表面保护对树脂改性玻璃离子材料的作用

Effectiveness of surface protection for resin - modified glass - ionomer materials

Ana Paula Granato Ribeiro, Mo nica Campos Serra, Luis Alexandre, Anto nio Luiz Rodrigues

原载 Quintessence Int 1999; 30: 427 - 431.（英文）

孔宇 译　王嘉德 校

摘要　**目的**　评价各种表面处理对于树脂改性玻璃离子修复材料的影响。

材料和方法　由 3 种材料：Vitremer、Fuji 2 LC 和 Photac - Fil Aplicap，制成 224 块样本，每种材料又分为 5 组共 15 组。每 5 组中阴性和阳性对照组样本未做保护，而实验组样本分别用 Heliobond 光固化粘接剂，Colorama 指甲油封闭剂或玻璃离子制造商建议的表面保护剂进行保护。将处理后的样本分别浸入 0.05% 的美蓝溶液中，24 小时后取出冲洗，去保护层，研碎，分别放入 1ml 65% 的硝酸中 24 小时。溶液离心分离后用分光光度计测量颜料浓度以表示染料摄入情况。结果用 Kruskal - Wallis 检验分析。

结果　在染料摄入方面，3 种树脂改性玻璃离子修复材料之间无差异；但是，3 种材料的实验组结果明显优于其阳性对照组。

结论　3 组实验材料都需要表面保护，其中使用 Heliobond 光固化粘接剂获得了最佳表面保护效果。

玻璃离子水门汀是由 Wilson 和 Kent 在 1972 年引入，源于对牙科硅酸盐和聚羧酸盐水门汀的研究而开发的材料。这些材料具有与牙齿组织粘接和释放氟等独特性能。

实质上，玻璃离子水门汀已形成了一类酸碱反应型水门汀材料。最初的反应在几分钟内发生，但凝结、胶化和水化的过程至少持续 24 小时，而且固化反应缓慢需持续更长时间。这些材料的反应和硬固是通过一种金属离子从玻璃到聚丙烯酸的转移而形成一种粘接基质。水是水门汀材料基本结构 - 硅酸水溶胶和聚多烯酸金属盐形成的水化反应的反应介质。因此，当修复体暴露在口腔环境之前，必须控制水平衡以保证玻璃离子水门汀完成反应。在固化反应的初期阶段，某种形式的表面保护对于形成玻璃离子水门汀良好的物理性能是必要的。

如果正在进行固化的玻璃离子水门汀过快暴露于水环境，固化反应可能被搅乱。已有研究报道了早期暴露于水导致机械性能下降的不良临床表现，低的抗压强度和固化基质的水化程度降低。另一方面，如果初期固化后暴露于空气，玻璃离子会迅速失水，出现收缩和裂纹，致使修复体表面易于着色，对新形成的离子结合产生大的拉应力，因而可能出现粘接失败。

近年来，玻璃离子水门汀领域已发展为混合型 。这些材料可以克服传统水门汀初期机械强度低和对潮湿敏感的问题，而保留其临床上的优点（与牙齿组织的自粘接和释放氟）。这些新材料被归为树脂改性玻璃离子类。尽管设想光化学反应的发生和树脂网架的存在会

译者：北京医科大学口腔医学院
北京海淀区白石桥路 38 号　100081

降低水向玻璃离子材料内扩散，但对这些材料的调查显示，它们仍对水化和脱水敏感。

已有几项研究评估了表面保护对传统玻璃离子水门汀的作用。光固化粘接剂和透明指甲油封闭剂被引证为对玻璃离子修复体最有效的保护屏障。然而，尚无研究评估表面处理对于树脂改性玻璃离子的作用。

材料和方法

使用 3 种树脂改性玻璃离子材料：Vitremer(3M Dental)、Photac - Fil Aplicap(ESPE) 和 Fuji2 LC(GC)，根据制造商的说明将这些材料调拌并注入丙烯酸树脂圈中(内径 4.1mm, 厚 2.0mm)。这些样本放在用 Mylar 成型片分隔的两块玻璃间，加压 500 克力达 30 秒后，光固化 40 秒 。然后取除玻璃板和成型片，并使用一种表面处理方法保护实验样本。修整样品的飞边，再次进行保护。

对 5 种表面处理法进行了评估，每种准备了 15 个实验样本。但在使用 Photac - Fil Aplicap 材料并用制造商推荐的处理方法组，由于在实验中丢失了一块，只有 14 块样本，故总共 224 块样本。表面处理分别是：

1. 不保护 - 阳性对照。
2. 不保护 - 阴性对照。
3. 光固化粘接剂：Heliobond(Ivoclar/Vivadent)。
4. 指甲油封闭剂(Nail Varnish)：Colorama (Bozzano CEIL)。
5. 树脂改性玻璃离子材料制造商指定的表面涂层：
   a. Finishing Gloss(3M Dental);
   b. Ketac Glaze (ESPE);
   c. Fuji Varnish (GC)。

在样本修整前后，每一样本所有暴露表面均用刷子沾处理液处理 2 遍。光固化的保护剂处理后，每次每面光照 20 秒。 如 Serra 等人介绍，用由 Douglas 和 Zakariasen 改进的定量表面保护作用的方法。表面处理后，每个样品分别浸入 0.05% 的美蓝溶液中，而阴性对照组中的样品放入 1ml 的去离子水中。24 小时后，样品用水冲洗 30 秒，再用 600 粒度的氧化铝砂纸按标准程序除去表面涂层。

为了促进全部染料溶出，各样本从树脂圈中取出并磨碎，然后分别浸入装有 1ml 65% 的硝酸的试管中。

制备在 1ml 硝酸中的标准美蓝溶液，浓度从 0 - 10μg 染料/ml。 24 小时后，标准和实验硝酸溶液用 2ml 去离子水稀释。溶液经过滤和离心后，取上清液测定在 606 纳米下的分光光度吸收率。

算出标准溶液的染料浓度和光吸收的相对系数(r)，总的得到 r 值大于 0.99。 算出实验样品的染料浓度，作出线形回归。

对玻璃离子水门汀表面保护的作用记录为每 ml 的染料毫克数，数值越低说明保护越好。

为了检验方差的奇性，使用了 F 最大值检验（Fmax = 24.183)。由于差异不明显，在使用最小显著性差异方法后，数据采用了非参数 Kruskal - Wallis 检验进行分析，以强调显著性差异。

结果

Kruskal - Wallis 检验显示，在概率 0.01 水平，表面处理组之间统计学上有显著性差异(P 值法)。用于比较秩和的最小显著性差异值为：在 Vitremer 和 Fuji2 LC 的数据是 21.71(n = 15)，在 Photac - Fil Aplicap 的数据是 151.2(n = 15)和 153.9(n = 14)。在两组间比较差值，超过这些值的差值被认为有显著性差异。

每种材料的染料介质的渗入，秩和数和对表面处理的双向比较见表 1、2、3。在所有三种修复材料的阳性对照组显示最大的染料渗入，与其他所有处理组有显著性差异。

对于 Vitremer 样品，染料渗入在 3 种表面处理中有显著性差异。使用 Heliobond 光固化粘接剂的染料渗入最低，Colorama 指甲油封闭剂的最高。在 Photac - Fil Aplicap 样品的 3 种表面处理间统计学未发现显著性差异。对于 Fuji2 LC 样品，在使用 Heliobond 和 Fuji Varnish 封闭剂之间未发现染料渗入有显著性差异，而使用 Colorama 指甲油封闭剂的染料渗入明显高。

在实验组中，Heliobond 光固化粘接剂获得了评测的三种树脂改性玻璃离子染料渗入的最低值。

表 1 Vitremer 表面保护的多项比较结果

表面保护	中位数(μg 染料/ml)	n	秩和	组*
阴性对照	0.120	15	126.50	a
Heliobond	0.303	15	417.00	b
Finishing gloss#	1.284	15	609.00	c
Nail varnish	3.637	15	743.55	d
阳性对照	7.538	15	954.00	e

* 不同字母表示显著性差异在概率 0.01% 水平上的不同值。最小显著性差异 = 21.71
# 制造商推荐的材料

表 2 Photac - Fil Aplicap 表面保护的多项比较结果

表面保护	中位数(μg 染料/mL)	n	秩和	组*
阴性对照	0.000	15	120.0	a
HeliobondKetac	2.264	15	530.0	b
Glaze#	2.662	14	541.0	b
Nail varnish	3.236	15	655.0	b
阳性对照	3.261	15	929.0	c

* 不同字母表示显著性差异在概率 0.01% 水平上的不同值。最小显著性差异 = 151.2 (n = 15)、153.9 (n = 14)
# 制造商推荐的材料

表 3 Fuji 2 - LC 表面保护的多项比较结果

表面保护	中位数(μg 染料/ml)	n	秩和	组*
阴性对照	0.000	15	125.0	a
HeliobondFuji	0.297	15	509.5	b
Varnish#	0.356	15	531.0	b
Nail varnish	0.803	15	684.5	c
阳性对照	5.950	15	1000.0	d

* 不同字母表示显著性差异在概率 0.01% 水平上的不同值。最小显著性差异 = 21.71
# 制造商推荐的材料

讨论

树脂改性玻璃离子是包含多组份的复杂混合体。典型的材料是由一种聚丙烯酸或改性聚丙烯酸，一种感光单体[羟乙基甲基丙烯酸树脂(HEMA)或 bis - GMA]，一种可滤去离子的玻璃和水组成。在这些材料中，常规水门汀的传统的酸碱反应被补充以一种继发的、由光或化学抑制剂激活的固化反应。酸碱反应调拌后发生并持续到光固化后，它影响了材料的最终物理性能。由于水门汀中的一些水被水溶性单体置换，酸碱反应比在传统水门汀中进行的更缓慢。

有学者认为，在这些材料中，树脂成分的光聚合反应可以在早期固化中防止潮湿的侵袭，提示树脂网架降低了水向材料中的扩散。然而，已有研究显示，当这些材料暴露在潮湿中其物理性能明显改变。树脂改性玻璃离子水门汀样品保存在水或生理盐水中时，都吸收了大量的水分，抗压强度随保存时间增加而降低；同样时间下样本保存在水中比在空气中的抗压强度更差。美学性能和颜色稳定性也受水的吸收影响。一项研究发现树脂改性玻璃离子材料保存在水中时发生了可察觉的颜色改变。颜色变化源于持续的反应和水的吸收。

树脂改性玻璃离子材料在高度交联的基质中的固化结构含有很高比例的亲水功能基团，可与水合溶胶的结构相比较。水溶胶是饱含水，膨胀、抗压强度低的材料，经常由 HEMA 的共聚物产生；预计吸收的水量可能达到其体积的 80%。由于水溶胶的高度水化，通常机械强度较低。

尽管已知树脂改性玻璃离子材料的水吸收是随时间而增加的，但该材料对水的吸收可持续多长时间和它们的物理性能受到什麽程度的影响还是未知的。已有人发现在时间(水门汀完成反应)和水平衡之间可能存在一种关系。水吸收的多少也由树脂(HEMA)量决定。含树脂成分更高的洞衬材料不应暴露在口腔环境中。粉 - 液比的降低将导致成分中树脂(HEMA)的增加。树脂具强亲水性，可能导致更多的水摄入。另外，已有研究发现这种材料在纯水中比在电解质水溶液中膨胀更甚。因此，临床上在口腔中的树脂改性玻璃离子材料对水的吸收没有在纯水中显著。因而，可以推测这些材料在唾液中对水的吸收和由此引起的体积改变，但它在体内发生的程度还是未知的。

本项研究中，观察了修复材料样本中明显的染料渗入。由于使用的是一种水溶性的染料溶液，修复材料吸收水的同时也吸收了大分子量的有色的染料颗粒。这一发现可作为树脂改性玻璃离子样本浸渗发生的一个证据。

树脂改性玻璃离子材料也表现出对脱水的敏感。这些材料的干燥造成严重的失水，在几分钟内导致明显的收缩和修复体 - 牙齿组织界面之间已形成粘接的不可

逆的破坏。在常规水门汀中结合水和非结合水的比值随时间增加而增加。当水门汀暴露在空气中时，由于挥发，非结合水易于丧失。对于快速固化型水门汀完全固化并能防止水丧失的实现至少需要 2 周时间，慢固化型传统水门汀可能要 6 个月，而树脂改性玻璃离子材料多长时间达到完全固化还不清楚。在最近的一项研究中，所有评测的树脂改性玻璃离子水门汀对脱水收缩敏感，直到 3 个月后的完全固化。6 个月后，2 种材料显示对脱水不敏感，而其他 2 种材料显示，在 1 年时比在 6 个月时对脱水更不敏感。

因此，增加树脂改性没有明显降低玻璃离子材料对水化和脱水的敏感性。与最初设想的相反，表面保护对于树脂改性玻璃离子修复体是必要的和应被推荐的。应用表面保护似乎在玻璃离子材料中保持了水平衡。另外，应用这种表面保护最大的优点是它充填了小的表面空隙和缺损，并可能通过降低着色而保持修复体的颜色。

本研究首次对不同表面保护制剂的效果和一种保护剂应用在不同修复体材料的情况进行了对比研究评估。已有研究证明，Heliobond 光固化粘接剂和 Colorama 指甲油封闭剂应用在传统的水门汀上是最好的表面保护剂。本研究评估了这些制剂和制造商根据这一前提推荐的材料。

对于 Vitremer 样品，在 Heliobond 光固化粘接剂和 Finishing Gloss（制造商建议的光固化粘接剂）之间发现统计学上有显著性差异。

Heliobond 导致更少的染料渗入。这些树脂的化学结构改变了，因此它们的物理性能也改变了。本研究结果的差异源于这些树脂的黏度。Heliobond 是一种低黏度树脂。低黏度意味着在树脂和修复材料的表面的低结合角度，这可以提供最好的保护。

评估 Photac －Fil Aplicap 样品时，在 3 种表面处理之间未发现统计学上有显著性差异。由指甲油封闭剂产生较好的保护可以解释为这种材料与传统的玻璃离子水门汀最相似。Heliobond 和 Ketac Glaze 2 种树脂得到相似的结果，这和 Earl 等人先前的报告结果是一致的。

当 Fuji2 LC 样品使用 Heliobond 和 Fuji Varnish 封闭剂时，结果类似。这些处理比 Colorama 指甲油封闭剂更有效。推测指甲油封闭剂可能随着溶媒的挥发而变多孔，因此涂层效果不好。而 Fuji 封闭剂的良好性能可能由于它含的溶媒的挥发性低，低黏度和不易分解之故，从而可以提高它的有效性。不过，这种表现是否可以在体内再现还不清楚。

在传统的玻璃离子水门汀中，Colorama 指甲油封闭剂提供了最好的表面保护，而本项评估 3 种树脂改性玻璃离子的研究中，最有效的表面保护为 Heliobond 光固化粘接剂。这种粘接树脂的良好表现可以用它的黏度和不易分解解释。另外，在粘接树脂和评估的修复材料树脂成分之间存在有相互反应和相容性。在树脂改性玻璃离子材料和这种粘接树脂之间可能发生化学结合。这可以解释在本项研究中为什麽这种材料获得了最好的结果。