

义齿树脂基托表面有机-无机杂化膜的制备与研究

Preparation and Research of Organic-inorganic Hybrid Coating on the Surface of Denture Base Resins

左伟文, 黄华莉, 石磊, 杨杨, 武燃, 朱松

(吉林大学 口腔医学院, 长春 130021)

ZUO Wei-wen, HUANG Hua-li, SHI Lei,

YANG Yang, WU Ran, ZHU Song

(College of Stomatology, Jilin University, Changchun 130021, China)

摘要: 本研究设计合成应用于义齿树脂基托表面的有机-无机杂化膜。由缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷(KH560)和正硅酸乙酯(TEOS)共水解缩合制得杂化硅溶胶;由甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、丙烯酸(AA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)三种单体共聚制得聚合物。两者利用KH560和GMA中的环氧基团进行交联,形成具有互穿网络结构的杂化膜。对膜层的硬度、附着性及抗破裂性等进行表征,并对覆膜后的基托树脂的光泽度、吸水性及溶解性进行测试。实验结果表明,杂化膜不仅具有良好的力学性能,而且提高了基托树脂的光泽度,降低了基托树脂的吸水性和溶解性,最终会提高基托综合性能。

关键词: 杂化膜;义齿树脂基托;吸水性;溶解性;光泽度

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.10.012

中图分类号: R783.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)10-0071-05

Abstract: An organic-inorganic hybrid coating was constructed on the surface of the denture base resins. The hybrid silica sol was prepared by co-hydrolysis and co-condensation of γ -glycidyloxypropyl trimethoxysilane (KH560) and tetraethyl orthosilicate (TEOS). The copolymer was prepared by copolymerization of glycidyl methacrylate (GMA), acrylic acid (AA) and methyl methacrylic acid (MMA). The hybrid coating with inter penetrating network structure could be formed through the formation of cross-linking of the epoxy groups on the polymer chain and silica sol. The values of hardness, adhesion and resistance to rupture of the coating were tested. The values of water sorption, water solubility and glossiness of the denture base resins covered with coating were also measured. The experiments results revealed that the hybrid coating possesses good mechanical properties. Besides, the coating could increase the glossiness and decrease the water sorption, water solubility of the denture base resins, ultimately improve the comprehensive properties of the denture base resins.

Key words: hybrid coating; denture base resin; water sorption; water solubility; glossiness

目前,中国已步入老龄化社会,可摘局部义齿和全口义齿的应用日益增多,但义齿材料的综合性能还有待进一步提高,研究证实义齿基托树脂的吸水性和溶解性较高则对义齿基托产生的影响较大,包括:影响基托尺寸和颜色稳定性;降低基托力学性能,导致义齿断裂,影响使用寿命^[1];改变基托生物学和化学性能,利于基托中残余单体的释放,进而导致一系列的不良反应,影响患者健康^[2]。国内外研究者试图通过调整基

托固化过程^[3]及基托材料单体成分^[4],改变抛光方式^[5],添加玻璃纤维^[6]、交联剂^[7]或纳米填料^[8]等方法降低基托树脂吸水性和溶解性,但有的效果不确切,有的会降低基托的其他性能。如何降低义齿基托树脂的吸水性和溶解性,提高基托的综合性能,已成为亟待解决的问题。

有机-无机杂化涂料是现今材料科学领域的研究热点^[9,10]。它具有致密的网络结构,既无机膜良好

的抗污染性、机械性、热稳定性、耐化学及耐生物侵蚀性,又有有机膜良好的成膜性、柔韧性及附着性^[11]。有机无机杂化涂料已在耐热材料、防腐防护材料、光学材料等领域显示出良好的应用前景^[9],然而在口腔医学领域的应用,国内外鲜见报道。

为降低基托树脂吸水性及溶解性,提高基托光泽度,最终达到提高基托综合性能的目的,本研究制备一种有机无机杂化涂料,首先采用溶胶-凝胶法,利用 KH560 与 TEOS 共水解缩聚制备杂化硅溶胶,再利用 GMA、AA 和 MMA 三元共聚制备有机聚合物,将杂化硅溶胶和有机聚合物以适当比例混合,在催化剂作用下两者的环氧基团发生交联,最终形成具有互穿网络结构的有机-无机杂化涂料。然后在义齿树脂基托表面构建有机-无机杂化膜,并对膜层的性能进行表征,对覆膜后的义齿基托树脂的光泽度、吸水性及溶解性进行测试。

1 实验

1.1 杂化硅溶胶的制备

反应瓶中加入 TEOS 10.42g,乙二醇乙醚(EGME)30g,去离子水 5.85g,搅拌情况下加入冰醋酸 0.39g。然后在 40℃ 水浴中搅拌 1.5h。随后,加入 KH560 4.72g,将水浴温度升至 60℃,反应 6h,陈化 24h。

1.2 有机聚合物的制备

反应瓶中加入 GMA 4.26g,AA 2.16g,MMA 9.0g 和 EGME 147g,混合均匀后架设在油浴上,安装好机械搅拌装置及冷凝回流装置,通入氮气,开动搅拌。通氮气约 15min 后将油浴升温至 70℃。待温度示数稳定后,将 0.10g 偶氮二异丁腈(AIBN)溶解在约 3g 的 EGME 中,然后注射到体系中,引发聚合。10h 后停止加热,待体系温度自然降至室温后停止搅拌和氮气。

1.3 有机-无机杂化涂料的制备

将有机聚合物与无机杂化硅溶胶按照固含量比为 9:1 的比例混合,加入大约为环氧基团摩尔量十分之一的 2-甲基咪唑,作为环氧固化剂。室温下搅拌 24h 即得有机-无机杂化涂料。

2 性能测试

2.1 红外光谱测试

取适量有机聚合物加入水中,得到的沉淀物,经干燥后用四氢呋喃溶解,取少许溶解液滴于溴化钾片上,

70℃ 烘干待测;取少许杂化硅溶胶涂在玻璃片上,70℃ 下烘干;取少许有机无机杂化涂料涂在玻璃片上,按实验步骤进行固化。将玻璃片上杂化硅溶胶及杂化膜用刀片刮下少许,加入溴化钾研磨后压片待测。采用 Nicolet Avatar 360 型傅里叶变换红外光谱仪对待测试样进行红外光谱测试。

2.2 力学性能测试

选取日进(Nissin Dental)、山八(Yamahachi Dental)及上海新世纪(New Century Dental)三种品牌热凝义齿树脂基托材料,按照厂商要求的固化程序,各压制 30 个规格为 50mm×25mm×2mm 的树脂片,用乙醇及去离子水反复擦拭冲洗 3 次,晾干后备用。将制备的杂化涂料刷涂至树脂片表面,悬挂晾干后置于 70℃ 烘箱中 1h,升温至 100℃ 后继续固化 2h 即得测试试件。将每种材料的试件随机分为 3 组,分别置于 37℃ 的人工唾液、红酒(老年人常饮用的硬饮料之一)、绿茶(老年人常饮用的软饮料之一)中浸泡,于浸泡前及浸泡 6 个月后,对试件表面膜层的硬度、附着力及抗破裂性进行测试。

依照国家标准 GB/T6739—86^[12],采用德国 ERICHSEN 公司 291 型铅笔硬度测试仪测试硬度。依照国际标准 ISO2409—2007^[13]测试附着力。通过冷却-加热实验测定抗破裂性^[14]。

2.3 光泽度测试

按照上述方法制备三种树脂材料试件,将每种材料的试件分为涂膜实验组和空白对照组($n=10$),应用 JKGZ-1 型光泽度仪进行光泽度测试。

2.4 吸水值和溶解值测试

参照国家标准 YY0270—2003^[15]的方法,三种材料各制作 20 个试件,每种材料的试件随机分成涂膜实验组和空白对照组。根据 YY0270—2003^[15]的要求进行吸水值与溶解值测试。

3 测试结果与分析

3.1 红外光谱测试结果与分析

图 1 为杂化硅溶胶的红外光谱图。图 1 中曲线 a 是纯 KH560 的红外谱图,在 910cm⁻¹ 处的峰为环氧基团的特征性吸收峰,在 2800~3000cm⁻¹ 处的峰为亚甲基的特征性吸收峰。曲线 b 为纯 TEOS 形成的硅溶胶的红外谱图。在 3400cm⁻¹ 和 1636cm⁻¹ 处的强峰为 Si—OH 的特征性吸收峰,在 956cm⁻¹ 和 800cm⁻¹ 处的峰为 Si—O—Si 键的特征性吸收峰。曲线 c 为杂化硅溶胶的红外谱图。由图 1 可见在 3400cm⁻¹ 和 1636cm⁻¹ 处出现了 Si—OH 的特征性吸收峰,在

956cm⁻¹和800cm⁻¹处出现了Si—O—Si键的特征性吸收峰。另外在910cm⁻¹处出现了环氧基团的特征性吸收峰,在2800~3000cm⁻¹处出现了亚甲基的特征性吸收峰。杂化硅溶胶的红外谱图中同时具有了KH560和纯TEOS形成的硅溶胶的特征峰,因此证明KH560和TEOS发生了共水解缩合,形成了杂化硅溶胶,环氧基团已经修饰在无机硅溶胶网络上。

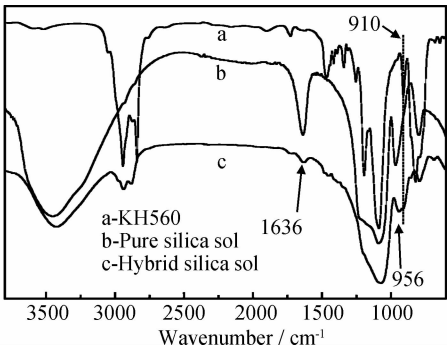


图1 杂化硅溶胶的红外光谱
Fig. 1 FT-IR spectra of hybrid silica sol

图2为有机无机杂化涂料的红外谱图。图2中曲线a为纯聚合物的红外光谱,在1600~1640cm⁻¹处的C=C键的特征峰基本完全消失,说明体系中单体聚合基本完全。在910cm⁻¹处的小峰为环氧基团的红外特征峰,因为GMA在共聚物中的含量较少,所以该处的峰值也较小。在1150cm⁻¹处为C—O醚键的特征峰,在1731cm⁻¹处为C=O键的特征峰,在2800~3000cm⁻¹左右的峰为聚合物分子链中亚甲基的特征吸收峰,在3300~3500cm⁻¹处的宽峰为聚合物分子链中丙烯酸羟基的吸收峰。以上现象进一步说明单体成功聚合了。曲线b为杂化硅溶胶的红外谱图,

3400cm⁻¹和1635cm⁻¹处为Si—OH的特征峰,910cm⁻¹处为环氧基团的特征峰,445cm⁻¹处为Si—O—Si键的特征峰。曲线c为有机无机杂化膜的红外谱图。由图2可见,不仅在3400cm⁻¹和1635cm⁻¹处出现了Si—OH的特征峰,在445cm⁻¹为Si—O—Si键的特征峰;在1740cm⁻¹和1150cm⁻¹分别出现了C=O键和C—O醚键的特征峰。另外,在910cm⁻¹处的环氧基团特征峰基本消失。以上结果表明本研究成功制备了有机无机杂化膜。

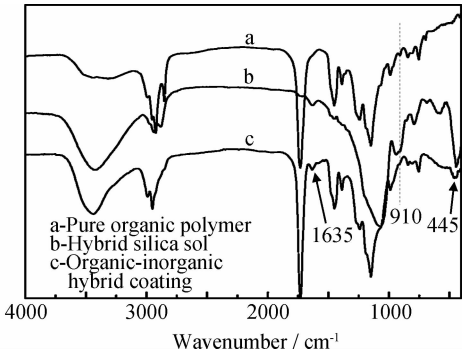


图2 有机无机杂化涂料的红外光谱
Fig. 2 FT-IR spectra of organic-inorganic hybrid coatings

3.2 力学性能测试结果与分析

表1为各组材料在不同液体介质中浸泡6个月后的力学性能。由表1可知,各组试件表面膜层的硬度高,附着力及抗破裂性良好,性能稳定,耐液体介质浸泡,在不同的液体介质中浸泡6个月后,只有红酒中试件的膜层硬度略有降低。红酒不但是有色介质,还含有酒精成分,对膜层的作用较明显,而结果显示经红酒浸泡后,膜层硬度仅有轻度改变,可见杂化膜的性能较稳定。

表1 各组材料在不同液体介质中浸泡6个月后的力学性能

Table 1 Mechanical properties of materials in each group immersed in the different liquid media for 6 months

Brand	Media	Before immersion			Immersed for 6 months		
		Pencil hardness	Adhesion level	Crack resistance	Pencil hardness	Adhesion level	Crack resistance
		level		level	level		level
Nissin	Artificial saliva	5H	0	O	5H	0	O
	Green tea	5H	0	O	5H	0	O
	Red wine	5H	0	O	4H	0	O
Yamahachi	Artificial saliva	5H	0	O	5H	0	O
	Green tea	5H	0	O	5H	0	O
	Red wine	5H	0	O	4H	0	O
New Century	Artificial saliva	5H	0	O	5H	0	O
	Green tea	5H	0	O	5H	0	O
	Red wine	5H	0	O	4H	0	O

Note: pencil hardness level: 6B<5B<4B<3B<2B<B<HB<H<2H<3H<4H<5H<6H;
adhesion level: 5<4<3<2<1<0; crack resistance level: □<△<O.

有机无机杂化涂料的杂化硅溶胶成分主要由 Si—O—Si 键连接而成,它的加入使膜层具有较强的硬度和耐划伤性,此外,杂化涂料具有互穿的致密网络结构,进一步提高了杂化膜的硬度及抗破裂性。膜层的有机聚合物组分是由高分子链段组成,可使膜层具有良好的柔韧性和附着性,而义齿基托树脂也是由聚合物构成,可进一步增强膜层的附着力。将杂化膜应用到基托表面,对基托能起到良好的保护作用,有助于减少基托的磨损,降低其老化速率。

3.3 光泽度测试结果与分析

表 2 为各组试件光泽度值。采用 SPSS17.0 统计软件,将表 2 中实验组与相应的对照组进行独立样本 *t* 检验分析,取显著性水平 $\alpha=0.05$ 。结果实验组试件的光泽度均高于对照组,且具有显著性差异(概率 *P* 值<0.05)。

表 2 各组试件光泽度值(单位:GU)($\bar{x}\pm s,n=10$)

Table 2 Glossiness of each group(Unit:GU)($\bar{x}\pm s,n=10$)

Group	Nissin	Yamahachi	New Century
Experimental	81.0±2.5	76.4±2.4	74.6±4.6
Control	72.8±4.4	70.2±2.0	67.8±3.6

Note: \bar{x} : arithmetic mean;*s*: standard deviation;*n*: sample size

有机无机杂化膜提高了义齿树脂基托的光泽度,进而会提高基托的综合性能。首先,有研究发现传统的抛光技术会加快树脂基托的磨损,使基托表面或表面下层产生微裂纹^[16]。有机无机杂化膜具有致密的网络结构,良好的光学性能,将其涂覆到基托表面后可减少基托表面的缺陷,封闭基托常规固化过程中表面存留的气孔,裂隙及抛光效果不佳的盲区,提高基托的光泽度,降低基托粗糙度,从而有利于减少口腔细菌黏附及色素沉着,增强基托颜色稳定性^[17];其次,基托光泽度增高,表面粗糙度降低后,基托有效抗腐蚀面积增加,单位面积压力减少,接触刚度增大,从而增强了基托的耐磨性及耐老化性能^[18],提高了基托的力学性能;再次,基托光泽度增高,粗糙度降低也会使基托的吸水性和溶解性降低,同时吸水溶解对其他性能的影响也会降低。总之,有机无机杂化膜进一步提高了基托的综合性能。

3.4 吸水值和溶解值测试结果与分析

表 3 为各组试件吸水值。采用 SPSS17.0 统计软件,将表 3 中实验组与相应对照组进行独立样本 *t* 检验分析,取显著性水平 $\alpha=0.05$ 。结果实验组试件的吸水值均低于对照组,且具有显著性差异(概率 *P* 值<0.05)。

表 3 各组试件吸水值(单位: $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$)($\bar{x}\pm s,n=10$)

Table 3 Water sorption of each group

(Unit: $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$)($\bar{x}\pm s,n=10$)

Group	Nissin	Yamahachi	New Century
Experimental	23.01±0.98	22.96±0.98	23.08±0.64
Control	25.20±0.66	25.23±0.68	25.65±0.99

Note: \bar{x} : arithmetic mean;*s*: standard deviation;*n*: sample size

表 4 为各组试件溶解值。采用 SPSS17.0 统计软件,将表 4 中实验组与相应对照组进行独立样本 *t* 检验分析,取显著性水平 $\alpha=0.05$ 。结果实验组试件的溶解值均低于对照组,且具有显著性差异(概率 *P* 值<0.05)。

表 4 各组试件溶解值(单位: $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$)($\bar{x}\pm s,n=10$)

Table 4 Water solubility of each group

(Unit: $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$)($\bar{x}\pm s,n=10$)

Group	Nissin	Yamahachi	New Century
Experimental	0.27±0.10	0.28±0.09	0.36±0.12
Control	0.49±0.08	0.50±0.06	0.55±0.10

Note: \bar{x} : arithmetic mean;*s*: standard deviation;*n*: sample size

有机无机杂化膜降低义齿基托树脂吸水性和溶解性,提高基托综合性能的可能机制如下:第一,有机无机杂化膜是有机和无机组分在纳米级尺度复合而成的,具有致密网络结构,可减少基托树脂中水分子的进出,直接降低基托的吸水性和溶解性;第二,基托树脂吸水性和溶解性与基托树脂基质降解呈正相关关系,吸水性和溶解性降低,则基质降解也会随之减少,这进一步降低基托树脂吸水性和溶解性^[19],因此,也会增强基托的尺寸稳定性,提高材料的力学性能;第三,杂化膜可降低未参链单体和其他小分子物质的释放,基托树脂中小分子物质释放后产生一些空隙,而水分子可扩散占据这些空隙,因此,阻止了小分子物质的释放也就降低了义齿基托树脂的水吸收量,同时,也会减轻由小分子物质引发的过敏反应、炎症反应及细胞毒性反应,提高基托的生物安全性^[2];第四,膜层的加热固化过程也是对基托树脂的再固化,使基托树脂单体聚合更加完全,降低了基托中残留单体的量,进一步降低基托树脂吸水性和溶解性^[20],提高生物学和化学性能;第五,基托涂膜后提高了光泽度,从而也会降低基托树脂的吸水性和溶解性,增强基托颜色稳定性^[17];因此,有机无机杂化膜通过降低义齿基托树脂吸水值和溶解值,提高基托综合性能。

4 结论

(1)本研究制备了一种具有互穿网络结构的有机-

无机杂化涂料。该涂料聚合完全,固化后铅笔硬度可达到 5H,与树脂基片的附着力及抗破裂性良好,性能稳定,耐液体介质浸泡,可对树脂基托提供良好的保护作用。

(2)在义齿树脂基托表面构建有机无机杂化膜,提高了基托的光泽度,降低了粗糙度,有利于减少口腔细菌黏附及色素沉着,增强基托颜色稳定性及耐老化性能。

(3)杂化膜降低了基托树脂的吸水性和溶解性,进而也降低了对基托的物理性能、力学性能、化学性能及生物安全性能等的影响,提高了基托的综合性能。

参考文献

- [1] 张利军,肇研,罗云烽,等. 湿热循环对 CCF300/QY8911 复合材料界面性能的影响[J]. 材料工程,2012,(2):25—29.
ZHANG Li-jun,ZHAO Yan,LUO Yun-feng,et al. On the interfacial properties of CCF300/QT 8911 composite with cyclical hygrothermal treatments [J]. Journal of Materials Engineering, 2012,(2):25—29.
- [2] CHAVES C A,MACHADO A L,VERGANI C E,et al. Cytotoxicity of denture base and hard chairside reline materials;a systematic review[J]. J Prosthet Dent,2012,107(2):114—127.
- [3] LOPES L G,DA VEIGA J F A,DE SOUZA J B,et al. Influence of pulse-delay curing on sorption and solubility of a composite resin[J]. J Appl Oral Sci,2009,17(1):27—31.
- [4] RÜTTERMANN S,DLUZHEVSKAYA I,GROSSSTEINBECK C,et al. Impact of replacing Bis-GMA and TEGDMA by other commercially available monomers on the properties of resin-based composites[J]. Dent Mater,2010,26(4):353—359.
- [5] RAHAL J S,MESQUITA M F,HENRIQUES G E,et al. Influence of chemical and mechanical polishing on water sorption and solubility of denture base acrylic resins[J]. Braz Dent J,2004,15(3):225—230.
- [6] POLAT T N,KARACAER O,TEZVERGIL A,et al. Water sorption,solubility and dimensional changes of denture base polymers reinforced with short glass fibers [J]. J Biomater Appl, 2003,17(4):321—335.
- [7] ARIMA T,MURATA H,HAMADA T. The effect of cross-linking agents on the water sorption and solubility characteristics of denture base resin[J]. J Oral Rehabil,1996,23(7):476—480.
- [8] 王潇婕,张玉梅,孙延,等. 添加纳米二氧化钛的树脂基托性能测试[J]. 牙体牙髓牙周病学杂志,2007,17(4):192—194.
WANG Xiao-jie,ZHANG Yu-mei,SUN Yan,et al. Test of function of resin base with added nanometer titania[J]. Chinese Journal of Conservative Dentistry,2007,17(4):192—194.
- [9] 尤宏,刘琰,孙德智,等. LY12 铝合金表面有机-无机杂化膜的防腐性能研究[J]. 材料工程,2004,(6):7—11.
YOU Hong,LIU Yan,SUN De-zhi,et al. Study on corrosion resistance properties of organic-inorganic hybrid coatings on LY12 aluminum alloy[J]. Journal of Materials Engineering,2004,(6):7—11.
- [10] MORALESACOSTA M D,ALVARADO BELTRÁN C G,QUEVEDOLÓPEZB M A,et al. Adjustable structural,optical and dielectric characteristics in sol-gel PMMA-SiO₂ hybrid films [J]. J Non-cryst Solids,2013,362:124—135.
- [11] 宋东升,杜启云,王薇. 有机-无机杂化膜的研究进展[J]. 高分子通报,2010,(3):12—15.
SONG Dong-sheng,DU Qi-yun,WANG Wei. Advances in organic-inorganic hybrid membranes [J]. Chinese Polymer Bulletin, 2010,(3):12—15.
- [12] GB/T6739—86,涂膜硬度铅笔测定法[S].
- [13] ISO2409—2007,色漆和清漆—划格试验[S].
- [14] 沙鹏宇. 亲水性防雾耐磨杂化涂料的设计、制备与性能研究 [D]. 长春:吉林大学,2008.
- [15] YY0270—2003,牙科学——义齿基托聚合物[S].
- [16] PARK S H,NOH B D,AHN H J,et al. Celluloid strip-finished versus polished composite surface:difference in surface discoloration in microhybrid composites[J]. J Oral Rehabil,2004,31(1):62—66.
- [17] 刘翠娟. 义齿树脂基托表面粗糙度与细菌黏附和色素沉着关系的研究[D]. 天津:天津医科大学,2012.
- [18] QUIRYNEN M,BOLLEN C M. The influence of surface roughness and surface-free energy on supra and subgingival plaque formation in man. A review of the literature[J]. J Clin Periodontol,1995,22(1):1—14.
- [19] CURTIS A R,SHORTALL A C,MARQUIS P M,et al. Water uptake and strength characteristics of a nanofilled resin based composite[J]. J Dent,2008,36(3):186—193.
- [20] FERRACANE J L. Hygroscopic and hydrolytic effects indental polymer networks[J]. Dent Mater,2006,22(3):211—222.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(81070865)

收稿日期:2012-05-24;修订日期:2013-08-10

作者简介:左伟文(1987—),女,硕士,主要从事口腔修复材料学研究,联系地址:长春市朝阳区清华路 1500 号吉林大学口腔医学院修复科(130021),E-mail:zuoweiwen.2008@163.com

通讯作者:朱松(1965—),男,博士,硕士生导师,主要从事口腔修复材料学研究,联系地址:长春市朝阳区清华路 1500 号吉林大学口腔医学院修复科(130021),E-mail:zhusong1965@163.com