

红外光谱分析二期高温高压处理Ceramage瓷聚体的单体转化率**☆

李 潇, 杨 凯, 赵 惠, 金柱坤

Infrared spectra study of monomer conversion effect of post heated and press on Ceramage ceramic optimized polymer

Li Xiao, Yang Kai, Zhao Hui, Jin Zhu-kun

Abstract

BACKGROUND: Using appropriate methods to improve the degree of material polymerization will help to improve material physical and chemical properties.

OBJECTIVE: To study the influence of post heated and press on the monomer conversion of Ceramage ceramic optimized polymer material.

METHODS: Twenty Ceramage ceramic optimized polymer material specimens, with diameter of 4 mm and thickness of 3 mm, were double-side cured in Solidilite light cure case for 90 seconds. Ten random specimens had been post heated in 120 °C and pressured 0.6 MPa for 7 minutes by multi-purpose resin aggregator. The samples were crushed with a hydraulic machine. The monomer conversion of Ceramage ceramic optimized polymer material was obtained under different conditions.

RESULTS AND CONCLUSION: The monomer conversion of Ceramage ceramic optimized polymer material significantly increased from (72.7±2.2)% to (75.4±1.5)%, with the increasing degree of 2.7%. Post heated and press can significantly increase the monomer conversion of Ceramage ceramic optimized polymer material so as to improve material performance.

Li X, Yang K, Zhao H, Jin ZK. Infrared spectra study of monomer conversion effect of post heated and press on Ceramage ceramic optimized polymer. Zhongguo Zuzhi Gongcheng Yanjiu yu Linchuang Kangfu. 2011;15(29):5352-5354. [http://www.crter.cn http://en.zglckf.com]

摘要

背景: 采用适当的方法提高材料的聚合程度, 有利于改善其相应的理化性能。

目的: 观察二期高温、高压处理对Ceramage瓷聚体单体转化率的影响。

方法: 应用傅里叶变换红外光谱仪, 分别测试经Solidilite聚合器固化的Ceramage体部材料和经过自控多用途树脂聚合仪在温度120 °C, 压力0.6 MPa, 时间7 min条件下二次处理后的材料, 在标准基线方法下得到各自的单体转化率并进行比较。

结果与结论: 常规处理时Ceramage体部材料的单体转化率为(72.7±2.2)%, 经二期热压处理后单体转化率为(75.4±1.5)%, 提高幅度为2.7%。提示二期热压处理可以显著提高Ceramage体部材料的单体转化率, 从而有可能改善材料的各项性能。

关键词: 单体转化率; Ceramage瓷聚体; 红外光谱; 光固化; 高温; 高压

doi:10.3969/j.issn.1673-8225.2011.29.008

李潇, 杨凯, 赵惠, 金柱坤. 红外光谱分析二期高温高压处理Ceramage瓷聚体的单体转化率[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2011, 15(29):5352-5354. [http://www.crter.org http://cn.zglckf.com]

Department of
Stomatology,
Guangzhou General
Hospital of
Guangzhou Military
Command,
Guangzhou
510010, Guangdong
Province, China

Li Xiao☆, Doctor,
Chief physician,
Department of
Stomatology,
Guangzhou General
Hospital of
Guangzhou Military
Command,
Guangzhou
510010, Guangdong
Province, China
drlxiao@163.com

Supported by: the
Military Medical
Science and
Technology Plan
during the Eleventh
Five-year Period, No.
06Q034*; Guangzhou
Science and
Technology Plan, No.
2007J1-D2021*

Received: 2011-03-29
Accepted: 2011-06-11

0 引言

Ceramage 瓷聚体 (ceramic optimized polymer) 是20世纪90年代中期开始应用于临床的一种新型的间接复合树脂, 兼有瓷和树脂的双重优点, 操作简便, 在牙齿美容修复中发挥着重要的作用^[1]。树脂固化时的聚合程度对材料的机械和化学性能都会产生潜在的影响。基质中的残余单体会降低材料的硬度、耐磨性、色泽稳定性, 使材料应有的性能不能充分发挥^[2]。采用适当的方法提高材料的聚合程度, 有利于改善其相应的理化性能。

为了进一步提高此类材料的临床性能, 许多学者都对其固化过程以及固化后的二期处理进行了多方探讨。本实验采用傅里叶变换红外光谱分析的方法, 观察二期热压处理对SHOFU

公司Ceramage瓷聚体体部材料双键转化率的影响, 从而分析热压处理影响材料机械性能的过程和方式, 为临床应用提供一定的理论依据。

1 材料和方法

设计: 医学材料学, 体外对比观察实验。

时间及地点: 于2008-07/2010-12在解放军广州军区广州总医院医学实验科和总后勤部西安建工研究所完成。

材料: Ceramage体部材料、Solidilite光聚合器, 日本SHOFU公司; 自控多用途牙用树脂聚合器, 解放军第四军医大学; Perkin Elmer 1760-X 傅里叶变换红外光谱仪 (扫描范围 4 000~400 cm⁻¹, 分辨率4 cm⁻¹, 扫描次数4)、Gonno 10吨液压机, 总后勤部西安建工研究所。

解放军广州军区
广州总医院口腔
科, 广东省广州市
510010

李潇☆, 男, 1970
年生, 山西省永济
市人, 汉族, 2000
年解放军第四军
医大学毕业, 博
士, 主任医师, 主
要从事口腔美容
修复新型材料和
技术研究。
drlxiao@
163.com

中图分类号:R318
文献标识码:B
文章编号:1673-8225
(2011)29-05352-03

收稿日期: 2011-03-29
修回日期: 2011-06-11
(20110329027/G-W)

实验方法:

固化前Ceramage体部材料红外光谱的采集: 取少量Ceramage体部材料涂在KBr片表面呈薄膜状, 置于光谱仪中以透射方式记录其红外吸收光谱。共记录10次光谱值。

固化后Ceramage体部材料红外光谱的采集: 用塑料模具制作直径4 mm, 厚度3 mm的Ceramage体部材料圆柱状试件, 置于Solidilite光聚合器中双面各照射90 s, 以保证固化的完全性, 共制作20个试件。随机选择10个试件在自控多用途树脂聚合器中进行二期处理, 温度为120 °C, 压力0.6 MPa, 时间7 min。用600目水砂纸打磨去双表面的厌氧层, 然后用液压机将样品压碎, 在研钵中研磨5 min成细粉末状; 取2.0 mg树脂粉末与7.0 mg KBr粉混匀后用压片器将混和物压成薄片状, 置于光谱仪中记录光谱值。

聚合度的计算: 采用标准基线技术在光谱上测量波数16.386 m^{-1} 处脂肪族C=C吸收峰的强度, 以及波数16.094 m^{-1} 芳香族C-C参照峰的强度^[3]。16.094 m^{-1} 处的芳香族C-C参照峰来源于树脂分子中的芳香环, 其强度在聚合过程中保持不变。材料中残留C=C双键的百分比用以下公式计算:

$$C=C(\%) = \left[\frac{\text{聚合后}(C=C\text{吸收强度}/C-C\text{吸收强度})}{\text{聚合前}(C=C\text{吸收强度}/C-C\text{吸收强度})} \right] \times 100\%$$

Ceramage体部材料的聚合度为100%减去C=C双键的百分比。

主要观察指标: 不同处理条件下Ceramage材料的红外光谱强度。

统计学分析: 由第一作者采用SPSS 13.0软件对数据进行处理, 对聚合度进行单因素方差分析, $P < 0.05$ 定为显著性指标。

2 结果

不同处理条件下Ceramage体部材料的聚合度: 见表1。

表1 不同处理条件下 Ceramage 体部材料的聚合
Table 1 Polymerization degree of Ceramage body material with different treatments (%)

Specimen	Normal treatment	Secondary treatment
1	70.8	74.1
2	73.4	76.7
3	73.7	75.9
4	69.4	73.2
5	76.2	74.8
6	72.5	77.2
7	75.4	76.6
8	71.6	75.8
9	74.1	76.3
10	70.2	73.2
$\bar{x} \pm s$	72.7 \pm 2.2	75.4 \pm 1.5

经过方差分析可知, 与常规单独用Solidilite光聚合器处理相比, 二期热压处理后Ceramage的聚合度显著提高($P < 0.05$), 平均达到了75.4%, 提高幅度为2.7%。

3 讨论

瓷和复合树脂是临床常用的两类美容修复材料, 与牙釉质相似的耐磨性、与牙本质接近的弹性模量、破损后易修补、价格便宜、操作简单等特点, 使瓷聚体材料不断受到临床医生和技师的关注^[4]。

同传统的复合树脂相比, 瓷聚体的无机瓷粉含量更高, 使用了新型的树脂基质, 改善了填料粒子的分布^[5]。但从本质上讲, 此类材料仍然是某种基质骨架与不同填料组分组成的复合树脂, 是一种增加了交联和聚合度的改进的复合树脂^[6]。树脂基质在聚合过程中的转化率会影响材料的耐磨性、强度、生物相容性等机械化学性能, 复合树脂中残余单体的测定曾经采用聚合物溶液的滴定法、量热法、以及层析技术等。红外光谱分析技术的出现为研究复合树脂的聚合过程提供了一种直接和量化的分析方法。由于材料中芳香族的参照峰的吸收强度在材料的聚合前后保持不变, 所以可以通过比较测试得到聚合后残留双键的量化指标, 更为准确地分析材料的聚合程度^[7]。

二次固化可以使树脂基质与无机填料之间的黏附更加紧密, 使材料具有更高的耐磨性; 同时可以增加残余单体的分子移动性, 有利于提高单体的转化率^[8]。

二期热压处理的另外一个重要作用是释放材料固化时产生的聚合应力, 并使材料中的应力分布均匀, 从而提高材料的机械性能^[9]。Ceramage体部材料固化时由于聚合应力会产生一定的聚合收缩, 在直接修复中, 这种聚合收缩往往是修复体边缘微渗漏和界面不良应力产生的原因, 结果会影响修复体的持久性和美容修复效果。提高基质中的双键转化率, 有利于降低固化不全的树脂在口内继续固化时产生的收缩和微渗漏^[10]。

Ceramage体部材料材料的性能除了与构成它的单体种类有关之外, 还与单体聚合度有着密切的联系。单体聚合程度越高, 残余单体就越少, 聚合物的稳定性和生物相容性就越好^[11]。

与传统的复合树脂不同的是, 瓷聚体基质内部增加了多功能交联剂, 除了具有传统的双功能键分子外, 还含有4~6个功能键分子组, 这种分子结构提供了更多的双键转换机会, 具有形成更高级别交联网的潜力, 还能更好地控制碳分子链上交联网形成的位置, 有助于提高材料的耐磨性和其它的物理机械性能^[12-13]。如何最大程度发挥材料的聚合潜力, 是改善此类材料性能的重要研究方向。

以往的研究表明, 随着转化率的提高, 复合树脂的

某些机械性能会有一定程度的提高^[14]。自由基是以共价键结合在聚合链的末端, 因此并非分布在整个基质中。自由基反应时, 基质结构发生变化, 或者是链增长, 或者是交联增强, 这种变化同时限制了基质中其他自由基的运动与反应, 这些被限制的自由基成为将来反应的潜在基础, 而使转化率也因此维持在一定的水平。

二期热压处理使基质中的自由基活动加剧, 参与反应的基团增加, 并与邻近的相应基团发生反应。当加热温度接近于基质的玻璃化温度时, 链状结构末端的活动性增加, 并与邻近基团碰撞, 发生反应。这种反应使已经固化的 Ceramage 体部材料内部的未利用的树脂基质发挥活性, 从而形成新的分子链。新链的出现从结构上改善了材料的强度。

本实验的研究证实了二期热压处理可以显著提高 Ceramage 体部材料的单体转化率, 提高幅度为 2.7%。有报道指出光固化类复合树脂的单体转化率为 58%~75%^[15]。Ceramage 体部材料的聚合度高达 75.4%, 除了与材料的基质组成、高强度频闪聚合过程等因素有关外, 还与材料的无机填料有着密切的关系。由于树脂基质和填料粒子对光的散射作用, 固化光在树脂中穿行时强度会逐渐降低。当填料粒度接近固化光波长的 1/2 时, 散射作用逐渐增加。胶状二氧化硅虽然粒度较小 (0.4 μm), 但它的粒子丛聚作用容易形成接近于固化光 1/2 波长大小的粒子丛。Ceramage 体部材料中的无机填料主要是钡玻璃粉, 在一定程度上降低了对固化光的散射作用, 提高了聚合程度。

转化率的增加, 不仅提高了材料的机械和物理性能, 同时修复体中残留的单体减少, 由于滤出作用而进入患者口内的不良材料也相应减少, 提高了材料的生物相容性^[16]。

4 参考文献

[1] Rueggeberg FA, Ergle JW, Lockwood PE. Effect of photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cure heated model resin system. *Dent Mater.* 1997;13(11):360-364.

[2] Li X, Shi CX, Zhao XY, et al. Shiyong Kouqiang Yixue Zazhi. 1999; 15(4):283-285.
李潇, 施长溪, 赵信义, 等. 分层堆塑技术对 Artglass 烤塑树脂机械性能的影响[J]. 实用口腔医学杂志, 1999, 15(4):283-285.

[3] Loza-Herrero MA, Rueggeberg FA, Caughman WF, et al. Effect of heating delay on conversion and strength of a post-cured resin composite. *J Dent Res.* 1998;77(2):426-431.

[4] Andriani W, Suzuki M, Bonfante E, et al. Mechanical testing of indirect composite materials directly applied on implant abutments. *J Adhes Dent.* 2010;12(4): 311-317.

[5] Akiike S, Nose H, Hirota Y. Comparison of three testing methods of fracture toughness using indirect composite. *Nihon Hotetsu Shika Gakka Zasshi.* 2008;52(1): 49-58.

[6] Suzuki S, Nagai R, Taira Y, et al. In vitro wear of indirect composite restoratives. *J Prosthet Dent.* 2002;88(4): 431-436.

[7] Yanagida H, Tanoue N, Ide T, et al. Evaluation of two dual-functional primers and a tribochemical surface modification system applied to the bonding of an indirect composite resin to metals. *Odontology.* 2009;97(2):103-108.

[8] Fernandes C, Ribeiro J, Larson B, et al. Microtensile bond strength of resin-based composites to Ti-6Al-4V. *Dent Mater.* 2009; 25(5): 655-661.

[9] Heintze SD, Zellweger G, Gavrilleri A, et al. Influence of the antagonist material on the wear of different composite using two different wear simulation methods. *Dent Mater.* 2006;22(2): 166-175.

[10] Schwartz JI, Söderholm KJ. Effect of filler size, water, and alcohol on hardness and laboratory wear of dental composite. *J Acta Odontol Scand.* 2004;62:102-106.

[11] Faria A, Benassi U, Rodrigues R, et al. Analysis of the relationship between the surface hardness and wear resistance of indirect composites used as veneer materials. *Braz Dent.* 2007;18(1): 60-64.

[12] Ohlmann B, Gruber R, Eickemeyer G, et al. Optimizing preparation design for metal-free composite resin crowns. *J Prosthet Dent.* 2008;100(3):211-219.

[13] Honda M, Basting R. Effectiveness of indirect composite resin silanization evaluated by microtensile bond strength test. *Am J Dent.* 2008;21(3):153-158.

[14] Ku CW, Park SW, Yang HS, et al. Composite of the fracture strength of metal-ceramic crowns and three ceromer crowns. *J Prosthet Dent.* 2002;88(2):170-175.

[15] Bagis YH, Rueggeberg FA. The effect of post-cure heating on residual, unreacted monomer in a commercial resin composite. *Dent Mater.* 2000;16(4):244-247.

[16] Bagis YH, Rueggeberg FA. Effect of post-cure temperature and heat duration on monomer conversion of photo-activated dental resin composite. *Dent Mater.* 1997;13(7):228-232.

来自本文课题的更多信息—

基金资助: 全军医学科技“十一五”计划(06Q034), “纳米二氧化硅填料牙科粘接剂的研制及其应用”; 广州市科技计划项目(2007J1-D2021), 以纳米二氧化硅为填料的牙科粘接剂的研制”。

作者贡献: 实验设计由李潇负责, 实验实施由 4 位作者共同合作完成, 由李潇采用盲法进行评估。

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。

伦理批准: 无涉及伦理冲突的内容。

本文创新性: 检索 CNKI 和 Medline 数据库 2000-01/2011-03 的相关文献, 国内外已有对于 Ceramage 材料机械性能的相关研究, 但从材料的单体转化率水平分析二期热压处理对该材料性能的影响未见报道。分析材料单体转化的程度, 有助于了解和掌握相应处理对材料性能的影响, 从而更加合理的使用材料。

文章的创新点: ①采用红外光谱分析方法研究 Ceramage 材料的单体转化率, 精确度较高。②用测试材料单体转化率的方法分析热压处理对材料性能可能产生的影响, 为材料机械性能的研究提供理论依据。