



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016561.1

[43] 公开日 2005 年 10 月 12 日

[11] 公开号 CN 1679465A

[22] 申请日 2005.2.1

[21] 申请号 200510016561.1

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 徐经纬 秦创业 张玉杰

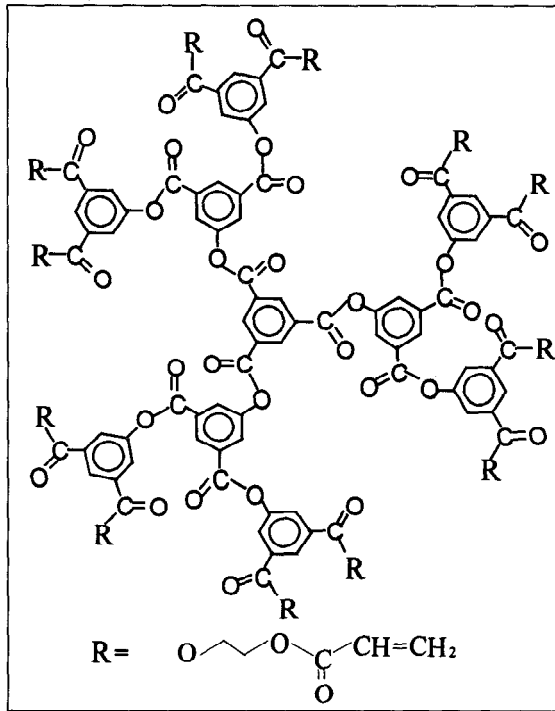
权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 一种新型的口腔用光固化复合树脂材料的制备方法

[57] 摘要

一种口腔用光固化复合树脂，按重量百分数计，树脂部分主要为：2.5 - 20% 的超枝化聚酯 - HPIP - A、20 - 50% 双酚 A 双甲基丙烯酸缩水甘油酯 (BisGMA)、35 - 60% 的双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯 (TEGDMA)、0.25 - 2.5% 的引发剂樟脑醌 (CQ)、0.25 - 2.5% 的共引发剂 N, N - 二甲基丙烯酸乙酯 (DMAEMA)。填料为 Schott 公司 (德国) 的一玻璃粉 8235，占复合树脂总重量的 65 - 80%。制备方法为：将 HPIP - A、BisGMA、TEGDMA，在 45 - 55℃ 水浴中搅拌混合均匀，然后再 CQ 和 DMAEMA，搅拌均匀，放入棕色瓶中，在 4 - 10℃ 下放置在黑暗处 24h 以上，使 CQ 充分溶解。取重量百分数 20 - 35% 的树脂，加入重量百分数 65 - 80% 的 Schott 玻璃粉 8235，混合均匀后放入真空干燥箱中 12 - 24 小时除去气泡。得口腔用复合树脂。

- 1、一种新型的口腔用光固化复合树脂材料的制备方法，(1)
2.5-20%的超枝化聚酯—HPIP-A，占树脂成份重量的 2.5-20%，
其结构为：



- (2) 双酚 A 双甲基丙烯酸缩水甘油酯 (BisGMA)，占树脂成份重量的 20-50%；
(3) 双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯 (TEGDMA)，占树脂成份重量的 35-60%；
(4) 光引发剂樟脑醌 (CQ)，占树脂成份重量的 0.25-2.5% ；
(5) 共引发剂 N,N-二甲基丙烯酸乙酯 (DMAEMA)，占树脂成份重量的 0.25-2.5%；

(6) 无机填料采用 Schott 公司的玻璃粉 8235, 占复合树脂总重量的 65—80%;

制备方法:

取 HPIP-A、BisGMA、TEGDMA, 在 45-55℃ 水浴中搅拌, 混合均匀, 加入引发剂和共引发剂, 搅拌均匀, 放入棕色瓶中, 将所得到的树脂组分在 4-10℃ 下放置在黑暗处 24h 以上, 使 CQ 充分溶解;

取重量百分数 20—35% 的树脂, 加入重量百分数 65—80% 的 Schott 玻璃粉 8235, 混合均匀后放入真空干燥箱中 12—24h 除去气泡, 得口腔用光固化复合树脂材料。

一种新型的口腔用光固化复合树脂材料的制备方法

技术领域

本发明涉及一种新型的口腔用光固化复合树脂材料的制备方法。

背景技术

口腔复合树脂是上世纪六十年代中期作为后牙修复材料而出现的。近些年来，复合树脂发展很快，其应用也越来越广泛。

复合树脂主要由有机树脂基质和无机填料结合在一起组成的，一般主要包含四个部分：（1）有机基质，有机基质相由可聚合单体体系、能引发自由基聚合反应的光引发体系还有延长复合树脂保存期的稳定剂等组成；（2）无机填料，一般为玻璃粉、石英粉或者气相二氧化硅等；（3）偶联剂，通常为有机硅化合物，能把有机基质和无机填料用化学键连接在一起；（4）光引发体系，引发自由基聚合反应。

尽管以上每个组分对复合树脂最后的性能都有影响，但影响复合树脂机械性能和微缩的主要为有机基质。因此近些年来科学家针对复合树脂有机基质的单体和齐聚物进行了大量的研究。

双酚 A 双甲基丙烯酸缩水甘油酯（BisGMA）是出现最早的复合树脂单体，也是应用最为广泛的单体。许多市场上出现的复合树脂都是以 BisGMA 为主要单体的，并且在临床上也表现出优越的性能。而 BisGMA 也有很多不足，主要表现在：（1）容易吸水，吸水导致复

合树脂机械性能降低,并降低复合树脂的寿命;(2)双键转化率不高,机械强度与转化率有一定的关联,一般来说转化率越高机械强度越大,并且转化率的提高可以降低未聚合单体的泄漏;(3)聚合收缩较高,聚合收缩可以导致复合树脂和牙体之间形成边缘裂缝,并最终导致形成边缘微漏;(4)粘度太高,导致加入填料的量受影响,相应的影响了复合树脂的机械性能。

在过去的几十年中,针对复合树脂的的单体和齐聚物的研究主要有以下几个方面:(1) BisGMA 类物质;(2) 具有较高分子量和刚性结构的双甲基丙烯酸酯类物质;(3) 氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯(UDMA);(4) 螺-原酸酯类单体等。这些物质可以在某些方面提高复合树脂的性能,但很少有提高复合树脂整体性能的单体。

在这几类物质中多甲基丙烯酸酯类物质被认为是降低树脂体系微缩和提高机械强度的最佳物质之一。但是随着树脂组分分子量的增加,粘度也增大很多,影响填料的加入量,相应的影响了复合树脂的整体性能。

美国 Dentsply 公司、3M 公司和列支敦士登 Ivoclar Viadent 公司的复合树脂,主要成份大都含有 BisGMA,例如:Ivoclar Viadent 的 Tetric Flow 的复合树脂主要成份为 BisGMA、UDMA、TEGDMA、无机填料;3M 的 Filtek P60 的复合树脂主要成份为 BisGMA、BisEMA、UDMA、无机填料。这些复合树脂的主要缺点是转化率低、聚合收缩大。

发明内容

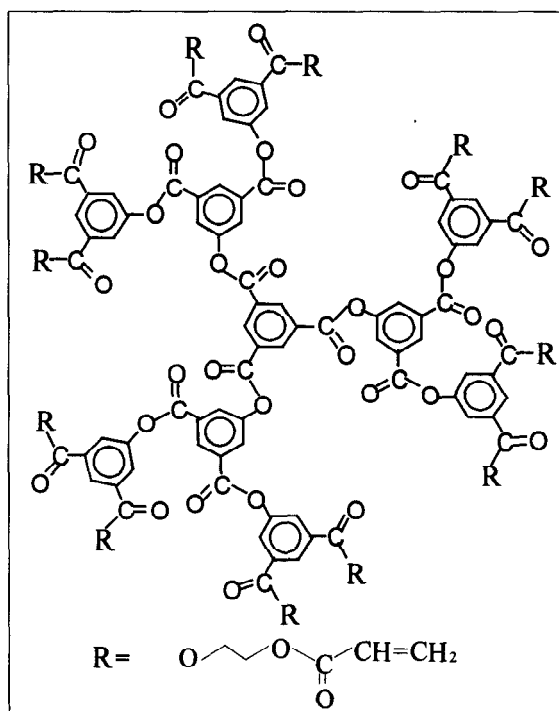
本发明的目的在于提供一种新型的口腔用光固化复合树脂材料

的制备方法。

近来随着高分子化学的发展，出现了一类新型高分子—超枝化聚合物，超枝化聚合物具有比同分子量的线性聚合物低的粘度，这正是口腔复合树脂材料所需要的。另外有研究表明芳香类和脂肪类超枝化聚酯可以降低微缩。

本发明使用一种新型的超枝化聚酯作为口腔复合树脂的一种单体，结果表明其不仅可以提高转化率、降低微缩还具有可观的机械强度。

本发明所采用的原料为：（1） 2.5-20%的超枝化聚酯—HPIP-A，占树脂成份重量的 2.5-20%，其结构为：



（2）双酚 A 双甲基丙烯酸缩水甘油酯（BisGMA），占树脂成份重量的 20-50%；

(3) 双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯 (TEGDMA), 占树脂成份重量的 35-60%;

(4) 光引发剂樟脑醌(CQ), 占树脂成份重量的 0.25-2.5% ;

(5) 共引发剂 N,N-二甲基丙烯酸乙酯 (DMAEMA), 占树脂成份重量的 0.25-2.5%;

(6) 无机填料采用 Schott 公司 (德国) 的玻璃粉 8235, 占复合树脂总重量的 65—80%;

制备方法:

取 HPIP-A、BisGMA、TEGDMA, 在 45-55℃ 水浴中搅拌, 混合均匀, 加入引发剂和共引发剂, 搅拌均匀, 放入棕色瓶中。将所得到的树脂组分在 4-10℃ 下放置在黑暗处 24h 以上, 使 CQ 充分溶解。

取重量百分数 20—35% 的树脂, 加入重量百分数 65—80% 的 Schott 玻璃粉 8235。混合均匀后放入真空干燥箱中 12—24h 除去气泡。这样就得到了口腔用复合树脂。

评价的性质:

1, 机械性能:

(1) 压缩强度

将制备好的复合树脂材料放入下有载玻片的直径为 4mm、高 6mm 的压缩强度的模具内。将另一载玻片放在模具顶端, 并用夹子轻轻加紧, 使多余材料溢出。

光源窗口对准试样所在位置的中心。照射 40s, 然后, 对试样另一面照射 40 s。将试样连同模具一起放入 37℃ 恒温水浴中浸 15min ,

然后从模具中取出试样放在 37℃ 蒸馏水中。放置 23h 45min 后测试。

测试时，将样品放在加荷台上，以 1mm /min 的速度进行加荷，直至样品断裂，记录下最大的加荷值。每个样品制作 5 个样本。

(2) 挠曲强度

将制备好的复合树脂材料放入下有载玻片的 25mm×2mm×2mm 挠曲强度的模具内。将另一载玻片放在模具顶端，并用夹子轻轻加紧，使多余材料溢出。

光源窗口对准试样所在位置的中心。照射 40s，移动光源窗口对准试样的另一段的中心，且需使每次光照部分与前次光照部分有所重叠。照射 40s，直至样品各个部分均被照射了足够时间。然后，对准样品另一面进行同样的操作。将试样连同模具一起放入 37℃ 恒温水浴中浸 15min，然后从模具中取出试样放在 37℃ 蒸馏水中。放置 23h 45min 后测试。

测试时，将样品放在加荷台上，以 0.5mm /min 的速度进行加荷，直至样品断裂，记录下最大的加荷值。每个样品制作 5 个样本。

2, 聚合收缩:

聚合收缩通过测定树脂组分固化前和固化后的密度差来得到。体积收缩用下列方程计算:

$$\text{收缩率}\% = (d_{\text{聚合前}}/d_{\text{聚合后}} - 1) \times 100\%$$

单体和树脂聚合后的密度都用比重瓶测定。每个样品制作 5 个样本。

3, 双键转化率:

C=C 双键转化率用 BRUKER 公司的 Vertex 70 FT-IR 光谱仪来测定，固化前的树脂组分采用涂膜方式测定，固化后的树脂组分采用 ATR 模式测定。每个样品测量 3 次。

以 C=O 在 1720 cm^{-1} 的峰作为内标。转化率通过以下方程式计算：

$$DC = 1 - \frac{[A(C=C)/A(C=O)]_{\text{聚合前}}}{[A(C=C)/A(C=O)]_{\text{聚合后}}}$$

具体实施方式

实施例 1：

树脂部分的成份及各个组分的重量百分数：

组分	重量百分数 (%)
HPIP-A	5%
BisGMA	44.5%
TEGDMA	49%
CQ	0.5%
DMAEMA	1%

制备方法：将 HPIP-A、BisGMA、TEGDMA，在 45°C 水浴中搅拌，混合均匀，加入 CQ 和 DMAEMA，搅拌均匀，放入棕色瓶中，在 4°C 下放置在黑暗处 24h，使 CQ 充分溶解。

取重量百分数 30% 的树脂组分，加入重量百分数 70% 的 Schott 玻璃粉 8235。混合均匀后放入真空干燥箱中 12 小时除去气泡。这样就得到了口腔用复合树脂。

机械性能：

然后按照测量压缩强度和挠曲强度的方法测量其强度。

聚合收缩:

将以上树脂组分先在不加 CQ 和 DMAEMA 的情况下,用比重瓶测量其密度。然后再加入 CQ 和 DMAEMA,用光固化机照 40 秒后测量其密度。

然后通过下列方程计算其聚合收缩率:

$$\text{收缩率}\% = (d_{\text{聚合前}}/d_{\text{聚合后}} - 1) \times 100\%$$

双键转化率:

将以上树脂组分先在不加 CQ 和 DMAEMA 的情况下,用 FT-IR 光谱仪的到其谱图。然后再加入 CQ 和 DMAEMA,用光固化机照 40 秒后,再用 FT-IR 光谱仪得到其谱图。

然后通过以下方程式计算其转化率:

$$DC = 1 - [A(C=C)/A(C=O)]_{\text{聚合前}} / [[A(C=C)/A(C=O)]_{\text{聚合后}}]$$

结果见表 1。

实施例 2 :

树脂部分的成份及各个组分的重量百分数:

组分	重量百分数 (%)
HPIP-A	10%
BisGMA	39.5%
TEGDMA	49%
CQ	0.5%
DMAEMA	1.0%

制备方法：取 HPIP-A、BisGMA、TEGDMA，在 50℃水浴中搅拌，混合均匀，加入 CQ 和 DMAEMA，搅拌均匀，放入棕色瓶中，在 6℃下放置在黑暗处 36h，使 CQ 充分溶解。

取重量百分数 20%的树脂组分，加入重量百分数 80%的 Schott 玻璃粉 8235。混合均匀后放入真空干燥箱中 24 小时除去气泡。这样就得到了口腔用复合树脂。

各种性质的测量同实施例 1，结果见表 1。

实施例 3：

树脂部分的成份及各个组分的重量百分数：

组分	重量百分数 (%)
HPIP-A	15%
BisGMA	34.5%
TEGDMA	49%
CQ	0.5%
DMAEMA	1%

制备方法：将 HPIP-A、BisGMA、TEGDMA，在 55℃水浴中搅拌，混合均匀。加入 CQ 和 DMAEMA，搅拌均匀，放入棕色瓶中，在 10℃下放置在黑暗处 48h，使 CQ 充分溶解。

取重量百分数 35%的树脂组分，加入重量百分数 65%的 Schott 玻璃粉 8235。混合均匀后放入真空干燥箱中 12 小时除去气泡。得口腔用复合树脂。

各种性质的测量同实施例 1，结果见表 1。

比较例 1 :

树脂部分的成份及各个组分的重量百分数:

组分	重量百分数 (%)
BisGMA	49.5%
TEGDMA	49%
CQ	0.5%
DMAEMA	1%

制备方法: 取 BisGMA、TEGDMA, 在 45℃ 水浴中搅拌, 混合均匀, 加入 CQ 和 DMAEMA, 搅拌均匀, 放入棕色瓶中, 在 10℃ 下放置在黑暗处 24h, 使 CQ 充分溶解。

取重量百分数 30% 的树脂组分, 加入重量百分数 70% 的 Schott 玻璃粉 8235。混合均匀后放入真空干燥箱中 12 小时除去气泡。得口腔用复合树脂。

各种性质的测量同实施例 1, 结果见表 1。

比较例 2 :

将 Dentsply 公司的复合树脂 Spectrum 按照实施例 1 的方法测定其压缩强度和挠曲强度, 结果见表 1。

表 1 各种性质的测试结果, 括号中数值为标准偏差。

	压缩强度 (Mpa)	挠曲强度 (Mpa)	收缩率 (%)	转化率 (%)
实施例 1	275 (27.1)	107.5 (4.5)	7.02 (0.2)	56.41 (0.1)

实施例 2	249.2 (18.8)	98.42 (7.8)	5.74 (0.3)
	56.32 (0.4)		
实施例 3	253.6 (15.7)	92.4 (3.8)	6.3 (0.1)
	56.32 (0.2)		
比较例 1	272.6 (18.21)	100.6 (7.9)	9.65 (0.2)
	53.77 (0.3)		
比较例 2	268.6 (21.4)	95.73 (3.9)	—
	—		
