

酸蚀、复合树脂技术 在口腔医学中应用

论 文 汇 编

中国人民解放军第四军医大学口腔学系

一九八四年八月

酸蚀、复合树脂技术

在口腔医学中应用

论 文 汇 编

目 录

一、EB 型 复合树脂充填材料研究报告.....	1
二、复合树脂的化学、组成和性能.....	12
三、树脂类充填料与酸蚀牙齿的粘接——扫描电子显微镜 (SEM) 观察.....	23
四、酸蚀法、复合树脂充填材料在牙体修复中应用.....	27
五、牙釉质剪切粘结力的实验研究.....	32
六、牙釉质、丙烯酸塑料牙粘结的实验研究.....	38
七、酸蚀—复合树脂粘结技术在临床应用中的一些问题.....	41
八、EB 型 复合树脂充填物的临床疗效观察.....	45
九、光敏树脂修复牙齿结构异常的临床疗效.....	49
十、牙齿楔形缺损的不磨牙修复术.....	52
十一、粘结技术在前牙修复中的应用.....	57
十二、粘结技术在后牙残冠、残根修复上的应用.....	60
十三、断牙再接.....	63
十四、不锈钢丝支架粘结固定桥.....	66
十五、尼龙丝—复合树脂夹板的研究.....	69
十六、尼龙丝—复合树脂夹板的疗效观察.....	72
十七、酸蚀—复合树脂夹板固定乳牙外伤.....	75
十八、新生恒牙前牙和牙槽骨外伤固定.....	77
十九、粘结技术在下颌骨错位骨折固定的应用.....	79
二十、一种儿童前牙反骀的矫治新方法.....	82
廿一、成人错骀畸形的贴钩—橡皮圈正畸治疗.....	86
廿二、成人开骀矫治.....	91
廿三、成人个别前牙反骀的矫治.....	94
廿四、牙周病前牙飘移的贴钩—橡皮圈正畸治疗.....	99
廿五、钉固位修复.....	102
廿六、聚羧酸锌水门汀简介.....	106

EB型复合树脂充填材料研究报告

四川省口腔充填材料科研协作组* 第四军医大学口腔系洪法廉执笔

实 验 研 究

一、EB型复合树脂充填材料的成分和性能⁽¹⁾。

(一) 成 分

双组份：液粉剂型。液：粉=3:7(重量比)

胶液：以顺丁烯二酸酐改性环氧—丙烯酸树脂(EAM)为主体，加入交联剂甲基丙烯酸甲酯(MMA)，及促进剂N,N-二甲基对甲苯胺(DMPT)或N,N-二羟乙基对甲苯胺。(DHPT)。

粉剂：γ-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(KH-570)处理的二氧化硅、硅酸铝锂、补牙瓷粉和玻璃纤维粉的混合填料，用KH-570处理的硅酸盐类填料可和树脂起化学结合，改善物理和机械性能。另加入引发剂过氧化苯甲酰(BPO)。

临床应用的、后牙配方举例

种 类	配 方 号	配 方			
		液 体 组 份		粉 剂 组 份	
		组份名称	配比(份)	组份名称	配比(份)
前 牙	EB型	EAM	80	瓷 粉	100
		MMA	20	UV-327	0.004
		DHPT	0.6	BPO	0.43
后 牙	*EB 型 EAM-30W	EAM	80	玻纤粉	43
		MMA	20	瓷 粉	57
		DMPT	0.3	BPO	0.26
	EB 型 EAM-30X	EAM	80	二氧化硅	50
		MMA	20	玻纤粉	50
		DMPT	0.3	BPO	0.26
	EB 型 一 号	EAM	80	硅酸铝锂	57
		MMA	20	二氧化硅	43
		DMPT	0.6	BPO	0.43

*液：粉=4:6，其余三个配方，液：粉=3:7

(二) 性能:

表 1 EB型复合树脂的性能

	EB型 ⁺ EAM-30W	EB型 ⁺ EAM-30X	EB型 ⁺ (后牙)一号	EB型 ⁺ (前牙)	银汞合金 ⁺⁺	丙烯酸酯 ⁺⁺ 类 自凝塑胶
抗压强度(kg/cm ²)	1750	1650	1900~2000	1700~1800	2500	1150
硬度(布氏)	40	37	46~50	40~44	50~60	20~22.5
冲击强度 (kg-cm/cm ²)	1.39	1.34	1.90	1.80~1.95	1.80	3.8
弯曲强度(kg/cm ²)	910	730	950	700~800	425~800	630
线收缩(%)	—	—	—	—	膨胀* 0.03~0.13	收缩*2~3
热膨胀系数 (mm/mm℃ × 10 ⁻⁶)	35	41	37~41	39~45	22*	82
吸水率(mg/cm ²)	0.25	—	0.26~0.28	0.20	—	—
导体	不良导体	不良导体	不良导体	不良导体	良导体	不良导体
初步固化时间(分)	2~3	2~3	2~3	2~3	10~15	4~6
化学稳定性	好	好	好	好	好	好
对牙髓刺激性	有	有	有	有	—	有
固化放热温度℃	—	—	≈40	≈40	—	—
耐磨痕宽mm	—	—	<2.3	<2.6	—	—

注: 数据均系晨光化工研究院测试, 测试条件见实验室报告。〈1〉

+ 记号表示: EB型EAM-30W、EAM30X系本文配方。EB型前、后牙系最后定型配方。

++ 记号表示: 系上海齿科材料厂产品。

* 记号表示: 此数据引自国外资料。

EB型复合树脂性能与丙烯酸酯类自凝塑胶相比, 无论在体积收缩、热膨胀系数, 或者抗压、硬度、耐磨等方面都要优越; 它也克服了硅粘面粉溶于唾液的弱点。故作为前牙和后牙不负担咬合洞形的充填料是较理想的。

EB型复合树脂性能与银汞合金相比, 是各有所长。银汞合金在物理和机械性能方面比EB型复合树脂优越, 但作为后牙充填料的物理、机械性能究竟要达到哪个指标为宜, 尚无标准, 有待通过临床应用观察来判定。EB型复合树脂也有较好物理、机械性能, 且可避免害、价廉、来源广泛, 操作简便等优点, 更适合于广大农村和基层单位的应用。

二、EB型复合树脂充填材料的动物实验〈2〉

为了观察EB型复合树脂充填材料对牙髓的毒害, 在狗牙上进行了实验。

(一) 实验设计

1、实验分组

第一组: EB型复合树脂(后牙)

第二组: 磷酸锌粘固粉垫底, EB型复合树脂充填

第三组：硅粘固粉

第四组：牙胶

第一组为实验组，第二、三组作为有刺激性材料对照组，第四组作为弱刺激性材料对照组。

2. 实验方法：

实验选用六只健康狗，体重为8.5~13.25公斤，选择其尖牙和第一磨牙作为实验牙。用戊巴比妥按每公斤体重25~30毫克作静脉麻醉，然后用转速为每分钟7000转的电动钻牙机，选用新的倒锥钻，在不断滴注温水（水温 $35^{\circ}\text{C} \pm$ ）下进行，每只狗作八颗牙的V类洞，洞深1.5毫米左右，不消毒，仅用生理盐水冲洗，棉球擦干，分别用各种材料充填。充填完成后，六只狗均于3小时左右苏醒，用一般饲养室饲料饲养，生长情况良好，分别于第三天、第九天，二月后用放血法杀死二只狗，取下上下颌骨，用锯分离联结牙槽骨的实验牙。按常规固定、脱钙、去酸、脱水、火棉胶渗透、包埋，沿牙长轴通过洞切片，染苏木素伊红，切片厚度为1.5微米，切片用光学显微镜检查。

3. 牙髓病变的检定标准：按表2所列标准评级。

表2 牙髓病变的检定标准

牙 髓 反 应	轻	重
造牙本质细胞	造牙本质细胞有拥挤状态出现空泡，但造牙本质细胞排列仍较规则	造牙本质细胞排列紊乱，细胞变形
造牙本质细胞层下细胞浸出	造牙本质细胞层下，有慢性炎症细胞渗出，但量不多，未成病灶	细胞渗出数量很多，以致形成病灶样集中
牙髓周围血管充血	造牙本质细胞层下，甚至层内有毛细血管扩张，但数量不多	造牙本质细胞层内或层下有明显的毛细血管扩张
牙髓中央血管充血	牙髓中央有少量血管充血，不拥挤	牙髓中央血管充血多，充血的血管拥挤
继发性牙本质	分为有、无继发性牙本质	

表3 牙髓对各种充填材料的反应

充填料	时 间	牙 数	造牙本质细胞变化		造牙本质细胞层下渗出		周 围 血 管 充 血		中 央 血 管 充 血		继 发 性 牙 本 质	
			轻	重	轻	重	轻	重	轻	重	无	有
复合树脂	2天	4	2		1		1	1	2	2	4	
	8天	4			1		3	1	3	1	4	
	2月	4	1	3	1	2	4		1	2	1	3
磷酸锌粘固粉垫底复合树脂	2天	4	3		1		1		2	2	4	
	8天	4					1	1	1	3	4	
	2月	4	3		1	2	2	2	1	3	3	1
硅粘固粉	2天	4	1						2	2	4	
	8天	4	2		1		2		1	3	4	
	2月	4	4		3		1	3		4	3	1
牙 胶	2天	4	2		1		1		1	2	4	
	8天	4			2		1	1	1	2	4	
	2月	4					3	1	3	1	3	1

从牙胶对照组观察结果,两天、八天的切片上,可见到牙髓充血,且较明显,同时尚有轻度细胞渗出,但两月后切片上牙髓充血状态明显减轻,无细胞渗出。故上述牙髓反应,主要是制备洞形时,物理性损伤所引起,用对牙髓弱刺激性材料垫底后,随着时间延长,牙髓是可以恢复正常的。

EB型复合树脂,在两天、八天的牙髓反应上相似于牙胶对照组。但二月后,牙髓反应加重,有明显的慢性炎症反应,这足以表明,EB型复合树脂对牙髓是有刺激性的。两时可见到牙髓有继发性牙本质生长,是一种防御反应。长时期后牙髓究竟是趋向恢复抑或恶化,尚有待观察。

硅粘固粉、磷酸锌粘固粉组,对牙髓均有刺激性,硅粘固粉组二月后,牙髓除多数有轻度细胞渗出外,牙髓中央血管充血很严重。磷酸锌粘固粉组二月后,牙髓反应相似于EB型复合树脂,但有继发性牙本质生长防御反应要少些。

通过本实验,初步可认为,EB型复合树脂对牙髓有刺激,刺激性相似于硅粘固粉,磷酸锌粘固粉。临床上应用常规的垫底法,是可避免EB型复合树脂对牙髓的刺激性。

三、用 ^{35}S 观察口腔充填物边缘泄漏的研究⁽³⁾

本实验是用 ^{35}S 放射性同位素自显影法,来观察EB型复合树脂充填物边缘泄漏的情况(包括不同时间、温度变化的充填物边缘泄漏),并用银汞合金作对照观察。

(一)实验设计

(1)实验分组

第一组:EB型复合树脂组(实验组)

1. 不同时间的充填物:二天、一月、三月、六月、一年五个分组。每分组三枚牙齿,每枚牙齿制备二个V类洞,共六个V类洞。
2. 温度变化时($4^{\circ}\text{--}60^{\circ}\text{C}$)的充填物:二天、一月、三月三个分组。每分组三枚牙齿,每枚牙齿制备二个V类洞,共六个V类洞。

第二组:银汞合金组(对照组)

1. 不同时间的充填物:二天、一月、三月、六月、一年五个分组。每分组三枚牙齿,每枚牙齿制备二个V类洞,共六个V类洞。
2. 温度变化时($4^{\circ}\text{--}60^{\circ}\text{C}$)的充填物:二天、一月、二月三个分组。每分组三枚牙齿,每枚牙齿制备二个V类洞,共六个V类洞。

(2)实验材料

1. 实验牙齿:拔除的新鲜人牙,均为下颌磨牙,浸泡于清水中保存。
2. 试验的充填料
 - (1)EB型复合树脂(实验组):四川省口腔充填材料科研协作组产品
 - (2)银汞合金(对照组):上海齿科材料厂产品。
3. 示踪物:放射性同位素 $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$,配成比放射性为20微居里/毫升。
4. 自显影照相的软片:齿科用X线的软片。
5. 硬组织磨片装置、冰箱、恒温槽等。

(3)实验方法

1. 制备牙洞和充填:在拔除的人的新鲜的下颌磨牙的颊面和舌两的颈部,用风动牙钻机装上560号裂钻,喷水冷却,制备成V类洞。牙洞清理和干燥,随即分别用EB型复合树脂

和银汞合金充填。为了防止示踪物从根尖部浸入，用石蜡或磷酸锌粘固粉封闭根尖部。

2. 浸泡于放射性同位素溶液中：

(1) 不同时间的充填物，浸泡于 $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ 溶液中，比放射性为20微居里/毫升，浸泡时间为二十四小时。取出后，用流水冲洗一小时。

(2) 温度变化的充填物，将二杯 $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ 溶液，比放射性为20微居里/毫升，分别放置于冰箱和60℃恒温槽水浴中。试验时将牙齿分二组（一组为EB型复合树脂，一组为银汞合金）浸泡于同位素溶液中，每隔一分钟交替一次，交替十次，再每隔二分钟交替一次交替十五次，4°—60℃温度变化共交替二十五次。浸泡入 $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ 时间约二小时。取出后，用流水冲洗一小时。

3. 制成磨片：从充填物中央处，将牙齿用砂轮片切成两半，分别用砂轮磨成厚度约为1毫米的磨片，石英砂磨光。均在相对定量滴水和冲洗条件下完成。

4. 同位素自显影照相：在暗室条件下，将磨片与X线软片相贴附，用黑纸包裹，曝光48小时。取出X线软片，进行显影和定影，洗印成相片。

(3) 评定标准和方法

1. 评定同位素渗入标准分为三级

0为洞壁无同位素渗入。

1为洞壁有同位素渗入，范围在洞壁1/2之内。

2为洞壁有同位素渗入，范围在洞壁1/2至全部。

2. 评定边缘泄漏率的方法

$$\text{边缘泄漏率} = \frac{\text{观察牙洞渗入的总和}}{\text{观察牙洞} \times 6} \times 100\%$$

例如：观察六个牙洞的 ^{35}S 渗入分别为2、4、6、2、4、6，其总和为24。

$$\text{边缘泄漏率} = \frac{24}{6 \times 6} \times 100\% = \frac{24}{36} \times 100\% = 66.67\%$$

(二) 结果和讨论

(1) 用 ^{35}S 观察不同的充填时间，二种充填物边缘泄漏的情况

表4 二种充填物不同时间充填的边缘泄漏结果

充 填 料	充填时间	结 果	平 均 值	标 准 差	%
EB 型	二 天	0、2、1、0、0、4、4、	1.571	1.6729	26.19
银 汞	二 天	6、6、6、6、6、6、6、	6	0	100
EB 型	一 月	0、0、0、4、3、0、0、4、2、3、0、	1.454	1.6703	24.24
银 汞	一 月	6、6、6、6、5、6、4、6、6、6、6、	5.727	0.6557	95.45
EB 型	三 月	2、0、3、4、0、0、	1.5	1.6062	25.0
银 汞	三 月	6、6、6、6、6、6、	6	0	100

实验结果说明 EB 型复合树脂充填物边缘泄漏率在二天至三月时为25%左右，数值较集中，标准差也小，其可靠性也就较大。银汞合金二天至三月时几乎为100%。表明在充填的短期内 EB 型复合树脂较银汞合金的边缘泄漏率少，充填物和牙洞壁间密合度好，更长期的

边缘泄漏率尚在继续观察中。

(2) 用 ^{35}S 观察二种充填物不同的充填时间, 温度变化的边缘泄漏情况

表5 二种充填物在温度变化下的边缘泄漏情况

充 填 料	充填时间	结 果	平 均 值	标 准 差	%
EB 型	一 天	6、6、6、6、6、6、5、6、6、6、6、	5.917	0.8741	98.61
银 汞	二 天	6、6、6、6、6、6、6、6、6、6、6、	6	0	100
EB 型	一 月	6、3、5、5、5、5、5、6、	5	0.8660	83.33
银 汞	一 月	6、6、6、6、6、6、6、6、6、6、6、	6	0	100
EB 型	三 月	6、4、6、6、6、4、6、6、	5.5	0.8660	91.67
银 汞	三 月	6、6、6、6、6、6、6、6、	6	0	100

实验结果证明在温度变化($4^{\circ}\text{--}60^{\circ}\text{C}$)时, EB型复合树脂充填物的二天、一月、三月的边缘泄漏率增至98.61%, 83.33%和91.67%。而二天、一月、三月的复合树脂充填物在无温度变化时, 其边缘泄漏率只25%左右。这显然是充填料和牙齿的热膨胀系数不一致所造成的。银汞合金充填物在温度变化时, 其边缘泄漏率仍均为100%, 与无温度变化时是一致的。

我们认为观察温度变化时($4^{\circ}\text{--}60^{\circ}\text{C}$)充填物边缘泄漏的情况, 是更符合口腔实际情况的。EB复合树脂充填物在无温度变化时, 其边缘泄漏率约为25%左右, 是明显较银汞合金为优, 但在温度变化时($4^{\circ}\text{--}60^{\circ}\text{C}$), 其边缘泄漏率为90%以上, 与银汞合金是相近似的。实质上, 在口腔中二种充填物都有边缘泄漏的情况。

(3) 放射性同位素选择、比放射性、曝光时间

放射性同位素元素很多, 应用于口腔硬组织作示踪物有 ^{45}Ca 、 ^{35}S 、 ^{32}P 、 ^{22}Na 、 ^{55}Mn 、 ^{80}Rb 、 ^{131}I 等。都属于 β 射线, 半衰期较短, ^{45}Ca 、 ^{22}Na 等为阳离子, ^{35}S 、 ^{32}P 等为阴离子。目前牙齿一般用 ^{45}Ca 作示踪物较多。比放射性, 曝光时间均随着采用不同放射性同位素元素而有差异。我们此次采用 ^{35}S 作示踪物, 半衰期87天, β 射线, 能量为0.167兆电子伏, 比放射性为20微居里/毫升, 曝光时间二天。自显影照相是比较清晰的。其缺陷是阴离子, 有被金属吸附现象。在二天的银汞合金充填物的自显影相片上银汞吸附 ^{35}S 较多, 影响观察边缘泄漏率。而一月、三月银汞吸附 ^{35}S 现象明显减少, 考虑是否与银汞合金硬固程度有关。

临 床 应 用

一、临床操作

(一) 洞形制备、消毒、基底要求

洞形: 鉴于EB型复合树脂和牙齿粘接性差, 在去净龋坏组织后, 要有一定抗力和固位形, 洞形要求相似于银汞合金和丙烯酸酯自凝塑胶。

消毒: 70%乙醇常规消毒。

基底: EB型复合树脂在固化过程中对牙髓有一定刺激性。中度深洞以上的牙洞均需用磷酸锌粘固粉或丁香油氧化锌粘固粉作基底。该树脂直接垫在丁香油氧化锌粘固粉、干髓糊剂上, 将影响其固化。

(二) 充填料调拌

调拌器械、玻璃板应清洁、干燥。按液和粉 3:7 重量比, 取充填所需的量, 置于玻璃板上, 用调拌刀将粉逐份加入胶液中调拌。要求调拌均匀, 呈稠糊状, 调拌时间约 30 秒左右。用毕后及时将调拌器械、玻璃板等清理干净。

(三) 充填

隔湿: 牙洞洞壁应清理干净, 隔离唾液, 小棉球擦干牙洞, 消毒, 气枪吹干。

填入充填料: 取洞形所需的量, 沿一侧壁洞, 轻轻推压, 直至充满牙洞, 适量超填, 并避免产生气泡。

上成形片 (聚酯薄膜、金属片): I 类合面洞填入充填料后, 即放置成形片, 嘱病员作正中咬合, 以助充填料充盈牙洞及加压成形。II 类复面洞上成形片与充填银汞合金相同。填入充填料后, 可用沾少量 MMA 小棉球轻轻推压, 以助充填料充盈牙洞, 特别注意邻面颈壁外密合。也可以在殆面放置成形片, 用手指加压成形。III、IV 类洞上成形片与丙烯酸酯类自凝塑胶相同, 填入充填料后, 用手指固定成形片, 以助充填料充盈牙洞和加压成形。V 类洞可不上成形片。轻压成形。

刻形、磨光: 充填 2—3 分钟, 待固化后, 取下成形片, 用砂石去除多余充填料, 调正咬合。需要时用纸砂片、橡皮轮磨光。

二、复查设计和方法

(一) 资料来源

晨光化工二厂充填满十四月病例 269 例, 其它临床充填满一年病例 171 例, 共复查了 440 例。均系科研小范围的充填病例。

(二) 复查方法

用口镜、探针、镊子作问、视、探、叩诊检查, 活髓牙用氯乙烷或牙胶作冷或热敏感试验。必要时用咬合纸或蜡片检查咬合关系。

(三) 复查指标

表 6 复查项目和分级情况

	好	缺 点	失 败
密 合 度	洞壁和充填物密合没有缝隙。边缘未染色。	有缝隙, 锐探针可微进入, 但未及牙质或基底。部分染色未向牙髓方向渗入	有缝隙, 已到牙质或基底, 松动、脱落, 染色沿边缘向牙髓方向渗入。
形 态	保持充填物所修复的牙齿形态, 或充填物边缘微凸出或凹陷	充填物低于牙洞边缘或有小气泡, 小块折断未暴露牙质或基底。或充填料边缘凸出。	充填物低于牙洞边缘已暴露牙质或基底, 折断, 充填物边缘明显凸出, 较大气泡。
咬 合	咬合功能正常	中央凹陷, 微磨损	明显磨损, 低合
色 泽	色泽在正常牙齿范围内	轻微变色, 色泽仍在正常牙齿范围内	明显变色
对牙髓损害	牙髓正常		出现牙髓病变等

(四) 成功、尚好、失败的标准

1. 成功: 五项指标均属好的, 或色泽有缺点。

2. 尚好：五项指标除色泽有缺点外，出现任何一项缺点，均列为尚好。

3. 失败：五项指标出现任何一项失败或三项缺点，均为失败。

注：本文中对于髓损害一项，因条件限制，除作问诊和叩诊外，未全部作牙髓冷、热敏感试验。成功、尚好、失败的标准以前四项为准。

三、结果和讨论

440例成功336例（74.09%）、尚好90例（20.45%）、失败24例（5.45%）。

（一）各类洞充填的疗效

表 7 各类洞充填的疗效

洞 型	洞 数	成 功		尚 好		失 败	
		洞 数	%	洞 数	%	洞 数	%
I 类 洞	281	198	70.46	72	25.62	11	3.92
II 类 洞	70	54	77.14	11	15.71	5	7.14
III 类 洞	26	22	84.62	1	3.85	3	11.53
IV 类 洞	22	14	63.64	4	18.18	4	18.18
V 类 洞	41	38	92.68	2	4.88	1	2.44
总 计	440	326	74.09	90	20.45	24	5.45

充填一年后（表 7），I、II 类洞成功率分别为 70.46% 和 77.14%，尚好的为 25.62% 和 15.71%，二者总计为 96.08% 和 92.85% 疗效是较满意的。存在问题主要是充填物密合度和耐磨性能（下文详细讨论）。四医大资料^{〔4〕}银汞合金充填 2—6 年后，I、II 类洞（标准洞形）成功率分别为 75.2% 和 43.3%，尚好为 16.6% 和 30%，二者总计为 91.8 和 73.3%。且证明 2—6 年间银汞充填的失败率并不随充填时间增长而增高。引证的数据，由于复查时间，科研小范围和临床普遍使用等条件不同，不宜作对比，仅作参考。

EB 型复合树脂充填料一年的疗效是令人较满意的。特别是 III、V 类洞和不负担咬合的 I 类洞，成功率在 85~90% 左右，其疗效是高的。但作为永久性充填料，远期疗效尚待观察。随着充填时间的推移，有可能暴露出缺点来。

（二）以复查指标观察疗效

表 7 以复查指标观察的疗效

复 查 指 标		洞 数	成 功		缺 点		失 败	
			洞 数	%	洞 数	%	洞 数	%
密合度	边缘密合	433	382	88.22	35	8.08	16	3.70
	边缘染色	417	408	97.84	9	2.16		
形 态	折 断	421	413	98.10	3	0.71	5	1.19
	边缘凸起	417	415	99.52	2	0.48		
	边缘凹陷	417	390	93.53	27	6.47		
	气 泡	420	413	98.33	4	0.95	3	0.71

咬合	有咬合	326	280	85.89	46	14.11	
无咬合		91					
色	泽	417	301	72.18	116	27.82	
对牙髓损害		40	40				

* 记号表示：只有40例活髓牙，做了热敏感试验，均属正常，供参考。

1. 密合度：433例出现失败16例（3.70%），其中充填物脱落13例，松动1例，明显缝隙2例。是EB型复合树脂失败的主要原因，在失败24例中占16例（66.67%），究其原因：一是材料本身性能的缺陷，如与洞壁粘性差，体积有轻微收缩，热膨胀系数比牙齿大等；一是充填技术因素，如洞浅、固位差，充填时未将充填料压紧，与洞壁不贴合，则往往出现松动和脱落。我们体会如短期内出现密合度不良，充填技术因素似更直接些。如远期出现密合度不良，则更多的是与材料性能有关。Leinfelder氏⁶报导复合树脂充填二年后有好的边缘密合度和没有边缘染色，668例复合树脂充填物均无继发性龋。Phillips氏⁶报导充填三年后Ⅱ类洞复合树脂密合度好的占71.19%，银汞只占47.73%。资料都说明复合树脂与银汞对比，其密合度是较理想的。

充填物和洞壁间密合是充填成功的关键。影响它的因素有充填料的粘接性、体积改变、热膨胀系数、吸水性、化学稳定性等。而目前应用的充填料在洞壁与充填物之间均有微细的缝隙。我们用³⁵S同位素自显影法观察³⁵，充填初期密合度（二日、一月），EB型复合树脂比银汞合金好。EB型复合树脂泄漏率为26.19%、24.24%，银汞为100%、95.45%，远期尚在观察中。二者在温度改变（4~60℃）时，对边缘密合度影响则近似。复合树脂为98.61%、83.33%，银汞为100%、100%。Going⁷氏和清水建彦⁸氏作了相似报导，指出初期密合度，复合树脂或单一树脂要比银汞好，但随着充填时间延长（180天），银汞泄漏率减少，而树脂类泄漏率增高，银汞比树脂类要优越些。在温度变化（4~60℃）时，银汞泄漏率达90%，单一树脂达100%。Stuever⁹则指出离体和活体牙中观察充填料与洞壁间缝隙结果是不一致的，无论是复合树脂或银汞合金在活髓牙中泄漏率比死髓牙或离体牙明显要小。漏水建彦⁸尚报导用扫描电子显微镜观察单一树脂与洞壁缝隙为5微米左右，而银汞为10微米左右。

目前，都致力于研究充填料和牙齿起化学结合。如Fischer¹⁰氏谈到MMA和TBB（三丁基硼烷）体系时。认为能与齿质中多肽键产生接枝共聚反应，是一种真正的化学结合，但临床应用Palakav充填料时发现一年后失败率高达24.3%，Strassburg氏¹¹报导临床应用Palakav四年多疗效观察，也认为材料缺乏粘结性。此外，也探讨用某些偶联剂，如N苯基甘氨酸钠和甲基丙烯酸缩水甘油酯的反应产物（NPG—GMA），甲基丙烯酸β~羟乙酯等来处理洞壁，或先用酸蚀牙齿，涂以涂料，用紫外线光敏固化以期一端与牙齿粘结，一端与树脂结合，这些都是今后可探求的题材。

解决与牙齿的化学结合，体积无改变，热膨胀系数与牙齿相似，吸水性小等问题，仍将是复合树脂今后研究的课题。

2. 充填物形态：421例中有5例折断。2例Ⅲ类洞，1例Ⅰ类洞系边缘牙体折裂，另外2例是Ⅳ类洞的切角折断。3例缺点也系Ⅳ类洞有小块折断。说明折断主要发生于Ⅳ类洞，由于切角修复时切缘处薄，咬合力大时容易折断。要满足Ⅳ类洞要求尚需提高充填料的初

性。I、II类洞未发现充填物折断现象。据四医大资料⁴,银汞充填I、II类洞,均出现折断病例,尤其是II类洞充填物颈峡部和邻面轴面角处更易折断。Phillips氏⁽²⁾报导:92对吻合龋,分别用银汞和复合树脂充填,二年后,银汞有4例折断,而复合树脂无一例折断。复合树脂虽然抗压和硬度性能比银汞差些,但在影响折断的抗弯、冲击性能与银汞相近似,更主要它是一个完整的聚合物,故在防止充填物折断方面要比银汞更好些。

417例中边缘凸起只出现缺点2例,说明复合树脂吸水率在 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下,在临床上是不会出现明显的体积膨胀的。而轻微的边缘凸起,在V类洞颈壁处可见到,这纯粹是充填技术问题,是可以减少和避免发生的。边缘凹陷出现27例(6.47%),气泡出现缺点4例(0.91%)失败3例(0.71%),虽然分析发生原因是技术操作问题,但与复合树脂在调拌和充填过程中容易产生气泡,可塑期无法刻形,快速固化、整体聚合等性能直接有关。故在大量充填病例中,也必然会出现这些缺点的。如操作注意,则可减少至最低程度。

3. 咬合:417例中有咬合功能326例。其中280例(85.89%)保持正常咬合关系,而46例(14.11%)出现磨损,也是EB型复合树脂存在主要缺点之一。但它比环氧-丙烯酸酯复合树脂(EA型)耐磨性有明显改善。EA型复合树脂充填一年后27.42%出现磨损,6.45%出现明显磨损,低合。与EA型复合树脂同一体系的国外BiS-GMA型复合树脂耐磨性也很差。Phillips氏⁽³⁾报导三年后II类洞银汞充填物保持正常形态占90.91%(不包含折断病例),而Adaptic牌号复合树脂保持正常的只有14.29%,而低于合面洞边缘的占85.71%,主要是合面磨损的缘故。充填物邻面外形接触点无磨损现象,均是正常的。Leinfelder氏⁵也报导I、II类洞几种牌号复合树脂磨损比银汞明显要重,一般复合树脂充填6~12月已有磨损,二年后,复合树脂的2/3有明显磨损,而银汞只有12%,国外资料一致认为磨损是复合树脂的主要缺陷,不宜应用于I、II类洞。为了改进EA型复合树脂的耐磨性,我们合成了EB型复合树脂,从临床一年资料对比看,EB型复合树脂耐磨性是远胜是EA型的。一年后虽出现14.11%磨损,一般均较轻微,对咬合功能影响不大,且无一例失败的。当然,三年、五年后远期疗效如何,尚待观察。

值得探讨的是现有的耐磨测试方法,实验室的数据是不能预测临床充填物磨损的趋势的。临床充填物磨损情况和实验室数据是相反的。如EA型复合树脂耐磨痕宽8毫米,银汞则大于9.5毫米。临床上则EA型复合树脂明显容易磨损。Phillips氏⁽¹³⁾也作了相似的报导。设计一科学的,能反应临床实际的耐磨测试方法是急需解决的。我们也从另一侧面来考虑、分析影响耐磨性能的,好似主要是抗压和硬度等机械性能。从EA型复合树脂抗压 $1300\sim 1400\text{kg}/\text{cm}^2$,硬度(布氏)28~30,提高到EB型复合树脂抗压 $1700\text{kg}/\text{cm}^2$,硬度(布氏)37~40后,临床上耐磨性能即有明显提高。

耐磨性能差是复合树脂失败的主要因素,虽EB型有改进,但仍存在问题。现已将EB型复合树脂抗压强度提高至 $1900\sim 2000\text{kg}/\text{cm}^2$ 硬度(布氏)提高至46~50。由于对它认识尚不够,有待在实践中进一步掌握其规律,解决耐磨问题。

4. 对牙髓损害:我们用六只狗,48颗狗牙作实验,来观察EB型复合树脂对狗牙牙髓的刺激性,并用磷酸锌粘固粉、硅粘固粉、牙胶作对照组。结果表明牙胶组,在两天、八天的切片上,牙髓有充血、轻度细胞渗出,但两月后,牙髓充血明显减轻,细胞渗出消失。而EB型复合树脂组,两天、八天的牙髓反应相似于牙胶,但两月后牙髓有显明的细胞渗出,这足以说明EB型复合树脂对牙髓是有刺激性的。磷酸锌粘固粉、硅粉固粉组也均对牙髓有

刺激性。故建议用 EB 型复合树脂充填材料时,需作常规垫底。复合树脂问世后,已有不少组织学研究报告,一致认为对牙髓有刺激性,如 Brännström 氏^[14]报导 Adaptic, Addent₁₂、DFR 对牙髓反应,共 66 对人牙,制备深洞,每对一个作垫底,一个不作垫底。结果无垫底 66 个牙齿中,57 个有渗出细胞,3 个发现浸润,6 个正常。而 66 个有垫底牙齿除了 3 个浸润外,余均正常,建议要作垫底。Rao 氏^[15]指出无垫底的猴牙的深洞中,丁香油酚氧化锌糊剂对牙髓反应最轻,硅汀有严重炎症反应,Addent₃₅, Dakor 复合树脂介于二者之间,但炎症反应均可随时间增长而减轻,Dickey 氏^[16]则报导 Adaptic 对牙髓刺激性与硅粘固粉相似。垫基底后,则是一种安全而有效的修复材料。总之,现有各种牌号复合树脂对牙髓均有刺激性,但只要垫底,即可解决对牙髓刺激的问题。Chan 氏^[17]报导了 Addent 和 Adaptic 引起软组织的反应。指出复合树脂和不锈钢包埋物都被老鼠软组织所忍受,初期的严重炎症反应,部分来自手术本身损伤和部分由于软组织对异体的反应,对口腔软组织没有直接损害。

EB 型复合树脂在固化过程中对牙髓是有刺激性的。故临床应用时,在中等深洞以上牙洞,均需用磷酸锌或丁香油氧化锌粘固粉做基底。此次复查由于条件限制,只对 40 例活髓牙作热敏感试验,均属正常。我们认为已基本上可说明,EB 型复合树脂虽对牙髓有刺激性,但只要牙洞作基底,它对牙髓是无损害的。

5. 色泽:417 例中色泽正常的 301 例 (72.18%), 轻度变色的 116 例 (27.82%)。由于 417 例中绝大多数是后牙,在观察色泽时,并不十分仔细的。从理论上推断,EB 型复合树脂系用叔胺—过氧化物氧化还原引发体系,是要变色的。我们按牙托树脂的 A、D、A 标准,将样品暴露在紫外线下测定色泽的稳定性,结果或浅黄。加入 0.4% UV—327 紫外线吸收剂有所改善。此外,复合树脂含有大量无机填料,固化欠佳时有微小的气泡,表层不易磨光,容易沾污,这些都可影响色泽的改变。

色泽在前牙是较重要的。我们选择有透明度的瓷粉作充填料,加镉黄、钛白配成浅、中、黄三色,并加入 0.2~0.4% UV—327 紫外线吸收剂,力求色泽改变少些。

结 语

一、研制成功 EB 型复合树脂充填料,报导实验研究、临床配方、牙髓的毒性试验和密合度研究。

二、临床使用一年,复查疗效,成功的 74.09%, 尚好的 20.46%, 失败的 5.45%, 效果是较满意的,可作前后牙充填料。尤其是 I、V 类洞和不负担咬合的洞形(后牙颊面洞、颈面洞),成功的达 85—90%, 是令人满意的。

三、EB 型复合树脂性能上,主要存在着耐磨性差,远期边缘密合度等问题。目前,虽已作了些改进,但仍然不够理想,有待今后共同努力,来加以解决。

参 考 资 料

1. 晨光化工研究院等: EB 型复合树脂充填材料实验室研究报告,未发表
2. 四川医学院口腔系、四川省直属机关第一门诊部: EB 型复合树脂充填材料动物实验报告 未发表
3. 第四军医大学口腔系等: 用 ³⁵S 观察牙科充填物边缘泄漏的研究 未发表
4. 洪法廉等: 中华口腔科杂志 10(1): 36~38 1964

5. Leinfelder, K. F.: J Prosthet Dent, 33(4): 407 1975
6. Phillips, R. W.: J Prosthet Dent, 30(6): 891—897 1973
7. Going P. E.: Am J Dent Assoc, 73: 107 1955
8. 清水建彦: 齿科医学, 34: 253~277 1971
9. Stuever C. H.: Oral Surg, 31: 569 1971
10. fischer C. H. Int Dent J, 20: 679—689 1970
11. Strassdurg K.: Chemical Abstracts 77(6): 327(39153s)1972
12. Phillips R. W.: J Prosthet Dent, 26: 164—169 1972
13. Phillips R. W.: J Prosthet Dent, 26: 68—77 1971
14. Brännström M.: J Prosthet Dent, 27: 181 1972
15. Rao S. R.: Oral Surg, 31: 676 1971
16. Dickey D. M.: Am J Dent Assoc, 88(1): 108 1974
17. chan K. C.: J Prosthet Dent, 27: 176 1972

* 四川省口腔充填材料科研协作组由第四军医大学口腔医院、晨光化工研究院（以上单位为组长单位）、四川医学院口腔医院、重庆市口腔病医院、重庆医学院附属一院、四川省直属第一门诊部、成都试剂厂等单位组成。

复合树脂的化学，组成和性能

晨光化工研究院 余卓深

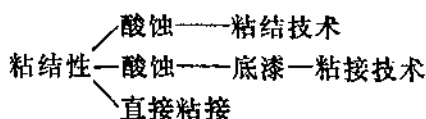
一、前言

二、复合树脂的化学、组成

1. 复合树脂的基质树脂
2. 复合树脂粘度调节剂（稀释剂）
3. 复合树脂引发体系
4. 复合树脂填料
5. 阻聚剂
6. 紫外线吸收剂

三、复合树脂的性能

1. 复合树脂的物理性能
 - 固化收缩
 - 热膨胀系数
 - 润湿性
 - 导热性
 - 吸水率和溶解度
 - 气泡



2. 复合树脂的机械性能

一般机械性能

耐磨性能

复合树脂的化学、组成和性能

一、前言

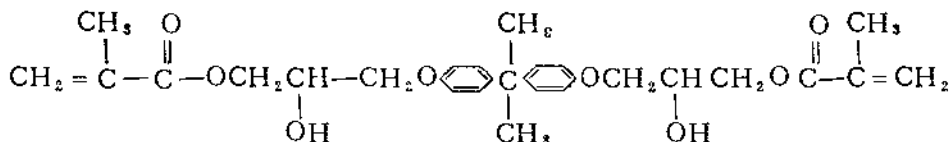
牙齿缺损的修复，长期以来采用银汞合金、硅粘固粉、磷酸粘固粉等材料。这些材料存在一定缺点，因此寻找一种理想新型充填材料是广大口腔医务工作者的迫切愿望。30年代末有机玻璃发明不久，口腔医学中很快应用这种材料作为基托材料和牙齿窝洞充填材料。这种充填材料是一种单一树脂充填材料，即由丙烯酸酯的聚合体和单体两种组份构成，如商品 Sevriton，氧化还原引发体系引发聚合。该充填料虽有它一定优点，例如色泽近似牙齿，充填操作方便，电热不良导体，但存在很多缺点，主要是聚合收缩大（6~7%），膨胀系数大（比牙齿大8倍）、机械强度差。随着医用高分子研究和开发，为克服单一树脂充填材料缺点，人们开始研究复合树脂充填材料，复合树脂充填材料是由高分子基质树脂与经特殊处理无机填料复合而成。基质树脂要求能塑性形变，填料要求弹性模量高。这样当充填料受力时，无机填料承受较大的应力，因而其强度超过单一树脂，此外无机填料加入降低了充填料固化收缩，热膨胀系数。目前国外市场几十种产品，其中主要有 Adaptic, Cosmic, DFR, Clearfil, Addent_{xy}, Shofu composite, Epoxylite……。复合树脂开发过程都是从初级到高级，从简单到复杂。按剂型分：液型——糊液型——双糊剂。按无机填料分：普通粒度——超微型——复合超微填料。按固化方式：化学固化——紫外光——可见光。按材料使用部位分：前牙——（乳牙）——后牙。

二、复合树脂化学和组成

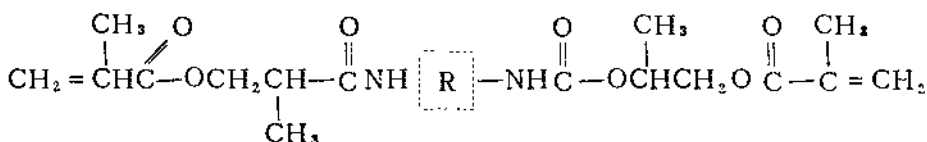
复合树脂主要由低强度有机质和高强度无机质组成。此外还加入其它若干种辅助组份，如引发体系，紫外线吸收剂，阻聚剂和颜料。

1. 复合树脂基质树脂

复合树脂广泛采用分子量 500~5000 基质树脂。目前市场上复合树脂基质树脂主要有：Bis-GMA (Bowen树脂)

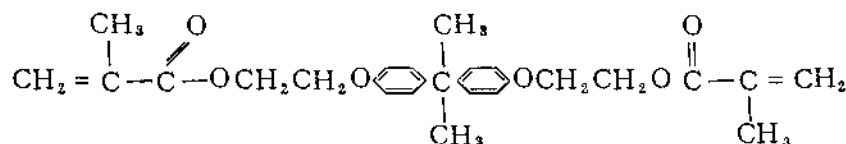


聚氨酯型丙烯酸酯



R: 异氰酸酯的脂肪链或芳香基团

Bis—MA

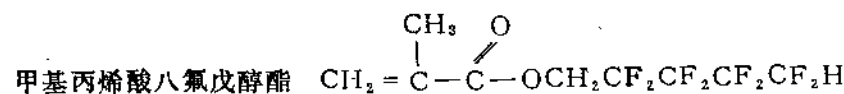
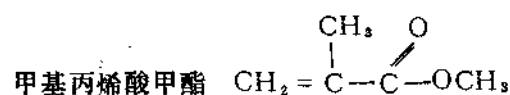


Bis—MA与Bis—GMA结构相似，但无羟基，耐水优良，粘度低。

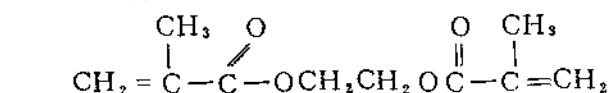
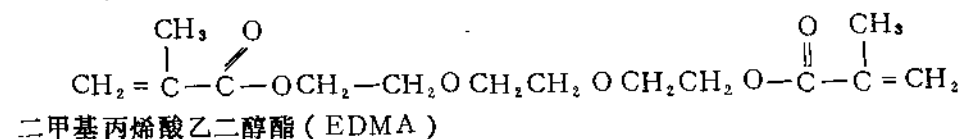
其它基质树脂在专利文献还有许多报导。EB型复合树脂是采用 Bis—GMA基质树脂为材料。

2. 复合树脂粘度调节剂（稀释剂）

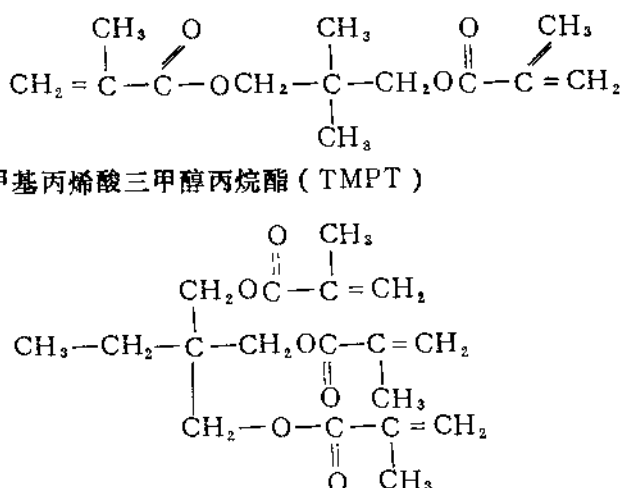
复合树脂基质树脂一般粘度大，需要低粘度活性丙烯酸酯稀释剂进行调节粘度。市场上复合树脂常见几种粘度调节剂：



二甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯（TEDMA）



三甲基丙烯酸三甲醇丙烷酯（TMPT）



粘度调节剂用量应根据基质树脂种类，通过性能测试和临床观察来确定。

某些国外商品复合树脂粘度调节剂用量如表 1 所示