



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107572828 A

(43)申请公布日 2018.01.12

(21)申请号 201711026394.8

(22)申请日 2017.10.27

(71)申请人 福州大学

地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇
大学城学园路2号福州大学新区

(72)发明人 张腾 刘鸿琳 庄海燕

(74)专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 蔡学俊 李翠娥

(51)Int.Cl.

C03C 10/04(2006.01)

C03C 21/00(2006.01)

A61K 6/027(2006.01)

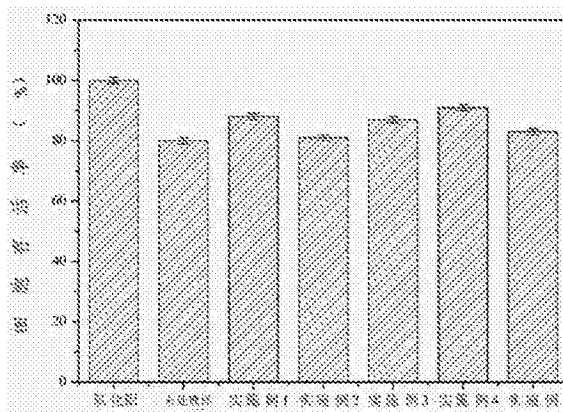
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种铜/锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法

(57)摘要

本发明公开了一种铜/锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法,选用特征温度较高的含Li、Na和K的齿科微晶玻璃及铜/锌氯化物,通过高温促进离子交换,实现离子半径较大的二价离子(Zn^{2+} 、 Cu^{2+})对一价离子的置换。由于半径较大的二价离子占据了半径较小的一价离子(如 K^+ 、 Li^+)位置,在随后冷却过程在玻璃表面形成压应力,从而增强微晶玻璃的断裂强度及韧性。另外,本发明选用的二价铜/锌氯化物拥有较宽的热处理温度区间,可选择更优化的离子交换工艺。所述微晶玻璃处理后具有优良的抗弯强度、断裂韧性、硬度等力学性能,也具有良好的化学稳定性及生物相容性,可用于齿科全瓷修复材料。



1. 一种铜/锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法,其特征在于:采用铜/锌氯化物熔融液对含Li、Na和K的齿科微晶玻璃中的一价离子进行离子交换,使半径较大的锌离子和或铜离子占据微晶玻璃中一价离子的位置,强化齿科微晶玻璃的理化性能。

2. 根据权利要求1所述的铜/锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法,其特征在于:所述的铜/锌氯化物熔融液中,氯化锌和氯化铜的质量比为0-10:10-0。

3. 根据权利要求2所述的铜/锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法,其特征在于:所述的铜/锌氯化物熔融液中,氯化锌和氯化铜的质量比为7:3。

4. 根据权利要求1所述的铜/锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法,其特征在于:所述的齿科微晶玻璃主要成分为 SiO_2 、 Li_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 ZrO_2 ;其初始析晶温度 $\geq 600^\circ\text{C}$,软化温度 $\geq 900^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1所述的铜/锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法,其特征在于:具体步骤如下:

1) 将齿科微晶玻璃的原料经过处理,先得到以 Li_2SiO_3 为主晶相的中间态;然后再进行最终热处理,得到以 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 为主晶相的微晶玻璃;

2) 按照需要的离子交换液种类及配比称量二价金属氯化物,并将药品装入氧化铝或其它高温稳定的坩埚中备用;

3) 将步骤1)所得微晶玻璃使用去离子水清洗并烘干后埋入坩埚中的氯化物中,使其埋没;

4) 将坩埚放置在加热炉中,升温使氯化物熔化,并进行一段时间的保温,保证离子交换的顺利进行;

5) 保温结束后快速取出熔盐中的微晶玻璃,使其冷却;

6) 取去离子水对冷却后的微晶玻璃进行清洗,烘干备用。

6. 根据权利要求5所述的铜/锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法,其特征在于:步骤4)中加热炉的加热速率为 $1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$,保温温度 $500\sim 700^\circ\text{C}$,保温时间为 $1\sim 12\text{h}$ 。

7. 根据权利要求6所述的铜/锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法,其特征在于:步骤4)中加热炉的加热速率为 $4\sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$,保温温度 $550\sim 600^\circ\text{C}$,保温时间为 $2\sim 8\text{h}$ 。

8. 根据权利要求5所述的铜/锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法,其特征在于:步骤4)中氯化物加热熔化后要求熔盐必须完全覆盖微晶玻璃表面,并在坩埚表面加盖,防止污染及挥发。

9. 一种如权利要求1-8任一项所述的方法得到的铜/锌离子强化的齿科微晶玻璃。

一种铜/锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法

技术领域

[0001] 本发明属于微晶玻璃领域,具体涉及一种铜/锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法。

背景技术

[0002] 随着人们生活水平的提高,人群中出现龋齿的数量大大增加;而科技的发展,特别是各类交通工具的增多,意外断齿、落齿的现象也增多;另外,医疗水平的改善,人均寿命的延长,多数老人都面临牙齿老化脱落的问题。因此,在当今及未来的社会发展中,牙科学的发展进步愈发重要。牙科学的发展中出现新的技术方法也成为关键。

[0003] 介于人们对牙齿修补材料机械性能、生物活性、美学性能的需求,齿科硅酸盐类微晶玻璃材料(如二硅酸锂 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$)因力学指标和半透性更接近天然牙齿、易机械加工等优势,得到大家的青睐。如今国内所用牙块大部分来源于进口,主要原因在于国内产品的理化性能(如断裂强度、硬度率)等不及国外产品。因此,本专利提供的一种铜-锌离子强化齿科微晶玻璃的方法极具实用意义。

[0004] 在现有成果方面,国内在钢化玻璃中应用较广,但在齿科领域还未涉及。国内外文献中王辉(DOI:1000-2790(2008)01-0017-03)、Karolina Łączka(DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.003)、Horst Fischer(DOI:10.1002/jbm.a.31798)等对氯化钠、氯化钾的离子交换进行了研究,但对二价及其它离子的交换并未涉及。

发明内容

[0005] 本发明的目的是通过采用铜/锌二价离子对以 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 为主晶相、兼有部分玻璃体的微晶玻璃成品中的一价离子进行表面离子交换处理,进一步增强该微晶玻璃的理化性能(包括各力学性能、化学稳定性等)。该方法可用于齿科全瓷修复材料的表面处理。

[0006] 本发明是通过如下技术方案实施的:

一种铜/锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法:采用铜/锌氯化物熔融液对含Li、Na和K的齿科微晶玻璃中的一价离子进行离子交换,使半径较大的锌离子和或铜离子占据微晶玻璃中一价离子的位置,强化齿科微晶玻璃的理化性能。

[0007] 所述的铜/锌氯化物熔融液中,氯化锌和氯化铜的质量比为0-10:10-0。

[0008] 优选的,熔融液中氯化锌和氯化铜的质量比为7:3。

[0009] 所述的齿科微晶玻璃主要成分为 SiO_2 、 Li_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 ZrO_2 ; Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 浓度较高;其初始析晶温度 $\geq 600^\circ\text{C}$,软化温度 $\geq 900^\circ\text{C}$ 。

[0010] 所述的铜/锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法,具体步骤如下:

1)将齿科微晶玻璃的原料经过处理,先得到以 Li_2SiO_3 为主晶相的中间态;然后再进行最终热处理,得到以 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 为主晶相的微晶玻璃;微晶玻璃的处理方法根据具体的玻璃组分及其热学性能而定,要求其最后处于易于切削且无缺陷的状态;最终热处理根据具体的玻璃组分及其热学性能而定,要求其最终的最终的热处理步骤,其后不需再做其它热处理,且样

品无明显缺陷；

2) 按照需要的离子交换液种类及配比称量二价金属氯化物,并将药品装入氧化铝或其它高温稳定的坩埚中备用；

3) 将步骤1)所得微晶玻璃使用去离子水清洗并烘干后埋入坩埚中的氯化物中,使其埋没；

4) 将坩埚放置在加热炉中,升温使氯化物熔化,并进行一段时间的保温,保证离子交换的顺利进行；

5) 保温结束后快速取出熔盐中的微晶玻璃,使其冷却；

6) 取去离子水对冷却后的微晶玻璃进行清洗,烘干备用。取出样品的冷却可采用随炉冷却、空冷、风冷、水冷等不同速率的冷却方法,在保证样品不产生开裂、崩落等缺陷的前提下,选择冷却速度较快的方法。

[0011] 步骤4)中加热炉的加热速率为 $1\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保温温度 $500\sim 700^{\circ}\text{C}$,保温时间为 $1\sim 12\text{h}$ 。

[0012] 优选的,步骤4)中加热炉的加热速率为 $4\sim 8^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保温温度 $550\sim 600^{\circ}\text{C}$,保温时间为 $2\sim 8\text{h}$ 。

[0013] 步骤4)中氯化物加热熔化后要求熔盐必须完全覆盖微晶玻璃表面,并在坩埚表面加盖,防止污染及挥发。

[0014] 一种如上所述的方法得到的铜/锌离子强化的齿科微晶玻璃。

[0015] 如上所述的方法适用于锂瓷齿科修复材料,所述齿科修复材料优选为特征温度较高的齿科微晶玻璃材料。该方法还适用于齿科修复材料中的嵌体、高嵌体、饰面、部分冠、牙冠、牙固定桥等。

[0016] 本发明的显著优点在于：

(1) 设计富含 Al_2O_3 、 ZrO_2 的微晶玻璃,使该微晶玻璃具有较高的特征温度,扩大离子交换工艺的温度范围；

(2) 选用氯化锌、氯化铜为离子交换剂,二价金属离子半径远大于一价离子,使微晶玻璃表面的“挤压”现象更加显著,提高表面的压应力,从而大幅提升齿科微晶玻璃的机械性能；

(3) Zn 、 Cu 均为人体必需的微量元素； Zn 存在于人体皮肤、骨骼、肌肉中,义齿中锌的加入有利于义齿与牙周的生物结合；

(4) 选用的氯化锌、氯化铜熔点分别为 290 、 498°C ,沸点或下一个变质温度点分别为 732 、 993°C ,离子交换热处理可选温度范围达 440°C ,有利于离子交换工艺的进一步优化；

(5) 二价金属离子场强、半径均高于一价离子,富集在微晶玻璃表面,也有利于微晶玻璃表面化学稳定性的提高；

(6) 本发明的制备原料简单易得,工艺稳定,达到了实用化和工业化的条件。

附图说明

[0017] 图1为以无毒氧化铝为参照的细胞毒性实验统计图。

具体实施方式

[0018] 一种铜/锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法：采用铜/锌氯化物熔融液对含Li、Na和K的齿科微晶玻璃中的一价离子进行离子交换，使半径较大的锌离子和或铜离子占据微晶玻璃中一价离子的位置，强化齿科微晶玻璃的理化性能。

[0019] 所述的铜/锌氯化物熔融液中，氯化锌和氯化铜的质量比为0-10:10-0。

[0020] 优选的，熔融液中氯化锌和氯化铜的质量比为7:3。

[0021] 所述的齿科微晶玻璃主要成分为SiO₂、Li₂CO₃、K₂CO₃、Na₂CO₃、Al₂O₃、P₂O₅和ZrO₂；Li⁺、Na⁺、K⁺浓度较高；其初始析晶温度≥600℃，软化温度≥900℃。

[0022] 所述的铜/锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法，具体步骤如下：

1) 将齿科微晶玻璃的原料经过处理，先得到以Li₂SiO₃为主晶相的中间态；然后再进行最终热处理，得到以Li₂Si₂O₅为主晶相的微晶玻璃；微晶玻璃的处理方法根据具体的玻璃组分及其热学性能而定，要求其最后处于易于切削且无缺陷的状态；最终热处理根据具体的玻璃组分及其热学性能而定，要求其为最终的热处理步骤，其后不需再做其它热处理，且样品无明显缺陷；

2) 按照需要的离子交换液种类及配比称量二价金属氯化物，并将药品装入氧化铝或其它高温稳定的坩埚中备用；

3) 将步骤1)所得微晶玻璃使用去离子水清洗并烘干后埋入坩埚中的氯化物中，使其埋没；

4) 将坩埚放置在加热炉中，升温使氯化物熔化，并进行一段时间的保温，保证离子交换的顺利进行；

5) 保温结束后快速取出熔盐中的微晶玻璃，使其冷却；

6) 取去离子水对冷却后的微晶玻璃进行清洗，烘干备用。取出样品的冷却可采用随炉冷却、空冷、风冷、水冷等不同速率的冷却方法，在保证样品不产生开裂、崩落等缺陷的前提下，选择冷却速度较快的方法。

[0023] 步骤4)中加热炉的加热速率为1~10℃/min，保温温度500~700℃，保温时间为1~12h。

[0024] 优选的，步骤4)中加热炉的加热速率为4~8℃/min，保温温度550~600℃，保温时间为2~8h。

[0025] 步骤4)中氯化物加热熔化后要求熔盐必须完全覆盖微晶玻璃表面，并在坩埚表面加盖，防止污染及挥发。

[0026] 一种如上所述的方法得到的铜/锌离子强化的齿科微晶玻璃。

[0027] 表1为实施例1-4中的离子交换选用试剂及选用交换温度表(质量百分数)

| | 氯化锌 | 氯化铜 | 离子交换温度(℃) |
|------|-----|-----|-----------|
| 实施例1 | 100 | 0 | 500 |
| 实施例2 | 0 | 100 | 600 |
| 实施例3 | 50 | 50 | 550 |
| 实施例4 | 70 | 30 | 550 |
| 实施例5 | 30 | 70 | 550 |

为了测试本发明方法的有效性，本发明选用主要原料为SiO₂ 50~65wt%、Li₂CO₃ 20~30wt%、K₂CO₃ 0~4 wt%、Na₂CO₃ 0.5~5 wt%、Al₂O₃ 2~10 wt%、P₂O₅ 1~4 wt%和ZrO₂ 1~4 wt%的微晶

玻璃进行测试;需要说明的是微晶玻璃也适用于本发明的方法。

[0028] 实施例1

一种铜离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法,具体步骤如下:

1)将齿科微晶玻璃的原料经过处理,先得到以 Li_2SiO_3 为主晶相的中间态;然后再进行最终热处理,得到以 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 为主晶相的微晶玻璃;

2)按照表1称取一定量的分析纯原料氯化铜,并将药品装入氧化铝或其它高温稳定的坩埚中备用;

3)将步骤1)所得微晶玻璃使用去离子水清洗并烘干后埋入坩埚中的氯化物中,使其埋没;

4)将坩埚放置在加热炉中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热到 500°C 保温4h后取出,保证离子交换的顺利进行;

5)保温结束后快速取出熔盐中的微晶玻璃,使其在外加风力下冷却;

6)取去离子水对冷却后的微晶玻璃进行清洗,烘干,进行各项性能测试,所得结果如表2中所示。三点弯曲强度值为 499MPa ,断裂韧性 $3.6\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$,HV1维氏硬度值为588,细胞存活率采用MTT比色法,达88%。相较于未处理样品,机械性能及生物相容性均有增强。

[0029] 实施例2

一种锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法,具体步骤如下:

1)将齿科微晶玻璃的原料经过处理,先得到以 Li_2SiO_3 为主晶相的中间态;然后再进行最终热处理,得到以 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 为主晶相的微晶玻璃;

2)按照表1称取一定量的分析纯原料氯化锌,并将药品装入氧化铝或其它高温稳定的坩埚中备用;

3)将步骤1)所得微晶玻璃使用去离子水清洗并烘干后埋入坩埚中的氯化物中,使其埋没;

4)将坩埚放置在加热炉中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热到 600°C 保温4h后取出,保证离子交换的顺利进行;

5)保温结束后快速取出熔盐中的微晶玻璃,使其在外加风力下冷却;

6)取去离子水对冷却后的微晶玻璃进行清洗,烘干,进行各项性能测试,所得结果如表2中所示。三点弯曲强度值为 500MPa ,断裂韧性 $3.8\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$,HV1维氏硬度值为575,细胞存活率采用MTT比色法,达81%。机械性能明显增强,但生物活性区别不大。

[0030] 实施例3

一种铜离子和锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法,具体步骤如下:

1)将齿科微晶玻璃的原料经过处理,先得到以 Li_2SiO_3 为主晶相的中间态;然后再进行最终热处理,得到以 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 为主晶相的微晶玻璃;

2)按照表1的配比称取一定量的分析纯原料氯化锌和氯化铜,并将药品装入氧化铝或其它高温稳定的坩埚中备用;

3)将步骤1)所得微晶玻璃使用去离子水清洗并烘干后埋入坩埚中的氯化物中,使其埋没;

4)将坩埚放置在加热炉中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热到 550°C 保温4h后取出,保证离子交换的顺利进行;

5) 保温结束后快速取出熔盐中的微晶玻璃,使其在外加风力下冷却;

6) 取去离子水对冷却后的微晶玻璃进行清洗,烘干,进行各项性能测试,所得结果如表2中所示。三点弯曲强度值为529MPa,断裂韧性 $3.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$,HV1维氏硬度值为622,细胞存活率采用MTT比色法,达87%,各性能均有增强。

[0031] 实施例4

一种铜离子和锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法,具体步骤如下:

1) 将齿科微晶玻璃的原料(主要原料为 SiO_2 50~65、 Li_2CO_3 20~30、 K_2CO_3 0~4、 Na_2CO_3 0.5~5、 Al_2O_3 2~10、 P_2O_5 1~4和 ZrO_2 1~4)经过处理,先得到以 Li_2SiO_3 为主晶相的中间态;然后再进行最终热处理,得到以 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 为主晶相的微晶玻璃;

2) 按照表1的配比称取一定量的分析纯原料氯化锌和氯化铜,并将药品装入氧化铝或其它高温稳定的坩埚中备用;

3) 将步骤1)所得微晶玻璃使用去离子水清洗并烘干后埋入坩埚中的氯化物中,使其埋没;

4) 将坩埚放置在加热炉中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热到 550°C 保温4h后取出,保证离子交换的顺利进行;

5) 保温结束后快速取出熔盐中的微晶玻璃,使其在外加风力下冷却;

6) 取去离子水对冷却后的微晶玻璃进行清洗,烘干,进行各项性能测试,所得结果如表2中所示。三点弯曲强度值为496MPa,断裂韧性 $3.8\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$,HV1维氏硬度值为579,细胞存活率采用MTT比色法,达91%,各性能均有增强,为最优实施例。

[0032] 实施例5

一种铜离子和锌离子强化齿科微晶玻璃理化性能的方法,具体步骤如下:

1) 将齿科微晶玻璃的原料经过处理,先得到以 Li_2SiO_3 为主晶相的中间态;然后再进行最终热处理,得到以 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 为主晶相的微晶玻璃;

2) 按照表1的配比称取一定量的分析纯原料氯化锌和氯化铜,并将药品装入氧化铝或其它高温稳定的坩埚中备用;

3) 将步骤1)所得微晶玻璃使用去离子水清洗并烘干后埋入坩埚中的氯化物中,使其埋没;

4) 将坩埚放置在加热炉中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热到 550°C 保温4h后取出,保证离子交换的顺利进行;

5) 保温结束后快速取出熔盐中的微晶玻璃,使其在外加风力下冷却;

6) 取去离子水对冷却后的微晶玻璃进行清洗,烘干,进行各项性能测试,所得结果如表1中所示。三点弯曲强度值为499MPa,断裂韧性 $3.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$,HV1维氏硬度值为587,细胞存活率采用MTT比色法,达83%,各性能均有增强。

[0033] 本发明通过上述实施实现一种铜-锌离子强化齿科微晶玻璃的方法。其显著的效果集中体现在优异的断裂韧性、抗弯强度和良好的生物相容性等。

[0034] 表2 各实施例增强的微晶玻璃的性能测试数据

| | 弯曲强度 (MPa) | 断裂韧性 (MPa·m ^{0.5}) | 维氏硬度 (HV1) |
|-------|------------|---------------------------------|------------|
| 未处理样 | 345±30 | 2.7±0.2 | 446±10 |
| 实施例 1 | 499±30 | 3.6±0.2 | 588±10 |
| 实施例 2 | 500±30 | 3.8±0.2 | 575±10 |
| 实施例 3 | 529±30 | 3.7±10 | 622±10 |
| 实施例 4 | 496±30 | 3.7±0.2 | 579±10 |
| 实施例 5 | 499±30 | 3.7±0.2 | 587±10 |

以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

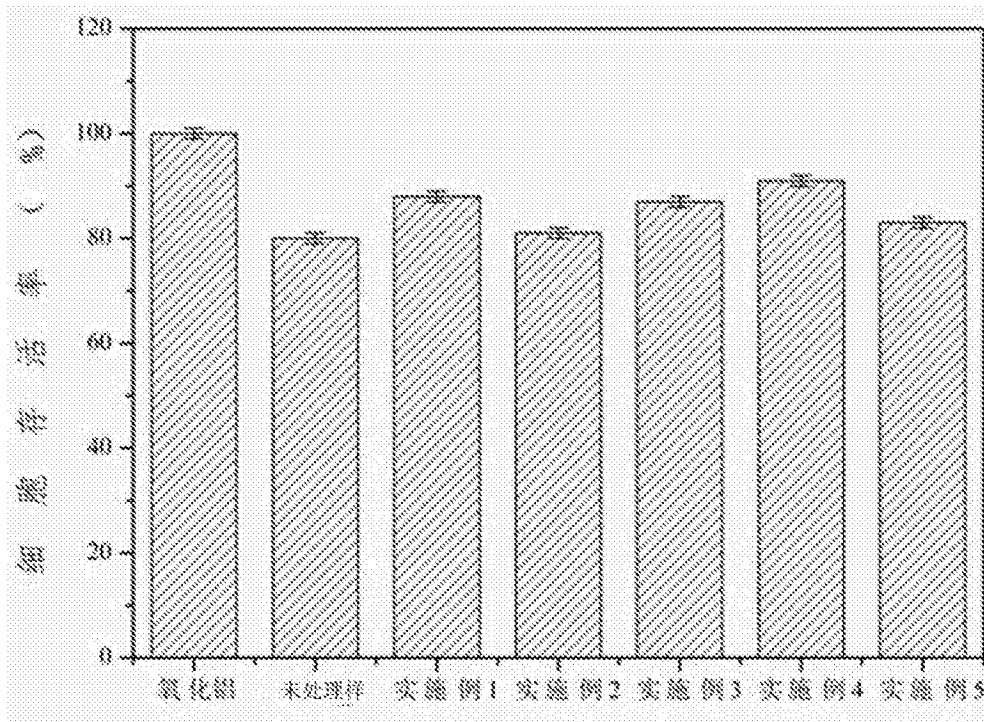


图1