



# 体外评估自酸蚀粘结剂的釉质封闭能力

In vitro enamel sealing of self-etch adhesives

Jorge Perdigão, Paulo Monteiro, George Gomes

原载 Quintessence Int 2009; 40(3): 225-233(英文)

李 珍 译 张 丁 审

## 摘要

**目的:** 尽管有报道自酸蚀釉质粘合剂存在粘结不足的缺陷, 自酸蚀粘结剂的应用在不断扩大, 有些临床医师选择单独酸蚀釉质以弥补其缺陷。本研究目的是评估3种自酸蚀粘结剂在热疲劳后, 酸蚀对釉质封闭的影响。**材料与与方法:** 取30颗牛切牙, 在每颗牙上预备两个箱状洞型, 分别用 Adper Prompt L-Pop(3M ESPE)、Clearfil SE Bond(Kuraray America)和 iBond(Heraeus Kulzer)这三种自酸蚀粘结剂中的一种处理窝洞。其中部分先用磷酸酸蚀釉质, 另一部分直接涂布自酸蚀粘结剂, 然后用 Filtek Z250(3M ESPE)充填洞型。然后取一半的充填体置于1500个热循环中使之疲劳, 再用50%硝酸银来检验材料的边缘封闭能力。银离子渗透按0~4分级, 材料界面通过黑点探测器在发散区域扫描电镜(FESEM)下分析。用非参数统计计算出一个95%的可信区间。**结果:** Clearfil SE Bond的釉质微渗漏显著低于另两个自酸蚀粘结剂。对置于热循环后的标本, 酸蚀能显著降低所有自酸蚀粘结剂的银离子渗透。对没有经过热循环的标本, 酸蚀只能减少 iBond的银离子渗透。在FESEM下, 银离子沉淀可被发现位于 Adper Prompt L-Pop 和 iBond的粘结层中, 而 Clearfil SE Bond 处理后的10个标本中只有2个表现出银离子沿釉质粘结界面渗透。**结论:** 标本在热循环疲劳状态, 磷酸酸蚀能提高3种自酸蚀粘结剂的釉质边缘封闭能力。

## 关键词

牙微渗漏; 釉质酸蚀; 扫描电镜; 自酸蚀粘结剂



## 专家 点评

**张丁教授点评:** 简化临床操作, 节省椅旁时间是口腔材料的发展总体趋势。自酸蚀釉质粘合剂由于操作简单应用在不断扩大。然而任何一种粘结材料都需经过时间的检验, 在应用中不断改进和完善。本文研究了自酸蚀釉质粘结剂是否存在粘结不足的问题, 评估了3种自酸蚀粘结剂, 观察其自酸蚀和单独酸蚀釉质两种状态在热疲劳后釉质封闭的变化。得出肯定的结论: 标本在热循环疲劳状态, 磷酸酸蚀能提高3种自酸蚀粘结剂的釉质边缘封闭能力。这一结论对临床医师选择使用自酸蚀釉质粘结剂, 改进其操作步骤有重要的参考价值。

树脂基质材料和牙齿之间持久、稳定的粘结对于临床成功是必不可少的。当粘结界面不能抵挡修

复树脂的聚合收缩力时, 就可能出现边缘破裂、微渗漏和继发龋等问题。因此, 期待理想的粘结系统能够严密的封闭釉质和牙本质边缘, 抵抗热压力。

自 Buonocore 首先提出用 85% 磷酸处理牙釉质

译者 北京协和医院口腔正畸科  
北京东城区东单帅府园1号 100730

使其易于与丙烯酸树脂结合以来，釉质粘结机制一直没有发生变化，但是现在越来越多的临床医师倾向于使用不需独立磷酸酸蚀步骤的粘结剂溶液。自酸蚀粘结剂由聚合酸单体组成，能同时处理和预备牙釉质、牙本质，应用方便，并能减少需酸蚀-冲洗步骤的粘结剂对操作技术的高要求，这就是自酸蚀粘结剂为一些临床医师所偏爱的原因。

由于自酸蚀粘结剂的 pH 值较高，相对于磷酸而言，它们在釉质上形成的脱矿较浅。因此，一个独立的磷酸酸蚀釉质步骤能够增强自酸蚀粘结剂的粘结强度。由于自酸蚀粘结剂的 pH 值并不是和酸蚀-冲洗系统中运用的磷酸一样低，有关自酸蚀粘结剂与牙釉质之间的粘结性能问题就引起了大家的关注。几个离体研究都报道了二步和一步的自酸蚀粘结剂的树脂-釉质粘结强度低。此外，也有报道离体试验中，热疲劳和机械疲劳对于自酸蚀粘结剂与树脂的粘结性能有损。

尽管自酸蚀粘结剂的应用者不断增多，很多临床医师和学者们仍然将磷酸酸蚀作为金标准，没有使用新型粘结材料。因此，本研究的目的是为了评估在伴或不伴热疲劳的情况下，酸蚀对 3 种自酸蚀粘结剂与牙釉质粘结封闭性能的影响。本研究的无效假设是酸蚀釉质对在热疲劳后自酸蚀粘结剂的釉质封闭能力没有影响。

### 材料与方法

从地方屠宰场的 2 岁小牛口中，取新鲜拔除的 30 颗牙冠大小相似的切牙。牙冠用浮石泥浆慢速清

洗 10s 后，置于 DM-143C 图形数字立体显微镜 (Motic North America) 下检查牙冠的完整性。

在每个牙冠的颊面预备两个标准的 6.0mm × 3.0mm × 1.5mm 的洞型 (图 1)，用 FG-245 碳棒裂钻在高速冷却水条件下完成。每根裂钻用于 5 颗牙齿后弃去。这些牙齿被任意分成 3 组，用 3 种自酸蚀粘结剂 (Adper Prompt L-Pop(3M ESPE)、Clearfil SE Bond(Kuraray America)和 iBond (Heraeus Kulzer)) (表 1) 中的一种处理 (n=10)。对每颗牙齿，预备好的两个洞型被随机分配为酸蚀-冲洗组和自酸蚀粘结剂组。随机选择参照 GraphPad 软件的数字表而执行。为了避免观察者的混淆，在牙齿的酸蚀-冲洗组一侧用 1/4 球钻磨出一个小凹点以示区别。

被分配到自酸蚀组的预备洞型，首先用 3 种自酸蚀粘结剂中的一种处理牙面后，再用 Filtek Z250 shade A2 (3M ESPE) 的两个增量充填，以一最小输出量为 800 mW/cm<sup>2</sup> 的光固化灯 (Eilpar Freelight 2, 3M ESPE) 光照 40s 使材料固化。当第一个预备洞型被充填时，第二个预备洞型用 2 层塑料膜封闭，以阻止操作中粘结剂污染该洞型釉质。

对于酸蚀-冲洗组的预备洞型，首先用 35% 磷酸 (Scotchbond Etchant, 3M ESPE) 酸蚀 15s，冲洗 10s，无油压缩空气在间隔 2cm 处吹干 5s，然后用相同的粘结剂和相同分量的树脂充填。

用带冷却水的金刚砂盘截去牙根。从每种粘结剂处理的 10 颗牙齿中，取出 5 颗牙齿进行 5℃ 和 55℃ 的交替水浴热循环，在一个水浴中维持 30s 后，间

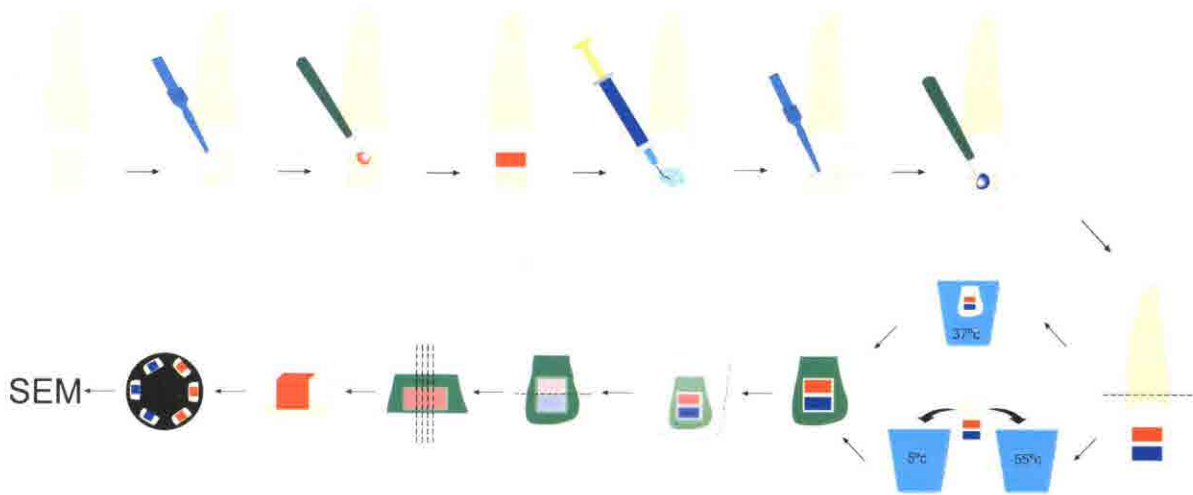


图 1 图片代表标本预备流程。更多细节见文章



表1 本研究中的材料应用

商品名	PH	成分	类型	厂家说明
Adper Prompt L-Pop (3M ESPE)	0.9~1.0	HEMA 磷酸盐, HEMA, bis-GMA, 改良聚烷酸, 水, 光引发剂	全1步的自酸蚀粘结剂, 但是需要混合	摇动配置好的L-Pop单元剂量使粘结剂混匀。将混合好的粘结剂涂布整个表面, 用中度指力在溶液中摩擦15s。然后用气枪轻吹干粘结剂成一薄片。再次用小刷头蘸取粘结剂在牙齿表面涂布第二层粘结面。第二层粘结面不需要摩擦涂布。再次用气枪轻吹干粘结剂成一薄片。光固化10s
Clearfil SE Bond (Kuraray America)	1.8	前体: 10-MDP, HEMA, 亲水性DMA, 叔胺, 水, 光引发剂 粘结剂: 10-MDP, HEMA, bis-GMA, 亲水性DMA, 叔胺, 硅烷胶, 硅石, 光引发剂	2步的自酸蚀粘结剂	用小刷头饱满地蘸取前体, 涂布牙齿表面, 放置20s, 然后用气枪轻柔吹干使其中可挥发性成分蒸发。然后蘸取所需量的粘结剂混匀, 在牙面涂布第二层。涂粘结剂后用气枪轻吹形成一均匀薄片。光固化10s
iBond (Heraeus Kulzer)	2.2	UDMA, 4-MET, 戊二醛, 丙酮, 水, 稳定剂, 光引发剂	全1步的自酸蚀粘结剂	iBond被应用于3个连续层面, 涂布时需摩擦以促其进入预备好的牙齿硬组织结构30s。然后溶液被气枪轻柔吹散。iBond聚合需要20s
Scotchbond Etchant (3M ESPE)	0.5	硅石厚度的35%磷酸凝胶	磷酸酸蚀凝胶	
Filtek Z250 (3M ESPE)	—	Bis-EMA, TEGDMA, UDMA, 蜡, 硅石,	混合复合树脂	

(HEMA) 羟乙甲基丙烯酸酯; (bis-GMA) 双酚 A 甲基丙烯酸二环氧丙酯; (10-MDP) 甲基丙烯酰癸二氢磷酸酯; (DMA) 二甲基丙烯酸酯; (UDMA) 氨基二甲基丙烯酸酯; (4-MET) 甲基丙烯酸乙基三苯六甲酸; (bis-EMA) 双酚 A 聚二醚乙二醇二甲基丙烯酸酯; (TEGDMA) 三乙烯乙二醇二甲基丙烯酸酯

隔10s, 再放进另一个水浴维持30s, 如此进行1500个循环。另5颗牙齿保存在37℃的蒸馏水中。完成热疲劳程序后即刻用氰基丙烯酸盐粘合剂充填所有牙齿的髓室, 将标本用2层指甲油分隔开, 但在界面上遗留1mm的边缘, 以方便追踪剂与釉质粘结界面的接触。然后将标本浸入37℃、50%硝酸银水溶液中24h, 再放进显像液中8h以促进二胺银离子从金属银颗粒中洗脱。最后标本再用清水冲洗1min, 并去除指甲油。

用金刚砂车针在每颗牙的2个充填体之间的釉质上作近远中向切分, 使两者分隔开, 不能碰及两个充填体边缘。然后将每个充填体沿切颈方向分割, 以获得3个1mm厚的切片。每个切片都用1/4球钻

在角上做个标记, 以区分各自的组和亚组。所有的切片都用碳化硅纸(240, 400, 600粒度)磨光, 每个粒度水磨处理30s, 再放入梯级升高的乙醇溶液中脱水(25%的15min, 50%的15min, 75%的15min, 95%的30min, 100%的60min), 最后置入100%乙醇中超声降解10min。

最后切片用Epson Perfection 4990 Photo Scanner高分辨率扫描, 用DM-143C图形数字立体显微镜观察图像。银离子渗透用计算机按0~4进行分级(图2):

- 0- 无渗透
- 1- 银离子渗透进牙釉质深度的一半
- 2- 银离子渗透进牙釉质深度的全部

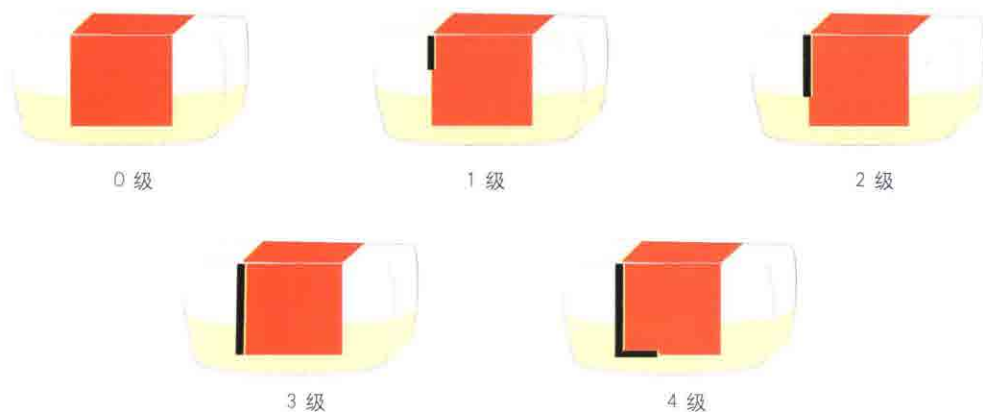


图2 银离子渗透 (0~4 分级)

3- 银离子渗透进充填体的线角

4- 银离子渗透进充填体的轴壁 (底部)

统计分析用 SPSS14.0 软件的非参数检验 Kruskal-Wallis 和 Mann-Whitney ( $P < 0.05$ ) 完成。

所有的切片都通过黑点探测器在发散区域扫描电镜 (FESEM) 下观察分析银离子渗透进界面的模式。切片用碳粘结剂塑型, 石墨涂布, 裱在铝桩上, 然后用碳蒸发 1min, 在 FESEM 下用 Autrata 改良的钇铝石榴石 (YAG) 探测头观察, 加速压 8.0kV; 工作距离 13.5~14.0mm; 放大倍数 80~5 000 ×。

## 结果

### 银离子渗透

微渗漏评分见 (表 2)。总的来说, CSE 的银离子渗透显著低于 APL ( $P < 0.001$ ) 或 IB ( $P < 0.001$ )。APL 和 IB 在统计上有相似的渗漏 ( $P = 0.355$ )。热疲劳后的数据更明显一些, 热循环后的标本渗漏显著高于未热循环的标本 ( $P < 0.022$ )。

对于未热循环标本, 酸蚀能提高 IB 的封闭能力 ( $P < 0.016$ )。CSE 和 APL 表现出统计上相似的渗漏在酸蚀和未酸蚀标本之间 (分别为  $P = 0.222$  和  $P = 0.056$ )。

对于热循环标本, 酸蚀显著提高了 3 种粘结剂的封闭能力 (APL,  $P < 0.016$ ; CSE,  $P < 0.008$ ; IB,  $P < 0.016$ )

### 黑点 FESEM

对于 APL, 图像显示网状和水草形银沉淀在 APL 粘结层 (图 3)。

对于 CSE, 酸蚀处理后 (图 4a 和 4b) 能形成严密的釉质封闭 (10 个酸蚀处理体中有 8 个渗透评分为 0)。图 4c 显示非酸蚀 / 非热循环的预备体, 在釉质-粘结界面有银离子渗漏, 该标本渗漏评 1 级。CSE 相关的银离子渗透的典型表现是在釉质粘结层有一局限细线。

对于 IB, 只有 1 个未热循环 / 酸蚀后的充填体没有出现银离子渗透 (图 5a 和 5b)。它同一颗的牙齿上 (图 5c 和 5d) 高度相关的非酸蚀充填体都表现为重度银离子渗透入粘结层, 以水草和网状形沉淀, 并持续沉淀在釉质粘结界面。图 5e 和 5f 显示为同一颗牙齿的两个热循环修复体, 图 5e 的预备体是酸蚀了的, 图 5f 的未酸蚀。更有甚者, 尽管釉质酸蚀后, 在图 5e 的界面和粘结层仍能看到银离子以水草和网状沉淀形式渗透。图 5f 显示釉质和粘结层有一分离的间隙, 可见浓密的银颗粒沉淀在粘结层底部。

表 2 本研究中微渗漏评分 (0~4)

	Adper Prompt L-Pop				Clearfil SE Bond				iBond																						
	未酸蚀		酸蚀		未酸蚀		酸蚀		未酸蚀		酸蚀																				
未热循环	2	2	3	2	3	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	3	3	2	3	3	2	2	0	2	1
热循环	2	4	4	2	4	2	3	2	2	2	2	2	2	1	2	1	0	1	0	0	3	4	3	3	4	2	2	2	2	2	



## 讨论

与各产品说明上所介绍的粘结剂（非酸蚀）直接充填相比，经过热循环后的标本，先用磷酸酸蚀的能显著减少3种粘结剂的微渗漏。因此接受备择假设。

对于 APL，未热循环的标本中酸蚀和非酸蚀相比，两者在统计学上有相似的银离子渗透，可能是因为 APL 有较低的 pH 值（ $\approx 1.0$ ）能够酸蚀釉质到一定的深度，在没有热疲劳的压力下可以阻止粘结剂接头处的渗漏。实际上有研究已报道 APL 有一类似磷酸的定义酸蚀模式。尽管其有定义酸蚀模式，在经过热和机械疲劳后，用 APL 粘结的充填体釉质边缘完整性仍显著降低。研究显示 APL 的疲劳极限是釉质粘结树脂疲劳极限的 54%，是相应的酸蚀-冲洗 1 瓶式粘结剂的疲劳极限的 58%。本研究的结果确证了 APL 不能抵抗热疲劳。当釉质被磷酸酸蚀后，APL 粘结的充填体在经过热循环后比未热循环的渗漏明显增加。收缩/膨胀循环和处于釉质-树

脂界面的树脂成分水解可能是导致所有组（除了 CSE 的酸蚀釉质组）中银离子渗透的原因。事实上，2 步的粘结剂，如 CSE，加上非亲水性粘结树脂能抵抗疲劳，形成持久的界面。

在 FESEM 观察下，APL 粘结层在酸蚀和非酸蚀界面都出现银离子沉淀。水草可能代表在粘结层内存留的自由水通道，而在粘结层内独立的银离子沉淀表示阻止水进入离子或亲水性区域。在全 1 瓶的自酸蚀粘结剂，如 APL 和 IB，存在较高离子单体，它可以吸收更多的水，反映在图像上就是银离子沉淀。因此，粘结层内存在银离子沉淀的表示那个区域吸收了水分，结果就会发生亲水老化。

对于 CSE，据报道无热循环时，当釉质被磷酸酸蚀后，CSE 的釉质粘结强度会提高 68%。其他一些研究描述 CSE 有一个非常轻微的非酸蚀模式。这些发现似乎与本研究的结果矛盾，本研究得出 CSE 的银离子渗透明显低于另两种自酸蚀粘结剂，尽管 APL 有定义酸蚀模式。这个明显的自相矛盾也许能通过分子 10-MDP 和羟磷灰石的化学亲和力解



图 3(a-c) 显示 Adper Prompt L-Pop 处理后的牙釉质-复合体界面的黑点 FESEM 图像。(a, b) 酸蚀，热循环标本。(c) 这个标本是非酸蚀或热循环的。注意图(a)是 1 级微渗漏。在酸蚀的(b)和非酸蚀的(c)标本的粘结层都观察到了水草形和网状银沉淀。原始放大倍数：(a)x80, (b)x5 000, (c)x5 000

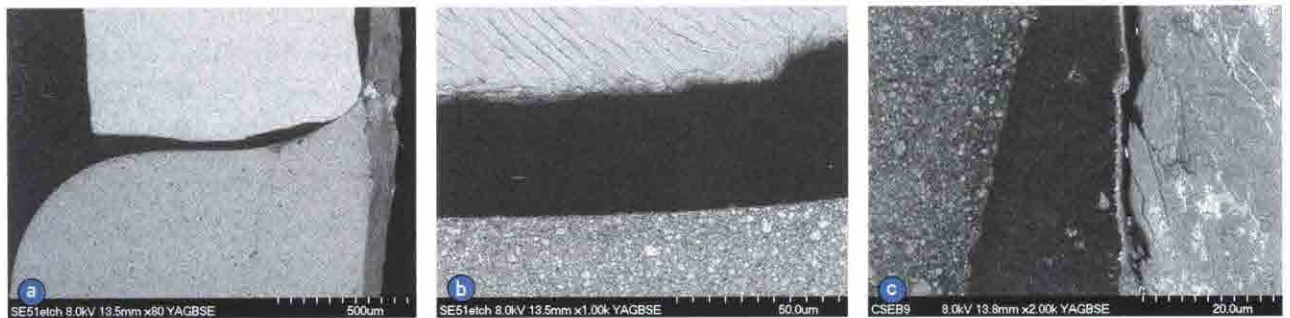


图 4(a-c) 显示 Clearfil SE Bond 处理后的牙釉质-复合体界面的黑点 FESEM 图像。(a, b) 酸蚀，热循环标本。沿界面观察没有银离子沉淀。(c) 这个标本是非酸蚀或热循环的。注意在釉质-粘结界面上有银离子渗透。CSE 处理后的标本无水草形沉淀。原始放大倍数：(a)x80, (b)x1 000, (c)x2 000



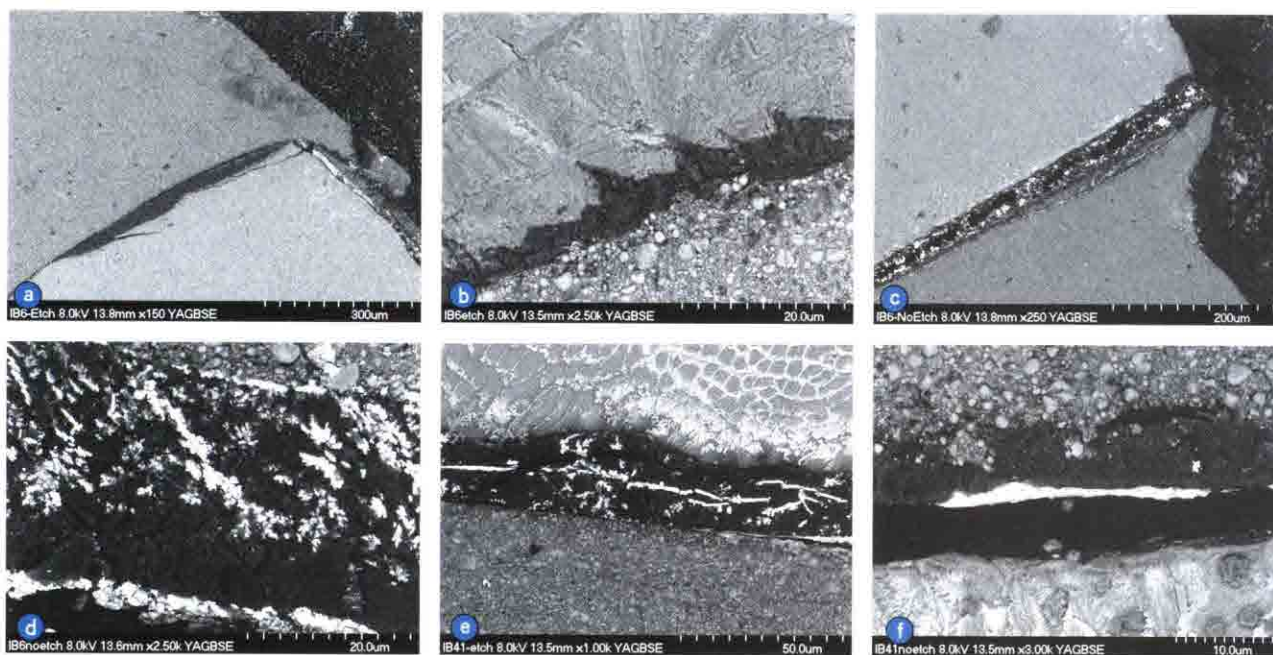


图5(a-f) 显示iBond处理后的牙釉质-复合体界面的黑点FESEM图像。(a, b) 酸蚀, 非热循环标本。这是惟一的iBond处理后0级渗漏标本。(c, d)与图3a和3b是同一颗牙齿, 但这个标本是非酸蚀的。注意在粘结层有浓密的银离子渗漏, 以水草形和网状形沉淀, 在牙釉质-粘结界面也可见连续的沉淀。(e, f)图5e的预备体是酸蚀了的, 图5f的未酸蚀, 两个都是经历了相同热循环的标本。尽管釉质酸蚀了, 图5e的界面和粘结层仍显出水草形和网状形银沉淀, 图5f显示釉质和粘结层有一分离的间隙, 可见浓密的银颗粒沉淀在粘结层底部。原始放大倍数: (a) $\times 150$ ; (b) $\times 2\,500$ ; (c) $\times 250$ ; (d) $\times 2\,500$ ; (e) $\times 1\,000$ ; (f) $\times 3\,000$

释。磷酸盐不仅能使羟磷灰石脱钙, 还能和羟磷灰石化学结合。这个化学结合也许可以解释在无热循环下, CSE 粘结的酸蚀和非酸蚀釉质具有相似的渗漏值。

在CSE上应用一层非亲水性树脂(SE Bond)可以阻挡所有全1瓶自酸蚀粘结剂的界面亲水老化问题。SE Bond的机械性能对稳定界面也起着重要的作用。这个可以解释在5类复合修复体中CSE的5年临床有效率。尽管有CSE 粘结剂稳定的临床证据, 但在那个5年临床研究中釉质没有酸蚀的仍有边缘变色出现。在本研究中, 当釉质酸蚀后, 通过热循环检验, 银离子渗透明显减少。

对于未热循环的标本, 用IB粘结剂, 酸蚀能带来更好的釉质封闭。离体实验中IB对釉质和牙本质的粘结作用力是不够的。据报道IB不能酸蚀釉质到釉质沾污层, 这就可以解释未酸蚀的充填体上观察到的银离子重度渗漏。最近一个有关IB的研究也描述后牙充填体1年即出现釉质渗漏。IB是一种无羟乙基甲基丙烯酸酯, 丙酮酸基质的全1瓶粘结剂。当丙酮酸作为助溶剂时, 相分离和粘结仓促就可能发生。像APL和IB这样的全1瓶自酸蚀粘结剂有一

个缺点是具有高吸水性, 这可以解释本实验中粘结界面上形成的水草。IB 可以出现相分离导致水滴持续深埋于粘结层, 形成毫微级渗漏的潜在通路。这些简化材料增高的渗透性可以干扰它们自身的聚合, 导致进一步的退变。据报道强风吹干会减少界面水滴的数量, 然而按照IB的厂家指导, 工作时应为轻风吹干。强风吹干的有效性还没有被离体预备体所证实。事实上, 强风吹干对本研究中的箱型预备体和平坦的釉质、牙本质表面并不同样有效。

在本研究中, 在没有预先酸蚀时, 热循环造成的疲劳压力能破坏3种材料的釉质粘结界面, 这和别人的结果是一致的。对于牙本质, 热疲劳不会引起银离子渗透, 因而牙本质粘结剂的酸蚀深度不会和牙釉质粘结剂一样起那么重要的作用。

## 结论

2步的自酸蚀粘结剂与全1步的自酸蚀粘结剂相比, 会形成更好的釉质边缘封闭。当修复体预接受热疲劳时, 用磷酸酸蚀能提高自酸蚀粘结剂的釉质边缘封闭能力。