

复合树脂外源性染色的影响因素

张丽丽 邢文忠 梁珊珊综述 蒋滔审校

(口腔基础医学省部共建国家重点实验室培育基地和口腔生物医学教育部重点实验室, 武汉大学口腔医学院 武汉 430079)

[摘要] 复合树脂在牙科学领域应用广泛, 然而其颜色长期稳定性不佳成为复合树脂修复最大缺点之一。复合树脂成分、聚合程度、染色物质、表面粗糙度、染色去除方法等是影响复合树脂外源性染色的主要因素。本文对上述影响因素作一综述。

[关键词] 复合树脂; 染色; 表面粗糙度

[中图分类号] R 783.2 [文献标志码] A [doi] 10.3969/j.issn.1673-5749.2012.02.017

Influencing factors for extrinsic stainability of resin composite Zhang Lili, Xing Wenzhong, Liang Shanshan, Jiang Tao. [The State Key Laboratory Breeding Base of Basic Science of Stomatology (Hubei-MOST) & Key Laboratory of Oral Biomedicine Ministry of Education, School and Hospital of Stomatology, Wuhan University, Wuhan 430079, China]

[Abstract] Resin composite is widely used in dentistry. However, their long-term instability of color has become one of the most disadvantages for restoration. The major influencing factors for extrinsic stainability of resin composite include the components of resin composite, the degree of conversion, colorants, surface roughness and processes for removing the stains. The object of the review is to summarize the influencing factors mentioned above.

[Key words] resin composite; stain; surface roughness

复合树脂染色分为内源性染色和外源性染色。内源性染色是指树脂本身的变色以及在外界环境中发生的老化; 外源性染色是指树脂吸收或吸附有色物质导致的变色^[1]。本文将对树脂外源性染色的影响因素作一综述。

1 复合树脂成分

复合树脂是由有机树脂基质和经过表面处理的无机填料以及引发体系组成的牙体修复材料。1970年, 复合树脂开始应用于牙科学, 随后其组成成分对复合树脂颜色稳定性影响备受关注, 其中树脂基质和无机填料非常关键。

1.1 树脂基质

树脂基质对复合树脂颜色稳定性影响表现在2个方面: 基质发生物理化学反应所致内源性染色; 亲水性的基质在吸收水的过程中, 色素与基质所吸收的水分子发生交换^[2]或色素以水为载体

吸收到树脂内部所致外源性染色。

常用的树脂基质有双酚 A 双甲基丙烯酸缩水甘油酯(bis-glycidyl-dimethacrylate, Bis-GMA)、氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯(urethane dimethacrylate, UDMA)、双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯(triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA)、双酚 A 乙烯醇二丙烯酸甲酯(etoxyated bisphenol-A-dimethacrylate, Bis-EMA)。不同的基质含有不同的亲水性基团, 其亲水性不同, 对外源性染色的易感性也不同。Ertas等^[3]发现不含 TEGDMA 的树脂能表现出较强的颜色稳定性, 而且由于 UDMA 的低吸水性和低溶解性, UDMA 较 Bis-GMA 抗染色能力强。TEGDMA 所含的乙氧基与水分子有氢键结合, 从而显示出强亲水性, Sideridou等^[4]认为 TEGDMA 聚合后的强吸水性与其不均匀的网络交联结构相关, 单体聚合后吸水性能由强到弱如下: poly-TEGDMA>poly-Bis-GMA>poly-UDMA>poly-Bis-EMA。此外, 双氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯, 双酚 A 丙烯醇二丙烯酸甲酯等疏水性的基质也应用于复合树脂。近年来, 生产厂商不断尝试新配方, 仅在基质中加入少量

[收稿日期] 2011-09-12; [修回日期] 2011-12-12

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(81070853)

[作者简介] 张丽丽(1985—), 女, 广西人, 硕士

[通讯作者] 蒋滔, Tel: 027-87686221

TEGDMA 调整黏稠度,减少亲水性基质用量,从而达到降低吸水性,增强颜色稳定性作用^[3]。近几年实验证明,Z350^[5]、Clearfil AP-X^[6]等产品抗染色性能佳,但由于同时存在复合树脂内源性染色,因此,其颜色长期稳定性仍然为其最大缺点之一。

1.2 无机填料

无机填料对复合树脂外染色的影响主要表现在填料相对含量影响基质的相对含量,从而影响树脂的吸水性。复合树脂中树脂基质的体积和重量比重越大,树脂吸水作用越强,对外源性染色的易感性就越强,因此填料含量最低的树脂颜色稳定性最差^[7]。填料的含量受其粒度和表面积及粒度分布的影响,填料越细,表面积越大,填料的加入量就越少;宽的粒度分布可以减少填料空隙,有助于增加填料量^[8]。此外,由于填料与树脂基质接触面是复合树脂的薄弱部位,吸水性强,因此填料和树脂的接触面积越大,吸水作用越强。理论上讲,选用细颗粒填料不利于树脂抵抗染色,但近年来选用超微和纳米颗粒已成为趋势,原因在于其细小颗粒和良好的粒度分布使得树脂有类似于釉质的光滑表面^[9],抛光性能良好,不利于色素附着。

2 聚合程度

复合树脂颜色稳定性受聚合度影响。一方面,聚合不全的复合树脂基质含较多性质不稳定 C=C,容易造成复合树脂内源性染色;另一方面,未反应的引发剂和单体吸收亲水性色素或聚合不全的复合树脂单体逸出造成树脂的外源性染色。复合树脂完全聚合后形成网络交联结构,物理性质稳定,不溶于水和唾液^[8]。但在聚合不全时,亲水性树脂基质所吸收的水能减少聚合链间摩擦力并膨胀聚合物,导致未反应的单体逸出,影响复合树脂机械性能,增加了复合树脂的溶解性和微渗漏,导致颜色的改变^[10]。聚合度高意味着未反应单体少,溶解性低,颜色稳定性强^[9]。

3 染色物质

3.1 外源性染色机制

染色物质使复合树脂发生外源性染色机制为色素的吸附和吸收作用。一方面,色素可吸附并沉积在复合树脂表面的孔隙^[11]。在口腔环境中机械磨耗^[12]、酸性物质^[13]、酒精^[5]可引起复合树脂表

面降解,增加其表面粗糙度而有利于色素沉积。另一方面,基质吸收水分膨胀并水解基质,微孔隙形成,色素吸附并渗透到微孔隙以及填料与树脂基质接触面的间隙导致染色^[14]。

3.2 染色物质类型

使复合树脂染色的物质主要来源于食物、饮料和香烟中的色素。不同的染色物质对复合树脂染色能力不同^[10],与染色物质的物理化学特性有关,包括色素极性、分子大小和 pH 值等。

在 Ertas 等^[3]的研究中,不同染色物质的染色能力由强到弱的顺序为:红酒、咖啡、茶、可口可乐、水。红酒染色能力最强,可能在于酒精可以去除复合树脂表面未反应单体,低聚物和线性聚合物导致复合树脂表面松解^[15],以及红酒与树脂基质吸收的水分子发生了交换^[2]。咖啡染色是复合树脂对弱极性黄色染色剂的吸附和吸收,与复合树脂聚合相和染色剂相容性有关;茶染色是强极性染色剂吸附在复合树脂表面,染色可以通过刷牙去除^[16]。可口可乐染色能力较咖啡和茶低,可能原因是可口可乐缺少黄色染色剂^[15]。然而,Yazici 等^[6]认为茶染色能力强于咖啡,相悖的结论可能源于染色时间的不同。

小色素分子可以沉积在复合树脂表面孔隙^[10]。微裂纹、微孔隙、填料和树脂接触面是染色剂渗透的通道。因此,染色剂分子小于通道孔径才有可能渗透到复合树脂内部。

染色物质的低 pH 值通过影响复合树脂表面的完整性而导致染色^[17],表现在酸性环境下基质分解和无机填料的渗出。与 pH=8 的染色剂相比,pH=4 或 pH=6 的染色剂增加了复合树脂的结构混乱程度、吸水性和溶解性^[18]。

3.3 染色时间

复合树脂染色易感性与染色时间有关^[6]。染色时间不同,复合树脂吸附或吸收染色剂的量不同,染色的程度也不同。复合树脂颜色改变与染色时间不成线性关系,但时间的延长增加色素的积累^[19]。

4 复合树脂表面粗糙度

4.1 表面粗糙度的影响因素

复合树脂表面粗糙度与填料、表面结构改变、打磨抛光技术有关。

填料种类和粒度大小影响复合树脂表面粗糙度。常用的无机填料包括石英、气相二氧化硅、

含重金属的玻璃粉和陶瓷粉、羟磷灰石等，不同填料有不同的粒度大小和分布^[8]。无机填料在基质中的分散存在使得树脂表面有一定粗糙度，容易吸附色素。纳米型、超微型和超微混合型复合树脂填料粒度和分布小，易获得光滑表面，而传统型复合树脂填料粒度大，不易获得光滑表面^[20]。

在口腔环境中由于咀嚼、刷牙等所致复合树脂表面微结构改变是其早期染色的原因^[21]。复合树脂在湿环境下发生化学反应可以导致表面降解，如酒精^[5]和酸性溶液^[13]。

另外，不同打磨抛光技术影响复合树脂表面粗糙度^[22]，与所用打磨抛光材料和时间有关。

4.2 表面粗糙度对染色影响

复合树脂表面粗糙度是影响复合树脂染色易感性的因素^[22]。复合树脂表面越光滑，色素越不易沉积，相反，表面越粗糙，色素越易沉积。在Lu等^[19]的研究中，Supreme、Z250、P60染色与表面粗糙度呈正线性关系，即粗糙度越大，染色越重；而A110的染色与粗糙度无关。造成这种差异性原因可能是A110树脂基质和无机填料与其余3种材料不同。结果还表明复合树脂种类、表面粗糙度、染色剂、复合树脂和表面粗糙度交互作用对外源性染色的影响有统计学意义。另外，Reis等^[22]发现复合树脂的种类和不同打磨抛光技术会导致复合树脂表面粗糙度和染色性能的差异，但表面粗糙度并非影响染色易感性的唯一因素，染色易感性还与基质和填料有关。

5 去除复合树脂外源性染色的方法

去除复合树脂外源性染色的方法有3种：刷牙、打磨抛光和漂白^[23]。前2种是用机械方法去除吸附于树脂表面的色素，而对吸收到树脂内部的色素无影响；漂白是用化学方法去除复合树脂吸附和吸收的色素，中高浓度漂白剂能完全清除色素^[17]。

5.1 刷牙

刷牙去除吸附于树脂表面色素是个缓慢过程，通过牙膏所含的摩擦剂在牙刷和染色表面不断摩擦去除色素^[24]，清洁效果取决于牙膏和刷牙力量^[23]。然而刷牙在去除色素的同时也增加了树脂的磨耗，导致更多填料暴露，粗糙度增加，因此更容易导致色素附着^[5]。

5.2 打磨抛光

打磨和抛光是利用摩擦作用去除沉积在复合

树脂表面的色素^[9]。Turkun等^[23]将抛光后的复合树脂染色，再抛光，发现再抛光能大部分去除染色，但由于有色素的渗透作用，其颜色不能恢复到基线水平。由于不同打磨抛光技术影响复合树脂表面粗糙度，因此染色树脂打磨抛光后形成的新鲜表面不可能完全光滑，色素会继续附着。

5.3 漂白处理

与打磨抛光相比，漂白被认为是一种更有效的非破坏性的去除复合树脂染色的方法^[23]。漂白剂主要成分为过氧化氢和过氧化脲，容易分解为活跃的氧自由基^[25]，因此复合树脂表面的色素被氧自由基氧化，大的色素分子分解为无色的小分子，达到漂白效果。

然而，漂白剂可能对复合树脂表面粗糙度有影响，目前这方面研究存在争议：多数研究者认为树脂基质在漂白剂的氧化作用下降解，无机填料暴露，浅凹形成，因此漂白剂能够增加复合树脂表面粗糙度^[26]。但Kim等^[27]认为，漂白剂对复合树脂表面粗糙度影响可忽略，因为漂白剂作用于复合树脂表面后测量所得表面粗糙度值在临床上打磨抛光的范围。

Villalta等^[17]推测由于漂白能增加复合树脂表面粗糙度而增加复合树脂染色易感性。在研究15%过氧化脲对牙色材料染色易感性实验中，复合树脂漂白后浸泡于染色剂中，发现漂白组染色能力较对照组强，因此认为漂白能增加复合树脂染色易感性^[28]。然而Celik等^[29]认为，漂白剂对复合树脂染色易感性无影响。相悖的结论可能与实验所用树脂类型和漂白剂浓度、pH值和漂白时间的差异有关。

影响复合树脂外源性染色的因素中，复合树脂本身因素起着重要作用，因此复合树脂长期美观性改善取决于材料的进步，这有赖于生产商就材料性能行进一步改善。在临床操作中，增加复合树脂聚合度，减小复合树脂表面粗糙度成为保持其颜色稳定，延长使用寿命的重要方法。

6 参考文献

- [1] Abu-Bakr N, Han L, Okamoto A, et al. Color stability of compomer after immersion in various media[J]. J Esthet Dent, 2000, 12(5) 258-263.
- [2] Kolbeck C, Rosentritt M, Lang R, et al. Discoloration of facing and restorative composites by UV-irradiation and staining food[J]. Dent Mater, 2006, 22(1) 63-68.
- [3] Ertas E, Guler AU, Yucel AC, et al. Color stability of

- resin composites after immersion in different drinks[J]. Dent Mater, 2006, 25(2) 371-376.
- [4] Sideridou I, Achilias DS, Spyroudi C, et al. Water sorption characteristics of light-cured dental resins and composites based on Bis-EMA/PCDMA[J]. Biomaterials, 2004, 25(2) 367-376.
- [5] de Carvalho Rocha AC, de Lima CSA, da Silva MCM, et al. Evaluation of surface roughness of a nanofill resin composite after simulated brushing and immersion in mouthrinses, alcohol and water[J]. Mater Res, 2010, 13(1) : 77-80.
- [6] Yazici AR, Celik C, Dayanga B, et al. The effect of curing units and staining solutions on the color stability of resin composites[J]. Oper Dent, 2007, 32(6) 616-622.
- [7] Schulze KA, Marshall SJ, Gansky SA, et al. Color stability and hardness in dental composites after accelerated aging[J]. Dent Mater, 2003, 19(7) 612-619.
- [8] 陈治清. 口腔材料学[M]. 3版. 北京:人民卫生出版社, 2006 65-69.
- [9] Mundim FM, Garcia LF, Pires-de-Souza FC. Effect of staining solutions and repolishing on color stability of direct composites[J]. J Appl Oral Sci, 2010, 18(3) 249-254.
- [10] Luiz BKM, Amboni RDMC, Prates LHM, et al. Influence of drinks on resin composite: Evaluation of degree of cure and color change parameters[J]. Polym Test, 2007, 26(4) 438-444.
- [11] Guler AU, Yilmaz F, Kulunk T, et al. Effects of different drinks on stainability of resin composite provisional restorative materials[J]. J Prosthet Dent, 2005, 94(2) 118-124.
- [12] Lee YK, Lu H, Oguri M, et al. Changes in color and staining of dental composite resins after wear simulation [J]. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2007, 82(2) : 313-319.
- [13] Attin T, Buchalla W, Hellwig E. Effect of topical fluoride application on toothbrushing abrasion of resin composites[J]. Dent Mater, 2006, 22(4) 308-313.
- [14] Bagheri R, Burrow MF, Tyas M. Influence of food-simulating solutions and surface finish on susceptibility to staining of aesthetic restorative materials[J]. J Dent Res, 2005, 33(5) 389-398.
- [15] Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures[J]. J Dent Res, 2001, 80(6) 570-573.
- [16] Um CM, Ruyter IE. Staining of resin-based veneering materials with coffee and tea[J]. Quintessence Int, 1991, 22(5) 377-386.
- [17] Villalta P, Lu H, Okte Z, et al. Effects of staining and bleaching on color change of dental composite resins[J]. J Prosthet Dent, 2006, 95(2) :137-142.
- [18] Ortengren U, Andersson F, Elgh U, et al. Influence of pH and storage time on the sorption and solubility behaviour of three composite resin materials[J]. J Dent Res, 2001, 29(1) 35-41.
- [19] Lu H, Roeder LB, Lei L, et al. Effect of surface roughness on stain resistance of dental resin composites[J]. J Esthet Restor Dent, 2005, 17(2) :102-109.
- [20] Choi MS, Lee YK, Lim BS, et al. Changes in surface characteristics of dental resin composites after polishing [J]. J Mater Sci Mater Med, 2005, 16(4) 347-353.
- [21] Ramos RP, Chimello DT, Chinelatti MA, et al. Effect of three surface sealants on marginal sealing of class composite resin restorations[J]. Oper Dent, 2000, 25(5) : 448-452.
- [22] Reis AF, Giannini M, Lovadino JR, et al. Effects of various finishing systems on the surface roughness and staining susceptibility of packable composite resins[J]. Dent Mater, 2003, 19(1) :12-18.
- [23] Turkun LS, Turkun M. Effect of bleaching and repolishing procedure on coffee and tea stain removal from three anterior composite veneering materials[J]. J Esthet Restor Dent, 2004, 16(5) 290-301.
- [24] Ashcroft AT, Cox TF, Joiner A, et al. Evaluation of a new silica whitening toothpaste containing blue covarine on the colour of anterior restoration materials *in vitro*[J]. J Dent, 2008, 36(Suppl 1) S26-S31.
- [25] Canay S, Cehreli MC. The effect of current bleaching agents on the color of light-polymerized composites *in vitro*[J]. J Prosthet Dent, 2003, 89(5) 474-478.
- [26] Turker SB, Biskin T. Effect of three bleaching agents on the surface properties of three different esthetic restorative materials[J]. J Prosthet Dent, 2003, 89(5) 466-473.
- [27] Kim JH, Lee YK, Lim BS, et al. Effect of tooth-whitening strips and films on changes in color and surface roughness of resin composites[J]. Clin Oral Invest, 2004, 8(3) :118-122.
- [28] Yu H, Pan X, Lin Y, et al. Effects of carbimade peroxide on the staining susceptibility of tooth-colored restorative materials[J]. Oper Dent, 2009, 34(1) :72-82.
- [29] Celik C, Yuzugullu B, Erkut S, et al. Effect of bleaching on staining susceptibility of resin composite restorative materials [J]. J Esthet Restor Dent, 2009, 21(16) : 407-415.

(本文编辑 骆筱秋)