

纳米技术在牙科复合树脂改良中的应用

夏 阳¹, 谢海峰¹, 章非敏^{1,2}, 顾 宁²

(1. 南京医科大学口腔医学研究所, 南京 210029; 2. 东南大学苏州研究院, 江苏苏州 215124)

[摘要] 以牙科复合树脂现存缺点为背景,对纳米技术对复合树脂的改良情况进行了研究,着重讨论了纳米材料对复合树脂的聚合收缩、抗菌性能和机械性能改良的一系列问题。研究表明,使用纳米技术和材料可以很好地改进复合树脂多方面的性能,同时对复合树脂的发展方向和前景进行了展望。

[关键词] 纳米技术;复合树脂;抗菌;聚合收缩;机械性能

[中图分类号] R78 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2012)03-0076-07

1 前言

牙体缺损是口腔临床的常见病,是由被世界卫生组织(World Health Organization, WHO)列为人类三大重点防治疾病之一的龋齿和外伤等众多原因造成。牙体缺损常常影响口腔的功能和面部的美观。充填治疗是常用的治疗方法之一,其常用材料银汞合金色泽与牙体组织不协调,且其中汞对人体有毒性,对环境也会造成污染,已不能适应社会发展的要求。作为最有前途替代银汞合金的复合树脂具有以下优势:a. 与牙体色泽相近,修复美观;b. 与牙体形成粘接固位,减少牙体磨除量,尽量保存健康牙体;c. 非金属,不导热,减小了对牙髓的刺激性。尽管经过多年的发展,但其仍然存在机械强度不足、耐磨性差、聚合体积收缩较大等缺点,使其只能用于较小区域的牙体修复。虽然目前市场上的树脂产品很多,但尚无一种具有真正理想的理化性能。为了进一步提高复合树脂的性能,将纳米技术运用于牙体修复领域。纳米粒子的粒径为1~100 nm,具有包括小尺寸效应和表面或界面效应等特殊性质。因此,考虑将其作为无机填料加入牙科复合树脂中,以期达到对复合树脂改良的目的。

2 牙科复合树脂简介

2.1 组成

复合树脂是在丙烯酸酯基础上发展起来的一种新型修复材料,是目前临床上应用最多的牙色修复材料。它主要是由树脂和无机物填料构成。其基本组成为:a. 树脂基质单体是双酚A-甲基丙烯酸缩水甘油酯(bisphenol A-glycidyl methacrylate, Bis-GMA)和氨基甲酸乙酯双甲基丙烯酸酯(urethane dimethacrylate, UDMA)。b. 无机填料,如玻璃粉、二氧化硅、硅酸盐或硼酸盐,其含量为树脂重量的70%~80%。树脂内加入无机填料可增加树脂的抗压强度和硬度,降低共聚体的膨胀系数和体积收缩。无机填料需经有机硅烷处理,使其容易与树脂化学结合。c. 引发剂、交联剂、活性稀释剂。加入引发体系,能使共聚体在常温下固化;交联剂的作用使树脂基质间的分子结构相互交联,呈网状,以增加材料的硬度与强度;活性稀释剂可以增加材料的流动性和可塑性,减少黏度,才能容许树脂中加入大量的填料,改进单一树脂的性能,常用稀释剂是二甲基丙烯酸三甘醇酯(triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA)。

[收稿日期] 2011-11-16

[基金项目] 江苏省教育厅高校高新技术产业化推广项目(JH10-27);江苏高校优势学科建设工程资助项目

[作者简介] 章非敏(1963—),男,江苏南京市人,南京医科大学教授,主要研究方向为口腔修复工艺和相关材料的研究;

E-mail: fmzhang@njmu.edu.cn

2.2 分类

牙科复合树脂按固化方式分为化学固化型、光固化型和双固化型。按无机填料粒径分为大颗粒填料型(传统填料型)、超微颗粒填料型和混合填料型等。近年来,混合填料型树脂填料的粒径逐步发展为纳米级和微米级,又演化出微米混合颗粒填料型和纳米混合颗粒填料型。

2.3 综合评价

1)大颗粒型复合树脂:机械性能较好,但抛光性差,表面粗糙,易着色和菌斑积聚。

2)超微颗粒型复合树脂:填料粒径处于纳米级范围,但填料含量较低,因此色泽与抛光性能均好,但体积收缩、热膨胀系数和吸水率均偏大,物理、机械性能较差。

3)混合填料型复合树脂:目前大多数树脂产品都属于此类,具有良好的抛光性能,耐磨损性、聚合收缩性和物理机械强度都获得了很大的改善。

现有混合填料型复合树脂仍存在一些不足:
a. 聚合收缩:易形成边缘微渗漏;b. 耐磨性和机械强度低。因此,对于一些情况,如后牙大面积缺损,尤其是直接承重并且咀嚼力大的牙体缺损区域,机械强度仍显不足,最终导致继发龋和修复体脱落。

3 纳米技术在牙科复合树脂中的应用现状

鉴于以上缺陷,当前对于牙科复合树脂的改良主要是将纳米材料作为无机填料,或用纳米级材料修饰微米级填料,再加入复合树脂中,以改良树脂或使其具备新的性能或兼而有之。

3.1 纳米填料的种类

牙科复合树脂的填料绝非单一种类、单一粒径的材料,而是具有一定分布梯度,且不同种类粒子相互配合的系统。牙科复合树脂所含的填料能增加机械强度,降低热膨胀系数和聚合热,其粒度、粒度分布、折光指数、所占体积百分比、X线阻射性及硬度、强度等都会对材料的性能及临床表现产生影响。目前,颗粒型陶瓷粉或玻璃粉是主要的填料类型,纤维(晶须)填料的研究和应用也有报道,但相比前者较少。应用理化性能更加优良的填料来增强机械性能是发展的方向。

已用于增强牙科复合树脂的纳米颗粒包括纳米二氧化硅^[1]、纳米金刚石^[2-4]、纳米氧化锆^[5]、纳米氮化硅^[6]、纳米羟基磷灰石^[7]、纳米氧化钛^[8]、纳米三氧化二铝^[9]等。这类纳米填料的研究较多,且大

多数牙科产品厂家都有自己品牌的纳米树脂问世。

纳米纤维增强如纳米碳管、短纤维和晶须是目前许多学者所提出的复合树脂填料的新成员,都被用于牙科复合树脂的增强和性能改善,但基本都处于基础研究之中,而尚未应用于临床阶段。这里所讲的纳米纤维增强复合树脂,是指以纳米纤维为另一类填料与颗粒填料共同增强的口腔充填用复合树脂材料,所以这类材料中含颗粒与纤维两种填料。口腔临床中使用的还有一类单纯使用的纤维增强树脂基(多为环氧树脂基)材料,典型的产品为牙体加强用的纤维桩。文章主要讨论前者目前在口腔中的研究现状。有学者为了更加明确研究目的和可能机理,也会以环氧树脂为基体或只加入纤维填料进行研究。

碳化硅晶须和氮化硅晶须是近年来研究较多的用于牙科复合树脂的晶须种类。其他增强牙科复合树脂表面硬度和断裂强度的纤维(晶须)包括氧化锌晶须、钛酸钾晶须、硅酸盐晶须、硼酸铝晶须、尼龙纤维、碳纳米管等。

3.2 纳米技术降低牙科复合树脂的聚合收缩

Condon 等用不含甲基丙烯酸功能化的硅烷代替含有甲基丙烯酸功能化的硅烷对二氧化硅纳米颗粒表面进行处理,获得无粘接性的纳米颗粒将其添加到复合树脂中,发现其具有与气孔相似的效果,分布于树脂基质中的纳米填料通过局部塑性形成应力释放点,可以有效地降低聚合收缩^[10]。Condon 在另外的研究中用非粘接性的纳米填料、粘接性的纳米填料和无被膜填料来降低聚合应力。研究表明,纳米填料添加到杂化型复合树脂可以有效降低聚合应力(降低 31%),在一定的体积含量水平(10%),非粘接性纳米填料具有更好的降低应力作用,在只含有纳米填料的复合树脂,亦具有相同的效果^[11]。

八面的倍半硅氧烷(silsesquioxane, SSQ),是具有直径 0.53 nm 的纳米笼结构,是一个轻量级、高性能的混合材料,其结构通式为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 。SSQ 聚合物显示出优良的介电和光学性质,并已广泛应用,如在应用程序中的光致抗蚀剂、耐磨涂层、液晶显示元件、电子电路板的绝缘涂层和光纤涂料等。Soh MS 等将 SSQ 加入复合树脂中制成符合材料,SSQ 可以显著降低树脂的聚合收缩量,并同时增加树脂的硬度和弹性模量^[12]。

Garoushi 等将半互穿聚合物网络(semi-inter-

penetrating polymer network, semi-IPN) 加入由玻璃纤维增强的复合树脂, 发现复合物的聚合收缩率下降^[13]。此后, 又将纳米 SiO₂ 颗粒加入上述复合物中, 除了发现加入纳米粒子后可使聚合收缩降低外, 他们还发现聚合收缩的降低与纳米粒子的添加量和聚合温度相关^[14]。

3.3 添加纳米材料增强复合树脂的抗菌性能

体内外实验表明, 复合树脂比其他充填材料更易引起菌斑沉积, 因而更易引起继发龋。继发龋也是临床中复合树脂充填失败的重要原因之一。因此, 如果能将抗菌剂加入复合树脂中, 使其具有缓和持久的抗菌性能, 将非常有利于其性能的提高。

Beyth N 等将季铵盐聚乙烯纳米粒子 (polyethylenimine, PEI) 以低浓度 (1%) 添加到复合树脂中, 发现在不影响其机械性能的基础上可以保持 1 月以上的抗菌性能^[15]。Jia 等将 Ag⁺、Ag⁺/Zn²⁺ 吸附到纳米 SiO₂ 表面, 添加到复合树脂中, 发现对大肠杆菌和 S. 粪菌都具有良好的抗菌性能, 而且后者的效果更好, 抗菌效果随接触时间延长和添加剂量增加而增强^[16]。Xu 等将熔附了纳米硅颗粒的晶须和纳米二钙或四钙磷酸盐加入牙科复合树脂中已达到自修复的目的^[17,18]。

四针状氧化锌晶须具有抗菌的作用。宋欣等将四针状氧化锌晶须加入复合树脂中, 发现其在提高树脂机械性能的同时也能赋予复合树脂材料较强的抗菌作用, 是制备抗菌性复合树脂的较优选择^[19]。Niu 等也将其加入复合树脂中, 以使复合树脂获得抗菌性能和增强的机械性能^[20]。Chae 等将纳米银颗粒加入聚丙烯腈中并用电纺技术制成纳米纤维, 以使所制备的纤维具有抗菌性能^[21]。

3.4 纳米技术对牙科复合树脂机械性能的改善

3.4.1 纳米颗粒增强牙科复合树脂

钟玉修、倪龙兴等将纳米金刚石作为填料加入复合树脂中, 并对其性能进行了一系列的研究, 认为适当比例的金刚石填料可以提高复合树脂的机械性能^[2,3]。胡晓刚等将纳米金刚石用硅烷偶联剂进行表面改性后添加到复合树脂中, 发现改性金刚石的增强作用明显优于未经改性的金刚石, 同时金刚石的加入也改善了树脂的韧性^[4]。王君等将纳米氮化硅加入复合树脂并用紫外光照进行固化处理, 发现纳米氮化硅含量为 1% 时, 体积收缩率仅为 4.92%, 而拉伸强度增加了近 100%^[6]。王云等将经过硅烷偶联剂 KH-570 进行表面处理后的纳米

羟基磷灰石加入树脂基质中, 研制出能够达到临床要求的修复性纳米羟基磷灰石复合材料, 并检测其机械物理强度^[7]。

笔者研究组曾将纳米 TiO₂ 粒子在表面处理后加入复合树脂中, 制备纳米复合树脂, 并根据国际标准化组织 (International Organization for Standardization, ISO) 标准测试其力学性能, 发现表面处理增强了纳米 TiO₂ 与复合树脂基质的相容性, 添加表面处理后的纳米 TiO₂ 粒子对树脂起到增强增韧作用^[8]。

目前各大牙科产品厂商几乎都研制出自己品牌的纳米树脂, 所加入的纳米级填料以纳米二氧化硅为主, 如 3M Filtek Supreme 系列、Dentsply 的 ceram X、Heraeus 的 Venus Diamond 系列、Kerr 的 Herculite Précis、Bisco 的 Reflexion、Pentron 的 Artister[®] Nano Composite。但也有例外的, 如 Ivoclar Vivadent 的 IPS Empress Direct 用的是纳米氟化镱。这些经过纳米技术改良的复合树脂, 厂家都宣称具有更好的强度、耐磨性、可抛光性、更低的聚合收缩率以及更好的美学性能。

3.4.2 纳米纤维 (晶须) 增强牙科复合树脂

氮化硅和碳化硅被选中是因为和大多数纤维相比, 其体积小, 长径比大, 可以更均匀地与树脂混合, 而且其抗拉强度极高。Xu 等自 1999 年起对晶须增韧牙科复合树脂进行了一系列的研究。该研究组曾将硅石纳米粒子熔附到碳化硅陶瓷晶须上, 以增强口腔复合树脂的强度, 硅石纳米粒子通过增加晶须表面积和粗糙度来加强晶须与树脂基质的结合^[22]。他们还发现晶须与硅石粒子质量比为 2:1, 树脂的强度明显高于单纯添加硅石的纳米粒子, 且树脂的弹性模量和硬度随晶须与硅石粒子比例的增高而增高, 同时树脂的脆性降低, 还发现少量添加晶须就能够大幅度提高断裂强度^[23]。

相比于较为昂贵的氮化硅和碳化硅等高品质晶须, 钛酸钾晶须虽然在强度上有一定的差异, 但其价格低廉, 在工业上研究也较多^[24], 因此也有学者将钛酸钾晶须用于牙科复合树脂的增强^[25]。

硼酸铝晶须性价比高, 颜色为白色, 适于用做复合树脂的增强材料, 较颜色深的碳化硅和氮化硅晶须更易于光照固化, 适用于临床^[26]。王蓉等比较了不同晶须熔附纳米粒子对环氧树脂力学性能的影响, 结果表明: 硼酸铝晶须熔附纳米 SiO₂ 增强作用最佳。但是由于硼酸铝晶须与纳米 SiO₂ 化学相似性差, 因此仅通过高温烧结, 两者熔附效果不理

想^[27]。

Zhang 等将羟基磷灰石 (hydroxyapatite, HA) 晶须添加到牙科复合树脂,发现硅烷处理后 HA 晶须能够提高树脂的弹性模量和折裂韧性值^[28]。

使用更好的纤维制备方法以得到质量更好的纤维,也是提高纤维增韧树脂效果的方法之一。目前,使用静电纺丝技术制备纳米纤维材料已成为近十几年来世界材料科学技术领域最重要的学术与技术活动之一。静电纺丝以其制造装置简单、纺丝成本低廉、可纺物质种类繁多、工艺可控等优点,已成为有效制备纳米纤维材料的主要途径之一。静电纺丝技术已经制备了种类丰富的纳米纤维,包括有机、有机/无机复合和无机纳米纤维。应用静电纺丝技术已经成功地制备出了结构多样的纳米纤维材料。通过不同的制备方法,如改变喷头结构、控制实验条件等,可以获得实心、空心、核-壳结构的超细纤维或是蜘蛛网状结构的二维纤维膜;通过设计不同的收集装置,可以获得单根纤维、纤维束、高度取向纤维或无规取向纤维膜等。电纺纤维是连续的长纤维,可以发挥桥联增韧的作用。

尼龙纤维韧性远远超过无机填料,并具有规律的圆柱形状。已有关于用电纺方法制备尼龙纤维并用其增强树脂的报道。Fong 等将电纺尼龙纤维加入 BisGMA/TEGDMA 基牙科树脂中,并检测其机械性能,发现复合材料的弯曲强度、弹性模量和断裂强度都有所增强^[29]。但是,为了更加增强尼龙晶须,Tian 等将纳米级硅酸盐晶须加入尼龙纤维并使其沿纤维长径排列,将得到的纤维填料用树脂单体处理后再研磨后以不同比例加入树脂中,发现少量添加纤维就可以大幅度提高树脂的机械性能^[30]。此后,同一研究组还将纳米硅酸盐晶须以不同比例直接加入复合树脂中^[31],也发现少量添加未经过表面处理的晶须时可以提高树脂的机械性能。

也有一些由静电纺织得到核壳纳米聚合物纤维的报道,如聚甲基丙烯酸酯-聚丙烯腈 (polymethyl methacrylate-polyacrylonitrile, PMMA-PAN), 聚甲基丙烯酸酯-聚苯乙烯 (polymethyl methacrylate-polystyrene, PMMA-PS), 聚丁二烯-聚苯乙烯 (polybutene-polystyrene, PB-PS), 尼龙-聚甲基丙烯酸酯 (nylon-PMMA) 纤维^[32~36]。纤维核壳结构的设计目的是让纤维具有一个高强度核心,而其外壳则是可以与树脂通过形成化学键或形成互穿网络结构提供良好的粘结性,使最终形成的纳米复合材料具备更

优良的机械性能。其中 PMMA-PAN 被用于增加牙科复合树脂的机械性能^[37, 38]。

笔者研究组曾将单壁碳纳米管 (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) 经过短切和表面处理后包裹上纳米二氧化硅颗粒,再添加到复合树脂中,制成纳米复合树脂,并检测其机械强度,发现经过处理的 SWCNTs 在树脂基质中呈良好的单分散状,且制成的纳米复合树脂的强度与对照组相比,其增高的幅度具有统计学意义^[39]。但从这个研究中也发现了碳纳米管用于牙科美学修复所存在的问题,那就是碳管的颜色问题。尽管被纳米二氧化硅包裹后才加入树脂中,且添加量不高,但添加碳管后的树脂仍表现为灰黑色,与牙齿颜色相差较大。这说明,至少在目前这种处理方式下,虽然碳管机械性能很好,但不太适合用于牙科复合树脂的改良。这也促使我们寻找其他性能好、颜色也更接近齿色的纳米管用于复合树脂的改良。

添加新型填料后的复合材料可能会更强更硬,但同时也降低了它们的透光性和光固化的效能,因而要求其具备自固化或热固化的能力。有学者将纳米 Al₂O₃ 晶须加入牙科树脂基托中以增强其热传导性^[40],不过,热传导性的增强对于充填性树脂来说不适宜,因为会导致对牙髓神经的刺激。

纳米结构的钛管也是很有前景一种晶须填料。Khalea 等已将其用于 PMMA、骨水门汀和流体树脂的增强^[41]。有学者对两种玻璃纤维增韧的复合树脂 (Nulite F 和 Alert, 增强体为微米级玻璃纤维) 充填体做了为期 6 年的临床随访^[42],发现充填失败的主要原因是继发龋和充填体 (即复合树脂) 或牙体的断裂。根据他们得到的结果判断,Alert 达到了美国牙科协会 (American Dental Association, ADA) 的标准,而 Nulite F 没有达到。纤维增强树脂复合材料与其他混合树脂复合材料相比,其体外研究显示了极高的电子模量和断裂韧性比,但是其表面粗糙度也增加了。

添加到树脂基质中的纤维需要控制方向、大小和其他特征,以及其排列位置和方向定位的可重复性。然而,目前这些仍是该领域的重大挑战。也有一些学者尝试用了一些方法,如原位聚合或预聚合,使纤维能在树脂基质中定向分布。Koziol 等使用原位聚合的方法实现了在聚苯乙烯中碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 的定向排列^[43]。

3.4.3 纳米材料增韧的主要机理

纳米颗粒增强的可能机制:

1) 刚性无机粒子与其他较大粒径的填料形成梯度分布,可以增加无机填料的充填量,因此可以提高聚合物材料的刚性、硬度和耐磨性。

2) 纳米微粒颗粒为球形,可以通过“微轴承”作用,减小摩擦力,并可对微坑和损伤部位起到修复作用。

3) 无机纳米粒子具有能量传递效应,使基体树脂裂纹扩散受阻和钝化,最终终止裂纹,不致发展为破坏性开裂。

4) 随着粒径的减小,纳米微粒与基体接触面积增大,可吸收更多的冲击力。

对纳米粒子在摩擦学上应用的研究也间接揭示了添加纳米材料后使复合材料耐摩擦的原因,主要是纳米材料的小尺寸效应在发挥作用。这也提示我们,要充分发挥纳米材料的优良性能,一定要使其在基质中均匀分散,以使其尺度保持在纳米范围内。

纤维(晶须)对复合材料增韧的可能机理为:

1) 裂纹桥联。晶须把裂纹桥联起来,并在裂纹的表面加上闭合应力,阻止裂纹扩展起到增韧作用。

2) 裂纹偏转。当裂纹尖端遇到晶须时,因晶须模量高,只得绕过晶须,偏离原来的方向,沿两相界面或在基体内扩展。

3) 拔除效应。材料断裂时由基体传向晶须的力在二者界面上产生剪应力,达到了基体的剪切屈服强度,晶须的抗拉强度较高而不致断裂,此时晶须就从基体中拔出,产生能量的耗散。

以上3种机制并非同时存在或等效发挥作用,而是一般以某种效应为主其他效应辅助,或者只存在一种效应作用。晶须/基质粘结界面的、晶须自身的机械性能、晶须的尺寸、排列和分布等因素均会对晶须的补强增韧效果产生显著影响。

为了增强晶须与树脂基质的结合,可以对其进行表面处理,除使用活性剂或硅烷偶联剂以外,熔附纳米粒子后对复合树脂的力学性能有进一步的改善。其可能机理为:a. 熔附纳米粒子增加晶须表面粗糙度,提高在树脂基质中的固位,并减少团聚;b. 晶须经表面处理均能够均匀分散,起骨架作用,有效地传递应力,阻止裂纹扩展。因此,晶须-纳米颗粒符合填料是一类新型的较有发展前景的填料。

4 纳米技术在牙科复合树脂中的应用展望

4.1 改良复合树脂的方向

1) 降低聚合收缩应力:增加修复体与牙体组织

的密合度,减少修复体边缘微渗漏的形成,避免微生物及代谢产物进入从而导致继发龋。

2) 提高耐磨性和抗弯强度:增强修复体抵御较大牙合力的能力和抗磨损的能力,防止折裂和过度磨损。

3) 增强与牙体的粘结性能:增强树脂修复体的固位,能部分抵消聚合收缩应力,减少微渗漏。

4) 增强抗菌性能:防止微生物及其代谢产物对牙体组织的损害。

5) 复合树脂中基质材料的老化问题。

4.2 使用纳米填料的潜在问题

随着长时间的磨耗,纳米粒子最终将进入人体,因此,就像银汞合金的安全性受到质疑一样,纳米材料对人体的长期生物安全性有待进一步的研究。

4.3 纳米材料应用于复合树脂的主要难点

克服纳米材料易于团聚的特性,使其在树脂基质中得到良好的分散,并添加到一定充分的数量,以充分发挥纳米材料的特殊性能。

参考文献

- [1] 支敏,李长福,韦界飞,等. 纳米 SiO₂ 在 PMMA 口腔义齿修复材料中的应用基础研究[J]. 天津医科大学学报, 2007, 13(4): 493-496.
- [2] 钟玉修,倪龙兴,姜永,等. 纳米金刚石填料对复合树脂耐磨性能及挠曲强度的影响[J]. 口腔医学, 2005, 25(3): 154-155.
- [3] 钟玉修,倪龙兴,吴道澄,等. 纳米金刚石填料对复合树脂显微硬度、抗压强度的影响[J]. 牙体牙髓牙周病学杂志, 2003, 13(6): 331-332.
- [4] 胡晓刚,顾晓宇,全毅,等. 改性纳米金刚石增强增韧医用口腔复合树脂的研究[J]. 化工新型材料, 2006, 34(2): 60-62.
- [5] 吴伟力,张修银,朱邦尚,等. 氧化锆的用量对纳米氧化锆/PMMA 复合材料挠曲性能的影响[J]. 口腔颌面修复学杂志, 2008, 9(1): 43-47.
- [6] 王君,储昭荣,吉小利,等. 紫外光固化纳米复合树脂的研究[J]. 化学与生物工程, 2004(3): 18-19.
- [7] 王云,王青山. 牙体修复性纳米羟基磷灰石复合材料的机械性能研究[J]. 现代口腔医学杂志, 2011, 25(2): 115-117.
- [8] Xia Y, Zhang F M, Xie H F, et al. Nanoparticle-reinforced resin-based dental composites [J]. Journal of Dentistry, 2008, 36(6): 450-455.
- [9] Kuo M C, Tsai C M, Huang J C, et al. PEEK composites reinforced by nano-sized SiO₂ and Al₂O₃ particulates [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 90(1): 185-195.
- [10] Condon J R, Ferracane J L. Reduction of composite contraction stress through non-bonded microfiller particles [J]. Dental Materials, 1998, 14(4): 256-260.

- [11] Condon J R, Ferracane J L. Reduced polymerization stress through non - bonded nanofiller particles [J]. *Biomaterials*, 2002, 23(18):3807 - 3815.
- [12] Soh M S, Yap A U J, Sellinger A. Physicomechanical evaluation of low - shrinkage dental nanocomposites based on silsesquioxane cores [J]. *European Journal of Oral Science*, 2007, 115(3):230 - 238.
- [13] Garoushi S, Vallittu P K, Watts D C, et al. Polymerization shrinkage of experimental short glass fiber - reinforced composite with semi - inter penetrating polymer network matrix [J]. *Dental Materials*, 2008, 24: 211 - 215.
- [14] Garoushia S, Vallittu P K, Watts D C, et al. Effect of nanofiller fractions and temperature on polymerization shrinkage on glass fiber reinforced filling material [J]. *Dental Materials*, 2008, 24: 606 - 610.
- [15] Beyth N, Yudovin - Farber I, Bahir R, et al. Antibacterial activity of dental composites containing quaternary ammonium poly-ethylenimine nanoparticles against treptococcus mutans [J]. *Biomaterials*, 2006, 27(21):3995 - 4002.
- [16] Jia H S, Hou W S, Wei L Q, et al. The structures and antibacterial properties of nano - SiO₂ supported silver/zinc - silver materials [J]. *Dental Materials*, 2008, 24(2):244 - 249.
- [17] Xu H H, Sun L, Weir M D, et al. Nano DCPA - whisker composites with high strength and Ca and PO₄ release [J]. *Journal of Dental Research*, 2006, 85:722 - 727.
- [18] Xu H H, Weir M D, Sun L, et al. Strong nanocomposites with Ca, PO₄ and F release for caries inhibition [J]. *Journal of Dental Research*, 2010, 89:19 - 28.
- [19] 宋欣, 杜滢, 肖月, 等. 添加四针状氧化锌晶须抗菌剂对义齿软衬材料机械性能的影响[J]. *黑龙江医药科*, 2011, 34(1):39 - 40.
- [20] Niu L N, Fang M, Jiao K, et al. Tetrapod - like zinc oxide whisker enhancement of resin composite [J]. *Journal of Dental Research*, 2010, 89(7):746 - 750.
- [21] Chae H H, Kim B H, Yang K S, et al. Synthesis and antibacterial performance of size - tunable silver nanoparticles with electrospun nanofiber composites [J]. *Synthetic Metals*, 2011, doi: 10.1016/j.synthmet.2011.08.013.
- [22] Xu H H, Quinn J B, Giuseppetti A A, et al. Effects of whisker - to - silica ratio on the reinforcement of dental resin composites with silica - fused whiskers [J]. *Journal of Dental Research*, 2000, 79(11):1844 - 1849.
- [23] Xu H H, Quinn J B, Smith D T, et al. Dental resin composites containing silica - fused whiskers - effects of whisker - to - silica ratio on fracture toughness and indentation properties [J]. *Biomaterials*, 2002, 23(3):735 - 742.
- [24] Yu Demei, Wu Jingshen, Zhou Limin, et al. The dielectric and mechanical properties of a potassium - titanate - whisker - reinforced PP/PA blend [J]. *Composites Science and Technology*, 2000, 60:499 - 508.
- [25] 田爱峰, 张修银, 刘义钛, 等. 钛酸钾晶须增强的复合树脂与两种常用复合树脂的抗弯强度的比较[J]. *口腔颌面修复学杂志*, 2009, 10(1):31 - 34.
- [26] 张文云, 袁艳波, 陈庆华, 等. 纳米二氧化硅含量对硼酸铝晶须 - 二氧化硅熔附体填料复合树脂弯曲性能的影响[J]. *华西口腔医学杂志*, 2011, 29(2):195 - 198.
- [27] 王蓉, 张文云, 贾安琪, 等. 不同晶须及晶须用量对复合树脂力学性能的影响[J]. *口腔医学研究*, 2007, 23(4):365 - 367.
- [28] Zhang Hongquan, Zhang Ming. Effect of surface treatment of hydroxyapatite whiskers on the mechanical properties of bis - GMA - based composites [J]. *Biomedical Materials*, 2010, 5(5):1 - 7.
- [29] Hao Fong. Electrospun Nylon 6 nanofiber reinforced BISGMA/TEGDMA dental restorative composite resins [J]. *Polymer*, 2004, 45(7):2427 - 2432.
- [30] Ming Tian, Yi Gao, Yi Liu, et al. Bis - GMA/TEGDMA dental composites reinforced with electrospun nylon 6 nanocomposite nanofibers containing highly aligned fibrillar silicate single crystals [J]. *Polymer*, 2007, 48(9):2720 - 2728.
- [31] Tian Ming, Gao Yi, Liu Yi, et al. Fabrication and evaluation of Bis - GMA/TEGDMA dental resins/composites containing nano fibrillar silicate [J]. *Dental Materials*, 2008, 24(2):235 - 243.
- [32] Sun Z, Zussman E, Yarin A L, et al. Compound core - shell polymer nanofibers by co - electrospinning [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(22):1929 - 1932.
- [33] Bazilevsky A V, Yarin A L, Megaridis C M. Co - electrospinning of core - shell fibers using a single - nozzle technique [J]. *Langmuir*, 2007, 23(5):2311 - 2314.
- [34] Wei M, Lee J, Kang B, et al. Preparation of core - shell nanofibers from conducting polymer blends [J]. *Macromolecular Rapid Communication*, 2005, 26(14):1127 - 1132.
- [35] Zussman E, Yarin A L, Bazilevsky A V, et al. Electrospun polyacrylonitrile/poly(methyl methacrylate) - derived turbostratic carbon micro - /nanotubes [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18:348 - 353.
- [36] Chen L S, Huang Z M, Dong G H, et al. Development of a transparent PMMA composite reinforced with nanofibers [EB/OL]. *Polymer Composite*. [2008 - 10 - 02]. <http://www.interscience.wiley.com>.
- [37] Lin S, Cai Q, Jia J Y, et al. Electrospun nanofiber reinforced and toughened composites through in situ nano - interface formation [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(15 - 16):3322 - 3329.
- [38] Sun W, Cai Q, Li P, et al. Post - draw PAN - PMMA nanofiber reinforced and toughened Bis - GMA dental restorative composite [J]. *Dental Materials*, 2010, 26(9):873 - 880.
- [39] Zhang F M, Xia Y, Xu L, et al. Surface modification and microstructure of single - walled carbon nanotubes for dental resin - based composites [J]. *Journal of Biomedical Material Research (Part B)*, 2008, 86(1):90 - 97.
- [40] Messersmith P B, Obrez A, Lindberg S. New acrylic resin composite with improved thermal diffusivity [J]. *The Journal of Pros-*

thetic Dentistry, 1998, 79:278 – 284.

- [41] Khaleda S M Z, Mironb R J, Douglas W, et al. Reinforcement of resin based cement with titania nanotubes [J]. Dental Material, 2010, 26:169 – 178.
- [42] Van Dijken J W V, Sunnegårdh – Grönberg K. Fiber – reinforced packable resin composites in Class II cavities [J]. Journal of

Dentistry, 2006, 34:763 – 769.

- [43] Koziol K K K, Boncel S, Shaffer M S P, et al. Aligned carbon nanotube – polystyrene composites prepared by in situ polymerisation of stacked layers [J]. Composites Science and Technology, 2011, 71:1606 – 1611.

The application of nanotechnology in the improvement of dental composite resins

Xia Yang¹, Xie Haifeng¹, Zhang Feimin^{1,2}, Gu Ning²

(1. Institute of Stomatology Nanjing Medical University, Nanjing 210029, China;

2. Research Institute of Southeast University in Suzhou, Suzhou, Jiangsu 215124, China)

[**Abstract**] In this paper, nanotechnology for the improvement of dental composite resins has been reviewed in the background of the existing shortcomings, focusing on the improvement for polymerization shrinkage, anti-bacterial properties and mechanical properties of composite resins. The results show that the use of nanotechnology and nano materials can be an effective method to improve the performance of dental composite resins in a various ways. At last, the paper also gives a future perspective of dental composite resins.

[**Key words**] nano technology; composite resin; antibacterial; polymerization shrinkage; mechanical properties