

甲基丙烯酸偶联二氧化钛/PMMA基托树脂的机械性能

陶建祥 陈建荣 姚元元 陈凤山 苏建生

【摘要】 目的 研究甲基丙烯酸偶联二氧化钛对树脂基托材料的机械性能的影响。方法 按质量比2%、4%、6%及偶联剂有无添加在2种树脂基托材料中 检测各组试件的弯曲强度、弯曲弹性模量、挠度和冲击强度,并用扫描电镜观察表面结构的差异,分析添加量以及偶联剂对树脂基托材料机械性能的影响。采用SPSS12.0软件对数据进行统计学处理。结果 弯曲强度和冲击强度随着二氧化钛添加量增加而下降,偶联剂能减缓下降量,偶联剂对弯曲弹性模量和挠度有显著影响($P < 0.05$)。日进MTi4%的弯曲强度(154.22Mpa)、冲击强度(12.50kJ/m²)和弯曲弹性模量(3643.72Mpa)分别显著大于日进TiO₂4%($P < 0.05$)。结论 二氧化钛会降低基托树脂的机械性能,甲基丙烯酸能减缓其下降幅度。

【关键词】 甲基丙烯酸 二氧化钛 基托树脂 机械性能

Mechanical poperties of methacrylic acid coupled TiO₂/PMMA denture base resin TAO Jianxiang, CHEN Jianrong, YAO Yuanyuan, CHEN Fengshan, SU Jiansheng. Hospital of Stomatology, Tongji University, Shanghai 200072

【Abstract】 Objective To study the influence of TiO₂ and methacrylic acid on mechanical properties of denture base resin. **Methods** TiO₂ (2%、4%、6%) and methacrylic acid were respectively added into two makers' denture base resins. The mechanical properties such as flexure strength、flexure modulus、deflection and impact strength were measured. SEM analysis was conducted to examine the surface microstructure. The data were analysed by SPSS 12.0 software package of two-way ANOVA. **Results** The flexure strength and impact strength of samples decreased as TiO₂ increased. Methacrylic acid had a significant influence on the flexure modulus of and deflection. The flexure strength, flexure modulus and impact strength of MTi4% (Rijin) were respectively 154.22Mpa, 12.50kJ/m² and 3643.72Mpa significantly larger than those of Ti 4%. **Conclusion** Addition of TiO₂ reduced the mechanical properties of denture base resin. Methacrylic acid could minimize the influence on the mechanical properties of TiO₂/PMMA denture base resin.

【Key words】 Methacrylic acid TiO₂ Dental base resin Mechanical property

中图分类号 :R783.1 文献标识码 :A

聚甲基丙烯酸甲酯因其较好的物理机械性能和加工性能,作为义齿基托材料在义齿制作中被广泛应用。但义齿佩戴一段时间后,随着基托抛光面的磨损,基托表面和组织面常有色素、软垢、烟斑堆积,既影响美观,又影响患者佩戴义齿的心理,使患者容易对义齿产生抵触情绪。同时,由于聚合体之间存在微孔,义齿基托表面容易被细菌堆积,影响口腔的自洁作用和口腔的微生态平衡,易导致义齿性口炎以及余留牙龋病和牙周病。研制具有自洁抗菌性能和优良机械性能的基托材料一直是口腔修复界的目标。目前 Kawahara 等^[1-3]通过添加纳米载银无机抗菌剂来增加基托的抗菌性能,但无法提高基托的自洁

能力。

纳米光触媒剂 TiO₂ 在有水和氧气的环境中,在波长 200~380nm 光的照射下能够产生强氧化能力的氢氧自由基和氧负离子,分解病原素和毒素,破坏细菌细胞膜,固化病毒蛋白质,具有很强的去污和抗菌能力^[4,5]。作者把 TiO₂ 添加到聚甲基丙烯酸甲酯基托材料中后,发现其具有良好的自洁和抗菌能力。

由于纳米颗粒具有较大的比表面积和较高的表面能,从而使纳米颗粒严重团聚,不能很好的分散到聚合物中,影响复合材料的机械性能^[6]。因此使用偶联剂或包裹剂以及界面活性材料等防止纳米粒子之间的团聚,促进其在高分子聚合物中的均匀分散是提高纳米粒子/高分子材料机械性能的关键^[7]。甲基丙烯酸中的羧基可通过双螯合基等方式与 TiO₂ 的钛原子结合^[8-11],甲基丙烯酸中还存在乙酰基,乙酰基可与甲基丙烯酸甲酯结合^[12],因此可将甲基丙烯

基金项目 :上海市科学技术委员会资助项目(0952nm05000)

作者单位 200072 上海,同济大学附属口腔医院口腔修复科(陶建祥、陈建荣、苏建生),正畸科(姚元元、陈凤山)

通讯作者 陶建祥 E-mail:taojxtohoku@hotmail.com

酸作为偶联剂,解决纳米 TiO₂ 的团聚问题^[14],使纳米 TiO₂ 均匀分散到聚甲基丙烯酸甲酯中。

本实验测定甲基丙烯酸偶联剂有无以及不同 TiO₂ 添加量时聚甲基丙烯酸甲酯基托材料的机械性能,研究甲基丙烯酸和 TiO₂ 的添加量对聚甲基丙烯酸甲酯基托材料的机械性能的影响。

资料和方法

1. 实验材料和仪器设备:实验材料 5~10nm 光触媒剂 TiO₂(上海晶纯实业有限公司);甲基丙烯酸(上海晶纯实业有限公司);加热固化型义齿基托树脂(日进,上海齿科材料厂)。仪器设备:KQ-400KDV 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);501 型超级恒温水浴(上海圣欣科学仪器有限公司);电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);电子万能材料试验机(Instron);简支梁冲击试验机(河北承德材料试验机厂);扫描电镜(JEOL JSW-6390LV)。

2. 活性化 TiO₂ 50g TiO₂ 经过超声激动分散在 1000mL 的丙醇中,与 600mL 的纯甲基丙烯酸反应(80~85℃,搅拌 12h)。反应物经离心机离心后真空下 80℃干燥 5h。

3. 机械性能测试试件制作:采用超声激动法将 TiO₂ 按一定的质量比添加到加热固化型义齿基托树脂单体中,依据厂家说明,经加热聚合成方体试件,试件长 60mm,宽 6mm,厚 4mm,每组 20 片,共 14 组,日进和上海齿科材料厂各 7 组,分别为 Ti0% (对照组)、MTi 2%(添加质量比 2%的甲基丙烯酸偶联 TiO₂)、MTi 4%(添加质量比 4%的甲基丙烯酸偶联 TiO₂)、MTi 6%(添加质量比 6%的甲基丙烯酸偶联 TiO₂)、Ti 2%(添加质量比 2%的 TiO₂)、Ti 4%(添加质量比 4%的 TiO₂)、Ti 6%(添加质量比 6%的 TiO₂)。用 100 目、300 目、800 目金相砂纸打磨,水中浸泡 24h 备用。

4. 机械性能测定

(1) 弯曲强度试验:参照国家标准 GB/T9341-2000(塑料弯曲性能实验方法),用电子万能材料试验机进行测试,实验条件:压头半径 5mm,跨距 40mm,试验速度 2mm/min,5 个试件。

(2) 弯曲弹性模量检测:参照国家标准 GB/T9341-2000(塑料弯曲性能实验方法),用电子万能材料试验机进行测试,实验条件:压头半径 5mm,跨

距 40mm,试验速度 1mm/min,5 个试件。

(3) 挠度试验:参照国家标准 YY0270-1995(牙科义齿基托聚合物),用电子万能材料试验机进行测试,实验条件:压头半径 5mm,跨距 40mm,试验速度 1mm/min,试件数位 5,分别记录 15N、35N、50N 时形变大小,挠度按公式计算 35N 的挠度(mm)=35N 的位移(mm)-15N 的位移(mm),50N 的挠度(mm)=50N 的位移(mm)-15N 的位移(mm)。

(4) 冲击强度实验:参照国家标准 GB/T1043-93(硬质塑料简支梁冲击实验方法:冲击强度),用简支梁冲击试验机进行测试。每组试件各取 5 片,实验条件:冲击能量 1J,跨距 40mm,试件吸收的冲击能量从刻度盘上读出,冲击强度按照公式计算 $a=A/(b \times d) \times 10^3$,其中 a 为试件简支梁冲击强度(kJ/m²),A 为试样吸收的冲击能量(J),b 为试样宽度(mm),d 为试样厚度(mm)。

5. 扫描电镜观察:用扫描电镜观察日进试件 Ti 0%、MTi 4%、Ti 4%组表面结构的差异。

6. 统计分析:采用 SPSS12.0 软件包对实验数据进行单因素方差分析来分别判定偶联剂以及 TiO₂ 添加量对机械性能的影响,Tukey 检验测定测量结果之间有无显著性差异。 $P < 0.05$ 为差异有显著性。

结 果

添加不同比例 TiO₂ 和有无偶联剂时的日进公司和上海齿科材料厂的义齿基托树脂的机械性能结果见表 1、2。实验结果显示,弯曲强度和抗冲击强度随着添加比例上升而下降,添加偶联剂试件下降较少,单因子方差分析结果偶联剂以及 TiO₂ 添加量对弯曲强度有显著影响($P < 0.05$)。日进 MTi4%的弯曲强度(154.22Mpa)和抗冲击强度(12.50kJ/m²)分别显著大于日进 Ti4%($P < 0.05$)。TiO₂ 添加量对弯曲弹性模量和挠度没有显著影响,但偶联剂对弯曲弹性模量和挠度有显著影响($P < 0.05$),日进 MTi4%的弯曲弹性模量(3643.72Mpa)显著大于日进 Ti 4%(3370.28Mpa)和对照组 Ti 0%(3521.62Mpa)($P < 0.05$),而日进 MTi 4%试件 50N 的挠度(0.41mm)显著小于日进 Ti4%(0.46mm)。

扫描电镜显示(图 1),放大倍数为 300 倍时观察到,空白组表面未见 TiO₂ 团聚颗粒(图 1A),试验组表面散布细小的 TiO₂ 团聚颗粒,未添加甲基丙烯酸偶联剂的试验组团聚颗粒较添加偶联剂的试验组

明显(图 1C,E)。放大倍数为 1000 倍时,空白组表面结构均(图 1B),未添加偶联剂的试验组存在分层现象(图 1F),说明 TiO₂ 颗粒不能很好的分散到树脂基质中,添加偶联剂的试验组分层现象较少(图 1D),TiO₂ 颗粒能较均匀地分散到树脂基质中。

表 1 日进试件的义齿基托树脂的机械性能

group	Flexure strength (Mpa)	Flexure modulus (Mpa)	Impact strength (kJ/m ²)	Deflection(mm)	
				35(N)	50(N)
Ti0%	172.25(17.82)	3521.62(174.92)	15.00(3.59)	0.23(0.01)	0.41(0.01)
MTi2%	150.30(5.63)	3568.89(145.79)	15.31(1.31)	0.24(0.01)	0.41(0.02)
MTi4%	154.22(3.36)	3643.72(149.79)	12.50(4.42)	0.23(0.01)	0.41(0.02)
MTi6%	129.38(13.28)	3584.28(125.31)	8.13(3.39)	0.23(0.01)	0.41(0.01)
Ti2%	135.85(15.46)	3181.31(50.54)	8.44(4.50)	0.26(0.01)	0.47(0.01)
Ti4%	128.99(8.34)	3370.28(128.27)	7.50(3.01)	0.26(0.02)	0.46(0.03)
Ti6%	119.41(10.58)	2130.54(937.95)	6.88(3.24)	0.30(0.03)	0.51(0.02)

表 2 上海齿科材料厂试件的义齿基托树脂的机械性能

group	Flexure strength (Mpa)	Flexure modulus (Mpa)	Impact strength (kJ/m ²)	Deflection(mm)	
				35(N)	50(N)
Ti0%	187.54(9.43)	3271.51(107.50)	14.38(3.39)	0.25(0.01)	0.45(0.02)
MTi2%	181.75(15.83)	3203.66(211.51)	11.88(3.79)	0.26(0.02)	0.45(0.02)
MTi4%	134.13(9.28)	3332.69(112.26)	10.31(5.01)	0.25(0.01)	0.45(0.02)
MTi6%	121.64(16.43)	3343.36(145.39)	9.06(4.61)	0.25(0.01)	0.44(0.02)
Ti2%	159.21(10.32)	3206.46(76.04)	6.88(1.39)	0.26(0.01)	0.47(0.01)
Ti4%	119.09(11.27)	3195.06(175.34)	5.94(1.31)	0.26(0.01)	0.47(0.01)
Ti6%	112.71(14.96)	2917.94(58.20)	5.63(1.39)	0.29(0.01)	0.51(0.01)

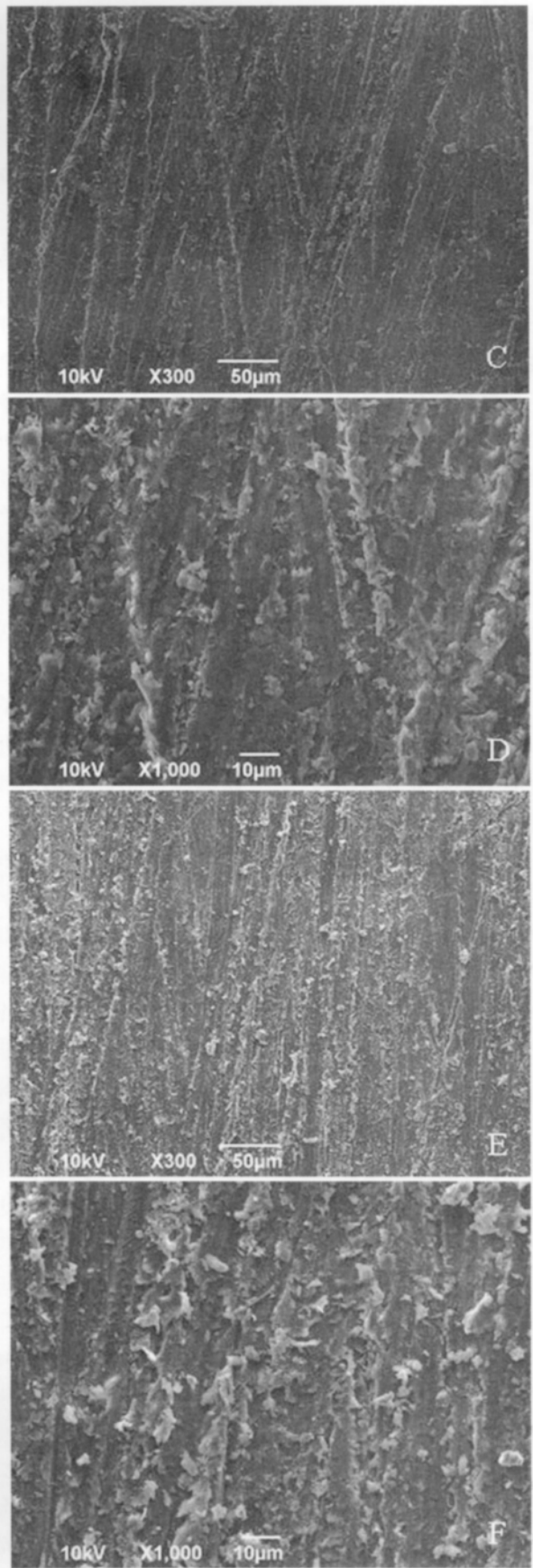
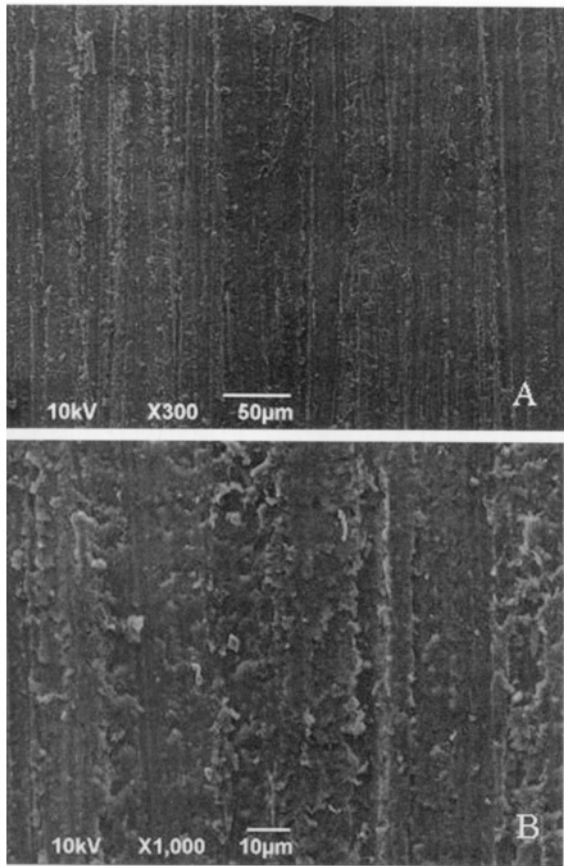


图 1 日进 Ti0%组(A,B),MTi4%组(C,D), Ti4%组(E,F)EF 扫描电镜结果

讨 论

良好的义齿基托材料必须具备优良的机械性能,以承担义齿使用时所承受的复杂的力量。义齿基托材料必须有足够的韧性和弯曲强度来保证义齿受到弯曲时不折断,同时有足够的刚度以使基托承受咀嚼压力时不发生较大的变形,还要有足够的抗冲击强度保证受到冲击时不碎裂。因此本实验采用弯曲强度、弹性模量、挠度和抗冲击强度来检测义齿基托材料的机械性能。

本实验的主要目的是研究二氧化钛和偶联剂对基托材料的影响,为了减少基托材料本身以及实验操作对实验结果的影响,尽量减少误差,因此选用了日进和上齿两种 PMMA 材料作为研究对象,并且对日进和上海齿科材料厂的基托树脂机械性能没有进行深入的讨论。本实验也对上齿试样也进行了显微形貌观察,因结果与日进试样相似,限于篇幅,省去了上齿试样的显微形貌观察。

随着 TiO_2 添加量的增加,基托材料的机械强度下降,当 TiO_2 添加量为 6% 时,日进基托材料的弯曲强度和弯曲弹性模量分别下降 30% 左右,抗冲击强度下降 50%,考虑到基托材料的机械性能和自洁抗菌性能,建议 TiO_2 添加量为 4%,本实验只对 TiO_2 添加量为 4% 的试样进行了比较分析。

对于相同 TiO_2 添加量的试件,添加偶联剂的试件的弯曲强度要显著性高于未添加偶联剂的试件。这可能是偶联剂甲基丙烯酸,防止了纳米 TiO_2 的团聚,使纳米 TiO_2 较均匀分散到聚甲基丙烯酸甲酯中,这从扫描电镜结果也可以显示出来。同时, TiO_2 可通过甲基丙烯酸粘附到聚甲基丙烯酸甲酯,使 TiO_2 与聚甲基丙烯酸甲酯有机结合。

挠度是物体承受其比例极限内的应力所发生的弯曲应变,材料的挠度大,说明材料韧性、弹性好,不易折断。加入甲基丙烯酸偶联剂的试验组的挠度与对照组无明显变化,未添加偶联剂的试验组的挠度比对照组有显著增加。这是否与未添加偶联剂的试验组 TiO_2 颗粒不能很好的分散到树脂基质中,树脂存在分层现象有所关联值得进一步研究。

本实验采用把 TiO_2 添加到义齿基托材料单体中,用超声激动的方法使其均匀分散到单体中再聚合的方法,在充填和加热聚合过程中由于水分的存在,纳米 TiO_2 具有亲水性,在聚合凝固前会向具有

水分的表面移动,可能会影响实验义齿基托材料的机械性能。另外采用球磨法把 TiO_2 添加到牙托粉中后,再聚合的义齿基托材料的机械性能有待进一步检测。对于添加 TiO_2 的义齿基托材料机械性能的稳定性也有待进一步观察。

参 考 文 献

- 1 Kawahara K, Tsuruda K, Morishita M, et al. Antibacterial effect of silver-zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions. *Dent Mater*, 2000, 16(6): 452-455.
- 2 余文珺, 夏良伟, 姜卫东, 等. 纳米载银无机抗菌剂对义齿基托树脂机械性能的影响. *上海交通大学学报(医学版)*, 2006, 26(10): 1099-1011.
- 3 余文珺, 胡滨, 张富强. 纳米载银无机抗菌剂对义齿基托树脂抗菌性能的影响. *上海交通大学学报(医学版)*, 2006, 26(10): 1096-1098.
- 4 Tatsumi T, Saitoh S, Ohno Y, et al. TiO_2 - WO_3 photoelectrochemical anticorrosion system with an energy storage ability. *Chem Mater*, 2001, 13(9): 2838-2842.
- 5 Ohno T, Sarukawa K, Tokieda K, et al. Morphology of a TiO_2 photocatalyst consisting of anatase and rutile crystalline phase. *J Catal*, 2001, 203(1): 82-86.
- 6 王潇婕, 许智轩, 赵彦涛, 等. 添加纳米二氧化钛树脂基托材料抗菌性能的研究. *临床口腔医学杂志*, 2007, 23(5): 271-273.
- 7 Goto K, Tamura J, Shinzato S, et al. Bioactive bone cements containing nano-sized titania particle for use as bone substitutes. *Biomaterials*, 2005, 26(33): 6496-6505.
- 8 Gratzel M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg Chem*, 2005, 44(20): 6841-6851.
- 9 Foster AS, Nieminen RM. Adsorption of acetic and trifluoroacetic acid on the TiO_2 (110) surface. *J Chem Phys*, 2004, 121(18): 9039-9042.
- 10 Sui R, Rizkalla AS, Charpentier PA. FTIR study on the formation of TiO_2 nanostructures in supercritical CO_2 . *J Phys Chem B*, 2006, 110(33): 16212-16218.
- 11 Rotzinger FP, Kesselmann-Truttmann JM, Hug SJ, et al. Structure and vibrational spectrum of formate and acetate adsorbed from aqueous solution onto the TiO_2 rutile (110) surface. *J Phys Chem B*, 2004, 108(16): 5004-5017.
- 12 He WD, Pan CY. Influence of reaction between second monomer and vinyl group of seed polysiloxane on seeded emulsion polymerization. *J Appl Polym Sci*, 2001, 80(14): 2752-2758.
- 14 Khaled SM, Sui R, Charpentier PA, et al. Synthesis TiO_2 -PMMA nanocomposite: using methacrylic acid as a coupling agent. *Langmuir*, 2007, 23(7): 3988-3995.

(本文编辑 王好公) (收稿日期 2011-07-06)

(修回日期 2011-09-27)