

硅酸盐液滴形成对玻璃离子水门汀压缩强度的影响

杨帆^a 邓建成^{a*} 于桂红^b 徐经纬^b

(^a湘潭大学化学学院环境友好化学与应用省部共建教育部重点实验室 湘潭 411105;

^b中国科学院长春应用化学研究所 长春)

摘 要 以二氧化硅、氧化铝、氟化钙、氟化铝、氟铝酸钠和磷酸铝为原料,在不同的烧结和冷却条件下制得硅酸盐玻璃粉,通过环境扫描电子显微镜(ESEM)研究了玻璃粉制备过程中硅酸盐液滴相生成的影响因素及对玻璃离子水门汀(GIC)压缩强度的影响。结果表明,在快速冷却的条件下,玻璃粉产生相分离,形成GIC固化反应中的液滴活性相,液滴的主要成分为 CaF_2 ;烧结温度过低或烧结时间过短,液滴的生成不完全,所制备的GIC的压缩强度较小;烧结温度过高或烧结时间过长,液滴粒径小且容易脱离母体相,导致GIC压缩强度降低;在1200℃下烧结2h的玻璃粉所制备的GIC具有最高的压缩强度。

关键词 硅酸盐玻璃粉,玻璃离子水门汀,ESEM,液滴

中图分类号:O611.4

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2009)02-0210-04

玻璃离子水门汀(glass ionomer cement,简称GIC)是一种具有良好生物稳定性和持久氟释放性而被广泛应用于牙科修复领域的材料,但由于其机械强度较小,使其仅局限于前牙等受力较小部位的牙科修复^[1],因此,如何提升GIC的机械性能一直是多年来牙科领域研究的热点^[2]。因为GIC是由硅酸盐玻璃粉和聚羧酸溶液反应形成相互交联网状结构而固化成型,所以对硅酸盐玻璃粉和聚羧酸液剂的改进均可以提升GIC的性能^[3,4]。目前,大量的研究工作集中在硅酸盐玻璃粉的组成^[5-8]。但根据研究表明^[9],除了硅酸盐组成外,反应过程中硅酸盐液滴相的生成对GIC的机械性能也有直接影响,但目前还没有关于硅酸盐液滴生成条件和影响因素的具体研究的报道。由于压缩强度是牙体修复时最重要的机械强度指标^[10,11],本文主要研究硅酸盐液滴的形成对GIC压缩强度的影响,为提升GIC牙科材料的机械性能提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二氧化硅,氧化铝,氟化钙,氟化铝,氟铝酸钠和磷酸铝均为分析纯试剂。

XL30型环境扫描电子显微镜(ESEM)(Philips公司);Instron 1121型万力学测试仪(美国);PW1700型X射线衍射仪(Philips公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 玻璃粉的制备 分别称取0.42 mol 二氧化硅、0.14 mol 氧化铝、0.16 mol 氟化钙、0.08 mol 氟化铝、0.12 mol 氟铝酸钠和0.13 mol 磷酸铝放入聚四氟乙烯坩埚中,在旋涡混合仪上混合0.5 h至均匀,然后放入已恒温的容器中烧结一定时间直至样品熔融。样品取出后经冷却、研磨、过2 mm筛孔,然后再放入行星磨机球磨4 h,过25 μm筛孔,制得玻璃粉。

1.2.2 玻璃离子水门汀的制备 由于本文主要研究粉剂的形貌对玻璃离子水门汀压缩强度的影响,因此,采用上海增强型玻璃离子水门汀的液剂,与自制的玻璃粉调和制备玻璃离子水门汀。

称取粉剂和液剂质量比为2.5:1于玻璃离子水门汀专用调拌纸上,调适时,先将称量好的粉体分成约0.3、0.2、0.1 g 3堆,然后依次将3堆粉调入相应比例的液体中,用不锈钢调拌刀调匀即可。

1.3 压缩强度的测试

测试压缩强度的模具按照国际标准ISO 9917:1991(E)和国家标准YY1042-2003制备;压缩强度的

测试依据 GB/T 1041-1992 标准,在万力学测试仪器上以 1 mm/min 的实验速度测试。

每个样品共制作 5 个样本,压缩强度数据取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 不同烧结温度下液滴的形成及对 GIC 压缩强度的影响

Wilson 等^[1]研究了 GIC 的固化过程,通过粉液调和,聚羧酸首先与玻璃粉中的钙离子发生反应,形成聚羧酸钙凝胶,而后与铝离子反应形成聚羧酸铝,再通过水化作用逐渐交联,导致 GIC 的固化成型,铝阳离子与聚羧酸的反应程度及交联程度决定 GIC 的机械性能。Culbertson^[9]进一步研究表明,反应过程中硅酸盐液滴是 GIC 固化反应的活性相,影响其固化反应的进行。

本文研究了不同温度下硅酸盐液滴生成的情形,图 1 为不同温度下烧结玻璃粉的 XRD 图。由图 1 可见,在 1 100 ~ 1 500 °C 范围内,烧结的玻璃粉均完全熔融为无定形状。图 2 为不同温度下烧结玻璃粉的 ESEM 图。由图 2 可见,在其它条件相同的情况下,不同温度下烧结的玻璃粉均产生了相分离,形成了液滴相。随着烧结温度的升高,液滴粒径变小。压缩强度测试表明,1 100 ~ 1 500 °C 烧结玻璃粉所制备的 GIC 的压缩强度分别为:165(10),180(12),155(10),147(9),125(8) MPa(%) (括号中数值为压缩强度平均值的标准偏差),在 1 200 °C 烧结玻璃粉所制备的 GIC 的压缩强度最大,从 1 300 °C 开始,出现液滴从母体中脱落的现象,且温度越高越显著,这可能是由于烧结温度较高,有 SiF_4 气体放出^[12],并且随温度升高释放量增加,气流对液滴的冲击使其从母体中脱离出来,其所制备的 GIC 的压缩强度下降。

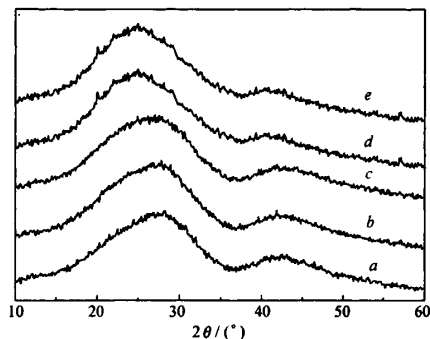


图 1 不同温度下烧结玻璃粉的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of samples fused at different temperatures

Fusion temperature/°C: a. 1 100; b. 1 200; c. 1 300; d. 1 400; e. 1 500

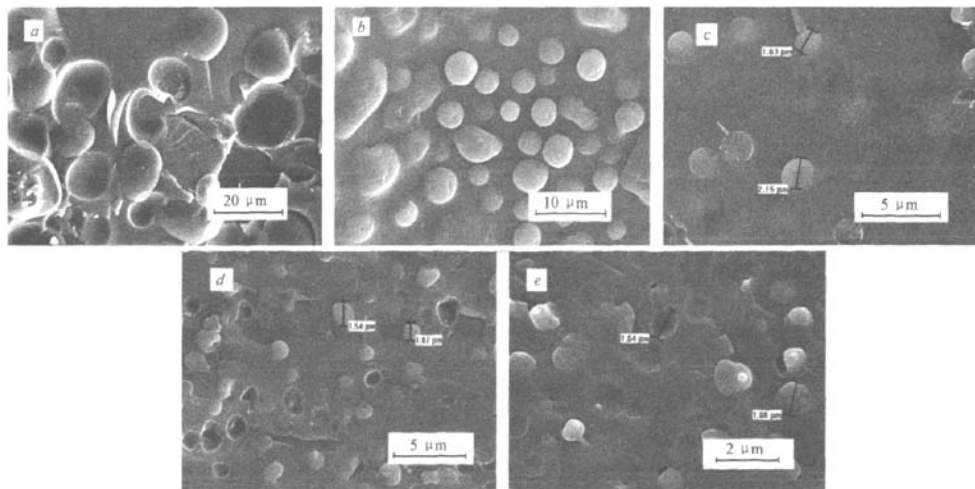


图 2 不同烧结温度下样品的 ESEM 图

Fig. 2 ESEM images of samples fused at different temperatures

Fusion temperature/°C: a. 1 100; b. 1 200; c. 1 300; d. 1 400; e. 1 500

对液滴的元素分析表明,液滴相可组成复杂的硅酸盐,其中主要成分为 CaF_2 (图 3)。在反应过程

中,液滴主要为 GIC 提供固化反应的钙阳离子^[13]。当烧结温度达到或超过 1 300 °C 时,玻璃粉中液滴粒径的减小及其与母体脱离使钙离子与聚羧酸的反应速度加快,大量聚羧酸钙的形成导致凝胶浓度过大,从而影响聚羧酸与铝阳离子的反应程度,使 GIC 过早固化,导致铝离子与聚羧酸不能充分反应,交联程度较小而降低了 GIC 的压缩强度。因此,玻璃粉的最佳烧结温度为 1 200 °C。

2.2 不同烧结时间液滴的形成及对 GIC 压缩强度的影响

玻璃离子水门汀中玻璃粉要在一定的时间里烧制^[14],烧结时间过长或过短都不能使其达到最佳性能。本文研究了不同烧结时间下硅酸盐液滴生成的情形,图 4 为 1 200 °C 烧结不同时间的玻璃粉 ESEM 图。由图 4 可见,当烧结时间为 1 h,样品还未形成均匀的熔融状态,这时已经有没完全成型的液滴产生,液滴的量较少且不均匀,其所制备的 GIC 的压缩强度为 155(9) MPa(%) ;当烧结时间为 2 h,产品形成了均匀的熔融状态,样品中的液滴已完全成型且大小较均匀,所制备的 GIC 的压缩强度为 180(12) MPa(%) ;当烧结时间为 3 h,样品中不仅产生了较多的液滴,而且液滴变小,大多与母体分离,所制备的 GIC 的压缩强度为 160(10) MPa(%)。由以上结果可知,GIC 的烧结时间过短,液滴形成过少且不完全,缺乏水门汀固化反应的活性相^[9],不利于固化反应的进行,进而使压缩强度较小;烧结时间过长, SiF_4 的释放量较多而造成氟化钙液滴与母体分离^[12],导致水门汀过早固化,使玻璃粉中的铝阳离子不能与聚羧酸反应完全,进而降低其压缩强度。因此,烧结时间以 2 h 为宜。

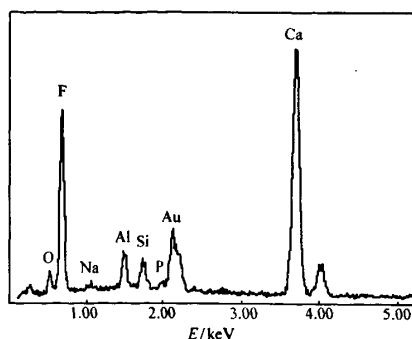


图 3 电子显微镜中液滴的元素分析图

Fig. 3 Elemental analysis of droplets by ESEM

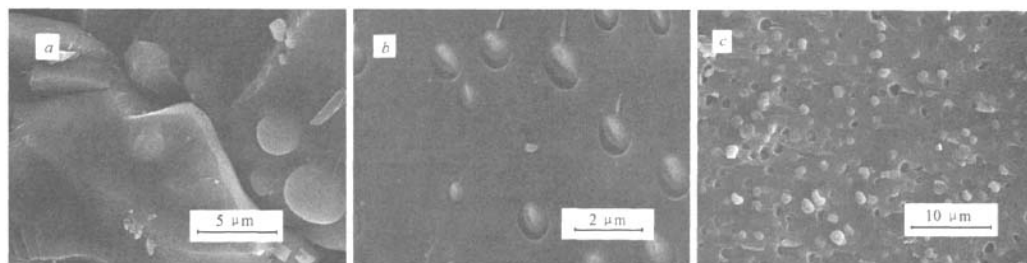


图 4 1 200 °C 不同烧结时间样品的 ESEM 图

Fig. 4 ESEM images of samples for different fusion time(1 200 °C)

fusion time/h: a. 1; b. 2; c. 3

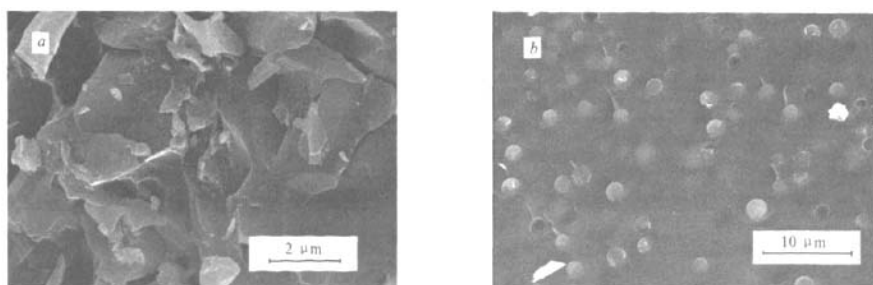


图 5 不同冷却条件下样品的 ESEM 图

Fig. 5 ESEM images of samples produced under different cooling conditions

a. cooled naturally; b. cooled rapidly

2.3 不同冷却条件下液滴的形成及对 GIC 压缩强度的影响

图 5a、图 5b 分别为 1 200 °C 烧结 2 h 的玻璃粉在自然冷却和将熔融物直接浸入蒸馏水中 10 min 内由 1 200 °C 快速冷却至 30 °C 左右产品的 ESEM 图。由图 5 可见,在自然冷却条件下,玻璃粉无相分离,没有液滴产生,但明显呈现出折叠状,表明产品具有一定的柔性,其所制备的 GIC 的压缩强度也较小,为 150(11) MPa(%) ;而在快速冷却条件下,玻璃粉产生了相分离,形成了液滴,不仅提供了 GIC 固化反应中的活性相,且由于快速冷却使尚处于粘流态的熔融物很快达到玻璃态,产品呈刚性结构,其所制备的 GIC 的压缩强度较大,为 180(12) MPa(%)。因此,玻璃粉必须在快速冷却的条件下制备。

参 考 文 献

- 1 Wilson A D, Nicholson J W. Acid-base Cement: their Biomedical and Industrial Applications [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1993
- 2 Dennis C Smith. *Biomaterials* [J], 1998, **19**: 467
- 3 Wilson A D, Prosser H J. *Br Dent J* [J], 1984, **157**: 449
- 4 Crisp S, Kent B E, Lewis B G, Wilson A D. *J Dent Res* [J], 1980, **59**: 1 055
- 5 Wilson A D, Crisp S, Harvard J, Prosser H J, Lewis B G, Merson S A. *Ind Eng Chem Prod Res Dev* [J], 1980, **19**: 263
- 6 Hill R G, Wilson A D. *Glass Tech* [J], 1988, **29**: 150
- 7 De Barra E, Hill R G. *Biomaterials* [J], 1998, **19**: 495
- 8 Griffin S, Hill R. *J Non Cryst Solids* [J], 1996, **196**: 255
- 9 Culbertson B M. *Pro Poly Sci* [J], 2001, **26**: 577
- 10 Wilson A D, Hill R G, Warrens C P, Lewis B G. *J Dent Res* [J], 1989, **68**: 89
- 11 Crisp S, Ferner A J, Lewis B G, Wilson A D. *J Dent* [J], 1975, **3**: 125
- 12 Barry T I, Clinton D J, Wilson A D. *J Dent Res* [J], 1979, **58**: 1 072
- 13 De Maeyer E A P, Verbeeck R M H, Vercruyase C W J. *J Dent Res* [J], 1999, **78**: 1 312
- 14 Prosser H J, Powis D R, Wilson A D. *J Dent Res* [J], 1986, **65**: 146

Effects of Silicate Droplets in Glass Powder on Compressive Strength of Glass Ionomer Cement

YANG Fan^a, DENG Jian-Cheng^{a*}, YU Gui-Hong^b, XU Jing-Wei^b

(^aMOE Key Laboratory of Environmental Friendly Chemistry and Applications,
College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105;

^bChangchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun)

Abstract Silicate glass powder was prepared from SiO₂, Al₂O₃, CaF₂, AlF₃, NaAlF₄ and AlPO₄ under different fusing and cooling conditions. Environmental scanning electron microscopy (ESEM) was used to study the effect of silicate droplets in the glass powder on the mechanical properties of the glass ionomer cement (GIC). When the fusing mixture was cooled rapidly, the glass powder became phase separated and the silicate droplets were produced, which were the active phase in the setting reaction of the GIC and were composed of CaF₂. When the fusing temperature was too low or the fusing time too short, the droplets were not produced completely. In contrast, the droplets were very small and easy to separate from the matrix. Two cases of both will result in low compressive strength of the GIC. To obtain GIC with good mechanical property, the glass powder must be cooled rapidly at 1 200 °C for 2 h.

Keywords silicate glass powder; glass ionomer cement, ESEM, droplet