文章编号:1000-5404(2013)23-2559-06

论著

不同全瓷材料对两种树脂粘接剂固化效率的影响

胡 娜,吴 丹,李苏伶,徐 凌,付 钢,王 璐 (400015 重庆,重庆医科大学附属口腔医院)

[摘要] **目的** 研究不同全瓷材料对树脂粘接剂固化效率的影响,为临床全瓷粘结提供一定的指导。**方法** 选用临床常用的5种全瓷材料(Cerec Blocs、IPS e. max Press、In-Ceram Alumina、IPS e. max ZirCAD、Incoris Alumina)分别制备成直径为6.00 mm,厚度为0.70 mm的核瓷瓷片,并在不同的核瓷表面上堆塑相应的饰面瓷,使全瓷试件最终厚度控制在1.20 mm,共计5个。二极管(LED)光固化灯作为固化光源,Variolink Ⅱ、Panavia™ F作为实验中的树脂粘接剂,根据光照过程中作为中介的全瓷材料分为Cerec Blocs组、IPS e. max Press组、In-Ceram Alumina组、IPS e. max ZirCAD组 、Incoris Alumina组及空白组。利用傅里叶红外光谱仪分别记录这两种树脂粘接剂固化前后的红外光谱图,并计算聚合转化率(DC)。应用SPSS 10.0统计软件对实验数据进行统计学分析。**结果** Variolink Ⅱ、Panavia™ F树脂粘接剂的聚合转化率在不同全瓷组之间均有显著性差异($P<0.05$),Cerec Blocs组的聚合转化率(37.30±1.44)最大,Incoris Alumina组(16.66±1.74)的最小,其他组从大到小依次为IPS e. max Press组(33.76±1.61)、In-Ceram Alumina组(26.44±1.29)、IPS e. max ZirCAD组(21.86±2.11),实验组的聚合转化率均低于空白组(42.46±1.32,$P<0.05$);同一实验组中两种树脂粘接剂之间的聚合转化率也存在显著性差异($P<0.05$),且Variolink Ⅱ高于Panavia™ F。**结论** 不同全瓷材料会影响树脂粘接剂Variolink Ⅱ、Panavia™ F的聚合转换率,Cerec Blocs、IPS e. max Press玻璃全瓷材料对树脂粘接剂的固化效率影响较小,而In-Ceram Alumina、Incoris Alumina、IPS e. max ZirCAD氧化铝或氧化锆全瓷材料对树脂粘接剂的固化效率影响较大。同一全瓷材料下Variolink Ⅱ的固化效率要高于Panavia™ F。

[关键词] 全瓷;树脂粘接剂;聚合转化率
[中图法分类号] R783.1;R783.2 [文献标志码] A

Effect of different ceramics on curing efficiency of 2 resin cements

Hu Na, Wu Dan, Li Suling, Xu Ling, Fu Gang, Wang Lu (Affiliated Hospital of Stomatology, Chongqing Medical University, Chongqing, 400015, China)

[**Abstract**] **Objective** To determine the effect of different all-ceramic materials on curing efficiency of resin cement in order to provide some references for clinical all-ceramic bonding. **Methods** Five different commonly used all-ceramic materials, Cerec Blocs, IPS e. max Press, In-Ceram Alumina, IPS e. max ZirCAD, and Incoris Alumina were prepared as core porcelain slices (6.00 mm in diameter, and 0.70 mm in thickness). The veneering ceramic was made in nuclear porcelain surface and the final thickness of all-ceramic specimen was 1.20 mm. Light-emitting diode (LED) curing light was used as light sources, and Variolink Ⅱ and Panavia™ F were as resin cements. According to the type of all-ceramic materials as an intermediary in the curing process, there were 6 groups in the study, that is, Cerec Blocs group, IPS e. max Press group, In-Ceram Alumina group, IPS e. max ZirCAD group, Incoris Alumina group and control group. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used to record IR spectra, then calculate the degree of conversion (DC) of polymerization before and after the curing of the resin cements. **Results** The DC values of Variolink Ⅱ and Panavia™ F resin cement showed significant difference among groups ($P<0.05$), and the maximum value was found in the Cerec Blocs Group, followed by IPS e. max Press group, In-Ceram Alumina group, the IPS e. max the ZirCAD group and Incoris Alumina group. The DC value in experiment groups was significantly lower than that in control group ($P<0.05$). The DC value of Variolink Ⅱ was significantly higher than that of Panavia™ F in the same group ($P<0.05$). **Conclusion** Different all-ceramic materials affect the curing efficiency of 2 resin

[通信作者] 吴 丹,E-mail:17818723@qq.com
[优先出版] http://www.cnki.net/kcms/detail/51.1095.R.20131022.1410.011.html(2013-10-22)

cements, Variolink Ⅱ and Panavia™ F. Glass-Ceramics, such as Cerec Blocs and IPS e. max Press has little effect on the curing efficiency of resin cement, but Al_2O_3-based ceramics (In-Ceram Alumina and Incoris Alumina) and ZrO_2-based ceramics (IPS e. max ZirCAD) have great impact on it. However, with the same ceramic material, the DC value of Variolink Ⅱ is higher than that of Panavia™ F.

[**Key words**] ceramic; resin cement; degree of conversion

Corresponding author: Wu Dan, E-mail: 17818723@qq.com

全瓷材料具有与天然牙相似的光学性能,半透性及层次感好,能最大程度地模拟天然牙的颜色、色泽及形态,且耐腐蚀,生物相容性极佳,是冠桥、陶瓷桩、贴面、嵌体的最理想修复材料。树脂粘接剂是全瓷修复最佳粘接剂,完全固化后不仅可以为修复体提供良好的固位力,使修复体获得更佳的美学效果,更重要的是能增强全瓷修复体/牙体组织的抗折强度,提高全瓷修复的成功率[1]。全瓷修复体作为树脂粘接剂光照过程的中介,树脂粘接剂的固化程度与光固化灯穿透修复体瓷层到达树脂表面的光线量紧密相关。全瓷材料晶相、玻璃相成分结构及其含量、制作加工工艺等不同,其物理机械性能及光学性能都会相应发生改变,可能会影响树脂粘接剂的固化粘结效果。然而,这些全瓷材料是否会对树脂粘接剂的粘结效果产生影响及如何影响目前少有研究报道。本研究将临床常见的5种全瓷材料(Cerec Blocs、IPS e. max Press、In-Ceram Alumina、IPS e. max ZirCAD、Incoris Alumina)作为固化中介物,检测常见的两种树脂粘接剂(Variolink Ⅱ、Panavia™ F)的聚合转化率(DC)[2],评估不同全瓷材料对树脂粘接剂固化粘结性能的影响,以期为临床上全瓷的粘结提供一定的指导。

1 材料与方法

1.1 主要材料

5种常见的全瓷材料(表1),树脂粘接剂:Variolink Ⅱ(Ivoclar Vivadent公司,列支敦士登)及Panavia™ F(Kuraray,日本),Vita VM9牙本质饰瓷、Vita VM7牙本质饰瓷(Vita公司,德国),IPS e. max ceram牙本质饰瓷(Ivoclar Vivadent公司,列支敦士登),GC硅橡胶(GC公司,日本),InFire HTC烧结炉(Sirona公司,德国),PRESS铸瓷炉(Densply公司,美国),PROGRAMAT P300烤瓷炉(Ivoclar Vivadent公司,列支敦士登),Vita INCERAMAT 3T烤瓷炉(Vita公司,德国),Cerec 3D/Inlab MC XL系统(Sirona公司,德国),发光二极管(LED)光固化灯(Ultra-Lite 1800E,发蓝光,光谱440~490 nm,输出功率为1 000 mW/cm^2),电子数显卡尺(精确度为0.01 mm,哈尔滨量具刃具集团有限责任公司),电子辐射计(Curing Light Meter-200),防水石英砂纸(枝江市长江源研磨工具有限公司),恒温干燥箱(600-S-Ⅱ,上海双旭电子有限公司),傅里叶红外光谱仪(Nicolet 5DXC FT-IR,重庆大学材料学院)。

表1 5种常见的全瓷材料的主要组成

全瓷材料	主要成分	厂家	批号
Cerec Blocs	SiO_2,Al_2O_3,K_2O,Na_2O,CaO	Sirona,德国	CE0124
IPS e. max Press	SiO_2,Al_2O_3,La_2O_3,MgO,ZnO,K_2O,Li_2O,P_2O_5	Ivoclar Vivadent,列支敦士登	N40837
In-Ceram Alumina	Al_2O_3,La_2O_3,SiO_2,CaO,其他氧化物	Vita, 德国	B37824
Incoris Alumina	Al_2O_3	Sirona,德国	A18227
IPS e. max ZirCAD	ZrO_2,Y_2O3,SiO_2,Al_2O_3	Ivoclar Vivadent,列支敦士登	124300R

1.2 方法

1.2.1 全瓷试件的制备 IPS e. max Press全瓷按照易美铸瓷系统操作使用手册的要求进行蜡型包埋、加热、铸造。完成后铸圈并在室温下自然冷却,在400 kPa压力下用100 μm的氧化铝颗粒喷砂去除包埋材料,超声去除残存的包埋材料,洗净再用IPS e. max Ceram A2/T1饰瓷按照操作手册在其表面堆筑饰面瓷。In-Ceram Alumina全瓷按照操作手册的要求,采用玻璃渗透陶瓷技术,首先AL1(A2)玻璃料用蒸馏水调成糊状涂于铝瓷核表面,置于铂箔上1 100 ℃渗透4 h,喷砂去净残余玻璃后,在1 000 ℃下进行玻璃控制烧结5 min,进一步喷砂去除残余玻璃,超声洗净后用Vita VM7 2M2饰瓷按照操作手册在其表面堆筑饰面瓷。而IPS e. max ZirCAD、Cerec Blocs和Incoris Alumina全瓷主要按照Cerec 3D/Inlab MC XL系统操作手册,采用计算机辅助设计/计算机辅助制作(CAD/CAM)技术,先进行蜡型扫描,再采用Inlab MC XL切削单元加工分别对IPS e. max ZirCAD(MO0)、Cerec Blocs(S2-T)和Incoris Alumina(40/19)瓷块进行切削,然后根据Vita 16色比色板系统中的A2色对IPS e. max ZirCAD、Incoris Alumina分别进行染色,置于1 550 ℃下煅烧7 h,冷却,超声洗净,Incoris Alumina用饰瓷Vita VM7 2M2,IPS e. max ZirCAD、Cerec Blocs用饰瓷Vita VM9 2M2按照操作手册分别在其表面堆筑饰面瓷。

最后所有试件在流水下从粗到细用防水石英砂纸磨平表面,最终形成核瓷厚度为(0.70±0.05)mm,饰瓷厚度为(0.50±0.05)mm,直径为6 mm的圆片,超声再次清洗,吹干,置于洁净玻璃皿中备用。全瓷试件均由同一个口腔修复工艺技师严格按照操作说明书制作,通过X线检查要求无气泡、缺损等缺陷,表面光滑。

1.2.2 树脂粘接剂的固化 制作一个1 mm厚中空金属板,中空孔径为6 mm,作为树脂粘接剂固化的模具。在金属板孔壁周围及圆形金属板表面涂一薄层液状石蜡并吹干,将模具放在载玻片上,树脂粘接剂Variolink Ⅱ、Panavia™ F按照各自操作使用说明书分别取等量双组分用塑料刀均匀进行调拌,调拌

时动作不能太用力以免带入气泡影响树脂粘接剂的性能，调匀后充填于孔中，充填时振荡加入，同时树脂粘接剂稍有少量溢出，然后在其上面放一层聚酯膜（厚度为 25 μm），并注意排出气泡。分别将 5 种不同全瓷圆片及 0.13 mm 显微镜盖玻片放置在聚酯膜上并完全对准中央孔，再用 100 g 砝码静加压 10 s，以平整光照界面，同时保证树脂试件的密实性一致。根据光照过程中作为中介的材料分为 Cerec Blocs 组、IPS e. max Press 组、In-Ceram Alumina 组、IPS e. max ZirCAD 组 、Incoris Alumina 组及空白组。使用 LED 光固化灯光照 20 s，光照时光导头紧密接近瓷片（或玻璃片），并与金属板平面垂直。每次光照之前均使用电子辐射计测量和校对光固化灯的光照强度[（1 000 ± 20）mW/cm^2]。整个操作过程按照 ISO 4049 标准[3]，即在室温为 23 ℃，空气湿度为 30% 下进行。最后将固化后的 Variolink Ⅱ、Panavia™ F 树脂粘结剂圆片放置在干燥、黑暗的 37 ℃恒温干燥箱暗室中。图 1 为固化过程示意图。

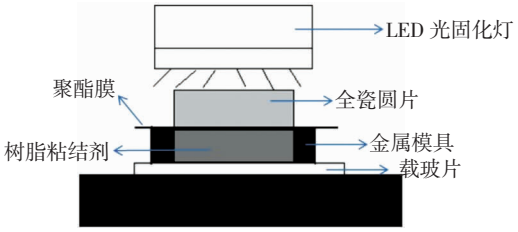


图 1　树脂粘接剂固化过程示意图

1.2.3　聚合转化率的检测

1.2.3.1　FT-IR 光谱仪的参数设置　使用 Nicolet 5DXC FT-IR 光谱仪记录光照前后 Variolink Ⅱ、Panavia™ F 树脂粘接剂的红外光谱，仪器设置：最小分辨率为 4.016/cm，样本效益为 1.0，扫描速率为 1.582 5，扫描次数 10，环境温度（22 ± 1）℃，相对湿度（55 ± 3）%。

1.2.3.2　固化前树脂粘接剂样品的红外光谱采集　采用薄膜法，分别取少许等量的 Variolink Ⅱ的基质和催化剂，Panavia™ F 的 A、B 膏用塑料刀混匀后涂在溴化钾盐片表面上，用薄膜制样器压制呈薄膜状，厚度约 10 μm，且均匀一致，并及时置于红外光谱仪中记录红外光谱，实验重复 5 次。

1.2.3.3　固化后树脂样品的红外光谱采集　采用压片法，24 h 后取出树脂试件，用 1 kg 的砝码在空白纸上将树脂试件压脆，取 1 mg 树脂粉末与 150 mg 溴化钾粉混合均匀，放在研钵中研磨 5 min 磨成细粉末状，再将混合后的粉末放置于压片模具内，铺平，使用压片机对混合物施压，持续十几秒，制成透明平整的锭片，并及时置于红外光谱仪中记录红外光谱，实验重复 5 次。

1.2.3.4　红外光谱图的分析　红外光谱图的横坐标表示吸收峰的位置，一般以波（400 ~ 4 000）/cm 标示，纵坐标表示红外吸收峰的强度，通常用透过率（%）或吸光度（A）标示，吸光度与透过率互为倒数，树脂粘接剂的聚合转化率通过红外光谱图中波与吸光度的曲线关系衡量。芳香族 C…C 的吸收峰位置为 1 608/cm，脂肪族 C = C 的吸收峰位置为 1 638/cm，先对红外光谱进行自动基线校正，在红外光谱图上分别读出这两个波的吸光度值，然后根据以下公式计算聚合转化率：

$$DC = \left\{1 - \frac{\left[A(C=C)_{1\,638}/A(C=C)_{1\,608}\right]_{固化后}}{\left[A(C=C)_{1\,638}/A(C=C)_{1\,608}\right]_{固化前}}\right\} \times 100\%$$

1.3　统计学分析

采用 SPSS 10.0 统计软件，先对数据进行正态性检验和方差齐性检验，所有数据相互独立且服从正态分布，方差齐等。分析 5 种不同全瓷下同一种树脂粘接剂的聚合转化率时，对这 6 个组进行单因素方差分析及两两比较的 SNK-q 检验；比较同一种全瓷材料下 Variolink Ⅱ、Panavia™ F 这两种树脂粘接剂的聚合转化率采用两独立样本的 t 检验。

2　结果

2.1　红外光谱图

图 2、3 分别表示 5 种不同全瓷下 Variolink Ⅱ、Panavia™ F 树脂粘接剂的红外光谱图，以波 1 638/cm 处的 C = C 参照峰为基准，红外光谱图从上到下依次是聚合前、Incoris Alumina 组、IPS e. max ZirCAD 组、In-Ceram Alumina 组、IPS e. max Press 组、Cerec Blocs 组、空白组。同一种树脂粘接剂在波 1608/cm 处的 C…C 吸光度参照峰的强度基本保持相同时，波 1 638/cm 处的 C = C 吸光度参照峰聚合前最高，空白组最低，余下 5 组从高到低依次为 Incoris Alumina 组、IPS e. max ZirCAD 组、In-Ceram Alumina 组、IPS e. max Press 组、Cerec Blocs 组。在 1 638/cm 处 C = C 吸收峰强度固化后明显小于固化前，因为固化过程中树脂单体发生了聚合反应，1 638/cm 处 C = C 断裂变为 1 608/cm 处的 C…C，C = C 被消耗，数量减少。因此，同一树脂粘接剂在 1 638/cm 处 C = C 吸收峰强度越小，聚合转化率越高。本实验条件下的聚合转化率依次为空白组 > Cerec Blocs 组 > IPS e. max Press 组 > In-Ceram Alumina 组 > IPS e. max ZirCAD 组 > Incoris Alumina 组。

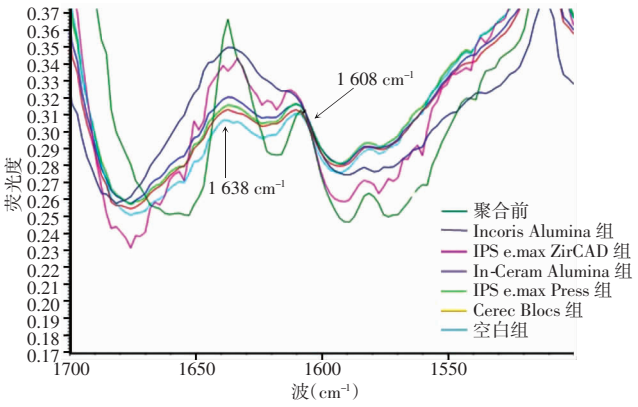


图 2　Variolink Ⅱ的红外光谱图

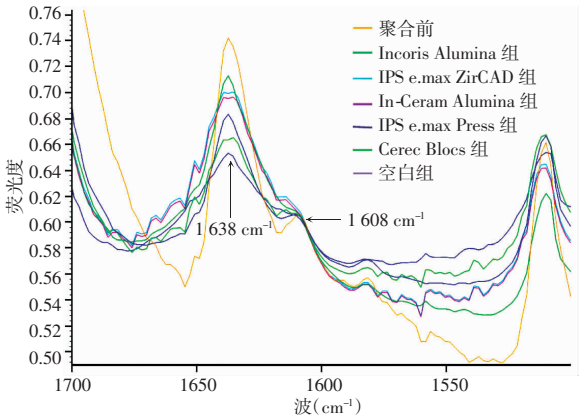


图 3　Pavania™ F 的红外光谱图

2.2 5种不同全瓷下2种树脂粘接剂聚合转化率分析

2.2.1 Variolink Ⅱ 5种不同全瓷下Variolink Ⅱ树脂粘接剂的聚合转化率见表2。Variolink Ⅱ树脂粘接剂的聚合转化率在不同组之间均有显著性差异($P<0.05$)。实验组都低于空白组($P<0.05$),实验组中Cerec Blocs组的聚合转化率值最大,Incoris Alumina组最小,余下3组从大到小依次为IPS e. max Press组、In-Ceram Alumina组、IPS e. max ZirCAD组($P<0.05$)。

表2 5种全瓷下Variolink Ⅱ、Panavia™ F树脂粘接剂的聚合转化率比较[$n=5$,$(\bar{x}\pm s)\%$]

分组	Variolink Ⅱ	Panavia™ F
Cerec Blocs组	37.30 ± 1.44^{abcde}	32.64 ± 1.10^{abcdef}
IPS e. max Press组	33.76 ± 1.61^{abcd}	28.54 ± 1.63^{abcdf}
In-Ceram Alumina组	26.44 ± 1.29^{abc}	22.48 ± 1.56^{abcf}
IPS e. max ZirCAD组	21.86 ± 2.11^{ab}	17.32 ± 1.81^{abf}
Incoris Alumina组	16.66 ± 1.74^{a}	13.10 ± 1.86^{af}
空白组	42.46 ± 1.32	37.30 ± 0.98^{f}

a:$P<0.05$,与对应空白组比较;b:$P<0.05$,与对应Incoris Alumina组比较;c:$P<0.05$,与对应IPS e. max ZirCAD组比较;d:$P<0.05$,与对应In-Ceram Alumina组比较;e:$P<0.05$,与对应IPS e. max Press组比较;f:$P<0.05$,与同组Variolink Ⅱ组比较

2.2.2 Panavia™ F 5种不同全瓷下Panavia™ F树脂粘接剂的聚合转化率见表2。Panavia™ F树脂粘接剂的聚合转化率在不同组之间均有显著性差异($P<0.05$)。实验组都低于空白组($P<0.05$),实验组中Cerec Blocs组的聚合转化率值最大,Incoris Alumina最小,其他组从大到小依次为IPS e. max Press组、In-Ceram Alumina组、IPS e. max ZirCAD组($P<0.05$)。

2.2.3 同一种全瓷下Variolink Ⅱ、Panavia™ F树脂粘接剂的聚合转化率比较 同一种全瓷下Variolink Ⅱ与Panavia™ F树脂粘接剂的聚合转化率见表2。Variolink Ⅱ的聚合转换率高于Panavia™ F,差异有统计学意义($P<0.05$)。

3 讨论

随着全瓷材料加工工艺的改进及各种新的全瓷辅助材料的出现,全瓷材料种类越来越多。全瓷修复体不仅避免了烤瓷熔附金属全冠过敏、不美观[4]等问题,而且抗压强度、边缘适合性等大大提高,在临床上应用甚广。目前最常用的全瓷材料主要包括玻璃陶瓷、玻璃渗透氧化铝类陶瓷、致密烧结氧化铝全瓷、氧化锆全瓷[5]。临床研究表明树脂粘接剂是全瓷修复体的最佳粘接剂,当树脂粘接剂充分固化后不仅能使全瓷修复体获得良好的固位力,更重要的是能将外力从全瓷修复体有效地转移到修复体-粘接剂-牙体组织3种材料组成的紧密的复合结构,增强了全瓷修复体强度及基牙的抗折性,一定程度上弥补了全瓷脆性这个特点[6]。相反,固化不完全不仅会导致修复体固位差易脱落及崩瓷,颜色不稳定影响美观,而且残留单体会刺激牙髓引发牙髓疾病,修复体边缘不密合可导致基牙继发龋及菌斑堆积出现牙周病[7]。因此,树脂粘接剂充分的聚合反应是牙体组织与全瓷之间获得强大持久粘结强度,提高全瓷修复成功率的重要保证[8]。Vrochari等[9]认为树脂粘接剂在由软变硬的聚合反应过程中必然伴随分子内部结构的变化,表现为碳碳双键打开,交联变成碳碳单键。分子内部不同的基团具有不同的红外光吸收频率,且分子数目越多,其特征谱带的吸收强度越强[10]。国内外学者普遍认为通过红外吸收光谱检测并定量分析树脂固化后C=C键被消耗的百分比即聚合转化率,能够更直接、更准确地衡量树脂的固化程度[11-13]。因此,本实验选取临床上常见的5种不同全瓷材料(Cerec Blocs、IPS e. max Press、In-Ceram Alumina、IPS e. max ZirCAD、Incoris Alumina),通过这些材料分别对2种树脂粘接剂(Variolink Ⅱ、Panavia™ F)进行光照,检测树脂的聚合转化率,揭示不同全瓷材料是否可能对树脂粘接剂的固化粘结产生影响。

3.1 不同全瓷材料对树脂粘接剂固化效率的影响

Dozic等[14]认为当LED灯发出的蓝光照射在全瓷修复体的表面时,部分光线会在修复体表面发生反射和散射,另一部分则在修复体内部发生吸收和折射,由此可见光线通过全瓷修复体到达树脂粘接剂表面时都会发生不同程度的强度衰减,树脂粘接剂的聚合反应程度主要依赖于光传导后穿透瓷层到达树脂的能力。透明度是全瓷材料重要的光学性能之一,它跟入射光强度与总反射光强度之差成反比,与穿透材料的光强度成正比,因此全瓷材料的透明度很大程度上决定了光线穿透全瓷修复体的能力[15]。晶相作为全瓷材料重要的组成相之一,其化学特性、含量、排列结构及粒径大小不同,陶瓷的光学性能也会不同[16]。LED灯蓝光照射在不同晶相结构的界相间会产生散射,晶相颗粒的大小越接近可见光波长,对光的散射作用就越大;而晶相数量越少,晶相与玻璃相折射率差异越小,光在表面发生散射就越少;晶粒结构的排列也会影响光线透过的多少,因为规则的晶粒排列结构为光线提供了定向的光通路,减少晶界对光的折射,因此,单位体积内晶界数量越多,晶粒配置越杂乱无序,入射光透过晶界引起光的连续反射、折射越多,光线能透过的数量就大大减少[17]。另外全瓷材料的加工工艺也会影响光在修复体表面散射、折射的程度,主要是粉液比,上釉及反复烧结次数,烧结温度及时间等[18-19]。

本实验中Cerec Blocs、IPS e. max Press的微晶体相折射指数与玻璃(折射率为1.51)接近,且玻璃相含

量较高,透过修复体时发生反射、折射和散射的光线相对较少,不同的是前者的基质是较软的长石质,瓷块单色透明度高,且通过CAD/CAM切削制作形成,减少了温度对透明度的影响,后者主要通过基质热压铸形成,在压铸过程中较高温度变化会使透明度降低,光线能透过修复体的数量较前者减少。In-Ceram Alumina与Incoris Alumina的主要晶相为氧化铝颗粒,前者的氧化铝颗粒含量为70%~80%,粒径约2 μm,折射率为1.76,Incoris Alumina内含氧化铝颗粒纯度高达约99%,粒径为2~4 μm,折射率偏高,相对In-Ceram Alumina而言,其内部的玻璃相含量很少,因而能透射的光线就更少;IPS e. max ZirCAD的折射率为2.20,氧化锆颗粒粒径约为10 μm,且折射系数与玻璃基质差异大[20],折射也较大,但是相对Incoris Alumina,其内部含有部分玻璃相,一定程度上有利于光线透射过全瓷修复体。因此光线透射过这些材料能力依次为Cerec Blocs > IPS e. max Press >In-Ceram Alumina > IPS e. max ZirCAD > Incoris Alumina。

全瓷下树脂粘接剂的固化程度与透过全瓷材料到达粘接剂的光线数量和强度紧密相关。树脂固化的实质是自由基聚合反应,首先链引发阶段形成活性中心即自由基,进一步引发单体,同时分子内部碳碳双键断裂成单键。该阶段在整个聚合反应过程中起关键性作用,因其反应程度直接影响下一阶段大分子自由基形成及结合,从而最终决定能否形成稳定的聚合物。然而,该阶段反应活化能要求较高,必须有足够的能量才能进行[21],且在较低的光照强度下双固化树脂粘接剂的化学反应成分很难进一步被激活发生聚合反应[22],因此,当通过散射较大或透明度较低的Incoris Alumina时,穿过瓷层时大部分光线会发生反射、散射、折射和吸收,到达树脂粘接剂的光能量就大大减弱,虽然这两种粘接剂是双固化,但光能量减弱后光引发剂不能转变为激发态,阻碍链引发阶段自由基及活性单体的形成,从而干扰了整个聚合反应过程,碳碳双键转换率降低;而当Cerec Blocs作为光照过程中的中介物时,仅有部分光线被散射、反射和折射,大部分光线能够透射过全瓷修复体到达树脂粘接剂,聚合反应链的引发、增长、终止3个阶段都能够顺利进行,树脂的碳碳双键较大程度地转变为碳碳单键,聚合转化率相对就较高。

3.2 同一种全瓷材料下树脂粘接剂种类不同,其聚合转化率也不同

同一种全瓷材料下树脂粘接剂的聚合转化率也与其本身的组成成分紧密相关。树脂粘接剂同其他复合树脂一样,主要由树脂基质、无机填料和光引发体系组成[23]。其中基质是树脂的重要组成部分,呈连续相分布,对聚合转化率影响最大[24-25]。目前树脂基质主要是双酚A甲基丙烯酸缩水甘油酯(Bis-GMA)及其衍生物、二甲基丙烯酸聚氨酯(UDMA)及其衍生物、二甲基丙烯酸三甘醇酯(TEGDMA)及其衍生物等,其中Bis-GMA分子质量较大,内部的两个甲基丙烯酰氧基官能团具有较高的反应活性,在引发体系激活后,能快速形成聚合物高交联的三维网络结构,使树脂的机械强度明显提高[26],但其粘度也较高,因此,Fong[27]在Bis-GMA中加入适量的粘度较低且链柔性较好的UDMA和TEGDMA,树脂粘度适中,同时又加大交联聚合作用,增加了甲基丙烯酸酯的双键转化数量,提高了聚合转化率。而树脂填料含量及大小也会影响树脂的聚合转化率,填料越多,其聚合转化率也越高,且混合型(约大小1 μm)较超微型(大小约0.04 μm)的树脂反射较强,散射较小,因而光照强度受影响较小[28]。Colorado等[29]研究发现,瓷嵌体使用高填料的树脂粘接剂能显著地能增强粘接强度,减少牙本质与粘接剂接触面的微渗漏,并且混合填料型比微填料型的粘接剂粘固效果好。本实验中的Variolink Ⅱ基质主要为BisGMA/UDMA/TEGDMA,无机填料微粒大小为0.04~3.0 μm,为混合型树脂,填料大小约为0.7 μm,所占比例约77%,其中的二氧化硅填料与树脂基质的折射率接近,结合力较好,而Panavia™ F的基质主要为BPEDMA/MDP/DMA,机填料比例相对较小,约为72%,因此,Variolink Ⅱ聚合转化率相对较高,较少的单体存留在粘接剂里,可以减少对牙髓及牙龈组织的刺激,且较高的聚合反应后树脂不容易被唾液磨蚀或者冲掉,粘结固位效果相对更佳。Jung等[30]也通过实验证实不同树脂粘接剂聚合转化率越高,其物理化学性能相对更好。因此,在临床上粘接全瓷修复体时应重视树脂粘接剂的聚合转化率,使其完全固化,达到最佳粘结效果。

综上所述,不同全瓷材料会对树脂粘接剂的聚合转化率产生不同的影响。本实验结果提示我们在临床上进行全瓷粘结时,对于不透明的氧化铝或氧化锆全瓷修复体应增大光照强度和延长光照时间,使树脂粘接剂得到充分固化,从而减少游离单体对牙周组织的刺激,提高树脂粘接剂的粘结性能。本实验是在体外模拟进行,在临床上树脂粘接剂的固化粘结效果可能会受到操作、唾液、血液、光源等多方面的影响,还需进一步探索。

参考文献：

[1] Kitayama S, Nikaido T, Takahashi R, *et al*. Effect of primer treatment on bonding of resin cements to zirconia ceramic[J]. Dent Mater, 2010, 26(5): 426-432.

[2] Awliya W Y. The influence of temperature on the efficacy of polymerization of composite resin[J]. J Contemp Dent Pract, 2007, 8(6): 9-16.

[3] International Organization for Standardization. ISO 4049: 2000. Dentistry--polymer-based filling, restorative and luting materials[S]. 3rd ed. Geneva: International Organization for Standardization, 2000.

[4] Pang I C, Gilbert J L, Chai J, *et al*. Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium-copper alloy[J]. J Prosthet Dent, 1995, 73(1): 17-25.

[5] 谭建国，周永胜. 牙科陶瓷材料[J]. 中国实用口腔科杂志，2009，7(2)：395-397.

[6] el-Mowafy O M, Rubo M H, el-Badrawy W A. Hardening of new resin cements cured through a ceramic inlay[J]. Oper Dent, 2007, 24(1): 38-44.

[7] Clelland N L, Ramirez A, Katsube N, *et al*. Influence of bond quality on failure load of leucite- and lithia disilicate-based ceramics[J]. J Prosthet Dent, 2007, 97(1): 18-24.

[8] Weerasinghe D S, Nikaido T, Wettasinghe K A, *et al*. Micro-shear bond strength and morphological analysis of a self-etching primer adhesive system to fluorosed enamel[J]. J Dent, 2005, 33(5): 419-426.

[9] Vrochari A D, Eliades G, Hellwig E, *et al*. Curing efficiency of four self-etching, self-adhesive resin cements[J]. Dent Mater, 2009, 25(9): 1104-1108.

[10] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱仪[M]. 北京：化学工业出版社，2005：32-84.

[11] Noronha-Filho J D, Brandao N L, Poskus L T, *et al*. A critical analysis of the degree of conversion of resin-based luting cements[J]. J Appl Oral Sci, 2010, 18(5): 442-446.

[12] Kumbuloglu O, Lassila L V, User A, *et al*. A study of the physical and chemical properties of four resin composite luting cements[J]. Int J Prosthodont, 2004, 17(3): 357-363.

[13] Calheiros F C, Daronch M, Rueggeberg F A, *et al*. Influence of irradiant energy on degree of conversion, polymerization rate and shrinkage stress in an experimental resin composite system[J]. Dent Mater, 2008, 24(9): 1164-1168.

[14] Dozic A, Kleverlaan C J, Meegdes M, *et al*. The influence of porcelain layer thickness on the final shade of ceramic restorations[J]. J Prosthet Dent, 2003, 90(6): 563-570.

[15] Goncalves L, Filho J D, Guimaraes J G, *et al*. Solubility, salivary sorption and degree of conversion of dimethacrylate-based polymeric matrixes[J]. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2008, 85(2): 320-325.

[16] Brodbelt R H, O'Brien W J, Fan P L. Translucency of dental porcelains[J]. J Dent Res, 1980, 59(1): 70-75.

[17] 陈治清. 口腔材料学[M]. 北京：人民卫生出版社，2004：91-100.

[18] 孟玉坤，巢永烈，廖运茂. GI-Ⅱ型渗透陶瓷全瓷底层材料透射率的测定[J]. 华西口腔医学杂志，2002，20(5)：367-369.

[19] Heffernan M J, Aquilino S A, Diaz-Arnold A M, *et al*. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part I: Core materials[J]. J Prosthet Dent, 2002, 88(1): 4-9.

[20] Heffernan M J, Aquilino S A, Diaz-Arnold A M, *et al*. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part Ⅱ: Core and veneer materials[J]. J Prosthet Dent, 2002, 88(1): 10-15.

[21] Acquaviva P A, Cerutti F, Adami G, *et al*. Degree of conversion of three composite materials employed in the adhesive cementation of indirect restorations: a micro-Raman analysis[J]. J Dent, 2009, 37(8): 610-615.

[22] Meng X, Yoshida K, Atsuta M. Influence of ceramic thickness on mechanical properties and polymer structure of dual-cured resin luting agents[J]. Dent Mater, 2008, 24(5): 594-599.

[23] Arrais C A, Rueggeberg F A, Waller J L, *et al*. Effect of curing mode on the polymerization characteristics of dual-cured resin cement systems[J]. J Dent, 2008, 36(6): 418-426.

[24] Price R B, Whalen J M, Price T B, *et al*. The effect of specimen temperature on the polymerization of a resin-composite[J]. Dent Mater, 2011, 27(10): 983-989.

[25] Komori P C, de-Paula A B, Martin A A, *et al*. Effect of light energy density on conversion degree and hardness of dual-cured resin cement[J]. Oper Dent, 2010, 35(1): 120-124.

[26] Nie J, Bowman C N. Synthesis and photopolymerization of N, N'-dimethyl, -N, N'-di(methacryloxy ethyl)-1, 6-hexanediamine as a polymerizable amine coinitiator for dental restorations[J]. Biomaterials, 2002, 23(4): 1221-1226.

[27] Fong H. Electrospun nylon 6 nanofiber reinforced BIS-GMA/TEGDMA dental restorative composite resins[J]. Polymer, 2004, 45(7): 2427-2432.

[28] Zandinejad A A, Atai M, Pahlevan A. The effect of ceramic and porous fillers on the mechanical properties of experimental dental composites[J]. Dent Mater, 2006, 22(4): 382-387.

[29] Colorado H A, Hiel C, Hahn H T. Chemically bonded phosphate ceramics composites reinforced with graphite nanoplatelets[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011, 42(4): 376-384.

[30] Jung H, Friedl K H, Hiller K A, *et al*. Curing efficiency of different polymerization methods through ceramic restorations[J]. Clin Oral Investig, 2001, 5(3): 156-161.

（收稿：2013-05-16；修回：2013-07-22）

（编辑　邓强庭）