

[文章编号] 1000-1182(2007)03-0292-03

桩-粘接剂-根管内壁牙本质界面的拉曼光谱分析

李振春¹, 吴璇², 陈小冬¹, 马红梅³, 郝凤渝³

(1.大连市口腔医院大连大学附属口腔医院 修复科, 辽宁 大连 116021;

2.解放军总医院 口腔科, 北京 100853; 3.中国医科大学附属口腔医院 修复科, 辽宁 沈阳 110002)

[摘要] 目的 本实验采用显微激光拉曼光谱仪观测根管内壁牙本质-粘接剂-桩粘接界面的物质过渡变化, 了解不同粘接材料与根管内壁牙本质的结合方式, 探讨不同粘接剂对桩固位力影响的原因。方法 将钛桩和玻璃纤维桩分别使用磷酸锌黏固剂、玻璃离子黏固剂和树脂粘接材料粘着于离体牙根管内, 用显微激光拉曼光谱仪分别测量其光谱, 并与粘着前粘接底物和粘接剂的光谱进行对比, 探讨粘接前后的光谱变化。结果 磷酸锌黏固剂-牙本质和玻璃离子黏固剂-牙本质界面未见改变, 而树脂-牙本质及树脂-玻璃纤维桩界面可见明显激光拉曼光谱混合带改变。结论 显微激光拉曼光谱仪是研究修复粘接界面的有效手段。不同粘接材料与牙本质结合方式不同, 本实验使用的树脂类粘接材料可渗入到根管内壁及玻璃纤维桩材料内。

[关键词] 显微激光拉曼光谱仪; 根管内壁牙本质; 粘接剂; 桩

[中图分类号] R783 [文献标识码] A

Raman Spectroscopic Analysis of Post-cement-root Canal Dentin Interface LI Zhen-chun¹, WU Xuan², CHEN Xiao-dong¹, MA Hong-mei³, HAO Feng-yu³. (1. Dept. of Prosthodontics, Dalian Stomatological Hospital, School and Hospital of Stomatology, Dalian University, Dalian 116021, China; 2. Dept. of Dentistry, PLA General Hospital, Beijing 100853, China; 3. Dept. of Prosthodontics, School of Stomatology, China Medical University, Shenyang 110002, China)

[Abstract] Objective To examine the compositions of those adhesion modes between luting cements and canal dentin, and to evaluate the dentin-cement-post interface by Laser-Raman spectroscopy. Methods Three representative luting cements(zinc phosphate, glass ionomer and resin cements), two kinds of prefabricated posts(titanium and fiber-glass), six extracted intact human maxillary anterior teeth were used canal dentin after endodontic treatment. Laser-Raman spectroscopy measure of cement, post and canal dentin before and after luting together. Results There are no evident Raman spectra change cross the ZPC/dentin interface and glass ionomer/dentin interface, while cross the resin/dentin interface and resin/glass fiber post interface can be seen special Raman spectra. Conclusion Laser-Raman microspectroscopy is a useful analytical technique for evaluation interface between dentin and luting cements. Resin cement may interact with dentin and glass fiber post.

[Key words] Laser-Raman microspectroscopy; root canal dentin; luting cement; post

桩核修复对残根残冠的保留具有重要意义, 在修复失败的原因中修复体松动脱落占首位(50%), 其他依次为根折(30%)、继发龋(20%)^[1]。影响桩固位力的变量包括: 桩的长度、直径、预成桩的设计、根管形状、粘接剂、粘接方法及在牙弓中的位置^[2]、根管内壁牙本质的特殊性、混合层的质量^[3]、桩材料对粘接剂的亲和性^[4]、底物(包括根管内壁牙

本质和桩)的表面处理等。本研究用显微激光拉曼光谱仪对根管内壁牙本质、2种预成桩(钛合金、玻璃纤维)、3种粘接剂(磷酸锌黏固剂、玻璃离子黏固剂、树脂粘接剂)及桩-粘接剂-根管内壁牙本质界面进行观察分析, 以期检测粘接剂、粘接底物及界面的拉曼谱线, 并进一步了解桩粘接体系的粘接机制。

1 材料和方法

1.1 粘接底物和粘接剂的显微激光拉曼光谱仪检测
取1颗单根牙, 用高速手机在牙颈部釉牙骨质界和距根尖5 mm处分别截除牙冠和根尖, 用显微激

[收稿日期] 2007-01-11; [修回日期] 2007-04-07

[基金项目] 辽宁省自然科学基金资助项目(20042099)

[作者简介] 李振春(1960-), 男, 山东人, 教授, 硕士

[通讯作者] 李振春, Tel: 13940967858

光拉曼光谱仪检测根管内壁牙本质的拉曼光谱信号。激发光源为632.8 nm He-Ne激光束,输出功率为75 mW,空间分辨率0.6-0.8 μm 。采集两个截面数点的信号,每点测量时间180 s,结果由计算机输出。数点测得谱线的重叠性好,说明拉曼检测的可操作性强。相同条件下检测钛桩和玻璃纤维桩的拉曼光谱信号。严格遵照厂商说明调拌磷酸锌黏固剂、玻璃离子黏固剂和树脂粘接剂,固化后,在上述条件下送检。

1.2 粘接界面样品制备和显微激光拉曼光谱仪检测

1.2.1 牙体预备

用高速手机将6颗单根牙于牙颈部釉牙骨质界冠方2 mm处水平截断,去除牙冠,常规根充后保存于100%湿度的环境中1周。使用parapost 6号钻进行牙体预备,预备长度为9 mm,直径为1.5 mm。

1.2.2 包埋

自制18 mm x 15 mm x 9 mm的橡皮模具,用硅橡胶翻制阴模,在硅橡胶底部垂直安插预成桩,将牙根与桩对接插好确保预备的根管位于矩形的中央,长轴与18 mm x 9 mm的面相垂直,灌注透明环氧树脂。待环氧树脂凝固后,将树脂块和桩一同从硅橡胶中取出。

1.2.3 粘接

将6颗牙齿随机分为6组,分别使用磷酸锌黏固剂、玻璃离子黏固剂、树脂粘接剂及钛桩和玻璃纤维桩,按厂商说明进行粘接,之后保存于100%湿度的环境中1周。

1.2.4 样品切割和显微激光拉曼光谱仪检测

用慢速锯以5 r/min的速度(水冷却)将包埋后的牙根沿桩长轴纵切,得到12个样品块。在相同条件下用显微激光拉曼光谱仪进行检测。

2 结果

磷酸锌黏固剂、玻璃离子黏固剂与根管内壁牙本质粘接后,没有发现拉曼谱线变化。牙本质的拉曼谱线出现在585、960、1 070、1 650、1 454、1 240 cm^{-1} 等处(图1)。

磷酸锌黏固剂作为粘接剂时在1 500 cm^{-1} 处出现拉曼峰;玻璃离子黏固剂在1 400 cm^{-1} 处出现拉曼峰。树脂粘接剂的主要成分为Bis-GMA和HEMA,对其振动谱线的分配为:1 113 cm^{-1} 峰归于Bis-GMA的C=O,1 221、1 400、1 450 cm^{-1} 峰归于 CH_2 ,1 600~1 640 cm^{-1} 峰归于苯环的C=C,1 720 cm^{-1} 峰归于HEMA的C=O(图2)。

钛桩未测得有特征的拉曼信号;树脂粘接剂与根管内壁牙本质粘接后,在牙本质960 cm^{-1} 处峰强度值下降明显,发现新的拉曼谱线生成(图3)。同样玻璃纤维桩-树脂粘接剂界面也可见新的拉曼谱线

形成。谱线上方的数值为该峰出现处的波数。

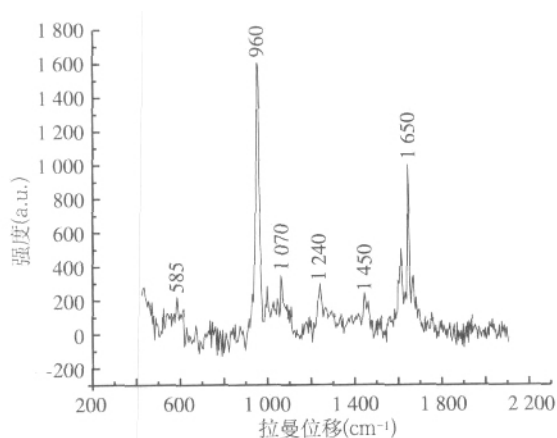


图1 根管内壁牙本质的拉曼谱线

Fig 1 The spectra of root canal dentin

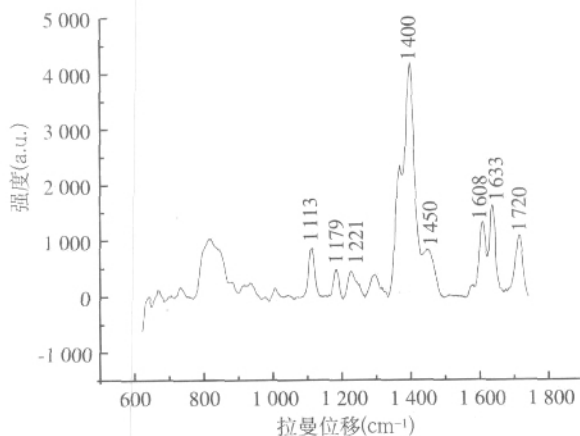


图2 树脂粘接剂的拉曼谱线

Fig 2 The spectra of resin cement

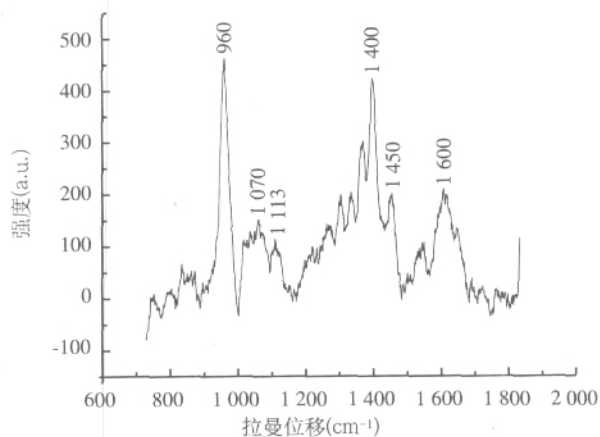


图3 牙本质混合层的拉曼谱线

Fig 3 The spectra of dentin-resin hybrid layer

3 讨论

3.1 显微激光拉曼光谱仪在口腔粘接领域的应用

1981年日本学者首次将显微激光拉曼光谱仪引入口腔领域,研究釉质与羟磷灰石的物质组成^[9]。近年来,国外学者开始用其对树脂-牙本质界面进

行化学分析^[6], 探讨混合层的质量^[3,7]、树脂渗入牙本质的深度等^[8]。拉曼光谱输出结果中x轴是入射光波数和拉曼散射光波数之间的差值(波长的倒数即波数), 用以确定物质成分; y轴为峰强度, 由物质量的多少而定。

3.2 牙本质的化学构成和拉曼特征谱线归属

本实验得到的牙本质光谱与以往报道相似^[7,9], 说明本研究的结果可靠。拉曼谱线有特征的为无机物和有机物, 结合以往报道, 将本实验出现在 585、960、1 070 cm^{-1} 波数处的谱线归于无机物即羟磷灰石晶体的磷酸根集团 PO_4^{3-} ; 将出现在 1 650、1 454、1 240 cm^{-1} 处的谱线分别归于有机物, 即氨基化合物、 $\text{C}=\text{O}$ 型。牙本质在组织结构和理化成分上不是均一的体系, 即使在同一样品上也可同时出现原发性牙本质、继发性牙本质、修复性牙本质、透明牙本质以及管周牙本质、管间牙本质, 它们在无机物与有机物的构成上不尽相同^[10], 这会使得测量结果的峰强度y值有一定程度的波动, 但因为波数出现的位置是定性的指标, 故x值无明显移动。本实验所得的牙本质谱线x轴位置基本重合, 说明可重复性良好, 故显微激光拉曼光谱仪可作为牙本质定性分析的有效手段。

3.3 粘接剂及其与根管内壁牙本质界面的拉曼分析

体外实验表明, 弹性模量与牙本质相差较大的金属桩失败多发生在牙本质-粘接剂界面^[11], 而弹性模量与牙本质相当的纤维桩失败多发生在桩-粘接剂界面^[12]。临床上较多使用的是金属桩, 故本实验将检测的重点放在牙本质-粘接剂界面。

磷酸锌黏固剂作为粘接剂时在 1 500 cm^{-1} 处出现拉曼峰。磷酸锌黏固剂-牙本质界面的拉曼谱线未见明显谱线变化。因本实验所用的显微激光拉曼光谱仪的最小激光光斑直径为 4 μm , 故测量时通过监视仪调整光斑位置避开粘接剂-牙本质的交界线以免混淆结论。测量点均在交界线垂直线的数微米的牙本质或粘接剂上, 牙本质内未出现磷酸锌黏固剂渗入的拉曼谱线变化, 说明磷酸锌黏固剂不能渗入牙本质内。

玻璃离子黏固剂的主要成分是聚丙烯酸盐络合物, 实验结果在 1 400 cm^{-1} 处出现拉曼峰, 虽尚未见相关报道但考虑可能为丙烯酸所形成。有报道玻璃离子黏固剂的羧酸集团取代牙本质羟磷灰石的磷酸盐集团和 Ca^{2+} , 与羟磷灰石表面层有效结合。本实验中玻璃离子黏固剂-牙本质界面的拉曼谱线变化未见明显谱线变化, 原因可能是上述取代并没有改变产生拉曼谱线的官能团且无新集团的形成。

树脂粘接剂-牙本质界面的拉曼谱线变化可见较明显的谱线波动, 在谱线中可见既有牙本质的特征谱线又有树脂粘接剂的特征谱线, 测量点在牙本质内所以说明树脂渗入到了牙本质; 牙本质 960 cm^{-1} 处峰强度值下降明显, 说明自蚀刻的底漆使无机物酸蚀脱矿。

目前公认的微机械扣锁理论认为, 树脂类粘接剂与牙本质的粘接力主要来源于树脂渗入酸蚀后脱矿的牙本质形成混合层。由本实验激光光斑的测量直径可知, 该混合层的厚度不超过 4 μm 。由于存在于 1 720 cm^{-1} 处的 HEMA 的酯集团 $\text{C}=\text{O}$ 峰值明显下降。对树脂粘接剂-牙本质化学反应的解释, 研究表明是 HEMA 酯集团中的 $\text{C}=\text{O}$ 与胶原中未游离的 $-\text{COOH}$ 形成氢键^[13]。本实验所采用的树脂粘接剂 parapost cement 是一套自蚀刻底漆的化学固化树脂粘接剂, 其在根管内壁牙本质表面直接应用含弱酸性单体成分的有机粘接剂与偶联剂, 通过自身弱酸性单体溶解牙本质及其表面的玷污层, 形成粘接剂的渗入通道, 同时与仍保留的部分玷污层及有机胶原纤维混合^[14], 从而解决了越近根尖玷污层越不易去净的问题^[15]。

3.4 粘接剂与桩的粘接方式

本实验钛桩未测得有特征的拉曼信号, 原因可能是金属原子受激发后其散射光微弱, 较难采集; 同时因为在临床上, 金属桩的脱落常发生在粘接剂-牙本质界面, 故本实验对粘接剂-金属桩界面未作深入探讨。

玻璃纤维桩-树脂粘接剂界面也可见较明显的谱线变化, 说明有相互交杂带存在, 考虑将这些峰强度较低的谱线交杂带解释为有化学结合产生。

显微激光拉曼光谱仪对制样要求不高, 可重复性较好, 是检测粘接剂-牙本质界面物质成分的有效手段。不同粘接剂的粘接机制不同, 磷酸锌黏固剂和玻璃离子黏固剂不能渗入根管内壁牙本质且无化学结合产生; 而树脂粘接剂可渗入根管内壁牙本质, 并推测树脂粘接剂与牙本质和玻璃纤维桩可能发生化学结合。

[参考文献]

- [1] Goodacre CJ, Bernal G, Rungcharassaeng K, et al. Clinical complications in fixed prosthodontics[J]. J Prosthet Dent, 2003, 90(1): 31-41.
- [2] Stockton LW. Factors affecting retention of post systems: A literature review[J]. J Prosthet Dent, 1999, 81(4): 380-385.

力学性能。但在本研究中，因制样条件所限，无法用透射电子显微镜直接观察烧结后的陶瓷基体，因此尚不能直观地证实所研制ZTCA材料为“晶内型”结构。

单相Al₂O₃陶瓷断口多为沿晶断裂，可清楚地看到Al₂O₃晶粒大小，而从ZTCA断口观察到的是明显的晶粒断面，断裂方式多为穿晶断裂。由此可见，ZrO₂颗粒的加入改变了材料的断裂方式，从以沿晶断裂为主转变为以穿晶断裂为主，因而材料的力学性能得以提高。

ZrO₂增韧陶瓷的主要机制是t-ZrO₂转变成m-ZrO₂的马氏体相变，所以理想的ZrO₂增韧陶瓷应主要由t-ZrO₂组成¹⁰。但本实验的XRD结果表明，烧结后的ZTCA仍含有少量的m-ZrO₂，其主要原因可能是由于Al₂O₃对t-ZrO₂的稳定作用有限，样品在加工过程中受到载荷作用而发生了表层t-ZrO₂颗粒相的应力诱发马氏体相变。实际上应只是在抛光的浅表面层存在一定的m-ZrO₂，样品内部的m-ZrO₂质量分数应小得多，否则的话，样品应该开裂。但是鉴于目前分析手段所限，还无法测量烧结体内部的质量分数。

[参考文献]

[1] Mclean JW. Evolution of dental ceramics in the twentieth century [J]. J Prosthet Dent, 2001, 85(1) :61-66.

[2] 王 昕, 孙康宁, 尹衍升, 等. 纳米复合陶瓷材料研究进展[J]. 复

合材料学报, 1999, 16(1) :105-109.

WANG Xin, SUN Kang-ning YIN Yan-sheng et al. Development of nano-composite ceramic materials[J]. J Composite Mater, 1999, 16(1) :105-109.

[3] 赵 克, 巢永烈, 杨 争. 牙科用氧化锆增韧纳米复相铝瓷粉体的制备与性能研究[J]. 中华口腔医学杂志, 2003, 38(5) :384-386.

ZHAO Ke, CHAO Yong-lie, YANG Zheng. Development and property study of zirconia toughened nano-composite alumina ceramic powder for dental application[J]. Chin J Stomatol, 2003, 38(5) :384-386.

[4] 赵 克, 杨世源, 巢永烈, 等. 牙科纳米氧化铝陶瓷粉体的制备 [J]. 华西口腔医学杂志, 2002, 20(1) :58-61.

ZHAO Ke, YANG Shi-yuan, CHAO Yong-lie, et al. Preparation of nanometer powders of dental alumina ceramics[J]. West China J Stomatol, 2002, 20(1) :58-61.

[5] 赵 克, 巢永烈, 杨世源. 牙科纳米氧化铝陶瓷的烧结研究[J]. 口腔医学纵横, 2001, 17(4) :253-255.

ZHAO Ke, CHAO Yong-lie, YANG Shi-yuan. Sintering research on nano dental alumina ceramics[J]. J Comprehensive Stomatol, 2001, 17(4) :253-255.

[6] Ban S, Anusavice KJ. Influence of test method on failure stress of brittle dental materials[J]. J Dent Res, 1990, 69(12) :1791-1799.

[7] Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, et al. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics[J]. Dent Mater, 2004, 20(5) :441-448.

(本文编辑 王 晴)

(上接第294页)

[3] Miyazaki M, Onose H, Iida N, et al. Determination of residual double bonds in resin-dentin interface by Raman spectroscopy [J]. Dent Mater, 2003, 19(3) :245-251.

[4] Miller BH, Nakajima H, Powers JM, et al. Bond strength between cements and metals used for endodontic posts[J]. Dent Mater, 1998, 14(5) :312-320.

[5] Nishino M, Yamashita S, Acba T, et al. The laser-Raman spectroscopic studies on human enamel and precipitated carbonate-containing apatites[J]. J Dent Res, 1981, 60(3) :751-755.

[6] Miyazaki M, Onose H, Moore BK. Analysis of the dentin-resin interface by use of laser Raman spectroscopy[J]. Dent Mater, 2002, 18(8) :576-580.

[7] Wang Y, Spencer P. Hybridization efficiency of the adhesive/dentin interface with wet bonding[J]. J Dent Res, 2003, 82(2) :141-145.

[8] Hashimoto M, Ohno H, Kaga M, et al. The extent to which resin can infiltrate dentin by acetone-based adhesives[J]. J Dent Res, 2002, 81(1) :74-78.

[9] Xu J, Stangel I, Butler IS, et al. An FT-Raman spectroscopic investigation of dentin and collagen surfaces modified by 2-hydroxyethylmethacrylate[J]. J Dent Res, 1997, 76(1) :596-601.

[10] Tramini P, Pelissier B, Valcarcel J, et al. A Raman spectroscopic investigation of dentin and enamel structures modified by lactic acid[J]. Caries Res, 2000, 34(3) :233-240.

[11] Rosin M, Fleissner P, Welk A, et al. The influence of surface configuration on the retention of posts designed for use with a cast-on technique[J]. Quintessence Int, 2001, 32(2) :119-130.

[12] Boschian Pest L, Cavalli G, Bertani P, et al. Adhesive post-endodontic restorations with fiber posts: Push-out tests and SEM observations[J]. Dent Mater, 2002, 18(8) :596-602.

[13] Nishiyama N, Suzuki K, Komatsu K, et al. A ¹³C NMR study on the adsorption characteristics of HEMA to dentinal collagen [J]. J Dent Res, 2002, 81(7) :469-471.

[14] Sencer P, Wang Y, Walker MP, et al. Molecular structure of acid-etched dentin smear layers in situ study[J]. J Dent Res, 2001, 80(9) :1802-1807.

[15] Serafino C, Gallina G, Cumbo E, et al. Surface debris of canal walls after post space preparation in endodontically treated teeth: A scanning electron microscopic study[J]. Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod, 2004, 97(3) :381-387.

(本文编辑 王 晴)