

· 口腔医学研究 ·

## 磷酸酯单体媒介的氧化锆陶瓷与树脂粘接的耐水性评价

孙丽君<sup>1</sup>, 孟虹良<sup>2</sup>, 杨路<sup>2</sup>, 陈晨<sup>3</sup>, 何峰<sup>2\*</sup><sup>1</sup>江苏省中医院口腔科, 江苏 南京 210029; <sup>2</sup>南京医科大学附属口腔医院修复科, <sup>3</sup>牙体牙髓科, 江苏 南京 210029

**[摘要]** 目的:评价2种含磷酸酯单体的底涂剂处理的Y-TZP陶瓷与树脂的粘接及其耐水解性。方法:80枚氧化锆(Y-TZP)瓷片随机分为4组进行不同的表面处理:氧化铝喷砂;氧化铝喷砂后以氧化锆底涂剂Z-Prime Plus或Clearfil Ceramic Prime处理;摩擦化学法硅涂层后以硅烷处理。使用树脂水门汀制作粘接试件测试其剪切粘接强度。Y-TZP瓷片表面分别经过2种底涂剂处理后以X射线光电子能谱分析(XPS)检测其表面化学键变化。采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测试Y-TZP/树脂粘接界面的磷元素释放量。结果:老化前,与阴性对照组相比,2种含MDP的底涂剂处理均能提高短期粘接强度值,但硅涂层处理组的粘接强度最高。老化后,硅涂层处理组较老化前未有明显变化;喷砂及2种含MDP底涂剂处理组的粘接强度值显著下降( $P < 0.05$ )。XPS在Y-TZP陶瓷使用2种含MDP底涂剂处理后均检测出“-P-O-Zr”键。ICP-MS测试在使用含MDP底涂剂处理的粘接试件的浸泡液中检测到磷元素的释放。结论:水会负面影响磷酸酯单体介导的氧化锆与树脂间的粘接。

**[关键词]** 氧化锆;水解;粘接;老化;磷酸酯;树脂**[中图分类号]** R783.1**[文献标志码]** A**[文章编号]** 1007-4368(2019)12-1844-05

doi: 10.7655/NYDXBNS20191234

## Durability evaluation of zirconia ceramic containing phosphate ester monomer bonded to resin

Sun Lijun<sup>1</sup>, Meng Hongliang<sup>2</sup>, Yang Lu<sup>2</sup>, Chen Chen<sup>3</sup>, He Feng<sup>2\*</sup><sup>1</sup>Department of Stomatology, Jiangsu Province Hospital of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210029;<sup>2</sup>Department of Specialty, <sup>3</sup>Department of Prosthodontics, Affiliated Hospital of Stomatology, Nanjing Medical University, Nanjing 210029, China

**[Abstract]** **Objective:** This study aimed to evaluate the durability of resin bonding to an yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals(Y-TZP) using two different primers containing phosphate ester monomer [10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (MDP)]. **Methods:** A total of 80 zirconia plates were prepared and assigned to 4 groups to build bonded specimens according to surface treatments (sandblasted with alumina particles; sandblasted with alumina particles followed by application of Z-Prime Plus or Clearfil Ceramic Primer; tribochemical silica coating followed by application of silane). Bonded specimens were built using resin luting cement and tested for shear bond strength(SBS). X-ray photoelectron(XPS) was used to investigate the formation of chemical bond on the surface of Y-TZP after conditioned with two types of MDP containing primers. Release of the element phosphorus from MDP-mediated Y-TZP/resin-bonded interfaces were evaluated via inductively coupled plasma-mass spectrometry(ICP-MS). **Results:** The two types of MDP containing primers increased the SBS in short time, compared to negative control group, the tribochemical silica coating group obtained the highest SBS. After thermocycling, no statistical difference was observed in tribochemical silica coating group, but SBS decreased significantly in groups sandblasted and conditioned with two types of MDP containing primers ( $P < 0.05$ ). XPS analysis detected -P-O-Zr bond on the surface of Y-TZP conditioned with MDP-containing primers. Phosphorus was detected by ICP-MS from the solutions used for immersed the Y-TZP/resin-bonded specimens. **Conclusion:** Water negatively affects bonding between zirconia and resin mediated by MDP-containing primers.

**[Key words]** zirconia; hydrolysis; adhesion; aging; phosphate ester monomer; composite resin

[J Nanjing Med Univ, 2019, 39(12): 1844-1848]

**[基金项目]** 江苏省中医院科技发展基金(k2018y09)

\*通信作者(Corresponding author), E-mail: hfefng881@aliyun.com

氧化钇稳定四方相氧化锆 (yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals, Y-TZP) 陶瓷因出色的机械性能已成为临床上最常用的全瓷材料。作为一种脆性材料, Y-TZP 陶瓷临床期稳定性有赖于良好的粘接<sup>[1]</sup>。树脂水门汀是当前临床上粘接 Y-TZP 陶瓷的首选材料<sup>[2-5]</sup>, 由于 Y-TZP 陶瓷具有较高的化学惰性, 传统用于处理陶瓷的硅烷化方法并不能提高其与树脂的粘接性能<sup>[1,6]</sup>。近年来, 磷酸酯单体这种同时具有不饱和双键和磷酸基团的双性分子已被普遍证实能够增强 Y-TZP 陶瓷与树脂水门汀的粘接强度<sup>[7-10]</sup>, 被广泛用于临床。尽管大量体外实验和临床调查研究已证实含磷酸酯单体的相关产品在提高 Y-TZP 陶瓷修复体粘接性能上的作用, 并认为在结合 Y-TZP 陶瓷喷砂预处理的条件下能够满足临床要求<sup>[7,11-13]</sup>, 然而近年来人们注意到, 如果脱离了粗化预处理, 磷酸酯单体所媒介的 Y-TZP 陶瓷与树脂的粘接强度在水储老化后下降显著<sup>[14]</sup>。由于 Y-TZP 陶瓷的粗化处理被发现会对 Y-TZP 陶瓷造成负面影响, 如诱导相变, 促进低温老化等逐渐为人们所重视<sup>[15-16]</sup>, 脱离陶瓷粗化而提高磷酸酯单体媒介的 Y-TZP 陶瓷与树脂粘接的耐水解性能无疑将具有更好的应用前景。本研究的目的即在于评价 2 种含磷酸酯单体的底涂剂处理的 Y-TZP 陶瓷与树脂的粘接对水解的耐受能力, 并探索水在粘接削弱中所起的作用。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

Y-TZP 瓷片, 94% 二氧化锆、6% 三氧化二钇 (深圳 Santo 科技有限公司); 自粘接树脂水门汀, RelyX Veneer (3M ESPE 公司, 美国); 氧化锆底涂剂 (Z-Prime Plus, Bisco 公司, 美国); 氧化锆底涂剂 (Clearfil Ceramic Primer, Clearfil 公司, 日本); 光固化复合树脂, Filtek™ Z250 (3M ESPE 公司, 美国) 硅烷偶联剂 (Bisco 公司, 美国)。

光固化灯, Elipar Free-light 2 (3MESPE 公司, 美国); 喷砂机 (Lndp II, 天津嘉年华富通医疗设备有限公司); 金相抛光机 (PG1, 上海标誉仪器公司); 万能测试机 (Instron 3365 Electro Plus 公司, 美国); X 射线光电子能谱分析 (XPS, Escalab 250xi, Thermo Scientific, 英国); 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS 7500ce, Agilent 公司, 美国)。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 剪切粘接测试

制备 80 枚尺寸为 (12.0×12.0×1.2) mm<sup>3</sup> 的 Y-TZP

瓷片, 根据厂家说明在氧化锆结晶炉中进行完全烧结。

瓷片随机分成 4 组 ( $n=20$ ): A 组作为空白阴性对照组, 使用喷砂机在距离粘接面 10 mm 处用直径为 50  $\mu\text{m}$  氧化铝喷砂 20 s, 压强为 0.3 MPa, 随后在无水乙醇中超声清洗 10 min 后烘干; B 组和 C 组分别以 A 组同法进行氧化铝喷砂处理后以氧化锆底涂剂 Z-Prime Plus (B 组) 或 Clearfil Ceramic Primer (C 组) 进行处理, 具体方法为: 涂布一层底涂剂, 空气中自然挥发 15 s 后以无油空气吹干; D 组作为阳性对照组, 以摩擦化学法进行硅涂层处理, 具体方法为使用专用喷头在 0.25 MPa 气压下距离粘接面 10 mm 处用直径为 30  $\mu\text{m}$  的包裹氧化硅的氧化铝颗粒喷砂 20 s, 随后涂布一层硅烷偶联剂, 空气中自然挥发 15 s 后以无油空气吹干。

以尼龙模具制作 80 枚直径 6 mm、高 3 mm 的预聚合光固化复合树脂圆柱备用。在预处理的瓷片表面涂布一层树脂水门汀 RelyX Veneer, 将复合树脂柱在一定持续压力下粘接于瓷片表面, 去除多余树脂水门汀, 沿界面 4 个方向及树脂顶端分别光照固化 40 s。各组制作完成后的粘接试件随机分成 2 个亚组 ( $n=10$ ), 一个亚组于 37  $^{\circ}\text{C}$  水储 24 h 后, 另一个亚组于 37  $^{\circ}\text{C}$  水储 2 个月后, 用自凝树脂包埋, 测试剪切粘接强度。测试方法为: 加载速度为 1.0 mm/min, 记录粘接试件断裂时最大载荷, 并根据公式“粘接强度 (MPa) = 最大载荷 (N) / 面积 (mm<sup>2</sup>)”计算剪切粘接强度值, 并记录瓷骨片粘接面的断裂模式。

#### 1.2.2 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

按前文方法制备 2 枚 Y-TZP 瓷片, 分别接受底涂剂 Z-Prime Plus 和 Clearfil Ceramic Primer 处理, 以 XPS 检测表面相关化学键。测试采用单色 AlK $\alpha$  (1 486.6 eV) 靶, 能量步长 0.050 eV。

#### 1.2.3 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测试

制备 Y-TZP 瓷片 18 枚, 按照前文剪切粘接强度测试 A、B、C 组同法并瓷片进行表面处理, 每组中 2 枚相同表面处理的瓷片以树脂水门汀 RelyX Veneer 相互粘接, 制作双瓷层试件, 试件的两面及四边分别光照固化 40 s。制作完成的双瓷层试件在金相抛光机上依次使用 800#、1000#、1200#、1500#、2000# 的碳化硅砂纸对每个试件的 4 个侧面进行抛光, 去除氧阻聚层, 完全暴露出粘接界面。

各组抛光后的双瓷层试件 ( $n=3$ ) 以乙醇超声清洗 10 min, 随后以丙酮反复清洗数次, 每组试件在干燥后单独浸泡于一定体积的 37  $^{\circ}\text{C}$  去离子水中。将

空白 Y-TZP 瓷片,光照固化的树脂水门汀 RelyX Veneer 和光固化复合树脂圆柱也分别清洗,浸泡于单独容器中作为对照。

分别在 24 h 和 2 m 时取各存储容器的浸泡液,以电感耦合等离子体质谱仪测试其中磷元素的含量,每次获得的数据为重复测量 3 次的均值。

### 1.3 统计学方法

记录各组的剪切粘接强度值,对数据集进行正态性以及方差齐性检验后,使用两因素方差分析和多重比较(Tukey's HSD test)确定不同类型树脂水门汀和老化因素对氧化锆粘接强度的影响。统计分析使用 SPSS 22 数据分析软件包(IBM 公司,美国)。显著性水平设为 $\alpha=0.05$ 。

## 2 结果

### 2.1 剪切粘接测试

各组剪切粘接强度见表 1。Levene 方差齐性检验显示各组剪切粘接强度值满足方差齐性( $P=0.063$ ),两因素方差分析结果表明,不同类型的树脂水门汀( $F=493.294, P < 0.001$ )和老化( $F=153.875, P < 0.001$ )两个因素均对粘接强度具有显著影响,并且两者间存在交互作用( $F=22.280, P < 0.001$ )。分别对老化前后的粘接强度进行单因素方差分析和 LSD 法多重比较发现,老化前,与阴性对照组相比,两种含 MDP 的底涂剂均显著提高了 Y-TZP 与树脂的短期粘接强度( $P < 0.001$ ),但其粘接强度显著低于硅涂层处理组( $P < 0.05$ );老化后,除硅涂层处理组未有明显变化,其余各组的粘接强度均显著降低( $P < 0.05$ ),各组不同的表面处理方式间,除 2 种含 MDP 的底涂剂组不存在统计学差异,其余各组存在统计学差异( $P < 0.05$ )。

表 1 各组粘接试件的剪切粘接强度

Table 1 Means and standard deviations of SBS values of all groups (MPa)

组别	24 h 水储	2 个月水储
A 组	5.355 ± 0.762	0.288 ± 0.810
B 组	10.987 ± 0.898	8.662 ± 0.630
C 组	10.550 ± 0.887	8.422 ± 0.810
D 组	13.202 ± 1.336	12.825 ± 0.956

由图 1 可见,老化前,对照组 70%为粘接破坏,剩余为内聚破坏,在老化处理后断裂模式均为粘接破坏(100%)。与之相反,无论老化前后,2 种含 MDP 底涂剂及硅涂层处理组的断裂模式均以内聚破坏为主。

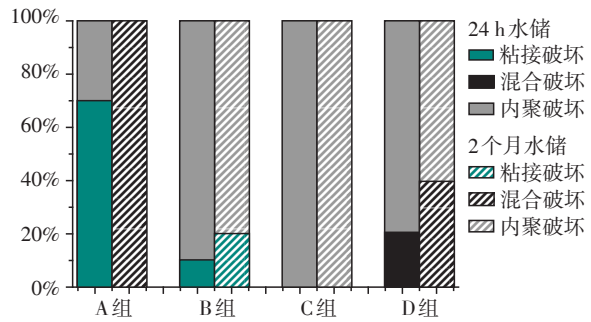


图 1 各组的断裂模式记录

Figure 1 Failure mode records of each group

### 2.2 XPS 测试

应用 Z-Prime Plus 和 Clearfil Ceramic Primer 处理的 Y-TZP 瓷片的 O1s 图谱分别在 531.9 eV 和 531.25 eV 的位置出现了代表“-P-O-Zr”键的伸缩峰(图 2)。

### 2.3 ICP-MS 测试

根据 ICP-MS 结果,各个检测时间点,喷砂处理后的 Y-TZP 瓷片、树脂水门汀和复合树脂试件浸泡溶液中均未检测到磷元素。在使用 Z-Prime Plus 和 Clearfil Ceramic Primer 底涂剂处理 2 组双瓷层粘接试件的 24 h 浸泡溶液中未检测到磷元素,在 2 个月的浸泡溶液中检测到一定量的磷元素(0.133 ppm 和 0.118 ppm)。

## 3 讨论

树脂水门汀与 Y-TZP 陶瓷的粘接主要包括机械嵌合作用和化学粘接作用两个方面<sup>[17]</sup>,尽管二者都必不可少,但后者对于提高粘接强度来说被认为更加重要<sup>[18]</sup>。以往,Y-TZP 陶瓷表面进行硅涂层,联合硅烷偶联剂处理的方式被推荐用于临床,这种方法通过将化学惰性的 Y-TZP 陶瓷以富氧化硅的涂层所覆盖,使得表面得以硅烷化,进而借助硅烷的双性功能基团与树脂基质形成化学粘接<sup>[6,17,19]</sup>。不过,这种方法由于需要借助额外的椅旁设备、操作相对复杂而逐渐被其他方法所替代。磷酸酯单体能够在无需其他任何仪器、设备及其他操作的条件下通过简单的接触来实现增强 Y-TZP 陶瓷与树脂粘接强度的目的,临床使用极为便捷,它的问世标志着 Y-TZP 陶瓷粘接领域一个里程碑式的技术飞跃。10-甲基丙烯酰氧癸二氢磷酸酯(10-Methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate, MDP)是现有磷酸酯单体中最成熟和最具代表性的一种,它可以添加在底涂剂、粘接剂及树脂水门汀中发挥功能,被市场上多种主流粘接产品所采用。当前,陶瓷表面粗化结合包含



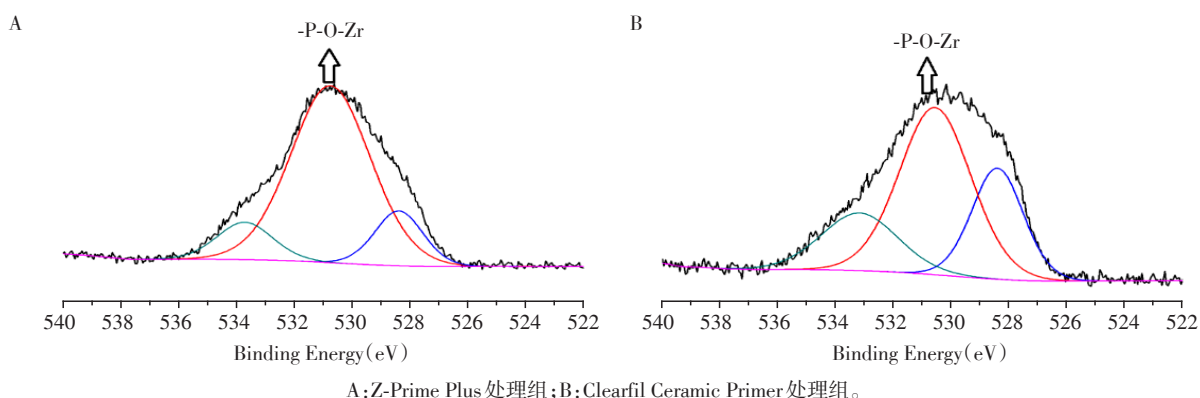


图2 Y-TZP瓷片经Z-Prime Plus和Clearfil Ceramic Primer处理后的O1s图谱

Figure 2 O1s XPS spectra of Y-TZP conditioned with Z-Prime Plus and Clearfil Ceramic Primer

MDP底涂剂产品对陶瓷表面进行活化已成为最为推荐的Y-TZP陶瓷粘接策略。MDP是一种双性功能分子,其一端包含“C=C”,可与树脂基质中的不饱和双键形成加聚,而另一端则包含磷酸官能团[-OP(=O)(OH)<sub>2</sub>],被认为可与Y-TZP陶瓷表面的“O-Zr-O”形成化学键<sup>[19-20]</sup>。有研究利用飞行时间二次离子质谱分析证实MDP处理的Y-TZP陶瓷表面形成了“-P-O-Zr”键<sup>[21]</sup>,还有研究采用量子化学方法在理论上得出MDP能够与氧化锆晶体间形成“-P-O-Zr”配位键的结论<sup>[9]</sup>。当前实验中,采用的两种底涂剂均包含了MDP作为主要功能成分,这两种产品处理Y-TZP陶瓷后均大幅提高了与树脂的粘接强度,并且在XPS检测时均发现表面出现了“-P-O-Zr”键,这与以往的体外实验和理论分析结果是一致的<sup>[9,20,22-23]</sup>,都能作为MDP能够与氧化锆形成化学结合的实验证据。

已有大量体外实验着重于评价“喷砂+MDP调节”在提高Y-TZP陶瓷与树脂粘接中的作用,发现这种方法所提供的粘接强度不低于“硅涂层+硅烷化”处理所获得的粘接强度<sup>[23]</sup>。这一结论虽然令人欣喜,然而一些体外研究发现,Y-TZP陶瓷应用MDP处理后与树脂的粘接强度在水储老化后下降幅度大于“摩擦化学法氧化硅涂层+硅烷化”处理能达到的粘接耐久性<sup>[23]</sup>,尤其是Y-TZP陶瓷未接受表面粗化处理时这种下降更为显著<sup>[14]</sup>,这对于确保Y-TZP陶瓷修复体的远期修复效果及临床使用寿命显然是不利的。根据当前的SBS结果,两种包含MDP底涂剂处理的Y-TZP陶瓷与树脂的粘接强度在2个月的水储老化后均呈一定程度的下降,相反,硅涂层+硅烷化处理的Y-TZP陶瓷与树脂的粘接强度则在2个月的水储老化后保持相对稳定,这与以往的研究结果一致。提示MDP所媒介的Y-TZP陶瓷与树脂间的化学粘接在水环境下比硅烷所媒介的氧化硅

与树脂间的化学粘接具有较弱的稳定性。尽管以往研究将粘接试件水储后粘接强度的下降归因于树脂水门汀在水中的降解<sup>[24]</sup>,但这无法解释当前实验中所发现的使用了同种树脂水门汀,但“氧化硅涂层+硅烷化”处理获得粘接的耐水性高于“喷砂+MDP处理”组这一现象。可见,除了对树脂水门汀的降解以外,水在导致粘接强度的下降中还扮演着其他的角色。

为了分析水究竟对MDP媒介的Y-TZP陶瓷与树脂的化学粘接存在何种作用,本研究运用了ICP-MS测试。由于本研究制作的双层瓷粘接试件所用的材料中除了2种包含MDP的底涂剂之外,均不含有磷元素,因此在浸泡液中检测到磷元素的释放就意味着在浸泡期间MDP与Y-TZP陶瓷结合的界面有包含P元素的分子片段释放,即MDP与氧化锆晶体间化学反应的降解。当前ICP-MS的检测结果显示与体外剪切粘接测试老化处理后粘接强度下降结果是相一致的。ICP-MS测试24h水储粘接试件的浸泡液中并未发现P元素的释放,说明MDP与氧化锆晶体间的化学键尚未出现水解,此时获得的粘接强度值为初始粘接强度值,处于较高水平,而当粘接试件浸泡2个月后,2种包含MDP底涂剂处理组的粘接试件的浸泡液中均出现了一定浓度的P元素释放,提示了相关化学键的水解,反映到SBS测试中即出现了粘接强度值的下降。因此,如何能够阻止MDP与氧化锆晶体间化学键的水解成为今后提高MDP媒介的Y-TZP陶瓷与树脂间化学粘接水解稳定性的研究方向。

[参考文献]

[1] Özcan M, Bernasconi M. Adhesion to zirconia used for dental restorations: a systematic review and meta-analysis [J]. J Adhes Dent, 2015, 17(1): 7-26

- [2] Blatz MB, Vonderheide M, Conejo J. The Effect of Resin Bonding on Long-Term Success of High-Strength Ceramics[J]. *J Dent Res*, 2018, 97(2):132-139
- [3] Fraga S, de Jager N, Campos F, et al. Does luting strategy affect the fatigue behavior of bonded Y-TZP ceramic[J]? *J Adhes Dent*, 2018, 20(4):307-315
- [4] Silva CEP, Soares S, Machado CM, et al. Effect of CAD/CAM abutment height and cement type on the retention of zirconia crowns[J]. *Implant Dent*, 2018, 27(5):582-587
- [5] Asadzadeh N, Ghorbanlan F, Ahrary F, et al. Bond strength of resin cement and glass ionomer to Nd:YAG laser-treated zirconia ceramics[J]. *J Prosthodont*, 2019, 28(4):e881-e885
- [6] Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR, et al. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: where are we now?[J]. *Dent Mater*, 2011, 27(1):71-82
- [7] Şanlı S, Çömlekoğlu MD, Çömlekoğlu E, et al. Influence of surface treatment on the resin-bonding of zirconia[J]. *Dent Mater*, 2015, 31(6):657-668
- [8] Nagaoka N, Yoshihara K, Feitosa VP, et al. Chemical interaction mechanism of 10-MDP with zirconia[J]. *Sci Rep*, 2017, 7:45563
- [9] Xie H, Tay FR, Zhang F, et al. Coupling of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate to tetragonal zirconia: Effect of pH reaction conditions on coordinate bonding[J]. *Dent Mater*, 2015, 31(10):e218-e225
- [10] Inokoshi M, Kameyama A, De Munck J, et al. Durable bonding to mechanically and/or chemically pre-treated dental zirconia[J]. *J Dent*, 2013, 41(2):170-179
- [11] Khan AA, Al Kheraif AA, Jamaluddin S, et al. Recent trends in surface treatment methods for bonding composite cement to zirconia: a review[J]. *J Adhes Dent*, 2017, 19(1):7-19
- [12] Sasse M, Kern M. Survival of anterior cantilevered all-ceramic resin bonded fixed dental prostheses made from zirconia ceramic[J]. *J Dent*, 2014, 42(6):660-663
- [13] Klink A, Hüttig F. Zirconia-based anterior resin-bonded single-retainer cantilever fixed dental prostheses: a 15- to 61-month follow-up[J]. *Int J Prosthodont*, 2016, 29(3):284-286
- [14] Yang L, Chen B, Xie H, et al. Durability of resin bonding to zirconia using products containing 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate[J]. *J Adhes Dent*, 2018, 20(4):279-287
- [15] Ozcan M, Melo RM, Souza RO, et al. Effect of air-particle abrasion protocols on the biaxial flexural strength, surface characteristics and phase transformation of zirconia after cyclic loading[J]. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2013, 20(1):19-28
- [16] 陈莹,顾郁嘉,陈晨,等. 烧结次数对齿科氧化锆陶瓷机械性能的影响[J]. *南京医科大学学报(自然科学版)*, 2017, 37(1):117-120
- [17] Inokoshi M, De Munck J, Minakuchi S, et al. Meta-analysis of bonding effectiveness to zirconia ceramics[J]. *J Dent Res*, 2014, 93(4):329-334
- [18] de Souza G, Hennig D, Aggarwal A, et al. The use of MDP-based materials for bonding to zirconia[J]. *J Prosthet Dent*, 2014, 112(4):895-902
- [19] Papia E, Larsson C, du Toit M, et al. Bonding between oxide ceramics and adhesive cement systems: a systematic review[J]. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2014, 102(2):395-413
- [20] Tzanakakis EG, Tzoutzas IG, Koidis PT. Is there a potential for durable adhesion to zirconia restorations? A systematic review[J]. *J Prosthet Dent*, 2016, 115(1):9-19
- [21] Chen L, Suh BI, Brown D, et al. Bonding of primed zirconia ceramics: evidence of chemical bonding and improved bond strengths[J]. *Am J Dent*, 2012, 25(2):103-108
- [22] Chen C, Chen Y, Lu Z, et al. The effects of water on degradation of the zirconia-resin bond[J]. *J Dent*, 2017, 64(1):23-29
- [23] Xie H, Li Q, Zhang F, et al. Comparison of resin bonding improvements to zirconia between one-bottle universal adhesives and tribochemical silica coating, which is better[J]? *Dent Mater*, 2016, 32(3):403-411
- [24] Seto KB, McLaren EA, Caputo AA, et al. Fatigue behavior of the resinous cement to zirconia bond[J]. *J Prosthodont*, 2013, 22(7):523-528

[收稿日期] 2018-09-13