

四川医学院附属口腔医院
参加四川省医用高分子年会
论 文 汇 编

一九七九年十月

目 录

EM 型自凝防龋剂(点隙裂沟封闭剂)一年临床观察报告.....	(1)
四川医学院附属口腔医院 四川省人民医院 成都市第三人民医院	
牙釉面酸蚀后的扫描电子显微镜观察.....	(8)
四川医学院附属口腔医院 四川省人民医院 成都市第三人民医院	
硬质牙冠材料的研制.....	(11)
中国科学院成都有机化学研究所 四川医学院附属口腔医院 成都科技大学高分子教研组	
三元自凝牙托材料的临床应用及毒性实验.....	陈治清 张胜楷 张惠琼(25)
义齿基托材料的挠度及测试方法.....	陈治清(35)
胶原硬组织接枝的研究——I 骨粉与MMA、GMA的接枝共聚.....	(40)
四川医学院、成都科技大学	
“EB” I型复合树脂加用偶联剂 NPG-CGE在牙体粘结修复中的应用(摘要).....	(48)
罗宗莲 李正芳 岳松龄	
NPG-CGE 的合成(N-苯基甘氨酸——对-氯苯基缩水甘油醚).....	(51)
四川医学院医化教研组 口腔材料研究室	
“EB” II型复合树脂充填材料研制工作阶段小结 报 告.....	(55)
晨光化工研究院 四川医学院附属口腔医院 重庆市口腔医院 四川省直属机关一门诊部 重庆医学院附属第一医院	
下颌骨切除人工下颌骨立即植入术——58例临床应用及随访观察.....	(58)
王大章 温玉明 王昌美	
硅橡胶制品应用于口腔颌面外科临床近期疗效观察(摘要).....	(64)
王模堂 姚恒瑞 刘松筠 余自能	
胶原的接枝改性(综述).....	李长华 张 扬(66)

EM型自凝防龋剂(点隙裂沟封闭剂)

一年临床观察初步报告

四川医学院附属口腔医院
四川省人民医院
成都市第三人民医院

EM型自凝防龋剂是相似双酚 A—甲基丙烯酸缩水甘油酯 (Bis—GMA) 类的一种新型防龋材料。据临床报导, 该类型防龋材料, 对预防少年儿童釉面点隙龋具有较好的效果。^{①②③④}

本文就国产EM型自凝防龋剂的一年临床观察, 其防龋剂涂膜保留率和不同配方, 不同牙面处理对涂膜保留率的影响以及封闭后的防龋情况作如下报导。

材 料 和 方 法

本实验使用的EM型自凝防龋剂, 均由晨光化工研究院提供。为复查方便, 配方中加有 2/ 万苏丹红染料作指示剂。牙面处理液用含有 7 % 氧化锌的 50 % 磷酸。

从 78 年 5 月中至 7 月初, 在成都市市、郊区 13 所小学临时设置的简易诊室内, 对二、三年级小学生 1793 人的 3360 颗无龋第一恒磨牙的咬合面作 EM 型自凝防龋剂的涂布。所选择的涂布牙面应是临床沟裂深、沟口壁较陡、界限清楚或有轻度脱钙, 但无龋片复盖、无釉质发育不全和无龋洞者。

涂布牙随机分作四组。大样本 1000 颗牙左右, 小样本 300 颗牙左右, 在同一口腔内, 基本上以一侧上、下颌牙作涂布封闭, 另一侧同名上下颌牙不涂防龋剂, 设为对照。实验各组均对涂膜保留率和龋病发生情况作观察。统计以牙为单位。各试验组所设条件见表 1。

表 1 各 组 试 验 条 件

组别	涂布人数	涂布牙数	未涂对照牙数	牙面清洁法	酸蚀剂时间	材料配方
1	566	1069	1069	电刷	1 分钟	I
2	493	899	899	自刷	1 分钟	I
3	567	1017	1017	电刷	1 分钟	II
4	167	313	313	电刷	1 分半钟	I
计	1793	3360	3360			

注: 电刷, 用牙科电机带动锥形猪鬃刷, 由术者进行牙面清洁。自刷, 用牙刷由小朋友自己刷牙清洁。

复查记录分为涂膜完整、小部分脱落、大部分脱落及全部脱落四级。复查标准如下：

涂膜完整（简称完整）：肉眼观殆面主沟凹内涂膜均完整复盖。

小部分脱落（简称小部脱）：肉眼观下颌牙主沟凹脱落二条以下；上颌牙近中凹脱落或近中凹完整，而远腭沟脱落部分。

大部分脱落（简称大部脱）：肉眼观下颌牙主沟凹脱落三条以上；上颌牙近中凹并远腭沟均脱落部分或近中凹完整，而远腭沟全部脱落。

全部脱落（简称全脱）：肉眼观上、下颌牙主沟凹内完全无涂膜复盖。

结 果

经一年临床观察，除转学或临时生病未查到者，四个组共复查了 1628 人，实查实验牙及对照牙各 3071 颗。其结果按以下三个方面作观察统计。

一、按临床常规操作的涂膜保留情况：

第一组是按自订的操作常规涂布防龋剂的组别，一年复查（表二），923 颗第一恒磨牙，涂膜完整保留率为 85.16 %。

表 2 第一恒磨牙一年涂膜保留率

复查 人数	复查 牙数	完 整		小 部 脱		大 部 脱		全 脱	
		牙	%	牙	%	牙	%	牙	%
490	923	786	85.16	115	12.46	14	1.52	8	0.87

从表 3 可见，上颌牙的完整保留率高于下颌牙，小部分脱落和全脱则以下颌牙明显高于上颌牙，大部脱是上颌牙高于下颌牙。

表 3 上下颌第一恒磨牙一年涂膜保留情况

	涂布 牙数	完 整		小 部 脱		大 部 脱		全 脱	
		牙	%	牙	%	牙	%	牙	%
上颌牙	465	414	89.03	37	7.96	12	2.58	2	0.43
下颌牙	458	372	81.22	78	17.03	2	0.44	6	1.33
合 计	923	786	85.16	115	12.46	14	1.52	8	0.87

发生小部脱的殆面沟凹，上颌牙以远腭沟最多，下颌牙殆面，以远颊沟最多，次为颊沟。（表 4）

表 4 第一恒磨牙一年涂膜小部脱部位

	小部脱 总牙数	小部脱 牙 数	近 中		颊 沟		远腭沟		远颊沟		远 中		舌 沟	
			牙	%	牙	%	牙	%	牙	%	牙	%	牙	%
上颌牙	115	37	12	29.26	4	9.75	25	60.97	—	—	—	—	—	—
下颌牙		78	6	5.31	32	28.32	—	—	53	46.90	9	7.96	13	11.50

注：统计以沟为单位。大部脱和全脱因牙数较少，脱落部位未列表统计分析。

二、不同因素对涂膜保留率的影响:

不同条件的2、3、4组,一年后的涂膜保留情况与按临床操作常规涂布防龋剂的第1组相比(表5、图1),自刷牙清洁的第2组,完整保留率(69.7%)明显的低于第1组(85.16),二者在统计学上有非常显著的意义($t=7.80$ $p<0.01$)。用Ⅱ配方的第3组和延长酸蚀时间到一分半钟的第4组,完整保留率分别为85.31%、84.25%,均与第1组相比,在统计学上无显著意义(3组:1组 $t=0.09$ $p>0.05$ 4组:1组 $t=0.35$ $p>0.05$)。各组的小部脱、大部脱、全脱,从上下颌的对比以及部分脱落部位的分布情况,基本上与第1组的结果相似。一年中,四个组在不同的观察时间,完整保留率的下降趋势,第2组的下降较其它三个组明显,从九个月到十二个月,四个组的下降均较平缓(图2)。

表5 四个组第一恒磨牙一年涂膜保留情况

组别	复查人数	复查牙数	完 整		小 部 脱		大 部 脱		全 脱	
			牙	%	牙	%	牙	%	牙	%
1	490	923	786	85.16	115	12.46	14	1.52	8	0.87
2	441	825	575	69.70	166	20.12	49	5.94	35	4.24
3	560	1069	912	85.31	108	10.10	35	3.27	14	1.31
4	137	254	215	84.25	33	12.99	5	1.97	2	0.97
计	1628	3071								

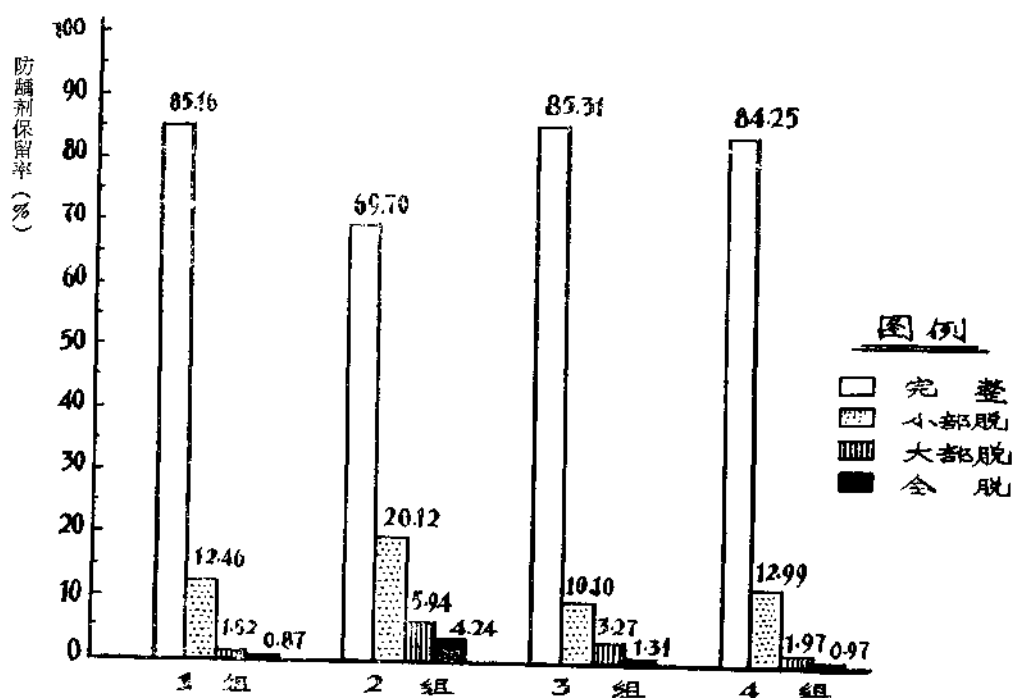


图1 四个组一年后EM型防龋剂涂膜保留情况

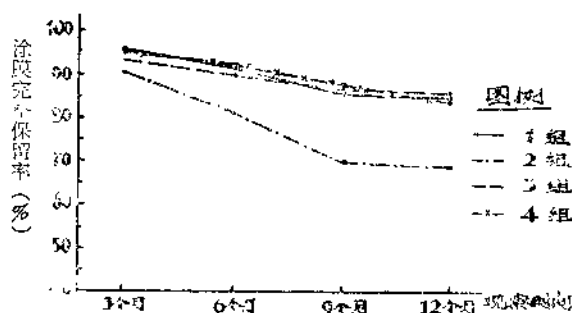


图2 四个组各观察时间的涂膜完整保留率

三、涂布牙与未涂布牙一年后龋病发生情况：

涂布实验牙与未涂布的对照牙，以同等牙数观察对比，前者发生的龋蚀均出现在防龋剂丧失后的沟凹部位，但是，龋齿发生率显著低于后者。在统计学上有非常显著的意义 ($t=10.81$ $p<0.01$) (表6)。

表6 未涂布牙及涂布牙一年龋齿发生情况

组别	未涂布牙			涂布牙		
	观察牙数	龋发生数	%	观察牙数	龋发生数	%
1	923	44	4.77	923	3	0.33
2	825	32	3.88	825	3	0.36
3	1069	49	4.58	1069	1	0.04
4	254	5	1.97	254	0	0
计	3071	130	4.23	3071	7	0.23

$t=10.81$

$P<0.01$

讨 论

本实验的优点在于，该防龋剂是一种安全、有效、经济、较方便而值得推荐的防龋材料。其固化不需特殊的紫外固化器专用设备以及为此设备还必须提供一定的特定条件；其固化不受沟裂曲折形态，涂膜的厚度以及加在防龋剂内指示剂颜色的影响；可避免使用紫外固化时，因短波紫外线的意外漏出所造成的组织器官损害。

Bis—GMA 类自凝防龋剂（点隙裂沟封闭剂），国外有多种产品牌号的临床报导，涂膜一年的完整保留率在 49 %至 94.6 % (表7)。本文报导国产EM型自凝防龋剂，按临床常规操作的第一组，一年涂膜完整保留率达 85.16 %，和国外报告相似。

表 7

自凝防龋剂完整保留率

报导日期	作 者	观察时间	产 品 牌 号	完整保留率 (%)
73年	Rock ^①	一年	EpoxyLite 9075	52.6
76年	Wirlliams ^②	一年	同上	49.0
77年	Charbeneau ^② 等	一年	Kerr	79.2
76年	Thylstrup ^③	一年	Concise Enamel Bond	73.0
78年	Richardson ^④	一年	加有指示剂的Bis-GMA	89.2
76年	Brooks等 ^⑤	一年	Delton	94.6
78年	Sheykholeslam ^④	一年	同上	90.0
79年	本文报导	一年	EM型自凝防龋剂	85.16

下颌牙的小部脱显著的高于上颌牙，且部脱的所在沟凹则以合面远颊沟最多，次为颊沟（表3、4）。这与下颌牙的解剖形态，咀嚼作用的影响有关。然而，从本协作组对成都市6—12岁幼儿园、中、小学生10035人35277颗第一恒磨牙殆面龋发病部位的调查，下颌牙以中央凹和远中凹发病最高，分别为40.47%、33.17%，而远颊沟和颊沟较低，分别为0.98%、4.30%。笔者认为，虽然下颌牙殆面的远颊沟、颊沟的涂膜脱落率较高，然而，该部位的龋病发生率却非常低，因此，该部位涂膜脱落不应影响对该防龋剂的临床评价。

上颌磨牙远腭沟因与龈沟的毗邻较其它沟凹为近，由此而来的湿气影响是造成远腭沟涂膜脱落较高的主要原因。

正确而熟练的操作和具备一定的临床经验，固然对提高涂膜完整保留率是重要的。可是，对每位操作者来说，必然有一个实践和提高的过程，譬如，必须在相应的时间内把防龋剂A、B组分，充分拌匀并完成涂布操作。因A、B组分一经接触，固化反应亦开始，随着时间的增加，粘度也随之加大，当然粘度也受固化速度的影响，固化速度的快慢又与室温的高低有关，室温高，固化速度快，反之则慢。粘度大的封闭剂不利于涂料对裂沟及酸蚀釉面微孔的渗透。拌料不均匀可使固化不完全，这些都影响防龋剂的完整保留率。

一个清洁良好的釉面，是获得酸蚀刻造成不规则显微微孔改变和提高防龋剂完整保留率的一个重要步骤。刷磨清洁牙面，除了移去菌斑，软垢等外，还使复盖在牙面而抗酸力较强的一层有机膜也应去除。本协作组对未经清刷的牙面，直接用酸处理1分钟，在扫描电子显微镜下，其釉面只观察到极少量酸蚀后的显微微孔改变。显然，防龋剂的粘结力将大大下降。三浦^①（1977）的扫描电子显微镜观察也与此结果基本一致。该次临床试验的第二组，对牙面使用自刷牙清洁法，其完整保留率极显著的低于第1组（ $p < 0.01$ ），这不能不认为是牙面清洁不完全和彻底的原因所致。

在加有PGME（苯基缩水甘油醚——丙烯酸酯）的第3组，获得了较高的完整保留率（85.31%），但与第1组相比，其差异不明显（ $p > 0.05$ ）。PGME的加入，目

前还看不出对提高涂膜完整保留率有更大的助益。

Marshall等^③ (1975) 认为, 比正常酸蚀刻时间较长的酸蚀将产生粘附力更强, 封闭剂寿命更长的结果。本实验第4组的设计, 把酸蚀时间延长到一分半钟, 经一年观察, 完整保留率为84.25%, 而第1组为85.16%, 在统计学上两者无显著差异 ($p > 0.05$)。只延长半分钟酸蚀时间, 在本实验未能获得更高的涂膜完整保留率。

防龋剂涂布后的防龋效果, 亦可作为临床评价该防龋剂的指标之一。表5中的任何一组, 涂布牙的龋患率都极显著的低于未涂的对照牙 ($p < 0.01$)。实验牙发生的龋蚀, 主要出现在涂膜脱落的部位, 而好发龋蚀的殆面中央凹、远中凹, 远腭沟由于有完整的防龋剂复盖以及该防龋剂进入沟凹内并与沟凹壁粘附。而隔绝致龋的有害因素刺激, 以达到防龋的目的。若防龋效果与国外有关资料的那种计算方法结果相比, 如 Sheykholeslam等^④ (1978) 报导, 用“Delton”封闭剂, 11个月观察, 采用

$$\frac{\text{对照组龋齿数} - \text{实验组龋齿数}}{\text{对照组龋齿数}} \times 100$$

方法计算, 则降低龋病90%。本实验亦按此方法计算, 一年龋病降低率可达94.6%。但该算法, 尚不能切实反应其防龋效果。

小 结

1. 本文报导了EM型自凝防龋剂, 按临床常规操作, 对2—3年级小学生第一恒磨牙923颗, 涂布一年的临床观察, 涂膜完整保留率为85.16%。涂布牙龋病发生率极显著的低于未涂牙 ($p < 0.01$)。

2. 本实验采用自凝固化方法, 安全、有效、经济、较方便且利于推广应用。EM型自凝防龋剂的I、II两配方, 均可在临床作为防龋材料应用。

3. 为延长涂膜对裂沟的封闭时间, 简化临床操作, 在本实验作了初步探索, 有待进一步观察和改进。

本实验承铁道部第二工程局医院口腔科、四川医学院附属口腔医院吉寿昌、成都市第三人民医院潘光华协助该实验工作, 均此致谢。

参 考 文 献

1. Rock M. P.: Fissure Sealants Results Obtained with two Different Bis-G-MA Type Sealants After One Year. Brit Dent J. 134 (5):193, 1973.
2. Charbneau et al, Filled Pit and fissure Sealant, 18-Month Results. J Amer Dent Assoc. 95:299, 1977.
3. Thylstrup, A. et al: Retention and effectiveness of a Chemically Polymerized Pit and fissure Sealant after 12 Months. Comm Dent Oral Epidemiol. 4:200, 1976.

4. Z. Sheykholeslam et al: Clinical effectiveness of an Autopolymerized fissure Sealant after 2 Years. Comm Dent Oral Epidem. 6 : 181, 1978.
5. B. Williams, et al: Fissure Sealant A 2-Year Clinical Trial. Brit Dent J. 141 : 15, 1976
6. Brooks, J. D., et al: A Comparison Study of the Retention of two pit and fissure Sealants One Year Results. J Prev Dent. 3 : 43, 1976.
7. 三浦不二夫: 矯正分野におけるエッチング法. 歯界展望 49(4) : 637 1977.
8. Richardson, A. S. et : The Effectiveness of A Chemically Polymerized Sealant in Preventing Occlusal Caries : Two Years Results. J. C. D. A. 44(6) : 269, 1978.
9. G. W. Marshall, et al: S E M Investigation of the Variability of Enamel Surfaces after Simulated Clinical Acid etching for pit and fissure Sealants. J Dent Res. 54(6) : 1222, 1975.

牙釉面酸蚀后的扫描电子显微镜观察

四川医学院附属口腔医院
四川省人民医院
成都市第三人民医院

用扫描电子显微镜 (SEM) 观察, 可见牙釉面经50%磷酸处理后, 主要形成多孔样的蜂窝结构, 粘合剂渗入其中, 并与其交织固化成一体, 使封闭剂与酸蚀釉面产生物理性机械嵌合力, 增加封闭剂与酸蚀釉面的粘附, 这已为许多研究者通过实验室和临床观察所证实^{①②}。

本实验的目的旨在实验室内用SEM观察对比: 刷牙清洁和不刷牙清洁的釉面经酸处理后的形态改变; 含0.02%氟化钠的50%磷酸处理釉面后的形态改变以及冲洗酸蚀釉面的蒸馏水用量; EM型自凝防龋剂对酸蚀釉面的渗透情况。

材 料 和 方 法

将刚拔除的无龋第三磨牙, 经水冲洗清洁, 浸泡在蒸馏水内, 于冰箱中保存备用。实验时取出, 按实验的目的和要求制备标本。

(一)、受试牙釉面用电动锥形毛刷清洁, 继续在水冷却下, 用金刚砂片对受试牙作颊舌向纵切成两半, 并切取釉面, 洗净吹干, 用棉球蘸50%磷酸 (含7%氧化锌), 随机对纵切后的其中半侧牙釉面酸蚀1分钟, 之后, 用盛在注射器内的蒸馏水2毫升加压冲洗, 最后用不含油和水的压缩空气吹干。另一半牙的釉面不酸蚀设为对照。

(二)、牙釉面不作清洁刷牙之外, 标本的制作和酸类同(一), 任取其中一半牙酸蚀釉面1分钟, 另半侧牙对釉面及纵切暴露的沟裂酸蚀4分钟。洗净, 吹干。

(三)、标本制作同(一), 纵切后的两半牙均用0.02%氟化钠的50%磷酸处理釉面1分钟, 其中任意半牙用盛在注射器内的蒸馏水2毫升冲洗, 另半侧牙用5毫升蒸馏水冲洗, 均用压缩空气吹干。

(四)、受试牙的清洁、酸蚀同(一), 之后, 用盛在注射器内的蒸馏水5毫升加压冲洗, 压缩空气吹干。

(五)、受试牙釉面清洁, 酸蚀、冲洗、干燥同(一), 之后, 涂布EM型自凝防龋剂。待固化后, 在水冷却下, 用金刚砂片纵剖并横断暴露沟裂, 以观察该防龋剂对沟裂的流注情况。磨平纵切面, 再用3%硝酸脱钙液处理1分半钟, 使表面釉质溶解, 便于对防龋剂渗入酸蚀釉面内的树脂突作观察。

所有标本先经真空喷涂金层后, 再用SEM (Stereoscan S4-10型 英国剑桥科学

仪器有限公司)观察,加速电压20KV。(实验进行中,由于该SEM出现故障,其中部分标本,即图3、4、6、10改用日立公司S—450型扫描电镜观察,加速电压25KV)。

结 果

图1是未用酸处理的磨牙釉面,在釉面可见少数散在的表浅凹陷外,其余部分光洁。而与酸蚀剂1分钟的釉面(图2)形成鲜明对比,即后者经酸蚀脱钙后形成凹凸不平的粗糙釉面特征,并且,在酸蚀釉面特征内有脱钙后的絮状物沉积。当冲洗酸蚀釉面的蒸馏水,由2毫升增加到5毫升时,酸蚀釉面特征清晰,无絮状物沉积(图3)。图的中1/3呈釉柱间质脱钙的鱼鳞状形改变,图下1/3及图上端呈釉柱中心脱钙的蜂窝状形改变,两者在此观察中互不占优势。图4是图3的高倍,还可清楚的见到釉柱间质和釉柱中心同时脱钙的花斑样改变。但是,酸蚀釉面特征改变不是在所有牙面都均匀的发生,在图5可见,蜂窝状改变之间,从左上斜向右下有一带状未脱钙的无釉柱层存在,这将对封闭剂的粘附作用产生不良影响。

未经刷牙清洁的釉面,酸蚀釉面特征改变(图6)远不如经刷牙清洁后的酸蚀改变均匀和明显(图3),即使把前者的酸蚀时间增加到4分钟(图7),也不如图3清晰。对纵剖暴露的沟裂直接酸处理4分钟,其改变主要呈纤维状结构(图8)。

含0.02%氟化钠的50%磷酸处理釉面,亦可见到酸蚀釉面特征改变(图9),然而,所沉积的絮状物却比用50%磷酸(含7%氧化锌)的釉面为多(图2)。若将冲洗的蒸馏水用量也从2毫升增加到5毫升,也得到一个清晰、无絮状物沉积的酸蚀釉面形态(图10)。

图11,清晰可见该防龋剂渗入酸蚀釉面特征内形成的树脂突,其长度约13微米。图12,可见沟裂逐渐变窄,在接近底部时出现一膨大的形态改变,内面有异物和空汽泡的阻挡,使防龋剂的流注约达2/3。

讨 论

封闭剂对酸蚀釉面的粘附作用得已成倍提高,在于它增大了与釉面的接触面积和渗入到酸蚀釉面的蜂窝状结构内形成树脂突等原因之故。因而,对酸蚀釉面的冲洗则十分重要,以去除和防止酸蚀作用形成的絮状沉积物造成对蜂窝状结构之堵塞,不使树脂突形成受影响。在图2的酸蚀釉面特征内呈现的絮状物,认为是与冲洗时蒸馏水的用量小和冲洗的压力不够有关,尤其是,用含0.02%氟化钠的50%磷酸处理釉面时,受酸蚀的釉面反应性高,氟化物与釉质中的钙反应主要形成不溶于水的氟化钙(图9)。为使得得到一个均匀的、无碎屑的酸蚀釉面,所以把蒸馏水的用量增加到5毫升冲洗时,在图3及图10的酸蚀釉面特征则清晰可见,无絮状物沉积。建议在无吸唾条件下进行临床涂布防龋剂时,蒸馏水的冲洗量以5毫升为宜。

从本实验观察,釉面的刷牙清洁与否,对酸蚀釉面特征的形成关系很大。由于牙面复

盖有一层抗酸力强的有机膜^③,单纯靠酸蚀来去除,不易达到酸蚀的作用和脱钙的目的,即使把酸蚀时间从1分钟增加到4分钟(图6、7),酸蚀釉面的形态改变也不如经刷磨清洁后只酸蚀1分钟的变化清晰(图3)。因此,应用防龋剂的临床操作中,釉面刷磨清洁除了去除菌斑、软垢之外,这层抗酸力较强的有机膜也应得到去除,是获得防龋剂涂膜高保留率不可忽视的一步。

沟内壁酸蚀后呈纤维状结构为主的改变(图8),笔者同意这样的看法,即,当酸与釉质晶体方向平行时,对釉柱端有较大作用而产生蜂窝状结构,而当与釉柱晶体方向垂直时,则对釉柱端的作用较小而产生纤维状结构^④。说明该部位釉柱的走向与沟壁平行,树脂突形成困难。

向多孔状结构的酸蚀特征内渗透形成的树脂突,其长度的报导相差较大,较多的报导是平均长度在25微米左右^{①⑥}。本实验的观察,在图11所呈现的树脂突长度约13微米。树脂突长度的观察亦受多种因素的影响,如釉面本身的不同部位对酸的溶解度不一致;酸的种类,浓度及酸处理时间的长短;标本制作时的切割方向同釉柱的长轴是否一致等有关外,还与该材料的混合到使用的时间、固化方法也都有关。(附图见后)

小 结

一、本文报导了用SEM观察磨牙釉面经50%磷酸(含7%氧化锌或含0.02%氟化钠)处理后的形态改变。

二、用2毫升蒸馏水冲洗酸蚀釉面,不能去净酸蚀釉面特征内的絮状物,建议在无吸唾条件下,蒸馏水的用量可增加到5毫升为宜。

三、刷磨清洁的釉面比不刷磨清洁的釉面所出现的酸蚀釉面特征更为明显清晰。

四、采用该防龋剂和操作方法,酸蚀釉面内的树脂突长度约13微米。

参 考 文 献

- 1.北京医学院口腔系口腔正畸科等:粘合剂在口腔正畸临床应用的初步报告
中华口腔科杂志 13(1):39 1978
- 2.A. Pahlavan, et al: Penetration of restorative resins into acid-etched human enamel J.A.D.A. 93(6):1170 1976
- 3.三浦不二夫:正畸分野におけるエッチング法 齿界展望 49(4):637 1977
- 4.傅民魁:口腔粘合材料使用时的牙齿酸处理问题 国外医学口腔医学分册 3:93 1979
- 5.上海市、四川省防龋涂料协作组:防龋涂料(点隙裂沟封闭剂)与牙釉质结合情况的扫描电子显微镜观察 上海市、四川省防龋涂料鉴定会 鉴定会资料之四1978.

硬质牙冠材料的研制

中国科学院成都有机化学研究所
四川医学院附属口腔医院
成都科技大学高分子教研组

在镶牙中,目前使用较广泛的成品牙有瓷牙和塑料牙两种。瓷牙具有硬度大,强度高,耐磨等优点,它的硬度大约是天然牙牙釉质硬度的一倍,但它具有不便打磨,脆性大,和牙托粘接性能差等缺陷,在个别牙缺失的情况下,使用是不方便的。而塑料牙则具有韧性好,易于打磨抛光,操作方便,和牙托粘接性能好等优点,而它的主要缺陷就是硬度差,不耐磨。因此人们总希望能找到一种新材料,既能保持塑料牙的优点,又能兼有瓷牙的长处,而硬质牙冠材料就是在这种基础上发展起来的。硬质牙冠的性能是介于瓷牙和塑料牙之间的一个品种。

为了研究出符合要求的硬质牙冠,有的选用硬度和耐磨性都比聚甲基丙烯酸甲酯好的材料,如聚碳酸酯、尼龙、聚氨基甲酸酯等。使用这些材料,都需采用注射成型。此外,还发展了一些复合材料,以聚甲基丙烯酸甲酯及其共聚物为基质,在其中加入硬质无机填料作成增强复合材料。作为硬质牙冠材料,国外有各种商品,但文献报导极少,仅在一些专利和商品广告中有所报导。

我们研制的硬质牙冠材料,是一种增强的硬质复合材料,它是以甲基丙烯酸甲酯的共聚物作为基质,充填活化处理过的硬质无机填料而制成的。因此本工作包括基质的研制,填料的研制,制品的性能,毒性试验,临床应用等方面。现分述如下:

一、基质的研制

我们选用的基质是甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的共聚物,对它的生产工艺,我们选用 $L_{16}(3^4 \times 2^8)$ 正交表进行了考查,得到了在我们的实验条件下比较好的生产配方和工艺条件。

聚合配方如下:

油 相:	甲基丙烯酸甲酯	92毫升
	苯 乙 烯	8毫升
	过氧化二苯甲酰	1.2克
水 相:	聚甲基丙烯酸钠	5.0克
	蒸馏水或去离子水	400毫升
	母 液	25毫升

在此基础上完成了扩大实验和生产实验，得到的产品其主要性能如下。

1. 外观：白色微球，全部通过 200 目。
2. 抗压强度〔公斤/厘米²〕：954.1
3. 抗张强度〔公斤/厘米²〕：375.1
4. 弯曲强度〔公斤/厘米²〕：583.6
5. 布氏硬度〔公斤/毫米²〕：22.2
6. 吸水度〔毫克/厘米²〕：0.4
7. 水溶解度〔毫克/厘米²〕：0.1
8. 残余单体含量：1.4%
9. 特性粘度〔 η 〕(30° ± 0.1°C 氯仿) 0.907 分升/克
10. 组成

甲基丙烯酸甲酯	91.7%
苯乙烯	8.3%

从共聚物的性能来看，它能满足口腔所要求的物理机械性能，选作增强复合材料—硬质牙冠的基质是合适的。

该共聚物的红外光谱图和核磁共振图谱如图 1 和图 2。

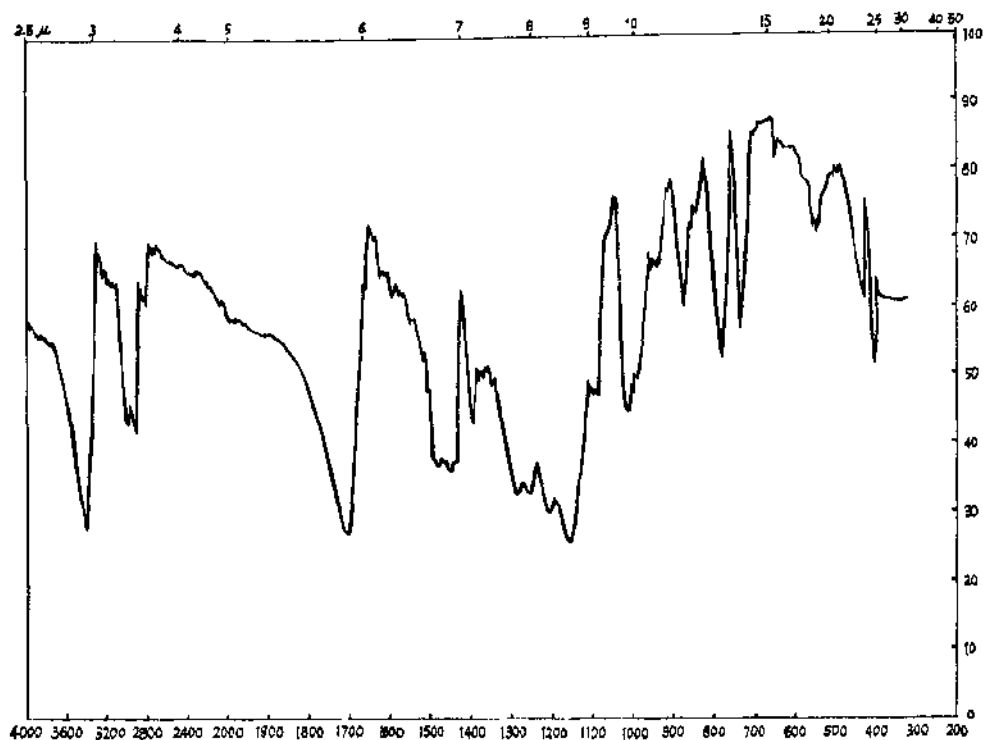


图 1：甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的共聚物的红外光谱图

组成：甲基丙烯酸甲酯 91.7%
 苯乙烯 8.3%

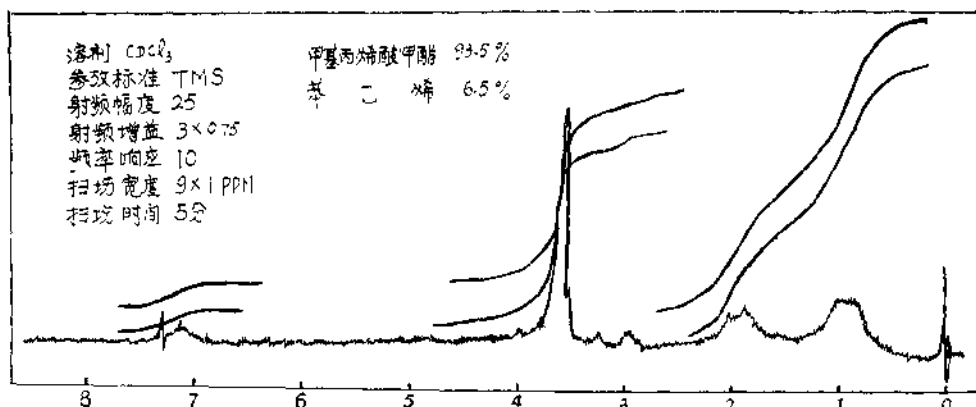


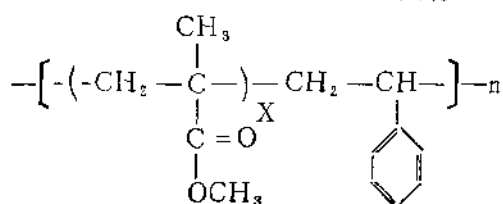
图 2：甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的共聚物的核磁共振图

溶剂：CDCl₃ 参考标样：四甲基硅烷

扫场宽度： 9 × 1ppm

扫场时间： 5 分钟

红外光谱图表明在700cm⁻¹和1720cm⁻¹处出现强烈吸收峰，前者为苯乙烯的特征峰，后者为羰基的特征峰，说明该聚合物确属甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的共聚物。核磁共振图谱也证明了这一点。苯乙烯芳香环上的质子作为一个单峰出现在化学位移为7.10ppm的位置，表明苯乙烯链节是被甲基丙烯酸甲酯链段所隔开的。出现在2.87ppm和3.5ppm的单峰分别代表了紧挨苯环的甲酯基和远离苯环的甲酯基上的氢的化学位移，而化学位移在0.45—2.35这个范围内的宽峰代表聚合物链上的CH₃—, CH₂<, >CH—基等。由甲酯基和苯基峰的积分面积可以算出甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯在聚合物中的比例大约分别为93.5%和6.5%。因此该聚合物具有下述结构



其中X的平均值约为14。

二、填料的研究

要想通过塑料本身的改性使它的硬度或耐磨性有显著提高几乎是不可能的，而通过在塑料中加入硬质填料，作成增强复合材料，是有可能达到目的的。复合材料一般具有组成它的各组份的综合性能，因此在甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的共聚物中加入无机硬质填料，其硬度和耐磨性会有明显的提高。但是，填料粒子均匀的分散在聚合物中，尤其在聚合物中嵌上了沙粒，二者之间的杨氏模量相差很大，因此当复合材料受力之后，应力基本上在基质内传递。所以一般说来，其机械力学性能有所降低，如压缩强度、抗张

强度、冲击强度等都会有所下降。但是，如果在基质和硬质填料表面之间有一种既能和填料粒子表面产生牢固的结合又能和基质发生反应而结合在一起的物质，情况就将发生改变。这种物质把基质和填料联成了一个整体，因此复合物在受力之后，其应力就会部分地传递给填料粒子，此时，其压缩强度和抗张强度等机械性能不但不会降低，反而有所提高，这就是所谓增强复合材料，但其冲击强度总是低于基质的。因此一般可以用压缩强度或抗张强度的变化来考查填料增强的效果。

除了基质和填料结合的情况之外，还可以设想在填料表面若有一层薄膜，这层薄膜和填料有牢固的结合，它的杨氏模量介于基质和填料之间，薄膜表面也带有能和基质反应的活性基团。这样，一方面能够把基质和填料结合成一个整体，而且当复合物受力的时候，基质所受的应力首先传递给硬的薄膜，再通过薄膜传递给杨氏模量更大的填料粒子，应力不仅可以在基质和填料之间传递，也可以在填料粒子之间传递。由于应力能够在整个复合物内传递，就会得到更为理想的增强效果。本工作就是遵循这一想法进行的。我们把处理填料使之变为增强填料的方法称为填料的活化。活化的效果通过比较复合物和基质的压缩强度而判断。本工作对填料的选择，填料的活化，填料的用量，填料的处理工艺进行了考查，其结果如下：

（1）填料活化方式的选择

填料活化的方式很多，根据上面所介绍的基本想法，是要在填料粒子表面上作一层带有活性基团的薄膜，而且其杨氏模量介于基质和填料粒子之间。使用过的活化方式可以分为以下几种。

方式 1：由于 SiO_2 粒子表面有酸点，它可以和碱性物质例如四乙烯五胺上的 N 原子有一定的结合，即可以接受 N 原子上的剩余的一对电子而形成配位键，而氮原子上的氢是很活泼的，很容易和自由基发生链转移反应，从而在四乙烯五胺上形成活性中心，引发烯类单体例如甲基丙烯酸甲酯聚合而形成一个薄膜，如果再在甲基丙烯酸甲酯中引入多烯，如二烯或液态丁二烯，就可以形成表面带有活性基团的薄膜，其活化粒子的结构简图如图 3

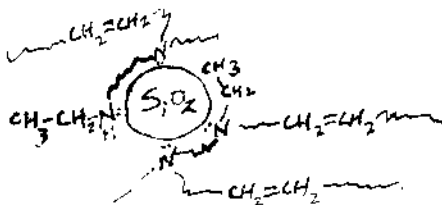


图 3：活化方式 1 形成的活化粒子示意图

方式 2：有机硅在 SiO_2 填料粒子表面水解成硅烷醇，而和 SiO_2 形成 —Si—O—Si—

结合。这种共价键的结合比方式 1 的配位键结合有更好的效果。当有机硅烷带有双键时，它能参加基质的聚合，而可能形成具有如图 4 的结构模型。

从图 3 和图 4 可以看出，聚合之后，在填料粒子表面附近形成了具有交联结构的一

层薄膜，由于交联结构，使这层薄膜的杨氏模量大于线型分子的基质，而介于填料和基质的杨氏模量之间，而达到了我们预期的目的。

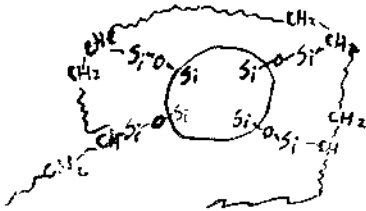


图 4 活化方式 2 形成的活化粒子的结构

方式 3：聚合物的力学性能和它的分子量有密切的关系，分子量大的，其杨氏模量一般要大些。如果在填料粒子表面均匀包裹一层分子量比基质大的薄层，也可能起到向填料粒子传递应力的效果。可以预料这种活化方式的效果比方式 1 和方式 2 要差。

方式 4：综合使用上述几种方法也可以达到活化的目的。

对上述几种方式实验结果如表 1。

由表 1 可以看出方式 1 和方式 2 两者都能起到活化作用，但方式 2 比方式 1 效果更好，而且方法简便。方式 3 效果不好，这可能是由于聚甲基丙烯酸甲酯不能均匀的紧密的包裹填料粒子所引起的。

表 1 填料活化方式、方法的比较

活化方式	方 法 要 点	SiO ₂ 的偶联剂	多 烯	Δ 公斤/厘米 ²
方式 1	悬浮聚合	四乙烯五胺	二乙烯基苯	+ 71
方式 1	室温引发悬浮聚合	四乙烯五胺		+ 62
方式 1	表面聚合	四乙烯五胺	二乙烯基苯	+ 25
方式 1	表面聚合		双甲基丙烯酸乙二醇酯	+ 76
方式 1	表面聚合	丙烯酰胺	双甲基丙烯酸乙二醇酯	+ 38
方式 2	硅烷水解法	KH-550 水溶液		+ 52
方式 2	硅烷水解法	KH-550 苯溶液		+ 67
方式 2	硅烷水解法	KH-570 乙醇溶液		+ 139
方式 3	相分离沉淀法			- 245
方式 3	相分离沉淀法			- 271
方式 4	方式 (1+2)	KH-570 乙醇溶液	甲基丙烯酸烯丙酯	+ 152
方式 4	方式 (2+3)	KH-550 水溶液		- 131
方式 4	方式 (2+3)	KH-570 乙醇溶液		+ 74
对照组	填料未活化			- 42

注 1： Δ = 复合物压缩强度 - 基质压缩强度 (公斤/厘米²) 2：以上实验所用 SiO₂ 都是 200 目的微粒

(2) 有机硅烷的筛选

使用有机硅烷处理硬质无机填料是比较简便有效的活化填料的方法，但不同的硅烷