

刷牙对老化后的光固化复合树脂的色度和微结构影响

林金莹¹, 姚江武², 林昌健³

(1. 福建医科大学 福建 福州 351006; 2. 厦门市口腔医院·福建医科大学临床医院;
3. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室)

[摘要] 目的: 研究紫外光老化和水老化处理后的刷牙作用对光固化复合树脂的色度稳定性、表面显微结构和内部化学键的影响。方法: 用紫外光老化和水老化方法处理光固化复合树脂样本, 色度计测量复合树脂老化后刷牙作用造成的色差, 用 ESEM 观察刷牙对处理后样本的表面显微结构, 红外光谱仪分析复合树脂老化后刷牙作用对其化学键改变。配对 t 检验比较老化组间及刷牙组的复合树脂的色差。结果: 紫外光老化与水老化后的复合树脂的色差均数之间的差异具有统计学意义 ($P < 0.05$), 而复合树脂老化刷牙后的色差均数之间的差异没有统计学意义 ($P > 0.05$)。紫外光老化后刷牙导致复合树脂的基质出现凹陷, 白色颗粒凸显, 且内部化学键发生了明显改变, 水老化刷牙后的改变较小。结论: 与复合树脂水老化后的刷牙作用相比, 紫外光老化后的刷牙作用对复合树脂的表面显微结构和内部化学键破坏作用大, 刷牙作用对于老化后的复合树脂的颜色改变没有影响。

[关键词] 紫外光老化; 水老化; 复合树脂; 色差; 红外光谱; 环境扫描电镜

[中图分类号] R781.05 R783.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1003-1634(2008)09-0541-04

The influence of toothbrushing effect on color and microstructure of light-curing resin composites after aging
LIN Jin-ying, YAO Jiang-wu, LIN Chang-jian. Fujian Medical University, Fuzhou 351006, China.

[Abstract] Objective: The aim of this investigation was to examine the toothbrushing effect on the color stability, surface microstructure and inner chemical constitution of light-curing resin composites after an ultraviolet radiation aging and the water aging. Method: The specimens were treated with an ultraviolet radiation aging and the water aging, the color differences for toothbrushing effect after aging were measured by spectrophotometer, and the surface microstructure of resin composites were observed by ESEM, also the chemical bonds were investigated by a FTIR spectrophotometer. The color differences of resin composites after aging and toothbrushing were carried out with two-sided T-test for the groups. The level of significance was defined as $\alpha = 0.05$. Result: There were significant differences of the average value of color differences between an ultraviolet radiation aging and the water aging ($P < 0.05$), but no significant differences as a result of toothbrushing effect after aging ($P > 0.05$). Some concaves emerged from the matrix of resin composites and the wheat particles were exposed. The chemical bonds of the matrix were changed seriously after aging and toothbrushing, but there were litter changes of the matrix after water aging. Conclusion: There were more serious damage of toothbrushing effect on the surface microstructure and inner chemical bonds of resin composites after an ultraviolet radiation aging then after the water aging. There were no influences of toothbrushing effect on the color change of resin composites after aging.

[Key words] ultraviolet radiation aging; water aging; resin composites; color difference; infrared spectrum; environmental scanning electron microscopy

牙科光固化复合树脂材料在口腔内既受唾液浸泡也受紫外线照射的老化影响。伴随材料的老化, 日常的刷牙保健也会对其产生磨损。材料老化实验包括自然气候条件的老化和人工老化, 紫外线辐射和水浸泡是人工老化实验中最常用的手段。本课题通过选择 2 种混合型填料, 1 种超微型填料, 1 种纳米颗粒型填料的光固化复合树脂为研究对象, 用老化仪考察光老化和水老化后, 刷牙的机械作用对光固化复合树脂色度稳定性影响, 环境扫描电子显微镜 (ESEM) 观察样本表面超微结构的改变; 傅立叶变换红外线光谱仪分析样本内部化学键的变化, 为临床上合理选择和应用光固化复合树脂提供参考依据。

材料和方法

1 材料

实验用光固化复合树脂的基本参数见表 1。

2 实验仪器

2.1 Color-Eye 7000A 分光光谱仪 (GretagMacbeth Instruments Co., USA)。反射模式下的照明和观察几何条件为 CIE d / 8°, 测量孔径 8 × 12 mm。在标准黑色盒 ($L^* = 0.00, a^* = 0.00, b^* = 0.00$) 和标准白色瓷砖 ($L^* = 93.99, a^* = -0.38, b^* = 2.72$) 下将仪器校准。以标准黑色瓷砖 ($L^* = 5.47, a^* = 0.05, b^* = -0.51$) 为黑色背景。各色标准背景均由 GretagMacbeth 公司生产。每个样本测量 3 次, 取其均值。

2.2 老化仪 Suntest CPS+ (Atlas Material Testing Technology BV, Germany)。

2.3 ESEM (XL-30 ESEM-TMP, Philips Instruments Co., Hol-

* 通讯作者: 姚江武 Tel: 0592-2100928, 13906025871

E-mail: xdentjw@126.com

land)。

2.4 傅立叶变换红外线光谱仪(Nicolet 380 ,USA)。

2.5 刷牙机(TMB- 型 厦门市口腔医学研究所研制)。水平往复运动距离 0-5 mm, 往复频率的可调节范围为 10-140 次 / min。360 转动的直立转盘 转动的可调节范围为 1-360°,可调节加载范围 50-500 g 力。

3 试验方法

3.1 样本的制作 将内径为 12 mm、高 2.2 mm 的圆环状不锈钢模具两面铺垫聚乙烯薄膜,用金属板压榨复合树脂,制成 12 mm×2.2 mm 的圆盘状样本。采用光固化机双面交替照射固化样本,每个点照射 20 s,每面照射 6 个点。在给水条件下,用 1000 目的碳化硅砂纸,将样本研磨至(2.0±0.05)mm 厚度。然后浸泡于蒸馏水中,并贮存于 37 黑暗的水浴箱(型号 SSW- 600- 2S,上海博迅实业有限公司)内 72 h^[1], 以便使未聚合的单体能够充分从样本内析出。浸泡前测量样本的 L*、a*、b* 值,作为色度值的基线数据。测量时先用蒸馏水冲洗样本 5 min,汽枪吹干水分。

3.2 试验步骤 将 48 个样本分为光老化和水老化两个组,每组每种树脂各 6 个样本。将光老化组的样本置于老化仪中加速老化 24 h,水老化组样本则在 37 黑暗的水浴箱中继续浸泡

96 h。将光老化和水老化后的每组每种树脂各 1 个样本置于 37 的恒温干燥箱(101 型,广州星恒科学仪器有限公司)内干燥 24 h,然后在 ESEM 下观察老化后复合树脂的表面显微结构改变。将老化后的样本固定于刷牙机的转盘上,将 50g 牙膏(高露洁 MFP₂)和 150 g 蒸馏水混合搅拌成牙膏浆^[2],将牙刷(Oral-B 平头软毛,博朗国际贸易有限公司监制)固定在刷牙机上,加载 400 g 的力。往复频率 120 次 / min,每水平往返刷牙 10 次后,转盘转动 180°,经过第二把牙刷,并转到底部蘸牙膏浆后,返回第一次刷牙的位置,如此循环,直至每个样本被刷 20000 次,每完成一个样本的刷牙过程,更换一次牙刷和牙膏浆。刷牙后测量样本的 L*、a*、b* 值,并在 ESEM 下观察其表面显微结构。测量老化刷牙后的复合树脂的红外光谱,并将测得的红外光谱相减,得到吸收率差值。以波数为 X 轴,吸收率差值为 Y 轴,绘制红外光差谱图。应用 CIELAB(1976)系统进行表色。

色差公式: $E_{ab}^* = [(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2]^{1/2}$

4 统计方法

利用 SAS 8.0 统计软件处理数据。用配对 t 检验比较光老化与水老化后的复合树脂 P60、Z100、Z250、Z350 的色差,老化的复合树脂刷牙后的色差(=0.05)。

表 1 光固化复合树脂参数

品名	厂商	色号	批号	基质	填料物质	填料体积%	填料类型
Filtek P60	3M	A ₃	6HL	BIS-GMA / UDMA / BIS-EMA	氧化锆和二氧化硅	61	混合填料
Filtek Z100	3M	A ₃	6AG	BIS-GMA / TEGDMA	氧化锆和二氧化硅	66	超微填料
Filtek Z250	3M	A ₃	6BU	BIS-GMA / UDMA / BIS-EMA	氧化锆和二氧化硅	60	混合填料
Filtek 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	59.5	纳米填料

结 果

1 老化和刷牙后复合树脂色差均数的比较

测量光老化和水老化前后复合树脂的 L*、a*、b* 值,并计算出色差,测量老化和刷牙后复合树脂的 L*、a*、b* 值,并计算出色差(见表 2)。经配对 t 检验,光老化与水老化后的复合树脂 P60、Z100、Z250、Z350 的色差均数之间的差异具有统计学意义(P<0.05),而老化刷牙后的复合树脂 P60、Z100、Z250、Z350 的色差均数之间的差异没有统计学意义(P>0.05)。

表 2 老化及刷牙后的色差 (±s)

组别	光老化				水老化			
	P60	Z100	Z250	Z350	P60	Z100	Z250	Z350
老化	2.47±0.26	3.41±0.51	1.94±0.14	2.45±0.98	0.37±0.02	0.82±0.46	0.37±0.08	0.50±0.30
刷牙	0.45±0.22	0.97±0.2	0.47±0.25	0.48±0.09	0.59±0.18	0.92±0.64	0.69±0.37	0.58±0.17

2 ESEM 观察结果

在 ESEM5000 倍下观察光老化与水老化后,在刷牙的机械作用下复合树脂 P60(A)、Z100(B)、Z250(C)、Z350(D)表面的显微结构。光老化后的机械刷牙作用导致复合树脂 P60、Z100、Z250 表面的基质出现明显的凹陷,暴露的白色填料颗粒非常清晰,且突出于表面。Z350 的表面相对较平,颗粒较细,大小均匀,但孔隙较多(见图 1)。水老化后的机械刷牙作用同样也导致了复合树脂表面出现了上述显微结构改变,但其程度明显小于光老化后的机械刷牙作用(见图 2)。

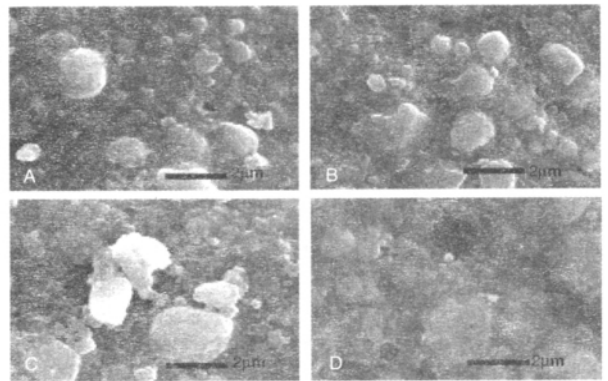


图 1 光老化和刷牙后复合树脂的显微结构

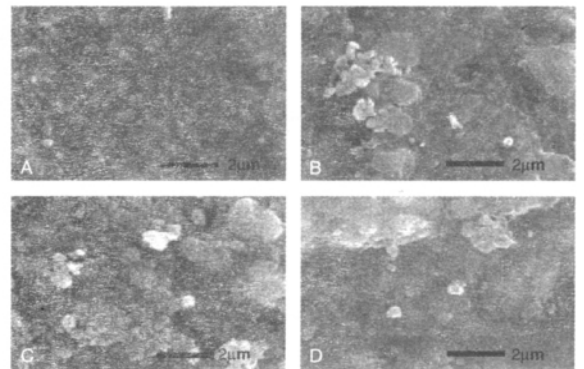


图 2 水老化和刷牙后复合树脂的显微结构

3 红外光谱测量结果

测量不同样品的红外光谱特征谱峰位置、谱峰强度及对应的化学键的振动模式。复合树脂光老化和刷牙后的 FTIR 谱峰的归属(见表 3)。

表 3 红外光差谱的峰和谷的归属

波数(cm^{-1})	官能团	化学键	振动方式	谱带强度
3700-3450	醇和酚	O-H	伸缩	强
2900	羧酸	O-H	伸缩	强
2100-2300	硅化合物	Si-O-H	伸缩	中
1750	内酯或 卤代物	C=O	不对称伸缩	强
		C-O	伸缩	强
		C-F, C=C	伸缩	强
1650	内酯	C=O	不对称伸缩	强
		C-O	伸缩	强
1600	伯胺、仲胺	N-H	弯曲	强
		C-N	伸缩	强
1360	伯胺、仲胺、 叔胺	N-H	弯曲	强
		C-N	伸缩	强

讨 论

1 老化方法和色差

ISO 7491^[3]关于复合树脂光老化实验的标准为:在(37±5)的循环水浴中,并完全暴露于 150000lx 氙弧灯下,照射(24±1)h。其照射 24 h 的总辐射能量为 57218.4 kJ/m²。本实验所采用的 Suntest CPS+老化仪,24 h 总辐射能量达 56160 kJ/m²,符合 ISO 7491 标准。ISO 4049^[5]关于复合树脂水老化实验的标准是将样本浸泡于(37±1)的水浴中 168 h。本实验设计的水老化组样本浸泡时间与之相同。复合树脂经过标准老化实验后,色差在视觉可接受阈值内,表明该复合树脂符合颜色检验标准^[3,4]。一般将可接受性色差阈值设为 E*ab<3.3^[5]。本实验中,光老化后的 Z100 超出了可接受性色差阈值,而其他 3 种复合树脂的色差在可接受性色差阈值内。水老化后的 4 种复合树脂的色差都在可接受性色差阈值内。老化后复合树脂之间色差的差异性说明在标准的处理时间内,光老化作用对复合树脂颜色的影响大于水老化。复合树脂老化和刷牙后,没有使色差发生统计学上的差异,表明对于复合树脂的颜色改变而言,无论是光老化还是水老化,单纯机械刷牙作用不会对其造成影响。

2 刷牙方法

本实验中的刷牙机能够模拟改良巴氏刷牙法的水平颤动 10 次和竖刷 1 次的动作,旋转蘸牙膏的方法保证了样本上的牙膏量不会随刷牙次数的增多而减少。本实验采用了 400 g 的适中力加载^[6]。有学者认为水平颤动刷牙 2 万次相当于正常人 2 年的刷牙次数^[7]。因

此本实验设计的刷牙周期所造成的复合树脂表面磨损相当于正常人 2 年的刷牙磨损。与其他学者^[6,7]所作的单纯的刷牙磨损实验结果相比,本实验考虑了口腔自然老化因素,因此实验数据比较客观地反映了口内光固化复合树脂在刷牙的机械作用下的磨损情况。

3.3 刷牙作用对老化后的复合树脂官能团和化学键的影响

傅立叶变换红外线差谱法在研究中是显露光谱分析要素的重要手段^[8]。将复合树脂老化和刷牙后的红外光谱差减,消除了老化因素所造成的红外光谱谱带特征,而使光谱曲线的变化带有机械刷牙作用的痕迹。波数 3700-3450 和 2900 附近的峰和谷分别归属于醇、酚和羧酸,1600 和 1360 附近的峰和谷归属于伯胺、仲胺和叔胺,胺的产生与 P60、Z250 和 Z350 基质中的二甲基丙烯酸尿烷酯(UDMA)所含有的芳香族尿烷基团及光敏剂中的胺化合物有关。由于醇和酚、羧酸、伯胺、仲胺和叔胺的官能团均含有 O-H,机械刷牙的摩擦作用所产生的能量可能使其官能团中的 O-H 断裂,形成自由基,并与填料中的 SiO₂ 形成 Si-O-H,因此在波数 2100-2300 处检出了硅化合物的特征性官能团的峰和谷。在波数 1750 附近检出卤代物-C=CF₂,它的出现与样本表面未清洗干净的牙膏中的双氟钙成分有关。光老化和刷牙后的红外光谱曲线的吸收率差值明显大于水老化和刷牙后的差值,表明刷牙的机械摩擦作用对光老化后的复合树脂化学键的破坏性大于水老化后的破坏性。差谱法对刷牙作用不敏感的官能团不能引起红外光谱明显的变化或变化小到不能察觉,因此部分官能团在红外光差谱图中没有显现^[8]。

4 刷牙对复合树脂表面显微结构的影响

机械刷牙作用使复合树脂发生一定程度的磨损和表面粗糙度增加。磨损首先使较软的基质被选择性地磨除,较硬的填料颗粒暴露出来,然后在机械应力的作用下使填料颗粒发生脱落。研究发现复合树脂的耐磨性在一定限度内随着填料含量的增加而增强。此外填料粒径越小,复合树脂的耐磨性越好,这是因为填料粒径越小,填料的 IPS 也越小,填料的表面积大,填料与树脂基质的接触面积也加大,有利于充分发挥基质对填料的保持作用,使之不易脱粘^[9]。本实验中 ESEM 观察结果表明,Z350 的填料粒径最小,故其表面显微结构改变的程度最小。光老化后的机械刷牙作用对于复合树脂表面的显微结构改变明显大于水老化后的机械刷牙作用。造成这一结果的根本原因是由于紫外线的老化作用使复合树脂的化学键遭到了严重破坏,造成了基质的降解和溶解,复合树脂的内聚力降低,故在机械刷牙作用下,填料颗粒大量暴露,基质形成孔隙。

牙预备体用 BisBlock™ 脱敏对水门汀剪切强度的影响

李金华^{1*}, 王 雪², 张 雄¹, 朱国庆¹

(1. 杭州市第一人民医院口腔修复科 浙江 杭州 310006; 2. 青岛大学医学院附属医院口腔修复科)

[摘要] 目的:评价 BisBlock™ 脱敏剂对 4 种水门汀粘接强度的影响。方法:对 48 个离体牙片进行牙体预备,暴露牙本质,随机分 4 组:聚羧酸锌水门汀组、玻璃离子水门汀组、树脂加强型玻璃离子水门汀组、树脂水门汀组,每组 12 个样本。一半样本为实验组,涂用 BisBlock™ 脱敏剂,对照组不涂脱敏剂。用水门汀粘固镍铬合金铸件于牙本质表面。剪切实验后记录剪切强度及离断类型。采用 t 检验分析实验组和对照组间的剪切强度,采用 Pearson's 卡方检验分析离断面类型数据($\alpha=0.05$)。结果:BisBlock™ 可提高树脂加强型玻璃离子水门汀和树脂水门汀的剪切强度,与树脂水门汀联合应用后剪切强度达到最大(13.04±2.76)MPa。结论:脱敏剂对水门汀粘接强度的影响与其产品成分有关; BisBlock™ 脱敏剂可与实验中所有水门汀联合应用。

[关键词] 脱敏剂,水门汀,剪切强度,牙本质粘接

[中图分类号] R781.05 R783.3 [文献标识码] A [文章编号] 1003-1634(2008)09-0544-03

Effects of BisBlock™ desensitizer used on basement tooth on shearing strength of cements. LI Jin-hua, WANG Xue, ZHANG Xiong, ZHU Guo-qing. Department of Prosthetics, The Hangzhou First People's Hospital, Hangzhou 310006, China.

[Abstract] Objective: To evaluate the effects of BisBlock™ desensitizer on shearing strength of 4 cements. Method: 48 semi-teeth were operated to expose the dentin. The samples were divided to 4 groups at random: Zinc polycarboxylate cements group (ZPCC), Glass ionomer cements group (GIC), Resin-modified glass ionomer cements group (RMGIC), Resin cements group (RC). Each group concluded 12 specimens, half of them applied the BisBlock™ desensitizer on the pretreated tooth, the others were control group with no desensitizer. Then cemented Ni-Cr alloy castings to the dentin with different cements. The shearing strength of all specimens were measured, and the failure type was recorded too. The shearing strength were analyzed with Independent Samples T Test between experiment group and control group, and the type of failure was analyzed with the Pearson's chi-square test ($\alpha=0.05$). Result: BisBlock™ enhanced the shearing strength of RMGIC and RC, and the best shearing strength was found when BisBlock™ combined with RC (13.04±2.76)MPa. Conclusion: The effect of BisBlock™ desensitizer on bonding strength of different cements is related to the composition of desensitizer. BisBlock™ could use in combination with all cements in this study.

[Key words] desensitizer, cements, shear strength, bonding to dentin

* 通讯作者: 李金华: Tel: 13735516743
E-mail: jinhuali@tom.com

[参 考 文 献]

[1] Lee YK, Lu H, Powers JM. Measurement of opalescence of resin composites [J]. Dent Mater, 2005, 21(11): 1068-74.

[2] Worschech CC, Rodrigues JA, Martins LR, et al. Brushing effect of abrasive dentifrices during at-home bleaching with 10% carbamide peroxide on enamel surface roughness [J]. J Contemp Dent Pract, 2006, 7(1): 25-34.

[3] International Standard. EN ISO 7491. Dental materials- determination of color stability. 2001: 2-3.

[4] International Standard. EN ISO 4049. Dentistry- Polymer-based filling, restorative and luting materials. 2000: 17-18.

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

[6] Mendonca MJ, Machado AL, Giampalo ET, et al. Weight loss and surface roughness of hard chairside relines resins after toothbrushing: influence of postpolymerization treatments [J]. Int J Prosthodont, 2006, 19(3): 281-287.

[7] Paravina RD, Roeder L, Lu H, et al. Effect of finishing and polishing procedures on surface roughness, gloss and color of resin-based composites [J]. Am J Dent, 2004, 17(4): 262-266.

[8] 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.

[9] Lim BS, Ferracane JL, Condon JR, et al. Effect of filler fraction and filler surface treatment on wear of microfilled composites [J]. Dent Mater, 2002, 18(1): 1-11.

收稿日期 2008-06-29