

口腔医用高分子材料的研究进展及产业转化

王琪

北京安泰生物医用材料有限公司 北京

【摘要】 常规的口腔材料就是用来修复人体口腔颌面部缺损或者缺失的软硬组织的人工合成材料及辅助材料，目前常用的口腔材料有金属、陶瓷、分子合成物等，其中高分子材料因为其结构的多样性和自身的物理化学特性而广泛用于口腔材料中。本文主要讲述高分子材料在口腔医学中的应用现状及未来口腔医用高分子材料产品的产业转化方向，以供参考。

【关键词】 分子材料；口腔医学；产业化

Research progress and industrial transformation of dental polymer materials

Qi Wang

Beijing At&M Biomaterials Co.,Ltd Beijing

【Abstract】 Conventional oral materials are artificial synthetic materials and auxiliary materials used to repair human oral and maxillofacial defects or missing soft and hard tissues. Currently, commonly used oral materials include metals, ceramics, molecular composites, etc. Among them, polymer materials are due to their structure. It is widely used in oral materials due to its diversity and its own physicochemical properties. This article mainly describes the application status of polymer materials in stomatology and the direction of industrial transformation of polymer materials for stomatology in the future, for reference.

【Keywords】 Molecular materials; Stomatology; Industrialization

人体颌面部会因为口腔组织的正常生理机制活动的疾病、创伤、生理退化等因素产生缺损或者缺失，从而影响口腔组织器官的完整性，进而影响其功能的正常运行或面部的美观性，因此需要对缺失或缺损组织进行修复，以达到其功能正常运行或者美观效果所需要的材料及辅助材料即是口腔材料。口腔材料的发展需要跟随口腔医学的发展而进步，而新材料的应用同时也推动了口腔医学技术的更新。众多口腔材料中因为高分子材料出色的生物相容性和良好的物理性，而广泛应用于口腔医学临床实验中。本文主要介绍高分子材料在口腔医学的应用，分别介绍各种材料的临床用途及性能，旨在为高分子材料在口腔医学中的应用发展和产业转化提供思路。

1 口腔预防用高分子材料

随着生活水平的提高，龋病成为常见的口腔疾病之一，由于其不可以逆转性特点，因而需要重点

预防，常用的预防类产品有：菌斑/龋齿指示剂、氟漆等释氟材料、窝沟封闭剂等。

1.1 菌斑/龋齿指示剂

菌斑/龋齿指示剂都是为了显示牙齿的病症而使用的药剂，如果需要根除病症，还需要进一步的修复和有效除菌。菌斑指示剂是利用染料和细菌的强力结合能力，在漱口时候染料保存在菌斑处显示病症，以方便后续对症下药处理。一般菌斑指示剂有多种作用形式：片剂、喷雾剂、液剂、凝胶剂等，并且有双色和单色菌斑指示剂之分，主要根据病菌不同和成本不同推荐使用。龋齿指示剂显示龋坏位置后，进一步处理主要是清除细菌确保龋损不再发生或完整修复。对于更深层次的彻底清除，就需要修复材料的杀菌性能更强，一般是通过添加杀菌剂来增强修复材料的抗菌性能，也可以使用声动力或者光动力来实现杀菌性能。

1.2 防龋材料

窝沟封闭剂和含氟材料是防龋的主要材料，主要是通过封闭牙齿窝沟点隙来阻断细菌的入侵，从而提高牙釉质的耐酸性来预防龋病的。窝沟封闭剂主要是甲基丙烯酸酯类为主的光固化材料与口腔修复用树脂基材料组合剂；含氟材料是由以天然树脂为基材的氟漆和以乙酸乙酯为基材的涂膜材料以及氟化泡沫组成的组合材料^[1]。

2 口腔修复用高分子材料

高分子材料相比较金属陶瓷类材料来讲，对与材料的颜色和色泽可以根据不同添加剂来调控，更能完美匹配天然牙齿的外观美学感，也更具有较好的生物相容性。目前常用的口腔修复用高分子材料主要包括：以可聚合树脂为基体，用无机填料或纤维增强材料的树脂基复合材料和以甲基丙烯酸甲酯为主体的义齿制作材料。树脂材料包含：直接修复材料、间接修复材料、牙釉质黏接剂、预处理剂；义齿制作材料包含：义齿重衬材料、颌面赈复材料、义齿树脂牙、可摘牙齿基托树脂。治疗的失败主要原因是因为修复材料的损坏或者修复材料感染微生物引起病变等，因此更多材料的研究就是为了提高修复材料的抑菌抗菌能力或者改善物理特性，更主要的是在此基础上保留原材料的力学优势特性及优良黏接性能。

2.1 口腔义齿制作材料

口腔义齿制作材料基本要求必须具备：良好的生物相容性、无毒无味、化学性能稳定、不溶于水且吸水性小、物理学性能优良、价格便宜、制作简单。常用口腔义齿制作材料分为软质高分子材料和硬质高分子材料，其中硬质高分子材料主要用于基托、义齿和义齿硬衬，是聚甲基丙烯酸树脂和其改性产品；软质高分子材料主要用于义齿软衬和颌面修复材料，主要是硅橡胶和丙烯酸酯类软树脂。硬质高分子材料因为其价格低廉，还具有很好的生物相容性，并且在口腔环境里性能比较稳定等特点，应用相对广泛，但是由于其物理性能差，在使用过程中容易断裂造成治疗失败。为了更好的实现治疗效果，降低牙齿断裂的风险，目前也更多推荐使用填料和树脂基材形成的复合材料。

口腔义齿的填料包含纤维填料和无机填料。为了提高基材的强度一般会加入纳米尺度的纤维填料和无机填料。由于纤维填料在树脂中的分散性特性，

是树脂材料增强其物理性的重要补充。纳米颗粒的氧化锌、氧化锆等加入到聚甲基丙烯酸树脂中，不但可以提高树脂的抗菌性，还可以改良弯曲拉伸性能，但是也不能过渡添加，过渡添加会导致树脂强度降低，从而造成治疗失败，因此来说选择合适的口腔义齿填料，按照合适的比例添加，运用完美的工艺加工，才可以达到所需的综合性能平衡，得到更好的治疗效果。

因为高分子材料结构孔隙率大并且粗糙度高，更适合细菌生长，因此需要添加融合其他材料以提高高分子材料的抗菌性。通常提高义齿材料的抗菌性方法有两种：一种是在材料中添加抗菌物质，比如添加氧化锆纳米颗粒、壳聚糖及季铵盐，不但能增强树脂物理特性，还起到抗菌效果，并且提高了美观度；另一种是在材料表面涂层抗菌物质，比如涂层抗菌肽唾液富组蛋白、透明质酸等，有效抑制真菌初始黏附和生物膜的形成，从而达到抗菌效果。

2.2 树脂基复合材料

树脂基复合材料包含有聚酸改性复合树脂、纤维增强树脂复合材料、复合树脂三种。聚酸改性复合树脂根据性能更类似复合树脂材料，是由复合树脂与玻璃离子水溶而形成的复杂材料体；纤维增强树脂复合材料具有强度高、抗疲劳性能好、美学性能优等特点，是由可聚合树脂与增强纤维组成的复合材料；而复合树脂则是由甲基丙烯酸酯类树脂和无机颗粒填料复合。

树脂基复合材料由于其聚合收缩和界面微渗漏原因，容易引起治疗失败二次龋坏等问题。聚合收缩的原因是因为柔性高分子链在固化过程中容易引起分子链运动缠绕，从而导致材料损坏治疗失败，但如果在树脂基础材料中添加一些可以改善聚合收缩问题的填充料，同时再添加一些增强机械性能的辅料，就可以很好的改良。一般情况下会使用硅烷来作为填充料来改良树脂材料的机械强度降低聚合收缩问题。

修复树脂的聚合收缩还会引起修复体边缘微渗漏，从而导致细菌入侵感染造成二次龋坏。因此需要在修复材料中加入抑菌抗菌材料，用来提高修复树脂的抗菌性能，提高治疗成功率。目前最常用的添加抗菌剂有混合型季铵盐和聚合型季铵盐，还有抗菌肽、抗生素等抗菌物质材料都可以用在聚合物

链上,有效杀死变异链球菌。但是因为加入了有机物质势必会在某种程度上影响了复合材料的物理特性,因此来说要添加具有抑菌抗菌效果的纳米材料增强复合材料的抑菌抗菌能力同时还需要能够增强其物理特性。含有磷酸银和磷酸钙颗粒的材料,具有抗菌性能、高的强度和弹性模量特性;含有纳米银、季铵盐和纳米无定形磷酸钙的材料,具有扩散杀菌作用,提高周围 PH 值,抵抗酸性化,促进矿化,提高硬度。因此来说添加有多种功能的口腔修复用高分子材料不仅可以降低口腔生物膜的细菌黏附度,起到抑菌抗菌效果,还可以提高修复材料的强度和抗断裂性能,是一种全新的抗菌新材料^[2]。

3 口腔植入及组织重建用高分子材料

口腔植入材料主要是指用于部分或全部埋植于口腔颌面部软组织和骨组织的植入性生物材料,作为口腔颌面部疾患治疗的材料,主要是为了修复口腔颌面部组织器官缺损,或为了重建其基本生理功能,或者是修复口腔颌面部组织器官的缺失和损坏。基本性能要求是:良好的生物相容性、优良的化学稳定性、合理的物理力学性、有抑菌灭菌效果、更好的临床操作性能。目前常用的临床口腔植入及组织重建用高分子材料包含有:金属材料、陶瓷材料、有机高分子材料等,由于有机高分子材料的广泛关注,下面就从三个方面分析高分子材料的性能。

3.1 人工牙根材料

人工牙根材料作用是为了将种植牙承受的咬合力等作用力传递并均分到颌骨组织中,以减少种植体的承受力,增强使用周期。传统的金属及金属氧化物材料因为其良好的组织相容性而应用广泛,但是又因为其易于依附细菌,抑菌抗菌能力弱,更易于引起炎症,造成种植失败,因此引入高分子材料融入到植入体内,增强抗菌功效,还能提高种植体使用周期。

3.2 缺损人工修复材料

缺损人工修复材料在口腔行业主要是指在颌面骨缺损情况下,用于替代或者修复骨组织外形或者重建已丧失生理功能的组织而使用的人工合成材料。骨缺损人工修复材料不但需要满足植入体材料的生物安全性和物理性能外,还需要满足骨引导、骨生成、骨诱导等特殊生物需求功能。修复材料的种类主要还是金属、陶瓷和有机高分子和复合材料。

近些年来常用的以有机高分子为主体的骨缺损修复材料主要包括:含有羟基磷灰石和半水合硫酸钙的复合支架、包载胶原酶的修复牙槽需要的骨替代材料、用于骨缺损修复的可降解注射复合材料、用于促进颌骨再生的具有组织黏附和促进细胞相容性等多种功能的水凝胶材料等^[3]。这些材料的主要原理还是抗菌和增强物理力学性。

3.3 软组织重建材料

口腔软组织重建材料是一种赝复假体,主要材质是包含以硅橡胶或聚四氟乙烯的颌面假体修复材料。其中硅橡胶材料是一种具有良好的理化稳定性和生理惰性、并且无毒、无味、还具有良好的抗老化性能及优良生物相容性的高分子材料,是目前比较理想的口腔软组织修复材料。但是硅橡胶材料也具有分子极性小,具有强疏水性,及组织细胞的亲和力和差等缺点,需要进一步改性表面,进行辐射表面接枝、等离子表面处理等多种方法进行表面处理或共混改性才能更好的满足使用效果。聚四氟乙烯具有良好的弹性和柔韧性,易于物理重塑,并且具有更好的组织性和少并发症特性,是一种高结晶度和高化学稳定性的白色聚合物^[4]。

4 其他口腔用高分子材料

其他口腔用高分子材料主要是口腔辅助修复材料,包含有:抛光材料、排龈材料、印模材料、研磨和牙周膜片、口腔溃疡、组织创面愈合治疗辅助等材料。其中印模材料主要是为了记录或者为了重现口腔软硬组织外形,因此需要具备良好的生物安全性和舒适的稠度,以及需要合适的工作及凝固时间周期性,并且需要良好的亲水性及柔软度和弹性,当使用过程中凝固后还需要有足够的撕裂强度与压缩强度,还需要具备精确的细节再生性和物理稳定性。目前常用的材料多是以海藻盐、琼脂和橡胶材料为主的印模材料,已经具备很好的工艺和生产能力。

牙釉质的损坏是因为龋病或者牙齿磨损引起的,一般情况下会用修复树脂进行牙体填补,但是如果能在缺损部位用一种新材料诱导生成牙釉质并再矿化是非常先进的治疗办法。因为牙釉质是人体最坚硬的组织,所有的修复都不能比拟人体自我修复的完美。现阶段的医疗手段主要是用蛋白够肽分子溶液诱导矿化或者用水凝胶驱动矿化,但都无法

实际模拟出人体本身的牙釉质组织结构，不能媲美牙釉质自身独特的物理特性。因此来说模拟天然牙釉质结构和功能还是需要加大研究课题。其中有专家研制一种仿生氧化铝模板辅助的双层胶，用于具有良好取向的羟基磷灰石晶体而形成的矿物质可以和天然牙釉质相媲美。

牙体质因为具备小管结构，而小管和牙髓腔之间存在敏感的神经传感信号，因此当牙本质因为各种外界原因裸露环境中时，会使牙齿感觉到明显的疼痛。一般缓解牙本质敏感症状的方法有两种：普通情况采用钾离子等神经极化物质喷淋，如果需要根治就需要有效封堵牙本质小管。常规用树枝状高分子、自组装多肽、生物活性玻璃等来诱导胶原矿化治疗。

牙再生及功能复现是目前医学界研究的一个难题，最重要的是压根再生的研究，这不仅是材料的研究，更是对人体机制的研究课题。近些年来很多专家都在试图研究干细胞的分化和再生能力，主要是为了研制出来一种药物或者材料可以处理，与牙本质混合后能够在人体内环境中再生牙组织。这也是今后多年内医学界的研究方向。

5 总结

本文主要介绍了高分子材料在口腔医学中的预防、修复和再生的领域应用和发展。并根据领域的需求对不同分子材料的功能和现状进行简单阐述，皆在表述口腔医用高分子材料的研究进展及提供高

分子材料的产业转化方向，以希望未来的医学研究可以满足市场需求和产品应用。

参考文献

- [1] 龚云,傅相锴,谢兵.不同剂型的菌斑显示剂的研制[J].西南师范大学学报:自然科学版, 2002, 27 (6) : 918-921.
- [2] 王宁,玉晶邓惠等.二层龋坏牙本质胶原蛋白中氨基酸含量测定及其临床意义[J].解放军药学学报, 2004, 20(2) : 1889-1890
- [3] 徐春生,陈丽娜.牙菌斑染色剂的研制[J].口腔护理用品工业, 2017 (6) : 20-22.
- [4] 赵洋,毕良佳龋齿指示剂的研究[J].中华老年口腔医学杂志, 2018, 16(1) : 61-64.

收稿日期: 2022 年 4 月 19 日

出刊日期: 2022 年 6 月 24 日

引用本文: 王琪, 口腔医用高分子材料的研究进展及产业转化[J]. 国际材料科学通报, 2022, 4(1):10-13
DOI: 10.12208/j. ijms.20220003

检索信息: 中国知网 (CNKI Scholar)、万方数据 (WANFANG DATA)、Google Scholar 等数据库收录期刊

版权声明: ©2022 作者与开放获取期刊研究中心 (OAJRC) 所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS