

耐水解型漆酚改性单体对光固化复合树脂综合性能的影响

杨政远, 温雅晴, 林令康, 林 岐, 朱 松
(吉林大学口腔医院修复科, 吉林 长春 130021)

[摘 要] **目的:** 合成一种耐水解型漆酚改性单体 (UMM), 以改善光固化复合树脂的耐水解性能, 同时减少体积收缩率 (VS), 提高双键转化率 (DC) 并减少双酚 A 双甲基丙烯酸缩水甘油酯 (Bis-GMA) 单体潜在的生物安全问题。**方法:** 通过酰氯反应对漆酚进行改性, 合成一种 UMM, 使用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 对其结构进行分析和表征。以不含 UMM 的 Bis-GMA/三乙二醇二甲基丙烯酸酯 (TEGDMA) 组分作为对照组, 10%UMM 组、15%UMM 组和 20%UMM 组通过使用 UMM 部分取代 Bis-GMA, 其质量分数分别为 10%、15% 和 20%。采用流变仪检测 UMM 黏度, FT-IR 光谱仪检测各组光固化复合树脂 DC, 计算各组光固化复合树脂 VS, 悬滴法检测各组光固化复合树脂的接触角并计算吸水值和溶解值, 测试各组光固化复合树脂的机械性能, 细胞计数试剂盒 8 (CCK-8) 法检测各组光固化复合树脂体外细胞毒性。**结果:** FT-IR 光谱中, $3\ 402\ \text{cm}^{-1}$ 处对应羟基基团的吸收峰消失, 而 $1\ 745$ 和 $1\ 637\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 -C=O 及 -C=C 的特征性吸收峰, 表明漆酚已成功与丙烯酰氯反应, 合成了 UMM。UMM 的黏度为 $25.14\sim 29.43\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ 。与对照组比较, 10%UMM 组、15%UMM 组和 20%UMM 组光固化复合树脂 DC 均明显升高 ($P<0.05$), VS 均明显降低 ($P<0.05$), 且呈剂量依赖性。与对照组比较, 10%UMM 组、15%UMM 组和 20%UMM 组光固化复合树脂接触角均明显增大 ($P<0.05$); 与 10%UMM 组比较, 15%UMM 组和 20%UMM 组光固化复合树脂接触角均明显增大 ($P<0.05$)。与对照组比较, 10%UMM 组、15%UMM 组和 20%UMM 组光固化复合树脂吸水值及溶解值均明显降低 ($P<0.05$), 并呈剂量依赖性。水浸泡 24 h 后, 与对照组比较, 10%UMM 组、15%UMM 组和 20%UMM 组光固化复合树脂挠曲强度 (FS) 及弹性模量 (EM) 均明显降低 ($P<0.05$), 并呈剂量依赖性。水浸泡 7 d 后, 与对照组比较, 10%UMM 组光固化复合树脂 FS 明显升高 ($P<0.05$), 20%UMM 组光固化复合树脂 FS 明显降低 ($P<0.05$); 与 10%UMM 组比较, 15%UMM 组和 20%UMM 组光固化复合树脂 FS 均明显降低 ($P<0.05$), 并呈剂量依赖性; 与对照组比较, 15%UMM 组和 20%UMM 组光固化复合树脂 EM 均明显降低 ($P<0.05$), 并呈剂量依赖性。对照组、10%UMM 组、15%UMM 组和 20%UMM 组的 L929 细胞相对增殖率 (RGR) 均在 90% 以上, 各组间比较差异均无统计学意义 ($P>0.05$), 细胞毒性均为合格。**结论:** 本研究合成了一种新型低黏度单体 UMM, 所有含 UMM 的光固化复合树脂配方 DC 较高, VS、吸水值和溶解值较低, 耐水解性能较好, 细胞毒性较低, UMM 可作为一种潜在的树脂单体以提高光固化复合树脂的耐水解性能。

[关键词] 光固化复合树脂; 吸水值; 双键转化率; 体积收缩率; 机械性能

[中图分类号] R783.1 **[文献标志码]** A

[收稿日期] 2024-12-18 [录用日期] 2025-02-13

[基金项目] 国家自然科学基金项目 (82071163)

[作者简介] 杨政远 (1998—), 男, 河北省沧州市人, 在读硕士研究生, 主要从事口腔修复材料方面的研究。

[通信作者] 朱 松, 教授, 博士研究生导师 (E-mail: zhusong1965@163.com)

©《吉林大学学报 (医学版)》编辑部, 开放获取遵循 CC BY-NC-ND 协议。

© Editorial Board of Journal of Jilin University (Medicine Edition). Open access under CC BY-NC-ND license.

Effect of hydrolytic resistance urushiol-modified monomer on comprehensive performance of light-curing resin composites

YANG Zhengyuan, WEN Yaqing, LIU Lingkang, LIN Qi, ZHU Song

(Department of Prosthodontics, Stomatology Hospital, Jilin University, Changchun 130021, China)

ABSTRACT Objective: To synthesize a hydrolysis-resistant urushiol-modified monomer (UMM) to improve the hydrolysis resistance of light-cured composite resin, while reducing the volume shrinkage rate (VS), increasing the double bond conversion rate (DC), and mitigating the potential biosafety concerns of bisphenol A glycidyl methacrylate (Bis-GMA) monomer. **Methods:** UMM was synthesized by modifying urushiol via an acyl chloride reaction, and its structure was analyzed and characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Control group was consisted of Bis-GMA/triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) without UMM, while 10%UMM, 15%UMM, and 20%UMM groups were prepared by partially replacing Bis-GMA with UMM at mass fractions of 10%, 15%, and 20%, respectively. The viscosity of UMM was measured using a rheometer. The DC of light-cured composite resin in various groups was detected by FT-IR spectroscopy, and the VS was calculated. The contact angle of light-cured composite resin in various groups was measured using the sessile drop method, and the water sorption and solubility values were calculated. The mechanical properties of light-cured composite resin in various groups were tested. The *in vitro* cytotoxicity of light-cured composite resin in various groups was evaluated using the cell counting kit-8 (CCK-8) assay. **Results:** The FT-IR spectra results showed that the absorption peak of the hydroxyl group at 3402 cm^{-1} disappeared, while characteristic absorption peaks of $\text{C}=\text{O}$ and $\text{C}=\text{C}$ appeared at 1745 and 1637 cm^{-1} , indicating that urushiol successfully reacted with acryloyl chloride to form UMM. The viscosity of UMM ranged from 25.14 to 29.43 Pa·s. Compared with control group, the DC of light-cured composite resin in 10%UMM, 15%UMM, and 20%UMM groups was significantly increased ($P<0.05$), while the VS was significantly decreased ($P<0.05$), both in a dose-dependent manner. Compared with control group, the contact angle of light-cured composite resin in 10%UMM, 15%UMM, and 20%UMM groups was significantly increased ($P<0.05$). Compared with 10%UMM group, the contact angle of light-cured composite resin in 15%UMM and 20%UMM groups was further increased ($P<0.05$). Compared with control group, the water sorption and solubility values of light-cured composite resin in 10%UMM, 15%UMM, and 20%UMM groups were significantly decreased ($P<0.05$), showing a dose-dependent trend. After 24 h of water immersion, compared with control group, the flexural strength (FS) and elastic modulus (EM) of light-cured composite resin in 10%UMM, 15%UMM, and 20%UMM groups were significantly decreased ($P<0.05$), also in a dose-dependent manner. After 7 d of water immersion, compared with control group, the FS of light-cured composite resin in 10%UMM group was significantly increased ($P<0.05$), while that in 20%UMM group was significantly decreased ($P<0.05$). Compared with 10%UMM group, the FS of light-cured composite resin in 15%UMM and 20%UMM groups was significantly decreased ($P<0.05$), exhibiting a dose-dependent trend. Compared with control group, the EM of light-cured composite resin in 15%UMM and 20%UMM groups was significantly decreased ($P<0.05$), also in a dose-dependent manner. The relative growth rate (RGR) of the L929 cells in control, 10%UMM, 15%UMM, and 20%UMM groups was above 90%, with no statistically significant differences among groups ($P>0.05$), and all cytotoxicity results were qualified. **Conclusion:** A novel low-viscosity monomer UMM is successfully synthesized in this study. All UMM-containing light-cured composite resin formulations exhibit higher DC, lower VS, reduced water sorption and solubility values, improved hydrolysis resistance, and low cytotoxicity. UMM

can serve as a potential resin monomer to enhance the hydrolysis resistance of light-cured composite resin.

KEYWORDS Light-cured composite resin; Water sorption value; Double bond conversion rate; Volume shrinkage rate; Mechanical properties

龋病是一种常见的牙体疾病,光固化复合树脂常作为修复缺损牙体组织的首要选择,其不仅易于操作,还具有良好的机械性能且美观^[1-2]。研究^[3]显示:后牙和前牙复合树脂修复的年失败率为0.08%~6.30%,修复体的整体或边缘断裂和继发龋是修复失败的主要原因。保持光固化复合树脂性能的同时延长其使用寿命始终是研究的热点。

由于口腔环境的特殊性,修复体长期浸泡在唾液中,不断吸收水分,水与材料内部的极性基团发生反应或积聚于界面、孔隙和形态薄弱处,光固化复合树脂会发生一系列变化,包括物理变化(体积增加、增塑和软化)及化学变化(氧化和水解)^[4]。相关变化对光固化复合树脂的颜色、机械性能和树脂基质与填料之间的结合等方面造成不良影响^[5]。修复体吸水后还会导致光固化复合树脂内部应力松弛^[6]。上述变化可能加速了修复体断裂和继发龋病的发生,进而导致修复治疗失败。目前已经提出了多种策略提升光固化复合树脂的耐水解性能,包括改性传统树脂基质单体,如通过取代双酚A双甲基丙烯酸缩水甘油酯(Bis-phenol A diglycidylmethacrylate, Bis-GMA)的羟基以降低树脂亲水性^[7],以及引入新型单体,如含氟单体^[8]和无酯键单体^[9]等。Bis-GMA作为光固化复合树脂中常用的单体,其分子结构中的羟基易形成分子之间的氢键,使分子运动受到限制,导致其黏度较高,需要大量稀释剂^[10]。研究^[11]显示:单体中的羟基具有较高的亲水性,对光固化复合树脂在口腔环境中的耐久性产生不利影响。除此之外,Bis-GMA水解产物可能引起的生物安全问题也引起了研究者的关注^[12-13]。为解决上述问题,本课题组前期设计并合成了一种新型低黏度单体——漆酚改性单体(urushiol-modified monomer, UMM),通过酰氯反应引入丙烯酸酯基团,单体具有疏水性长烷基链,结构不含双酚A。漆酚作为一种天然材料,已被应用于制作涂层和粘接剂,众多考古发现和出土的涂漆文物证实了漆酚具有防水、防腐、抗菌和耐磨的效果^[14]。本课题组前期研究^[15-16]表明:UMM配置的新型牙本质粘接剂,不仅提高了树脂-牙本质粘接的耐水解稳定性,还具有优异的生物安全性。目前关于漆酚用于光固化复合树脂的相

关研究较少。本研究采用新型单体UMM,部分取代Bis-GMA,配制出不同UMM含量的光固化复合树脂,通过黏度、双键转化率(degree of conversion, DC)、体积收缩率(volumetric shrinkage, VS)、接触角、吸水值、溶解值、机械性能和生物相容性的测试,评价其对光固化复合树脂综合性能的影响。

1 材料与方法

1.1 细胞、材料、主要试剂及仪器 L929细胞(由吉林大学口腔医院细胞实验室提供)。Bis-GMA、三乙二醇二甲基丙烯酸酯(triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA)、樟脑醌(camphorquinone, CQ)、4-二甲基氨基苯甲酸酯(Ethyl 4-dimethylaminobenzoate, 4-EDMAB)、三乙胺、丙烯酰氯(Acryloyl chloride)和3-(三甲氧基甲硅基)甲基丙烯酸丙酯[3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate](上海Aldrich公司)。漆酚(武汉国漆有限公司),乙酸乙酯和石油醚(国药集团有限公司),细胞计数试剂盒8(cell counting kit-8, CCK-8)试剂盒(上海碧云天生物技术有限公司),胎牛血清(fetal bovine serum, FBS)(美国Gibco公司),胰蛋白酶和DMEM培养基(美国Hyclone公司),钡-铝-二氧化硅(Ba-Al-SiO₂)(直径0.1~10.0 μm)(江苏富彩矿业制品有限公司)。磁力搅拌仪(德国IKA公司),万能试验机(日本Shimadzu公司),流变仪(美国TA仪器公司),接触角测量仪(日本Kyowa公司),电子分析天平(北京晨曦勇创科技有限公司),LED可见光固化灯(杭州四方公司),数显千分尺(桂林测量刀具有限公司),鼓风干燥箱(上海姚氏仪器设备厂),群隆密度天平(厦门群隆仪器有限公司),傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)仪(德国Bruker公司),酶标仪(美国Biotek仪器公司),三辊研磨机和真空混匀机(深圳中毅科技公司)。

1.2 UMM的合成和表征 使用恒压滴液漏斗将丙烯酰氯于0℃下逐滴添加至三乙胺与漆酚的混合物中,在配有磁力搅拌器的三颈圆底烧瓶中反应12 h,氮气保护。反应后,对产物进行抽滤、萃取

分液、干燥脱水和旋转蒸发, 采用薄层色谱法对产物进行分析。最后, 采用硅胶柱层析法对产物进行

纯化, 使用 FT-IR 光谱仪对 UMM 进行分析和表征。见图 1。

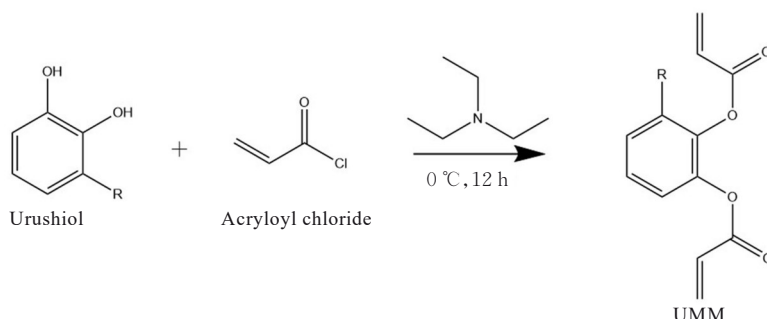


图 1 UMM 合成路线

Fig. 1 Synthesis route of UMM

1.3 新型光固化复合树脂制备 以质量比 7:3 Bis-GMA/TEGDMA 组分作为对照组, 10%UMM 组、15%UMM 组和 20%UMM 组通过使用 UMM 部分取代 Bis-GMA, 其中 UMM 在树脂基质中的质量分数分别为 10%、15% 和 20%。将各组树脂基质置于避光容器中, 并于磁力搅拌器上避光搅拌过夜, 直至获得均匀的溶液。随后, 将 60% Ba-Al-SiO₂ (硅烷化改性) 添加至各组树脂基质中, 并使用三辊研磨机和真空混匀机充分混合。所有组分均按质量浓度准备, 并在使用前存放在黑暗环境中。每组复合树脂的组成见表 1。

表 1 各组复合树脂组成

Tab. 1 Compositions of resin composites in various groups (m/g)

Group	BisGMA/ TEGDMA	UMM	CQ/4EDMAB	Ba-Al-SiO ₂
Control	2.8/1.2	0	0.05/0.05	6
10%UMM	2.4/1.2	0.4	0.05/0.05	6
15%UMM	2.2/1.2	0.6	0.05/0.05	6
20%UMM	2.0/1.2	0.8	0.05/0.05	6

1.4 流变仪测试 UMM 黏度 采用流变仪测试 UMM 单体黏度, 使用平行板夹具 (25 mm, 2°锥; 截断间隙: 800 μm) 于 25 °C 环境下进行测试。单位: Pa·s。

1.5 FT-IR 光谱仪检测各组光固化复合树脂 DC 使用带有衰减全反射附件的 FT-IR 光谱仪检测各组光固化复合树脂 DC。所有样本的 FT-IR 光谱于光聚合前后均被记录。所有光谱均以 4 cm⁻¹ 的分辨

率和 32 次扫描记录, 根据聚合前后双键 (C=C, 峰值 1 637 cm⁻¹) 吸收峰强度的变化计算 DC, 以苯环 (峰值 1 608 cm⁻¹) 为内标, 检测各组吸光度 (A) 值。DC = [1 - (固化后 1 637 峰面积 A 值 / 固化后 1 608 峰面积 A 值) / (未固化 1 637 峰面积 A 值 / 未固化 1 608 峰面积 A 值)] × 100%。每组样品测量 5 次取平均值。

1.6 各组光固化复合树脂 VS 在同一温度下通过测试各组光固化复合树脂固化前后的密度, 计算各组光固化复合树脂 VS。树脂固化前密度: 使用比重法测试固化前树脂密度, 准备 5 mL 比重瓶, 首先在电子分析天平上称量其质量, 记作 m1; 再向瓶内注满蒸馏水后进行称量, 记作 m2; 向瓶内紧密充填未固化树脂并称量, 记作 m3。计算公式: $\rho_{\text{uncured}} = (m3 - m1) / (m2 - m1) \times \rho_{\text{水}}$, 计算树脂固化前密度, 其中, $\rho_{\text{水}}$ 为测量温度下水的密度。树脂固化后密度: 将树脂注入圆形不锈钢模具 (d = 15 mm, h = 1 mm) 中进行固化。固化结束后, 使用酒精棉球清洁表面。根据阿基米德原理, 利用密度天平测定树脂固化后密度 ρ_{cured} , 计算 VS。VS = [($\rho_{\text{cured}} - \rho_{\text{uncured}}$) / ρ_{cured}] × 100%, ρ_{cured} 为样品固化后密度, ρ_{uncured} 为样品固化前密度。每组样品测量 5 次取平均值。

1.7 悬滴法检测各组光固化复合树脂的接触角并计算吸水值和溶解值 使用接触角测量仪通过悬滴法检测各组光固化复合树脂的接触角。使用去离子水作为润湿液, 滴体积为 2.0 μL, 每组样品测量 5 次取平均值。

根据 ISO4049: 2019 标准准备吸水值和溶解值的样本。每种样本配方均制成圆形试件 (d = 15.0 mm,

$h=1.0\text{ mm}$, $n=5$)。将试件放置于干燥器内干燥,直到其质量保持恒定($\pm 0.01\text{ mg}$),此质量被标为 m_1 。之后,测量每个试件的直径和厚度,以获得其体积(V);将所有试件浸入 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 的蒸馏水中 7 d ,然后称质量以获得 m_2 。将试件再次引入干燥器中以去除水分,并且再次称质量,直到其质量保持恒定,此质量被称为 m_3 。计算各组光固化复合树脂吸水值和溶解值。吸水值($\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$)= $(m_2-m_3)/V$,溶解值($\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$)= $(m_1-m_3)/V$ 。每组样品测量5次取平均值。

1.8 测试各组光固化复合树脂的机械性能 根据ISO4049:2019标准,为各组光固化复合树脂的机械性能中挠曲强度(flexural strength, FS)和弹性模量(elastic modulus, EM)测试准备试件($l=25.0\text{ mm}$, $b=2.0\text{ mm}$, $h=2.0\text{ mm}$, $n=10$)。在测试前,一半试件于 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 蒸馏水中浸泡 24 h ,一半试件使用蒸馏水浸泡 7 d 。使用万能试验机以 $1\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒定加载速度进行测试,计算各组光固化复合树脂FS和EM。FS(MPa)= $3FL/2bh^2$, EM(Gpa)= $F_1L^3/4fbh^3$ 。其中 F 为断裂点的最大载荷(N), L 为 20 mm 的跨度长度, b 为宽度, h 为试件的高度, F_1 为在跟踪直线部分的一个方便点的载荷(N), f 为在载荷 F_1 下的挠度(mm)。

1.9 CCK-8法检测各组光固化复合树脂体外细胞毒性 将各组光固化复合树脂制备成直径为 15 mm 、厚度为 1 mm (表面积约为 400 mm^2)的圆形试件, 24 h 紫外线照射。使用6孔细胞培养板,按照试件表面积(cm^2):培养液(mL)为 $1.25:1$ 的比例,加入含 10% FBS的DMEM培养液。试件于 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 、 5% CO_2 孵化器中浸泡 72 h ,将试件浸取液经过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 微滤器过滤,存储于 $-4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中。L929细胞于 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 、 5% CO_2 孵箱中培养 $2\sim 3\text{ d}$,直至细胞覆盖培养瓶的 $2/3$,随后以 $1:3$ 的比例传代,直到细胞生长稳定。采用含 10% FBS的DMEM培养液制 $8\text{ }000\text{ mL}^{-1}$ 的L929细胞悬浮液,并将其接种至96孔细胞培养板中,每孔加入 $200\text{ }\mu\text{L}$ 细胞悬浮液,细胞于 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 、 5% CO_2 孵化器中孵育 24 h ,待细胞贴壁,去除DMEM培养液, 10% UMM组、 15% UMM组和 20% UMM组加入各组的浸取液,对照组加入DMEM培养液。每孔 $200\text{ }\mu\text{L}$,每组5孔,与L929细胞共同培养 24 h 。采用酶标仪于波长 450 nm 处测定A值。计算细胞相对增殖率(relative growth rate, RGR)。RGR=(实验

组A值-空白组A值)/(对照组A值-空白组A值) $\times 100\%$ 。根据RGR结果对细胞毒性分级:1级,RGR为 $75\%\sim 99\%$;2级,RGR为 $50\%\sim 74\%$;3级,RGR为 $25\%\sim 49\%$;4级,RGR为 $1\%\sim 24\%$;5级,RGR $<1\%$;其中0或1级视为合格,2级及以上表明材料有轻度毒性,需结合细胞形态分析综合评价,3级及以上为中重度毒性,3~5级视为不合格。

1.10 统计学分析 采用SPSS 26.0统计软件进行统计学分析。各组光固化复合树脂DC、VS、接触角、吸水值、溶解值、FS、EM和RGR经正态性检验均符合正态分布,以 $\bar{x}\pm s$ 表示,多组间样本均数比较采用单因素方差分析,组间样本均数两两比较采用LSD- t 检验。以 $P<0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果

2.1 UMM的合成和表征 在UMM的FT-IR光谱中,峰值 $3\text{ }402\text{ cm}^{-1}$ 处对应-OH基团的吸收峰消失,提示羟基已发生反应; $1\text{ }745\text{ cm}^{-1}$ 处的峰则归因于-C=O键的伸缩振动, $1\text{ }637\text{ cm}^{-1}$ 处出现-C=C的振动峰。吸收峰共同证实漆酚中的羟基已成功与丙烯酰氯反应,成功合成了UMM。漆酚和UMM的FT-IR光谱见图2。

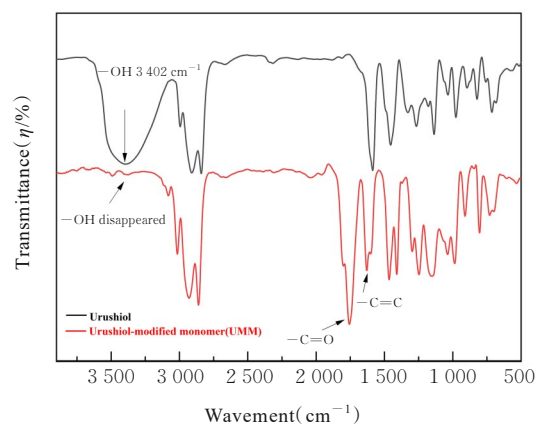


图2 UMM FT-IR光谱

Fig. 2 FT-IR spectrum of UMM

2.2 UMM黏度 UMM的黏度($25.14\sim 29.43\text{ Pa}\cdot\text{s}$)介于Bis-GMA($600\sim 1\text{ }000\text{ Pa}\cdot\text{s}$)与TEGDMA($0.05\text{ Pa}\cdot\text{s}$)之间。

2.3 各组光固化复合树脂DC和VS 与对照组比较, 10% UMM组、 15% UMM组和 20% UMM组光固化复合树脂DC均明显升高($P<0.05$),VS均明

显降低 ($P < 0.05$), 且呈剂量依赖性。见表 2。

表 2 各组光固化复合树脂 DC 和 VS

Tab. 2 DC and VS of resin composites in various groups
($n=5, \bar{x} \pm s, \eta/\%$)

Group	DC	VS
Control	62.70±0.38	2.97±0.02
10%UMM	64.42±0.16*	2.84±0.02*
15%UMM	66.34±0.23* [△]	2.75±0.02* [△]
20%UMM	68.50±0.29* ^{△#}	2.65±0.03* ^{△#}

* $P < 0.05$ compared with control group; [△] $P < 0.05$ compared with 10%UMM group; # $P < 0.05$ compared with 15%UMM group.

2.4 各组光固化复合树脂接触角、吸水值和溶解值

与对照组比较, 10%UMM 组、15%UMM 组和 20%UMM 组光固化复合树脂接触角均明显增大 ($P < 0.05$); 与 10%UMM 组比较, 15%UMM 组和 20%UMM 组光固化复合树脂接触角均明显增大 ($P < 0.05$); 15%UMM 组与 20%UMM 组比较差异无统计学意义 ($P > 0.05$)。与对照组比较, 10%UMM 组、15%UMM 组和 20%UMM 组光固化复合树脂吸水值及溶解值均明显降低 ($P < 0.05$), 并呈剂量依赖性。见表 3。

2.5 各组光固化复合树脂机械性能 水浸泡 24 h 后, 与对照组比较, 10%UMM 组、15%UMM 组和

表 3 各组光固化复合树脂接触角、吸水值和溶解值

Tab. 3 Contact angle, water sorption, and solubility of resin composites in various groups
($n=5, \bar{x} \pm s$)

Group	Contact angle ($\theta/^\circ$)	Water sorption ($\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$)	Solubility ($\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$)
Control	77.34±1.47	16.31±0.58	1.53±0.03
10%UMM	94.34±0.66*	12.54±0.15*	1.24±0.03*
15%UMM	98.06±0.38* [△]	11.64±0.24* [△]	1.14±0.03* [△]
20%UMM	99.16±0.50* [△]	10.21±0.37* ^{△#}	1.04±0.03* ^{△#}

* $P < 0.05$ compared with control group; [△] $P < 0.05$ compared with 10%UMM group; # $P < 0.05$ compared with 15%UMM group.

20%UMM 组光固化复合树脂 FS 和 EM 均明显降低 ($P < 0.05$), 并呈剂量依赖性。水浸泡 7 d 后, 与对照组比较, 10%UMM 组光固化复合树脂 FS 明显升高 ($P < 0.05$), 20%UMM 组光固化复合树脂 FS 明显降低 ($P < 0.05$), 15%UMM 组光固化复合树脂 FS 差异无统计学意义 ($P > 0.05$); 与 10%UMM 组比较, 15%UMM 组和 20%UMM 组光固化复合树脂 FS 均明显降低 ($P < 0.05$), 并呈剂量依赖性。水浸泡 7 d 后, 与对照组比较, 15%UMM 组和 20%UMM 组光固化复合树脂 EM 均明显降低 ($P < 0.05$), 并呈剂量依赖性, 10%UMM 组光固化复合树脂 EM 差异无统计学意义 ($P > 0.05$)。见表 4。

表 4 各组光固化复合树脂 FS 和 EM

Tab. 4 FS and EM of resin composites in various groups
($n=5, \bar{x} \pm s$)

Group	FS(P/MPa)		EM(P/GPa)	
	Water immersion for 24 h	Water immersion for 7 d	Water immersion for 24 h	Water immersion for 7 d
Control	144.36±2.82	113.09±4.88	9.38±0.24	7.58±0.29
10%UMM	137.12±2.11*	123.78±1.22*	8.19±0.52*	7.45±0.30
15%UMM	128.38±1.51* [△]	115.37±3.00 [△]	7.44±0.24* [△]	6.79±0.34* [△]
20%UMM	114.20±4.84* ^{△#}	102.57±2.31* ^{△#}	6.36±0.27* ^{△#}	5.61±0.23* ^{△#}

* $P < 0.05$ compared with control group; [△] $P < 0.05$ compared with 10%UMM group; # $P < 0.05$ compared with 15%UMM group.

2.6 各组光固化复合树脂 RGR 对照组、10%UMM 组、15%UMM 组和 20%UMM 组 L929 细胞 RGR 均在 90% 以上, 各组比较差异均无统计学意义 ($P > 0.05$), 细胞毒性均为合格。见图 3。

3 讨论

在自由基聚合反应中, 黏度对聚合度和反应动力学均有明显影响^[17]。与 Bis-GM 比较, UMM 不

含羟基且仅有 1 个较高刚性结构苯环。此外, 疏水性烷基侧链在一定程度上也会降低单体内氢键的浓度, 因此 UMM 表现出较低的黏度。Bis-GMA 中存在刚性较强的双酚 A 和易形成氢键的羟基, 表现出较高的黏度^[18]。

DC 是衡量聚合反应进展的重要参数, 反映了单体转化为聚合物的效率。其对光固化复合树脂的机械性能、吸水和溶解性能及生物安全性等均有一

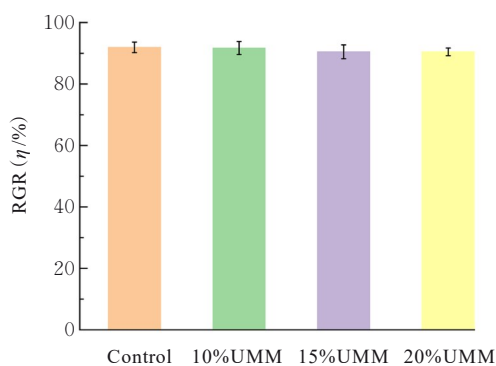


图3 各组光固化复合树脂RGR

Fig. 3 RGR of resin composites in various groups

定程度的影响^[19]。随着UMM浓度升高,光固化复合树脂DC越大,可能是由于UMM黏度较小,可以赋予聚合物更灵活的特性,增加聚合物链段的流动性,提高单体和自由基的扩散速率,流动性和扩散速率的提升在聚合过程中促使更多的双键得以转化^[7]。

较大的体积收缩是光固化复合树脂一直存在的问题之一,其原因可能是聚合前后分子间相互作用发生转变,分子间从范德华力转变为共价键结合。较大的体积收缩会在牙体组织与修复材料间产生间隙,增加了继发龋病的发病率。研究^[20-21]显示:体积收缩与单体的相对分子质量、结构和稀释剂的浓度等有关。本研究结果显示:10%UMM组、15%UMM组和20%UMM组光固化复合树脂VS均小于对照组,可能是UMM具有不规则的单体结构所致。相比于Bis-GMA线性结构,UMM的烷基链和丙烯酸酯基团在聚合过程中具有较大的空间位阻,限制聚合过程中分子间的接近程度和紧密堆积,减少体积收缩。除此之外,UMM较低的黏度也可能是体积收缩减小的原因之一^[8, 22]。

接触角是衡量材料表面疏水性的重要参数。本研究中10%UMM组、15%UMM组和20%UMM组光固化复合树脂接触角均 $>90^\circ$,具有良好的疏水性^[23],可能与UMM中的苯环和长烷基链等疏水基团有关^[15]。提示对于UMM的添加对提高光固化复合树脂的疏水性起促进作用。本研究结果显示:10%UMM组、15%UMM组和20%UMM组光固化复合树脂吸水值及溶解值随UMM浓度升高而降低,可能与接触角增大有关。较大的接触角意味着更强的疏水性能,并且较高的DC增大了聚合交联网络的密度,对聚合物性能也

有一定的改善作用,减少了未反应单体的浸出和水分子的进入^[19]。

FS和EM是衡量聚合物机械性能的重要指标,与光固化复合树脂的临床修复效果和使用寿命密切相关^[24]。本研究结果显示:水浸泡24h后,10%UMM组、15%UMM组和20%UMM组光固化复合树脂机械性能低于对照组,可能是由于相较于Bis-GMA中的双酚A结构,UMM仅含有1个刚性的苯环结构。但经过7d水浸泡之后,10%UMM组光固化复合树脂机械性能优于对照组,15%UMM组光固化复合树脂机械性能与对照组相似,尽管所有组分的机械性能均有所下降,但10%UMM组、15%UMM组和20%UMM组的下降程度均小于对照组。机械性能的下降是因为在水老化过程中,光固化复合树脂会发生吸水 and 膨胀,吸收的水分可能通过引起硅烷偶联剂-填料界面以及填料表面的化学键断裂,导致填料与基质之间的脱粘接,以及在基质-填料界面处发生水解降解,从而降低材料的机械性能^[25-26]。含UMM的实验组光固化复合树脂具有良好的疏水性能,有效减少了水分的进入,从而降低了水老化对机械性能的负面影响。因此,UMM的引入改善了光固化复合树脂的耐水解性能,提高了光固化复合树脂的长期机械稳定性,延长了使用寿命。此外,体外细胞毒性实验结果显示:对照组、10%UMM组、15%UMM组和20%UMM组细胞RGR均在90%以上,提示材料无明显细胞毒性。

综上所述,本研究合成了一种新型低黏度单体UMM,所有含UMM的光固化复合树脂配方DC较高,VS、吸水值和溶解值较低,耐水解性能较好,细胞毒性较低,UMM可作为一种潜在的树脂单体以提高光固化复合树脂的耐水解性能。

利益冲突声明:

所有作者声明不存在利益冲突。

作者贡献声明:

杨致远参与实验整体设计和论文撰写,温雅晴、林令康和林岐参与实验操作,朱松参与论文审核。

[参考文献]

- [1] FUGOLIN A P, PFEIFER C S. New resins for dental composites[J]. J Dent Res, 2017, 96(10): 1085-1091.
- [2] 吴峻岭. 牙科复合树脂的功能化设计[J]. 口腔材料器械杂志, 2021, 30(2): 61-67.

- [3] DEMARCO F F, CENCI M S, MONTAGNER A F, et al. Longevity of composite restorations is definitely not only about materials[J]. *Dent Mater*, 2023, 39(1): 1-12.
- [4] FERRACANE J L. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks[J]. *Dent Mater*, 2006, 22(3): 211-222.
- [5] 许锦心, 刘 丽. 光固化复合树脂颜色稳定性的研究进展[J]. *口腔材料器械杂志*, 2010, 19(2): 87-89.
- [6] GONZÁLEZ-LÓPEZ J A, FONSECA-GARCÍA A, ACOSTA-ORTIZ R, et al. Photopolymerizable dental composite resins with lower shrinkage stress and improved hydrolytic and hygroscopic behavior with a urethane monomer used as an additive[J]. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2022, 130: 105189.
- [7] ALRAHLAH A, AL-ODAYNI A B, AL-MUTAIRI H F, et al. A low-viscosity BisGMA derivative for resin composites: synthesis, characterization, and evaluation of its rheological properties[J]. *Materials(Basel)*, 2021, 14(2): 338.
- [8] LIU X, WANG Z Y, ZHAO C J, et al. Synthesis, characterization and evaluation of a fluorinated resin monomer with low water sorption [J]. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2018, 77: 446-454.
- [9] GOUVEIA Z, FINER Y, PAUL SANTERRE J. Towards the development of biostable dental resin systems-design criteria and constraints beyond ester-free chemistries[J]. *Dent Mater*, 2022, 38(12): 1827-1840.
- [10] AL-ODAYNI A B, ALFOTAWI R, KHAN R, et al. Synthesis of chemically modified BisGMA analog with low viscosity and potential physical and biological properties for dental resin composite [J]. *Dent Mater*, 2019, 35(11): 1532-1544.
- [11] SRIVASTAVA R, LIU J H, HE C X, et al. BisGMA analogues as monomers and diluents for dental restorative composite materials [J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2018, 88: 25-31.
- [12] HE J W, KOPPERUD H M. Preparation and characterization of Bis-GMA-free dental composites with dimethacrylate monomer derived from 9, 9-Bis [4-(2-hydroxyethoxy)phenyl] fluorene[J]. *Dent Mater*, 2018, 34(7): 1003-1013.
- [13] 何 睿, 陈晓华, 何 峰, 等. 人脱落乳牙牙髓间充质干细胞对大鼠颞下颌关节骨关节炎的治疗作用[J]. *解放军医学杂志*, 2023, 48(8): 879-886.
- [14] ZHAO W, HAN X T, LU Y B, et al. Fabrication of mechanically robust urushiol-based polymer coatings with excellent self-healing property and hydrophobicity[J]. *Prog Org Coat*, 2023, 174: 107237.
- [15] ZHAO Y, HE X, WANG H, et al. Synthesis of an urushiol derivative and its use for hydrolysis resistance in dentin adhesive[J]. *RSC Adv*, 2021, 11(30): 18448-18457.
- [16] WEI F, BAI T T, CHEN H, et al. Light-curable urushiol enhanced bisphenol A glycidyl dimethacrylate dentin bonding agent[J]. *J Dent*, 2024, 148: 105261.
- [17] ZHANG X Y, ZHANG Q, MENG X, et al. Rheological and mechanical properties of resin-based materials applied in dental restorations [J]. *Polymers (Basel)*, 2021, 13(17): 2975.
- [18] HABIB E, WANG R L, WANG Y Z, et al. Inorganic fillers for dental resin composites: present and future[J]. *ACS Biomater Sci Eng*, 2016, 2(1): 1-11.
- [19] PETRONIJEVIC SARCEV B, BALOS S, MARKOVIC D, et al. Effect of the degree of conversion on mechanical properties and monomer elution from self-, dual- and light-cured core composites [J]. *Materials (Basel)*, 2021, 14(19): 5642.
- [20] ZHOU Z X, LI A H, SUN K, et al. Synthesis of a novel monomer “DDTU-IDI” for the development of low-shrinkage dental resin composites [J]. *Dent Mater*, 2024, 40(4): 608-618.
- [21] HE J W, GAROUSHI S, SÄILYNOJA E, et al. The effect of adding a new monomer “Phene” on the polymerization shrinkage reduction of a dental resin composite[J]. *Dent Mater*, 2019, 35(4): 627-635.
- [22] 于改改, 王 晗, 李 璇, 等. 新型基质材料在降低光固化复合树脂体积收缩方面的研究进展[J]. *口腔医学*, 2019, 39(12): 1131-1134, 1152.
- [23] LIBER-KNEČ A, ŁAGAN S. Surface testing of dental biomaterials-determination of contact angle and surface free energy[J]. *Materials (Basel)*, 2021, 14(11): 2716.
- [24] OJA J, LASSILA L, VALLITTU P K, et al. Effect of accelerated aging on some mechanical properties and wear of different commercial dental resin composites[J]. *Materials (Basel)*, 2021, 14(11): 2769.
- [25] MELO R A, BISPO A S L, BARBOSA G A S, et al. Morphochemical characterization, microhardness, water sorption, and solubility of regular viscosity bulk fill and traditional composite resins [J]. *Microsc Res Tech*, 2019, 82(9): 1500-1506.
- [26] ALSHALIR Z, SALIM N A, SATTERTHWAITTE J D, et al. Long-term sorption and solubility of bulk-fill and conventional resin-composites in water and artificial saliva[J]. *J Dent*, 2015, 43(12): 1511-1518.