

# 纳米氟化钙对正畸粘接剂粘接性能影响的实验研究

王一婷 莫水学<sup>△</sup>

(广西医科大学口腔医学院/附属口腔医院 广西口腔颌面修复与重建研究自治区级重点实验室  
广西医科大学颌面外科疾病诊治研究重点实验室  
广西壮族自治区卫生健康委员会口腔感染性疾病防治重点实验室  
广西颅颌面畸形临床医学研究中心 南宁 530021)

**【摘要】**目的: 探讨纳米氟化钙 (Calcium fluoride nanoparticles, Nano-CaF<sub>2</sub>) 对正畸托槽粘接剂的粘接强度及粘接残留指数的影响。方法: 在牙釉质粘接剂中加入 0 wt%、5 wt%、10 wt%、15 wt%、20 wt% 的 Nano-CaF<sub>2</sub> (分别分为 NC 组、A 组、B 组、C 组、D 组)。收集 50 颗健康离体前磨牙并随机分为 5 组, 将托槽粘接于离体前磨牙上, 测量其剪切粘接强度与粘接残留指数。结果: NC 组、A 组、B 组、C 组、D 组剪切粘接强度分别为 (17.22 ± 1.61) MPa、(14.29 ± 1.31) MPa、(10.92 ± 1.40) MPa、(7.33 ± 1.93) MPa、(6.78 ± 0.99) MPa。C 组和 D 组的组间差异无统计学意义 (P > 0.05), 其余组间皆有统计学意义 (P < 0.05)。各组粘接剂残留指数比较差异没有统计学意义 (P > 0.05)。结论: 正畸粘接剂的抗剪切粘接强度随着掺入的 Nano-CaF<sub>2</sub> 比例的增加而降低。

**【关键词】** 正畸粘接剂; 纳米氟化钙; 粘接强度; 残留指数

Study on adhesive properties and adhesive residual index of Nano-CaF<sub>2</sub> modified orthodontic adhesives.

Wang Yiting, Mo Shuixue<sup>△</sup>

(College of Stomatology, Hospital of Stomatology, Guangxi Medical University, Guangxi Key Laboratory of Oral and Maxillofacial Rehabilitation and Reconstruction, Guangxi Laboratory of Oral and Maxillofacial Surgery Disease Treatment, Guangxi Health Commission Key laboratory of Prevention and Treatment for Oral Infectious Diseases, Guangxi Clinical Research Center for Craniofacial Deformity, Nanning 530021, China)

[Abstract] Objective: To investigate the effect of Calcium fluoride nanoparticles on the adhesive strength and adhesive residual index of orthodontic cements. Methods: 0 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, and 20 wt% of Nano-CaF<sub>2</sub> was added to the orthodontic cements (divided into NC, A, B, C, and D groups, respectively). Fifty healthy extracted premolar teeth were collected and randomly divided into 5 groups, and the brackets were bonded to the extracted premolar teeth. Shear strength tests and adhesive residual index were performed on each group of bonded specimens. Results: The shear strengths of groups NC, A, B, C, and D were (17.22 ± 1.61) MPa, (14.29 ± 1.31) MPa, (10.92 ± 1.40) MPa, (7.33 ± 1.93) MPa, and (6.78 ± 0.99) MPa, respectively. The inter-group differences between Groups C and D were not statistically significant (P > 0.05), and the rest of the groups were statistically significant (P < 0.05). There was no statistically significant difference in the adhesive residual index between groups (P > 0.05). Conclusion: The shear bond strength of orthodontic adhesives decreases with increasing proportion of incorporated Nano-CaF<sub>2</sub>.

牙齿脱矿是正畸治疗最常见的并发症之一, 主要原因是固定矫治器周围菌斑生物膜的堆积和细菌持续性的释放有机酸性物质, 口腔内常表现为牙面上白垩色的斑块, 简称为白垩斑 (white spot lesions, WSL)<sup>[1]</sup>。由于患者口腔卫生保健意识不佳及正畸医生对预防牙齿脱矿的认识不足, 正畸治疗后牙齿脱矿的发生率更高<sup>[2]</sup>。

纳米技术的发展为牙科材料的改性提供了新的思路<sup>[3]</sup>。

纳米尺寸的颗粒具有更高的比表面积, 在复合材料中常能以较低的填充量释放出较高的离子浓度<sup>[4]</sup>。纳米氟化钙 (Calcium fluoride nanoparticles, Nano-CaF<sub>2</sub>) 是一种纳米晶体, 以较低的添加剂量即可释放出较高浓度的氟离子和钙离子, 而氟离子和钙离子都与牙齿再矿化过程密切相关<sup>[5]</sup>。此外, 纳米氟化钙颗粒在口腔应用方面表现出一些理想的特性, 如高生物相容性、低毒性和释放氟离子的能力, 这些特性有助于

牙釉质再矿化和抑制细菌生长<sup>[6]</sup>。因此, Nano-CaF<sub>2</sub> 被认为在预防牙齿脱矿和促进牙齿再矿化中具有极大的应用潜力<sup>[7]</sup>。但 Nano-CaF<sub>2</sub> 的添加是否会对成品粘接剂原本的粘接强度产生影响上不可知, 本研究探讨了 Nano-CaF<sub>2</sub> 对正畸粘接剂在粘接强度、粘接残留指数方面的影响, 旨在寻找最佳的 Nano-CaF<sub>2</sub> 整合浓度, 为其临床转化提供实验参考。

## 1 材料与方法

1.1 牙齿 收集 50 颗于广西医科大学附属口腔医院颌面外科就诊患者因正畸需要而拔除的健康前磨牙, 患者年龄范围为 18 - 23 岁, 收集的前磨牙纳入标准为牙体组织健康完整, 排除有釉质损伤或牙面不规则的牙齿。在 3 个月内收集完成, 用小毛刷清洁表面釉质后, 将收集的前磨牙储存在 0.1% 麝香草酚醇溶液中, 在 4℃ 冰箱中冷藏, 每周更换一次麝香草酚醇溶液。本研究经广西医科大学附属口腔医院伦理委员会审核并批准。

1.2 实验材料和仪器 二水氟化钾 (KF·2H<sub>2</sub>O)、四水硝酸钙 (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)、无水乙醇 (国药化学, 中国); 去离子水 (索莱宝, 中国); 化学固化型牙釉质粘接剂 (西湖巴尔, 中国); 电热鼓风干燥箱 (上海精宏, 中国); 电子分析天平 (上海菁海, 中国); 水浴锅 (南京文科, 中国); 循环水式多用真空泵 (长城科工, 中国); 台式高速离心机 (湖南湘仪, 中国); 磁力搅拌机 (常州国华, 中国); 电动打磨切割系统 ((Robert Bosch, 德国); 金属自锁托槽 (3B, 中国); 电脑控制万能力学试验机 (MTS, 中国)。

1.3 Nano-CaF<sub>2</sub> 的制备方法 采用直接沉淀法制备 Nano-CaF<sub>2</sub><sup>[8]</sup>。首先制备 1 mmol/L 的 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 溶液与 2 mmol/L 的 KF·2H<sub>2</sub>O 溶液得到 Ca<sup>2+</sup> 离子溶液和 F<sup>-</sup> 离子溶液。将 F<sup>-</sup> 离子溶液以 20 mL/min 的速度匀速滴入相应量的 Ca<sup>2+</sup> 离子溶液后, 用磁力搅拌器以 400 r/min 的速度快速搅拌 1 min, 使 Ca<sup>2+</sup> 离子和 F<sup>-</sup> 离子充分接触反应。反应结束后, 将所得到的沉淀溶液继续搅拌 60 min, 在室温下静置陈化 48 h。陈化完毕后, 迅速用真空泵抽滤后得到沉淀浆体, 用去离子水和无水乙醇反复洗涤 5 次, 反复洗涤至沉淀溶液中的 K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等杂质离子清洗干净, 将最终的沉淀物放入电热鼓风干燥箱中于 70℃ 进行干燥, 烘干后取出, 在玛瑙研钵中研细, 后过 200 目筛, 得到氟化钙纳米粉体<sup>[9]</sup>。

1.4 样本制备及分组 将“1.1 项”中收集到的离体牙包

埋于自凝丙烯酸树脂中并暴露其牙冠及牙颈部, 每颗牙齿固定的角度一致, 以确保牙齿颊面与剪切粘接强度试验中施加的力的方向平行。将试样随机分为 5 组 (n=10): (1) 空白对照组 (NC 组): 将釉质表面清洗吹干后使用 37% 的磷酸进行酸蚀约 30 s, 三用枪加压冲洗 30 s, 吹干, 见牙面出现白垩色斑块后, 将牙釉质粘接剂涂布在金属自锁托槽 (中国杭州, 3B) 底板。在牙面上就位后轻压 5s 防止托槽滑动, 待 20 s 后用探针去除托槽周围多余的粘接剂。(2) 5 wt% Nano-CaF<sub>2</sub> 组 (A 组): 试样处理完全同上, 但粘接剂中加入 5% 质量分数的 Nano-CaF<sub>2</sub>; (3) 10 wt% Nano-CaF<sub>2</sub> 组 (B 组): 试样处理完全同上, 但粘接剂中加 10% 质量分数的 Nano-CaF<sub>2</sub>; (4) 15 wt% Nano-CaF<sub>2</sub> 组 (C 组): 试样处理完全同上, 但粘接剂中加入 15% 质量分数的 Nano-CaF<sub>2</sub>。(5) 20 wt% Nano-CaF<sub>2</sub> 组 (D 组): 试样处理完全同上, 但粘接剂中加入 20% 质量分数的 Nano-CaF<sub>2</sub>。

1.5 剪切粘接强度测试 待粘接剂固化 5 min 后将制备好的离体牙—树脂粘接样本置于 37℃ 的去离子水中浸泡 24 h。然后进行 SBS 试验。利用计算机控制的万能材料试验机进行测试, 将牙齿固定在试验机的底座上, 以 0.5 mm/min 的速度向托槽基底部施加由□方至龈方的载荷力, 直到托槽脱落。记录托槽脱落时的最大载荷力值。计算各分组粘接强度, 金属自锁托槽底板面积约为 10.55 mm<sup>2</sup>。SBS 的计算方法为:

$$SBS = \text{最大载荷力值 (N)} / \text{托槽与牙釉质的接触面积 (mm}^2\text{)}。$$

1.6 粘接剂残留指数评分 托槽脱落之后, 使用体视显微镜对釉质表面进行观察, 根据评分标准, 评估并记录粘接剂残留指数 (adhesive remnant index, ARI)。

粘接剂残留指数评分标准:

- 0 = 釉质表面无粘接剂残留;
- 1 = 少于 50% 的粘接面有粘接剂残留;
- 2 = 多于 50% 的粘接面都有粘接剂残留;
- 3 = 全部粘接面都有粘接剂残留。

1.7 统计学方法 采用 SPSS 22.0 软件, 计量资料采用 t 检验, 多组比较采用方差检验 F 检验, 组间两两比较采用 SNK-q 检验, 组内比较采用配对 t 检验, 以 ( $\bar{x} \pm s$ ) 表示; 计数资料以 n (%) 表示, 采用  $\chi^2$  检验, 以 “P < 0.05” 表示差异有统计学意义。

## 2 结果

2.1 剪切粘接强度测试结果 由表 1 所示 NC 组粘接强度最高, D 组最低。NC 组与 A、B、C、D 组之间粘接强度有明显差异 ( $p < 0.001$ ); 除 C、D 组间的粘接强度无显著性差异 ( $p > 0.05$ ) 外, 其余组间两两比较结果均有显著性差异 ( $p < 0.05$ )。随着成品正畸粘接剂中加入的 Nano-CaF<sub>2</sub> 填料比例的增加, 粘接剂的粘接强度逐步降低。

表 1 各分组粘接剂的 SBS 值 (n=10)

分组	SBS 值 (MPa)		
	Mean ± SD	Max	Min
NC	17.22 ± 1.61	19.21	14.20
A	14.29 ± 1.31***	15.73	12.04
B	10.92 ± 1.40***	12.45	8.09
C	7.33 ± 1.93***	10.91	4.28
D	6.78 ± 0.99***	8.83	5.28

与空白对照组比较, \*\*\*P < 0.05。

2.2 粘接剂残留指数结果 去除托槽后的粘接剂残留指数结果见表 2,  $\chi^2$  分析结果表明各组间差异没有显著性意义 ( $\chi^2 = 11.364, P = 0.50$ )。ARI 评分显示, NC 组总评分最小, A 组评分数值分布均匀, 而 B、C、D 组中评分为 2 分和 3 分的粘接样本数量随着添加 Nano-CaF<sub>2</sub> 比例的增加而增加。此外, 随着加入的 Nano-CaF<sub>2</sub> 填料比例的增加, ARI 总评分也逐渐增大。

表 2 各分组粘接剂的粘接剂残留指数评分 (ARI 评分) (n=10)

分组	ARI 评分				总评分
	0 (%)	1 (%)	2 (%)	3 (%)	
NC	2 (20)	2 (20)	5 (50)	1 (10)	15
A	2 (20)	3 (30)	2 (20)	3 (30)	16
B	0 (0)	3 (30)	4 (40)	3 (30)	20
C	0 (0)	2 (20)	6 (60)	2 (20)	20
D	0 (0)	1 (10)	5 (50)	4 (40)	23

### 3 讨论

纳米氟化钙颗粒可增加口腔中的氟浓度。因此, 它可以用作防龋材料<sup>[10]</sup>。而如何在釉质表面实现托槽稳定牢固的粘接并减小损伤目前仍是正畸医生面临的挑战。在正畸治疗过程中, 为确保正畸治疗过程中避免托槽因粘接强度的不足而脱落, 或在移除托槽时因粘接强度过大而导致对牙釉质的损

伤, 选择具备恰当粘接强度的正畸粘接剂显得尤为关键。通常推荐 6 ~ 10 MPa 为理想的粘接强度, 小于 6 MPa 可能导致托槽粘接失败, 大于 19 MPa 会增加脱粘时釉质破坏断裂的风险<sup>[11-13]</sup>。

如表 1 所示, 随着成品正畸粘接剂中混入的 Nano-CaF<sub>2</sub> 填料比例增加, 粘接强度逐渐减小。NC、A、B、C、D 组的平均粘接强度皆大于 6 MPa, 可满足于临床应用条件。

ARI 评分反映釉质表面粘接剂残留的情况, 是对于粘接强度检测的一个辅助指标。在本实验中, 五组的 ARI 评分比较, 差异无统计学意义 ( $P = 0.50$ )。表 1 虽然提示 B 组和 C 组的剪切粘接强度有差异 ( $P < 0.05$ ), 但这两者的 ARI 评分相等, 说明 ARI 评分可能不是简单地受剪切粘接强度的制约, 这种说法得到了 Koide 等的认可<sup>[14]</sup>。托槽脱落后, ARI 记分高表明粘接破坏部位多发生在托槽与粘接剂界面间, ARI 记分越低表粘接破坏部位多发生在釉质/粘接剂界面。根据 ARI 记分可将牙釉质与托槽之间的粘接剂断裂模式分为三种<sup>[15]</sup>:

第一种: 粘接剂在牙釉质和树脂之间发生断裂, 这种断裂方式容易损伤牙釉质, 出现釉质裂纹等, 对患者的健康和美观造成影响, 也会增加龋坏几率。

第二种: 粘接剂在树脂内部发生断裂, 这种断裂方式不会破坏釉质, 相对安全。

第三种: 粘接剂在托槽与树脂之间发生断裂, 这种断裂方式能保护牙釉质, 最为安全, 但牙齿表面会残留较多粘接剂, 需要临床进行去除。

对于第二种和第三种粘接剂断裂模式, 尽管牙齿表面残留的粘接剂需要临床打磨抛光去除, 会增加椅旁的操作时间, 但是不易破坏釉质, 更符合正畸治疗中美观和健康的理念。第一种粘接剂断裂模式应该尽可能避免, 以减少对釉质的损伤。表 2 中 ARI 评分显示, 随着正畸粘接剂中 Nano-CaF<sub>2</sub> 填料比例增加, ARI 总评分有增大的趋势, 釉质表面残留粘接剂增加, 说明填料的添加可能影响粘接剂断裂模式, 断裂模型从第一种逐渐转向第二和第三种, 填料的添加使得托槽在去除时更能保护釉质表面不被破坏。

综上, Nano-CaF<sub>2</sub> 加入牙釉质粘接剂的比例越高, 越能保护釉质表面在去除托槽时不被破坏, 为优化正畸粘接的有效性提供思路。本研究是将人离体牙置于口外环境中进行评估, 是常用的体外实验方法。然而局限性在于口腔的复杂环境受温度, 湿度, 菌斑等多重因素影响, 体外研究无法精确模拟。

Nano-CaF<sub>2</sub>与牙釉质的结合机制及其对树脂—釉质粘接效果的长期影响仍未明确。其粘接强度及耐久性还需长期临床试验证实。因此在其转化为临床应用前，还需要进一步研究。

### 参考文献:

- [1]PANDYA M, DIEKWISCH T G H. Enamel biomimetics—fiction or future of dentistry [J]. International Journal of Oral Science, 2019, 11 (01) : 5-13.
- [2]AHOVUO-SALORANTA A, FORSS H, HIIRI A, et al. Pit and fissure sealants versus fluoride varnishes for preventing dental decay in the permanent teeth of children and adolescents [M]. The Cochrane Library, 2016.
- [3]IJIMA M, KAWAGUCHI K, KAWAMURA N, et al. The effects of single application of pastes containing ion-releasing particles on enamel demineralization [J]. Dental Materials Journal, 2017, 36 (4) : 461-8.
- [4]YIN I X, ZHAO I S, MEI M L, et al. Use of Silver Nanomaterials for Caries Prevention: A Concise Review [J]. International Journal of Nanomedicine, 2020, 15.
- [5]MITWALLI H, BALHADDAD A A, ALSAHAFI R, et al. Novel CaF<sub>2</sub> Nanocomposites with Antibacterial Function and Fluoride and Calcium Ion Release to Inhibit Oral Biofilm and Protect Teeth [J]. Journal of Functional Biomaterials, 2020, 11 (3) : 56.
- [6]BALA W A, BENITHA V S, JEYASUBRAMANIAN K, et al. Investigation of anti-bacterial activity and cytotoxicity of calcium fluoride nanoparticles [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2016: 38-44.
- [7]BRIDI E C, LEME-KRAUS A A, BASTING R T, et al. Long-term nanomechanical properties and gelatinolytic activity of titanium tetrafluoride-treated adhesive dentin interface [J]. Dental materials, 2019, 35 (10) : 1471-8.
- [8]董梦云, 张骋, 蒋丹宇, et al. CaF<sub>2</sub> 纳米粉体的制备与表征分析 [J]. 中国陶瓷, 2016, 52 (01) : 71-6.
- [9]汪思, 梅炳初, 周卫兵, et al. 直接沉淀法制备 CaF<sub>2</sub> 纳米粉体 [J]. 西南科技大学学报, 2009, 24 (04) : 13-6.
- [10]YI J, QUANWEIR, MICHAEL D.MELO, MARY A. S.LYNCH, CHRISTOPHER D.OATES, THOMAS W.ZHANG, KEZHAO, ZHIHEXU, HOCKIN H. K. A nano-CaF<sub>2</sub>-containing orthodontic cement with antibacterial and remineralization capabilities to combat enamel white spot lesions [J]. Journal of dentistry, 2019, 89.
- [11]WHITLOCK B O, EICK J D, ACKERMAN R J, et al. Shear strength of ceramic brackets bonded to porcelain [J]. American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics, 1994, 106 (4) : 358-64.
- [12]ANDREAS H, JENNIFER E, MICHAEL S, et al. Shear Bond Strength of Three Orthodontic Bonding Systems on Enamel and Restorative Materials [J]. BioMed Research International, 2016, 2016: 1-10.
- [13]SAKRANA A A, ÖZCAN M. Effect of chemical etching solutions versus air abrasion on the adhesion of self-adhesive resin cement to IPS e.max ZirCAD with and without aging [J]. The international journal of esthetic dentistry, 2017, 12(1) : 72-85.
- [14]KOIDE K, TANAKA S, ENDO T. Use of the Er, Cr: YSGG laser for removing remnant adhesive from the enamel surface in rebonding of orthodontic brackets [J]. Odontology, 2020, 108 (2) : 271-9.
- [15]BISHARA S E, OLSEN M E, WALD L V. Evaluation of debonding characteristics of a new collapsible ceramic bracket [J]. American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics: official publication of the American Association of Orthodontists, its constituent societies, and the American Board of Orthodontics, 1997, 112 (5) : 552-9.

课题: 数字化分析前牙开合患者咬合变化的临床项目研究

基金: 广西卫健委自筹经费科研课题资助 (No.Z20200983)