复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第25卷 第6期 12月 2008年
Vol. 25 No. 6 December 2008

文章编号：1000-3851(2008)06-0047-05

新型树脂根管充填材料的制备与性能

刘 芳*[1]，胡 敭[1]，林正梅[2]，凌均棨[2]，罗远芳[1]，贾德民[1]

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院，广州 510641；2. 中山大学 光华口腔医学院 口腔医学研究所，广州 510060)

摘 要： 以热塑性聚烯烃弹性体(TPE)和乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)为基体树脂，硫酸钡($BaSO_4$)、气相白炭黑(气相 SiO_2)和羟基磷灰石(HA)为无机填料，制备了新型树脂根管充填材料(NRCFM)，着重对 NRCFM 的组成进行了筛选与优化，并对 NRCFM 在 pH 值为 7.0 和 9.5 的人工唾液介质中的稳定性进行了研究。实验结果表明，NRCFM 的最佳组成为：TPE 30 g、EVA 5 g、$BaSO_4$ 45 g、气相 SiO_2 10 g、HA 10 g，由此制备的 NRCFM 具有适宜的力学性能和优异的耐介质稳定性，其邵氏 A 硬度 88.9、拉伸强度 1.99 MPa、断裂伸长率 457%，在 pH 值为 7.0 和 9.5 的人工唾液介质中浸泡 30 天后的质量变化小于 0.5%。

关键词： 根管充填材料；热塑性聚烯烃弹性体；人工唾液；力学性能；耐介质性能

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Preparation and properties of new resin root canal filling materials

LIU Fang*[1], HU Yang[1], LIN Zhengmei[2], LING Junqi[2], LUO Yuanfang[1], JIA Demin[1]

(1. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 2. Guanghua College of Stomatology, Institute of Stomatology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510060, China)

Abstract: The new resin root canal filling materials (NRCFM) were prepared by using thermoplastic elastomer (TPE) and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) as matrix resin, $BaSO_4$, fumed SiO_2 and hydroxyapatite (HA) as inorganic fillers and its compositions were emphatically selected and optimized. The stability of NRCFM in artificial saliva with pH 7.0 and 9.5 was also investigated. The results show that the optimal composition of NRCFM is: TPE 30 g, EVA 5 g, $BaSO_4$ 45 g, SiO_2 10 g, HA 10 g. NRCFM prepared at this optimal composition has the appropriate mechanical property and excellent resistant-medium stability: Shore A hardness is 88.9, tensile strength is 1.99 MPa and elongation at break is 457%. After soaking 30 days in both pH 7.0 and pH 9.5 artificial saliva, mass change of NRCFM is less than 0.5%.

Keywords: root canal filling materials; thermoplastic elastomer; artificial saliva; mechanical property; resistant-medium property

根管治疗术是预防和治疗牙髓根尖周病变的一种治疗方法，其关键步骤之一是通过充填严密封闭根管三维系统，杜绝再感染最终达到治疗的目的。自从 Bowman 首次采用牙胶充填根管以来，虽然根管充填方法不断更新与完善，但牙胶因其具有良好的理化性能和生物相容性被认为是“金标准”材料，并一直沿用至今[1]。

牙胶的主要有机成分天然橡胶是一种惰性材料，其在临床上最主要的缺点是无粘接性，易在牙胶、封闭剂和根管壁之间形成间隙，导致微渗漏而使治疗失败[2-4]。为了克服牙胶无粘接性的缺点，近年来根管填充材料的研究相当活跃，尤其是以聚己内酯为主要有机成分的 Resilon 树脂胶填充材料已进入临床应用，它通过极性的酯基结构使核心材料、封闭剂和根管壁之间产生相互作用而紧密结合，显著降低根管充填后的微渗漏[5]。但聚己内酯易被水解[6]，在碱性液[7]、胆固醇酯酶和脂肪酶[8]中有降解倾向的缺点直接影响其稳定性。因此，研制既具有粘接性，又具有理化稳定性和生物相容性的新型根管充填材料不仅在临床上、学术上有重要

收稿日期： 2008-03-06；**收修改稿日期：** 2008-07-25
基金项目： 广东省科技攻关项目(2006B35802011)
通讯作者： 刘 芳，博士，教授，主要研究方向为高分子材料的合成、制备与改性 E-mail：mcfliu@scut.edu.cn

的研究价值，而且对口腔材料科学的发展也有重大的推动作用。

基于牙胶和 Resilon 树脂胶的性能特点，本研究选用与天然橡胶结构、极性相似的热塑性聚烯烃弹性体(TPE)和与聚己酸内酯的结构、极性相似的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)为基体树脂，以羟基磷灰石、气相白炭黑及硫酸钡为无机填料，期望制备具有良好物性和稳定性的新型树脂根管充填材料(NRCFM)。

1　实验部分

1.1　主要原料

TPE：食品级，美国 KRATON™ Polymer 公司；TPE1：TPE 充填食品级增塑剂，TPE/增塑剂(质量比)为 1/1；TPE2：TPE 充填食品级增塑剂，TPE/增塑剂(质量比)为 2/1；EVA：食品级，日本三井杜邦公司，型号为 EVA 40W，醋酸乙烯酯含量为 41 wt%；气相白炭黑(SiO_2)：广州吉必时科技实业有限公司；硫酸钡($BaSO_4$)：天津市科密欧化学试剂开发中心；羟基磷灰石(HA)：华南理工大学生物材料研究所提供；牙胶 GP：Densply 公司临床用产品；Resilon 树脂胶：SybronEndo 公司临床用产品；人工唾液：按 ISO/TR10271(1993)标准及 Schafer 和 Zandbiglari 的配方[9]自制，用 1 mol/L HCl 或 1 mol/L NaOH 溶液将人工唾液的 pH 值调至 7.0 或 9.5，置入 4℃冰箱保存。

1.2　NRCFM 的制备

按配方设计，先将计量的 TPE、EVA、气相 SiO_2、$BaSO_4$、HA 等充分捏合，再于 120℃下在双辊开炼机上混炼一定时间，待混炼均匀后下料，并在平板硫化仪上于 160℃下热压成型、然后室温冷压定型，出片即得 NRCFM 备用。

1.3　NRCFM 的性能测试

1.3.1　硬度测定

按 GB/T 1698－2003，用 LX-D 型邵尔 A 硬度计测定 NRCFM 的硬度，每个数据测 5 个样条，每个样条正、反两面各测量 5 点，取算术平均值。

1.3.2　拉伸性能测定

将 NRCFM 裁成哑铃型标准样条，按 GB/T 1701－2001，用 GT-TCS-2000 型电子万能实验机测定 NRCFM 的拉伸强度和断裂伸长率，拉伸速率为 100 mm/min，每个数据测 5 个样条，取算术平均值。

1.3.3　耐介质性能测定

按 ISO4049(2000)，用材料在介质中浸泡不同时间后的质量变化来表征其耐介质性能，质量采用 Sartorius 1801 MPS 型高精密电子天平秤(精确度为 0.0001 g)称得。具体实验过程如下：将各种根管充填材料压成直径 10 mm、厚 1 mm、表面光滑的圆片，每种材料 60 片，随机分为 6 组，每组 10 片，编号后置于干燥皿中；放置 6 天后称取每片的起始质量 m_0，然后将样片浸泡于 200 mL 的 pH 值为 7.0 或 9.5 的人工唾液中，在设定时间段取出样品，吸水纸吸干样品表面水分，称重，每次称重后样品放回浸缸并补回损失液体约 10 mL，即可分别获得样品在 pH 值为 7.0 或 9.5 的人工唾液中浸泡 30 min(m_{T1})、1 h(m_{T2})、2 h(m_{T3})、12 h(m_{T4})、24 h(m_{T5})、48 h(m_{T6})、72 h(m_{T7})、5 d(m_{T8})、7 d(m_{T9})、9 d(m_{T10})、11 d(m_{T11})、13 d(m_{T12})、17 d(m_{T13})、21 d(m_{T14})、25 d(m_{T15})和 30 d(m_{T16})的质量值(m_T)，根据 $\Delta m = m_T - m_{T-1}$，可计算出各时间段的质量变化值。实验结束后，用去离子水冲洗样品，吸干，置于同一干燥皿中干燥 6 天，称取样品在人工唾液中浸泡 30 天后的质量 m_1，根据$(m_0 - m_1)/m_0$，即可算出实验前后的质量变化分数。

2　结果与讨论

2.1　NRCFM 的配方设计

2.1.1　NRCFM 配方中有机成分的选用

在 NRCFM 的配方中，选用 TPE 和 EVA 2 种有机成分。选用 TPE 作为 NRCFM 的主体树脂基体是基于它具有优异的抗动态疲劳性、抗撕裂性和良好的耐磨性以及耐油、耐溶剂性，是一种生物惰性材料，也是被 FDA 认可的无毒材料，而且它与天然橡胶类似的结构特征和性能特点，可赋予 NRCFM 具有牙胶的优良性能。

选用 EVA 作为 NRCFM 的另一有机组分是基于它能起增容剂的作用。TPE 是一种非极性聚合物，它与极性的无机填充材料和根管壁间的相互作用较弱，三者间很难产生粘接作用。EVA 的加入，一方面，利用 EVA 中非极性的聚乙烯结构单元与非极性的 TPE 结构类似的特点，使 EVA 与 TPE 两者间有较好的相容性；另一方面，利用 EVA 的极性酯基结构与极性物质间的极性相似原理，使 EVA 与无机填充材料和根管壁间产生较好的粘合作用。此外，EVA 结构中还包含有封闭剂中的酯

基结构，使之具备与封闭剂相互作用的结构基础，因此，EVA 组分在 TPE、无机填充材料、根管壁和根管封闭剂中起到了重要的“桥梁”作用，能将它们连为一体，赋予 NRCFM 良好的粘接性能。

2.1.2　NRCFM 配方中无机填充材料的选用依据

无机材料的加入主要起充填、增强和赋予其某些特殊功能的作用，在 NRCFM 配方中主要选用了以下几种无机填充材料：(1) $BaSO_4$ 粉体：临床上常用的医用显影剂[10]，赋予材料 X 线阻射作用，便于术后治疗质量监控；(2) 气相 SiO_2：一种刚性无机粒子，充填到聚合物中可降低材料的收缩性，提高材料强度[11]，赋予材料一定的刚性；(3) HA：它的主要成分为钙和磷，与牙体硬组织、骨组织的主要无机成分相同，具有诱导硬组织形成，促进根尖周病愈合的功能，对成骨细胞的生长和细胞周期无不良影响[12]，可提高树脂基体的生物相容性能，在体液环境下分解出的钙和磷能被人体吸收[13]。

2.2　NRCFM 的配方优化

2.2.1　NRCFM 的评价

NRCFM 除了要满足生物医用材料所要求的各项性能指标和临床治疗效果外，其临床上的可操作性也相当重要，主要体现在根管充填材料的韧性和刚性即硬度上，特别是对于弯曲根管的充填，既要有好的韧性也要有合适的硬度，硬度太高，很难充填到弯曲根管的根尖区，完成主尖等的就位；硬度太低，充填材料容易变形，即使正常的根管，也很难顺利密实地进行充填。因此，本研究中选择根管充填材料的硬度作为其配方优化的依据，该依据也体现了一定的临床相关性。

2.2.2　TPE 树脂充填增塑剂用量的优化

分别对 TPE1 和 TPE2 填充 65 wt%的无机粉体进行预实验，发现 TPE1 制得的样品较柔软，硬度明显偏低，TPE2 制得的样品显得稍僵硬，硬度稍高。为了获得硬度和力学性能适宜的 TPE 基体，将 TPE1 和 TPE2 按不同比例共混，考察了所得共混物性能的变化，实验结果见表 1。

从表 1 可见，随着 TPE1 含量的减少、TPE2 含量的增加，所得 TPE 共混物的硬度和拉伸强度显著提高，在 m(TPE1)/m(TPE2)为 20/80 时，共混物的拉伸强度最大，达 4.01 MPa；共混物的断裂伸长率在 m(TPE1)/m(TPE2)为 100/0～40/60 的范围内基本不变，继续增大 TPE2 的含量，共混物的断裂伸长率突然下降，但在 m(TPE1)/m(TPE2)为 20/80 时，所得 TPE 共混物的断裂伸长率仍达 456%，因此，选取 m(TPE1)/m(TPE2)为 20/80 作为 NRCFM 的树脂基体。

表 1　TPE 共混物的性能

Table 1　The properties of TPE blend

No.	Mass ratio of TPE1/TPE2	The property of TPE blend		
		Shore A hardness	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
1	100/0	30.5	1.16	513
2	80/20	41.8	1.85	521
3	60/40	48.4	2.70	512
4	40/60	53.5	2.79	519
5	20/80	57.0	4.01	456
6	0/100	60.2	3.67	438

2.2.3　无机填充材料的筛选与优化

根据测定，GP 和 Resilon 树脂胶无机充填材料的质量分数大约为 65%，因此，在 m(TPE1)/m(TPE2)为 20/80 的树脂基体中，充填总质量分数为 65%的 $BaSO_4$、气相 SiO_2 和 HA 等无机填料制备 NRCFM，考察了无机充填材料的种类和含量对所得 NRCFM 的硬度、拉伸强度和断裂伸长率的影响，实验结果列于表 2。

从表 2 可见，当无机填料 65%(质量分数，下同)全为 $BaSO_4$ 时，制备的 NRCFM 7 的邵氏 A 硬度为 78.1，较柔软，易变形，表明硬度偏低，为了提高硬度，在粉体总含量不变的情况下，用气相 SiO_2 替代部分的 $BaSO_4$，从 NRCFM 8 与 NRCFM 9 的结果看，当气相 SiO_2 的含量大于 30%时，所得 NRCFM 无法成片，在气相 SiO_2 含量为 20%时，虽然制备的 NRCFM 10 可以成片，邵氏 A 硬度也较适宜，为 88.5，但断裂伸长率显著下降，从 NRCFM 7 的 429% 降至 241%，韧性降低很多；NRCFM 11～13 是用 HA 替代部分 $BaSO_4$ 时的实验结果，随着 HA 含量增加，NRCFM 的硬度增大，拉伸强度和断裂伸长率降低，尽管在 HA 含量为 20%时制备的 NRCFM 具有较高的拉伸强度和断裂伸长率，但硬度偏低，当提高 HA 的含量使 NRCFM 的硬度适宜时，又显著降低了 NRCFM 的韧性。为了得到硬度、拉伸强度和断裂伸长率都适中的 NRCFM，选择用气相 SiO_2 和 HA 共同调节 NRCFM 的性能，从表 2 的结果可见，无机填料中 $BaSO_4$、SiO_2 和 HA 的质量比为 45∶10∶10 时，所得 NRCFM的硬度、拉伸强度和断裂伸长率都较为适

表 2　无机填料对 NRCFM 性能的影响

Table 2　The effect of inorganic filler on the properties of NRCFM

No.	TPE1/TPE2 (20/80)/wt%	$BaSO_4$/wt%	Fumed SiO_2/wt%	HA/wt%	Shore A hardness	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
7	35	65	0	0	78.1	2.38	429
8	35	20	45	0	—	No forming film	—
9	35	35	30	0	—	No forming film	—
10	35	45	20	0	88.5	2.40	241
11	35	20	0	45	86.2	1.77	227
12	35	35	0	30	85.3	2.33	206
13	35	45	0	20	78.4	3.62	460
14	35	45	10	10	82.2	2.03	351

中，因此，该质量比是无机填料的最适宜配比。

2.2.4　EVA 树脂用量的优化

本研究中 EVA 作为增容剂组分，用于提高 TPE、无机填充材料和根管壁之间的相容性以及 NRCFM 的粘接性能，表 3 为 EVA 质量含量对 NRCFM 性能的影响。

表 3　EVA 质量分数对 NRCFM 性能的影响

Table 3　The effect of EVA mass fraction on the properties of NRCFM

No.	TPE1/TPE2 (20/80)/wt%	EVA/wt%	Shore A hardness	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
14	35	0	82.2	2.03	351
15	30	5	88.9	1.99	457
16	25	10	69.6	1.41	403
17	20	15	58.8	0.83	341

Note: composition of inorganic fillers is $m(BaSO_4)/m(SiO_2)/m(HA)=45/10/10$, its content is 65%。

由表 3 可见，NRCFM 中 EVA 的最佳质量分数为 5%，在此添加量时制备的 NRCFM 具有适宜的硬度和拉伸强度，以及较好的塑性，进一步增大 EVA 的添加量，反而使 NRCFM 的各种性能降低。

2.3　NRCFM 的耐介质性能

根管充填材料在口腔和根管微环境中必须保持长期稳定是其最基本的性能要求。为此，选用 pH 值为 7.0 和 9.5 的人工唾液为介质，对 NRCFM 的耐介质性能进行了评价，并以 GP 和 Resilon 树脂胶为对照样品，实验结果见图 1。图中的数据采用 SPSS 13.0 软件进行统计学分析。不同材料的质量在同一种溶液介质中随时间变化趋势以及同一种材料的质量在不同溶液介质中随时间变化趋势的比较，采用重复测量数据的方差分析，如果材料与时间的交互效应有统计学意义则认为变化趋势不一致。如有差异，则采用 Scheffe 法进行多重比较，检验水准 $\alpha=0.05$。

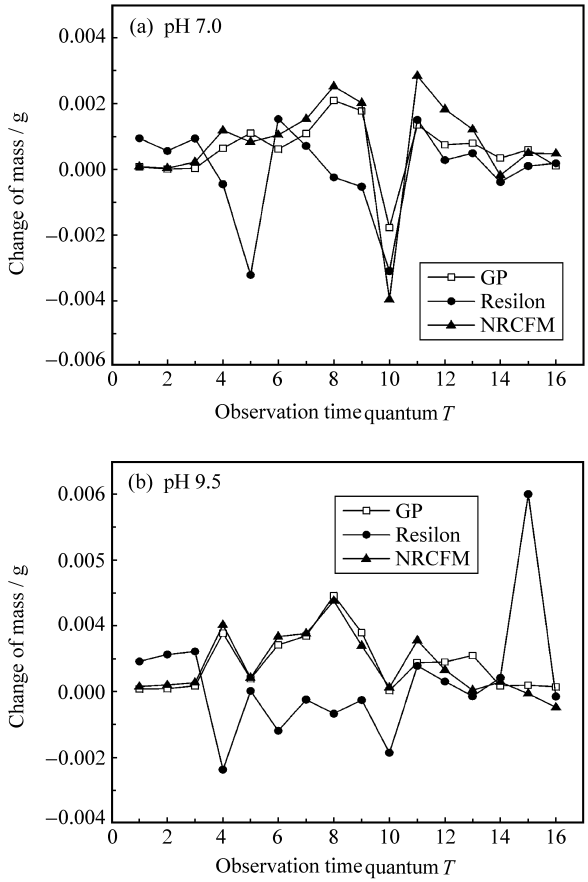

图 1　NRCFM、GP 和 Resilon 树脂胶在人工唾液中的质量随时间变化趋势

Fig. 1　Mass change tendency of NRCFM, GP and Resilon with time in artificial saliva

从图 1 可见，NRCFM 在 pH 值为 7.0 和 9.5 的人工唾液中均表现为吸水溶胀致质量增加，经多

元方差分析结果显示，NRCFM 与 GP 2 种材料的质量变化无明显差异（$P>0.05$），而与 Resilon 树脂胶有明显区别（$P<0.001$）。在 pH 值 7.0 的人工唾液中浸泡 30 天后各材料的质量变化分别为：NRCFM 0.03%，GP 0.26%，Resilon 2.62%；在 pH 值 9.5 的人工唾液中浸泡 30 天后各材料的质量变化分别为：NRCFM 0.45%，GP 0.58%，Resilon 5.88%。

上述结果表明，NRCFM 在 pH 值为 7.0 和 9.5 的人工唾液介质中的稳定性与 GP 相当，明显优于 Resilon 树脂胶，在这些介质中浸泡 30 天后的质量变化小于 0.5%，远低于 ISO 规定的小于 3% 的标准，因此，NRCFM 在稳定性方面已达到临床充填材料的要求。

3　结　论

（1）以 TPE1/TPE2（质量比 20/80）和 EVA 为基体树脂，$BaSO_4$、气相 SiO_2 和 HA 为无机填料，制备了新型树脂根管充填材料 NRCFM，该 NRCFM 的最适宜组成为：TPE1/TPE2 30 g、EVA 5 g、$BaSO_4$ 45 g、气相 SiO_2 10 g、HA 10 g，由此制备的 NRCFM 的邵氏 A 硬度为 88.9、拉伸强度为 1.99 MPa、断裂伸长率为 457%。

（2）NRCFM 在 pH 值为 7.0 和 9.5 的人工唾液介质中的稳定性与 GP 相当，明显优于 Resilon 树脂胶，在这些介质中浸泡 30 天后的质量变化小于 0.5%，远低于 ISO 规定的小于 3%的标准。

参考文献：

[1] Buchanan L S. The continuous wave of obturation technique: Centered' condensation of warm gutta-percha in 12 seconds [J]. Dent Today, 1996, 15(1): 60-67.

[2] Khayat A, Lee S J, Torabinejad M. Human saliva penetration of coronally unsealed obturated root canals [J]. J Endod, 1993, 19(9): 458-461.

[3] Friedman S, Torneck C D, Komorowski R, et al. In vivo model for assessing the functional efficacy of endodontic filling materials and techniques [J]. J Endod, 1997, 23(9): 557-561.

[4] Hamann C, Rodgers P A, Alenius H, et al. Cross-reactivity between gutta-percha and natural rubber latex: Assumptions vs reality [J]. J Am Dent Assoc, 2002, 133(10): 1357-1367.

[5] Shipper G, Ørstavik D, Teixeira F B, et al. An evaluation of microbial leakage in roots filled with a thermoplastic synthetic polymer-based root canal filling material (Resilon) [J]. J Endod, 2004, 30: 342-347.

[6] 张　娜，郭圣荣. 聚己酸内酯及其在医药领域的应用 [J]. 生物医学工程学杂志，2003，20(4)：746-749.
Zhang Na, Guo Shenrong. Studies on a kind of new biodegradable material——Polycaprolactone and developments in medical area [J]. J Biomed Eng, 2003, 20(4): 746-749.

[7] Tay F R, Pashley D H, Williams M C, et al. Susceptibility of a polycaprolactone-based root canal filling material to degradation Ⅰ: Alkaline hydrolysis [J]. J Endod, 2005, 31(8): 593-598.

[8] Tay F R, Pashley D H, Yiu K Y, et al. Susceptibility of a polycaprolactone-based root canal filling material to degradation Ⅱ: Gravimetric evaluation of enzymatic hydrolysis [J]. J Endod, 2005, 31(10): 734-741.

[9] Schafer E, Zandbiglari T. Solubility of root-canal sealers in water and artificial saliva [J]. Int Endod J, 2003, 36(10): 660-669.

[10] 陈　珑，倪才方，刘一之，等. 硫酸钡为助显剂行经皮椎体成形术实验与初步临床应用 [J]. 中国医学影像技术，2005，21(7)：1085-1088.
Chen Long, Ni Caifang, Liu Yizhi, et al. Experimental and clinical study on barium used to increase radiopacity of bone cement for vertebroplasty [J]. Chin J Med Imaging Technol, 2005, 21(7): 1085-1088.

[11] 刘　丰，郑秋红，李小红，等. 可分散性纳米二氧化硅增强硅橡胶 [J]. 复合材料学报，2006，23(6)：57-63.
Liu Feng, Zheng Qiuhong, Li Xiaohong, et al. Silicone rubber reinforced by a dispersible nano-silica [J]. Acta Mater Compos Sin, 2006, 23(6): 57-63.

[12] 叶　玲，苏　勤，周学东，等. 管充填材料对成骨细胞生长的影响 [J]. 生物医学工程学杂志，2005，22(5)：1011-1014.
Ye Ling, Su Qin, Zhou Xuedong, et al. Influence of a new nano-root filling material on the proliferation of osteoblast [J]. J Biomed Eng, 2005, 22(5): 1011-1014.

[13] 张　敏，汪宏斌，全仁夫，等. 羟基磷灰石-二氧化锆生物复合材料的制备及其生物相容性 [J]. 复合材料学报，2006，23(2)：115-122.
Zhang Min, Wang Hongbin, Quan Renfu, et al. Preparation and biocompatibility of hydroxylapatite-zirconia biocomposite [J]. Acta Mater Compos Sin, 2006, 23(2): 115-122.