DOI:10.16016/j.1000-5404.2003.13.033
第25卷第13期 第三军医大学学报 Vol. 25, No. 13
2003年7月 ACTA ACADEMIAE MEDICINAE MILITARIS TERTIAE Jul. 2003

文章编号:1000-5404(2003)13-1199-03

论著

氟化物的种类及含量对复合树脂氟离子释放特性的影响

李 东,赵信义,宋 卫华 (第四军医大学口腔医学院医教部,西安 710032)

提 要:目的 研究不同的氟化物、氟化物加入量及浸泡液对复合树脂氟离子释放量的影响。方法 将NaF和K_2TiF_6加入到复合树脂中,制成双糊剂型复合树脂,使最终每种复合树脂含有一种氟化物,氟化物含量分别为5%、10%、15%、20%,制备6 mm×3 mm的圆片试样,每种材料制备6个试样。将试样分别浸泡于37 ℃去离子水和人工唾液中,每天更换浸泡液。用氟离子选择电极测定浸泡第8、15、22、29、62天浸泡液中的氟离子浓度。结果 所有含氟化物的复合树脂释放氟离子的量均显著大于不含氟化物的复合树脂;含有NaF的复合树脂释放的氟离子量明显大于相应含量的K_2TiF_6复合树脂($P<0.05$);所有材料在去离子水中氟离子释放量均明显大于在人工唾液中的量($P<0.01$),而且氟离子的释放量随浸泡时间的增加而逐渐减少,但仍在持续释放。结论 含氟复合树脂的释放特性受到氟化物的种类、加入量、释放介质的影响,作为复合树脂中的氟源,NaF的释放特性优于K_2TiF_6。

关键词:氟化物;氟离子释放;复合树脂;渗透与扩散
中图法分类号:R781.1;R783.1 文献标识码:A

Effects of different fluorides and their loading on the release properties of composite resin

LI Dong, ZHAO Xin-yi, SONG Wei-hua (College of Stomatology, Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China)

Abstract: Objective To evaluate the effects of different kinds of fluorides and their loading on the fluoride-releasing characteristics of fluoride-containing composite resins. **Methods** Two-paste type of composite resin, containing NaF and K_2TiF_6 respectively, were prepared. The composite resins were based on Bis-GMA/TEGDMA resin and loaded with fluoride at 5%, 10%, 15% and 20% by weight, and a non-fluoridated composite resin was prepared as the control. Six standardized discs (6 mm×3 mm) were made of each material, and three discs of each material were stored in plastic vials containing 5 ml deionized water at 37 ℃ respectively and the others in artificial saliva. The water and the artificial saliva were changed every 24 hours. An ion-selective electrode (9606BN Orion) connected to an ion analyzer (720A Orion) was used to determine the amount of fluoride released on days 8, 15, 22, 29 and 62. The data were analyzed using t-tests. **Results** All of the fluoride-containing materials demonstrated a higher fluoride release than that from non-fluoride control materials. The composite resin containing NaF released significantly more fluoride than that of K_2TiF_6. All materials showed a significantly higher release of fluoride in water than in artificial saliva ($P<0.01$). Fluoride release increased in a dose-dependent manner. For each material, fluoride release decreased gradually with soaking time increased. **Conclusion** The fluoride released from composite resin is influenced by the kind of fluoride and their loading and the medium used in the evaluation. As a fluoride source, NaF is superior to K_2TiF_6.

Key words: fluoride; fluoride release; composite resin; infiltration and diffusion

复合树脂是临床上广泛使用的牙体缺损修复材料。复合树脂在固化过程中伴有一定的体积收缩,因此,用复合树脂充填修复缺损后,充填体边缘容易产生微裂隙,引起边缘微渗漏,进而引发继发龋。许多研究表明[1,2],如果充填材料具有释放氟离子能力,充填体边缘的继发龋将显著减少,因为释放的氟离子能扩散至相邻的牙齿硬组织中,与羟磷灰石结合,提高牙齿硬组织的抗龋坏能力。以往对玻璃离子体水门汀的释氟研究有大量的报告,但对复合树脂的释氟研究较少。本实验研究了氟钛酸钾和氟化钠加入到复合树脂中后

基金项目:陕西省卫生科研基金资助项目(02D04)
作者简介:李 东(1960-),男,江苏省连云港市人,副主任医师,副教授。电话:(029)3377607
收稿日期:2003-03-04;修回日期:2003-04-21

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

复合树脂的释氟特性，旨在为选择氟化物及添加量提供指导。

1 材料与方法

1.1 材料

将分析纯氟钛酸钾(K_2TiF_6)和氟化钠(NaF)(上海化学试剂一厂)分别置于烘箱中于200 ℃烘干2 h，取出后在行星式球磨机(南京大学仪器厂)上磨细，最终过200目筛。将氟化物与复合树脂的无机填料用研钵混合均匀，然后与树脂基质及稀释剂等混合，配制成双糊剂型复合树脂。控制氟化物的加入种类及加入量，使最终每种复合树脂含有一种氟化物，氟化物含量分别为5%、10%、15%、20%。另配制不含氟化物的复合树脂作为对照材料。

1.2 方法

用上述复合树脂在聚四氟乙烯模子上制备直径为6 mm、厚3 mm的圆片试样，每种材料制备6个试样。用砂纸磨去所有试样表面飞边，再用牙科气水枪冲洗每个试样表面30 s，然后用气枪吹干。测量每个试样，确保试样表面积差异控制在5%以内。将每个试样放入一个有密封盖、装有5 ml浸泡液的聚乙烯塑料瓶中，放入37 ℃恒温箱中进行浸泡。浸泡液有2种，即去离子水和人工唾液。每种材料的3个试样浸泡在去离子水中，另3个试样浸泡在人工唾液中。所用去离子水的平均氟含量小于0.01 mg/L，人工唾液配方为：NaCl 0.4 g，KCl 0.4 g，$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.795 g，$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 0.78 g，$Na_2S \cdot 2H_2O$ 0.005 g，尿素1.0 g，蒸馏水1 000 ml。

试样在浸泡过程中每天更换相应的浸泡液，更换浸泡液时，每个试样在放入塑料小瓶之前先用滤纸吸干。用氟离子选择电极(9606BN，Orion Research Incorporated，Boston MA，USA)及离子仪(720A，Orion Research Incorporated，Boston MA，USA)测定浸泡第8、15、22、29、62天浸泡液中的氟离子浓度。测定时，每瓶浸泡液添加1 ml总离子强度调节缓冲液Ⅲ(TISAB Ⅲ)(柠檬酸钠300 g，1，2-环己二胺四乙酸22 g，氯化钠60 g，去离子水1 000 ml。)并摇匀，TISAB Ⅲ能掩蔽其它离子，并调整pH值，有利于准确测量氟离子的含量。在测量前及测量中定时用标准氟化钠溶液校准电极，标准液氟离子浓度分别为0.1×10^{-6}、1.0×10^{-6}、50.0×10^{-6}、100.0×10^{-6}。

1.3 统计学处理

采用t检验。

2 结果

试验结果见图1和图2。所有含氟化物的复合树脂释放氟离子的量均显著大于不含氟化物的复合树脂；在各个测试期，含有NaF的复合树脂释放的氟离子量明显大于相应含量的K_2TiF_6复合树脂($P<0.05$)；在各个测试期，所有材料在去离子水中释放的氟离子量均明显大于在人工唾液中的量($P<0.01$)；对所有材料，后一个测试期所测氟离子量均明显小于前一个测试期($P<0.01$)，表明氟离子的释放量随浸泡时间的增加而逐渐减少，但仍在持续释放；对于大多数试验组，氟化物每增加5%，不论是在去离子水中还是在人工唾液中，氟离子的释放量有明显增加($P<0.05$)，但在15 d及15 d以后的测试期，NaF含量为20%和15%的材料在人工唾液中氟离子量无显著性差异($P>0.05$)，这可能是由于NaF早期大量的释放使试样表浅部位的氟化物含量快速减少所致。

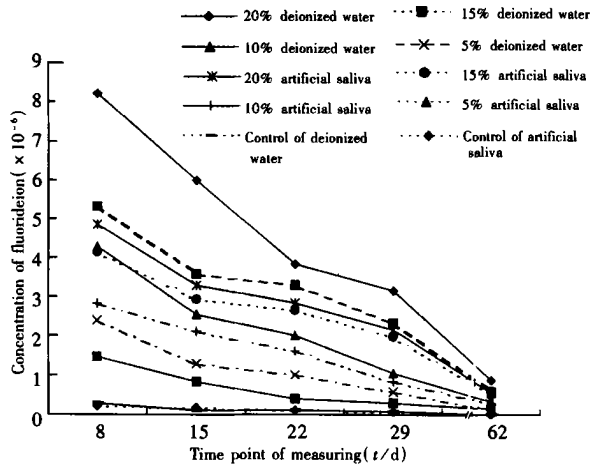


图1 含氟化钠的复合树脂在浸泡液中氟离子的释放曲线

Fig 1 Curve of fluoride ion releasing of NaF composite resin in different solutions

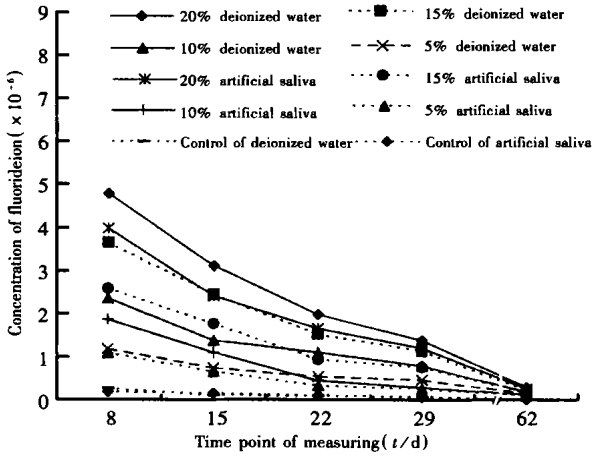


图2 含氟钛酸钾的复合树脂在浸泡液中氟离子的释放曲线

Fig 2 Curve of fluoride ion releasing of K_2TiF_6 composite resin in different solutions

3 讨论

固化的复合树脂在水中释放氟离子的过程与聚合物骨架型缓释药物的释药过程相似，是渗透与扩散的过程。在材料内部，特别是氟化物颗粒与树脂基体界面间存在许多极微小的孔隙。这些孔隙为水分子渗入材料内部及材料内溶解的有效成分向外部扩散提供了

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

通道[3]。水分子渗入材料内, 溶解氟化物, 解离出氟离子。在离子浓度差的作用下, 氟离子向材料外扩散, 使浸提液中氟离子浓度增加。在这一过程中, 有诸多因素影响氟离子的释放。刘晗等[4]研究了树脂基质对钙离子释放的影响, 指出树脂基质的亲水与否及亲水性的程度对钙离子的释放有非常显著的影响。在本实验中, 所有实验组的树脂基质均相同, 这样便清除了树脂基质的影响, 便于研究不同的氟化物对氟离子释放的影响。

从本实验结果可见, 在加入量相同的情况下, 含氟化钠的复合树脂氟离子释放量明显大于含氟钛酸钾的复合树脂, 这种差异可能与两种氟化物溶解度不同有关。在 20 ℃水中, 氟化钠的溶解度为 3.9 g/100 ml, 而氟钛酸钾的溶解度为 1.28 g/100 ml, 只相当于氟化钠的 1/3[5]。由此可见, 在选择释氟性氟化物时, 溶解度是一项重要的指标, 它影响着材料的氟离子的释放特性。

材料中氟化物的加入量对氟离子的释放量有明显影响, 而且, 随着浸泡时间的延长, 氟离子释放量呈逐渐下降之势。在 62 d 测定期, 各试验组间氟离子释放量差异减小。根据聚合物骨架缓释药物释药公式[3], 氟离子的释放量与材料中氟化物含量成正比, 与释放时间有着平方根函数关系, 由此不难理解本试验的结果。在本实验中, 所用氟化物表面未进行硅烷化处理, 因为有研究表明[6], 氟化物在加入复合树脂中时, 如果表面进行硅烷化处理, 则氟离子的释放将被明显抑制。

从实验结果可知, 浸泡液对复合树脂氟离子的释放有明显影响, 原因可能是人工唾液中的各种离子抑制了氟离子的释放。Geurtsen 等[7]测定了 4 种复合体材料在不同浸泡液中氟离子的释放量, 结果表明, 4 种材料在去离子水中释放的氟离子量也明显大于在人工唾液中的量。Levallois 等[8]测定玻璃离子体水门汀的结果也与本实验相同。

氟离子从复合树脂中的释放一般可分为两个阶段, 首先是试样表面的氟离子由于水的快速溶解而从材料表面的大量释放, 使得浸泡初期释放大量的氟离子。在本实验中, 第 1 天测定的氟离子浓度最高的可高达 104×10^{-6}。每天更换浸泡液后, 试样表面的氟离子已基本溶解完了, 而试样深层的氟离子由于被包埋在固化的树脂基质中, 氟离子溶解、扩散速度降低, 因而每天释放量明显下降, 同时也使得复合树脂内部长时间保持高含量的氟化物, 有利于氟离子的长期低浓度的释放。第二阶段可以连续 2 ~ 5 年的小量氟离子释放。由于第 1 天氟离子释放量对于研究含氟复合树脂的长期氟离子释放特性意义不大, 所以在本实验中未列出第 1 天的氟离子释放量。

国外学者关于牙科材料氟离子缓释性能的研究中, 氟离子的释氟量大多以累积量来表示[9, 10]。我们认为这种方法虽然能较直观地反映累积氟离子释放量随时间变化的趋势, 但与口腔实际情况有较大差异, 难于衡量牙科材料在口腔中一段时间后该材料释氟的能力。在口腔环境中, 作为浸泡液的唾液是处于一不断更新过程中, 即使在牙体充填修复体的边缘缝隙中也是如此, 因此, 了解材料在不断更新的浸泡液中氟离子的释放能力, 更能反应材料所具备的防龋能力。

参考文献:

[1] Arends J, Ruben J, Dijkman A G. Effect of fluoride release from a fluoride-containing composite resin on secondary caries: an *in vitro* study[J]. Quintessence Int, 1990, 21(8): 671—674.

[2] Fontana M, Gonzalez-Cabezas C, Haider A, *et al*. Inhibition of secondary caries lesion progression using fluoride varnish[J]. Caries Res, 2002, 36(2): 129—135.

[3] 沈阳医学院. 药剂学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1980. 404.

[4] 刘　晗, 赵信义. 树脂基体对光固化氢氧化钙 Ca^{2+} 释放的影响[J]. 牙体牙髓牙周病学杂志, 2003, 13(2): 94—96.

[5] 司徒杰生. 无机化工产品[M]. 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 1999. 156.

[6] Nakabo S, Torii Y, Itota T, *et al*. Regulation of fluoride ion release from Na_2SiF_6 contained in resin based on hydrophobic siloxane layer coating[J]. J Oral Rehabil, 2002, 29(7): 675—681.

[7] Geurtsen W, Leyhausen G, Garcia-Godoy F. Effect of storage media on the fluoride release and surface microhardness of four polyacid-modified composite resins("Compomers")[J]. Dent Mater, 1999, 15(3): 196—201.

[8] Levallois B, Fovet Y, Lapeyre L, *et al*. *In vitro* fluoride release from restorative materials in water *versus* artificial saliva medium (SAGF)[J]. Dent Mater, 1998, 14(6): 441—447.

[9] Forsten L. Short- and long-term fluoride release from glass ionomers and other fluoride-containing filling materials *in vitro*[J]. Scand J Dent Res, 1990, 98(2): 179—185.

[10] El Mallakh B F, Sarkar N K. Fluoride release from glass-ionomer cements in deionized water and artificial saliva[J]. Dent Mater, 1990, 6(2): 118—122

(编辑　冷怀明)

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net