

三种颌面赈复硅橡胶耐臭氧老化性能的对比*☆

韩影¹, 赵银民², 逯宜¹, 邵龙泉³

Comparison of anti-ozone aging properties of three silicone rubbers for maxillofacial prosthesis

Han Ying¹, Zhao Yi-min², Lu Yi¹, Shao Long-quan³

Abstract

BACKGROUND: Exposed in air for long time, maxillofacial silicone prosthesis will be effected by many factors, such as light, heat and ozone. The effect of these factors will make the mechanical properties of prostheses be worse than before, which cause that silicone rubbers change color and become hard, crisp and sticky. The physical and mechanical properties gradually reduce, manifested as decreased strength and disappeared flexibility, eventually leading to loss of use value.

OBJECTIVE: To compare the mechanical properties of three silicone rubbers before and after ozone aging (ZY-1, SY-1, A-2186), and to evaluate the anti-ozone aging properties of ZY-1 silicone elastomer.

METHODS: The mechanical properties of three silicone rubbers were tested before and after ozone aging in accordance with GB/T 7762-1987 "Vulcanized rubber static tensile method of anti-ozone aging test". Statistical analyses were done using a two-way analysis of variance.

RESULTS AND CONCLUSION: After ozone aging, the tensile strength, the elongation at break and tear resistance of three silicone rubbers reduced, while the hardness and permanent deformation rate increased. The percentages of elongation at break and tear resistance, as well as shore A hardness, of ZY-1 were significantly lower than that of SY-1 ($P < 0.05$), and similar to that of A-2186 ($P > 0.05$). ZY-1 addition-type silicone rubbers can maintain good flexibility and hardness, have reasonable anti-ozone aging properties.

Han Y, Zhao YM, Lu Y, Shao LQ. Comparison of anti-ozone aging properties of three silicone rubbers for maxillofacial prosthesis. Zhongguo Zuzhi Gongcheng Yanjiu yu Linchuang Kangfu. 2010;14(51):9617-9620.
[http://www.crter.cn http://en.zglckf.com]

摘要

背景: 颌面部硅橡胶赈复体长期暴露于空气中, 受到光、热、臭氧等外部因素的影响, 会发生物理或化学变化, 导致硅橡胶变色、发黏、变硬、变脆, 物理机械性能逐步下降, 表现为强度降低、弹性消失, 最终导致失去使用价值。

目的: 对比ZY-1、SY-1及A-2186三种赈复硅橡胶臭氧老化前后的机械性能, 评价ZY-1硅橡胶的耐臭氧老化性能。

方法: 按照GB/T 7762-1987《硫化橡胶耐臭氧老化试验静态拉伸试验法》中的规定, 分别对3种硅橡胶材料老化前后的机械性能进行测定, 并对结果进行统计学分析。

结果与结论: 经过臭氧老化后, ZY-1、A-2186及SY-1赈复硅橡胶拉伸强度、扯断伸长率以及撕裂强度均下降, 而硬度和永久变形率升高; ZY-1赈复硅橡胶扯断伸长率、撕裂强度的老化百分变化率以及邵氏硬度明显小于SY-1赈复硅橡胶($P < 0.05$), 与A-2186赈复硅橡胶接近($P > 0.05$)。说明ZY-1赈复硅橡胶在臭氧老化作用下, 可保持良好的弹性和硬度, 具有良好的耐臭氧老化能力。

关键词: 硅橡胶; ZY-1赈复硅橡胶; 臭氧老化; 机械性能; 生物材料

doi:10.3969/j.issn.1673-8225.2010.51.026

韩影, 赵银民, 逯宜, 邵龙泉. 三种颌面赈复硅橡胶耐臭氧老化性能的对比[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2010, 14(51):9617-9620. [http://www.crter.org http://cn.zglckf.com]

¹College of Stomatology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710004, Shaanxi Province, China; ²College of Stomatology, the Fourth Military Medical University of Chinese PLA, Xi'an 710032, Shaanxi Province, China; ³Department of Stomatology, Nanfang Hospital of Southern Medical University, Guangzhou 510515, Guangdong Province, China

Han Ying☆, Doctor, Attending physician, College of Stomatology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710004, Shaanxi Province, China
hanying@mail.xjtu.edu.cn

Correspondence to: Zhao Yi-min, Doctor, Professor, College of Stomatology, the Fourth Military Medical University of Chinese PLA, Xi'an 710032, Shaanxi Province, China

Supported by: the National Natural Science Foundation of China, No. 30471908*

Received: 2010-08-15
Accepted: 2010-09-20

0 引言

硅橡胶自1960年被首次应用于颌面赈复体后, 以其优异的理化性能、良好的生物相容性、仿真性和简便的操作性能, 现已被广泛应用于颌面赈复体。实际应用中, 由于受各种环境因素影响, 硅橡胶常发生理化性能的改变, 影响了赈复体的使用寿命。因此对赈复体硅橡胶材料的耐老化性能的评估具有重要意义^[1-5]。

Factor II公司的A-2186硅橡胶是国际上较先进的硅橡胶赈复材料之一, 其性能已接近理想数值^[3-6]。SY-1硅橡胶是解放军第四军医大学于1997年开发的一种缩合型赈复硅橡胶, 而ZY-1

硅橡胶是解放军第四军医大学于2007研制成功一种的加成型赈复硅橡胶, 具有优异的机械物理性能^[7-8]。本实验以A-2186和SY-1硅橡胶材料为对照, 通过在相同条件下测定ZY-1加成型硅橡胶臭氧老化前后的机械性能, 评价ZY-1硅橡胶的耐臭氧老化性能可否满足患者临床使用要求。

1 材料和方法

设计: 相互对照。

时间及地点: 于2007-03/06在解放军第四军医大学口腔医院材料实验室及西北橡胶工业制品研究所完成。

收稿日期: 2010-08-15
修回日期: 2010-09-20
(20100812013/GW
•Y)

测1次, 每个试样测3个点, 3点间距离均不少于10 mm。最终结果取中值。

臭氧老化实验结果以性能百分变化率表示:

$$P=[(A-O)/O] \times 100\%$$

式中: P 为性能百分变化率(%); A 为试样老化后的性能测定值; O 为试样老化前的性能测定值。硬度的变化用 $A-O$ 之差表示。

主要观察指标: 3种修复硅橡胶臭氧老化前后的机械性能。

统计学分析: 采用SPSS 10.0统计软件对实验结果进行方差分析, SNK- q 检验。

2 结果

3种修复硅橡胶臭氧老化前后的机械性能: 见表1, 2。

表1 三种硅橡胶臭氧老化前后机械性能变化(老化条件: 常温 $\times 10^{-6}O_3 \times 24$ h)
Table 1 Mechanical properties of three silicone rubbers before and after ozone aging (Aging condition: common temperature $\times 10^{-6}O_3 \times 24$ h) ($\bar{x} \pm s, n=10$)

Rubber type	Test state	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Permanent deformation rate (%)	Tear strength (kN/m)	Shore A hardness
ZY-1	Before	5.5 $\pm$ 0.5	671.0 $\pm$ 5.6	5.0 $\pm$ 0.3	17.5 $\pm$ 1.2	24.6 $\pm$ 0.5
	After	5.1 $\pm$ 0.9	618.0 $\pm$ 8.7	5.4 $\pm$ 0.9	16.2 $\pm$ 2.9	25.9 $\pm$ 1.9
A-2186	Before	5.6 $\pm$ 1.1	650.0 $\pm$ 6.3	4.2 $\pm$ 0.7	15.6 $\pm$ 0.9	25.0 $\pm$ 2.1
	After	5.1 $\pm$ 0.8	598.0 $\pm$ 7.4	4.6 $\pm$ 0.9	14.2 $\pm$ 2.0	26.3 $\pm$ 1.5
SY-1	Before	4.1 $\pm$ 0.4	580.0 $\pm$ 9.5	6.0 $\pm$ 0.5	10.3 $\pm$ 1.1	24.2 $\pm$ 1.6
	After	3.7 $\pm$ 0.6	505.0 $\pm$ 7.2	6.6 $\pm$ 0.7	9.1 $\pm$ 0.7	26.8 $\pm$ 0.9

表2 三种硅橡胶臭氧老化性能百分变化率(常温 $\times 10^{-6}O_3 \times 24$ h)
Table 2 The ozone aging percentage of three silicone rubbers (Aging condition: common temperature $\times 10^{-6}O_3 \times 24$ h)

Rubber type	Tensile strength (%)	Elongation at break (%)	Permanent deformation rate (%)	Tear strength (%)	Shore A hardness
ZY-1	-7.3	-7.9 ^a	8.0	-7.4 ^a	1.3 ^a
A-2186	-8.9	-8.0	9.5	-9.0	1.3
SY-1	-9.8	-12.9	10.0	-11.7	2.6

^a $P < 0.05$, vs. SY-1

由表1, 2可见, 3种硅橡胶在经过臭氧老化后, ZY-1、A-2186及SY-1修复硅橡胶拉伸强度、扯断伸长率以及撕裂强度均下降, 而硬度和永久变形率升高, ZY-1修复硅橡胶各项机械性能的百分变化率与A-2186修复硅橡胶

比较差异无显著性意义($P > 0.05$), 而ZY-1修复硅橡胶扯断伸长率、撕裂强度的老化百分变化率以及邵氏硬度却明显小于SY-1修复硅橡胶($P < 0.05$)。

3 讨论

扯断强度和扯断伸长率分别是指硅橡胶试样在夹持器中心被拉伸至扯断时的负荷和伸长比率。撕裂强度代表每单位厚度的试样产生单位裂口所需的撕裂能, 可以保证修复体的薄弱边缘也具有很好的抗撕裂应力性能。而硬度则表示硅橡胶的软硬程度, 体现了修复体模拟颌面部软组织的程度^[12-13]。

臭氧是强氧化剂, 氧化作用大于氧。臭氧通过与硅橡胶中的双键直接发生反应, 生成臭氧化物, 而后分解, 使橡胶分子断裂, 表面出现裂口^[14-16]。臭氧老化后, 硅橡胶扯断强度、扯断伸长率和撕裂强度均呈现下降的趋势, 永久变形率呈现逐渐增大的趋势, 表明硅橡胶在臭氧老化过程中, 随着分子键的断裂, 结构发生变化, 其性能也发生相应的变化, 其弹性体性能部分丧失。

臭氧老化的实验结果是通过测定硅橡胶老化前后的机械性能, 根据老化前后机械性能变化系数或保持率来判断橡胶耐老化性的优劣, 作为评价硅橡胶耐臭氧老化能力的客观指标。臭氧老化百分变化率是表示硅橡胶耐老化性能的重要指标, 其绝对值的大小能够较好地反映硅橡胶的耐老化性能, 绝对值越小, 说明老化后性能改变越小, 耐老化能力越好^[17-20]。从表2可以看出, ZY-1硅橡胶的各项性能的老化百分变化率与A-2186硅橡胶进行比较差异无显著性意义($P > 0.05$), 而ZY-1修复硅橡胶扯断伸长率、撕裂强度的老化百分变化率以及邵氏硬度却明显小于SY-1修复硅橡胶($P < 0.05$), 由此可以认为ZY-1硅橡胶在臭氧老化作用下, 机械性能改变较小, 其抗臭氧老化能力与A-2186硅橡胶相似并明显优于SY-1硅橡胶。说明ZY-1修复硅橡胶在臭氧老化作用下, 材料仍然保持良好的弹性和硬度, 具有良好的耐臭氧老化能力, 符合颌面修复材料的性能要求。

4 参考文献

- [1] Dootz ER, Koran A 3rd, Craig RG. Physical properties of three maxillofacial materials as a function of accelerated aging. J Prosthet Dent. 1994; 71(4): 379-383.
- [2] Dootz ER, Koran A, Craig RG. Physical property comparison of soft denture lining materials as a function of accelerated aging. J Prosthet Dent. 1993; 69(1): 114-119.
- [3] Hahnel S, Henrich A, Bürger R, et al. Investigation of mechanical properties of modern dental composites after artificial aging for one year. Oper Dent. 2010; 35(4): 412-419.
- [4] Andres CJ, Haug SP, Brown DT, et al. Effects of environmental factors on maxillofacial elastomers: Part. Report of survey. J Prosthet Dent. 1992; 68(3): 519-522.
- [5] Kouyoumdjian J, Chalian VA, Moore BK. A comparison of the physical properties of a room temperature Vulcanizing silicone modified and un-modified. J Prosthet Dent. 1985; 53: 388.
- [6] Polyzois GL, Hensten-Pettersen A, Kullmann A. An assessment of the physical properties and biocompatibility of three silicone elastomer. J Prosthet Dent. 1994; 71(5): 500-504.

- [7] Han Y, Zhao YM, Lu Y, Linchuang Kouqiang Yixue Zazhi. 2009;25(1):8-10.
韩影, 赵敏民, 逯宜. 三种颌面修复硅橡胶吸水率、溶解率的对比测定[J]. 临床口腔医学杂志, 2009;25(1):8-10.
- [8] Han Y, Zhao YM, Shao LQ. Evaluation of mechanical properties of ZY-1 maxillofacial prosthetic materials. Meizhong Yixue. 2007; 4(1):30-33.
- [9] 国家标准局. 中华人民共和国国家标准, GB / T 529-1999, 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)
- [10] Mancuso DN, Goiato MC, Santos DM. Color stability after accelerated aging of two silicone pigmented or not for use in facial prosthesis. Braz Oral Res. 2009;23(2):144-148.
- [11] Lewis DH, Castleberry DJ. An assessment of recent advances in maxillofacial prosthetic materials. J Prosthet Dent. 1980; 43: 426-432.
- [12] Kiat-Amnuay S, Mekayarajananonth T, Powers JM, et al. Interactions of pigments and opacifiers on color stability Of MDX4-4210/Type A maxillofacial elastomer subjected to artificial aging. Part I: Interaction of oil pigments and 10% dry earth opacifiers. J Prosthet Dent. 2006;95(3):249-257.
- [13] Eleni PN, Krokida MK, Polyzois GL. The effect of artificial accelerated weathering on the mechanical properties of maxillofacial polymers PDMs and CPE. Biomed Mater. 2009;4(3):035001
- [14] Bal BT, Yilmaz H, Aydin C, et al. In vitro cytotoxicity of maxillofacial silicone elastomer: effect of accelerated aging. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2009;89(1):122-126.
- [15] dos Santo DM, Goiato MC, Sinhoret MA, et al. Color stability of polymers for facial prosthesis. J Craniofac Surg. 2010;21(1):54-58.
- [16] Tran NH, Scarbecz M, Gary JJ. In vitro evaluation of color change in maxillofacial elastomer through the use of an ultraviolet light absorber and a hindered amine light stabilizer. J Prosthet Dent. 2004; 91(5):483-490.
- [17] Bellamy KE, Water MG. Designing a prosthesis to simulate the elastic properties of skin. Biomed Mater Eng. 2005;15(1-2):21-27.
- [18] Eleni PN, Krokida MK, Frangou MJ, et al. Structural damages of maxillofacial biopolymers under solar aging. J Mater Sci Mater Med. 2007;18(9):1675-1681.
- [19] Stathi K, Tarantili PA, Polyzois G. The effect of accelerated ageing on performance properties of addition type silicone biomaterials. J Mater Sci Mater Med. 2010;21(5):1403-1411.
- [20] Aziz T, Waters M, Jagger R. Analysis of the properties of silicone rubber maxillofacial prosthetic materials. J Dent. 2003;31(1):67-74.

来自本文课题的更多信息--

基金资助: 国家自然科学基金资助项目(30471908)。

作者贡献: 第二作者对实验进行设计, 实验实施及评估为第一、四作者, 资料收集及成文为第一作者, 经第三作者审核, 第一作者对文章负责。

致谢: 感谢解放军第四军医大学材料教研室赵信义教授对本实验所给予的大力帮助和热情配合; 感谢中国咸阳西北橡胶厂橡胶制品研究所王超工程师在硅橡胶各项测试方面所给予的技术指导和积极配合!

利益冲突: 课题未涉及任何厂家及相关雇主或其他经济组织直接或间接的经济或利益的赞助。

本文创新性: 国内的颌面修复硅橡胶材料研究相对落后, 尚无市场化产品, 临床需求主要依赖进口, 但国外产品价格昂贵, 增加了患者经济负担, 而且多数国外颌面修复硅橡胶产品无法在国内直接购买, 购买周期较长, 很难满足广大患者的迫切需求。本课题旨在国内外研究的基础上, 研发一种新型的加成型颌面修复硅橡胶材料, 对其各项性能进行评价, 并在此基础上形成硬度梯度材料, 为实现颌面部缺损修复的高仿真要求, 对研制成功的 ZY-1 硅橡胶进行臭氧老化性能评价。



ISSN 1673-8225 CN 21-1539/R 2010 年版权归《中国组织工程研究与临床康复》杂志社所有

已经出版的作为药物控释载体的几种生物材料相关文章: 本刊学术部

关键词: 丝素蛋白; 药物缓释; 基材

口服胰岛素载体材料的研究现状
李资玲, 熊向源, 李玉萍等.
2009.13(25):4959-4961
关键词: 口服胰岛素; 载体; 壳聚糖; 脂质体; 聚合物
聚甲基丙烯酸-2-羟乙酯水凝胶载药(类软骨)膜的制备及性能
陈鹏, 林建华, 李柱来等.
2009.13(12):2283-2286
关键词: 甲基丙烯酸-2-羟乙酯; N-N'-亚甲基双丙烯酰胺; 水凝胶膜; 缓释; 控释
缓释镇痛药物的种类及载体材料
赵李清, 庄海春, 贾纲.
2008.12(14): 2717-2720
关键词: 缓释; 镇痛药物; 载体材料
纳米靶向给药系统载体材料的研究进展
曹文疆, 程江, 王昶光.
2007.11(22): 4380-4383
关键词: 靶向给药系统; 载体材料; 合成高分子

子
紫杉醇-聚氨基丙烯酸二乙酯纳米胶束载体材料的可接受效应
武莉, 杨菁, 刘天军等.
2010.14(8): 1392-1396
关键词: 紫杉醇; 聚氨基丙烯酸二乙酯; 二乙酯; 纳米胶束载体材料; 药物体外释放
基金: 国家高技术研究发展计划(863计划), 国家自然科学基金, 天津市自然科学基金
羟基磷灰石/胶原/聚乳酸三维多孔储存式药物控释载体的制备及其表征
王振林, 万涛, 闫玉华.
2006.10(41): 198-201
关键词: 生物技术; 可吸收植入物; 药物载体; 羟基磷灰石类; 胶原; 复合体
基金: 重庆工院校科研和教改项目
基于丝素蛋白的药物缓释材料
曹阳, 王伯初, 迟少萍等.
2009.13(8): 1533-1536

两性性壳聚糖衍生物负载及缓释醋酸曲安奈德的性能
周怀胜, 蓝育青, 程良正等.
2010.14(29): 5371-5374
关键词: 醋酸曲安奈德; 两性性壳聚糖衍生物; 脱氧胆酸; 纳米胶束; 体外药物释放
基金: 国家自然科学基金, 广东省科技计划项目, 广东省中医药管理基金
一种基于硫酸葡聚糖铁复合物的胰岛素缓释微胶囊及其降血糖活性
郑健, 岳秀丽, 王洋等.
2008.12(36): 7045-7048
关键词: 硫酸葡聚糖; 聚糖铁复合物; 皮下注射胰岛素; 素缓释微胶囊; 降血糖活性
基金: 教育部留学回国人员科研启动基金, 黑龙江省自然科学基金
骨形成蛋白载体材料研究进展
王敏, 韩金祥.
2003.7(4): 579-580
关键词: 骨形态; 发生蛋白质类; 载体蛋白质类; 骨生成