

牙科用抗菌性义齿基托材料的摩擦磨损性能研究

刘 斌^{1,3}, 颌伟博², 李小成^{1,3}, 张彦杰^{1,3}, 景 涛², 杨生荣¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 兰州大学 口腔医院, 甘肃 兰州 730000; 3. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 在 UMT-2MT 型摩擦磨损试验机上, 采用往复运动形式考察了牙科用抗菌性义齿基托材料的摩擦磨损性能, 探讨在干摩擦和人工唾液润滑状态下抗菌性义齿基托材料的摩擦磨损性能. 结果表明: 在干摩擦条件下, 随着抗菌剂含量的增加, 义齿基托的摩擦系数逐渐升高, 磨损深度逐渐减小, 其磨损机制由粘着磨损和疲劳磨损共存转变为以疲劳磨损为主; 在人工唾液环境中, 抗菌剂含量对于义齿基托摩擦系数的影响并不明显, 磨损深度随抗菌剂含量的增加明显减小, 这可能与聚合物表面吸附水并形成保护膜有关, 其磨损机制与干摩擦情况下基本一致. 综合考虑不同比例抗菌剂对其摩擦磨损性能的影响, 结合以前的抗菌性试验, 抗菌剂的最佳添加量为 2%.

关键词: 义齿基托; 抗菌; 摩擦磨损性能

中图分类号: TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2006)04-0372-05

人体生物摩擦学研究包括人体组织器官及其修复体的生物摩擦学行为研究^[1]. 牙体材料的摩擦磨损及润滑特性研究是牙齿体系摩擦学研究中的重要组成部分, 对抗菌、耐磨义齿材料摩擦磨损特性的研究在临床应用中尤为重要, 也成为生物摩擦学研究热点^[1~3]. 在牙齿修复过程中, 可摘活动义齿已成为牙列缺损、缺失常用的修复手段. 但是, 由于口腔内的唾液、脱落的粘膜组织和食物碎片容易聚集在义齿基托和口腔粘膜之间而在义齿表面形成菌斑, 甚至粘附在修复体或基牙上而导致龋的发生率升高, 引起牙周组织病变等. 另外, 菌斑中微生物产生的炎性物质可以渗透到变薄或损伤的粘膜组织引起义齿性口炎^[4]. 抗菌剂的添加有利于减少义齿性口炎的发生. 目前有关无机抗菌剂对义齿基托在干摩擦状态下的打磨抛光性能以及在口腔唾液环境下的摩擦性能的研究还很少.

本文作者制备出含银复合无机抗菌义齿基托材料^[5], 使义齿基托材料力学性能得到提高, 取得良好的高效、广谱和长效抗菌性能^[6]. 本文探讨了在体外干摩擦和湿磨状态下义齿基托的摩擦磨损性能, 以期抗菌性义齿基托材料的临床应用提供实

验依据.

1 实验部分

1.1 抗菌牙托粉制备

试验选用 Heraeus Kulzer 公司产聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 牙托粉为原料, 采用球磨共混法制备含银复合抗菌剂 (含银磷酸盐系无机抗菌剂, 粒度为 $1\ \mu\text{m}$, 银含量 6%) 抗菌牙托粉含量 (质量分数计) 分别为 0%、1%、2%、3% 和 5%, 球磨 5 h.

1.2 抗菌义齿基托制备

按照口腔义齿制作工艺, 将 PMMA 抗菌义齿牙托粉和牙托水按体积比 3:1 混合均匀, 采用装盒法制备尺寸为 $40\ \text{mm} \times 3\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$ 的义齿基托试样各 6 个, 然后用 $600\#$ 水砂纸打磨抛光试样表面, 使上、下表面平行. 用精度 $0.02\ \text{mm}$ 的游标卡尺测量试样尺寸, 并编号为 0~4 号, 其中 0 号为不添加银复合抗菌颗粒的对照组, 1~4 号为试验组, 试验结果取其平均值.

1.3 摩擦磨损性能测试

摩擦磨损试验在 UMT-2MT 型摩擦磨损试验机上进行, 摩擦副接触方式采用球-面接触 ($\phi 3\ \text{mm}$)

基金项目: 中国科学院“西部之光”项目资助 (2004); 甘肃省科技攻关项目资助 (2GS054-A43-014-10).

收稿日期: 2006-01-17; 修回日期: 2006-03-10 联系人刘斌, e-mail: liubkq@lzu.edu.cn

作者简介: 刘斌, 男, 1967 年生, 博士研究生, 副教授, 目前主要从事医学生物材料研究.

Si_3N_4 , 硬度 92HRA, 杨氏模量 290 ~ 330 GPa). 试验条件为: 往复运动方式, 频率 2 Hz, 振幅 2 mm, 最大循环次数 $N = 5\ 500$, 法向载荷 20 N (口腔内正常咀嚼咬合力处于 3 ~ 36 N 以内^[7]). 在常温下进行干摩擦和人工唾液润滑^[8] (0.26 g Na_2HPO_4 , 16.70 g NaCl, 0.33 g KSCN, 0.2 g KH_2PO_4 , 1.50 g NaHCO_3 , 1.12 g KCl, 1 000 mL H_2O) 2 种状态下的摩擦磨损试验, 干摩擦条件是为了模拟口腔技师打磨义齿的过程, 人工唾液润滑状态是为了模拟义齿的实际使用环境. 采用 2206 型表面粗糙度测量仪 (误差范围为 $\pm 5\%$) 测量试样表面的磨损深度, 并以此评价其耐磨性. 采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察义齿基托试样的磨损表面形貌.

2 结果与讨论

2.1 摩擦磨损性能

图 1 示出了在干摩擦下牙科抗菌基托试样的摩

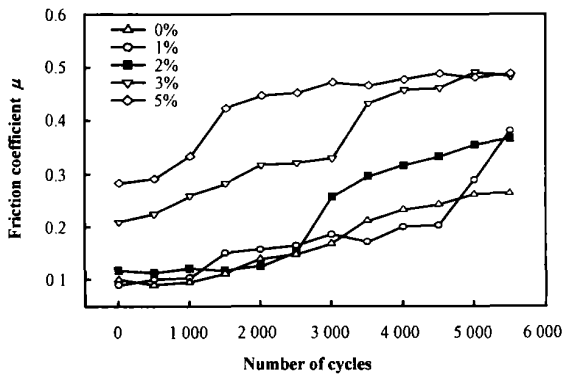


Fig 1 Variations of friction coefficients vs cycles for denture base with different antibacterial content under dry sliding

图 1 干摩擦下牙科抗菌基托试样的摩擦系数随循环次数变化的关系曲线

擦系数随循环次数变化的关系曲线. 可以看出, 未加抗菌剂基托试样的摩擦系数随磨损次数增加而缓慢增大. 当加入抗菌剂时摩擦系数曲线整体上呈现长“S”形, 大致可分为 3 个阶段: 初始阶段, 在循环次数 1 000 以内摩擦系数很低, 尤其在抗菌剂含量不超过 2% 时变化不大; 第二阶段, 在循环次数 1 000 ~ 2 500 之间, 摩擦系数呈快速上升趋势, 并随着抗菌剂含量增加, 上升趋势有提前表现; 第三阶段, 往复循环超过 2 500, 摩擦系数逐步趋于稳定. 当抗菌剂添加量为 1% 和 2% 时, 其摩擦系数分别在 2 500 次和 4 500 次后较未加抗菌剂的基托试样明显增加. 当抗菌剂添加量为 3% 和 5% 时, 抗菌塑料基托试样的摩擦系

数升高, 而且跑合阶段缩短, 表明摩擦系数升高的现象提前到来. 这一点在口腔技师打磨义齿时应加以注意. 同时, 在传统打磨 (干摩擦) 的基础上, 应采用专用、有效和高速的打磨磨头, 并注意打磨手法的掌握.

表 1 列出了基托试样的磨损深度测量结果. 可

表 1 不同抗菌剂含量的抗菌基托试样的磨痕深度
Table 1 Wear scar depths of denture base with different content

Content	Wear scar depths/ μm	
	Dry sliding	Artificial saliva
0	7.823	4.235
1	3.225	1.234
2	2.654	1.059
3	1.885	0.994
5	1.326	0.811

见, 随着抗菌剂含量增加, 基托试样的磨损深度明显减小, 表明抗菌添加剂的加入能够提高基托试样的耐磨性能. 图 2 示出了牙科抗菌基托试样在人工唾

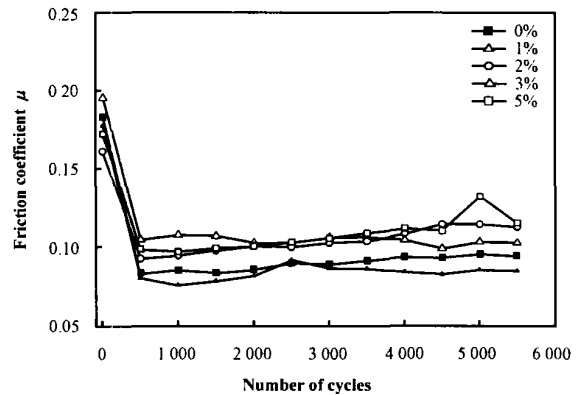


Fig 2 Variations of friction coefficients vs cycles for denture base with different antibacterials content lubricated by artificial saliva

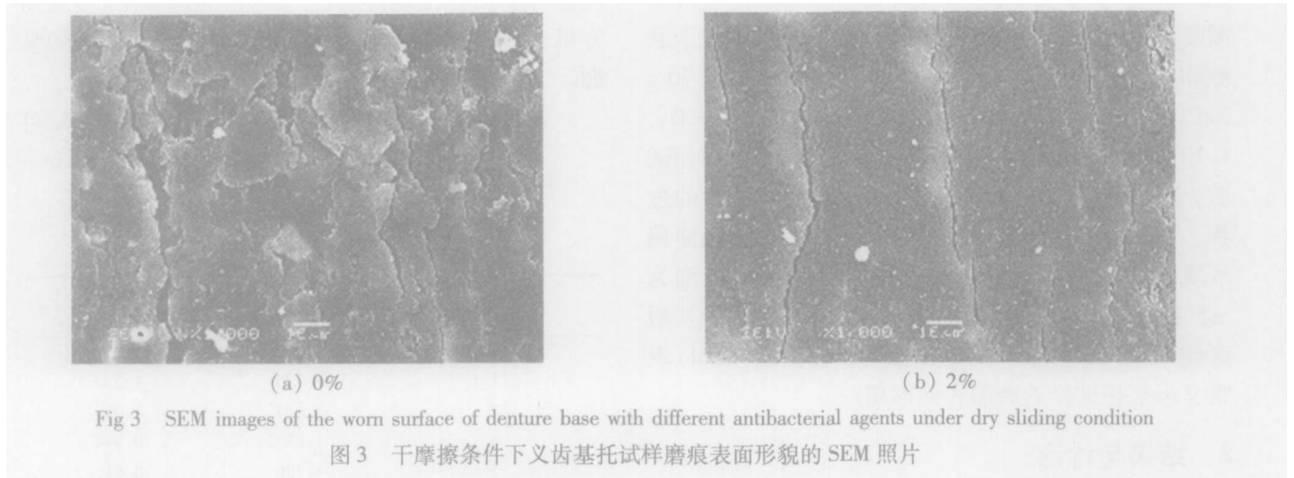
图 2 在人工唾液润滑下牙科抗菌基托试样的摩擦系数随循环次数变化的关系曲线

液润滑条件下摩擦系数随循环次数变化的关系曲线. 可以看出, 所有试样的摩擦系数初始值较在干摩擦下明显降低 (约 0.16 ~ 0.20 之间), 经 500 次循环后迅速降至最小值 (约 0.06 ~ 0.12 之间), 然后缓慢增加, 但变化幅度很小, 并没有出现干摩擦条件下大幅度的趋势. 同时也表明, 在人工唾液润滑下, 抗菌剂含量对于基托试样的摩擦系数影响不大, 这可能是由于聚合物表面吸附水而形成保护膜的缘故. 由表 1 还可见, 抗菌剂可以增强基托试样的耐磨性

能,同时随着抗菌剂含量增加,基托材料的抗磨性能也逐渐提高,有利于在口腔唾液环境中的临床应用.

2.2 磨损机理分析

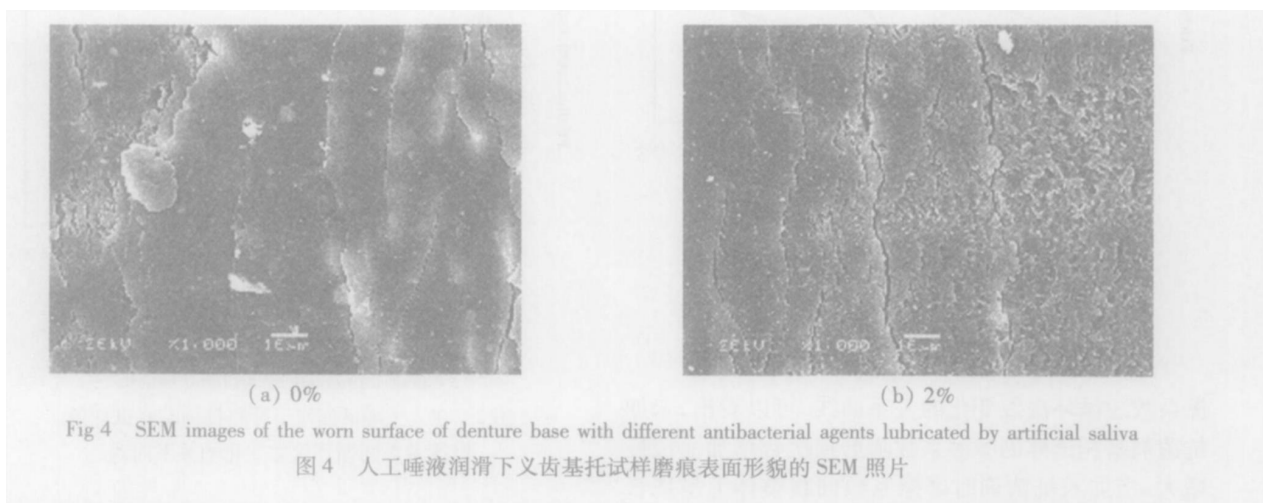
图 3 示出了添加不同质量分数抗菌剂的义齿基



托试样在干摩擦下的磨损表面形貌 SEM 照片.可以看出,在不添加抗菌剂的情况 [见图 3(a)]下,义齿基托试样的磨痕表面由于发生粘着而出现了明显的塑性变形及片状磨屑,同时也可以观察到由于往复运动而产生的裂纹.结合磨痕深度测量结果可知,在干摩擦下不含抗菌剂义齿基托试样的磨损表面主要以粘着磨损和往复造成的疲劳磨损为主要特征.当

加入 2% 抗菌剂后,其磨损表面塑性变形特征明显减弱,磨损表面变得较为光滑,磨损机制主要以疲劳磨损为主 [见图 3(b)],表明抗菌剂的加入保护了基质免受磨损,这与磨痕深度测量结果相一致 (见表 1),同时,使其在 2 500 次后的摩擦系数略有增加.

图 4 示出了义齿基托试样在人工唾液润滑条件



下的磨损表面形貌 SEM 照片.可见,其磨损表面呈现出明显的粘着磨损和疲劳磨损特征 [图 4(a)].当抗菌剂含量为 2% 时磨损表面呈现出明显的疲劳磨损特征,同时出现点蚀和剥落表面 [图 4(b)].对比图 3 可见,义齿基托试样在干摩擦和人工唾液润滑 2 种条件下的磨损特征基本一致.

本试验中所采用的干法球磨,实际上是对填料进行干法表面聚合处理.由于 PMMA 聚合体中含有少量过氧化物引发剂,在球磨过程中,对无机银复合

颗粒表面进行处理或包裹可以提高颗粒在聚合体中的分散性并与单体发生聚合.同时,球磨可以减小无机颗粒的粒径,使其由不规则变为近似球形的几何形状,具有最大的对称性和最小的表面积,同时球径大小不等,可以提高其堆切系数,有利于在聚合体中分散,这与 Xu 等^[9]得出超微填料的抗磨效果基本一致.

加入抗菌剂后义齿基托材料的塑性变形增加,使其磨损形式以粘着磨损为主变为以疲劳磨损为

主. 这符合聚合物的“表面银纹理论”^[10]. 聚合物本身存在大量 10 nm 以下的细微裂纹, 称之为“银纹”. 从某种意义上讲, “银纹”可以看作聚合物的自由体积, 为聚合物分子的链段运动提供空间并可在一定程度上适应外界变化. 当摩擦表面受到交变应力的作用时, 摩擦偶件的紧密接触及机械效应和热效应等可以加速裂纹的增长, 使得软材料表层或亚表层生成裂纹而对材料产生危害. 进一步的形变使得裂纹沿表面平行方向发生连通和扩展, 当裂纹向上扩展到表面时, 长而薄的层状磨屑将从基体表面脱落.

在义齿基托材料中添加抗菌剂和其他无机物, 从理论上可以理解为: 在外力作用下, 抗菌剂存在应力集中效应, 引发周围的基体屈服, 同时吸收大量的变形能量, 抗菌剂的半径比裂纹尖端的曲率半径大, 裂纹在遇到抗菌剂颗粒时会产生钉孔和攀越或钉孔二次引发效应, 消耗变形能量而阻碍裂纹扩展, 从而提高义齿基托材料的部分力学和机械性能^[11], 提高其抗磨能力^[12]. 在本试验中, 在干摩擦和人工唾液润滑下, 基托试样的抗磨性能均随着、抗菌剂含量增加而提高, 但在干摩擦下当抗菌剂含量超过 2% 时, 摩擦系数明显升高, 这使得基托材料的应用受到限制, 同时考虑到人工唾液润滑下摩擦系数并没有明显变化, 结合我们以前的抗菌试验结果 (抗菌剂含量为 2% ~ 3%), 认为 2% 抗菌剂为较合适的添加量. 这一结果对抗菌基托材料的进一步研究具有一定的指导意义.

3 结论

a 在干摩擦条件下, 随着抗菌剂含量增加, 义齿基托的摩擦系数逐渐升高, 磨损深度逐渐减小, 磨损机制由初始的粘着磨损和疲劳磨损共存转变为以疲劳磨损为主.

b 在人工唾液环境中, 抗菌剂含量对义齿基托摩擦系数的影响不明显, 这可能与聚合物表面吸

附水并形成保护膜有关, 磨损深度随抗菌剂含量的增加明显减小, 其磨损机制与干摩擦下基本一致.

c 综合考虑抗菌剂的抗菌效果及其对摩擦磨损性能的影响, 较为合理的抗菌剂添加量为 2%.

参考文献:

- [1] 葛世荣, 王成寿. 人体生物摩擦学的研究现状与展望 [J]. 摩擦学学报, 2005, 25 (2): 186-191.
State-of-the-art and prospect of biotribology in human body [J]. Tribology, 2005, 25 (2): 186-191.
- [2] 郑靖, 石心余, 周仲荣. 人牙釉质在人工唾液润滑下与不同偶件对摩时的摩擦学性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2004, 24 (2): 139-143.
Zheng J, Shi X Y, Zhou Z R. Study on tribological behavior of human enamel sliding against various counterparts under lubrication of artificial saliva [J]. Tribology, 2004, 24 (2): 139-143.
- [3] 郑靖, 周仲荣, 于海洋, 等. 口腔环境因素对树脂牙摩擦学特性的影响 [J]. 摩擦学学报, 2003, 23 (6): 504-508.
Zheng J, Zhou Z R, Yu H Y, et al. Effect of oral environment on the tribological behavior of plastic teeth sliding against a titanium ball [J]. Tribology, 2003, 23 (6): 504-508.
- [4] 栾文民. 182 名戴上颌全口义齿老年人的义齿性口炎患病情况 [J]. 中华口腔医学杂志, 1990, 25 (1): 57-58.
- [5] 刘斌. 牙科抗菌性义齿基托材料 [P]. CN10126583. 3, 2005.
- [6] Sarrett D C, Coletti D P, Peluso A R. The effects of alcohol beverages on composite wear [J]. Dental Materials, 2000, 16 (1): 62-67.
- [7] Dowson D. History of tribology [M]. London: Professional Engineering Publishing Limited, 1998.
- [8] ISO/TR 10993-9: 1994.
- [9] Xu H C, Wang T, Heindl D, et al. A study of retentive filler and its use in dentistry [J]. Chin J Dent Res, 1998, 1 (2): 7-12.
- [10] 王承鹤. 塑料摩擦学 塑料的摩擦、磨损、润滑理论与时间 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1994.
- [11] Neucame J M. SPE RETEC on “ injection molding of engineering thermoplastics ” [C]. Effection Molded Polycarbonate, 1977.
- [12] Lambrechts P, Vanherle G, Vuylsteke M, et al. Quantitative evaluation of the wear resistance of posterior dental restorations: a new three-dimensional measuring technique [J]. J Dent, 1984, 12 (3): 252-67.

Study on Tribological Behavior of Denture Base Contained Antibacterial Agent

LU Bin¹⁻³, XIE Wei-bo², LI Xiao-cheng^{1,3}, ZHANG Yan-jie^{1,3}, JING Tao², YANG Sheng-rong¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. School of Statistics Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Friction and wear behaviors of denture base with different content of antibacterial agent were studied under dry sliding and artificial saliva lubricated condition. The friction and wear tests were performed on a UMT-2MT tribometer with a ball-on-disk configuration in reciprocating motion at room temperature with frequency of 2 Hz and load of 20 N. Friction coefficient of denture base increases with the increases of the content of antibacterial agent during dry sliding process, while the depth of the track decreases with the increases of the content of antibacterial agent. The worn surface of denture base with 0% antibacterial agent is characterized by the coexistence of adhesion and fatigue while the characteristic of fatigue wear was observed on the worn surface of denture base with 2% antibacterial agent. The content of antibacterial agent had slight effect on the friction coefficient and wear mechanism of denture base under artificial saliva lubricated condition, which may be associated with the presence of the water film adsorbed on the worn surface, while the depth of the track markedly decreased with the increases of content of the artificial agent. 2% antibacterial agent was a suitable dose for denture base.

Key words: denture base, antibacterial, friction and wear behavior

Author: LU Bin, male, born in 1967, Associate Professor, e-mail: liubkq@lzu.edu.cn