

[文章编号] 1000-1182(2008)03-0291-05

加速老化对光固化复合树脂色度和显微结构的影响

林金莹¹, 姚江武², 林昌健³

(1.福建医科大学口腔医院 修复科, 福建 福州 350002;

2.厦门市口腔医院 口腔修复科, 福建 厦门 361003;

3.厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

[摘要] 目的 考察加速老化后光固化复合树脂的色度稳定性、表面显微结构和内部化学结构的改变及其相互之间的关系。方法 用老化仪加速老化4种光固化复合树脂样本, 测量老化24 h和96 h后的色差。用环境扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱仪分别观察老化前后样本表面的显微结构和化学键的改变。用方差分析法分析老化时间与树脂色度间的交互影响($\alpha=0.05$)。结果 老化时间与复合树脂类型之间具有交互作用($P<0.05$), 老化后复合树脂的色度改变具有统计学意义($P<0.05$)。老化对复合树脂表面显微结构具有明显的影响, 老化后基质出现凹陷, 填料颗粒暴露, 出现孔隙。老化使树脂内部化学键发生变化, 基质中的化学键削弱和裂解, 不饱和残余物再度聚合。结论 随着老化时间的延长, 复合树脂的色度变化加大; 老化后混合型填料树脂的色度稳定性最好; 老化使复合树脂内部化学键发生变化, 色度发生改变。

[关键词] 老化; 复合树脂; 色差; 红外光谱; 环境扫描电子显微镜

[中图分类号] R783.1 **[文献标识码]** A

The influence of accelerated aging on color and microstructure of light-curing composite resin LIN Jin-ying¹, YAO Jiang-wu², LIN Chang-jian³. (1. Dept. of Prosthodontics, Stomatology College of Fujian Medical University, Fuzhou 350002, China; 2. Dept. of Prosthodontics, Xiamen Dental Hospital, Xiamen 361003, China; 3. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

[Abstract] Objective The aim of this investigation was to examine the changes of the color stability, surface microstructure and chemical constitution of light-curing composite resin after accelerated aging, and the relations between them. Methods Four light-curing composite resin were aged in an accelerated aging instrument. The color was measured by CIE L*a*b* with a spectrophotometer after treatment for 24 h and 96 h. And the color differences were calculated. Environmental scanning electron microscopy (ESEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectrometer were used to examine the microstructure and chemical composition of the specimens before and after accelerated aging. The color differences were analyzed statistically by repeated-measures two-way analysis of variance and t-test after aging for 24 h and 96 h. The level of significance was defined as $\alpha=0.05$. Results The materials demonstrated statistically significant differences in color after aging between the 24 h and 96 h ($P<0.05$). There were significant influences on the microstructure and the chemical composition after aging. The matrix appeared some concaves and pores, the filler particles exposed after aging. The energy of chemical bonds were weakened or broken under the aging, and the unsaturated polymer reacted again. Conclusion The color differences of the composite resin increase with the aging time and irradiation dose. The hybrid filled composites have the best color stability.

[Key words] aging; composite resin; color difference; infrared spectrum; environmental scanning electron microscopy

作为美学修复的光固化复合树脂材料在临床上使用极为广泛, 但修复后在患者的日常生活中, 受到日光中的紫外线照射时材料会发生老化, 材料的

颜色会发生改变。在关于材料老化的实验研究中, 使材料发生老化的实验手段有两大类: 自然气候条件老化和人工老化^[1]。尽管已有学者研究过复合树脂加速老化的过程^[2], 但国内外有关加速老化后复合树脂色度、表面微结构及高分子树脂官能团化学键改变的报道很少。本课题选择1种超微型、1种纳

[收稿日期] 2007-05-28; [修回日期] 2007-10-20

[作者简介] 林金莹(1980-), 女, 福建人, 硕士

[通讯作者] 姚江武, Tel: 0592-2100928

米颗粒型和2种混合型光固化复合树脂为研究对象,通过加速老化(以下简称老化)考察光固化复合树脂色度稳定性,用环境扫描电子显微镜(environmental scanning electron microscopy, ESEM)观察样本表面的显微结构,并采用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)观测老化作用对复合树脂化学键的影响,为临床合理选择和应用

光固化复合树脂提供参考。

1 材料和方法

1.1 材料

选择市售4种临床常用的光固化复合树脂P60、Z100、Z250和Z350为研究对象,4种材料的基本情况见表1。

表 1 4种光固化复合树脂的基本情况
Tab 1 Basic data of light-curing composite resin

品名	厂商	色号	批号	基质	填料物质	填料大小(μm)	填料体积(%)	填料类型
P60	3M	A ₃	6HL	BIS-GMA/UDMA/BIS-EMA	氧化锆和二氧化硅	0.01-3.50	61	混合型
Z100	3M	A ₃	6AG	BIS-GMA/TEGDMA	氧化锆和二氧化硅	0.01-3.50	66	超微型
Z250	3M	A ₃	6BU	BIS-GMA/UDMA/BIS-EMA	氧化锆和二氧化硅	0.01-3.50	60	混合型
Z350	3M	A ₃	6GM	BIS-GMA/UDMA/BIS-EMA/ TEGDMA	聚合氧化锆、硅簇和非 聚合的20 nm硅填充物	0.6-1.4	59.5	纳米颗粒型

注:基质中BIS-GMA为双酚A甲基丙烯酸缩水甘油酯,UDMA为氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯,BIS-EMA为双酚A甲基丙烯酸乙酯,TEGDMA为双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯

1.2 实验仪器

测色仪器为Color-Eye 7000A型分光光谱仪(GretagMacbeth公司,美国),测色孔径为8 mm × 12 mm,用标准背景将仪器校零。Suntest CPS+型老化仪(Atlas Material Testing Technology BV公司,德国),XL-30 ESEM-TMP型环境扫描电子显微镜(Philips公司,荷兰),傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 380公司,美国)。

1.3 实验方法

1.3.1 样本的制作 将内径12 mm、高2.2 mm的圆环状不锈钢模具两面铺上聚乙烯薄膜(常州光明塑料有限公司),用金属板压榨复合树脂,制成圆盘状样本。采用光固化机(3M公司,德国)双面交替照射固化样本,每面照射6个点,每个点照射20 s。用600、800、1 000目碳化硅砂纸(Allied High Tech Products公司,美国),在给水的条件下,将样本研磨至厚度为(2.00 ± 0.05) mm,然后贮存于37 °C的恒温水浴箱(SSW-600-2S型,上海博讯实业有限公司)中放置24 h^[9]。

1.3.2 实验步骤 将32个样本分为两组:老化组每种树脂各5个样本,ESEM组每种树脂各3个样本。将老化组样本用蒸馏水冲洗5 min,气枪吹干,中部遮盖测量孔,在反射模式下,测量样本的L*、a*、b*值作为基线数据。ESEM组的每种复合树脂各取1个样本,在37 °C的恒温干燥箱(101型,广州星恒科学仪器公司)内干燥24 h,然后在ESEM下观察复合树脂的表面显微结构。将已测量基线数据的老化

组样本和余留的ESEM组样本在老化仪中加速老化24 h后,测量老化组样本的L*、a*、b*值;ESEM组每种树脂各取1个样本,在ESEM下观察树脂表面老化24 h后的显微结构。将老化组样本和余留的ESEM组4个样本继续老化至96 h后,测量老化组L*、a*、b*值,同法观察样本老化96 h后的表面显微结构。老化组每个样本测色3次,取其均值。用FTIR测量老化前和老化后复合树脂的红外光谱。将老化24 h和96 h后的复合树脂的红外光谱吸收率分别与老化前相减,得到吸收率差值,以波数为x轴,吸收率差值为y轴,绘制红外光谱差谱图,即材料的老化红外光谱曲线。应用CIE LAB(1976)系统表色。色差公式为: $E^*ab = [(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2]^{1/2}$,其中L₁^{*}、a₁^{*}、b₁^{*}为老化后测量值,L₀^{*}、a₀^{*}、b₀^{*}为基线数据。

1.4 统计方法

采用重复测量方差分析比较老化24 h、96 h树脂之间的交互影响,Bonferroni检验比较老化24 h、96 h树脂之间色差均值的差异,用配对t检验比较老化24 h与96 h复合树脂组内的色差差异,检验水准 = 0.05。利用SAS 8.0统计软件(美国SAS软件研究所)处理数据。

2 结果

2.1 老化24 h和96 h后复合树脂 E*ab的统计学分析结果

将老化24 h、96 h测得的样本L*、a*、b*值分

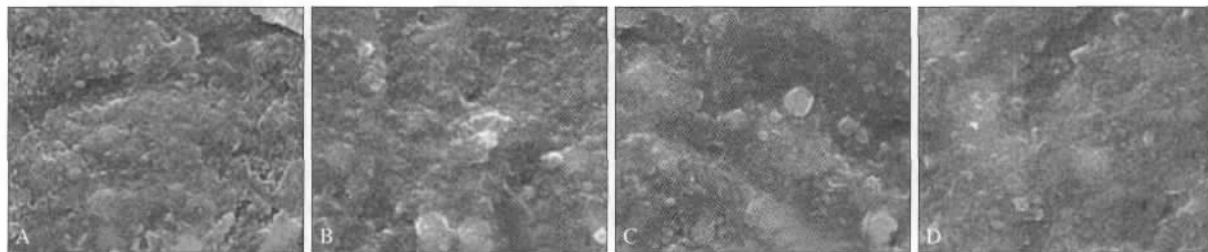
别与其对应的基线数据相减,代入色差公式计算得到的色差值见表2。方差分析表明,老化时间与复合树脂类型之间具有交互作用($P<0.05$)。老化后4种复合树脂的色度改变具有统计学意义($P<0.05$)。不同的老化时间对复合树脂色度改变具有统计学意义($P<0.05$)。Bonferroni检验结果:老化24 h后Z100与Z350、P60与Z250之间色差均数的差异没有统计学意义($P>0.05$),Z100与P60、Z250之间,以及Z350与P60、Z250之间色差均数的差异均有统计学意义($P<0.05$);老化96 h后P60与Z250之间色差均数的差异没有统计学意义($P>0.05$),Z100与Z350、P60、Z250,Z350与P60、Z250色差均数的差异有统计学意义($P<0.05$)。相同种类复合树脂在老化24 h与96 h后的色差经组内配对t检验,其差异都具有统计学意义($P<0.05$)。

表 2 老化24 h和96 h后复合树脂的色差 ($\bar{x} \pm s$)
Tab 2 The color difference of composite resin after aging for 24 and 96 hour ($\bar{x} \pm s$)

老化时间(h)	P60	Z100	Z250	Z350
24	2.47 \pm 0.26	3.41 \pm 0.51	1.94 \pm 0.14	3.16 \pm 0.98
96	3.20 \pm 0.16	5.84 \pm 0.23	2.72 \pm 0.67	4.25 \pm 1.66

2.2 ESEM观察结果

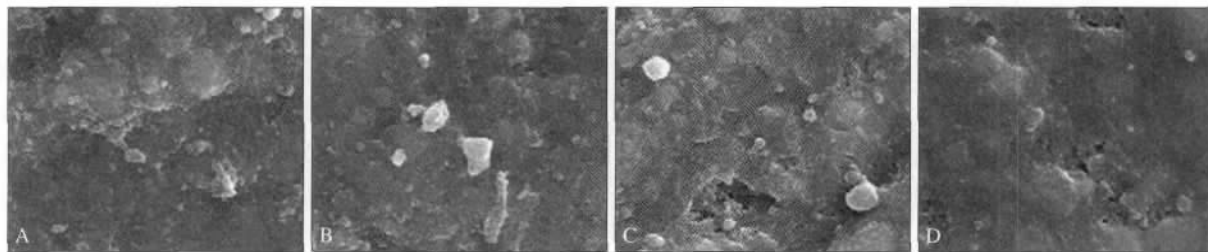
ESEM观察下,老化前后复合树脂表面的局部显微结构见图1~3。图1显示老化前复合树脂的表面都比较平整,填料基本上被基质所覆盖。老化96 h(图3)与老化24 h(图2)比较,P60、Z100、Z250表面粗糙程度明显增加,基质出现不同程度的凹陷,白色颗粒增加,粒径以0.2~0.3 μm 为主,最大的为2.0 μm ,最小的小于0.1 μm ;Z350出现少量白色的颗粒和大量的孔隙。



A: P60; B: Z100; C: Z250; D: Z350

图 1 复合树脂抛光面的显微结构 ESEM $\times 5\ 000$

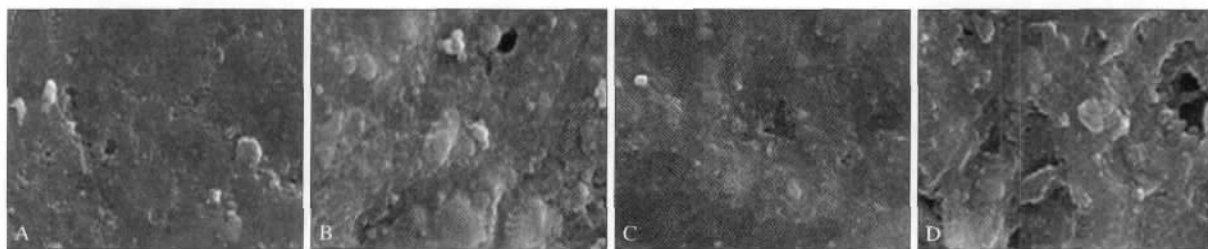
Fig 1 Microstructure of polishing surface of composite resin ESEM $\times 5\ 000$



A: P60; B: Z100; C: Z250; D: Z350

图 2 老化24 h后复合树脂表面的显微结构 ESEM $\times 5\ 000$

Fig 2 Microstructure of composite resin after aging for 24 hours ESEM $\times 5\ 000$



A: P60; B: Z100; C: Z250; D: Z350

图 3 老化96 h后复合树脂表面的显微结构 ESEM $\times 5\ 000$

Fig 3 Microstructure of composite resin after aging for 96 hours ESEM $\times 5\ 000$

2.3 红外光谱研究结果

4种复合树脂老化24 h和96 h的红外光谱差谱图见图4。从图4可以看出,老化前后样品的红外光谱

发生了明显的变化。经检测,不同样品红外光谱特征谱峰位置、谱带强度及对应的化学键振动方式见表3。

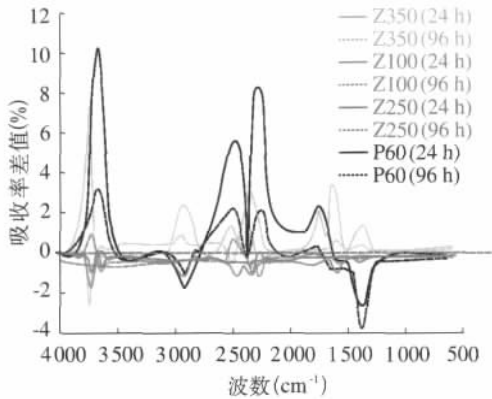


图 4 不同材料老化24 h和96 h的红外光谱差谱图

Fig 4 FTIR difference spectra of the different samples after aging for 24 h and 96 h

表 3 不同样品经老化后FTIR谱峰的归属

Tab 3 FTIR assignments after aging

波数(cm ⁻¹)	官能团	化学键	振动方式	谱带强度
3 700-3 450	醇和酚	O-H	伸缩	强
2 900	羧酸	O-H	伸缩	强
2 500	芳香族单体	N=O	对称伸缩	弱
2 250	硅化合物	Si-O	伸缩	中
1 750, 1 650	内酯	C=O	不对称伸缩	强
		C-O	伸缩	强
1 360	伯胺、仲胺、叔胺	N-H	弯曲	强
		C-N	伸缩	强

3 讨论

3.1 老化实验标准

材料老化实验手段有两大类：自然气候条件老化和人工老化。自然气候条件老化实验是严格按照美国材料与试验学会(American Society for Testing and Materials, ASTM)制定的标准G7-83^[4]进行的。对于长期曝露在外的产品的性能测试来说，室外曝露实验是最理想的方法。但是，此方法的应用由于气候的显著不同而受到限制，其次是实验耗费时间长。人工老化实验包括蒸汽老化、臭氧老化、高低温交变湿热老化、盐雾腐蚀老化和光老化。氙灯老化仪、紫外线老化仪和耐候仪在复合树脂材料的老化实验中最常用。人工老化实验不受地区、季节、气候的影响。

ISO 7491^[5]关于复合树脂老化实验的标准为：在(37±5)的循环水浴中，并完全曝露于150 000 lx氙弧灯下，照射(24±1) h。150 000 lx氙弧灯的功率相当于662.25 W/m²，照射(24±1) h的总辐射能量为(57 218.4±384.1) kJ/m²。本实验所采用的Suntest CPS+型老化仪(氙灯老化仪)，24 h的总辐射能量达

到56 160 kJ/m²，96 h总辐射量为224 640 kJ/m²。2006年美国佛罗里达州迈阿密市自然气候条件老化实验场，45日照辐射的总能量是6 199.8 MJ/m²，平均日照辐射能量是16.985 75 MJ/m²^[6]。以此为标准，Suntest CPS+型老化仪24 h的辐射能量相当于2006年佛罗里达州迈阿密市自然气候条件老化实验场3.31 d的辐射量，96 h的辐射能量相当于13.23 d的辐射量。

3.2 老化对复合树脂的化学破坏作用

FTIR差谱法^[7]十分有利于研究老化对高分子树脂材料的化学破坏作用。本实验结果显示，老化前后样品的红外光谱发生了明显变化，表明老化可引起材料发生不同程度的化学破坏。波数2 500 cm⁻¹附近的谱峰归属于芳香族单体，P60、Z250和Z350基质中的二甲基丙烯酸尿烷酯含有芳香族尿烷基团，与光敏剂中的胺一起，在老化的作用下形成伯胺、仲胺和叔胺，故在波数1 360 cm⁻¹附近检出其特征官能团谱峰。由于醇和酚、羧酸、伯胺、仲胺和叔胺的官能团均含有O-H，老化作用可能使O-H断裂，并形成自由基，与填料中的SiO₂形成SiO-H，因此在波数2 250 cm⁻¹附近检出硅化合物的特征性官能团峰和谷。同时在波数1 750、1 650和2 500 cm⁻¹附近检出内酯C=O和N=O双键不对称和对称性收缩振动，C=O谱带振动强，断裂后形成了双官能碳双键。有研究^[8]表明，光固化复合树脂聚合后，最终产物中存在的不饱和碳双键的数量高达25%。

3.3 老化对复合树脂色度稳定性的影响

老化24 h(第一时段)后，P60、Z100、Z250和Z350的色差均数分别为2.47、3.41、1.94和3.16；老化96 h(第二时段)后为3.20、5.84、2.72和4.25。由此可以看出，随着老化时间延长，复合树脂的色差变大。老化24 h后4种复合树脂的色差都能够被视觉所察觉(E*ab>1.0)^[9]，除Z100外其他3种复合树脂的色差在可接受性色差阈值内(E*ab<3.3)^[10]。老化96 h后4种复合树脂的色差也都能够被视觉所察觉，除Z100、Z350外其他2种复合树脂的色差在可接受性色差阈值内。将老化96 h与24 h的色差均数相减，得到第二时段的色差由大到小排列为：2.43(Z100)、1.09(Z350)、0.78(Z250)和0.73(P60)。第一、二时段的色差分别为1.94-3.41和0.73-2.43。尽管第二时段的老化时间3倍于第一时段，但第一时段的老化作用仍然对复合树脂的颜色改变最大，结果与其他文献研究结果相似^[2,11]。红外光谱分析证实：由于光老化作用使得不饱和残余物吸收光能后再度发生聚合，未聚合的化学键可增加红外光谱的吸收率，老化24 h后残余物中未聚合的碳双键多于老化96 h后的，因此老化24 h后的红外光谱吸收率

大于96 h后的吸收率,同时再度聚合也使得复合树脂的色度发生改变,故老化24 h后的色差大于老化96 h后的色差。老化24 h后P60和Z250的色度稳定性大于Z350和Z100;老化96 h后, P60和Z250的色度稳定性最大,其次为Z350,再次为Z100。老化后混合型填料树脂(P60和Z250)色度最稳定,其次是纳米颗粒型复合树脂(Z350),超微型复合树脂(Z100)的色度稳定性最差。有研究证实,复合树脂固化后,材料内部的叔胺及其副产物会导致材料颜色发生改变^[12]。复合树脂吸收率峰值大表示固化后伯胺、仲胺和叔胺及其副产物多。将本实验波数 $1\ 360\ \text{cm}^{-1}$ 附近的老化24 h和96 h红外光谱吸收率峰值相加,由小到大依此为:P60、Z100、Z250、Z350。峰值顺序与老化24 h和96 h后的色度稳定性顺序不相符。由此可见,老化作用对于复合树脂色度的影响不仅仅与伯胺、仲胺和叔胺及其副产物有关,还可能与其他因素有关。在本实验有限样本量的红外光谱分析中,由于研究的老化时间较短,尚不能认为复合树脂化学键能的削弱和键的裂解程度与色度稳定性有直接关系,也不能证实材料颜色的改变完全与固化后伯胺、仲胺和叔胺及其副产物有关。

3.4 老化对复合树脂表面显微结构的影响

ESEM观察结果表明,老化后复合树脂表面白色颗粒增加,并产生大量孔隙,可能与老化作用导致树脂基质材料发生化学破坏和变性,表面部分树脂基质发生降解、粉化和脱落有关。树脂材料与填料之间的结合力削弱,从而造成填料颗粒的暴露,孔隙缺陷的增加和表面的粗糙化^[13]。与其他复合树脂相比,老化对于Z350的表面显微结构的影响较小,这可能是因为纳米填料具有较强的抗老化性能所致。

[参考文献]

[1] Buchalla W, Attin T, Hilgers RD, et al. The effect of water storage and light exposure on the color and translucency of a

hybrid and a microfilled composite[J]. *J Prosthet Dent*, 2002, 87(3): 264-270.

[2] Lee YK, Lu H, Powers JM. Changes in opalescence and fluorescence properties of resin composites after accelerated aging[J]. *Dent Mater*, 2006, 22(7): 653-660.

[3] Stober T, Gilde H, Lenz P. Color stability of highly filled composite resin materials for facings[J]. *Dent Mater*, 2001, 17(1): 87-94.

[4] American Society for Testing and Materials. Standard practice for atmospheric environmental exposure testing of non metallic materials(ASTM G7-83)[S]. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1989: 2740-2748.

[5] International Organization for Standardization. Dental materials-determination of color stability(EN ISO 7491)[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2001: 2.

[6] Atlas weathering services group. Solar radiation summary[M]. Miami: Atlas weathering services group, 2006: 1-4.

[7] Young AM, Rafeeka SA, Howlett JA. FTIR investigation of monomer polymerisation and polyacid neutralisation kinetics and mechanisms in various aesthetic dental restorative materials[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(5): 823-833.

[8] Craig RG, Powers JM. Restorative dental materials[M]. 11th ed. Singapore: Elsevier Pte Ltd, 2002: 150-154.

[9] Kuehni RG, Marcus RT. An experiment in visual scaling of small color differences[J]. *Color Res Appl*, 1979, 4(1): 83-91.

[10] Ruyter IE, Nilner K, Moller B. Color stability of dental composite resin materials for crown and bridge veneers[J]. *Dent Mater*, 1987, 3(5): 246-251.

[11] Lu H, Powers JM. Color stability of resin cements after accelerated aging[J]. *Am J Dent*, 2004, 17(5): 354-358.

[12] Schulze KA, Marshall SJ, Gansky SA, et al. Color stability and hardness in dental composites after accelerated aging[J]. *Dent Mater*, 2003, 19(7): 612-619.

[13] 林映荷, 邓红颖, 巢永烈, 等. 微波加热法及常规水浴法处理聚甲基丙烯酸甲酯基托材料的性能比较研究[J]. *华西口腔医学杂志*, 1999, 17(1): 75-77.

LIN Ying-he, DENG Hong-ying, CHAO Yong-lie, et al. A comparative study of mechanical properties of microwave-cured and conventional water bath-cured denture base resins[J]. *West China J Stomatol*, 1999, 17(1): 75-77.

(本文编辑 吴爱华)

本刊对来稿格式的要求

因为本刊实行“双盲法”审稿,请作者来稿时注意:1)请将文题、全部作者姓名及单位(中英文)、作者详细地址、邮政编码、第一作者和通讯作者的联系方式(包括电话、E-mail等)打印于首页。2)论文从第2页开始,请重新书写文题。中英文文题和摘要下不再署名(包括单位和作者)。3)投稿时文章及照片均应一式两份(图片切忌复印件),两份文稿均按以上要求书写。4)请参见稿约要求交纳审稿费。希望广大作者支持和谅解。

《华西口腔医学杂志》编辑部