

doi: 10.13241/j.cnki.pmb.2014.31.012

纳米 SiO₂ 对 poss 复合树脂弯曲和抗压强度的影响 *

郭英姿 谢伟丽[△] 王鹏义 张瀚方 高华东

(哈尔滨医科大学口腔医学院口腔修复科 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要 目的:观察纳米 SiO₂ 填料对纳米复合树脂 poss 的弯曲强度和抗压强度的影响,探究纳米 SiO₂ 的最佳添加比。**方法:**将经过硅烷偶联化的纳米 SiO₂ 颗粒加入 poss 复合树脂中,合成 SiO₂ 质量分数分别为 0.5%,1%,1.5%和 2%的 SiO₂/poss 复合树脂,分别为 BCDE 四组,纯 poss 组为 A 组(对照组)。每组试件固定于万能材料测试机上,以 1.0mm/min 的速度垂直加压直至试样破坏,采用 SPSS16.0 软件对结果做单因素方差分析。**结果:**弯曲强度测试结果:C 组最高,与其他四组均有统计学差异($P<0.05$);A、B、D 三组无显著性差异,与 E 组差异明显($P<0.05$)。抗压强度测试结果:D 组最高,与其他四组均有统计学差异($P<0.05$);B 组和 E 组与 A 组差异显著($P<0.05$),与 C 组无显著差异。**结论:**纳米 SiO₂ 在一定范围内能够提高 poss 复合树脂的弯曲强度和抗压强度。

关键词:纳米 SiO₂;poss 复合树脂;弯曲强度;抗压强度

中图分类号:R318.08;R78 **文献标识码:**A **文章编号:**1673-6273(2014)31-6050-03

Impact of Nano-silica Upon Flexural Strength and Compressive Strength of Poss Composite Resin*

GUO Ying-zi, XIE Wei-li[△], WANG Peng-yi, ZHANG Han-fang, GAO Hua-dong

(Department of prosthodontics, college of Stomatology, Harbin Medical University, Harbin, Heilongjiang, 150001, China)

ABSTRACT Objective: To observe the effects of nano-silica upon flexural strength and compressive strength of poss composite resin. **Methods:** After measured 0.5wt%, 1.0wt%, 1.5wt%, 2.0wt% by the electronic balance, nano SiO₂ particles were added into poss composite resin respectively. Flexural strength and compressive strength of each material were determined by Zwick/Z010 universal testing machine, which were pressed by 1 mm / min until fracture occurred. The data were analyzed by ANOVA with the use of SPSS16.0 software. **Results:** The data of flexural strength revealed that Group C exhibited higher flexural strength than the other four groups. There was no statistical difference among Group A, B and D, but important differences could be seen between Group E and any of the above three groups. Result of compressive strength testing: The compressive strength of Group D is the highest. There was statistical difference between Group A and Group B, the same difference could be seen between group A and Group E. There was no significant difference among Group B, C and E. **Conclusion:** Appropriate proportion of nano-silica could enhance the flexural strength and compressive strength of poss composite resin.

Key words: Nano-silica; Poss composite resin; Flexural strength; Compressive strength

Chinese Library Classification(CLC): R318.08; R78 **Document code:** A

Article ID: 1673-6273(2014)31-6050-03

复合树脂因具有色泽美观、可塑性强、抗溶解、容易抛光、操作简便、热膨胀系数接近牙体等诸多好处,主要用来做龋齿的充填修复,目前在牙科修复中起着举足轻重的作用^[1]。纳米二氧化硅是一种无毒、无味、无污染的非金属材料,由于其独特的物理化学性质而广泛应用于各个领域^[2]。纳米二氧化硅的加入可以使树脂基质的力学性能、耐热性等明显提高^[3]。POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, 多面齐聚倍半硅氧烷)是有机无机杂化分子,以 poss 为填料的复合树脂具有良好的生物相容性及机械性能^[4]。本实验将纳米 SiO₂ 加入到 poss 复合树脂中,探究纳米 SiO₂ 的最佳添加比,为临床选择优异性能的复合树脂提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

SiO₂ 纳米颗粒(北京德科岛金有限公司) Poss 复合树脂(哈尔滨工业大学)

1.2 仪器

Zwick/Z010 电子万能试验机(Zwick 公司,德国),电子天平,小型搅拌脱泡机(北京东方泰阳技术有限公司),Spectrum800 光固化灯(DENSPLY,德国),扫描电子显微镜(QUANTA200F,FEI 公司,美国),自制模具。

1.3 方法

* 基金项目:黑龙江省科技攻关课题(GC12C305-3);黑龙江省教育厅课题(11551184)

作者简介:郭英姿(1988-),女,硕士,医师,主要从事口腔临床及基础研究工作,电话:13654557072, E-mail:liutao_yingzi@163.com

[△] 通讯作者:谢伟丽, E-mail:xwl811@126.com

(收稿日期:2014-03-28 接受日期:2014-04-23)

1.3.1 合成 SiO₂/poss 复合树脂 将表面改性的纳米 SiO₂ 按 poss 复合树脂质量的 0.5wt%, 1wt%, 1.5wt%, 2wt% 加入 poss 复合树脂中, 分别为 BCDE 四组, 纯 poss 复合树脂为 A 组, 作为空白对照。机械搅拌加超声振动混匀、真空抽吸排气 1h, 得到 SiO₂/poss 纳米杂化复合树脂。

1.3.2 弯曲强度试件的制备 据 YY 1042-2003、ISO 4049:2000 标准, 将每组试件制备成 25 mm × 2 mm × 2 mm 的树脂条各 6 个。在 800W/cm² 条件下三段式垂直光照 60 s, 共 180 s。打磨去除菲边, 浸于 37℃ 蒸馏水中避光保存 24 h。

1.3.3 抗压强度试件的制备 抗压强度试件制备成高 h = 3 mm, 直径 Φ = 6 mm 的圆柱形, 每组各制备 6 个试件。在 800 W/cm² 光照条件下垂直照射 60 s。打磨去除菲边, 浸于 37℃ 蒸馏水中避光保存 24 h。

1.3.4 弯曲强度测试 在万能试验机上以 0.5 mm/min 的速度加荷, 加载台中心距离调整为 20 mm, 传感器量程为 10kN。试件水平放置于加载台上, 使压头中心和试件中心成一条直线。对试件垂直加压, 记录断裂时的最大加荷值(如图 1)。弯曲强度 $\bar{\sigma} = 3FL/2BH^2$, [$\bar{\sigma}$: 弯曲强度(MPa), F: 最大载荷(N), L: 下加荷台两加荷点距离(mm), B: 试件宽度(mm), H: 试件高度(mm)]。

1.3.5 抗压强度测试 将万能实验机的圆柱形压头和加载台之间的距离调整到 40.5 mm, 加载速度为 1.0 mm/min, 传感器量程为 10kN。使加载台中心、压头中心和试件中心在一条直线上。对试件垂直加压, 记录试件破坏时的载荷(如图 2)。抗压强度(MPa) = $P/[\pi (D/2)^2]$, [P: 断裂载荷(N), D: 试样直径(mm)]。

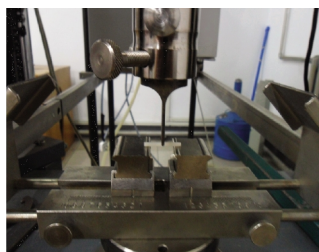


图 1 弯曲强度测试

Fig. 1 The flexural strength test



图 2 抗压强度测试

Fig. 2 The compressive strength test

1.3.6 扫描电镜观察 对三点弯曲断裂试件断裂面的表面形貌进行扫描电镜观察。

1.3.7 统计学分析 实验数据采用 SPSS16.0 软件包对结果做单因素方差分析(F 检验)和 SNK-q 检验。

2 结果

2.1 弯曲强度测试结果

C 组(1wt% SiO₂)最高, 与其他四组均有统计学差异(P < 0.05); 其余四组两两比较, A、B、D 三组无显著性差异(P > 0.05), 与 E 组差异明显(P < 0.05); E 组(2wt% SiO₂)弯曲强度最低(表 1)。

2.2 抗压强度测试结果

D 组(1.5wt% SiO₂)最高, 与其他四组均有统计学差异(P < 0.05); B 组和 E 组与 A 组差异显著(P < 0.05), 与 C 组无显著性差异(P > 0.05); E 组抗压强度最低(表 1)。

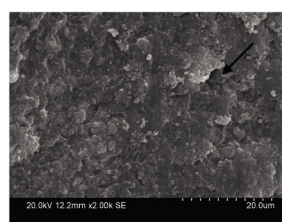
表 1 五组复合树脂弯曲强度和抗压强度测试结果 (MPa, $\bar{x} \pm s$)

Table 1 The results of flexural strength and compressive strength of five resin composites

Group	Flexural strength	Compressive strength
A 组(纯 poss)	82.37 ± 9.48	358.64 ± 11.51
B 组(0.5%SiO ₂)	91.58 ± 14.45	368.41 ± 16.88
C 组(1.0%SiO ₂)	110.43 ± 8.19	373.20 ± 8.79
D 组(1.5%SiO ₂)	86.45 ± 15.38	397.51 ± 10.74
E 组(2.0%SiO ₂)	68.83 ± 8.07	365.80 ± 13.84

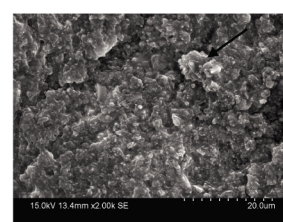
2.3 电镜观察结果

当 SiO₂ 含量较小时(≤ 1.5wt%), SiO₂ 颗粒分布较均匀, 无明显团聚现象, 材料断裂面较粗糙, 呈韧性断裂特征(如图 3a)。当 SiO₂ 含量增加, 颗粒开始团聚, 填料团块内有裂纹(如图 3b)。



a. 箭头所示微气泡

a. The arrow shown in micro bubbles



b. SiO₂ 团聚现象

b. Reunion phenomenon shown by the arrow

图 3 三点弯曲断裂面图像(SEM 2000×)

Fig. 3 Three point bending fracture images(SEM 2000×)

3 讨论

随着人们对牙齿修复“微创”理念的增强, 复合树脂目前已广泛应用于各类牙体缺损的修复。纳米技术的运用有效改善了传统复合树脂的机械性能, 减少聚合时的体积收缩^[5,6]。Poss 分子是环状纳米级笼状分子, 能与树脂单体发生化学反应成为聚合物主链的一部分^[7]。因此, poss 纳米填料复合树脂可以更显著改善材料的边缘适合性, 大大减少了微渗漏和继发龋^[8,9]。

为了使 poss 复合树脂获得更好的机械强度, 可以在添加 poss 的同时, 添加不同种类、不同粒径的填料, 这也是今后 poss 复合树脂研发的一个方向^[10,11]。纳米 SiO₂ 具有特殊微粒表层结构, 与树脂基质结合力增强。但同时表面带有大量极性基团的微粒极易发生团聚, 不能很好的发挥纳米粉体增强增韧的特性。使用硅烷偶联剂对纳米 SiO₂ 进行改性可以减少表面的硅羟基而降低颗粒的团聚, 使其在环氧树脂体系中分散良好, 增强增韧效果明显^[12,13]。本实验选用经过偶联剂处理的纳米 SiO₂, 目的在于使纳米 SiO₂ 颗粒在 poss 复合树脂中均匀分布, 充分发挥 SiO₂ 的增强增韧作用。

纳米 SiO₂ 作为 poss 复合树脂的增强体, 它的含量、粒径大小和分布都对复合树脂有至关重要的影响。修复体在口腔内多种因素作用下要维持长期稳定必须具备一定的机械强度。弯曲强度和抗压强度是衡量复合树脂机械性能的基本指标^[14]。研究结果显示, SiO₂ 含量为 1wt% 时弯曲强度最大, 含量为 1.5wt% 时抗压强度最大。而含量继续增加, SiO₂/poss 复合树脂的弯曲

强度和抗压强度则下降,在 2wt%时均达最低。这说明纳米 SiO₂ 对 poss 复合树脂弯曲强度和抗压强度的增强作用并非与添加量成正变关系,而是随着 SiO₂ 含量的增加,poss 复合树脂的弯曲强度和抗压强度呈现先升后降的趋势。这可能归因于 SiO₂ 特殊的表面界面效应^[15],SiO₂ 含量较少时,纳米粒子与聚合物充分地吸附、键合,有利于应力的传递,因而可承担一定载荷,提高机械强度;而当 SiO₂ 含量过高时,poss 树脂完全润湿 SiO₂ 表面, SiO₂ 在树脂中分布不均匀,产生应力集中,导致机械强度降低。

弯曲强度和抗压强度还与树脂的固化程度密切相关。而固化深度与光照强度^[16]、时间和树脂种类^[17]、颜色有关^[18]。树脂颜色越深,越需要长时间光照固化^[19]。Poss 复合树脂为淡黄色粘稠状液体,本实验采用 LED 光固化灯对 SiO₂/poss 复合树脂进行固化,延长光照时间,保证树脂固化完全提高测试准确性。此外,由于 poss 复合树脂性质粘稠,在注入模具时不可避免产生微小气泡,图 3a 箭头所示,树脂中有微小空隙,在应力作用下会成为薄弱区而降低树脂强度。如改良工艺将 SiO₂/poss 复合树脂经排气处理后制备成固体状会进一步提高其机械性能。图 3a 断面表面粗糙,形成与应力垂直的银纹,银纹可吸收断裂时的能量,使材料表现为韧性断裂, SiO₂ 分布较均匀。但 SiO₂ 含量继续增加,团聚体增多,银纹组合成大的裂纹,力学性能降低,如图 3b。

虽然本实验测试前将试件置于 37℃ 蒸馏水中模拟口腔环境,但口腔中不断变化的温度、湿度和酸碱度会使实验结果受到影响。为了获得更准确的数据,还应在模拟口腔微生态环境的条件下进一步测试。此外,树脂条经过光源三段式固化,光导棒中间光强大于周围光强,区域光强不均匀,可能会影响测试结果^[20]。为全面评价纳米 SiO₂ 对 poss 复合树脂机械性能的影响,还应测试 SiO₂/poss 复合树脂的其他性能,进一步探索纳米 SiO₂ 增强增韧 poss 树脂的最佳配比。

参 考 文 献(References)

- [1] 王培, 高平. 复合树脂聚合性体积收缩的研究进展 [J]. 口腔医学, 2011, 31(5): 309-311
Wang Pei, Gao Ping. The research progress of composite resin polymerized volume shrinkage[J]. Oral medicine, 2011, 31(5): 309-311
- [2] 王芳,刘剑洪,罗仲寇,等. 纳米 SiO₂- 聚合物复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(6): 181-184
Wang Fang, Liu Jian-hong, Luo Zhong-kou, et al. Research progress of nano-SiO₂ polymer composite materials[J]. Materials review, 2006, 20(6): 181-184
- [3] Rong Min-zhi, Zhang Ming-qiu, Zheng Yong-xiang. Improvement of tensile properties of nano SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism[J]. Polymer, 2001, 42: 3301-3304
- [4] 于天亮, 谢伟丽, 吴晓蓉, 等. 一种新型口腔修复纳米树脂生物安全性的初步评价[J]. 口腔医学研究, 2010, 26(4): 460-463
Yu Tian-liang, Xie Wei-li, Wu Xiao-rong, et al. A new type of biological safety of dental restorations nano resin preliminary evaluation[J]. Oral medical research, 2010, 26 (4): 460-463
- [5] Wolfgang GK, Chasiotis L, Huang Y. Mechanical measurements at the micron and nanometer scales[J]. Mechanics Mater, 2003, 35(3/6): 217
- [6] M. H. Chen, C. R. Chen and S. H. Hsu. Low Shrinkage Light Curable Nanocomposite for Dental Restorative Material [J]. Dental Materials, 2006, (22): 138-145
- [7] Q. Li, Y. Zhou and X Hang. Synthesis and Characterization of a Novel Arylacetylene Oligomer Containing POSS Units in Main Chains[J]. European Polymer Journal, 2008, (44): 2538-2544
- [8] S Iyer, A P Somlai, D A Schiraldi. Tailoring Nanoparticles for Use in Polymer Composites, in: R A Pethrick (editor). Handbook of Polymer Research: Monomers, Oligomers, Polymers and Composites [M]. 2007 Nova Science Publishers, Inc. New York, 2007: 135-144
- [9] L A Ut racki. Clay- containing Polymeric Nanocomposites. Shawbury shrewsbury Shropshire UK: Rapra Technology Limited. 2004: 66
- [10] 陈萌萌,谢伟丽,吴晓蓉,等. POSS 填料对复合树脂弯曲强度和抗压强度的影响[J]. 临床口腔医学杂志, 2010, 26(3): 174-176
Chen Meng-meng, Xie Wei-li, Wu Xiao-rong, et al. Effects of POSS filler on the flexural strength and compressive strength of composite resin[J]. Clinical medical journal, 2010, 26(3): 174-176
- [11] H. D. Kenig, Y. Maoz, K. Lizenboim. The Effect of Grafted Caged Silica (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes) on the Properties of Dental Composites and Adhesives [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2006, (20): 1401-1412
- [12] Zhang Xiao-hua, Xu Wei-jian, Xia Xin-nian, et al. Toughening of cycloaliphatic epoxy resin by nanosize silicon dioxide [J]. Materials Letters, 2006, 60(28): 3319-3323
- [13] Song Chun-wei, Tang Ting, Wang Xia-yu, et al. Effects of liquid crystalline epolyurethane on the structure and properties of epoxy [J]. Journal of Materials Science Letters, 2002, 21(9): 719-722
- [14] KA, Marshall SJ, Gansky SA, et al. Color stability and hardness in dental composites after accelerated aging [J]. Dent Mater, 2003, 19 (7): 612-619
- [15] Zheng Ya-ping, Wang Bo. Study on the properties of TiO₂/epoxy nanocomposite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(4): 11-13
- [16] Vandewalle KS, Ferracane JL, Hilton T J, et al. Effect of energy density on properties and marginal integrity of posterior resin composite restorations[J]. Dent Mater, 2004, 20(1): 96-106
- [17] Atai M, Nekoomanesh M, Hashemi SA, et al. Physical and mechanical properties of an experimental dental composite based on a new monomer[J]. Dent Mater, 2004, 20(7): 663-668
- [18] Peutzfeldt A, Sahafi A, Asmussen E. Characterization of resin composites polymerized with plasma arccuring units [J]. Dent Mater, 2000, 16(5): 330-336
- [19] Chan DCN, Titus HW, Chung KH, et al. Radiopacity of tantalum oxide nanoparticle filled resins[J]. J Dent Mater, 1999, 15(3): 219-224
- [20] Manhart J, Kunzelmann KH, Chen Y, et al. Mechanical properties and wear behavior of light-cured packable composite resins [J]. Dent Mater, 2000, 16(1): 33-40