

Utjecaj silanizacije staklenih vlakana na svojstva polimernog kompozita

Ivanković, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:056694>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-01**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Luka Ivanković

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Zdravko Schauperl, dipl. ing.

Student:

Luka Ivanković

Zagreb, 2022.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Zdravku Schauperlu na susretljivosti, pomoći i potpori tijekom izrade ovog rada. Zahvaljujem dr. sc. Antonii Ressler i dr.sc. Leonardu Baueru s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu na pomoći pri modificiranju staklenih vlakana, FTIR i DSC karakterizaciji. Veliku zahvalnost dugujem gospodinu Božidaru Bušetinčanu na pomoći pri pripravi i testiranju mehaničkih svojstava uzoraka.

Luka Ivanković



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne i diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 – 04 / 22 – 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 22 -	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Luka Ivanković** JMBAG: **0035213811**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj silanizacije staklenih vlakana na svojstva polimernog kompozita**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of glass fiber silanization on PMC properties**

Opis zadatka:

U izradi baza zubnih mobilnih proteza redovito se koriste polimerni materijali. Zbog male debljine te baze su sklone oštećenjima koja onemogućuju daljnju primjenu. Stoga se taj polimer ojačava različitim ojačalima, npr. metalnim mrežicama ili staklenim vlaknima. U radu je potrebno istražiti utjecaj silanizacije staklenih vlakana na osnovna mehanička svojstva polimera ojačanih tim vlaknima.

U eksperimentalnom dijelu rada je potrebno silanizirati staklena vlakna i s njima ojačati polimer koji se koristi u izradi baza mobilnih proteza. Iz tog kompozita se trebaju izraditi uzorci za ispitivanje osnovnih mehaničkih svojstava te za analizu strukture. Nakon provedenih ispitivanja potrebno je analizirati dobivene rezultate te donijeti zaključke o utjecaju postupka silanizacije na svojstva i strukturu kompozita.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2021.

Datum predaje rada:

1. rok: 24. 2. 2022.
2. rok (izvanredni): 6. 7. 2022.
3. rok: 22. 9. 2022.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 28. 2. – 4. 3. 2022.
2. rok (izvanredni): 8. 7. 2022.
3. rok: 26. 9. – 30. 9. 2022.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Zdravko Schauperl

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	4
2.1. Kompozitni materijali	4
2.1.1. Polimerne matrice kompozita za izradu baze zubne proteze.....	5
2.1.1.1. Poli(metil-metakrilat)	5
<i>Komercijalni PMMA sustavi za stomatološku protetiku</i>	5
<i>Modifikacija PMMA matrice</i>	6
2.1.2. Ojačavala polimerne matrice	6
2.1.2.1. Ugljična vlakna	7
2.1.2.2. Aramidna vlakna	8
2.1.2.3. Polietilenska vlakna.....	8
2.1.2.4. Metalni umetci	9
2.1.2.5. Staklena vlakna	9
<i>Silanski agensi za spajanje</i>	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
3.1. Materijali	13
3.2. Modifikacija površine tkanih staklenih vlakana.....	13
3.3. Priprava kompozitnog materijala.....	13
3.4. FTIR karakterizacija staklenih vlakana.....	14
3.5. Karakterizacija kompozitnog materijala	14
3.5.1. <i>Određivanje mehaničkih svojstava</i>	14
3.5.1.1. <i>Statički vlačni pokus</i>	14
3.5.1.2. <i>Ispitivanje udarnog rada loma</i>	15
3.5.1.3. <i>Ispitivanje savojne čvrstoće</i>	16
3.5.2. <i>Toplinska karakterizacija</i>	17
4. REZULTATI	18
4.1. Rezultati FTIR karakterizacije staklenih vlakana.....	18
4.2. Rezultati statičkog vlačnog pokusa.....	19
4.3. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma.....	21
4.4. Rezultati ispitivanja savijanja u tri točke	24
4.5. Rezultati DSC karakterizacije	28
5. ZAKLJUČAK.....	30
6. LITERATURA	31

POPIS SLIKA

- Slika 1. Poželjna svojstva materijala za izradu baze zubne proteze
- Slika 2. Slomljene zubne proteze (1,2) i napukline u bazi proteze uslijed zamora materijala (3,4)
- Slika 3. Shematski prikaz kompozitnog materijala
- Slika 4. Priprava smjese za izradu baze proteze
- Slika 5. Potpuno i djelomično ojačavanje baze proteze vlaknima
- Slika 6. Zubna proteza ojačana tkanim ugljičnim vlaknima
- Slika 7. Aramidna (Kevlar) vlakna
- Slika 8. Zubne proteze ojačane metalnim umetcima
- Slika 9. a) Kontinuirana staklena vlakna (mat); b) Kratka, nasumično orijentirana staklena vlakna
- Slika 10. Baza zubne proteze ojačana tkanim staklenim vlaknima
- Slika 11. Modificiranje površine stakla silanskim agensima za spajanje
- Slika 12. Struktura silanskog agensa za spajanje 3-metakriloksipropiltrimetoksisilana
- Slika 13 Nesilanizirano (a) i silanizirano (b) stakleno vlakno okruženo PMMA matricom
- Slika 14. FTIR spektri staklenih vlakana: netretiranih (S); aktiviranih s NH_4OH (S_ NH_4OH) te aktiviranih i silaniziranih (S_ NH_4OH _SIL).
- Slika 15. FTIR spektri staklenih vlakana aktiviranih s HCl (S_ HCl), te aktiviranih i silaniziranih (S_ HCl _SIL).
- Slika 16. Usporedba vrijednosti vlačne čvrstoće istraživanih kompozitnih materijala
- Slika 17. Fotografije epruveta nakon ispitivanja udarnog rada loma: a) i b): PMMA_S; c) i d): PMMA_S_ HCl _SIL; e) i f): PMMA_S_ NH_4OH _SIL.
- Slika 18. Usporedba vrijednosti udarnog rada loma istraživanih kompozitnih materijala
- Slika 19. Fotografije epruveta nakon ispitivanja savijanja u tri točke. a) i b): PMMA_S; c): PMMA_S_ HCl _SIL; d) i e): PMMA_S_ NH_4OH _SIL.
- Slika 20. Usporedba vrijednosti savojne čvrstoće istraživanih kompozitnih materijala
- Slika 21. DSC-krivulje PMMA matrice i kompozitnih materijala dobivene kontinuiranim zagrijavanjem brzinom $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$
- Slika 22. DSC-krivulje PMMA matrice dobivene kontinuiranim zagrijavanjem/hlađenjem brzinom $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

POPIS TABLICA

- Tablica 1. Dimenzije epruveta za vlačni pokus
- Tablica 2. Dimenzije epruveta za ispitivanje udarnog rada loma
- Tablica 3. Dimenzije epruveta za ispitivanje savojne čvrstoće
- Tablica 4. Rezultati statičkog vlačnog pokusa
- Tablica 5. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma
- Tablica 6. Rezultati ispitivanja savijanja u tri točke

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
b	mm	Širina epruvete
h	mm	Debljina epruvete
\bar{h}	mm	Aritmetička sredina debljina svih epruveta
l	mm	Duljina epruvete
L	mm	Razmak između oslonaca
F_{max}	N	Maksimalna sila
R_m	MPa	Vlačna čvrstoća
R_{mf}	MPa	Savojna čvrstoća
σ_x		Prosječno odstupanje od aritmetičke sredine
\bar{x}		Aritmetička sredina
DSC		Diferencijalna pretražna kalorimetrija
FTIR		Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama
MMA		Metil-metakrilat
MPS		3-metakril-oksipropil-trimetoksi silan
PE-HD		Polietilen visoke gustoće
PFR		Djelomično ojačavanje vlaknima
PMMA		Poli(metil-metakrilat)
PMMA_S		Kompozitni materijal na temelju poli(metil-metakrilata) i staklenih vlakana
PMMA_S_HCl_SIL		Kompozitni materijal na temelju poli(metil-metakrilata) i staklenih vlakana, aktiviranih s klorovodičnom kiselinom i potom silaniziranih

PMMA_S_NH ₄ OH_SIL	Kompozitni materijal na temelju poli(metil-metakrilata) i staklenih vlakana, aktiviranih s amonijevom lužinom i potom silaniziranih
R, R'	Funkcionalne skupine
TFR	Potpuno ojačavanje vlaknima

SAŽETAK

U ovom radu istraživana je utjecaj različitih tretmana površine tkanih staklenih vlakana na mehanička svojstva polimernih kompozitnih materijala, s matricom od poli (metil-metakrilat)-a koji se koristi za izradu baze proteze. Prije silanizacije staklenih vlakana provedena je aktivacija površine pomoću vodenih otopina klorovodične kiseline, HCl, i amonijevog, hidroksida, NH₄OH. Površina stakla karakterizirana je FTIR spektroskopijom. Mehanička svojstva uzoraka procijenjena su pomoću vlačnog pokusa, ispitivanja udarnog rada loma i savijanja u tri točke. Preostala reaktivnost uzoraka analizirana je pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC).

Ključne riječi: zubne proteze; poli(metil-metakrilat) (PMMA), staklena vlakna; silanizacija, polimerni kompozit; mehanička svojstva;

SUMMARY

In this work, effects of different surface treatments of woven glass fibers, on mechanical properties of PMMA matrix composite materials, used for denture base applications, have been studied. Before the silanization of glass fabric activation pretreatments were performed, using HCl and NH₄OH aqueous solutions.

To characterize glass surface FTIR spectroscopy was used. Mechanical properties of composite specimens were evaluated by means of tensile, impact, and three-point-bending tests.

The residual reactivity of the samples were analyzed using differential scanning calorimetry.

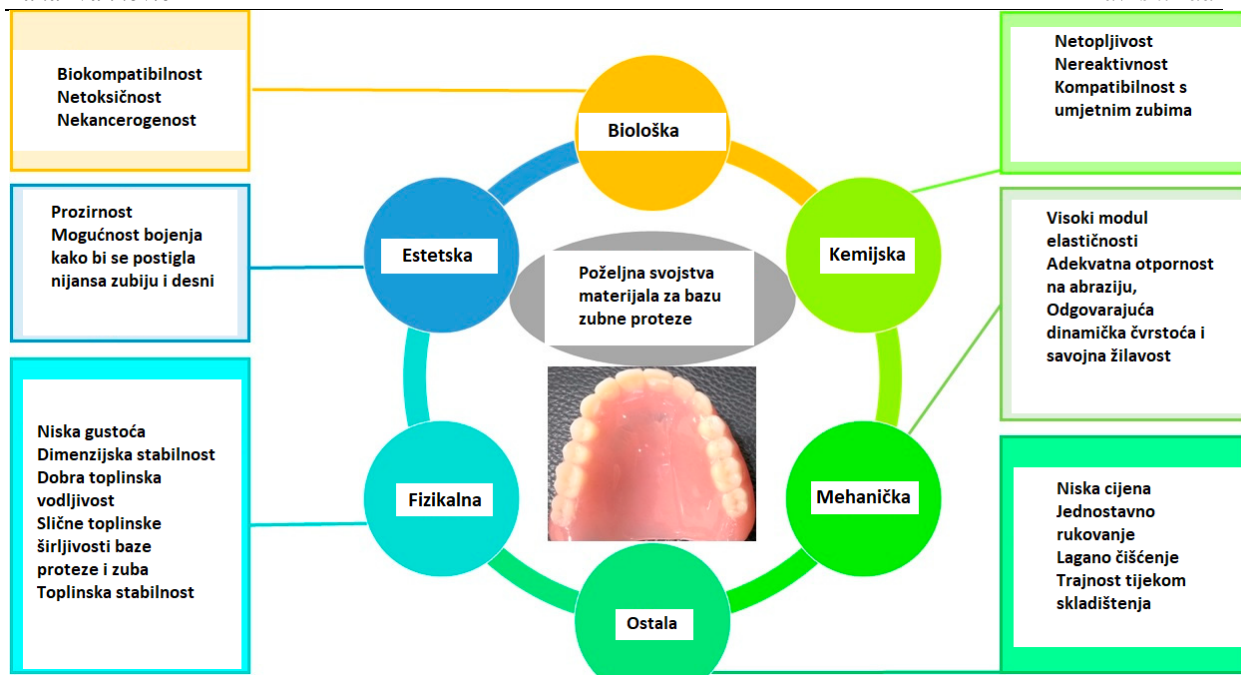
Key words: dentures; polymethylmethacrylate (PMMA); glass fibers; silanization, polymer composite; mechanical properties

1. UVOD

Unatoč napretku u preventivnoj dentalnoj medicini bezubost je i danas veliki medicinski problem diljem svijeta. Iako sve više raste interes za dentalne implantate, još uvijek postoji potreba za izradom mobilnih zubnih proteza, djelomičnih ili potpunih. Potpuna zubna proteza nadomješta sve zube i tkiva povezana sa zubima dok djelomična popunjava prostore gdje zubi nedostaju i sprječava pomake preostalih zubi. Zubna proteza se sastoji od baze proteze (dio proteze koji prianja uz sluznicu usne šupljine) u koju su ugrađeni umjetni zubi.

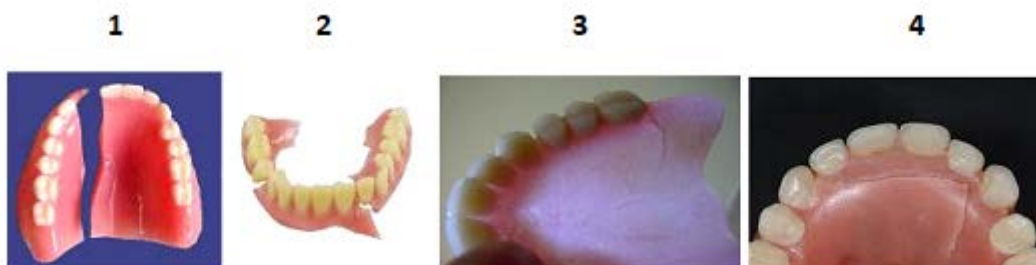
Materijali za zubne proteze moraju zadovoljiti niz zahtjeva budući da je proteza u usnoj šupljini izložena djelovanju žvačnih sila, promjenama temperature, promjenama pH, a slina je bogata enzimima i bakterijama [1,2]. Tijekom uporabe materijal mora ostati inertan, ne smije se otapati u usnoj šupljini, mora biti neutralnog okusa i mirisa, te biti dimenzijski stabilan. Zubna proteza se ne bi smjela slomiti pri slučajnom padu proteze (npr. prilikom čišćenja, kašljanja ili kihanja) ili zbog iznenadnog udarca (npr. kod prometnih nesreća, bavljenja sportom i sl.), a materijal bi trebao imati i dobru otpornost na zamor tj. ne smije se slomiti zbog učestalog napreznja baze proteze uslijed žvačnih sila. Materijal bi trebao biti dovoljno tvrd tj. otporan na trošenje kako bi se dobro polirao i zadržao sjaj i malu hrapavost, što je važno zbog estetskih i higijenskih razloga [1,2]. Poželjna svojstva materijala za izradu baze proteze prikazuje slika 1 [3].

Da bi se ocijenila otpornost protetskih materijala na puknuće, određuju se mehanička svojstva kao što su udarna čvrstoća (eng. impact strength) i dinamička čvrstoća (eng. fatigue strength). Udarni rad loma određuje otpornost materijala prema krhkom lomu i mjera je za žilavost materijala. Dinamička čvrstoća je najveće dinamičko napreznje koje material pri određenom broju promjena opterećenja može podnijeti, a da ne dođe to loma.



Slika 1. Poželjna svojstva materijala za izradu baze zubne proteze [3]

Najzastupljeniji polimerni materijali u stomatološkoj praksi su oni na temelju plastomernog polimera poli(metil-metakrilata), PMMA, zbog njegovih mehaničkih svojstava, optičkih svojstava, kemijske postojanosti i jednostavne obrade. Nedostatak PMMA je njegova krhkost tj. nizak udarni rad loma. Slika 2 prikazuje slomljene zubne proteze i napukline u bazi proteze uslijed zamora materijala.



Slika 2. Slomljene zubne proteze (1,2) i napukline u bazi proteze uslijed zamora materijala (3,4) [4].

Učestali lomovi baze proteze predstavljaju ne samo neugodu već i dodatne troškove korisnicima mobilnih proteza. Zbog toga je pozornost znanstvenika usmjerena na ojačavanje PMMA različitim ojačalima (metalnim umetcima, ugljičnim i aramidnim vlaknima, vlaknima polietilena visoke gustoće, staklenim vlaknima).

U ovom radu pripremljeni su polimerni kompozitni materijali na temelju polimerne PMMA matrice i silaniziranih tkanih staklenih vlakana kao ojačala. S ciljem postizanja što bolje

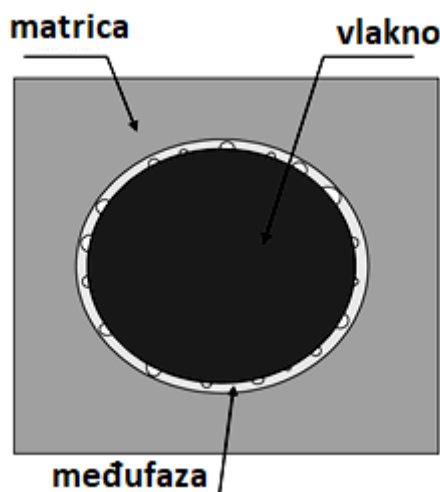
adhezije između polimerne i anorganske faze korišten je silanski agens za spajanje s metakrilnom skupinom, 3-metakril-oksipropil-trimetoksi silan (MPS).

2. OPĆI DIO

2.1. Kompozitni materijali

Kompoziti su kombinacije dva ili više istovrsnih ili različitih materijala sastavljenih radi postizanja: (1) nove vrijednosti postojećeg svojstva (npr. povećana žilavost, čvrstoća, otpornost na habanje, nepropusnost plinova ili kapljevina..), (2) nove vrste svojstva koju svaki materijal za sebe ne posjeduje (npr. kad krhki materijal postaje žilavi kompozit) ili (3) željene promjene svojstava (npr. promjenom volumnog udjela pojedinog sastojka kompozitnog materijala može se kontinuirano mijenjati svojstvo kompozita i dobiti svojstvo identično svojstvu nekog drugog materijala). [5].

Kompoziti su višefazni sustavi, s jasno izraženom, mikroskopski ili makroskopski vidljivom granicom faza. Kontinuirana faza naziva se matrica u koju se ugrađuju punila i/ili ojačala (Slika 3). Kompoziti ojačani vlaknima (engl. Fiber-reinforced composites) su tehnološki najvažniji. Mehanička svojstva kompozita odraz su interakcija između različitih faza. Područje koje se naziva „međufaza“ (engl. «interphase») definira se kao područje od kojeg se lokalna svojstva vlakana počinju mijenjati u odnosu na svojstva vlakana u masi (engl. bulk), preko površine na granici faza, do dijela matrice gdje su lokalna svojstva jednaka svojstvima matrice u masi [5].



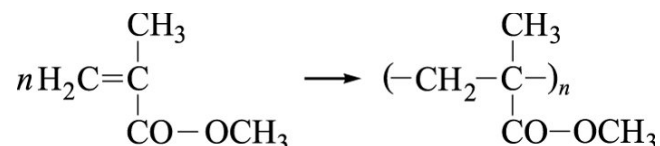
Slika 3. Shematski prikaz kompozitnog materijala

2.1.1. Polimerne matrice kompozita za izradu baze zubne proteze

Najčešće korištena polimerna matrica za izradu baze zubne proteze je poli(metil-metakrilat).

2.1.1.1. Poli(metil-metakrilat)

Poli(metil-metakrilat) je plastomerni polimer velike prozirnosti, poznat pod komercijalnim nazivom pleksi-staklo (*Plexiglas*). Propušta 93 % bijele svjetlosti i 75 % ultraljubičastoga zračenja, što mu daje bolja optička svojstva od stakla, pa je nazvan i organskim staklom. Dobiva se radikalskom polimerizacijom metil-metakrilata uz inicijatore u vodenoj suspenziji ili izravno u masi pri 60 °C do 80 °C :



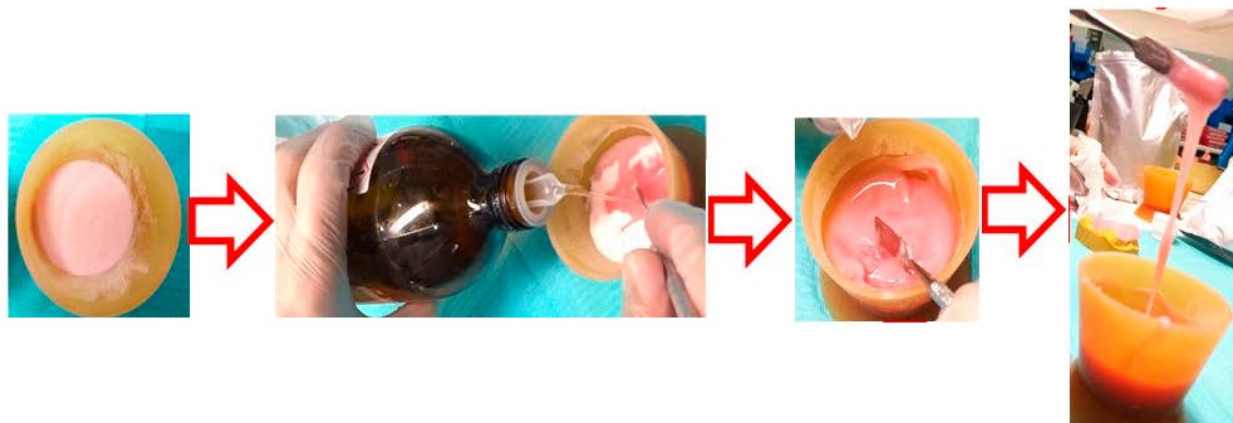
Poli(metil-metakrilat) se lako prerađuje, izvanredno je postojan na djelovanje atmosferilija, kisika i svjetlosti te prema mikrobiološkoj razgradnji. Lagano se boji u svim nijansama [6].

Komercijalni PMMA sustavi za stomatološku protetiku

Komercijalni sustavi za stomatološku protetiku sastoje se od dvije komponente. Jedna komponenta je praškasti PMMA koji sadrži i bojilo, zbog estetske prilagodbe u usnoj šupljini, i inicijator (benzoi peroksid). Druga komponenta je kapljevina koja sadrži smjesu monomera metil-metakrilata, MMA, difunkcionalni monomer kao umreživalo i inhibitor, najčešće hidrokinon [1]. Komponente se miješaju u odgovarajućem omjeru (slika 4), a polimerizacija i umreživanje postiže se toplom polimerizacijom (postupno zagrijavanje smjese do 343 K), hladnom polimerizacijom (pri sobnoj temperaturi ili pri 313 K do 323 K) i mikrovalnom polimerizacijom (polimerizacija aktivirana mikrovalovima u mikrovalnoj pećnici) [1].

Jedan od najvećih problema pri izradi i uporabi protetskih nadomjestaka na temelju PMMA je neproreagirani, odnosno ostatni monomer koji može izazvati iritaciju, upalu i alergijsku reakciju na oralnoj sluznici. Količina ostatnog monomera ovisi o procesu polimerizacije te omjeru polimera i monomera u smjesi za umreživanje. Osim što može uzrokovati medicinske tegobe neproreagirani monomer utječe i na mehanička svojstva nadomjeska. Isparavanjem

monomera iz polimerne matrice nastaju šupljine koje povećavaju rizik za nastajanje napuknuća ili loma pojedinih dijelova proteze. U nastalim šupljinama nakuplja se hrana i bakterije [1].



Slika 4. Priprava smjese za izradu baze proteze [3]

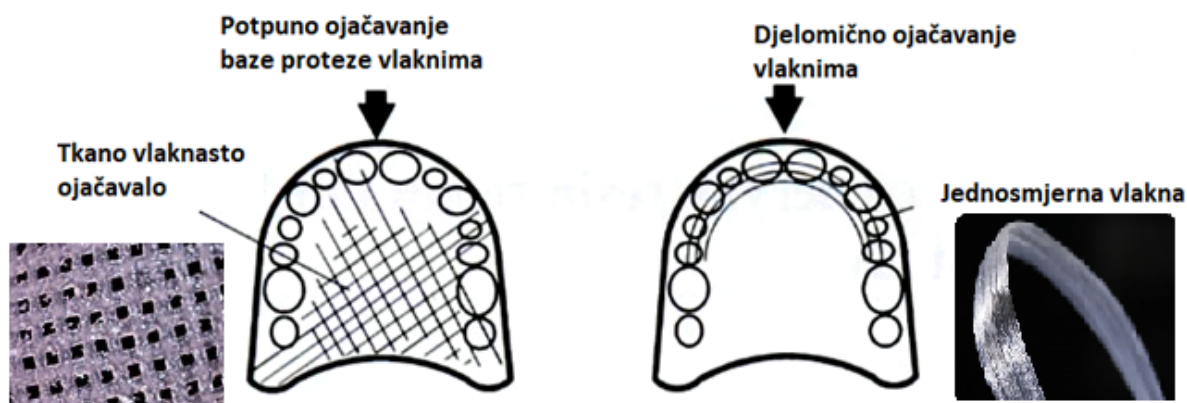
Modifikacija PMMA matrice

Jedno od lošijih svojstava PMMA je njegova krhkost. Kako bi se poboljšala žilavost materijala PMMA se često modificira dodatkom elastomera (npr. kopolimerom metilmetakrilata i butadiena ili blok kopolimerom metilmetakrilat-butadien-stiren). Dodatkom elastomera može se znatno povećati savojna žilavost (eng. impact strenght) materijala ali se ujedno smanjuje modul elastičnosti [7].

2.1.2. Ojačavala polimerne matrice

Vlakna za ojačavanje PMMA matrice mogu biti kontinuirana, sjeckana i tkana. Mehanička svojstva ojačanog PMMA ovise o vrsti vlakana, njihovoj količini, duljini i promjeru vlakana, njihovoj orijentaciji u matrici, te međudjelovanjima na graničnoj površini vlakno/matrica. Vlakna čija je duljina manja od kritične (npr. 0,5 mm do 1,6 mm za staklena vlakna) mogu

negativno utjecati na mehanička svojstva. Može se ojačati cijela baza proteze pa se govori o potpunom ojačavanju (eng. Total fiber reinforcement, TFR) ili se ojačalo stavlja na najslabija mjesta proteze pa je riječ o djelomičnom ili parcijalnom ojačavanju (eng. Partial fiber reinforcement, PFR). Potpuno i djelomično ojačavanje baze proteze vlaknima ilustrira slika 5.



Slika 5. Potpuno i djelomično ojačavanje baze proteze vlaknima [7]

Ako dođe do loma proteze vlakna pomažu da se ulomci baze proteze ne razdvoje. Time se povećava mogućnost popravka slomljene baze proteze te se smanjuje mogućnost gutanja fragmenata proteze nakon loma.

Prethodna impregnacija vlakana monomerom može poboljšati kvašenje vlakana i adheziju na međupovršini vlakno/ matrica. Vlakna se mogu prethodno impregnirati i tzv. agensima za spajanje koji također mogu poboljšati adheziju između polimerne matrice i anorganskog punila ili ojačavala. Dobra adhezija garantira efektivni prijenos naprezanja s polimerne matrice na vlakna.

2.1.2.1. Ugljična vlakna

Ugljična vlakna dodaju se u PMMA matricu u obliku niti ili tkanine. Sa suhim vlaknima teško je rukovati pa se vlakna mogu navlažiti monomerom. Ugljična vlakna poboljšavaju svoju žilavost i povećavaju otpornost na umor materijala. Nedostatak im je potencijalna toksičnost, mogu iritirati kožu pri rukovanju, teško ih je precizno smjestiti u akrilnu smolu, uzrokuju

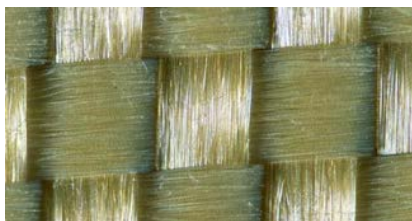
probleme pri poliranju baze proteze, te loša estetska svojstva proteze zbog crne boje vlakana (slika 6).



Slika 6. Zubna proteza ojačana tkanim ugljičnim vlaknima [7]

2.1.2.2. Aramidna vlakna

Najpoznatiji predstavnici aramidnih vlakana su komercijalna Kevlar vlakna koja se koriste za izradu balističkih prsluka (pancira). Zahvaljujući iznimno tankim filamentima rastezna čvrstoća (eng. tensile strength) im je dvostruko veća od čvrstoće poliamida kao što je Nylon, a modul elastičnosti im je dvadeset puta veći od modula elastičnosti Nylona, te dvostruko veći od modula elastičnosti E-stakla. Žućkastu boju vlakana (slika 7) teško je maskirati što iziskuje deblje slojeve akrilne smole.



Slika 7. Aramidna (Kevlar) vlakna [7]

2.1.2.3. Polietilenska vlakna

Vlakna linearnog polietilena visoke gustoće (eng. High density polyethylene, PE-HD) su biokompatibilna, visoke čvrstoće, neutralne su boje i gotovo su nevidljiva u akrilnoj bazi proteze. Nedostatak im je slabo vezanje s PMMA matricom.

2.1.2.4. Metalni umetci

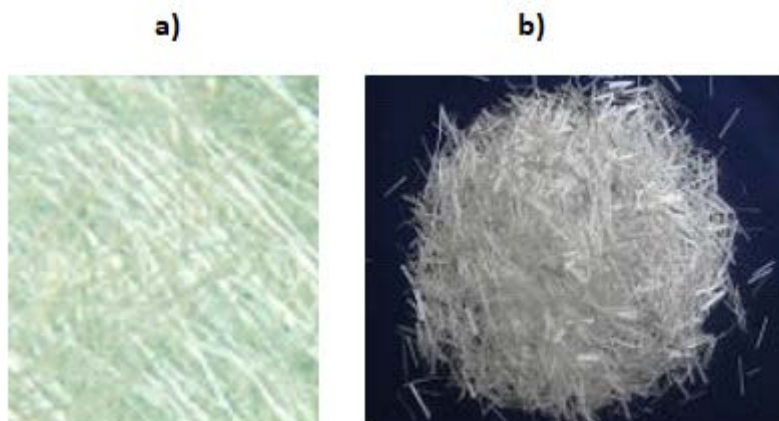
Metalni umetci mogu biti u obliku žice, mrežice i pločice (slika 8). Nedostatak im je što su skloni koroziji, ne izgledaju estetski i slabo se vežu s polimernom matricom.



Slika 8. Zubne proteze ojačane metalnim umetcima [7]

2.1.2.5. Staklena vlakna

Za ojačavanje baze proteze najčešće se koriste staklena vlakna. Prozirnost staklenih vlakana osigurava estetski ugodne proteze. Staklena vlakna općenito su čvrsta, nisu osjetljiva na vlagu, kemijski i toplinski su stabilna. Savitljivost koja je nužna za raznolike primjene postiže se vrlo malim promjerom niti (promjer manji od 40 μm). Kontinuirana staklena vlakna mogu biti u obliku struka (roving), tkanine ili mata (slika 9a). Ojačavanje baze proteze kratkim, nasumično orijentiranim vlaknima (slika 9b) nije pobudilo veći interes budući da vlakna mogu stršati iz polimerne matrice i iritirati dodirne površine u usnoj šupljini. Baza zubne proteze ojačana tkanim staklenim vlaknima prikazana je na slici 10.



Slika 9. a) Kontinuirana staklena vlakna (mat); b) Kratka, nasumično orijentirana staklena vlakna [7].

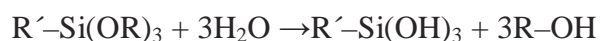


Slika 10. Baza zubne proteze ojačana tkanim staklenim vlaknima [7]

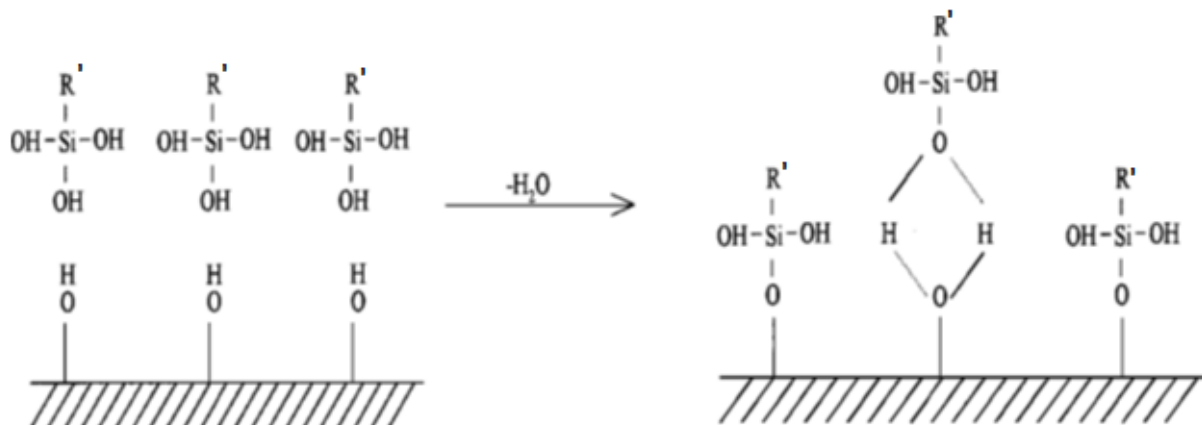
Jedan od glavnih problema pri uporabi vlaknastih ojačala je slaba impregnacija vlakana s polimernim materijalom što može dovesti do pogoršanja mehaničkih svojstava. Smjesa polimernog PMMA praha i monomera metil-metakrila je vrlo viskozna, nalik tijestu, sa slobom sposobnošću kvašenja i impregniranja staklenih vlakana. Da bi se poboljšala adhezija između polimerne matrice i staklenih vlakana, ona se silaniziraju tj. tretiraju silanskim agensima za spajanje (eng. coupling agents) [8].

Silanski agensi za spajanje

Silanski agensi za spajanje mogu se općenito prikazati formulom $R'-Si(OR)_3$, gdje je R npr. metilna ($-CH_3$) ili etilna ($-CH_2-CH_3$) skupina. U reakciji s vodom (hidroliza) nastaju silanolne skupine ($-Si-OH$) :

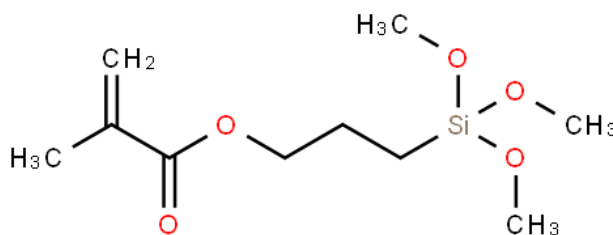


Silanolne skupine hidroliziranog agensa za spajanje mogu reagirati s anorganskim supstratom, npr. s hidroksilnim –OH skupinama na površini stakla [9] (slika 11).



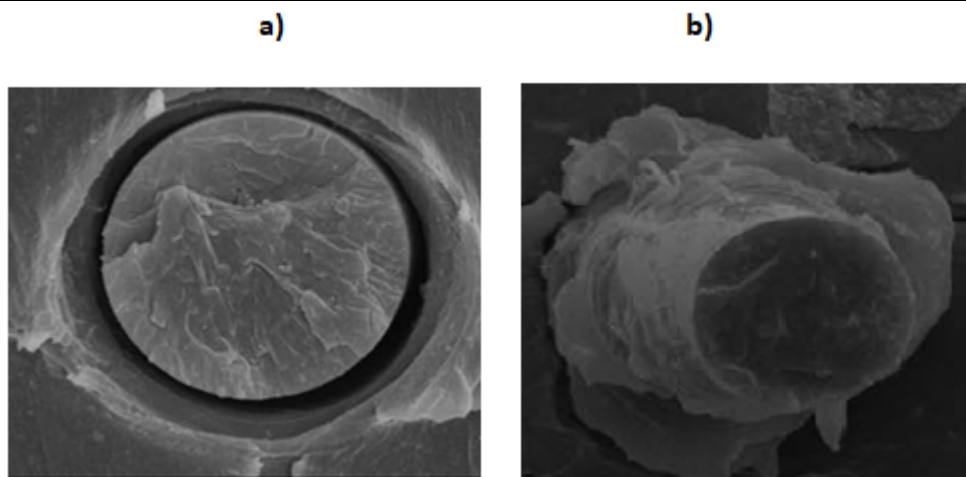
Slika 11. Modificiranje površine stakla silanskim agensima za spajanje [10]

Skupina R' može se vezati fizikalnim silama ili kemijskom vezom na polimernu matricu i tako poboljšati adheziju između staklenog ojačavala i polimerne matrice. Za PMMA poželjni su agensi za spajanje s metakrilnom skupinom, npr. 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPS), slika 12, zbog moguće kopolimerizacije s akrilnom smolom.



Slika 12. Struktura silanskog agensa za spajanje 3-metakriloksipropiltrimetoksisilana

Slika 13 prikazuje nesilanizirano i silanizirano stakleno vlakno okruženo PMMA matricom iz koje se može zaključiti da je silanizirano vlakno bolje povezano s polimernom matricom u usporedbi s nesilaniziranim vlaknom.



Slika 13. Nesilanizirano (a) i silanizirano (b) stakleno vlakno okruženo PMMA matricom [7]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za pripravu polimernih PMMA kompozita korišten je komercijalni sustav za stomatološku protetiku trgovačkog naziva Meliodent^R (proizvođač Kulzer, GMBH, Njemačka), te tkana staklena vlakna trgovačkog naziva Kelteks 160. Za silanizaciju staklenih vlakana korišten je silanski agens za spajanje 3-metakriloksi propil trimetoksisilan (MPS)(98%, proizvođač Acros OrganicsTM).

3.2. Modifikacija površine tkanih staklenih vlakana

Prije provedbe silanizacije tkanih staklenih vlakana tkanina je stavljena u kupelj i potopljena u etanol (24 h) radi uklanjanja eventualnih organskih onečišćenja s površine. Osušene tkanine potom su tretirane, jedan dio s vodenom otopinom klorovodične kiseline (HCl) koncentracije 1 mol/dm^3 , a drugi dio s vodenom otopinom amonijevog hidroksida (NH_4OH) koncentracije 1 mol/dm^3 , na sobnoj temperaturi, radi aktivacije površine stakla tj. stvaranja OH skupina. Nakon aktivacije tkanine su ispirane u destiliranoj vodi sve dok se nije izgubio karakterističan miris kiseline odnosno lužine (pet uzastopnih potapanja po 15 minuta). Tkanine su sušene 24 sata na sobnoj temperaturi. Silanizacija tretiranih tkanina provedena je s 2% (v/v) otopinom silanskog agensa za spajanje u etanolu (24 h, sobna temperatura).

3.3. Priprava kompozitnog materijala

Prema preporuci proizvođača, priređene su smjese praha Meliodent^R (PMMA) i tekućine Meliodent^R (MMA monomer i umreživalo) u omjeru: 10 g praha: 7 ml tekućine. Prah i tekućina su brzo pomiješani, a dio nastale viskozna smjese je uliven u prethodno priređeni kalup, načinjen od staklene baze i drvenog okvira. Na smjesu je stavljena tkanina staklenih vlakana. Nakon zaglađivanja tkanine špatulom na nju je izliven ostatak reaktivne smjese. Kalup je pokriven staklenom pločom opterećenom utezima, kako bi se smjesa što bolje rasporedila unutar kalupa prije nego počne polimerizacija i umreživanje. Radi osiguranja što potpunije polimerizacije sustav je ostavljen na sobnoj temperature najmanje 2 h. Na opisani

način priređene su tri vrste kompozitnih materijala: polimerni kompozit sa nesilaniziranim tkanim staklenim vlaknima koja nisu prethodno aktivirana kiselinom ili lužinom (oznaka PMMA_S), polimerni kompozit sa silaniziranim tkanim staklenim vlaknima koja su prethodno aktivirana kiselinom (oznaka PMMA_S_HCL_SIL), te polimerni kompozit sa silaniziranim tkanim staklenim vlaknima koja su prethodno aktivirana lužinom (oznaka PMMA_S_NH₄OH_SIL).

3.4. FTIR karakterizacija staklenih vlakana

Staklena vlakna (originalna, aktivirana, aktivirana i silanizirana) karakterizirani su infracrvenom spektroskopskom analizom s Fourierovim transformacijama (FT-IR) na spektrometru ATR-FTIR Bruker Vertex 70 u području valnih brojeva 4000-400 cm⁻¹ i uz rezoluciju 4 cm⁻¹.

3.5. Karakterizacija kompozitnog materijala

3.5.1. Određivanje mehaničkih svojstava

Nakon polimerizacije i očvršćivanja, radi određivanja mehaničkih svojstava materijala, iz dobivenih ploča izrezane su epruvete odgovarajućih dimenzija i oblika, u skladu s normama.

3.5.1.1. Statički vlačni pokus

Statički vlačni pokus proveden je na univerzalnoj kidalici VEB Thüringer Industriewerk. Pri ispitivanju, epruveta se pozicionira i steže u čeljusti stroja, te konstantno vlačno opterećuje sve dok ne dođe do loma epruvete. Pokus je ponavljan četiri puta. Dimenzije epruveta (širina epruvete – b i debljina epruvete – h) mjerene na sredini svake epruvete dane su u Tablici 1.

Tablica 1. Dimenzije epruveta za vlačni pokus

Broj epruvete	KOMPOZIT					
	PMMA_S		PMMA_S_HCL_SIL		PMMA_S_NH ₄ OH_SIL	
	Dimenzije epruveta		Dimenzije epruveta		Dimenzije epruveta	
	Širina (<i>b</i> , mm)	Debljina (<i>h</i> , mm)	Širina (<i>b</i> , mm)	Debljina (<i>h</i> , mm)	Širina (<i>b</i> , mm)	Debljina (<i>h</i> , mm)
1	11,21	2,37	10,43	2,23	10,25	2,43
2	10,09	2,42	10,65	2,36	9,20	2,47
3	10,19	2,46	10,58	2,47	10,16	2,54
4	10,30	2,45	10,24	2,58	10,36	2,59

3.5.1.2. Ispitivanje udarnog rada loma

Za ispitivanje udarnog rada loma korišten je Charpy-jev bat. Ispitivanje udarnog rada loma Charpyjevom batom propisano je normom HRN EN ISO 148-1. Epruveta četvrtastog poprečnog presjeka se oslanja na dva oslonca, te savojno opterećuje udarcem brida bata. Ispitivane su epruvete bez zareza, a pokus je ponavljan pet puta. Dimenzije epruveta dane su u Tablici 2.

Tablica 2. Dimenzije epruveta za ispitivanje udarnog rada loma

Broj epruvete	KOMPOZIT					
	PMMA_S		PMMA_S_HCL_SIL		PMMA_S_NH ₄ OH_SIL	
	Dimenzije epruveta		Dimenzije epruveta		Dimenzije epruveta	
	Širina (<i>b</i> , mm)	Debljina (<i>h</i> , mm)	Širina (<i>b</i> , mm)	Debljina (<i>h</i> , mm)	Širina (<i>b</i> , mm)	Debljina (<i>h</i> , mm)
1	10,39	2,37	10,40	2,81	10,45	2,76
2	10,29	2,36	10,29	2,62	10,22	2,72
3	10,27	2,47	10,36	2,92	10,31	2,56
4	10,38	2,49	10,24	2,87	10,42	2,73
5	10,30	2,47	10,28	2,69	10,16	2,81

2.5.1.3. Ispitivanje savojne čvrstoće

Ispitivanje savojne čvrstoće provedeno je također di se na univerzalnoj kidalici VEB Thüringer Industriewerk. Epruvete četvrtastog poprečnog presjeka (dimenzija prikazanih u Tablici 3) postavljene su na dva oslonca. Razmak između oslonaca, *L*, za svaku seriju mjerenja izračunat je prema izrazu (1):

$$L = (16 \pm 1) \cdot \bar{h} \quad (1)$$

gdje je

\bar{h} - aritmetička sredina debljina svih epruveta

Djelovanjem sile na sredinu epruvete uzorak se opterećuje u tri točke do konačnog pucanja epruvete, pri čemu se mjeri maksimalna sila koju epruveta može izdržati do pojave loma [42].

Brzina pomicanja čeljusti iznosila je 5 mm/min. Pokus je ponavljan pet puta.

Tablica 3. Dimenzije epruveta za ispitivanje savojne čvrstoće

Broj epruvete	KOMPOZIT					
	PMMA_S		PMMA_S_HCL_SIL		PMMA_S_NH ₄ OH_SIL	
	Dimenzije epruveta		Dimenzije epruveta		Dimenzije epruveta	
	Širina (<i>b</i> , mm)	Debljina (<i>h</i> , mm)	Širina (<i>b</i> , mm)	Debljina (<i>h</i> , mm)	Širina (<i>b</i> , mm)	Debljina (<i>h</i> , mm)
1	10,02	2,42	10,37	2,87	10,36	2,61
2	10,29	2,41	10,23	2,84	10,38	2,80
3	10,31	2,37	10,37	2,78	10,34	2,83
4	10,22	2,51	10,12	2,60	10,34	2,90
5	10,41	2,43	10,29	2,53	10,26	2,80

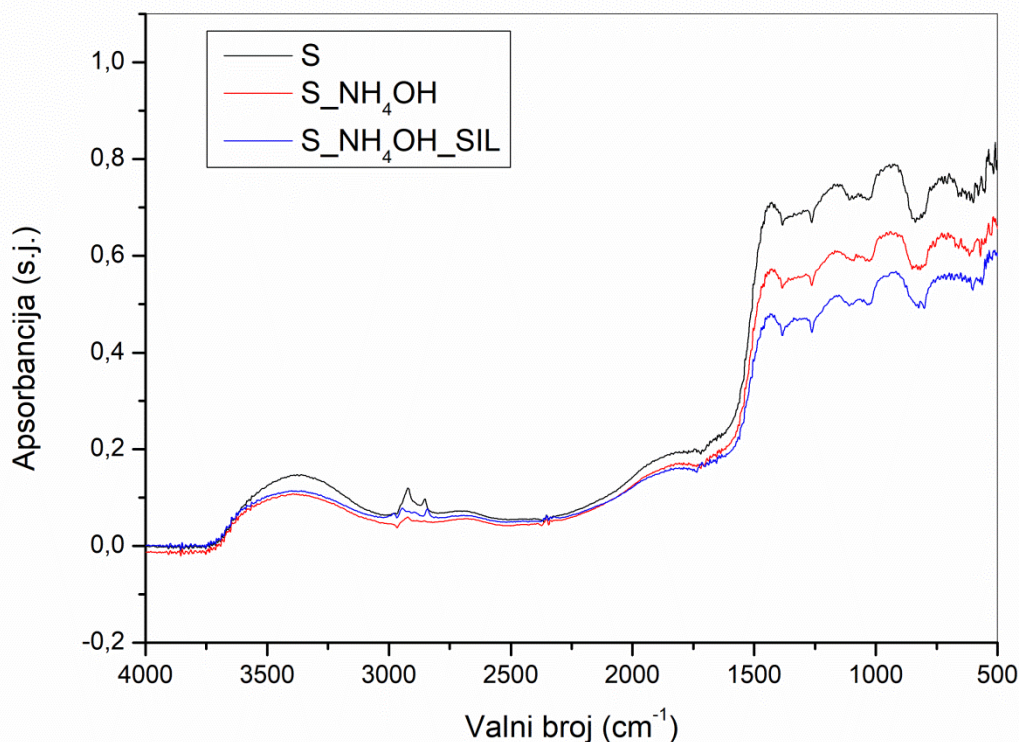
3.5.2. Toplinska karakterizacija

Toplinska karakterizacija uzoraka provedena je na diferencijalnom pretražnom kalorimetru, NETZSCH DSC 3500, uz brzinu zagrijavanja/hlađenja 5°C/min.

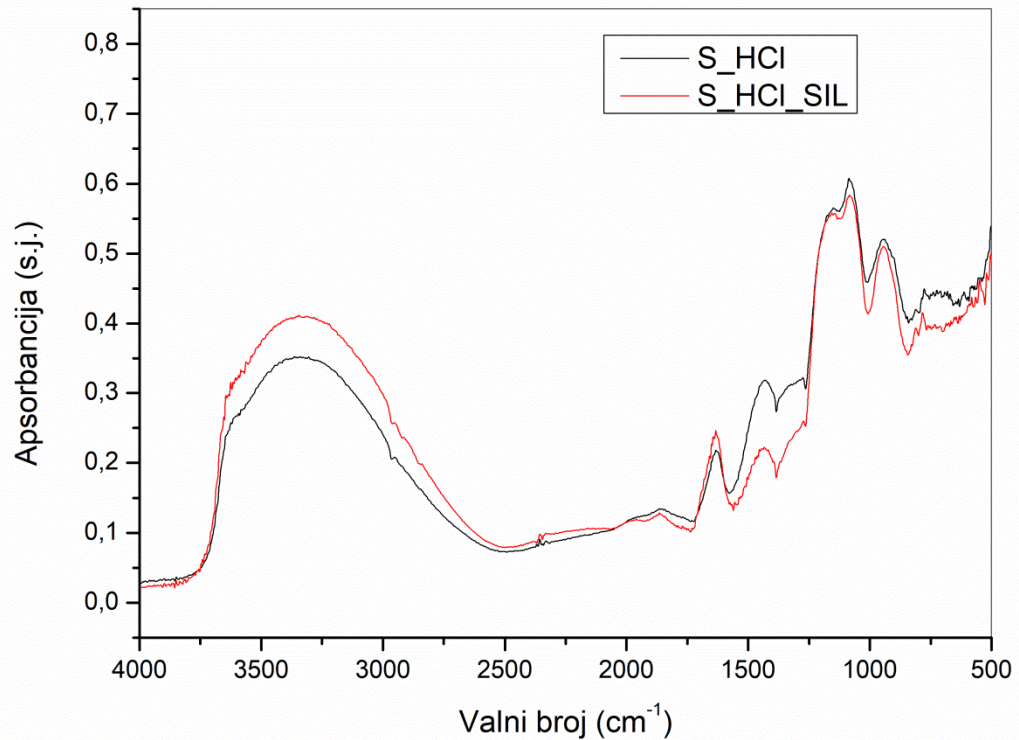
4. REZULTATI

4.1. Rezultati FTIR karakterizacije staklenih vlakana

FTIR spektri staklenih vlakana prikazani su na slikama 14 i 15. Netretirana staklena vlakna poslužila su kao kontrolni uzorak. Kao što prikazuje slika 14 FTIR spektar netretiranih staklenih vlakana vrlo je sličan FTIR spektrima staklenih vlakana, aktiviranih s NH_4OH , te onih koji su nakon aktivacije s NH_4OH silanizirani. Znatnije promjene u intenzitetu i obliku apsorpcijskih vrpca pokazuju FTIR spektri vlakana aktiviranih s HCl . Budući da su FTIR spektri aktiviranih vlakana vrlo slični FTIR spektrima silaniziranih vlakana može se zaključiti da zbog vrlo male koncentracije silanskog agensa za spajanje FTIR nije dovoljno osjetljiva metoda za dobivanje informacija o strukturi silanskog agensa za spajanje na površini stakla. Analiza je dodatno otežana zbog preklapanja FTIR vrpca stakla i vrpca silanskog agensa za spajanje.



Slika 14. FTIR spektri staklenih vlakana: netretiranih (S); aktiviranih s NH_4OH ($\text{S}_{\text{NH}_4\text{OH}}$) te aktiviranih i silaniziranih ($\text{S}_{\text{NH}_4\text{OH_SIL}}$).



Slika 15. FTIR spektri staklenih vlakana aktiviranih s HCl (S_HCI), te aktiviranih i silaniziranih (S_HCI_SIL).

4.2. Rezultati statičkog vlačnog pokusa

Rezultati statičkog vlačnog pokusa dani su u Tablici 4. Na temelju očitane maksimalne sile za lom epruvete F_{\max} i dimenzija epruvete izračunata je vlačna čvrstoća pojedine epruvete R_m prema izrazu (2):

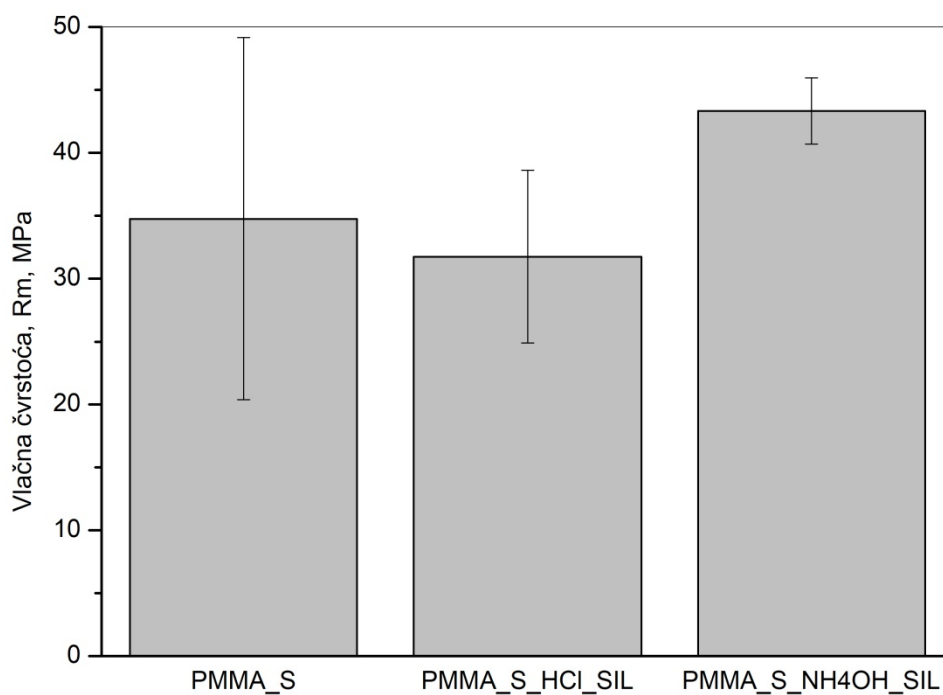
$$R_m = \frac{F_{\max}}{b \cdot h} \quad (2)$$

U Tablici su dane i srednje vrijednosti dobivenih veličina, \bar{X} , te pripadajuće standardne devijacije, σ_x .

Tablica 4. Rezultati statičkog vlačnog pokusa

Broj eprovete	KOMPOZIT					
	PMMA_S		PMMA_S_HCL_SIL		PMMA_S_NH ₄ OH_SIL	
	Fmax, N	Rm (MPa)	Fmax, N	Rm (MPa)	Fmax, N	Rm (MPa)
1	498	18,74	810	34,82	1060	42,56
2	646	26,46	970	38,59	1000	44,01
3	1190	47,47	590	22,58	1200	46,50
4	1170	46,36	820	31,04	1080	40,25
\bar{x}	876	34,76	797,5	31,76	1085	43,33
σ_x	356,28	14,40	156,50	6,85	83,86	2,62

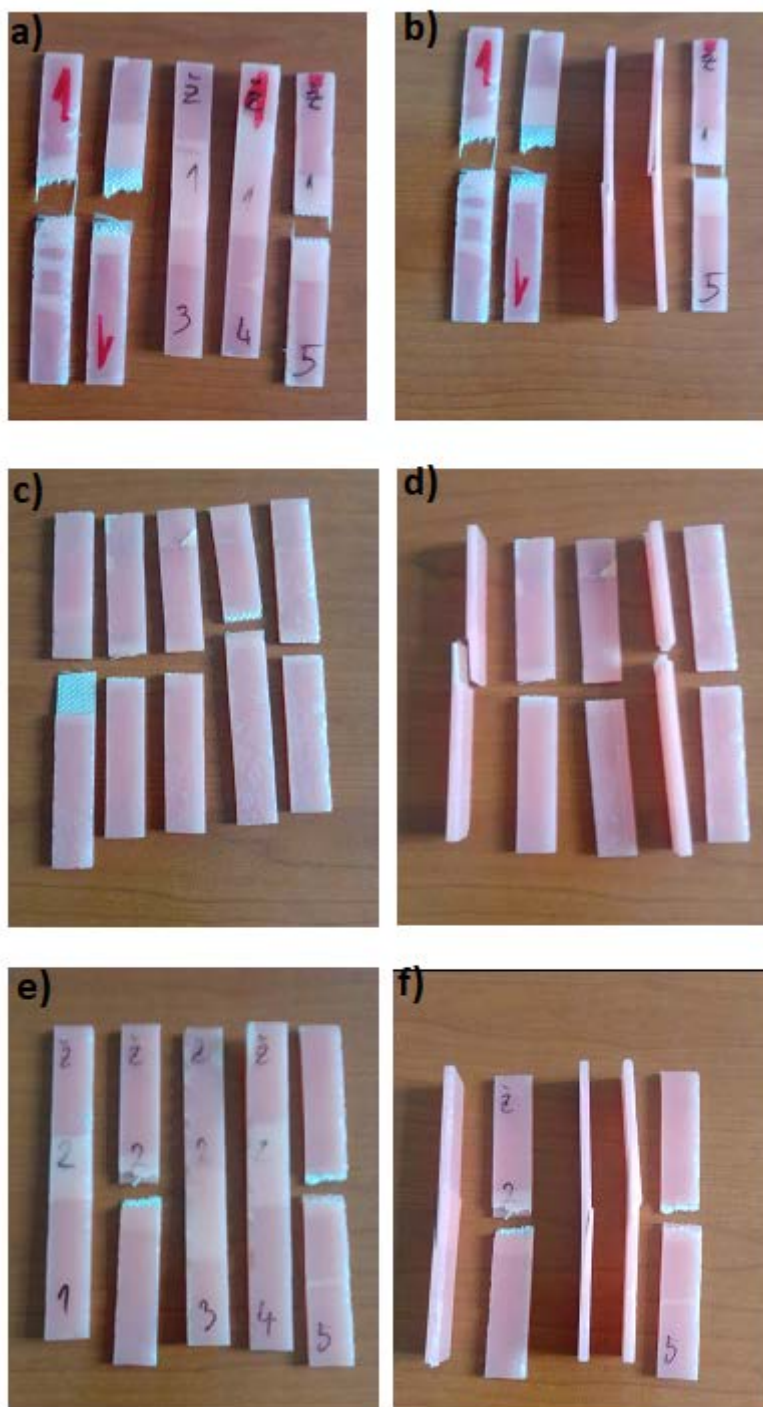
Vrijednosti vlačne čvrstoće istraživanih kompozitnih materijala uspoređene su na slici 16. Najveće rasipanje rezultata dobiveno je za kompozit ojačan netretiranim vlaknima PMMA_S, a najmanje za kompozit PMMA_S_NH₄OH_SIL koji ima i najvišu prosječnu vrijednost vlačne čvrstoće. Rezultati upućuju da aktiviranje površine stakla otopinom klorovodične kiseline nema pozitivan učinak na vlačnu čvrstoću kompozitnog materijala.



Slika 16. Usporedba vrijednosti vlačne čvrstoće istraživanih kompozitnih materijala

4.3. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma

Izgled epruveta nakon ispitivanja udarnog rada loma prikazuje slika 17.



Slika 17. Fotografije epruveta nakon ispitivanja udarnog rada loma: a) i b): PMMA_S; c) i d): PMMA_S_HCl_SiL; e) i f): PMMA_S_NH₄OH_SiL.

Kod tri uzorka kompozitnog materijala PMMA_S došlo je do potpunog loma materijala, kod jednog uzorka došlo je do krhkog loma i gornjeg i donjeg sloja matrice, bez loma vlakana, dok je kod jednog uzorka došlo samo do krhkog loma jednog sloja matrice koji se djelomično odvojio od tkanog ojačala (slika 17. a) i b)). Kod svih kompozitnih uzoraka

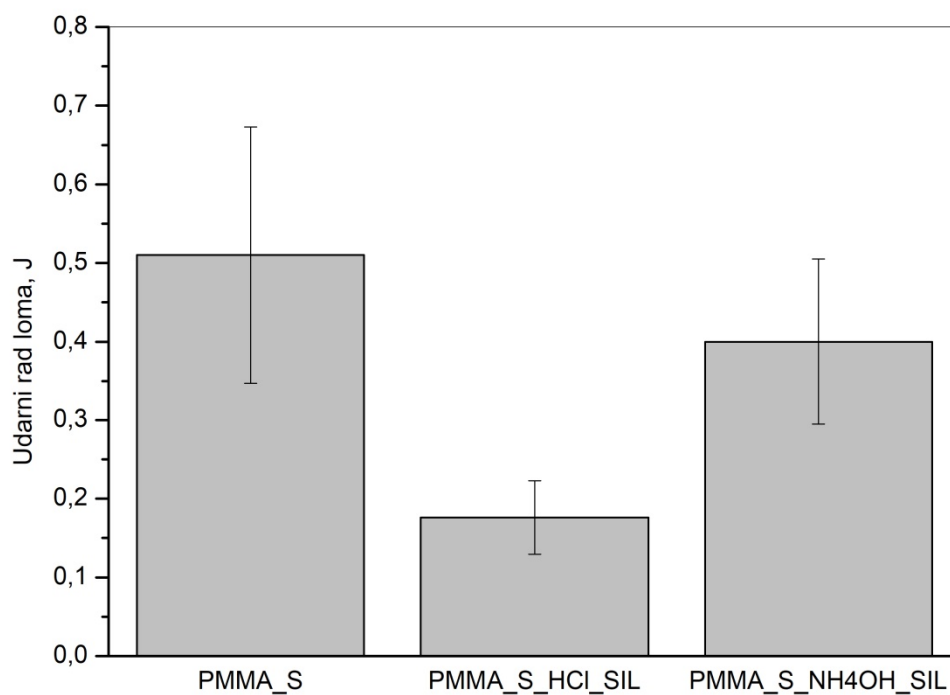
PMMA_S_HCl_SIL došlo je do potpunog loma materijala, tj. i matrice i ojačala. Kod jednog uzorka uočena je znatna razlika u pozicijama loma gornjeg i donjeg sloja matrice (slika 17. c) i d)). Kod dva kompozitna uzorka PMMA_S_NH₄OH_SIL došlo je do potpunog loma kompozita, a kod ostala tri došlo je do krhkog loma samo jednog sloja matrice (slika 17. e) i f)).

Rezultati ispitivanja udarnog rada loma, srednje vrijednosti i pripadajuće standardne devijacije dani su u Tablici 5.

Tablica 5. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma

Broj epruvete	KOMPOZIT		
	PMMA_S	PMMA_S_HCL_SIL	PMMA_S_NH ₄ OH_SIL
	Udarni rad loma (J)	Udarni rad loma (J)	Udarni rad loma (J)
1	0,49	0,23	0,35
2	0,58	0,16	0,35
3	0,75	0,17	0,53
4	0,39	0,11	0,49
5	0,34	0,21	0,28
\bar{x}	0,51	0,18	0,40
σ_x	0,16	0,05	0,10

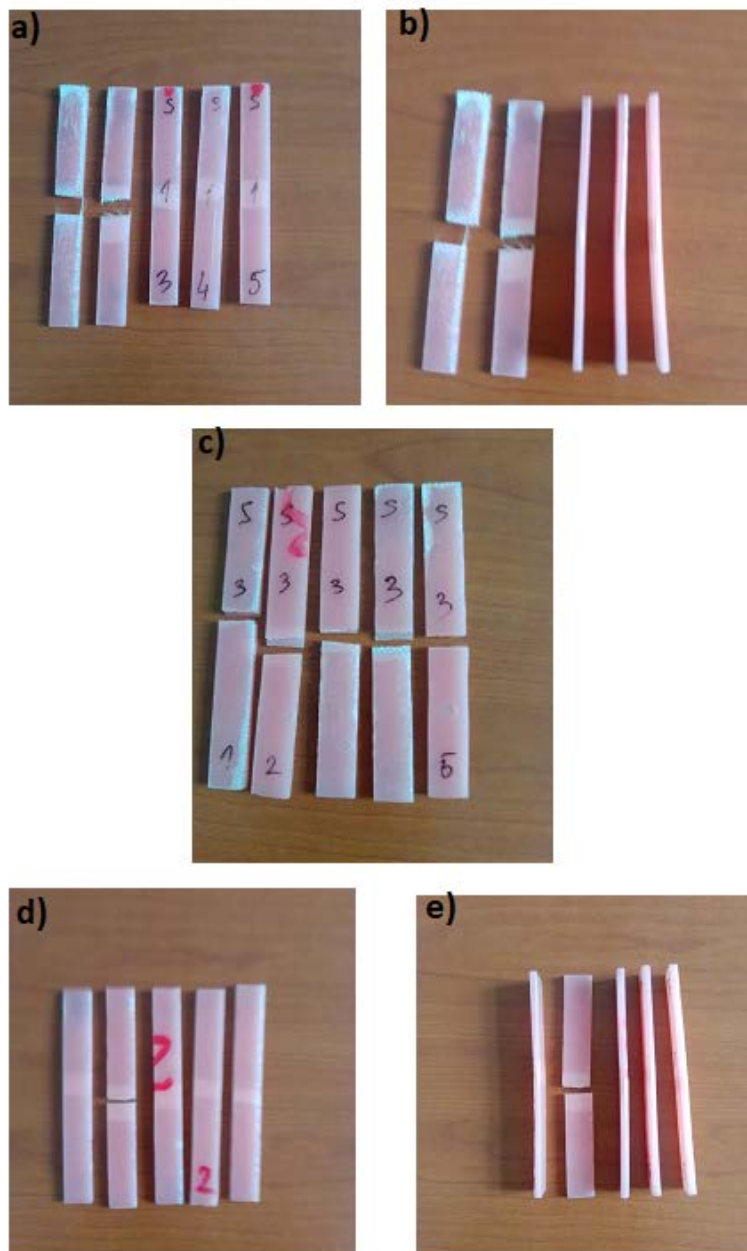
Vrijednosti udarnog loma istraživanih kompozitnih materijala uspoređene su na slici 18. Najveće rasipanje rezultata ponovno je dobiveno je za kompozit ojačan netretiranim vlaknima. Budući da kompozit PMMA_S ima najvišu prosječnu vrijednost udarnog loma može se zaključiti da aktiviranje i silanizacija površine staklenih vlakana nije dovela do povećane žilavosti materijala. Štoviše, aktiviranje površine staklenih vlakana otopinom klorovodične kiseline dovelo je do izrazitog pogoršanja svojstava kompozitnog materijala.



Slika 18. Usporedba vrijednosti udarnog rada loma istraživanih kompozitnih materijala

4.4. Rezultati ispitivanja savijanja u tri točke

Fotografije epruveta nakon ispitivanja savijanja u tri točke prikazuje slika 19.



Slika 19. Fotografije epruveta nakon ispitivanja savijanja u tri točke. a) i b): PMMA_S; c): PMMA_S_HCl_SIL; d) i e): PMMA_S_NH₄OH_SIL.

Kod dva uzorka kompozitnog materijala PMMA_S došlo je do potpunog loma materijala, uz djelomično izvlačenje vlakana, dok je kod ostala tri uzorka došlo do krhkog loma samo jednog sloja matrice (slika 19. a) i b)). Kod svih kompozitnih uzoraka PMMA_S_HCl_SIL došlo je do potpunog loma materijala, tj. i matrice i ojačala. Kod četiri uzorka uočena je razlika u pozicijama loma gornjeg i donjeg sloja matrice, oko 1-2 mm (slika 19. c)). Kod jednog kompozitnog uzorka PMMA_S_NH₄OH_SIL došlo je do potpunog loma kompozita, a kod ostala četiri došlo je do krhkog loma samo jednog sloja matrice (slika 19. d) i e)).

Rezultati ispitivanja savijanja u tri točke, srednje vrijednosti maksimalne sile i savojne čvrstoće, te pripadajuće standardne devijacije dani su u Tablici 6.

Tablica 6. Rezultati ispitivanja savijanja u tri točke

Broj eprovete	KOMPOZIT					
	PMMA_S		PMMA_S_HCL_SIL		PMMA_S_NH ₄ OH_SIL	
	Fmax,N	Rmf(MPa)	Fmax,N	Rmf(MPa)	Fmax,N	Rmf(MPa)
1	114	116,56	92	67,86	74	70,78
2	76	76,30	90	68,72	92	76,31
3	72	74,60	76	59,74	92	74,99
4	78	72,68	78	71,83	74	57,44
5	72	70,28	70	66,95	60	50,35
\bar{x}	82,4	82,08	81,2	67,02	78,4	65,97
σ_x	17,85	19,40	9,44	4,46	13,66	11,49

Savojna čvrstoća izračunata je prema izrazu (3):

$$R_{mf} = \frac{3 \cdot F_{\max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (3)$$

gdje je:

R_{mf} - savojna čvrstoća [N/mm², MPa]

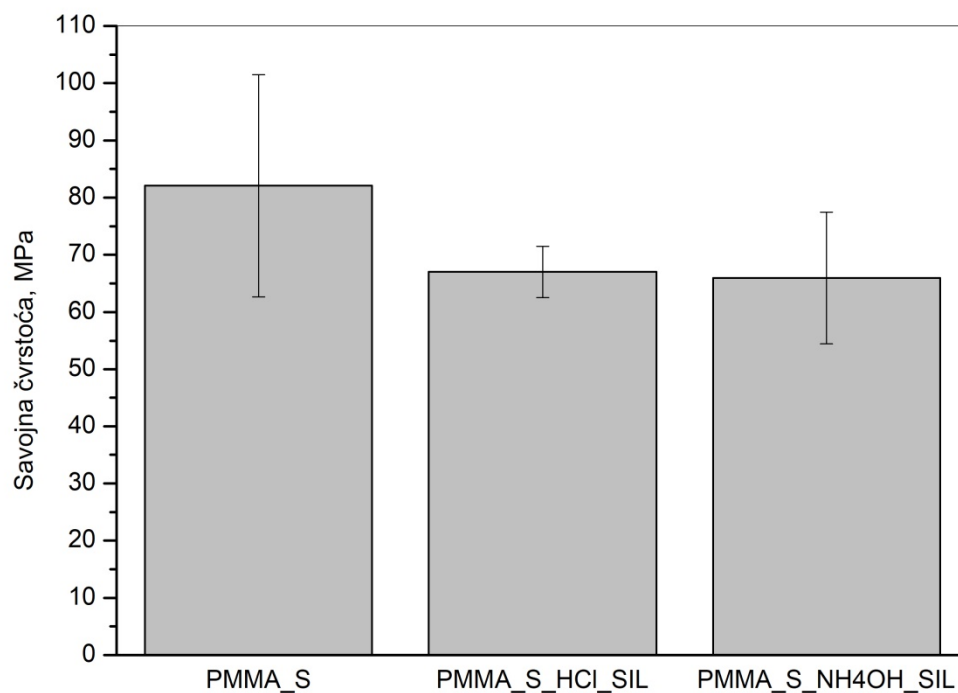
F_{\max} - maksimalna sila opterećenja [N]

L - razmak između oslonaca [mm]

b - širina epruvete [mm]

h - debljina epruvete [mm]

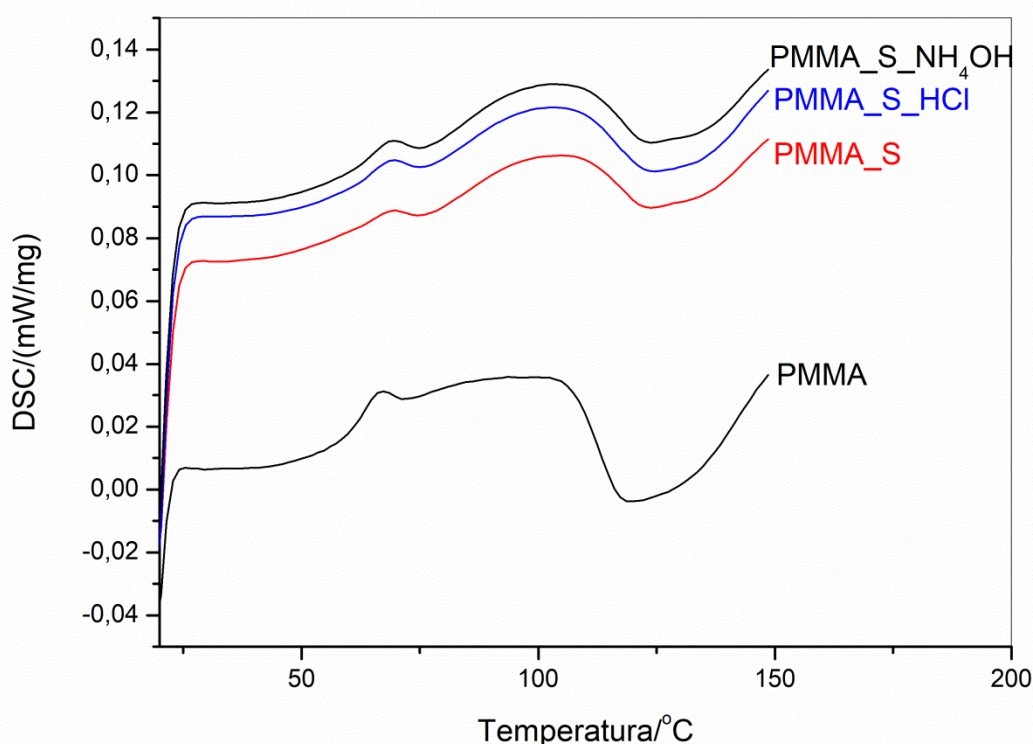
Vrijednosti savojne čvrstoće istraživanih kompozitnih materijala uspoređene su na slici 20. Rezultati ukazuju da je aktiviranje površine stakla otopinom klorovodične kiseline i NH₄OH negativno utjecalo na savojnu čvrstoću kompozitnih materijala.



Slika 20. Usporedba vrijednosti savojne čvrstoće istraživanih kompozitnih materijala

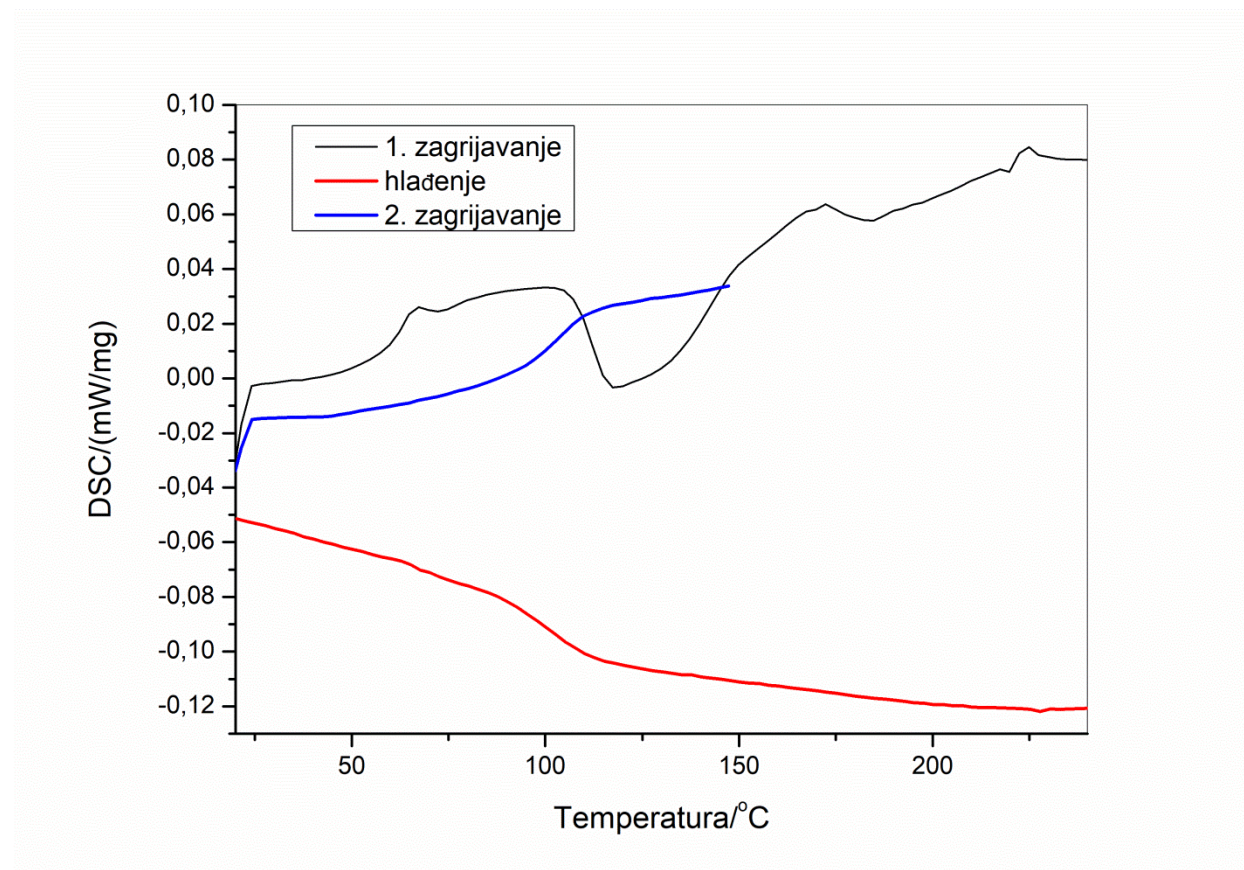
4.5. Rezultati DSC karakterizacije

Rezultate toplinske karakterizacije uzoraka pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije, DSC, prikazuju slike 21 i 22. Osim kompozitnih materijala analizirana je i PMMA-a matrica, bez ojačanja. DSC termogrami svih istraživanih sustava su međusobno slični. Vrh pri temperaturama višim od 100°C ukazuje na dodatnu reaktivnost sustava i ponovno pokretanje reakcije pri višim temperaturama. Tijekom polimerizacije/umreživanja raste i staklište reakcijskog sustava. Kad temperature staklastog prijelaza naraste do temperature pri kojoj se provodi reakcija, dolazi do prijelaza iz gumastog u staklasto stanje. U području staklastog prijelaza pokretljivost molekula je vrlo mala i zbog toga se reakcija može zaustaviti. Naknadno podvrgavanje uzoraka višim temperaturama rezultira porastom pokretljivosti molekula i daljnjom reakcijom [11]. Pri cca. 70°C vidi se mali vrh superponiran na staklište PMMA matrice, kao posljedica strukturnih relaksacija matrice.



Slika 21. DSC-krivulje PMMA matrice i kompozitnih materijala dobivene kontinuiranim zagrijavanjem brzinom 5 °C/min

Da bi dodatno potvrdili prethodne tvrdnje ponovljena je DSC karakterizacija PMMA matrice (slika 22).



Slika 22. DSC-krivulje PMMA matrice dobivene kontinuiranim zagrijavanjem/hlađenjem brzinom 5 °C/min

Uzorak je zagrijan do 250°C, nakon toga ohlađen na sobnu temperaturu, pa ponovno zagrijan do 150°C. Iz slike je očito da vrh pri temperaturama višim od 100°C dobiven tijekom prvog zagrijavanja odgovara ponovnom pokretanju reakcija polimerizacije/umreživanja. Hlađenjem uzorka i ponovnim zagrijavanjem vidljiv je samo staklasti prijelaz pri cca.100°C.

5. ZAKLJUČAK

Najzastupljeniji polimerni materijali u stomatološkoj praksi su oni na temelju plastomernog polimera poli(metil-metakrilata), PMMA. Nedostatak PMMA je njegova krhkost tj. nizak udarni rad loma. Učestali lomovi zubne proteze predstavljaju ne samo neugodu već i dodatne troškove korisnicima mobilnih proteza. Zbog toga je pozornost znanstvenika usmjerena na ojačavanje PMMA različitim ojačalima.

U ovom radu pripremljeni su polimerni kompozitni materijali na temelju polimerne PMMA matrice i silaniziranih tkanih staklenih vlakana kao ojačala. S ciljem postizanja što bolje adhezije između polimerne i anorganske faze korišten je silanski agens za spajanje s metakrilnom skupinom, 3-metakril-oksipropil-trimetoksi silan (MPS).

Prije postupka silanizacije staklena vlakna su aktivirana (1) vodenom otopinom klorovodične kiseline (HCl) i (2) vodenom otopinom amonijevog hidroksida (NH₄OH) radi stvaranja OH skupina na površini vlakana.

Staklena vlakna karakterizirana su FTIR analizom, a mehanička svojstva kompozitnih materijala ispitivana su na univerzalnoj kidalici i pomoću Charpy-jevog bata.

Zbog vrlo male koncentracije silanskog agensa za spajanje FTIR nije dovoljno osjetljiva metoda za dobivanje informacija o strukturi silanskog agensa za spajanje na površini stakla. Analiza je dodatno otežana zbog preklapanja FTIR vrpce stakla i vrpce silanskog agensa za spajanje.

Kompozit PMMA_S_NH₄OH_SIL ima najvišu prosječnu vrijednost vlačne čvrstoće.

Aktiviranje i silanizacija površine staklenih vlakana nije dovela do povećane žilavosti i savojne čvrstoće materijala. Štoviše, aktiviranje površine staklenih vlakana otopinom klorovodične kiseline dovelo je do izrazitog smanjenja udarnog loma kompozitnog materijala. DSC karakterizacija je ukazala na dodatnu reaktivnost sustava tj. na zaustavljanje reakcije polimerizacije/umreživanja zbog prijelaza u staklasto stanje i ponovno pokretanje reakcije pri temperaturama višim od 100 °C.

6. LITERATURA

- [1] Bubalo, V., Jerolimov, V., Baučić, I., Andreis, M., Veksli, Z. Akrilatni polimeri u dentalnoj protetici: Priprava i mehanička svojstva, *Polimeri*, 2012, 33(1), 22-27.
- [2] Jerolimov, V. Polimeri u mobilnoj protetici, poglavlje u knjizi: Jerolimov V. i sur: Osnove stomatoloških materijala, www.sfzg.hr, Zagreb, 2005.
- [3] Zafar, M.S., Prosthodontic Applications of Polymethyl Methacrylate (PMMA): An Update, *Polymers*, 2020, 12(10):2299 (1-35). doi: 10.3390/polym12102299
- [4] Oleiwi, J. K., Hamad, Q. A., The Mechanical Properties of Denture Base Materials Fabricated from Polymer Composite Materials, *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 2018, 14, No. 3, P.P. 100-111. <https://doi.org/10.22153/kej.2018.01.006>
- [5] Ivanković, M, Kompozitni materijali, ppt prezentacija, FKIT, 2006.
- [6] polimetakrilati. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=49184>
- [7] https://www.academia.edu/7147914/Reinforced_denture_base_material
- [8] Matinlinna, J. P., Lassila, L. V. J., Ozcan, M., Yli-Urpo, A., & Vallittu, P. K., An Introduction to Silanes and Their Clinical Applications in Dentistry, *International Journal of Prosthodontics*, 2004, 17(2), 155 -164.
- [9] Park, S.-J., Jin, J.-S. (2001) Effect of Silane Coupling Agent on Interphase and Performance of Glass Fiber/Unsaturated Polyester Composite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 242, 174-179.
- [10] Kim, H.-H., Kim, S.-Y., Kim, D.-H., Oh, C.-Y., Jo, N.-J. Effect of Silane Coupling Agent on the Flexural Property of Glass Fiber Reinforced Composite Film, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2014, 2, 38-42. <http://dx.doi.org/10.4236/msce.2014.210006>
- [11] Opalički, M, Kemoreologija duromera, *Polimeri*, 1996, 17 (2), 75-78.