



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119430910 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 14

(21) 申请号 202411587857.8

(22) 申请日 2024.11.08

(71) 申请人 上海市徐汇区牙病防治所

地址 200030 上海市徐汇区枫林路500号

(72) 发明人 邢敏 钱文昊 叶奎材 冯佳音

(74) 专利代理机构 上海知信微申专利代理事务

所(普通合伙) 31428

专利代理师 吴超

(51) Int. Cl.

C04B 35/468 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

C04B 35/624 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

A61K 6/802 (2020.01)

A61K 6/15 (2020.01)

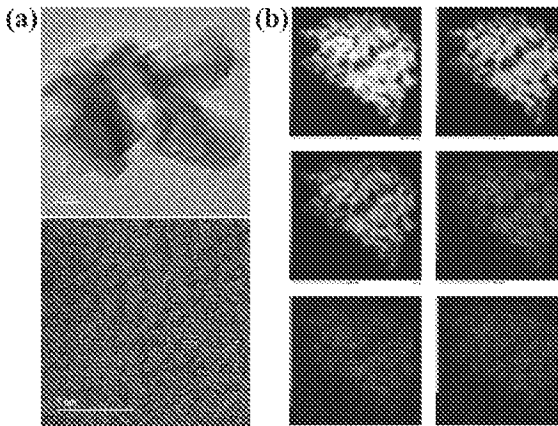
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种用于牙齿美白、矿化的压电陶瓷粉体及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种用于牙齿美白、矿化的压电陶瓷粉体及其制备方法,所述用于牙齿美白、矿化的压电陶瓷粉体,其化学式为 $Ba_{1-2x}Sr_xCa_xTiO_3$,其元素比为 $Ba:Sr:Ca:Ti:O=(1-2x):x:x:1:3$;所述制备方法包括:采用溶胶凝胶法制备前驱液,老化干燥后将均质化溶液制备为干溶胶,随后经高温热处理制备压电陶瓷粉体。本发明能够高效响应外部超声刺激产生活性氧,不仅能够有效分解并清除牙齿表面的污渍,还能促进牙齿表面的再矿化过程,从而增强牙齿的硬度和抗龋能力。同时,该材料展现出了优异的生物相容性,确保了其在口腔环境中的安全性和长期使用的可行性。本发明可提供一种便捷长效的促进牙齿美白和矿化修复方法,避免牙齿美白中因使用过量漂白试剂等引起的牙齿损伤问题。



1. 一种用于牙齿美白、矿化的压电陶瓷粉体,其特征在于,其化学式为 $\text{Ba}_{1-2x}\text{Sr}_x\text{Ca}_x\text{TiO}_3$,其元素比为 $\text{Ba}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Ti}:\text{O}=(1-2x):x:x:1:3$ 。
2. 根据权利要求1所述的用于牙齿美白、矿化的压电陶瓷粉体,其特征在于,所述x的数额范围为: $0.01 < x < 0.5$ 。
3. 根据权利要求1或2所述的用于牙齿美白、矿化的压电陶瓷粉体,其特征在于,所述x的数额范围为: $0.01 < x < 0.5$ 。所述 $x=0.05$,元素比为 $\text{Ba}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Ti}:\text{O}=0.9:0.05:0.05:1:3$ 。
4. 一种如权利要求1或2所述的用于牙齿美白、矿化的压电陶瓷粉体的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - (1) 根据化学式 $\text{Ba}_{1-2x}\text{Sr}_x\text{Ca}_x\text{TiO}_3$,按照 $(1-2x):x:x$ 的摩尔比分别称取乙酸钡(纯度99%)、乙酸钙(纯度99%)、乙酸锶(纯度98%)溶于乙酸,随后在 $60 \sim 90^\circ\text{C}$ 条件下混合均匀搅拌30min,结束后自然冷却至室温,获得溶液A;
 - (2) 将钛酸四丁酯按照化学计量比溶于1mL乙酰丙酮和9mL乙二醇甲醚形成均质化溶液B;
 - (3) 将溶液A和B混合搅拌5h,并老化24~96h,形成均质化溶液C,随后在 $90 \sim 150^\circ\text{C}$ 温度干燥形成干溶胶;
 - (4) 将干溶胶在 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ (升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$) 热处理2h形成 BaSrCaTiO_3 基陶瓷粉(BSCT)。
5. 根据权利要求4所述的用于牙齿美白、矿化的压电陶瓷粉体的制备方法,其特征在于,所述于步骤(1)中 $x=0.05$,搅拌温度为 70°C 。
6. 根据权利要求4所述的用于牙齿美白、矿化的压电陶瓷粉体的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中老化时间为72小时,干燥温度为 120°C 。
7. 根据权利要求4所述的用于牙齿美白、矿化的压电陶瓷粉体的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中热处理温度为 900°C 。
8. 一种如权利要求1所述的用于牙齿美白、矿化的压电陶瓷粉体的应用,其特征在于,为在牙齿美白及促进牙齿表面矿化修复中的应用。

一种用于牙齿美白、矿化的压电陶瓷粉体及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及生物医用材料领域,具体涉及一种用于牙齿美白、矿化的压电陶瓷粉体及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 牙齿美白是现代牙科美容的重要内容,外部污渍和内源性的颜色变化共同影响了牙齿颜色的变化。其中,牙釉质和牙本质对于色素的吸附特性决定了牙齿的内在颜色。因吸烟、食物摄入(深色水果、咖啡、茶和醋等)等引起的污渍附着则是另一项引起牙齿颜色变化的重要原因,有色基团通过静电力、范德华力和氢键等相互作用在牙齿表面聚集附着,食物中的碳水化合物和氨基化合物也会引起美拉德反应,导致类黑素的形成,引起牙齿变色。

[0003] 因此,为了满足对更洁白牙齿的需求,已经开发了多种牙齿美白解决方案。其中,使用含有研磨剂的牙膏日常刷牙是一种简单且安全的家庭牙齿美白方法,但其效果非常有限,因为仅能通过研磨剂(如氢氧化铝)的抛光效果去除牙齿表面的外部污渍。相比之下,使用过氧化氢和/或过氧化脲的化学漂白更为有效,因为它们在分解时释放的活性氧(ROS)可以渗透到牙釉质中,触发有机色素分子的氧化降解。除了临床上广泛使用的高浓度(例如30-40%)过氧化物漂白凝胶外,还有一些非处方产品含有低浓度(例如3-12%)的过氧化物,可以在家中达到良好的美白效果。然而,这些过氧化物可能会因ROS的猛烈释放而对牙齿和周围的牙龈组织造成严重副作用,如牙釉质损伤、牙齿敏感性提高和牙龈刺激。因此,我们急需一种更安全、更方便、更持久的牙齿美白解决方案。

[0004] 光催化技术作为一种非侵入性的美白方案,其潜力在于利用金属或金属氧化物(如二氧化钛)纳米粒子,在光激发下生成ROS,以实现牙齿美白。然而,传统光催化方法受限于短波长光源的安全隐患,包括光毒性和光敏性问题,极大地限制了其家庭应用的普及。近期,基于极化钛酸钡(BaTiO_3)纳米粒子的压电效应提出了一种创新方案,该方案巧妙地将美白过程融入日常刷牙习惯中,展现出便捷且无损的优势。在电动牙刷的机械振动驱动下,钛酸钡纳米颗粒能够持续为水分子或氧气提供自由电荷,促进氧化还原反应,现场生成如羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧阴离子($\cdot\text{O}_2^-$)等强效清洁活性氧,有效去除牙齿表面污渍。相较于传统的过氧化物漂白方法,这种压电催化美白技术不仅更加适合家庭使用,还避免了对牙齿的潜在损害,然而,尽管其美白效果显著,基于钛酸钡的美白剂也容易导致牙釉质不可逆损伤。鉴于当前市场对安全、高效且无损牙齿美白产品的迫切需求,以及现有技术在生物安全性、催化活性及功能单一性方面的局限性,深入研究一种集牙齿美白与矿化修复功能于一体的压电材料显得尤为必要。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种便捷长效的促进牙齿美白和矿化修复的压电陶瓷粉体及其制备方法和应用,该陶瓷粉体在施加超声/机械力刺激下产生活性氧用于牙齿美白,

并促进牙齿表面矿化修复,避免牙齿美白中因使用过量漂白试剂等引起的牙齿损伤问题。

[0006] 一种用于牙齿美白、矿化的压电陶瓷粉体,其化学式为 $Ba_{1-2x}Sr_xCa_xTiO_3$,其元素比为 $Ba:Sr:Ca:Ti:O=(1-2x):x:x:1:3$ 。

[0007] 所述x的数额范围为: $0.01 < x < 0.5$ 。

[0008] 所述 $x=0.05$,元素比为 $Ba:Sr:Ca:Ti:O=0.9:0.05:0.05:1:3$ 。

[0009] 所述用于牙齿美白、矿化的压电陶瓷粉体的制备方法,包括如下步骤:

[0010] (1) 根据化学式 $Ba_{1-2x}Sr_xCa_xTiO_3$,按照 $(1-2x):x:x$ 的摩尔比分别称取乙酸钡(纯度99%)、乙酸钙(纯度99%)、乙酸锶(纯度98%)溶于乙酸,随后在 $60 \sim 90^\circ\text{C}$ 条件下混合均匀搅拌30min,结束后自然冷却至室温,获得溶液A;

[0011] (2) 将钛酸四丁酯按照化学计量比溶于1mL乙酰丙酮和9mL乙二醇甲醚形成均质化溶液B;

[0012] (3) 将溶液A和B混合搅拌5h,并老化24~96h,形成均质化溶液C,随后在 $90 \sim 150^\circ\text{C}$ 温度干燥形成干溶胶;

[0013] (4) 将干溶胶在 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ (升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$)热处理2h形成 $BaSrCaTiO_3$ 基陶瓷粉(BSCT)。

[0014] 所述于步骤(1)中 $x=0.05$,搅拌温度为 70°C 。

[0015] 所述步骤(3)中老化时间为72小时,干燥温度为 120°C 。

[0016] 所述步骤(4)中热处理温度为 900°C 。

[0017] 所述用于牙齿美白、矿化的压电陶瓷粉体的应用,为在牙齿美白及促进牙齿表面矿化修复中的应用。

[0018] 与现有技术比较,本发明有益效果在于:

[0019] (1) 本发明所述的压电陶瓷粉体能够高效响应外部超声刺激,产生具有强大氧化能力的活性氧(如超氧阴离子、过氧化氢等),这些活性氧不仅能够有效分解并清除牙齿表面的污渍,如咖啡渍、茶渍、烟渍等,具有良好的压电效应,可用于牙齿美白。

[0020] (2) 本发明所述的压电陶瓷粉体含Ca、Sr离子,可促进牙齿表面矿化修复,从而增强牙齿的硬度和抗龋能力。

[0021] (3) 本发明所述的压电陶瓷粉体具有良好的生物相容性,确保了其在口腔环境中的安全性和长期使用的可行性。

附图说明

[0022] 图1为实施例1制备的BSCT粉体透射电镜照片及BSCT粉体元素分布图,说明成功制备了约80nm尺度的粉体,粉体中均匀分布Ti、Ba、Ca、O和Sr元素。

[0023] 图2为实施例1制备的BSCT粉体PFM测试结果,说明该粉体具有压电效应(Height:高度;Amplitude:振幅;Phase:相)。

[0024] 图3为实施例1制备的BSCT粉体在超声刺激条件下测得的ESR结果,说明粉体可响应超声刺激产生活性氧(Magnetic field:磁场;Intensity:强度)。

[0025] 图4为实施例1制备的BSCT粉体在超声刺激下对靛蓝胭脂红染液的降解实验结果,说明粉体可响应超声刺激以降解靛蓝胭脂红染液(Wavelength:波长;Absorbance:吸收强度)。

[0026] 图5为实施例1制备的BSCT粉体在模拟刷牙条件下,对牙齿表面污渍的清洁效果,说明该粉体可有效清除牙齿表面污渍,实现牙齿美白效果。

[0027] 图6为实施例1制备的BSCT粉体在矿化实验中,对牙齿表面的再矿化效果,SEM结果说明,经BSCT粉体处理的牙齿牙釉质和牙本质表面均可观察到明显的晶状颗粒物沉积,XRD结果表明有归属于羟基磷灰石的弱峰出现(Enamel:牙釉质;Dentin:牙本质;Normal Tooth:正常牙齿;Demineralized Tooth:脱矿牙齿)。

[0028] 图7为实施例1制备的BSCT粉体在用于培养人牙龈成纤维细胞时的细胞活死染色结果,说明该粉体具有良好的生物相容性(Live:活细胞染色;Dead:死细胞染色)。

具体实施方式

[0029] 以下通过下述实施方式进一步说明本发明,应理解,下述实施方式仅用于说明本发明,而非限制本发明。

[0030] 本发明涉及一种 BaSrCaTiO_3 基压电陶瓷粉体(命名为“BSCT”)及其制备方法和应用。本发明采用溶胶凝胶法制备前驱液,再经老化、干燥制备干溶胶,最终热处理后获得压电陶瓷粉体。该压电粉体在施加机械应力和超声刺激下可产生活性氧,可用于牙齿美白去除牙齿表面污渍,并可促进牙齿表面矿化。

[0031] 下面进一步例举实施例以详细说明本发明。同样应理解,以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的工艺参数等也仅是合适范围中的一个示例,即本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择,而并非要限定于下文示例的具体数值。除非另有定义或说明,本文中所使用的所有专业与科学用语与本领域技术熟练人员所熟悉的意义相同。此外任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。

[0032] 实施例1

[0033] 溶胶凝胶制备 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ 粉: (1) 将乙酸钡(纯度99%)、乙酸锶(纯度99%)、乙酸钙(纯度98%)按照化学计量比溶于30mL乙酸,70℃磁力搅拌30min至完全溶解,降至室温形成均质化溶液A; (2) 将钛酸四丁酯按照化学计量比溶于1mL乙酰丙酮和9mL乙二醇甲醚形成均质化溶液B; (3) 将溶液A和B混合搅拌5h,并老化72h,形成均质化溶液C; (4) 将均质化溶液C在120℃干燥24h形成干溶胶; (5) 将干溶胶在900℃(升温速率5℃/min)热处理2h形成 BaSrCaTiO_3 基陶瓷粉,命名为BSCT。

[0034] 如图1所示,制备得到的粉体粒径尺度约80nm,粉体含Ti、Ba、Ca、O、Sr元素,分布均匀。

[0035] 如图2所示,制备得到的粉体振幅图和相位图可观察到明显的衬度变化,并具有明显的蝶形位移-电压曲线和相位变化曲线,说明粉体在电压变化下,极化方向发生转变,且具有滞回性,说明粉体具有压电效应。

[0036] 实施例2

[0037] 使用DMP0作为捕获剂将BSCT粉体与甲醇反应体系混合以检测 $\cdot\text{O}^{2-}$ 。使用DMP0作为捕获剂,将BSCT粉体加入到纯水反应体系中以检测 $\cdot\text{OH}$ 。在收集信号前,均将混合液体在超声仪中以1w功率处理2分钟。

[0038] 如图3所示,BSCT粉体经超声处理后,可捕获到明显的超氧自由基峰和羟基自由基峰,说明BSCT粉体经超声处理后可生成 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 。

[0039] 实施例3

[0040] 溶解制备浓度为0.1mg/mL的靛蓝胭脂红溶液,分为两组。其中一组加入1mg/mL BSCT粉,对照组不加入粉体。超声仪功率设置2w,超声处理40min,每10min收集溶液100uL并冷却至室温,拍照并检测溶液450~750nm吸光度变化曲线。

[0041] 如图4所示,随超声处理时间延长,压电粉体组靛蓝胭脂红溶液蓝色逐渐变淡,600nm处吸光度强度随时间延长而减弱,对照组溶液颜色及吸光度变化曲线均未出现明显变化。

[0042] 实施例4

[0043] 收取正畸牙患者无明显污渍健康牙齿,浸泡在含红茶、咖啡溶液中48h后取出,并使用生理盐水冲洗。使用生理盐水配置浓度为1mg/mL的BSCT压电陶瓷粉悬浊液,使用电动牙刷沾取悬浊液清洁牙齿,对照组使用生理盐水清洁。使用比色仪测量牙齿根部区域色值变化情况,其中, ΔE 值根据以下公式计算得到:

[0044] 其中,L、a、b值分别为所测点明暗值,红绿色值和蓝绿色值。

[0045] 如图5所示,随模拟刷牙时间延长,BSCT组牙齿表面污渍颜色逐渐由深棕色变淡,L值和a值经12h处理后接近未处理时大小, ΔE 值明显高于对照组,说明经粉体处理后,牙齿颜色发生明显变化,与未处理前颜色相近。

[0046] 实施例5

[0047] 收取正畸牙患者无明显污渍健康牙齿,纵切制备牙片,将牙片浸泡在脱矿液中处理48h后取出使用生理盐水冲洗。将牙片分为两组,BSCT组牙片浸泡在使用人工唾液配置的1mg/mL BSCT粉悬浊液中,无粉体组牙片浸泡在人工唾液中。将两组牙片置于37℃恒温摇床上,每天更换溶液,7天后取出用以SEM观察。

[0048] 如图6所示,SEM结果说明,经BSCT粉体处理的牙齿牙釉质和牙本质表面均可观察到明显的晶状颗粒物沉积,XRD结果表明有归属于羟基磷灰石的弱峰出现,说明BSCT粉体有助于牙齿表面的矿化。

[0049] 实施例6

[0050] 收集患者健康牙龈组织分离人牙龈成纤维细胞,培养基使用DMEM高糖培养基(补充有15%FBS和1%双抗)。配置1mg/mL BSCT粉的DMEM高糖培养基,48h后收集浸提液。进行生物相容性检测时,对照组细胞使用DMEM高糖培养基培养,BSCT组使用浸提液培养, H_2O_2 组使用含3% H_2O_2 的DMEM高糖培养基培养。48h后使用Live/Dead细胞活死染色试剂进行细胞活死染色。

[0051] 如图7所示,加入与未加入粉体时,均可观察到明显的标记活细胞的绿色荧光,极少观察到红色荧光出现,说明粉体生物相容性较好,而 H_2O_2 组红色荧光强度明显增强,说明该组细胞大量死亡。

[0052] 本发明提供了一种便捷长效的促进牙齿美白和矿化修复方法,避免牙齿美白中因使用过量漂白试剂等引起的牙齿损伤问题,这一发现不仅拓宽了压电陶瓷材料的应用领域,也为口腔健康管理提供了新的解决方案。

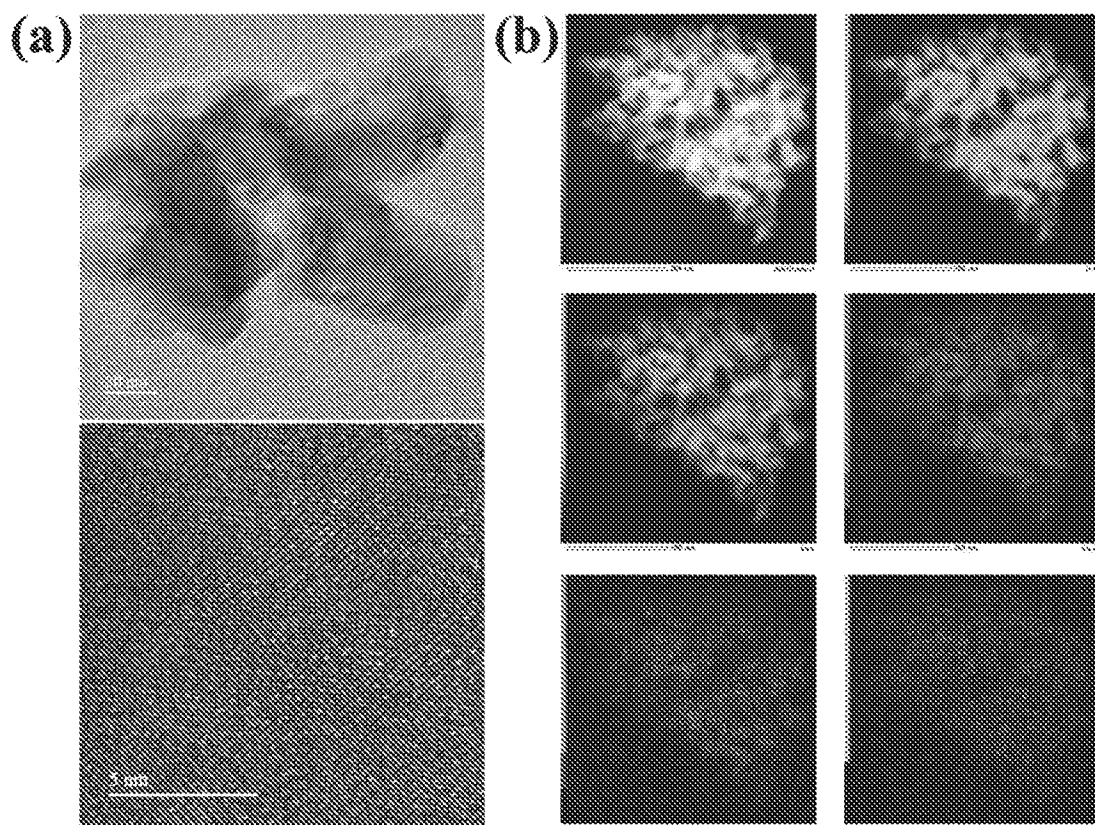


图1

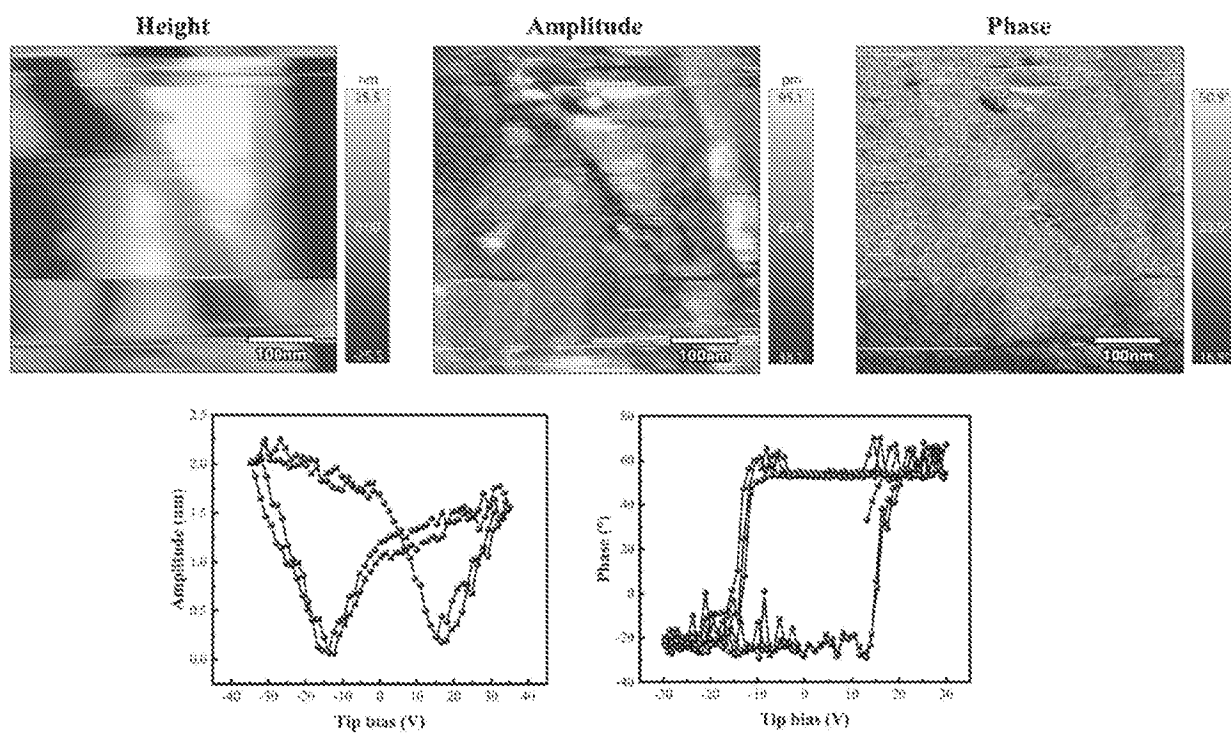


图2

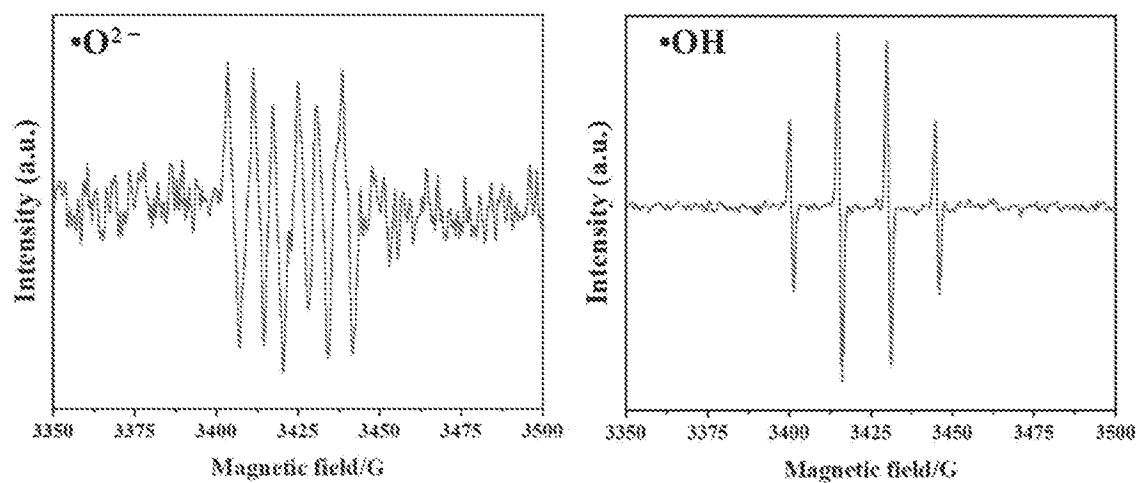


图3

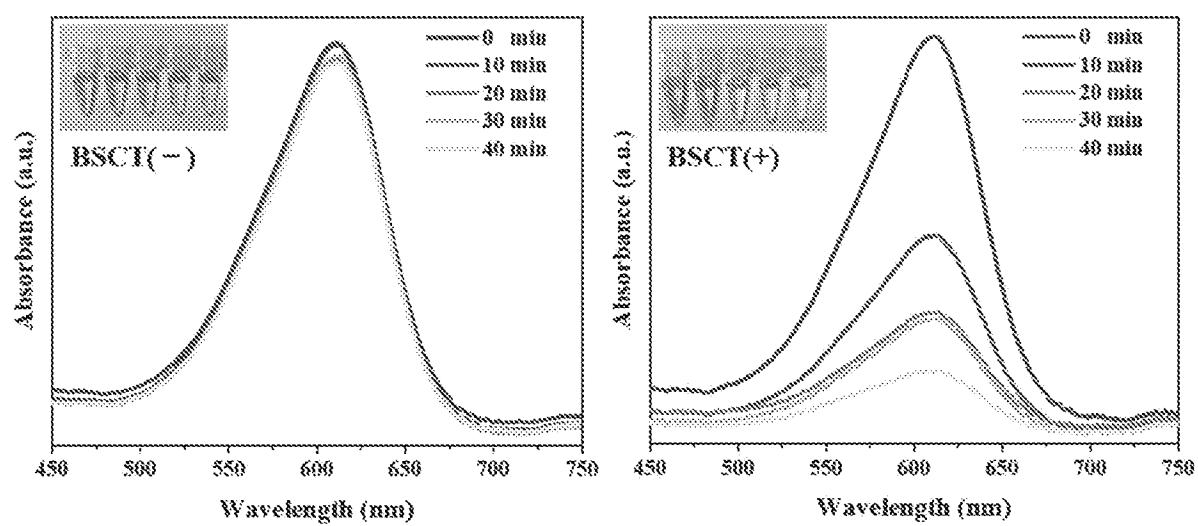


图4

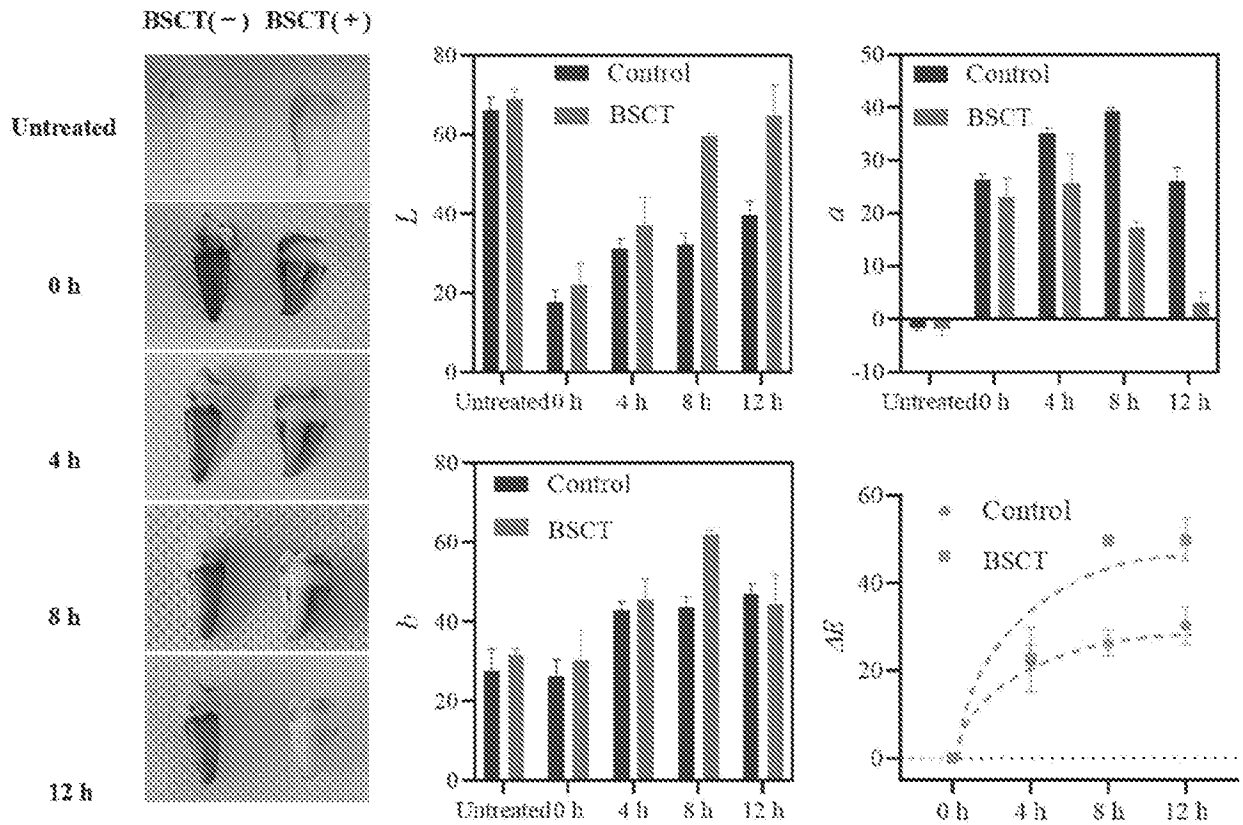


图5

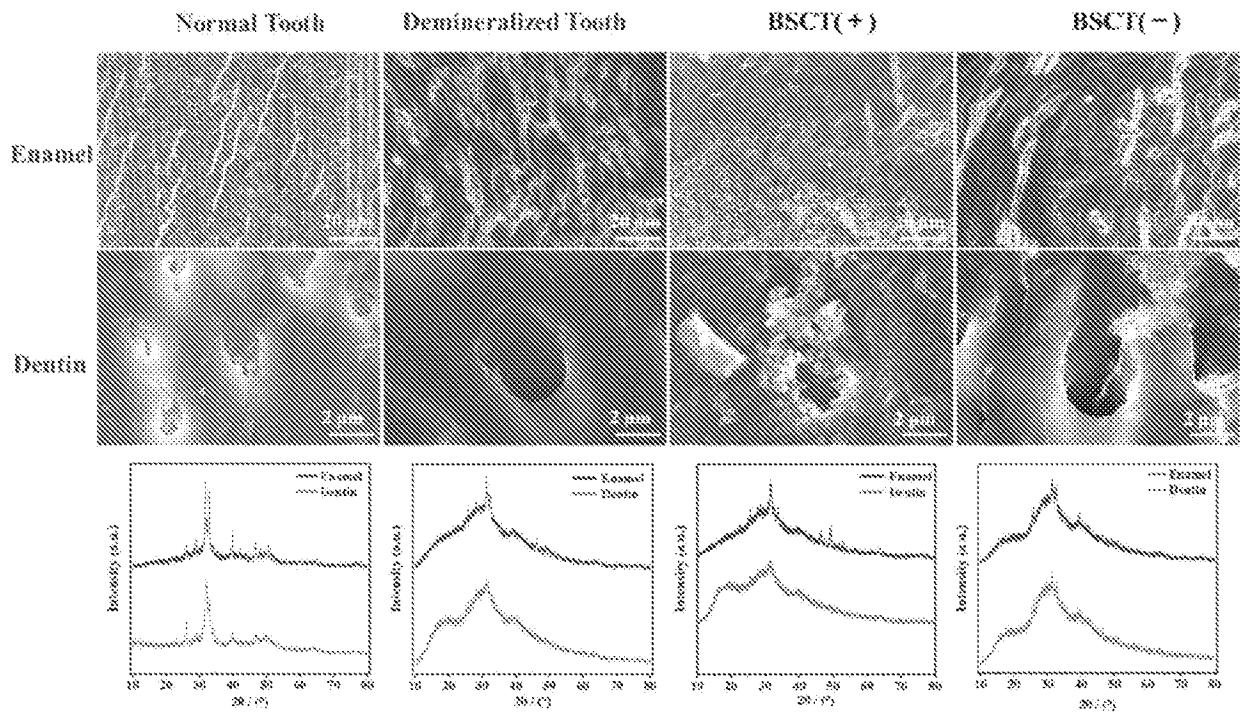


图6

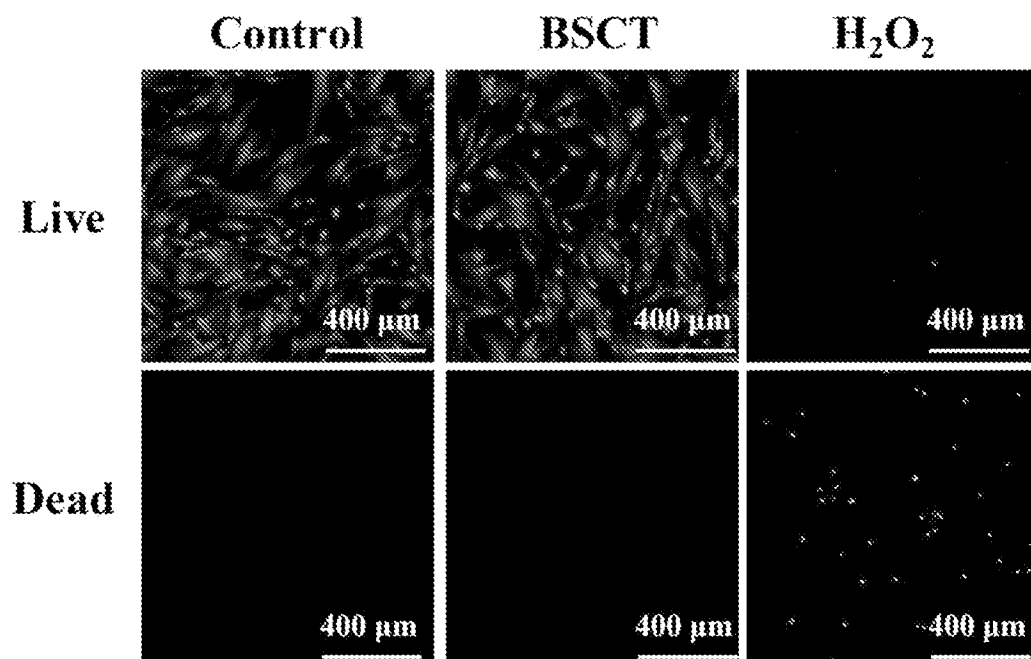


图7