

[文章编号]1006-7248(2012)02-0130-04

甲基丙烯酸偶联 TiO₂/PMMA 基托树脂的自洁抗菌性能

陶建祥¹, 宋秀丽², 姚元元³, 陈凤山³, 苏建生¹

(1. 同济大学附属口腔医院 口腔修复科, 2. 检验科, 3. 正畸科, 上海 200072)

[摘要] 目的: 研究甲基丙烯酸偶联 TiO₂ 对树脂基托材料的自洁和抗菌性能的影响。方法: 按质量比 2%、4%、6% 及是否添加偶联剂在 2 种树脂基托材料中, 采用反射物体色测定法测定试件对次甲基蓝的降解率, 采用薄膜密着法测定试件对白色念珠菌的抑菌率, 分析添加量以及偶联剂对试件自洁和抗菌性能的影响。采用 SPSS12.0 软件包对数据进行统计学处理。结果: 试件的自洁和抗菌性能随着 TiO₂ 添加量增加而增加, TiO₂ 加量对自洁和抗菌性能有显著影响 ($P < 0.05$), 而偶联剂则无影响。日进 MTi4% 组的次甲基蓝降解率为 53.96%, 抑菌率为 71.42%。结论: 甲基丙烯酸偶联 TiO₂/PMMA 基托树脂具有良好的自洁抗菌性能。

[关键词] 甲基丙烯酸; 二氧化钛; 基托树脂; 自洁; 抗菌性能

[中图分类号] R318.08

[文献标志码] A

Self-cleaning and antimicrobial properties of methacrylic acid coupled TiO₂/PMMA denture base resin TAO Jian-xiang¹, SONG Xiu-li², YAO Yuan-yuan³, CHEN Feng-shan³, SU Jian-sheng¹. (1. Department of Prosthodontics, 2. Department of Inspection, 3. Department of Orthodontics, Hospital of Stomatology, Tongji University, Shanghai 200072, China)

[Abstract] PURPOSE: To study the influence of TiO₂ and methacrylic acid on self-cleaning and antimicrobial properties of denture base resin. **METHODS:** TiO₂ (2%, 4%, 6%) and methacrylic acid were respectively added into two makers' denture base resins. The self-cleaning property was assayed with measuring the decomposition of methylthioninium chloride. The antimicrobial property was tested with the pellicle-sticking method. The data were analysed by SPSS 12.0 software package for two-way ANOVA. **RESULTS:** The self-cleaning and antimicrobial properties of samples were improved as TiO₂ increased. Methacrylic acid had no significant influence on self-cleaning and antimicrobial properties of the samples. The decomposition ratio and antimicrobial ratio of MTi4% (Rijin) were 53.96% and 71.42%, respectively. **CONCLUSION:** Methacrylic acid coupled TiO₂/PMMA denture base resin enjoys good self-cleaning and antimicrobial properties. Supported by Research Found of Science and Technology Commission of Shanghai Municipality(0952nm05000).

[Key words] Methacrylic acid; TiO₂; Dental base resin; Self-cleaning; Antimicrobial property

Shanghai J Stomatol, 2012, 21(2):130-133.

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, 能分解病原素和毒素, 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]。纳米颗粒具有较大的比表面积和较高

[收稿日期] 2011-05-13; [修回日期] 2011-06-14

[基金项目] 上海市科学技术委员会资助项目(0952nm05000)

[作者简介] 陶建祥(1971-), 男, 博士, 副主任医师

[通信作者] 陶建祥, Tel: 021-66313729, Fax: 021-66524025,

E-mail: taojxtohoku@hotmail.com

©2012 年版权归《上海口腔医学》编辑部所有

的表面能,从而使纳米颗粒严重团聚,不能很好地分散到聚合物中,影响复合材料的机械性能^[9]。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^[12],乙酰基可与甲基丙烯酸甲酯结合。因此,可将甲基丙烯酸作为偶联剂,解决纳米 TiO₂ 的团聚问题^[13],使纳米 TiO₂ 均匀分散到聚甲基丙烯酸甲酯中。本实验通过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自洁和抗菌性能,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自洁和抗菌性能的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料和仪器

1.1.1 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);次甲基蓝(江苏济川制药有限公司);白色念珠菌(ATCC 60193,广州迪景微生物科技有限公司)。

1.1.2 实验器材 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);黑光灯 18W(飞利浦公司,荷兰);HP-200 彩色色差仪(上海汉普光电科技公司);微量加样器(Nichikyo,日本)。

1.2 实验方法

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

1.2.2 自洁性能和抗菌性能测试试件制作 采用超声激动法将 TiO₂ 按一定的质量比均匀添加到加热固化型义齿基托树脂单体中,依据厂家说明,经加热聚合成正方体自洁性能试件。试件边长 20mm,厚 4mm,每组 5 片,共 14 组;圆柱体抗菌性能试件,直径 10mm,厚 2mm,每组 5 片,共 14 组,日进和上海齿科材料厂各 7 组,分别为 0%(对照组)、MTi2%(添加质量比 2%的甲基丙烯酸偶联 TiO₂)、MTi4%(添加

质量比 4%的甲基丙烯酸偶联 TiO₂)、MTi6%(添加质量比 6%的甲基丙烯酸偶联 TiO₂)、Ti2%(添加质量比 2%的 TiO₂)、Ti4%(添加质量比 4%的 TiO₂) 和 Ti6%(添加质量比 6%的 TiO₂)。自洁性能试件用 100 目金相砂纸打磨,水中浸泡 24h 备用。抗菌性能试件用 100 目、300 目、800 目金相砂纸打磨,水中浸泡 24h 后,75%乙醇浸泡 1min,蒸馏水漂洗,自然干燥备用。

1.2.3 自洁性能测定 根据日本光触媒协会制定的自洁性能测试方法(2001 年版)——反射物体色测定法测定。在自洁性能试件上覆盖 PE 膜后,用色彩色差仪测定试件的本色,作为试件的基准值。然后在试件中央 0.1mL 的次甲基蓝,覆盖 PE 膜再用色彩色差仪测定试件的色差,作为黑光灯照射 0 分的色差。放置黑光灯与试件之间距离约为 20cm,测定光照 5min 和 10min 后的色差。最后按光照 5min 或 10min 后的色差/照射 0min 的色差×100%,计算光照 5min 或 10min 后次甲基蓝降解率。

1.2.4 抗菌性能测定 采用薄膜密着法进行各试件的抗菌效能检测。将标准菌株白色念珠菌 ATCC60193 传代培养,混悬于 TSB 培养液中,采用麦氏比浊法配置成 1×10⁶CFU/mL 浓度的菌液。将试件置于垫底 PE 膜上,吸取 40μL 菌液接种在试件表面,盖上覆盖 PE 膜,使菌液均匀接触试件,同一条件 5 片试件置于 90mm 的培养皿中。37℃、黑光灯(黑光灯与试件之间距离约为 20cm)光照下培养 2h。然后将试件和垫底 PE 膜、覆盖 PE 膜放置于含 9.96mL 的 TSB 培养液灭菌试管中,旋涡震荡 1min。将试管中原液 10 倍系列稀释至 1×10⁻²,分别取 100μL 接种于 TSA 平板上,需氧培养 24h 后,计算菌落数(CFU)。按照国家标准 GB/15975-1995 评定抗菌效能:抑菌率(%)=(A-B)/A×100%;A 为对照样本平均回收菌数,B 为试验样本平均回收菌数。

1.3 统计学处理

采用 SPSS12.0 软件包对数据进行双因子分析,用 Tukey 检验判断测量结果之间有无显著性差异。P<0.05 为差异具有显著性。

2 结果

添加不同比例 TiO₂ 和有偶联剂时的日进公司和上海齿科材料厂(以下简称上齿)的义齿基托树脂的自洁和抗菌性能结果见表 1、2。实验结果显示,

表 1. 义齿基托树脂的自洁性能(次甲基蓝降解率)

Table 1. Self-cleaning properties of denture base resin (decomposition ratio of methylthioninium chloride)

组别	0%	MTi2%	MTi4%	MTi6%	Ti2%	Ti4%	Ti6%
日进 5min	3.03(1.81)	18.05(3.25)	31.89(5.21)	27.65(3.67)	13.07(4.85)	25.65(18.47)	32.47(7.25)
日进 10min	4.49(1.42)	28.39(3.24)	53.96(5.39)	61.34(6.32)	22.92(5.40)	47.35(17.14)	54.28(8.65)
上齿 5min	3.18(2.50)	13.49(3.23)	23.18(5.20)	30.50(3.63)	15.03(5.11)	22.46(4.41)	23.28(9.03)
上齿 10min	6.14(2.41)	20.36(3.75)	48.34(7.95)	63.70(7.36)	22.05(4.67)	44.45(10.35)	52.59(13.67)

表 2. 义齿基托树脂的抗菌性能(抑菌率)

Table 2. Antimicrobial properties of denture base resin (antimicrobial ratio)

组别	0%	MTi2%	MTi4%	MTi6%	Ti2%	Ti4%	Ti6%
日进菌落数	17.60(1.67)	6.00(0.71)	5.00(1.00)	1.00(0.71)	6.20(0.84)	5.60(0.89)	1.00(0.71)
日进抑菌率		65.81(3.87)	71.42(5.89)	94.42(3.95)	64.69(4.33)	68.06(4.98)	94.28(3.96)
上齿菌落数	17.00(2.55)	6.20(0.84)	4.80(1.48)	0.80(0.45)	6.40(0.89)	5.40(0.89)	1.00(0.00)
上齿抑菌率		63.25(4.38)	72.08(5.99)	95.01(2.88)	61.24(9.92)	67.41(8.68)	94.01(0.91)

试件的自洁性能(次甲基蓝降解率)随着 TiO_2 添加比例上升而上升, TiO_2 添加量对自洁性能有显著影响 ($P < 0.05$), 而偶联剂则无影响。日进试件光照 10min 钟后, 次甲基蓝降解率 MTi4% (53.96%) 和 Ti4% (47.35%) 分别显著大于对照组 Ti0% (4.49%) ($P < 0.05$)。试件的抗菌性能随着 TiO_2 添加比例上升而上升, TiO_2 添加量对抗菌性能有显著影响 ($P < 0.05$), 而偶联剂则无影响。日进试件对白色念珠菌的抑菌率 MTi4% 和 Ti4% 分别为 71.42% 和 68.06%。

3 讨论

优良自洁性能的义齿不仅能省去患者清洗义齿的繁琐, 还能改善患者的生活质量。纳米光触媒剂 TiO_2 在有水和氧气的环境中, 只需在光的照射下就能够产生强氧化能力的氢氧自由基和氧负离子, 具有很强的去污能力, 本实验将光触媒剂 TiO_2 添加到义齿基托材料中, 并研究其自洁性能。

自洁性能一般采用紫外可见光谱仪测定法和反射物体色测定法测定, 由于义齿基托聚合物之间存在微孔, 添加 TiO_2 后, 聚合物产生分层等原因, 会影响自洁性能测定结果, 因此, 本实验采用反射物体色测定法测定试件的自洁性能。本实验测定了光照 5min 和 10min 后的自洁性能, 未对光照更长时间后的试件进行自洁性能测定。因为光照 10min 以后, 试件上的次甲基蓝液体水分蒸发, 接近干燥, 无水分, 光触媒剂 TiO_2 无法发挥自洁效能。黑光灯与试件之间距离约为 20cm, 是根据日本光触媒协会制定的实验条件, PE 膜下试件表面的紫外光强度为 $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

随着 TiO_2 添加量的增加, 试件的自洁性能增加, 添加量为 6% 时自洁效能最大。光照 10min 后, 日进 MTi6% 的次甲基蓝的降解率为 61.34%, 上齿

MTi6% 的次甲基蓝的降解率为 63.70%, 但有无偶联剂对试件的自洁性能无影响。光照 10min 后, 日进 MTi4% 的次甲基蓝的降解率为 53.96%, 随着光照时间的增加, 推断次甲基蓝的降解率会进一步增加。但考虑到 TiO_2/PMMA 基托树脂的机械性能, TiO_2 添加量应该控制在 4% 以内。

目前, 在全口义齿及活动义齿修复中, 基托部分是采用 PMMA 制成的树脂基托, 由于聚合物之间存在微孔, 容易黏附细菌和真菌, 同时, 佩戴活动义齿后口腔原有的微生态平衡受到影响, 基托与基牙及黏膜之间形成新的生态环境和滞留区, 使一些口腔微生物如白色念珠菌、变形链球菌、乳杆菌等增加, 导致黏膜义齿性口炎和基牙龋病及牙周病等。纳米光触媒剂 TiO_2 在波长 200~380nm 的光照射下, 能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, 具有很强的抗菌能力。本实验显示, TiO_2 添加量增加后, 试件的抗菌性能增加, 但有无偶联剂对试件的抗菌性能无影响。 TiO_2 添加量为 6% 时, 抗菌效能最大, 无论日进试件还是上齿试件, 对白色念珠菌的抗菌率均达到 94% 以上。当 TiO_2 添加量为 2% 时, 对白色念珠菌的抗菌率均达到 60% 以上, 符合 GB15975-1995 (产品抑菌和杀菌性能与稳定实验方法) 规定抑菌材料对微生物杀菌率 $\geq 50\%$ 的要求, 但考虑到 TiO_2/PMMA 基托树脂的机械性能, TiO_2 添加量应该控制在 4% 以内。

TiO_2/PMMA 基托树脂的机械性能实验和自洁抗菌性能的实验显示, 偶联剂甲基丙烯酸防止纳米 TiO_2 的团聚, 使纳米 TiO_2 均匀分散到聚甲基丙烯酸甲酯中, 可改善 TiO_2/PMMA 基托树脂的机械性能, 但不会影响其自洁抗菌性能。

本实验使用波长为 360nm 的黑光灯光照法,考虑到实际应用,如是否在夜间休息时,用普通荧光灯光照来达到自洁抗菌效能。因此,口腔内暗环境和普通荧光灯光照下的自洁和抗菌性能有无差异尚有待进一步测定,对于添加 TiO₂ 的义齿基托材料自洁和抗菌性能的稳定性,也有待于进一步观察。

利益冲突声明:无。

[参考文献]

- [1] Kawahara K, Tsuruda K, Morishita M, et al. Antibacterial effect of silver-zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions[J]. 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[J]. 上海交通大学学报:医学版,2006,26(10): 1099-1101.
- [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[J]. 上海交通大学学报:医学版,2006,26(10): 1096-1098.
- [4] Tatsuma T, Saitoh S, Ohno Y, et al. TiO₂-WO₃ photoelectrochemical anticorrosion system with an energy storage ability [J]. Chem Mater, 2001, 13(9): 2838-2842.
- [5] Ohno T, Sarukawa K, Tokieda K, et al. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa,P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phase[J]. 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[J]. 临床口腔医学杂志,2007,23(5): 270-272.
- [7] Goto K, Tamura J, Shinzato S, et al. Bioactive bone cements containing nano-sized titania particles for use as bone substitutes[J]. Biomaterials, 2005, 26(33): 6496-6505.
- [8] Grätzel M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells[J]. Inorg Chem, 2005, 44(20): 6841-6851.
- [9] Foster AS, Nieminen RM. Adsorption of acetic and trifluoroacetic acid on the TiO₂ (110) surface [J]. J Chem Phys, 2004, 121(18): 9039-9042.
- [10] Sui R, Rizkalla AS, Charpentier PA. FTIR study on the formation of TiO₂ nanostructures in supercritical CO₂ [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(33): 16212-16218.
- [11] Rotzinger FP, Kesselman-Truttman JM, Hug SJ, et al. Structure and vibrational spectrum of formate and acetate adsorbed from aqueous solution onto the TiO₂ rutile (110) surface [J]. 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]. J Appl Polym Sci, 2001, 80(14): 2752-2758.
- [13] Khaled SM, Sui R, Charpentier PA, et al. Synthesis of TiO₂/PMMA nanocomposite: using methacrylic acid as a coupling agent[J]. Langmuir, 2007, 23(7): 3988-3995.

中华医学会杂志社关于论文二次发表的声明

某些由政府机构和专业组织制定的指南以及作者以其他语言发表的科研成果等,需要让更多的读者了解。根据国际惯例(参考《向生物医学期刊投稿的统一要求》)和我国的实际情况,凡符合下列条件并提供相应材料,中华医学会系列杂志允许或接受论文用同一种语言或另一种语言的二次发表。

1. 作者须征得相关期刊的同意,首次发表论文的期刊和准备二次发表的期刊均无异议。作者需向二次发表的期刊提供首次发表该论文期刊的同意书,论文首次发表的时间和论文复印件、单行本或原稿。

2. 尊重首次发表的权益,二次发表至少在首次发表 1 周之后。

3. 二次发表的论文应面向不同的读者,建议节选或摘要刊登。

4. 二次发表的论文必须完全忠实原文,真实反映原有的资料及观点,作者的顺序不能改动。

5. 在二次发表的题名中,应标出是某篇文章的二次发表(全文、节选、全译或节译)。

6. 在二次发表的题名页脚注中,要让读者、同行和文献检索机构知道该论文已全文或部分发表过,并标引首次发表的文献。如:“本文首次发表在《中华内科杂志》,2006,45(1):21-24”,英文“ This article is based on a study first reported in Chin J Inter Med, 2006,45(1):21-24”。

7. 提醒各编辑部注意,美国国立医学图书馆不提倡对翻译文章二次发表,如果文章首次发表在被 MEDLINE 收录的杂志中,将不再标引翻译文章。

中华医学会杂志社