

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 20720091150020

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

可储存可注射根管充填糊剂的研究

Investigation on a storable and injectable root canal filling paste

迟 小 娟

指导教师姓名: 冯祖德 教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2012 年 月

论文答辩日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 月

**Investigation on a storable and injectable
root canal filling paste**



Thesis Submitted to
Xiamen University

In partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Master of Engineering

By

Xiaojuan Chi

(Materials Physics and Chemistry)

Supervisor: Prof. **Zude Feng**

2012

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

2012 年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 牙髓形态结构及牙髓功能	1
1.1.1 牙髓的形态学特点及髓腔的基本结构	1
1.1.2 牙髓腔的基本结构.....	1
1.1.3 牙髓的功能.....	3
1.2 牙髓疾病及治疗方法	4
1.2.1 牙髓疾病病因.....	4
1.2.2 根管治疗术.....	5
1.3 根管充填	6
1.3.1 根管充填材料的性能要求.....	7
1.3.2 糊剂类根管充填材料的分类和优缺点	7
1.4 可储存根管充填糊剂在齿科方面的应用	9
1.5 本文的工作目的与主要研究内容	9
参考文献	12
第二章 实验原料仪器与表征方法	17
2.1 实验试剂	17
2.2 实验仪器	18
2.3 表征方法	19
2.3.1 红外分析 (FI-IR)	19
2.3.2 小角度 X 射线衍射 (SAXD)	19
2.3.3 流动性测试.....	19
2.3.4 收缩性测试.....	19
2.3.5 溶解度测试.....	20
2.3.6 薄膜厚度测试.....	20

2.3.7 体外细胞毒性 (MTT) 实验	20
2.3.8 口腔致敏实验	21
2.3.9 皮下植入实验	21
参考文献	21
第三章 可储存可注射根管充填糊剂原料的制备	23
3.1 前言	23
3.2 实验部分	24
3.2.1 材料的制备	24
3.3 材料性能测试	27
3.3.1 固化时间	27
3.3.2 抗压强度	27
3.3.3 可注射性	27
3.3.4 X 射线衍射分析	27
3.4 结果与讨论	28
3.4.1 钙磷比对 CPC 固化时间的影响	28
3.4.2 钙磷比对 CPC 可注射性的影响	28
3.4.3 钙磷比对 CPC 固化强度分析	29
3.4.4 钙磷比对 CPC 固化产物组分分析	30
3.5 小结	31
参考文献	32
第四章 可储存可注射根管充填糊剂的改性	34
4.1 前言	34
4.2 实验部分	34
4.2.1 材料的制备	34
4.3 材料性能测试	36
4.3.1 介孔锆的显微结构分析	36
4.3.2 介孔锆的红外分析	36
4.3.3 显影性能测试	36
4.3.4 糊剂理化性能测试	36

4.3.5 可储存性能分析测试.....	37
4.4 结果与讨论	38
4.4.1 介孔铝的性能分析.....	38
4.4.2 添加显影剂的效果.....	41
4.4.3 不同含量促凝剂的性能比较.....	43
4.4.4 不同含量稳定剂的性能比较.....	44
4.4.5 可储存性能分析.....	45
4.5 小结	48
参考文献	49
第五章 可储存根管充填糊剂的生物相容性研究	51
5.1 前言	51
5.2 实验部分	52
5.2.1 材料的制备.....	52
5.3 材料性能测试	53
5.3.1 糊剂固化粉末有害杂志元素含量的测定.....	53
5.3.2 离体牙根管封闭性实验.....	54
5.3.3 体外细胞毒性（MTT）实验.....	54
5.3.4 口腔粘膜刺激实验.....	55
5.3.5 皮下埋植实验.....	57
5.4 结果与讨论	60
5.4.1 糊剂固化粉末有害杂志元素含量.....	60
5.4.2 根管封闭性.....	60
5.4.3 离体牙根管充填后的微观结构分析.....	62
5.4.4 浸提液细胞毒性.....	63
5.4.5 粘膜刺激性组织分析.....	66
5.4.6 皮下植入组织分析.....	67
5.5 小结	69
参考文献	70
第六章 主要结论与展望	72

6.1 主要结论	72
6.2 创新点	72
6.3 展望	73
攻读硕士学位期间发表的论文	74
论文	74
致 谢.....	75

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese	错误！未定义书签。
Abstract	错误！未定义书签。
Chapter 1 Perface	错误！未定义书签。
1.1 Dental pulp morphological structure and pulp function	错误！未定义书签。
1.1.1 Morphological characteristics of the dental pulp and the basic structure of the medullary cavity.....	错误！未定义书签。
1.1.2 Structure of pulp cavity	错误！未定义书签。
1.1.3 Pulp function	错误！未定义书签。
1.2 Dental pulp disease	错误！未定义书签。
1.2.1 Dental pulp disease	错误！未定义书签。
1.2.2 Root canal therapy	错误！未定义书签。
1.3 Root Canal filling	错误！未定义书签。
1.3.1 Perfomence requirement of root canal filling materials	错误！未定义书签。
1.3.2 Paste root canal filling materials	错误！未定义书签。
1.4 Application of root canal filling paste	错误！未定义书签。
1.5 Research Content	错误！未定义书签。
References	错误！未定义书签。
Chapter2 Raw materials,instruments and characterization methods	错误！未定义书签。
2.1 Raw materials	错误！未定义书签。
2.2 Experiments instruments	错误！未定义书签。
2.3 Characterization methods	错误！未定义书签。
2.3.1 FI-IR analysis	错误！未定义书签。
2.3.2 Small-angle X-ray diffraction (SAXD).....	错误！未定义书签。
2.3.3 Flow test.....	错误！未定义书签。

2.3.4 Dimensional change following setting	错误！未定义书签。
2.3.5 Solubility test	错误！未定义书签。
2.3.6 Film thickness	错误！未定义书签。
2.3.6 MTT tsst.....	错误！未定义书签。
2.3.7 Oral Mucous Membrane Irritation test.....	错误！未定义书签。
2.3.8 Implantation test.....	错误！未定义书签。
References	错误！未定义书签。

Chapter 3 Preparation of storable and injectable root canal filling

paste raw materials..... 错误！未定义书签。

3.1 Preface.....	错误！未定义书签。
3.2 Experiments.....	错误！未定义书签。
3.2.1 Preparaton for experimental material.....	错误！未定义书签。
3.3 Characterization methods.....	错误！未定义书签。
3.3.1 Setting Time	错误！未定义书签。
3.3.2 Compression.....	错误！未定义书签。
3.3.3 Injectability	错误！未定义书签。
3.3.4 XRD	错误！未定义书签。
3.4 Rusults and discussions	错误！未定义书签。
3.4.1 Effect of Ca/P ratio on CPC curing time	错误！未定义书签。
3.4.2 Effect of Ca/P ratio on CPC injectablebehaviors	错误！未定义书签。
3.4.3 Effect of Ca/P ratio onCPC curing strength	错误！未定义书签。
3.4.4 Effect of Ca/P ratio onCPC curing product components	错误！未定义书签。
3.5 Conclusions.....	错误！未定义书签。
References	错误！未定义书签。

Chapter 4 Modification of storable and injectable root canal filling

paste raw materials..... 错误！未定义书签。

4.1 Preface.....	错误！未定义书签。
4.2 Experiments.....	错误！未定义书签。

4.2.1 Preparaton for experimental material	错误！未定义书签。
4.3 Characterization methods	错误！未定义书签。
4.3.1 SEM analysis of mesoporous zirconium	错误！未定义书签。
4.3.2 IR analysis of mesoporous zirconium	错误！未定义书签。
4.3.3 Imaging performance test	错误！未定义书签。
4.3.4 Paste physical-chemical properties test	错误！未定义书签。
4.3.5 Storable properties test	错误！未定义书签。
4.4 Rusults and discussions	错误！未定义书签。
4.4.1 Properties analysis of mesoporous zirconium	错误！未定义书签。
4.4.2 Effects of developer	错误！未定义书签。
4.4.3 Performance comparison of different amount coagulant	错误！未定义书签。
4.4.4 Performance comparison of different amount stabilizer	错误！未定义书签。
4.4.5 Storable properties analysis	错误！未定义书签。
4.5 Conclusions	错误！未定义书签。
References	错误！未定义书签。

Chapter5 The biocompatibility of storable and injectable of root canal

fillings 错误！未定义书签。

5.1 Preface	错误！未定义书签。
5.2 Experiments	错误！未定义书签。
5.2.1 Preparaton for experimental material	错误！未定义书签。
5.3 Characterization methods	错误！未定义书签。
5.3.1 Impurity Element Content	错误！未定义书签。
5.3.2 Root canal sealing	错误！未定义书签。
5.3.3 Cell Toxicity	错误！未定义书签。
5.3.4 Oral Mucous Membrane Irritation	错误！未定义书签。
5.3.5 Implantation	错误！未定义书签。
5.4 Rusults and discussions	错误！未定义书签。
5.4.1 Test for impurity element content	错误！未定义书签。
5.4.2 Test for root canal sealing	错误！未定义书签。

5.4.3 Test for micro-structure	错误！未定义书签。
5.4.4 Test for Cell Toxicity.....	错误！未定义书签。
5.4.5 Test for Oral Mucous Membrane Irritation	错误！未定义书签。
5.4.6 Test for local effects after Implantation.....	错误！未定义书签。
5.5 Conclusions.....	错误！未定义书签。
References.....	错误！未定义书签。
Chapter 6 Main Conclusions and Innovations....	错误！未定义书签。
6.1 Main Conclusions.....	错误！未定义书签。
6.2 Innovations	错误！未定义书签。
Papers Published during the Study fro Master degree	错误！未定义书
签。	
Acknowledgements	75

摘要

糊剂类根管充填材料具有易流动可注射、固化速度快、操作简单等和根管封闭效果好等特点，常被用作根管充填材料。但传统的糊剂类根管充填材料在手术时存在若干不足之处：（1）手术时需现调和医用粉末和固化液，这就延长了手术时间；（2）现调糊剂易混合不均匀，从而影响糊剂理化性能；（3）所有的调拌工具和固-液各组分都要进行预消毒，导致手术操作过程复杂。这些都给临床应用带来了很大的不便。因此，研制一种新型的可储存可注射根管充填糊剂具有十分重要的理论与实践意义。

本文针对根管填充材料的临床实际需求，研制一种可储存可注射根管充填糊剂。该糊剂理化性能稳定，在一定的环境中可以长期保存，取出后升温至 20 ℃可直接注射使用，且在人体口腔环境中迅速固化且固化前后不发生体积收缩。主要研究内容及研究结果如下：

（1）研究了不同钙磷摩尔比（Ca/P）对磷酸钙粉末体系理化性能的影响。随着 Ca/P 的升高，体系固化时间缩短，抗压强度增强。Ca/P = 1.42 时的磷酸钙粉末较为符合根管充填材料的要求。

（2）探讨了各添加剂对糊剂体系的改性作用。发现添加 15 wt% 的介孔锆（Mesoporous Zirconium）可提高体系的显影性能；添加 1.5 wt% 的磷酸氢二钠（Na₂HPO₄）使糊剂的固化时间缩短 8 小时；添加 1 wt% 壳寡糖（Chitosan Oligosaccharide）显著提高了糊剂的稳定性能。各添加剂均不影响糊剂的固化和储存性能，储存 12 个月后固-液两相不发生分层。

（3）评价了所制糊剂的生物学性能。糊剂固化粉末中砷、汞、镉、铅等重金属元素含量符合医药行业标准；与根管充填剂相比，可储存可注射根管充填糊剂与离体牙牙本质紧密结合，根管封闭性良好；细胞毒性实验表明糊剂对 L-929 细胞无毒性；口腔粘膜刺激实验表明糊剂对口腔黏膜无刺激反应；皮下埋植实验表明该糊剂对软组织无毒害作用。

关键词：根管充填糊剂 可储存性能 生物相容性

Abstract

Root canal filling paste materials are always applied in therapies, which showed a lot of advantages, such as rapid solidification, excellent root canal closed effect, simplicity of operation. However, medicinal powder and curing liquid of traditional root canal filling paste materials are required to be mixed before an operation. This kind of mixed of the solid-liquid phase showed three main shortages: First, operating time is prolonged; Second, physiochemical performance of the paste influenced by the nonuniformity of the solid-liquid mixture; Third, all the mixing tools and component of the solid-liquid phase need to pre-disinfect. All these disadvantages brought great inconvenience to clinical practice.

In this paper, root canal filling paste materials which showed storable and injectable were prepared in order to satisfy the clinical actual demand. The paste can be used and injected directly after take out to 20 °C. The physiochemical performance of the paste maintained for long-term preservation in a certain environment. The paste gave a rapid solidification in vivo environment and the volume retained after solidification. The main results are as follows:

1. The effect of Ca/P molar ratio to the physiochemical performance was investigated. The results showed that the setting time decreased from 13 hours to 5 hours and the compression strength increased with the increasing of Ca/P molar ratio.

The CPC paste with Ca/P = 1.42 behaved best as a root canal filler.

2. Modification effects of the additives were discussed. The setting time, stability and radiopacity of CPC pastes were improved by adding 1.5 wt% Na₂HPO₄, 1.0 wt% Chitosan Oligosaccharide and 15 wt% mesoporous zirconium, respectively. All the additives showed no impact to the solidification and storage properties. Meanwhile, there is no stratification of the solid phase and liquid phase after storage.

3. Biological performance was evaluated of this system. Compared with the clinical root canal fillings, our paste showed a closely combination to dentin and good

sealing ability in vitro teeth. Good biocompatibility and no stimulating effect to oral mucosa were obtained by cell toxicity test. Subcutaneous preparations experiment indicated no toxic effect to soft tissues.

Keywords: Root canal filling paste; Storable; Biocompatibility

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 牙髓形态结构及牙髓功能

牙髓是位于髓腔内的疏松结缔组织，也是牙组织中唯一的软组织，被坚硬的牙本质包围，仅借窄小的根尖孔与根尖周组织相连，牙髓中的血管、神经、淋巴管都必须由根尖周组织通过根尖孔进入髓腔。牙髓作为一种疏松结缔组织，所含的细胞、血管和神经对环境变化的反应与其它疏松结缔组织的反应基本一样。但牙髓还有自身的特点：（1）被无让性的牙本质包围；（2）基质富含纤维且具有粘性；（3）无有效的侧支血液循环。这些特点决定牙髓是最为敏感，最容易受到侵害的组织^[1-3]。

1.1.1 牙髓的形态学特点及髓腔的基本结构

一般情况下，牙髓不能被直视，仅能通过 X 线观察到它的大致外形。但在一些偶然的情况如有外伤时，牙髓可以暴露于口腔，它为一团红色或粉红色的具有黏性的软组织。牙髓是一个坚实的、黏性的和具有弹性的实体，并能保持它在髓腔中的形态^[3-5]。

显微镜下，牙髓可人为的被划分为 4 层：（1）成牙本质细胞层：主要由成牙本质细胞体构成，位于牙髓的最外层，与牙髓周围紧接前期牙本质排成的一层细胞，细胞呈柱状，核卵圆形，细胞间含有毛细血管和神经纤维，细胞顶端有一细长的突起伸入牙本质小管内；（2）无细胞层：也成魏氏层或成牙本质细胞下层，位于成牙本质细胞下方，宽约 40 μm ；该层细胞成分很少，主要由无髓鞘的神经纤维、毛细血管和成纤维细胞的包浆突构成；（3）多细胞层：位于无细胞层的下方，主要由大量的成纤维细胞和储备细胞（未分化间质细胞）构成。该层在冠髓区比根髓区明显；（4）中央区：即固有牙髓，是牙髓疏松结缔组织的核心和主体，含有较粗大的神经纤维和血管，以及成纤维细胞。

1.1.2 牙髓腔的基本结构

在牙体中，有一个与牙体外形相似但又显著缩小的管腔，称为髓腔^[3-5]。髓

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库