

文章编号:1001-2486(2005)04-0032-05

聚甲基丙烯酸甲酯-氧化锆复合材料的制备

李石保¹, 陈朝辉¹, 王忠义², 胡海峰¹, 唐立辉², 郑文伟¹

(1. 国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073; 2. 第四军医大学 秦都口腔医学院, 陕西 西安 710032)

摘要:将氧化锆纳米粉体冷等静压成型,经部分烧结制备成具有多孔网状结构的部分烧结体,然后经真空浸渍,将预聚甲基丙烯酸甲酯渗透入部分烧结体的开孔中,原位聚合,制备出聚甲基丙烯酸甲酯-氧化锆有机-无机复合材料。结果表明:预聚甲基丙烯酸甲酯经真空浸渍能完全浸入部分烧结陶瓷的开孔中并固化。当部分烧结体相对密度为 63%~82%时,复合材料的弯曲强度为 154~287MPa,断裂韧性为 3.68~4.81MPa·m^{1/2};与部分烧结体比较,有明显提高。该复合材料经牙科 CAD/CAM 系统切削加工,可制作牙科修复体。

关键词:有机-无机复合材料;牙科材料;聚甲基丙烯酸甲酯-氧化锆复合材料;制备

中图分类号:TQ174 **文献标识码:**A

The Preparation of PMMA-Zirconia Composites

LI Shi-bao¹, CHEN Zhao-hui¹, WANG Zhong-yi², HU Hai-feng¹, TANG Li-hui², ZHENG Wen-wei¹

(1. College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. Qindu Stomatology College, Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China)

Abstract: Partially sintered zirconia ceramics (PSZC) were prepared via isostatic pressing and partially sintering, with zirconia nanopowder as the raw materials. PMMA-Zirconia organic-inorganic composites were prepared by vacuum infiltration of the prepolymerized MMA into the PSZC, followed by in-situ polymerization. The results show that prepolymerized MMA immersed fully into the open pore of PSZC and polymerized. When the relative density of PSZC is within the range of 63%~82%, the composites have a three-point bending strength of 154~287MPa, fracture toughness of 3.68~4.81MPa·m^{1/2}, which are much higher than those of PSZC. The composites can be machined by dental CAD/CAM system to manufacture dental restoration.

Key words: organic-inorganic composites; dental materials; PMMA-zirconia composites; preparation

传统用做牙科修复的生物材料,包括金属、陶瓷、高分子等材料^[1]。但单一材料有其难以克服的缺点,如金属材料,美观性不能满足需要;陶瓷材料,因其固有的脆性,易发生崩裂;高分子材料因其硬度低而不耐磨。而把这些材料复合,形成复合生物材料,则在口腔修复中有成功的广泛应用。如烤瓷熔附金属,做冠和桥;无机颗粒增强高分子材料即为复合树脂,在修复牙体缺损方面有广泛应用,很大程度上取代了金属汞。通过不同材料的复合,可以达到“取长补短”的效果,可以有效解决材料在强度、韧性、生物相容性、美观性等诸多方面的问题^[2]。本研究尝试用部分烧结氧化锆陶瓷(PSZC)为基体,将预聚甲基丙烯酸甲酯(MMA)渗透其中,原位聚合固化,制备出一种新型的有机-无机复合材料。比较研究了复合材料和部分烧结体的力学性能和微观结构。该复合材料经牙科计算机辅助设计/计算机辅助制作(CAD/CAM)系统切削加工,可以一次性制备出牙科修复体。

1 实验

1.1 PSZC 的制备

将平均粒径为 32nm 的 3mol% 氧化钇稳定四方相氧化锆(3Y-TZP)纳米微粉,先模压成型,再经 280MPa 冷等静压得到氧化锆素坯。将氧化锆素坯在不同温度下部分烧结,得到部分烧结氧化锆陶瓷。

* 收稿日期:2004-12-25

作者简介:李石保(1974-),男,讲师,博士生。

1.2 相对密度和开孔率的测定

采用阿基米德(Archimede)法测量 PSZC 的体积密度和开孔率。试样质量由分析天平测量,其计算公式为:

$$\rho_{VD} = m_1 \rho_l / (m_3 - m_2) \times 100\%$$

$$\eta = (m_3 - m_1) / (m_3 - m_2) \times 100\%$$

式中: ρ_{VD} 为体积密度(g/cm^3); ρ_l 为浸渍液体的密度(g/cm^3); m_1 为干燥试样质量(g)、 m_2 为试样充分浸渍后在浸渍液体中的质量(g); m_3 为试样在充分浸渍并擦干表面后在空气中的质量(g)。

试样的相对密度 ρ_{RD} 由下式得到:

$$\rho_{RD} = \rho_{VD} / \rho_m \times 100\%$$

式中: ρ_m 为 3Y-TZP 的理论密度,取为 $6.08g/cm^3$ 。

1.3 预聚甲基丙烯酸甲酯的制备

在甲基丙烯酸甲酯中加入引发剂,在 $75^\circ C$ 保温 1h,得到有一定粘度的预聚液,冷藏备用。

1.4 聚甲基丙烯酸甲酯-氧化锆复合材料(PMMA-ZrO₂)的制备

将 PSZC 经硅烷偶联剂处理后,在真空条件下将预聚甲基丙烯酸甲酯浸渍渗透到部分烧结体的开孔中,在氮气气氛中 $65^\circ C$ 恒温 20h,即得聚甲基丙烯酸甲酯-氧化锆复合材料。称量部分烧结体和浸渍固化后复合材料的重量。

1.5 力学性能测试及微观结构分析

三点弯曲强度试样尺寸 $3mm \times 2mm \times 25mm$,跨距为 $20mm$,压头速率为 $0.5mm/min$ 。断裂韧性采用单边直通切口梁法,试样尺寸 $4mm \times 2mm \times 25mm$,跨距为 $16mm$,压头速率为 $0.05mm/min$ 。试样在测试前要抛光和倒角。每组 5 个试样。SEM 用来分析试样的断面。

2 结果与讨论

2.1 基体与增强相的选择

氧化钇稳定四方相氧化锆(Y-TZP)在室温下具有很高的弯曲强度和断裂韧性^[3],有良好的生物相容性^[4],自 1969 年以来,就已经在矫形外科中使用二氧化锆或 Y-TZP 来进行人工髋关节的制造了^[5]。通过众多的老化实验和机械负荷测试可以确定,Y-TZP 的机械性能即使在生理条件下经过 50 年,也完全可用于矫形外科或牙科植入物的临床使用。聚甲基丙烯酸甲酯从它诞生以来,就作为医用材料使用,如用于骨缺损填充修复的骨水泥,用于牙体修复的复合树脂,该材料有很好的生物相容性。完全烧结后的 Y-TZP 因硬度和强度太高而无法采用 CAD/CAM 磨削加工^[6],李石保^[7]和 Filser^[8]分别采用部分烧结 - CAD/CAM 加工 - 致密烧结三步法制备牙科修复体,用该法制备的修复体机械强度高,但方法复杂,步骤多,制作修复体不能一次到位。所以本研究采用 Y-TZP 等静压成型,部分烧结,用预聚甲基丙烯酸甲酯浸渍固化填满部分烧结的 Y-TZP 的孔隙,这种方法制备的复合材料有两个优势:该复合材料有较好的机械性能,断裂韧性高,可切削性能好;用 CAD/CAM 加工成型一次性得到成品的牙科修复体,真正实现修复体制作的自动化^[9]。

2.2 PSZC 与甲基丙烯酸甲酯复合效果分析

取不同相对密度的陶瓷,测量其重量和开孔率,按上述工艺制备聚甲基丙烯酸甲酯-氧化锆复合材料,测量复合材料的重量,结果如表 1。

表1 部分烧结陶瓷浸渍过程中的重量

Tab.1 The weight of samples during infiltrating process

样品编号	陶瓷块重量(g)	相对密度(%)	开孔率(%)	实验增加重量(g)	计算增加重量*(g)	(实验值 - 计算值) / 计算值
1	43.050	66.35	33.75	3.577	3.422	+4.53%
2	17.388	63.87	36.23	1.496	1.541	-2.92%
3	17.169	71.44	28.66	1.066	1.076	+0.93%
4	17.202	77.54	22.56	0.805	0.782	+2.94%
5	17.263	82.24	17.86	0.615	0.586	+4.95%

* 预聚甲基丙烯酸甲酯的密度测得为 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 。

从表1可以看出,PSZC与预聚甲基丙烯酸甲酯复合的效果非常好,计算应增加的聚甲基丙烯酸甲酯的重量与实验值非常吻合,相差很小,有几个实验测得的增加值大于计算值,可能是在部分烧结氧化锆陶瓷的表面附着有一些聚甲基丙烯酸甲酯。复合效果很好,可能有两个原因:首先从开孔率可以看出PSZC的孔隙是互相联通的开孔,这就为预聚MMA浸渍完全填满空隙提供了足够的条件,同时通过实验测得MMA对氧化锆的润湿角为 19° ,说明MMA对氧化锆有很好的润湿;其次工艺上通过真空浸渍使甲基丙烯酸甲酯能尽量填满孔隙,而甲基丙烯酸甲酯预聚后有一定的粘度,不会浸渍进去后又再次流失。可以肯定复合工艺中真空浸渍和甲基丙烯酸甲酯预聚起到了重要作用。

2.3 PSZC的力学性能与PMMA-ZrO₂复合材料的力学性能比较

取不同相对密度的PSZC和制备的聚甲基丙烯酸甲酯-氧化锆复合材料,测量其弯曲强度、弹性模量、断裂韧性,结果见表2。

表2 PSZC的相对密度对PSZC和PMMA-ZrO₂的力学性能的影响

Tab.2 The effect of relative density of PSZC on the mechanical properties of PSZC and composites

样品编号	材料描述	PSZC的相对密度(%)	弯曲强度(MPa)	弹性模量(GPa)	断裂韧性(MPa·m ^{1/2})
6	PSZC	63.87	112.09 ± 1.19	33.55 ± 1.25	1.51 ± 0.04
7	PSZC	71.44	175.81 ± 0.75	52.85 ± 1.63	1.85 ± 0.09
8	PSZC	77.54	227.17 ± 5.23	68.41 ± 3.87	2.85 ± 0.15
9	PSZC	82.24	266.74 ± 8.24	80.39 ± 2.88	2.94 ± 0.10
10	PSZC	85.17	284.95 ± 0.34	86.90 ± 2.21	2.99 ± 0.29
2	PMMA-ZrO ₂	63.87	154.57 ± 1.73	46.35 ± 1.33	3.68 ± 0.14
3	PMMA-ZrO ₂	71.44	202.56 ± 3.09	58.71 ± 1.98	4.30 ± 0.16
4	PMMA-ZrO ₂	77.54	250.74 ± 7.07	70.95 ± 2.31	4.81 ± 0.22
5	PMMA-ZrO ₂	82.24	287.48 ± 10.18	74.52 ± 0.55	4.31 ± 0.14

从表2可以看出,在这个烧结阶段,部分烧结体的弯曲强度随相对密度的提高而提高,满足一个线性关系,公式为 $y = 841.86x - 425.61$ (其中 y 为弯曲强度, x 为相对密度)。与 Phani 在研究部分烧结氧化铝的弹性模量与孔隙率的关系时得到的结论基本符合^[10]。部分烧结体的相对密度在65%和85%之间时,根据Coble的固相烧结理论^[11],属于烧结中期,烧结中期始于晶粒生长开始之时,并伴随颗粒间界面的广泛形成。此时,气孔仍是相互连通成连续网络,颗粒间的界面仍是相互孤立,而不形成连续网络。

材料的可切削性能与韧性、硬度是密切相关的,提高材料的韧性,不提高材料的硬度是提高材料可切削性能最好的方法。本研究就是用MMA渗透到氧化锆多孔材料中并固化,期望PMMA作为有机相,虽然硬度较低对提高材料的弯曲强度有限,但能在不提高材料的硬度的情况下,提高材料的韧性,从而对提高材料的可切削性能有极其积极的意义。

从表 2 可以看出,由基体制备出的复合材料机械性能有明显提高。将 63.87% 的 PSZC 和由其制备的复合材料进行比较,弯曲强度、断裂韧性、弹性模量分别提高了 37.90%、144.10%、38.15%;将 71.44% 的 PSZC 和由其制备的复合材料进行比较,弯曲强度、断裂韧性、弹性模量分别提高了 15.21%、132.47%、11.09%,其中断裂韧性的提高最为明显。在部分烧结体相对密度为 77% 时制备的复合材料的断裂韧性达到 $4.81 \pm 0.22 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,与由本人制备致密烧结的氧化锆的断裂韧性($4.77 \pm 0.33 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)相当^[3]。具体机理分析见 2.5 节。

2.4 部分烧结氧化锆和聚甲基丙烯酸甲酯-氧化锆复合材料的微观结构分析

把部分烧结体和复合材料测试弯曲强度的试样的断口,进行扫描电镜分析,得到的照片见图 1。

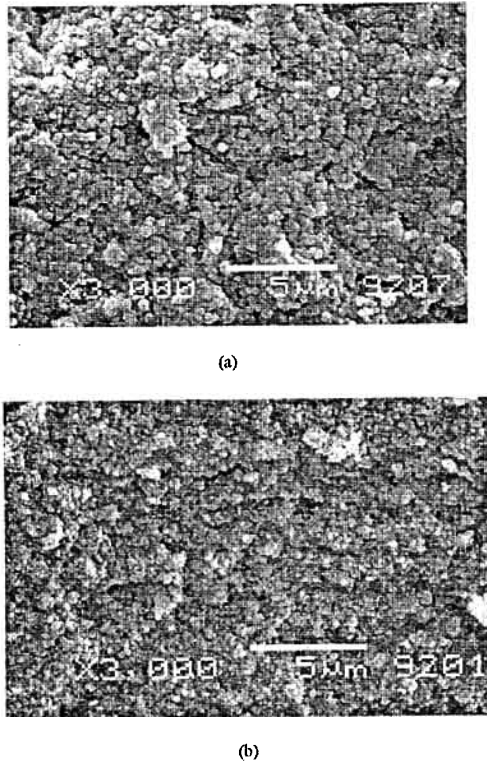


图 1 相对密度为 63.87% 的 PSZC(a)和由其制备的 PMMA-ZrO₂(b)断口 SEM 照片

Fig.1 SEM photos of fracture surface of (a) 63.87% TD of PSZC (b) PMMA-ZrO₂

从图 1 可以看出,部分烧结氧化锆相对密度为 63% 时,晶粒清晰可见,断面的气孔比较多,气孔也比较大;从 PMMA-ZrO₂ 复合材料的断口照片看,断面较平整,气孔已被 MMA 填满。

2.5 断裂和增韧分析

我们选择部分烧结氧化锆的相对密度范围为 60% ~ 85%,因为在这个范围内在牙科 CAD/CAM 系统上可以加工,我们前期的实验表明,部分烧结氧化锆的相对密度超过 81% 时,即因硬度太大而无法加工。此时的氧化锆有一定的强度,这是由于表面扩散造成了颗粒间接触面积的扩大。部分稳定氧化锆具有相当高的强度和韧性,Tian 等^[12]报道部分烧结的氧化铝相对密度为 67% 的弯曲强度为 $41.32 \pm 4.2 \text{ MPa}$,断裂韧性为 $0.58 \pm 0.13 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,虽然受测试方法和手段不同的影响,还是可以看出 PSZC 较部分烧结氧化铝在同样的相对密度下的强度要高,这是因为氧化锆有相变增韧的优势。

复合材料较单一陶瓷的机械性能尤其是断裂韧性有较大提高的原因是:(1)MMA 填满部分烧结体的孔隙。图 1 给出了 63.87% 部分烧结氧化锆经 MMA 渗透,原位聚合固化后的材料断口照片。可以看出,MMA 几乎填满了整个氧化锆的多孔骨架,使得材料的气孔率很低,减少了应力集中和优先断裂的裂

纹源,这样可以提高材料的强度。(2)PMMA 固化后对氧化锆颗粒有粘合作用,使晶粒间的作用力进一步增强,这就是弯曲强度提高的主要原因。Smiths^[13]等在用原子力显微镜研究珍珠层——一种优异的天然有机-无机复合材料时,得知珍珠层有高的韧性和强度是因为珍珠层在形变时,有机分子对无机晶体颗粒有强的粘结作用,且具有强的延展能力。所以 PMMA 固化后对氧化锆颗粒的粘结性对提高材料的性能有重要作用。(3)裂纹进入复合材料的有机相,一方面有机相的形变和断裂吸收能量,另一方面使裂纹偏转分岔,从而提高了复合材料的断裂韧性。

3 结 论

(1)部分烧结氧化锆陶瓷经真空浸渍预聚甲基丙烯酸甲酯,原位聚合,成功制备出聚甲基丙烯酸甲酯-氧化锆复合材料,聚甲基丙烯酸甲酯能通过这个工艺完全浸入部分烧结体的开孔中并固化。

(2)复合材料性能有明显提高,断裂韧性提高最明显。当部分烧结体相对密度为 71.44%时,复合材料的弯曲强度、弹性模量、断裂韧性分别为 (202.56 ± 3.09) MPa、 (58.71 ± 1.98) GPa、 (4.30 ± 0.16) MPa·m^{1/2};与部分烧结体相比,分别提高了 15.21%、11.09%、132.47%,其中断裂韧性的提高最为明显。

参 考 文 献:

- [1] 陈治清.口腔材料学[M].北京:人民卫生出版社,1995:56,86,142.
- [2] Ramakrishna S, Mayer J, et al. Biomedical Application of Polymer-composite Material: a Review[J]. Composites Science and Technology, 2001, 61: 1189 - 1224.
- [3] Hannink R H J, Kelly P M, Muddle B C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics[J]. J. Am. Ceram Soc. 2000, 83(8):461 - 487.
- [4] Akagawa Y, Hosokawa R, Sato Y, et al. Comparison between Freestanding and Tooth-connected Partially Stabilized Zirconia Implants after Two Years' Function in Monkeys: a Clinical and Histologic Study[J]. J. prosthet Dent. 1998, 80(5):551 - 558.
- [5] ISO 13356 - 1997. Implants for surgery-Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y - TZP) [S].
- [6] 李石保,陈朝辉,王忠义,等.共沸蒸馏法制备牙科氧化锆纳米晶微粉的研究[J].实用口腔医学杂志, 2004, 20(5):571 - 574.
- [7] 李石保,陈朝辉,王忠义,等.制备高性能氧化锆陶瓷牙科修复体的初步研究[J].口腔医学研究, 2004, 20(3):267 - 269.
- [8] Filser F, Eglin M, Luthy H, Scharer P, et al. FEA Study of DCM Machined Zirconia vs. Vita-Celay In-Ceram bridges[J]. Journal of Dental Research, 1999(78): 204.
- [9] 李石保,王忠义,陈朝辉,等.聚甲基丙烯酸甲酯-氧化锆复合材料经 CAD-CAM 制作牙科修复体的研究[J].中华口腔医学杂志, 2005, 40(1):23.
- [10] Phani K K, Niyogi. Elastic Modulus-porosity Relation in Polycrystalline Rare-earth Oxides[J]. J. Am. Ceram Soc. 1987, 70(12):362 - 365.
- [11] Coble R L. Sintering Crystalline Solids — I Intermediate and Final State Intermediate and Final State Diffusion Models[J]. J. Appl. Phys., 1961, 32:787 - 792.
- [12] Tian J M, Zhang Y L. Mechanical Properties and Microstructure of Alumina-glass Composites [J]. J. Am. Ceram Soc[J]. 1999, 82(6):1592 - 1594.
- [13] Smith B L, Schaffer T E. Molecularmechanistic Origin of Tougness of Natural Adhesives, Fibres and Composites[J]. Nature. 1999, 399(24):761 - 763.

