

# 新型正畸粘接剂聚合特征和剪切粘接强度的研究

苏莉 白玉兴 厉松

**【摘要】** 目的 本研究测量一种新型丙烯酸类正畸粘接剂的聚合特征和剪切粘接强度,以评估其作为正畸粘接剂的可能性。方法 将甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟乙酯、氟化钠和聚甲基丙烯酸甲酯按不同比例混合,构成3个实验组。分别测量样本的聚合特征、剪切粘接强度和粘接剂残留指数。聚合特征实验中的对照组为甲基丙烯酸甲酯,粘接强度实验中的对照组为光固化复合树脂(Transbond XT)。采用单因素或双因素方差分析和 Kruskal Wallis 与 Mann Whitney 检验对数据进行统计分析。结果 在同一温度下,实验组和对照组间的放热量无显著差异,实验组在 23°C 和 37°C 时的聚合时间均小于对照组。30min 时实验组的粘接强度大于光固化复合树脂,1个月后光固化复合树脂的粘接强度大于实验组。1个月后实验组的粘接剂残留指数明显小于光固化复合树脂。结论 这种新型粘接剂具有作为正畸粘接材料的潜力。

**【关键词】** 聚合特征; 剪切粘接强度; 正畸粘接剂

**【中图分类号】** R783.1 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1006-673X(2010)06-0315-04

Setting characteristics and shear bond strength of a new acrylic-based cement as a potential orthodontic bonding agent SU Li BAI Yu-xing LI Song Department of Orthodontics Capital Medical University School of Stomatology Beijing 100050, China

**【Abstract】** Objective To develop a fluoride releasing acrylic based "easy on easy off" bracket cement as a potential orthodontic bonding agent. Methods Three experimental cements were prepared in powder/liquid form by mixing different ratios of MMA (methylmethacrylate) and 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 setting characteristics, shear bond strength and adhesive remnant index. The data were analyzed using ANOVA and Kruskal Wallis and Mann Whitney test. Results There were no significant differences in heat of polymerization among all groups at 23°C and 37°C. The time of polymerization of experimental groups was significantly shorter than that of PMMA. The shear bond strengths of experimental groups at 30 minutes were greater than composite resin. At one month there were significantly less adhesive remnants observed on the surface of enamel after debonding in experimental groups compared with the composite. Conclusion The new cement could potentially be useful as an orthodontic bonding agent.

**【Key words】** Setting characteristic; Shear bond strength; Orthodontic bonding agent

正畸治疗过程中牙釉质的丧失发生在以下四个阶段:酸蚀阶段、正畸治疗过程中、矫治器去除过程中和托槽去除后清理牙釉质表面时<sup>[1,2]</sup>。目前大多数对粘接剂的研究侧重于粘接强度和防龋性能方面,很少关注如何减少托槽去除阶段导致的牙釉质丧失。复合树脂是目前应用最为广泛的一类正畸粘接剂,它具有粘接强度高、易操作的优点,但它的最大缺点是托槽去除后大量粘接剂残留,不易清除。本研究尝试将氟化钠、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。氟离子已被证明能有效的预防牙釉质脱矿和促进脱矿部位的再矿化。水溶性的甲基丙烯酸羟乙酯可以和水竞争渗入到牙釉质和牙本质

中,它的亲水性可以提高材料的粘接性能。我们期望新材料具有足够的粘接强度,可以释放一定的氟离子,同时在正畸治疗结束后易被去除。本研究对这种新型粘接剂的聚合特征、剪切粘接强度和粘接剂残余量进行评估,初步探讨其作为正畸粘接剂的可能性。

## 材料和方法

### 1. 实验材料

将甲基丙烯酸羟乙酯(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)按不同比例相混合,形成三个实验组。实验材料的粉液混合比例为 2mg 粉剂与 1ml 液体。在聚合特征实验中,对照组为 PMMA。在剪切粘接强度实验中,

作者单位: 100050 首都医科大学口腔医学院正畸科

通讯作者: 白玉兴, E-mail: byuxing@263.net 电话: 010-

67099004

对照组为光固化型复合树脂 (Transbond XT, 3M Unitek 美国) (表 1)。

表 1 实验组和对照组的组成成份

组别	粉剂 (wt%)		液体 (vol%)	
	PMMA	NaF	MMA	HEMA
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 (PMMA)	100%	0%	100%	0%

### 2 聚合特征实验

用差示扫描量热仪 (DSC 823° METTLER TOLEDO, 瑞士) 测量实验材料分别在 23°C 和 37°C 时的聚合时间和发生聚合反应时的放热量。将 DSC 的温度分别设定在 23°C 和 37°C, 当仪器达到要求温度时启动测量程序, 混合材料, 即刻放入标准铝质坩埚中 (直径 5mm, 深度 2mm)。将坩埚放入 DSC 测量室中, 装有样本的坩埚放在左侧传感器上, 右侧传感器上放置一空坩埚作为对照。实验结束后, 用 STAR° 9.0 软件对差热曲线图进行测量。差热曲线图放热峰下的面积代表实验样本的放热量, 将测量样本进行称重, 得出每毫克样本的放热量 (mJ/mg)。差热曲线图放热峰峰顶所对应的数值代表实验材料分别在 23°C 和 37°C 时的聚合时间。每组测量 3 个样本。

### 3. 剪切粘接强度实验

收集正畸前拔除的前磨牙 144 颗, 健康, 未见龋坏、脱矿、折裂或其他缺损, 提供牙齿的患者年龄均在 18 岁以下。将拔除的牙齿储存于 0.5% 氯亚明溶液中 1 周后置于蒸馏水中, 存放于冰箱内。所有牙齿均在拔除后 6 个月内使用。牙齿的准备过程如下: 用牙科高速涡轮机在牙根的中 1/3 处钻一直径为 3mm 的圆孔, 之后用自固化丙烯酸树脂将釉牙骨质界以下部分包埋固定, 形成块状样本, 要求牙齿长轴、块状样本的两个平面互相平行。将包埋固定好的样本置于 23 ± 2°C, 100% 湿度的容器中 15 min 以利于包埋块的充分固化, 之后将其放入蒸馏水中保存于冰箱内待用。

用不含氟和油的浮石粉将每一牙齿的颊面抛光 10 秒, 之后用牙科压缩水气枪冲洗、干燥各 10 秒。37% 磷酸溶液 (3M Unitek 美国) 酸蚀牙釉质表面 30 秒, 之后冲洗、干燥各 30 秒。Transbond XT 粘接系统用 VisiLux™ 2 光固化灯 (3M ESPE) 在托槽近远中面各照射 20 秒。实验组的粘接过程为由同一人

混和 2mg 的粉剂与 1ml 的液体, 将混合后的粘接剂置于托槽底板上, 用力挤压出多余粘接剂, 用探针去除, 之后放置 10min 所用托槽为 Victory Series™ 双尖牙金属托槽 (3M Unitek 美国), 上下颌双尖牙托槽底板面积分别为 9.10 ± 0.21mm<sup>2</sup> 和 9.20 ± 0.15mm<sup>2</sup>。

所有牙齿被随机分为 4 组, 每组包括上下颌前磨牙各 18 个。之后又将每组平均分为 2 个小组, 实验分别在托槽粘接后 30min 和 1 个月两个时间段进行。1 个月后测量剪切粘接强度的样本, 期间样本被储存于 37°C 蒸馏水中。

使用万能测试仪 (Instron 英国) 测量样本的剪切粘接强度。首先将直径为 0.4 mm 的圆形不锈钢丝弯成环形样, 将其一端连接到加力单位上, 另一端置于托槽的龈端翼上。之后将样本置于一夹钳内, 调整样本位置, 以确保托槽位于环形样的正下方, 并且尽量使托槽底部与环形样平行。之后加力单位以 1.0 mm/min 的速度开始移动, 对托槽施加力, 直至托槽脱落。剪切粘接强度的计算公式如下: 剪切粘接强度 (MPa) = 力 (Newton) / 托槽底面积 (mm<sup>2</sup>)

### 4. 牙釉质表面残余粘接剂的评估

用 30 倍放大镜观察托槽脱落后牙釉质表面的残余粘接剂, 进行评估分级, 计算粘接剂残留指数 (ARD)<sup>[3, 4]</sup>。ARI 指数分为 ① ~ ⑤ 级: ① 牙釉质表面无残余粘接剂; ② 牙釉质表面残余粘接剂小于原粘接面积的 10%; ③ 10 ~ 90% 的残余粘接剂残留在牙釉质表面; ④ 大于 90% 的残余粘接剂残留在牙釉质表面; ⑤ 所有粘接剂都残留在牙釉质表面, 牙釉质表面留有托槽底板的明显印记。同时定义 10 为牙釉质表面发生折裂。

### 5. 统计方法

使用 SPSS10.0 软件对聚合特征进行单因素方差分析, 各组之间的对比用 Tukey's 检验。对剪切粘接强度进行双因素方差分析。Kruskal Wallis 和 Mann Whitney 检验比较 ARI 指数。P < 0.05 差异有显著性意义。

## 结 果

1. 聚合特征: 同一温度下, 实验组和对照组间的放热量无显著差异 (P > 0.05)。实验组在 23°C 和 37°C 时的聚合时间均小于对照组 (P < 0.05) (表 2)。

2. 剪切粘接强度和粘接剂残留指数: 30min 时,

表 2 23℃和 37℃时实验组与对照组的聚合时间和放热量 ( $\bar{x} \pm s$ )

组别	聚合时间 <sub>23℃</sub> (s)	聚合时间 <sub>37℃</sub> (s)	放热量 <sub>23℃</sub> (mJ/mg)	放热量 <sub>37℃</sub> (mJ/mg)
对照组 (PMMA)	496.6 ± 14.47	175.4 ± 5.38	120.67 ± 8.33	125.33 ± 6.51
实验组 1	404.6 ± 9.94	150.8 ± 0.92	109.17 ± 9.25	135.33 ± 6.51
实验组 2	380.60 ± 34.50	156.8 ± 2.42	121.00 ± 4.00	141.33 ± 12.06
实验组 3	414.4 ± 21.14	158.2 ± 2.42	114.67 ± 2.08	134.67 ± 4.01

各实验组的粘接强度均高于复合树脂 ( $P < 0.001$ )。1个月时,复合树脂的粘接强度明显高于实验组 ( $P < 0.001$ )。其中,实验组 3在 30 min和 1个月时均具有较高粘接强度(表 3)。30 min时实验组和对照组的粘接剂残指数无显著差异 ( $P > 0.05$ )。1个月后所有实验组粘接剂残留量都明显低于对照组 ( $P < 0.01$ )(表 4)。

## 讨 论

本研究将不同比例的 HEMA、MMA、PMMA、氟化钠混合生成一种新材料。首先我们对这一材料的聚合特征进行测量。材料的聚合程度是评价材料性能的一项重要指标,它决定了材料的机械性能、物理性能和临床表现。材料不完全的聚合意味着其剩余单体量增加,这些单体可以软化聚合物基本结构,从而导致材料吸水率的增加以及机械性能的下降<sup>[5]</sup>。并且,未发生聚合反应的剩余单体易于引起人体的过敏反应,从而降低了其生物安全性<sup>[6]</sup>。在本研究中,尽管实验组中加入了不同比例的氟化钠和甲基丙烯酸羟乙酯,但实验组和对照组样本在 23℃和 37℃时的放热量均无明显区别。其原因之一是甲基丙烯酸甲酯(54.8 kJ/mol)和甲基丙烯酸羟乙酯(50 kJ/mol)具有相似的聚合放热量。另外,这个结果也表明,氟化钠对此聚合过程不产生抑制作用。实验组和对照组之间相似的放热量说明各实验组均发生了较完全的聚合。样本在 23℃时的聚合时间代表了材料在室温下的可操作时间,而样本在 37℃时的聚合时间代表了材料在口腔中固化所需的时间。本研究表明,实验组在室温和口腔温度下的聚合时间均满足临床需要。

一般认为粘接材料的完全聚合发生在开始聚合后的 24 h 因此,大多数研究测量的是材料 24 h 后的剪切粘接强度。然而在临床中,医生一般在粘接

表 4 实验组和对照组粘接剂残留指数 (ARD) 的频数分布

组别	个数	ARI					
		1级	2级	3级	4级	5级	10
30 min							
复合树脂	18	0	4	5	9	0	0
实验组 1	18	1	6	3	8	0	0
实验组 2	18	1	5	6	6	0	0
实验组 3	18	1	10	3	4	0	0
1个月							
复合树脂	18	0	3	7	4	0	4
实验组 1	18	2	10	2	3	1	0
实验组 2	18	3	10	4	1	0	0
实验组 3	18	4	7	4	3	0	0

完托槽后 10~15 min 开始结扎弓丝。因此,本研究测量了托槽粘接后 30 min 内粘接剂的粘接强度。作为一种亲水性物质,甲基丙烯酸羟乙酯会增加材料的吸水性,吸水性的增加可能会对材料的粘接性能产生影响<sup>[7]</sup>。因此,有必要观察材料在水溶液中长时间储存后其粘接性能的改变。我们对粘接材料 1个月后的剪切粘接强度进行了评估。结果表明,在 30 min 时,所有实验组的粘接强度均高于复合树脂,实验组的即刻粘接强度可以满足临床要求。然而在样本被储存于水溶液中 1个月,对照组的粘接强度明显升高,实验组的粘接强度则表现出降低或不变。对照组粘接强度的升高与温度和时间两个因素有关,环境温度的增加(从室温到口腔温度)和时间的延长(从 30 min 到 1个月)都促进了托槽底部粘接剂的进一步聚合<sup>[8,9]</sup>。而实验组粘接强度的下降或保持不变可能与甲基丙烯酸羟乙酯的浓度有关,甲基丙烯酸羟乙酯亲水性使实验材料的吸水性增加,从而导致了其机械性能的下降。本研究的三种实验材料中只有含有 10% HEMA 的实验组的粘接强度保持稳定。尽管 1个月后实验材料的粘接强度明显小于对照组,但仍然高于临床需要。Reynolds 等<sup>[10]</sup>的研究表明,5.9~7.8 MPa 的粘接强度就可

表 3 实验组和对照组在 30 min 和 1个月时的剪切粘接强度 (MPa  $\bar{x} \pm s$ )

托槽去除时间	复合树脂	实验组 1	实验组 2	实验组 3
30 min	13.26 ± 3.79	15.41 ± 2.92	17.11 ± 3.46	17.12 ± 2.80
1个月	25.81 ± 5.62	15.09 ± 3.19	14.85 ± 2.89	19.78 ± 3.93

以满足大多数临床要求。Lopez<sup>[11]</sup>建议的强度值为 7 MPa Whitbck等<sup>[12]</sup>认为 6~8 MPa就可以满足临床要求。本研究中,实验组 1个月后的平均粘接强度为 14.85~19.78 MPa 其中最小值也为 8.63MPa 因此这种材料可以满足临床要求。

尽管一些研究发现酸蚀牙釉质表面会使其变得粗糙,而且树脂突还会改变其颜色<sup>[13]</sup>,但另一些研究认为牙釉质表面结构和视觉特征的改变主要受去托槽过程的影响<sup>[14 15]</sup>。过高的粘接强度需要更高的负荷力来去除,会增加牙釉质发生损伤的危险程度,因此,复合树脂 Transbond XT的粘接强度易引起牙釉质的损伤。与复合树脂类材料相比,本研究的实验组具有易于清除的优点。水溶性的 HEMA 和水竞争渗入到牙釉质和牙本质中,它的亲水性使材料变软,使其易被去除,本实验结果证实了这一点。1个月后实验组的粘接剂残留指数明显小于对照组。相反,Transbond XT不仅表现出更多的粘接剂残余量,而且有 4个样本发生了釉质折裂。

本研究表明,本文配方的材料具有作为正畸粘接剂的潜力,这需要进一步的实验室和临床研究进行验证。

参 考 文 献

- 1 Diedrich P. Enamel alterations from bracket bonding and debonding. A study with the scanning electron microscope Am J Orthod 1981; 79(5): 500-522.
- 2 Pus MD, Way DC. Enamel loss due to orthodontic bonding with filled and unfilled resins using various clean-up techniques Am J Orthod 1980; 77(3): 269-283.
- 3 Årtun J, Begland S. Clinical trials with crystal growth conditioning as

- an alternative to acid-etch enamel pretreatment Am J Orthod 1984; 85(4): 333-340.
- 4 Sumner A, Kao E, Gilmore J et al. Comparison of bond strength between a conventional resin adhesive and a resinmodified glass ionomer adhesive: an in vitro and in vivo study. Am J Orthod Dentofacial Orthop 2004; 126(2): 200-206.
- 5 Ferracane JL, Mitchem JG, Condon JR et al. Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure. J Dent Res 1997; 76(8): 1508-1516.
- 6 Usimez S, Büyükyılmaz T, Karan AI et al. Degree of conversion of two lingual retainer adhesives cured with different light sources. Eur J Orthod 2005; 27(2): 173-179.
- 7 Moszner N, Salz U, Zimmermann J. Chemical aspects of selfetching enamel-dentin adhesives: a systematic review. Dent Mater 2005; 21(10): 895-910.
- 8 Bishara SE, Vorwald L, Olsen ME et al. Effect of time on the shear bond strength of glass ionomer and composite orthodontic adhesives. Am J Orthod Dentofacial Orthop 1999; 116(6): 616-620.
- 9 Wendt B, Drosch LH. A comparative in vitro study of the strength of directly bonded brackets using different curing techniques. Eur J Orthod 2004; 26(5): 535-544.
- 10 Reynolds R, van Fraunhofer JA. Direct bonding of orthodontic attachments to teeth: the relation of adhesive bond strength to gauze mesh size. Br J Orthod 1976; 3(2): 91-95.
- 11 Lopez JJ. Retentive shear strengths of various bonding attachment bases. Am J Orthod 1980; 77(6): 669-678.
- 12 Whitbck BO 3rd, Eick JD, Ackerman RJ Jr et al. Shear strength of ceramic brackets bonded to porcelain. Am J Orthod Dentofacial Orthop 1994; 106(4): 358-364.
- 13 Eliades T, Gioka G, Hein M et al. Color stability of orthodontic adhesive resins. Angle Orthod 2004; 74(3): 391-393.
- 14 Eliades T, Kakaboura A, Eliades G et al. Comparison of enamel colour changes associated with orthodontic bonding using two different adhesives. Eur J Orthod 2001; 23(1): 85-90.
- 15 Eliades T, Gioka G, Eliades G et al. Enamel surface roughness following debanding using two resin grinding methods. Eur J Orthod 2004; 26(3): 333-338.

(2010年 3月 10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。