

齿科充填复合材料研究进展

张仕明, 张 栩, 李湛勇, 朱晓夏*

(南开大学高分子化学研究所功能高分子教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 齿科充填复合材料是由高分子基质、无机填料及光引发剂体系组成的复合物, 主要用于齿科的修复。

本文综述了近几年齿科充填复合材料的进展情况, 并着重对该类材料中单体的研究进展进行分析和归纳。

关键词: 齿科充填复合材料; 可聚合单体; 胆酸

齿科充填复合材料是由高分子基质、无机填料及光引发剂体系组成的复合物, 主要用于齿科的修复。目前, 商业用齿科充填复合材料是由各种聚双甲基丙烯酸酯基质、玻璃状填料或二氧化硅填料及光引发体系组成。机械性能、稳定性、无毒性及生物相容性等指标是衡量齿科充填复合材料的主要依据。

随着人类生活水平的提高, 齿科修复材料越来越受到人们的重视, 据不完全统计, 每年全世界约有 2 亿人需要进行齿科修复手术^[1], 其中齿科充填复合材料是临床所用到的最主要的材料之一。不过, 全世界范围内的临床应用材料仍存在着相当多得问题。因此, 全面、细致地了解和分析现状, 进一步地研究齿科充填复合材料, 特别是制备材料过程中所用的单体具有深远的科学意义和应用价值。

齿科充填复合材料已有几百年的时间的历史。早期的齿科充填复合材料大多是银汞合金, 银汞合金修复牙齿的最大缺陷是大量的原因不明的过敏反应和影响牙齿的美观, 而且在临床操作时银汞合金对人体及环境都不利。目前欧洲的一些国家已经禁止应用银汞合金作齿科充填复合材料。20 世纪 50 年代, 二氧化硅填充的丙烯酸类树脂在补牙上的研究首次见诸于文献^[2]。但是, 这种材料的线性聚合收缩率约 20%, 在齿科充填复合材料的临床应用上存在困难。随后, Bowen 与其合作者经过长期努力于 1962 年合成了著名的 2, 2-双[4-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯基]丙烷, 英文名为 2, 2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropyl)phenyl]propane, 简称为 Bis-GMA^[3]。Bowen 在聚合体系中首次引入了稀释剂, 使线性收缩率减小到 10% 以下, 为齿科充填复合材料的发展做出了重大贡献^[4~6]。尽管 30 多年来, 人们围绕 Bis-GMA 体系做了大量的改进甚至替换研究, 但现在大多数的商业齿科充填复合材料仍以 Bis-GMA 为主要组分。图 1 为 Bis-GMA 的结构图:

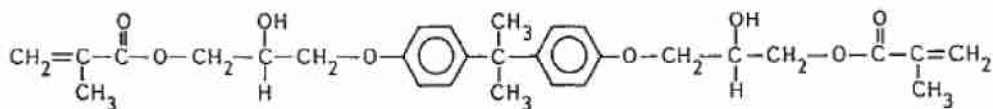


图 1 Bis-GMA 的结构

Figure 1 The structure of Bis-GMA

近十年来, 人们围绕着前齿、臼齿专用修复材料, 经各种化学修饰的 Bis-GMA 替代材料, 及高强度玻璃离子材料(如 SiO₂, CaF₂ 等)等问题进行了大量研究。据文献^[7]报道, 银汞合金类齿科充填复合材料的寿命一般都可长达 8 年, 而目前高分子树脂充填复合材料的使用寿命还不到其一半, 聚合收缩和在咀嚼负荷的作用下材料的耐磨性是限制这类材料应用的主要障碍。为了开发新型齿科充填复合材料, 并在临床上获得更好的应用效果, 研究工作主要围绕以下几点进行^[8]:

(1) 降低聚合收缩以提高边缘的充填性和防止二次龋齿;

作者简介: 张仕明(1981—), 男, 硕士研究生, 研究方向为功能高分子材料。

* 通讯联系人: julian.zhu@umontreal.ca.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

- (2)在玻璃或基质中添加可释放出含有氟离子的新物质,以抑制龋齿;
- (3)提高机械强度;
- (4)提高基质的双键转化率;
- (5)提高生物相容性。

本文着重阐述基质聚合单体在这些方面的研究进展,并简单叙述关于填料的研究和材料性能指标及测试方法。

1 齿科充填复合材料中单体的进展

从上世纪七十年代开始,以 Bis-GMA 为主要组分的齿科科充填复合材料已被广泛应用,此类材料有着较好的色泽、机械强度、聚合收缩小等特点,但在口腔环境中,该类材料中的 Bis-GMA 聚合物能降解释放出甲醛和双酚 A^[9,10],甲醛可引起某些人的过敏反应,而双酚 A 影响人类雌性激素的水平。因此,研究者希望能改进这个体系或者找到合适的替代单体,大量的研究工作围绕着降低聚合收缩、提高生物相容性、改善加工性能、提高耐磨性等方面展开。

1.1 螺环原碳酸酯类单体

二十世纪八十年代初, Bailey 合成了亚甲基取代的螺环原碳酸酯类单体并用于齿科充填复合材料^[11]。该材料的优点是:无聚合收缩或膨胀。缺点是:单体反应活性低,需要较长的辐照时间,对水、酸、填料敏感,存放困难等^[12]。一些典型的该类单体的结构^[10~13]如图 2 所示:

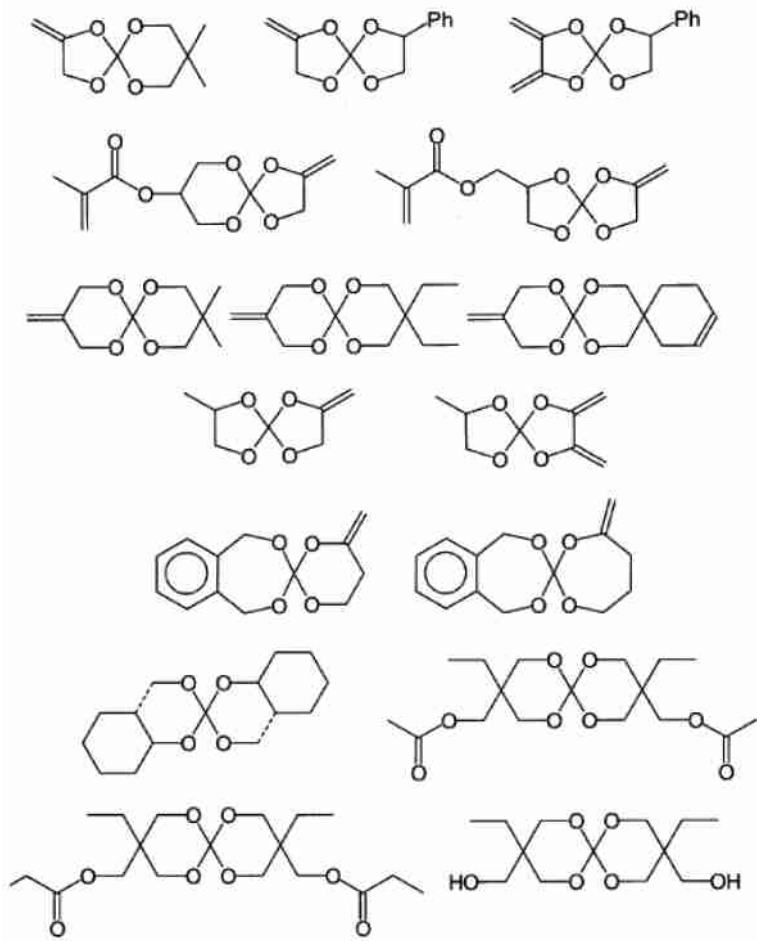


图 2 螺环原碳酸酯类单体

Figure 2 Spiro orthocarbonates

1.2 环醚类单体

由阳离子光聚合环氧基单体形成的聚合物与填料形成的复合材料曾一度引起广泛关注,这些单体在聚合时聚合收缩比甲基丙烯酸单体小得多,而且这种单体对氧不敏感,聚合物化学性质稳定,与甲基丙烯酸等单体的相容性好。其不足之处在于:室温下聚合速度慢,对填料、水等敏感^[14]。图 3 为部分环醚类单体的结构。

1.3 环状缩醛和烯丙基硫醚类单体

这类单体的有些代表物质既可以进行自由基聚合又可以进行阳离子开环聚合,对氧不敏感,粘结性好,聚合物稳定性好,与甲基丙烯酸类单体相容性好,这是此类单体的优越之处性。但是,它们也有不足之处,如对水、酸、胺及填料敏感等,在光引发聚合时可能放出对人有害的物质,聚合物为无定形结构,柔性较高,这些不足都有待于改进,否则很难用于临床治疗^[15]。其代表单体结构如图 4 所示。

1.4 乙烯基环丙烷类单体

与常用的甲基丙烯酸类单体相比,此类单体聚合时收缩较小^[16],一般可用自由基开环的方法进行聚合,其聚合物的分子链上由于存在不饱和双键而具有太大的柔性,使得 T_g 较低,不过经过一定的修饰后可提高聚合物的玻璃化转变温度。表 1 列举了三种单体及其聚合物的 T_g ^[17,18]。此类单体还可以进行寡聚^[19~21],然后再聚合,得到材料具有较小的口腔毒性,对水、酸、碱、填料等稳定等性能^[22]。其结构及简单聚合过程示意如图 5 所示:

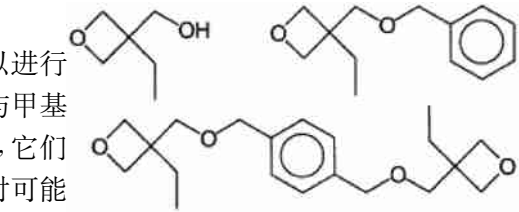


图 3 环醚类单体

Figure 3 Cyclic ethers

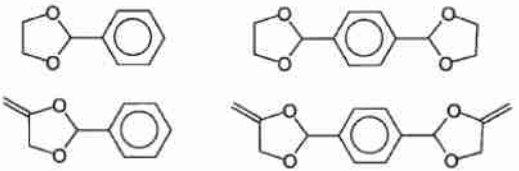


图 4 环状缩醛和烯丙基硫醚类单体

Figure 4 Cyclic and allyl sulfides

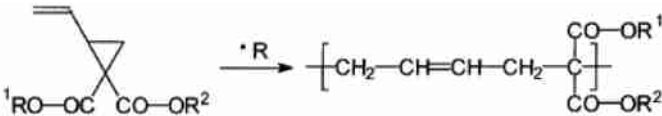


图 5 乙烯基环丙烷类单体及其聚合过程

Figure 5 Vinylcyclopropanes and their polymerization

表 1 乙烯基环丙烷类单体及其聚合物 T_g 的比较
Table 1 T_g of polymeric 1,1-disubstituted 2-vinylcyclopropanes

Monomer	1	2	3
R ₁	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Phenyl
R ₂	C ₂ H ₅	Phenyl	Phenyl
T_g of polymer/°C	40	54	77

1.5 液晶状的单体及支化单体

液晶形态的单体具有聚合收缩较低、粘度较低、光聚合转化率较高等特点,但是填料的加入会破坏其液晶结构,而且该类单体的合成费用昂贵。聚合物的硬度也较低^[23]。具有代表性的例子如图 6 所示。

支化单体的合成比液晶形态的单体的合成容易,而且该类单体的粘度也较低,聚合收缩小^[24~26]。一种典型的支化单体的结构如图 7 所示。

1.6 能形成交联玻璃离子材料的单体(compomer)

由该类单体形成的聚合材料也被称为改性的聚酸类光聚合的复合材料^[27,28],该类材料的不足之处在于其抗压强度及挠屈强度都有所下降,这是由于在界面处水的诱导分解造成的。但是,它们综合了树脂复合材料的机械性能好、便于临床操作、水对其硬度的影响较小及玻璃离子材料的无聚合收缩、便于与牙齿结合、并且可以释放出氟元素的优点^[27]。其结构如图 8 所示。

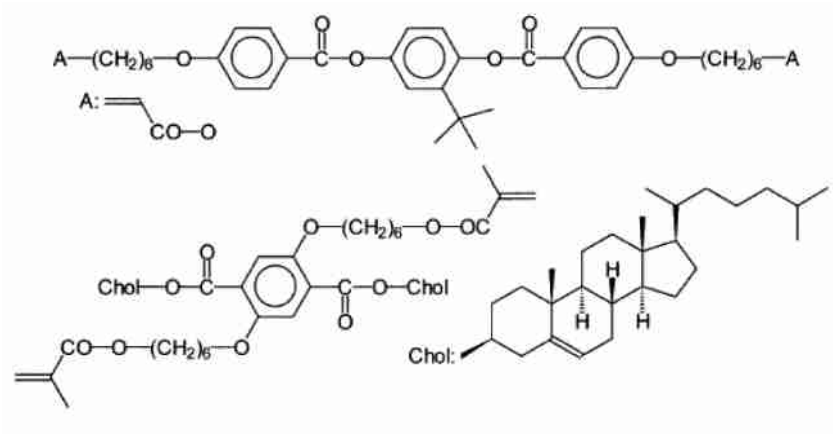


图 6 液晶状单体
Figure 6 Liquid-crystalline monomers

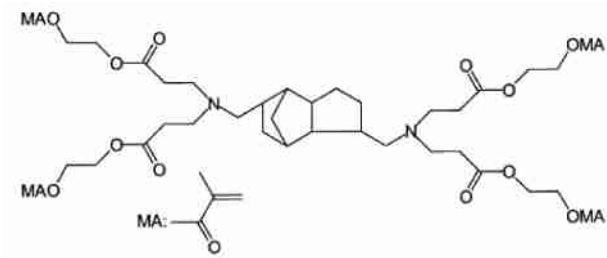


图 7 支化状单体
Figure 7 Branched monomer

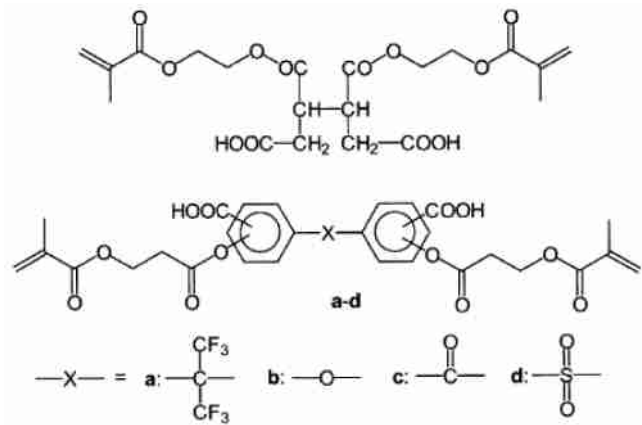


图 8 能形成交联离子材料的单体
Figure 8 Monomers for compomers

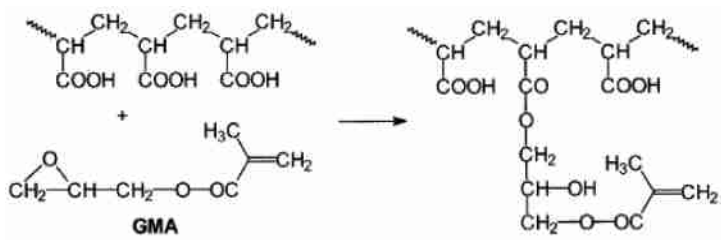


图 9 Compomer 类单体与 GMA 反应示意图
Figure 9 Reaction between compomer and GMA-modified poly (acrylic acid)

1.7 有机硅类单体(Ormocer)

其合成较繁琐,一般先从硅氧烷开始,先接上聚合功能基团,在通过水解及缩合反应生成诸如 Si—O—Si 结构的低聚物^[29],如图 10 所示:

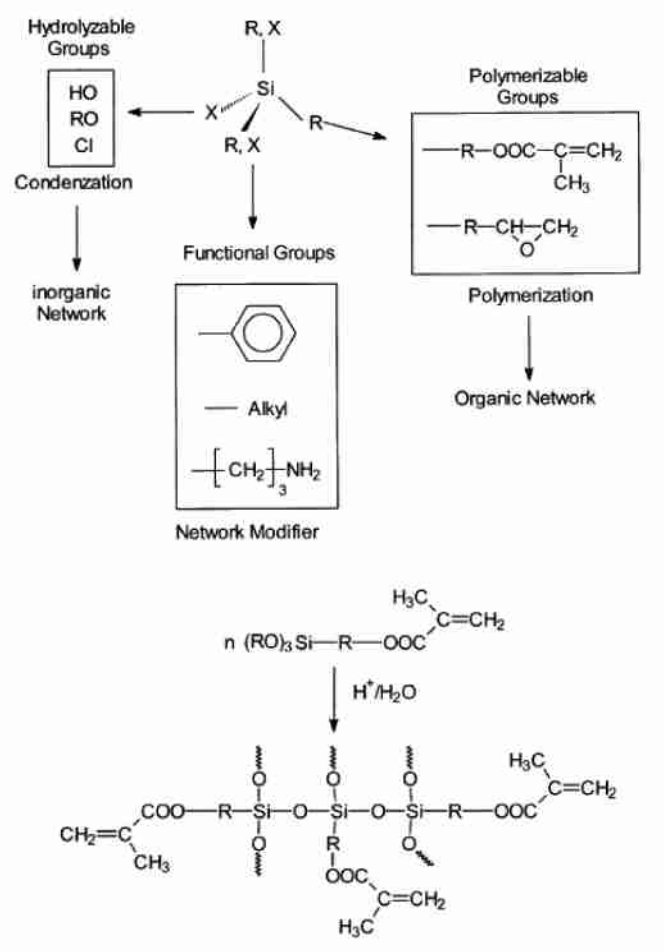


图 10 有机硅类单体的合成示意图
Figure 10 Synthesis of Ormocers

与传统的交联聚合基质及无机填料体系相比,这是一个全新的有机-无机体系,可称为 Ormocer 体系,是从 Ormocer 出发的制备有机硅-功能单体-陶瓷复合材料的新方法。在这种方法里,将无机的填料与有机基质通过化学键连接起来,应该具有较低的聚合收缩、较好的边缘封填性及耐磨性等。但与传统的材料相比,其机械性能等方面还存在一些问题^[30,31]。不过,这确实是一种不错的尝试。图 11 是这类材料的一个具体例子。

1.8 Bis-GMA 类似物及衍生物

目前,临床上广泛运用的光聚合齿冠充填材料中,大多数都以 Bis-GMA 为基质,因为这种单体具有聚合收缩小(6%),光引发聚合速度快,挥发性低,聚合物机械性能好等特点,其缺点在于,粘度高(1.0~1.2kPa·s, 23℃)、对水敏感、双键转化率低(最高约 67%)、聚合物较脆,耐磨性不好等。但自从它的应用以来,还没有找到更好的代替物。到目前为止,已经合成了

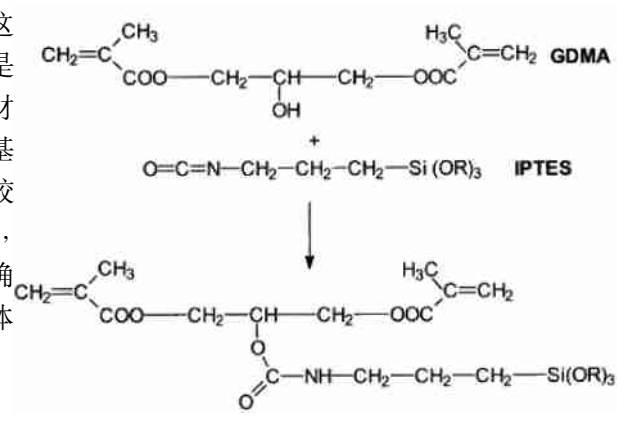


图 11 GDMA 与 IPTES 的反应
Figure 11 Reaction between GDMA and IPTES

多种 Bis-GMA 的衍生物^[32~36]。其中含氟的化合物已被应用,因为含氟高分子表面能低,憎水性强,抗化学腐蚀和细菌侵蚀,具有很好的生物相容性。下图所示的化合物与 Bis-GMA 相比,粘度较低,双键转化率高,聚合物吸水值小,硬度高^[37]。

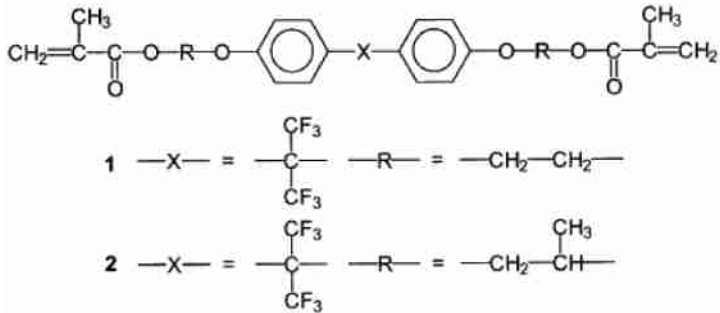


图 12 含氟的 Bis-GMA 衍生物结构

Figure 12 Structure of semifluorinated Bis-GMA analogues

当然,还有其它一些单体(如不透辐射型单体^[38~42]等)这里不再一一叙述。

值得一提的是,自从高分子材料用于补牙充填以来,围绕提高生物适应性,降低聚合收缩,提高单体转化率,提高机械及临床应用性等问题的研究已经广泛开展起来,并且得到了很好的结果。

目前,已有一些天然化合物进入生物材料研究者的视线,如胆汁酸等。胆汁酸是在哺乳动物肝脏中由胆固醇合成的一组化合物,是胆汁的主要组分,其化合物结构如图 13 所示。

加拿大的 Zhu 研究组制备了多种类型的含胆汁酸的聚合物,这些聚合物可以在药物输送体系、组合化学载体、亲和分离等领域得到应用^[43]。胆酸是胆汁酸的一种最重要的组分,具有刚性的甾环,良好的生物相容性,有多个可以修饰或利用的官能团,以及无毒性等特点,这些特点使其有望作为一种新型的齿科充填复合材料。现作者研究小组已合成了很多含胆酸的可聚合单体^[44],其结构如图 14 所示:

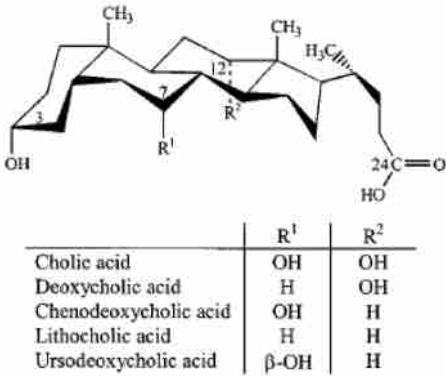


图 13 胆汁酸的结构

Figure 13 Structure of bile acids

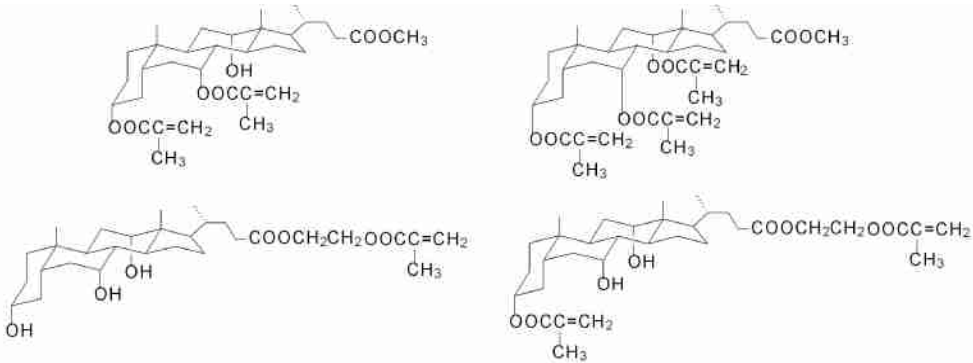


图 14 胆酸衍生物的结构示意图^[44]

Figure 14 The synthesis of methacrylic derivatives of cholic acid

2 齿科充填复合材料中填料的研究进展

常用的填料一般都是经过机械粉碎的硅酸盐玻璃以及陶瓷颗粒,粒径分布从 20 微米到纳米级。1969 年,二氧化硅填充的树脂复合材料面世。这种材料的耐磨性不好,不能用于白齿的修补。填料的粒径分布会影响材料的光泽性、溶出性及聚合收缩行为等性能,聚合收缩随着填料粒径的减小而增加而光

泽却会随着填料粒径减小而变好^[45]。1977 年,光引发催化剂对二甲苯的引用使得聚合物不再有以前的那种多孔性,硬度也相应有大幅度的提升。到 1980 年,树脂复合材料已经在下面几个领域应用于临床^[46]：

(1)修复前齿的缺失;(2)臼齿咀嚼部位的封填;(3)齿间损坏部位的补缀;如图 15 所示：

2.1 含氟填料

形成在填料表面的齿垢会引起周期性的溃疡,因此有必要对填料进行改进。氟离子能改变牙齿珐琅质的构成,使珐琅质在龋齿菌产生的酸中的溶解度下降。氟元素可以由复合材料中的有机部分或无机部分释放出来,但大多数情况下,是由无机部分释放出来的。其中,最具吸引力的含氟填料是玻璃离子材料,较常用的是钡或锶的氟化物。有些玻璃离子材料有抗菌性,其具体机理到目前为止还不清楚,可能是由于氟的释放、低的 pH 值或者金属离子释放出来造成的^[47]。

另外,还有其它类型的填料,如无定型磷酸盐等,也引起了广泛的关注。

总之,临床上需要有预防二次溃疡的材料,而具有生物活性的材料最有可能满足这种要求。这方面的研究将会有较大的潜力。

2.2 纳米补强填料

目前,围绕着提高复合材料的性能(如耐磨性、流变性及机械加工性能等),例如用无定形的纳米二氧化硅填料来提高丙烯酸树脂的韧性和强度。由于填料粒子之间的相互作用较小,相应得使得复合材料的负载加大,从而使聚合收缩减小^[48]。

2.3 可降低收缩应力的填料

聚合收缩可使得在齿科充填复合材料与被修复位置之间形成空隙。材料凝胶化的流动在一定程度上会补偿这种聚合收缩应力。除了复合材料中剩余的没聚合的单体和聚合动力学之外,需要修复的空穴的几何形状也在较大程度上影响聚合收缩应力。常用一个经验的参数 c 来表示,即有化学键连接的与无化学键连接的面积之比。没有经过偶连剂处理的二氧化硅纳米粒子的添加会在降低材料聚合收缩^[49]。通常,硅填料的表面会进行烷基化,从而在填料与有机基质之间引入化学键。下图是没有功能化的硅填料与功能化的硅填料：

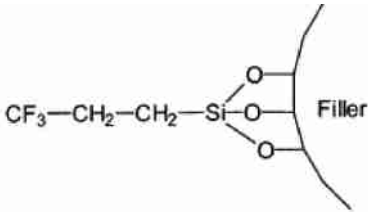


图 16 没有功能基化的填料结构示意图
Figure 16 Filler treated with non-functionalized silane

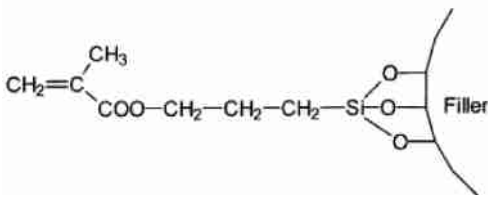


图 17 功能基化的填料结构示意图
Figure 17 Filler treated with methacrylate functionalized silane

此外,还有很多其它的减小这种聚合收缩的尝试,如添加多孔性的填料等^[50],在提高材料的加工性能方面也有大量的文献报道^[51~55]。

3 材料性能指标及测试方法的研究进展

在齿科修复充填材料的研究和应用的过程中,如何判断材料性能的优劣是不可缺少的。单体双键转化率、树脂的机械性能、复合树脂吸水性及聚合收缩等性能等是筛选、优化材料主要实验依据。为研发新材料奠定理论基础。

3.1 单体双键转换率的测定及计算^[56,57]

单体双键的转化率直接关系到材料的化学、物理性质等重要性能。因此单体双键转化率问题一直是最重要的问题之一。目前,较为常用的测试单体双键转化率的方法有:傅立叶变换红外光谱法(FTIR)、傅立叶变换拉曼光谱法(FTRaman)、差热分析法(DTA、DSC)、Near-IR 等。对于 FTIR、FTRaman 及 Near-IR 其计算公式为:

$$\text{双键转化率}(\%) = (1 - A_1/A_0) \times 100$$

式中, A_1 = 聚合后双键吸收峰的面积/聚合后内标吸收峰的面积, A_0 = 聚合前双键吸收峰的面积/聚合前内标吸收峰的面积。

不同的体系其内标峰也不一样,一般的,对于含有芳香环的体系,取 1608cm^{-1} 附近芳香环上的 C—C 的振动吸收峰为内标峰^[58],对于含 N—H 的体系,取 1537cm^{-1} 附近 N—H 的吸收峰作为内标,对于含有羟基磷灰石的体系,选用 960cm^{-1} 附近的 P—O 键的吸收峰及 1537cm^{-1} 附近烷烃的 C—H 振动吸收峰为内标;在体系里没有合适的内标峰时,可适当添加外标。对于 DTA 及 DSC,其在转化率测定上没有 FTIR 及 FTRaman 用的广泛,但也可以用来做为测试转化率准确度的证明,其计算公式如下^[59,60]:

$$\text{双键转化率}(\%) = \Delta H_1/\Delta H_0 \times 100$$

式中, ΔH_1 为每克单体聚合时放出的热量, ΔH_0 为理论上每克单体聚合时放出的热量。

3.2 复合树脂机械性能及其测定^[61]

几乎所有的材料都需要要有一定的机械性能才能应用,补牙充填材料也不例外,常常需要测的性能有:曲挠强度、抗张强度和弹性模量^[62,63]及硬度等^[63]。曲挠强度的计算公式为^[65]:

$$\sigma = 3FL/2BH^2$$

式中 σ 为曲挠强度(Mpa); F 为最大载荷值(N); L 为下加荷台上两加荷点之间的距离(mm); B 为试样宽度(mm); H 为试样高度(mm)。

抗张强度的计算公式为:

$$\zeta = P/BD$$

式中 ζ 代表抗张强度(Mpa); B 代表试样宽度(mm); D 代表试样厚度(mm)。

3.3 复合树脂吸水性及其测定

齿科充填复合材料在水中能够吸收水分放出未聚合的单体,溶出物能够刺激细菌在树脂周围的生长,引起过敏反应^[66,67],在口腔中,水的进入会降低材料的无机填料和高分子基质之间的键合能力^[68],从而降低树脂的物理机械性能^[69~71]。吸水值的计算公式为:

$$W = (m_2 - m_1)/V$$

式中 W 表示吸水值, m_1 代表样品的最初质量, m_2 代表样品浸在水中 7 天后衡重的质量^[72]。

另一个可以直接反映树脂亲水性的指标是接触角^[73~75],分子的亲水性还与分子的组成和所含有的基团种类有关^[76,77]。

3.4 聚合收缩及其测定

聚合收缩越大,齿科充填复合材料与牙齿本体的结合越困难,甚至会脱落出来。通过适当的增加填料的量^[78]、增加单体的可聚合单元的数目^[79]、使用特殊聚合方法^[80]、与甲基丙烯酸类单体共聚及增加单体摩尔分子质量^[81,82]等方法都可降低聚合收缩。在测聚合收缩时,要把样品制成 $25 \times 2 \times 2\text{mm}$ 的长条,然后测聚合前后体积的变化就可求出具体的聚合收缩值^[83]。

4 结束语

齿科充填复合材料因其在牙科修复中不可代替的作用,一直受到材料科学和医学工作者的重视,此领域的研究也是生物医用高分子界的热点之一。目前,尽管 Bis-GMA 体系还存在着一些不足,但目前仍作为齿科充填复合材料的有机基质使用,对此体系的改进和替代研究也取得了一定的进展,相信新的完美的齿科充填复合材料不久将会应用于临床以造福人类。

参考文献:

- [1] 聂俊, 周文慧, 王尔, 等. 功能高分子学报, 1998, 11(2): 224.
- [2] Buonocore, M G. J Dent Res, 1955, 34: 89.
- [3] Bowen R L. J Am Dent Assoc, 1963, 66: 57.
- [4] Leinfelder K F, Sluder T B, Sockwell C L, et al. J Prosthet Dent, 1975, 33: 407~416.
- [5] Power J M. J Dent Res, 1980, 59: 2071~2074.
- [6] Bowen R L. J Dent Res, 1979, 58: 1493~1503.
- [7] Bogdal D, Pielichowski J, Boron A. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 2333~2337.
- [8] Moszner N, Salz U. Prog Polym Sci, 2001, 26: 535~576.
- [9] Peutzfeldt A. Eur J Oral Sci, 1997, 105: 97~116.
- [10] Olea N, Pulgar R, Perez P, et al. Environ Health Perspect, 1996, 104: 298~305.
- [11] Balley W J. USP, 4, 387, 215, 1983.
- [12] Stansbury W J. Polym Prepr, 1992, 33(2): 518~519.
- [13] Stansbury W J. J Dent Res, 1992, 71: 1408~1412.
- [14] Weinmann W G O, Guggenberger R, Soglowek GLW et al. DEP, 19648283, 1998. THERA Patent.
- [15] Bailey W J. In: Ring-opening polymerization. Allen G, Bevington JC, editor. Comprehensive polymer science, vol. 3. Oxford: Pergamon, 1989. 283~320.
- [16] Moszner N, Zeuner F, Volkel T, et al. Macromol Chem Phys, 1999, 200: 2173~2187.
- [17] Zeuner F, Morzer N, Rheinberger V. Macromol Chem Phys, 1996, 197: 2745~2752.
- [18] Morzer N, Zeuner F, Fischer U K, et al. Polym Bull, 1998, 40: 447~453.
- [19] Morzer N, Zeuner F, Rheinberger V. Macro Rapid Commun, 1997, 18: 775~780.
- [20] Moszner N, Zeuner F, Volkel T, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 72: 1775~1782.
- [21] Rheinberger V, Zeuner F, Morzer N. USP, 5886212, 1999.
- [22] Moszner N, Zeuner F, Volkel T, et al. Macromol Chem Phys, 1999, 200: 2173~2187.
- [23] Ritter H, Draheim G, Moszer N, et al. DEP, 1525941, 1997; USP, 6031015, 2000.
- [24] Klee J E, Neidhart F, Flammersheim H J, et al. Macromol Chem Phys, 1999, 200: 517~523.
- [25] Klee J E, Walz U, Holter D, et al. Angew Makromol Chem, 1998, 269: 71~75.
- [26] Klee J E, Walz U, Holter D, et al. PCT. Int Appl Wo, 36729, 1998.
- [27] Krejci I. Schweiz Monatsschr Zahnmed, 1993, 103: 614~619.
- [28] McLean J W, Nicholson J W, Wilson A D. Quintessence Int 1994, 25: 587~589.
- [29] Wolter H, Storch W, Ott H. Mater Res Soc Symp Proc, 1994, 346: 143~149.
- [30] Manhart J, Hollwich B, Mehl A, et al. Dtsch Zahnarztl Z, 1999, 54: 89~95.
- [31] Haller B, Schuster P. Dtsch Zahnarztl Z, 2000, 55: 331~335.
- [32] Sankarapandian M, Shobba H K, Kalachandra S, et al. J Mater Sci Mater Med 1997, 8: 465~468.
- [33] Stansbury J W, Antonucci J M, Scott G L. Polym Prepr, 1995, 36(1): 831~832.
- [34] Stansbury J W, Choi K M, Antonucci J M. Polym Prepr, 1997, 38(2): 96~97.
- [35] Stansbury J W, Antonucci J M. Dent Mater, 1999, 15: 166~173.
- [36] Choi K M, Stansbury J W. Chem Mater, 1996, 12: 2704~2707.
- [37] Bowen R L. USP 3, 066, 112, 1962.
- [38] Bouschlicher M R, Cobb D S, Boyer D B. Oper Dent, 1999, 24: 20~25.
- [39] Brauer G M. J Am Dent Assoc, 1981, 101: 347~349.
- [40] Shah P M, Chong B S, Sidu S K, et al. Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod, 1996, 81: 476~479.
- [41] Curtis P M, von Fraunhofer J A, Farman A G. Oral Surg Oral Med Oral Pathol, 1990, 70: 226~230.
- [42] Noack M J. J Dent Res, 1993, 72: 178 Abstr. Nr. 598.
- [43] Zhu X X, Marieta N. Acc Chem Res, 2002, 35: 539~546.
- [44] Hu X Z, Zhang Z, Zhang X, et al. Steroids, 2005, 70: 531~537.
- [45] Sonia G P, Teresa G N, Kalachandra S. Biomaterials, 2002, 23: 3799~3806.
- [46] Jones S E B. Im J Adhesion and Adhesives, 1995, 15: 109~113.
- [47] Geurtsen W, Leyhause G, Garcia-Godoy F. Dent Mater, 1999, 15: 196~201.
- [48] Muehlaupt R, Diesche F, Doell W, et al. 219th ACS National Meeting, 2000, 26~30.

- [49] Davidson C L, De Gee A J. J Dent Res, 1989, 23, 1195~1211.
- [50] Heindl D, Erdrich A. DEP, 19615763, 1997.
- [51] Leinfelder K F, Bayne S C, Swift E J. J Esthet Dent, 2000, 131, 375~383.
- [52] Jackson R D, Morgan M. J Am Dent Assoc, 2000, 16, 33~40.
- [53] Manhart J, Kunzelmann K H, Chen H Y, et al. Dent Mater, 2000, 16, 33~40.
- [54] Unterbrink G L, Liebenberg W H. Quintessence Int, 1999, 30, 249~257.
- [55] Rheinberger V, Salz U, Ott G. DEP 3939998, 1991.
- [56] Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Biomaterials, 2002, 23, 1819~1829.
- [57] Cook W D. Polymer, 1992, 33, 600~609.
- [58] Marc A G, Ivan S, Thomas H E, et al. Biomaterials, 2005, 26, 6640~6648.
- [59] Imazato S, McCabe J F, Tarumi H, et al. Dent Mater, 2001, 17, 178~183.
- [60] Morgan D R, Kalachandra S, Shobha H K, et al. Biomaterials, 2000, 21, 1897~1903.
- [61] ISO, 4049, 2000.
- [62] Asmussen E, Peutzfeldt A. Dent Mater, 1998, 14, 51~56.
- [63] Arcis R W, Lopez-Macipe A, Toledano M, et al. Dent Mater, 2002, 18, 49~57.
- [64] Xua HHK, Smith D T, Schumacher G E, et al. Dent Mater, 2000, 16, 248~254.
- [65] 复旦大学高分子科学系和高分子研究所,《高分子实验技术》复旦大学出版社 1996, 8
- [66] Hansel C, Leyhausen G, Mai U E H, et al. Dent Mater, 1998, 77, 60~67.
- [67] Spahl W, Budzikiewicz H, Guersten W. J Dent Res, 1994, 73, 295.
- [68] Soderholm K-JM, Zigan M, Ragan M, et al. J Dent Res, 1984, 63, 1248~1254.
- [69] Soderholm K-JM, Roberts M J. J Dent Res, 1990, 69, 1812.
- [70] Oysaed H, Ruyter I. J Biomed Mater Res, 1986, 20, 261.
- [71] Sarret D C, Soderholm K-JM, Ybatich C D. J Dent Res, 1991, 70, 1074.
- [72] GB, 11749, 1989.
- [73] Suzuki M, Kato H, Wakumoto S. J Dent Res, 1991, 70, 1092~1097.
- [74] Ozaki M, Suzuki M, Itoh K, et al. J. Dent. Mater, 1992, 11, 70~76.
- [75] Miyazaki M, Iwasaki K, Onose H, et al. J Dent Res, 2000, 79, 334.
- [76] Hine J, Mookerjee P K. J Org Chem, 1975, 40, 292.
- [77] Kalachandra S, Kusy R P. Polymer, 1991, 32, 2428~2434.
- [78] Nishiyama N. Kobunshi, 1998, 47, 146~149.
- [79] Stansbury J W. J Dent Res, 1992, 71, 434~437.
- [80] Bailey W J, Chou J L, Feng P Z, et al. J Macromol Sci-Chem, 1988, A25, 781~798.
- [81] Matsukawa S, Hayakawa T, Nemoto K. Dent Mater, 1994, 10, 343~346.
- [82] Choi K M, Stansbury J W. Chem Mater, 1996, 8, 2704~2707.
- [83] Chung C M, Kim J G, Kim K M, et al. Dent Mater, 2002, 18, 174~178.

The Development of Dental Filling Composites Materials

ZHANG Shi-ming, ZHANG Xu, LI Zhan-yong, ZHU Xiao-xia *

(Key Laboratory of Functional Polymer, Ministry of Education;

Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Dental filling materials contain resin of polymer, inorganic filler and photoinitiator system, which are used in dental restoration. Dental filling materials and testing methods are summarized and the emphasis is especially focused on the polymeric monomers.

Key words: Dental filling composites; Polymeric monomers; Cholic acid