

新型正畸粘接剂氟释放特征的研究

苏莉 周洁珉 白玉兴 厉松

【摘要】 目的 研究一种新型正畸粘接剂的氟释放特征。方法 将不同比例的甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟乙酯、氟化钠和聚甲基丙烯酸甲酯相混合 构成 3 个实验组 对照组为玻璃离子水门汀。测量样本 24h 的氟释放量。在最初 7d 每天测量一次 此后的一个月每周测量一次 之后为每月测量一次 持续测量 4 个月 并定期记录样本重量的改变。采用单因素方差分析对数据进行统计分析。结果 含有 10% 氟化钠、90% 聚甲基丙烯酸甲酯的粉,含有 40% 甲基丙烯酸羟乙酯和 60% 甲基丙烯酸甲酯液组成的粘接剂在 112 天中具有与玻璃离子水门汀相似的氟释放量。甲基丙烯酸羟乙酯含量为 40% 的粘接剂的重量增加值明显高于其他组。结论 含有 10% 氟化钠、90% 聚甲基丙烯酸甲酯的粉,含有 40% 甲基丙烯酸羟乙酯和 60% 甲基丙烯酸甲酯液组成的粘接剂具有令人满意的氟释放特征。

【关键词】 氟释放特征; 正畸粘接剂

【中图分类号】 R783.5 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1006-673X(2011)02-0074-04

Fluoride release of a new acrylic-based cement as a potential orthodontic bonding agent SU Li ZHOU Jie-min BAI Yu-xing LI Song. Department of Orthodontics, Capital Medical University School of Stomatology Beijing 100050, China

【Abstract】 Objective To evaluate fluoride release of a new acrylic-based cement as a potential orthodontic bonding agent. **Methods** Three experimental cements were prepared in powder/liquid form by mixing different ratios of MMA (methylmethacrylate), HEMA (2-Hydroxyethyl methacrylate) to form the liquid and NaF (sodium fluoride) and PMMA (polymethylmethacrylate) to form the powder. The resultant materials were tested for fluoride release, which was compared with glass ionomer (control material). The data were analyzed using ANOVA. **Results** Fluoride release of the group containing 10% NaF/90% PMMA for the powder and 60% MMA/40% HEMA for the liquid was similar to that of glass ionomer. **Conclusion** The materials containing 10% NaF/90% PMMA for the powder and 60% MMA/40% HEMA for the liquid has satisfied fluoride release.

【Key words】 Fluoride release; Orthodontic bonding agent

牙釉质脱矿是固定正畸治疗中常见的并发症,发生率高达 50% 以上,严重影响了正畸患者牙齿的健康和美观^[1-2]。预防牙釉质脱矿的方法主要有使用含氟牙膏和漱口水、涂氟保护漆以及应用释氟粘接剂等。其中,使用释氟粘接剂不需患者的配合,因此,学者们对其应用进行了大量研究。目前,市场上提供的释氟粘接剂包括玻璃离子水门汀、树脂改良型玻璃离子水门汀、聚合酸改良型复合树脂(又称为复合物)和氟化复合树脂。大多数研究表明,氟化复合树脂所释放的氟离子浓度低,且持续时间较短,不足以达到防龋效果^[3-6]。传统的玻璃离子水门汀虽然可以通过释放氟离子而达到抑制牙釉质脱矿的效果^[7],但是它的粘接强度低,不适于常规临床应用^[8]。尽管树脂改良型玻璃离子水门汀和聚合酸改良型复合树脂的粘接强度高于传统的玻璃离子

水门汀,但其粘接效果仍然存在争议^[9-12]。作者尝试将氟化钠、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸甲酯相混合,从而生成一种新型粘接材料,实验室研究已证实这种新型材料具有足够的粘接强度^[13]。本研究对这种新型粘接剂的氟释放性能进行评估。

材料和方法

1. 实验材料

将不同比例的甲基丙烯酸羟乙酯(2-Hydroxyethyl methacrylate, HEMA)、甲基丙烯酸甲酯(Methylmethacrylate, MMA)、聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethylmethacrylate, PMMA)和氟化钠(NaF)相混合,形成 3 个实验组。实验材料的粉液混合比例为 2mg 的粉剂与 1ml 的液体。对照组为 Ketac™ Fil Plus(3M, ESPE, 德国),其粉液比例和混合方法按照产品说明书进行操作(表 1)。

2. 实验样本的制备

将实验材料的粉液混合,放入内径 15mm,厚度

作者单位: 100050 北京 首都医科大学口腔医学院正畸科

通讯作者: 周洁珉, E-mail: jieminz@vip.sina.com, 电话: 010-

3mm 的圆孔形塑料模具中,材料的正反两面均附上聚酯膜。将装有实验材料的模具放入 2 个条形塑料板之间,用 50 牛顿的夹钳将模具和塑料板固定。20min 后将样本移出模具,用 1200 目的硅碳砂纸打磨样本的各个表面。电子测量尺 (Mitutoyo Digimatic RS Components, 日本) 测量每个样本的最终直径和厚度,并用电子天平 (Mettler-Toledo, 瑞士) 记录样本的重量。每组制作 3 个样本。样本制作完成后,将实验组的样本直接放入装有 5ml 去离子水的圆柱形塑料瓶中,要求样本的各个面均浸入于水溶液中,并尽量减少样本与容器壁的接触面积,之后将样本放入 37℃ 的恒温箱中。对照组的 3 个样本在制作完成后先放入 100% 湿度的容器中,在 37℃ 恒温箱中放置 24h,以确保材料的完全固化。24h 后按照实验组操作要求将样本放入塑料小瓶中,再放置于 37℃ 恒温箱内。

表 1 实验组和对照组的组成成份

组别	PMMA (wt%)	NaF (wt%)	MMA (vol%)	HEMA (vol%)
实验组 1 (EX1)	90%	10%	60%	40%
实验组 2 (EX2)	95%	5%	60%	40%
实验组 3 (EX3)	90%	10%	90%	10%
对照组 (GIC)	Ketac™ Fil Plus 玻璃离子水门汀			

3. 氟浓度的检测

使用离子选择电极 (Orion Research, 美国) 进行氟浓度的检测。检测前先进行标准曲线制作。本研究所使用的标准氟溶液浓度分别为 0.01, 0.1, 1, 10, 100, 250 ppm (Thermo Electron, 美国) 标准曲线每 1h 制作一次。实验所测量的氟释放浓度为样本 24h 的氟释放量。在实验的最初 7d 每天测量一次 24h 的氟离子浓度。此后的一个月每周测量一次,于测量前 24h 更换去离子水。之后改为每月测量一次,测量持续时间为 112d。在此期间每周 2 次更换塑料瓶中的去离子水。氟释放测量方法如下: 首先将所有装有样本的塑料瓶从恒温箱中取出,室温放置 15min。再将样本从塑料瓶中取出,用去离子水冲洗 30s,纸擦干,在空气中干燥 20s,用电子天平称重,再将其放入装有新的 5ml 去离子水的塑料小瓶中,放回至恒温箱内。原有瓶中的液体加入 0.5ml 的 TISAB III 缓冲溶液 (Union ionplus, Thermo Electron

Corporation, Beverly, MA, 美国) 进行混合,之后进行氟离子浓度的测量。最终的氟释放量的单位为 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 。

4. 重量变化的测量

分别在第 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 14, 21, 28, 56, 84 和 112 d 对上述样本用电子天平进行称重,记录其重量的变化,计算单位为 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ 。

5. 统计方法

SPSS10.0 软件进行单因素方差分析,各组间的对比用 Tukey's 检验, $P < 0.05$ 差异有显著性意义。

结 果

1. 氟离子释放量: 各组在第一个 24h 都表现出明显高的氟释放量,并且实验组的初始氟释放量大于对照组。之后,各组的氟释放量急剧下降,并随着时间的延长而逐渐减少。第 28d 时,实验组 1 的氟释放量最大,为 $4.28\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$,其次依次为对照组 ($2.82\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$),实验组 2 ($2.27\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$) 和实验组 3 ($1.98\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$)。从第 56d 至第 84d,实验组 1 的氟释放量与对照组相似,然而其他实验组的氟释放量均低于对照组。在第 112d,对照组的氟释放量大于所有实验组,实验组 1 的氟释放量为 $0.98\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$,其他实验组的氟释放量均小于 $0.5\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ (图 1)。

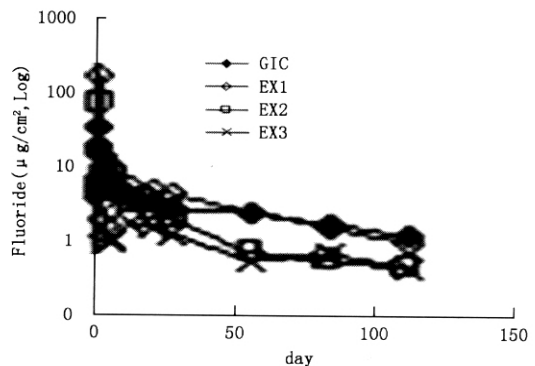


图 1 112d 中 24h 氟释放量的对数曲线图

2. 重量变化: 在 112 d 中,甲基丙烯酸羟乙酯含量高的实验组 1 和实验组 2 的重量增加值明显高于甲基丙烯酸羟乙酯含量低的实验组 3 和对照组 (图 2)。

讨 论

本研究将不同比例的 HEMA、MMA、PMMA、NaF 相混合生成一种新材料,之前的实验室研究结果表明这种新型材料具有足够的粘接强度,本研究

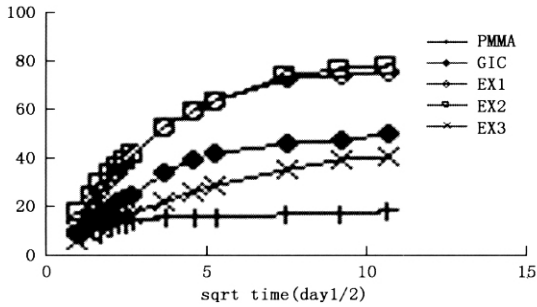


图2 112d 中样本重量增加的曲线图

将其氟释放特征和吸水性进行进一步的研究。测量氟离子释放量的方法包括离子液相色谱法和离子选择电极法。前一种方法可以检测到低浓度的氟离子,因为低浓度的氟释放量没有防龋效果,因此大多数氟释放研究都采用了离子选择电极法,但其研究方法存在很大差别。这其中包括样本大小、形状的区别,储存介质的差别,氟释放测量时间和测量单位的差异等^[14]。在本研究中,用于测量氟释放量的样本还将被用于测量样本硬度的变化。为了满足 Zwick 仪器测量马氏硬度的测量要求,我们所制作的样本的直径不能小于 15mm。因为样本的表面积大于口腔内粘接托槽所用粘接剂的表面积总和,因此我们选用的测量单位为 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

本研究选择了传统的玻璃离子水门汀粘接剂 (Ketac™ Fil Plus) 作为对照组与实验组的氟释放量进行对比。总的来说,实验组和对照组在最初的 24h 均发生了爆发性的氟释放。之后,实验组和对照组的氟释放量均随时间递减,实验组 1 的氟释放量与对照组相似,其他实验组则低于玻璃离子水门汀。无论是最初 24h 的爆发性的氟释放,还是长期持续性的低浓度的氟释放都可以达到预防牙釉质脱矿的效果^[15,16]。爆发性氟释放通过形成氟化钙储存池使酸蚀的牙釉质再矿化^[17],而长期持续性的氟释放更有助于预防牙齿的脱矿。然而,对于可以有效预防牙釉质脱矿的氟释放量这一问题一直存在争议。Dubroc 等人^[18]曾对小鼠进行了为期 38d 的观察,其实验结果表明每天释放 $0.5-1.0\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 氟离子的含氟粘接剂可以将牙釉质脱矿率降低 38%。另有研究^[19]表明牙科材料每天释放的氟离子浓度达到 $0.65-1.3\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,就可以达到有效抑制龋齿形成的作用。在本研究中,玻璃离子水门汀和实验组 1 在为期 112d 的观察中均达到了这一要求。

不同口腔材料释氟量的差异与材料的基质构

成、聚合机制以及材料中氟化物的含量有关^[20]。一般认为,材料所含氟化物的比例与材料的氟释放量之间存在正相关关系^[21]。然而,在本研究中,氟化钠含量为 5% 的实验组 2 的氟释放量高于氟化钠含量为 10% 的实验组 3。这表明氟释放量不仅与氟化钠的浓度有关,还与 HEMA 的含量相关。作为一种亲水性物质,HEMA 通过加速水吸收这一过程促进了氟离子的溶解。随着 HEMA 浓度的增加,材料的吸水性随之增加,由此导致了更多的氟离子的释放。因此 HEMA 与氟释放量之间的关系实际上反映了材料的吸水性与氟释放量间的关系。本研究并未直接测量样本的吸水率,而是通过对材料的重量的测量来间接观察其吸水率的改变。实验结果表明 HEMA 含量高的实验组重量的增加值明显高于 HEMA 含量低的实验组。在第 112 天时,HEMA 含量为 40% 的 2 个实验组的重量增加值明显高于实验组 3,因此具有相对高的氟释放量。一般研究认为吸水率的增加会降低材料的粘接强度,但以前的研究已证实这种新型粘接剂的粘接强度并未发生明显改变^[13]。其原因可能因为在第一周水被树脂的基质所吸收,但是在接下来的时间里水通过毛细吸附作用而进入到材料的孔隙中而不是材料的基质中,这一过程并不会进一步降低材料的机械性能。这一现象再一次证实了 McCabe JF^[22]所提出的理论,即很多因素决定了水吸收对材料的作用,它不仅包括吸水量和吸水率的大小,还包括水吸收的机制,因此水吸收可以不明显改变材料的机械性能。

参 考 文 献

- 1 Artun J, Brobakken BO. Prevalence of various white spots after orthodontic treatment with multibonded appliances. *Eur J Orthod*, 1986 8(4): 229-234.
- 2 Gorelick L, Geiger AM, Gwinnett AJ. Incidence of white spot formation after bonding and banding. *Am J Orthod*, 1982 81(2): 93-98.
- 3 Fox NA. Fluoride release from orthodontic bonding materials. An in vitro study. *Br J Orthod*, 1990 17(4): 293-298.
- 4 Ghani SH, Creanor SL, Luffingham JK et al. An ex vivo investigation into the release of fluoride from fluoride-containing orthodontic bonding composites. *Br J Orthod*, 1994 21(3): 239-243.
- 5 Chadwick SM, Gordon PH. An investigation into the fluoride release of a variety of orthodontic bonding agents. *Br J Orthod*, 1995 22(1): 29-33.
- 6 Cacciafesta V, Sfondrini MF, Tagliani P et al. In-vitro fluoride release rates from 9 orthodontic bonding adhesives. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2007 132(5): 656-662.
- 7 Forsten L. Fluoride release and uptake by glass-ionomers and related materials and its clinical effect. *Biomaterials*, 1998 19(6): 503-508.
- 8 Millett DT, McCabe JF. Orthodontic bonding with glass ionomer

- cement—a review. *Eur J Orthod* ,1996 ,18(4) : 385-399.
- 9 Gaworski M ,Weinstein M ,Borislow AJ ,et al. Decalcification and bond failure: a comparison of a glass ionomer and a composite resin bonding system in vivo. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* ,1999 ,116(5) : 518-521.
 - 10 Valletta R ,Prisco D ,Santis RD ,et al. Evaluation of the debonding strength of orthodontic brackets using three different bonding systems. *Eur J Orthod* ,2007 29(6) : 571-577.
 - 11 Compton AM ,Meyers CE ,Hondrum SO ,et al. Comparison of shear bond strengths of light cured glass ionomers and chemically cured glass ionomers for use as an orthodontic bonding agent. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* . 1992 ,101(2) : 138-144.
 - 12 Wiltshire WA. Shear bond strengths of a glass ionomer for direct bonding in orthodontics. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* ,1994 ,106(2) : 127-130.
 - 13 苏莉 ,白玉兴 ,厉松. 新型正畸粘接剂聚合特征和剪切粘接强度的研究. *北京口腔医学* 2010 ,18(6) : 315-318.
 - 14 Monteith VL ,Millett DT ,Creanor SL ,et al. Fluoride release from orthodontic bonding agents: a comparison of three in vitro models. *J Dent* ,1999 27(1) : 53-61.
 - 15 Evrenol BI ,Kucukkeles N ,Arun T ,et al. Fluoride release capacities of four different orthodontic adhesives. *J Clin Pediatr Dent* ,1999 ,23(4) : 315-319.
 - 16 Wiltshire WA ,Janse van Rensburg SD. Fluoride release from four visible light-cured orthodontic adhesives resins. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* ,1995 ,108(3) : 278-283.
 - 17 McNeill CJ ,Wiltshire WA ,Dawes C ,et al. Fluoride release from new light-cured orthodontic bonding agents. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2001 ,120(4) : 392-397.
 - 18 Dubroc GC ,Mayo JA ,Rankine CA. Reduction of caries and of demineralization around orthodontic brackets: effect of a fluoride-releasing resin in the rat model. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* , 1994 ,106(6) : 583-587.
 - 19 Erickson RL ,Glasspoole EA. Model investigations of caries inhibition by fluoride-releasing dental materials. *Adv Dent Res* ,1995 ,9(3) : 315-323
 - 20 Wieqand A ,Buchalla W ,Attin T. Review on fluoride-releasing restorative materials—Fluoride release and uptake characteristics , antibacterial activity and influence on caries formation. *Dent Mater* , 2007 23(3) : 343-362.
 - 21 Perrin C ,Persin M ,Sarrazin J. A comparison of fluoride release from four glass ionomer cements. *Quintessence Int* ,1999 25(9) : 603-608.
 - 22 McCabe JF ,Rusby S. Water absorption ,dimensional change and radical pressure in resin matrix dental restorative materials. *Biomaterials* 2004 25(18) : 4001-4007.

(2010 年 9 月 27 日收稿)

· 消息 ·

《北京口腔医学》启用在线投稿系统启事

《北京口腔医学》已开通在线投稿系统 ,网址为: www.bjkqyx.com。作者可以通过该系统投稿、查稿、上传修改稿 ,审稿专家可以进行网上审稿。

作者使用该系统时 ,首先点击网站首页面上的“作者中心”按钮 ,完成投稿、稿件处理信息查询、上传修改稿等相关操作。作者初次使用该系统投稿时 ,需用自己的真实电子邮箱名获取密码 ,然后进行下一步操作。网站开始使用时可能存在不完善之处 ,如有问题 ,请及时与编辑部联系 ,电话: 010-67099045 ,67013675。E-mail: bjkqyx@yahoo.com.cn。热诚欢迎投稿。