

颜面赈复体粘接剂的红外光谱分析

康 彪¹, 杨青芳², 梁建峰², 赵钦民^{1*}

1. 第四军医大学口腔医学院修复科, 陕西 西安 710032

2. 西北工业大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710072

摘 要 传统的颜面赈复体粘接剂按其成分可分为聚丙烯酸酯类和有机硅类。以往对于颜面赈复体粘接剂性能的研究, 多为粘接强度的测试, 而有关这些粘接剂在粘接过程中的变化研究则较少见。文章测试了两种颜面赈复体粘接剂 (Epithane³ 及 Secure² Adhesive) 在液态、半固态时的红外光谱。结果提示, Epithane³ 结固过程中有水分和残留氨的挥发, Secure² Adhesive 结固过程中表现为乙酸乙酯挥发。有机硅官能团是有机硅类和硅橡胶的粘接强度比聚丙烯酸酯类高的关键。两种粘接剂红外光谱主要吸收峰的峰位、峰形与结固前相同, 表明结固前后其主要化学成分和基本结构未发生变化。

关键词 颜面部缺损; 赈复体; 赈复体粘接剂; 红外光谱

中图分类号: R783.1 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)10-2296-03

引 言

人体颜面部缺损可依赖于整形手术治疗, 对于已行手术后仍存在的缺损或没有条件手术者, 可选择赈复体来修复缺损, 恢复其形态与功能。颜面部缺损的修复材料以医用硅橡胶的应用最为广泛^[1]。硅橡胶赈复体可依靠组织倒凹、粘接剂或种植体等方式固位。组织倒凹常用于辅助性固位; 种植体固位效果理想, 患者满意度高^[2], 但因操作复杂、成本较高或其他原因致患者不能接受手术时, 其应用受到限制; 粘接固位是利用特制的粘接剂将赈复体粘接到患者的皮肤上, 因其价格低廉、使用方便, 仍是临床上最常用且有效的方法之一。

传统的颜面赈复体粘接剂按其成分可分为两大类, 即聚丙烯酸酯类和有机硅类。使用聚丙烯酸酯类粘接剂时, 在皮肤表面常有较难去除的粘接剂残留, 有机硅类粘接剂与硅橡胶和皮肤的粘接强度较前者高且皮肤残留少^[3], 但该产品

含有机溶剂, 具有潜在的刺激性^[4]。以往对于颜面赈复体粘接剂性能的研究, 多限于各种粘接强度的测试, 而有关这些粘接剂在粘接过程中功能基团的研究鲜有报道。

本文利用红外光谱技术对两种颜面赈复体粘接剂分别处于液态、半固态时进行测试, 以考察粘接剂在粘接过程中的结构有无变化, 并分析两种粘接剂和硅橡胶的粘接特性, 以为临床应用提供指导。

1 实验部分

1.1 实验仪器及样品

WQF-310 型傅里叶变换红外光谱仪 (北京第二光学仪器厂)。实验所用颜面赈复体粘接剂 Epithane³ 为聚丙烯酸酯类粘接剂, 呈白色乳液; Secure² Adhesive 为有机硅类粘接剂, 呈无色透明液体, 两样品均为美国 Factor 公司产品 (见表 1)。

Table 1 Two facial prosthetic adhesives

Adhesive	Form	Solvent	Base	Batch no.
Epithane 3	Emulsion	Water	Acrylic polymer	REL.S507051
Secure ² adhesive	Fluid	Ethyl acetate	Silicone	R2266927-6

收稿日期: 2008-01-06, 修订日期: 2008-03-26

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (30630066) 资助

作者简介: 康 彪, 1974 年生, 第四军医大学口腔医学院修复科博士研究生

e-mail: biao.kang@gmail.com

*通讯联系人

1.2 实验方法

扫描本底图谱后,取 50 μL 的粘接剂 Epithane³ 样品,用玻璃棒快速涂在溴化钾窗片上,形成一层均质液膜,立即在红外光谱仪上扫描。然后取出样品,按照使用说明用清洁空气轻吹 2~3 min,待其结固呈透明的半固态胶膜后,再次扫描样品,记录图谱。用同样方法测试并记录 Secure² Adhesive 结固前后的红外光谱。分别比较两种样品结固前后图谱的变化。采谱过程中,实验室内温度(25 $^{\circ}\text{C}$)和相对湿度(50%)保持恒定,光谱范围为 3 900~900 cm^{-1} ,光谱分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描信号累加 8 次。

2 结果与讨论

2.1 Epithane³

图 1 为液态时 Epithane³ 红外图谱。在 3 566~3 180 cm^{-1} 范围内,2 962, 2 875, 1 734, 1 641, 1 469, 1 383, 1 246, 1 163, 1 117, 991 cm^{-1} 等处有较强的吸收峰;半固态时,在 3 566~3 180 cm^{-1} 范围内及 1 641 cm^{-1} 的吸收较液态时减少。

从文献[5]可知,液态水分子之间以氢键缔合存在,分子团很大,转动惯量大,出现宽的吸收带,主峰位于 3 400 cm^{-1} 附近。在这个宽的吸收带中包含有水的反对称和对称伸缩振动,也包含有水的变角振动的一级倍频峰。1 644 cm^{-1} 为液态水的变角振动的吸收峰。半固态时,在 3 566~3 180 cm^{-1} 范围内以及 1 641 cm^{-1} 处的吸收锐减,这是由于 Epithane³ 经空气干燥成半固态胶膜过程中,水分大量挥发而引起的。1 665~1 600 cm^{-1} 范围内是 NH_4^+ 不对称变角振动,在水分挥发的同时,残留的氨也得以挥发。2 962 和 2 875 cm^{-1} 为亚甲基和甲基的 CH 伸缩振动;1 734 cm^{-1} 为酯基中羰基的伸缩振动吸收带,酯基中 C—O—C 的不对称伸缩振动在 1 300~1 000 cm^{-1} 出现两个吸收带 1 270~1 152 cm^{-1} 。Epithane³ 为含有大量水分的丙烯酸酯聚合物,在结固过程中,主要表现为水分的挥发,伴随有残留氨的挥发。

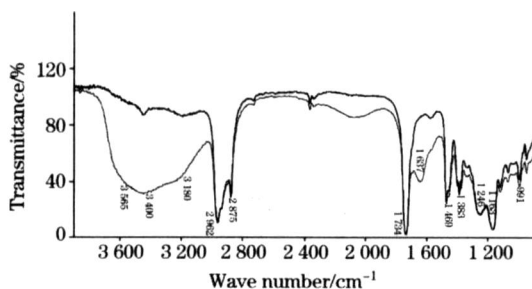


Fig 1 FTIR spectrum of Epithane³ before (dashed line) or after (real line) cohesion

2.2 Secure² Adhesive

图 2 显示,液态时 Secure² Adhesive 在 2 962, 2 904, 1 747, 1 726, 1 414, 1 375, 1 259, 1 188~1 022 cm^{-1} 等处有强吸收,在 1 944 cm^{-1} 处有较弱吸收;半固态时,在 1 747, 1 726 和 1 444, 1 375 cm^{-1} 处的吸收较液态时减少。

1 280~1 250 cm^{-1} 范围内为 Si—CH₃ 的振动吸收带,1 259, 1 188~1 022 cm^{-1} 范围内为有机硅 Si—O—Si 反对称伸缩,866~690 cm^{-1} 范围内出现 3 个峰,有机硅 Si—C 伸缩和 Si—O—Si 对称伸缩,2 962 cm^{-1} 为甲基反对称伸缩振动,1 375 cm^{-1} 为甲基对称变角振动,2 904 cm^{-1} 为亚甲基反对称伸缩振动,1 747 cm^{-1} 为羰基的伸缩振动。Secure² Adhesive 是以乙酸乙酯为溶剂的有机硅类粘接剂,乙酸乙酯含有亚甲基和甲基,它们在 2 980~2 890 cm^{-1} 有吸收峰。结固过程中,乙酸乙酯挥发,表现为 2 962, 2 904, 1 747, 1 726 和 1 444, 1 375 cm^{-1} 处的吸收带较液态时减少;1 390~1 365 cm^{-1} 范围为甲基的变形振动,在 3 000 cm^{-1} 处的吸收峰为甲基的不对称伸缩振动;在 1 420 和 1 265 cm^{-1} 为 Si—CH₃ 不对称振动和甲基的对称变形振动;在 1 000~1 100 cm^{-1} 范围处的强吸收峰为 O—Si—O 的反对称伸缩振动^[5]。可以看出,Secure² Adhesive 在结固过程中,主要表现为乙酸乙酯的挥发。

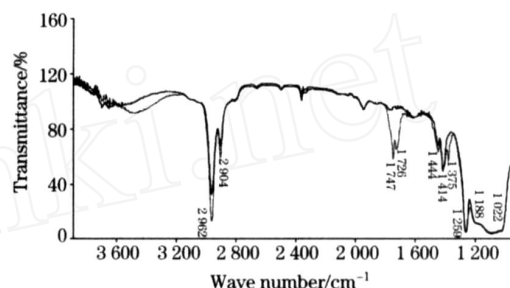


Fig 2 FTIR spectrum of Secure² Adhesive before (dashed line) or after (real line) cohesion

Epithane³ 和 Secure² Adhesive 是目前临床上常用的两类颜面修复体粘接剂的代表。以上图谱显示,Epithane³ 中含有极性基团(甲基、亚甲基以及羰基),这些基团和皮肤中的羟基可形成分子间作用力;Secure² Adhesive 中有机硅官能团 Si—O—Si, Si—C 和 Si—O—C 使得其在硅橡胶表面的润湿性好,分子间作用力增大,这可能是后者与硅橡胶的粘接强度大于前者的原因,也是 Epithane³ 多在皮肤表面残留,而 Secure² Adhesive 却多残留在硅橡胶表面的缘故之一。有学者曾根据两类粘接剂的在粘接硅橡胶和皮肤上表现的不同性能,设计按顺序使用两类粘接剂,既提高了粘接强度又减少了粘接剂残留^[3]。这种方法虽然兼顾二者优点,但增加了患者的操作和经济负担,因此,需要研制性能更加优异的颜面修复体粘接剂来满足临床需要。两种粘接剂结固过程中伴随着溶剂和残留物的挥发,挥发愈完全,粘接剂潜在刺激性愈小,提示可通过延长干燥时间或用热空气干燥来促进挥发,以减小刺激性。

3 结 论

聚丙烯酸酯类粘接剂 Epithane³ 结固过程中不仅表现为水分的挥发,还伴随部分残留氨的挥发;而有机硅类粘接剂 Secure² Adhesive 则是乙酸乙酯的挥发。粘接剂中溶剂挥发愈完全,可减小潜在刺激性。有机硅类粘接剂与硅橡胶具有

相近的官能团, 是其粘接强度比聚丙烯酸酯类较高的关键。 同, 表明结固前后其主要化学成分和基本结构并未发生
两种粘接剂红外光谱的主要吸收峰的峰位、峰形与干燥前相 变化。

参 考 文 献

- [1] Lontz J F. Dental Clinics of North America, 1990, 34(2): 307.
- [2] Chang T L, Garrett N, Roumanas E, et al. Journal of Prosthetic Dentistry, 2005, 94(3): 275.
- [3] Kiat-Amnuay S, Gettleman L, Goldsmith L J. Journal of Prosthetic Dentistry, 2004, 92(3): 294.
- [4] Dahl J E, Polyzois G L. Journal of Prosthetic Dentistry, 2000, 84(4): 453.
- [5] WENG Shi-fu(翁诗甫). Fourier Transform Infrared Spectrometer(傅里叶变换红外光谱仪). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005.

FTIR Spectroscopic Studies of Facial Prosthetic Adhesives

KANG Biao¹, YANG Qing-fang², LIANG Jian-feng², ZHAO Yi-min^{1*}

1. Department of Prosthodontics, School of Stomatology, the Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China

2. Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Poly-Technical University, Xi'an 710072, China

Abstract According to the composition of the traditional facial prosthetic adhesives, most of adhesives can be classified into two categories: acrylic polymer-based adhesive and silicone-based adhesive. In previous studies, measurements of various mechanical bond strengths were carried out, whereas the functional groups of the adhesives were evaluated seldom during the adhesion. In the present study the analysis of two facial prosthetic adhesives (Epithane³ and Secure² Adhesive) was carried out by using infrared spectroscopy. Two adhesives in the form of fluid or semisolid were submitted to FTIR spectroscopy, respectively. The results showed that water and ammonia residue volatilized during the solidification of Epithane³, and absorption peak reduction of carbonyl was due to the volatilization of acetate vinyl from Secure² Adhesive. Similar silicone functional groups both in the silicone-based adhesive and in silicone elastomer could be the key to higher bond strength between silicone elastomer and skin with silicone-based adhesive. The position, shape of main absorption peaks of three adhesives didn't change, which showing that their main chemicals and basic structures didn't change during solidification.

Keywords Facial defect; Prosthesis; Prosthetic adhesive; FTIR

(Received Jan. 6, 2008; accepted Mar. 26, 2008)

* Corresponding author