

[文章编号] 1000-1182(2014)03-0292-05

不同聚合方式对软衬硅橡胶与聚甲基丙烯酸甲酯 抗剪切强度的影响

章福保¹ 石连水² 邓丽¹ 张林² 曾永发² 涂滔³1.南昌大学第三附属医院口腔科, 南昌 330008; 2.南昌大学附属口腔医院口腔修复科, 南昌 330019;
3.南昌县人民医院口腔科, 南昌 330200

[摘要] 目的 比较两种软衬硅橡胶在热固化和室温固化条件下, 其与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的粘接强度。
方法 水浴加热法制得50 mm×10 mm×3 mm PMMA试片48片, 并随机分成4组。以Ufi Gel P(UGP)为软衬材料, 制作热固化组(A1组)和室温固化组(A2组)试件。以Silagum-Comfort(SLC)为软衬材料, 制作热固化组(B1组)和室温固化组(B2组)试件。每组试件各6个。采用电子万能材料试验机对试件进行抗剪切强度测试, 并在光学显微镜、扫描电子显微镜(SEM)下观察粘接界面、固化后软衬硅橡胶和打磨后PMMA的表面形态。
结果 A1、A2、B1、B2组的抗剪切强度分别为(2.39±0.24)、(1.74±0.27)、(3.09±0.26)、(2.21±0.29) MPa。A1与A2、B1与B2、A1与B1、A2与B2组间的差异均有统计学意义($P<0.05$)。光学显微镜和SEM下可见, 固化后UGP体部有大量的气泡, SLC无气泡; PMMA表面较为粗糙; 各组粘接界面均连续、均匀、密实, A2、B2组粘接界面有须状微突起物。
结论 UGP、SLC与PMMA的抗剪切强度均达到了0.44 MPa的临床最低使用标准; UGP与PMMA的抗剪切强度高于SLC与PMMA; 热固化方式获得的抗剪切强度高于室温固化方式。

[关键词] 硅橡胶; 软衬材料; 抗剪切强度; 聚甲基丙烯酸甲酯

[中图分类号] R 783.2 **[文献标志码]** A **[doi]** 10.7518/hxkq.2014.03.019

Effect of different polymerization methods on shear bond strength between polymethyl methacrylate and silicone soft liner Zhang Fubao¹, Shi Lianshui², Deng Li¹, Zhang Lin², Zeng Yongfa², Tu Tao³. (1. Dept. of Stomatology, The Third Affiliated Hospital of Nanchang University, Nanchang 330008, China; 2. Dept. of Prosthodontics, The Affiliated Stomatological Hospital of Nanchang University, Nanchang 330019, China; 3. Dept. of Stomatology, The People's Hospital of Nanchang County, Nanchang 330200, China)

[Abstract] **Objective** To compare shear bond strength (SBS) between two types of silicone soft liner and polymethyl methacrylate (PMMA) under the condition of heat curing and room temperature curing. **Methods** A total of 48 PMMA specimens (50 mm×10 mm×3 mm) were made by water-bath heating method, and randomly divided into four groups. By using Ufi Gel P (UGP) as soft liner material, group A1 was prepared under heat curing, and group A2 was prepared under room temperature curing. To form the other two groups, Silagum-Comfort (SLC) as soft-liner material was used. Group B1 was prepared under heat curing, and group B2 was prepared under room temperature curing. Shear bond strength (SBS) was tested by using the electronic universal testing machine. The adhesives layer and surface of silastic and PMMA were observed by optical microscope and scanning electron microscopy (SEM). **Results** The SBS of groups A1, A2, B1, B2 were (2.39±0.24), (1.74±0.27), (3.09±0.26), and (2.21±0.29) MPa, respectively. Significant differences were found between A1 and A2, B1 and B2, A1 and B1, and A2 and B2 ($P<0.05$). Optical microscope showed numerous bubbles in the cured UGP, and no air bubbles in the SLC. The surface of PMMA was rough. SEM images showed that each group had continual consistent

adhesive interface and a whisker hump on the adhesive layer of A2 and B2. **Conclusion** The SBS of UGP, SLC, and PMMA achieved minimum clinical standard of 0.44 MPa. The SBS of UGP and PMMA were higher than that of SLC and PMMA. The polymerization method of heat curing was

[收稿日期] 2013-11-11; **[修回日期]** 2014-02-15

[基金项目] 江西省卫生计生厅课题基金资助项目(20113063); 江西省科技支撑计划基金资助项目(2008BA04300)

[作者简介] 章福保, 住院医师, 硕士, E-mail: yymc120@126.com

[通讯作者] 石连水, 教授, 博士, E-mail: 344432947@qq.com

higher than room temperature curing.

[Key words] silicone rubber; soft liner material; shear bond strength; polymethyl methacrylate

义齿软衬材料 (soft denture liners) 是一类重衬于原义齿基托组织面后获得新的基托组织面且固化后具有一定弹性的义齿衬垫材料^[1]。其不仅可作为义齿组织面不密合的修理材料, 而且可用于使用多年的旧义齿、颌骨缺损及种植义齿修复等方面^[2-3]。

硅橡胶类软衬材料是以—Si—O—为主链的乙烯基硅氧烷, 其是不含增塑剂的弹性凝胶, 弹性持久, 化学性能稳定, 生物安全性高, 临床使用寿命长, 是临床应用最多的一类软衬材料^[1,4]。硅橡胶类软衬材料相对其他类软衬材料而言, 主要是与树脂基托聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 粘接强度不够, 易黏附真菌, 故软衬硅橡胶的粘接与抗菌性一直是研究热点。本实验的目的是比较不同品牌、不同固化方式下软衬硅橡胶与PMMA之间的粘接效果, 探寻其相关粘接机制及粘接强度变化的原因。

1 材料和方法

1.1 材料和仪器

Ufi Gel P (UGP) 软衬硅橡胶 (VOCO公司, 德国), Silagum-Comfort (SLC) 软衬硅橡胶 (DMG公司, 德国), I型义齿基托树脂 (江苏日进齿科材料有限公司), I型牙托水 (上海新世纪齿科材料有限公司), 自制亚克力模具 (厚度3、12 mm, 广州丰鑫有机玻璃厂), 钨钢打磨磨头 (HP7N系列, 松风公司, 日本)。

电子万能材料试验机 (Instron 2343型, Instron公司, 美国), 扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) (S3000型, 日立公司, 日本), 离子溅射仪 (JFC-1100型, JEOL公司, 日本), 显微镜 (BX41型)、体视显微镜 (SZX16型) (奥林巴斯公司, 日本), 电子游标卡尺 (精度0.02 mm, 上海衡量量具有限公司), 技工打磨机 (S90型, Sae-shin Precision公司, 韩国), 超声清洗机 (SW1500型, CITIZEN公司, 日本), 分析天平 (JY2002型, 上海良平仪器有限公司), 台式pH计 (pHS-3c型, 西安云仪仪器仪表有限公司), 水浴箱 (M269382型, 西化科技有限公司), 液氮生物容器 (成都金凤液氮容器有限公司), 牙骨凿 (MB-4715型, 上海手术器械厂)。

1.2 试件分组

用精密数控车床制作尺寸为50 mm×10 mm×3 mm

的长方体PMMA试片48片, 以该试片为代型, 水浴加热法制得日进牌I型义齿PMMA试片48片, 并将其置于清水中浸泡21 d。

将PMMA试片随机分成4组, A1组: UGP热固化组; A2组: UGP室温固化组; B1组: SLC热固化组; B2组: SLC室温固化组。每组12片, 即每组搭接试件6个。

1.3 试件制备

将48片PMMA试片用打磨机和松风HP7N钨钢钻, 在相同的转速下, 按同一方向均匀打磨粘接面 (10 mm×10 mm), 打磨量约0.1 mm, 超声清洗机清洗后晾干, 95%乙醇处理后自然晾干备用。

A1、B1组试件以蜡型代替软衬材料在自制磨具中制作好搭接试件, 然后在型盒内白石膏包埋、加热、冲蜡、干燥、石膏上涂布分离剂、粘接界面涂布粘接剂2遍、充填硅橡胶 (A1组UGP, B1组SLC)、关闭型盒并加压、水浴加热半小时, 开盒修整, 涂布配套光亮漆, 制得A1、B1组试件各6个。A2、B2组按要求涂布粘接剂, 置入自制磨具中, 注入混合好的硅橡胶 (A2组UGP, B2组SLC) 于试片粘接面一端, 将另一试片粘接面朝下压入自制模具中, 并保持4.9 N压力15 min, 然后取出搭接试件用手术刀修整多余软衬硅橡胶, 涂布配套光亮漆, 搭接试件制备完成。制备好的所有试件粘接面以游标卡尺测量粘接面积, 误差超过0.5 mm的试件剔除。

1.4 人工唾液处理

4组试件涂布光亮漆0.5 h后, 分装在加有人工唾液的广口瓶内, 置于37 °C恒温水浴浸泡24 h。人工唾液的制备按ISO/TR 10271标准, 4 °C冰箱内保存备用。

1.5 抗剪切强度测试及破坏方式观察

每组取5个试件采用电子万能材料试验机进行力学测试。设定试验机的实验方法为拉伸, 横梁加载速度为10 mm·min⁻¹匀速加载^[5], 1.0 kN力传感器, 控制通道设置为位置。设定好实验方法后对试件进行夹持, 试件的夹持以吊垂直线的办法保证其在同一垂直方向上并与水平面垂直。夹紧后, 调整测试系统零点, 以清除试件自身重力给测力仪施加的负荷 (图1)。记录试件完全拉伸至断开时的力值, 按公式计算剪切粘接强度 (shear bond strength, SBS), $SBS = F/A$, 其中 F 为试件破坏时的最大载荷, 单位为N; A 为粘接面积, 单位为mm²; SBS的单位为MPa。

在体视显微镜下观察试件断裂面的破坏形貌并

记录^[6]。1) 界面破坏: 软衬硅橡胶与PMMA完全分离; 2) 混合破坏: 软衬硅橡胶既有体层破坏, 又有界面破坏; 3) 内聚破坏: 软衬硅橡胶完全体层破坏或树脂片断裂。

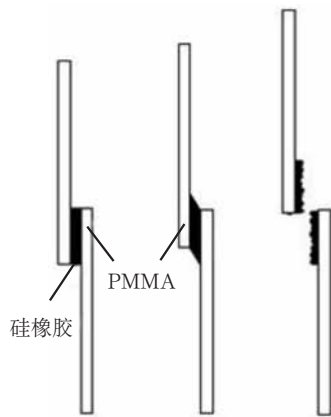


图 1 试件加载过程示意图
Fig 1 The diagram of specimen loading process

1.6 粘接界面观察

每组各1个试件采用SEM观察粘接界面。扫描试件制备方法为: 液氮内冻存24 h, 然后以锋利骨凿垂直粘接界面迅速将其劈开, 获得试件观察界面, 常规喷金后置于SEM下, 在20 kV加压电场的条件下观察粘接界面。

1.7 固化后软衬硅橡胶和打磨后PMMA表面形态观察

固化后软衬硅橡胶观察: 制备固化后的UGP、SLC试件, 在液氮内冻存24 h后劈开, 置于光学显微镜下观察。

打磨后的PMMA表面观察: 将浸泡清水21 d后的PMMA, 经打磨机打磨一薄层后, 超声清洗凉干, 光学显微镜下观察表面形貌, 然后喷金后置于SEM下观察表面形貌。

1.8 统计学分析

采用SPSS 17.0软件对数据进行统计分析。各组数据以均数±标准差表示, 检验水准为 $\alpha=0.05$; 多样本均数进行单因素方差分析, 组间数据比较行 t 检验, $P<0.05$ 为有统计学差异。

2 结果

2.1 抗剪切强度测试结果

各组试件的抗剪切强度见表1。统计分析表明: 1) A1与A2组相比, 差异有统计学意义 ($F=16.859$, $P=0.003$); B1与B2组相比, 差异有统计学意义 ($F=25.396$, $P=0.001$)。2) A1与B1组相比, 差异有统计学意义 ($F=20.163$, $P=0.002$); A2与B2组相比,

差异有统计学意义 ($F=6.786$, $P=0.031$)。

表 1 各组试件的抗剪切强度

Tab 1 The shear bond strength of every group MPa

组别	抗剪切强度					$\bar{x} \pm s$
	1	2	3	4	5	
A1	2.51	2.09	2.21	2.61	2.56	2.39 ± 0.24
A2	2.01	1.61	1.42	2.04	1.62	1.74 ± 0.27
B1	3.36	3.18	2.93	3.28	2.73	3.09 ± 0.26
B2	2.16	2.53	1.75	2.39	2.21	2.21 ± 0.29

2.2 粘接试件的破坏方式

各组试件的破坏方式见图2。从图2可见, A1、B1组以内聚破坏为主, A2、B2组既有内聚破坏也有混合破坏, A2组还出现了界面破坏。

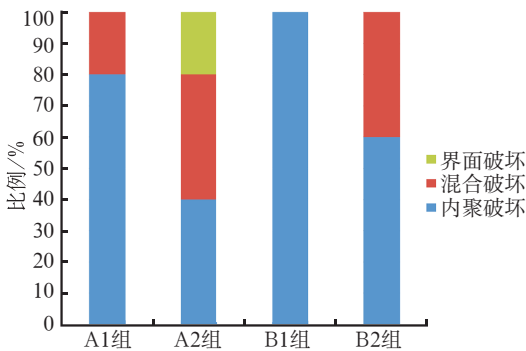
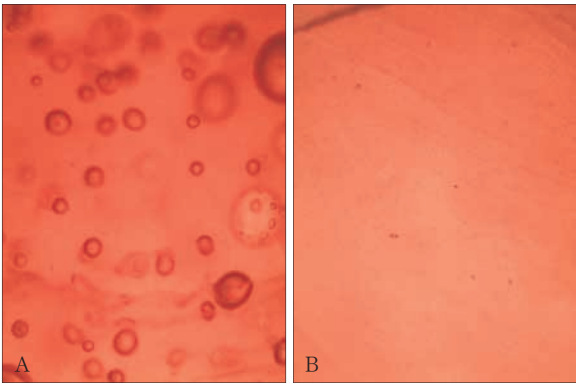


图 2 各组试件的破坏方式

Fig 2 The failure mode of every group

2.3 固化后软衬硅橡胶和打磨后PMMA表面观察

固化后软衬硅橡胶结构见图3, 可见UGP体部有大量的气泡 (图3A), SLC体部均一, 无气泡 (图3B)。打磨后PMMA表面结构见图4, 可见PMMA表面较为粗糙, 高倍镜下可见网眼状孔洞。



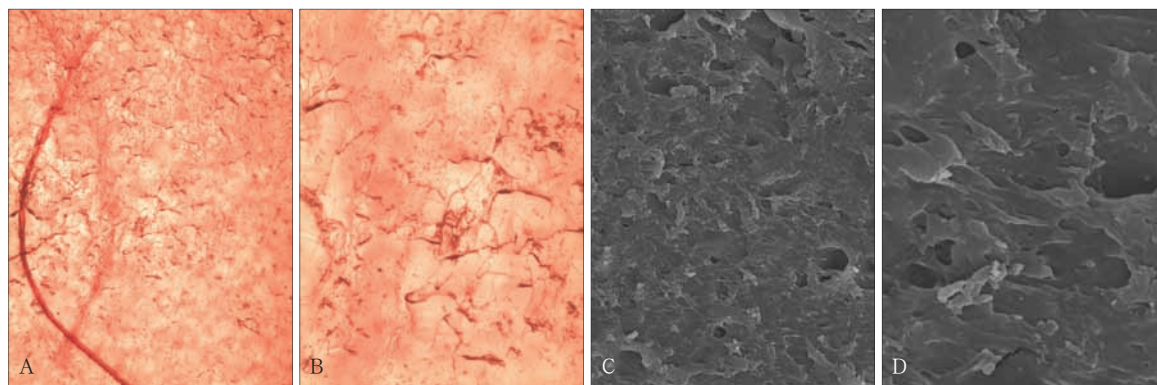
A: UGP; B: SLC。

图 3 固化后软衬硅橡胶结构 光学显微镜 $\times 40$

Fig 3 The silicone rubber structures after cured optical microscope $\times 40$

2.4 粘接界面观察

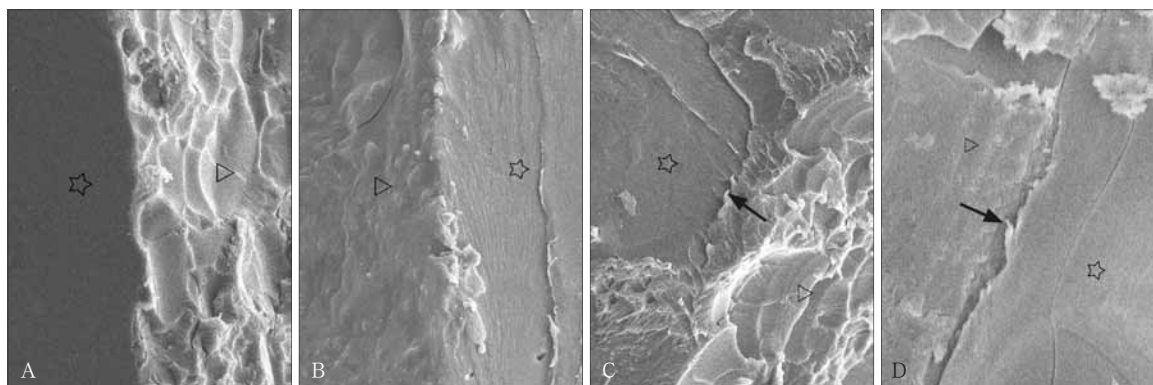
软衬材料和PMMA的粘接界面见图5, 可见各组粘接界面均连续、均匀、密实, A2、B2组粘接界面有须状微突起物。



A: 表面较均匀, 光学显微镜 $\times 40$; B: 表面散在有凸起状物, 光学显微镜 $\times 100$; C: 表面呈珊瑚状凹凸起伏, 突起物圆缓细长, SEM $\times 1\,000$; D: 珊瑚状凹凸起伏内偶有网眼状孔洞, SEM $\times 5\,000$ 。

图 4 打磨后的PMMA表面结构

Fig 4 The PMMA surface structures after polished



A~D依次为A1、B1、A2、B2组。 \triangle 处表示PMMA, \star 处表示硅橡胶, \uparrow 处表示须状微突起物。

图 5 硅橡胶和PMMA粘接界面 SEM $\times 500$

Fig 5 The adhesive interface between silicone rubber and PMMA SEM $\times 500$

3 讨论

UGP、SLC是硅橡胶类软衬材料的代表, 其不仅可用于活动义齿的重衬, 还可以用于过渡义齿、赝复体、义眼等的制作及囊肿的辅助治疗^[2-3]。UGP是手动调拌的软衬硅橡胶, 其可室温聚合, 也可经加热后固化。该产品包含硅橡胶催化剂膏体和基质膏体、粘接剂、光亮漆催化液和基质液。SLC是通过硅橡胶手动混合枪混合, 可室温或加热固化, 其产品同样是由硅橡胶催化剂膏体和基质膏体、粘接剂、光亮漆催化液和基质液组成。上述两种加成型软衬硅橡胶均可室温或加热固化, 不同固化方式有不同的优缺点。

目前软衬材料的测试并没有统一的标准, 而剪切力很容易导致该材料粘接破坏, 临床上也发现受剪切力的粘接边缘处最易剥脱, 故本实验参考了A1-Athel等^[7]的研究制备抗剪切力测试试件, 试件的尺寸比例参考GB/T 13936-92《硫化橡胶与金属粘接

拉伸剪切强度测定方法》^[8]进行制作。本实验结果表明: 试件的抗剪切粘接强度与材料、固化方式均有关系。表1结果显示, UGP的热固化组(A1组)和室温固化组(A2组)的粘接强度有统计学差异, 分析其原因主要是其固化方式的不同所致。A1组的粘接剂、硅橡胶在加热的条件下能够完全固化, 所以有较高的粘接强度, 而A2组只在室温下固化, 其硅橡胶虽可完全固化, 但粘接剂和硅橡胶的反应可能并不完全。图5所示的A2、B2组粘接界面有须状微突起物, 而A1、B1组中并未观察到, 这就说明37℃人工唾液中固化1 d可能不足以让其完全反应。虽然学者多以粘接强度大于0.44 MPa ($4.5\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$)的标准来衡量该材料是否达到临床使用要求^[9], 并且本实验各组的粘接强度均大于0.44 MPa, 但是更强的粘接强度肯定是更有利于软衬材料的长期使用。临床中笔者也发现, 即使粘接强度达到了3.0 MPa也会发生软衬材料的剥脱。

根据表1的统计学结果, 同种处理组间均有统计学差异。其原因是由于材料的不同所致。UGP、SLC

虽都是硅橡胶类材料,但也有不同之处。首先,UGP和SLC混合方式不同。UGP胶体基质和催化剂的混合方式是在玻璃板上手工调拌,在混合的过程中交联反应正在进行,硅橡胶正由流体向胶体转变,此时的调拌必定会导致硅橡胶内带有气泡,而且不受硅橡胶固化方式的影响。这些气泡的存在必将影响粘接强度,同时给细菌的附着提供了理想空间。SLC胶体基质和催化剂的混合是在手动调拌枪内进行,无空气的混入,固化后的胶体均无气泡。其次,配套的粘接剂也不一样,UGP的粘接剂是含丁酮的硅烷偶联剂,SLC的粘接剂是溶有相对小分子量PMMA的乙酸乙酯。另外,胶体的分子量、侧链基团、填料等也可能不一样。

上述原因也是试件破坏方式不同的原因,所有试件仅A2组有一个界面破坏,其可能是粘接边缘有过多的空气混入。热固化的A1、B1组主要是内聚破坏为主,仅A1组有1个混合破坏试件,说明热固化后粘接效果肯定。室温固化的A2、B2组均出现了内聚破坏和混合破坏,说明此时的粘接力 and 硅橡胶本身的强度基本相同,这和抗剪切力试验的测试结果较为一致。

对粘接表面改性的研究也较多,物理性改性包括喷砂、打磨、激光蚀刻等,化学性改性包括表面单体溶胀、丙酮、氯仿处理等。李凤兰等^[10]通过多种不同目数的砂纸对PMMA粘接表面进行打磨,发现600目砂纸可提高粘接强度至 (2.13 ± 0.14) MPa,并和其他组有统计学差异,但是提高的粘接强度并不多。张林^[11]以甲基丙烯酸甲酯处理PMMA表面后与室温固化硅橡胶进行粘接,粘接强度也略有提高。本实验采取和临床完全一样的处理方式,即树脂使用一段时间后,在钨钢钻打磨后的条件下,通过配套粘接剂进行室温粘接和热粘接,如此最真实地模拟了临床情况,以分析热固化和室温固化是否会影响粘接强度。从图4可知,钨钢钻打磨的PMMA表面较为均匀,并有突起,在突起物下方偶有网眼状孔洞,这些都有利于增加粘接强度。但有的学者^[12]认为,硅橡胶并不能流入这种细小的微结构,甚至可能会导致突起处的应力集中,所以建议使粘接面更加平坦以利粘接。也有学者^[10]认为粗糙度在一定的范围内更利于粘接。这方面存在颇多的争议。从图5可知,PMMA的表面完全被硅橡胶铺展开,浸润性较好,粘接界面连续、均匀、密实。虽然硅橡胶在PMMA表面的浸润性较差,但其能在PMMA铺展开,这是因为硅橡胶是在粘接剂上铺展,而非与PMMA直接接触。

本实验的PMMA粘接面是以临床常用的钨钢打

磨钻进行打磨后获得的,在SEM下观察粘接界面良好。因钨钢钻性质及打磨手法影响,粘接界面虽不在同一水平面上,且有一定的起伏,但这样的起伏可在一定程度上增加粘接面积,并保证硅橡胶在其表面完全铺展。钨钢钻打磨极易在椅旁操作,技术要求低,较其他处理方法简便快捷且粘接强度可靠,值得临床推广。

[参考文献]

- [1] Garcia LT, Jones JD. Soft liners[J]. Dent Clin North Am, 2004, 48(3):709-720.
- [2] Murata H, Hamada T, Sadamori S. Relationship between viscoelastic properties of soft denture liners and clinical efficacy[J]. Jap Dent Sci Revi, 2008, 44(3):128-132.
- [3] 张林, 石连水, 章福保. 硅橡胶外衬即刻阻塞器在单侧上颌骨缺损修复中的应用[J]. 实用口腔医学杂志, 2011, 27(6):860-861.
- [4] Kulak-Ozkan Y, Sertgoz A, Gedik H, et al. Effect of thermocycling on tensile bond strength of six silicone-based, resilient denture liners[J]. J Prosthet Dent, 2003, 89(3):303-310.
- [5] McCabe JF, Carrick TE, Kamohara H, et al. Adhesive bond strength and compliance for denture soft lining materials[J]. Biomaterials, 2002, 23(5):1347-1352.
- [6] Mutluay MM, Ruyter IE. Evaluation of bond strength of soft relining materials to denture base polymers[J]. Dent Mater, 2007, 23(11):1373-1381.
- [7] Al-Athel MS, Jagger RG, Jerolimov V, et al. Bone strength of resilient lining materials to various denture base resins[J]. Int J Prosthodont, 1996, 9(2):167-170.
- [8] 国家技术监督局. GB/T 13936-92硫化橡胶与金属粘接拉伸剪切强度测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [9] Kawano F, Dootz ER, Koran A 3rd, et al. Comparison of bond strength of six soft denture liners to denture base resin [J]. J Prosthet Dent, 1992, 68(2):368-371.
- [10] 李凤兰, 马兰, 石勇, 等. 树脂表面粗糙度对丙烯酸树脂与硅橡胶粘接强度的影响[J]. 中华口腔医学杂志, 2009, 44(9):558-561.
- [11] 张林. 硅橡胶在颌骨缺损中的应用及软衬硅橡胶与树脂粘接强度的实验研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2011.
- [12] Silver JH, Hergenrother RW, Lin JC, et al. Surface and blood-contacting properties of alkylsiloxane monolayers supported on silicone rubber[J]. J Biomed Mater Res, 1995, 29(4):535-548.

(本文编辑 李彩)