

新型光固化树脂聚合收缩和机械性能的研究

张娜¹ 谢超^{2*} 何惠明³ 龚旭⁴

(1. 皖南医学院口腔医学院 安徽 芜湖 241002;

2. 第四军医大学口腔医院种植科 陕西 西安 710032;

3. 第四军医大学口腔医院修复科 陕西 西安 710032;

4. 第四军医大学口腔医院材料科 陕西 西安 710032)

[摘要] 目的:评价新型单乙烯基丙烯酸树脂单体改性光固化树脂的聚合收缩和机械性能。方法:将新型单乙烯基丙烯酸树脂(2-(苯基氨基甲醛基)氧乙基甲基丙烯酸酯)作为稀释剂合成复合树脂作为实验组,双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯(TEGDMA)作为稀释剂合成复合树脂作为对照组 1,另外选取 Tetric N-Ceram, Neofil, GC 纳米幻彩分别作为对照组 2,对照组 3,对照组 4,用 micro-CT 测量 5 组复合树脂聚合收缩前和聚合收缩后的体积,计算其聚合收缩率,用万能实验机和显微硬度仪测机械性能,比较 5 组树脂的挠曲强度、压缩强度、径向拉伸强度及显微硬度。结果:新型单乙烯基丙烯酸树脂作为稀释剂的实验组树脂的聚合收缩率较对照组 1 有统计学差异($P < 0.05$),较对照组 2~4 组无统计学差异,机械性能 5 种树脂之间无统计学差异。结论:新型单乙烯基丙烯酸树脂作为稀释剂降低了复合树脂的聚合收缩,而复合树脂的机械性能并没有降低,具有一定的临床应用的前景。

[关键词] 复合树脂 聚合收缩 挠曲强度 压缩强度 径向拉伸强度 硬度

[文献标识码] A **[文章编号]** 1671-7651(2018)05-0505-04

[doi] 10.13701/j.cnki.kqxyj.2018.05.011

Polymerization Shrinkage and Mechanical Property of Light Curing Composite Resin Incorporated a Novel Monovinyl Acrylates Monomer. ZHANG Na¹, XIE Chao^{2*}, HE Hui-ming³, GONG Xu⁴. 1. Wannan Medical College, Wuhu 241002, China. 2. Department of Implantology, School of Stomatology, The Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China; 3. Department of Prosthodontics, School of Stomatology, The Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China; 4. Department of Dental Materials, School of Stomatology, The Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China.

[Abstract] **Objective:** To evaluate the polymerization shrinkage and mechanical property of light curing composite resin incorporated new monovinyl acrylates monomer. **Methods:** New monovinyl acrylates monomer was incorporated into traditional composite resin as experimental group. The composite resin used TEGDMA was served as control group 1. Tetric N-Ceram, Neofil, and GC were selected as control group 2, 3, and 4, respectively. The X-ray micro-computed tomography was used to determine the volume of five composite resins after polymerization shrinkage. The mechanical properties of the samples were measured with universal testing machine and microhardness meter. The polymerization shrinkage, flexural strength, compressive strength, diametral tensile strength, and microhardness were measured and compared. **Results:** The polymerization shrinkage of the light curing composite resin incorporated new monovinyl acrylates monomer was decreased in contrast to the control group 1. There were no significant differences in polymerization shrinkage between the experimental group and the control group 2-4. There were no significant differences in mechanical properties between the experimental group and the four control groups. **Conclusion:** The incorporation of monovinyl acrylates monomer possessed the potential to replace TEGDMA as a reactive diluent in dental resin which displayed favorable and unique properties. The material has its value in clinical application.

[Key words] Composite resin Polymerization shrinkage Flexural strength Compressive strength Diametral tensile strength Microhardness

作者简介 张娜(1987~),女,安徽安庆人,硕士在读,助教,主要从事口腔材料学研究。

* 通讯作者 谢超, E-mail: xchy2006@fmmu.edu.cn

复合树脂因其色泽美观,操作方便,备受临床医生的青睐,在临床得到越来越广泛的应用^[1]。然而,复合树脂固化后发生聚合收缩,导致修复体和牙体之间产生缝隙^[2],细菌和食物残渣等进入牙体和修复体之间,导致继发龋^[3],致使修复失败。

为了解决此问题,课题组在前期实验中合成了一种新型单乙烯基丙烯酸树脂单体^[4],将其合成新的复合树脂。采用 micro-CT 来探讨此新型单乙烯基丙烯酸树脂单体对复合树脂聚合收缩率的影响。而复合树脂的机械性能是评价其理化性能重要的指标,是保障复合树脂修复体在口腔中行使咬合力及热应力等功能的前提。口腔中的修复体受到多种外力的作用,因此通过对材料挠曲强度、压缩强度、径向拉伸强度以及显微硬度的测试,综合判断此改性的新的复合树脂的聚合收缩率及能否恢复口腔生理功能,本实验为其临床应用提供实验依据。

1 材料与方法

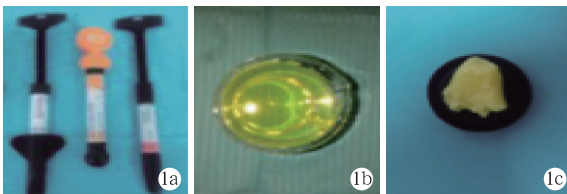
1.1 主要材料和仪器 双酚 A 双甲基丙烯酸缩水

表 1 实验分组

Table 1 Group of experiments

分组	主单体	稀释剂	引发剂	填料	
实验配置复合树脂	实验组	Bis-GMA	BOCNA	CQ/DMAEMA	BG
	对照组 1	Bis-GMA	TEGDMA	CQ/DMAEMA	BG
临床常用商品化复合树脂	对照组 2		Tantric N-Ceram		
	对照组 3		Neofil		
	对照组 4		Gradia Dierct		

1.1.2 复合树脂的制备(图 1b,c) 将树脂主单体 Bis-GMA 和稀释剂(BOCNA 或 TEGDMA)以 7:3 的比例放入磁力搅拌机中搅拌 30 min,加入引发剂 0.5% CQ 和 0.5% DMAEMA 搅拌 2 h,最后加入 75% 的无机填料在真空搅拌机搅拌 2 h,避光备用。



1a,3 组商品化复合树脂;1b,树脂基质;1c,入填料的树脂

图 1 商品化复合树脂和改良的新型复合树脂

Fig. 1 The commercial composite resin and the new composite resin.

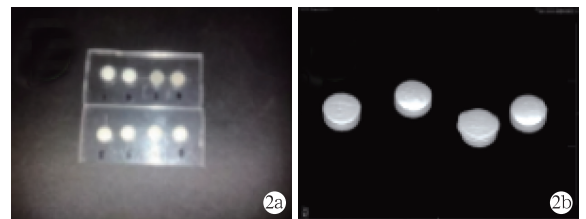
1.2.3 复合树脂聚合收缩的测定(图 2) 将实验复合树脂样本置于放入 micro-CT 扫描仓中,设定扫描参数:电流:500 μ A;电压:80 kVp;层厚:15 μ m;曝光时间:800 ms。待扫描结束,用光固化

甘油酯 Bis-GMA (Esstech, 美国); TEGDMA 双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯 (Esstech, 美国); 新型单乙烯基丙烯酸树脂, 2-(苯基氨基甲醛基)氧乙基甲基丙烯酸酯 BOCNA(西北工业大学合成, 中国); 结构式; 无机填 BG (Esstech, 美国); 樟脑醌 CQ (Sigma, 美国); 胺活化剂 DMAEMA (Sigma, 美国), Tetric N-Ceram (义获嘉, 列支敦士登), Neofil(科尔, 美国), GC 纳米幻彩复合树脂(而至富士, 日本); micro-CT, (SIEMENS, 德国); 万能试验机 (SHIMADZU, 日本)。

1.2 方法

1.2.1 实验分组见表 1 本实验中将新型单乙烯基丙烯酸树脂单体 BOCNA 作为稀释剂, 加入到传统树脂单体 Bis-GMA 中, 合成的复合树脂作为实验组; 对照组 1 是以 TEGDMA 作为稀释剂, 与树脂单体 Bis-GMA 为主要成分合成的复合树脂, 再分别以 3 种临床常用商品化复合树脂 Tetric N-Ceram、Neofil、Gradia Dierct(图 1a) 作为对照组 2-4。

灯垂直照射 60 s, 再次放入 micro-CT 扫描仓中。扫描后的三维数字影像通过 Inveon 软件进行三维重建获取。通过公式 $VS = (V_0 - V_1) / V_0 \times 100\%$ (VS 为体积收缩率, V_0 为树脂固化前体积, V_1 为树脂固化后体积)。



2a: 聚合收缩率测量的样本; 2b: 三维重建后的图像

图 2 复合树脂聚合收缩的测量

Fig. 2 The measurement of polymerization shrinkage of composite resin.

1.2.4 挠曲强度试件的制备及测量(图 3a) 根据 ISO4049, 制作尺寸为 25 mm \times 2 mm \times 2 mm (N=8) 的模具, 将树脂充填于模具中, 经光照 40 s 后脱模, 37 $^{\circ}$ C 水浴 24 h, 在万能试验机上进行挠曲强度

实验,记录破坏载荷 $F(N)$ 。根据以下公式 $FS = 3FL/2wh^2$,计算挠曲强度[跨距(L)=20 mm]。

1.2.5 压缩强度试件的制备和测量(图 3b) 根据 ISO4049,制作尺寸为直径 4 mm,高度 6 mm($N=8$)的模具,将树脂样品充填于模具中,经光照 40 s 后脱模,37 °C 水浴 24 h,在万能试验机上进行压缩强度实验,记录破坏载荷 $F(N)$ 。根据以下公式 $CS = F/\pi r^2$,计算压缩强度。

1.2.6 径向拉伸强度试件的制备和测量(图 3c) 根据 ISO4049,制作尺寸为直径 6 mm,高 3 mm ($N=8$)的模具,将树脂充填于模具中,经光照 40 s 后脱模,37 °C 水浴 24 h,在万能试验机上进行径向拉伸强度实验,记录破坏载荷 $F(N)$ 。根据以下公式 $DTS = 2F/\pi dh$,计算径向拉伸强度。



3a: 挠曲强度的模具及试件;3b: 压缩强度的模具及试件;3c: 径向拉伸强度的模具及试件

图 3 机械性能的模具及试件

Fig. 3 The molds and specimens of mechanical properties.

1.2.7 显微硬度的试件和测量 利用径向拉伸强度的模具,制备同样尺寸的试件($N=8$),打磨抛光 37 °C 水浴 24 h,显微硬度仪上测试维氏硬度值,载荷 100 g,保持 15 s。

1.3 统计方法 采用 SPSS17.0 软件对所得数据进行统计分析,实验组和各对照组的组间数据处理

表 3 实验组和对照组的各项机械强度

Table 3 The mechanical properties of experimental group and control group

组别	挠曲强度	压缩强度	径向拉伸强度	显微硬度
实验组	107.72±6.42	254.15±5.39	29.85±1.21	66.45±3.38
对照组 1	122.51±6.05	314.39±6.46	31.88±2.12	66.28±1.25
对照组 2	113.61±8.90	350.70±7.34	34.34±1.26	72.36±1.41
对照组 3	114.41±9.52	344.68±5.62	31.79±2.20	75.40±1.71
对照组 4	117.85±9.81	324.57±7.04	35.42±0.89	65.34±2.05

3 讨论

牙科复合树脂目前已被广泛应用于前牙和后牙的修复。然而,复合树脂在聚合过程中会发生聚合收缩,引发继发龋^[5]。导致牙齿产生继发龋的主要原因是复合树脂聚合后发生聚合收缩,此时单体形成聚合物链彼此交联在一起,单体间由分子键转变为共价键结合,总体密度增加,体积减小^[6]。Ferracane 曾报道,复合树脂的收缩在 1.5%~5% 之间^[7]。通常复合树脂主要由树脂基质、无机填料和

采用 One-way ANOVA 和 Tukey's post hoc comparison test 分析各组之间的统计学差异, $\alpha = 0.05$ 表示差异有显著性。

2 实验结果见(表 2,表 3) 实验组和各对照组 1~4 的聚合收缩率的结果见表 2。实验结果实验组的聚合收缩为 1.83,对照组 1 的聚合收缩为 3.29,对照组 2 的聚合收缩为 1.93,对照组 3 的聚合收缩为 2.01,对照组 4 的聚合收缩为 2.08,实验组复合树脂的聚合收缩率较对照组 1 小,差异有统计学意义($P < 0.05$),实验组的聚合收缩率与对照组 2、对照组 3、对照组 4 树脂的聚合收缩率差异无统计学意义。

表 2 复合树脂聚合收缩率的比较

Table 2 The comparison of composite resin polymerization shrinkage

树脂	聚合收缩率 %, $\bar{x} \pm s$
实验组	1.83±0.21
对照组 1	3.29±0.26*
对照组 2	1.93±0.15
对照组 3	2.01±0.24
对照组 4	2.08±0.22

注:与实验组比较,* $P < 0.05$

实验组和对照组 1~4 组的机械性能的实验结果分析见表 3。实验组结果显示实验组的挠曲强度、压缩强度、径向拉伸强度及显微硬度分别为 107.72 MPa、254.15 MPa、29.85 MPa、66.45 MPa,实验组的挠曲强度、压缩强度、径向拉伸强度较其他四组的挠曲强度、压缩强度、径向拉伸强度相比差异无统计学意义。

引发剂组成,填料本身并不发生聚合收缩,因此,填料加入的越多,复合树脂的聚合收缩越小^[8]。然而,随着填料的增加,材料获得弹性模量越快,产生的应力无法释放,聚合收缩应力增加^[9]。而引发剂所占比例较小,影响单体转化率。因此,引起树脂聚合收缩的主要原因是树脂单体的聚合收缩。由于大多数的商业牙科树脂仍以 Bis-GMA 为主要成分,而 Bis-GMA 作为复合树脂的主单体,决定复合树脂的主要性能。如果改变 Bis-GMA,其配套的引发

剂和填料需要相应改变。由于对主单体 Bis-GMA 的改性耗费成本巨大,故本文从复合树脂的稀释剂入手改变复合树脂的聚合收缩。

本课题组很早就开展了对新型复合树脂的研发和改进工作,前期从树脂体系中的基质单体入手,制备出一系列具有二级官能团的单乙烯基丙烯酸树脂单体^[4],这种单体,只有一个碳碳双键的官能团,较传统的稀释单体 TEGDMA,少一个官能团,由于碳碳双键变为碳碳单键,分子间距离减小,故新的单体较传统稀释单体 TEGDMA 具有较低的收缩,宏观上树脂体积收缩减小。后期将该新型单体加入到复合树脂体系中,并选取了目前最常见的稀释剂 TEGDMA 与本文新合成的稀释剂 BOCNA 分别合成复合树脂,为进一步的验证新材料的效能,采用临床常用 3 种商品化的复合树脂进行比较,结果发现实验组复合树脂相对传统稀释剂 TEGDMA 组具有较低的聚合收缩,有统计学差异,而实验组与对照组 2~4 组的聚合收缩无统计学差异。这一结果表明新材料通过改变稀释剂达到较低的聚合收缩,从而能够取得更为理想的实用结果。

口腔咀嚼是一个极其复杂的力学过程,任何修复体和充填体绝非承受单纯的压力或拉力,而是多点受力^[10]。挠曲强度正是描述材料承受复杂应力的能力^[11],压缩强度和径向拉伸强度能够很好的表征材料的机械性能。硬度是固体材料抵抗弹性形变、塑性形变或破坏的能力,是衡量材料软硬程度的指标^[12]。通常复合树脂的机械性能不仅取决于无机填料的含量和性质^[13],还受到树脂基质的化学结构的影响^[14]。本实验中实验组稀释剂为新型稀释剂 BOCNA,BOCNA 较 TEGDMA 减小了一个官能团,稀释剂双键减少一个,其固化后分子间的交联减弱,强度有所减小。本实验中实验组机械性能有微弱的减小,较传统稀释剂组无统计学差异,其机械性能符合 ISO 规定的标准。同时实验选取了其他三种商品化树脂,其结果显示均无统计学差异,表明此新型树脂的机械性能良好。

综上所述,此新型单乙烯基丙烯酸树脂单体改性的光固化复合树脂的聚合收缩率较含传统稀释剂的复合树脂显著降低了,可以有效减小复合树脂聚合收缩引起的微渗漏及继发龋等一系列问题,而此新单体的添加并没有对树脂的挠曲强度、压缩强度、

径向拉伸强度和显微硬度造成影响,具有一定的临床应用的价值。同时,此新的复合树脂其他的各项性能将在后续的实验中进一步研究。

参考文献

- [1] Xia Y, Zhang F, Xie H, et al. Nanoparticle-reinforced resin-based dental composites [J]. *J Dent*, 2008, 36(6): 450-455
- [2] De Santi Alvarenga FA, Pinelli C, Monteiro Loffredo Lde C. Reliability of marginal microleakage assessment by visual and digital methods [J]. *Eur J Dent*, 2015, 9(1): 1-5
- [3] Mali P, Deshpande S, Singh A. Microleakage of restorative materials: an *in vitro* study [J]. *J Indian Soc Pedod Prev Dent*, 2006, 24(1): 15-18
- [4] Han Y, Xie C. Synthesis and characterization of an experimental light-curing dental resinous monomer [J]. *Adv Mater Res*, 2014, 893: 337-340
- [5] 冯希平. 牙体充填后继发龋的产生和预防[J]. *华西口腔医学杂志*, 2014, 32(2): 107-110
- [6] Ernst CP, Meyer GR, Klocker K, et al. Determination of polymerization shrinkage stress by means of a photoelastic investigation [J]. *Dent Mater*, 2004, 20(4): 313-321
- [7] Ferracane JL. Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization [J]. *Dent Mater*, 2005, 21(1): 36-42
- [8] Gonçalves F, Kawano Y, Braga RR. Contraction stress related to composite inorganic content [J]. *Dent Mater*, 2010, 26(7): 704-709
- [9] Wang Z, Chiang MY. System compliance dictates the effect of composite filler content on polymerization shrinkage stress [J]. *Dent Mater*, 2016, 32(4): 551-560
- [10] 赵信义. 口腔材料学[M]. 第 5 版. 北京: 人民卫生出版社, 2012: 41-44
- [11] Rodrigues JS, Zanchi CH, Carvalho RV, et al. Flexural strength and modulus of elasticity of different types of resin-based composites [J]. *Braz Oral Res*, 2007, 21(1): 16-21
- [12] Thomaidis S, Kakaboura A, Mueller WD, et al. Mechanical properties of contemporary composite resins and their interrelations [J]. *Dent Mater*, 2013, 29(8): 32-41
- [13] 李雅静, 谢伟丽, 刘滋川, 等. β -SiC 纳米线增强 POSS 复合树脂的力学性能研究[J]. *口腔医学研究*, 2015, 31(10): 981-983
- [14] Liang X, Liu F, He J. Synthesis of novel Bisphenol A structure dimethacrylate monomer and characterization for dental composite applications [J]. *Dent Mater*, 2013, 30(8): 917-925

[收稿日期: 2017-10-25]

(本文编辑 李四群)