

# Hydroxyapatite Coating for Rapid Tooth Enamel Restoration

Xue-min Xu, Zu-de Feng\*

College of Materials, Xiamen University, Xiamen, China

\*Email: zdfeng@xmu.edu.cn

**Abstract:** In this paper a paste was developed to grow highly crystalline hydroxyapatite (HA) coatings on the enamel surface. HA particles, which were the major component in the pastes, were synthesized through microwave accelerated synthesis method and ageing method, respectively. The characterization of the coating was performed using X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), and microhardness tester. The effect of synthesis methods of HA particles on the structure and properties of the coating was discussed. Experimental results indicated that the paste with HA particles synthesized through the ageing method showed higher reactivity, and was superior to that with HA particles synthesized through microwave accelerated synthesis method in respect of hardness and crystallization of the coatings. The newly formed coatings can be self-assembled into an enamel-like microstructure, and the average hardness reached 171.4 VHN. This study suggests the potential of HA-containing pastes in clinical applications.

**Keywords:** hydroxyapatite; tooth enamel caries; enamel-like coating

## 涂剂法合成牙齿表面仿釉质涂层的研究

许学敏, 冯祖德

厦门大学 材料科学与工程学院, 厦门, 中国, 361005

Email: sailingxsm@yahoo.cn, zdfeng@xmu.edu.cn

**摘要:** 本文利用羟基磷灰石(HA)涂剂在牙釉质表面重构仿釉质涂层, 并分别讨论了以微波法与熟化法合成的 HA 粉末为原料的涂剂对涂层性能的影响。利用 XRD、SEM、和显微硬度仪对涂层性能进行表征, 实验结果表明, 两种方法合成的 HA 粉末均能与固化液反应在牙釉质表面生成有序的 HA 晶体, 涂层厚度在 10-25  $\mu\text{m}$  之间。熟化法合成的 HA 颗粒在涂层生长过程中具有更高的反应活性, 涂层结构、性能均优于微波法合成 HA 粉末涂剂, 平均硬度值达到 171.4VHN, 在临床应用上显示出更大的优势。

**关键词:** 羟基磷灰石; 牙釉质龋; 仿釉质涂层

### 1 引言

龋病是危害人类健康最普遍的疾病之一, 龋病及其继发病给人们的口腔甚至全身健康带来很大的危害<sup>[1]</sup>。由于牙体对实质性的牙缺损没有自我修复的能力<sup>[2]</sup>, 龋坏到一定程度, 便会一直发展下去, 直至牙组织完全丧失。在龋病形成的早期给予积极的治疗, 能够有效阻止龋病的进一步发展, 最大限度保留健康的牙组织。

目前对于早期釉质龋的传统治疗方法主要为填充治疗和药物治疗, 其中以填充治疗应用最广泛, 填充

治疗是指机械磨除龋坏组织后, 用填充材料填充缺损部位以阻止龋病进一步发展的治疗方法, 这种方法不可避免地要去除部分健康的牙齿组织, 且在使用过程中有脱落、开裂的可能。药物治疗一般是通过含漱、局部涂敷特定的药物, 以预防或保守治疗早期龋, 但治疗周期较长。为了克服传统治疗方法的这些缺点, 近年来国内外许多学者开始致力于牙表面仿釉质原位修复涂层的制备和研究。Onuma K 等人<sup>[3,4]</sup>制备出一种快速修复的糊剂, 作用于牙釉质表面能够生长出结构与化学成分与牙釉质相似的氟羟基磷灰石涂层, 从而达到修复牙釉质龋的目的。Busch S 等人<sup>[5]</sup>利用明胶作为基质控制氟羟基磷灰石晶体的生长, 直接在牙釉质表面制备出定向排列的氟羟基磷灰石涂层。Liao Y 等人<sup>[6]</sup>在温和的条件下, 用电化学的方法在牙釉质表面合成了择优取向

基金项目: (1) 卫生部科学研究基金—福建省卫生教育联合攻关计划资助项目(编号: WKJ2008-2-54); (2) 厦门市科技项目(编号: 3502Z20083013); (3) 福建省科技创新平台建设基金(编号: 2009J1009)

接近于天然牙釉质晶体的羟基磷灰石涂层。此外, Chen H 等人<sup>[7]</sup>利用水热法, 在金属基底上也成功制备出类似牙釉质结构的氟羟基磷灰石涂层。

本文基于牙釉质原位修复的思路, 利用羟基磷灰石在酸性溶液中溶解过饱和析出, 在牙釉质表面重构仿釉质涂层, 并分别讨论了以两种方法合成的 HA 粉末为原料的涂剂对涂层性能的影响。结果表明, 熟化法合成的 HA 颗粒在涂层生长过程中具有更高的反应活性, 涂层结构优于微波合成法合成 HA 颗粒, 性能更加接近临床应用指标。

## 2 实验

### 2.1 羟基磷灰石粉末的合成

**微波合成 HA 粉末:** 配制 0.5M 的硝酸钙溶液, 按照 Ca:P=1.67 加入磷酸, 强力搅拌溶液, 滴加氨水调节溶液 pH 值到 10-12, 反应 30min, 所得沉淀物用微波辐射 (格兰仕 2450MHz 700W) 得到白色粉末, 经过洗涤、烘干, 得到白色粉末 HA-1。

**熟化法合成 HA 粉末:** 配制 0.5M 的硝酸钙溶液, 用浓氨水将溶液 pH 调至 12。配制 1.3M 的磷酸氢二铵溶液, 用浓氨水将溶液 pH 调至 11。向硝酸钙溶液中缓慢滴加磷酸氢二铵溶液 (按 Ca:P=1.67), 强力搅拌 30min, 将所得悬浮液密封陈化 7 天。取出后将悬浮液经过滤、洗涤、烘干, 得到白色粉末 HA-2。

### 2.2 仿釉质牙齿涂层的制备

取口腔科正畸拔除的健康磨牙 (厦门口腔医院提供), 用低速刚玉锯片自牙釉质-牙本质交界处截去牙根部, 用 37%磷酸蚀牙釉质表面。

将过 30%的过氧化氢溶液与 85%的磷酸溶液以一定比例混合, 制成固化液。

称取适量的 HA-1 粉末与固化液混合, 搅拌均匀制成涂剂并快速涂敷于预处理过的牙釉质表面, 作用 10-30min 后, 在牙釉质表面生成涂层 HA-1。

称取适量的 HA-2 粉末与固化液混合, 搅拌均匀制成涂剂并快速涂敷于预处理过的牙釉质表面, 作用 10-30min 后, 在牙釉质表面生成涂层 HA-1。

### 2.3 涂层的 XRD 分析

用 XRD (X' Pert pro, PANalytical, Holland) 对涂层的相结构进行表征, 阳极靶为 Cu 靶, 工作电压 40kV, 工作电流 30mA, 扫描步长  $0.0167^\circ$  ( $2\theta$ ), 速度 10s/step, 扫描范围为  $20-70^\circ$  ( $2\theta$ ), 入射角

为  $0.2^\circ$ 。

### 2.4 涂层的 SEM 分析

采用扫描电子显微镜 (LEO-1530, Germany, XL-30, Philips-FEI, Holland) 观察经过 30s 喷金后的涂层表面及剖面形貌。

### 2.5 涂层的显微硬度分析

由显微硬度测试仪 (Model HV-1000, Shanghai, China) 对涂层的维氏硬度进行表征。加载为 0.98N, 加载时间为 20s, 在相同的测试条件下每个试样至少取三个点。

## 3 结果与讨论

图 1 为两种羟基磷灰石粉末的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 由两种方法合成的粉末图谱均与 HA 标准图谱 (PDF#09-0432) 匹配良好, 无杂相存在, 在  $2\theta$  为  $31.86^\circ$ 、 $32.20^\circ$ 、 $32.90^\circ$  出现较强的三条衍射峰, 分别与 HA 的三条最强峰(211)、(112)和(300)相对应, 可知两种粉末的主要成分均为 HA。但由衍射峰的峰型来看, 由熟化法合成的 HA-2 的衍射峰存在较严重的宽化, 说明其存在一定的无定形态, 结晶度较微波合成法合成的 HA-1 低。

图 2 显示了两种涂层试样的 XRD 图谱, 对照 HA 的标准卡片 (PDF#09-0432) 可知, 两种涂剂在牙齿表面均生成了羟基磷灰石涂层。经过不同处理后牙釉质表面 HA 的取向变化可以通过 (002) 晶面的峰强变化来体现。其中经酸处理后 HA 的取向性降低, 在涂层形成后牙釉质表面的 (002) 峰均显著增强, 说明羟

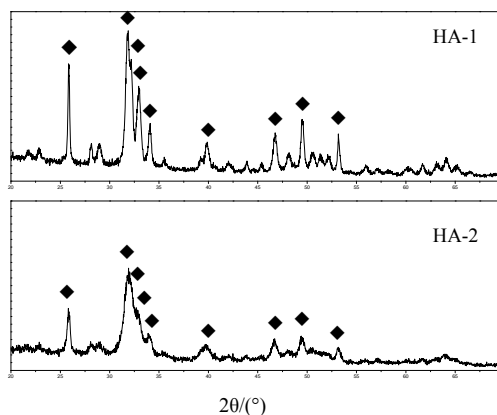


Figure 1. XRD pattern of two HA powder samples  
图 1. 两种 HA 粉末的 XRD 图谱

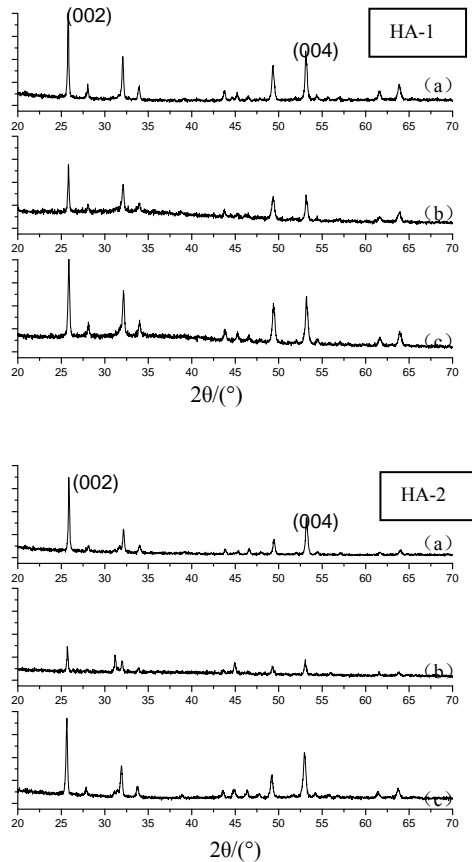


Figure 2. XRD pattern of coating samples

(a) before acid pretreatment; (b) after acid pretreatment; (c) after formation of coating  
图 2. 涂层试样的 XRD 图谱

羟基磷灰石涂层在牙釉质表面择优取向生长, 其中 HA-2 涂层的取向性优于 HA-1 涂层。

图 3 为样品表面的 SEM 图。其中图 3 (a) 显示了 37%磷酸酸蚀后的牙釉质表面形貌呈鳞片状的凸起结构, 釉柱与釉柱鞘之间界限清晰。图 3 (b) 为 HA-1 涂层表面形貌, 由图可见, 牙釉质表面的釉柱已经被涂层完全覆盖, 涂层晶体呈细柱状或针状, 涂层表面有细小的孔洞, 涂层结构比较疏松。图 3 (c)、图 3 (d) 显示了 HA-2 涂层表面形貌, 牙釉质表面被涂层完全覆盖, 表面晶体呈短棒或椭球状, 晶粒之间互相融合, 晶界不明显。涂层结构致密, 表面无明显的孔洞或疏松。图 3 (e)、(f) 为两种涂层的用树脂包埋后的剖面形貌, 由图可知, 涂层厚度均在 10-25 μm 之间。

表 1 为两种仿釉质涂层表面的维氏硬度值, 涂层 HA-1 表面的维氏硬度平均值为 128.7VHN, 涂层 HA-2

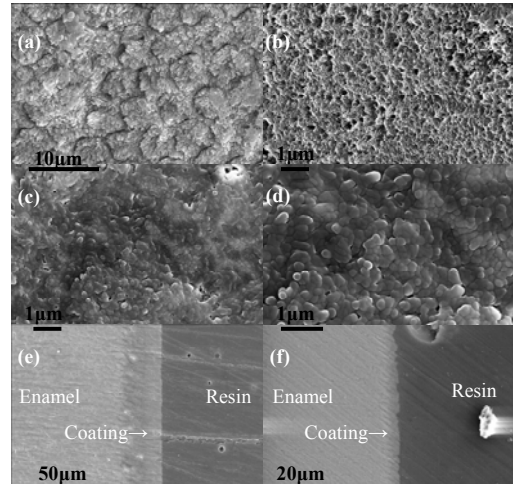


Figure 3. SEM images of samples

(a) Etched enamel surface; (b) surface of coating HA-1; (c-d) surface of coating HA-2; (e) Longitudinal section of coating HA-1; (f) longitudinal section of coating HA-2

图 3. 试样的 SEM 照片

Table 1. Mean(SD) Vicker hardness(VHN) of coating samples  
表 1. 涂层表面的维氏硬度值

样品号	涂层 HA-1/VHN	涂层 HA-2/VHN
1	132.9±8.7	169.8±14.6
2	129.6±9.5	175.9±5.3
3	121.7±12.8	168.5±8.6

表面的维氏硬度平均值为 171.4VHN。

利用羟基磷灰石颗粒在牙釉质表面生长 HA 涂层的机理有两个关键的部分: 一是牙釉质晶体的溶解与重结晶, 另一个是牙釉质与涂剂界面上无定形磷酸钙团簇的分解和离子释放<sup>[8]</sup>。由于牙齿龋损部位常覆盖一层生物膜<sup>[9]</sup>, 为了使涂层晶体与牙釉质晶体紧密结合, 需对牙釉质进行酸处理以去除表面生物膜以及其它杂质, 暴露牙釉质晶体。由于涂剂中的 HA 处于过饱和状态, 所以大量的羟基磷灰石以无定形磷酸钙团簇的形式存在于涂剂中, 在靠近牙釉质晶体与涂剂之间的界面处由于过饱和度的降低, 这些磷酸钙团簇解离为涂层晶体生长所需的离子, 补充涂层晶体的成核与生长所消耗的物质, 使界面上的供给离子呈动态平衡, 涂层得以持续生长<sup>[4]</sup>。

基于上述原理可知, 由熟化法合成的 HA 粉末比微波法合成的 HA 粉末结晶性低, 当中含有较多的无定形磷酸钙, 这些无定形磷酸钙在涂剂中比羟基磷灰

石具有更高的反应活性，能够直接参与反应中离子的供应环节，因此涂层晶体生长得更快，晶粒迅速长大，相互紧凑排列甚至合并，从而形成致密的羟基磷灰石涂层，涂层的取向有序性、物理性能均优于微波合成法合成 HA 制成的涂剂。

#### 4 结论

以微波合成法合成的 HA 粉末与熟化法合成的 HA 粉末为原料制成的牙釉质龋修复涂剂作用于牙表面均能够形成 HA 涂层，均起到防治浅龋的作用。但熟化法合成的 HA 粉末在涂层生长过程中具有更高的反应活性，涂层表面结构更加致密，维氏硬度达到 160-180VHN，晶体生长有序度也更高，更加接近临床应用的性能指标。

#### References (参考文献)

- [1] Songling Yue. Modern Cariology [M]. Beijing: Peking Union Medical College, Beijing Medical University Joint Press, 1993. 1-6.  
岳松龄. 现代龋病学[M]. 北京: 北京医科大学中国协和医科大学联合出版社, 1993. 1-6.
- [2] Xie Z, Swain M V, *et al.* J Dent Res [J]. 2009, 88(6): 529-533.
- [3] Yamagishi K, Onuma K, *et al.* Nature [J]. 2005, 433: 819-826.
- [4] Onuma K, Yamagishi K, Oyane A. J Cryst Growth [J]. 2005, 282(1-2): 199-207.
- [5] Busch S. Angew. Chem Int B Ed [J]. 2004, 43(18): 1428-1431.
- [6] Liao Y M, Feng Z D, Li S W. Thin Solid Films [J]. 2008, 516(18): 6145-6150.
- [7] Chen H, Tang Z, *et al.* Adv Mater [J]. 2006, 18(14): 1846-1851.
- [8] Onuma K, Ito A. Chem. Matter [J]. 1998, 10: 3346-3351.
- [9] Ole F, Edwina K. Dental caries: the disease and its clinical management [M]. Beijing: People's Medical Publishing House. 2006.21.  
Ole Fejerskov, Edwina Kidd, 樊明文, 边专(译). 龋病学: 疾病及其临床处理[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2006. 21.