

doi: 10.13241/j.cnki.pmb.2018.21.013

## 三种树脂粘接剂对纯氧化铝粘接强度的影响

王柳力 郭欣 魏天骄 廖国婷 冯剑桥<sup>△</sup>

(哈尔滨医科大学附属口腔医院口腔修复科 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要 目的:**测定试件经过喷砂、硅溶胶热处理及与硅烷偶联剂结合的表面处理后,三种树脂粘接剂与纯氧化铝贴面的剪切强度。**方法:**选取高纯度的 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纯氧化铝试件30个,将其随机分为A(可乐丽菲露 SACTM 复合树脂粘接剂)、B(Vorilink N 树脂粘接剂)、C(RelyXTM Unicem 树脂粘接剂)三组,每组10个。与试件粘接,在恒温水浴37℃的环境下静置24 h后测试其剪切粘接强度。扫描电子显微镜下观察各试件粘接界面的破坏形式。**结果:**Vorilink N 粘接强度为 $(18.37 \pm 2.11)$ 、RelyXTM Unicem 粘接强度为 $(9.98 \pm 1.22)$ ,SACTM 树脂粘接材料粘接强度最好,为 $(25.91 \pm 2.97)$ ,显著高于 Vorilink N 树脂粘接剂和 RelyXTM Unicem 树脂粘接剂,差异具有统计学意义( $P < 0.05$ )。A组全部为混合破坏,B组出现了粘接剂的内部破坏,C组既有混合破坏也有界面破坏和粘接剂的内部破坏。扫描电镜图显示 A、B 两组的粘接断面上有很多树脂残留,C组表面相对光滑树脂残留很少。**结论:**不同树脂粘接剂对纯氧化铝试件的粘接强度有影响,SACTM 粘接剂的粘接效果最好。

**关键词:**纯氧化铝;树脂粘接剂;硅烷偶联剂;剪切强度

中图分类号:R318.08;R783 文献标识码:A 文章编号:1673-6273(2018)21-4065-04

## Effect of Three Kinds of Resin Adhesive on the Adhesive Strength of Pure Alumina

WANG Liu-li, GUO Xin, WEI Tian-jiao, LIAO Guo-ting, FENG Jian-qiao<sup>△</sup>

(The Affiliated Stomatological Hospital of Harbin Medical University, Harbin, Heilongjiang, 150001, China)

**ABSTRACT Objective:** The shear strength of three resin adhesives and pure alumina veneers was determined by sandblasting, silica hydrothermal heat treatment and silane coupling agent. After the surface treatment, the shear strength of three kinds of resin adhesives and pure alumina was determined. **Methods:** Thirty cases of the high purity  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  pure alumina specimens were randomly divided into three groups: group A (SACTM resin adhesive), group B (Vorilink N resin adhesive), group C (RelyXTM Unicem adhesive), with 10 cases in each group. After bonding with the specimen, the shear adhesive strength was tested after incubation at 37 °C for 24 hours. The failure modes of the bonding interface of each specimen were observed under scanning electron microscope. **Results:** The bonding strength of SAC resin adhesive was  $(25.91 \pm 2.97)$ , which was the highest in the three kinds of resin adhesives ( $P < 0.05$ ) and was higher than that of Vorilink N  $(18.37 \pm 2.11)$  and RelyXTM Unicem was  $(9.98 \pm 1.22)$  ( $P < 0.05$ ). Group A was mixed for all, Group B had internal damage to the adhesive. Group C had both damage and interface damage and internal damage of the adhesive. Scanning electron microscopy showed that there were many resin residues in the adhesive cross section of group A and B, the residual resin on group C was few. **Conclusion:** Different resin adhesives had an effect on the bonding strength of pure alumina specimens. The SACTM adhesive had the best bonding effect.

**Key words:** Pure alumina; Resin adhesive; A silane coupling agent; Shear strength

**Chinese Library Classification(CLC):** R318.08; R783 **Document code:** A

**Article ID:** 1673-6273(2018)21-4065-04

### 前言

近年来,全瓷修复体因其优良的外观和稳定的化学性质已经得到了广大患者和口腔科医生的高度认可。前牙美学贴面修复以能保留较多自身的组织,从而满足患者少磨牙,甚至不磨牙的要求,操作简单,易操作等特点被广泛开展,新开发的与树脂结合的氧化铝贴面与树脂贴面相比较,氧化铝有较高的自洁作用,且自身硬度高,耐磨损,耐断裂,耐化学腐蚀,高韧性,生物相容性好<sup>[1]</sup>。此外,其与不同的树脂结合不仅提高了优

良的美学性能,而且有效提高了边缘封闭效果。

相对于铸瓷、传统长石质全瓷材料而言,氧化铝陶瓷的成本相对较低,操作相对简单,透光性好,具有较强的应用价值,现已被应用于多个领域。氧化铝陶瓷在国外作为新型口腔材料首先应用于正畸托槽的使用中,其良好的生物相容性已经得到了证实<sup>[2]</sup>。张聪、程雪<sup>[3,4]</sup>等人选用不同表面处理方法对与氧化铝表面结合强度的影响进行了分析,证明了氧化铝表面粘接的可行性,为其在临床应用中提供了一定的理论依据。但与氧化铝相比氧化铝自身结构的特殊性,如何提高氧化铝与粘接剂之间

作者简介:王柳力(1989-),硕士研究生,E-mail:714998496@qq.com

<sup>△</sup> 通讯作者:冯剑桥(1965-),硕士生导师,教授,E-mail:cambridgefeng@hotmail.com

(收稿日期:2018-03-30 接受日期:2018-04-25)

的粘接强度成为修复体是否成功的关键因素之一。本研究采用三种联合表面处理方法之后将氧化铝与不同树脂粘接剂粘接在一起,测定其剪切强度,旨在为临床选择合适的粘接剂提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

纯氧化铝陶瓷薄片 30 个(哈尔滨工业大学材料学院制作,规格直径 14.5 mm,厚度 0.8 mm);30 %碱性 SiO<sub>2</sub> 水溶胶(青岛恒盛达化工有限公司);硅烷偶联剂 (Grimberg Dentales S.A);110 μm 三氧化二铝喷砂颗粒;200、400、600 碳化硅防水砂纸(宏鑫模具有限公司,中国);SACTM 复合树脂粘接剂(可乐丽公司,日本);Vorilink N(义获嘉伟瓦登特公司);RelyXTM Unicem (3M,ESPE AG, Germany);蒸馏水(自制);无水乙醇。

### 1.2 实验设备

万能材料试验机(Instron 公司,美国);双笔式喷砂机(日本松风公司);恒温水浴箱(GD-100,杭州,仪华有限公司);超声清洗仪;LED 光固化灯(中国,3H Fit Lights);扫描电子显微镜(日本岛津);自动精细离子溅射仪。

### 1.3 试件表面处理

30 个氧化铝薄片依次用 200、400、600 目砂纸进行打磨,无水乙醇超声清洗 5 分钟后,用压缩空气吹干。试件的表面采用双笔式喷砂机均匀喷砂 15 s (110 μm 三氧化二铝颗粒,2.5 bars,距离 10 mm,保持垂直)蒸馏水超声清洗 3 min,吹干备用。然后用小毛刷沾取少量 30 %硅溶胶沿氧化铝薄片处理面均匀涂布两次,随后放置在 60 %温度的干燥箱中进行干燥 24 h 后,待凝胶转变过程完成后取出,按照 20℃-210℃→保温 30 min→700℃→保温 30 min→缓慢冷却至室温的程序进行热处理。最后在试件表面均匀涂布一层硅烷偶联剂,干燥 2 min,吹干备用。

### 1.4 试件的制作和粘接

**1.4.1 试件的制作** 将做完的试件嵌入在自凝塑料中,然后采用 5.0 mm 内径圆孔的双面胶带,圆孔附着在氧化铝薄片处理面的中部,限制其粘接面积。此后,将一个内径为 6.0 mm,高度 2.0 mm 的铜环放在胶带上,保证胶带圆孔全部处于铜环内。

**1.4.2 试件的粘接** A 组:采用 SACTM 复合树脂粘接剂,旋出等量双糊剂,调拌刀调拌均匀后将 SACTM 注入铜环内直至与铜环等高,完全固化后将试件置于 37℃ 恒温水浴箱中备用。B 组:采用 Variolink N 树脂粘接剂,用塑料调刀在避开光照的条件下等比例混合基质和催化剂均匀涂于试件表面并通过铜环,待其固化完全后置于 37℃ 恒温水浴箱中备用。C 组:使用 RelyXTM Unicem 前先将其活化,活化 2-4 s,随后放于调合机上搅拌 10 s,最后将 RU 注入铜环内直至与铜环等高,光照 40 s 后,放于 25℃ 的环境下放置 30 min 后,去除胶带,试件放于 37℃ 水浴中保存 24 h。

### 1.5 剪切强度测试

采用特制夹具将三组试件按照顺序固定于万能材料试验机上,调整加载头,确保剪切方向与粘接面平行。加载速度设为 0.5 mm/min,直到试件断裂破损,试验机将自动记录此时的最大剪切力值(F)根据剪切强度计算公式  $P=F/\pi r^2$ ,计算每一个试

件的粘接抗剪切强度。其中 P 为抗剪切强度(MPa),F 为使试件破损时的最大剪切力(N), $\pi r^2$  为试件粘接面积(mm<sup>2</sup>),每组 10 个试件的测量结果的平均值为其抗剪切强度值。

### 1.6 三种粘接剂界面破坏形式的观察

从三组样本中每组选取八个试件在扫描电子显微镜(SEM)下观察,放大倍率为× 100,× 200,× 500,× 1000,× 2000,在 SEM 评估前,采用金溅射涂层进行表面喷金处理,通常情况下,断裂面的破坏形式有以下四种<sup>[9]</sup>,界面破坏 -- 断裂面在粘接面;粘接剂内聚破坏 -- 破坏发生在粘接剂的内部;被粘体内聚破坏 -- 氧化铝薄片内部的破坏;混合破坏 -- 发生粘接剂和薄片的界面破坏,以及残留部分的树脂粘接剂内部破坏。

### 1.7 统计学分析

计算剪切强度的平均值和标准差,采用 SPSS20.0 统计软件的单因素方差分析 3 组间的抗剪切强度差异,进一步用 LSD 检验法比较两组间的抗剪切强度,以 P<0.05 为差异有统计学意义。

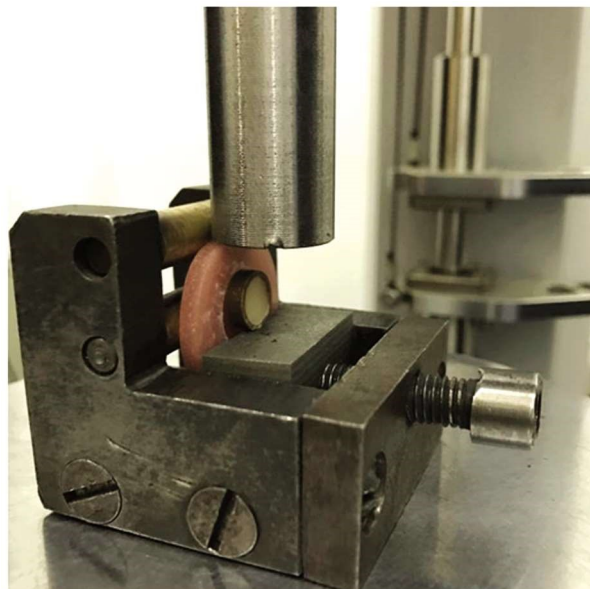


图 1 剪切测试示意图

Fig.1 Schematic of shear test

## 2 结果

### 2.1 三组粘接剂粘接强度的比较

水浴 24h 后,A 组、B 组、C 组三组的抗剪切强度值见表 1。三组间的差异有统计学意义(P<0.05),A 组的粘接抗剪切强度明显高于 B、C 两组(P<0.05)。

### 2.2 三组粘接剂界面破坏形式的比较

水浴 24 h 后,A 组、B 组、C 组三组试件的粘接面破坏形式结果见表 2。本实验中未发现单独的氧化铝内聚破坏,A 组全部为混合破坏,表明 SACTM 树脂粘接剂具有良好的粘接强度;B 组出现了粘接剂的内部破坏,C 组既有混合破坏也有界面破坏和粘接剂的内部破坏。

### 2.3 粘接破坏面的扫描电镜图

如图 2 所示,A、B 两组的粘接断面上有很多树脂残留,C 组表面相对光滑树脂残留很少,三组的扫描电镜表现明显不同。

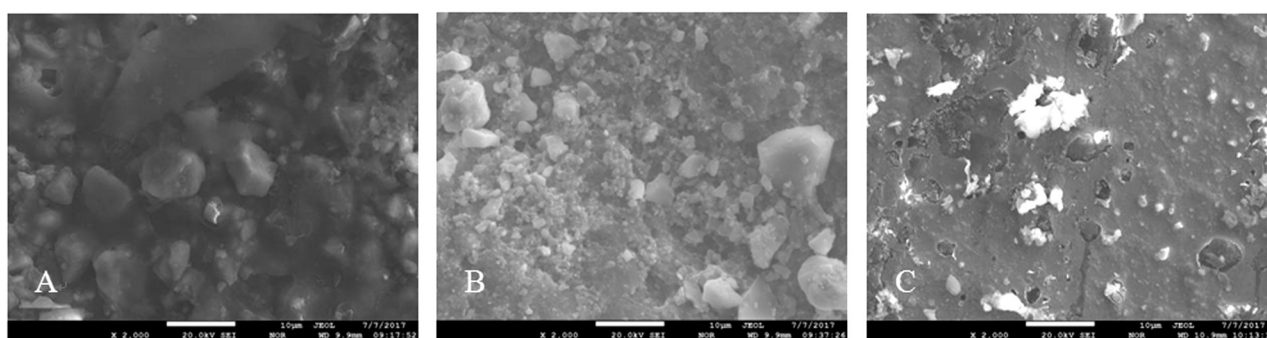
表 1 三组粘结剂的抗剪切粘结强度比较(MPa,  $\bar{x} \pm s$ )Table 1 Comparison of the adhesive shear bond strength among three groups (MPa,  $\bar{x} \pm s$ )

| Groups | Adhesive resin material | Number of specimens(n) | Bonding strength(MPa) |
|--------|-------------------------|------------------------|-----------------------|
| A      | SACTM                   | 10                     | 25.91 $\pm$ 2.97      |
| B      | Variolink N             | 10                     | 18.37 $\pm$ 2.11      |
| C      | RelyXTM Unicem          | 10                     | 9.98 $\pm$ 1.22       |

表 2 三组粘接面破坏形式的比较(水浴 24 h 后)

Table 2 Comparison of the adhesive surface damage form among three groups (water bath after 24 hours)

| Groups | Interface damage | Resin adhesive internal damage | Alumina sheet internal damage | Mixed destruction |
|--------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| A      | 0                | 0                              | 0                             | 8                 |
| B      | 0                | 2                              | 0                             | 6                 |
| C      | 2                | 3                              | 0                             | 3                 |

图 2 水浴 24 h 三种粘接剂与纯氧化铝粘接断面的扫描电镜图( $\times 2000$ )Fig.2 Scanning electron microscopy of water bath 24 h three kinds of adhesive and pure alumina bonding cross-section( $\times 2000$ )

### 3 讨论

本实验选用的高纯氧化铝陶瓷试件为单向排列的晶体结构,密度高且致密,化学性质非常稳定,不溶于水,不受酸碱腐蚀<sup>[5]</sup>。通过有关文献报道<sup>[6]</sup>得出能实现氧化铝与树脂粘接剂之间机械锁合的作用的方法是使其表面变得粗糙,Harorli<sup>[7]</sup>等得出的结论是喷砂处理后的粘接剪切力值最大。由于氧化铝陶瓷化学性质偏中性表面需涂布二氧化硅增加陶瓷表面的硅基团,进而再运用硅烷偶联剂就可以更大程度的增加陶瓷表面的润湿性,从而提供化学共价键和氢键的粘接作用<sup>[8-10]</sup>。因此,本实验中的所有试件均采用了喷砂,硅涂层和硅烷偶联剂的联合处理。

因为氧化铝的半透明性能,可应用的粘接材料不仅要有一定的粘接强度,而且还要有良好的色泽匹配性,所以目前临床上选择树脂粘接剂来粘接。粘接机制主要有四种,即机械结合、化学结合、分子间吸附和扩散作用。本实验中的三种粘接剂与常规粘接剂相比稠度大,较低的水溶性,固化后强度高,封闭作用好,临床中应用广泛。可乐丽菲露 SACTM 粘接剂属于自酸蚀、一步法、双固化型水门汀,含有两种 A、B 两种糊剂,其中 A 糊剂中的 10- 甲基丙烯酸酐基二氢磷酸酯(MDP)单体可以溶解到氧化铝陶瓷中切割微粒子层,凭借自身的扩散作用渗入到陶瓷内部,两者紧密结合,其中的酸性磷酸基团可直接与发  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生化学结合,进而提高粘接强度<sup>[11,12]</sup>。扫描电子显微镜下也可看到喷砂后陶瓷表面的细小裂纹,MDP 与氧化铝之间的疏松微

小的孔隙结构,以及多边形非结构化的不规则表面,有几项研究报告<sup>[13]</sup>显示:使用含有磷酸酯单体的树脂粘接剂可提高粘接强度,本研究也证明了这一点。

Variolink N 为全酸蚀,双固化型新型树脂粘接材料,常用于贴面、全瓷冠、固定桥的粘接。套盒内的基础剂与催化剂配合使用即可满足临床上粘接的需要,其单体中主要含有的是具有良好的机械性能和耐溶水性的双酚 A 双甲基丙烯酸水甘油酯(Bis-GMA),其可与修复体发生聚合反应,有利于粘接性能的改善。Variolink N 通常会根据修复体材料的不同则选用不同的表面预处理,对于石榴石加强型玻璃陶瓷来说,表面酸蚀 60s 是推荐的最佳时间,因为氢氟酸能与全瓷机制中的硅形成氟硅酸盐,使瓷表面出现多孔而又不规则的结构,增加了粘接面积,进而方便粘接剂的渗入<sup>[14]</sup>。基于本实验可分析 Variolink N 树脂粘接剂与氧化铝粘接效果差于 SACTM 复合树脂粘接剂的原因之一正是经过加工的纯氧化铝陶瓷表面光滑不含玻璃相,与氢氟酸不产生反应,过度酸蚀反而会降低陶瓷的强度而不利于粘接。研究表明<sup>[15]</sup>,剪切强度超过 17MPa 或抗拉强度超过 11MPa 可以达到理想的临床粘接效果。而 Variolink N 组剪切强度值为  $18.37 \pm 2.11$  MPa,足以满足临床所需。

RelyXTM Unicem 属于自粘接树脂粘接剂,因为其操作简便,应用广泛,可缩短椅旁时间,已广泛应用于临床。与传统树脂粘接剂相比,它的成分中添加了新的丙烯酸酯和异丁烯酸磷酸酯单体,与以往不同的超细填料和引发体系,与牙本质粘接

时主要是化学固位。丙烯酸酯可以为聚合反应的发生提供紧密的网络结构,粘接剂凭借超细填料的作用与牙本质结合,从而在牙齿表面形成氢键及物理吸附,有文献报道<sup>[16]</sup>粘接强度的大小与超细填料的直径有关。从本实验测得的 RelyXTM Unicem 组的剪切强度值  $9.98 \pm 1.22$  来看,其与氧化铝陶瓷的粘接并不理想,原因可能是因为 RelyXTM Unicem 不含功能性粘接单体,与树脂间不能形成足够强大的机械锁合,自身酸蚀效果较差,不能形成有效而粗糙的粘接面,经过光照后树脂的流动性显著降低。Jan<sup>[17,18]</sup>等的实验结果也证实了 RelyXTM Unicem 具有的高粘稠性和温和的酸蚀能力。扫描电子显微镜下也可看到氧化铝表面只有少数的树脂残留。

研究经表面处理的氧化铝陶瓷与树脂粘接剂粘接后的断裂形式对于评估粘接强度的大小也是至关重要的。本实验中, RelyXTM Unicem 组与氧化铝内部破坏相比出现更多的是粘接剂的内聚破坏,个别的界面破坏。有文献报道<sup>[19,20]</sup>经过剪切试验后试件的断裂形式通常是陶瓷和粘接剂的内部,而不是界面破坏,界面破坏是一种不理想的粘接破坏形式,这就说明 RelyXTM Unicem 的粘接强度还有待进一步提高。

#### 参考文献(References)

- [1] 苑志伟,蒋绍洋.不同形貌氧化铝制备的研究进展[J].当代石油石化, 2015, 23(09): 16-22+29  
Yuan Zhi-wei, Jiang Shao-yang. Study on Preparation of Alumina with Different Morphologies [J]. Contemporary Petroleum & Petrochemical Industry, 2015, 23(09): 16-22+29
- [2] 张哲湛,钱玉芬.美观托槽的研究进展与临床应用[J].上海口腔医学, 2008, 17(6): 662-667  
Zhang Zhe-chen, Qian Yu-Fen. Beautiful bay of research progress and clinical application[J]. Shanghai Oral Medicine, 2008, 17(6): 662-667
- [3] 张聪,王晓影,杜永涛,等.六种处理方法对单晶氧化铝预成贴面粘接强度的影响[J].哈尔滨医科大学学报, 2015, 49(3): 260-263  
Zhang Cong, Wang Xiao-ying, Du Yong-tao, et al. Effects of six treatment methods on the bonding strength of monocrystalline alumina preforms [J]. Journal of Harbin Medical University, 2015, 49 (3): 260-263
- [4] 程雪,张聪,杜永涛,等.不同方法处理的纯氧化铝瓷贴面粘接强度的研究[J].现代生物医学进展, 2015, 15(8): 1421-1423  
Cheng Xue, Zhang Cong, Du Yong-tao, et al. Study on Adhesive Strength of Pure Alumina Porcelain Treated by Different Methods[J]. Proress in Modern Biomedicine, 2015, 15(8): 1421-1423
- [5] 汤华娟,王承遇.手机面板用蓝宝石玻璃性质与制备[J].玻璃与搪瓷, 2014, 42(03): 39-44  
Tang Hua-juan, Wang Cheng-yu. The Properties and Preparation of Sapphire Glass for Mobile Phone Panels [J]. Glass and Enamel, 2014, 42 (03): 39-44
- [6] Papia E, Larsson C, Toit M, et al. Bonding between oxide ceramics and adhesive cement systems: a systematic review [J]. J Biomed Mater Res B: Appl Biomater, 2013, 102(2): 395-413
- [7] Harorli OT, Barutcuil C, Kirmali O, et al. Shearbond strength of a self-etched resin cement to anindirect composite: effect of different surface treatments[J]. Niger J Clin Pract, 2015, 18(3): 405-410
- [8] 李斯文,李施施,王艳红,等.不同表面处理对氧化锆陶瓷微观结构和粘接强度影响的研究 [J]. 华西口腔医学杂志, 2017, 35(01): 43-50  
Li Si-wen, Li Shi-shi, Wang Yan-hong, et al. Effect of Different Surface Treatment Methods on Microstructure and Bond Strength of Zirconia Ceramics [J]. West China Journal of Stomatology, 2017, 35 (01): 43-50
- [9] 徐艺,黄慧.不同氧化锆陶瓷表面处理对锆-树脂粘接强度影响[J].中国实用口腔科杂志. 2016, 9(08): 506-508+510  
Xu Yi, Huang Hui. Effects of surface treatment of different zirconia ceramics on the bonding strength of zirconium-resin[J]. Chinese Journal of Practical Stomatology, 2016, 9(08): 506-508+510
- [10] Li R, Zhou H, Wei W, et al. Effects of Mechanical and Chemical Pre-treatments of Zirconia or Fiber Posts on Resin Cement Bonding[J]. PIOS ONE, 2015, 10(6): 129-660
- [11] Inokoshi M, Kameyama A, De Munck J, et al. Durable bonding to mechanically and/or chemically Pre-treated dental zirconia[J]. J Dent, 2013, 41(2): 170-179
- [12] 戈戈,杨杨.树脂粘剂的研究进展及其应用[J].临床口腔医学杂志, 2017, 33(03): 183-185  
Ge Yi, Yang Yang. Study and Application of Resin Adhesive [J]. Journal of Clinical Stomatology, 2017, 33(03): 183-185
- [13] 林佳琳,陈莹,谢海峰,等.不同溶剂对MDP提高氧化锆陶瓷粘接性能的影响[J].口腔医学, 2017, 37(04): 289-292  
Lin Jia-lin, Chen Ying, Xie Hai-feng, et al. Effects of Different Solvents on Adhesion Properties of Zirconia Ceramics by MDP [J]. Journal of Stomatology, 2017, 37(04): 289-292
- [14] Liu L, Liu S, Song X, Zhu Q, Zhang W. Effect of Nd: YAG laser irradiation on surface properties and bond strength of zirconia ceramics [J]. Lasers Med Sci, 2015, 30(2): 627-634
- [15] Erdem A, Akar GC, Erdem A, Kose T. Effect of different surface treatments on bond strength between resin cements and zirconia ceramics[J]. Oper Dent, 2014, 39(3): 118-127
- [16] Oba Y, Koizumi H, Nakayama D, et al. Effect of silane and phosphate primers on the adhesive performance of a tri-n-butylborane initiated luting agent bonded to zirconia[J]. Dent Mater J, 2014, 33(2): 226-232
- [17] Jan De Munck, Marcos Vargas, Kirsten Van Landuyt, et al. Bonding of an auto-adhesive luting material to enamel and dentin [J]. Dental Materials, 2005, 20(10): 963-971
- [18] Pucci CR, de Oliveira RS, Caneppele TM, et al. Tay FR. Effects of surface treatment, hydration and application method on the bond strength of a silorane adhesive and resin system to dentine[J]. J Dent, 2013, 41(3): 278-286
- [19] Amaral M, Beli R, Cesar PF, et al. The potential of novel primers and universal adhesives to bond to zirconia[J]. J Dent. 2014, 42(1): 90-98
- [20] Shin YJ, Shin Y, Yi YA, et al. Evaluation of the shear bond strength of resin cement to Y-TZP ceramic after different surface treatments [J]. Scanning, 2014, 36(5): 479-486