

· 论 著 · DOI:10.3969/j.issn.1672-9455.2018.13.003

纳米复合树脂粘合强度影响因素分析*

徐 杰¹, 胡姝娥¹, 杨丽丽¹, 张学兵²

(1. 河北省沧州市人民医院口腔科 061000; 2. 河北省沧州市盐山县人民医院口腔科 061300)

摘要:目的 评估不同的表面处理方式和粘结剂的使用对纳米复合树脂修复材料粘合强度的影响。方法 使用 A2 纳米复合树脂材料填充制备 144 例样品, 根据抛光方式(P 为单独抛光, A 为抛光后给予空气摩擦)、硅烷偶联剂(CP 硅烷偶联剂, MDP 硅烷偶联剂)、粘结剂(H 为疏水性粘结剂, U 为通用粘结剂)的不同分为 12 组: AH 组、ACH 组、AMH 组、AU 组、ACU 组、AMU 组、PH 组、PCH 组、PMH 组、PU 组、PCU 组、PMU 组, 每组 12 例。48 h 后所有标本接受微剪切力测验, 并记录发生折裂时的负载强度, 在光学纤维镜下分析折裂类型, 所有数据均运用统计学软件分析。结果 抛光后空气磨损样品除 AH 组外, 修复粘合强度均高于单独抛光样品的各组($P < 0.05$)。在抛光后空气磨损样品中, ACH 组粘合强度与仅用疏水性粘结剂处理的 AH 组相比, 差异有统计学意义($P < 0.05$)。PH 组具有最低的修复粘合强度($P < 0.05$)。复合材料修复中空磨损样品中的大多数断裂是发生在粘结剂表面($P < 0.05$), 大多数单独抛光样品中折裂类型是混合型($P < 0.05$)。在 PH 组超过 80% 的粘结剂断裂($P < 0.05$)。结论 当抛光后使用氧化铝颗粒磨损可以增加纳米复合材料的修复粘合强度。单独抛光样品和疏水性粘结剂结合的粘合强度最低, 是否使用 MDP 硅烷偶联剂在粘合强度上没有统计学意义。抛光后空气磨损样品中, 单独使用通用粘结剂与任何硅烷和粘结剂组合同样有效。

关键词: 硅烷偶联剂; 粘结剂; 纳米复合树脂; 粘合强度

中图分类号: R781.05; R915

文献标志码: A

文章编号: 1672-9455(2018)13-1875-04

Analysis of factors affecting adhesion strength of Nanocomposite resin*

XU Jie¹, HU Shue¹, YANG Lili¹, ZHANG Xuebing²

(1. Department of Stomatology, Cangzhou People's Hospital, Cangzhou, Hebei 061000, China;

2. Department of Stomatology, Yanshan County People's Hospital, Cangzhou, Hebei 061300, China)

Abstract: Objective To evaluate the effects of different surface treatments, silane coupling agents and binders on the bonding strength of nanocomposite resin restorations. **Methods** A total of 144 samples were prepared by filling with A2 nanocomposite resin material, according to the polishing method [polishing alone (P), air friction after polishing (A)], and silane coupling agent (CP silane coupling agent, MDP silane coupling agent), the binder [hydrophobic binder (H), universal binder (U)] is divided into 12 groups, AH, ACH, AMH, AU, ACU, AMU, PH, PCH, PMH, PU, PCU and PMU group, 12 cases in each group. After 48 h all specimens were subjected to a microshear test and the load intensity at the time of fracture was recorded. The fracture type was analyzed under optical fiber microscope. All data were analyzed using statistical software. **Results** After air polishing, the repair adhesive strength was higher than that of the polished samples except the AH group ($P < 0.05$). In the air-worn samples after polishing, the difference was statistically significant ($P < 0.05$) in the ACH group compared to the AH group treated with the hydrophobic binder only. The PH group had the lowest repair adhesive strength ($P < 0.05$). Most of the fractures in the air-wear samples in the composite repair occurred on the surface of the adhesive ($P < 0.05$), and most of the separately polished samples were of the mixed type ($P < 0.05$). More than 80% of the adhesive broke in the PH group ($P < 0.05$). **Conclusion** The use of alumina particles after polishing can increase the repair adhesive strength of nanocomposites. Separately polished samples and hydrophobic binders have the lowest bonding strength, Whether the MDP silane coupling agent was used was not statistically significant in terms of adhesive strength. In air-abrasive samples after polishing, the use of a universal adhesive alone is also effective in combination with any silane and binder.

Key words: silane coupling agent; binder; nanocomposite resin; bonding strength

* 基金项目: 河北省沧州市科技局基金资助项目(1213074ZD)。

作者简介: 徐杰, 女, 主治医师, 主要从事牙体牙髓病学及修复学方面的研究。

纳米复合树脂由于其美学和粘合特性及其优良的保持牙齿结构的能力而被普遍用于牙科^[1]。纳米复合树脂材料的修复成功取决于表面特性、化学粘结剂的润湿性及复合材料的化学组成。除了机械力粘结外,还需要通过化学键来提高复合材料修复的粘结强度。目前的复合材料除了传统的玻璃和陶瓷填料之外还含有氧化锆颗粒,硅烷剂的应用可以增加填料与有机树脂基体之间的粘合强度。粘结剂同时也对复合材料修复粘结强度产生影响。该作用是增加机械处理的硅烷化表面的润湿性。最近,一种称为通用粘结剂的新型粘结剂得到应用,除了常规的功能性单体之外还含有磷酸酯单体(MDP)和硅烷^[2]。然而,文献^[3]中关于这种粘结剂对复合材料修复粘合强度影响的研究还不足。因此,本研究旨在评估不同的表面处理和各种粘结材料对纳米复合树脂修复后的粘结强度的影响,进而可以在临床应用中选择更为合适的组合。

1 资料与方法

1.1 一般资料 本研究使用 A2 纳米复合树脂材料进行填充(Filtek Supreme Ultra, 3M ESPE),共制备了 144 个截头圆锥形样品(顶部直径 7.5 mm,底部直径 4.5 mm,厚度 3.0 mm)。根据抛光方式(A 为单独抛光,P 为抛光后给予空气摩擦)、硅烷偶联剂(CP 硅烷偶联剂,MDP 硅烷偶联剂)、粘结剂(H 为疏水性粘结剂,U 为通用粘结剂)的不同分为 12 组:AH 组、ACH 组、AMH 组、AU 组、ACU 组、AMU 组、PH 组、PCH 组、PMH 组、PU 组、PCU 组、PMU 组。每组 12 例。

1.2 仪器与试剂 研究中使用的材料包括 3M ESPE 公司的纳米复合树脂材料(A2 enamel shade)、通用粘结剂(Scotchbond)和 CP 硅烷偶联剂(Ceramic Primer),以及 Ivoclar Vivadent 公司的疏水性牙釉质粘结剂(Heliobond)和 MDP 硅烷偶联剂(Monobond Plus)。

1.3 方法 将 A2 纳米复合材料放置在聚酯薄膜条和两个玻璃板之间的金属模具中,运用 LED 光固化单元(Bluephase, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein)以 800~1 000 mW/cm² 的光强度元轻度固化 20 s。每固化 5 个截头圆锥形样品后,重新测量并调整 LED 光固化单元的光照强度。然后将样品嵌入在丙烯酸树脂塑料环中,其表面至少露出 1 mm。将所有样品用常温水冷却后依次用 400 和 600-SiC 砂纸研磨,然后在 37 °C 蒸馏水中保存 14 d。将其中 72 例样品在 4 bar 的压力下,用 10 mm 的氧化铝颗粒空气磨损 10 s。所有 144 例样品的表面均用 37% 的磷酸蚀刻 30 s,用空气/水喷雾洗涤 60 s,并用气枪吹 60 s。

PH 组和 AH 组是在抛光后或空气中磨损后仅在样品表面上涂一层疏水性牙釉质粘结剂,并且进行光固化 20 s。ACH 组和 PCH 组用 CP 硅烷偶联剂处理

60 s,AMH 组和 PMH 组用 MDP 硅烷偶联剂处理 60 s,涂布后用电吹风热风吹拂 30 s 蒸发溶剂,表面涂疏水性粘结剂后光固化 20 s。AU 组和 PU 组中的样品分别在抛光或空气磨损后在表面上涂一层通用型粘结剂,空气中干燥 20 s 蒸发溶剂后,光固化 20 s。ACU 组和 PCU 组用 CP 硅烷偶联剂处理 60 s,AMU 组和 PMU 组用 MDP 硅烷偶联剂处理 60 s,涂布后用电吹风热风吹拂 30 s 蒸发溶剂,表面涂通用粘结剂光固化 20 s。

将各组的复合物插入到处理过的表面的透明管(直径 1.1 mm 和高 1.0 mm)中进行修复,光固化 40 s,样品在 37 °C 的蒸馏水中保存 48 h,然后使用手术刀刀片小心地取出塑料管和带,以暴露圆柱形复合材料修复。然后在光学显微镜(Olympus BX60, Olympus Corp)下对其进行分析,以鉴定任何界面缺陷、间隙、气泡或其他缺陷。有缺陷的标本被排除在研究之外。

微剪切力粘合强度测试是在通用的测试机(EMIC 2000),十字尖端以 0.5 mm/min 的速度逐渐加载直到粘结剂发生断裂脱落,自动对力值进行记录(单位:N),并通过相关公式计算将其转化计算为剪切强度(MPa),将折裂区域放置在光学显微镜(Olympus BX60, Olympus Corp)下鉴定破坏类型,如在粘结剂表面破坏或在复合树脂中的破坏,或两种类型混合。

1.4 统计学处理 所有数据用 SPSS16.0 统计学软件包完成,计量资料以 $\bar{x} \pm s$ 表示,组间比较采用 *t* 检验;计数资料以例数或百分比表示,组间比较采用 χ^2 检验;以 $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果

2.1 一般样品资料结果 共制备 144 例样品,其中 72 例给予氧化铝颗粒空气磨损,按照分组涂布硅烷偶联剂及粘结剂后,有 4 例在光学显微镜下发现有断裂,重新补做。抛光后空气磨损样品除 AH 组外,修复粘合强度均高于单独抛光样品($P < 0.05$)。在空气磨损样品中,ACH 组修复粘合强度与仅用疏水性粘结剂处理的 AH 组相比,差异具有统计学意义($P < 0.05$)。但 ACH 组与 AMH、AU、AMU 组之间的粘合强度差异无统计学意义($P > 0.05$)。此外,AU 组的粘合强度与其他在空气磨损的组合比较,差异无统计学意义($P > 0.05$)。相比之下,PH 组与所有组相比修复粘合强度最低($P < 0.05$)。PMH 组与 PMU 组之间差异无统计学意义($P > 0.05$)。本研究 PU 组的结合强度与 AH、PCU、PCH、PMH 组之间差异无统计学意义($P > 0.05$),粘合强度相同。见表 1。

2.2 样品折裂情况 复合材料修复中空气磨损样品中的大多数断裂是发生在粘结剂表面($P < 0.05$),大多数抛光样品中折裂类型是混合型($P < 0.05$)。在 PH 组(用疏水性粘结剂处理的抛光样品)中,超过 80% 的粘结剂断裂($P < 0.05$)。见表 2。

表 1 各组样品的粘合强度

组别	抛光磨损类型	硅烷偶联剂	粘结剂	粘合强度($\bar{x} \pm s$, MPa)
AH 组	抛光后空气磨损	—	疏水性粘结剂	16.46 ± 4.17
ACH 组	抛光后空气磨损 ^a	CP 硅烷偶联剂	疏水性粘结剂	20.68 ± 4.86
AMH 组	抛光后空气磨损 ^a	MDP 硅烷偶联剂	疏水性粘结剂	18.62 ± 3.18
AU 组	抛光后空气磨损 ^a	—	通用粘结剂	19.53 ± 3.95
ACU 组	抛光后空气磨损 ^a	CP 硅烷偶联剂	通用粘结剂	20.38 ± 3.60
AMU 组	抛光后空气磨损 ^a	MDP 硅烷偶联剂	通用粘结剂	18.05 ± 2.77
PH 组	单独抛光样品 ^b	—	疏水性粘结剂	9.17 ± 1.44
PCH 组	单独抛光样品	CP 硅烷偶联剂	疏水性粘结剂	13.49 ± 2.51
PMH 组	单独抛光样品	MDP 硅烷偶联剂	疏水性粘结剂	12.83 ± 2.56
PU 组	单独抛光样品	—	通用粘结剂	15.03 ± 2.86
PCU 组	单独抛光样品	CP 硅烷偶联剂	通用粘结剂	14.90 ± 2.42
PMU 组	单独抛光样品	MDP 硅烷偶联剂	通用粘结剂	11.33 ± 2.20

注：^a 修复粘合强度均较单独抛光样品显著升高， $P < 0.05$ ；^b PH 组与所有组相比修复粘合强度最低， $P < 0.05$ ；—表示无数据

表 2 各组样品折裂情况百分比 (%)

组别	粘结剂型	混合型	树脂型
PMU 组	0	70	30
PCU 组	18	24	58
PU 组	19	39	42
PMH 组	24	68	8
PCH 组	33	42	25
PH 组	82	10	8
AMU 组	6	37	57
ACU 组	0	15	85
AU 组	7	23	70
AMH 组	0	22	78
ACH 组	8	7	85
AH 组	8	36	56

3 讨 论

复合修复是一种微创技术，保留了良好的牙齿结构，牙齿修复后增加了使用的寿命。然而，新旧复合材料之间的表面处理和化学结合必须达到最优，以确保有效的修复。因此应进行针对不同复合材料、粘结剂和表面处理的研究，进而改善修复技术，提高临床医生对治疗方案的选择。本研究的目的是评估牙齿表面不同的处理方案和粘结材料对纳米复合树脂修复强度的影响。

在本研究中使用的是具有填料的纳米复合树脂材料，包含非聚集 20 nm 二氧化硅填料，非聚集的 4~11 nm 氧化锆填料，聚集氧化锆/二氧化硅团簇填料（包含 20 nm 二氧化硅和 4~11 nm 氧化锆颗粒）。填料加载的非透明阴影约为质量的 78.5% 和体积的 63.3%^[4]。无机部分的质量由 60%~80% 的陶瓷和 1%~10% 的二氧化硅/氧化锆组成。既往研究中使用相同的复合材料并且在粘结剂之前使用硅烷，结论与本研究的粘合强度相似^[5]。在本研究中，在疏水性

粘结剂之前应用 CP 或 MDP 硅烷偶联剂时粘合强度高于仅仅使用粘结剂。原因是由于经空气磨损后暴露的颗粒与复合树脂之间具有良好的化学键结合。

有研究表明，应用硅烷偶联剂增加了要修复表面的润湿性，促进树脂基体和二氧化硅或玻璃填料颗粒之间的化学键结合^[6]。硅烷偶联剂具有双重功能，一方面因为它们具有双重碳键的基团，具有不可水解的功能，可与树脂复合材料有机基体中含有双键的单体聚合，另一方面可以水解烷氧基，在二氧化硅基材料的无机表面形成氧桥的羟基。由于其具有高度结晶性和惰性，氧化锆仅在有限程度上与复合树脂材料结合，有研究通过不同的表面处理、清洁方法和陶瓷底漆等方法试图克服这种局限性。最常用于改善氧化锆的表面处理是用氧化铝颗粒进行空气磨损和二氧化硅涂层^[2]。最近，一些研究已经证明，纳米树脂与氧化锆结合比与 CP 硅烷偶联剂结合具有更高的粘结性^[7]。

本研究中研究了含磷酸单体的硅烷在复合材料修复中的功效，结果表明，MDP 硅烷偶联剂不能产生比 CP 硅烷偶联剂与陶瓷粘结剂更高的粘合强度。这是由于本研究中使用的纳米复合填充材料的氧化锆含量较低，约 10%。通用粘结剂除了常规的甲基丙烯酸酯单体之外还含有 10-MDP，一种功能单体，其功能单体已知具有将化学键结合到钙的能力，并使粘结剂界面对生物降解更加耐受，磷酸酯也可以直接键合到不含二氧化硅的陶瓷羟基表面上，如氧化锆，并且比硅烷偶联剂提高粘结的水解稳定性。此外，通用粘结剂(Scotchbond)含有预水解硅烷，具有至少 1 年以上的稳定性。在最近的一项研究中，将通用粘结剂(Scotchbond)作为修补纳米复合填充材料的粘结剂，结果表明空气磨损与使用磷酸蚀刻和未修复样品之间具有相似的粘合强度^[8]。在另一项研究中，在粘结

剂应用于复合材料修复的3个月至6年内,使用通用粘结剂(Scotchbond)与使用硅烷偶联剂结合常规粘结剂(Heliobond)的粘合强度一样^[9]。

由于本研究的目的是评估不同硅烷和表面处理的方式对粘度的影响,所以所有样品在修复前均使用了粘结剂。本研究结果表明,通用粘结剂(Scotchbond)的有效性是取决于使用硅烷的类型,但是当这种类型的粘结剂与空气磨损一起用作表面处理时,由于复合材料表面较大程度的暴露,增加了粘结范围,进而增加了粘合强度。在原料树脂和修复复合材料之间使用粘结剂会增加表面的润湿性,因为树脂渗透并在表面聚合产生微机械力。有研究对比分析了在不同复合材料中使用和不使用粘结剂进行修补,结果发现使用粘结剂增加了复合材料的粘合强度^[10]。但是,两种粘结剂在黏度、组成成分和应用模式等方面具有差异。疏水性粘结剂(Heliobond)是基于双GMA/TEGDMA的材料,不会促进化学键结合,当复合材料表面在使用疏水性粘结剂(Heliobond)之前在空气磨损会最大程度增加粘合强度。PH组(单独使用疏水性粘结剂的抛光样品)的破坏最为常见,由于仅使用疏水性粘结剂,导致在本研究中粘合强度最低。

本研究为了更好地模拟临床情况,将修复后的样品放置在蒸馏水中储存14 d。一般在第1周吸水程度达到最大,并且完成化学成分的浸出和树脂基体的塑化。虽然一些关于修复粘合强度的研究使用热循环模拟老化进程^[11],但放入蒸馏水中足以模拟临床老化,因为它会导致水被吸收,从而减少与修复复合材料的化学键所需的未反应的甲基丙烯酸酯碳双键。

目前评估复合材料修复粘结效果的体外模拟实验最常用的是静态加载试验和抗疲劳试验2种,静态加载试验是给予样品单一方向的恒速加载,从而反映牙齿的最大承载力,但是有学者认为其中粘合强度的剪切试验存在沿着界面不均匀分布^[12]。在本研究中,空气磨损样品的粘结断裂比抛光式样品的比例更高。这可能归因于将金属刀片无法精确地定位在样品的界面处,导致压力偏离原来的复合材料。

本研究的缺陷在于为体外研究,不能真实模拟临床情况。但可以得出以下结论:用氧化铝颗粒进行空气磨损增加了纳米颗粒复合材料的修复粘合强度时,使用含MDP硅烷偶联剂不影响结果。空气磨损样品中,单独使用通用粘结剂(Scotchbond)与任何硅烷和粘结剂组合同样有效。因此有利于简化纳米填充复合材料的修复,并根据患者情况个体化使用,值得临床推广应用。

参考文献

[1] ZHANG Y, CHEN Y Y, HUANG L, et al. The antifungal

effects and mechanical properties of Silver bromide/cationic polymer nano-composite-modified Poly-methyl methacrylate-based dental resin[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 1547-1548.

- [2] TSUJIMOTO A, BARKMEIER W W, TAKAMIZAWA T, et al. Interfacial characteristics and bond durability of Universal adhesive to various substrates[J]. *Oper Dent*, 2017, 42(2): E59-E70.
- [3] TANTBIROJN D, FERNANDO C, VERSLUIS A. Failure strengths of composite additions and repairs[J]. *Oper Dent*, 2015, 40(4): 364-371.
- [4] USHA C, RAMARAO S, JOHN B M, et al. Evaluation of the shear bond strength of composite resin to wet and dry enamel using dentin bonding agents containing various solvents[J]. *J Clin Diagn Res*, 2017, 11(1): ZC41-ZC44.
- [5] IMBERY T A, GRAY T, DELATOUR F, et al. Evaluation of flexural, diametral tensile, and shear bond strength of composite repairs[J]. *Oper Dent*, 2014, 39(6): E250-E260.
- [6] YOSHIHARA K, NAGAOKA N, SONODA A, et al. Effectiveness and stability of silane coupling agent incorporated in "Universal" adhesives[J]. *Dent Mater*, 2016, 32(10): 1218-1225.
- [7] GRÉ C P, DE RÉ SILVEIRA R C, SHIBATA S, et al. Effect of silanization on microtensile bond strength of different resin cements to a Lithium disilicate glass ceramic[J]. *J Contemp Dent Pract*, 2016, 17(2): 149-153.
- [8] TORRES C R, ZANATTA R F, SILVA T J, et al. Influence of previous acid etching on bond strength of Universal adhesives to enamel and dentin[J]. *Gen Dent*, 2017, 65(2): e17-e21.
- [9] ÖZTÜRK-BOZKURT F, TOZ T, KARA-TUNCER A, et al. Clinical evaluation of silorane and nano-hybrid resin composite restorations in class II cavities up to 3 years[J]. *Oper Dent*, 2016, 41(6): 599-606.
- [10] PATEL B, CHHABRA N, JAIN D. Effect of different polishing systems on the surface roughness of nano-hybrid composites[J]. *J Conserv Dent*, 2016, 19(1): 37-40.
- [11] JOULAEI M, BAHARI M, AHMADI A, et al. Effect of different surface treatments on repair micro-shear bond strength of silica- and zirconia-filled composite resins[J]. *J Dent Res Dent Clin Dent Prospects*, 2012, 6(4): 131-137.
- [12] AL-ASMAR A A, HATAMLEH K S, HATAMLEH M, et al. Evaluating various preparation protocols on the shear bond strength of repaired composite[J]. *J Contemp Dent Pract*, 2017, 18(3): 182-187.

(收稿日期:2018-01-10 修回日期:2018-05-04)