

杜仲胶复合义齿软衬材料的配方设计和筛选

罗恒^{1,2} 高海¹ 许雪飞³ 冯云枝^{2*}

(1. 南方医科大学口腔医院口腔修复科 广东 广州 510280;

2. 中南大学湘雅二医院口腔中心 湖南 长沙 410011;

3. 广州医科大学附属第二医院药学部 广东 广州 510220)

[摘要] 目的:利用杜仲胶的优良特性,制备新型高弹性杜仲胶复合义齿软衬材料,通过配方设计和筛选获得符合口腔临床应用的相应特性。方法:参考现有弹性杜仲胶配方和医用橡胶配方,结合口腔临床要求,以硬度、拉伸强度和断裂伸长率为力学性能观察指标,调整橡胶基质配比和气相白炭黑的用量,确定性能配方;对按照该配方制备的样品进行力学性能测试,并根据结果对配方修改,直至获得适宜的杜仲胶复合义齿软衬材料配方。结果:当杜仲胶与顺丁橡胶共混比例为80:20,气相白炭黑的用量在7PHR时,适量添加部分助剂,杜仲胶复合义齿软衬材料可获得适宜口腔临床应用的力学性能。结论:通过配方调试获得了杜仲胶复合义齿软衬材料的最终性能配方,效果比较理想。

[关键词] 杜仲胶 软衬材料 力学性能 配方设计

[文献标识码] A **[文章编号]** 1671—7651(2019)04—0386—04

[doi] 10.13701/j.cnki.kqxyj.2019.04.019

Formula Design of Eucommia Ulmoides Gum Composite Soft Denture Liners. LUO Heng^{1,2}, GAO Hai¹, XU Xue-fei³, FENG Yun-zhi^{2*}. 1. Department of Prosthodontics, Stomatological Hospital, Southern Medical University, Guangzhou 510280, China; 2. Department of Stomatology, The Second Xiangya Hospital, Central South University, Changsha 410011, China; 3. Department of Pharmacy, The Second Affiliated Hospital of Guangzhou Medical University, Guangzhou 510220, China.

[Abstract] **Objective:** To prepare a soft lining material with high elastic on the basis of excellent characteristics of eucommia ulmoides gum. **Methods:** The basic formula was used based on the existing formula of elastic eucommia ulmoides gum and medical rubber. The current formula was modified according to the specific requirements of denture lining materials. Corresponding eucommia ulmoides gum composite soft denture liners were constructed and delivered to physical and mechanical property tests. Subsequent modification to the formula was made according to the results of tests. The "modification and test" procedure was repeated, until favorite formula was established. **Results:** When eucommia ulmoides gum and butadiene rubber blend ratio was 80:20, after adding gas phase nano-silica with 7PHR and appropriate content of fillers, eucommia ulmoides gum composite soft denture liners could present favorite properties. **Conclusion:** The final formula of eucommia ulmoides gum composite soft denture lining material was established by the "modification and test" procedure.

[Key words] Eucommia ulmoides gum Soft denture liner Mechanical properties Formula design

杜仲树是我国特有的资源,名贵的经济树种,子遗植物^[1,2]。其皮、叶、种子中含有一种白色丝状物质,这便是杜仲胶(Eucommia Ulmoide Gum),它与天然橡胶互为同分异构体^[3]。杜仲胶室温下质硬、耐摩擦、熔点低,并具有高度的绝缘性、耐水性、耐酸

碱性、耐强烈溶剂性,可用于特殊材料及医用器材(如医用夹板、假肢套、护膝、腰托等)。除此之外,它还具有较强抗菌性,无传热、传寒性等^[4,5]。上世纪九十年代,随着“反式-聚异戊二烯硫化橡胶制法”^[6]取得成功,将杜仲胶转化为高弹性体,开辟了更为广阔的应用前景。

义齿软衬材料即是介于活动义齿硬基托与口腔黏膜组织面的一层软质、富有弹性的衬垫材料,它可以通过自身变形吸收和减少传递到义齿承托区的功

基金项目 国家科技支撑计划项目(编号:SQ2010BAJY1411-08)

作者简介 罗恒(1985~),男,湖北荆门人,硕士,主治医师,主要从事口腔生物材料学研究。

* **通讯作者** 冯云枝, E-mail: fyz660303@163.com

能性负荷,减轻承托区覆盖的黏膜创伤和骨组织吸收,提高了患者的舒适感^[7-9]。目前临床上常用的义齿软衬材料因为各种各样的缺陷,难以长期使用^[10]。

据此,我们尝试将具有优良特性的杜仲胶开发成义齿软衬材料。

1 材料与方法

1.1 材料 杜仲精胶(湘西老爹生物有限公司生产,中南大学湘雅二医院药剂科提供)、顺丁橡胶 BR9000(中国石油化工有限公司北京燕山分公司)、氧化锌分析纯(广东西陇化工股份有限公司)、氧化镁分析纯(广东西陇化工股份有限公司)、硬脂酸分析纯(天津科密欧化学试剂有限公司)、升华硫化学纯(广东西陇化工股份有限公司)、促进剂 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(湖南师范大学化学化工学院提供)、防老剂 BHT264(广州市力本橡胶原料贸易有限公司)、气相白炭黑 Hydrophobic-230 型(阿拉丁试剂上海有限公司),硅烷偶联剂 KH-570(美国 ALDRICH 试剂公司)。

1.2 杜仲胶复合义齿软衬材料的基础配方 参考现有弹性杜仲胶硫化制法和和医用橡胶配方^[11,12],拟定基础配方见下表(表 1):

表 1 杜仲胶复合义齿软衬材料基础配方

Tab. 1 The basic formula of eucommia ulmoides gum composite soft denture liner

成分	份数(PHR)
橡胶基质(杜仲胶、顺丁橡胶)	100
氧化锌	2
氧化镁	2
硬脂酸	5
升华硫	2.5
促进剂 CZ	2.5
防老剂	1
气相白炭黑	0-30

注: * PHR 是指橡胶质量为 100 份时,其它物质相对于橡胶质量的份数

1.3 配方调试标准 参照临床上常用软衬材料的力学性能和预实验结果,要求弹性杜仲胶材料邵氏硬度 A 不超过 60、拉伸强度不低于 2.5 MPa、断裂伸长率为 100%~200%。

1.4 气相白炭黑的表面处理 称取硅烷偶联剂 KH-570、甲基丙烯酸,质量均为气相白炭黑的 1.5%,溶于一定量的丙酮中,混合配置成 50%的溶液,再缓慢滴入到气相白炭黑粉体中,不断搅拌,滴加完成后将其放入圆底烧瓶,水浴加热回流丙酮,真空干燥至恒重后备用。

1.5 试件制作 上述配方按照杜仲胶、顺丁橡胶、氧化锌、氧化镁、硬脂酸、含硫促进剂 CZ、气相白炭黑的顺序依次加入,在炼胶机上于 80 °C 混匀,然后对炼胶机降温,待炼胶机冷却至常温后,加入升华硫混匀,在 2 mm 辊距下混合 5 遍,1 mm 辊距下 5 遍,约 30 min。直至基胶变得均匀、细腻。放置 24 h 之后,然后在液压机上于 150 °C 下硫化 30 min 成型,硫化压力为 10 MPa,待材料固化后脱模。

1.6 力学性能测试作为主要观察指标 将裁切成哑铃状的试件室温下放置 24 h 后方可进行力学性能检测,按 GB/T 531.1-2008 的标准测试试片的邵氏硬度 A。拉伸强度及断裂伸长率按 GB/T 528-2009 的标准进行制样及检测。

1.7 性能配方调试 由基础配方开始,首先改变橡胶基质的比例,制备样品,按照上述标准测试样品的邵氏硬度、拉伸强度及断裂伸长率,根据测试结果确定橡胶基质的最佳比例;其后改变补强剂气相白炭黑的用量,并采用黄金分割法以确保最少的实验次数获得最佳值范围。

1.8 统计学分析 使用 SPSS 16.0 软件包进行统计学分析,黄金分割法确定气相白炭黑用量,相关结果、数据以 $\bar{x} \pm s$ 表示,同时遵照相关方法学要求,仅对数据进行统计描述,不进行假设检验。

2 结果

2.1 杜仲胶复合义齿软衬材料的特点 制备出的试片表面平整、光滑,质地柔软、细腻,富有弹性,由于杜仲精胶未经脱色处理,所以试片呈现出浅黄绿色(图 1)。



图 1 杜仲胶复合义齿软衬材料试片

Fig. 1 Eucommia ulmoides gum composite soft denture lining materials.

2.2 橡胶基质对比对义齿软衬材料力学性能的影响

由表 2 可知,当 EUG/BR 的比例介于 10 : 90 和 90 : 10 之间时,杜仲胶复合义齿软衬材料硬度、拉伸强度和断裂伸长率随着杜仲胶所占比例的增加而逐渐升高。在 EUG/BR 的比例介于 10 : 90~30 : 70 时,杜仲胶复合义齿软衬材料硬度、拉伸强度和断裂伸长率均较低,具备补强后的上升空间。此时,需缩小范围进一步分组。

通过表 3 结果,并结合预实验结果,同时考虑橡胶基质之间的交联程度,决定选用 EUG/BR 的比例

为 20 : 80 的弹性杜仲胶材料添加经过表面处理的气相白炭黑进行补强,此比例下材料硬度较低且拉伸强度和断裂伸长率比较适中,补强后具备适当的上升空间。

表 2 不同配比的橡胶基质对杜仲胶复合义齿软衬材料力学性能的影响

Tab. 2 Influence of rubber matrix on properties of eucommia ulmoides gum composite soft denture lining materials

EUG/BR	硬度/A	拉伸强度/MPa	$\bar{x} \pm s$
			拉伸断裂/%
10 : 90	50.00±1.58	1.39±0.03	45.56±2.90
30 : 70	54.80±1.30	1.58±0.04	60.66±4.26
50 : 50	59.80±1.92	1.86±0.06	90.54±4.00
70 : 30	70.00±2.74	2.58±0.08	139.72±5.97
90 : 10	85.00±1.87	3.97±0.12	195.25±15.17

表 3 不同配比的橡胶基质对杜仲胶复合义齿软衬材料力学性能的影响

Tab. 3 Influence of rubber matrix on properties of eucommia ulmoides gum composite soft denture lining materials

EUG/BR	硬度/A	拉伸强度/MPa	$\bar{x} \pm s$
			拉伸断裂/%
10 : 90	50.00±1.58	1.39±0.03	45.56±2.90
15 : 85	51.80±0.84	1.45±0.01	47.98±0.87
20 : 80	53.00±0.71	1.50±0.02	52.68±0.83
25 : 75	54.20±0.84	1.55±0.02	56.45±0.48
30 : 70	54.80±1.30	1.58±0.04	60.66±4.26

2.3 气相白炭黑加入量对义齿软衬材料力学性能的影响 根据预实验结果、以往生产经验及查阅相关文献[13-15],确定气相白炭黑的用量在 0~30 PHR 之间,配方调试标准不变,采用黄金分割法,在设定的用量范围[a,d](0~30 PHR)内的下黄金分割点 b,即 0.382 处(11 PHR)进行第一次试验;在上黄金分割点 c,即 0.618 处(19 PHR)进行第二次

试验,比较两次试验结果,去掉坏点以外的部分,如此往复直至找到最佳变量范围。相关结果见表 4。

由表 4 可知,当气相白炭黑加入量为 7PHR 时,补强后的软衬材料具有比较理想的拉伸强度和断裂伸长率,同时也保持了较低的硬度。

3 讨论

3.1 义齿软衬材料的研究现状 目前临床上最常用的软衬材料为硅橡胶类和丙烯酸树脂类^[16]。硅橡胶表面较粗糙,可致食物残渣滞留,促进真菌的生长,引发义齿性口炎^[17]。近年的研究显示,添加抗菌剂具有一定的作用^[18];丙烯酸树脂类含有增塑剂,在唾液中会逐渐析出,导致软衬材料弹性迅速下降,物理化学性能发生改变^[19]。近年来,新型义齿软衬材料的研制和原有软衬材料改良一直在进行,但是综合性能不佳限制了它们在临床使用^[20,21]。

3.2 杜仲胶复合义齿软衬材料的配方拟定 选择良好的橡胶基质对于最终材料的性能具有决定的意义,高顺式顺丁橡胶分子间力小,分子量高,强度低,在常温无负荷时呈无定形态,塑形能力强,是弹性和耐寒性最好的合成橡胶,具备良好的操作性能。而纯杜仲胶力学强度非常高,具备优异的共混性能及综合加工性能^[22],和顺丁橡胶共混后很好地弥补了高顺式顺丁橡胶强度低的问题,又由于动态能耗低,大大改进顺丁胶的动态疲劳性能^[23]。二者在部分力学性能上形成良性互补,既保证了硫化胶具备一定的强度,又同时获得了良好的弹性。

气相白炭黑即气相法二氧化硅,是硅的卤化物通过高温水解生成的微超细的 SiO₂ 粉末^[24]。但由于气相二氧化硅表面呈亲水性,在有机相中难以分散和溶解,而通过偶联剂改性后的气相二氧化硅成为疏水性粒子,分散性好,可起到增加硬度的作用。

表 4 气相白炭黑用量对杜仲胶复合义齿软衬材料性能的影响

Tab. 4 Influence of gas phase nano-silica dosage on properties of eucommia ulmoides gum composite soft denture lining material $\bar{x} \pm s$

项目	首次实验			
	a1	b1	c1	d1
	0	11	19	30
硬度/A	53.00±1.41	55.40±1.82	57.20±1.92	60.60±2.30
拉伸强度/MPa	1.48±0.07	3.50±0.09	4.57±0.10	5.68±0.08
拉伸断裂/%	51.48±4.87	245.06±6.98	319.34±11.24	391.32±14.46
项目	二次实验			
	a2	b2	c2	d2
	0	4	7	11
硬度/A	53.00±1.41	54.20±0.84	54.80±1.30	55.40±1.82
拉伸强度/MPa	1.48±0.07	2.80±0.02	3.06±0.11	3.50±0.09
拉伸断裂/%	51.48±4.87	144.10±3.93	180.65±2.11	245.06±6.98

注:a, d stand for the range of pyrogenic silica dosage; b=a+0.382(d-a); c=a+0.618(d-a)

在基础配方的选择上,选用的氧化锌是硫化活性剂,氧化镁可以在高温状态下防止弹性杜仲胶材料焦化,硬脂酸可以起到分散填料,促进硫化的作用,而防老剂可以提高耐磨耗性能,延长硫化胶使用寿命。

3.3 杜仲胶复合义齿软衬材料的力学性能检测

由力学性能测试结果可看出,当杜仲胶与顺丁橡胶共混比例为 80 : 20,气相白炭黑的用量在 7PHR 时,适量添加氧化锌、氧化镁、硬脂酸、升华硫、促进剂 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)、防老剂等助剂,杜仲胶复合义齿软衬材料可获得适宜口腔临床应用的力学性能。

本研究中杜仲胶复合义齿软衬材料的基础配方是参考了现有弹性杜仲胶硫化制法和和医用橡胶配方,杜仲胶本身具备极好的生物相容性、抗菌性,可以入药,其所添加的助剂也都复合生物安全性要求,但经过配方调试及复杂的化学反应后得到的杜仲胶复合义齿软衬材料的生物相容性、生物安全性及抗菌性等仍需进一步研究。

参考文献

- [1] 宁永刚,王璠,康海澜,等.不同温度下杜仲胶/天然橡胶共混硫化胶性能研究[J].弹性体,2018,28(1):30-34.
- [2] 付文,刘安华,王丽.杜仲胶的提取与应用研究进展[J].弹性体,2014,24(5):76-80.
- [3] 宋磊,张学俊,董大鹏,等.杜仲胶性质及提取研究的进展[J].贵州化工,2006,31(4):4-8.
- [4] 马娟,林永慧,刘彪,等.我国杜仲胶的发展现状与展望[J].安徽农业科学,2012(6):3396-3398.
- [5] Tzungshun T, Tsungshien T, Youchia C, et al. *In vitro* antimicrobial activities against cariogenic streptococci and their antioxidant capacities: A comparative study of green tea versus different herbs [J]. Food Chem, 2008, 110(4):859-864.
- [6] 严瑞芳,薛兆弘.高弹性杜仲橡胶及其硫化弹性机理[J].弹性体,1991,1(3):12-15.
- [7] Santawisuk W, Kanchanasita W, Sirisinha C, et al. Dynamic viscoelastic properties of experimental silicone soft lining materials [J]. Dent Mater J, 2010, 29(4):454-460.
- [8] McCabe JF, Carrick TE, Kamohara H. Adhesive bond strength and compliance for denture soft lining materials [J]. Biomaterials, 2002,23(5):1347-1352.

- [9] Kimoto S, Kimoto K, Gunji A, et al. Clinical effects of acrylic resilient denture liners applied to mandibular complete dentures on the alveolar ridge [J]. J Oral Rehabil, 2007, 34(11):862-869.
- [10] Valentini F, Luz MS, Boscato N, et al. Biofilm formation on denture liners in a randomised controlled in situ trial [J]. J Dent, 2013, 41(5):420-427.
- [11] 严瑞芳,胡汉杰.杜仲胶的研究与开发[J].中国科学基金,1994(1):55-59.
- [12] 辛振祥,张殿荣.现代橡胶配方设计[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [13] 任庆海,童晓梅,李欢乐,等.合成杜仲胶与天然杜仲胶的改性及性能研究[J].陕西科技大学学报,2014(5):73-77.
- [14] 侯晋燕,马庆驰,张培文,等.基于记忆功能的杜仲胶/天然胶并用胶的制备与力学性能[J].沈阳化工大学学报,2015,29(4):311-316.
- [15] 张涛.加成型液体硅橡胶制备与性能研究[D].上海:华东理工大学,2005.
- [16] McCabe JF. A polyvinylsiloxane denture soft lining material [J]. J Dent, 1998, 26(5-6):521-526.
- [17] Valentini F, Luz MS, Boscato N, et al. Biofilm formation on denture liners in a randomised controlled in situ trial [J]. J Dent, 2013, 41(5):420-427.
- [18] 高士军,谭小丽,李雯雯,等.添加载银纳米 TiO₂ 抗菌剂对两种软衬材料抗菌性能的影响[J].口腔医学研究,2015,31(2):127-129.
- [19] Dorocka-Bobkowska B, Medynski D, Prylinski M. Recent advances in tissue conditioners for prosthetic treatment. a review [J]. Adv Clin Exp Med, 2017, 26(4):723-728.
- [20] Sánchezzaliaga A, Pellissari CV, Arrais CA, et al. Peel bond strength of soft lining materials with antifungal to a denture base acrylic resin [J]. Dent Mater J, 2016, 35(2):194-203.
- [21] Saravanan M, Kumar VA, Padmanabhan TV, et al. Viscoelastic properties and antimicrobial effects of soft liners with silver zeolite in complete dental prosthesis wearers: an *in vivo* study [J]. Int J Prosthodont, 2015, 28(3):265-269.
- [22] 张蕊,张洵箐,杨凤,等.杜仲胶改性高聚物的研究进展[J].高分子通报,2015(8):63-68.
- [23] 薛兆弘,谢伶,严瑞芳.共混硫化杜仲胶的研究[J].弹性体,1992(1):12-17.
- [24] 杨海堃.超微细气相法白炭黑的表面改性[J].化工新型材料,1999,13(10):8-12.

[收稿日期:2018-09-08]

(本文编辑 李四群)