译文

长期储存对钛和氧化锆树脂粘结效果的影响

Long-term Storage Affects Adhesion Between Titanium and Zirconia Using Resin Cements

Barbara Cvikl, Mirza Dragic, Alexander Franz, Modesto Raabe, Reinhard Gruber, Andreas Moritz

原载　The Journal of Adhesive Dentistry, 2014, 16(5):459-464.

何艺婷　译　　滕　伟　审

摘　要

目的：探究长期储存对树脂粘结剂在钛和氧化锆之间粘结效果的影响。**方法和材料：**4 级钛块粘结在氧化钛片上，使用以下 4 种树脂：Panavia F 2.0（Kuraray Europe），GC G-Cem（GC Europe），RelyX Unicem（3M ESPE），SmartCem2（Dentsply DeguDent）。在 37℃水浴分别保存 24h、16d、90d、150d 和 6000 次 5 ～ 55℃冷热循环后检测粘结抗剪切强度。使用扫描电镜评价材料断裂模式。**结果：**保存 90d 组以及冷热循环后 GC G-Cem 抗剪切强度（16.9MPa，15.1MPa）和 RelyX Unicem（10.8MPa，15.7MPa）比 SmartCem2（7.1MPa，4.0MPa）以及 Panavia F2（4.1MPa，7.4MPa）粘结抗剪切强度高。保存 150d 组中，GC G-Cem 和 RelyX Unicem 发生了混合破坏。1/3 的 SmartCem 2 和 Panavia F2 样本发生内聚破坏；其他样本为混合破坏模式。24h 组抗剪切强度分别为（GC G-Cem：26.0MPa，RelyX Unicem：20.5MPa，SmartCem 2：16.1MPa，Panavia F2：23.6MPa）和 16d 组抗剪切强度分别为（GC G-Cem：12.8，RelyX Unicem：14.2MPa，SmartCem 2：9.8MPa，Panavia F2：14.7MPa），4 种材料的抗剪切性能是相似的。**结论：**保存时间和冷热循环对氧化锆和钛的树脂粘结效果有不同程度的影响。

译者单位　中山大学光华口腔医学院 · 附属口腔医院
广东省广州市越秀区陵园西路 56 号　510055

1　引言

牙科种植体已成为治疗牙齿丧失的一种重要方法。钛常用作基台材料，用于连接种植体和修复体上部结构。随着人们对美观要求的提高，瓷材料开始被用作基台材料。为结合两者的优点，人们将钛粘结到瓷材料（通常是氧化锆）上。树脂水门汀可以为这两者提供粘结结合，但一旦这种结合失效，有可能发生崩瓷、骨质丧失、修复体破损和微生物相关并发症。因此钛和瓷之间的长期粘结是保持种植体—基台紧密连接的必要条件。

首先，树脂材料的选择是影响种植体和修复体长期预后的重要因素。树脂材料最初用于粘结牙科材料（如瓷、树脂复合体）和牙体硬组织，后来也用于牙科材料之间的粘结。基于高分子聚合物和无机填料的水门汀是目前用于长期粘结修复体和基台的材料。因此钛和氧化锆长期树脂粘结的强度研究是和临床密切相关的。

为预测树脂水门汀的长期粘结强度，会使用一些机械测量方法。例如，Panavia F 2.0 和 RelyX Unicem 对氧化锆的粘结强度在人工老化之后会下降。再者，GC G-Cem，RelyX Unicem，Panavia21 和 SmartCem2 和玻璃陶瓷粘结时对热循环有明显的反应。树脂材料和人牙体硬组织粘结时也受多种性能影响，如吸水性、聚合收缩、物理性能、pH 值和粘结层厚度。另外，有实验研究了长期在潮湿环境保存以及冷热循环对树脂和激光处理的牙本质粘结效果，结果证明树脂会影响多种牙科材料的长期粘结强度。但在目前尚未有各种树脂材料对钛和氧化锆之间长期粘结强度的考察。

本研究的目的在于用粘结抗剪切强度实验评价 4 种树脂材料对钛合氧化锆在长时间体外保存和热循环后粘结强度的影响。基于目前的知识，我们给出以下假设：树脂材料的种类对钛和氧化锆在长期体外保存后的粘结强度有不同程度的影响。

2　材料和方法

2.1　样本准备

按照种植牙科的临床使用要求（Dentsply DeguDent；Hanau，德国）制备 4 级钛块（10mm×4mm×4mm）和二氧化锆片（直径 3mm，高 2mm）。基于检验水准 $\alpha=0.05$ 和功效 0.80 确定样本量为 300。所有样本在 3 个大气压力下距离 10mm 使用直径 110μm 的氧化铝喷砂处理。样本用 4 种树脂粘结剂处理（表 1）。钛块和氧化锆片根据粘结剂（Panavia F 2.0，GC G-Cem，

表 1　水门汀材料的种类，化学组成，使用方法

材料种类	化学组成	使用方法
GC G-Cem（GC Europe；Leuven，比利时）	4- 甲基丙烯酰偏苯三酸酐（4-META），二甲基氨基甲酸乙酯（UDMA），铝硅酸盐玻璃，丙烯酸酯，蒸馏水，磷酸酯单体，引发剂，樟脑醌	GC G-Cem 胶囊在高频率混合器中混合，直接涂于表面上，去除过多的部分，蓝光 20i 光固化 10s
Panavia F 2.0（Kuraray Europe；Hattersheim am Main，德国）	A 组分：磷酸二氢（甲基丙烯酰氧癸）酯，疏水芳香二甲基丙烯酸，疏水脂肪甲基丙烯酸，硅烷化硅填料，硅烷化硅胶，dl- 樟脑醌，催化剂，引发剂 B 组分：氟化钠，疏水芳香二甲基丙烯酸，疏水脂肪甲基丙烯酸，硅烷化钡玻璃填料，催化剂，反应加速剂，染料 ED 底涂剂 A：甲基丙烯酸 -2- 羟乙酯，磷酸二氢（甲基丙烯酰氧癸）酯，N- 甲基丙烯 -5- 氨基水扬酸，水，反应加速剂 ED 底涂剂 B：N- 甲基丙烯 -5- 氨基水扬酸，水，催化剂，反应加速剂	Panavia F 2.0 组分 A 和 B 混合 20s，涂于 ED 底涂剂 A 和 B 预处理过的表面上，去除过多部分，蓝光 20i 光固化 20s
RelyX Unicem（3M ESPE；Seefeld，德国）	包括磷酸组分的甲基丙烯酸单体，甲基丙烯酸单体，引发剂，稳定剂，碱性（主要）填料，硅烷化填料，染料	RelyX Unicem 胶囊在高频率混合器中混合，涂于表面上，去除多余的部分，蓝光 20i 光固化 40s
SmartCem 2（Dentsply DeguDent；Hanau，德国）	二甲基氨基甲酸乙酯，二 - 和三 - 甲基丙烯酸树脂，磷酸化修饰的丙烯酸树脂，钡硼氟铝硅玻璃，有机过氧化引发剂，樟脑醌，光引发剂，氧化磷杂环戊二烯光引发剂，反应加速剂，丁基苯甲醇，UV 稳定剂，二氧化钛，氧化铁，疏水无定形二氧化硅	SmartCem 2 直接通过混合枪涂到表面上，取出多余的部分，蓝光 20i 光固化 40s

RelyX Unicem，SmartCem2）分为 4 组，每组 75 个样本。树脂材料的准备和粘结过程按照厂商指引。

2.2　保存和冷热循环

样本根据不同保存环境分为 5 组（n=15）：37 ℃ 水浴 24h；37 ℃ 水浴 16d；37 ℃ 水浴 90d；37℃水浴 150d；5 ～ 55℃之间冷热循环 6000 次。

2.3　机械性能测试

通用测试机（Zwick Roell；Ulm，德国）十字头速度 1mm/min 测试粘结失效时的应力大小。最大剪切力值（单位 N）除以粘结面积（单位 mm^2）得抗剪切强度（单位 MPa）。由于钛和氧化锆均为可人工复制的材料，本实验使用了宏观剪切强度测试的结果。实验过程的流程图，见图 1。

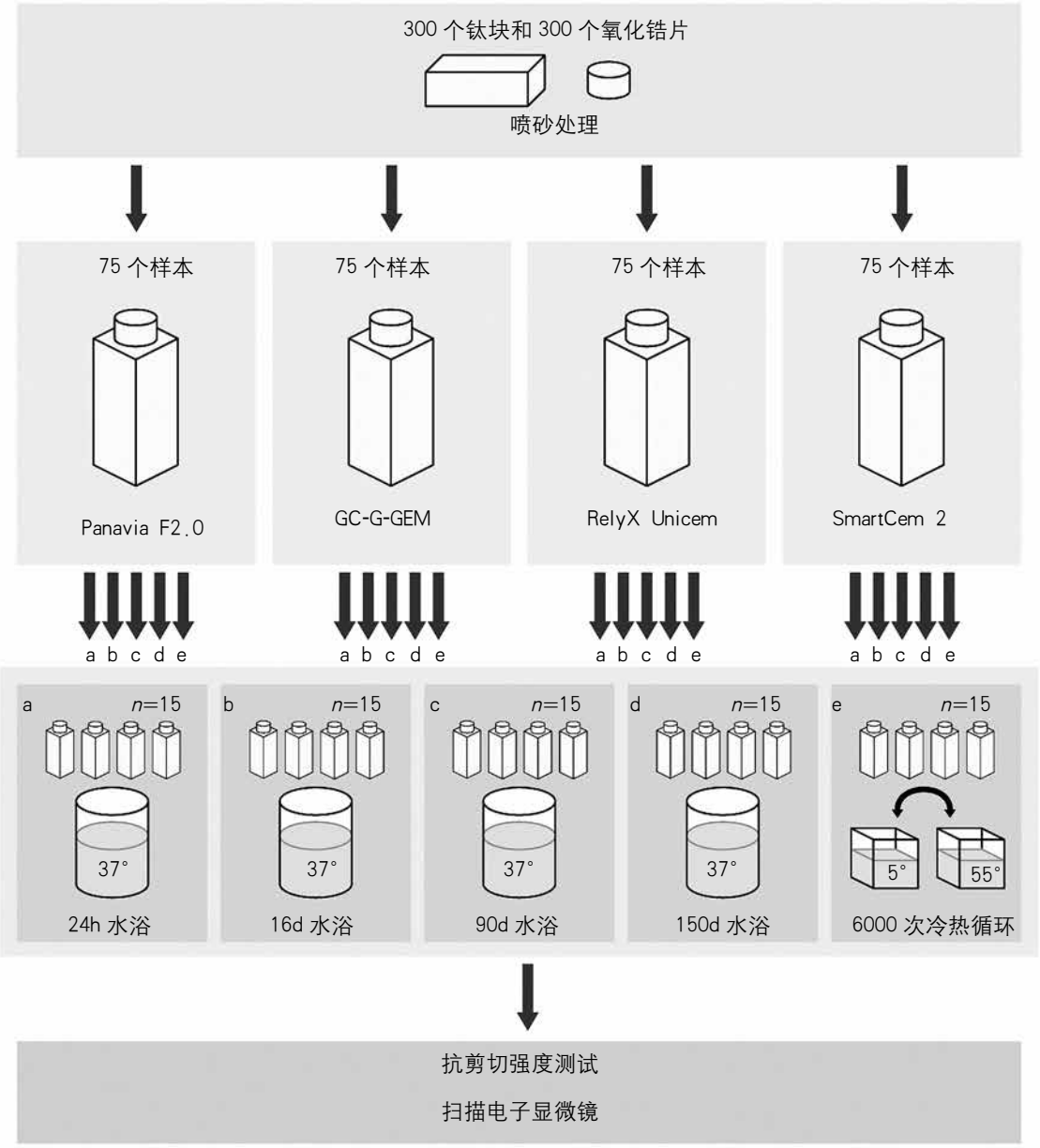

图 1　实验流程。钛块（n=300）和氧化锆片（n=300）喷砂处理并用 4 种树脂粘结剂粘结（Panavia F 2.0，GC G-Cem，RelyX Unicem，SmartCem2）。钛块和氧化锆片粘结后，根据不同保存环境分为 5 组（n=15）（37℃水浴 24h；37℃水浴 16d；37℃水浴 90d；37℃水浴 150d；5 ～ 55℃之间冷热循环 6000 次）。进行粘结抗剪切强度测试以及 SEM 评价断裂模式

2.4　断裂模式的评价

粘结表面在去粘结后分析失效机制。粘结剂可能会在钛表面或氧化锆表面残留（粘结破坏），或者是在两个表面都有（混合破坏），或者两者均无（内聚破坏）。每组随机选取样本用扫描电镜对表面形貌进行定性测定（Hitachi 1000，Hitachi High-Technologies Europe；Krefeld，德国）放大倍数 300 倍和 100 倍。

2.5　数据分析

数据用 Kruskal-Wallis 秩和检验和曼－惠特尼 U 检验进行分析（SPSS 19.0；Chicago，IL，USA）。设定显著性差异为 $P < 0.05$。对表面形貌没有进行数据分析。

3　结果

3.1　机械性能测试

所有样本在经过水浴保存或者冷热循环之后仍然保持粘结状态。所测试粘结剂的平均抗剪切强度（单位 MPa）以及标准差，见表 2。水浴保存 16d 后的抗剪切强度都降低了。GC G-Cem 和 RelyX Unicem 在第 90 天时达到平台期，Panavia F 2.0 和 SmartCem2 随时间增加，减少幅度更大（图 2）。在冷热循环后，GC G-Cem 和 RelyX Unicem 比 Panavia F 2.0 和 SmartCem2 明显表现出更大的抗剪切强度（图 3）。

3.2　断裂模式评价

混合破坏，也就是粘结剂同时残留在钛和氧化锆表面，发生在所有 GC G-Cem 样本，93% 的 RelyX Unicem 样本中以及 67% 的 Panavia F 2.0 和 SmartCem2 样本中。内聚破坏，即无粘结剂残留在任何表面上，则在 7% 的 RelyX Unicem 和 33% 的 Panavia F 2.0 和 SmartCem2 样本中观察到（图 4）。

表 24　种粘结剂在短期和长期保存后的抗剪切强度（平均值 ± 标准差）

材料	保存情况				
	24h	16d	90d	150d	冷热循环
RelyX Unicem	20.5±6.2	12.8±2.9	10.8±5.4	10.9±5.8	15.7±7.3
GC G-Cem	26.0±5.6	14.2±5.6	16.9±4.9	12.7±2.9	15.1±7.3
Panavia F 2.0	23.6±5.7	14.7±6.2	4.1±1.7	4.1±2.2	7.4±6.7
SmartCem2	16.1±4.9	9.8±5.2	7.1±3.8	5.9±2.9	4.0±2.5

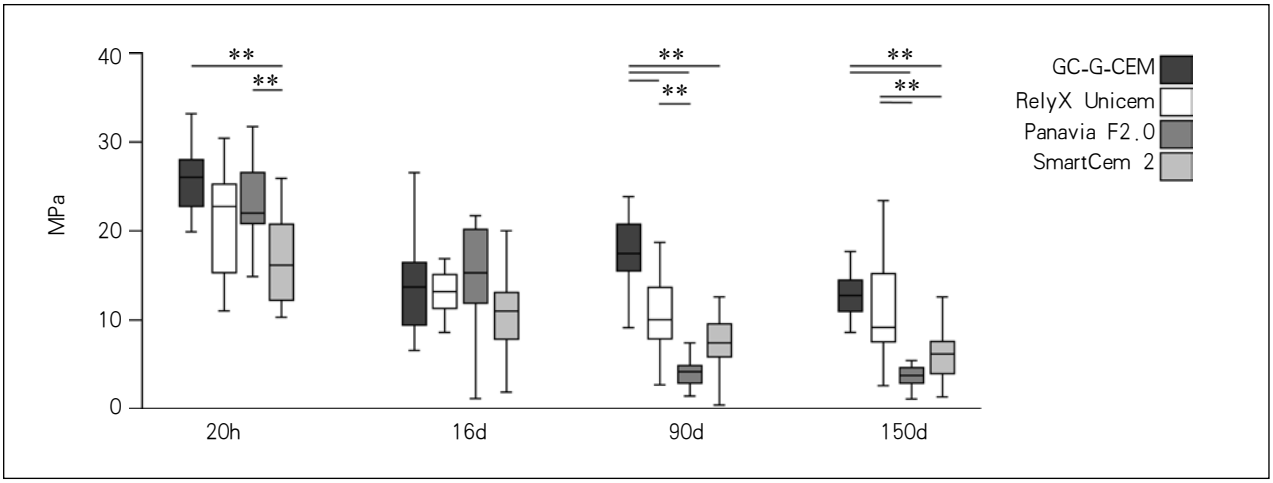

图 2　短期以及长期水浴储存后机械性能测试结果。GC G-Cem 和 RelyX Unicem 的抗剪切强度普遍比其他样本高。所有粘结剂在水浴保存 24h 有最大的抗剪切强度，并随时间延长降低（$^{**}P < 0.01$）

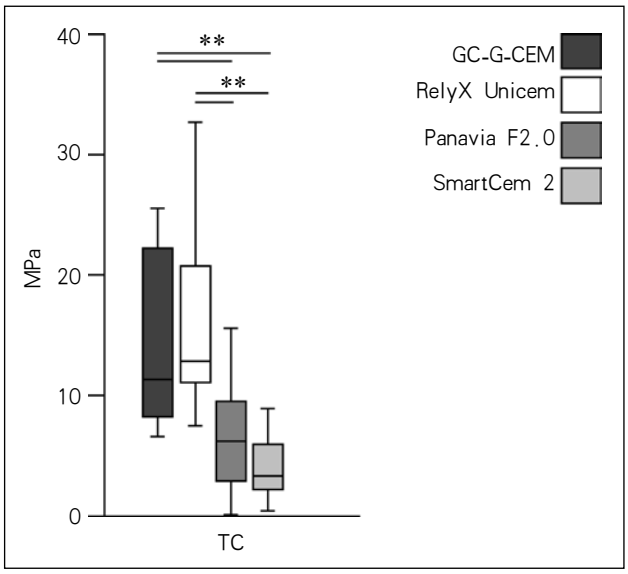

图 3　在模拟长期储存的冷热循环之后测定机械性能。GC G-Cem 和 RelyX Unicem 在冷热循环 6000 次后的抗剪切强度明显比 Panavia F 2.0 和 SmartCem2 高（$^{**}P < 0.01$）

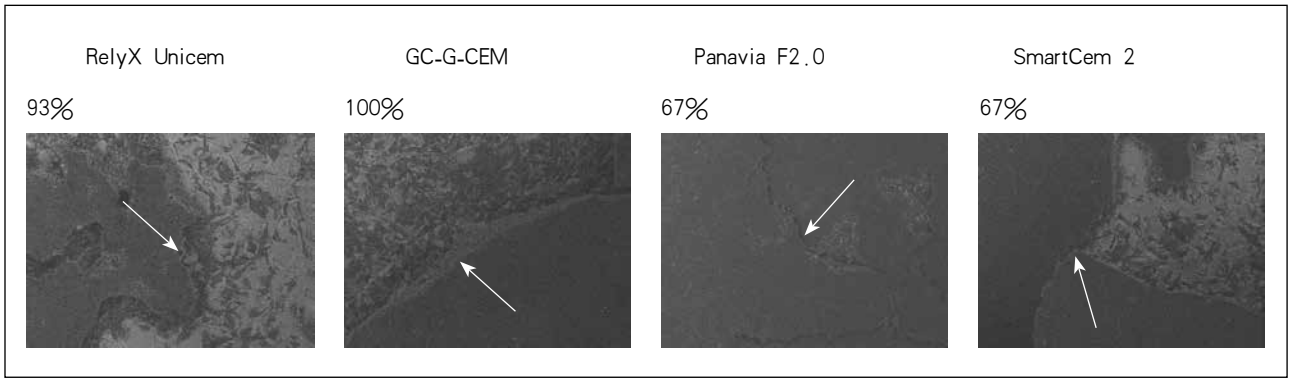

图 4　断裂处的 SEM 图像（放大倍数 300 倍）。GC G-Cem 和 RelyX Unicem 作为粘结材料时主要发生了混合破坏。内聚破坏发生在 1/3 的 Panavia F 2.0 和 SmartCem2 样本中。箭头指向粘结材料的断裂区域

4　讨论

树脂粘结剂的性能会影响钛种植体和氧化锆基台之间粘结的长期效果。因此使用能提供长期稳定的钛—氧化锆粘结的树脂粘结剂是很重要的。目前为止，没有关于树脂粘结剂在这两者之间的长期保存和冷热循环的研究。本研究提出如下假说：不同的树脂在体外长期保存条件下对钛和氧化锆的粘结强度不同。研究结果支持此假说：GC G-Cem 和 RelyX Unicem 比 Panavia F 2.0 和 SmartCem2 在长期保存和热循环后都有更高的抗剪切强度。这些数据也支持现有对于树脂粘结剂对牙体组织和材料在长期保存情况下粘结能力有所不同的认识。

短期保存的数据和对于瓷和牙体粘结研究中发现的一致。如 GC G-Cem，RelyX Unicem 和 Panavia。同样地，GC G-Cem，RelyX Unicem 和 SmartCem2 对瓷和牙本质粘结强度相近。此外，在短期保存条件下，RelyX Unicem 和 Panavia F 2.0 对钛和瓷的粘结强度是相似的。因此在短期保存的情况下，树脂粘结剂种类对粘结的影响很小。

长期水浴保存则对抗剪切强度有长期影响。如 RelyX Unicem 和 Panavia F 在 180d 的保存后对氧化锆的粘结能力明显下降，和此前已有的研究结果是一致的。另一项在 180d 的保存条件下关于 Panavia F 和 RelyX ARC 对氧化锆的粘结能力研究也得到了相似的结果。总的来说，人工老化会降低粘结强度；但大部分研究只模拟了温度的变化。

冷热循环会降低 RelyX Unicem 和氧化锆之间的抗剪切强度，这支持目前的研究结果。此种处理也会降低 SmartCem2 和牙本质的粘结强

度。对于玻璃陶瓷则相反，冷热循环会增加它和 GC G-Cem，RelyX Unicem 和 SmartCem2 的粘结强度。对于钛和氧化锆粘结的研究则显示 GC G-Cem 和 RelyX Unicem 比 Panavia F 2.0 和 SmartCem2 的粘结性能强。而 GC G-Cem 和 RelyX Unicem 组样本中更多的混合断裂模式侧面支持了机械性能测试的结果。

总的来说，本研究结果和目前关于粘结强度差异以及保存时间、冷热循环和此强度的关系的认识相符。有趣的是，无论和何种材料粘结，粘结剂在长期保存条件下发生的变化是类似的。树脂粘结剂在长期保存后发生了何种化学变化以致影响了粘结强度仍然不得而知，由于相应的聚合收缩、物理性能、pH、粘结层厚度、黏度、成分重量比例和水分吸收量的变化都在发生。已有的研究时间范围都局限在 4 周以内。

5 结论

总的来说，树脂种类在长期储存和冷热循环条件下对氧化锆和钛的粘结效果有不同程度的影响。结果显示 GC G-Cem 和 RelyX Unicem 树脂在长期保存条件下的粘结强度比 Panavia F 2.0 和 SmartCem2 更高。若继续研究在更严苛的实验条件下（如模拟咀嚼循环、在老化试验箱中粘结、长期保存于人工唾液等），还有这些处理方式对树脂化学组分的影响，将会增加我们对树脂用于钛和氧化锆粘结的认识。

6 结论

感谢 DeguDent GmbH(德国) 为本研究提供材料。