

双酚 A 双甲基丙烯酸缩水甘油酯基复合树脂的合成及性能研究

钱文昊^a 徐培成^{*,a} 苏俭生^b 陆国林^c 黄晓宇^c^a 上海市徐汇区牙病防治所 上海 200032)^b 同济大学口腔医学院 上海 200072)^c 中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

摘要 以双酚 A 双甲基丙烯酸缩水甘油酯(Bis-GMA)为树脂基质, 分别加入三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEDMA)和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)为辅助单体, 以纳米二氧化硅为无机填料, 通过共混合原位聚合分别制备了两种复合树脂粘结剂: 粘结剂 A 为 Bis-GMA 与 TEDMA 的交联共聚物与纳米二氧化硅的复合树脂, 粘结剂 B 为 Bis-GMA 与 HEMA 的交联共聚物与纳米二氧化硅的复合树脂. 用这两种粘结剂将纤维桩与牙根粘结, 并研究了温度与机械疲劳对这两种粘结剂的剪切粘结强度的影响.

关键词 双酚 A 双甲基丙烯酸缩水甘油酯; 复合树脂; 无机填料; 剪切粘结强度

Synthesis and Properties of Bis-GMA-Based Composite Resin

Qian, Wenhao^a Xu, Peicheng^{*,a} Su, Jiansheng^b Lu, Guolin^c Huang, Xiaoyu^c^a Department of Stomatology, Shanghai Xuhui District Dental Center, Shanghai 200032)^b Department of Prosthodontics, College of Stomatology, Tongji University, Shanghai 200072)^c Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract Two composite resin bonders were prepared via *in-situ* polymerization and blending method using Bis-GMA as resin matrix and nano-SiO₂ as inorganic filler. Composite resin bonder A was composed of crosslinked copolymer of Bis-GMA/TEDMA and nano-SiO₂, and composite resin bonder B contained crosslinked copolymer of Bis-GMA/HEMA and nano-SiO₂. Both composite resins were employed as luting agent to bond fiber posts into root canals and the effects of temperature fatigue and mechanical fatigue on their shear bonding strength were studied.

Keywords bis-GMA; composite resin; inorganic filler; shear bond strength

有机高分子材料已经被广泛地应用于国民生产生活的各个领域, 其中粘结剂作为高分子材料的一大类别, 近年来已扩展到医疗卫生部门, 并且其适用范围随着粘结剂性能的提高、适用趋于方便而不断扩大, 已被广泛应用于外科和齿科手术中, 并在临床应用中显示出很多优势^[1]. 高分子粘结材料已受到口腔材料研究者的普遍重视, 各种新型粘结材料相继投入临床使用并取得了显著的疗效. 目前, 牙科用粘结材料主要为复合树脂, 有机树脂提供很强的粘结力, 无机填料起增强作用, 使其具有一定的机械强度. 复合树脂中通常含有树脂基质、填料(玻璃、石英或陶瓷材料等)等, 最常见的树脂基质是交联的二甲基丙烯酸酯的混合物, 如双酚 A 双甲

基丙烯酸缩水甘油酯(Bis-GMA)、二甲基丙烯酸氨基甲酸乙酯(UDMA)等^[2]. 由于 Bis-GMA 本身粘度过大, 在使用过程中需要与稀释剂(一般为可交联的二丙烯酸酯类单体, 如乙二醇二甲基丙烯酸酯)同时使用^[3]. 而填料可以改善复合树脂的物理机械性能, 并能降低复合树脂的热膨胀系数, 减少聚合收缩, 增强树脂基体的防裂性能, 并减少基体中的裂纹^[4], 而且无机填料比有机填料更能有效地阻碍材料中疲劳裂纹的扩展^[5]. 目前对于粘结材料的研究工作主要集中于研究新型单体、填料、表面处理、新型光引发体系等, 以进一步提高树脂与牙釉质、牙本质及牙用合金之间的粘接强度, 而改善材料性能和修复效果.

* E-mail: pingyanlaoto@163.com

Received September 17, 2013; revised October 12, 2013; published online October 28, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21274162) and the Scientific Research Project of Shanghai Municipal Health Bureau (Nos. 2009258, 20124122).

国家自然科学基金(No. 21274162)、上海市卫生局科研课题(Nos. 2009258, 20124122)资助项目.

本文中,我们以 Bis-GMA 为树脂基质,辅以无机填料,通过共混和原位共聚的方法制备了两种复合树脂粘结剂,然后分别用这两种粘结剂进行牙根与纤维桩的粘结.由于口腔内温度的变化以及咀嚼压力都是影响粘结的重要因素^[6].所以,我们研究了温度与机械疲劳对这两种树脂粘结剂剪切粘结强度的影响,并按不同部位进行了比较,以期为临床使用提供参考.

1 结果与讨论

1.1 Bis-GMA 基有机树脂的合成

我们首先将 Bis-GMA 分别与三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEDMA)和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)进行自由基无规共聚(Scheme 1),通过两组分的混合自固化得到了基体树脂 A 和 B.从树脂 A 的核磁谱图(图 1A)中,可以看到 Bis-GMA 和 TEDMA 聚合后产生的相应的特征峰,峰 g (δ 6.85)和 h (δ 6.69)为 poly(Bis-GMA)部分中苯环上氢的特征峰,峰 f (δ 4.06)处的峰对应于 poly(Bis-GMA)和 PTEDMA 中与酯基相连的亚甲基上氢, δ 3.52~3.72 内的峰 e 和 d 可归为其它与氧相连的碳上氢的特征峰, δ 1.85 处的峰 c 对应于 poly(Bis-GMA)部分中两苯环间异丙基上 6 个甲基氢的特征峰,峰 a (δ 0.55)和峰 b (δ 0.92)为聚甲基丙烯酸酯中的甲基氢的特征峰,说明以 Bis-GMA 为基质单体、TEDMA 为稀释单体制得了二甲基丙烯酸树脂 A.从树脂 A 的红外谱图(图 2A)中,可以看到 poly(Bis-GMA)中的羟基信号(3510 cm^{-1}),苯环的双键伸缩振动峰($1513, 1457\text{ cm}^{-1}$)和 C—H 弯曲振动峰(831 cm^{-1})等,还有对应于 poly(Bis-GMA)和 poly(TEDMA)中的甲基峰(2870 cm^{-1})、亚甲基峰(2936 cm^{-1})、羰基峰(1724 cm^{-1})等,进一步说明了以 Bis-GMA 为基质的树脂 A 的合成.同样,从树脂 B 的核磁谱图(图 1B)中可以看到 Bis-GMA 和 HEMA 聚合后产生的相应的特征峰,峰 i (δ 6.85)和 h (δ 6.68)为 poly(Bis-GMA)部分中苯环上氢的特征峰, δ 4.05 处的峰 b 对应于 poly(Bis-GMA)和 PHEMA 中与酯基相连的亚甲基上氢,3.51 处的峰 e 对应于 PHEMA 中于羟基相连的亚甲基上氢特征峰, δ 3.71 处的大峰 f 可归为其它与氧相连的碳上氢的特征峰,峰 a (δ 0.57)和 b (δ 0.93)为聚甲基丙烯酸酯中的甲基氢的特征峰,说明以 Bis-GMA 为基质单体、HEMA 为稀释单体制得了二甲基丙烯酸树脂 B.从树脂 B 的红外谱图(图 3A)中,可以看到羟基峰(3397 cm^{-1})明显变大,说明 PHEMA 的引入,另外还看到苯环的双键伸缩振动峰($1513, 1457\text{ cm}^{-1}$)和 C—H 弯曲振动峰(832 cm^{-1})等,还有对应于 poly(Bis-GMA)和 PHEMA 中的亚甲基峰(2936 cm^{-1})、羰基峰(1724 cm^{-1})等,进一步说明了以 Bis-GMA 为基质的树脂 B 的合成.

1.2 有机/无机复合树脂粘结剂的制备

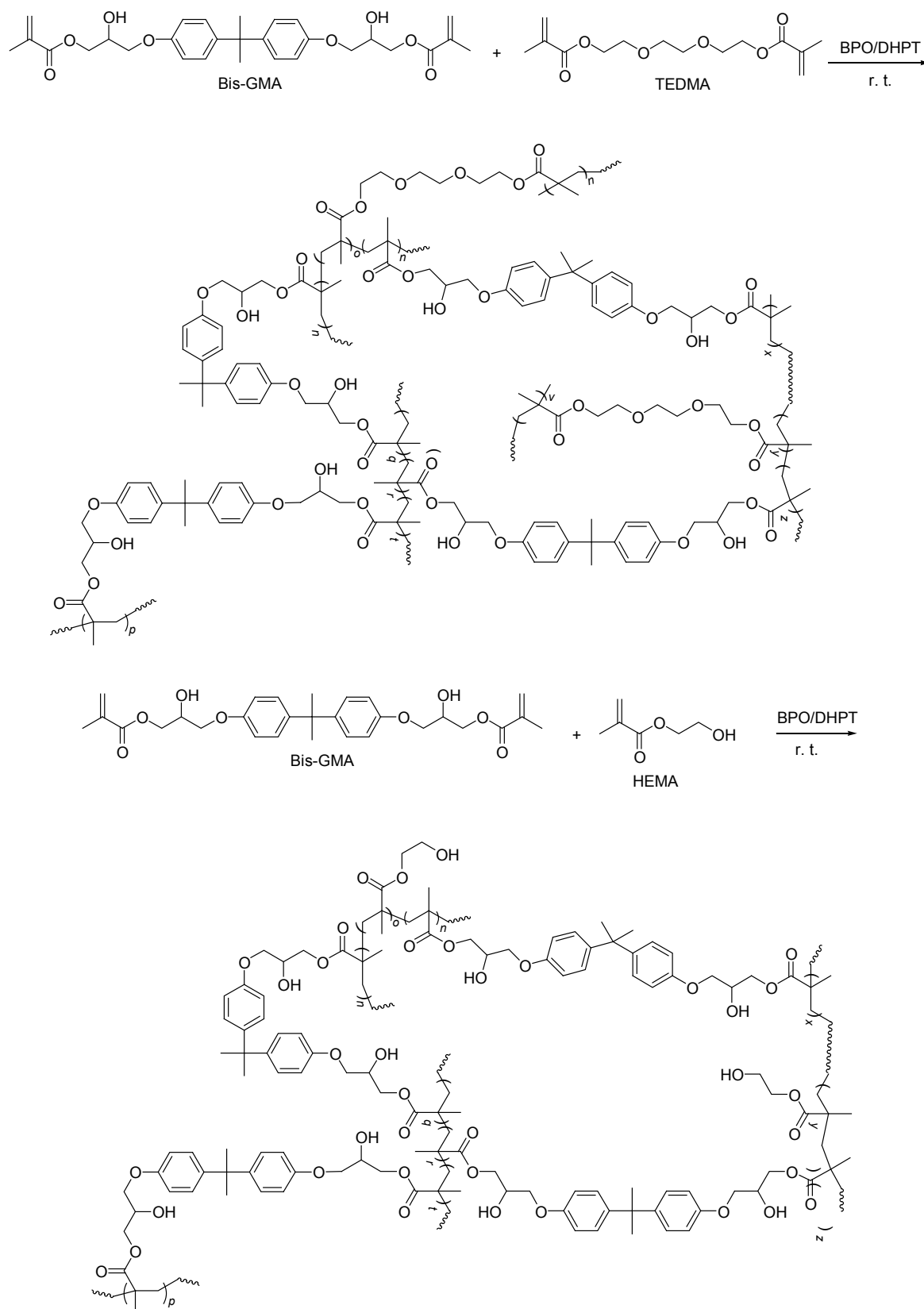
纳米无机材料由于粒径小、比表面积大,在聚合物复合材料中,与基体材料间有很强的结合力,不仅能提高材料的刚性和硬度,还可以起到增韧和增加耐磨性的作用^[7],而且固化时能有效减少聚合物收缩^[8].因此,我们在树脂粘结剂也加入了合适量的纳米二氧化硅,纳米二氧化硅无毒、无污染,具有粒径小、比表面积大及表面含有羟基,在牙科用粘结剂中已广泛使用.我们将纳米二氧化硅超声分散在含单体的组分 1 中,然后与组分 2 混合,自固化得到含纳米二氧化硅的两种树脂粘结剂.对于树脂 A 和 B 的两组分都有足够的流动性,能很好的混合,混合 30 min 后能自固化成为有足够硬度的复合树脂.从复合树脂 A 的红外谱图(图 2B)中,可以看到聚合物的特征峰,如羟基伸缩振动峰(3395 cm^{-1})、甲基振动峰(2962 cm^{-1})、羰基伸缩振动峰(1728 cm^{-1})和苯环的双键伸缩振动峰($1513, 1456\text{ cm}^{-1}$)等,说明 poly(Bis-GMA)和 P(TEDMA)的存在,而 467 cm^{-1} 对应于 Si—O—Si 的伸缩振动峰, Si—O—Si 的另一个伸缩振动特征峰被包在 1088 cm^{-1} 中,说明 SiO_2 成功地被添加到这种 poly(Bis-GMA)为树脂基质的复合树脂 A 中.同样地,从复合树脂 B 的红外谱图(图 3B)中也可分别看到聚合物和 Si—O—Si 的伸缩振动峰($1081, 467\text{ cm}^{-1}$),说明 SiO_2 成功地被添加到这种 P(Bis-GMA)为树脂基质的复合树脂 B 中.

1.3 剪切粘结强度的测定及其影响因素

在成功制备有机/无机复合树脂后,我们用上述两种复合树脂粘结剂 A 和 B 进行根管与纤维桩的粘结固化实验,按照实验部分分别制作机械疲劳组和温度疲劳组样品,将样品切出底 1/3, 中 1/3, 上 1/3 三片玻片,然后用万能试验机测试其剪切粘结强度,剪切粘结强度均数及标准差见表 1.可以看出,剪切粘结强度 B 组 > A 组,差异有统计学意义($P < 0.01$).2 组不同牙根部位剪切粘结强度的单因素方差分析两两比较显示(表 1),在底 1/3 处,机械疲劳导致各组的剪切粘结强度均低于对照组的剪切粘结强度,差异有统计学意义($P < 0.05$).而温度疲劳导致 A 组的剪切粘结强度低于对照组的剪切粘结强度,差异有统计学意义($P < 0.05$).温度疲劳导致 B 组的剪切粘结强度差异无统计学意义($P > 0.05$),在中 1/3 和上 1/3,2 组均显示剪切粘结强度的差异无统计学意义($P > 0.05$).

2 结论

以双酚 A 双甲基丙烯酸缩水甘油酯 Bis-GMA 为树脂基质,分别加入 TEDMA 和 HEMA 两种单体,以纳米



Scheme 1

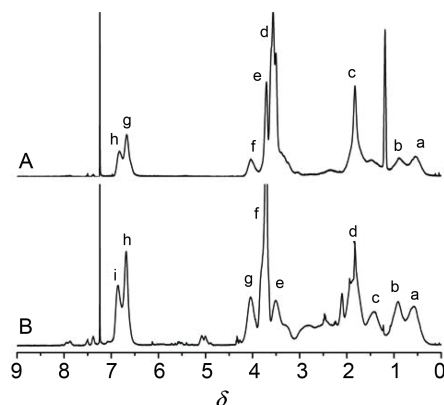


图1 树脂A (A)和B (B)的核磁氢谱(CDCl₃)

Figure 1 ¹H NMR spectra of resins A (A) and B (B) in CDCl₃

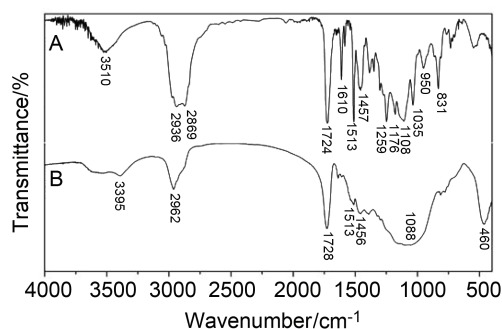


图2 树脂A (A)和纳米SiO₂复合树脂A (B)的红外谱图

Figure 2 FT-IR spectra of resin A (A) and composite resin A with nano-SiO₂ (B)

二氧化硅为无机填料, 分别制备了两种树脂粘结剂. 分别用这两种粘结剂进行牙根与纤维桩的粘结, 进行温度与机械疲劳对这两种树脂粘结剂粘结可塑纤维桩的剪切粘结强度研究, 可与进口牙用粘结剂相当的效果.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振: 以氘代氯仿为溶剂, 四甲基硅为内标,

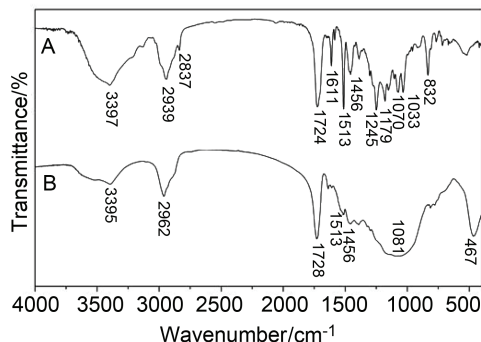


图3 树脂B (A)和纳米SiO₂复合树脂B (B)的红外谱图

Figure 3 FT-IR spectra of resin B (A) and composite resin B with nano-SiO₂ (B)

在 Bruker AM-400 上完成. 红外光谱(FTIR): Nicolet AVATAR-360, 液体样品直接用液膜法测试; 固体样品用溴化钾压片法, 所有红外谱图累加 32 次, 分辨率为 4.0 cm⁻¹. 光固化机(Mini L.E.D.内置式光固化机, 赛特力公司, 法国), 循环加载机(WDW-10, 江苏联能电子有限公司), 冷热循环试验机(东莞市伟煌检测设备有限公司), 低速切割机(沈阳科晶设备制造有限公司), 研磨仪(A3503C, CIE Dentalfarm srl, 意大利), 万能试验机(EHF-LM/LV 系列, 日本岛津公司)(微推出试验: 推杆只与桩接触并尽可能保持最大面积的接触, 从根方以 0.5 mm/min 的速度向冠方推, 直到粘结界面被破坏).

甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA, Sigma-Aldrich, 97%)过碱性氧化铝柱后使用. 三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEDMA, 阿拉丁, 95%)过碱性氧化铝柱后使用. 过氧化二苯甲酰(BPO, 上海德津实业有限公司, CR)通过氯仿溶解-甲醇沉淀多次后, 真空干燥后使用. N,N-二羟乙基对甲苯胺(DHET, 百灵威, 98%), 纳米二氧化硅(40~160 nm, 上海汇精亚纳米新材料有限公司), 氯仿(上海申博化工有限公司, AR), 甲醇(上海振兴化工一厂, AR), 无水乙醇(上海振兴化工一厂, AR), 蒸馏水直接使用. Bis-GMA 按照文献方法合成^[9].

表1 剪切粘结强度(MPa)和单因素方差分析

Table 1 Shear bond strength (MPa) and one-way ANOVA

牙根部 位	A 组						B 组					
	MFG ^a	TFG ^b	CG ^c	MFG/CG	TFG/CG	MFG/TFG	MFG	TFG	CG	MFG/CG	TFG/CG	MFG/TFG
根颈 1/3	16.08 ±2.63	18.85 ±1.49	22.87 ±3.50	<i>P</i> <0.01	<i>P</i> <0.05	<i>P</i> >0.05	39.42 ±3.11	44.77 ±3.53	45.07 ±3.71	<i>P</i> <0.05	<i>P</i> >0.05	<i>P</i> <0.05
根中 1/3	14.08 ±2.22	14.56 ±2.18	15.02 ±2.33	<i>P</i> >0.05	<i>P</i> >0.05	<i>P</i> >0.05	23.48 ±2.69	24.70 ±2.43	24.82 ±2.76	<i>P</i> >0.05	<i>P</i> >0.05	<i>P</i> >0.05
根尖 1/3	11.67 ±2.45	11.86 ±1.49	11.75 ±3.03	<i>P</i> >0.05	<i>P</i> >0.05	<i>P</i> >0.05	19.59 ±3.24	19.27 ±3.13	19.55 ±3.08	<i>P</i> >0.05	<i>P</i> >0.05	<i>P</i> >0.05
合计	13.94 ±2.93	15.29 ±3.77	15.88 ±4.72	—	—	—	27.50 ±9.31	29.58 ±11.7	29.82 ±11.8	—	—	—

^a MFG(机械疲劳组, mechanical fatigue group); ^b TFG(温度疲劳组, temperature fatigue group); ^c CG(对照组, control group).

完整拔除的新鲜人离体上颌中切牙 30 颗, 纳入标准: 无龋坏, 无隐裂, 牙体形态基本一致, 长度约为 (22 ± 1) mm. EverStick 纤维桩(StickTech, 芬兰), Z350 树脂(3M 公司, 美国).

3.2 树脂粘结剂的合成

3.2.1 树脂粘结剂 A

有机树脂 A: 在一个干燥的 Schlenk 瓶 A, 加入 Bis-GMA (3.0 mL, 6.8 mmol), TEGMA (1.4 mL, 5.4 mmol) 和 BPO (0.0510 g, 0.21 mmol); 在另一个干燥的 Schlenk 瓶 B 中, 加入 DHET (0.0504 g, 0.26 mmol), 乙醇 (0.64 mL) 和水 (0.5 mL), 分别泵抽-充氮-解冻三次. 然后用双头针将 Schlenk 瓶 A 中的混合物转移到 Schlenk 瓶 B 中, 室温搅拌 30 min 后, 在真空烘箱中烘干, 得聚合物 4.89 g, 产率 96%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.85, 6.69, 4.06, 3.52-3.72, 1.85, 1.48, 0.92, 0.55; FT-IR (KBr) ν : 3510, 2936, 2869, 1724, 1513, 1457, 1259, 1176, 1108, 1035, 950, 831 cm^{-1} .

有机/无机复合树脂粘结剂 A: 先配好两个组分: 组分 1 含 Bis-GMA (35 份, 质量分数), TEDMA (15 份), BPO (0.5 份), 纳米二氧化硅(90 份), 超声混合均匀; 组分 2 含 DHET (0.5 份), 乙醇(5 份), 水(5 份), 然后将两组分搅拌混合, 30 min 后, 进行红外测试.

3.2.2 树脂粘结剂 B

在一个干燥的 Schlenk 瓶 A, 加入 Bis-GMA (3.0 mL, 6.8 mmol), HEMA (1.4 mL, 11.5 mmol) 和 BPO (0.0507 g, 0.21 mmol); 在另一个干燥的 Schlenk 瓶 B 中, 加入 DHET (0.0512 g, 0.26 mol), 乙醇(0.64 mL)和水(0.5 mL), 分别泵抽-充氮-解冻三次. 然后用双头针将 Schlenk 瓶 A 中的混合物转移到 Schlenk 瓶 B 中, 室温搅拌 30 min 后, 在真空烘箱中烘干, 得聚合物 4.75 g, 产率 93%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.85, 6.68, 4.05, 3.51, 3.71, 1.42~2.20, 0.93, 0.57; FT-IR (KBr) ν : 3397, 2939, 2837, 1724, 1513, 1456, 1245, 1179, 1070, 1033, 832 cm^{-1} .

有机/无机复合树脂粘结剂 B: 先配好两个组分: 组分 1 含 Bis-GMA (35 份), HEMA (15 份), BPO (0.5 份), 纳米二氧化硅(90 份), 超声混合均匀; 组分 2 含 DHET (0.5 份), 乙醇(5 份), 水(5 份), 然后将两组分搅拌混合, 30 min 后, 进行红外测试.

3.3 树脂粘结剂粘结可塑纤维桩

3.3.1 样品制备

将 30 颗新鲜拔除的单根牙浸入次氯酸钠溶液 2 h

后放入蒸馏水中直至使用. 不同位置测量 3 次, 取平均值以备统计牙根可比性. 将预备好的牙根随机分为 3 组, 每组 10 颗, 将 30 根长度为 15 mm, 直径为 1.5 mm 的 EverStick 纤维桩, 分别选择这两种树脂粘结剂进行粘结光照固化, 根管外留出约 6 mm 长度的纤维桩. A 组: 复合树脂 A; B 组: 复合树脂 B. 分别粘结后, 存放于 37 $^{\circ}\text{C}$ 的 0.9% 氯化钠液中.

3.3.2 机械疲劳组样品

2 组每组随机抽取 5 个牙根, 制备牙本质肩领. 在牙根上制作 Z350 聚酯冠, 冠侧预备一圆形凹洞. 牙根表面用硅橡胶印模材料(3 M 聚醚硅橡胶)模拟制作牙周膜, 放入含有自凝塑料的自制的金属测试磨具中. 样品固定于电子试验机上, 加载头位于切端侧圆形凹洞, 采用 30 N 的载荷以 1.25 Hz 的频率, 沿着与牙体长轴呈 135 $^{\circ}$ 进行 10000 次的循环加载.

3.3.3 温度疲劳组样品

在 2 组剩余的牙根中每组随机抽取 5 个, 分别用 Z350 树脂完成桩核制作, 置于 37 $^{\circ}\text{C}$ 蒸馏水中保存 24 h 取出, 进行冷热循环处理, 试件分别在温度为 5~55 $^{\circ}\text{C}$ 冷热水中循环 10000 次, 每一温度停留 30 s, 有 20 s 的过渡时间. 将剩余的 3 组 15 个牙根作为对照组.

References

- [1] Xu, J. W.; Stangel, I.; Ellis, T.; Sacher, E. *WO 2000010478*, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, 132, 185486].
- [2] Gauthier, M. A.; Zhang, Z.; Zhu, X. X. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2009**, 1, 824.
- [3] Davy, K. W. M.; Kalachandra, S.; Pandain, M. S. *Biomaterials* **1998**, 19, 2007.
- [4] Li, X.; Shi, C. X.; Zhu, G. D. *Inter. J. Biomed. Eng.* **2004**, 27, 318 (in Chinese). (李潇, 施长溪, 朱光第, 国外医学: 生物医学工程分册, **2004**, 27, 318.)
- [5] Sakaguchi, R. L.; Wiltbank, B. D.; Murchison, C. F. *Dental Mater.* **2005**, 21, 43.
- [6] Royse, M. C.; Ott, N. W.; Mathieu, G. P. *Pediatr. Dent.* **1996**, 18, 440.
- [7] Zhao, M. Z.; Ji, Q. *Chin. J. Prosthodont.* **2008**, 9, 76 (in Chinese). (赵明哲, 汲平, 口腔颌面修复学杂志, **2008**, 9, 76).
- [8] Li, Q.; Xiong, Y. M. *J. Modern Stomatol.* **2008**, 22, 94 (in Chinese). (刘泉, 熊颖铭, 现代口腔医学杂志, **2008**, 22, 94).
- [9] Zhang, Z. M.; Guo, X. Y. *Tong, Y. Chem. Ind. Times* **2006**, 20, 7 (in Chinese). (张增明, 郭晓燕, 全毅, 化工时刊, **2006**, 20, 7.)

(Lu, Y.)