DOI:10.16016/j.1000-5404.201510156

不同消毒方法对碳离子改性硅橡胶表面自由能及邵氏硬度的影响

周 鑫,陈 兴,石小花,王韶亮,雷泽源,樊东力,张一鸣 (400037 重庆,第三军医大学新桥医院整形美容科)

[**摘要**] **目的** 初步探讨碳离子硅橡胶经过不同消毒试剂与方法处理后其表面亲疏水性、表面自由能以及邵氏硬度的变化情况。**方法** 碳离子硅橡胶经过70%酒精、2%碱性戊二醛、0.5%碘伏、5.25%次氯酸钠、3%过氧化氢以及134 ℃高温、高压等消毒试剂或方法处理后,采用静态接触角测定仪检测其表面水、甘油接触角以及邵氏硬度变化情况,采用Owen-Wendt公式计算表面自由能γ_s、极性分量γ_s^p以及非极性分量γ_s^d变化。**结果** 碳离子硅橡胶经过5.25%次氯酸钠以及3%过氧化氢处理后,其表面接触角以及表面自由能发生明显变化,前者使得其表面呈现出完全的亲水性;70%酒精、2%碱性戊二醛、0.5%碘伏以及134 ℃高温、高压等方法对材料表面接触角以及表面自由能等影响较小。不同处理组材料表面邵氏硬度差异均无统计学意义。**结论** 70%酒精以及134 ℃高温、高压等消毒方法对碳离子硅橡胶表面性能影响最小,结合操作便利性等因素,70%酒精可认为是该材料最适宜的消毒处理方式。而次氯酸钠消毒液极不利于该材料表面形貌维持,不宜采用。

[**关键词**] 碳离子硅橡胶;消毒;灭菌;接触角;硬度;表面自由能
[**中图法分类号**] R187;R312;R318.08 [**文献标志码**] A

Effect of different disinfection methods on surface free energy and Shore hardness of carbon ion-implanted silicone rubber

Zhou Xin, Chen Xing, Shi Xiaohua, Wang Shaoliang, Lei Zeyuan, Fan Dongli, Zhang Yiming (Department of Plastic and Cosmetic Surgery, Xinqiao Hospital, Third Military Medical University, Chongqing, 400037, China)

[**Abstract**] **Objective** To study the changes of surface contact angle, surface free energy and Shore hardness of carbon ion-implanted silicone rubber disinfected by different methods. **Methods** Carbon ion-implanted silicone rubber was treated with 70% alcohol, 2% alkaline glutaraldehyde, 0.5% iodine volts, 5.25% sodium hypochlorite, 3% hydrogen peroxide respectively, and high temperature of 134℃ under high pressure for 2 h, and then the surface contact angle and Shore hardness were tested with a contact angle instrument and a Shore durometer (type A). Surface free energy, polar component and nonpolar component were calculated with Owen-Wendt methods. **Results** The surface quality of carbon ion-implanted silicone rubber was changed after disinfection with 3% hydrogen peroxide and 5.25% sodium hypochlorite, and 5.25% sodium hypochlorite even made the surface in highly hydrophilic state. There was no effect on the surface quality after disinfection with 70% alcohol, 2% alkaline glutaraldehyde, 0.5% iodine volts and high temperature of 134 ℃ under high pressure. The Shore hardness was not affected by all the disinfection methods. **Conclusion** 70% alcohol and high temperature of 134 ℃ under high pressure have the minimal effects on the surface free energy, and based on operation convenience, 70% alcohol is considered as the optimal disinfection method for carbon ion-implanted silicone rubber.

[**Key words**] carbon ion-implanted silicone rubber; disinfection; sterilization; contact angle; shore hardness; surface free energy

Supported by the General Program of National Natural Science Foundation of China (81372075) and the Cultivation Project for Innovative Young Scholars of Chongqing (CSTC2013kjrc-qnrc0075). Corresponding author: Zhang Yiming, E-mail: zympla@sina.com

[**基金项目**] 国家自然科学基金面上项目(81372075);重庆市创新青年科技人才培养项目(CSTC2013kjrc-qnrc0075)
[**通信作者**] 张一鸣,E-mail: zympla@sina.com
[**优先出版**] http://www.cnki.net/kcms/detail/51.1095.R.20151230.1141.022.html(2015-12-30)

硅橡胶是目前整形外科中较常用的软组织填充材料,虽该材料运用广泛,但还是存在一定的缺陷,如组织细胞粘附性差,植入体内后,组织不能长入而在周围形成包膜,还容易引起细菌黏附,造成临床或亚临床感染的发生。此外,包膜在外界刺激和细菌的作用下,易挛缩引起植入体变形移位、材料外露等问题[1-2]。前期研究发现碳离子注入改性技术能明显改善硅橡胶表面亲/疏水性,且改性后的硅橡胶能显著提高其细胞相容性[3-6],体内实验及体外抗菌实验也发现碳离子硅橡胶呈现出较好的生物相容性及体外抗细菌粘附性。因此,该材料具有极大的临床应用潜能。但如果作为体内植入生物材料,均需要对初始材料进行消毒处理。相关研究已发现不同消毒方法或消毒液对硅橡胶的表面质量有一定影响[7]。基于此,本研究采用 70% 酒精、2% 碱性戊二醛、0.5% 碘伏、5.25% 次氯酸钠、3% 过氧化氢以及高温、高压灭菌等方式方法对碳离子注入改性硅橡胶进行消毒处理,比较消毒处理后碳离子硅橡胶表面水接触角以及邵氏硬度变化情况,探究不同消毒试剂及方法对其亲疏水性、表面自由能以及邵氏硬度的影响,以获取碳离子硅橡胶最佳消毒灭菌方式,为其作为植入性材料时的消毒灭菌提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

碳离子注入硅橡胶(离子注入剂量 1×10^{16} ion/cm^2),70% 酒精、2% 碱性戊二醛(分析纯,成都市科龙化工有限公司),0.5% 医用碘伏(四川华天科技实业有限公司),5.25% 次氯酸钠(分析纯,天津宏达化学品有限公司)以及 3% 过氧化氢(分析纯,重庆川东化工集团有限公司)。所需要的仪器:DSA100 型接触角测定仪(德国汉堡 KRUSS 公司),高温、高压灭菌锅(上海习仁科学仪器有限公司),KH7200DE 型超声数控清洗仪(昆山禾创超声仪器有限公司),邵氏 A 型硬度计(北京卓川电子科技有限公司)。

1.2 方法

1.2.1 处理和分组 选用 40 张规格为 2 cm×2 cm 碳离子硅橡胶片采用简单随机化法分成 8 组,每组 5 片。将各组硅橡胶片分别于超声清洗仪中清洗 5 min(以蒸馏水作为清洗剂),以去除表面污物,其后用消毒棉签擦干后备用。第 1 组作为空白对照(无处理),第 2~8 组分别采用无菌蒸馏水、70% 酒精、2% 碱性戊二醛、0.5% 碘伏、5.25% 次氯酸钠、3% 过氧化氢、高温 + 高压处理。每组分别处理 2 h。各组在处理后统一采用生理盐水清洗,进行后续检测。

1.2.2 水接触角检测 对所有处理后的材料采用 DSA100 型接触角测定仪在室温环境下进行接触角检测,检测液体选用蒸馏水及甘油。测定时微量进样器离待测样品的距离约为 3 mm,每次液滴体积大小固定,测定数据以左、右接触角误差不超过 3% 作为有效数据,最终数据选用左、右接触角的均值。

1.2.3 表面自由能计算 依据 Rudawska 等[8]于 2009 年提出 Owen-Wendt 公式,采用接触角计算表面自由能,对消毒处理后材料表面自由能变化情况进行测算、比较。水及甘油的相关参数见表 1。

表 1 水及甘油表面自由能及分量恒定值(mJ/m^2)

液体	表面自由能 γ	表面自由能极性分量 γ^p	表面自由能非极性分量 γ^d
水	72.8	51.0	21.8
甘油	63.4	26.4	37.0

1.2.4 邵氏硬度检测 参照《硫化橡胶邵氏 A 硬度试验方法》(GB/T531-1992)对处理后的碳离子硅橡胶进行硬度检测,步骤如下:将处理后的每组 3 张试样重叠,试样下垫置厚度为 5 mm 以上的光滑、平整的金属板;测试点间距大于 6 mm,与试样边缘距离 20 mm;从硬度计底面与试样表面平稳、完全接合时起 1 s 内读数,每个试样的测量点不少于 3 点,测定值以 $\bar{x}\pm s$ 表示。

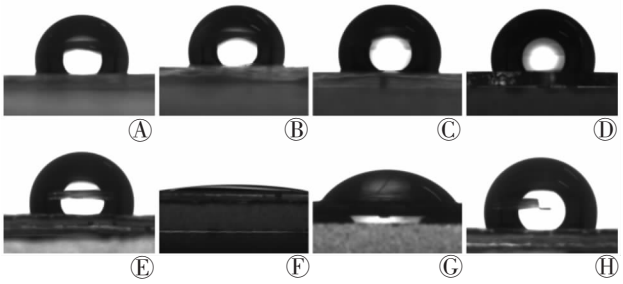
1.3 统计学分析

采用 SPSS 18.0 统计软件对数据间的比较进行单因素方差分析和 Tukey 显著性检验。

2 结果

2.1 水接触角

对碳离子硅橡胶采用不同消毒试剂或方法处理后,其表面接触角变化见图 1 和表 2、3。采用次氯酸钠和过氧化氢对材料处理后其表面呈现出明显的亲/疏水性变化,次氯酸钠处理组变化极其显著,次氯酸钠和过氧化氢处理组材料表面均呈现出明显亲水性趋势。



A:无处理;B:蒸馏水;C:70% 酒精;D:2% 碱性戊二醛;E:0.5% 碘伏;F:5.25% 次氯酸钠;G:3% 过氧化氢;H:134 ℃ 高温 + 高压

图 1 DSA100 型接触角测定仪检测不同消毒试剂(方法)处理后材料表面亲/疏水性变化

表2 不同消毒试剂对碳硅橡胶表面水接触角的影响(°,$\bar{x} \pm s$)

处理方式	接触角	左接触角	右接触角
无处理	105.8±4.2	104.9±4.4	106.7±3.9
蒸馏水	106.1±5.1	106.9±8.0	105.3±2.4
70%酒精	105.0±5.6	106.6±6.3	103.4±4.8
2%碱性戊二醛	101.6±2.3	101.2±3.1	101.9±1.4
0.5%碘伏	109.8±7.3	109.1±9.0	110.5±5.5
5.25%次氯酸钠	4.0±1.0[a]	3.8±1.5[a]	4.2±0.6[a]
3%过氧化氢	74.8±4.1[a]	75.5±3.8[a]	74.1±4.3[a]
高温、高压	105.2±3.6	105.5±4.2	104.6±3.1

a:$P<0.01$,与其他处理方式比较

表3 不同消毒试剂对碳硅橡胶表面甘油接触角的影响(°,$\bar{x} \pm s$)

处理方式	接触角	左接触角	右接触角
无处理	94.3±2.5	92.4±3.4	96.2±1.7
蒸馏水	95.2±2.7	94.6±2.4	95.8±3.0
70%酒精	94.5±4.4	93.5±4.2	95.5±4.7
2%碱性戊二醛	91.7±3.5	90.8±3.7	92.6±3.3
0.5%碘伏	96.3±3.7	95.7±4.8	96.9±2.6
5.25%次氯酸钠	2.8±0.8[a]	3.0±1.2[a]	2.6±0.4[a]
3%过氧化氢	51.8±2.8[a]	50.4±1.5[a]	53.2±4.0[a]
高温+高压	93.4±3.8	92.8±3.2	94.0±3.6

a:$P<0.01$,与其他处理方式比较

2.2 表面自由能

5.25%次氯酸钠处理后表面自由能变化最大,达到37.2 mJ/m^2,和无处理组比较差异具有统计学意义($P<0.05$);高温、高压处理后表面自由能变化相对较小。表面自由能在20~25 mJ/m^{2}的为70%酒精、2%碱性戊二醛以及高温、高压处理;0.5%碘伏以及5.25%次氯酸钠均使碳硅胶表面自由能>25 mJ/m^2(表4)。

表4 不同消毒试剂对碳离子硅橡胶表面自由能的影响(mJ/m^2,$\bar{x} \pm s$)

处理方式	表面自由能γ_s	表面自由能极性分量γ_s^p	表面自由能非极性分量γ_s^d
无处理	24.2±2.8	4.3±1.6	19.9±2.7
蒸馏水	22.7±3.5	3.7±2.0	19.0±3.2
70%酒精	23.1±3.3	3.9±2.7	19.2±2.1
2%碱性戊二醛	21.3±3.6	3.5±1.3	17.8±3.1
0.5%碘伏	29.2±2.4	4.8±2.1	24.4±2.1
5.25%次氯酸钠	37.2±4.0[a]	5.8±2.4[a]	31.4±3.8[a]
3%过氧化氢	19.2±1.9	2.2±0.9	17.0±1.8
高温+高压	23.8±2.6	3.6±1.4	20.2±2.0

a:$P<0.05$,与无处理组比较

2.3 邵氏硬度

对碳硅橡胶采用蒸馏水、70%酒精、2%碱性戊二醛、0.5%碘伏、5.25%次氯酸钠、3%过氧化氢以及高温、高压处理后进行邵氏硬度检测,其邵氏硬度分别为(29±4)、(34±3)、(33±3)、(33±2)、(38±3)、(35±3)、(32±4)度。次氯酸钠组略微偏高,但与其他组间差异均无统计学意义($P>0.05$)。说明次氯酸钠对碳硅橡胶邵氏硬度有一定影响,不适宜作为碳硅橡胶的消毒。

3 讨论

先天性或外伤等原因造成的体表组织器官的畸形和缺损主要依靠外科手术的方法进行重建、修复。采用软组织填充材料在畸形和缺损部位进行植入,是其主要的治疗方式,也符合现代医学以"无创修复"替代"以创伤修复创伤"的发展趋势。硅橡胶因其具有良好的理化稳定性和生理惰性,体内长期植入,能耐受组织液腐蚀,不被机体代谢、吸收和降解;还具有耐热性、良好的工艺性能以及价格相对低廉等特性而被广泛应用。但因其特殊的表面性能,在长期的临床使用中也存在着一定的问题,例如作为乳房假体植入后造成包膜挛缩,作为导尿管等材料时容易造成临床或亚临床感染[1,2,9]。已有大量研究证实,对硅橡胶进行表面改性可以明显改善上述问题。课题组前期也对硅橡胶表面进行碳离子注入,其结果显示材料表面细胞黏附性能得到极大提升,具有较大的临床运用潜能。材料植入体内前,需要对其进行消毒处理,但不同消毒方法对材料的表面性能尤其是亲/疏水性有极大的影响[7,10]。

材料表面亲/疏水性的改变直接影响着表面自由能的变化,而表面自由能与细菌和蛋白质等的黏附直接相关[11-15]。相关研究表明:材料表面的表面自由能对细菌的黏附起着重要调控作用,表面自由能在20~25 mJ/m^{2}时,材料表面细菌黏附随着表面自由能的增加而明显较少,因其较低的结合能量,细菌也容易采用超声等方法从表面清除;但表面自由能在25~45 mJ/m^{2}时,材料表面细菌黏附随着表面自由能的增加而呈现增加趋势,且细菌难以清除[11]。基于此,本研究采用不同的消毒试剂及方法对碳离子硅橡胶进行消毒处理,观察其表面亲/疏水性以及材料硬度变化,探究最适于碳离子硅橡胶的消毒方法,为碳离子硅橡胶的临床应用提供理论依据。

本研究采用70%酒精、2%碱性戊二醛、0.5%碘附、5.25%次氯酸钠、3%过氧化氢以及高温高压灭菌等方式方法对碳离子注入改性硅橡胶进行消毒处理,对处理后的材料进行水接触角及硬度检测,经水接触角计算其表面自由能。结果显示:碳离子硅橡胶经过

次氯酸钠处理后呈现出明显的亲水性,其表面自由能发生明显改变,达到 37.2 mJ/m^2,细菌将极易黏附于经次氯酸钠处理后的材料之上。其次,过氧化氢对材料处理后其接触角及表面自由能也有较大变化趋势。而用 70% 酒精、2% 碱性戊二醛、0.5% 碘伏及高温高压处理后变化相对较小,材料表面水接触角大小均值变化依次为 0.8、4.2、4、0.6°,甘油接触角均值变化依次为 0.2、2.6、2、0.9°,表面自由能均值变化依次为 1.1、2.9、5、0.4 mJ/m^2。据此也可以看出 70% 酒精以及高温、高压对碳硅橡胶表面影响最小。从邵氏硬度结果上来看,各种消毒方法对其影响较小,也许和硅橡胶自身良好的理化特性有着紧密联系。

综上所述,碳离子硅橡胶适宜采用 70% 酒精、2% 碱性戊二醛、0.5% 碘伏以及高温高压等方式消毒,但不适宜采用次氯酸钠以及过氧化氢等对表面性能影响较大的消毒方式进行消毒处理,结合操作便利性等因素,70% 酒精可作为该碳离子硅橡胶最适宜的消毒处理方式。本研究仅对不同消毒试剂及方法对碳离子硅橡胶表面质量进行了初步研究,关于次氯酸钠及过氧化氢是如何对碳离子硅橡胶表面质量影响的以及不同消毒试剂及方法对碳离子硅橡胶更多表面参数的影响,还需要进一步的研究。

参考文献:

[1] Spear S L, Jespersen M R. Breast implants: saline or silicone? [J]. Aesthet Surg J, 2010, 30(4): 557 - 570. DOI: 10.1177/1090820X10380401

[2] Gao F, Yin N B, Ji Y, *et al*. Alar cartilage used as tip grafts in secondary silicone augmentation rhinoplasty in Chinese patients[J]. J Craniofac Surg, 2011, 22(2): 614 - 616. DOI: 10.1097/SCS.0b013e31820873e5

[3] Wang S L, Shi X H, Yang Z, *et al*. Osteopontin (OPN) is an important protein to mediate improvements in the biocompatibility of C ion-implanted silicone rubber[J]. PLoS One, 2014, 9(6): e98320. DOI: 10.1371/journal.pone.0098320

[4] 陈兴, 周鑫, 张一鸣, 等. 碳-硅橡胶机械性能和生物安全性的初步研究[J]. 第三军医大学学报, 2015, 37(08): 730 - 735. DOI:10.16016/j.1000 - 5404. 201411093

[5] Tsuji H, Sommani P, Hattori M, *et al*. Negative ion implantation for pattering mesenchymal-stem cell adhesion on silicone rubber and differentiation into nerve cells with keeping their adhesion pattern[J]. Surf Coat Technol, 2009, 203(17/18): 2562 - 2565. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.02.076

[6] Tsuji H, Sommani P, Kitamura T, *et al*. Nerve-cell attachment properties of polystyrene and silicone rubber modified by carbon negative-ion implantation[J]. Surf Coat Technol, 2007, 201(19/20): 8123 - 8126. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.01.074

[7] 高红燕, 贾安琦, 苏军. 多种消毒方法对硅橡胶表面质量的影响[J]. 西南国防医药, 2014, 24(4): 372 - 375. DOI: 10.3969/j.issn.1004-0188.2014.04.009

[8] Rudawska A, Jacniacka E. Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen-Wendt method [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009, 29(4): 451 - 457. DOI: 10.1016 /j.ijad hadh.2008.09.008

[9] Cakmak O, Turkoz H K, Polat S, *et al*. Histopathologic response to highly purified liquid silicone injected intradermally in rats' skin[J]. Aesthetic Plast Surg, 2011, 35(4): 538 - 544. DOI: 10.1007/s00266-011-9657-4

[10] Pavan S, Arioli-Filho J N, Dos-Santos P H, *et al*. Effect of disinfection treatments on the hardness of soft denture liner materials[J]. J Prosthodont, 2007, 16(2): 101 - 106. DOI: 10.1111/j.1532-849X.2007.00162.x

[11] Zhao Q, Wang C, Liu Y, *et al*. Bacterial adhesion on the metal-polymer composite coatings[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27(2): 85 - 91. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2006.01.001

[12] Hamza A, Pham V A, Matsuura T, *et al*. Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications[J]. J Memb Sci, 1997, 131(1/2): 217 - 227. DOI: 10.1016/S0376-7388(97)00050-1

[13] Dexter S C, Sullivan J D, Williams J, *et al*. Influence of substrate wettability on the attachment of marine bacteria to various surfaces[J]. Appl Microbiol, 1975, 30(2): 298 - 308.

[14] Terada A, Yuasa A, Kushimoto T, *et al*. Bacterial adhesion to and viability on positively charged polymer surfaces[J]. Microbiology, 2006, 152(Pt 12): 3575 - 3583. DOI: 10.1099 / mic.0.28881-0

[15] Tsuneda S, Aikawa H, Hayashi H, *et al*. Extracellular polymeric substances responsible for bacterial adhesion onto solid surface[J]. FEMS Microbiol Lett, 2003, 223(2): 287 - 292.

(**收稿**:2015-10-27;**修回**:2015-12-02)

(编辑 王小宴)