

[DOI]10.12016/j.issn.2096-1456.2023.01.005

· 基础研究 ·

氩气源低温常压等离子体改善牙本质-自酸蚀粘接界面粘接效果的体外研究

王丹杨¹, 刘增瑞¹, 李璇¹, 丁鹏², 谢娜³, 王路明⁴

1. 西安医学院口腔医学院口腔修复学教研室, 陕西 西安(710021); 2. 西安医学院附属医院(未央区未央湖医学院社区卫生服务中心), 陕西 西安(710021); 3. 西安医学院口腔医学院口腔内科学教研室, 陕西 西安(710021); 4. 西安医学院附属第二医院口腔科, 陕西 西安(710038)

【摘要】 目的 探讨氩气源低温常压等离子体(nonthermal argon atmospheric pressure plasma, NTAPP)射流处理不同时间对牙本质-自酸蚀粘接剂粘接界面粘接强度及牙本质润湿性的影响。**方法** 使用NTAPP发生装置(放电输入功率:9 W, 氩气气体流量:5 L/min), 分别处理5组($n=6$)人牙本质试件(0、5、10、15、20 s)后, 使用S3 Bond粘接剂处理牙面, 制作微拉伸粘接试件并测量各组即刻粘接强度。同样参数、同样分组条件下处理牙本质面后测量牙本质表面接触角。**结果** 随着NTAPP处理时间延长, 牙本质即刻粘接强度呈显著上升趋势, 以处理15 s组粘接强度最高(31.82 ± 2.80) MPa。随着NTAPP处理时间延长, 与阴性对照组牙本质表面接触角($75.57\pm 1.45^\circ$)相比, 各实验组牙本质表面接触角均显著减小, 以处理15 s组牙本质表面接触角($33.56\pm 2.14^\circ$)最低, 湿润性最大。**结论** NTAPP处理可显著增加牙本质表面湿润性, 提高与自酸蚀粘接剂粘接界面的粘接强度, 这与处理时间相关。

【关键词】 低温等离子体; 氩气; 自酸蚀粘接剂; 牙本质; 粘接界面; 粘接强度; 接触角; 润湿性

【中图分类号】 R78 **【文献标志码】** A **【文章编号】** 2096-1456(2023)01-0023-05

【引用著录格式】 王丹杨, 刘增瑞, 李璇, 等. 氩气源低温常压等离子体改善牙本质-自酸蚀粘接界面粘接效果的体外研究[J]. 口腔疾病防治, 2023, 31(1): 23-27. doi:10.12016/j.issn.2096-1456.2023.01.005.

***In vitro* study on nonthermal argon atmospheric plasma improving the bonding interface between dentin and self-etch adhesive** WANG Danyang¹, LIU Zengrui¹, LI Xuan¹, DING Peng², XIE Na³, WANG Luming⁴. 1. Department of Prosthodontics, School of Stomatology, Xi'an Medical University, Xi'an 710021, China; 2. School Hospital (Community Health Service Center of Weiyang Lake Medical College, Weiyang District), Xi'an Medical University, Xi'an 710021, China; 3. Department of Oral Medicine, School of Stomatology, Xi'an Medical University, Xi'an 710021, China; 4. Department of Stomatology, the Second Affiliated Hospital, Xi'an Medical University, Xi'an 710038, China

Corresponding author: WANG Danyang, Email: kqwangdy@xjy.edu.cn, Tel: 86-13572478558

【Abstract】 Objective To study the effect of nonthermal argon atmospheric pressure plasma (NTAPP) treatment on the bonding strength between dentine and self-etch adhesive and the wettability of dentine surfaces under different treatment times. **Methods** The plasma jet was operated at an input power of 9 W. Argon was used as the operating gas at a flow rate of 5 L/min. The dentin surface was exposed to the plasma jet ($n=6$) for various times (0, 5, 10, 15, 20 s). After a one-step self-etch adhesive (S3 Bond) was applied to the treated dentine surface, microtensile bonding specimens were made, and the microtensile bonding strength was tested. Then, the dentine surface contact angles were measured after NTAPP treatment for 5, 10, 15, and 20 s with the same gas flow rate and input power described above. **Results** Along with the NTAPP treatment time, the dentin immediate bonding strength was significantly increased. The 15 s group showed significantly elevated bonding strength (31.82 ± 2.80 MPa) in contrast to the other groups. The contact angles of

【收稿日期】 2022-07-14; **【修回日期】** 2022-08-23

【基金项目】 国家自然科学基金青年项目(81701014); 国家级大学生创新创业训练计划项目(202011840006); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(S202011840006); 西安医学院大学生创新创业训练计划项目(121520006)

【通信作者】 王丹杨, 教授, 博士, Email: kqwangdy@xjy.edu.cn, Tel: 86-13572478558



微信公众号

each experimental group significantly decreased compared with the contact angles of the negative control group ($75.57^{\circ} \pm 1.45^{\circ}$). The contact angles decreased the most to $33.56^{\circ} \pm 2.14^{\circ}$ with NTAPP treatment for 15 s, and its wettability was the highest. **Conclusion** NTAPP treatment can significantly increase the wettability of the dentin surface and improve the adhesive strength of the adhesive interface with self-etching adhesive, which is also related to the treatment time.

【Key words】 nonthermal atmospheric pressure plasma; argon; self-etch adhesive systems; dentin; bonding interface; bonding strength; contact angle; wettability

J Prev Treat Stomatol Dis, 2023, 31(1): 23-27.

【Competing interests】 The authors declare no competing interests.

This study was supported by the grants from National Natural Science Foundation of China (No. 81701014); National Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students (No. 202011840006); Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students in Shaanxi Province(No.S202011840006); Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students in Xi'an Medical University(No. 121520006).

复合树脂具有良好的美观性和安全性,已成为牙体修复的首选材料。但是由于牙本质的成分和结构较为特殊^[1],牙本质与复合树脂的粘接界面存在薄弱区,由于该薄弱区的粘接效率较低,导致复合树脂的使用寿命较短。自酸蚀比全酸蚀粘接系统技术敏感性更低,但仍存在即刻粘接强度不高、相分离增加、周围硬组织持续脱矿以及聚合引发效果低等问题^[2]。近年来,低温常压等离子体(nonthermal atmospheric pressure plasma, NTAPP)可在生理温度或低于生理温度的气体介质中提供高活性物质,有效提高牙本质粘接的持久性,已经应用于生物医学及口腔医学领域,是一种新的表面处理技术。本课题组前期研究已证实,NTAPP处理可以提高全酸蚀粘接系统与牙本质间的粘接持久性,同时也能够增加牙本质胶原纤维的强度。本实验旨在探讨氩气源NTAPP处理对牙本质-自酸蚀粘接系统粘接效果的影响、合理的处理参数及作用机制,以期NTAPP提高口腔粘接质量提供实验依据。

1 材料和方法

本实验所使用的40颗第三磨牙(新鲜无龋)均来自西安医学院第二附属医院口腔科。所有患者均签署知情同意书,本研究由西安医学院伦理委员会审查通过(批准号:XYLS2020142)。

1.1 主要仪器与试剂

万能材料试验机(Shimadzu公司,日本);光固化机(Dentsply公司,美国);37℃水浴恒温箱(上海方瑞,中国);低速金刚石切割机(沈阳科晶,中国);低温常压等离子体发生装置(CTP-2000K,南京苏曼,中国)、示波器(MSO1104Z,苏州普源精电

科技有限公司,中国);视频光学接触角测量仪(Easy Drop, KRÜSS公司,德国)。S3 Bond自酸蚀粘接剂(Kuraray公司,日本);复合树脂(Filtek Z250, 3M公司,美国);高纯度氩气(99.999%,西安天盛气体有限公司,中国)。

1.2 NTAPP射流的产生

NTAPP设备根据连续正弦波驱动的介质阻挡放电原理产生NTAPP射流,电源输入功率:9 W;峰值电压 V_{pp} : 7.0 kV;频率:54.9 kHz;放电气体:高纯度氩气(Ar);气体流量:5 L/min;射流温度介于 $22^{\circ} \sim 24^{\circ}$ 。利用可移动支架将NTAPP喷嘴固定在距处理界面3 cm处(图1)。

1.3 自酸蚀-牙本质粘接试件制备

慢速切割机流水冷却下暴露30颗离体牙咬合面牙本质,用800目碳化硅砂纸研磨牙本质面,预备粘接面玷污层,用超声清洗5 min。采用随机数

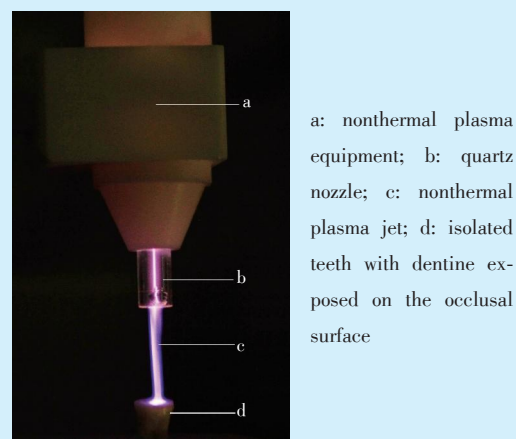


Figure 1 Schematic diagram of the argon nonthermal atmospheric pressure plasma experimental setup
图1 氩气源低温常压等离子体实验装置示意图

字表法,根据不同的NTAPP处理时间(0、5、10、15、20 s),将离体牙随机分5组($n=6$,0 s为阴性对照组),所有试件均浸泡于去离子水中备用。

用无尘纸巾吸干试件表面水分后,将离体牙置于NTAPP喷嘴下方3 cm处,按照不同的分组时间,使用NTAPP射流对牙面进行均匀喷刷。随后按照S3 Bond说明书的要求干燥牙面(0 s组由气枪干燥,其余组为等离子体射流干燥),涂布粘接剂,经气枪吹薄,充分干燥粘接界面,光照后,使用树脂进行常规粘接操作^[1]。最后,将粘接试件完全浸泡入37 ℃去离子水中过夜。

1.4 微拉伸粘接强度测试

在流水冷却下,用慢速切割机垂直于粘接界面、顺牙齿长轴纵切,制备条状试样(0.8 mm×0.8 mm×8.0 mm)。使用502胶水,将粘接试件固定在测试台上,用万能测试机进行测试(加载速度1.0 mm/min),直到试件发生断裂。记录粘接界面拉断时的载荷,并用公式计算:微拉伸强度(MPa)=断裂载荷(N)/试件截面积(mm²)。每颗牙为独立样本,计算该牙齿所有试件的粘接强度的平均值,记录为该牙齿的粘接强度,并计算各组所有牙齿的粘接强度均值和标准差。万能测试机加载拉力前发生断裂的试件全部纳入,粘接强度值记为0。

1.5 牙本质表面接触角的测量

按照前期实验方法^[3],10颗牙齿分别沿牙长轴纵切,得到牙本质片共30片,打磨清洗,根据NTAPP处理时间的不同(分别为0、5、10、15和20 s),将试件随机分为5组($n=6$,0 s为阴性对照组),随机分组法同前,经等离子体处理牙面后即刻测量表面接触角。

在介于釉质牙本质界-髓腔之间牙本质的中部,均匀选择3个点,测量各点表面接触角。将去离子水(0.5 μL)滴至试件的表面,通过接触角测量仪的视频光学系统捕获水滴的图像。通过液滴分析软件测量水滴接触牙面瞬间的即时接触角。每

个试件上的3个点位上即时接触角的结果取平均值,最后计算出5组的表面接触角,并评价经NTAPP处理不同时间后牙本质表面润湿性的变化。

1.6 统计学分析

使用SPSS 18.0统计软件,数据的正态分布采用K-S检验,方差齐性采用Levene检验,多组数据的比较采用单因素方差分析,组间两两比较采用LSD检验,检验水准 $\alpha=0.05$ 。

2 结果

2.1 微拉伸粘接强度

各组微拉伸粘接强度见表1。经NTAPP处理后各组粘接强度均显著高于阴性对照组($F=23.968$, $P<0.001$)。以NTAPP处理15 s组粘接强度最高(31.82 ± 2.80) MPa,且显著高于5 s($P<0.001$)、10 s组($P=0.034$),与20 s相比组无显著差异($P=0.715$)。

表1 不同的NTAPP处理时间对微拉伸粘接强度值的影响
Table 1 Effect of different NTAPP treatment time on the micro-tensile bond strength

NTAPP treating time groups	μ TBS	F	P
0 s	18.38 ± 2.07^a		
5 s	25.14 ± 2.49^b		
10 s	28.27 ± 3.12^b	23.968	< 0.001
15 s	31.82 ± 2.80^c		
20 s	31.24 ± 3.11^c		

Values with different letters indicate significant difference between groups ($P<0.05$). NTAPP: nonthermal atmospheric pressure plasma; μ TBS: micro-tensile bond strength

2.2 牙本质表面接触角

各组牙本质表面接触角结果见图2、表2。经NTAPP处理后各组牙本质表面接触角均显著低于阴性对照组,以NTAPP处理15 s组接触角度数最低($33.56^\circ\pm 2.14^\circ$),显著低于其他组($P<0.05$)。



The contact angle of 0-15 s group decreased gradually, and the contact angle of 20 s group increased slightly. NTAPP: nonthermal atmospheric pressure plasma

Figure 2 Photographs of the contact angle of dentin surface in different NTAPP treatment time

图2 不同的NTAPP处理时间组的牙本质表面接触角图像

表2 不同的NTAPP处理时间对牙本质表面接触角的影响
Table 2 Effect of different NTAPP treatment time on the contact angle of dentin surface

NTAPP treating time groups	Contact angle	F	P
0 s	75.57 ± 1.45 ^a		
5 s	55.76 ± 1.88 ^b		
10 s	53.01 ± 2.87 ^b	393.211	< 0.001
15 s	33.56 ± 2.14 ^c		
20 s	38.37 ± 1.56 ^d		

Values with different letters indicate significant difference between groups ($P < 0.05$). NTAPP: nonthermal atmospheric pressure plasma

3 讨论

形成完整的树脂突和均质的混合层是修复材料与牙本质粘接的基础。玷污层则是切削牙本质时形成的含有机和无机物碎片的复合层,牢固地附着在牙本质表面并堵塞牙本质小管^[4]。全酸蚀粘接系统以磷酸去除玷污层,同时使牙本质表层脱矿,脱矿牙本质胶原蛋白基质作为树脂渗透的支架,产生混合层,将粘接剂/树脂复合材料连接到下方矿化牙本质^[5]。自酸蚀粘接系统中,酸蚀和牙本质脱矿过程同时发生,过程简化、技术敏感性低。但该系统的脱矿方法是酸性单体腐蚀和渗透玷污层到达牙本质,使牙本质浅层发生脱矿,随后形成一层很薄的混合层^[6]。牙本质是一种缓冲结构,因此自酸蚀粘接剂的酸性会迅速降低,聚合后被中和,使牙本质小管仍然保持堵塞状态^[7],因此大多数自酸蚀粘接剂的粘接强度并不高。

在树脂粘接修复中,有效去除玷污层是获得较高牙本质粘接强度的关键。通过表面处理技术去除或修饰玷污层,而不使表层牙本质脱矿,有利于自酸蚀粘接单体的扩散和渗透,从而进一步提高牙本质粘接强度。但玷污层已融入下方组织,常规的吹气、喷水或擦洗等方法无法清除玷污层^[4]。NTAPP是一种低温、高效、环保的表面清洁技术,可在环境温度下操作,并在手术部位产生高浓度、高活性自由基。目前,基于NTAPP的牙科应用包括牙科材料表面改性、牙齿美白、牙周治疗及口腔粘接技术^[8-11]。

本实验结果显示,NTAPP处理可以显著提高牙本质与自酸蚀粘接系统的即刻粘接强度,其趋势与接触角结果一致。本实验将拉力加载前发生断裂的试件粘接强度记为0,并纳入统计结果,因此获得的粘接强度值较低。NTAPP处理5 s后,微拉伸粘接强度已显著高于阴性对照组,随着处理

时间延长,微拉伸粘接强度值继续增高,至15 s达到最高值,处理20 s后稍有降低,但仍显著高于阴性对照组。首先,NTAPP处理通过改善牙本质表面的亲水性和润湿性,提高粘接剂渗透性^[3,11]。其次,NTAPP处理可以向牙本质表面引入羧基或羰基等官能团^[12-14],羰基含量的增加可提高牙本质与粘接剂之间氢键的相互作用。与15 s组相比,NTAPP处理20 s后接触角显著升高,微拉伸粘接强度略有降低,可能与牙本质表面过度处理,微观结构遭到破坏相关^[3]。本课题组前期实验结果已证实,NTAPP处理具有双重作用,在适宜的参数条件下,它可以有效增加牙本质与全酸蚀粘接系统的粘接强度、粘接持久性及胶原的机械强度。但NTAPP处理牙本质时间过长,会因为温度累积效应以及高能粒子的持续轰击使微观结构熔融变形。

本实验结果显示,随着NTAPP处理时间延长,牙本质表面接触角呈下降趋势,可有效改善牙本质表面的润湿性。NTAPP处理5 s后,接触角显著降低,处理15 s后,接触角度数降到最低,其机制与牙本质表面化学成分的变化相关。一方面,NTAPP通过破坏基质材料中的C-C键和C-H键,剥夺含碳物质中的碳原子,碳含量降低,而O含量增加,O/C比值急剧增加,基质表面形成了新的含氧极性基团^[15-17]。另一方面,NTAPP暴露期间,原子(如O、N)进入表面,导致形成极性基团,如羟基、羰基和醛基团,这些官能团以这种方式影响表面能量,从而能够更好地与其他材料结合,提高润湿性。据报道,暴露于NTAPP后,牙本质表面的C-O基团显著增多,可显著改善其润湿性^[18]。

在本实验产生NTAPP的条件下,最佳处理时间为15 s,短于以往研究的报道(30 s)。这可能与本研究的输入功率为9 W相关,高于其他学者的研究功率(2~3 W),因此有效处理时间缩短。为了降低NTAPP处理的负面影响,本课题组将设备喷嘴与牙面间的距离设定为30 mm,较其他研究距离更远(10 mm)^[19-20]。本实验中使用的参数缩短了NTAPP的处理时间,更利于临床操作,并减少温度累积效应对牙本质的影响。

综上,NTAPP处理可有效改善牙本质表面的润湿性,提高粘接剂对牙本质的渗透能力,增强自酸蚀粘接系统与牙本质的粘接强度。NTAPP最适宜的处理时间为15 s,但粘接持久性需进一步深入探讨。

[Author contributions] Wang DY performed the experiments and wrote the article. Liu ZR, Li X, Ding P and Wang LM analyzed the data. Xie N revised the article. All authors read and approved the final manuscript as submitted.

参考文献

- [1] Wang DY, Wang P, Xie N, et al. *In vitro* study on non-thermal argon plasma in improving the bonding efficacy between dentin and self-etch adhesive systems[J]. Dent Mater J, 2022, 41(4): 595-600. doi: 10.4012/dmj.2021-215.
- [2] Chen MS, Zhang Y, Yao XM, et al. Effect of a nonthermal atmospheric-pressure plasma brush on conversion of model self-etch adhesive formulations compared to conventional photo-polymerization[J]. Dent Mater, 2012, 28(12): 1232-1239. doi: 10.1016/j.dental.2012.09.005.
- [3] 王丹杨, 汪鹏, 谢娜, 等. 氦气源低温常压等离子体处理对牙本质表面性能影响的体外研究[J]. 中华口腔医学杂志, 2021, 56(2): 182-189. doi: 10.3760/cma.j.cn112144-20200410-00203.
Wang DY, Wang P, Xie N, et al. *In vitro* study of nonthermal atmospheric plasma (NTAPP) influencing the surface properties of dentin[J]. Chin J Stomatol, 2021, 56(2): 182-189. doi: 10.3760/cma.j.cn112144-20200410-00203.
- [4] Saikaew P, Sattabanasuk V, Harnirattisai C, et al. Role of the smear layer in adhesive dentistry and the clinical applications to improve bonding performance[J]. Jpn Dent Sci Rev, 2022, 58: 59-66. doi: 10.1016/j.jdsr.2021.12.001.
- [5] Sebold M, André CB, Sahadi BO, et al. Chronological history and current advancements of dental adhesive systems development: a narrative review[J]. J Adhes Sci Technol, 2020, 1-27. doi: 10.1080/01694243.2020.1865611.
- [6] Perdigão J. Current perspectives on dental adhesion: (1)dentin adhesion-not there yet[J]. Jpn Dent Sci Rev, 2020, 56(1): 190-207. doi: 10.1016/j.jdsr.2020.08.004.
- [7] De Munck J, Braem M, Wevers M, et al. Micro-rotary fatigue of tooth-biomaterial interfaces[J]. Biomaterials, 2005, 26(10): 1145-1153. doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.04.013.
- [8] Nam SH, Choi BBR, Kim GC. The whitening effect and histological safety of nonthermal atmospheric plasma inducing tooth bleaching[J]. Int J Environ Res Public Health, 2021, 18(9): 4714. doi: 10.3390/ijerph18094714.
- [9] Chandana L, Sangeetha CJ, Shashidhar T, et al. Nonthermal atmospheric pressure plasma jet for the bacterial inactivation in an aqueous medium[J]. Sci Total Environ, 2018, 640-641: 493-500. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.342.
- [10] Lee JH, Jeong WS, Seo SJ, et al. Nonthermal atmospheric pressure plasma functionalized dental implant for enhancement of bacterial resistance and osseointegration[J]. Dent Mater, 2017, 33(3): 257-270. doi: 10.1016/j.dental.2016.11.011.
- [11] 王丹杨, 谢娜, 陆磊等. 氦气源低温大气压等离子体射流处理对离体牙本质黏接强度的影响[J]. 山西医科大学学报, 2020, 51(6): 572-576. doi: 10.13753/j.issn.1007-6611.2020.06.018.
Wang DY, Xie N, Lu L, et al. The influence of nonthermal helium atmospheric plasma on dentin bonding of extracted teeth[J]. J Shanxi Med Univ, 2020, 51(6): 572-576. doi: 10.13753/j.issn.1007-6611.2020.06.018.
- [12] Chen MS, Zhang Y, Driver MS, et al. Surface modification of several dental substrates by nonthermal, atmospheric plasma brush[J]. Dent Mater, 2013, 29(8): 871-880. doi: 10.1016/j.dental.2013.05.002.
- [13] Ritts AC, Li H, Yu Q, et al. Dentin surface treatment using a non-thermal argon plasma brush for interfacial bonding improvement in composite restoration[J]. Eur J Oral Sci, 2010, 118(5): 510-516. doi: 10.1111/j.1600-0722.2010.00761.x.
- [14] Stasic JN, Pfcicr JK, Milicic B, et al. Effects of nonthermal atmospheric plasma on dentin wetting and adhesive bonding efficiency: systematic review and meta-analysis[J]. J Dent, 2021, 112: 103765. doi: 10.1016/j.jdent.2021.103765.
- [15] Park C, Park SW, Yun KD, et al. Effect of plasma treatment and its post process duration on shear bonding strength and antibacterial effect of dental zirconia[J]. Materials (Basel), 2018, 11(11): 2233. doi: 10.3390/ma11112233.
- [16] Fricke K, Steffen H, von Woedtke T, et al. High rate etching of polymers by means of an atmospheric pressure plasma jet[J]. Plasma Process Polym, 2011, 8(1): 51-58. doi: 10.1002/ppap.201000093.
- [17] Zheng Y, Luo Y, Ruan Q, et al. Plasma-induced hierarchical amorphous carbon nitride nanostructure with two N2 C-site vacancies for photocatalytic H₂O₂ production[J]. Appl Catal B-En, 2022. doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121372.
- [18] Zhu XM, Guo H, Zhou JF, et al. Influences of the cold atmospheric plasma jet treatment on the properties of the demineralized dentin surfaces[J]. Plasma Sci Technol, 2018, 20: 1-8. doi: 10.1088/2058-6272/aaa6be.
- [19] Dong X, Ritts AC, Staller C, et al. Evaluation of plasma treatment effects on improving adhesive-dentin bonding by using the same tooth controls and varying cross-sectional surface areas[J]. Eur J Oral Sci, 2013, 121(4): 355-362. doi: 10.1111/eos.12052.
- [20] Ayres AP, Bonvent JJ, Mogilevych B, et al. Effect of nonthermal atmospheric plasma on the dentin-surface topography and constituent and on the bond strength of a universal adhesive[J]. Eur J Oral Sci, 2018, 126(1): 53-65. doi: 10.1111/eos.12388.

(编辑 周春华, 邵龙泉)



官网