

[DOI]10.12016/j.issn.2096-1456.2020.03.004

• 基础研究 •

四种自酸蚀粘接剂在老化玻璃纤维增强树脂中的渗透比较

陈造¹, 陈露¹, 刘琦², 吴补领²

1. 中山市中医院口腔科, 广东 中山(528400); 2. 南方医科大学口腔医学院, 广东 广州(510515)

【摘要】 目的 观察4种自酸蚀粘接剂在老化玻璃纤维增强树脂(glass fiber-reinforce composite, GFRC)中的渗透表现。方法 80个以双酚A-双甲基丙烯酸缩水甘油酯和聚甲基丙烯酸甲酯为基质的GFRC样本光固化后按随机分组法分成实验组、对照组2大组, 每组4亚组, 每亚组10个样本。实验组GFRC样本以5℃/55℃冷热循环方式老化, 对照组GFRC样本不老化。在实验组和对照组GFRC样本表面分别涂擦加入了荧光剂的4种自酸蚀粘接剂 AdperEasy One(AEO)、S³ BOND(S³B)、Tetric N-Bond Self-Etch(TNB)、G-Bond(GB), 光固化。运用硬组织切磨系统切片, 共聚焦激光扫描显微镜观察GFRC表面荧光剂渗透的深度, 将结果进行统计学分析。结果 对照组各亚组中以AEO荧光渗透深度最大(32.58 ± 6.06) μm , TNB最浅(6.19 ± 1.38) μm , 依次为AEO > GB > S³B > TNB。实验组各亚组荧光剂渗透深度均较对照组显著变浅($P < 0.05$), GB变化最显著(9.05 ± 2.35) μm /(28.93 ± 5.32) μm 。实验组AEO荧光渗透深度最深(28.42 ± 5.32) μm , TNB最浅(1.93 ± 0.22) μm , 依次为AEO > S³B > GB > TNB。实验组中AEO、S³B的荧光剂层仍清晰可见, TNB、GB的荧光剂层则难以辨别。结论 AEO和S³B在该种老化GFRC中仍有较好的渗透效果, 是其老化修复时较好的选择。

【关键词】 自酸蚀粘接剂; 渗透深度; 玻璃纤维增强树脂; 老化; 荧光染色; 共聚焦激光扫描显微镜

【中图分类号】 R78 **【文献标志码】** A **【文章编号】** 2096-1456(2020)03-0158-05

【引用著录格式】 陈造, 陈露, 刘琦, 等. 4种自酸蚀粘接剂在老化玻璃纤维增强树脂中的渗透比较[J]. 口腔疾病防治, 2020, 28(3): 158-162.

Comparison of the interdiffusion of four self-etching adhesives in resin-aged glass-fiber-reinforced composites

CHEN Zao¹, CHEN Lu¹, LIU Qi², WU Buling². 1. Department of Stomatology, Zhongshan Hospital of Traditional Chinese Medicine, Zhongshan 528400, China; 2. College of Stomatology, Southern Medical University, Guangzhou 510515, China

Corresponding author: WU Buling, Email: bulingwu@smu.edu.cn, Tel: 86-20-61642021

【Abstract】 **Objective** To observe the permeability of four kinds of self-etching adhesives in aged glass-fiber-reinforced composite (GFRC). **Methods** After light polymerization following the manufacturers' instructions, a total of 80 pieces of bisphenol-A-glycidyl-methacrylate (Bis-GMA)+ polymethyl methacrylate (PMMA) based GFRC were randomly divided into two main groups: test group and control group, each group was then divided into four subgroups with 10 samples for each subgroup. While the test group was conducted to be aged through thermocycling at 5℃/55℃, the control group remained fresh. After the addition of a fluorescent dye (rhodamine-B-isothiocyanate), four self-etching adhesives AdperEasy One (AEO), S³ BOND (S³B), Tetric N-Bond Self-Etch (TNB), G-Bond (GB) were correspondently applied to the test and control groups and were light polymerized. Specimens were sectioned using hard tissue cutting and grinding system. Slices from each subgroup were observed under a confocal laser scanning microscope, the depth of dye permeation (DDP) under the surface of GFRC in each group was measured and the results were statistically analyzed.

【收稿日期】 2019-02-09; **【修回日期】** 2019-12-15

【基金项目】 广东省自然科学基金(201803031041); 南方医科大学南方医院院长基金(2017B020)

【作者简介】 陈造, 副主任医师, 学士, Email: chen_zao001@126.com

【通信作者】 吴补领, 教授, 博士, Email: bulingwu@smu.edu.cn, Tel: 86-20-61642021



开放科学(资源服务)标识码(OSID)

Results The DDP of AEO was the deepest (32.58 ± 6.06) μm , and that of TNB was the shallowest (6.19 ± 1.38) μm among the four self-etching adhesive subgroups in the control group. The order of each group was $\text{AEO} > \text{GB} > \text{S}^3\text{B} > \text{TNB}$. The DDP of the four subgroups in the test group was significantly shallower than that in the control group ($P < 0.05$). The change in GB was the greatest (9.05 ± 2.35) μm / (28.93 ± 5.32) μm . In the test group, the DDP in AEO was the deepest (28.42 ± 5.32) μm , and the DDP in TNB was shallowest (1.93 ± 0.22) μm again. The order of each group was $\text{AEO} > \text{S}^3\text{B} > \text{GB} > \text{TNB}$. In the test group, while the layer of fluorescent dye of AEO and S^3B could still be seen distinctly, that of TNB and GB was hard to recognize. **Conclusion** The self-etching adhesives of AEO and S^3B still have good permeation effect in this kind of aged GFRC, which can help to establish a good bond between these aged GFRC and the subsequent repair of composite resin.

【Key words】 self-etch adhesive; depth of permeation; glass-fiber reinforced composite resin; aging; fluorescent staining; confocal laser scanning microscope

J Prev Treat Stomatol Dis, 2020, 28(3): 158-162.

上世纪90年代至今,自酸蚀粘接剂以其对牙本质的良好粘接特性而成为使用最广泛的牙本质粘接剂。目前,自酸蚀粘接剂的粘接单体主要包括羧基类,如4-甲基丙烯酸氧乙基偏苯三酸酐(4-methacryloxyethyl trimellitic anhydride, 4-META)和磷酸基类,如甲基丙烯酰氧乙基苯基磷酸酯(methacryloxy phenyl phosphoric acid, Phenyl-P),通过和钙离子形成配位键的形式与牙体硬组织形成较牢固的粘接。根据湿粘接理论,部分自酸蚀粘接剂加入了水溶性单体,如甲基丙烯酸 β -羟乙酯(hydroxyethyl methacrylate, HEMA)。然而,由于存在生物学相容性和耐久性等争论,并不是所有自酸蚀粘接剂中都配有HEMA。玻璃纤维增强树脂(glass fiber-reinforce composite, GFRC)主要由玻璃纤维预浸润树脂基质而制成。近年来,学者们陆续回顾使用情况,发现在3到5年的使用过程中,GFRC会出现变色、表面磨损、纤维外露、边缘缺损、折裂等一系列变化^[1-6],如何延长其使用寿命成为了关注的课题。最近,一种以双酚A-双甲基丙烯酸缩水甘油酯(bisphenol-A-glycidyl-methacrylate, Bis-GMA)和聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)共同组成树脂基质的GFRC材料everStick在国内投入应用,其说明书里并没有破损修复时粘接剂的相关使用指引。本研究采用冷热水浴循环的模拟树脂老化方式,运用共聚焦激光扫描显微镜(confocal laser scanning microscope, CLSM),观察含或不含HEMA的4种自酸蚀粘接剂在GFRC表面的渗透现象,推测相关粘接剂单体在这种双相GFRC中的渗透效果,为这种GFRC破损修复时自酸蚀粘接剂的选择提供参考。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

AdperEasy One (AEO) (LOT: 635224, 3MESPE Dental Products, 德国),成分:BisGMA, HEMA,高磷脂甲基丙烯酸酯,1,6乙二醇甲基丙烯酸酯,樟脑醌,稳定剂,硅颗粒,乙醇,水。 S^3BOND (S^3B) (LOT: 4B0016, Kuraray Noritake Dental, 日本),成分:BisGMA, HEMA,磷酸丙烯酸酯,疏水二甲基丙烯酸酯,樟脑醌,硅颗粒,乙醇,水。Tetric N-Bond Self-Etch (TNB) (LOT: U36957, Ivoclar vivadent, 列支敦士登),成分:双丙烯酰胺衍生物,双甲基丙烯酰胺磷酸二氢盐,氨基酸丙烯酸酯,羟烷基甲基丙烯酸酯,二氧化硅,催化剂,水,稳定剂。G-BOND (GB) (LOT: 151014120718, GC, 日本)。成分:4-META, 氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯(UDMA),高磷脂单体,樟脑醌,硅颗粒,丙酮,水。everStick C&B (GFRC) (LOT: 151111B, StickTech, 芬兰)。成分:G型玻璃纤维,PMMA, BisGMA。TC-501F 冷热循环仪(苏州威尔);硬组织切磨系统EXAKT (EXAKT, 德国);共聚焦激光扫描显微镜Leica SP8 STED 3X (Leica, 德国);光固化灯SmartLiteFocus (Dentsply, 美国)。

1.2 样本制作及老化方法

实验组:截取40段长4 mm GFRC,光固化,以5 $^{\circ}\text{C}$ /55 $^{\circ}\text{C}$ 循环水浴10 000次,每循环1 min。完成老化后,40段GFRC随机分成4个亚组,每亚组10段,分别涂抹加入了20 μL 荧光剂罗丹明的自酸蚀粘接剂AEO、 S^3B 、TNB、GB。静置5 min,按说明书要求吹干,光固化。

对照组:40段长4 mm GFRC光固化后,随机分

成4个亚组,每亚组10段。不经老化,分别涂抹加入了20 μL 荧光剂罗丹明的自酸蚀粘接剂 AEO、S³B、TNB、GB,静置5 min,按说明书要求吹干,光固化。

1.3 样本包埋和切片

80段 GFRC 平行放置在专用型盒中,红色自凝牙托粉包埋固定,由 EXAKT 系统沿纤维长轴横截面将 GFRC 切磨成共80片厚度30~40 μm 的切片。

1.4 CLSM 观察

CLSM 下观察切片,激光发射波长625 nm,罗丹明激发波长514 nm,测量粘接剂的硅颗粒连续线到 GFRC 内部荧光带厚度。放大倍率20。

1.5 统计学方法

选取每亚组层次结构清晰的切片,每切片分左中右三区,每区各取两个荧光带厚度测量值,即 $n = \text{有效切片} \times 6$ 。

采用 SPSS17.0 软件分别对实验组、对照组各亚组数据进行正态分布检验,各取均值和标准差。实验组和对照组的同种粘接剂亚组间采用 t 检验;实验组和对照组组内方差分析,偏态分布者同种粘接剂亚组间采用 Mann-Whitney U 检验,检验水准 $\alpha = 0.05$ 。

2 结果

统计结果显示,AEO、S³B、GB 数据均服从正态;TNB 实验组为正态分布,对照组为偏态分布。

实验组和对照组的同种粘接剂亚组比较,荧光带厚度均明显下降 ($P < 0.05$) (表1)。实验组、对照组组内 AEO、S³B、GB 3 种粘接剂两两比较,对照组中 S³B 与 GB 的差异无统计学意义 ($P > 0.05$),其余两两比较差异均有统计学意义 ($P < 0.05$)。

表1 4种自酸蚀粘接剂实验组与对照组荧光带厚度比较

Table 1 Comparison of fluorescence band thickness of four self-etching adhesives in test group and control group $\mu\text{m}, \bar{x} \pm s$					
Adhesive	Test group		Control group		$t(U)$
	n	Fluorescent band thickness	n	Fluorescent band thickness	
AEO	42	28.42 ± 5.32	36	32.58 ± 6.06	3.230
S ³ B	48	18.99 ± 3.07	42	28.60 ± 3.79	13.273
TNB	30	1.93 ± 0.22	36	6.19 ± 1.38	1080.000*
GB	42	9.05 ± 2.35	30	28.93 ± 5.32	21.520

*Pairwise comparisons between two subgroups of TNB by Mann-Whitney U tests

数据分布箱型图显示,AEO 和 S³B 实验组数据与对照组数据有重叠区间;TNB 和 GB 的实验、对

照组数据区间均不重叠(图1)。

共聚焦激光扫描显微镜观察结果显示,AEO、

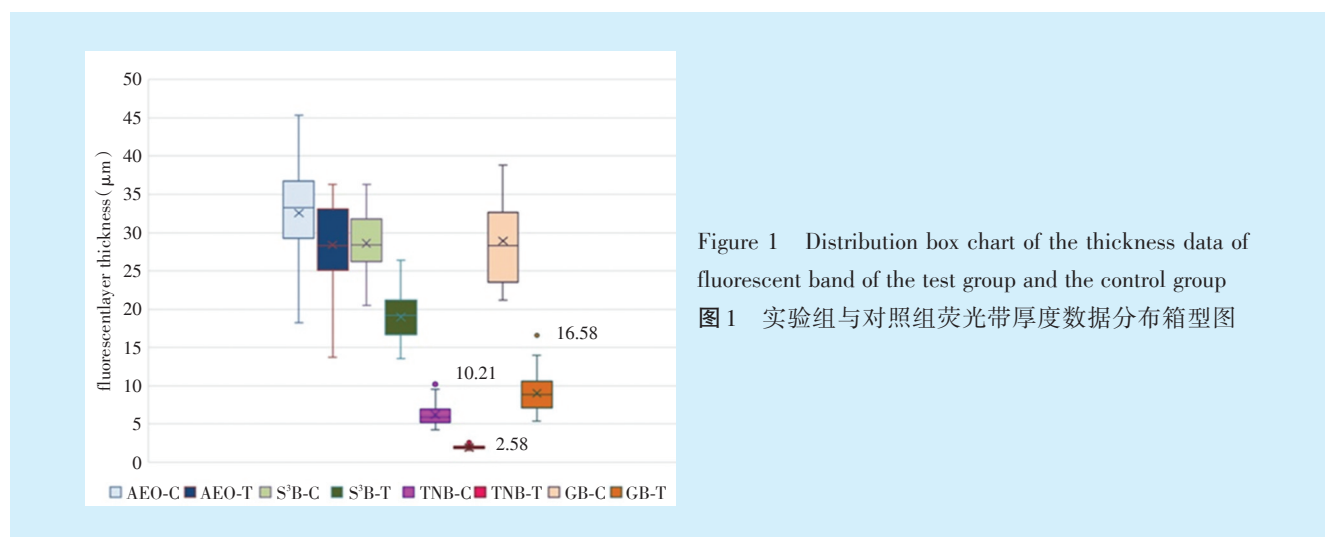
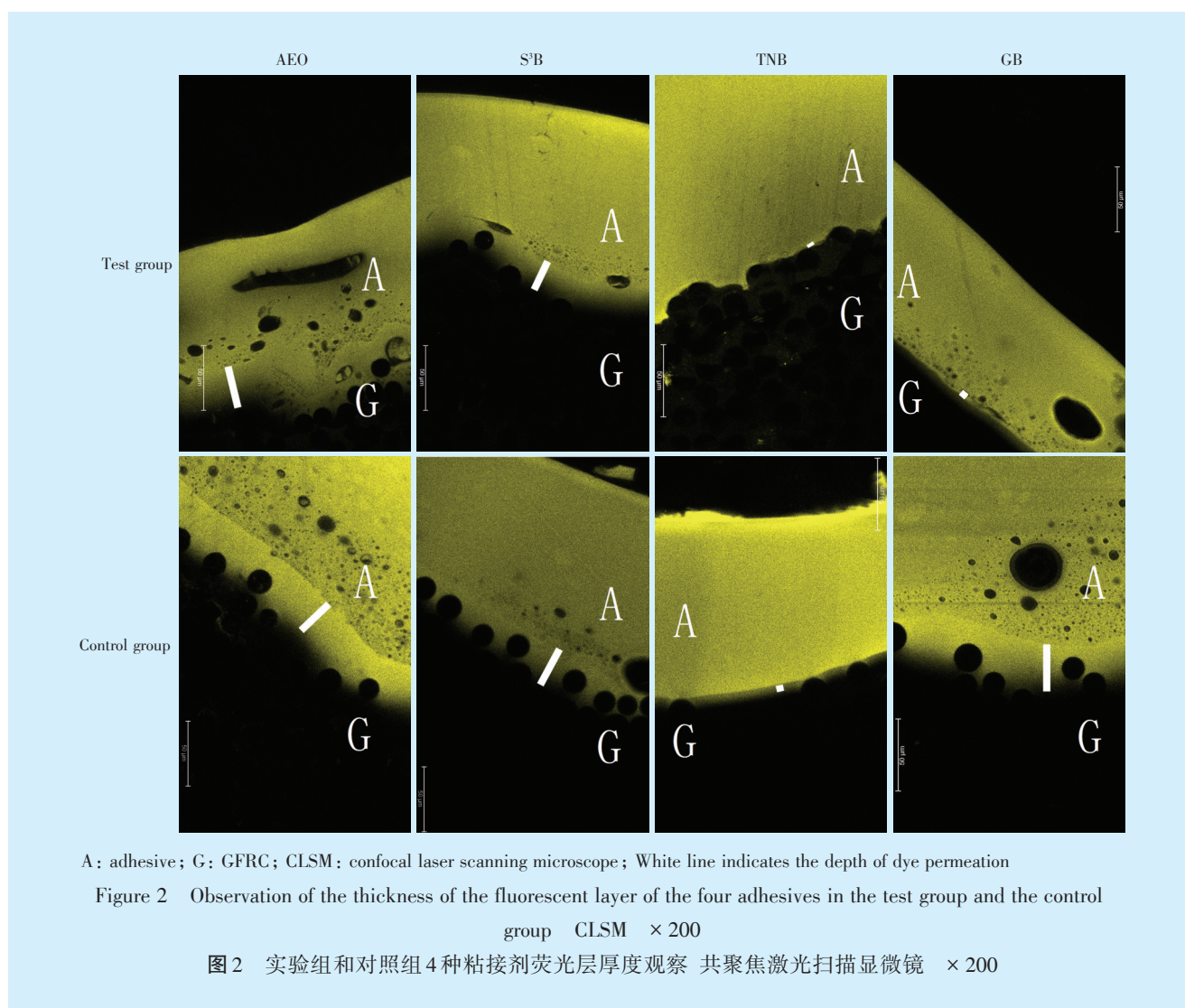


Figure 1 Distribution box chart of the thickness data of fluorescent band of the test group and the control group
图1 实验组与对照组荧光带厚度数据分布箱型图

S³B 实验组和对照组的粘接剂层、颗粒连续线、连续线下荧光带均表达清晰。与对照组相比,AEO、S³B、GB 实验组的颗粒连续线下荧光带厚度都有变

薄的表现,GB 变化十分显著。TNB 切片中均未发现颗粒连续线,对照组中勉强观察到的 GFRC 内的薄层荧光带,在实验组中更加难以分辨(图2)。



3 讨论

作为一种亲水性单体,HEMA分子结构上的-OH极性基团和甲基丙烯酸酯基,可同时将水和疏水的树脂单体维持在同一溶液中,帮助树脂与牙本质实现良好粘接。然而,研究表明,HEMA有容易出现水解^[7]、水滞留^[8]、影响树脂聚合^[9]等缺点,因此现有部分自酸蚀粘接剂中不含有HEMA。

大多数纤维加强树脂的基质为网状结构聚合物 BisGMA。本实验采用的 GFRC 由 PMMA 外层、网状结构 BisGMA 和线型结构 PMMA 树脂基质、玻璃纤维共同构成,具半互穿聚合物网络(semi-interpenetrating polymer network, semi-IPN)特性^[10]。树脂粘结剂中的 HEMA 能溶胀老化后的 GFRC 表层 PMMA, 让 BisGMA 单体向 GFRC 内部渗透,与 GFRC 树脂基质中的 PMMA 再次建立 semi-IPN 结构,这样,被修复树脂与 GFRC 之间能获得更强的剪切粘接强度^[11-14]。Wolff 等^[15]认为,由于聚合链

之间的空间只有 5~10 阿米(10^{-18}),粘接剂中的硅颗粒填料将附着在 GFRC PMMA 外鞘表面形成连续线,因此通过荧光标示的方法,测量连续线内到 GFRC 深部的荧光带厚度即能推断出树脂单体的渗透深度。

本实验选用的 4 种自酸蚀粘接剂均含有羧基和磷酸基的粘单体成分,其中 AEO、S³B 含 HEMA; TNB、GB 不含 HEMA。实验材料在 5℃ 和 55℃ 的水箱中循环水浴 10 000 次,模拟 1 年的口腔环境冷热温度变化^[16]。由于取材部位存在一定的随机性,各亚组均只有部分切片满足层次结构清晰的要求。AEO、S³B、GB 的数据均成正态分布, TNB 的对照组略呈偏态分布。因此本实验只进行 AEO、S³B、GB 实验组和对照组间 *t* 检验、实验组和对照组组内方差分析;以及 TNB 实验组和对照组的 Mann-Whitney *U* 检验。

结果显示, AEO 和 S³B 实验组均值显著变小,

但二者实验组与对照组的数据存在重叠区间, CLSM下仍能观察到明显荧光带,提示这两种粘接剂单体在新老 GFRC 中都有相近的渗透效果;GB 实验组均值显著变小,颗粒连续线下荧光带菲薄,表示 GB 单体在老化 GFRC 中渗透能力显著变差。S³B 和 GB 在新鲜材料粘接时两者有接近的 GFRC 荧光带厚度,但在老化 GFRC 上,GB 的数据发生了非常显著的下滑。以上结果也提示了粘接剂中的 HEMA 在 semi-IPN 类聚合物修复中的特殊相关作用。TNB 均值同样显著减小,所有 20 张切片中均未观察到明显硅颗粒连续线。成分表中 TNB 含有改性材料羟烷基甲基丙烯酸酰胺^[17],其作用原理与两组的荧光带都非常浅薄的现象之间有什么联系,后续需要进一步分析。

树脂材料模拟老化方式多样。Bijelic-Donova 等^[18]的研究发现 Wolff 等^[15]研究中所采用的酒精擦拭+表面粗糙的方式并不能有效去除材料的氧抑制层,冷热水浴循环更能对材料有效老化。本研究采用冷热循环水浴方式,实验组中含 HEMA 的自酸蚀粘接剂 AEO、S³B 的荧光带厚度变薄,与 Wolff 等^[15]报道的厚度增加的实验结果相异,但更符合 Bijelic-Donova 的树脂老化预期。实验结果显示,这两种粘接剂在老化 GFRC 中仍然有良好单体渗透能力。对于与金标准的全酸蚀粘接剂的比较,后续将进一步研究。

参考文献

- [1] Kunio I, Yoshinori K, Takeshi E. A review of the developments of self-etching primers and adhesives -- effects of acidic adhesive monomers and polymerization initiators on bonding to ground, smear layer-covered teeth[J]. Dent Mater, 2011, 30(6): 769-789.
- [2] Goguta LM, Candea A, Lungescu D. Direct fiber-reinforced interim fixed partial dentures: six-year survival study[J]. Prosthodont, 2018, 11(1): 1-5.
- [3] Ahmed KE, Li KY, Murray CA. Longevity of fiber-reinforced composite fixed partial dentures (FRC FPD) -- systematic review[J]. Dent, 2017, 61(6): 1-11.
- [4] Wolff D, Wohlrab T, Saure D. Fiber-reinforced composite fixed dental prostheses. A 4-year prospective clinical trial evaluating survival, quality, and effects on surrounding periodontal tissues[J]. Prosthet Dent, 2018, 119(1): 47-52.
- [5] Labunet AV, Badea M. *In vivo* orthodontic retainer survival. A review[J]. Clujul Med, 2015, 88(3): 298-303.
- [6] Chen J, Cai H, Suo L. A systematic review of the survival and com-

- plication rates of inlay-retained fixed dental prostheses[J]. Dent, 2017, 59: 2-10.
- [7] Nishiyama N, Suzuki K, Yoshida H. Hydrolytic stability of methacrylamide in acidic aqueous solution[J]. Biomaterials, 2004, 25 (6): 965-969.
- [8] De Munck J, Arita A, Shirai K. Microrotary fatigue resistance of a HEMA-free all-in-one adhesive bonded to dentin[J]. Adhes Dent, 2007, 9(4): 373-379.
- [9] Ikemura K, Ichizawa K, Yoshida M. UV-VIS spectra and photoinitiation behaviors of acylphosphine oxide and bisacylphosphine oxide derivatives in unfilled, light-cured dental resins[J]. Dent Mater, 2008, 27(6): 765-774.
- [10] Khan AS, Azam MT, Khan M. An update on glassfiber dental restorative composites. A systematic review[J]. Mater Sci Eng, 2015, 47(1): 26-39.
- [11] Lastumäki TM, Lassila LVJ. The semi-interpenetrating polymer network matrix of fiber-reinforced composite and its effect on the surface adhesive properties[J]. Mater Sci Mater Med, 2003, 14(9): 803-809.
- [12] Lastumäki TM, Kallio TT, Vallittu PK. The bond strength of light-curing composite resin to finally polymerized and aged glass fiber-reinforced composite substrate[J]. Biomaterials, 2002, 23(23): 4533-4539.
- [13] Kallio TT, Arzu Tezvergil-Mutluay, Lassila LVJ. The effect of surface roughness on repair bond strength of light-curing composite resin to polymer composite substrate[J]. Open Dent, 2013, 7(1): 126-131.
- [14] Frese C, Decker C. Original and repair bond strength of fiber-reinforced composites *in vitro*[J]. Dent Mater, 2014, 30(4): 456-462.
- [15] Wolff D, Geiger S, Ding P, et al. Analysis of the interdiffusion of resin monomers into pre-polymerized fiber-reinforced composites [J]. Dent Mater, 2012, 28(5): 541-547.
- [16] Blumer L, Schmidli F, Weiger W, et al. A systematic approach to standardize artificial aging of resin composite cements[J]. Dent Mater, 2015, 31(7): 855-863.
- [17] 杜鹃, 周建平, 詹洪. N-羟甲基丙烯酸酰胺改性苯丙乳液的合成及性能研究[J]. 化工科技, 2007, 15(5): 34-36.
Du J, Zhou JP, Zhan H. Study on the synthesis and properties of modified styrene-acrylic emulsion by N-methylolacrylamide[J]. Sci Technol Chem Industry, 2007, 15(5): 34-36.
- [18] Bijelic-Donova J, Garoushi S, Lassila LVJ. Oxygen inhibition layer of composite resins: effects of layer thickness and surface layer treatment on the interlayer bond strength[J]. Eur J Oral Sci, 2015, 123(1): 53-60.

(编辑 张琳, 杨勤)



官网



公众号