

新型双甲基丙烯酸酯树脂根管 封闭剂的制备与理化特性评价^{*}

林正梅¹, 凌均荣¹, 刘芳², 何经纬², 贾德民²

(1 中山大学光华口腔医学院//口腔医学研究所, 广东 广州 510060)

(2 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641)

摘要: 以 9,9'-二-(4-羟基-苯基)芴(9,9'-HPF)为原料, 用环氧氯丙烷将其环氧化后, 再与甲基丙烯酸反应, 合成了相对分子质量为 634 的双甲基丙烯酸酯类新单体 HPFDM, 并以该单体为共聚单体制备了新型树脂基质根管封闭剂 NRCS。通过对其聚合收缩、体积改变和溶解性能的测定, 以及用扫描电镜观察它在水介质中浸泡前后表面形貌的变化, 评价了封闭剂 NRCS 的理化特性。结果表明: HPFDM 的结构与预期设计的结构相符, 新型封闭剂 NRCS 的聚合收缩率为 1.375%, 体积变化率为 1.16%, 在水介质中的质量损失为 0.15%, 扫描电子显微镜观察显示封闭剂 NRCS 表面结构均质致密, 填料粒子较好地分散在基体中, 界面结合良好, 水介质处理对封闭剂影响不明显。

关键词: 根管封闭剂; 高相对分子质量甲基丙烯酸酯; BisGMA; 环氧树脂; 9,9'-二-(4-羟基-苯基)芴(9,9'-HPF); 理化特性

中图分类号: O631.3 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579(2007)02-0049-06

根管治疗是牙髓根尖周病的最佳治疗方法, 根管充填是其关键步骤之一。核心充填材料如热塑性树脂和封闭剂联用可严密封闭根管三维系统, 达到防治根尖周炎目的。临床上常用的根管封闭剂有: 氧化锌丁香油制剂、含钙制剂、玻璃离子制剂以及近年来广泛应用的具有粘接性的树脂类封闭剂。以环氧树脂为基质的根管封闭剂 AH plus 是常用的树脂类封闭剂之一, 它具有良好的流动性和临床可操作性, 能渗透入牙本质小管, 增强根管封闭性, 提高抑菌作用, 但聚合收缩大, 易在封闭剂与根管侧壁之间形成间隙, 导致根尖微渗漏^[1-2], 而且其成分之一的二甲酚-a-二环氧丙酯醚和固化剂六亚甲基四胺与细胞毒性有关^[3]。自 1937 年德国学者^[4]将聚甲基丙烯酸甲酯塑料用于义齿修复之后, 甲基丙烯酸酯类聚合物以其优良的生物相容性和粘结性, 被广泛用作齿科材料。Bowen 以双酚 A 和甲基丙烯酸缩水甘油酯为原料合成的 Bis-GMA 单体是近几年新推出的根管封闭剂 Epiphany 的主要成分, 但这类单体在聚合时同样存在体积收缩的缺点, 引发根尖微渗漏导致治疗失败^[1]。

据文献 [5-6] 报道, 提高甲基丙烯酸酯类单体的相对分子质量和分子体积是降低其聚合时体积收缩并提高聚物理化性能的有效手段。为了更

好地克服临床现有根管封闭剂的缺点, 本研究先利用 9,9'-二-(4-羟基-苯基)芴(9,9'-HPF)与环氧氯丙烷反应, 在 9,9'-HPF 结构中引入环氧基团, 再利用该环氧基团与甲基丙烯酸反应, 引入甲基丙烯酸酯结构, 合成了一种相对分子质量高达 634 和分子体积较大的双甲基丙烯酸酯类新单体, 并以该单体为主要共聚单体, 制备了新型的根管封闭剂, 着重考察了该新型封闭剂的聚合收缩率、体积改变及溶解性等理化特性, 为开发新型的根管封闭剂提供理论依据。

1 实验部分

1.1 材料

9,9'-二-(4-羟基-苯基)芴(9,9'-HPF): AR, $w = 97\%$, Aldrich 公司; 环氧氯丙烷: AR, 上海试剂一厂; 甲基丙烯酸: CR, 广州化学试剂厂; *N,N*-二甲基苄胺: CR, 上海试剂三厂; NaOH: AR, 天津化学试剂一厂; BisGMA: Aldrich 化学公司; 二甲基丙烯酸四乙二醇酯 (TEGDMA): CR, $w = 92\%$, 广州双键贸易公司; 光敏剂 (camphorquinone, CQ): Aldrich 化学公司; 环氧树脂封闭剂 AH plus: Densply 公司; 甲基丙烯酸酯类封闭剂 Epiphany: SybronEndo 公司。

* 收稿日期: 2006-11-10

基金项目: 卫生部临床学科重点资助项目 (2004); 广东省科技计划资助项目 (2005B30901020, 2006B35802011)

作者简介: 林正梅 (1966 年生), 女, 副教授, 副主任医师, 通讯联系人: 凌均荣; E-mail: lingjunq@163.com

1.2 较高相对分子质量双甲基丙烯酸酯单体
(HPFDM) 的合成

环氧化 9'9HPF (HPFDE) 的合成: 在三口烧瓶中依次加入 20.8 g 环氧氯丙烷、8 g 9'9HPF 和 5.5 g $w=40\%$ NaOH 溶液, 加热搅拌, 于 $(110 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下反应 7 h 反应结束后, 过滤, 滤液用乙醇水混合液沉淀得白色固体。该白色固体用 CHCl_3 溶解, 再用乙醇水混合液沉淀, 重复操作 2 次。将所得白色固体于 40°C 下真空干燥至恒质量后, 即得 HPFDE 8.5 g 收率 83%。

HPFDM 的合成: 在三口烧瓶中依次加入 11.5 g 甲基丙烯酸、0.103 5 g N,N -二甲基苄胺和 7 g HPFDE, 加热搅拌至固体溶解, 于 $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下反应 10 h 反应结束后过滤, 滤液用 0.5 mol/L 的 HCl 溶液洗涤 3 次, 再用 $w=10\%$ 的 NaOH 溶液洗涤 3 次, 最后用蒸馏水洗至中性。所得有机相溶液减压蒸馏后得到白色固体, 并于 50°C 下真空干燥至恒质量, 即得 HPFDM 5.95 g 收率 62%。

1.3 新型双甲基丙烯酸酯类封闭剂的制备

将 HPFDM BisGMA TEGDMA 光敏剂 CQ 无机填料按质量比为 9 9 : 13 3 : 66 混合均匀, 即得新型双甲基丙烯酸酯类封闭剂 (NRCS)。

1.4 傅里叶变换红外谱 (FT-IR) 测定

利用傅里叶变换红外谱仪 Vector 33 (德国 Bunkor 公司), 采用溴化钾压片法测定, 分辨率 2 cm^{-1} , 扫描范围 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.5 聚合收缩率测试

单体转化为聚合物时, 由于体积发生收缩, 导致密度发生变化。因此, 本实验通过测定体系聚合前后的密度变化, 计算聚合收缩率^[7]。密度测定采用密度瓶法, 测试样品为新型根管封闭剂 NRCS 对照样品环氧树脂类封闭剂 AHplus 和甲基丙烯酸酯类封闭剂 Epiphany。聚合前密度测定: 取调制好的封闭剂 0.1 mL, 按密度瓶测试法, 测得封闭剂聚合前密度 d_0 。聚合后密度测定: 取调制好的封闭剂置于聚四氟乙烯模具, 制成 $25\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 样品, 卤素灯照各面 40 s, 常温放置 7 d 完全固化后, 按密度瓶测试法, 测得封闭剂聚合后密度 d_1 , 重复 5 次, 取算术平均值。封闭剂的聚合收缩率按下式计算。

$$S = \frac{d_1 - d_0}{d_1} \times 100\%$$

1.6 封闭剂体积改变测试

按照 ISO 6876 标准^[8]对 NRCS 进行体积改变测试, AHplus Epiphany 作对照样品。将封闭剂填充到高 12 mm、内径 6 mm 的圆柱形塑料模具中,

圆柱上下两端用包裹塑料膜的载波片压实, 固定, 于 37°C 、95% 湿盒中保存 7 d 在材料充分固化后, 去除载波片, 用 600 目湿砂纸抛光使两端表面光滑。从模具上取出样品, 测量各样品高度 L (分辨率 0.01 mm)。然后将样品置于含 30 mL 去离子水的 50 mL 容量瓶中浸泡 30 d 取出, 吸干, 再次测量样品高度 L_{30} 。每种材料测 5 个样品, 取平均值。样品的体积变化 V_C 由下式计算。

$$V_C = \frac{L_{30} - L}{L} \times 100\%$$

1.7 封闭剂溶解性测试

按照 ISO 6876 标准对 NRCS 进行溶解性测试, AHplus Epiphany 作对照样品。将封闭剂填充到高 1.5 mm、内径 20 mm 的圆柱形塑料模具 (内置一小段尼龙绳) 中, 圆柱上下两端用包裹塑料膜的载波片压实, 固定, 于 37°C 、95% 湿盒中保存 7 d 在材料充分固化后, 从模具上取出样品并称重 M_1 (Sartorius 1801MPS Germany 精确度为 $0.000\,1\text{ g}$)。然后将样品悬挂浸泡于 50 mL 去离子水中 7 d 取出, 用去离子水冲洗, 吸干后置于干燥箱 24 h, 再取出称重 M_2 。每种材料测 5 个样品, 取平均值。用下式的计算结果 W_s 表征封闭剂的溶解性能。

$$W_s = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\%$$

取上述材料浸泡液 50 mL, 采用原子吸收光谱仪 (Z-5000 型, 日本日立公司) 测量浸泡液中的 Ca Na Zn Ba 等离子含量。

1.8 表面形貌观察

用 Hitachi S-520 扫描电子显微镜, 观察完全固化后的 NRCS 样品在去离子水中浸泡前和浸泡 7 d 后的表面形貌, AHplus Epiphany 作对照样品。

1.9 统计分析

用 SPSS 13.0 统计软件进行数据分析, 方法为多个样本比较的秩和检验 (Kruskal-Wallis 法), 若结果差异有显著性 ($p < 0.05$), 则再进行多个样本的两两比较 (Nemeny 法)。

2 结果与讨论

2.1 HPFDM 的 FT-IR 分析

HPFDM 的合成路线和 9'9HPF、HPFDE 和 HPFDM 的红外图谱分别如图 1 和图 2 所示。从图 2 (a) 可见, 在 $3\,480\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 9'9HPF 结构中酚羟基的特征吸收峰; 在 $1\,609$ 、 $1\,509$ 及 $1\,445\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 9'9HPF 结构中芳香环的骨架振动峰; 在 $3\,030\text{ cm}^{-1}$ 附近为芳香环上氢的特

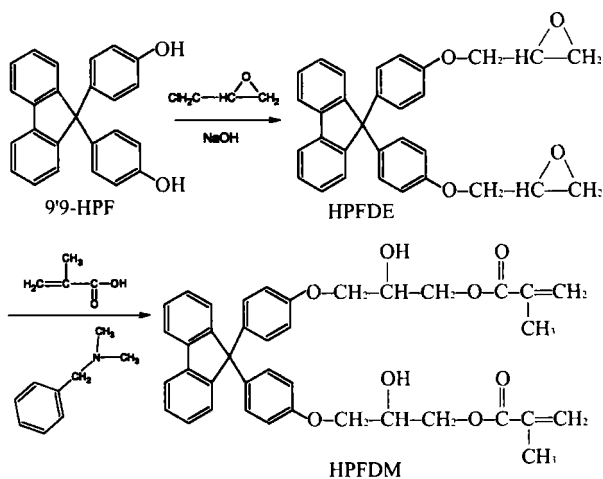


图 1 高相对分子质量双甲基丙烯酸酯单体的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes for dimethacrylate monomer HPFDM with high molecular weight

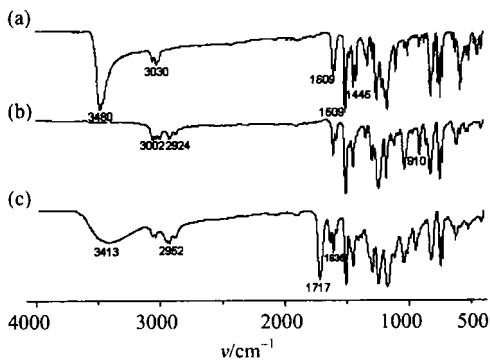


图 2 9,9'-HPF (a), HPFDE (b) 和 HPFDM (c) 的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of 9,9'-HPF (a), HPFDE (b) and HPFDM (c)

征吸收峰。在图 2 (b) 中,除了芳香环的骨架振动峰和芳香环上氢的特征吸收峰仍存在外,与图 2 (a) 相比,于 3480 cm^{-1} 处的吸收峰完全消失,说明 9,9'-HPF 中的酚羟基已完全与环氧氯丙烷中的氯发生了化学反应,在 9,9'-HPF 分子中引入了环氧丙基醚结构 $\left[\text{—H}_2\text{C—HC—CH}_2 \right]$ 。这一结构可在图 2 (b) 中找到对应的特征吸收峰,即在 2924 cm^{-1} 处 —O—CH_2 的特征峰, 3002 cm^{-1} 处 —HC—CH_2 上 C—H 特征峰,在 910 cm^{-1} 处 —HC—CH_2 结构的特征振动峰,说明 HPFDE 的结构与预期设计的结构相符。从图 2 (c) 与 (b) 的 FT-IR 可见, (c) 在 3413 cm^{-1} 处出现了 —OH 的吸

收峰, 2952 cm^{-1} 处出现 —CH_3 吸收峰, 1717 cm^{-1} 处出现 C=O 吸收峰, 1635 cm^{-1} 处出现 C=C 吸收峰,而在 3002 cm^{-1} 处 —HC—CH_2

结构中 CH 吸收峰和 910 cm^{-1} 处的 —HC—CH_2 结构的特征峰基本消失。说明在第二步反应中, HPFDE 结构中的环氧基团与甲基丙烯酸的羧基发生了开环加成反应,并在结构中引入了甲基丙烯酸酯结构单元,生成的产物 HPFDM 的结构与预期设计的结构相符。

2.2 HPFDM 单体对 NRCS 体积稳定性的影响

根管封闭剂是核心充填材料和管壁牙本质之间的黏接剂,必需尽可能保持稳定以确保根管充填的质量^[9]。树脂型根管封闭剂是由树脂单体与无机填料构成的复合材料,固化时不可避免地会发生聚合收缩,树脂单体相对分子质量的大小影响复合材料的聚合收缩已被许多研究证实^[10]。为了研究由较高相对分子质量双甲基丙烯酸酯单体 HPFDM 配制的新型封闭剂 NRCS 的体积稳定性,本研究选择了 NRCS 固化前后的体积收缩和完全固化后浸泡于水介质中一定时间后的体积变化来评价。

2.2.1 NRCS 的聚合收缩 表 1 是 NRCS、Epiphany 和 AHplus 三种封闭剂的聚合收缩的实验结果。从表 1 可见,封闭剂 NRCS 的聚合收缩率最小,仅为 1.375%,AHplus 的聚合收缩率最大,高达 5.924%,作者认为这是封闭剂的分子结构和构成封闭剂的单体的相对分子质量不同所致。NRCS 和 Epiphany 封闭剂两者都是由甲基丙烯酸酯单体构成,它们最大的区别在于 Epiphany 以相对分子质量为 512 的 BisGMA 为主,而 NRCS 则添加了相对分子质量高达 634 的较高相对分子质量甲基丙烯酸酯单体 HPFDM, NRCS 的聚合收缩率比 Epiphany 下降 37.13% 正是较高相对分子质量单体 HPFDM 聚合时收缩小的结果。AHplus 是以环氧树脂为主体的封闭剂,其固化产物与 NRCS 和 Epiphany 的聚合产物是完全不同类型的聚合物,它的聚合收缩率比后两者高出几倍主要是其自身结构因素的结果。

2.2.2 NRCS 固化后在水介质中的体积变化 在一定介质中保持三维结构的稳定是评价根管充填材料理化特性的另一标准。根据 ISO 6876 标准,根管封闭剂制成一定规格并固化后,在去离子水中浸泡 30 d 体积变化率应在 0.1% ~ 1.0% 之间。表 2 是 NRCS 和对照组材料 AHplus、Epiphany 的体积变化率实验结果。

表 1 根管封闭剂的聚合收缩率

Tab. 1 Polymerization shrinkage in NRCS Epiphany and AHplus			
根管	密度 / (单位) ¹⁾		聚合收缩
封闭剂	固化前	固化后	率 %
NRCS	2285.6312±0.0485	2317.4967±0.0342	1.375
Epiphany	2146.9411±0.0564	2194.9372±0.0637	2.187
AH Plus	2688.2749±0.0258	2857.5701±0.0802	5.924

1) 结果是 mean±SD KuskalWallis $p<0.05$ Nemenyi $p<0.05$

表 2 根管封闭剂的体积变化率

Tab. 2 Dimensional change in NRCS Epiphany and AHplus sealers				
根管	体积改变 /mm ³			变化率
封闭剂	浸泡前	浸泡后	前后差值	%
NRCS	12.08±0.07	12.22±0.03	0.14±0.04	1.16*
Epiphany	12.06±0.08	12.97±0.10	0.91±0.02	7.56**
AH Plus	11.98±0.12	12.11±0.11	0.13±0.01	1.09*

1) 结果是 mean±SD KuskalWallis $p<0.05$ Nemenyi $p>0.05$ ** $p<0.05$

从表 2 可见，NRCS 表现为体积增大，即材料在去离子水介质中以吸水溶胀为主，其体积变化略大于 AHplus，但显著小于 Epiphany。据文献报道，复合树脂材料的吸水性与其固化后亲疏水性^[11]和交联密度^[12]有关，树脂单体结构中的羟基是影响材料亲疏水性的重要结构单元，羟基的单位质量百分含量越高，其亲水性越强。因此，虽然 NRCS 和 Epiphany 封闭剂在固化后都是甲基丙烯酸酯结构的聚合物，极性较强，具有一定的亲水性，但 NRCS 的体积变化率却只有 Epiphany 的约 1/7。这一结果可从它们结构中的 -OH 含量得到合理的解释。从分子结构上看，每摩尔新单体 HPFDM 的羟基数与 BisGMA 相同，由于 HPFDM 的相对分子质量 (634) 大于 BisGMA (512)，所以其羟基的质量百分含量小于 BisGMA。NRCS 的体积变化为 1.16% 的实验结果表明，其体积变化仍超出 ISO 标准规定的体积变化率的范围，进一步降低 NRCS 的体积变化率的研究仍在进行中。

2.3 HPFDM 单体对封闭剂 NRCS 溶解性的影响

2.3.1 NRCS 的溶解性和浸泡液中离子浓度 溶解性是指某种物质溶解在另一种物质里的能力，是物质的一种物理性质。根据 ISO 6876 检测标准，根管封闭剂固化后在水介质中溶解导致的质量损失应小于 3%。表 3 是 NRCS 和对照组材料 AHplus、Epiphany 在水介质中溶解导致的质量损失实验结果。

表 3 根管封闭剂的溶解性

Tab. 3 Solubility of NRCS Epiphany and AHplus sealers			
根管	质量改变 /mm ³		损失率 %
封闭剂	M ₁	M ₂	
NRCS	1.6072±0.0122	1.6048±0.0213	0.15*
Epiphany	1.5679±0.1128	1.5077±0.1037	3.84**
AH Plus	2.2400±0.0091	2.2362±0.0165	0.17*

1) 结果是 mean±SD KuskalWallis $p<0.05$ Nemenyi $p>0.05$ ** $p<0.05$

从表 3 可见，NRCS 在水介质中溶解导致的质量损失极小，仅 0.15%，与 AHplus 0.17% 的结果无统计学差异，两者都远小于 ISO 6876 规定的 3% 的最大值。而同样以甲基丙烯酸酯为基质的 Epiphany 在水介质中溶解导致的质量损失高达 3.84%，比 ISO 6876 规定的 3% 的最大值还要大。NRCS 和 Epiphany 两者在水介质中溶解导致的质量损失的差异可能与下列因素有关：① NRCS 中的无机粉体在水介质中的溶解性小于 Epiphany 中的无机填料。NRCS 中的无机粉体主要是经过有机改性的硫酸钡，与树脂基质结合紧密，在水介质中几乎不溶解，而 Epiphany 中含有氢氧化钙、硫酸钡、钡玻璃、氯化铈和硅石等活性填料，其中的钙和硅在水介质中有一定的溶解性，这一推测可从它们的浸泡液的原子吸收光谱的实验结果（见表 4）中得到证实，NRCS 浸泡液中所含的金属离子浓度与对照液无明显变化，仅钡离子浓度稍有增加，Epiphany 浸泡液中钙离子和钠离子的含量分别高达 7.90 mg/L 和 14.82 mg/L；② NRCS 疏水性大于 Epiphany。HPFDM 中具有亲水特性的羟基含量比 BisGMA 的小，而且 HPFDM 中的四苯环平面结构的疏水性较双苯环的 BisGMA 大；③ NRCS 的聚合固化比 Epiphany 完全、彻底，这一点在实验可清楚观察到。当 NRCS 的厚度 2 mm 时，卤素灯光照 40 s 可使之完全固化，但 Epiphany 则不能完全固化；同样厚度的封闭剂暴露在自然光下 7 d，NRCS、AHplus 能完全固化，而 Epiphany 表面仍然有一层未固化层，Epiphany 的聚合固化不完全与文献 [13-14] 的报道基本吻合，而未聚合的单体存在向水介质中迁移的倾向，这可能也是导致 Epiphany 在水介质中质量损失大的原因之一。

2.3.2 NRCS 在水介质中浸泡前后的表面形态 图 3 是 NRCS 和对照材料 AHplus、Epiphany 完全固化后及其在水介质中浸泡 7 d 后的表面形貌。NRCS 与 Epiphany 浸泡前的表面形态基本相似，填料粉体没有明显的团聚，粒子较好地分散在基体中，显示粒子和基体界面有较好的结合。浸泡 7 d

表 4 根管封闭剂浸泡液中的金属离子浓度
Tab.4 Metal ionic concentration in NRCS Epiphany and AH plus deionized distilled water

浸泡液	金属离子浓度 / (mg·L ⁻¹)			
	Na	Ca	Ba	Zn
去离子水	—	—	—	—
NRCS 浸泡液	—	—	0.24	—
Epiphany 浸泡液	14.82	7.90	0.25	0.46
AH Plus 浸泡液	—	—	0.83	—

后两者的表面均发生改变，NRCS 表现为表面粗糙，但填料粉体与基体紧密结合的特征仍与浸泡前相似，而 Epiphany 的填料粉体浮于基体表面，基体表现为皱缩，失去其光滑平整的表面形态特征。AH plus 浸泡前表面均质细腻，浸泡后基体结构基本未变，其表面的变化可能是填料粉体部分溶解脱落所致。这些表面形貌特征表明，NRCS 在水介质中具有较好的稳定性。

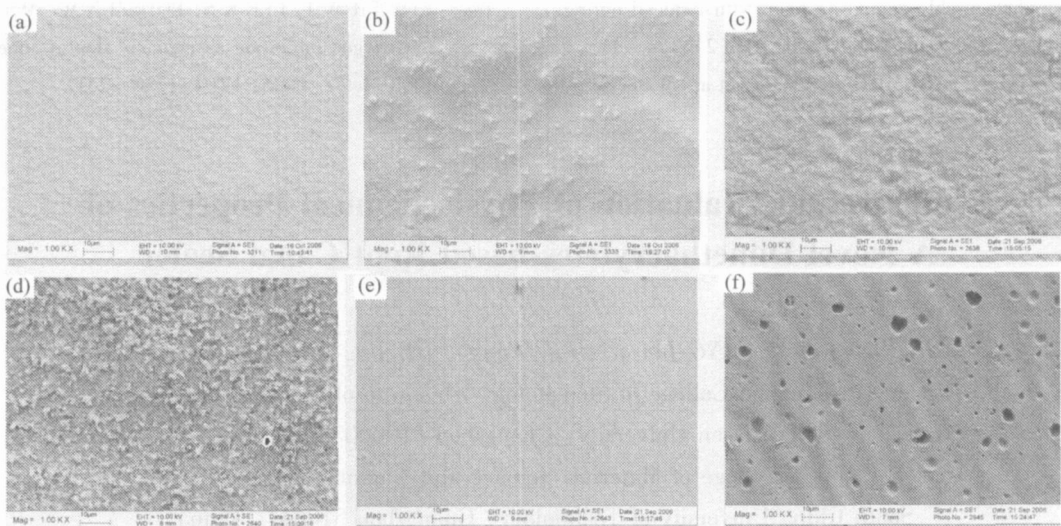


图 3 NRCS Epiphany 和 AH plus 固化后在水介质中浸泡前后的表面形貌

Fig. 3 The SEM micrographs of cured NRCS AH plus and Epiphany sealers before and after treated with deionized distilled water

a NRCS (before×1000); b NRCS (after×1000); c Epiphany (before×1000); d Epiphany (after×1000); e AH plus (before×1000); f AH plus (after×1000)

3 结 论

以 9,9'-二-(4-羟基-苯基)芴(9,9'-HPF)为原料，用环氧氯丙烷将其环氧化后，再与甲基丙烯酸反应，合成了相对分子质量为 634 的双甲基丙烯酸酯类新单体 HPFDM，并以该单体为主要组分之一制备了新型树脂基质根管封闭剂 NRCS。

新型 NRCS 封闭剂的聚合收缩率为 1.375%，体积变化率为 1.16%，在水介质中的质量损失为 0.15%，与进口同类产品 AH plus Epiphany 相比，在聚合收缩和在水介质中的溶解性方面显示出明显优势，是一类具备临床应用基本理化性能的新型树脂根管封闭剂。

参考文献:

[1] TAY F R LOUSHNER J WELER R N et al Ultra structural evaluation of the apical seal in roots filled with a polycaprolactone based root canal filling material[J]. J

Endod 2005 31(7): 514-519
[2] DE MOOR R J HOMMEZ G M. The long term sealing ability of an epoxy resin root canal sealer used with five gutta percha obturation techniques[J]. Int Endod J 2002 35(3): 275-282
[3] WILLERSHAUSEN B MARROQUIN B B SCHAFER D et al Cytotoxicity of root canal filling materials to three different human cell lines[J]. J Endod 2000 26(12): 703-707.
[4] VERSANIM A CARVALHO JUNIOR J R PADILHA M J et al A comparative study of physicochemical properties of AH Plus and Epiphany root canal sealants[J]. Int Endod J 2006 39(6): 464-471.
[5] VENHOVEN B A DE GEE A J DAVIESON C L Polymerization contraction and conversion of light curing Bis GMA based methacrylate resins[J]. Biomaterials 1993 14(11): 871-875.
[6] CULBERTSON B M, TIBA A, SANG J et al Synthesis characterization and evaluation of new fluorene based dimethacrylates for formulating dental composites[J].

- Polym Adv Technol 1999 10(5): 275 – 281.
- [7] MATSUKAWA S HAYAKAWA T NEMOTO K. Development of high toughness resin for dental applications [J]. Dent Mater 1994 10(6): 343 – 346
- [8] ISO 6876[S]. Dental root canal sealing materials
- [9] CAMPS J POMMEL L BUKIET F et al Influence of the powder/liquid ratio on the properties of zinc oxide eugenol based root canal sealers[J]. Dent Mater 2004 20(10): 915-923
- [10] CHUNG C M, KIM J G, KIM M S et al Development of a new photocurable composite resin with reduced curing shrinkage [J]. Dent Mater 2002 18(2): 174 – 178
- [11] MAZATO S TARUMI H KATO S et al Water sorption degree of conversion and hydrophobicity of resins containing bis GMA and TEGDMA [J]. Dent Mater 1999 18(1): 124 – 132
- [12] ARIMA T HAMADA T MCCABE J F. The effects of cross linking agents on some properties of HEMA based resins[J]. J Dent Res 1995 74(9): 1597 – 1601
- [13] FRANCO E H, LOPES L G, DALPINO P H, et al Evaluation of compatibility between different types of adhesives and dual cured resin cement[J]. J Adhes Dent 2002 4(4): 271 – 275
- [14] FINGER W J, LEE K S, PODSZUN W. Monomers with low oxygen inhibition as enamel/dentin adhesives[J]. Dent Mater 1996 12(4): 256 – 261

Synthesis and Evaluation of Physiochemical Properties of A Novel Dimethacrylates based Root Canal Sealer

LN Zheng-mei¹, LN Jun-qi¹, LU Fang², HE Jing-wei², JIADem-in²

(1. Guanghua College of Stomatology / Institute of Stomatology,

Sun Yat-sen University, Guangzhou 510060, China

2. College of Materials Science and Engineering

South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract A novel dimethacrylates monomer 9,9'-bis(4-hydroxy-phenyl) fluorenyl diglycidyl methacrylate (HPFDM) with molecular weight is 634 was prepared by epoxying 9,9'-bis(4-hydroxy-phenyl) fluorenyl (9,9'-HPF) with epoxy chloropropane and then further reacting with methacrylic acid. The resin-based root canal sealer (NRCS) was made of this novel monomer as one of chief component. The monomer structure was confirmed by FT-IR spectroscopy and the sealer's physiochemical properties were evaluated using polymerization shrinkage test, dimensional alterations test, solubility test and SEM method. The result of FT-IR confirmed the characteristic structures of the monomer as HPFDM. The polymerization shrinkage, dimensional alterations and solubility of the sealer NRCS were 1.375%, 1.16% and 0.15%. The SEM showed that the matrix of HPFDM and fillers were homogeneously combined and mildly affected by the deionized distilled water.

Key words root canal sealer; methacrylate; bis GMA; epoxy resin; 9,9'-bis(4-hydroxy-phenyl) fluorenyl (9,9'-HPF); physiochemical properties