

Ứng dụng khoáng MMT được biến tính bề mặt bởi block copolymer vào composite nha khoa

• **Nguyễn Thái Ngọc Uyên**

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 10 tháng 12 năm 2014, nhận đăng ngày 23 tháng 09 năm 2015)

TÓM TẮT

Montmorillonite (MMT) với bề mặt được biến tính bởi block copolymer có chứa phần tử tạo liên kết ngang với nhựa nền của composite nha khoa được dùng làm chất độn nano để cải thiện cơ tính và tính đa chiều của composite. Block copolymer chứa hai khối chức năng được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp sống. Một khối có chứa 2-isocyanatoethyl methacrylate (IEM),

Từ khóa: montmorillonite (MMT), block copolymer, composite nha khoa.

khối còn lại được cấu tạo từ poly(4-vinyl pyridine), (P4-VP). Sự tương tác của 4-VP với bề mặt MMT và sự tăng khoảng cách giữa khoáng sét được khảo sát bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ hồng ngoại chuyển đổi Fourier (FT-IR). Kết quả cho thấy độ co ngót của composite giảm, trong khi đó độ bền nén và độ bền uốn được cải thiện.

MỞ ĐẦU

Phương pháp biến tính bề mặt là một phương pháp hiệu quả để thiết kế và thay đổi tính chất của vật liệu. Đối với vật liệu nanocomposite, đây là phương pháp quan trọng để ngăn ngừa sự kết tụ và lắng đọng của các vật liệu kích thước nano và góp phần tăng độ phân tán đồng đều vật liệu trong polymer nền, tăng cường những tính chất ưu việt của vật liệu nanocomposite [1-3]. Với mục tiêu trên, phương pháp biến tính bề mặt đã được sử dụng rộng rãi để biến tính bề mặt khoáng sét montmorillonite (MMT), một trong những chất độn nano được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi, để chuyển bề mặt lớp MMT tự nhiên từ thân nước sang thân hữu cơ, tạo điều kiện để MMT dễ phân tán và tạo sự tương hợp tốt trong polymer nền. Ngoài ra, MMT biến tính còn có khoảng cách giữa hai lớp sét được nong rộng tạo điều kiện cho các mạch đại phân tử của polymer chui vào, giúp phân tán thêm các lớp sét trong

polymer nền, đồng thời làm tăng một cách đáng kể tính chất cơ lý của vật liệu.

Trong lĩnh vực nha khoa, nanocomposite nhận được nhiều sự quan tâm từ các nhà khoa học [4, 5] với những tính chất ưu việt như tăng tính thẩm mỹ, tăng độ bền composite nha khoa. Ngoài ra, đối với nanocomposite ứng dụng trong nha khoa, độ co khi trùng hợp cũng là một chỉ tiêu quan trọng để giảm quá trình hình thành vi kẽ dẫn đến răng bị hư hỏng trở lại. Do đó, để giảm độ co ngót, giữa bề mặt liên pha của chất độn vô cơ và nhựa nền cần có liên kết chặt chẽ, điều này có thể thực hiện thông qua thiết kế cấu trúc hợp chất dùng để biến tính bề mặt MMT thích hợp. Tuy nhiên, chất trợ tương hợp trên thị trường có cấu trúc hóa học giới hạn, và thường không tạo liên kết bền vững với nhựa nền nha khoa, 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy propoxy)phenyl]propane (bis-GMA).

Để khắc phục sự hạn chế này, block copolymer lưỡng tính, poly(maleic anhydride-co-styrene)-*block*-poly(styrene-co-4 vinyl pyridine) chức hóa với 2-isocyanatoethyl methacrylate (MMSP) được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp gốc có sự hỗ trợ của gốc bền nitroxide (nitroxide-mediated polymerization, NMP) làm chất trợ tương hợp để biến tính bề mặt lớp MMT. MMSP có tính chất vượt trội vì MMSP có khả năng chèn vào giữa các lớp MMT theo phản ứng trao đổi ion của 4-vinyl pyridine (4VP) với ion Na^+ giữa bề mặt các lớp MMT, mặt khác, độ dài của khối còn lại vừa có tác dụng tăng khoảng cách giữa các lớp MMT giúp cho sự khuếch tán của bis-GMA vào trong khoang sét, vừa có thể tham gia phản ứng quang đồng trùng hợp với bis-GMA, làm tăng liên kết trên bề mặt pha giữa MMT với nhựa nền và giảm độ co trùng hợp. Trong giới hạn của bài viết này, mục tiêu của nghiên cứu là nghiên cứu sự tương tác của MMSP với bề mặt MMT, sự thay đổi tính chất MMT biến tính và tính chất của nanocomposite nha khoa có sử dụng MMSP-MMT.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

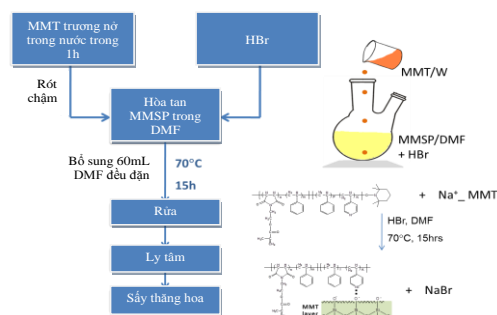
Vật liệu

Poly(maleic anhydride-co-styrene)-*block*-poly(styrene-co-4-vinyl pyridine) (MSP) và poly(maleic anhydride-co-styrene)-*block*-poly(styrene-co-4-vinyl pyridine) chức hóa với 2-isocyanatoethyl methacrylate, IEM (MMSP) được tổng hợp theo phương pháp như đã được công bố trước đây [6]. Các hóa chất khác như Na^+ -MMT (Cloisite), HBr (Aldrich), dimethylformamide (DMF) được sử dụng không qua quá trình xử lý nào khác. 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy propoxyphenyl)propane (bis-GMA) and triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA), camphorquinone (CQ, chất khơi mào quang) and *N,N'*-dimethyl aminoethyl methacrylate (DMA-EMA, chất hoạt hóa quang) được mua từ Aldrich. Chất độn kích thước micromet, Ba-glass với đường kính hạt trung

bình 1 μm được mua từ Schott và pyrogenic silica nanofiller, đường kính hạt trung bình 40 nm nhận được từ Degussa. Các chất độn vô cơ được xử lý với γ -methacryloxypropyl-trimethoxy silane (γ -MPS, Aldrich) trước khi dùng.

Phương pháp

MMT được biến tính với MSP và MMSP theo phương pháp dung dịch (Hình 1). 5 g MMSP được hòa tan hoàn toàn trong 45 mL DMF, sau đó, 0,5 mL dung dịch HBr được thêm vào dung dịch polymer. Dung dịch chứa 2,91 g Na^+ -MMT đã được trương nở hoàn toàn trong 15,1 mL nước được nhỏ giọt vào dung dịch ban đầu. Hỗn hợp dung dịch được khuấy đều ở 70 °C trong 15 h. Trong thời gian khuấy, dung môi DMF được đều đặn thêm vào. Kết tủa trắng của MMT biến tính được thu nhận qua quá trình ly tâm. Sản phẩm được rửa nhiều lần với nước để loại ion. Cuối cùng, sản phẩm được sấy thăng hoa trong vòng 48 h.

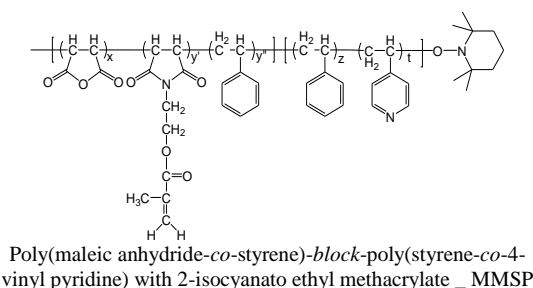
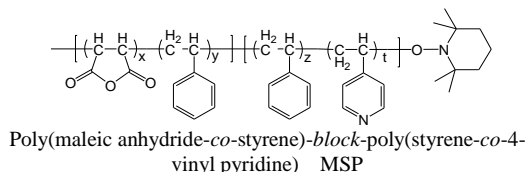


Hình 1. Quy trình biến tính MMT bằng MMSP (MMSP-MMT).

Cấu trúc của block copolymer, của MMT được biến tính bởi block copolymer được xác định dựa vào phổ hồng ngoại (FT-IR); khoảng cách giữa các khoang sét được xác định thông qua nhiễu xạ tia X (XRD); tính chất bề mặt MMT trước và sau khi biến tính được khảo sát thông qua đo góc tiếp xúc; độ mài mòn được khảo sát thông qua máy đo biên dạng 3 chiều (3D profilometer); độ bền nén được xác định theo tiêu chuẩn ISO 9917 và độ bền uốn được xác định theo tiêu chuẩn ISO 4049. Độ co trùng hợp được xác định theo như mô tả trong bài báo [7, 8].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc block copolymer MSP được thiết kế và trùng hợp thành công thông qua phương pháp trùng hợp gốc sống với sự hỗ trợ của gốc bền nitroxide (NMP). Phương pháp NMP được lựa chọn trùng hợp block copolymer do tính tương thích sinh học của phương pháp, trong khi đó, phương pháp trùng hợp gốc chuyển nhượng nguyên tử gốc tự do (ATRP) có chứa kim loại xúc tác độc hại và phương pháp trùng hợp kiểm soát bởi sự chuyển mạch cộng hợp-phân mảnh (RAFT) bị hạn chế bởi màu sắc của tác nhân RAFT, không phù hợp với màu sắc tự nhiên của men răng. Sau đó, IEM được tác dụng với MSP thông qua phản ứng với phân tử maleic anhydride để chức hóa MSP tạo thành MMSP với nối đôi C=C có khả năng tham gia phản ứng trùng hợp quang với nhựa nền của composite nha khoa sau này. Cấu trúc hóa học của block copolymer tổng hợp được trình bày trong Hình 2, và xác nhận thông qua phổ hồng ngoại hấp thụ (Hình 3).



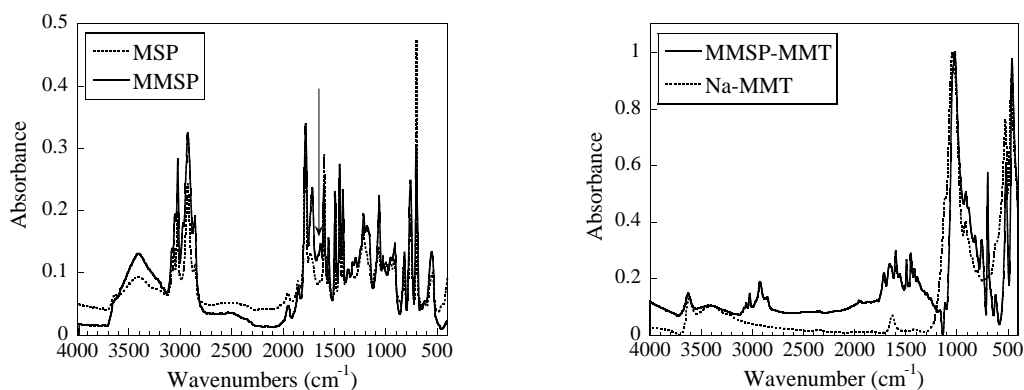
Hình 2. Cấu trúc hóa học của block copolymer được thiết kế để có khả năng biến tính bề mặt MMT, vừa có khả năng tham gia phản ứng quang polymer hóa với nhựa nền của composite nha khoa.

Phân tích phổ FTIR của MMT được biến tính bề mặt với MSP và MMSP

Hình 3 thể hiện phổ hồng ngoại (FT-IR) của MSP và MMSP đã cho thấy có các mũi hấp thụ đặc trưng của dao động C-H mạch chính tại 700

cm^{-1} , dao động C-H của vòng benzene và vinyl pyridine tại 3050 cm^{-1} và dao động kéo giãn của nhóm methylene ($\nu\text{C-H}$, 2930, 2920 and 2850 cm^{-1}), dao động của C=C của vòng thơm tại 1600, 1560 cm^{-1} . Ngoài ra, dao động của 2 nhóm carbonyl của maleic anhydride (MA) cũng có thể quan sát tại 1780 và 1860 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động kéo giãn đối xứng và bất đối xứng của nhóm C=O. Tuy nhiên, dao động tại vị trí 1730 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động của nhóm C=O trong carboxylic acid, cũng được thu nhận, cho thấy có sự hiện diện của nhóm carboxylic acid, điều này có thể được giải thích là kết quả của phản ứng thủy phân một phần của MA. Mũi hấp thụ rộng ở 3500 cm^{-1} được giải thích là do dao động của nhóm OH, nguồn gốc của nhóm này có thể từ carboxylic acid hoặc do lớp nước hấp thụ vào mạch polymer thông qua liên kết với phân tử 4VP có cực. So sánh với phổ hồng ngoại của MSP, phổ FT-IR của MMSP cho thấy có sự xuất hiện của mũi hấp thụ đặc trưng của dao động kéo giãn C=C tại 1640 cm^{-1} (mũi tên trên phổ FT-IR của MMSP). Điều này chứng tỏ IEM đã tác dụng với MSP và tạo thành block copolymer có chứa liên kết C=C.

Phổ hồng ngoại MMSP-MMT cho thấy có sự hiện diện của hợp chất hữu cơ liên kết với bề mặt các tấm MMT qua các dao động đặc trưng của C-H tại 2850 , 2920 cm^{-1} và 3020 , 3060 cm^{-1} . Mũi đặc trưng của C=C trên IEM vẫn còn tồn tại sau khi biến tính MMT với MMSP, tạo tiền đề tạo liên kết giữa MMT với nhựa nền. Ngoài ra, sự tương tác của block copolymer trên bề mặt lớp MMT tạo động lực cho MMSP chui vào giữa các khoang nên sẽ làm thay đổi tương tác giữa các lớp MMT, điều này có thể nhận thấy qua hình dạng và vị trí của mũi dao động Si-O của MMT tại vị trí 1046 cm^{-1} . Vị trí số sóng của dao động Si-O của MMSP-MMT lệch về bên phải chứng tỏ năng lượng liên kết của dao động Si-O giảm, đó là do sự giảm năng lượng tương tác giữa Si-O trên bề mặt các lớp MMT liên kế nhau [9-12].



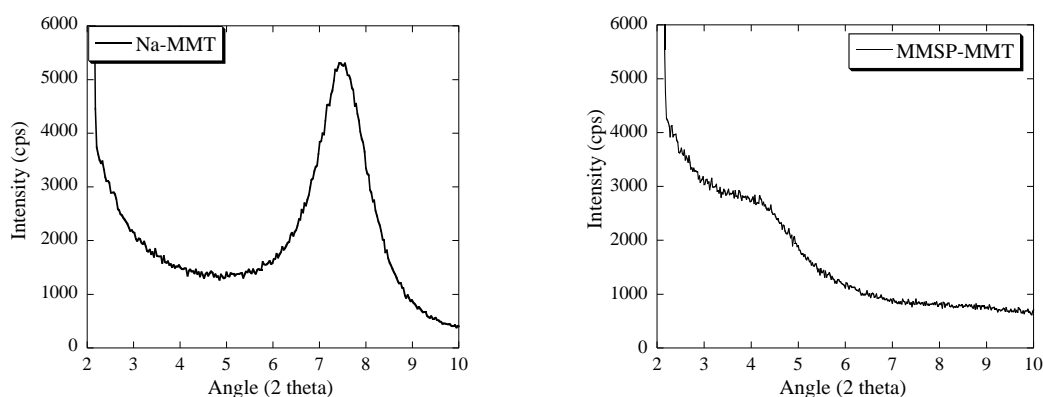
Hình 3. Phổ hồng ngoại của MSP, MMSP và Na-MMT, MMSP-MMT.

Phân tích nhiễu xạ tia X

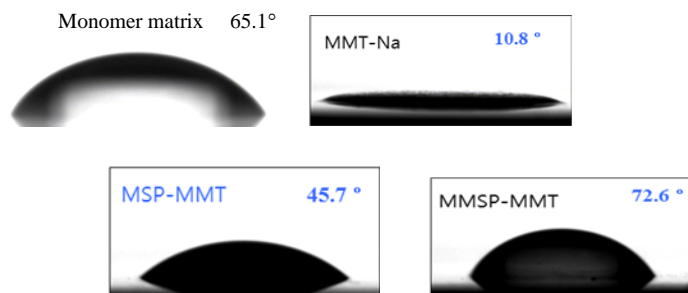
Giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 4) chứng tỏ rằng, khoảng cách giữa các khoang sét sau khi biến tính với block copolymer đã tăng từ 0,24 nm với góc $2\theta = 7,46$ lên 1,16 nm (góc $2\theta = 4,2$). Điều này chứng tỏ lợi ích của chất trợ tương hợp cấu trúc block copolymer làm tăng khoảng cách giữa các khoang sét làm giảm năng lượng tương tác giữa các lớp MMT dẫn đến giảm năng lượng của dao động của liên kết Si-O và làm thay đổi phổ hồng ngoại của MMSP-MMT như đã quan sát trên Hình 3. Mặt khác, khi khoảng cách giữa các khoang sét tăng lên sẽ thuận lợi cho sự khuếch tán của các monomer nha khoa như bis-GMA và TEDGMA vào giữa các khoang sét, tăng cường sự liên kết giữa MMSP-MMT với nhựa nền khi quá trình quang trùng hợp được tiến

hành.

Tính chất bề mặt của khoáng MMT trước và sau biến tính được khảo sát bởi góc tiếp xúc. Có thể thấy trên Hình 5, Na⁺-MMT có tính ưa nước (góc tiếp xúc vào khoảng 10,8 °), ngược lại, nhựa nền có tính kỵ nước với góc tiếp xúc 65,1 °. Sau khi biến tính bề mặt MMT với MSP, tính chất bề mặt của MMT đã thay đổi, tính thân hữu cơ tăng lên với góc tiếp xúc tăng từ 10,8 lên 45,7 °. So với MSP, sử dụng MMSP để biến tính bề mặt MMT đã làm tăng tính kỵ nước của MMT (góc tiếp xúc tiếp tục tăng đến 72,6 °). Việc thay đổi đặc tính bề mặt MMT làm tăng khả năng tương thích của chất độn vô cơ MMT với nhựa nền hữu cơ và xác nhận sự kết hợp giữa block copolymer với bề mặt MMT.



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của Na⁺-MMT and MMSP-MMT.




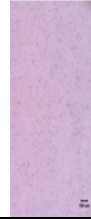






Hình 5. Ảnh chụp góc tiếp xúc của monomer nha khoa, Na⁺-MMT, MSP-MMT và MMSP-MMT.

Trước khi ứng dụng MMSP-MMT vào composite nha khoa, độc tính của vật liệu cũng đã được khảo sát theo tiêu chuẩn ISO 7405-1997. Do MMT được phân loại là phụ gia an toàn (GRAS), và phương pháp tổng hợp block

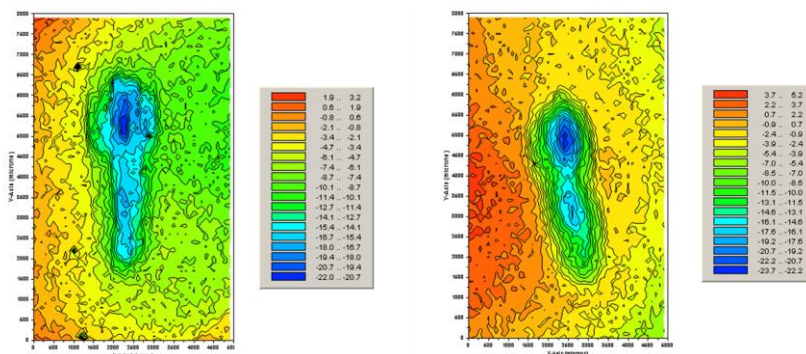
copolymer cũng được lựa chọn theo phương pháp có tính tương hợp sinh học, kết quả cho thấy vật liệu độn không có tính độc, có thể sử dụng làm vật liệu sinh học.

Bảng 1. Kết quả kiểm tra độc tính của MMSP-MMT

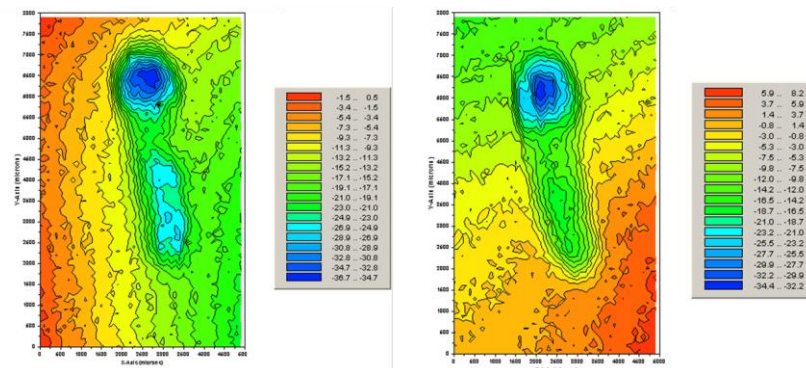
	Negative control	Positive control	Experiment 1	Experiment 2
37 °C 72 h	 0/0	 3/5	 0/0	 0/0
50 °C 72 h	 0/0	 2/5	 0/0	 0/0

Composite nha khoa được tổng hợp, thử nghiệm đo độ mài mòn của composite sử dụng MMT biến tính với block copolymer và MMT hữu cơ thương mại (cloisite 30B) cho thấy độ mòn do mài mòn và độ mòn do cào xước của composite sử dụng MMSP-MMT lần lượt là $3,1 \pm 1,3 \mu\text{m}$ và $22,7 \pm 3,7 \mu\text{m}$ (hình 6). Giá trị này

nhỏ hơn composite sử dụng MMT thương mại (Hình 7) với độ mòn do mài mòn và do cào xước là $3,9 \pm 1,5 \mu\text{m}$ và $32,5 \pm 4,1 \mu\text{m}$. Kết quả này chứng tỏ tính vượt trội của chất trợ tương hợp được thiết kế tạo liên kết bền vững với nhựa nền so với chất trợ tương hợp thông thường.



Hình 6. Độ mòn của composite nha khoa sử dụng MMSP-MMT.

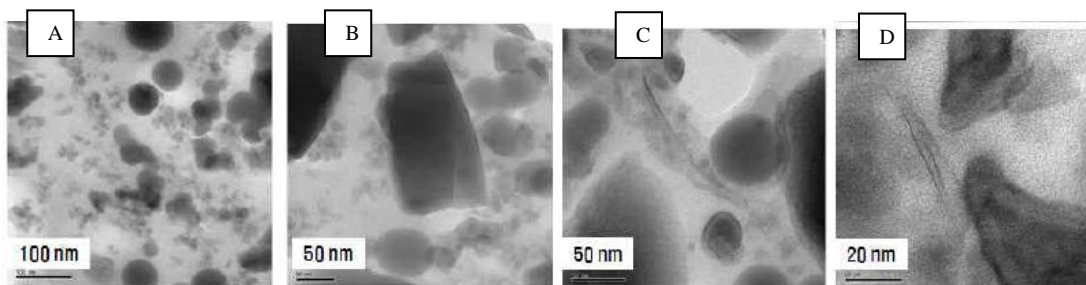


Hình 7. Độ mòn của composite nha khoa sử dụng MMT (Cloisite 30B).

Hình 8 là ảnh TEM của composite nha khoa đối chứng (Hình 8A, 8B) và composite nha khoa sử dụng MMSP-MMT (Hình 8C, 8D). Ảnh TEM cho thấy các tấm MMT được nong rộng trong composite, và một phần MMT tách bóc gần như hoàn toàn.

Tính chất cơ lý của composite nha khoa cũng được xác định và trình bày trong Bảng 2. Kết quả đo cho thấy ích lợi của MMSP-MMT trong việc

giảm độ co trùng hợp của composite, cụ thể độ co trùng hợp khi bổ sung MMSP-MMT nhỏ hơn composite không bổ sung MMSP-MMT (2,91 %), và với hàm lượng MMSP-MMT tăng dần, độ giảm độ co trùng hợp cũng tăng dần chứng tỏ sự ảnh hưởng của MMSP-MMT lên tính chất composite. Ngoài ra, tính chất cơ lý của composite (độ bền uốn và độ bền nén) đồng thời tăng.



Hình 8. Ảnh TEM của composite nha khoa (A, B) ở các độ phóng đại khác nhau và của composite nha khoa sử dụng MMSP-MMT ở các độ phóng đại khác nhau (C, D).

Bảng 2. Thành phần tạo mẫu composite nha khoa và kết quả đo độ bền của vật liệu

Thành phần		Đối chứng	MMSP-MMT/nhựa nền (wt%)		
			0,1	0,2	0,3
PDRC (wt%)	CQ		0,5		
	DMA-EMA		1,0		
	Monomer (bis-GMA: TEGDMA = 7:3)		23,5		
	Nano filler		5,0		
	Ba-Microfiller		70,0		
Độ bền nén (MPa)		283 ± 10	295 ± 6	307 ± 1	307 ± 10
Độ bền uốn (MPa)		119 ± 10	125 ± 4	134 ± 9	128 ± 10
Độ co trùng hợp (%)		2,91 ± 0,07	2,76 ± 0,02	2,73 ± 0,05	2,69 ± 0,05

KẾT LUẬN

Từ kết quả thu được cho thấy block copolymer với cấu trúc được thiết kế để vừa tham gia phản ứng trao đổi ion trên bề mặt MMT, vừa tham gia phản ứng đồng trùng hợp với nhựa nền nha khoa, poly(maleic anhydride-co-styrene)-block-poly(styrene-co-4 vinyl pyridine) chức hóa với 2-isocyanato ethyl methacrylate, MMSP có thể dùng để biến tính thành công bề mặt MMT từ thân nước sang thân hữu cơ, đồng thời làm tăng khoảng cách giữa các lớp MMT từ 0,24 nm lên

1,16 nm. Điểm ưu việt của MMSP là có thể tạo liên kết cộng hóa trị với nhựa nền, từ đó cải tiến tính chất của composite như làm giảm độ mài mòn, giảm độ co trùng hợp đồng thời gia tăng độ bền nén và độ bền uốn của vật liệu.

Lời cảm ơn: Tác giả xin chân thành cảm ơn đến giáo sư Hong Sung Chul tại trường đại học Sejong, Hàn Quốc đã tận tình hướng dẫn và công ty TNHH Vericom, Hàn Quốc đã tài trợ đề tài và hỗ trợ phân tích.

Application of MMT modified by block copolymer in dental composite

- **Nguyen Thai Ngoc Uyen**
University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

Montmorillonite (MMT) of which the surface was modified with a block copolymer with crosslinkable units was incorporated into dental composites as nanofiller to improve dimensional and mechanical properties. A bifunctional block copolymer was prepared through controlled/"living" radical polymerization technique. One block contained 2-isocyanatoethyl methacrylate and the other block contained poly(vinyl

pyridine) units. The interaction of the 4VP units with the surface of MMT layers was examined by using X-ray diffraction spectroscopy (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results showed that the polymerization shrinkages of the composites decreased as well as the compressive and flexural strengths of the composites were also improved.

Keywords: montmorillonite (MMT), block copolymer, dental composite.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A.C. Balazs, T. Emrick, T.P. Russell, Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet, *Science*, 314, 1107-1110 (2006).
- [2]. S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, 33, 1119-1198 (2008).
- [3]. H. Fischer, Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications, *Mater. Sci. Eng. C*, 23, 763-772 (2003).
- [4]. S.B. Mitra, D. Wu, B.N. Holmes, An application of nanotechnology in advanced dental materials, *J. Am. Dent. Assoc.*, 134, 1382-1390 (2003).
- [5]. N. Moszner, S. Klapdohr, Nanotechnology for dental composites, *Int. J. of Nanotechnology*, 1, 130-156 (2004).
- [6]. N.T.N. Uyen, S.I. Joo, W.H. Kim, M.H. Oh, J. Lee, B.S. Lim, S.C. Hong, Application of block copolymeric surface modifier with crosslinkable units for Montmorillonite nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 127, 690-698 (2013).
- [7]. I.B. Lee, B.H. Cho, H.H. Son, C.M. Um, B.S. Lim, The effect of consistency, specimen geometry and adhesion on axial polymerization shrinkage measurement of light cured composites, *Dent. Mater*, 22, 102-107 (2006).
- [8]. I.B. Lee, W. An, J. Chang, C.M. Um, Influence of ceramic thickness and curing mode on the polymerization shrinkage kinetics of dual-cured resin cements, *J. Dent.*, 24, 1141-1147 (2008).
- [9]. V.C. Farmer, J.D. Russell, The infra-red spectra of layer silicates, *Spectroc. Acta*, 20, 1149-1173 (1964).
- [10]. M. Klinkenberg, R. Dohrmann, S. Kaufhold, H. Stanjek, A new method for identifying Wyoming bentonite by ATR-FTIR, *Appl. Clay Sci.*, 33, 195-206 (2006).
- [11]. L. Yan, C.B. Roth, P.F. Low, Changes in the Si-O vibrations of smectite layers accompanying the sorption of interlayer water, *Langmuir*, 12, 4421-4429 (1996).
- [12]. K.C. Cole, Use of infrared spectroscopy to characterize clay intercalation and exfoliation in polymer nanocomposites, *Macromolecules*, 41, 834-843 (2008).