

[文章编号] 1000-1182(2011)06-0592-04

# 碳离子注入对义齿基托树脂表面性能改进的实验研究

吴峻岭 李琦 朱婷 郭岩

(山东大学口腔医院 口腔修复科, 山东省口腔生物医学重点实验室, 济南 250012)

[摘要] 目的 研究碳离子注入对义齿基托树脂表面性能的影响。方法 制备20个热固化型义齿基托树脂试件, 并随机分成实验组(进行碳离子注入)和对照组(不做任何处理), 每组10个试件。分别进行纳米硬度、润湿性和耐磨性的检测, 实验组和对照组任取1个试件进行表面化学结构的红外光谱分析。结果 实验组和对照组试件表面纳米硬度值、接触角、质量损失量间的差异有统计学意义( $P<0.01$ )。红外光谱分析显示实验组试件表面有羟基的生成。结论 碳离子注入有明显改善义齿基托树脂相关性能的作用。

[关键词] 离子注入; 基托树脂; 纳米硬度; 耐磨性; 润湿性

[中图分类号] R 783.2 [文献标志码] A [doi] 10.3969/j.issn.1000-1182.2011.06.008

**Effect of carbon ion implantation on the surface properties of denture base resins** Wu Junling, Li Qi, Zhu Ting, Guo Yan. (Dept. of Prosthodontics, College of Stomatology, Shandong University, Shandong Provincial Key Laboratory of Oral Biomedicine, Jinan 250012, China)

[Abstract] **Objective** To investigate the effect of carbon ion implantation on the surface properties of denture base resins. **Methods** Twenty heat-curing denture base resins specimens were made in this study. All the specimens were equally divided into two groups randomly with each group ten specimens. One was experimental group for carbon ion implantation and the other was control group without any treatment. The nano-hardness, wettability and wearability of all the specimens were tested. Then one specimen chosen from each group was used for infrared spectrum analysis. **Results** There was statistical difference in nano-hardness, contact angle and quality loss between experimental group and control group( $P<0.01$ ). New hydroxyl was formed in the surface of experimental group specimen from infrared spectrum analysis. **Conclusion** Carbon ion implantation has a positive effect in improving the surface properties of denture base resins.

[Key words] ion implantation; denture base resins; nano-hardness; wearability; wettability

聚甲基丙烯酸甲酯义齿基托材料因具有金属基托所不能比拟的仿真美学效果、适应范围广以及易于加工成型等诸多优越性, 故而在临床上应用普遍, 各种类型的活动义齿修复体、活动矫治器等都离不开义齿基托树脂。但由于其硬度不大, 耐磨性不足, 会出现义齿磨损快、容易折裂; 并且其常呈现表面惰性、润湿性不佳, 不利于唾液在其表面的吸附与扩展, 影响到患者戴用后的舒适度甚至是义齿的固位等, 这对基托树脂材料功能的行使产生了影响<sup>[1]</sup>。因此, 如何提高基托树脂材料的物理机械性能, 改

善修复效果, 一直是大家研究的重要课题<sup>[2]</sup>。

离子注入技术(ion implantation technique)就是将工件放在离子注入机的真空靶室中, 在一定的电压下, 把所需元素离子注入到工件表面, 形成一层在组织和结构上都不同于底材的注入层, 从而引起材料表层成分和结构的改变, 进而改善材料的性能。离子注入技术特点鲜明, 性能优越, 在工科领域已经被逐渐应用到金属、陶瓷及高分子材料等表面性能改进的研究中, 用以提高材料的表面耐蚀性、硬度、耐磨性以及生物学性能等, 且效果明显<sup>[3]</sup>, 也偶见用该技术来处理牙用光固化复合树脂, 提高其表面机械性能的探索<sup>[4]</sup>, 但迄今为止, 尚未见用离子注入技术来改性牙用基托树脂材料的报道。

本研究的目的是从基托树脂材料的表面性能改进出发, 将离子注入技术这一新工艺应用到口腔

[收稿日期] 2011-02-25; [修回日期] 2011-09-15

[基金项目] 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目(BS2010-YY020); 山东大学自主创新基金自由探索资助项目(2010TS079)

[作者简介] 吴峻岭(1977—), 男, 山东人, 副主任医师, 博士

[通讯作者] 吴峻岭, Tel: 0531-88382853

修复学领域中来。本课题选用基托树脂材料中最具代表性的热固化型义齿基托树脂作为实验对象,在探索适当离子注入工艺参数的基础上,进行碳元素离子的表面注入,研究其对基托树脂相关性能,包括对表面硬度、耐磨性和润湿性的影响,并探讨机理,为该技术在口腔修复领域的应用进行初步探索。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料和设备

热固化型义齿基托树脂材料(上海齿科材料厂), FM2000型纳米多层膜沉积注入复合机(北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室自制), Nano Test Platform Two纳米硬度测量仪(MML公司,英国), MS-T3000型球盘式摩擦磨损仪(中国科学院兰州化学物理研究所), NEXUS-670型红外-拉曼光谱分析仪(Nicolet公司,美国), Tracker 2007型界面张力/流变仪(Teclis公司,法国), TG-328A型全自动光电分析天平(上海天平仪器厂)。

### 1.2 试件的制备

按照临床义齿基托的蜡型成型、充胶、热处理、打磨、抛光等程序,制备尺寸20 mm×20 mm×2 mm的热凝基托树脂片作为试件。在8倍放大镜下进行观察,排除表面有气泡、缺陷的试件,选择20个备用。

### 1.3 实验分组

20个试件随机分成2组,一组为实验组,进行表面碳离子注入;另一组为对照组,不做任何处理。

### 1.4 离子注入过程

离子注入过程在北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室完成。在前期预实验的基础上,总结和参考国内外最新相关研究进展,采用如下实验参数:注入离子为碳元素离子(由于基托树脂材料为聚甲基丙烯酸甲酯,化学元素为碳、氢、氧等,故选择碳离子注入不会改变其化学元素成分),注入电压为60 kV,注入束流为2 mA,注入机真空度为 $1 \times 10^{-3}$  Pa,注入剂量为 $1 \times 10^{17}$  粒子数 $\cdot \text{cm}^{-2}$ 。将实验组10个试件放入真空离子注入机样品室内,完成基托树脂表面的碳离子注入。

### 1.5 表面纳米硬度的检测

由于义齿树脂为塑性物质,加之注入层的厚度相对较薄,传统的硬度测量误差偏大,所以本研究选用精确的表面纳米硬度的检测。实验组和对照组任选一个试件进行表面纳米硬度的检测。将待测试件放到纳米硬度测量仪样品台上,设定压入最大载荷为1.0 mN,加载速率和卸载速率均为 $0.05 \text{ mN} \cdot \text{s}^{-1}$ 。根据系统生成的试件载荷-位移曲线,计算出在该载荷下试件的表面纳米硬度值。每个试件在其表面任

取9个点,然后以其均值作为该试件的表面纳米硬度值。

### 1.6 表面润湿性能的检测

采用液滴法测试接触角来反映材料的润湿性能(图1)。将试件平放到载物平台上,并使其在摄像窗口中显示最清楚的影像。以蒸馏水为参考液体,将液滴滴落在样品上(所有操作均由1人完成),稳定后进行拍照,并测量接触角的大小。实验组和对照组各测10个试件。

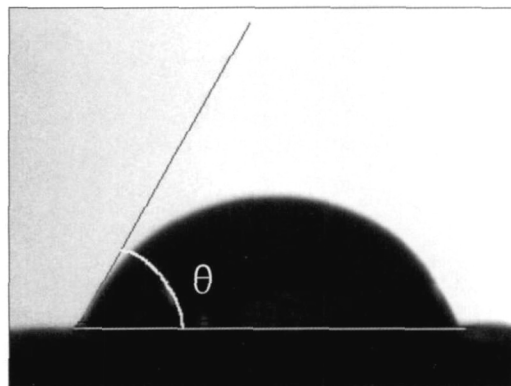


图1 液滴法测试接触角示意图

Fig 1 Schematic diagram of contact angle measurement by liquid droplet method

### 1.7 红外光谱分析

实验组和对照组任选1个试件进行表面红外光谱分析。测试时,将样品直接置于红外光谱分析仪ATR附件中,选择扫描次数32,分辨率 $8 \text{ cm}^{-1}$ ,描计出红外光谱分析图,并分析试件表面化学结构的改变。

### 1.8 耐磨性的检测

鉴于体外模拟口腔磨损环境很困难,而且本研究是对比改性效果的研究,所以选择以工科上常用的干滑动摩擦磨损实验来进行耐磨性的检测,并以树脂试件样品的质量损失量来代表耐磨性能。实验前后将所有待测试件超声清洗、吹干、称重,并精确至0.01 mg。将树脂试件置于球盘式摩擦磨损仪上,检测碳离子注入后树脂试件耐磨性的改变。在参考工科上高分子材料表面改性后摩擦磨损实验测试条件的基础上,同时结合本研究的实际情况,将本次测试条件设定为:法向载荷20 g,转盘转速 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,摩擦时间30 min。实验组和对照组各测10个试件。

### 1.9 统计学分析

采用SPSS 17.0软件对结果进行统计学处理,其中对表面纳米硬度进行完全随机设计的 $t$ 检验统计学分析,对表面润湿性和耐磨性进行 $t$ 检验统计学分析。

## 2 结果

### 2.1 表面纳米硬度

实验组和对照组表面纳米硬度值分别为 $(0.559 \pm$

0.025 3)、(0.495 8±0.049 3) GPa, 根据完全随机设计的 $t$ 检验分析( $t=3.44$ ,  $P<0.01$ ), 说明碳离子注入提高了基托树脂的表面硬度值。

## 2.2 表面润湿性

实验组和对照组的接触角分别为 $42.32^\circ\pm 3.89^\circ$ 、 $55.84^\circ\pm 4.20^\circ$ , 根据 $t$ 检验分析( $t=7.47$ ,  $P<0.01$ ), 结果表明: 实验组接触角减小, 说明碳离子注入提高

了基托树脂的表面润湿性。

## 2.3 红外光谱分析

由红外光谱分析图可见, 实验组试件在吸收波数 $3\ 500\sim 3\ 100\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了较宽的吸收峰, 此范围对应羟基的吸收峰(图2); 而对照组却没有, 说明树脂试件经过表面碳离子的注入后形成了新的亲水化学基团——羟基(图3)。

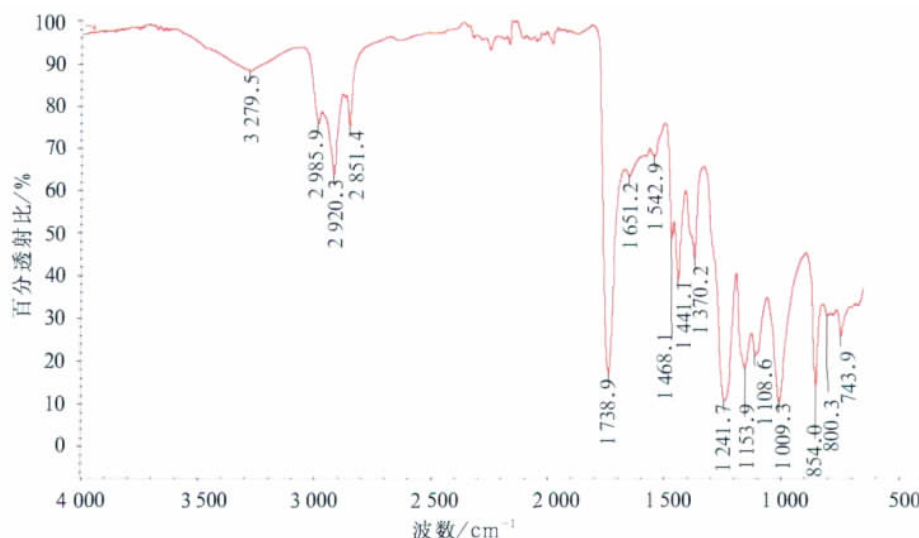


图2 实验组试件红外光谱分析图

Fig 2 Infrared spectrum analysis figure of experimental group

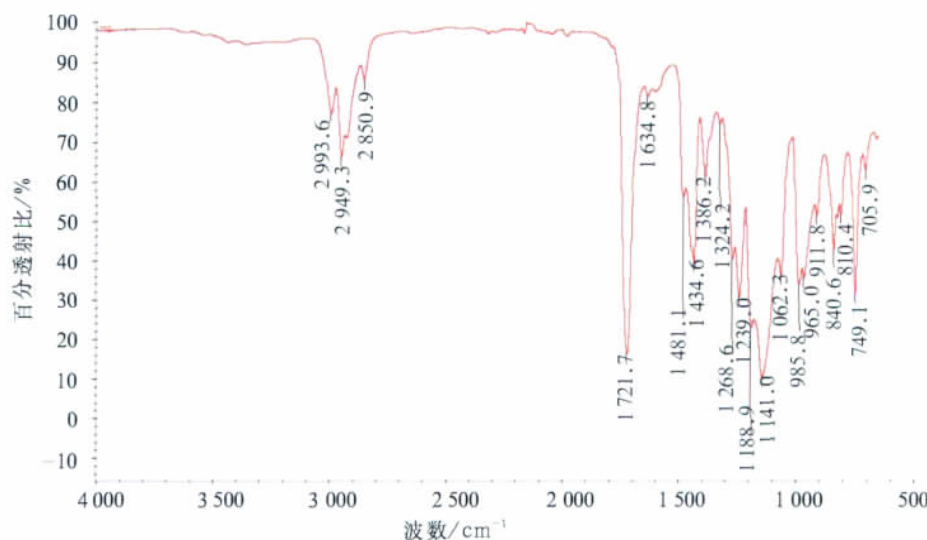


图3 对照组试件红外光谱分析图

Fig 3 Infrared spectrum analysis figure of control group

## 2.4 耐磨性

实验组和对照组质量损失量分别为 $(3.19\pm 0.67)$ 、 $(7.93\pm 1.20)$  mg, 根据 $t$ 检验分析( $t=10.95$ ,  $P<0.01$ ), 结果表明: 实验组的质量损失量小于对照组, 说明碳离子注入提高了基托树脂的表面耐磨性。

## 3 讨论

一般说来, 可以从2个方面着手来提高生物材料的各种性能。一方面从材料的本体着手, 另一方面

从材料的表面着手。但是, 由于与机体直接相接触的是生物材料的表面, 同时研究开发新型本体材料难度较大, 因此, 采用表面处理的方法对材料进行表面改性, 受到人们的高度重视。离子注入技术是近年来新兴的材料表面性能改进的方法之一。离子注入是将电离的原子经过电场加速后, 快速注入到固体材料表面, 引起材料表层成分和结构的改变, 导致原子环境和电子组态等微观状态的扰动, 从而改善材料表面性能。注入离子在基体中与基体原子相



混合,属于非包覆处理,所以不受材料固溶度的限制;离子注入后的材料表面不会像镀层或涂层那样出现剥落现象;离子注入一般在常温、真空条件下进行,被注入材料不会发生热变形,可保持原有的尺寸精度和表面粗糙度等。所以离子注入技术越来越受到大家的青睐,成为各类表面改性技术中最为成功有效的手段之一<sup>[5]</sup>。在工业及高科技领域,利用该技术对高分子聚合物材料如聚乙烯、聚碳酸丙烯酯等进行不同元素的离子注入,进而改进其表面性能的研究已经得到充分证实<sup>[6]</sup>。

义齿基托树脂作为口腔有机高分子材料中最常见的一种,在口腔医学领域的应用历史悠久,但是随着口腔修复学的发展,对义齿基托的各种性能提出了越来越高的要求。而许多高分子聚合物的结构、组成成分与口腔临床使用的高分子材料非常相似,所以将离子注入技术用以处理牙用义齿基托树脂成为了本研究的设想和探讨的问题。

探讨离子注入技术对基托树脂性能的影响,首先来分析离子注入对高分子材料改性的机理。一般来说,离子注入改性高分子材料是通过离子注入使材料的结晶、组分以及分子空间位置的变化来实现的。在离子注入过程中,离子能量传递给晶格,并促使高分子材料表面发生剧烈的结构变化,使得高分子材料链被打断成为活性自由基,自由基之间相互发生交联反应,生成三维网状交联结构,阻止分子链之间的滑移,从而引起高分子材料表面力学性能的变化,这是其表面性能得以改善的主要原因<sup>[7]</sup>。通常,牙科热凝基托树脂在聚合后仍然存在一定的未聚合的残余单体或低分子链,这会加速材料在口腔环境内的老化,降低材料的物理机械性能<sup>[8]</sup>。而基托树脂经过表面碳离子的注入后,高能的碳离子可有效引发树脂表面残余单体或低分子链的立体交联聚合,使得分子链间不容易滑移和剪切,抵抗变形能力增强,所以本研究测得的基托树脂试件表面注碳后,表面纳米硬度值和耐磨性明显提高( $P<0.01$ )。

润湿性是指液体在固体表面扩散的趋势,它是评价口腔生物材料性能的一个重要指标。润湿性能良好的树脂基托材料,有利于唾液在其表面的吸附与扩展,有助于树脂基托组织面与黏膜之间形成一层薄的唾液薄膜,这不但提高了患者的舒适度而且利于义齿的固位等。影响材料润湿性的因素很多,主要与材料的表面状态有关。Manso等<sup>[9]</sup>用 $\text{Ar}^+$ 和 $\text{He}^+$ 离子分别处理聚己酸内酯和聚乙二醇2种生物高分子材料后,显著提高了它们的表面润湿性,这主要与离子注入后形成了新的化学基团,改变了聚合物的表面化学结构有关。而在本研究中树脂试件经过碳离

子注入后,由红外光谱分析可见,在吸收波数 $3\,500\sim 3\,100\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了较宽的吸收峰,这是由于羟基的伸缩振动而致,也就是说碳离子注入后,树脂试件表面形成了羟基基团,由于羟基属于亲水基团,它使得树脂表面的分子链具有极性,所以导致材料表面接触角度变小,润湿性得到改善。另外,材料的表面能越高,材料的润湿性能就越好,而高能的碳离子注入到树脂内部,能量被吸收,使得试件获得高的表面能,从而提高了树脂的润湿性能。所以本研究测得的基托树脂试件表面注碳后,接触角减小,表面润湿性能明显得到提高( $P<0.01$ )。

离子注入技术作为工科的一种新兴技术,优点突出。用来处理高分子材料,能量作用集中,加工时间短,效率高;同时可以实现非接触式加工,试件变形小,对形状复杂的试件也容易实现操作。大量研究证实,离子注入在不改变材料基本性能的情况下,能使材料的许多性能发生显著变化,能够大大提高其使用寿命<sup>[10]</sup>。所以抛光处理后的义齿基托树脂,可以尝试进行相应的离子注入,既不影响其颜色等美学特性,又可满足临床的应用要求。

本研究选用了基托树脂材料中最具代表性的热固化型义齿基托树脂作为实验对象,初步探讨了碳离子注入对其相关性能的影响,并选择了表面硬度、耐磨性和润湿性这几个相对具有代表性的指标进行研究,结果表明:经碳离子注入后的树脂试件,其表面硬度、耐磨性和润湿性能得到显著提高,故可以初步作为临床应用的参考依据。另外,尚存在如何确定最佳的离子注入工艺参数、离子注入效果的时效性等问题,有待后续研究深入。

致谢:特别鸣谢北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室郭春刚老师在实验过程中给予的帮助。

## [参考文献]

- [1] 陈治清. 口腔材料学[M]. 4版. 北京:人民卫生出版社, 2008 54. Chen Zhiqing. Dental materials science[M]. 4th ed. Beijing: People's Medical Publishing House, 2008 54.
- [2] Tu MG, Liang WM, Wu TC, et al. Improving the mechanical properties of fiber-reinforced acrylic denture-base resin[J]. Materials Design, 2009, 30(7): 2468-2472.
- [3] Korugic-Karasz LS, Hoffmann EA. Polymer ion implantation: Present and future prospects[J]. Nonlinear Optics, Quantum Optics: Concepts Modern Optics, 2004, 32(1/3): 135-140.
- [4] Fuentes GG, Esparza J, Rodríguez RJ, et al. Effects of  $\text{He}^+$  ion implantation on surface properties of UV-cured Bis-GMA/TEGDMA bio-compatible resins[J]. Nuclear Instruments Methods Physics Re-

口腔癌颈部淋巴结转移率是决定颈部处理方式的重要参考指标,一般认为,20%的颈淋巴结转移率可作为是否预防性颈清的阈值<sup>[3-5]</sup>。文献<sup>[6-7]</sup>报道,早期口腔癌同期颈清阳性淋巴结检出率是12%~30%。连续切片及免疫组织化学技术由于可检出更多微转移灶而将颈淋巴阳性率提高至30%~54%<sup>[8]</sup>。本研究中,观察组切除原发灶后颈部未进行任何干预治疗,最终37.7%的病例出现颈部淋巴结转移。早期口腔癌颈淋巴结转移率超过了20%的阈值,似乎应考虑预防性颈清。但本文对生存率的研究同时表明,颈清组和观察组的生存率很接近,差异不大,这与一项前瞻性研究<sup>[9]</sup>的结论类似。另一项大样本研究<sup>[10]</sup>也认为,采用预防性颈清不能显著提高早期口腔癌患者的总体生存率,但可以提高颈部控制率。近期有研究<sup>[11]</sup>将是否颈清的阈值提高到了44.4%。

本研究进一步分析发现,观察组中T<sub>2</sub>分期病例多数在观察期间出现了颈淋巴结转移,高达75%,远大于T<sub>1</sub>分期的28.6%,提示不同分期的cN<sub>0</sub>病例颈部处理应区别对待,特别是对于T<sub>2</sub>病例有进一步探讨的价值。众所周知,肿瘤由T<sub>1</sub>发展到T<sub>2</sub>说明负瘤时间长,同时可能还存在肿瘤细胞生物行为差等因素,出现颈淋巴结转移的可能性增加,预后更差。恰当的治疗可以缩小预后的差距。本研究的生存分析证实,对于T<sub>1</sub>病例,采用预防性颈清或严密观察2种处理方式的生存率没有显著差别。对于T<sub>2</sub>病例,采用预防性颈清获得的生存率与T<sub>1</sub>期接近。而采用严密观察,T<sub>2a</sub>的生存率仍与预防性颈清接近,但T<sub>2b</sub>的生存率则明显下降,虽然这种差异在统计学上尚未达到显著性检验标准,但趋势很明显。

因此,对于cN<sub>0</sub>早期舌体鳞癌患者的颈部处理,笔者建议T<sub>1</sub>期可严密观察;小于3.0 cm的T<sub>2</sub>病例仍可采用严密观察,如果病理分化差可考虑预防性颈清;大于3.0 cm的T<sub>2</sub>病例应采用预防性颈清。

## [参考文献]

- [1] David L, Callender AS, Delpassand, RF, et al. Anderson Cancer Center practice guidelines for oral tongue cancer[EB/OL]. [2010-03-21]. <http://www.mdanderson.org>.
- [2] Persky MS, Lagmay VM. Treatment of the clinically negative neck in oral squamous cell carcinoma[J]. Laryngoscope, 1999, 109(7 Pt 1): 1160-1164.
- [3] Dünne AA, Folz BJ, Kuropkat C, et al. Extent of surgical intervention in case of N<sub>0</sub> neck in head and neck cancer patients: An analysis of data collection of 39 hospitals[J]. Eur Arch Otorhinolaryngol, 2004, 261(6): 295-303.
- [4] Werning JW, Heard D, Pagano C, et al. Elective management of the clinically negative neck by otolaryngologists in patients with oral tongue cancer[J]. Arch Otolaryngol Head Neck Surg, 2003, 129(1): 83-88.
- [5] Ross GL, Soutar DS, MacDonald DG, et al. Improved staging of cervical metastases in clinically node-negative patients with head and neck squamous cell carcinoma[J]. Ann Surg Oncol, 2004, 11(2): 213-218.
- [6] Sano D, Myers JN. Metastasis of squamous cell carcinoma of the oral tongue[J]. Cancer Metastasis Rev, 2007, 26(3/4): 645-662.
- [7] Givi B, Andersen PE. Rationale for modifying neck dissection[J]. J Surg Oncol, 2008, 97(8): 674-682.
- [8] Ferlito A, Rinaldo A, Devaney KO, et al. Detection of lymph node micrometastases in patients with squamous carcinoma of the head and neck[J]. Eur Arch Otorhinolaryngol, 2008, 265(10): 1147-1153.
- [9] Yuen AP, Ho CM, Chow TL, et al. Prospective randomized study of selective neck dissection versus observation for N<sub>0</sub> neck of early tongue carcinoma[J]. Head Neck, 2009, 31(6): 765-772.
- [10] Duvvuri U, Simental AA Jr, D'Angelo G, et al. Elective neck dissection and survival in patients with squamous cell carcinoma of the oral cavity and oropharynx[J]. Laryngoscope, 2004, 114(12): 2228-2234.
- [11] Okura M, Aikawa T, Sawai NY, et al. Decision analysis and treatment threshold in a management for the N<sub>0</sub> neck of the oral cavity carcinoma[J]. Oral Oncol, 2009, 45(10): 908-911.

(本文编辑 李彩)

(上接第595页)

search Section B: Beam Interactions Materials Atoms, 2011, 269(2): 111-116.

- [5] 陈放, 吴洪才. 离子注入对聚合物材料表面改性的研究与应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 50-53, 58.  
Chen Fang, Wu Hongcai. The research and application progress of ion implantation induced surface modification in polymer materials[J]. Polymer Materials Science Engineering, 2005, 21(3): 50-53, 58.
- [6] Zhang JZ, Kang JC, Hu P, et al. Surface modification of poly(propylene carbonate) by oxygen ion implantation[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(12): 5436-5441.
- [7] Jagielski J, Piatkowska A, Aubert P, et al. Ion implantation for surface modification of biomaterials[J]. Surface Coatings Techno-

logy, 2006, 200(22/23): 6355-6361.

- [8] Bettencourt AF, Neves CB, de Almeida MS, et al. Biodegradation of acrylic based resins: A review[J]. Dental Materials, 2010, 26(5): 171-180.
- [9] Manso M, Valsesia A, Lejeune M, et al. Tailoring surface properties of biomedical polymers by implantation of Ar and He ions[J]. Acta Biomater, 2005, 1(4): 431-440.
- [10] Jagielski J, Turos A, Bielinski D, et al. Ion-beam modified polymers for biomedical applications[J]. Nuclear Instruments Methods Physics Research Section B: Beam Interactions Materials Atoms, 2007, 261(1/2): 690-693.

(本文编辑 胡兴戎)