

# 过氧化氢处理提高玻璃纤维桩与树脂水门汀的 粘结强度

张 勇\*, 钟 波, 谭建国<sup>△</sup>, 周建锋, 陈 立

(北京大学口腔医学院·口腔医院修复科, 北京 100081)

**[摘 要]** **目的:** 研究两种不同浓度的过氧化氢( $H_2O_2$ )溶液处理玻璃纤维桩表面对纤维桩与树脂水门汀粘结强度的影响。**方法:** 将 16 支玻璃纤维桩随机分为 4 组, 每组 4 支。组 1 为对照组, 组 2 为单纯硅烷组, 组 3 为 10% (体积分数)  $H_2O_2$  + 硅烷组, 组 4 为 30% (体积分数)  $H_2O_2$  + 硅烷组。将各组纤维桩与树脂水门汀粘结, 制成哑铃形微拉伸试件, 测定其微拉伸粘结强度并观察其断裂模式。**结果:** 组 1 (对照组) 微拉伸粘结强度为  $(18.81 \pm 4.04)$  MPa, 组 2 (单纯硅烷组) 为  $(26.70 \pm 9.63)$  MPa, 组 3 (10%  $H_2O_2$  + 硅烷组) 为  $(39.07 \pm 6.47)$  MPa, 组 4 (30%  $H_2O_2$  + 硅烷组) 为  $(46.05 \pm 5.97)$  MPa。**结论:**  $H_2O_2$  溶液处理玻璃纤维桩表面后涂布硅烷偶联剂可明显提高玻璃纤维桩与树脂水门汀的粘结强度。

**[关键词]** 桩核技术; 过氧化氢; 树脂类; 硅烷类; 拉伸强度

**[中图分类号]** R783.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1671-167X(2011)01-0085-04

**doi:** 10.3969/j.issn.1671-167X.2011.01.019

## $H_2O_2$ treatment improves the bond strength between glass fiber posts and resin cement

ZHANG Yong\*, ZHONG Bo, TAN Jian-guo<sup>△</sup>, ZHOU Jian-feng, CHEN Li

(Department of Prosthodontics, Peking University School and Hospital of Stomatology, Beijing 100081, China)

**ABSTRACT Objective:** To evaluate the effect of etching with  $H_2O_2$  on the bond strength between epoxy-based glass fiber posts and resin cement. **Methods:** Sixteen epoxy-based glass fiber posts were randomly divided into 4 groups (4 posts in each group) for different surface treatments. Group 1, no surface treatment (Control group); Group 2, treated with silane coupling agent for 60 s; Group 3, immersed in 10%  $H_2O_2$  for 10 min then treated with silane coupling agent for 60 s; Group 4, immersed in 30%  $H_2O_2$  for 10 min then treated with silane coupling agent for 60 s. Resin cement was used for the post cementation to form resin slabs which were then sectioned and trimmed into dumbbell shape to obtain microtensile specimens. Microtensile bond strengths were tested and the failure modes were examined with a stereomicroscope. Statistical analysis of microtensile bond strengths was performed with Kruskal-Wallis test. **Results:** The microtensile bond strengths (standard deviation) were 18.81 (4.04) MPa for Group 1, 26.70 (9.63) MPa for Group 2, 39.07 (6.47) MPa for Group 3, 46.05 (5.97) MPa for Group 4. **Conclusion:** Etching with  $H_2O_2$  followed by silanization could significantly improve the bond strength between epoxy-based glass fiber posts and resin cement.

**KEY WORDS** Post and core technique; Hydrogen peroxide; Resins; Silanes; Tensile strength

与传统金属桩核相比, 玻璃纤维桩具有与牙本质近似的弹性模量, 修复后可使根管内的应力分布更为合理, 从而减少根折的发生<sup>[1]</sup>。另外, 玻璃纤维桩具有与天然牙近似的颜色, 美学性能良好<sup>[2]</sup>。基于以上优点, 玻璃纤维桩在临床上得到了越来越广泛的应用<sup>[3]</sup>。然而临床研究发现, 纤维桩的松动、脱落是其常见的修复失败方式<sup>[4-5]</sup>, 因此, 提高纤维桩的粘结强度具有重要的临床意义。

玻璃纤维桩主要由玻璃纤维与环氧树脂基质组成。其表面光滑, 很难与树脂材料形成微机械固位<sup>[6]</sup>。另外, 环氧树脂是一种高度聚合、高度交联

的高分子材料, 其化学性质稳定, 很难与树脂材料中的 Bis-GMA 等甲基丙烯酸酯类成分产生化学结合, 以上原因使玻璃纤维桩与树脂材料之间的粘结强度尚不理想<sup>[7]</sup>。

以往很多研究通过对纤维桩进行不同的表面处理, 在一定程度上提高了纤维桩与树脂材料的粘结强度, 这些方法的主要原理在于增加微机械固位、增加化学粘结以及两者的结合<sup>[7]</sup>。有研究显示, 表面涂布硅烷偶联剂可在一定程度上提高纤维桩的粘结强度<sup>[8-11]</sup>, 但这一问题仍存在争议<sup>[12-13]</sup>。使用氢氟酸处理纤维桩表面, 可提高其粘结强度<sup>[11, 14-15]</sup>,

<sup>△</sup> Corresponding author's e-mail, kqtanjg@bjmu.edu.cn

\* 现在石家庄市第二医院口腔科, 石家庄市 050051

但会使纤维桩表面的结构完整性遭到破坏,因此不推荐临床使用<sup>[10,14,16]</sup>。此外,喷砂及硅喷涂的方法可以增加纤维桩粘结的微机械固位或同时增加化学粘结作用,从而增强其粘结强度<sup>[11,15,17-20]</sup>。

过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)溶液具有较强的氧化性,可以溶解环氧树脂基质,常被用于溶解树脂包埋的透射电镜切片表面的树脂成分<sup>[21]</sup>。有研究显示,使用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液处理纤维桩表面,可明显提高纤维桩与树脂材料的粘结强度<sup>[21-24]</sup>,但尚无研究显示H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液处理纤维桩表面对纤维桩与树脂水门汀的粘结强度是否有影响。

因此,本研究采用两种浓度的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液对玻璃纤维桩表面进行处理,以期提高玻璃纤维桩与树脂水门汀的粘结强度。

## 1 材料与方 法

### 1.1 纤维桩的表面处理

将 16 支玻璃纤维桩(POPO, 实德隆公司,北京,中国)随机分为 4 组,每组 4 支,纤维桩为平行柱状,直径 1.5 mm,长度 20 mm,玻璃纤维含量为 60% (质量分数),单向排列,基质为环氧树脂。分别进行以下处理:(1)组 1,对照组(Control):将玻璃纤维桩置于蒸馏水中超声清洗 10 min,95% (体积分数)乙醇干燥后气枪吹干;(2)组 2,单纯硅烷处理组(S):将玻璃纤维桩置于蒸馏水中超声清洗 10 min,95%乙醇干燥后气枪吹干,室温下用小毛刷在纤维桩表面涂布单层硅烷偶联剂(Monobond-S, Ivoclar Vivadent, Liechtenstein),静置 60 s 后吹干;(3)组 3,10% (体积分数)H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 硅烷组(10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + S):将玻璃纤维桩于室温下置于蒸馏水中超声清洗 10 min,之后置于 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中浸泡 10 min,取出后即刻用流动蒸馏水冲洗,95%乙醇干燥后气枪吹干,用小毛刷在桩的表面涂布单层硅烷偶联剂,静置 60 s 后吹干;(4)组 4,30% (体积分数)H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 硅烷组(30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + S):将玻璃纤维桩于室温下置于蒸馏水中超声清洗 10 min,之后置于 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中浸泡 10 min,其余步骤同组 3。

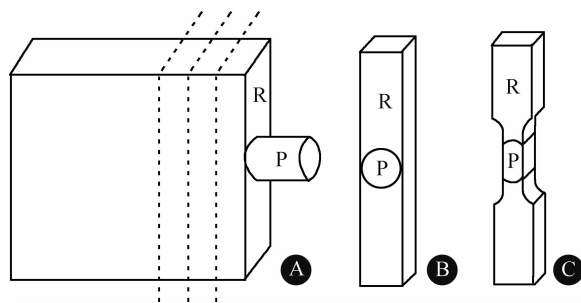
### 1.2 纤维桩的粘结

使用聚乙烯膜片制作透明模具,长、宽、高分别为 20.0、10.0、1.5 mm。将双重固化自粘性树脂水门汀(Clearfil SA Luting, Kuraray, Okayama, Japan)按照使用说明均匀混合后导入模具。再将玻璃纤维桩插入模具中心,LED 光固化灯(Seefeld Elipar FreeLight 2, 3M ESPE, Seefeld, Germany)于透明模具各个面均匀照射,充分固化,输出强度为 1 200 mW/cm<sup>2</sup>。去除

模具后得到长、宽、高分别为 20.0、10.0、1.5 mm 的长方体树脂块,玻璃纤维桩位于其中心(图 1A),于 37℃蒸馏水中静置 24 h。

### 1.3 微拉伸粘结强度试件的制作

使用低速切割机(Isomet1000, BUEHLER, Lake Bluff, IL, USA)于蒸馏水冷却下垂直于玻璃纤维桩长轴将树脂块切割成厚度约为 0.6 mm 的条形薄片,纤维桩位于薄片中心(图 1B),每桩可制取薄片 7~9 个。再使用高速涡轮手机、金刚砂车针将条形薄片精修成哑铃形微拉伸试件(图 1C)。使用游标卡尺(SH100, SHAHE, 成都, 中国)精确测量每个试件的厚度(h)。



A, the resin slab which contained the fiber post in the center; B, the resin slab was sectioned vertically to the post to obtain resin beams; C, the resin beam was trimmed into dumbbell-shaped specimens to expose the post surface.

图 1 微拉伸实验试件示意图(R,树脂水门汀;P,玻璃纤维桩)

Figure 1 Schematic illustration of specimens making for microtensile test (R, resin cement; P, fiber post)

### 1.4 微拉伸粘结强度测试

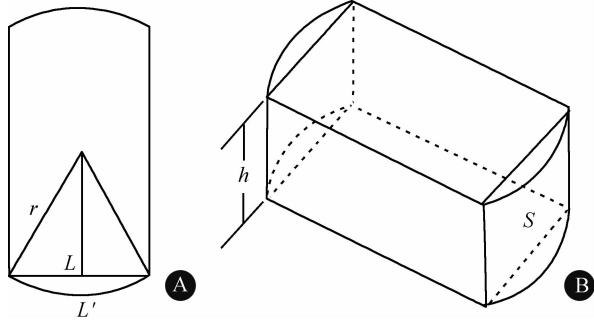
将试件的两端用氰基快干胶(Loctite super glue, Henkel, Holthausen, Germany)固定于微拉伸强度测试夹具上,再将夹具固定于万能力学试验机(Universal Testing Machine 3367, INSTRON, MA, USA)上,以 1.0 mm/min 的速度加载拉伸应力,试件断裂的载荷记为最大载荷(F)。体视工具显微镜(TM-111, VISION, Surrey, UK)下测量断裂面宽度(L),计算粘结面积(图 2),r 为纤维桩横截面半径,L'为宽度 L 对应弧长。 $L' = 2r \times \arcsin(2r/L)$ ,粘结面积  $S = \arcsin(2r/L) \times h$ 。微拉伸粘结强度  $\mu\text{TBS} = F/S$ ,单位为 MPa<sup>[25]</sup>。

### 1.5 观察断裂模式

将断裂后的试件置于光学体视显微镜(SMZ-10, Nikon, Tokyo, Japan)下放大 40 倍观察试件断裂模式,并按照以下标准进行分类和统计分析:(1)粘结断裂,试件断裂于玻璃纤维桩/树脂水门汀的粘结界面;(2)内聚断裂,试件断裂于玻璃纤维桩或树脂水门汀的内部;(3)混合断裂,试件断裂部分发生在粘结界面,部分发生在树脂水门汀内部。

## 1.6 统计分析

各组微拉伸粘结强度间不具备方差齐性 (Levene's test,  $P < 0.05$ ), 对各组微拉伸强度数据进行 Kruskal-Wallis 检验, 并通过 Tukey test 进行组间两两比较。通过卡方分析检验各组试件断裂模式分布。所有统计结果均由统计软件 SPSS 13.0 完成, 显著性水平设置为  $\alpha = 0.05$ 。



A, the cross section of the fiber post in the center of the specimen ( $r$  = radius of the fiber post,  $L$  = chord length,  $L'$  = arc length); B, the stereogram of fiber post in the center of the specimen ( $h$  = thickness of the specimen,  $S$  = square measure of adhesion area); the square measure of adhesion area can be calculated according to the following formulas:  $L' = 2r \times \arcsin(2r/L)$ ,  $S = L' \times h$ .

图2 微拉伸试件中纤维桩部分示意图

Figure 2 Schematic illustration of the fiber post in the center of the microtensile test specimen

## 2 结果

### 2.1 粘结强度

各组微拉伸实验结果均数及标准差见表1。各组均数间差异有统计学意义 ( $P < 0.05$ ), 其中 30%  $H_2O_2$  + S 组粘结强度最大。组间两两比较显示, 每两组间微拉伸粘结强度差异均有统计学意义 ( $P < 0.05$ )。

表1 微拉伸粘结强度表 (MPa,  $\bar{x} \pm s$ )

Table 1 Detailed results from the microtensile test (MPa,  $\bar{x} \pm s$ )

Bond strength	Surface treatment			
	Control	S	10% $H_2O_2$ + S	30% $H_2O_2$ + S
	18.81 $\pm$ 4.04	26.70 $\pm$ 9.63	39.07 $\pm$ 6.47	46.50 $\pm$ 5.97

### 2.2 断裂模式

各组试件断裂模式分布情况见表2。各组断裂模式间差异有统计学意义 ( $P < 0.05$ ), 但均以混合断裂为主。

表2 试件断裂模式分布表 (n, %)

Table 2 The distribution of failure modes (n, %)

	Control	S	10% $H_2O_2$ + S	30% $H_2O_2$ + S
Adhesive failure	7(22.6)	2(6.7)	0(0)	0(0)
Cohesive failure	0(0)	0(0)	2(7.4)	2(6.1)
Mixed failure	24(77.4)	28(93.3)	25(92.6)	31(93.9)

## 3 讨论

本实验研究结果显示, 使用  $H_2O_2$  溶液处理玻璃纤维桩表面, 配合使用硅烷偶联剂, 可明显提高玻璃纤维桩与树脂水门汀的粘结强度。

使用纤维桩进行修复治疗时, 纤维桩上部与核树脂结合, 下部则通过树脂水门汀粘结于根管内。既往研究的结果显示, 使用  $H_2O_2$  处理纤维桩表面, 可提高纤维桩与核树脂材料的粘结强度<sup>[24]</sup>, 而  $H_2O_2$  处理纤维桩表面是否对其在根管内的粘结强度有影响这一问题尚未见研究涉及。对于纤维桩在根管内的粘结而言, 存在两个粘结界面的, 即牙本质/树脂水门汀界面和树脂水门汀/纤维桩界面<sup>[7]</sup>。随着牙本质粘结技术的发展, 前者的粘结强度已经得到了较大幅度的提高, 而后者的粘结强度仍不十分理想<sup>[17]</sup>。因此, 通过提高纤维桩与树脂水门汀的粘结强度, 可以加强纤维桩在根管内的粘结, 从而减少纤维桩脱落的发生。

硅烷偶联剂可以使玻璃纤维中的二氧化硅成分与复合树脂材料中的甲基丙烯酸树脂产生化学桥接作用, 从而提高其粘结强度。硅烷的分子式为  $R'-Si-(OR)_3$ , 发生水解反应后可产生  $R'-Si-(OH)_3$ 。其中-R'可与甲基丙烯酸树脂产生化学连接, 而-OH则可与玻璃纤维中的二氧化硅反应, 通过桥接作用提高纤维桩与树脂材料的粘结强度<sup>[7]</sup>。然而以往的研究表明, 直接涂布硅烷偶联剂对纤维桩粘结强度的提高十分有限<sup>[12-13]</sup>, 其原因在于纤维桩表面平整, 暴露的纤维成分很少, 即实际的粘结界面积很有限。

$H_2O_2$  溶液具有较强的氧化性, 可以溶解环氧树脂基质, 且其性质比较温和, 去除表面环氧树脂后, 纤维桩深层的形态比较规则、完整, 与氢氟酸等酸蚀技术相比具有一定的优势。Monticelli 等<sup>[24]</sup>用  $H_2O_2$  溶液处理石英纤维桩表面, 经扫描电子显微镜观察结果显示,  $H_2O_2$  溶液可溶解石英纤维桩表面的环氧树脂基质, 使其表面形成厚度约为 50  $\mu m$  的石英纤维暴露层, 这一改变一方面可使核树脂材料进入暴露石英纤维间的缝隙, 增加了微机械固位, 同时, 处理后纤维桩表面暴露的石英纤维表面积明显大于处理前, 使石英纤维与核树脂材料的有效粘结界面积大大增加, 进而使石英纤维桩与核树脂材料的粘结强度得到了明显提高<sup>[24]</sup>。除此之外, 使用  $H_2O_2$  溶液处理纤维桩临床操作简便, 无需复杂的试剂和器械, 具有一定的临床推广价值。

使用  $H_2O_2$  溶液对纤维桩表面进行处理, 影响

最终粘结强度的主要因素包括 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液的浓度和处理时间两个方面。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液对纤维桩处理的强度过小, 粘结强度提高不充分; 而处理强度过大, 有可能破坏纤维桩的表面完整性。因此, 寻找最佳的处理强度可以为临床应用提供有力的指导。本实验使用两种不同浓度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液对玻璃纤维桩进行处理, 而控制了处理时间这一影响因素 (均为 10 min), 在处理时间相同的情况下, 两种不同浓度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液相比, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液处理组纤维桩与树脂水门汀的粘结强度显著高于 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液处理组, 这可能是由于随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液浓度的增加, 纤维桩表面的环氧树脂基质被溶解的程度也有所增大, 从而在更大程度上提高了粘结强度。这一假设需要通过进一步的扫描电子显微镜观察来证实。处理时间的增加可能可以增大纤维桩表面的环氧树脂的溶解程度, 从而更大程度地提高纤维桩的粘结强度, 这一假设需要在后续研究中进行考证。在微拉伸试件的制作过程中, 为了减小机械振动对试件产生的影响, 本实验选用了细砂金刚砂车针。另一方面, 本实验在制作试件的切割及修整过程中, 均使用了冷水进行冷却, 减少了产热对试件的影响。

综上所述, 采用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液处理玻璃纤维桩表面并配合使用硅烷偶联剂, 可明显提高玻璃纤维桩与树脂水门汀的粘结强度。30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液处理组玻璃纤维桩与树脂水门汀粘结强度显著高于 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液组。

(志谢: 感谢北京实德隆公司提供的 POPO 纤维桩以及可乐丽公司提供的 SA LUTING 树脂水门汀。感谢北京大学口腔医学院口腔材料研究室林红、孙志辉以及白伟老师对微拉伸实验的帮助和指导。)

参 考 文 献

[ 1 ] Plotino G, Grande NM, Bedini R, et al. Flexural properties of endodontic posts and human root dentin [J]. Dent Mater, 2007, 23 (9): 1129 - 1135.

[ 2 ] Ge J, Wang XZ, Feng HL. Influence of different post core materials on the color of Empress 2 full ceramic crowns [J]. Chin Med J (Engl), 2006, 119(20): 1715 - 1720.

[ 3 ] Schwartz RS, Robbins JW. Post placement and restoration of endodontically treated teeth: a literature review [J]. J Endod, 2004, 30(5): 289 - 301.

[ 4 ] Naumann M, Blankenstein F, Kiessling S, et al. Risk factors for failure of glass fiber-reinforced composite post restorations: a prospective observational clinical study [J]. Eur J Oral Sci, 2005, 113(6): 519 - 524.

[ 5 ] Kremeier K, Fasen L, Klaiber B, et al. Influence of endodontic post type (glass fiber, quartz fiber or gold) and luting material on push-out bond strength to dentin *in vitro* [J]. Dent Mater, 2008, 24(5): 660 - 666.

[ 6 ] Fokkinga WA, Kreulen CM, Vallittu PK, et al. A structured analysis of *in vitro* failure loads and failure modes of fiber, metal, and ceramic post-and-core systems [J]. Int J Prosthodont, 2004, 17(4): 476 - 482.

[ 7 ] Monticelli F, Osorio R, Sadek FT, et al. Surface treatments for improving bond strength to prefabricated fiber posts: a literature review [J]. Oper Dent, 2008, 33(3): 346 - 355.

[ 8 ] Magni E, Mazzitelli C, Papacchini F, et al. Adhesion between fiber posts and resin luting agents: a microtensile bond strength test and an SEM investigation following different treatments of the post surface [J]. J Adhes Dent, 2007, 9(2): 195 - 202.

[ 9 ] Goracci C, Raffaelli O, Monticelli F, et al. The adhesion between prefabricated FRC posts and composite resin cores: microtensile bond strength with and without post-silanization [J]. Dent Mater, 2005, 21(5): 437 - 444.

[ 10 ] Aksormuang J, Foxton RM, Nakajima M, et al. Microtensile bond strength of a dual-cure resin core material to glass and quartz fibre posts [J]. J Dent, 2004, 32(6): 443 - 450.

[ 11 ] D'Arcangelo C, D'Amario M, Prospero GD, et al. Effect of surface treatments on tensile bond strength and on morphology of quartz-fiber posts [J]. J Endod, 2007, 33(3): 264 - 267.

[ 12 ] Perdigao J, Gomes G, Lee IK. The effect of silane on the bond strengths of fiber posts [J]. Dent Mater, 2006, 22(8): 752 - 758.

[ 13 ] Wrbas KT, Altenburger MJ, Schirmeister JF, et al. Effect of adhesive resin cements and post surface silanization on the bond strengths of adhesively inserted fiber posts [J]. J Endod, 2007, 33(7): 840 - 843.

[ 14 ] Valandro LF, Yoshiga S, de Melo RM, et al. Microtensile bond strength between a quartz fiber post and a resin cement: effect of post surface conditioning [J]. J Adhes Dent, 2006, 8(2): 105 - 111.

[ 15 ] Schmage P, Cakir FY, Nergiz I, et al. Effect of surface conditioning on the retentive bond strengths of fiberreinforced composite posts [J]. J Prosthet Dent, 2009, 102(6): 368 - 377.

[ 16 ] Mazzitelli C, Ferrari M, Toledano M, et al. Surface roughness analysis of fiber post conditioning processes [J]. J Dent Res, 2008, 87(2): 186 - 190.

[ 17 ] Sahafi A, Peutzfeldt A, Asmussen E, et al. Bond strength of resin cement to dentin and to surface-treated posts of titanium alloy, glass fiber, and zirconia [J]. J Adhes Dent, 2003, 5(2): 153 - 162.

[ 18 ] Asmussen E, Peutzfeldt A, Sahafi A. Bonding of resin cements to post materials: influence of surface energy characteristics [J]. J Adhes Dent, 2005, 7(3): 231 - 234.

[ 19 ] Radovic I, Monticelli F, Goracci C, et al. The effect of sandblasting on adhesion of a dual-cured resin composite to methacrylic fiber posts: microtensile bond strength and SEM evaluation [J]. J Dent, 2007, 35(6): 496 - 502.

[ 20 ] Ohlmann B, Fickenscher F, Dreyhaupt J, et al. The effect of two luting agents, pretreatment of the post, and pretreatment of the canal dentin on the retention of fiber-reinforced composite posts [J]. J Dent, 2008, 36(1): 87 - 92.

[ 21 ] Monticelli F, Toledano M, Tay FR, et al. Post-surface conditioning improves interfacial adhesion in post/core restorations [J]. Dent Mater, 2006, 22(7): 602 - 609.

[ 22 ] Yenisey M, Kulunk S. Effects of chemical surface treatments of quartz and glass fiber posts on the retention of a composite resin [J]. J Prosthet Dent, 2008, 99(1): 38 - 45.

[ 23 ] Vano M, Goracci C, Monticelli F, et al. The adhesion between fibre posts and composite resin cores: the evaluation of microtensile bond strength following various surface chemical treatments to posts [J]. Int Endod J, 2006, 39(1): 31 - 39.

[ 24 ] Monticelli F, Toledano M, Tay FR, et al. A simple etching technique for improving the retention of fiber posts to resin composites [J]. J Endod, 2006, 32(1): 44 - 47.

[ 25 ] Bouillaguet S, Troesch S, Wataha JC, et al. Microtensile bond strength between adhesive cements and root canal dentin [J]. Dent Mater, 2003, 19(3): 199 - 205.

(2010-09-30 收稿)  
( 本 文 编 辑 : 任 英 慧 )