

# 口腔医用高分子材料

## ——复合树脂及其临床应用

晨光化工研究院	余卓琛
重庆市口腔医院	蒋继书
四川医学院口腔医院	罗宗莲

重庆制药 编辑组

## 序 言

修复牙齿的目的，是为着保持功能、恢复形态、维护健康、增进美观。这种修复不仅有利于牙齿的功能，也有利于牙齿支持组织的健康，而且有利于整个咀嚼系统。要达到上述目的，就必须以理论的科学和实践的技术作基础；同时治疗的成功，还要充分的临床实践和判断力，这就包括机械的和生物的两者的知识。这些多方面的知识，正是应用于现在的研究中。

自甲基丙烯酸树脂问世以来，它应用于牙齿修复方面有很大的发展，这种发展在本书中已有叙述。近年来，随着医用高分子材料的发展，粘接技术在口腔医学的领域内进展得日益新颖并广泛采用。今后在临床的许多方面都能应用它，其发展是很大的。因为这种粘接不但修复了牙齿的功能，而且也达到增进美观的目的，这对于一些人的工作是必需的而且是必要的。这里要提到是，它作为预防牙齿受损的进一步发展而救治了牙齿，因此，在这种意义上说，也是重要的。

粘接技术的研究，是一个突出而重要的问题，研究的成果值得介绍和供诸临床工作者的应用和推广。如果说粘接材料和粘接技术的发展在口腔专业中占有特定地位的话，那么，就需要集中力量来研究它。

还应指出，在这科学技术发展突飞猛进的今天，为适应四个现代化，更应努力于这方面的工作；为着人们的康健，

更应在坚实牢固的科学基础上来钻研，以精湛的技术造福于人类。

目前尚没有关于这方面有益的书刊，这本书是值得推荐的。

最后，祝研究工作者的进步和在口腔专业的领域中获得更大的成功。

萧卓然·

1980年3月

---

\* 四川医学院口腔内科主任肖卓然教授

# 目 录

## 一概述

## 二复合树脂

### (一)复合树脂的成份, 及其作用

#### I 树脂

1. 聚丙烯酸酯类
2. 芳香族二甲基丙烯酸酯类
3. 环氧——丙烯酸酯类
4. 脂肪族甲基丙烯酸酯类
5. 聚氨酯类

#### II 单体

#### III 催化体系

#### IV 无机材料

#### V 其他成份

### (二)复合树脂的剂型

## 三复合树脂用于牙体充填

### (一)适应徵的选择

- I 各类洞型的选择
- II 牙髓状态
- III 牙周组织情况
- IV 隔湿情况

### (二)临床使用上能影响复合树脂性能的因素

- I 固化时间的影响
- II 材料性能的影响

### Ⅲ 对颜色的影响

### (三)复合树脂的调拌方法

### (四)复合树脂的充填方法

### (五)复合树脂充填失败的原因

I 充填物脱落或松动

II 充填物不硬化

III 牙髓性疼痛

IV 牙周性疼痛及炎症

V 充填物破裂折断

VI 继发龋

VII 充填物过度磨损

VIII 充填物下陷

### (六)复合树脂临床效果

## 四 牙齿硬组织的粘结

### (一)粘结的基本原理

### (二)牙齿的成份和结构

### (三)口腔环境对粘结的影响

### (四)理想的牙齿粘合剂应具备的条件

### (五)粘结的临床操作步骤

I 牙面清洁

II 隔湿

III 保护牙髓

IV 消毒和干燥

V 酸处理牙面

VI 冲洗酸液

VII 再干燥牙面

VIII 涂布偶联剂

IX 应用粘结剂

(六) 粘结剂的应用范围

I 前牙牙体缺损

II 后牙大面积缺损

III 牙颈部楔状缺损

IV 前牙釉质发育不良及前牙变色

V 正畸附件的粘合

VI 前牙松动的固定法

VII 前牙小间隙粘结修复

VIII 错位前牙粘结复位

IX 其他

五 复合树脂对牙髓的刺激性

六 复合树脂的发展概况

(一) 提高复合树脂对牙组织的粘结性

(二) 进一步提高复合树脂的强度

(三) 研究有X射线阻射作用的复合树脂

(四) 改善复合树脂与牙齿洞壁的密合度

七 复合树脂性能测试方法

## 一、概 述

随着高分子合成材料飞跃的发展，它的应用范围愈来愈广泛。因该材料具有品种、性能多样化以及容易加工成型等特性，不但为工业、农业、国防和宇航工业所应用，而且不断向新的领域——医学渗透。出现了“医用高聚物”类新材料。高分子合成材料应用于医学，不但为高分子合成材料开辟了新的应用领域，而且为高分子合成材料提出了更多、更新、更高的要求。因此，高分子合成材料与医学的发展和其他工业一样起着相互促进的作用。近年国内外出现了许多以高分子合成材料为基础的医用材料和新技术，例如医用高分子材料制品和高分子合成材料的人工脏器的出现并成功地应用于临床就是这种新材料和新技术发展的标志。

口腔医学的发展同医学领域发展情况一样与高分子合成材料发展有着密切的关系。例如发明有机玻璃的第二年就很快将之用于口腔义齿基托材料。有机玻璃应用于口腔医学带来了重大的变革。近来随着新的高分子材料不断出现，在口腔修复材料中出现一种新型的称之为复合树脂修复材料（以下简称复合树脂），在预防龋病材料方面出现一种称之为“防龋涂料”和“齿用粘合剂”等新材料。我国在近年已研制成功，并投入生产。为了便于广大口腔医务工作者和技术人员了解这些口腔新材料的基本知识（组成、作用原理和制备方法）临床应用（操作方法、应用范围和注意事项），国内外发展动态及材料性能的检验方法。特编写口腔医用高分子材料——复合树脂及其临床应用一书。

目前在口腔医学中治疗龋齿所使用的修复材料聚丙烯酸

脂自凝塑料、硅水门汀存在机械性能差，色泽不美观及可溶性等缺点。即使较理想的银汞合金又存在汞害，材料来源困难、价贵和色泽不美观的缺点。近年来国内研制的一种以高分子合成材料为基础的复合树脂修复材料，经三年临床使用并复查疗效，效果是满意的。此修复材料机械、物理性能较好，且价廉、原料易得、操作方便，可作为前、后牙修复材料，特别是不承受咬合功能的窝洞更为理想，用于广大农村和基层单位更适宜。

#### 复合树脂具有下列特点：

1. 有与银汞相近的机械强度。
2. 热膨胀系数近于牙齿的。
3. 在口腔环境中能迅速固化。
4. 采用一定辅助措施(如酸处理)对牙釉质和牙本质有一定粘结性。
5. 对牙髓有轻度刺激性，但对机体无毒。
6. 在口腔环境中不分解、不老化。
7. 操作简便，原材料来源方便。

龋齿修复材料采用高分子合成材料最早的历史是应用聚丙烯酸脂类自凝塑料。人们称之为“单一树脂”。这种修复材料主要以聚甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸甲酯分别组成粉液两组份。液体含有稳定剂和活化剂。粉剂含有颜料和引发剂。当粉液两组份以一定的比例混合可聚合成具有一定强度的聚合物。这种修复材料的主要缺点是机械强度差，聚合收缩大，热膨胀系数高等。为此六十年代初各国开始研究复合树脂修复材料，六十年代后期相继报导这方面研究成果，至



今国外市场已有三十多种商品。我国在七十年代中试制成功，并投入生产。复合树脂是指在高分子合成材料中(如聚甲基丙烯酸酯或其他树脂类)加入大量经特殊表面处理的无机填料组成。从而大大提高材料机械强度，降低聚合收缩和减少热膨胀系数以满足或基本上满足作为修复材料性能的要求。

## 二、复合树脂

复合树脂主要由树脂、单体(又称稀释剂)、无机填料、引发剂、活化剂、颜料和紫外线吸收剂组成。根据临床要求和材料贮存稳定性将这些组份并成两组份或三组份包装。引发剂和活化剂必须分别置于不同组份中。

### (一)复合树脂的成份及其作用

#### I. 树脂(或聚合物)

树脂是一种高分子化合物，是决定复合树脂性能好坏的关键性成份之一。在引发体系作用下能与单体进行共聚反应形成线型或三向网状结构的聚合物。目前复合树脂所采用的树脂种类很多，我们按其结构不同介绍其中主要几种：

#### 1. 聚丙烯酸酯类

它是以聚甲基丙烯酸甲酯或者甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸酯共聚物为基础的复合树脂。目前国内外常见有三种：一种是三组份体系，A组份含聚甲基丙烯酸酯或共聚物，无机填料和过氧化物。B组份含硫醇活化剂。C组份含甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸混合。使用时A、B组份先按一定比例混合，然后加入C组份，混合均匀可使用。第二种是在胶囊中装有三

种相互分开的组份，中间组份是正三丁基硼络合物活化剂，其他两组份分别是聚甲基丙烯酸酯，与无机填料组成的粉剂和甲基丙烯酸甲酯或其他单体组成液体。使用时加压使胶囊中各组份之间密封破坏，然后混合均匀即可使用。第三种是两组份体系，A组份含聚甲基丙烯酸酯，无机填料和过氧化物。B组份含甲基丙烯酸酯或其他单体，稳定剂(为氢醌类)活化剂(为叔胺类)。使用时，A、B组份以一定比例混合均匀可使用。我国生产的“741”和“721”复合树脂是属于这一类。

## II. 芳香族二甲基丙烯酸酯类

这类树脂分子主链结构含芳香核，末端含甲基丙烯酰氧

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ O} \\ | \quad || \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{O} - \end{array}$$

基 (CH<sub>2</sub> = C - C - O - ) 活性反应基团。以该树脂组成的复合树脂修复材料是七十年代一种引人注目的品种。国外产品 Adaptic, Addent, Addent XV, Blendant, Comcise, Compact, Compolite……其树脂组份是属于这一类。我国 EB 型复合树脂也属于这一类。这类树脂为基础的复合树脂与聚丙烯酸酯为基础的复合树脂相比较，前类具有聚合收缩小、机械强度高、热膨胀系数低、挥发性小和吸水性小的优点。芳香族二甲基丙烯酸酯类树脂中，其中双酚 A——甲基丙烯酸缩水甘油酯(略称 Bis-GMA) 是这一类树脂最通用、结构最基本的一种。

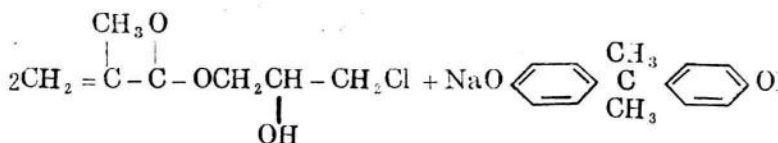
现将这种树脂制备方法、改性手段和复合树脂性能作重点介绍：

### (1) Bis-GMA 树脂

Bis-GMA 树脂的结构为：

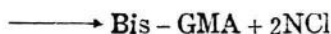


③ 甲基丙烯酸β-羟基γ-氯丙酯和双酚A钠盐进行反应

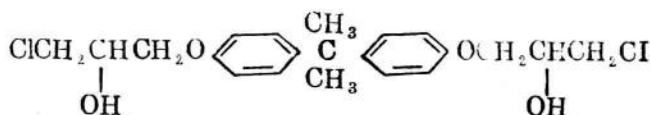


甲基丙烯酸β-羟基-γ-氯丙酯

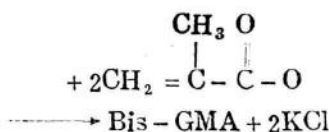
双酚A钠盐



④ 4,4'-双(2-羟基-3-氯丙氧苯基)丙烷与甲基丙烯酸钾盐反应



4,4'-双(2-羟基-3-氯丙氧苯基)丙烷 甲基丙烯酸钾盐



国外商品 Adaptic 和 Addent 复合树脂，其树脂组份属于 Bis-GMA。Bis-GMA 树脂主链结构中有羟基，由于极性基团存在导致材料的吸水性也大，为了改善该性能，对 Bis-GMA 树脂进行一系列改性。

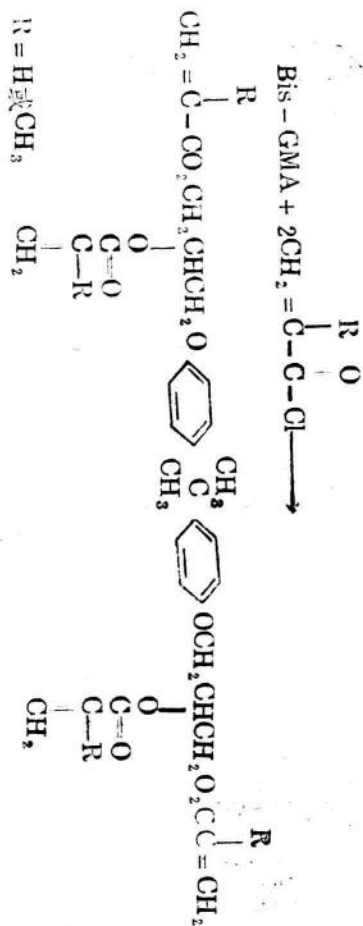
## (2) 不带羟基的 Bis-GMA

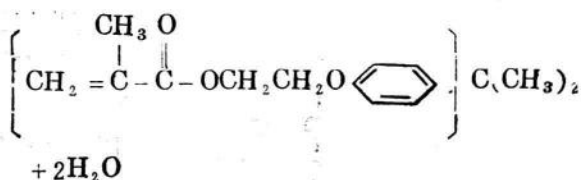
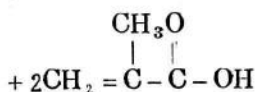
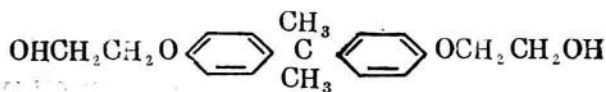
Bis-GMA 树脂与丙(甲基)烯酰氯在溶剂存在下与三乙胺作用反应得到四官能基不带羟基的 Bis-GMA 树脂。反应式：

这种树脂吸水性减少，且由于反应性活性基团增加，反应活性提高。树脂本身粘度降低。

(3) 4,4'-双[4(2-甲基丙烯酰氧乙氧基)苯基]丙烷(略称Bis-EMA)

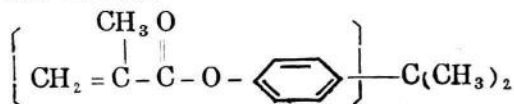
Bis-EMA 树脂是由双(2-羟乙基)双酚A醚与甲基丙烯酸酯化得到：





以这种树脂为基础的复合树脂商品有 Addent XV, Blendant, Compact, Compolite NuVa—Seal 是目前国外商品中采用最多的一种树脂。这种树脂的分子链结构与 Bis—GMA 非常相近，但不带羟基，因此材料的吸水性更少。

此外还有种树脂 4,4'—双[(4—甲基丙烯酰氧环己基)苯基]丙烷，结构为：



这种树脂主链结构与 Bis—GMA 很相近，但苯环被氢化成脂环结构。这种树脂刃性好，吸水性小。

现将用芳香族二甲基丙烯酸酯为树脂成份的几种复合树脂商品性能列于表 1。

表1 国外商品复合树脂与其他材料性能比较表

材料名称	抗压强度 磅/吋 <sup>2</sup>	抗张强度 磅/吋 <sup>2</sup>	弯曲强度 磅/吋 <sup>2</sup>	线收缩 %	热膨胀系数 Ppm/°C	硬度 Knoop	硬度 Rockwell
牙体组织 釉质 本质	14,000—56,000 30,000—50,000	/	/	/	/	300 65	/
硅 汀	24,600—31,600	700	/	0.03—0.025	8	65—67	/
单—聚甲基丙烯酸 甲酯	10,700	4,000	/	2—3	127	16	/
* Adaptic	28,000	4,400	14,200	0.5	22	/	100
* Addent 35	20,800— 25,400	4,900— 8,500	10,400	0.22—0.6	25—45	/	93—98
* Addent 12	24,600	5,100	11,800	0.44—0.7	25—43	/	97—101
** Blendant	28,000	/	/	0.28	27	/	96
** DFR	32,600	6,200	/	/	35 <sup>a</sup>	50	/
Palakav	/	/	/	0.23—0.3	45	/	/
银汞合金	57,600	8,500	18,000	膨胀	25	90	/

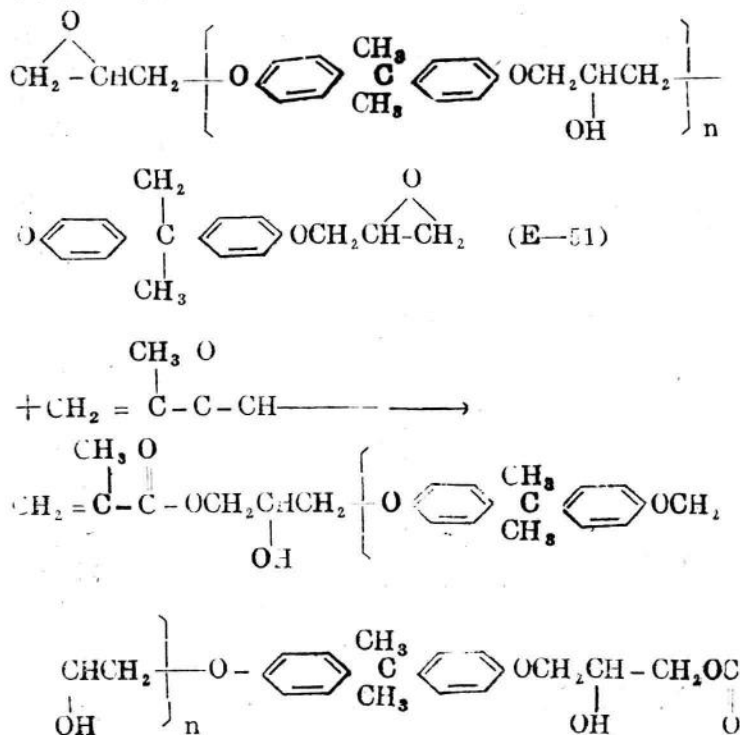
注 \* Bis—GMA 树脂成份

\*\* Bis—EMA 树脂成份

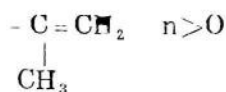
### 3. 环氧-丙烯酸酯类

这类树脂是由含环氧基多于一个的环氧化合物与甲基丙烯酸或再加入改性剂(如饱和或不饱和二元酸或酸酐)在催化剂作用下反应制得。

例如双酚A环氧树脂(E-51)与当量甲基丙烯酸在0.4% 苄基二甲胺催化剂和0.02—0.03%对苯二酚阻聚剂作用下, 于110—120°C下反应至甲基丙烯酸转化率大于95% 反应结束。反应式如下:







又如 E-51 双酚 A 型环氧与甲基丙烯酸加入顺丁烯二酐为改性剂进行反应得到的环氧丙烯酸酯为：

