



安徽医科大学学报

Acta Universitatis Medicinalis Anhui

ISSN 1000-1492, CN 34-1065/R

《安徽医科大学学报》网络首发论文

题目：仿生超疏水牙科修复树脂材料的构建及其性能研究
作者：杨玉瑾，郑顺利
收稿日期：2026-07-03
网络首发日期：2026-07-24
引用格式：杨玉瑾，郑顺利. 仿生超疏水牙科修复树脂材料的构建及其性能研究[J/OL]. 安徽医科大学学报. <https://link.cnki.net/urlid/34.1065.R.20260724.1143.002>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

仿生超疏水牙科修复树脂材料的构建及其性能研究

杨玉瑾，郑顺利

（安徽医科大学口腔医学院，安徽医科大学附属口腔医院，安徽省口腔疾病研究重点实验室，
合肥，230032）

摘要 目的评价仿生超疏水牙科修复树脂材料（BSDRM）的表面性能、力学性能、生物相容性及抑制蛋白/细菌粘附能力。**方法** 通过对纳米 ZrO_2 进行氟硅烷（FAS）修饰得到 FAS- ZrO_2 ，将其与纳米 SiO_2 共同引入由双酚-A 双甲基丙烯酸缩水甘油酯（Bis-GMA）、三乙二醇二甲基丙烯酸酯（TEGDMA）、全氟烷基丙烯酸酯（FMA）及光引发体系构成的树脂基体中，制备 BSDRM。采用 FTIR、XPS、FE-SEM、AFM 表征材料化学结构与表面形貌，测定水接触角、滚动角、表面能等润湿性参数，评价维氏硬度、径向拉伸强度及压缩强度等力学性能。通过 CCK-8 法与细胞染色评价生物相容性，以黏蛋白吸附实验和变形链球菌黏附实验分别评估其抑制蛋白吸附与细菌黏附的性能。结果 傅里叶变换红外光谱（FTIR）与 X 射线光电子能谱（XPS）证实 FAS 成功接枝于 ZrO_2 表面；BSDRM 表面呈现微-纳米复合粗糙结构，水接触角达 $152.97^\circ \pm 1.64^\circ$ ，滚动角低至 $7.37^\circ \pm 1.91^\circ$ ，表面能仅为 $(1.20 \pm 0.26) \text{ mN/m}$ 。力学测试显示，BSDRM 硬度显著高于亲水树脂修复材料与商用窝沟封闭剂（ $P < 0.001$ ），压缩强度与窝沟封闭剂无显著差异。CCK-8 与细胞染色结果显示，BSDRM 对 L929 细胞无细胞毒性，且细胞形态完整。抑制蛋白吸附实验中，BSDRM 表面的黏蛋白吸附量最低（ $P < 0.001$ ）；抑制细菌粘附的实验中，BSDRM 表面变形链球菌黏附量显著少于对照组（ $P < 0.01$ ）。**结论** 成功构建了 BSDRM，该材料兼具优异的超疏水性能、良好的力学性能、生物相容性及显著的抑制蛋白吸附与细菌粘附能力，有望通过抑制菌斑形成降低龋病发生风险，为龋病防治提供新材料策略。

关键词 仿生超疏水材料；牙科修复树脂；抑制细菌黏附；微-纳复合结构；龋病

中图分类号 R 783.1

文献标志码 A

2026-07-03 接收

基金项目：国家自然科学基金项目（编号：82101070）；安徽省重点研究与开发计划项目（编号：2022e07020051）；安徽省高校中青年教师培养行动项目（编号：YQZD2023024）；安徽医科大学博士科研资助基金项目（编号：XJ201918）；安徽医科大学口腔医学院学科建设项目（编号：2023xkfyts02）

作者简介：杨玉瑾，女，硕士研究生；

郑顺利，女，副教授，硕士生导师，通信作者，E-mail: zhengshunli@ahmu.edu.cn

Construction and properties of a biomimetic superhydrophobic dental restorative resin materials

Yang Yujin, Zheng Shunli

(College & Hospital of Stomatology, Anhui Medical University, Anhui Provincial Key Laboratory of Oral Diseases Research, Hefei 230032)

Abstract Objective To evaluate the surface properties, mechanical properties, biocompatibility, and ability to inhibit protein and bacterial of the biomimetic superhydrophobic dental restorative resin material (BSDRM). **Methods** Nano ZrO_2 was modified with fluorosilane (FAS) to obtain FAS- ZrO_2 , which, together with nano SiO_2 , was incorporated into a resin matrix composed of bisphenol A-glycidyl dimethacrylate (Bis-GMA), triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA), perfluoroalkyl acrylate (FMA), and a photoinitiator system to fabricate BSDRM. The chemical structure and surface morphology of the material were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and atomic force microscopy (AFM). Wettability parameters, including water contact angle, sliding angle and surface energy, were measured. Mechanical performance was assessed by Vickers hardness, diametral tensile strength and compressive strength tests. Biocompatibility was evaluated using CCK-8 assays and cell staining. The ability to inhibit protein adsorption and bacterial adhesion were examined by salivary mucin adsorption and *Streptococcus mutans* adhesion assays, respectively. **Results** Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirmed the successful grafting of FAS onto the ZrO_2 surface. BSDRM exhibited a micro/nanoscale hierarchical roughness, with a water contact angle of $152.97^\circ \pm 1.64^\circ$; a sliding angle of $7.37^\circ \pm 1.91^\circ$; a surface energy of $1.20 \pm 0.26 \text{ mN/m}$. Mechanical testing showed that BSDRM had significantly higher hardness than the hydrophilic resin and the commercial pit-and-fissure sealant, whereas its compressive strength was not significantly different from that of the sealant ($P > 0.05$). CCK-8 and cell staining results demonstrated that BSDRM was non-cytotoxic to L929 cells and preserved normal cellular morphology. In the protein adsorption assay, BSDRM showed the lowest mucin adsorption among all groups ($P < 0.001$). In the bacterial adhesion assay, the amount of *S. mutans* adhering to the BSDRM surface was significantly lower than that in the

control groups ($P < 0.01$). **Conclusions** BSDRM was successfully developed in this study. The material combines excellent superhydrophobicity, favourable mechanical properties, good biocompatibility, and marked ability to inhibit protein adsorption and bacterial adhesion. By suppressing plaque formation, BSDRM may offer a promising new materials-based strategy for caries prevention.

Key words biomimetic superhydrophobic material; dental restorative resin; inhibition of bacterial adhesion; micro-nano hierarchical structure; dental caries

Funding National Natural Science Foundation of China (No. 82101070); Key Research and Development Program of Anhui Province (No. 2022e07020051); College Young and Middle-Aged Teachers Training Action Project of Anhui Education Department (No. YQZD2023024); Grants for Scientific Research of BSKY from Anhui Medical University (No. XJ201918); Disciplinary Construction Project in the School of Dentistry, Anhui Medical University (No. 2023xkfyts02)

Corresponding author Zheng Shunli, E-mail: zhengshunli@ahmu.edu.cn

龋病是一种常见的口腔疾病，其发生与牙菌斑生物膜密切相关^[1]。菌斑通过代谢糖类产酸，破坏牙体硬组织形成龋损^[2, 3]。当前机械清除和抗菌剂等手段存在清除不彻底、毒性、耐药性及干扰微生态等问题，复合树脂充填也易因继发龋而失败^[4]。因此，亟须从源头抑制菌斑形成和提升修复材料耐久性这两方面来探索新策略。自然界“荷叶效应”赋予材料表面超疏水特性，其微-纳米复合结构经低表面能物质修饰后，在固-气-液三相界面可形成一层空气层，有效抑制微生物附着^[5-6]。近年来，耐用且生物相容的超疏水材料在口腔医学中显示出应用潜力^[7, 8]。相关研究已将该类材料用于抑制细菌粘附的超疏水凝胶涂层、自清洁传感器及抗污染设备等方面^[9-11]。受此启发，本研究在牙齿或修复材料表面构建仿生超疏水表面，有望从源头抑制菌斑形成的，为龋病防治以及新型材料研发提供新思路。

1 材料与方法：

1.1 实验材料与仪器

三乙二醇二甲基丙烯酸酯、硅烷偶联剂 KH570、纳米 SiO_2 、纳米 ZrO_2 、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、樟脑醌、全氟烷基丙烯酸酯、1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷（上海阿拉丁生化科技股份有限公司，货号：T101642、S111153、S104596、Z104399、E130033、C130002、T122280、P122385）；双酚-A 双甲基丙烯酸缩水甘油酯、多聚甲醛（上海麦克林生化科技股份有限公司，货号：494356、P804536）；MEM 培养基（武汉普诺赛生命科技有限公司，货号：PM150410）；胎牛血清（美国赛默飞世尔科技有限公司，货号：10099-141）；胰酶消化

液、青-链霉素溶液、活死细胞染色试剂盒（上海碧云天生物技术有限公司，货号：C0201、C0222、C2015S）；CCK-8 试剂（日本同仁化学研究所，货号：CK04）；无水乙醇（美国 Sigma 公司，货号：459844）。磁力搅拌器（群安科学仪器有限公司，型号：MMS4Proc）；旋转蒸发器（上海亚荣生化仪器厂，型号：RE-52AA）、接触角测量仪（德国 Dataphysics 公司，型号：OCA15EC）、场发射扫描电镜（德国 ZEISS 公司，型号：GeminiSEM 300）、原子力显微镜（美国 Bruker 公司，型号：NanoWizard 4XP）、傅里叶变化红外光谱仪（美国赛默飞公司，型号：Nicolet iS50）、X 射线光电子能谱仪（美国赛默飞公司，型号：Scientific K-Alpha）、全自动智能荧光显微镜（美国徕卡公司，型号：DM6000B）、光固化灯（桂林维润医疗科技有限公司，型号：LED）、万能试验机（日本岛津公司，型号：AGS-X）、显微硬度仪（上海蔡康光学仪器有限公司，型号：HMV-2000Z）。

1.2 实验方法

1.2.1 FAS-ZrO₂ 的制备

将 2.5 mL 1H,1H,2H,2H- 全氟癸基三乙氧基硅烷（1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriethoxysilane, FAS）加入 147.5 mL 乙醇中至总体积 150 mL，混匀得到 2.9 wt.% FAS 溶液。然后，将 0.75 g 的 ZrO₂ 纳米颗粒加入 2.9 wt.% FAS 溶液中，于室温条件下反应。将混合物放入超声水浴中分散 0.5 h，以 500 r/min 转速搅拌 6 h。反应产物于 2 000 r/min 离心 5 min，收集沉淀，使用无水乙醇和去离子水交替洗涤沉淀 3 次，以彻底去除未反应的硅烷及其他杂质。在 80 °C 烘箱中干燥 0.5 h，即可得到修饰后的 ZrO₂ 粉末，记作 FAS-ZrO₂。

1.2.2 BSDRM 的制备

在避光条件下，将 0.75 g 双酚 A-二甲基丙烯酸缩水甘油酯（bisphenol a-glycerolate dimethacrylate, Bis-GMA）、1.75 g 三乙二醇二甲基丙烯酸酯（triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA）、1.0 g 全氟烷基丙烯酸酯（perfluoroalkyl acrylate, FMA）和 0.5 g 无水乙醇磁力搅拌 0.5 h。加入 1 g 纳米 SiO₂ 和 0.075 g FAS-ZrO₂，同时在磁力搅拌条件下滴加 1 mL 的 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷（ γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, KH570），磁力搅拌 0.5 h。加入 0.0105 g 樟脑醌（camphorquinone, CQ）和 0.02405 g 4-二甲基氨基苯甲酸乙酯（ethyl 4-dimethylaminobenzoate, 4-EDMAB），磁力搅拌 1 h，得到液态树脂材料。在实验室环境下，用牙科光固化灯进行光固化 20 s。然后在通氩气条件下，进行光固化 60 s，得到固态树脂材料。再关闭氩气，在实验室环境下，进行光固化 1.5 h，得到充分固化的仿生超疏水牙科修复树脂材料（biomimetic superhydrophobic dental restorative resin material, BSDRM）。

1.2.3 材料表征

采用傅立叶红外光谱仪 (fourier transform infrared spectrometer, FTIR)、X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 评估 ZrO₂ 表面接枝的官能团。采用场发射扫描电子显微镜 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM)、原子力学显微镜 (atomic force microscope, AFM) 对树脂材料表面的形貌结构和粗糙度进行检测。采用 FTIR (扫描范围为 4 000 cm⁻¹ 到 500 cm⁻¹)，分析 BSDRM 和亲水树脂修复材料 (hydrophilic dental restorative resin material, HDRM) 的化学组成，并以 Bis-GMA 中 C=C 的转化程度来确定树脂材料的聚合程度。以 1,720 cm⁻¹ 处 C=O 吸收峰面积 A_{C=O} 为基准，根据固化前后 1,636 cm⁻¹ 处 C=C 吸收峰面积 A_{C=C} 的变化来评价聚合程度。转化率计算公式如下：

$$DC(t) = \frac{(A_{C=C} / A_{C=O})_0 - (A_{C=C} / A_{C=O})_t}{(A_{C=C} / A_{C=O})_0} \times 100\%$$

式中，DC(t) 为甲基丙烯酸酯 C=C 的转化率，A_{C=C} 和 A_{C=O} 分别为甲基丙烯酸酯 C=C 在 1,636 cm⁻¹ 处和 C=O 在 1,720 cm⁻¹ 处的特征峰面积；下标 0 和 t 分别代表样品固化前后。

1.2.4 润湿性测试

采用接触角测量仪检测样品表面润湿性，于室温环境下，静态水接触角测试时采用静置滴加方式向样品表面滴加 5 μL 去离子水；滚动角测试时滴加 10 μL 去离子水，测定液滴开始滚动时的倾斜角；表面能测试时分别测定 5 μL 去离子水和 5 μL 二碘甲烷在样品表面的接触角，并计算表面能。每组材料测三个平行样品 (n=3)，每个样品表面选择三个不同位置进行测量，最终结果以平均值 ± 标准差表示。为明确低表面能组分与表面粗糙结构在超疏水形成中的相对作用，本研究在润湿性分析中设置 HDRM+FMA 组。该组在 HDRM 基础上仅引入低表面能单体 FMA 而未添加 SiO₂ 等填料，用于评价单纯低表面能修饰对材料表面润湿性的影响，并将其接触角代入 Cassie-Baxter 模型以计算固-液界面实际接触面积分数 (f₁)，公式如下：(f₁)：

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_Y + f_1 - 1 \quad (1)$$

式中， θ_c 为粗糙复合表面的表观接触角， θ_Y 为相应平滑表面的本征接触角， f_1 为固-液界面实际接触面积分数。由上式可得：

$$f_1 = \frac{\cos \theta_c + 1}{\cos \theta_Y + 1} \quad (2)$$

1.2.5 机械性能

在实验室环境条件下，使用显微硬度仪维氏钻石压头测量样品的显微硬度（vickers hardness, HV），采用载荷为 100.0 g 的努氏金刚石切口器对试样表面施加压力 15 s，通过显微硬度仪中的反射显微镜来确定压痕的区域范围并计算结果。径向抗拉强度（diametral tensile strength, DTS）和抗压强度（compressive strength, CS）使用万能材料试验机进行测试。依据 ISO 4049-2019 标准，径向抗拉伸强度测试样品制备为直径 6 mm、高 3 mm 的圆柱体，抗压强度测试样品制备为直径 4 mm、高 8 mm 的圆柱体。在测试之前，在 37 °C 恒温条件下在测试之前，将样品在去离子水中存放 24 h。DTS 拉伸速度设定为 0.5 mm/min，CS 速度设定为 1 mm/min，并持续拉伸/压缩直至试样断裂。每组测试 9 个平行样品。对照材料为 HDRM 和商用窝沟封闭剂（pit and fissure sealant, medental internacional inc.）。

1.2.6 体外生物相容性

依据 ISO 10993-12:2007 标准，制备各树脂材料的浸提液用于生物相容性评价。将直径 1 cm、质量 1 g 树脂片分别放入 1 mL 完全培养基中，在 37 °C 下培养 3 d，并通过 0.22 μm 无菌注射器滤器过滤以获得提取培养基。将 L929 细胞以 7 000 个/孔的密度接种于 12 孔板中，与不同树脂材料浸提液共培养。将各提取物与 L929 细胞在 37 °C、5% CO₂ 条件下共培养 1, 3, 5 天后，采用细胞计数试剂盒检测 L929 的细胞活力。孵育 1.5 h 后用酶标仪在 450 nm 处测定吸光度（absorbance, A），得到细胞存活率。细胞存活率计算公式如下：

$$\text{Cell viability} = \frac{\text{OD}_a - \text{OD}_b}{\text{OD}_c - \text{OD}_b}$$

其中，OD_a 为实验组的 OD 值，OD_b 为空白组的 OD 值，OD_c 为对照组的 OD 值。

细胞毒性实验完成后，吸净孔板中的残留液体，用生理盐水轻轻漂洗，然后加入 2.5%（v/v）戊二醛，在 4 °C 下固定过夜。用罗丹明 123 对细胞爬片上的细胞进行染色，10-15 min 后，生理盐水轻轻漂洗，自然干燥，在正置荧光显微镜下观察细胞的数目及形态。

1.2.7 抑制蛋白质黏附

将样品与 10 mg/mL 牛颌下腺黏蛋白在 37 °C 下孵育 2 h 后，用 PBS 漂洗，再用阿利新蓝溶液在 37 °C 下染色 30 min。染色后，用 PBS 轻轻漂洗样品 3 次，并立即放入 1 mL PBS 中。接着，进行超声振荡 10 min，取上清液，用酶标仪在 595 nm 处测定各组样品的吸光度。

1.2.8 抑制细菌黏附

材料抑制细菌黏附检测用变形链球菌通过涂板实验和场发射扫描电镜进行评估。将树脂片正反面分别紫外灭菌 30 min，随后放入 12 孔板中，并加入 1 mL 细菌溶液（1 × 10⁶ CFU/mL）

进行培养。分别共培养 24、48 h 后，通过超声、涡旋将附着的细菌从树脂片上脱落到无菌 PBS 中，并接种到 BHI 琼脂平板上。通过平板菌落计数计算单位面积的细菌数 (CFU/cm²)。采用上述同样的方法，将与细菌溶液共培养 24、48 h 后的样品，用 2.5% (v/v) 戊二醛溶液固定，经过梯度脱水脱水、临界点干燥及喷金后，用扫描电子显微镜观察表面的细菌。

1.3 统计学处理

所有数据采用 Origin 进行分析，结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示。数据呈正态分布且方差齐时采用单因素方差分析，不满足则选用非参数检验，组间多重比较校正采用 Dunnett 检验。P<0.05 为差异有统计学意义。

2 结果

2.1 FAS-ZrO₂ 粉末材料表征

图 1A 为制备的 FAS-ZrO₂ 粉末经压片后，15 μ L 液滴滴加在其表面，液滴呈现近似球形状态，且易于滚落。通过 FTIR 对改性前后的样品进行表征来判断 FAS 在 ZrO₂ 表面的修饰情况。图 1B 显示：与未修饰 ZrO₂ 相比，FAS-ZrO₂ 检测出全氟链的特征吸收峰：-CF₃ (1340 cm⁻¹)、-CF₂ (1240 cm⁻¹)和 -CF₂/C-F 混合带(1200-1145 cm⁻¹)，证明了 FAS 对 ZrO₂ 修饰成功。图 1C 的 XPS 全谱图显示，与未修饰 ZrO₂ 相比，FAS-ZrO₂ 在 688.9 eV 处出现明显的 F 1s 特征峰，说明含氟基团已成功引入 ZrO₂ 表面。

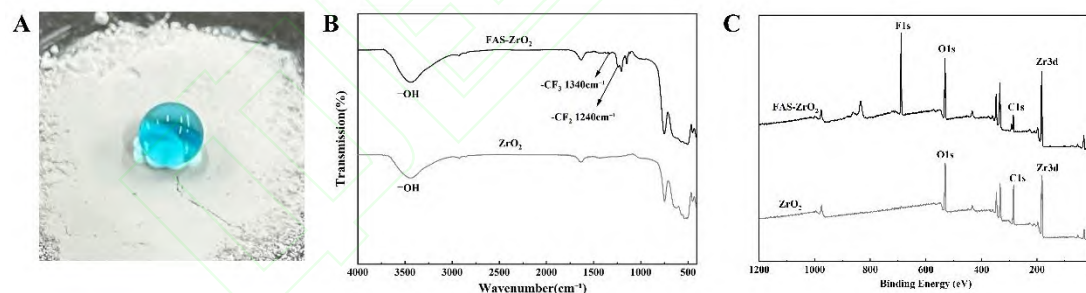


图 1 FAS-ZrO₂ 的表征

Fig.1 Characterization of FAS-ZrO₂

A: FAS-ZrO₂ 粉末压片表面水滴的光学照片；B: FAS-ZrO₂ 的 FTIR 谱图；C: FAS-ZrO₂ 的 XPS 谱图

注: A: Optical photograph of a water droplet on the surface of a pressed FAS-ZrO₂ pellet; B: FTIR spectrum of FAS-ZrO₂; C: XPS spectrum of FAS-ZrO₂.

2.2 BSDRM 的湿润性

测量 HDRM 与 BSDRM 水接触角、滚动角、接触角滞后、表面能及固-液界面实际接触

面积分数 (f_1) 等性能参数的结果如表 1 所示, BSDRM 的水接触角可达 $152.97^\circ \pm 1.64^\circ$; 滚动角低至 $7.37^\circ \pm 1.91^\circ$; 前进接触角与后退接触角差值仅为 $0.90^\circ \pm 0.59^\circ$; 接触角滞后极小, 其表面能仅为 (1.20 ± 0.26) mN/m。该 BSDRM 属于典型的 Cassie-Baxter 状态, 经过 FMA 处理而未添加二氧化硅的疏水牙科修复材料 (HDRM+FMA) 表面接触角为 $110.97^\circ \pm 4.94^\circ$, 虽较 HDRM 明显升高, 但仍未达到超疏水水平。通过与 BSDRM 比较, 可进一步说明仅依赖低表面能组分不足以构建超疏水表面, 需与微-纳粗糙结构协同作用方可形成稳定的超疏水状态。根据公式 (2) 计算得到 f_1 为 0.17, 即当水滴与 BSDRM 表面接触时, 水滴和固体表面的实际接触面积仅为 17.00%, 而水滴与空气相接触的面积 83.00%, 进一步证实了微-纳粗糙结构和低表面能修饰的协同作用构建了材料的超疏水表面。

表 1 各组样品的水接触角、水滚动角、接触角滞后、表面能、 f_1 占比 ($n=9$, $\bar{x} \pm s$)

Tab.1 Water contact angle, water sliding angle, contact angle hysteresis, surface energy, f_1

ratio of different groups of samples ($n=9$, $\bar{x} \pm s$)

Parameter	HDRM	HDRM+FMA	BSDRM	F value	P value
WCA	64.94 ± 5.16	110.97 ± 4.94	152.97 ± 1.64	975.21	< 0.001
WSA	-	-	7.37 ± 1.91	-	-
CAH	-	-	0.90 ± 0.59	-	-
SFE (mN/m)	48.35 ± 3.22	24.57 ± 2.40	1.20 ± 0.26	925.734	< 0.001
f_1	-	-	17.00%	-	-

2.3 BSDRM 形貌表征与化学组成

图 2A 所示, HDRM 表面接触角为 67° 左右, BSDRM 表面接触角大于 150° 。图 2B 扫描电镜显示, 未添加填料的 HDRM 表面较为平整光滑, 未见明显突起或颗粒堆积, 而 BSDRM 表面则可见大量不规则分布的突起和颗粒状堆积, 整体呈现显著增强的粗糙形貌。高倍观察进一步表明, 表面微米级突起由更细小的纳米级颗粒团聚形成, 构成了典型的多尺度微-纳粗糙结构。图 2C 的原子力显微镜结果进一步证实, BSDRM 表面的粗糙度 (193.60 ± 44.72) nm 较 HDRM 表面 (1.56 ± 0.35) nm 显著升高, 这一结果与 SEM 观察一致。HDRM 和 BSDRM 固化前后的红外结果如图 2D 所示。与 HDRM 相比, BSDRM 在 1239 cm^{-1} 区域出现明显的 $-\text{CF}_2$ 特征吸收峰, 并在约 1100 cm^{-1} 附近表现出 Si-O-Si 吸收峰, 说明含氟官能团以及 SiO_2 与 ZrO_2 均已成功接入树脂交联网络。固化后样品在 1636 cm^{-1} 处的 C=C 特征吸收峰与作为内标的 1720 cm^{-1} 处 C=O 吸收峰的强度比值明显下降, 表明 C=C 双键在体系中浓度降低,

证实树脂在光引发条件下实现了有效聚合。实验结果表明,BSDRM 的双键转化率为 80.20%,显著高于 HDRM (64.80%)。两者均以 Bis-GMA 和 TEGDMA 为基体单体,BSDRM 中额外引入了 FMA、SiO₂ 及 KH-570 等功能性组分。其中,FMA 作为低黏度活性单体,进一步稀释了体系,提高自由基与单体的扩散。KH-570 在填料表面引入的可聚合双键,提供了额外的交联位点,使无机填料通过共价键参与网络构建。上述因素共同作用,使 BSDRM 的交联网络更为连续致密,双键消耗更充分,从而获得更高的整体转化率。

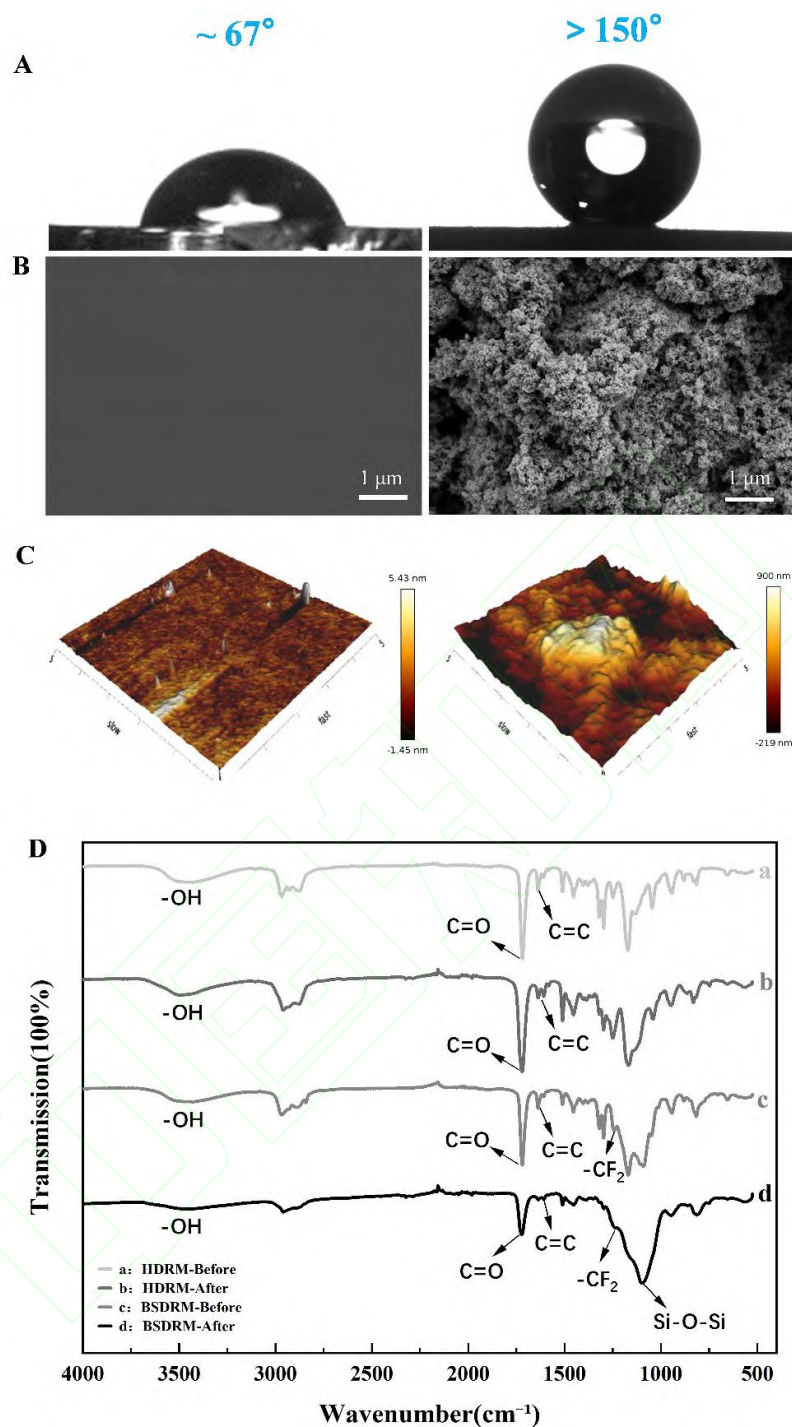


图 2 HDRM 与 BSDRM 的表面润湿性、形貌表征和化学组成

Fig.2 Surface wettability, morphological characterization, and chemical composition of HDRM and BSDRM

A: HDRM 和 BSDRM 的静态水接触角; B: HDRM 和 BSDRM 的扫描电镜图×10000; C: HDRM 和 BSDRM 的原子力显微镜图; D: HDRM 和 BSDRM 固化前后 FTIR 谱图比较

A: Static water contact angles of HDRM and BSDRM; B: SEM of HDRM and BSDRM×10000; C:

AFM of HDRM and BSDRM; D: Comparison of FTIR spectra for HDRM and BSDRM before and after photopolymerization.

2.4 BSDRM 的机械性能

本研究通过维氏硬度测试、拉伸试验及压缩试验，系统评价了 BSDRM 的机械性能。将 BSDRM 与 HDRM 和商用窝沟封闭剂的机械性能进行对比，结果如表 2。维氏硬度测试结果表明，BSDRM (55.53 ± 8.10) HV 明显高于商用窝沟封闭剂 (41.08 ± 5.82) HV 和亲水树脂修复材料 (11.77 ± 1.54) HV ($P < 0.001$)。径向拉伸测试结果表明，BSDRM (17.41 ± 1.09) MPa 高于 HDRM (10.04 ± 2.64) MPa，但略低于商用窝沟封闭剂 ($P < 0.001$)。压缩试验结果表明，BSDRM 的 CS (125.28 ± 21.46) MPa 与商用窝沟封闭剂 (129.95 ± 28.45) MPa 无统计学差异。上述结果表明，BSDRM 兼具较优的硬度、压缩强度和径向拉伸性能，具有良好的力学应用潜力。

表 2 各组样品机械性能 ($n=9, \bar{x} \pm s$)

Tab.2 Mechanical properties of each sample group ($n=9, \bar{x} \pm s$)

Parameter	Sealant	HDRM	BSDRM	F value	P value
Hardness (HV)	41.08 ± 5.82	11.77 ± 1.54	55.53 ± 8.10	131.777	< 0.001
Diametral Tensile Strength (MPa)	33.57 ± 4.66	10.04 ± 2.64	17.41 ± 1.90	121.193	< 0.001
Compressive Strength (MPa)	129.95 ± 28.45	110.95 ± 25.06	125.28 ± 21.46	1.394	0.267

2.5 BSDRM 的生物相容性

采用 L929 细胞对各组树脂材料的生物相容性进行体外评价。在研究的第 1、3 和 5 天检测 L929 的增殖情况。如图 3A 显示，CCK-8 检测结果表明各组材料对 L929 细胞增殖的影响存在差异，其中 BSDRM 和 HDRM 组中细胞数量呈持续增长趋势，而 Sealant 组在第 3 天和第 5 天的细胞数量显著减少，细胞活力明显低于 BSDRM 组 ($P < 0.001$)。图 3B 为细胞荧光染色结果，其中，BSDRM 和 HDRM 表面细胞数量相近，细胞形态完整、伪足清晰，Control 组细胞生长状态良好，整体形态正常，而 Sealant 组细胞数量较少，细胞铺展不足，部分细胞形态欠佳，提示该材料细胞相容性相对较差。上述结果表明，BSDRM 在体外条件

下表现出良好的生物相容性与生物安全性，显著优于临床常用的商用窝沟封闭剂。

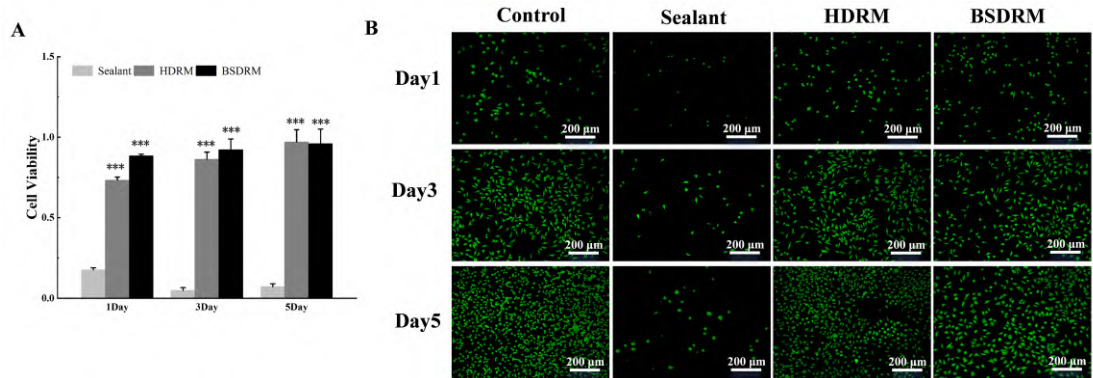


图 3 不同样品的细胞相容性评价

Fig.3 Cytocompatibility of different samples

A: 通过 CCK-8 法测定 L929 细胞的存活率; B: 在样品提取液中培养 1、3 和 5 天的细胞代表性荧光图像×50

注: A: Cell viability of L929 cells determined by the CCK-8 assay; B: Representative fluorescence images of cells cultured in sample extracts for 1, 3, and 5 days×50. *** $P < 0.001$ vs the Sealant group.

2.6 BSDRM 对唾液蛋白吸附抑制效果

图 4 为不同样品抑制唾液黏蛋白吸附性能结果, 其中 BSDRM 对应的黏蛋白吸附量最低。根据黏蛋白吸附量由低至高的排序为: BSDRM < HDRM < Sealant。BSDRM 材料表面黏蛋白的吸附量明显低于其他各组 ($P < 0.001$), 表明其具备良好的抑制蛋白质吸附能力, 这一特性对维持口腔微环境健康具有积极意义。

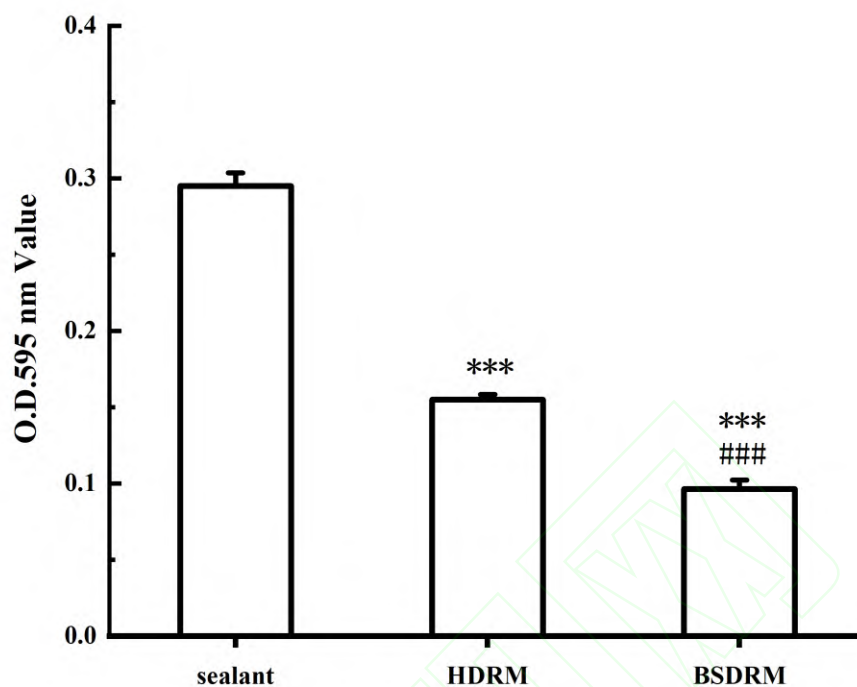


图 4 各组样品抑制唾液黏蛋白吸附性能

Fig.4 Inhibition of salivary mucin adsorption by different samples. *** $P < 0.001$ vs Sealant group, #### $P < 0.001$ vs HDRM group.

2.7 BSDRM 对变形链球菌黏附的抑制效果

样品的菌落平板计数定量分析结果如图 5A 所示，当培养时间从 24 h 增至 48 h，各组样品表面粘附的变形链球菌数量均呈上升趋势，其中空白对照组细菌数量增长最为显著，表明无材料干预时细菌可自由增殖。BSDRM 表面的细菌粘附量始终明显低于其他各组，显示出更优异的抑制细菌粘附性能($P < 0.01$)。图 5B 扫描电子显微镜观察结果表面，Sealant 和 HDRM 表面有大量链状排列的变形链球菌覆盖，而 BSDRM 表面仅有少量变形链球菌粘附，进一步证实了菌落平板计数的结论。

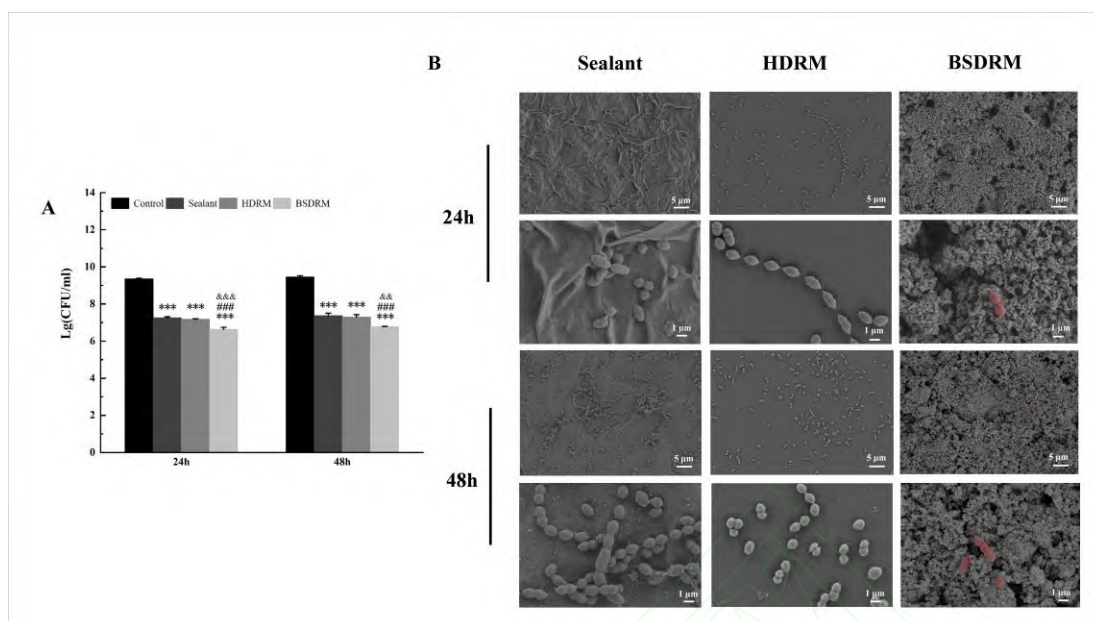


图 5 不同样品其对变形链球菌的粘附的抑制作用

Fig.5 Inhibitory effect of different samples against *Streptococcus mutans*

A: 各组样品表面变形链球菌菌落计数; B: 各组样品表面变形链球菌粘附的扫描电镜图

A: Colony count of each group of samples against *Streptococcus mutans*; B: SEM images of *Streptococcus mutans* adhesion on each group of samples at low (×2,000) and high (×10,000) magnifications. *** $P < 0.001$ vs. the Control group, ### $P < 0.001$ vs the Sealant group, && $P < 0.01$ vs the HDRM group, &&& $P < 0.001$ vs the HDRM group.

3 讨论

本实验成功构建了 BSDRM, 其兼具优异的超疏水性、抑制蛋白吸附和细菌粘附的能力、良好的机械性能以及出色的生物相容性, 有望通过抑制牙菌斑形成, 防治龋病的发生。

材料超疏水性能的实现依赖于微-纳复合粗糙结构与低表面能化学修饰的协同作用^[12]。FAS-ZrO₂ 和 FMA 的引入有助于提高树脂材料的疏水性能。其中 FAS-ZrO₂: FAS 分子的乙氧基 (-OC₂H₅) 水解生成硅醇 (-Si-OH), 与 ZrO₂ 表面羟基脱水缩合形成稳定的 Si-O-Zr 共价键, 将 FAS 分子锚定于 ZrO₂ 表面, 使其本征亲水性转变为稳定疏水性。与普通 ZrO₂ 不同, FAS-ZrO₂ 表面的氟硅烷分子在固化后向材料表面富集, 形成低表面能的全氟链段 (-CF₂-/-CF₃), 显著降低材料表面润湿性, 使水滴在材料表面呈球状且极易滚落, 而亲水对照组则表现为明显的水滴铺展。

在力学性能方面, BSDRM 较高的硬度主要源于其较高的无机填料含量。硬度是评价材料抵抗弹性变形及断裂能力的重要指标, 同时也反映材料表面在局部压缩载荷下抗变形与抗

破坏的性能^[13]。KH-570 在无机填料与有机基质之间构建了功能性界面，通过共价连接实现增强型高模量填料与树脂基体的良好相容性，促进填料均匀分散。与 HDRM 相比，BSDRM 展现出更高的压缩强度，可承受较大的垂直咬合载荷，其抗压性能已接近商用窝沟封闭剂。

在口腔环境中，唾液中的糖蛋白、磷酸化蛋白、富含组氨酸的蛋白质等在牙面沉积形成获得性膜，改变牙面理化特性如表面能、电荷、润湿性等，为微生物提供特异性识别位点，进而影响细菌的定植、聚集及生物膜形成。黏蛋白作为唾液中的主要糖蛋白，既是生物被膜形成的受体基础，也参与微生物的凝集与聚集。由于牙菌斑是多种口腔疾病的主要病因，抑制细菌的粘附和增殖可有效增强牙齿表面的自洁能力^[14, 15]。实验结果显示，BSDRM 具备优异的抑制蛋白质吸附能力。

变形链球菌作为牙菌斑生物膜的早期定植菌，通过识别并附着于牙面获得性膜启动定植过程，在口腔生物膜发育中发挥关键作用，其致龋性主要源于产酸能力、耐酸性及胞外葡聚糖合成能力。在抑制微生物黏附研究中，材料表面滞留的空气层被普遍认为是抑制生物污染的关键因素。该空气层在液体与超疏水表面之间形成具有高界面张力的稳定气-液界面，使微生物难以穿透，从而难以找到有效附着位点，即“阻碍效应”。此外，空气层还可干扰微生物对表面的感知能力：通常情况下，自由运动的微生物能够识别并粘附于邻近表面，而超疏水材料表面的空气层则能“屏蔽”这种感知。除滞留空气层外，超疏水表面的微观形貌与低表面能等特性也可能共同参与调控微生物的黏附行为，形成多机制协同的防污效果^[16]。

本实验制备的 BSDRM 操作简便，适合临床使用。该材料在疏水性、机械强度及抑制蛋白吸附和细菌黏附方面均表现出优异的性能，为新型防龋材料的研发提供了实验依据与理论参考。

参考文献

- [1] Peres M A, MacPherson L M D, Weyant R J, et al. Oral diseases: a global public health challenge[J]. *Lancet*, 2019, 394(10194): 249-60. doi:10.1016/S0140-6736(19)31146-8.
- [2] Zhu Y, Wang Y, Zhang S, et al. Association of polymicrobial interactions with dental caries development and prevention [J]. *Front Microbiol*, 2023, 14: 1162380. doi:10.3389/fmicb.2023.1162380
- [3] Luo S C, Wei S M, Luo X T, et al. How probiotics, prebiotics, synbiotics, and postbiotics prevent dental caries: an oral microbiota perspective[J]. *npj Biofilms Microbiomes*, 2024, 10: 14. doi:10.1038/s41522-024-00488-7.
- [4] Demarco F F, Cenci M S, Montagner A F, et al. Longevity of composite restorations is

- definitely not only about materials[J]. Dent Mater, 2023, 39(1): 1-12. doi:10.1016/j.dental.2022.11.009.
- [5] Min W L, Jiang B, Jiang P. Bioinspired self-cleaning antireflection coatings[J]. Adv Mater, 2008, 20(20): 3914-8. doi:10.1002/adma.200800791.
- [6] Kaseem M, Repycha Safira A, Fattah-alhosseini A. Development of superhydrophobic protective coatings through surface functionalization of porous MgO with transition metal salts of palmitic acid[J]. J Ind Eng Chem, 2024, 136: 440-52. doi:10.1016/j.jiec.2024.02.033.
- [7] 金小婷, 史 诗, 陈欢欢, 等. 釉质表面超疏水凝胶纳米涂层的制备及其性能研究[J]. 口腔医学研究, 2020, 36(6): 585-90. doi:10.13701/j.cnki.kqxyj.2020.06.019.
- [7] Jin X T, Shi S, Chen H H, et al. Preparation and performance of superhydrophobic gel nano-coating on enamel surface[J]. J Oral Sci Res, 2020, 36(6): 585-90. doi:10.13701/j.cnki.kqxyj.2020.06.019.
- [8] 殷佳莉, 唐旭炎, 李全利, 等. 超疏水釉质表面抑制黏蛋白吸附和细菌黏附[J]. 安徽医科大学学报, 2016, 51(9): 1273-6.
- [8] Yin J L, Tang X Y, Li Q L, et al. The superhydrophobic enamel surface inhibition of mucin adsorption and bacterial adhesion[J]. Acta Univ Med Anhui, 2016, 51(9): 1273-6.
- [9] Sun X, Dai Z, Zhang Z, et al. A self-cleaning intraoral flex-occlusometer based on superhydrophobic capacitive sensors for dental health monitoring[J]. J Mater Chem A, 2024, 12(29): 18423-32. doi:10.1039/d4ta03517h.
- [10] Tao S, Guo J, Yu P, et al. Armored superhydrophobic dental devices regulate oral microecology via long-term antifouling[J]. Adv Funct Mater, 2025, 35(47): 2505333. doi:10.1002/adfm.202505333.
- [11] Zhou X, Luo Y, Tong X, et al. Superhydrophobic PDMS/SiNPs/T-ZnOw coating with reduced adhesion of *Streptococcus mutans* for dental caries prevention[J]. Ceram Int, 2023, 49(4): 6228-37. doi:10.1016/j.ceramint.2022.10.271.
- [12] Zhang H, Wang F, Guo Z. The antifouling mechanism and application of bio-inspired superwetting surfaces with effective antifouling performance[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2024, 325: 103097. doi:10.1016/j.cis.2024.103097.
- [13] Wang Q Q, Wu L P, Zhang S, et al. Assembly of ultralong hydroxyapatite nanowires into enamel-like materials[J]. J Dent Res, 2022, 101(10): 1181-9.

doi:10.1177/00220345221098334.

- [14] Fischer N G, Aparicio C. The salivary pellicle on dental biomaterials[J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2021, 200: 111570. doi:10.1016/j.colsurfb.2021.111570.
- [15] Lv C, Wang Z, Li Z, et al. Formation, architecture, and persistence of oral biofilms: recent scientific discoveries and new strategies for their regulation[J]. Front Microbiol, 2025, 16: 1602962. doi:10.3389/fmicb.2025.1602962.
- [16] Chen Y, Ao J, Zhang J, et al. Bioinspired superhydrophobic surfaces, inhibiting or promoting microbial contamination?[J]. Mater Today, 2023, 67: 468-94. doi:10.1016/j.mattod.2023.06.006.