 2,5 mas% dimetil-itakonata ima slične vrednosti zatezne čvrstoće, žilavosti i relativne deformacije pri kidanju kao referentni uzorak, dok su mu vrednosti za tvrdoću veće od referentnog. Pored toga ovaj uzorak ima za 50% manje zaostalog MMA od referentnog uzorka što ga čini manje toksičnim. To ukazuje da dentalni materijal PMMA/PDMI sa udelom od 2,5 mas% DMI pokazuje dobre karakteristike za praktičnu primenu kao zamena za PMMA.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete i nauke Republike Srbije koje je finansiralo ovaj rad preko projekta OI 172062.

LITERATURA

- [1] R.G. Craig, F.A. Peyton, Restorative Dental Materials, 10th ed., C. V. Mosby, St. Louis, 1997
- [2] R.W. Philips, Skinner's Science of Dental Materials, 9th ed., W. B. Saunders, Philadelphia, 1991
- [3] J.N. Anderson, Applied Dental Materials, 7th ed., Blackwell Scientific, London, 1990
- [4] E.J. Harper, W. Bonfield, Tensile characteristics of ten commercial acrylic bone cements, J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater) **53** (2000) 605–616
- [5] P.A. Liso, B.V. Gzquez, M. Rebueta, M.L. Hernaez, Analysis of the leaching and toxicity of new amine activators for the curing of acrylic bone cements and composites, Biomater. **18** (1997) 15–20
- [6] M. Braden, Polymeric Dental Materials, Springer, London, 1997
- [7] A. Usanmaz, J. Ates, A. Dogan, Thermal and mechanical properties of microwave- and heat-cured poly(methyl methacrylate) used as dental base material, J. Appl. Polym. Sci. **90** (2003) 251–256
- [8] I.Y. Muhtarogullari, A. Dogan, M. Muhtarogullari, A. Usanmaz, Thermal and dynamic mechanical properties of microwave- and heat-cured poly(methyl methacrylate) used as dental base material, J. Appl. Polym. Sci. **74** (1999) 2971–2978
- [9] C.R. Spealman, R.J. Main, H.B. Haag, P.S. Larson, Monomeric methyl methacrylate — study on toxicity, Ind. Med. **14** (1945) 292–298
- [10] D.C. Smith, M.E. Bains, Residual monomer methyl methacrylate in the denture base and its relation to denture sore mouth, Brit. Dent. J. **98** (1955) 55–58
- [11] B. Axelsson, G. Nyquist, The leaching and biological effect of the residual monomer of methyl methacrylate, Odontol. Revy. **27** (1962) 370–379
- [12] J.F. McCabe, R.M. Basker, Tissue sensitivity to acrylic resin, Brit. Dent. J. **140** (1976) 347–350

- [13] C.Y.K. Lung, B.W. Darvell, Minimization of the inevitable residual monomer in denture base acrylic, *Dent. Mater.* **21** (2005) 1119–1128
- [14] D.C. Smith, The acrylic denture base — mechanical evaluation of dental poly(methylmethacrylate), *Brit. Dent. J.* **111** (1961) 9–17
- [15] A. Moshaverinia, N. Roohpour, S. Ansari, M. Moshaverinia, S. Schricker, J.A. Darr, I.U. Rehman, Effects of *N*-vinylpyrrolidone (NVP) containing polyelectrolytes on surface properties of conventional glass-ionomer cements (GIC), *Dent. Mater.* **25** (2009) 1240–1247
- [16] W. Wu, D. Xie, A. Puckett, J.W. Mays, Synthesis of amino acid-containing polyacids and their application in self-cured glass-ionomer cement, *Eur. Polym. J.* **39** (2003) 959–968
- [17] A. Moshaverinia, S. Ansari, Z. Movasaghi, R.W. Billington, J.A. Darrhesham, U. Rehman, Modification of conventional glass-ionomer cements with *N*-vinylpyrrolidone containing polyacids, nano-hydroxy and fluoroapatite to improve mechanical properties, *Dent. Mater.* **24** (2008) 1381–1390
- [18] M. Fernandez-Garcia, E.L. Madruga, A kinetic study on the radical copolymerization of dimethyl itaconate and methyl methacrylate in benzene, *Polymer* **37** (1996) 263–268
- [19] E.L. Madruga, M. Fernandez-Garcia, Free-radical homopolymerization and copolymerization of di-*n*-butyl itaconate, *Polymer* **35** (1994) 4437–4442
- [20] M. Fernandez-Garcia, E.L. Madruga, Glass transitions in dimethyl and di-*n*-butyl poly(itaconate ester)s and their copolymers with methyl methacrylate, *Polymer* **38** (1997) 1367–1371
- [21] M. Fernandez-Garcia, J. Luis de la Fuente, E.L. Madruga, Thermal behavior of poly(dimethyl itaconate) and poly(di-*n*-butyl itaconate) copolymerized with methyl methacrylate, *Polym. Eng. Sci.* **41** (2001) 1616–1625
- [22] K. Kinashita, Formation of itaconic acid and mannite by a new filamentous fungus, *J. Chem. Soc.* **50** (1929) 583–593
- [23] A. Mahomed, D.W.L. Hukins, S.N. Kukureka, Effect of accelerated aging on the viscoelastic properties of Elast-Eon™: A polyurethane with soft poly(dimethylsiloxane) and poly(hexamethylene oxide) segments, *Mat. Sci. Eng., C* **30** (2010) 1298–1303
- [24] P. Spasojevic, B. Adnadjevic, S. Velickovic, J. Jovanovic, Influence of microwave heating on the polymerization kinetics and application properties of the PMMA dental materials, *J. Appl. Polym. Sci.* **119** (2011) 3598–3606
- [25] J. Velickovic, S. Vasovic, Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada relations and unperturbed dimensions of poly(di-*n*-alkyl itaconates), *Makromol. Chem.* **153** (1972) 207–218
- [26] S.H. Mohamed, Alb. M. Al-Jadi, T. Ajaal, Using of HPLC analysis for evaluation of residual monomer content in denture base material and their effect on mechanical properties, *J. Phys. Sci.* **19** (2008) 127–135
- [27] P. Pfeiffer, E.U. Rosenbauer, Residual methyl methacrylate monomer, water sorption, and water solubility of hypoallergenic denture base materials, *J. Prosthet. Dent.* **92** (2004) 72–78
- [28] P. Vallittu, V. Miettinen, P. Alakuijala, Residual monomer content and its release into water from denture base materials, *Dent. Mater.* **11** (1995) 338–342
- [29] SIDS Initial Assessment Profile CAS No. 97-65-4, JETOC — Japan Chemical Industry Ecology-Toxicology and Information Center, Tokyo, Japan.

SUMMARY

THE EFFECT OF ACCELERATED AGING ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF PMMA DENTURE BASE MATERIALS MODIFIED WITH ITACONATES

Pavle M. Spasojević¹, Milorad Zrilić¹, Dragoslav S. Stamenković², Sava J. Veličković¹

¹University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

²University of Belgrade Faculty of Dentistry, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

This study evaluated the effect of accelerated aging on tensile strength, elongation at break, hardness and Charpy impact strength in commercial PMMA denture base material modified with di-methyl itaconate (DMI) and di-*n*-butyl itaconate (DBI). The samples were prepared by modifying commercial formulation by addition of itaconates in the amounts of 2.5, 5, 7.5 and 10 % by weight. After polymerization samples were characterized by FT-IR and DSC analysis while residual monomer content was determined by HPLC-UV. Accelerated ageing was performed at 70 °C in water for periods of 7, 15 and 30 days. Tensile measurements were performed using an Instron testing machine while the hardness of the polymerized samples was measured by the Shore D method. The addition of itaconate significantly reduces the residual MMA. Even at the small amounts of added itaconates (2.5%) the residual MMA content was reduced by 50%. The increase of itaconate content in the system leads to the decrease of residual MMA. It has been found that the addition of di-*n*-alkyl itaconates decreases the tensile strength, hardness and Charpy impact strength and increases elongation at break. Samples modified with DMI had higher values of tensile strength, hardness and Charpy impact strength compared to the ones modified with DBI. This is explained by the fact that DBI has longer side chain compared to DMI. After accelerated aging during a 30 days period the tensile strength decreased for all the investigated samples. The addition of DMI had no effect on the material aging and the values for the tensile strength of all of the investigated samples decreased around 20%, while for the samples modified with DBI, the increase of the amount of DBI in the polymerized material leads to the higher decrease of the tensile strength after the complete accelerated aging period of 30 days, although after the first seven days of the accelerated aging the values of hardness have increased for all of the investigated samples. Such behavior is explained as a result of the polymer chain relaxation. The values of Charpy impact strength decreased after accelerated aging. The amount of added DMI had no effect on the decrease of Charpy impact strength after accelerated aging, the decrease was similar as for pure PMMA. The decrease of Charpy impact strength increased with increase of the amount of added DBI.

Keywords: Dental materials • Dimethyl itaconate conditioners • Di-*n*-butyl itaconate • Accelerated ageing • Mechanical properties