

多羧酸鹽黏合劑及黏合劑材料之選擇

林茂雄

一、前言

多羧酸鹽(poly carboxylate 或 poly acrylate)黏合劑是在 1960 年代末期，第一個發展出來的真正具有生物化學黏着作用的牙科黏合劑(adhesive dental cement)。這材料綜合了磷酸鋅(zinc phosphate)系統的強度，與氧化鋅—丁香油酚(zinc oxide eugenol；以下簡稱 ZOE)材料的生物適合性之優點。多羧酸鹽黏合劑可用在所有磷酸鋅黏合劑的適應症例，例如當做窩洞基底(cavity base)材，以及嵌體，牙冠，牙橋，根柱(post)，鑲面(facing)之黏劑。但若需要很高的物理與機械性質之症例，例如當作根柱冠(post crown)或懸臂式牙橋(cantilever bridge)之黏劑，最好還是使用磷酸鋅黏合劑。這材料自從發明以來，已歷經數個發展時期，且這發展仍將持續進行着。其組成也有一些改變。發展出一種加水調拌混合的材料，以及加入一些添加物，例如鞣酸(tanin)，氟化物(fluoride)，與氫氧磷灰石(hydroxyapatite)，以增進強度或提供抗齲特性。

作者將這二十年來，有關多羧酸鹽黏合劑之文獻，作一回顧與整理。本文目的是期許各位醫師對黏劑之選擇與臨床應用能有進一步的瞭解，並對材料之臨床操作能夠得心應手。

二、材料之介紹

1. 材料的化學組成

多羧酸鹽黏合劑為粉末—液體系統(圖一)。其粉末組成與磷酸鋅黏合劑類似，主要是氧化鋅(zinc oxide)，有些產品含有 1% 至 5% 氧化鎂，10% 至 40% 的氧化鋁及其它強化充填劑。也可以加入少許的氟化物，以改進機械性質及釋出氟離子，提供抗齲特性。另有一種產品含有少量的氟化鈉(大約 1%)，色素也可以加入粉末內。

液體內含有大約 30—45% 重量比的聚丙烯酸(polyacrylic acid；以下簡稱 PAA)(圖二)，或丙烯酸之共聚體(acrylic acid copolymer)與其他有機酸，例如 itaconic acid 或 maleic acid。聚合物的分子量一般大約在三萬至五萬之間，這解釋了為何溶液特有的黏稠特性。較窄的分子量分佈範圍，其溶液的黏性較低，操作特性較佳。有些產品是將 PPA 乾燥，並加入粉末系統中，只要很簡單地將蒸餾水加入粉末成分中調拌混合即可，例如 VOCO Aqualox(圖三)。

2. 凝固反應

氧化鋅與 PPA 反應，形成一種交鏈結構的聚丙烯鋅(zinc polyacrylate)離子凝膠基質(ionic gel matrix)，並將未反應殘餘氧化物粒子連結在一起(圖四)，凝固反應會隨着溫度的昇降而加速或減慢。

凝固的黏合劑是一含有殘餘氧化物粒子的不定形凝膠構造。黏合劑的性質，不僅與凝膠構造及含水量有關，且受到殘餘氧化物粒子的量與本質的影響。因此，只要調整材料的化學組成，即可改變堅硬性(rigidity)、黏彈性(viscoelasticity)、強度及材料對水與其他溶劑的反應。

3. 臨床應用

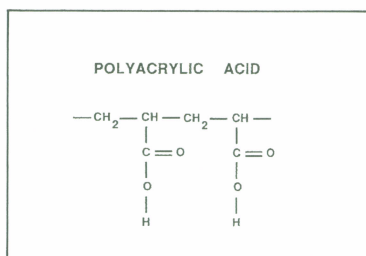
主要是用來當作鑄造合金與陶瓷質復體的長久性

作者／台北醫學院牙醫學士／美國密西根大學牙科材料學碩士／國際牙醫研究學會會員／峯茂牙醫診所負責醫師

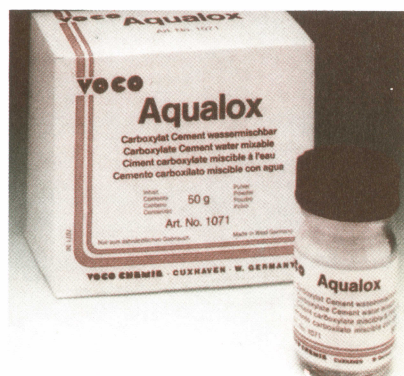
服務電話：(02)5064863 · 5084343

COMPOSITION OF ZINC POLYACRYLATE CEMENT	
POWDER	LIQUID
ZnO	POLYACRYLIC
MgO	ACID

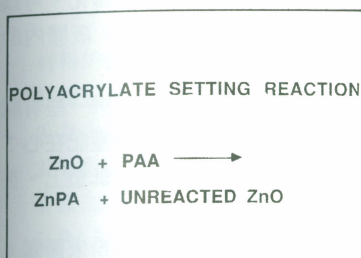
圖一：多羧酸鹽黏合劑的化學組成



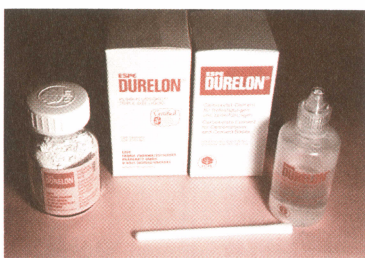
圖二：PAA 的化學式



圖三：VOCO Aqualox (加水調拌黏合劑)



圖四：多羧酸鹽黏合劑的凝固反應



圖五：ESPE Durelon



圖六：ESPE Durelon

黏劑(permanent luting cement)及窩洞基底材(cavity base)。在齒顎矯正的應用，可作矯正環帶(bands)及附支物(bracket)之直接性黏劑。也有用來當作暫用性充填材料(temporary filling material)。

4. 商業產品

市售多羧酸鹽黏合劑的產品有 BAYER Lumicon, ESPE-PREMIER Durelon (圖五, 圖六), GC LIV CENERA (圖七), L. D. CAULK Tylok Plus, SHOFU Hy-Bond Polycarboxylate Cement (圖八), VOCO Aqualox (加水調拌材料)(圖三), 與 VOCO Carboco (圖九)。

三、材料之操作與性質

1. 臨床操作

多羧酸鹽黏合劑之液體相當黏稠，這是由於

PAA 的分子量與濃度所致。過去常因黏劑操作不當而造成質復體失敗的症例。通常醫師或助手對調拌磷酸鋅黏合劑有相當經驗，而試圖將此經驗轉移至多羧酸鹽黏合劑的調拌上。兩者的操作步驟有很大差異，應稍加注意(圖十)。

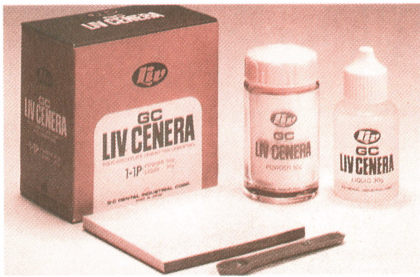
製造廠商建議的粉末/液體重量比大約是 1.5 克的粉末對 1 克的液體。液體不可存放在冰箱內，這會使之凝膠化或變得濃稠。

粉末與液體應謹慎地計量。液體擠出後，應立即調拌，否則會因水份蒸發而變得濃稠。應在不具吸水性的表面上混合，例如玻璃調板或經處理過的紙墊(coated paper pad)，如此才可將液體聚在一起以供反應，並有利調拌。

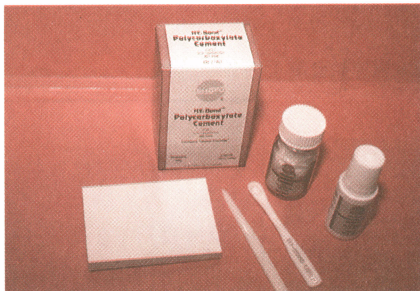
將所需的粉末分成 2 至 3 部份。一次將一部份的粉末加入液體中迅速調拌混合。整個調拌混合的過程應在 30 至 60 秒內完成(根據調拌量多寡而定)。

當混合物表面仍呈光澤，尚未開始形成蜘蛛絲狀時，即應使用。

圖七：GC
Liv Cenera



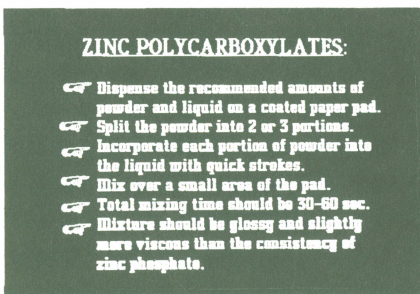
圖八、
SHOFU Hy-
Bond Poly
carboxylate
Cement



圖九：
VOCO
Carboco



圖十：多羧
酸鹽黏合劑
的臨床操作
準則



ZINC POLYCARBOXYLATES:

- ☞ Dispense the recommended amounts of powder and liquid on a coated paper pad.
- ☞ Split the powder into 2 or 3 portions.
- ☞ Incorporate each portion of powder into the liquid with quick strokes.
- ☞ Mix over a small area of the pad.
- ☞ Total mixing time should be 30-60 sec.
- ☞ Mixture should be glossy and slightly more viscous than the consistency of zinc phosphate.

正確計量與調拌的混合物，會比磷酸鋅顯得較黏稠，這是由於流液學(rheology)的關係。混合的多羧酸鹽黏合劑具有膠質之變凝性(thixotropy)，其流動性會隨着切應速度(shear rate)的增加而增加。換句話說，當調拌速率或施予的壓力增大時，材料之流動性亦會加大。混合物的外觀雖呈黏稠，但只要操

作正確，黏劑的薄膜厚度仍只有 25 微米甚或更少。

一旦混合物表面開始變得陰暗，顯現纖維質黏性時，即應丟棄，否則會因薄膜厚度太厚而不適當作黏劑使用。

一些製造廠商供應膠囊包裝的黏合劑，可用機械性混合器來調拌。

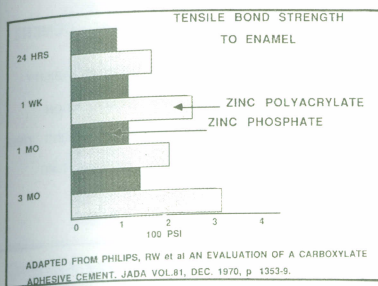
可以利用冷凍調板混合法(frozen-slab method)，溫度在露點以下，調拌多羧酸鹽黏合劑可將操作時間從 4 分鐘有效地延伸至 11 分鐘。如果使用正常的粉末／液體比例，材料之強度與溶解度皆不受影響。

粉末與液體應存放在冷的環境下，而且瓶蓋要拴緊，貯存過久或太冷的環境下，液體會凝膠化。可以加溫至 50℃，以恢復材料原有的流動性。液體內的水份蒸發喪失，亦會變得黏稠。

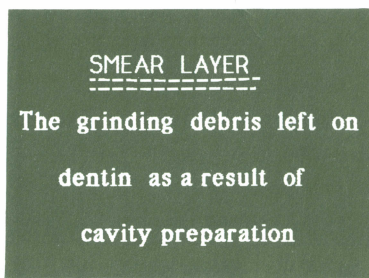
美國密西根大學牙科資訊顧問中心提供一些有關長久性黏劑的臨床操作要點，各位醫師要謹記在心：

- 1) 不要過早將粉末與液體分配在調拌紙墊上，否則可能造成水分蒸發喪失。
- 2) 分配前，先將瓶子翻滾數次，以使粉末蓬鬆。
- 3) 將匙子裝填過量之粉末，再將過多量刪去(不可填塞)。
- 4) 將液體分配器固定在垂直位置，並擠出均勻大小之液體。
- 5) 丟棄已倒在調拌紙墊上，但因過量而未使用的粉末。
- 6) 清潔牙齒與鑄製體的表面，可獲致更佳黏着效果。使用滑石粉或是清潔液(liquid cleanser)來清潔牙齒表面。金屬鑄製體與黏劑的交界面喪失固位，常導致鑄製體復體失敗之症例，這是因為酸浸(pickling)產生的骯髒化學物質殘留在金屬鑄製體表面的結果。在黏着之前，金屬鑄製體的內表面可以用氣磨法(airborne abrasive)或使用牙科旋轉式研磨器具(rotary abrasive tool)謹慎地研磨，如此，黏劑可以與金屬表面發生化學黏着。
- 7) 當黏合劑混合物表面光澤喪失時，即應丟棄，不可使用。
- 8) 安置鑲復體時，及安置後十分鐘內，應保持操作區域的清潔與乾淨。
- 9) 液體的貯藏期限為一年，若有顏色或黏性的改變，表示材料發生變質。
- 10) 液體應存放在室溫環境下，不可放置冰箱內。

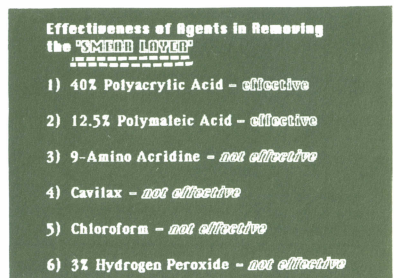
2. 一般性質



圖十一：多羧酸鹽與磷酸鋅對牙釉質的抗拉黏着強度之比較



圖十二：抹狀物層的定義



圖十三：各種製劑對抹狀物層去除的效率

材料的凝固速率受到下列因素影響：

- 1) 粉末／液體比例
- 2) 氧化鋅的活性
- 3) 顆粒的大小
- 4) 添加物的存在與否
- 5) PAA 的分子量與濃度

當作黏劑使用時，其粉末／液體重量比例大約是 1.5:1。

在室溫環境下的操作時間約在 2 分半至 3 分半鐘之間，在口腔溫度的凝固時間是 6 至 9 分鐘。加水調拌的材料，其凝固時間稍長些。與其他黏合劑一樣，可以藉着冷凍調板混合法或將粉末放置冰箱內，而有效地延長材料之操作時間。但液體絕不可放置冰箱內冷卻，這會形成氫鍵而凝膠化。

剛調拌好的新鮮混合物具有膠質之變凝性或稱為假塑性(pseudoplastic 或 shear thinning)。雖較磷酸鋅黏合劑濃稠多了，但在施加壓力下，兩者皆具有相同的薄膜厚度 25 至 35 微米。

事實上，磷酸鋅混合物變黏稠的速度會比多羧酸鹽還快。

我們常犯一個錯誤就是將多羧酸鹽調的類似磷酸鋅一樣的稀。使用較低的粉末／液體比例，造成材料品質低劣。所以要用計量裝置，正確地計量所需的量與比例。

材料的強度會隨着粉末／液體比例的增加而增加。最大極限的重量比例是 2:1。也可以藉着添加物，例如氧化鋁或氟化亞錫，增加材料的強度。一般而言，與磷酸鋅比較，多羧酸鹽的抗壓強度較小，但抗張強度大多了，開始凝固以後，這材料強度迅速增加。一小時的強度，即已達到 24 小時強度的 80%。

在蒸餾水中的溶解度，低於 0.1% 至 6% 範圍，但在乳酸與草酸中的溶解度則高的多了。在生體中的溶解度與磷酸鋅類似。

3. 生物化學黏着性

有相當的證據顯示，多羧酸鹽黏合劑能藉由鈣離子的螯合，而與牙釉質及牙本質表面發生化學性黏着（圖十一）。但在臨床上，由於殘屑與污染，與牙本質的黏着力相當有限。當使用旋轉式切削機械後，牙本質的表淺層會改變，並披覆一層呈半附連的抹狀物層(smear layer)（圖十二）。多羧酸鹽黏合劑與牙本質的結合，必須部分地去除(controlled removal)這牙本質抹狀物層。但不可以使用磷酸酸蝕，因這不僅將抹狀物層完全去除，且會將牙本質小管打開，造成牙髓傷害。可以使用 PAA 或 polymaleic acid 來有效地去除這抹狀物層，以增加黏着力（圖十三）。

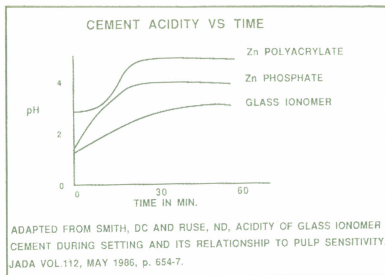
4. 生物適合性

多羧酸鹽黏合劑對軟組織與鈣化組織的反應非常溫和。對牙髓的效應與 ZOE 相當，甚或更低。有相當好的生物適合性，主要由於材料本有的毒性很低。

對牙髓與其他組織的溫和效應，是因為下列三因素：

- 1) 黏合劑的酸鹼值迅速升高，趨向中性（圖十四）。
- 2) 由於 PAA 的分子量及其與牙本質液內的蛋白質及鈣結合，而限制了 PAA 的滲透。
- 3) 對黏合劑的反應，牙本質小管內只有很少的液體流動。

氟化亞錫的存在，並不影響材料溫和的生物效應。含氟的黏合劑可釋出氟，這氟可被鄰近的牙釉所吸收，提供一些抗齲效應。



圖十四：各種黏合劑在凝固過程中的酸鹼值變化

REQUIREMENTS OF AN IDEAL CEMENT

NON-TOXIC	ADEQUATE FLOW
INSOLUABLE	MINIMAL FILM THICKNESS
SMOOTH SURFACE	BOND TO TOOTH

圖十五：一個理想黏合劑必備的性質

REQUIREMENTS OF AN IDEAL CEMENT

HIGH STRENGTH	GOOD WETTING ABILITY
HIGH ELASTIC MODULUS	EASY MANIPULATION
TOUGHNESS	ADEQUATE WORKING TIME
	QUICK SETTING TIME

圖十六：一個理想黏合劑必備的性質

四、黏劑與基底／底墊材的選擇

目前市售的各類型，各廠牌黏合劑，沒有一項產品是零缺點而能完全符合臨床特性，例如生物適合性、操作容易、適當的流動性、良好的潤濕能力、高强度與堅硬性、與牙齒構造有生物化學黏着、最小的薄膜厚度、滿意的封密效果與固位性質、及長期穩定性等（圖十五與圖十六）。一部分的臨床失敗症例是不可避免的，但這可藉黏劑的適當選擇與操作，而將問題減至最少。

美國密西根大學牙科資訊顧問中心列舉了八個問題，在我們選購黏劑時，應詢問銷售員。

問題一：這黏劑屬於那一類？

因為材料決定操作方法與適應症。

問題二：是暫用性黏劑抑或長久性黏劑？

因為這兩種黏劑所要求的性質不同。

問題三：貯存時間可以多久？

黏劑的液體會隨歲月而變質。凝固時間延長這是液體變質的徵象。材料應至少可貯存一年才行。

問題四：是否可將液體放置冰箱內以延長貯存時間？

不可以。液體會發生凝膠化而不能使用。

問題五：黏劑是否會太不透光(opaque)，不適合黏着陶瓷套冠(porcelain jacket crown)？

含有氧化鋅的黏劑是不透光的。GI 黏劑含有半透明的矽酸鹽玻璃，對陶瓷修復體，具有較佳的審美性。

問題六：黏劑是否具有抗齲性(cariostatic)？

有些黏劑，例如 GI，可以長期釋出氟離子，具有抗齲性。

問題七：黏劑是否可與牙齒構造發生真正的生物化學黏着？

只有 GI 與多羧酸鹽可與鈣反應，而和牙齒構造發生真正生物化學黏着。

問題八：我們要如何安全地去除牙本質上的抹狀物層，以使化學黏着性黏劑(adhesive cement)達到很好的黏着？

可以用滑石粉洗滌(pumice wash)，再用 PAA 的液體處理牙本質表面。不可使用磷酸或檸檬酸處理牙本質。

黏劑的操作，以及醫師臨床上能夠控制的因素，例如設計、修形、適當的隔濕、修復體正確地安置及邊緣的完成等，都是決定成功的重要因素。這些考慮可能影響黏劑的選擇與使用，但最重要的考慮因素則是牙齒組織的生物狀況（圖十七）。

沒有一種黏劑具備所有的必要條件，所以我們必須準備各類之黏劑以供選擇與使用（圖十八）。

- 1) 單一牙冠或短徑距牙橋可以用磷酸鋅，多羧酸鹽或 GI 黏劑來黏着。
- 2) 倘若患者需要很高的抗齲效應時，應使用 GI 黏劑。
- 3) 需要高强度的症例，應使用 GI 黏劑。
- 4) 陶瓷鑲面，樹脂鑲面與樹脂嵌體，最好使用樹脂黏劑來黏着。
- 5) 倘若很難實施有效的隔濕措施時，應使用 ZOE-EBA 黏劑。
- 6) 懷疑會有牙髓刺激發生時，應使用 ZOE-EBA 或多羧酸鹽黏劑。
- 7) 可以使用強化的 ZOE 或調拌稀釋的多羧酸鹽當作暫用性黏劑。
- 8) 活髓牙齒，有很好的固位性，留有很少的牙本質，且會有牙本質過敏性發生的症例，應使用強化的 ZOE 黏劑。
- 9) 無髓牙齒或牙髓嚴重萎縮的症例，可以使用磷

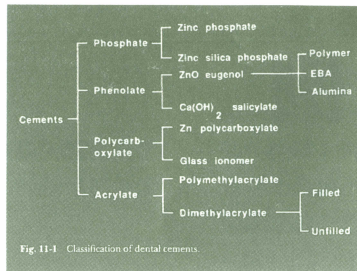
SELECTION OF CEMENT

the pulp condition of the abutments

the circumferential retention of the retainers

the anticipated counter-retentive forces

圖十七：黏劑的選擇



圖十八：黏合劑的分類（本圖出自“Dental Materials: Properties and Selection”，謹此致謝）

	Glass-ionomers	Poly-carboxylate cements	Zinc-phosphate cement	Calcium-hydroxide cements	ZOE-cements
Compatible with composite materials		yes	yes	yes	no
Base for large amalgam restorations		yes	yes	no	yes/no
Chemical bond to dentine and enamel		yes	no	no	no
Adhesion to composite		no	no	no	no
Fluoride release		no	no	no	no

圖十九：各種窩洞基底／底墊材的比較

酸鋅黏劑。

10)活髓、牙髓中等程度萎縮，留有薄的牙本質的症例，尤其是單一牙冠或短徑距牙橋，應使用多羧酸鹽黏劑。

基底(base)／底墊(liner)材料的選擇（圖十九）。牙本質的厚度至少有0.5毫米以上的症例，可以使用GI或多羧酸鹽黏合劑。牙本質的厚度小於0.5毫米，甚或有牙髓暴露的症例，應使用氫氧化鈣或強化的ZOE當作窩洞基底／底墊材。

五、結論

多羧酸鹽黏合劑有四個最主要的優點。第一、極佳的生物適合性，對牙髓的刺激性相當低。第二、操作容易。第三、對牙齒構造與合金有很好的化學黏着性。第四、強度、溶解度、薄膜厚度等性質，可以比美磷酸鋅黏合劑。只要計量正確，操作嚴謹，並注意黏着表面的清潔與適當處理，這材料就會是一個很好的黏劑與窩洞基底／底墊材。

本文已介紹這材料，及其性質與臨床操作方法。並對黏合劑的使用與選擇，提出一些更廣泛，更實際的準則。對一個現代牙醫師而言，這些都是很有價值的參考資訊。

References:

- Brann, M., and Nyborg, H.: Pulpal reaction to polycarboxylate and zinc phosphate cements used with inlays in deep cavity preparations, J. Am. Dent. Assoc. 94: 308, 1977.
- Chamberlain, B. B., and Powers, J. M.: Physical and mechanical properties of three zinc polycarboxylate dental cements, Mich. Dent. Assoc. J. 58: 494, 1976
- Friend, L. A.: Handling properties of a zinc polycarboxylate cements, Br. Dent. J. 127: 359, 1969.
- Phillips, R.W., Swartz, M. L., and Rhodes, B: An evaluation of a carboxylate adhesive cements, J. Am. Dent. Assoc. 88: 380, 1974.
- Powers, J. M., Johnson, Z. G., and Craig, R. G.: Physical and mechanical properties of zinc polyacrylate dental cements, J. Am. Dent. Assoc. 88: 380, 1974
- Dennison, J. D., and Powers, J. M. A review of dental cements used for permanent retention of restorations. J. Mich. Dent. Assoc. 56: 116, April 1974.
- Prowers, J. M., and Dennison, J. D. A review of dental cements used for permanent retention of restorations. Part II. Properties and criteria for selection. J. Mich. Dent. Assoc. 56(7-8): 218-225, 1974.
- Craig, R. G.(ed.): Restorative Dental Materials. 7th ed. St. Louis, C. V. Mosby Company, PP. 165-97, 1985.
- Phillips, R. W.: Skinner's Science of Dental Materials. 8th ed. Philadelphia, W. B. Saunders Company, 1982.
- Farah, J. W., and Powers, J. M.(ed.): Dental Advisor, Vol. 2, No. 1 March 1985.
- O'brien, W. J.(ed.): Dental materials: Properties and Selection. Chicago, Quintessence Publishing Co, PP. 213- 244, 1989.