

[文章编号] 1000-1182(2011)02-0129-03

2种可切削玻璃陶瓷树脂粘接强度及耐久性的比较研究

刘清 孟翔峰 丁虹 骆小平

(南京大学口腔医学院·南京市口腔医院 修复科, 南京 210008)

[摘要] 目的 评价不同硅烷偶联剂对2种可切削玻璃陶瓷树脂粘接强度及其耐久性的影响。方法 2种含白榴石晶体的可切削玻璃陶瓷A和B表面分别经硅烷偶联剂A、B、C处理后, 通过自粘接型树脂粘接剂(G-CEM)与圆柱形复合树脂粘接制成6个粘接实验组。每个实验组的试件分为2个亚组, 在冷热循环前或经10 000次冷热循环后接受微剪切粘接强度测量。使用两因素方差分析对测量数据进行统计学处理。结果 冷热循环前, 偶联剂A处理的陶瓷A的树脂粘接强度显著低于陶瓷B相应实验组的粘接强度($P=0.002$), 偶联剂C处理后的陶瓷A的树脂粘接强度显著高于偶联剂A和B处理的陶瓷A的树脂粘接强度($P=0.014$, $P=0.019$)。除了偶联剂B处理的陶瓷A组外, 冷热循环10 000次后显著降低了所有实验组的粘接强度, 3种硅烷偶联剂处理的陶瓷A或B组间粘接强度差异无统计学意义; 但硅烷偶联剂B和C处理后的陶瓷B树脂粘接强度显著高于相应的陶瓷A的树脂粘接强度($P=0.003$, $P=0.027$)。结论 除了硅烷偶联剂的种类外, 玻璃陶瓷的类型也是影响陶瓷树脂粘接强度及耐久性的主要因素。

[关键词] 玻璃陶瓷; 硅烷偶联剂; 粘接强度; 粘接耐久性

[中图分类号] R 783.1 **[文献标志码]** A **[doi]** 10.3969/j.issn.1000-1182.2011.02.005

The comparative research on resin bond strength and durability of two machinable glass ceramic LIU Qing, MENG Xiang-feng, DING Hong, LUO Xiao-ping. (Dept. of Prosthodontics, The Affiliated Stomatological Hospital of Nanjing University, Nanjing 210008, China)

[Abstract] **Objective** To evaluate the effect of different silane couplers on bond strength and durability of two machinable glass ceramics to resin cement. **Methods** Two machinable glass ceramics(A and B) were silanized by three silane couplers(A, B, C), and were bonded with a resin cement(G-CEM) to form micro-shear test specimens of six groups. The specimens of each group were subdivided into two subgroups, and their micro-shear bond strength was measured before and after 10 000 thermal cycles. Bond strength data were analyzed by two-way ANOVA. **Results** Before thermal cycles, the bond strength of ceramic A treated by silane coupler A was lower than that of ceramic B ($P=0.002$). The bond strength of ceramic A treated by silane coupler C was significantly higher than that treated by silane coupler A and B($P=0.014$, $P=0.019$). 10 000 thermal cycles obviously decreased the bond strength of all groups except the group of ceramic A treated by silane coupler B, and no significant difference was found between three silane coupler with either of two ceramic. However the bond strength of ceramic B treated by silane coupler B and C was significantly higher than that of ceramic A($P=0.003$, $P=0.027$). **Conclusion** As well as the types of silane coupler, the type of ceramic could affect their bond strength and durability to resin cement.

[Key words] glass ceramic; silane coupler; bond strength; bond durability

口腔全瓷修复体的临床成功主要取决于其与牙体组织间的树脂粘接强度及耐久性^[1-2]。而玻璃陶瓷树脂粘接强度及耐久性主要依靠陶瓷树脂间硅烷偶联剂所介导的化学粘接^[3]。目前大量使用酸性酯类树

脂单体代替水作为硅烷激活剂的硅烷偶联剂被应用, 这些偶联剂处理后的陶瓷表面能对树脂粘接剂产生更好的润湿性, 从而获得更好的陶瓷树脂粘接界面^[4]。除硅烷偶联剂类型外, 玻璃陶瓷表面的晶体结构及玻璃基质状态也能影响陶瓷树脂粘接强度和耐久性^[5]。本研究对含不同酸性酯类树脂单体的硅烷偶联剂对2种可切削玻璃陶瓷树脂粘接耐久性的影响进行评价, 以期对玻璃陶瓷的临床粘接提供参考。

[收稿日期] 2010-08-18; [修回日期] 2011-02-08

[基金项目] 南京市医学重点科技发展基金资助项目(ZKX09035)

[作者简介] 刘清(1965—), 女, 江苏人, 副主任医师, 学士

[通讯作者] 孟翔峰, Tel: 025-83620297

1 材料和方法

1.1 实验材料

自粘接型树脂粘接剂和3种硅烷偶联剂的主要成分见表1。2种含白榴石晶体的可切削玻璃陶瓷包括A(ProCAD, 义获嘉伟瓦登特公司, 列支敦士登)和B(GNI, GC公司, 日本)。

1.2 分组设计及处理

使用慢速切割机准备13 mm×11 mm×1.5 mm的可切削玻璃陶瓷A和B各24个, 在240、400、600、800

目水磨碳化硅砂纸上用手将陶瓷片表面研磨光滑。瓷片经过30 s超声清洗后, 使用37%磷酸溶胶处理30 s, 水洗, 吹干。将陶瓷A或B的24个瓷片分成3组, 每组8个, 表面分别用偶联剂A、B和C进行处理。将使用相同表面处理的试件再均分为2组, 一组(4个)不进行冷热循环, 直接进行粘接强度测试; 另一组(4个)经过10 000次冷热循环后再进行粘接强度测试。冷热循环条件为试件在4 ℃和60 ℃水浴箱中分别浸泡1 min, 被设定冷热循环1次。

表 1 树脂粘接剂及硅烷偶联剂的主要成分

Tab 1 Composition of resin cement and silane couplers

分组	商品名	组成及主要成分	批号	生产公司和国家
自粘接型树脂粘接剂	G-CEM	液: 氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酐偏苯三酸单酯、磷酸酯类单体、蒸馏水、激发剂 粉: 氟铝硅玻璃颗粒、激发剂	Lot D0612221	GC公司, 日本
硅烷偶联剂A	GC Ceramic Primer	A液: 无水乙醇、γ-甲基丙烯酸酐氧丙基三甲氧基硅烷 B液: 无水乙醇、甲基丙烯酸甲酯、氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯、有机酸	Lot: 0601262	GC公司, 日本
硅烷偶联剂B	Clearfil Ceramic Primer	无水乙醇、γ-甲基丙烯酸酐氧丙基三甲氧基硅烷、10-甲基丙烯酸酐氧癸基磷酸酯	Lot D0001B	可乐丽公司, 日本
硅烷偶联剂C	Porcelain Liner M	A液: 甲基丙烯酸甲酯、5%甲基丙烯酸酐偏苯三酸单酯、其他 B液: 甲基丙烯酸甲酯、4%γ-甲基丙烯酸酐氧丙基三甲氧基硅烷、其他	MR1	日光医药公司, 日本

1.3 微剪切实验的试件制作

使用有机玻璃管预制出高2 mm、直径2 mm的柱状复合树脂(Dentacolor DA-10, 贺利氏公司, 德国)。树脂柱粘接面使用砂纸粗糙化处理。将不透明塑料胶带(约50 μm厚, 积水化学公司, 日本)使用打孔器打出3个排成一直径为1 mm的圆孔, 然后将胶带粘贴在硅烷偶联剂处理后的陶瓷表面。将树脂粘接剂填满胶带圆孔, 然后将预制树脂柱按压在陶瓷片粘接区上, 挤出多余粘接剂后, 使用600 mW·cm⁻²高强度卤素灯(森田公司, 日本)从正上方对试件进行5 s照射后, 使用不锈钢球状慢速车针(1/4号HP, 登士柏公司, 瑞士)修去每个树脂柱周围多余的粘接剂。每个陶瓷片上可制作3个微剪切实验的试件, 这样每个实验组的4个瓷片可以制作12个试件, 从中选出无缺陷(如缝隙、气泡等)的试件10个进行实验。

1.4 微剪切强度的测定

将试件通过502胶水粘接在自制器具上, 然后将器具安装在万能材料试验机(AGS-10kNG, 岛津公司, 日本)上, 使用1号缝合线(直径为0.400~0.499 mm)沿着树脂柱粘接区的界面, 通过拉伸实验模式, 使

缝合线对树脂柱与陶瓷的粘接界面产生剪切加载, 加载速度为0.5 mm·min⁻¹, 直至粘接界面断裂。加载过程中, 缝合线、树脂柱及加载头均保持一条直线。测试精度为0.01 MPa。剪切粘接强度的计算公式: 剪切粘接强度(MPa)=剪切压力(N)÷粘接面面积(mm²)。

使用20倍立体显微镜观察试件, 判断试件的断裂模式。断裂模式如下。A型: 陶瓷/界面混合断裂, 其中陶瓷的内聚断裂超过粘接面积的50%。B型: 陶瓷/界面混合断裂, 其中陶瓷/粘接剂的界面断裂超过粘接面积的50%, 其余为陶瓷内聚断裂。C型: 界面/粘接剂混合断裂, 其中粘接面积50%以上为界面断裂, 其余为粘接剂内聚断裂。D型: 陶瓷/粘接剂界面断裂100%。

1.5 统计学处理

采用SPSS 11.5软件包对实验数据进行分析, 对每种陶瓷片/偶联剂实验组冷热循环前后的粘接强度进行两个独立样本t检验比较, 对冷热循环前或后的所有陶瓷片/偶联剂组的粘接强度使用两因素方差分析, P<0.05为差异有统计学意义。

2 结果

所有实验组剪切粘接强度的测量结果见表2。冷热循环前,硅烷偶联剂类型和陶瓷类型均是显著影响因素($P=0.005$, $P<0.001$),二者间不存在交互关系($P=0.116$);而冷热循环后,只有陶瓷类型是显著影响因素($P=0.005$),二者间不存在交互关系($P=0.063$)。进一步分析结果显示:冷热循环前偶联剂A处理的陶瓷A的树脂粘接强度显著低于陶瓷B相应实验组的粘接强度($P=0.002$),同时偶联剂C处理后的陶瓷A的树脂粘接强度显著高于偶联剂A和B处理的陶瓷A的树脂粘接强度($P=0.014$, $P=0.019$)。与冷热循环前相比,除了偶联剂B处理的陶瓷A组外,冷热循环10 000次显著降低了所有实验组的粘接强度,3种硅烷偶联剂处理的陶瓷A或B组间粘接强度差异无统计学意义;但硅烷偶联剂B和C处理后的陶瓷B树脂粘接强度显著高于相应的陶瓷A的树脂粘接强度($P=0.003$, $P=0.027$)。

表 2 各实验组剪切粘接强度的测量结果

Tab 2 The shear bond strength of each test group
 $n=10$, MPa

组别	剪切粘接强度	
	冷热循环前	冷热循环后
陶瓷A/偶联剂A	16.31±2.49	12.00±2.35
陶瓷A/偶联剂B	16.43±2.87	13.90±2.95
陶瓷A/偶联剂C	20.39±2.86	12.04±3.17
陶瓷B/偶联剂A	21.16±1.69	13.22±1.35
陶瓷B/偶联剂B	19.64±2.95	15.94±3.49
陶瓷B/偶联剂C	23.02±2.88	16.09±2.79

在冷热循环前3种偶联剂处理的陶瓷A试件的断裂模式主要为A、B和C型,10 000次冷热循环后,A型断裂模式消失伴随着B、C和D型断裂模式的增加。在冷热循环前3种偶联剂处理的陶瓷B试件的断裂模式主要为D型,10 000次冷热循环后,偶联剂A处理的陶瓷B的D型断裂模式消失,B型断裂模式增加,而偶联剂B、C处理的陶瓷B的断裂模式无明显变化。

3 讨论

玻璃陶瓷属于传统硅酸盐基陶瓷,其表面硅含量高,因此使用硅烷偶联剂能够使其表面与树脂粘接剂产生化学结合。硅烷偶联剂的主要成分是 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷。在使用前需要水或有机酸来对其进行水解形成硅醇基来与陶瓷表面的硅成分形成-Si-O-Si-化学键,而它的有机功能基团既能够和树脂共聚合,也能够和树脂粘接剂单体成

分形成共交叉混合层,从而完成陶瓷树脂间的化学粘接^[6]。本研究结果显示冷热循环前陶瓷类型和硅烷偶联剂类型是显著影响陶瓷树脂粘接强度的因素。尽管陶瓷A和B都是以白榴石晶体为主的玻璃陶瓷,但其晶体及玻璃基质结构的差异能够影响其与硅烷偶联剂间-Si-O-Si-化学键形成的效率^[5]。本研究使用的硅烷偶联剂溶液含有不同的硅烷浓度,有不同的pH值和辅助树脂单体成分,这些成分上的差异直接影响了它们与不同类型陶瓷间的结合^[7]。

由于硅烷偶联剂处理后的长石质和玻璃陶瓷表面与树脂粘接剂的初期结合效果良好,因此使用4~6 mm直径的圈形粘接面的剪切粘接实验试件在断裂时容易导致整个陶瓷试件的断裂,这严重影响了对陶瓷树脂界面真实粘接强度的评估^[8-9]。因此本研究参考了Shimada等^[10]发表的微剪切实验方法,但对其复杂的试件准备方法进行了改进。微剪切粘接试件的采用不仅避免了陶瓷试件的整个断裂,而且在同样的耐久实验条件下也相对加快了陶瓷树脂间化学结合的老化速度,从而为分析影响陶瓷树脂粘接界面的各个因素提供了有利的支持。但是即使采用了微剪切粘接试件,在一些实验组中也出现了界面断裂模式计数统计并不支持它们的树脂粘接强度结果,如冷热循环前,陶瓷B经过偶联剂B和C处理后的树脂粘接强度显著高于陶瓷A的,但陶瓷A冷热循环前的界面断裂模式主要是为A、B、C型,而没有D型,而陶瓷B冷热循环前的界面断裂模式主要为D型,因此陶瓷B的树脂粘接强度比陶瓷A的得到了更真实的反映。另外除硅烷偶联剂类型及玻璃陶瓷成分结构等影响因素外,陶瓷表面强度也许会影响到其试件断裂模式的表现。

本研究使用的3种偶联剂分别以有机酸、磷酸酯类树脂单体和羧酸酯类树脂单体作为硅烷的水解激活剂,它们处理的陶瓷表面对树脂粘接剂能够产生更好的润湿性,从而获得较好质量的偶联剂与粘接剂间共交叉混合层^[7]。尽管这样,本研究结果仍然显示冷热循环前粘接强度高的实验组并不一定拥有更好的粘接耐久能力。相对于偶联剂A和C来说,偶联剂B处理的陶瓷A和B的树脂粘接强度冷热循环前后的降低幅度较小。含有磷酸酯类或羧酸酯类树脂单体的硅烷偶联剂与陶瓷表面间除形成-Si-O-Si-化学键外,也能够额外形成-P-O-Si-、-CO-O-Si-等化学键。研究结果提示-P-O-Si-、-CO-O-Si-化学键的水解老化速度可能对陶瓷树脂粘接耐久性产生影响。冷热循环后,只有玻璃陶瓷的类型是影响树脂粘接强度的主要因素。当获得相同质量的 γ -甲基

(下转第135页)

Post玻璃纤维桩没有形成有效的机械锁合,破坏这种较弱的锁合力甚至比破坏出现裂缝的树脂-牙本质界面所需的力值更小。由此可见纤维桩和粘接系统间存在显著的相互作用,Para Post玻璃纤维桩和自粘接树脂黏固剂间建立了有效地粘接。

本实验将纤维桩桩道内的粘接界面形态和破坏方式进行对比,不足点在于形态学分析结论建立在对不同桩道深度试件的横断面观察上,只能反映真实粘接界面的一部分,Watzke等^[6]提出光学显微技术能观察分析完整的粘接界面,用于分析界面形态具有独特的优势。

[参考文献]

- [1] Bitter K, Noetzel J, Stamm O, et al. Randomized clinical trial comparing the effects of post placement on failure rate of post-tendodontic restorations: Preliminary results of a mean period of 32 months[J]. J Endod, 2009, 35(11):1477-1482.
- [2] Grégoire G, Guignes P, Nasr K. Effects of dentine moisture on the permeability of total-etch and one-step self-etch adhesives [J]. J Dent, 2009, 37(9):691-699.
- [3] Kreimeier K, Fasen L, Klaiber B, et al. Influence of endodontic post type(glass fiber, quartz fiber or gold) and luting material on push-out bond strength to dentin *in vitro*[J]. Dent Mater, 2008, 24(5):660-666.
- [4] D'Arcangelo C, D'Amario M, Vadini M, et al. An evaluation of luting agent application technique effect on fibre post retention [J]. J Dent, 2008, 36(4):235-240.

(上接第131页)

丙烯酸氧丙基三甲氧基硅烷的有机功能基团与树脂粘接剂单体成分形成的共交叉混合层时,硅烷偶联剂与不同类型陶瓷表面间形成的-Si-O-Si-、-P-O-Si-、-CO-O-Si-等化学键数量决定陶瓷树脂粘接的耐久能力,本研究中偶联剂C处理的陶瓷A和B间的这种差异最明显。除硅烷偶联剂种类外,玻璃陶瓷类型也是影响陶瓷树脂粘接强度及耐久性主要因素。

[参考文献]

- [1] Peumans M, Van Meerbeek B, Lambrechts P, et al. Porcelain veneers: A review of the literature[J]. J Dent, 2000, 28(3):163-177.
- [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] Meng XF, Yoshida K, Gu N. Chemical adhesion rather than mechanical retention enhances resin bond durability of a dental glass-ceramic with leucite crystallites[J]. Biomed Mater, 2010, 5(4):044101.
- [4] 孟翔峰,刘清,骆小平.自粘接型树脂粘接剂对玻璃陶瓷粘接耐久性的研究[J].中华口腔医学杂志,2010,45(1):44-48.
MENG Xiang-feng, LIU Qing, LUO Xiao-ping. Bond durability of self-adhesive resin cement to glass ceramic[J]. Chin J Stoma-

- [5] Aksornmuang J, Nakajima M, Foxton RM, et al. Mechanical properties and bond strength of dual-cure resin composites to root canal dentin[J]. Dent Mater, 2007, 23(2):226-234.
- [6] Watzke R, Frankenberger R, Naumann M. Probability of interface imperfections within SEM cross-sections of adhesively luted GFP[J]. Dent Mater, 2009, 25(10):1256-1263.
- [7] Vichi A, Grandini S, Davidson CL, et al. An SEM evaluation of several adhesive systems used for bonding fiber posts under clinical conditions[J]. Dent Mater, 2002, 18(7):495-502.
- [8] Schmage P, Pfeiffer P, Pinto E, et al. Influence of oversized dowel space preparation on the bond strengths of FRC posts[J]. Oper Dent, 2009, 34(1):93-101.
- [9] Monticelli F, Osorio R, Albaladejo A, et al. Effects of adhesive systems and luting agents on bonding of fiber posts to root canal dentin[J]. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2006, 77(1):195-200.
- [10] Ferrari M, Carvalho CA, Goracci C, et al. Influence of luting material filler content on post cementation[J]. J Dent Res, 2009, 88(10):951-956.
- [11] Vano M, Goracci C, Monticelli F, et al. The adhesion between fibre posts and composite resin cores: The evaluation of micro-tensile bond strength following various surface chemical treatments to posts[J]. Int Endod J, 2006, 39(1):31-39.
- [12] Worm F, Lurtz C, Behrend D, et al. The influence of macro- and microstructure on the surface wettability and retention properties of endodontic posts *in vitro*[J]. Biomed Tech(Berl), 2009, 54(4):211-217.

(本文编辑 胡兴戎)

tol, 2010, 45(1):44-48.

- [5] Yoshida K, Meng X, Kamada K, et al. Influence of surface characteristics of four silica-based machinable ceramics on flexural strength and bond strength of a dual-curing resin luting agent [J]. J Adhes Dent, 2007, 9(4):407-413.
- [6] Matinlinna JP, Lassila LV, Ozcan M, et al. An introduction to silanes and their clinical applications in dentistry[J]. Int J Prosthodont, 2004, 17(2):155-164.
- [7] Meng X, Yoshida K, Taira Y, et al. Effect of siloxane quantity, pH, and wettability of silane coupling agents on bond durability of resin cements to machinable ceramic[J]. J Adhes Dent, 2011, 14(1):71-78.
- [8] Matsumura H, Kato H, Atsuta M. Shear bond strength to feldspathic porcelain of two luting cements in combination with three surface treatments[J]. J Prosthet Dent, 1997, 78(5):511-517.
- [9] Chadwick RG, Mason AG, Sharp W. Attempted evaluation of three porcelain repair systems—what are we really testing[J]. J Oral Rehabil, 1998, 25(8):610-615.
- [10] Shimada Y, Yamaguchi S, Tagami J. Micro-shear bond strength of dual-cured resin cement to glass ceramics[J]. Dent Mater, 2002, 18(5):380-388.

(本文编辑 胡兴戎)