

不同单体对树脂陶瓷复合材料双键转化率和颜色稳定性的影响

佟舒妍, 吴音, 司文捷

(清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 研究了不同单体对树脂陶瓷复合材料双键转化率和颜色稳定性的影响, 同时也研究了不同固化方式对树脂陶瓷复合材料双键转化率的影响。实验结果表明, 含有不同单体的树脂陶瓷复合材料的双键转化率按 Bis-GMA、Bis-EMA、UDMA 顺序依次增大, 分别为 51.87%、69.29%、79.98%, 样品在红酒中浸泡后的色差则按前述顺序依次减小, 分别为 1.780、1.244、0.534。对于不同固化方式, 实验中分别采用了光固化、热固化 2 种单独固化方式和先热后光、先光后热 2 种双固化方式。结果表明样品双键转化率随热固化温度增加而稍有提高, 光固化与热固化间无明显差距。双固化处理的样品具有相比单纯光固化或热固化更高的双键转化率, 其中先热固化后光固化的双固化系统的双键转化率达到 87.52%, 远高于仅热固化的双键转化率 77.24%, 具有临床意义。

关键词: 口腔树脂陶瓷复合材料; 双键转化率; 颜色稳定性

中图分类号: R783.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-403-04

近年来, 口腔树脂陶瓷复合材料因其优异的性能被广泛研究。目前它已经成为发展最好的牙科修复材料之一。随着牙科修复材料的力学性能的日趋优异, 以及人们的审美需求的快速增长, 牙科修复材料的美学性能已开始逐渐引起人们的关注。

牙科修复材料在较长的使用时间中, 需保持其颜色基本不变以维持其仿生效果, 而树脂又极易发生染色, 所以颜色稳定性成为了口腔树脂陶瓷复合材料最重要的美学性能之一。

牙科修复材料的变色可分为外源性染色和内源性变色。它与很多因素有关, 如: 不完整聚合、化学反应、吸水性、饮食、口腔卫生和表面平滑度等^[1]。

外源性染色主要产生于树脂对外界染色剂的吸收与吸附, 这与树脂的吸水性有关。色素与树脂所吸收的水分子发生交换或色素以水为载体吸收到树脂内部 2 种方式均可以导致材料的染色。

影响外源性染色的最主要的因素有组成成分、聚合程度、表面粗糙度以及染色物质等。聚合程度主要体现于系统的双键转化率, 如果单体之间没有完全聚合, 未聚合单体也会析出释放至口腔环境中, 并对口腔及全身系统带来危害^[2]。双键转化率主要与单体化学结构和组成有关^[3], 聚合反应条件以及无机填料的选择也存在一定的影响。

本研究着眼于口腔树脂陶瓷复合材料的双键转化率和颜色稳定性, 探究不同单体和固化方式对其的影响。

1 实验

树脂单体: Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA, TEGDMA。

无机填料: SiO₂, 玻璃粉; 染色液: 红酒; 引发剂: BPO (过氧化苯甲酰), TPO(2,4,6-三甲苯甲酰基-二苯基氧化膦); 抗氧化剂: BHT(2,6-二叔丁基对甲苯酚)。

精密抛光膜(北京国瑞升科技有限公司); Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); HW.SY11-KP2 电热恒温水浴锅(北京市长风仪器仪表公司); PE Lambda 950 紫外-可见-近红外分光光度计(美国 PerkinElmer 公司)。

不同单体组: 使用 Bis-GMA、Bis-EMA、UDMA、TEGDMA (稀释剂) 4 种树脂单体和 SiO₂ 粉末按不同成分与配比制作出树脂陶瓷复合材料样品。

样品制备中所用树脂单体及质量比如表 1 所示。

分别将 3 种单体与稀释剂按给定比例混合, 并加入一定量的引发剂和抗氧化剂。在树脂体系中加入无机填料, 混合成型后 140 °C 进行固化。将固化所得块体切割为厚度 1 mm 的薄片, 每个样品制取 5 片, 对薄片抛光处理。

收稿日期: 2017-07-10

作者简介: 佟舒妍, 女, 1992 年生, 硕士, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62788645, E-mail: tongshy10@126.com

表 1 样品制备使用单体及配比

Table 1 Monomer and their proportion of specimens		
Specimens	Monomer	Monomer:TEGDMA
M-UT73	UDMA	7:3
M-ET73	Bis-EMA	7:3
M-GT73	Bis-GMA	7:3

(1) 不同固化方式组: 光固化、热固化比较研究 (1 组)

使用 UDMA、TEGDMA 和玻璃粉制作样品。取 UDMA:TEGDMA=7:3, 加入 78% 的玻璃粉和一定量的抗氧化剂, 光固化、热固化样品分别加入光引发剂或热引发剂, 按不同单体组流程制得固化前样品。光固化样品固化时间 2 min, 热固化样品加热温度分别为 110、130、150 °C。通过模具成型直接制得样片, 每种固化方式制 3 片并抛光。

(2) 双固化研究 (2 组)

使用 UDMA、TEGDMA 和玻璃粉制作样品。取 UDMA:TEGDMA=7:3, 加入 78% 的玻璃粉和一定量的光引发剂、热引发剂及抗氧化剂, 按不同单体组流程制得固化前样品。通过模具成型, 分别使用光固化、热固化 2 种单独固化方式和先热后光、先光后热 2 种双固化方式直接制得样片, 每种固化方式制 3 片并抛光。

分别测试各样品聚合前后的傅里叶红外光谱, 使用基线方法并通过峰高计算双键转化率。研究中使用 1637 cm⁻¹ 处的 C=C 伸缩振动峰表示样品中双键的含量^[4], 并使用 1608 cm⁻¹ 处的芳环 C=C 伸缩振动峰^[5]及 1537 cm⁻¹ N-H 面内弯曲振动峰^[6]分别作为 Bis-GMA、Bis-EMA 和 UDMA 的内标峰。双键转化率 (degree of conversion, DC) 的计算公式为:

$$DC = \left(1 - \frac{H_{1B} - H_{2B}}{H_{1A} - H_{2A}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

其中 H₁ 表示 1637 cm⁻¹ 处的峰高, H₂ 表示内标峰高, A、B 分别表示聚合前和聚合后。

固化抛光后将不同单体组所有样品在 37 °C 的恒温水浴锅中浸泡于红酒中 7 d。使用分光光度计测定染色前后的可见光谱, 并使用 CIE L*a*b* 表色系统计算颜色数值。颜色稳定性通过色差体现, 色差的计算公式为^[7]:

$$\Delta E^* = [(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2]^{1/2} \quad (2)$$

其中 L₁^{*}, a₁^{*}, b₁^{*} 为染色前颜色数据, L₂^{*}, a₂^{*}, b₂^{*} 为染色后颜色数据。根据上述公式计算各样品色差, 并使用单因素方差分析和 Tukey's HSD 同类子集分析 (α=0.05) 进行统计学分析。

2 结果与讨论

2.1 不同单体组

不同单体组样品的红外光谱图分别如图 1、图 2、图 3 所示。不同单体组样品的双键转化率如表 2 所示。可以看到含有不同单体的树脂陶瓷复合材料的双键转化率按 Bis-GMA、Bis-EMA、UDMA 顺序依次增大, 且存在显著性差异。故在相同情况下, 使用 UDMA 制得的树脂陶瓷复合材料具有更好的聚合性能。

而样品在红酒中浸泡后的色差则按前述顺序依次

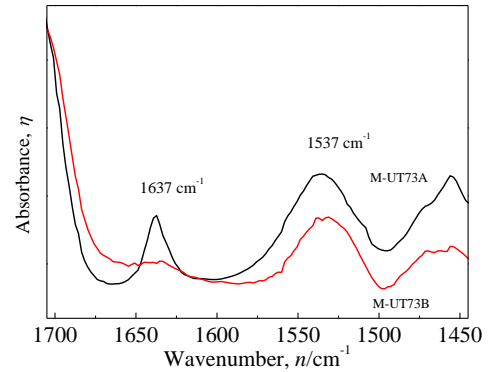


图 1 不同单体组 M-UT73 样品固化前后红外光谱
Fig.1 FT-IR spectra of M-UT73 in monomer group

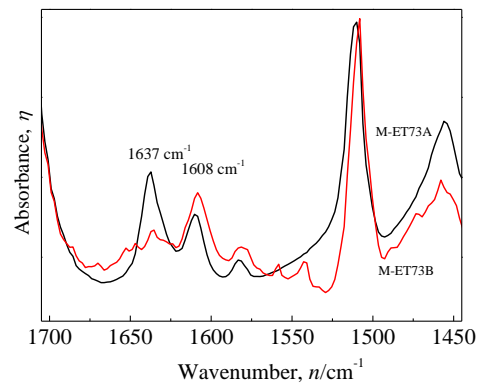


图 2 不同单体组 M-ET73 样品固化前后红外光谱
Fig.2 FT-IR spectra of M-ET73 in monomer group

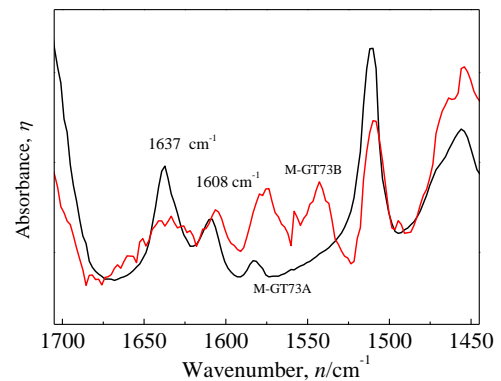


图 3 不同单体组 M-GT73 样品固化前后红外光谱
Fig.3 FT-IR spectra of M-GT73 in monomer group

表 2 不同单体组样品结果

Table 2 Results of monomer group

Specimens	M-UT73	M-ET73	M-GT73
DC/%	79.98	69.29	51.87
Color change, ΔE^*	0.534	1.244	1.780

减小。使用 SPSS 进行单因素方差分析, 可能性 $p=0.000$, 远小于置信水平 $\alpha=0.05$, 所以应拒绝零假设, 认为由不同单体制成的样品的色差有显著差别。Tukey's HSD 分析(表 3)显示在显著性水平 α 为 0.05 的情况下, 3 种样品色差形成 3 个相似性子集, 即两两间存在显著不同。

单体的化学结构是双键转化率的重要影响因素之一。有研究显示, 高官能度(每个单体分子中含有更多的双键)可加快聚合反应进程, 增大产品交联度, 但同时也会降低双键转化率^[8]。也有研究表明, 官能团间的间隔链越长, 树脂的柔顺性越好, 从而使双键转化率提高^[9]。

柔顺性主要影响了树脂体系的黏度。当聚合体系较黏稠时, 增长链自由基、悬挂双键、单体被包裹在交联网络里, 使聚合反应受阻, 双键转化率降低^[8]。不同单体的粘性从小到大依次为: UDMA、Bis-EMA、Bis-GMA、TEGDMA。同时相比于 UDMA, Bis-GMA 和 Bis-EMA 因存在更多的双键而有着更高的官能度。所以理论上复合材料样品的双键转化率应按 M-GT73、M-ET73、M-UT73 顺序依次增大。

结果显示不同单体组的研究结果与理论分析相符。也有研究发现不同单体聚合的极限双键转化率大小依次为: Bis-GMA<Bis-EMA<UDMA, 与聚合系统的流动性有关^[2]。所以我们可以得出结论: 聚合体系越黏稠, 双键转化率越低。

对于颜色稳定性, 不同树脂单体含有不同的亲水基团, 而不同的亲水基团又具有的不同亲水性, 这就导致了不同树脂单体对外源性染色的易感性的不同。不同单体聚合后的吸水性按 Bis-EMA、UDMA、Bis-GMA、TEGDMA 顺序依次递增^[10]。树脂体系的吸水性越低, 其颜色稳定性越好。所以理论上, 色差应按 M-ET73、M-UT73、M-GT73 顺序依次增大。

表 3 不同单体组色差的同类子集分析

Table 3 Similar subset analysis of ΔE^* in monomer group

Group	Subset of $\alpha=0.05$		
	1	2	3
M-UT73	0.534	-	-
M-ET73	-	1.244	-
M-GT73	-	-	1.780
Significance	1.000	1.000	1.000

但是研究中得出了不同的结论: 色差由小到大依次为: M-UT73、M-ET73、M-GT73。这可能可以通过双键转化率的高低来解释。

我们知道, 树脂陶瓷复合材料的颜色稳定性与其双键转化率也有一定关系。低双键转化率意味着较低的聚合度, 从而表明材料中存在更多的残余单体, 而这些残余单体则将增强材料对染色剂吸收作用。所以具有更高双键转化率的样品在染色后应产生更低的色差。观察双键转化率的结果我们看到, M-UT73 的双键转化率比 M-ET73 高出很多。这可以解释为何染色后 M-UT73 具有比 M-ET73 更低的色差。

在不同单体组的色差结果中, 我们可以得出结论: 吸水性和双键转化率都会对树脂陶瓷复合材料的颜色稳定性产生影响, 在本研究中, 双键转化率占主导作用。

2.2 不同固化方式组

不同固化方式 1 组光固化(C-G)和热固化(C-R)样品的红外光谱图分别如图 4、图 5 所示。不同固化方式 1 组样品的双键转化率如表 4 所示。结果显示, 热固化双键转化率随温度升高而增大, 但总体变化不大。光固化的双键转化率比热固化略高一点, 但这并不能表明光固化样品具有更好的聚合性能。

在前人的研究中, 有结论显示, 光固化中的光可被树脂和无机填料散射, 这将导致光在材料中穿行时光强减弱。所以在光固化树脂中双键转化率随深度增大而减小, 而红外光谱的测量在样品表面上进行, 故 2 种固化方式难以准确比较。

不同固化方式 2 组样品的双键转化率如表 5 所示。可以看到, 单固化方式中, 光固化双键转化率高于热固化, 与 1 组结论相符。先光后热固化方式与仅光固化相比差距不大, 这是由于所有样品中均加入光引发剂和热引发剂, 而在光固化过程中产热较大, 相当于已经对样品进行了热固化的过程。先热后光固化方式相对于仅热固化在双键转化率上则有明显提高,

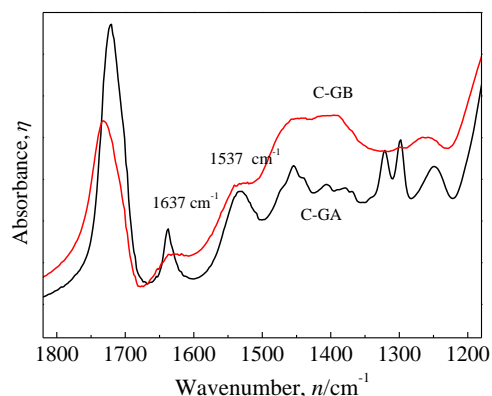


图 4 不同固化方式 1 组光固化样品固化前后红外光谱

Fig.4 FT-IR spectra of C-G in curing method group 1

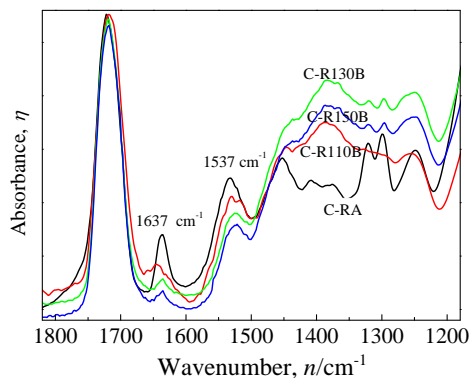


图 5 不同固化方式 1 组热固化样品固化前后红外光谱

Fig.5 FT-IR spectra of C-R in curing method group 1

表 4 不同固化方式 1 组样品结果

Table 4 Degrees of conversion of curing method group 1 (%)

C-light	C-110	C-130	C-150
63.38	58.44	59.73	60.28

表 5 不同固化方式 2 组样品结果

Table 5 Degrees of conversion of curing method group 2 (%)

Specimen	Light	Heat	Light-heat	Heat-light
DC1	84.46	79.63	85.58	85.86
DC2	82.25	79.41	86.84	89.32
DC3	85.49	72.68	83.11	87.38
Average DC	84.07	77.24	85.18	87.52

前者达到 87.52%，后者 77.24%。而在热固化过程中是没有光源参与的，所以这表明，双固化的确能够提升材料的双键转化率，且针对先热固化再光固化这一流程，在临床中也具备实现的可能性，具有临床意义。

3 结 论

Influence of Different Monomer on Degree of Conversion and Color Stability of Dental Resin/Ceramic Composite Materials

Tong Shuyan, Wu Yin, Si Wenjie

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The influence of different monomer on degree of conversion (DC) and color stability of dental resin/ceramic composite materials was studied, as well as the effect of different curing methods. The degrees of conversion of monomer group increase in the order of Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA, as 51.87%, 69.29%, 79.98%, respectively. And the color changes of these specimens show the opposite trend, as 1.780, 1.244, 0.534, respectively. When cured in different curing conditions, the degrees of conversion show a slow-growth with the increase of temperature, and light-cured specimens' degrees of conversion on specimens' surface is similar to that of heat-cured ones. Dual cured specimens show higher DC than merely light-cured or heat-cured ones. Thereinto, in dual cured system of heat-light-cured, the DC reaches 87.52%, much higher than 77.24% of merely heat-cured ones, which is of clinical significance.

Key words: dental resin/ceramic composite materials; degrees of conversion; color stability

Corresponding author: Tong Shuyan, Master, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62788645, E-mail: tongshy10@126.com

1) 含有不同单体的树脂陶瓷复合材料的双键转化率按 Bis-GMA、Bis-EMA、UDMA 顺序依次增大，聚合体系越黏稠，双键转化率越低。

2) 样品在红酒中浸泡后的色差按 Bis-GMA、Bis-EMA、UDMA 顺序依次减小，实验中主要受双键转化率影响，双键转化率越高，染色前后色差越小。

3) 双固化处理的样品具有相比单纯光固化或热固化更高的双键转化率，其中先热固化后光固化的双键转化率达到 87.52%，远高于仅热固化的 77.24%，具有临床意义。

参考文献 References

- [1] Guler A U, Yilmaz F, Kulunk T *et al. The Journal of Prosthetic Dentistry*[J], 2005, 94(2): 118
- [2] Sideridou I D, Achillas D S. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*[J], 2005, 74(1): 617
- [3] Selli E, Bellobono I R. *Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Polymerisation Mechanisms*[J], 1993(3): 1
- [4] Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. *Biomaterials*[J], 2002, 23(8): 1819
- [5] Mundim F M, Garcia L F R, Cruvinel D R *et al. Journal of Dentistry*[J], 2011, 39(S1): e25
- [6] Papakonstantinou A E, Eliades T, Cellesi F *et al. Dental Materials*[J], 2013, 29(8): 898
- [7] Okubo S R, Kanawati A, Richards M W *et al. The Journal of Prosthetic Dentistry*[J], 1998, 80(6): 642
- [8] Wang Fenqiong(王粉琼). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Kunming: Kunming Medical University, 2013
- [9] Kim S, Jang J. *Polymer Testing*[J], 1996, 15(6): 559
- [10] Sideridou I, Achillas D S, Spyroudi C *et al. Biomaterials*[J], 2004, 25(2): 367