

[文章编号] 1000-1182(2007)06-0525-04

·基础研究·

纳米金刚石改性核树脂的机械及固化性能

顾晓宇¹, 胡晓刚², 彭东¹, 王新知¹

(1.北京大学口腔医院 修复科; 2.北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

[摘要] 目的 以纳米金刚石(UFD)为填料加入到自行合成的光固化核树脂中,测试核树脂的性能变化。方法 将不同含量的钡玻璃粉填料和UFD加入到树脂基质中制得6组光固化核树脂,分别测试它们的挠曲强度、维氏显微硬度和光固化深度,使用单因素方差分析法对挠曲强度、维氏显微硬度值的测量结果进行统计学分析。结果 仅加质量分数为0.2%硅烷化处理的UFD即可使钡玻璃含量分别为60%和70%的两种光固化核树脂的挠曲强度分别提高34%和21%,而维氏显微硬度分别增加23%和30%;同时核树脂的固化深度均超过2 mm,符合相应的国际标准要求。但是UFD会对核树脂的颜色产生一定影响。结论 微量UFD的加入能显著改善树脂的机械性能,同时又不影响材料的固化性能,但是对树脂颜色的影响需进一步改善。

[关键词] 纳米金刚石; 核树脂; 挠曲强度; 维氏显微硬度; 固化深度

[中图分类号] R783.1 [文献标识码] A

Research of changes in the mechanical properties and curability of composite core materials modified with ultrafine diamond GU Xiao-yu¹, HU Xiao-gang², PENG Dong¹, WANG Xin-zhi¹. (1. Dept. of Prosthodontics, Hospital of Stomatology, Peking University, Beijing 100081, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

[Abstract] Objective As a new kind of reinforcing filler, ultrafine diamond(UFD) is added into photocurable composite core materials. The properties of the materials are then measured to see if there is any improvement. Methods Different content of barium glass and UFD were added into resin matrix to fabricate six groups of photocurable composite core materials. For each group of the materials, the flexural strength, Vicker's micro-hardness and depth of cure were measured. Data of the flexural strength and Vicker's micro-hardness was then collected and analyzed by One-Way ANOVA. Results For the two kinds of composites with barium glass of 60% and 70%, only a small quantity of modified UFD with 0.2% weight percentage could improve the flexural strength of the composites by 34% and 21% respectively, the microhardness was improved by 23% and 30% respectively. The depth of cure of the composite core materials were more than 2 mm, which had reached the demand of the corresponding ISO criteria. The addition of UFD could make the composite core materials darker and grayer. Conclusion Micro-quantity of UFD can improve the mechanical properties of composite resins notably, and it will not affect the curability of the materials, but the defect in the color need to be reformed.

[Key words] ultrafine diamond; resin composite core material; flexural strength; Vicker's micro-hardness; depth of cure

随着牙齿残根残冠保存技术的改进,大量过去认为需要拔除的牙齿得以保存修复。在残冠残根的保留修复过程中,桩核的构建是一个十分重要的步骤。近年来,随着预成桩系统的开发和广泛应用,人们对核材料的选择也日益关注。目前临床上比较常用的核材料有银汞合金、玻璃离子和复合树脂

等。相对于其他两种材料,复合树脂显示出更为优异的综合性能(美观性、生物相容性、机械性能及操作便利性等)^[1]。但是传统的复合树脂存在着强度低、聚合收缩大、吸水值较高、热膨胀系数相对较大等缺点^[2]。

超微金刚石(ultrafine diamond, UFD)是平均粒径为纳米量级的微粉,也称纳米金刚石。UFD具备纳米颗粒比表面积大、表面活性中心多、表面反应活性高等特性,同时,它也具有金刚石的高硬度、高耐磨性、无毒无害、化学性质稳定等优点^[3]。本

[收稿日期] 2007-04-11; [修回日期] 2007-08-10

[作者简介] 顾晓宇(1981-),男,浙江人,博士

[通讯作者] 王新知, Tel: 010-62179977-2232

实验以不同比例的UFD作为填料之一加入自行合成的牙科光固化核树脂中，测试合成产物挠曲强度、维氏显微硬度及光固化深度的变化，研究UFD表面硅烷化处理与否对于核树脂机械强度的影响。

1 材料和方法

1.1 实验仪器

Elipar Freelight LED光固化机 3M- ESPE公司，美国)，DCS- 5000万能材料试验机、DataLETTY- 150显微硬度仪 日本岛津公司)，Quanta 200F型扫描电镜 FEI公司，荷兰)。

1.2 核树脂的制备

与北京理工大学材料科学与工程学院合作，自行合成光固化核树脂，其填料成分为钡玻璃粉 (BG) 和UFD，主要原料见表1。

表 1 合成光固化核树脂的成分

Tab 1 Components of the photocurable composite core materials

组分	原料	备注
树脂基质 填料	Bis- GMA 和TEGDMA	Aldrich公司，美国
	BG	北京大学口腔医学院材料研究室提供，平均粒径0.8 μm
	UFD	北京理工大学提供，粒径1~60 nm，90%以上颗粒分布在1~18 nm
偶联剂	KH- 570	南京康普顿曙光有机硅化工有限公司，批号：D- 141064

注： 为双酚A- 甲基丙烯酸缩水甘油酯，黏稠树脂； 为二甲基丙烯酸三甘醇酯，树脂稀释剂

实验中的BG填料用0.5%的KH- 570硅烷偶联剂进行表面处理，而UFD则分为经过0.25%的KH- 570硅烷偶联剂表面处理组和未经表面处理组。填料用真空螺旋搅拌的方法与树脂基质均匀混合，根据加入两种填料的质量分数以及加入UFD的组类而制得两个系列6种光固化核树脂 表2)。

表 2 6种光固化核树脂的组成

Tab 2 Composing of the six kinds of composite core materials

树脂系列	树脂编号	树脂基体 质量分数 (%)	BG填料质量 分数 (%)	UFD质量 分数 (%)
A	A- 0	40	60	0
	A- n	40	59.8	0.2 n- UFD)
	A- m	40	59.8	0.2 m- UFD)
B	B- 0	30	70	0
	B- n	30	69.8	0.2 n- UFD)
	B- m	30	69.8	0.2 m- UFD)

注： n- UFD指未经表面处理的UFD； m- UFD指经过表面处理的UFD

1.3 方法

1.3.1 挠曲强度的测定 根据中华人民共和国医药行业标准YY1042- 2003《牙科学聚合物基充填、修复和黏固材料》采用ISO4049：2000进行修改，以下简称YY1042)^[4]的规定将制备的核树脂填入尺寸为(25±2) mm(× 2±0.1) mm(× 2±0.1) mm的标准试样的模具中，正反面分段光照，每次光照部分与前一次光照部分沿半径重叠，一次光照时间为20 s，使树脂充分固化。试样取出后，用400号砂纸打磨飞边，形成光滑的长柱体。然后用游标卡尺测量试样的尺寸。每种光固化核树脂制备5个试样，放入37 ℃水中浸泡24 h。在DCS- 5000万能材料试验机上用三点弯曲加载方式测试试样的挠曲强度。以1 mm/min的速度持续加载，直到试样断裂，记录最大载荷值，计算挠曲强度值，并保留试样的断端。用Quanta 200F型环境扫描电镜对树脂试样的断端进行断裂面扫描观察。

1.3.2 维氏显微硬度的测定 用聚四氟乙烯制备直径为6 mm、高为3 mm的模具，填入核树脂，正反面光照20 s充分固化，用1 000目的金刚石砂纸打磨试样的表面，形成光洁平面。每种核树脂均制备2个试样，放入37 ℃水中浸泡24 h。在DataLETTY- 150显微硬度仪上用100 g的载荷对试样表面加载15 s，然后用显微镜观察，读数。每种核树脂测试10个点，分布于2个试样的不同表面。

1.3.3 光固化深度的测定 根据YY1042^[4]的规定，用聚四氟乙烯制备直径为4 mm、高为6 mm的模具，填入制备的核树脂，注意排除气泡。对核树脂单面光照20 s，然后用塑料刮刀去除底部未固化的材料。用游标卡尺测试固化圆柱的高度，将测得值除以2，记为固化深度。每组树脂重复3次。

1.4 统计学分析

用SPSS 11.5软件包对挠曲强度和维氏显微硬度测试结果进行统计学分析，使用方法包括单因素方差分析 (One- Way ANOVA)和组间多重比较及独立样本t检验。

2 结果

2.1 挠曲强度、维氏显微硬度和光固化深度的测试结果

对各组核树脂挠曲强度、维氏显微硬度及光固化深度的测量结果见表3。对于挠曲强度的测量值，A- m组、B- m组分别提高了34%和21%。经单因素方差分析及组间多重比较，A- 0组与A- n组、A- 0组与A- m组均值差异有统计学意义 (P<0.05)，A- n组与A- m组均值差异无统计学意义 (P>0.05)。B- 0组

与B- m组、B- n组与B- m组均值差异有统计学意义 ($P<0.05$), B- 0组与B- n组均值差异无统计学意义 ($P>0.05$)。经独立样本t检验, A- 0与B- 0两组挠曲强度的均值差异有统计学意义 $P<0.05$)。

表 3 6组光固化核树脂挠曲强度、维氏显微硬度及光固化深度的测量值 $\bar{x} \pm s$

Tab 3 Results of the flexural strength, Vicker s micro- hardness and depth of cure of the six groups of composite core materials ($\bar{x} \pm s$)

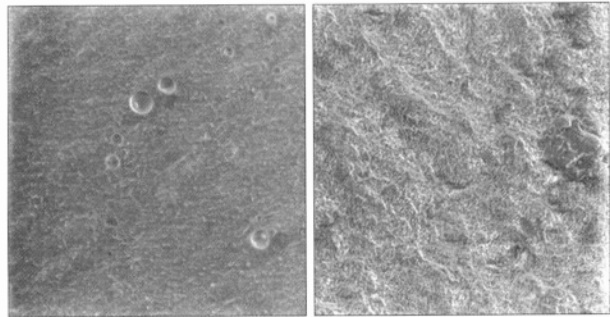
树脂系列	树脂编号	挠曲强度 (MPa)	维氏显微硬度 (HV100 g/15 s)	光固化深度 (mm)
A	A- 0	61 \pm 2	27.42 \pm 2.62	>3
	A- n	79 \pm 4	31.98 \pm 2.74	2.1
	A- m	82 \pm 4	33.76 \pm 2.24	2.2
B	B- 0	89 \pm 9	46.76 \pm 6.09	2.6
	B- n	84 \pm 12	54.67 \pm 4.88	2.2
	B- m	108 \pm 11	60.86 \pm 3.65	2.2

对于维氏显微硬度测量值, A- m组、B- m组分别提高了23%和30%。经单因素方差分析及组间多重比较, A- 0组与A- n组、A- 0组与A- m组均值差异有统计学意义 $P<0.05$), A- n组与A- m组均值差异无统计学意义 $P>0.05$)。B- 0组与B- m组、B- n组与B- m组、B- 0组与B- n组均值差异均有统计学意义 ($P<0.05$)。经独立样本t检验, A- 0与B- 0两组维氏显微硬度的均值差异有统计学意义 $P<0.05$)。

本实验中所用的Elipar Freelight LED光固化灯推荐照射时间为20 s。在20 s照射后, 所有的试样固化深度均超过了2 mm, 因而认为6组光固化核树脂均达到了YY1042和ISO4049规定的标准^[4]。

2.2 扫描电镜检测结果

在扫描电镜下观察核树脂挠曲强度测试试样的断裂面, 发现A- 0和A- m组试样的断裂面存在典型的差异, A- 0组核树脂未添加UFD, 其断裂面较为光滑; 而含有表面处理UFD的A- m组树脂断面显得粗糙不平, 出现了多重银纹 图1)。



左: A-0组; 右: A-m组

图 1 A- 0组和A- m组试样断裂面的扫描电镜观察结果 扫描电镜 $\times 1\,600$

Fig 1 Fracture surfaces of group A- 0 and A- m taken by SEM SEM $\times 1\,600$

3 讨论

3.1 核树脂中UFD加入量的选择

通过精细控制纳米材料在高聚物中的分散与复合, 能够在树脂较弱的微区内起补强、填充、增强界面作用力、减少自由体积的作用。仅以很少的无机粒子含量, 就能在一个相当大的范围内有效地改善复合材料的综合性能, 不仅起到增强、增韧作用, 而且不影响材料的加工性能^[9]。在预实验中发现, 为了不对核树脂的颜色和固化性能产生过大的影响, UFD的加入量不可超过0.5%; 在预实验中通过对比不同组UFD的加入量, 发现UFD加入量为0.2%时可以对核树脂产生较好的增强、增韧效果。

3.2 钡玻璃粉填料的含量对核树脂性能的影响

作为主要填料的钡玻璃粉, 其含量直接影响核树脂的机械性能。经过统计学分析, A- 0组与B- 0组两种树脂在挠曲强度和维氏显微硬度上差异有统计学意义 $P<0.05$)。

3.3 UFD加入对核树脂挠曲强度的影响

牙科复合树脂是一种脆性材料, 挠曲强度是其重要的机械性能之一。较高的挠曲强度可以最大限度地避免材料在承受功能负荷时产生裂纹, 而且抵抗表面缺陷和腐蚀的能力也更强^[9]。近年来, 有学者提出采用样本形状和大小更接近临床情况的双轴弯曲强度实验方法代替ISO标准的三点弯曲实验来测量挠曲强度值, 使测试结果更为可靠^[7]。但Chung等^[9]研究发现用这两种方法得出的结果基本一致, 而且双轴弯曲强度实验的可重复性非常低。因此, 在本实验中仍然采用三点弯曲的方法测量挠曲强度。

本实验的测试结果表明, 6组试样的挠曲强度均达到了YY1042和ISO4049标准规定的50 MPa的挠曲强度极限值^[4]。其中挠曲强度最低的A- 0组均值为 (61 \pm 2) MPa, 挠曲强度最高的B- m组均值达到了 (108 \pm 11) MPa。加入表面硅烷化处理的UFD能显著提高核树脂的挠曲强度, 起到很好的增韧作用。对于BG填料含量为60%和70%的两类树脂, 仅添加质量分数为0.2%的m- UFD即可使其挠曲强度的均值分别提高约34%和21%。未表面硅烷化处理的UFD对核树脂挠曲强度值的提高效果不如m- UFD显著, 甚至B- n组的挠曲强度均值较B- 0组略有下降。其原因可能是n- UFD与树脂基质难以形成牢固的化学结合, 并且随着BG填料的增加, n- UFD在基质中很难均匀分散, 造成局部的团聚, 故而在树脂中形成很多的薄弱环节, 最终影响树脂强度。用硅烷偶联剂进行表面处理有利于UFD在树脂基质中的分散, 并与基

质结合得更加紧密,使应力能够从塑性的聚合物转移到刚性的无机填料,从而提高树脂的挠曲强度^[9]。

通过扫描电镜对试样断裂面进行检测,发现A-0组树脂的断裂面较为光滑,而A-m组树脂断面显得粗糙不平,出现了多重银纹。这说明m-UFD的加入使得树脂基质与无机填料的整体接触面积加大,基质与填料能够更紧密地结合在一起。在受到断裂载荷时,基质与填料之间会出现“拉丝”现象,能够吸收更多的能量,因此表现出较高的挠曲强度。

3.4 UFD加入对核树脂维氏显微硬度的影响

硬度值的大小取决于材料的性质、成分和显微组织。它不是一个单纯而确定的物理量,而是反映材料的弹性、塑性、强度和韧性等一系列的综合性能。测量方法和条件不符合统一标准就不能反映真实硬度^[10]。

维氏显微硬度测试的实验结果及统计学分析表明,加入质量分数为0.2%的m-UFD或n-UFD均可以显著提高树脂的硬度,其中A-m组较A-0组均值提高约23%,A-n组较A-0组均值提高约17%;B-m组较B-0组均值提高约30%;B-n组较B-0组均值提高约17%。同时发现,UFD的硅烷化处理与否对树脂维氏显微硬度值的提高效果差异较小,其差异的一部分可能是由于n-UFD在树脂基质中的分散效果不如m-UFD所造成的。因此可以认为UFD对树脂维氏显微硬度的提高作用主要是由于其本身的高硬度性能。当仪器的探头压入含有UFD的树脂表面时,接触到含有高硬度UFD的树脂基质,限制了它的压入深度,因此表现出较高的硬度值。

3.5 UFD加入对核树脂光固化深度的影响

光固化复合树脂的固化深度是其基本性能之一,树脂颜色可以影响入射光在其中的穿透能力,从而影响深层材料的固化程度。本实验中所用的Elipar Freelight LED光固化灯推荐照射时间为20 s。在20 s照射后,所有的试样固化深度均超过了2 mm,因而认为6组光固化核树脂均达到了YY1042和ISO4049规定的标准^[4]。从结果上看,UFD加入后核树脂的固化深度有减小趋势。

通过激光Raman散射光谱研究,估计UFD中约含有质量分数为1%的石墨^[3],这是造成UFD颜色偏灰、偏暗的原因之一。因此在实验中将UFD加入核树脂后会使颜色在一定程度上变暗、变灰,对树脂的光固化深度也有一定的影响。为减小UFD对树脂颜色的影响,一方面应该尽量减少UFD产品中的石墨含量,提高纳米金刚石的纯度,改善其本身颜色

的缺陷;另一方面应该选择合适的UFD加入量,使之既能加强树脂的机械性能,又不至于对树脂的固化性能和美观性造成过大的影响。另外,可以在核树脂中引入外源性的调色剂,如钛白、铬黄等,这也是解决纳米金刚石改性核树脂颜色和美观问题的出路之一。

[参考文献]

- [1] Manning KE, Yu DC, Yu HC, et al. Factors to consider for predictable post and core build-ups of endodontically treated teeth. Part 1: Basic theoretical concepts[J]. J Can Dent Assoc, 1995, 61(8): 685-695.
- [2] Sen D, Akgünç G. Shear bond strengths of two composite core materials after using all-in-one and single-bottle dentin adhesives[J]. J Prosthodont, 2005, 14(2): 97-103.
- [3] 恽寿榕, 黄风雷, 马峰, 等. 超微金刚石——二十一世纪新材料[J]. 世界科技研究与发展, 2000, 22(1): 39-46.
YUN Shou-rong, HUANG Feng-lei, MA Feng, et al. Ultrafine diamond—21st century's new material[J]. World Sci-Tech R D, 2000, 22(1): 39-46.
- [4] YY 1042-2003. 牙科学聚合物基充填、修复和黏固材料[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
YY 1042-2003. Dentistry polymer-based filling, restorative and luting materials[S]. Beijing: Standards Press of China, 2004.
- [5] 钟玉修, 倪龙兴, 吴道澄, 等. 纳米金刚石填料对复合树脂显微硬度、抗压强度的影响[J]. 牙体牙髓牙周病学杂志, 2003, 13(6): 331-332.
ZHONG Yu-xiu, NI Long-xing, WU Dao-cheng, et al. Effects of nano-diamond contained filler on the compressive strength and microhardness of composite resin[J]. Chin J Conserv Dent, 2003, 16(6): 331-332.
- [6] Combe EC, Shaglouf AM, Watts DC, et al. Mechanical properties of direct core build-up materials[J]. Dent mater, 1999, 15(3): 158-165.
- [7] Palin WM, Fleming GJ, Burke FJ, et al. The reliability in flexural strength testing of a novel dental composite[J]. J Dent, 2003, 31(8): 549-557.
- [8] Chung SM, Yap AU, Chandra SP, et al. Flexural strength of dental composite restoratives: Comparison of biaxial and three-point bending test[J]. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2004, 71(2): 278-283.
- [9] Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite[J]. Dent Mater, 2003, 19(4): 327-333.
- [10] 郭雪颖, 孙皎. 不同树脂牙硬度的测试比较[J]. 口腔材料器械杂志, 2005, 14(3): 117-119.
WU Xue-ying, SUN Jiao. Comparison of the hardness of different resin teeth[J]. Chin J Dent Materials Devices, 2005, 14(3): 117-119.

(本文编辑 王 晴)