

[DOI]10.12016/j.issn.2096-1456.2020.02.003

· 基础研究 ·

两种氧化锆处理剂对氧化锆陶瓷粘接效果的影响

王辰

中国人民解放军总医院第八医学中心口腔科, 北京(100091)

【摘要】 目的 评价两种氧化锆处理剂对氧化锆陶瓷粘接强度及耐久性的影响。**方法** CAD/CAM(computer aided design and computer aided manufacturing)切割制备直径5 mm、厚2 mm的氧化锆圆片(51个),经烧结、喷砂、超声荡洗、烘干后,按氧化锆处理剂种类分为3组:无处理剂组(A组);Z-Prime plus组(B组);Clearfil Ceramic Primer组(C组),每组17个样品。按操作规范涂布处理剂后,以扫描电子显微镜观察氧化锆表面形貌,并制作微剪切粘接试件,分别于水存3 d和冷热循环5 000次后测试即刻粘接强度和老化粘接强度,并统计断裂模式。**结果** 扫描电子显微镜观察可见,喷砂处理后氧化锆陶瓷表面呈高低不平的粗糙结构。涂布Z-Prime plus后,处理剂未完全覆盖氧化锆表面,呈岛屿状。涂布Clearfil Ceramic Primer后,处理剂完全覆盖于氧化锆陶瓷表面,无氧化锆暴露。能谱分析检测发现,处理剂涂布区域C、O、Si、P元素相对含量较高。涂布处理剂后,A组的即刻粘接强度最低,为 (20.6 ± 2.1) MPa,B组即刻粘接强度为 (33.2 ± 3.9) MPa,两组间差异有统计学意义($P < 0.05$),C组即刻粘接强度为 (30.7 ± 2.4) MPa,且B组与C组间差异无统计学意义($P > 0.05$)。在经过5 000次冷热循环老化后,A组老化粘接强度最低,为 (4.1 ± 2.5) MPa,B组老化粘接强度为 (23.1 ± 2.3) MPa,C组老化粘接强度为 (28.9 ± 2.6) MPa,3组间差异均具有统计学意义($P < 0.05$)。A、B组老化粘接强度较即刻粘接强度下降($P < 0.05$),而C组老化前后粘接强度差异无统计学意义($P > 0.05$)。经过5 000次冷热循环老化,A组断裂模式中粘接破坏百分比由66%提高至100%,B组断裂模式中粘接破坏百分比由16%提高至53%,C组粘接破坏百分比由20%上升至24%。**结论** 涂布处理剂于喷砂后的氧化锆陶瓷表面可增强氧化锆的粘接强度及粘接耐久性。

【关键词】 氧化锆; 陶瓷; 粘接; 处理剂; Z-Prime plus; Clearfil Ceramic Primer; 冷热循环老化

【中图分类号】 R783 **【文献标志码】** A **【文章编号】** 2096-1456(2020)02-0079-05

【引用著录格式】 王辰. 两种氧化锆处理剂对氧化锆陶瓷粘接效果的影响[J]. 口腔疾病防治, 2020, 28(2): 79-83.

Influence of two kinds of zirconia primers on the bonding effect of zirconia ceramics WANG Chen. Department of Stomatology, the 8th Medical Center of Chinese PLA General Hospital, Beijing 100091, China

Corresponding author: WANG Chen, Email: wangch1988@foxmail.com, Tel: 86-10-66775224

【Abstract】 Objective To evaluate the effect of two commonly used zirconia primers on the bond strength and durability of zirconia ceramics. **Methods** Zirconia wafers with a diameter of 5 mm and a thickness of 2 mm were cut and prepared by CAD/CAM (51). After sintering, sandblasting, ultrasonic cleaning and drying, the zirconia wafers are divided into three groups according to the types of zirconia primer: group A, no primer group; group B, Z-Prime plus; and group C, Clearfil Ceramic Primer, with each set containing 17 samples. The surface morphology of zirconia was observed by scanning electron microscopy after applying the coating primer according to the operation specifications. Then, the microshear bonding specimens were made, and the bonding strength was tested after water storage for 3 days and 5 000 × thermocycling. **Results** The surface of zirconia ceramics was roughened by sandblasting. After Z-Prime plus coating, the primer did not completely cover the zirconia surface, which is island like. After coating with the

【收稿日期】 2019-03-01; **【修回日期】** 2019-06-09

【基金项目】 国家自然科学基金项目(81701018)

【通信作者】 王辰, 主治医师, 博士, Email: wangch1988@foxmail.com, Tel: 86-10-66775224



开放科学(资源服务)标识码(OSID)

Clearfil Ceramic Primer, the primer was completely covered on the surface of zirconia ceramics without exposure to zirconia. Energy spectrum analysis showed that the content of C, O, Si and P in the coating area was relatively high. After primer coating, the bonding strength between zirconia and resin cement was significantly higher than that of group A (20.6 ± 2.1) MPa, $P < 0.05$, while there was no significant difference in the immediate bonding strength between group B (33.2 ± 3.9) MPa and group C (30.7 ± 2.4) MPa ($P > 0.05$). After $5\,000 \times$ thermocycling, the bonding strength of group A was (4.1 ± 2.5) MPa, that of group B was (23.1 ± 2.3) MPa and that of group C was (28.9 ± 2.6) MPa. There were statistically significant differences among groups A, B and C. The aging adhesive strength of groups A and B was significantly reduced compared with the immediate adhesive strength ($P < 0.05$). Group C had the highest bonding strength after aging (28.9 ± 2.6) MPa, with no significant difference before and after aging ($P > 0.05$). After $5\,000 \times$ thermocycling aging, the percentage of bonding failure in the fracture mode of group A increased from 66% to 100% and that of group B increased from 16% to 53%. In group C, the percentage of bonding failure increased from 20% to 24%. **Conclusion** The zirconia primers on the surface of zirconia ceramics after sandblasting can enhance the bonding strength and durability of zirconia.

【Key words】 zirconia; ceramics; bonding; primer; Z-Prime plus; Clearfil Ceramic Primer; thermocycling aging

J Prev Treat Stomatol Dis, 2020, 28(2): 79-83.

氧化锆部分稳定的四方氧化锆多晶陶瓷的机械强度及韧性均优于硅酸盐类陶瓷和氧化铝陶瓷,是牙体及牙列缺损修复治疗的首选材料。然而,由于氧化锆陶瓷具备极强的化学稳定性,难以与树脂粘合剂形成稳定的粘接,影响了氧化锆修复体的临床使用寿命^[1]。氧化锆表面空气喷砂处理后使用含有10-甲基丙烯酰氧癸基磷酸酯(10-MDP)功能单体的陶瓷处理剂,是目前能有效提高氧化锆与树脂间粘接强度及耐久性的锆瓷表面处理方法之一。本研究选取两种临床常用的陶瓷处理剂(Z-Prime plus、Clearfil Ceramic Primer),评价其增强氧化锆陶瓷粘接强度的效果。

1 材料和方法

1.1 主要材料及仪器

氧化锆部分稳定四方相氧化锆陶瓷片(MT,爱尔创,中国);氧化锆处理剂Z-Prime plus (Bisco,美国)、Clearfil Ceramic Primer (Kuraray,日本);双固化树脂水门汀Duolink (Bisco,美国);万能试验机(Model AGS-10KNG,日本);场发射扫描电镜(S-4800,日本);冷热循环试验机(西安世纪测控技术研究所)。

1.2 实验方法

1.2.1 氧化锆陶瓷试件制备及表面处理 CAD/CAM切割制备直径5 mm、厚2 mm的氧化锆圆片51个,烧结后以50 μ m氧化铝喷砂处理10 s(恒定气压0.1 MPa)。分别以去离子水、无水乙醇及丙酮

超声荡洗10 min,烘干。

将以上51个氧化锆陶瓷片随机分为以下3组,每组17个样品,A组:无氧化锆处理剂;B组:涂布Z-Prime plus,静置10 s,轻吹10 s;C组:涂布Clearfil Ceramic Primer,静置10 s,轻吹10 s。

在以上3组样品中各选取1个,在场发射扫描电镜下观察氧化锆陶瓷涂布不同处理剂后的表面形貌,并对样品表面进行EDS能谱分析。

1.2.2 微剪切粘接试件制备及粘接强度测试 各组剩余样品制作微剪切粘接试件。将带有直径1.5 mm圆孔的双面胶粘接于氧化锆表面以控制粘接面积,再将内径为1.5 mm,高2 mm的聚四氟乙烯管固定于氧化锆陶瓷表面,并保证管口与双面胶的圆孔相对,利用输送器将Duolink树脂水门汀导入管腔中,光固化40 s。每组16个微剪切粘接试件再随机分为两个亚组,8个在37 $^{\circ}$ C去离子水中浸泡3 d后,另外8个冷热循环老化5 000次后(5 $^{\circ}$ C ~ 55 $^{\circ}$ C),测试即刻粘接强度和老化粘接强度。用手术刀仔细去除聚四氟乙烯管,固定于万能材料试验机的金属夹具上,以直径0.2 mm金属丝环一端紧密贴合于粘接界面下方,一端固定于万能试验机加载头上,调整加载速度为0.5 mm/min,使粘接界面下方受到金属丝环施加的方向向上的剪切力,检测各试件发生脱粘接时的最大载荷力值(N),通过剪切粘接强度(MPa)=最大载荷力(N)/粘接面积(mm^2),计算即刻组微剪切粘接强度。

1.2.3 统计断裂模式 收集全部断裂后的氧化锆陶瓷,利用场发射扫描电镜观察所有试件的断裂模式。利用Image J 软件计算每个试件断裂面粘接破坏(断裂面为暴露的氧化锆陶瓷)和内聚破坏(破坏产生于树脂水门汀内部)分别占据的面积(粘接破坏面积和内聚破坏面积的总合即为完整的粘接面积),并计算各实验组两种破坏形式所占面积的平均值,以两种破坏形式各占粘接总面积的百分比代表每组试件的断裂模式。

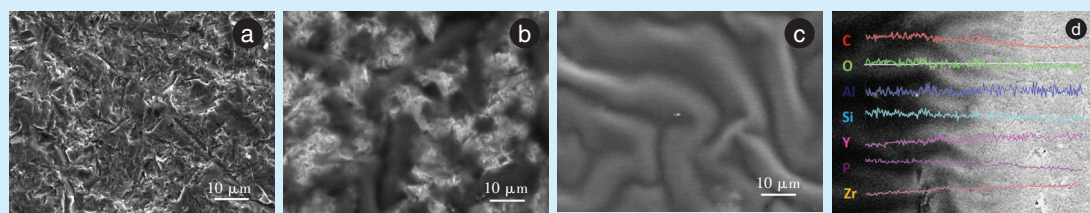
1.3 统计学分析

使用SPSS17.0 软件进行统计学分析,对微剪切粘接强度实验数据进行方差齐性检验,采用双因素方差分析(Two-way ANOVA),SNK-q 检验用于组间比较。 $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果

2.1 场发射扫描电镜观察3组样品表面形貌

如图1所示,A组,喷砂处理后未涂布氧化锆处理剂,可见氧化铝喷砂颗粒以一定角度撞击氧化锆陶瓷表面所形成的高低不平的粗糙结构,并可见线形沟壑。B组,喷砂后涂布氧化锆处理剂Z-Prime plus,处理剂未完全覆盖氧化锆表面,仅存在于喷砂后形成的凹坑结构中,呈岛屿状。C组,喷砂后涂布氧化锆处理剂Clearfil Ceramic Primer,处理剂完全覆盖于氧化锆陶瓷表面,无氧化锆暴露。对B组处理剂涂布区域进行EDS (Energy Dispersive Spectrometer) 能谱分析可见,处理剂涂布区域内C、O、Si、P元素的含量较高,氧化锆陶瓷暴露的越多,Zr、Y元素含量提高,而C、O、Si、P元素的含量降低。



a: no primer group (group A), the surface of zirconia ceramics shows rough structure, and linear furrows were visible; b: Z-Prime plus (group B), Z-Prime plus does not completely cover the surface of zirconia, but only exists in the pit structure formed after sandblasting, which was island like; c: Clearfil Ceramic Primer (group C), clearfil ceramic primer is completely covered on the surface of zirconia ceramics without zirconia exposure; d: in the primer film boundary area after z-prime plus coating, the content of C, O, Si and P elements in the primer film is higher, while the content of C, O, Si and P elements in the area outside the primer film decreases, while the content of Zr and Y elements increases

Figure 1 Surface morphology and energy spectrum analysis of the three groups of specimens by SEM

图1 场发射扫描电镜观察3组试件表面形貌及能谱分析

2.2 微剪切粘接强度结果

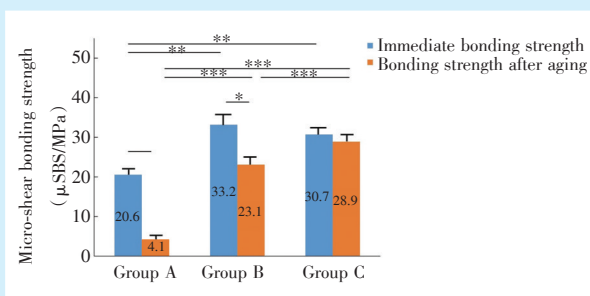
3组试件即刻粘接强度和老化粘接强度如图2所示。A组的即刻粘接强度最低,为 (20.6 ± 2.1) MPa, B组的即刻粘接强度为 (33.2 ± 3.9) MPa, 差异有统计学意义($P < 0.05$); C组即刻粘接强度为 (30.7 ± 2.4) MPa, 且B组与C组间差异无统计学意义($P > 0.05$)。经过5 000次冷热循环老化后, A组老化粘接强度最低,为 (4.1 ± 2.5) MPa, B组老化粘接强度为 (23.1 ± 2.3) MPa, C组老化粘接强度为 (28.9 ± 2.6) MPa, 3组间差异均有统计学意义($P < 0.05$)。A、B组老化粘接强度较即刻粘接强度下降($P < 0.05$), 而C组老化前后粘接强度差异无统计学意义($P > 0.05$)。

即刻组中, A组的断裂模式中内聚破坏比例仅为34%, 粘接破坏比例为66%; B组、C组粘接破坏

比例为16%与20%。老化组中, A组的断裂模式全部为粘接破坏(100%), B组粘接破坏比例为53%, C组粘接破坏比例为24%。

3 讨论

氧化锆陶瓷具备出色的美学效果和良好的机械性能,但同时其化学性能极为稳定,难以和牙体组织或其他人工合成材料形成良好的粘接。相比于硅酸盐类陶瓷,氧化锆修复体的临床粘接失败率更高^[1]。分析原因有以下两方面:首先,氧化锆陶瓷结构致密,不含有玻璃基质成分,氢氟酸或磷酸蚀刻不能对氧化锆起到有效的表面粗糙化的效果,导致氧化锆与粘接材料之间的微机械锁合固位力受到限制;其次,氧化锆陶瓷中硅元素的含量比例极低,表面携带的具有化学反应活性的羟基



group A: no primer group; group B: Z-Prime plus; group C: Clearfil Ceramic Primer group; *: there is a statistical difference in bonding strength before and after aging in the same surface treatment group; **: there is a statistical difference in immediate bonding strength between different surface treatment groups; ***: the microshear bond strength of different surface treatment groups after aging was statistically different

Figure 2 Microshear bond strength of immediate groups and aging groups

图2 即刻及老化微剪切粘接强度

含量少,化学性质稳定,难以和硅烷偶联剂形成化学键结合。因此,氧化锆陶瓷修复体与基牙的粘接固位力不足是制约其临床应用的主要因素之一^[2]。

临床上,氧化锆修复体需通过树脂粘合剂与基牙进行粘接。而氧化锆与树脂材料的粘接依靠二者之间的机械锁合固位力以及化学结合力^[3]。对氧化锆陶瓷修复体粘接面进行表面粗糙化处理是产生机械固位力的重要前提。利用粒径为50 μm的氧化铝颗粒进行氧化锆表面喷砂是经典的表面处理方法,以往研究证实,氧化铝颗粒喷砂较摩擦化学硅涂层技术对氧化锆表面粗糙化处理效果更好^[4-5],喷砂可以在氧化锆陶瓷表面形成微凹、沟壑等微观形貌^[6]。具有一定流动性的树脂水门汀可渗透至氧化锆表面的超微结构中,树脂固化后可与之形成机械嵌合,增强氧化锆与树脂水门汀界面之间的摩擦力^[7]。Shahin等^[6]通过对氧化锆全冠粘接面进行氧化铝颗粒喷砂处理,修复体与基牙之间的即刻固位力较喷砂前提高了约26.7%。本研究中,A组粘接试件即刻粘接强度虽然达到20 MPa,接近文献报道的水平,但经过冷热循环老化后粘接强度下降到4 MPa。这可能是由于树脂水门汀难以完全渗透至喷砂粗化后氧化锆表面凹坑的底部,造成氧化锆与树脂水门汀界面未形成紧密的嵌合,密合性不佳,这一薄弱区域可能成为老化过程中粘接失败的起始区域^[8]。而氧

化锆处理剂的流动性好,可在氧化锆表面完全润湿和铺展^[9],渗透至喷砂形成的微观结构中。研究发现,涂布氧化锆处理剂后,氧化锆表面凹坑的深度较无处理剂组降低,且试件的平均表面粗糙度也下降^[10-11];另有研究发现,利用流动性强的液态处理剂填充至树脂水门汀无法渗入的区域,光固化后处理剂与水门汀中的树脂单体聚合为一整体结构,实现树脂水门汀与氧化锆表面的紧密嵌合^[12-13]。

Z-Prime plus 和 Clearfil Ceramic Primer 是国内外临床上最常用的氧化锆处理剂之一,基础实验及临床研究中均对氧化锆的粘接强度具有较好的改善效果^[14-15]。处理后均获得了极高的即刻粘接强度,二者无明显差异,但当冷热循环老化后,Z-Prime plus 处理组的粘接强度下降,Clearfil Ceramic Primer 处理组却未出现明显粘接强度的降低。这一现象可能与二者的化学组成有关。Z-Prime plus 的功能成分为10-MDP,10-MDP的磷酸酯基团能够与氧化锆表面的羟基反应形成Zr-O-P化学键^[12,16];而可聚合的丙烯酸酯基团,在光固化条件下可与树脂单体发生加聚反应,从而在树脂粘接剂与被粘物体之间形成化学偶联^[17],因此在本研究中,树脂水门汀通过Z-Prime plus 中10-MDP的化学偶联作用,与氧化锆陶瓷形成了高达33.2 MPa的平均即刻粘接强度。但Z-Prime plus 形状较为稀薄,难以在喷砂后的氧化锆陶瓷表面形成完整的均匀薄膜,部分氧化锆陶瓷暴露。由能谱分析结果可见,在氧化锆暴露区域,功能单体10-MDP中的P元素相对含量较Z-Prime plus 覆盖区域呈显著下降趋势,这意味着锆瓷暴露区域表面不能被完全化学活化,锆瓷与树脂水门汀之间的粘接界面可能存在粘接薄弱区域。经历冷热循环老化后,粘接破坏首先发生在上述粘接薄弱区^[18],因此测试老化粘接强度后,试件断裂面的树脂水门汀残留比例下降。

而 Clearfil Ceramic Primer 是一种双功能陶瓷处理剂,其主要成分包括10-MDP和硅烷偶联剂3-MPS。应用于氧化锆陶瓷修复体粘接面时,3-MPS虽然不能与氧化锆直接发生化学反应,但可对10-MDP的化学偶联功能起到协同促进的作用^[10]。3-MPS在10-MDP的激活下发生缩合反应,形成聚硅氧烷网络结构^[19]。Clearfil Ceramic Primer 在氧化锆陶瓷表面形成的薄膜主要结构为聚硅氧烷网络,而10-MDP、反应副产物等成分则存在于聚硅氧烷网络骨架周围的空隙之中,在冷热循环老化过程

中,聚硅氧烷结构可对Zr-O-P化学键起到保护作用^[10,12],使得树脂水门汀能够紧密接合于锆瓷表面,从而维持较高的老化粘接强度。

综上所述,联合应用喷砂和含有机磷酸酯类粘接单体的处理剂后,氧化锆陶瓷这种无机物的表面可被处理剂中的功能单体包裹、结合,成为一种无机-有机物复合体^[5,13],增强了氧化锆与树脂水门汀的化学结合,还可提高陶瓷表面润湿性,促进树脂水门汀在氧化锆表面微凹结构中的渗透,增强微机械锁合固位力,从而大幅提高粘接强度^[20]。因此,涂布处理剂于喷砂后的氧化锆陶瓷表面是氧化锆修复体粘接前必不可少的重要步骤。

参考文献

- [1] Blatz MB, Vonderheide M, Conejo J. The effect of resin bonding on long-term success of high-strength ceramics[J]. J Dent Res, 2018, 97(2): 132-139.
- [2] Blatz MB, Sadan A, Kern M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature[J]. J Prosthet Dent, 2003, 89(3): 268-274.
- [3] Llerena-Icochea AE, Costa RM, Borges A, et al. Bonding polycrystalline zirconia with 10-MDP-containing adhesives[J]. Oper Dent, 2017, 42(3): 335-341.
- [4] Aboushelib MN, Ragab H, Arnaot M. Ultrastructural analysis and long-term evaluation of composite-zirconia bond strength[J]. J Adhes Dent, 2018, 20(1): 33-39.
- [5] Carrière D, Moreau M, Barboux P, et al. Modification of the surface properties of porous nanometric zirconia particles by covalent grafting[J]. Langmuir, 2004, 20(8): 3449-3455.
- [6] Shahin R, Kern M. Effect of air-abrasion on the retention of zirconia ceramic crowns luted with different cements before and after artificial aging[J]. Dent Mater, 2010, 26(9): 922-928.
- [7] Pilo R, Dimitriadis M, Palaghia A, et al. Effect of tribochemical treatments and silane reactivity on resin bonding to zirconia[J]. Dent Mater, 2018, 34(2): 306-316.
- [8] Chen C, Chen Y, Lu Z, et al. The effects of water on degradation of the zirconia-resin bond[J]. J Dent, 2017, 64: 23-29.
- [9] Afrasiabi A, Mostajir E, Golbari N. The effect of Z-primer on the shear bond strength of zirconia ceramic to dentin: *in vitro*[J]. J Clin Exp Dent, 2018, 10(7): e661-e664.
- [10] Wang C, Niu LN, Wang YJ, et al. Bonding of resin cement to zirconia with high pressure primer coating[J]. PLoS One, 2014, 9(7): e101174.
- [11] 王辰, 牛丽娜, 沈丽娟, 等. 高压喷涂偶联剂对氧化锆表面微观形貌及粘接效果的影响[J]. 粘接, 2014, 35(9): 40-43.
Wang C, Niu LN, Shen LJ. Effect of high pressure primer coating protocols on the surface characteristics and zirconia/resin bonding [J]. Adhesion, 2014, 35(9): 40-43.
- [12] Sharafeddin F, Shoale S. Effects of Universal and conventional MDP primers on the shear bond strength of zirconia ceramic and nanofilled composite resin[J]. J Dent, 2018, 19(1): 48-56.
- [13] Han GJ, Kim JH, Cho BH, et al. Promotion of resin bonding to dental zirconia ceramic using plasma deposition of tetramethylsilane and benzene[J]. Eur J Oral Sci, 2017, 125(1): 81-87.
- [14] Tunc EP, Ozer F, Ayyildiz S, et al. The effect of MDP-based primer on shear bond strength of various cements to two different ceramic materials[J]. J Adhes Sci Technol, 2017, 31(10): 1142-1150.
- [15] Thammajaruk P, Inokoshi M, Chong S, et al. Bonding of composite cements to zirconia: a systematic review and meta-analysis of *in vitro* studies[J]. J Mech Behav Biomed Mater, 2018, 80: 258-268.
- [16] Nagaoka N, Yoshihara K, Feitosa VP, et al. Chemical interaction mechanism of 10-MDP with zirconia[J]. Sci Rep, 2017, 7: 45563.
- [17] De-Paula DM, Loguercio AD, Reis A, et al. Micro-Raman vibrational identification of 10-MDP bond to zirconia and shear bond strength analysis[J]. Biomed Res Int, 2017, 2017: 1-7.
- [18] Alshehri EZ, Alzain AO, Sabrah AH, et al. Effects of air-abrasion pressure on the resin bond strength to zirconia: a combined cyclic loading and thermocycling aging study[J]. Restor Dent Endo, 2017, 42(3): 206-215.
- [19] Chuang SF, Kang LL, Liu YC, et al. Effects of silane- and MDP-based primers application orders on zirconia-resin adhesion-a ToF-SIMS study[J]. Dent Mater, 2017, 33(8): 923-933.
- [20] Khan AA, Al Kheraif AA, Jamaluddin S, et al. Recent trends in surface treatment methods for bonding composite cement to zirconia: a review[J]. J Adhes Dent, 2017, 19(1): 7-19.

(编辑 罗燕鸿, 管东华)



官网



公众号