

Sinteza, strukturna i mehanička svojstva nanokompozita na bazi želatina sa cink oksidom za primenu u stomatologiji

MARIJA N. JOVANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

MILOŠ M. PETROVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

NIKOLA J. ZLATANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

HOUDA ALI ELMADANI GAMOUDI, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

VESNA J. RADOJEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 66.017:616.314

DOI: 10.5937/tehnika2302133J

U okviru ovog rada izvedeno je procesiranje kompozita sa matricom od mešavine želatina (GA) i polivinilpirolidon-a (PVP) sa nanočesticama cink oksida (ZnO). U cilju poboljšanja mehaničkih svojstava izvedeno je umrežavanje sa glutraldehidom (GTA). Procesiranje je izvedno metodom livenja iz rastvora. Ispitivan je uticaj umrežavanja nanočestica na mehanička svojstva dobijenog kompozita. FTIR analiza je potvrdila umrežavanje polimerne matrice kao i da tokom procesiranja nije došlo do formiranja hemijske veze između polimerne matrice i nanočestica cink oksida. Ispitivanje mehaničkih svojstava pokazalo je da se umrežavanjem i dodavanjem 1 masenog procenta (mas %) cink oksida povećala zatezna čvrstoća, modul elastičnosti, tvrdoća i redukovani modul elastičnosti.

Ključne reči: želatin, cink oksid, nanokompozit, test zatezanja, mikroindentacija

1. UVOD

Kompozitni materijali predstavljaju sinergijsku kombinaciju dva ili više materijala sa jasno određenom granicom faza i sa svojstvima koja se razlikuju od svojstava konstituenata. Kontinualna faza se naziva matrica, a diskontinualna ima funkciju uglavnom ojačanja, ali može korigovati i termička, optička ili elektronska svojstva matrice [1, 2]. Kompoziti sa biopolimernom matricom imaju važnu ulogu u oblasti inženjerstva tkiva kao materijali za implantate koji doprinose rekonstrukciji, očuvanju ili poboljšanju funkcije tkiva. Pravilnim izborom sastava kompozita (polimera i ojačanja) mogu se poboljšati vezivanje, migracija i distribucija ćelija koje učestvuju u procesu regeneracije tkiva.

Adresa autora: Marija Jovanović, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Karneگیjeva 4

e-mail: marija.jovanovic@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 09.02.2023.

Rad prihvaćen: 06.03.2023.

Želatin je poznat po svojim karakteristikama, kao što su biorazgradivost, biokompatibilnost, niska antigenost, pristupačnost i adhezivnost [3, 4] i zbog toga se može primenjivati za dobijanje implantata u vilici ili za oblaganje keramičkih implantata [5].

Takođe se koristi i kao materijal za regeneraciju kostiju u inženjerstvu tkiva u oblasti stomatologije [5, 6].

Slabija mehanička svojstva želatina se mogu poboljšati umrežavanjem [7], mešanjem sa drugim polimerima [8-10] ili nanomodifikacijom najčešće neorganskim česticama ili vlaknima [11, 12].

Cink oksid (ZnO) poseduje svojstva značajna za primenu u stomatologiji kao što su netoksičnost, visoka toplotna provodljivost, visoka termička i hemijska stabilnost, antikorozično i antimikrobno delovanje, itd. [13].

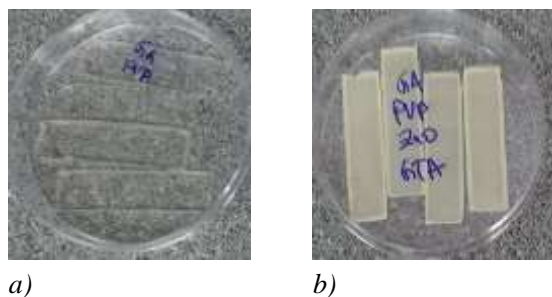
U ovom istraživanju izvedeno je procesiranje nanokompozita sa matricom od mešavine želatina i polivinilpirolidona (PVP) sa nanočesticama cink oksida (ZnO). Ispitivan je uticaj uslova procesiranja kao i procesa umrežavanja glutraldehidom (GTA) na

strukturu i mehanička svojstva dobijenog nanokompozita.

2. MATERIJALI I METODE

Za polimernu matricu je korišćena mešavina želatina tip A (GA), ~300 g Bloom, Sigma-Aldrich, SAD, i polivinilpirolidona (PVP), K30, Sigma-Aldrich, SAD, u odnosu 1:1. Za umrežavanje matrice korišćen je gluteraldehid (GTA), Sigma-Aldrich, SAD. Kao ojačanje u nanokompozitu su korišćene nanočestice cink oksida (ZnO), Thermo Scientific, SAD.

Nanokompozit je procesiran metodom livenja iz rastvora. Rastvor želatina u destilovanoj vodi (10 mas %) je nakon mešanja 2 h na 50°C pomešan sa rastvorom PVP (10 mas%) u destilovanoj vodi u odnosu 1:1, a zatim je mešanje nastavljeno još 3 h na 50°C. Jedna polovina rastvora je izlivena u kalupe. U drugu polovinu je dodat ZnO (1 mas%) i GTA (0,05 mas%) i nakon mešanja od 1 h na magnetnoj mešalici rastvor je izliven u kalupe. Uzorci su sušeni 48 h na sobnoj temperaturi. Dimenzije uzoraka bile su 15x60x0,3 mm (slika 1).



Slika 1 – Uzorci: a) mešavina polimera GA_PVP i b) nanokompozit sa umreženom matricom GA_PVP_GTA_ZnO

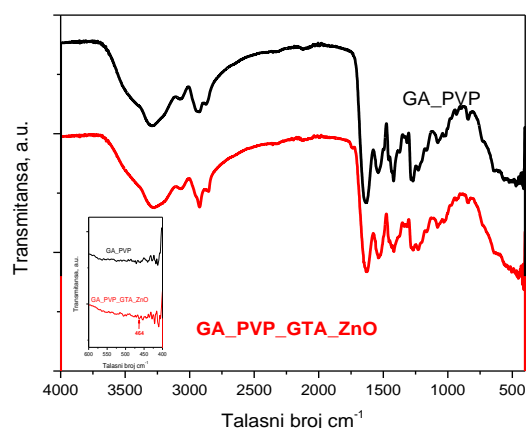
Formiranje hemijskih veza tokom procesiranja nanokompozita ispitivano je primenom FTIR metode na spektrometru Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, SAD) u ATR transmission modu, u opsegu od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} .

Morfologija dobijenih uzoraka i disperzija nanočestica ispitivana je FESEM metodom na uređaju TESCAN MIRA 3 (Tescan Orsay Holding, Republika Češka).

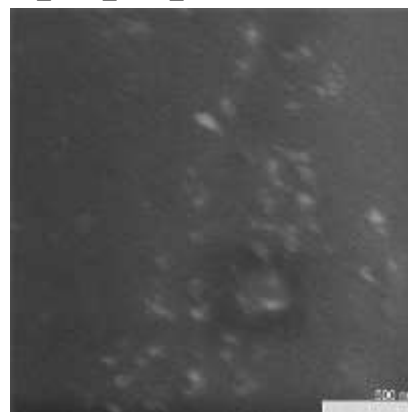
Ispitivanje mehaničkih svojstava nanokompozita izvedeno je na uređaju Texture Analyzer EZ-LX, Shimadzu, Japan, sa maksimalnim opterećenjem od 500 N, metodama zatezanja (brzina deformacije 10 mm/min) i mikroindentacije (indenter čelična kuglica prečnika $d = 4$ mm; program ispitivanja: brzina opterećenja 0,125 N/s, do maksimalne sile od 5 N, održavanje opterećenja od 5 N u trajanju od 30 s, brzina rasterećenja 0,125 N/s.) [14]. Tvrdoća (H) i redukovani modul elastičnosti (E_r) određeni su prema metodi Oliver i Pharr [15].

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati FTIR analize za polimernu matricu i nanokompozit su prikazani na slici 2. Spektar mešavine GA_PVP pokazuje karakteristične pikove za želatin: na 3292 cm^{-1} koji odgovara istežanju vodoničnih veza O–H grupe koji se preklapaju sa oblašću N–H istežanja što odgovara amidu A; pomerene pikove koji nastaju usled mešanja sa PVP i uspostavljanja vodoničnih veza na 2935 cm^{-1} i 2856 cm^{-1} zbog asimetričnih i simetričnih C–H vibracionih istežanja, redom [9, 10]. Takođe uočava se još jedan intenzivan pik na 1639 cm^{-1} koji potiče od C=O vibracionih istežanja; pik na 1420 cm^{-1} odgovara vibraciji vezivanja u ravni C–H [14] i uspostavljanju vodonične veze između C=O u PVP i O–H u želatinu [16]. Slično objašnjenje bi se moglo primeniti i za pik na 1270 cm^{-1} nakon uspostavljanja vodonične veze u kombinaciji sa N–H vezom [17]. U spektru nanokompozita uočava se pik na 464 cm^{-1} usled vibracija istežanja veze u ZnO [18, 19]. Takođe, umrežavanje sa GTA je potvrđeno kroz pomeranje traka amida II (sa 1545 cm^{-1} na 1530 cm^{-1}) i smanjenje intenziteta pika na 3292 cm^{-1} koji se pripisuje amidu A [20, 21].

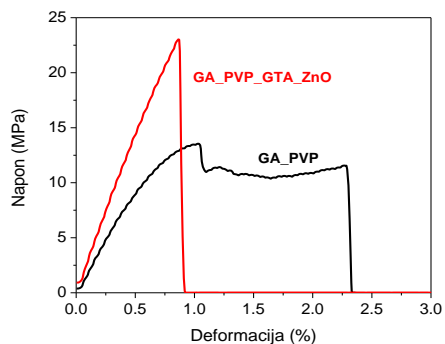


Slika 2 - FTIR uzoraka mešavine polimera GA_PVP i nanokompozita sa umreženom matricom GA_PVP_GTA_ZnO

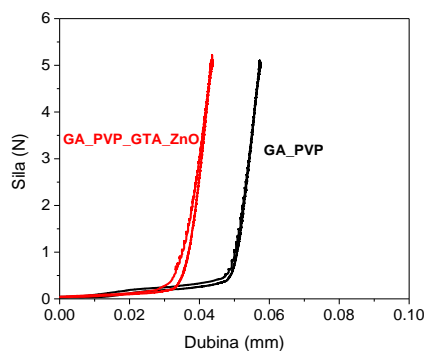


Slika 3 - FESEM snimak uzorka nanokompozita GA_PVP_GTA_ZnO

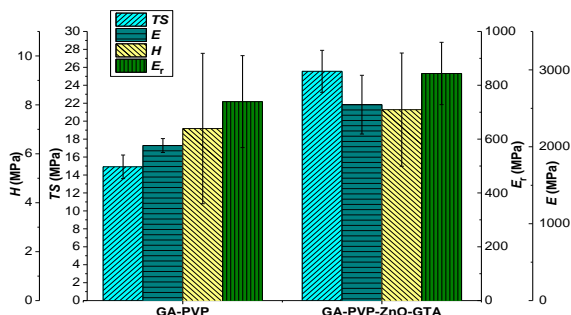
Morfologija nanokompozita je prikazana slici 3. Može se uočiti da je disperzija nanočestica ravnomerna što može rezultirati poboljšanjem mehaničkih svojstava.



a)



b)



c)

Slika 4 - a) Krive napon-deformacija pri zatezanju; b) krive sila-dubina pri mikroindenta-ciji; c) rezultati za zateznu čvrstoću (TS), modul elastičnosti E , tvrdoću (H) i redukovani modul elastičnosti (E_r) u obliku histograma za uzorke GA_PVP i GA_PVP_GTA_ZnO

Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava prikazani su na slici 4. Ispitivanje zatezanjem je pokazalo da se umrežavanjem matrice i dodavanjem nanočestica povećava zatezna čvrstoća (TS) i modul elastičnosti (E), a prema obliku krivih zatezanja vidi se da se

smanjuje žilavost. Ispitivanje mikroindentacijom daje informacije o dinamičkom ponašanju materijala i pokazalo je povećanje redukovanog modula elastičnosti (E_r) kao i tvrdoće (H). Poboljšanje ovih mehaničkih svojstava se može objasniti posebnim položajem peptidnih veza nakon umrežavanja kao i vodoničnih veza između lanaca na pozicijama koje zauzima glicin [22]. Pored toga, nanočestice ZnO dodatno deluju kao fizički umreživač sprečavajući pokretanje osnovnih i bočnih polimernih lanaca kao odgovor na opterećenje i na taj način ojačavaju nanokompozit [23].

4. ZAKLJUČAK

Procesiranje biokompozita sa matricom želatin-PVP i ojačanjem od nanočestica ZnO izvedeno je metodom livenja iz rastvora i praćeno ispitivanjem strukturnih i mehaničkih svojstava. Umrežavanje matrice je izvedeno pomoću GTA što je dokazano FTIR analizom. Dobra disperzija nanočestica je, zajedno sa umrežavanjem, dovela do boljih mehaničkih svojstava. Dodavanjem 1 mas% ZnO ostvareno je povećanje zatezne čvrstoće od 71 %, modula elastičnosti od 26 %, tvrdoće od 11 % i redukovanog modula elastičnosti od 14 %. Na ovaj način, povećana je krutost nanokompozitnog materijala i ostvaren preduslov za njegovu primenu u regeneraciji koštanog tkiva vilice kao implantata koji poseduje antimikrobna svojstva.

5. ZAHVALNICA

Ovaj rad je podržan od strane Ministarstva prosvete nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (broj ugovora 451-03-68/2022-14/200135).

LITERATURA

- [1] Živković I, Uskoković P, Aleksić R. *Kompozitni materijali*, TMF, Beograd, 2015.
- [2] Yildizhan Ş, Çalik A, Özcanlı M, Serin H. Bio-composite materials: a short review of recent trends, mechanical and chemical properties, and applications, *European Mechanical Science*, 2, 3, 83-91, 2018.
- [3] Jovanović M, Petrović M, Stojanović D, Ibrić S, Uskoković P. Preparation and characterization of 3D printed bone scaffold for ibuprofen delivery, *Arh. farm.*, 72, 6, 661-673, 2022.
- [4] Ahmady A, Samah NHA. A review: Gelatine as a bioadhesive material for medical and pharmaceutical applications, *International Journal of Pharmaceutics*, 608, 121037, 2021.
- [5] Da Silva Moro J, Barcelos RCS, Terra TG, Danesi CC. Tissue engineering perspectives in dentistry: review of the literature, *RGO - Revista Gaúcha de Odontologia*, 66, 4, 361-367, 2018.

- [6] Oshida Y, Tuna EB, Aktören O, Gençay K. Dental Implant Systems, *Int. J. Mol. Sci.*, 11, 1580-1678, 2010.
- [7] Lin J, Pan D, Sun Y, Ou C, Wang Y, Cao J. The modification of gelatin films: Based on various crosslinking mechanism of glutaraldehyde at acidic and alkaline conditions, *Food Sci Nutr.*, 7, 4140–4146. 2019.
- [8] Makita R, Akasaka T, Tamagawa S, Yoshida Y, Miyata S, Miyaji H, Sugaya T. Preparation of micro/nanopatterned gelatins crosslinked with genipin for biocompatible dental implants, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 9, 1735–1754, 2018.
- [9] Mishra R, Varshney R, Das N, Sircar D, Roy P. Synthesis and characterization of gelatin-PVP polymer composite scaffold for potential application in bone tissue engineering, *Eur. Polym. J.*, 119, 155–168. 2019.
- [10] Imtiaz N, Khan Niazi M. B, Fasim F, Ali Khan B, Asma Bano S, Shah G. M, Badshah M, Mena F, Uzair B. Fabrication of an Original Transparent PVA/Gelatin Hydrogel: In Vitro Antimicrobial Activity against Skin Pathogens, *Int. J. Polym. Sci.*, 7651810, 2019.
- [11] Jovanović M, Petrović M, Cvijić S, Tomić N, Stojanović D, Ibrić S, Uskoković P. 3D Printed Buccal Films for Prolonged-Release of Propranolol Hydrochloride: Development, Characterization and Bioavailability Prediction, *Pharmaceutics*, 13, 2143, 2021.
- [12] Fang C. H, Sun C. K, Lin Y. W, Hung M. C, Lin H. Y, Li CH, Lin IP, Chang HC, Sun JS, Chang J. Z. C. Metformin-Incorporated Gelatin/Nano-Hydroxyapatite Scaffolds Promotes Bone Regeneration in Critical Size Rat Alveolar Bone Defect Model, *Int. J. Mol. Sci.*, 23, 558, 2022.
- [13] Moezzi A, McDonagh A, Cortie M. Zinc oxide particles: synthesis, properties and application, *Chemical Engineering Journal*, 1, 22, 185-186, 2012.
- [14] Pešić I. D, Petrović M. M, Radojević V. J. Uticaj parametara sinteze na mehanička svojstva nanokompozita PMMA-makseni, *Tehnika*, 30, 5, 2021.
- [15] Oliver W. C, Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.*, 7, 1564–1583, 1992.
- [16] López-Calderón H. D, Avilés-Arnaut H, Galán-Wong LJ, Almaguer-Cantú V, Laguna-Camacho J. R, Calderón-Ramón C, Escalante-Martínez JE, Arévalo-Niño K. Electrospun Polyvinylpyrrolidone-Gelatin and Cellulose Acetate Bi-Layer Scaffold Loaded with Gentamicin as Possible Wound Dressing, *Polymers*, 12, 2311, 2020.
- [17] Peña-Rodríguez C, Martucci J. F, Neira LM, Arbeláiz A, Eceiza A, Ruseckaite RA. Functional properties and in vitro antioxidant and antibacterial effectiveness of pigskin gelatin films incorporated with hydrolysable chestnut tannin, *Food Sci. Technol. Int.*, 21, 221–231. 2014.
- [18] Sadhukhan P, Kundu M, Rana S, Kumar R, Das J, Sil PC. Microwave induced synthesis of ZnO nanorods and their efficacy as a drug carrier with profound anticancer and antibacterial properties, *Toxicology Reports*, 6, 176–185, 2019.
- [19] Cai R, Wu JG, Sun L, Liu YJ, Fang T, Zhu S, Li SY, Wang Y, Guo L. F, Zhao C. E, Wei A. 3D graphene/ZnO composite with enhanced photocatalytic activity, *Mater. Des.*, 90, 839–844. 2016.
- [20] Lin J, Pan D, Sun Y, Ou C, Wang Y, Cao J. The modification of gelatin films: Based on various crosslinking mechanisms of glutaraldehyde at acidic and alkaline conditions, *Food Sci Nutr.*, 7, 4140–4146, 2019.
- [21] Li H, Cheng F, Gao S, Wu Z, Dong L, Lin S, Luo Z, Li X. Preparation, characterization, antibacterial properties, and hemostatic evaluation of ibuprofen-loaded chitosan/gelatin composite films, *J. Appl. Polym. Sci.*, 134, 45441, 2017.
- [22] Laha A, Sharma C. S, Majumdar S. Electrospun gelatin nanofibers as drug carrier: effect of crosslinking on sustained release, *Materials Today: Proceedings*, 3: 3484–3491, 2016.
- [23] Musbah SS, Radojević V, Radović I, Uskoković PS, Stojanović DB, Dramićanin M, Aleksić R. Preparation, characterization and mechanical properties of rare-earth-based nanocomposites, *J. Min. Metall. B: Metall.*, 48, 2B, 309-318, 2012.

SUMMARY**SYNTHESIS, STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF GELATIN-BASED NANOCOMPOSITES WITH ZINC OXIDE FOR USE IN DENTISTRY**

In this paper, the composites with the matrix of gelatin (GA) and poly(vinylpyrrolidone) (PVP) blend with nanoparticles of zinc oxide (ZnO) were prepared. In order to improve the mechanical properties, the samples were cross-linked with glutaraldehyde (GTA). The processing was carried out by the solution casting method, and the influence of cross-linking and nanoparticles on the mechanical properties of the obtained composites was investigated. FTIR analysis confirmed the cross-linking of the polymer matrix and that no chemical bond was formed during processing between the polymer matrix and zinc oxide nanoparticles. Examination of the mechanical properties showed that the cross-linking and addition of 1 wt% zinc oxide increased tensile strength, modulus of elasticity, hardness and reduced modulus of elasticity.

Key Words: *gelatin, zinc oxide, nanocomposite, tensile test, microindentation*