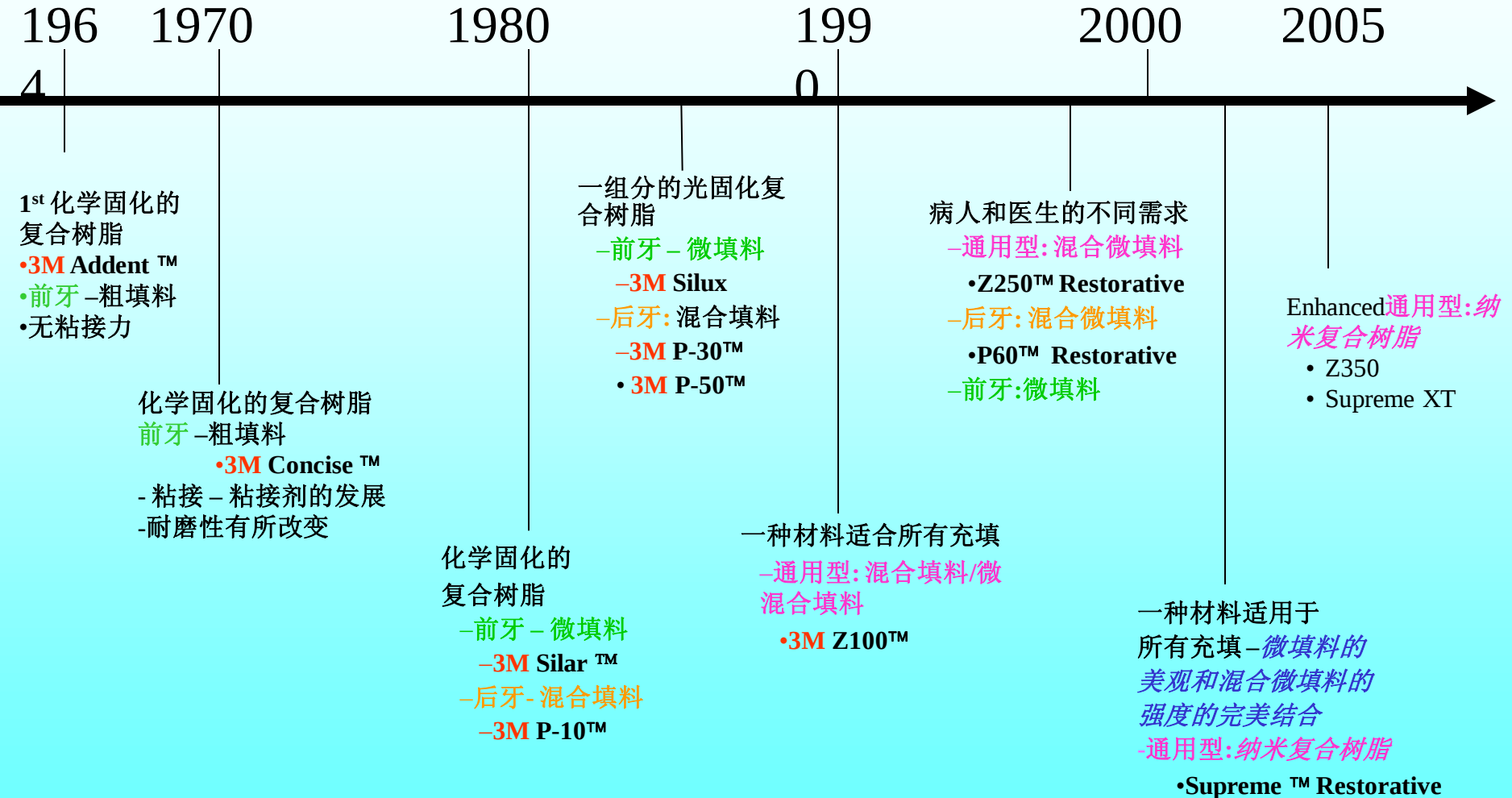


牙科复合树脂研究进展

贡晓非博士

3MESPE

牙色充填材料复合树脂的发展历史



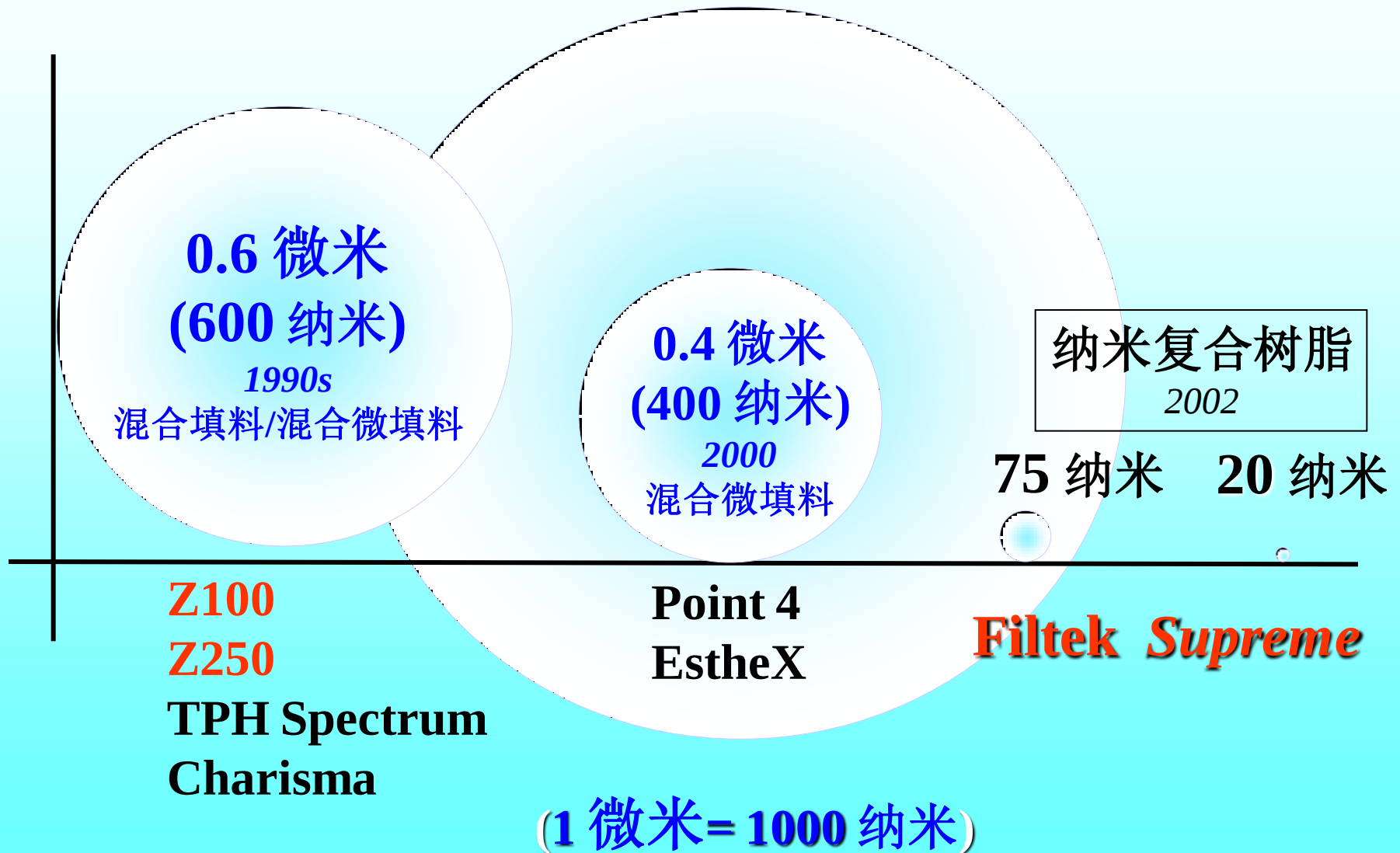
牙色充填材料复合树脂

成份	主要材料类型	重量%	相关主要性能
无机填料	• 气化硅石 • 石英 • 钡铝硅酸盐玻璃粉 • 氧化锆/硅石	50-85%	• 机械强度 • 耐磨性 • 抛光性能 • 抛光保持性
有机树脂	• Bis-GMA • TEGDMA • UDMA	15-50%	• 聚合收缩度 • 抗折裂性 • 操作手感
偶联剂	• 硅烷偶联剂	少量	• 机械强度 • 耐磨性
光引发剂/ 催化剂	• 化学固化: 有机过氧化物 + tertiary amine • 可见光固化: 樟脑醌	少量	• 固化速度和深度
其他的添加剂	• 染色剂 • 聚合抑止剂/稳定剂	少量	• 颜色/遮光性 • 不易受周围光线的影响

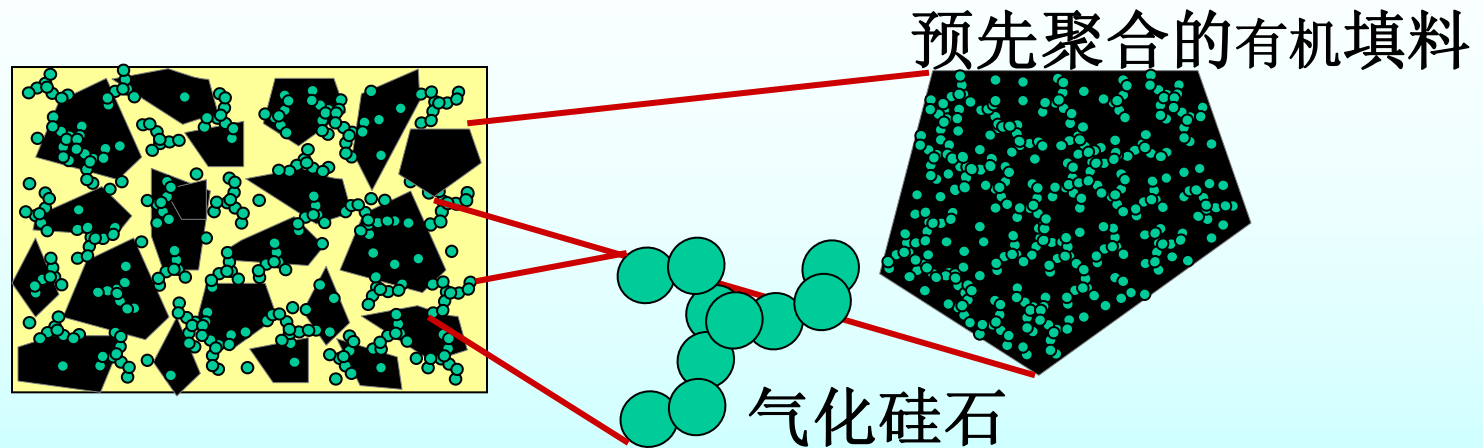
牙色充填材料的性能

成份	相关主要性能
无机填料	•机械强度 •耐磨性 •抛光性能和抛光后的保持
有机树脂	•聚合收缩度 •抗折裂性 •操作手感
偶联剂	•机械强度 •耐磨性
光引发剂/ 催化剂	•固化速度和深度
其他添加剂 (染色剂, 抑止剂/稳定剂)	•颜色/遮光性 •不易受周围光线的影响 •操作手感

牙色充填材料的填料



微填料复合树脂



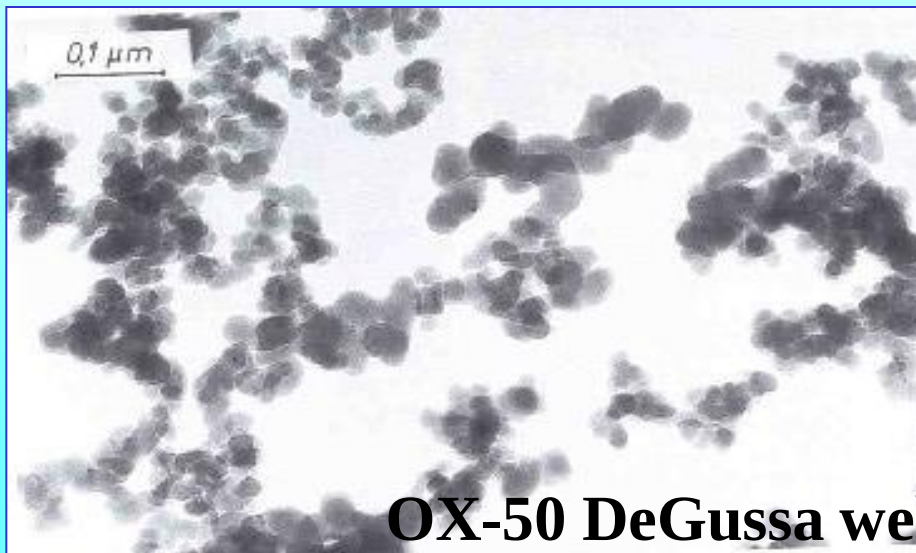
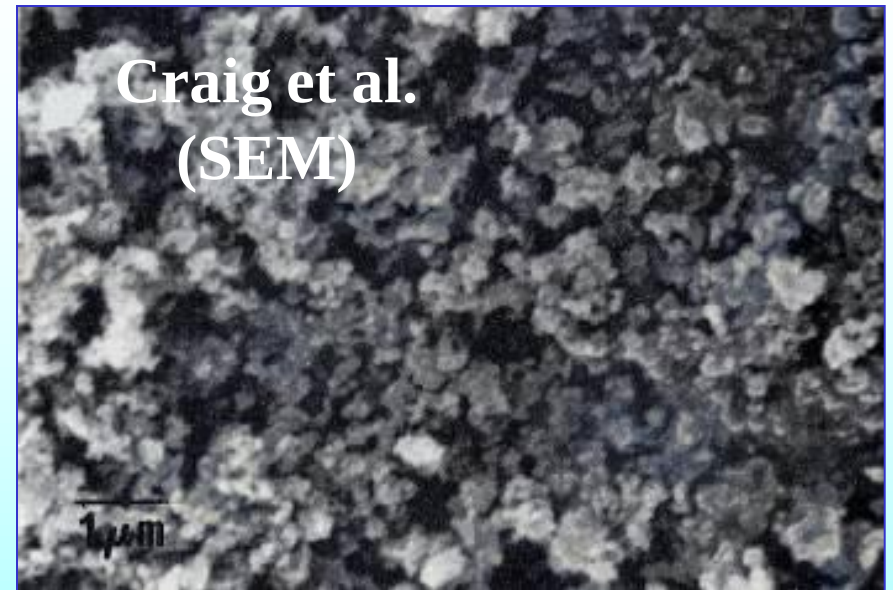
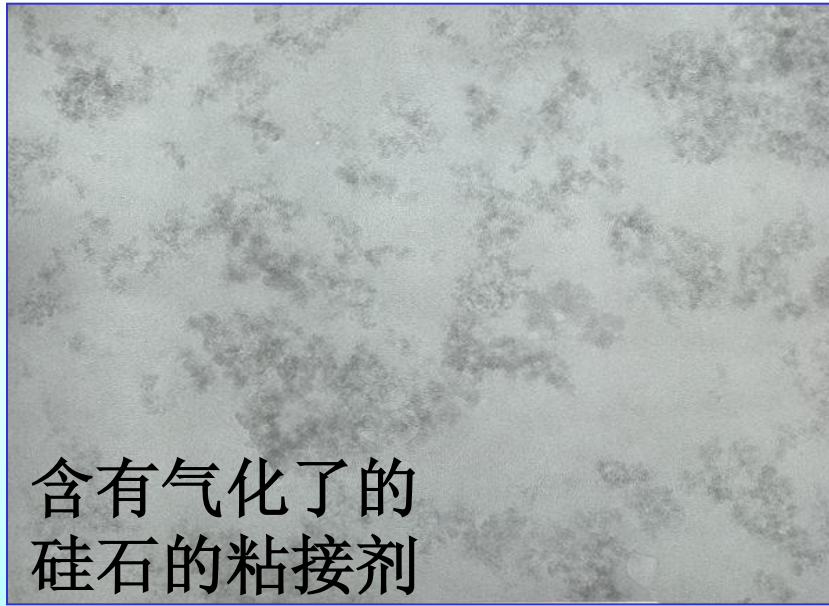
- 气化硅石（粉末）趋向于连接在一起形成纤维样的链状结构。
 - 填料表面积很大, 限制了它与基质的混合
 - 颗粒的表面可能未被硅烷化, 从而不能与树脂基质很好的结合。
- 有机填料内主要成份是预先聚合的树脂基质
 - 有机填料与树脂的结合比硅烷处理的无机填料与树脂的结合要弱

+ 良好的抛能及抛光保持性光性

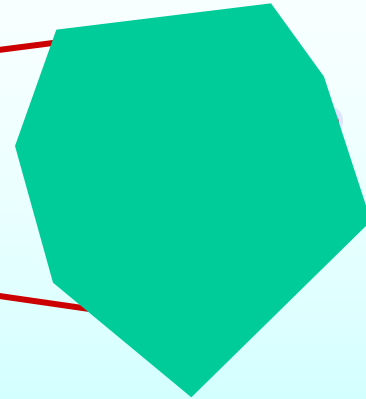
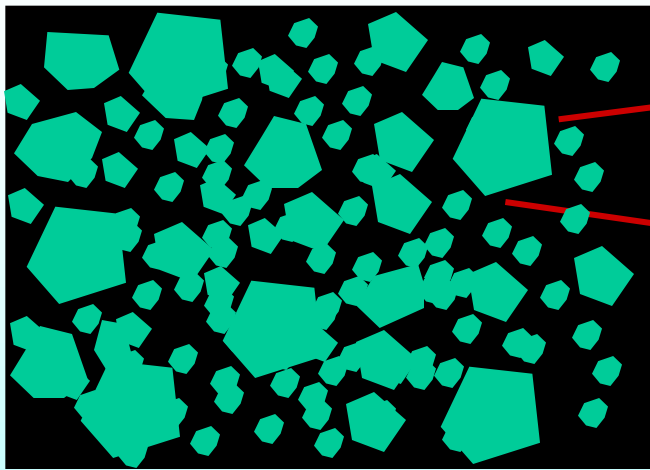
- 耐久性及机械性能较差

代表性产品: Silux Plus, A110

微填料气化硅石颗粒形状



微混合填料复合树脂



填料颗粒

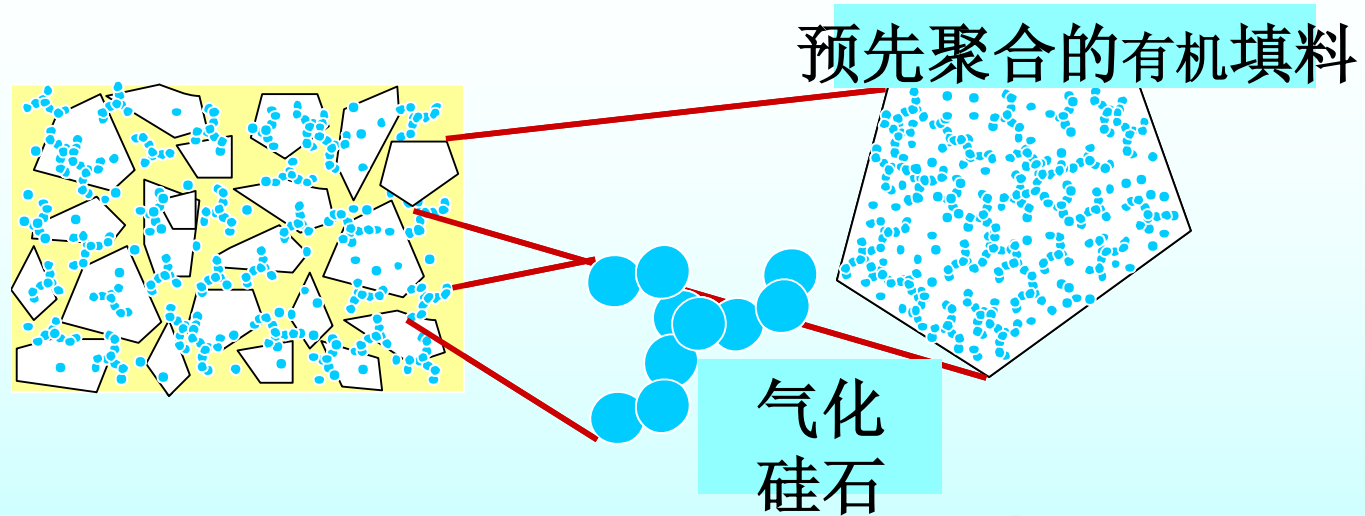
- 小颗粒来自于对大颗粒的超细研磨
- 每一个填料颗粒的大小约为 $0.4-0.6\mu$
- 广泛尺寸的颗粒分布可增加无机填料含量, 从而增加树脂的强度
- 牙刷的磨擦和平时的磨耗使树脂表面粗糙
 - 在磨耗中, 首先磨掉的是有机树脂, 引起表面填料颗粒暴露
 - 最终 entire 填料颗粒就象“拔鸡毛”一样从树脂表面脱落下来。

+ 良好的耐久性及机械性能

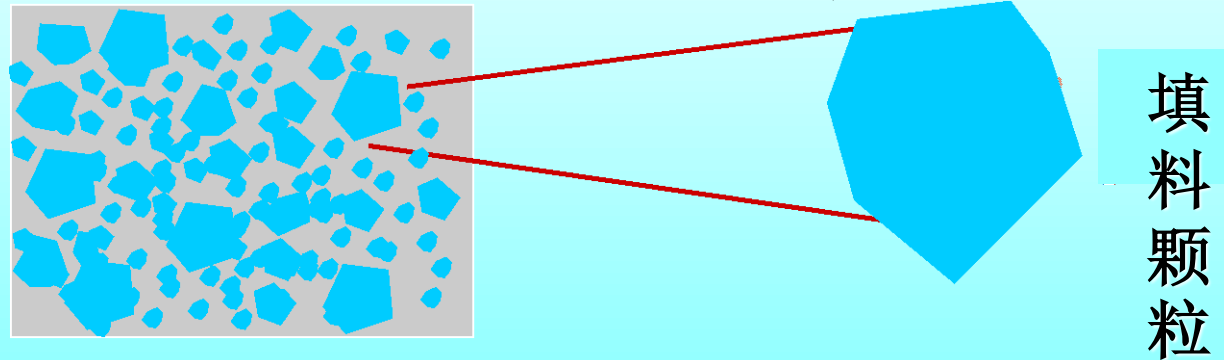
- 美观性能有所改善, 但抛光保持性不够好

牙色充填材料

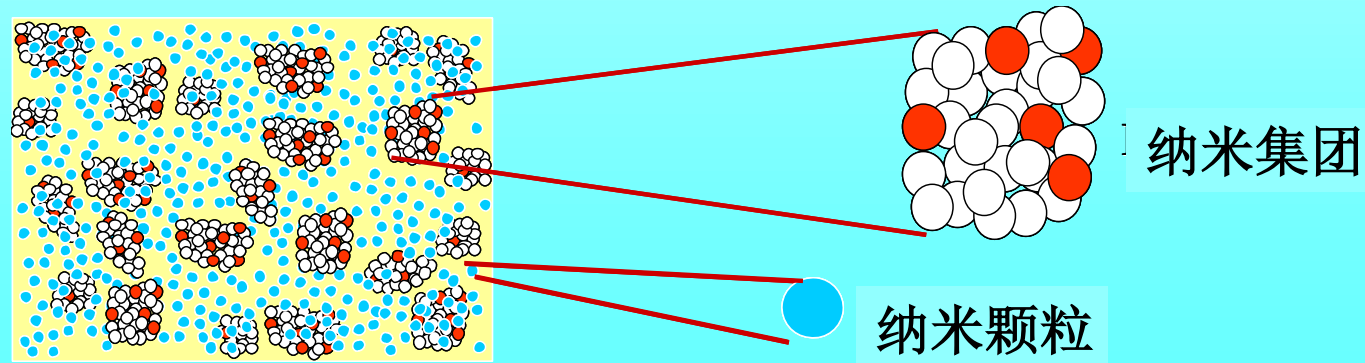
微填料

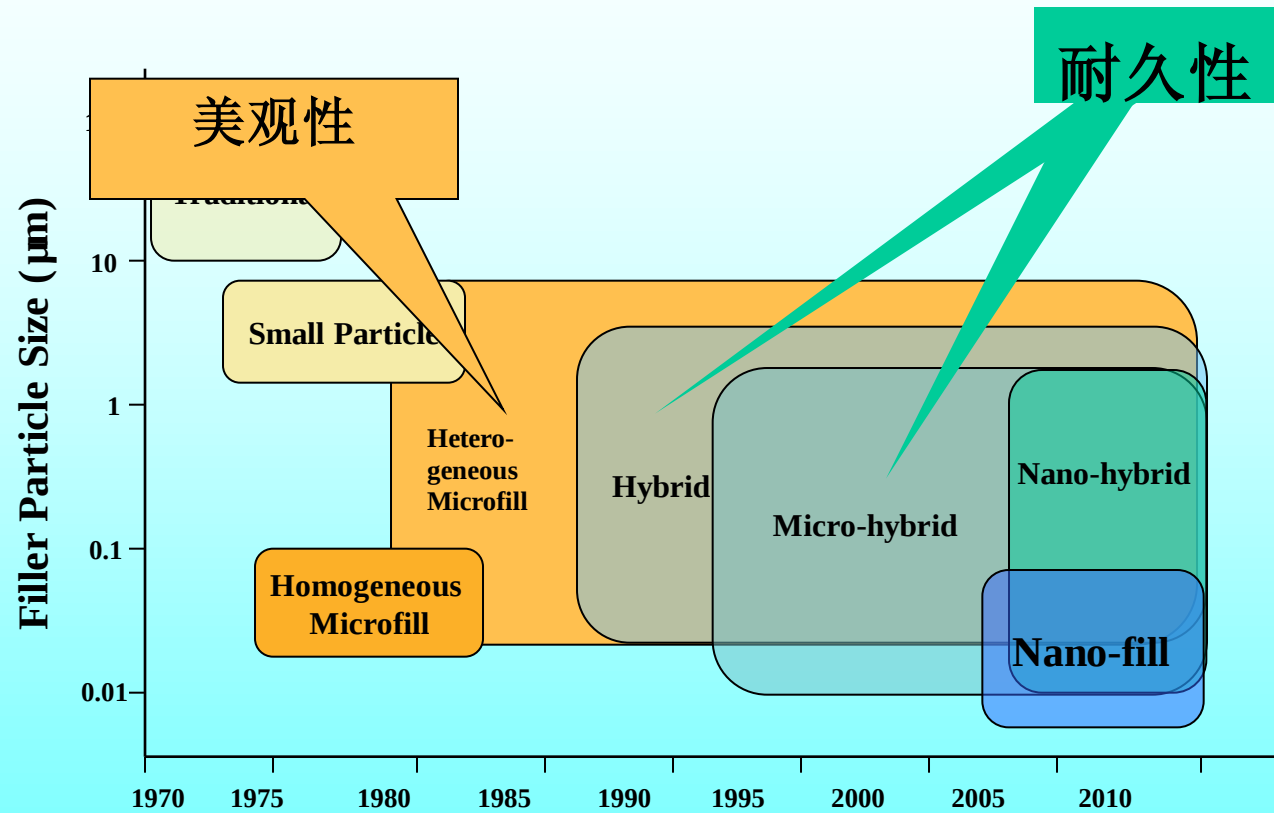


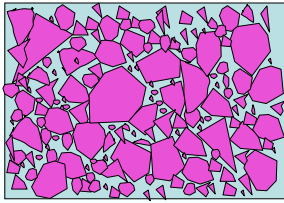
混合填料/
混合微填料



纳米复合树脂

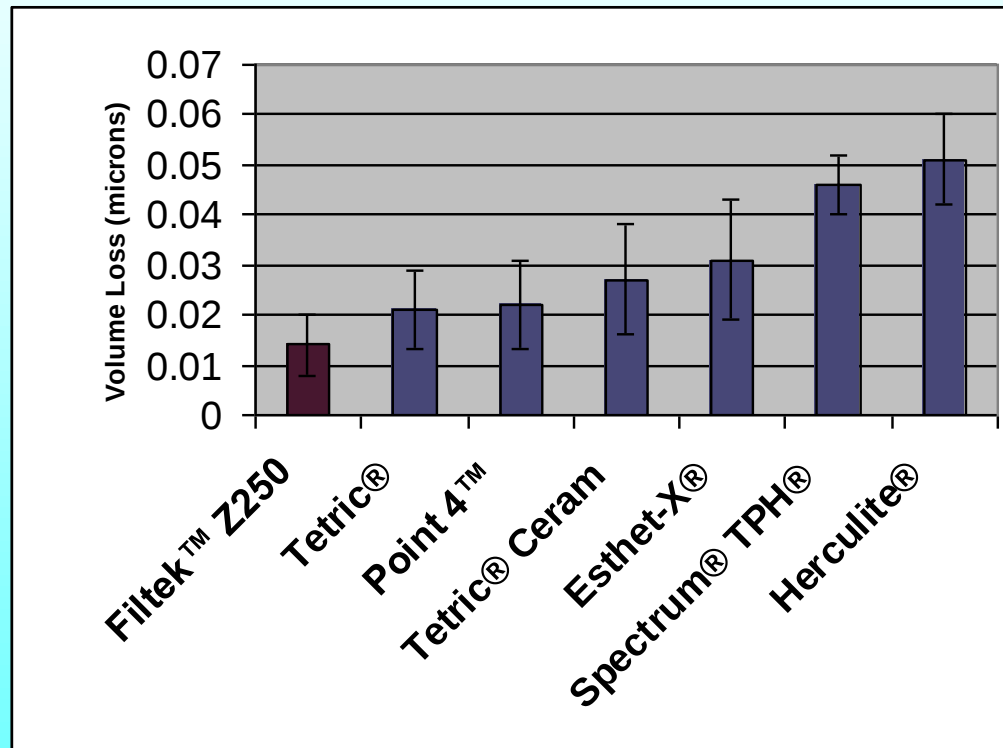






Micro-hybrid Composite 展示填料的含量

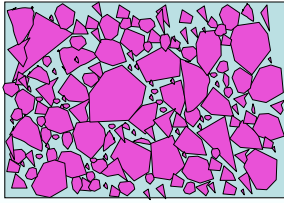
Localized Wear



Compact-filled Ultra-fine Composites

% Vol
Filler

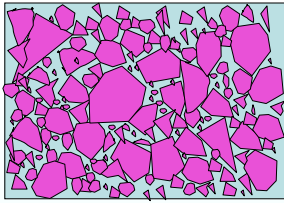
Filtek™ Z250	60
Tetric®	62
Point 4™	57
Tetric® Ceram	63
Esthet-X®	60
Spectrum® TPH®	57
Herculite XRV®	59



Micro-hybrid Composite 填料和单体共同决定产品临床性能

Differential Wear Variables

- **Filler-resin interface –Silane coupling stability**
- **Filler reactivity – Corrosion resistance**
- **Particle size distribution**

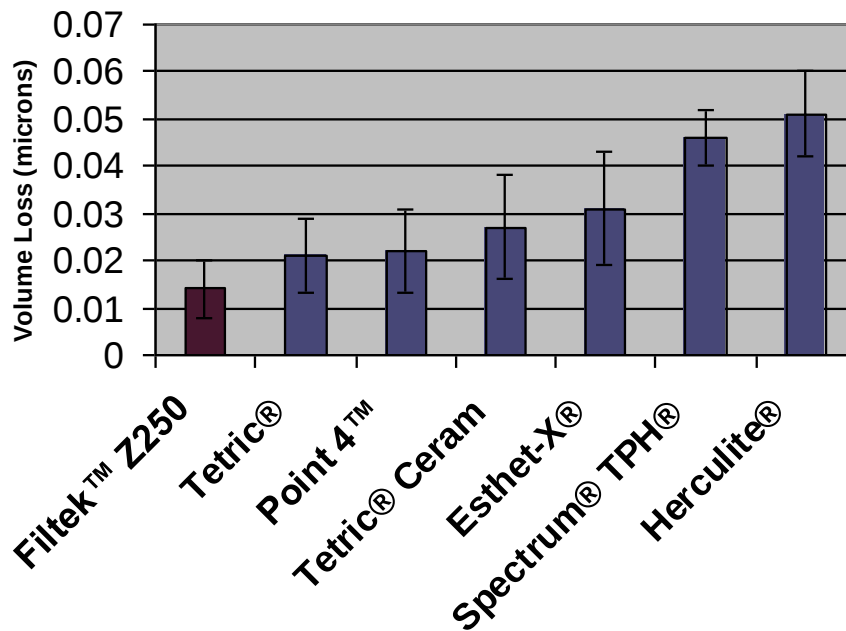


Micro-hybrid Composite

展示填料的类型

➤ Filler reactivity – Corrosion resistance

Localized Wear



Major Glass components

Filtek™ Z250	Zirconia-silica
Tetric®	Barium and barium aluminofluorosilicate glasses
Point 4™	Barium aluminoborosilicate
Tetric® Ceram	Barium and barium aluminofluorosilicate glasses
Esthet-X®	Barium aluminofluoroborosilicate
Spectrum® TPH®	Barium aluminoborosilicate
Herculite XRV®	Barium aluminoborosilicate

聚合物基质-树脂单体

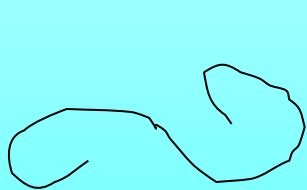
- A 聚合物是由很多低分子量的分子（单体）通过化学键和形成的长链

A+A A-A-A-A-A- 均聚合物

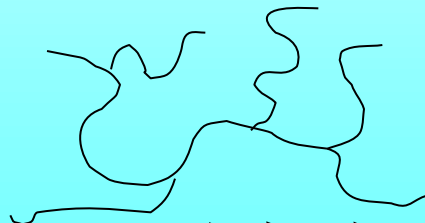
A+B A-B-A-B-A-B-A-B 共聚物

A+B+C AAAA-CCCC-BBBBBB 嵌段共聚物

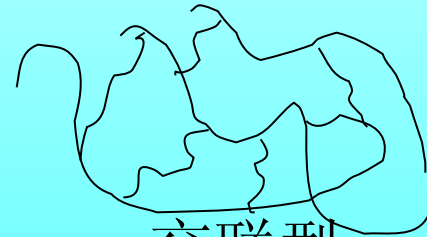
- 在聚合物中，分子（单体）的分子量范围可以从1000 到数百万
单体 → 低聚物 → 聚合体



线性



分支型

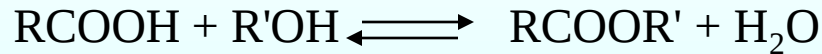


交联型

聚合的方法

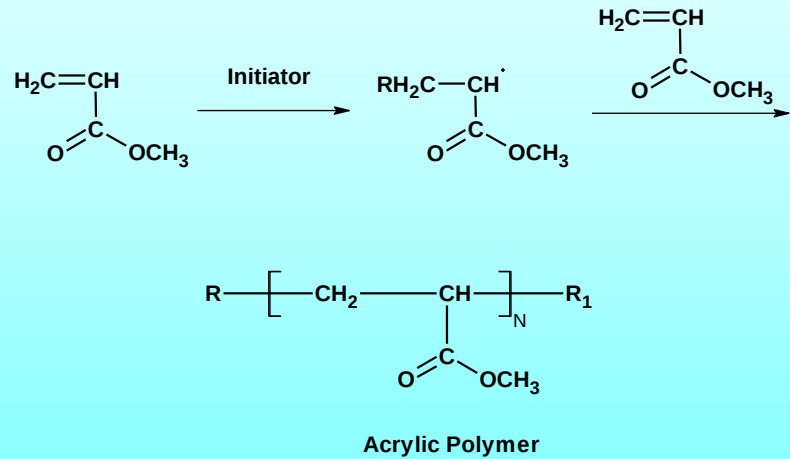
- 逐步 (缩聚) 聚合

- 醇酸树脂, 聚酯



- 链增长型 (加成) 聚合

- 自由基 (丙烯酸树脂, 乳胶)
- 阴离子型的
- 阳离子型
- 环状键打开型
- 相互协调



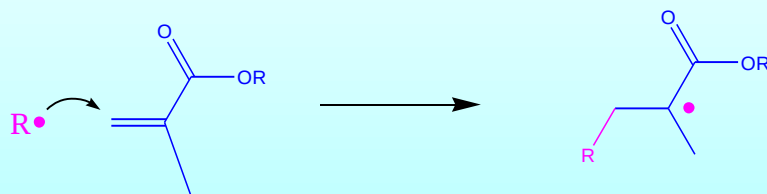
自由基的聚会

缩聚... 缩聚...

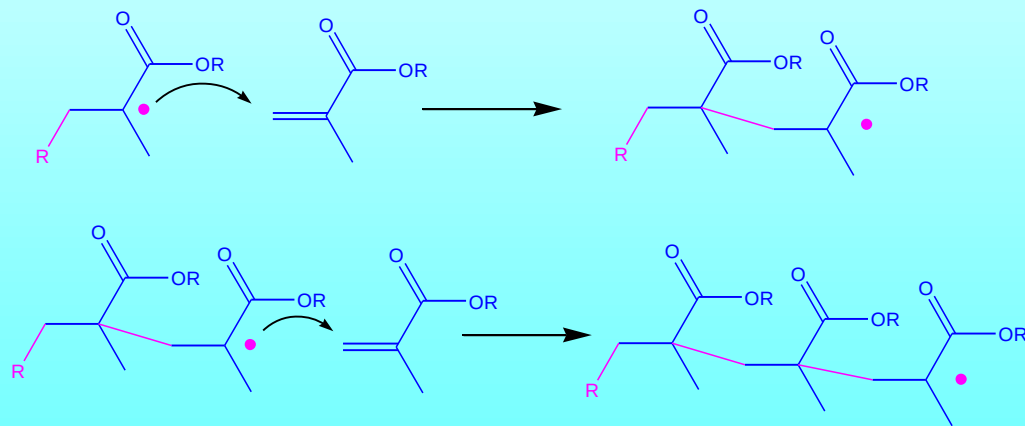
自由基产生



自由基激发双键



连锁反应

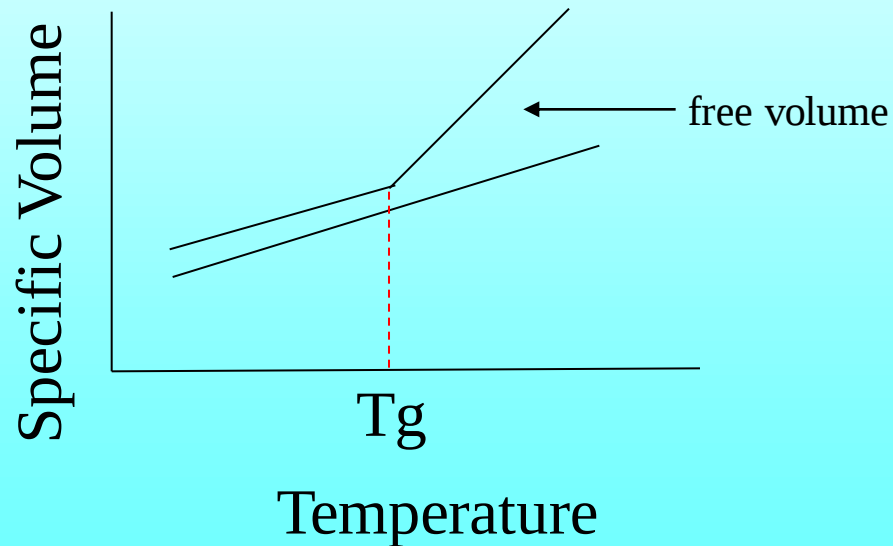


反应终结

自由基耦合, 链移动受限, 链转移传导.....

玻璃化温度 (T_g)

- T_g : 指在这个温度下聚合物的体积有一个显著的增长
- T_g 是一种和无定型材料相关的现象, 尤其是聚合物
- 多数研究表明: 低于 T_g , 材料的刚性很强, 而高于 T_g , 材料就会有柔韧性



分子运动对聚合收缩率的影响

Potential_E 1020.826 Kcal/mol

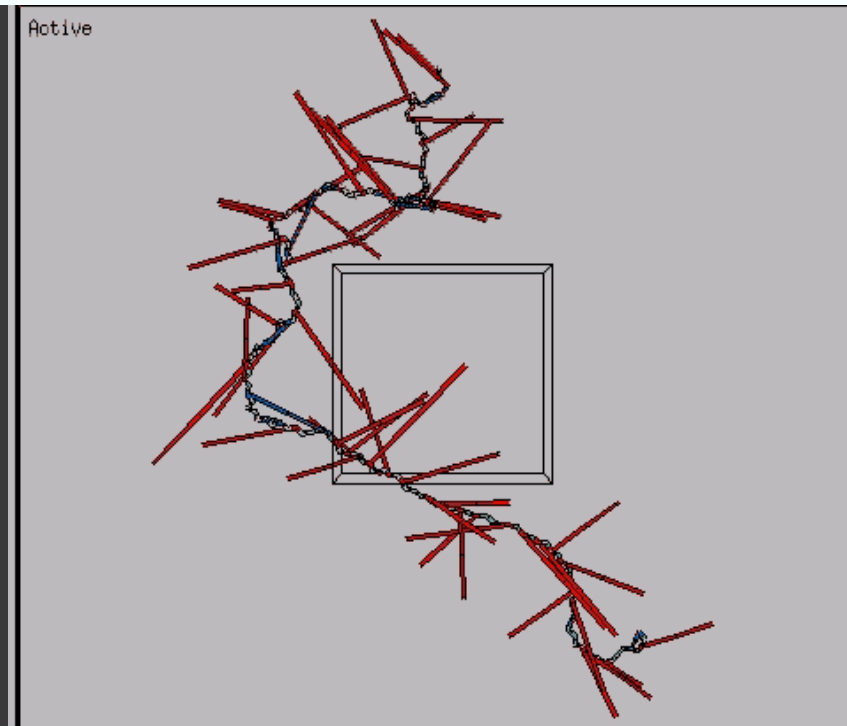
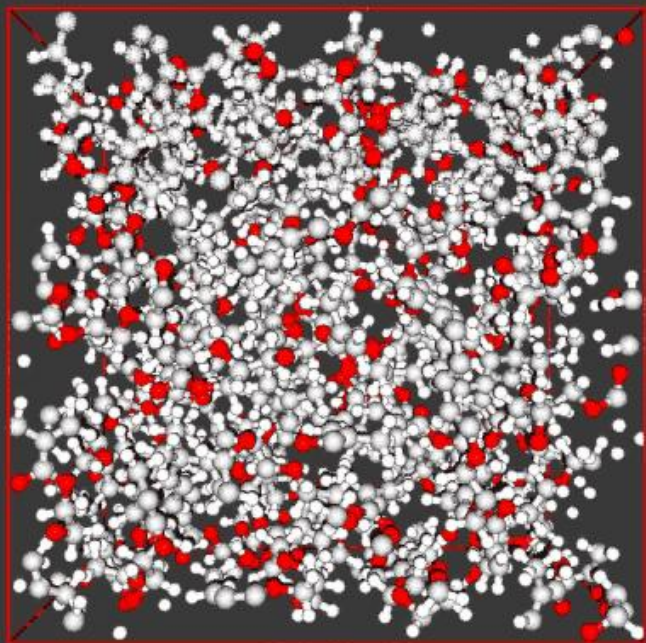


小的自由分子 (固化前单体)

链状分子 (聚合后高分子)

- 由于单体的自由运动，它所占具的空间比聚合体大
- 固化前单体与聚合后高分子运动空间的差别是聚合收缩的原因之一
- 单体的分子量越低, 聚合时的收缩就越高

单体的网状聚合方式



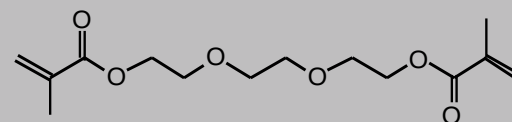
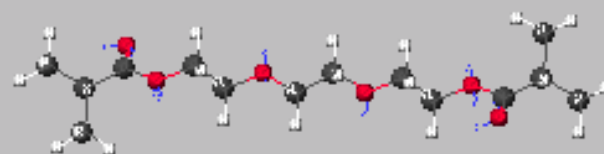
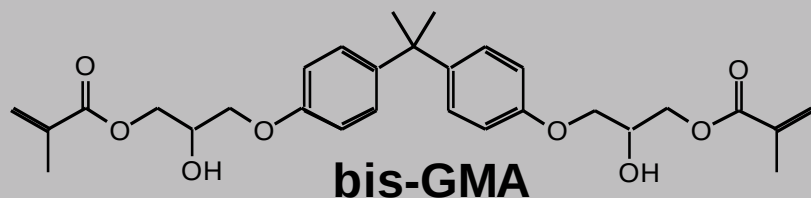
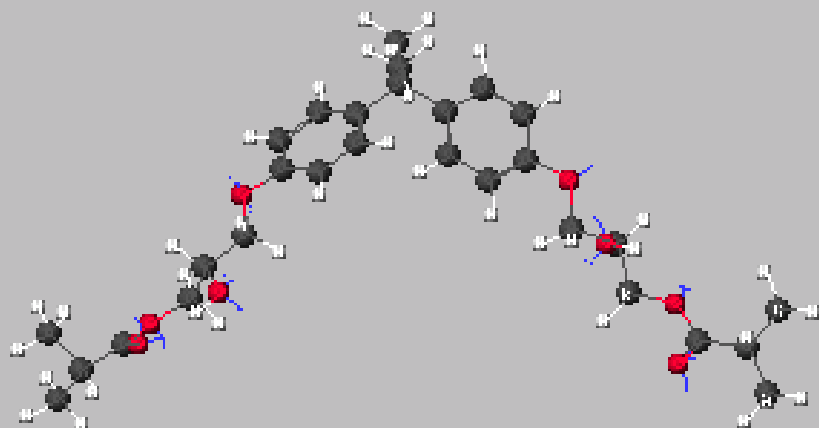
分子模拟编辑器
14 bis-GMA/38 TEGDMA molecules
65% Conversion

聚合链
30% TEGDMA 分子自身反应

Doherty, Holmes, Leung and Ross,
Comp. and Theoretical Poly. Sci
8, 169-178 (1998)

传统的树脂单体

Bis-GMA : TEGDMA = 1:1 (重量比)



TEGDMA

TEGDMA/bis-GMA 重量比 = 0.50

TEGDMA/bis-GMA 摩尔比 = 1.8

$MW_{\text{TEGDMA}}=286$ $MW_{\text{bisGMA}}=512$

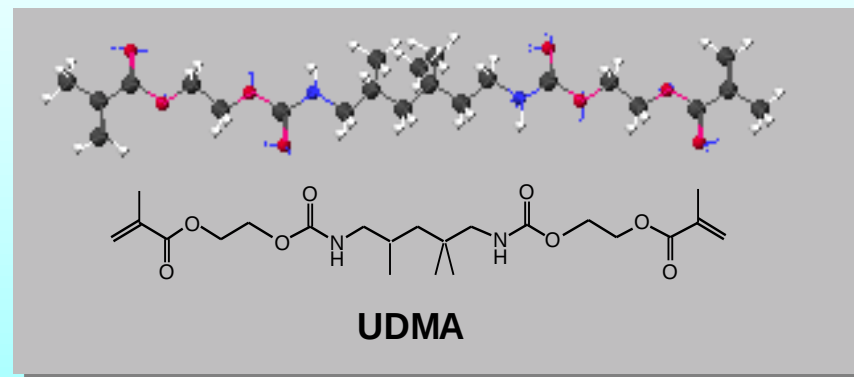
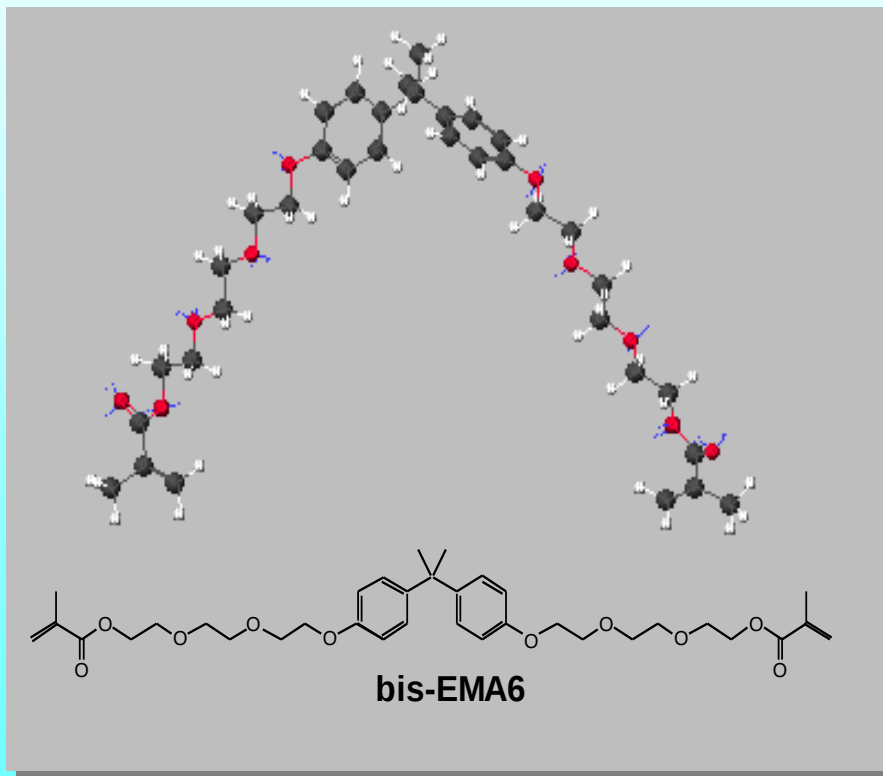
平均分子量 = 378

TEGDMA

- 优点
 - 硬度高
 - 粘性低
 - 一致性好
 - 高度聚合
- 缺点
 - 分子量低
 - 可挥发
 - 高模量
 - 亲水

新单体的研发

Bis-EMA(6) & Urethane Dimethacrylate



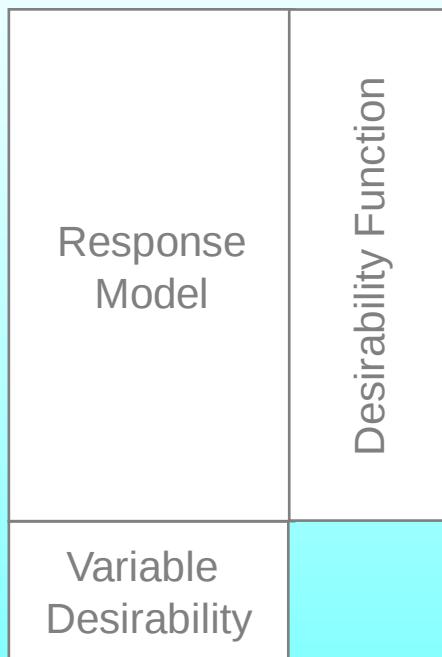
Bis-EMA(6) 分子量
629
UDMA 分子量
470

对各项性能的改善

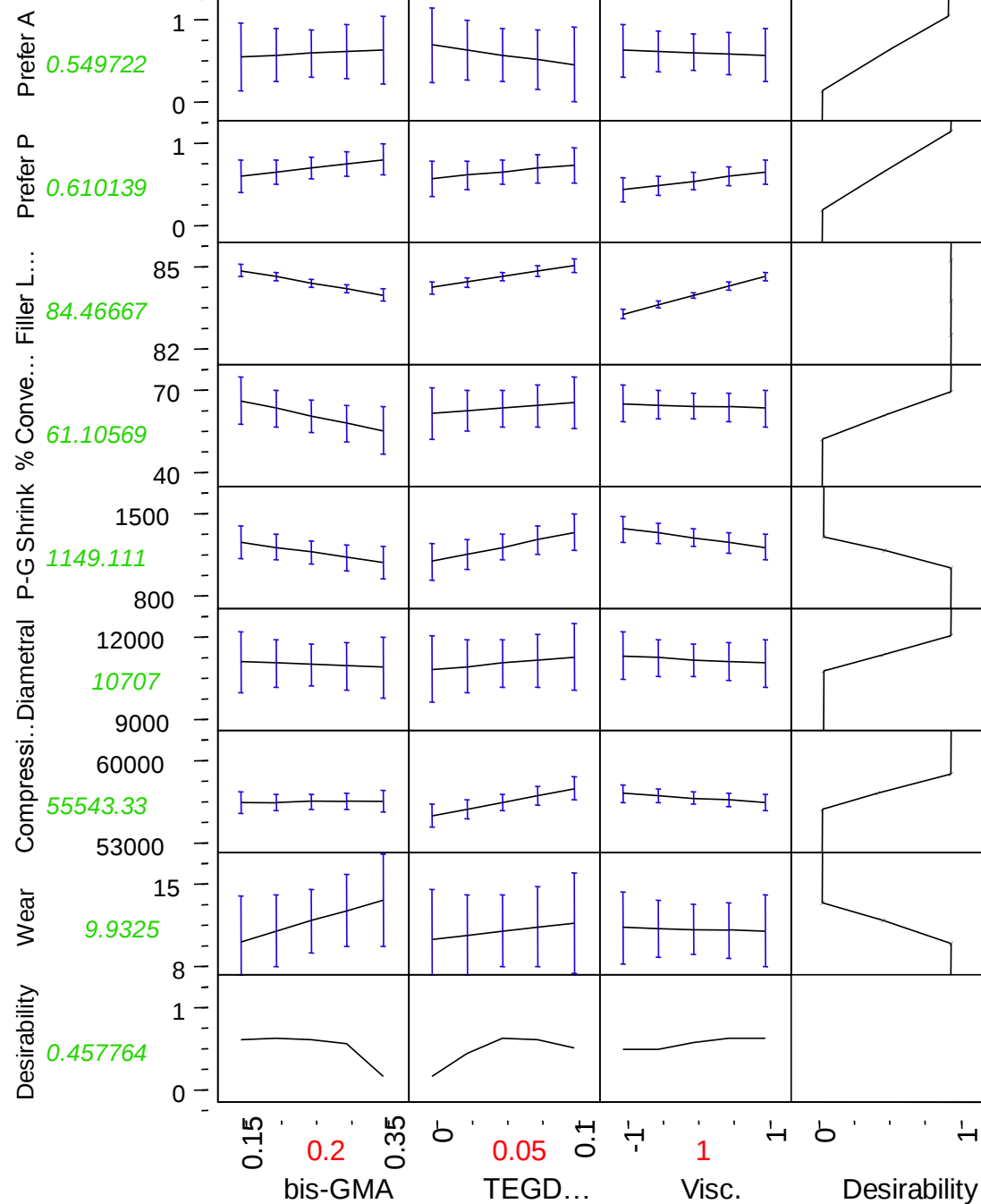
- 客户操作手感，前牙的特殊要求，后牙的特殊要求以及通用树脂的要
- 聚合收缩
- 抗折裂强度
- 光量热系统 (转化率动力学)
- 3-相磨耗
- 挠曲模量和挠曲力
- 抗压强度和抗劈裂强度

SCREENING DESIGN ANALYSIS

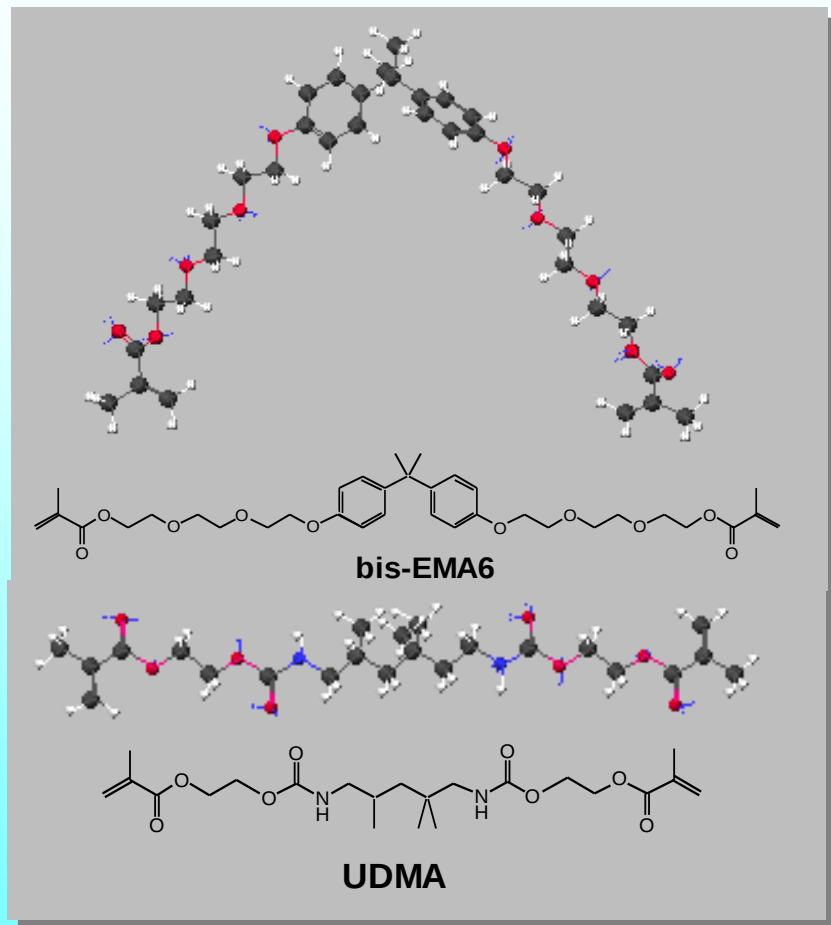
Predicted Response



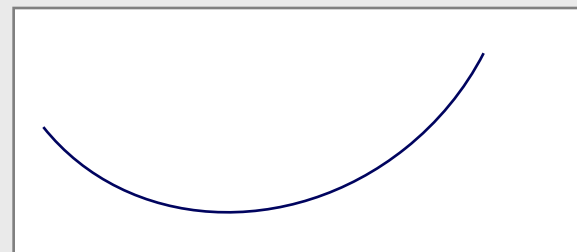
Experimental
Variables



新树脂基质的发展 (Z250 和Supreme 中使用)



Visc



MW

$$\text{bisEMA6}_{\text{EO/Aromatic}} = 2.0$$

$$\text{MW}_{\text{bisEMA5.}} = 629 \text{ g/mole}$$

$$\text{MW}_{\text{UDMA.}} = 470 \text{ g/mole}$$

$$\text{高分子量} = 527 \text{ g/mole}$$

注意： 树脂基质的高分子量可减少聚合收缩 (527 g/mole vs. 378 g/mole for Z100)

Z250 复合树脂中的树脂基质

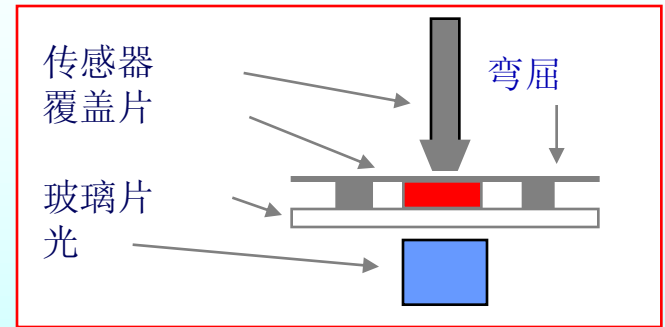
- 成分
 - Bis-GMA/UDMA/Bis-EMA(6)
 - 基本消除了 TEGDMA
- 性能
 - 减少了聚合收缩的可能
 - 更加疏水
 - 稍软的基质



树脂的聚合收缩

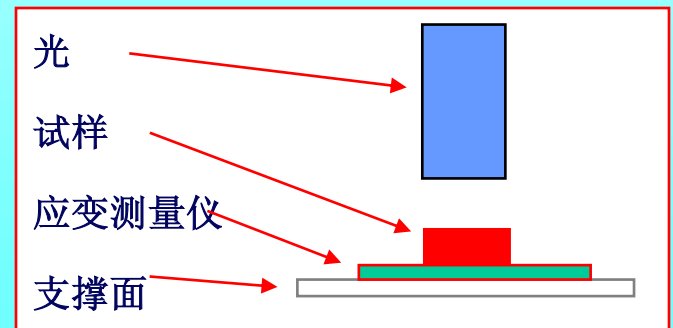
- 体积收缩度

- 会牵拉修复体的边缘
- 做成三明治片的试样在两片玻璃板之间
- 从底下硬性的一侧光照固化
- 由上面玻璃板的弯屈测出聚合收缩
- 数值越低，聚合收缩越小

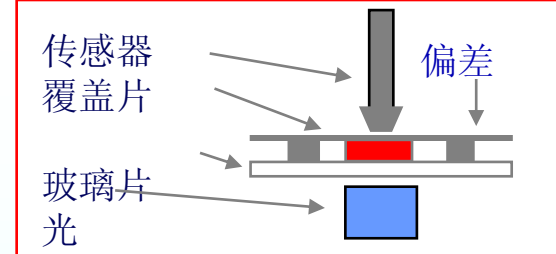


- 后胶体收缩

- 测量材料成胶体后发生的收缩
- 体积收缩和材料硬度的结果
- 使用应变测量仪进行测量



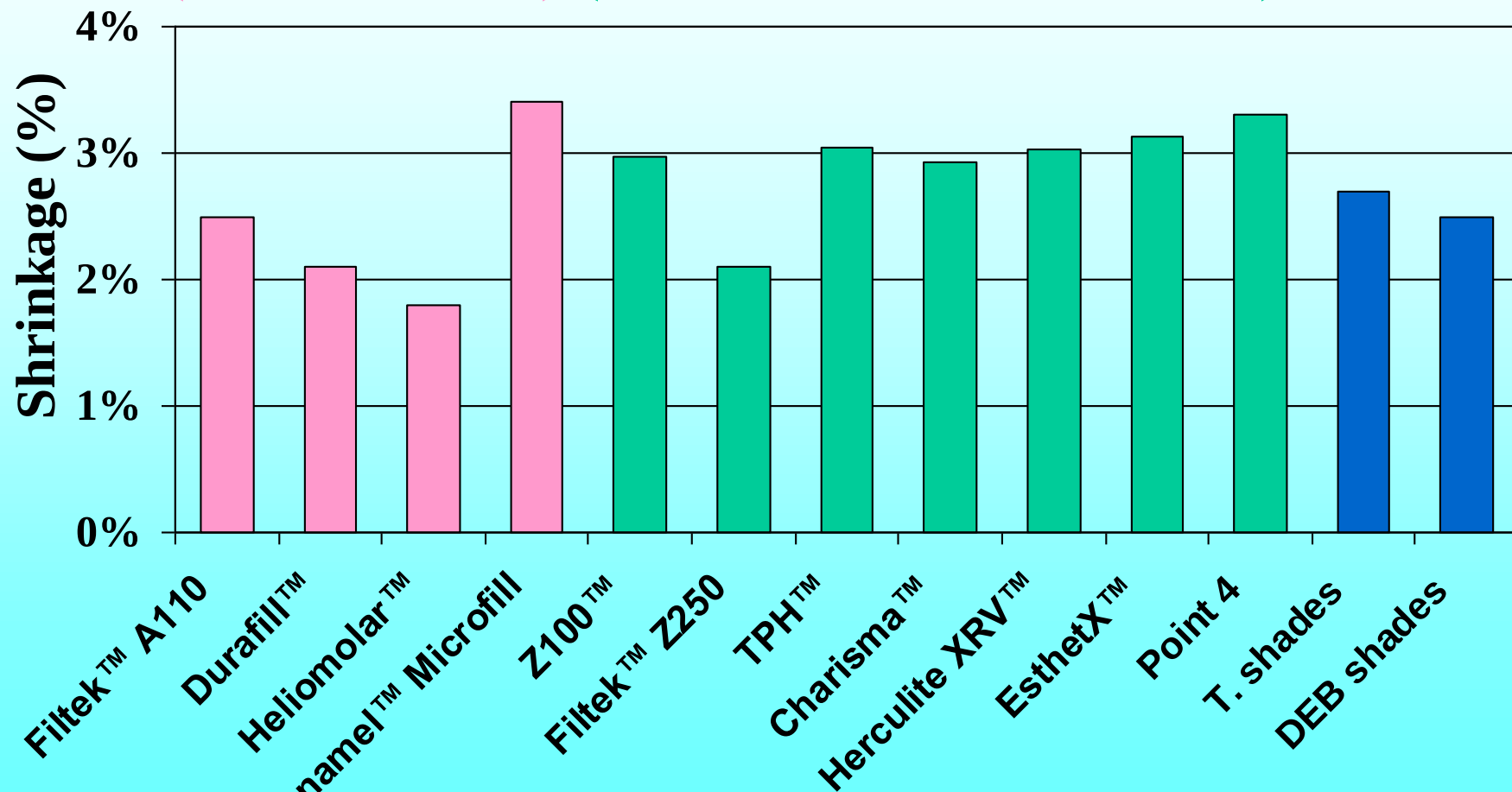
体积收缩



微填料

混合填料/混合微填料

纳米树脂



Gloss

Wear

Fl Str

Fl Mod

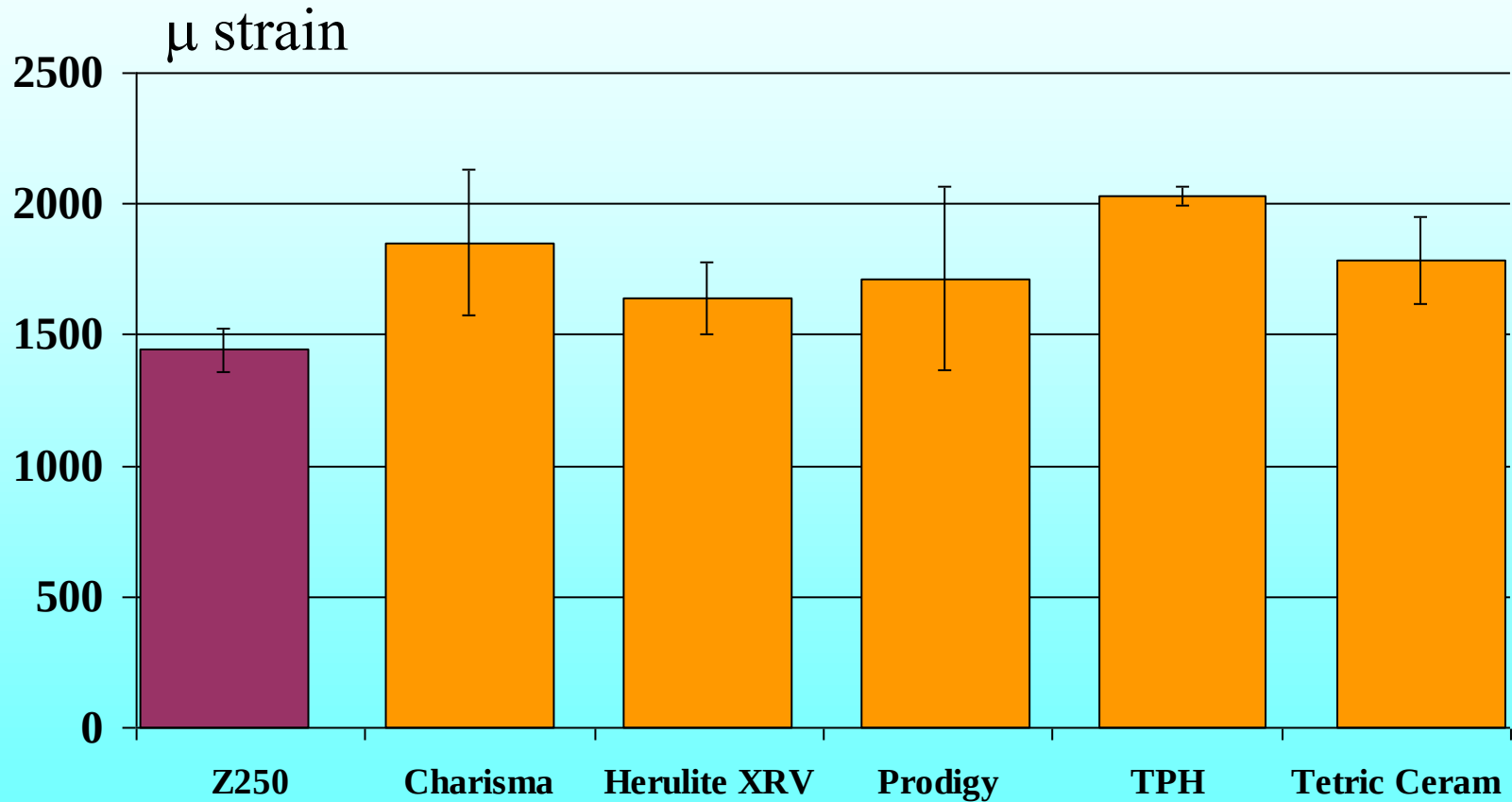
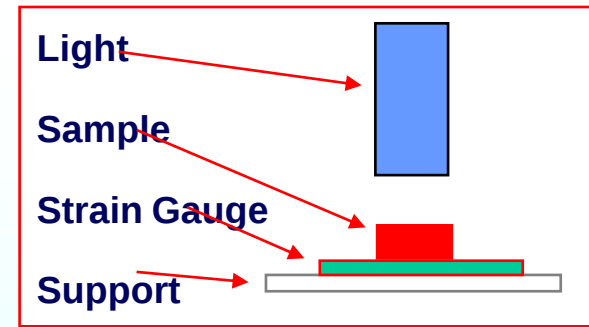
Dia

Comp

Shrk

Frc T

后胶体的收缩



Sakaguchi and Douglas,
1989

树脂聚合收缩

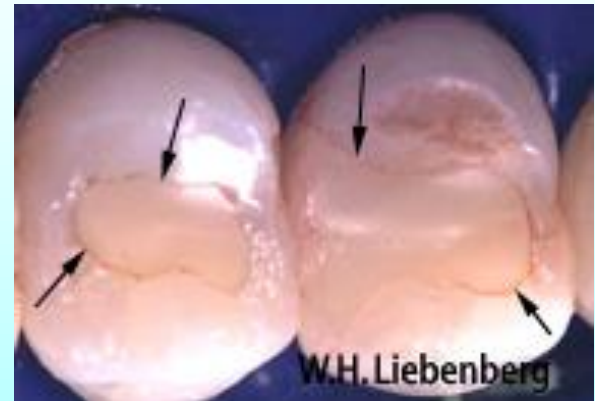
粘接剂粘接失败会导致:

- 边缘渗漏

临床表现:

- 对热, 冷和甜敏感
- 边缘染色
- 继发龋

Continued ->



边缘染色



继发龋

树脂聚合收缩

- 在粘接剂和牙本质之间形成间隙

临床症状:

- 咬合痛，由于挤压本质和粘接剂间隙中的液体造成的
- 树脂充填物的脱落
- 釉质表面的隐裂



失败的修复体

聚合收缩张力的测量

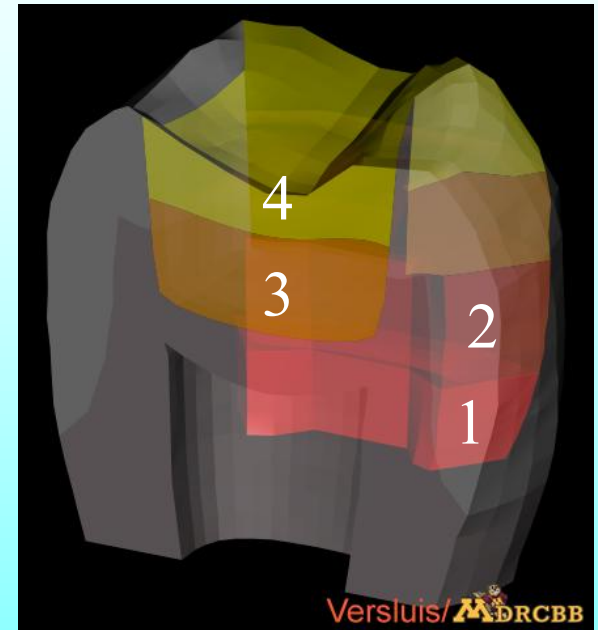
大的II类洞（MOD）修复体的切面观



窝洞



修复体



4层

聚合收缩张力

(大 II 类洞MOD充填体)

充填物: Spectrum TPH

弹性模量 $E = 9.779 \text{ GPa}$

Post-gel 收缩 $0.2738\% \text{ Lin}$

磨牙:
釉质
本质

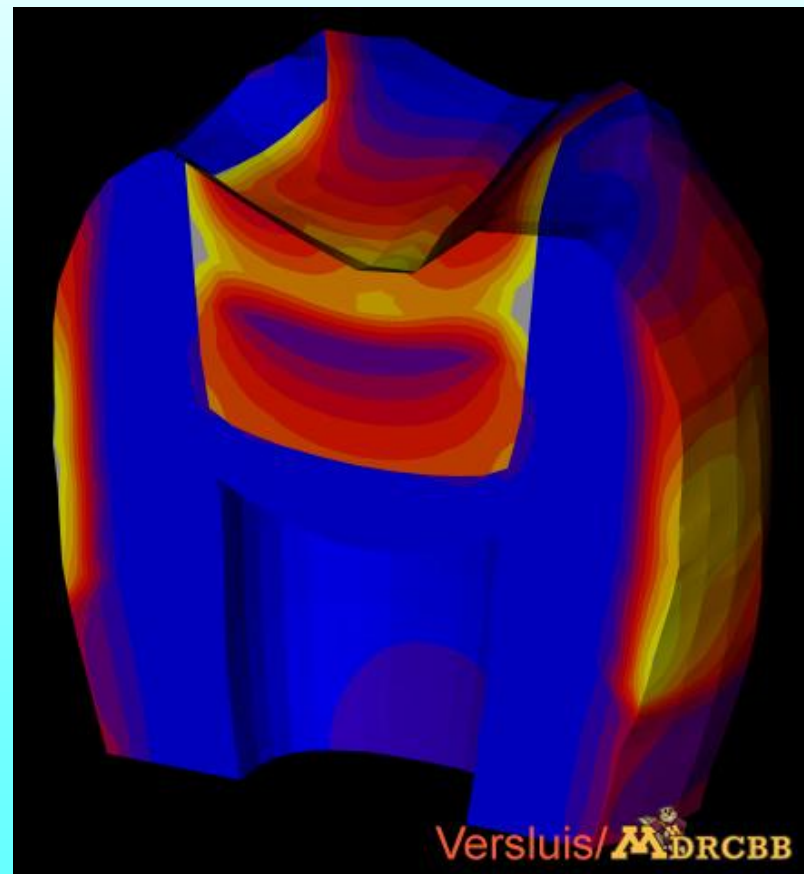
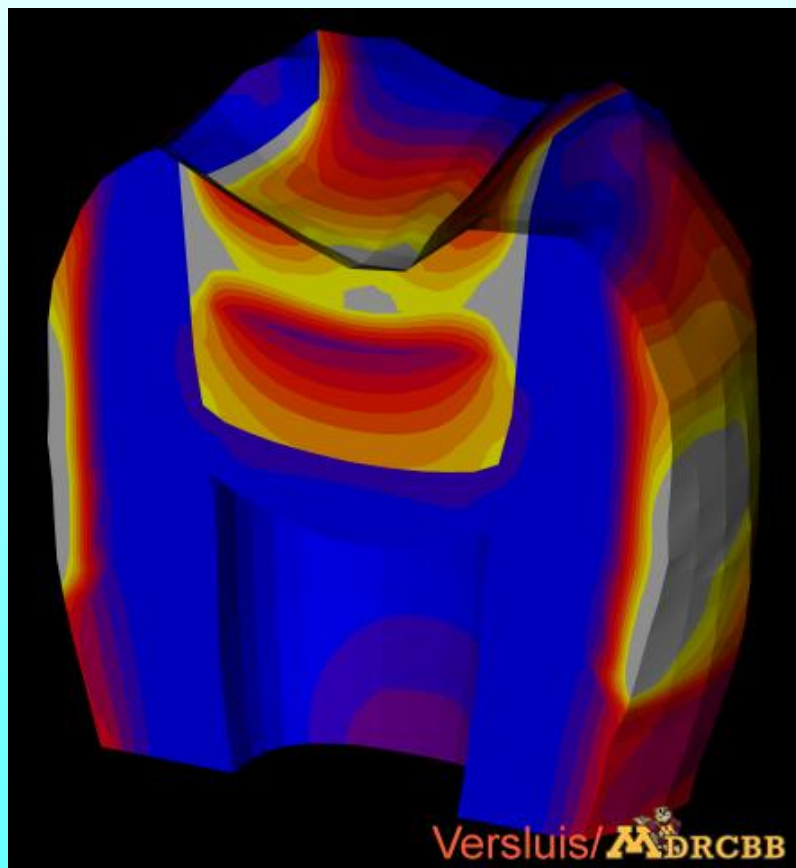
$E = 50 \text{ GPa}$

$E = 12 \text{ GPa}$

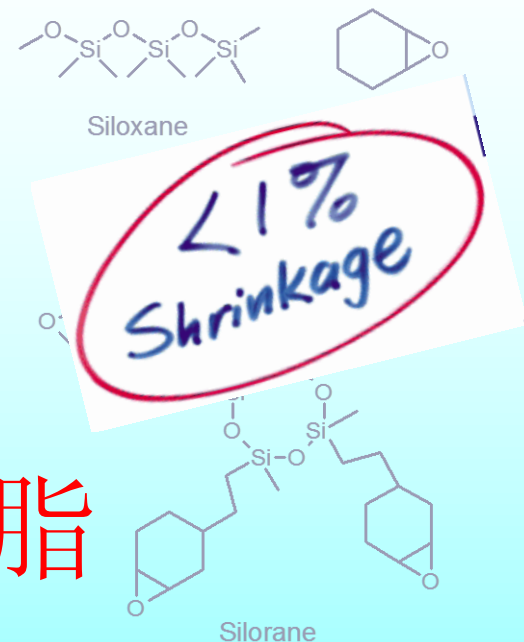
充填物: Z250

弹性模量 $E = 10.784 \text{ GPa}$

Post-gel 收缩 $0.1991\% \text{ Lin}$



Filtek™ P90

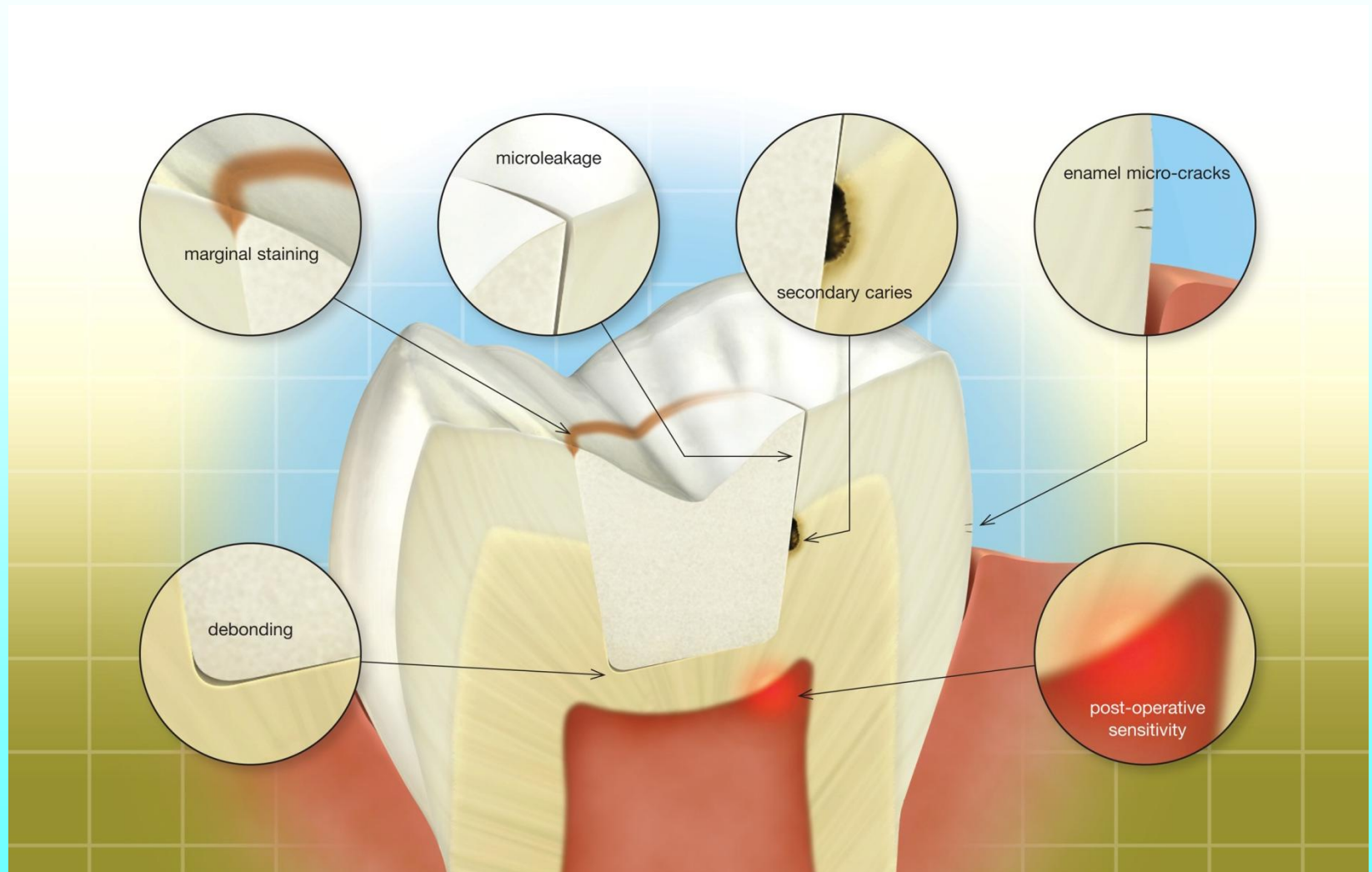


低聚合收缩后牙充填树脂

第一款聚合收缩小于1%* 的光固化
树脂充填材料

* volumetric shrinkage tested by bonded disc method

高黏性玻璃离子水门汀的不足

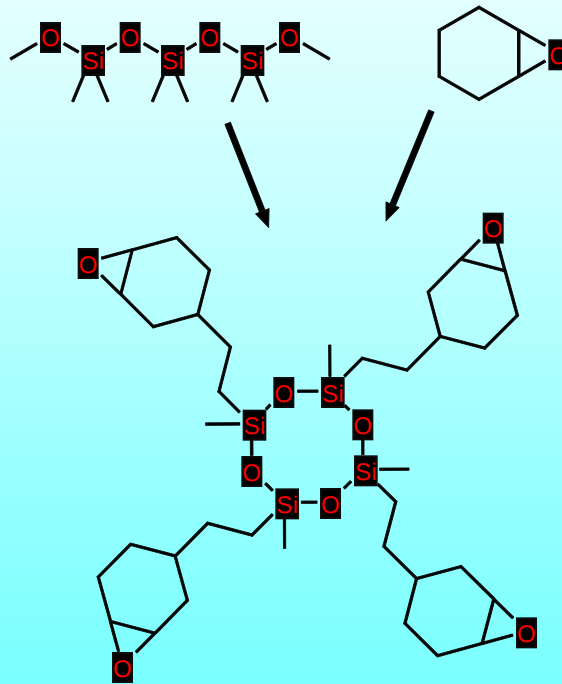


什么是 Siloranes?

Silorane (硅氧烷类的化合物)
Siloxane 硅氧烷 ∞ Oxirane 氧化环己烯

Siloxanes 硅氧烷

- 非常好的生物相容性
- 非常疏水



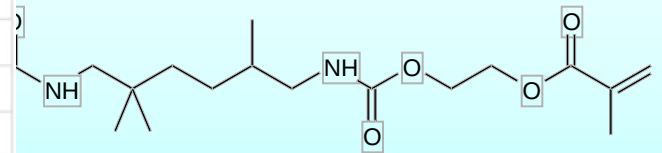
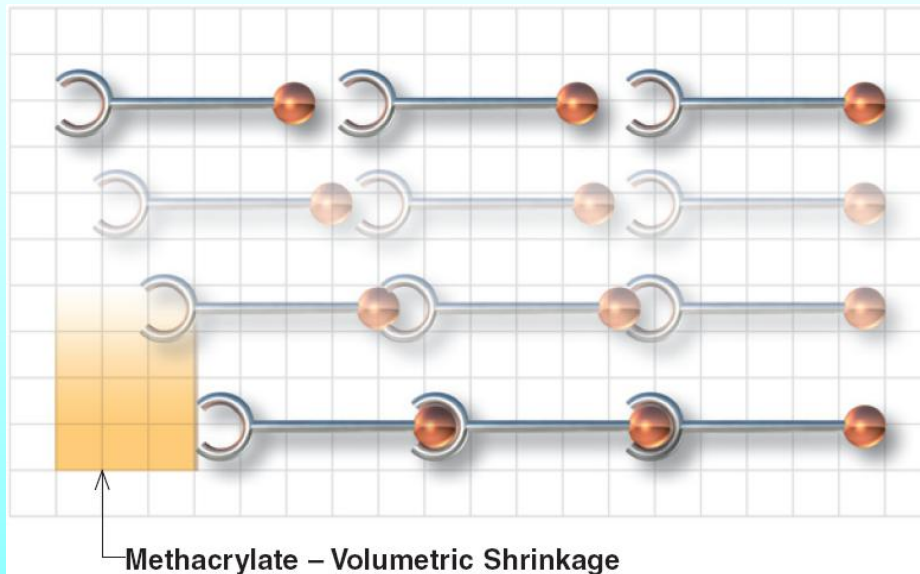
Oxiranes 氧化环己烯

- 很强的机械性能
- 低聚合收缩

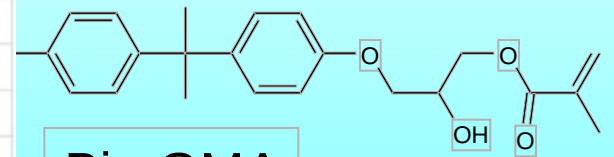
3M ESPE 是怎样研发这个产品的?

甲基丙烯酸酯类

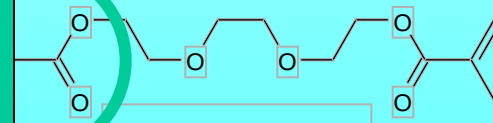
“线性单体” 固化时需要聚拢



Urethandimethacrylate



Bis-GMA



TEGDMA

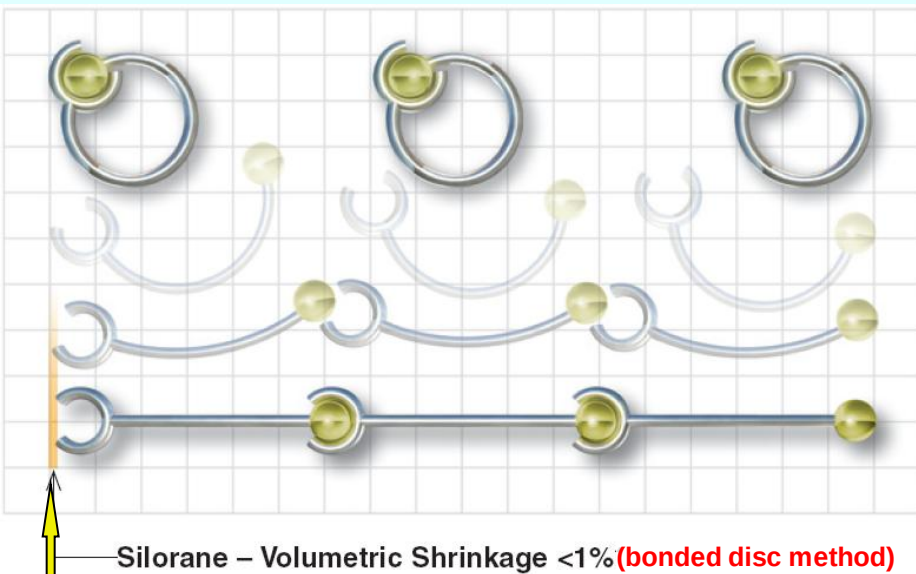
高聚合收缩

3M ESPE 是怎样研发这个产品的?

Silorane

Siloxane  Oxirane

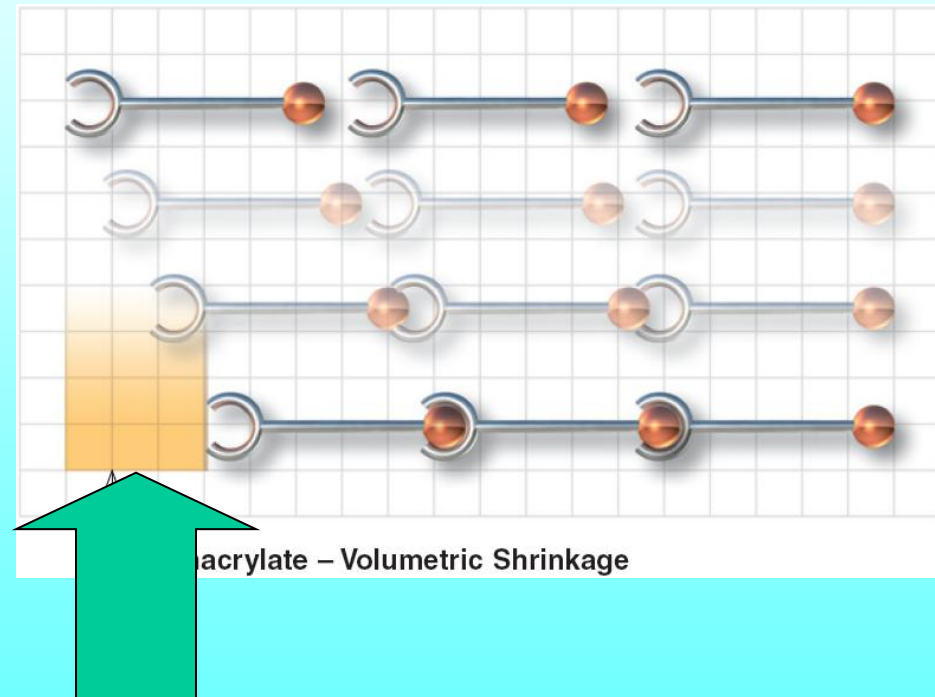
„环状打开“，单体聚合时只需打开环状结构, 无需滑动聚拢



低聚合收缩

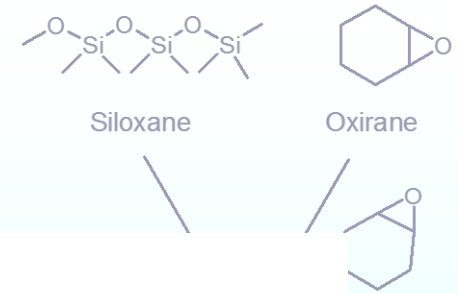
Methacrylates

„线性单体“ 聚合是时需要滑动聚拢

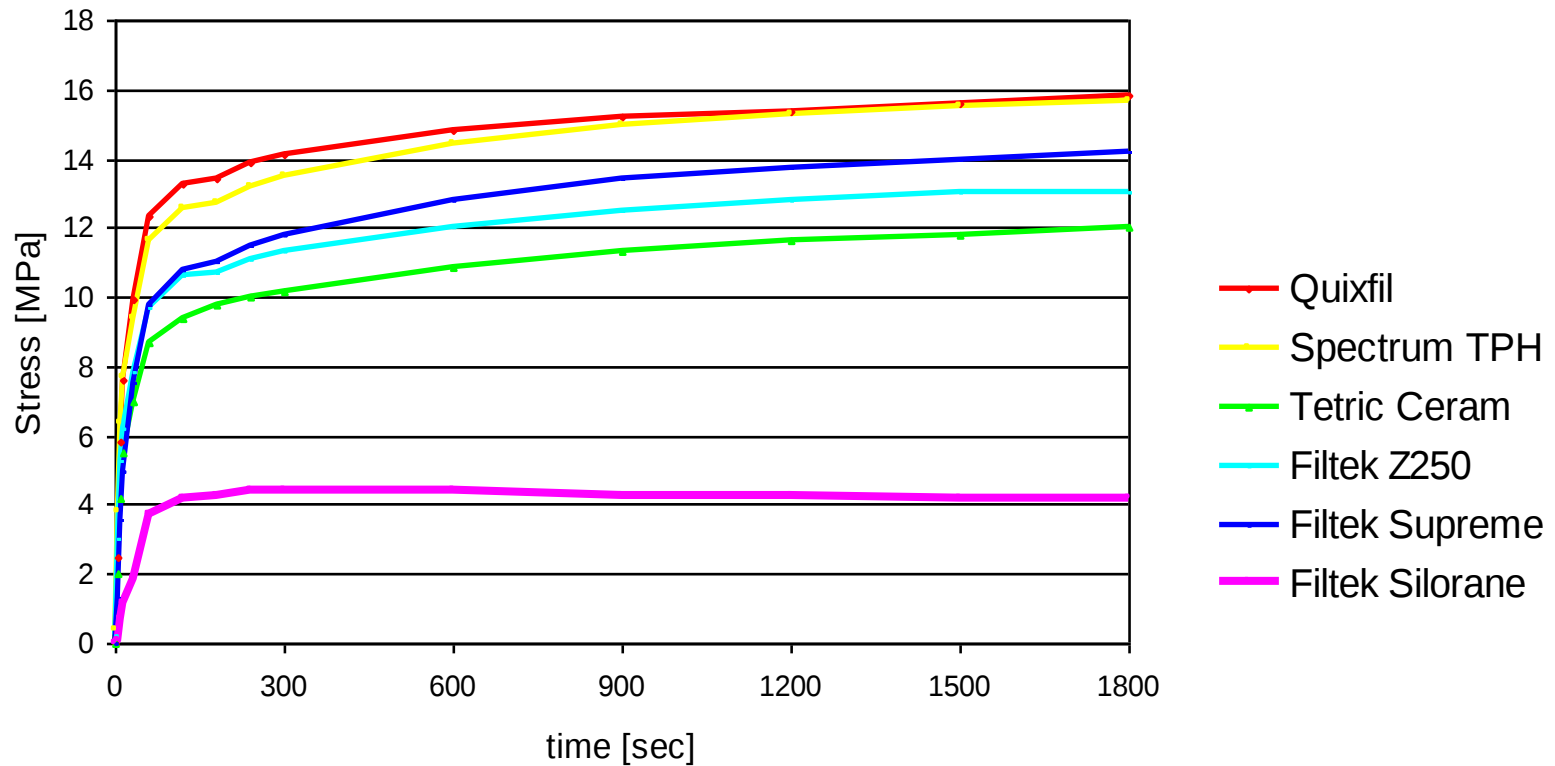


高聚合收缩

最小的微张力 independant of the method used

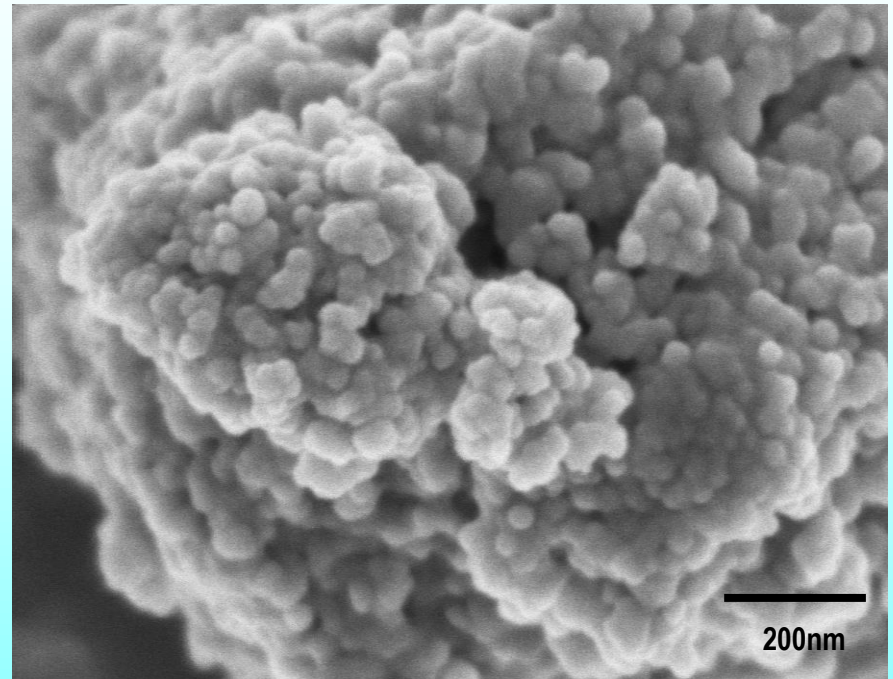
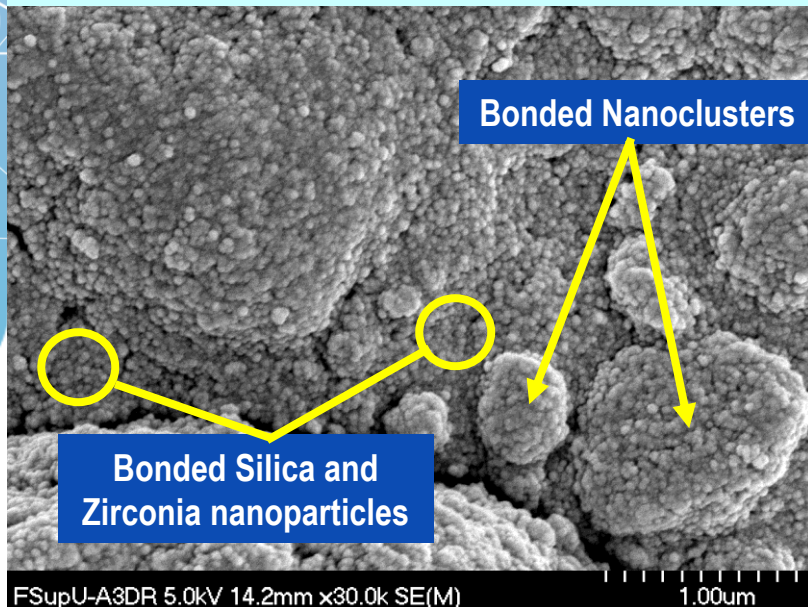


Tensilometer



Built from unique clusters of nanometer-sized particles

3M ESPE's nanofiller technology gives your restorations the best of strength and esthetics.

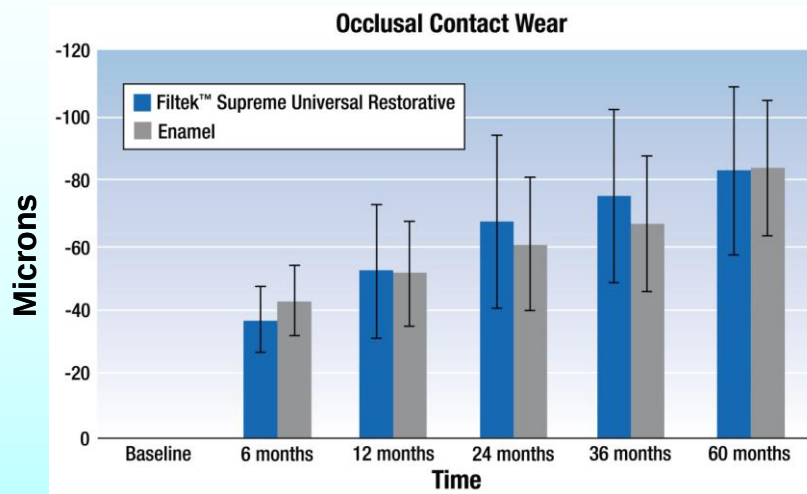


Zirconia/Silica Nanocluster
100,000X magnification

SEM via 3M Laboratories

SEM: Dr. J Perdigao, University of Minnesota

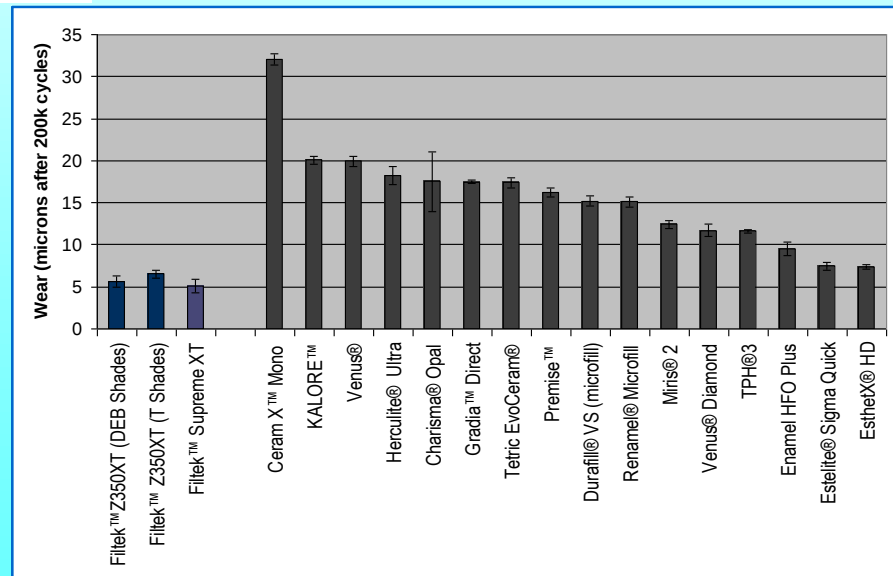
... without sacrificing performance.



Source: Katholic University Leuven

Original Filtek™ Supreme XT Universal Restorative has shown enamel-like wear, in vivo, through five years.

Filtek Z350 XT restorative wears equivalent to original Filtek Supreme XT restorative in in vitro wear.



Polish retention vs. micro-hybrid composites

Filtek™ Z350 XT



DEB Shades



Translucent Shades



Premise™



EsthetX® HD



Miris®2



Tetric EvoCeram®



Venus® Diamond



Enamel HFO



Herculite® Ultra



IPS Empress® Direct



Grandio®

Toothbrush abrasion: 3M ESPE Internal Testing Method, per JADA, 2003 Vol 134, p1389

Optimized shade offering

**Eliminated
seldom-used
Dentin shades
A6D, C6D and
XWD**

Dentin	Body	Enamel	Translucent
A1D	A1B	A1E	Clear
A2D	A2B	A2E	Blue
A3D	A3B	A3E	Gray
	A3.5B		Amber
A4D	A4B		
	A6B		
	B1B	B1E	
	B2B	B2E	
B3D	B3B		
	B5B		
	C1B		
	C2B		
	C3B		
C4D			
	D2B	D2E	
	D3B		
WD	WB	WE	
	XWB	XWE	

New

New

New

New

New

New

新产品的开发

- 需要不同的阶段及阶段回顾
- Stage & Gate 的理论体系
- 需要适当的风险评估
 - 技术风险
 - 市场风险