http://pmse.scu.edu.cn

贻贝启发改性四针状氧化锌增强根管充填复合材料的制备及性能

杨 娜[1], 冯家佳[1], 熊玉竹[1,2], 魏宏琳[3]

(1. 贵州大学 材料与冶金学院,贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省橡胶复合材料工程实验室,贵州 贵阳 550025;
3. 贵州医科大学附属口腔医院,贵州 贵阳 550004)

摘要:根管治疗(RCT)能让患牙得到更高效的治疗,而根管治疗的成功取决于根管充填材料的性能,因此,开发综合性能优异的根管充填材料成为研究热点。受自然界贻贝黏附现象启发采用聚多巴胺(PDA)改性四针状氧化锌(T-ZnOw),使其表面沉积一层 PDA 并负载银纳米粒子,制备了 T-ZnOw-PDA-Ag 填料。以杜仲胶(EUG)为基体,制备了 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 根管充填复合材料,通过拉伸性能测试、导热系数测试、体式显微镜、牙胶充填系统等方法研究了 T-ZnOw-PDA-Ag 对 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料力学、导热、填充性能及牙本质黏结能力、抗菌的影响机制。结果表明,PDA 优异的黏附性、弱还原性成功将银纳米粒子负载在 T-ZnOw 表面,增强了填料与基体之间的相容性,提高了根管充填材料与牙本质之间的黏结能力等,经 PDA 改性后,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料的综合性能明显提高,相比于 EUG/T-ZnOw 复合材料,其抗菌和填充性能明显提高,力学强度、导热系数和黏结能力分别提升了 89.96%,162%和 15%,T-ZnOw-PDA-Ag 质量分数为 70%时,根管充填复合材料的综合性能最佳。

关键词:根管充填;聚多巴胺;四针状氧化锌;杜仲胶;复合材料
中图分类号:TB332 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)10-0124-12

牙齿疾病被世界卫生组织列为与心血管疾病和癌症并列的三大疾病之一,患牙早期往往难以引起患者的重视,故而发展成为牙髓病、根尖周炎等疾病[1]。在牙髓病和根尖周炎的临床治疗中,根管治疗(RCT)能让患牙得到更高效的治疗[2]。然而,近60%的根管失败是由于根管封闭不全造成的,如充填过度和未能有效地充填副根管和各种不规则区域[3]。因此,根管治疗的成功在很大程度上取决于根管充填材料的性能[4]。根管充填材料性能的不足会增加根管微渗漏的风险,根管充填材料的导热性较低,热量就难以传递并软化牙胶根尖,导致材料不能完全填充侧管和根尖;根管充填材料与牙本质黏结能力弱会导致感染的根管密封不足,造成根管内细菌再生。牙胶(GP)具有可回收性、压实性和生物相容性等优点,被认为是根管充填材料的“金标准”[5],但其与牙本质表面缺乏黏结性、抗菌能力弱,易造成根管周围空隙密封不足,从而导致细菌在根管内再生,增加再次感染的风险[6]。为了使 GP 与牙本质建立黏结性、提供抑菌效果,通常采用 GP 搭配根管封闭剂协同使用,但在根管填充中引入新材料会产生界面问题,协同使用封闭剂使得“牙胶-根管牙本质”界面转变为“牙胶-封闭剂-根管牙本质”界面[5]。

杜仲胶(EUG)提取自杜仲树皮,成分天然,具有良好的生物相容性和无毒性,在生物医学应用中具

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0175
收稿日期: 2024-09-24
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52063006); 中华口腔医学会(CSA-W2023-09)
通讯联系人: 熊玉竹, 主要从事高性能聚合物基复合材料结构与性能研究, E-mail: xyzhu789@126.com;
魏宏琳, 主要从事儿童口腔疾病诊疗的临床、科研和教学工作, E-mail: 2092568793@qq.com

有巨大潜力[7]。此外,EUG 具有低温可塑性,常温结晶,抗冲击强度高,能保证牙胶材料在使用过程中软化和固化,在根管充填领域展现出独特的优势和潜力[8]。聚多巴胺(PDA)是一种受贻贝启发由贻贝黏附蛋白衍生而来的材料,丰富的邻苯二酚和伯胺基团使得 PDA 具有优异的黏附性、金属配位性及抗氧化性[9~11]。因其优异的黏附性,PDA 广泛用于表面改性以定制填料的分子结构,在纳米填料上涂敷 PDA,有利于改善纳米填料在聚合物中的分散性,增强二者之间的界面相互作用,改善复合材料的性能[12]。此外,PDA 中起还原作用的邻苯二酚基团能与溶液中的银离子反应,生成银纳米粒子以增强抗菌性、导电和导热性能等,广泛应用于各大领域[13,14]。作为潜在的抗菌材料,早有报道将 PDA 应用在牙周炎上,PDA 具有良好的活性氧(ROS)去除能力和抗炎活性,可保护 HGE 细胞免受氧化应激和炎症反应[15],因此,PDA 是根管充填材料的理想候选者。

在前面的工作中,笔者引入 T-ZnOw 代替 ZnO 作为牙胶基填料,制备了填充、导热和力学性能优异的 EUG/T-ZnOw 根管充填材料[16]。然而,为了使根管充填材料与牙本质建立黏结性、提供抑菌效果,受贻贝中黏附蛋白的启发,将具有优异黏附性的 PDA 沉积在 T-ZnOw 上,通过 PDA 中的邻苯二酚基团和含氮基团将 Ag^+ 吸附到 T-ZnOw 表面,利用 PDA 的弱还原性及葡萄糖的还原性将银离子还原成银纳米粒子[17],生成的抗菌性及导热性能优异的银纳米粒子有效改善了根管充填材料的导热、抗菌等性能。

1　实验部分

1.1　实验原料

合成杜仲胶:Ecommerce 化工精品店;甲苯、无水乙醇:分析纯,重庆川东化工有限公司;硫酸钡(分析纯)、盐酸多巴胺(DA)、石蜡、氨水(分析纯)、无水葡萄糖(分析纯):阿拉丁试剂(上海)有限公司;硝酸银:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP):安耐吉化学试剂;四针状氧化锌(T-ZnOw):99%,芜湖吉康新材料科技有限公司;金黄色葡萄球菌:编号 ATCC29213,默克生命科学有限公司;LB 肉汤培养基(货号 A507002)、琼脂粉(货号 A505255-0250):北京博奥生物科技。

1.2　EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料的制备

1.2.1　T-ZnOw-PDA 的制备:在室温,多巴胺盐在氨水调控的水-乙醇体系中,可以氧化和自聚合[18]。首先在烧杯中按比例加入纯水、无水乙醇和氨水(90 mL∶40 mL∶2 mL),磁力搅拌 30 min 后,再将 10 mL DA 溶液加入该混合溶液,匀速磁力搅拌后加入 10 g T-ZnOw,磁力搅拌 24 h 后抽滤、洗涤,在 60 ℃烘箱中干燥,备用,实验流程图见 Fig.1。

1.2.2　T-ZnOw-PDA 的化学镀银:首先将硝酸银溶解于蒸馏水中(15 g/L),缓慢滴加氨水,直至溶液颜色从深色变透明,制备银镀液,然后将 T-ZnOw-PDA 纳米填料和质量分数 5% 的 PVP 加入上述镀液中,室温搅拌 30 min 后将葡萄糖(30 g/L)滴入其中,连续搅拌 1 h 后抽滤、用蒸馏水洗涤数次后放入真空烘箱中干燥,实验流程图见 Fig.1。

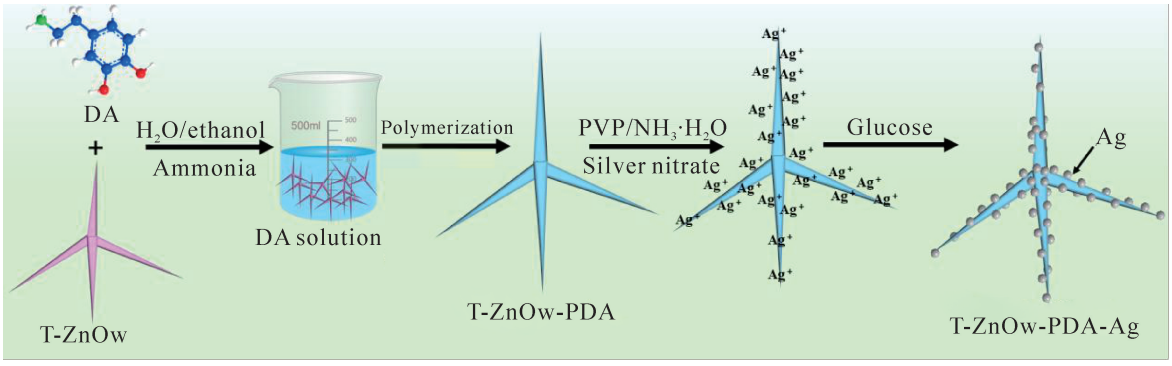


Fig. 1　Schematic of the preparation of T-ZnOw-PDA-Ag fillers

1.2.3 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料的制备：商品牙胶尖成分主要由有机（牙胶聚合物、石蜡、树脂）和无机成分（氧化锌、硫酸钡）及少量着色剂和抗氧化剂等组成，参考牙胶尖成分，将导热填料质量分数固定到 60%～75%[19]。将油浴锅温度设置为 60 ℃，用甲苯将杜仲胶充分溶解后，按照 Tab.1 的配方分别加入不同质量的 T-ZnOw-PDA-Ag、石蜡及 $BaSO_4$，机械搅拌 4 h 后用无水乙醇沉胶，胶块压实干燥 12 h 后，用开炼机混合后热压得到复合材料。根据 T-ZnOw-PDA-Ag 在 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料中质量分数将其命名为 EUG-T-ZnOw-PDA-Ag-X，其中 X 为 T-ZnOw-PDA-Ag 的质量分数。

Tab. 1 Formulation of EUG-T-ZnOw-PDA-Ag composites

Sample	m(EUG)/g	m(T-ZnOw-PDA-Ag)/g (mass fraction/%)	m($BaSO_4$)/g	m(Paraffin)/g
EUG-T-ZnOw-PDA-Ag-60	24	36.0(60%)	4	3.6
EUG-T-ZnOw-PDA-Ag-65	24	44.8(65%)	4	3.6
EUG-T-ZnOw-PDA-Ag-70	24	56.0(70%)	4	3.6
EUG-T-ZnOw-PDA-Ag-75	24	72.0(75%)	4	3.6

1.3 测试与表征

1.3.1 结构表征：采用 X 射线光电子能谱（XPS，美国赛默飞 Thermo Scientific ESCALAB Xi+型）对改性前后的 T-ZnOw 纳米填料的化学成分进行分析；采用 X 射线衍射仪（XRD，日本理学 Ultima IV）验证银纳米粒子的存在并表征 T-ZnOw 纳米填料的晶体结构。采用高分辨率透射电子显微镜（TEM，JEOL F200 热场发射透射电子显微镜）观察分析 T-ZnOw，T-ZnOw-PDA 和 T-ZnOw-PDA-Ag 纳米粒子的结构特征；采用扫描电子显微镜（GeminiSEM 360+牛津能谱型，德国 ZEISS 公司）表征复合材料的微观结构、微观形貌。

1.3.2 力学性能测试：将样条裁成哑铃型样条，有效试验区的尺寸厚度为 2 mm，长度为 45 mm，宽度为 4.5 mm。使用万能拉伸试验机（Inspekt，德国慧博材料测试有限公司）测试复合材料的力学性能。

1.3.3 导热系数测试：使用导热系数仪（TPS2500S 型，瑞典 Hot Disk 公司）测试复合材料的导热系数。参考标准为 ISO22007—2。

1.3.4 体外充填效果分析：使用热熔牙胶充填系统（SY-FILL 型，茂名康盛科技有限公司），将样品充填到根管模型中，待牙胶冷却后，打开模型，采用数码体式显微镜（NIKON SMZ1270i 型，日本尼康公司）观察充填效果，以表征复合材料的体外充填效果。

1.3.5 抗菌性能测试：（1）抑菌圈测试：选择金黄色葡萄球菌作为抗菌对象，用无菌 PBS 溶液将金黄色葡萄球菌菌液稀释至 10^6 CFU/mL，然后吸取 100 μL 均匀涂布于 LB 固体培养基上。将灭菌后 EUG-T-ZnOw 复合材料和 EUG-T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料分别贴至培养基表面，并用无菌镊子轻轻按压，使样品与培养基充分接触。将培养皿放于恒温培养箱中 37 ℃培养 24 h。培养完成后，拍照。（2）抑菌率测试：通过平板涂布计数测试材料的抑菌率，用无菌 PBS 将菌液稀释至 10^6CFU/mL，分别取 3 mL 稀释后菌液加入 650 mg 样品内，浸没样品。放于 37 ℃恒温培养箱中振荡培养 24 h。培养完成后，用无菌 PBS 溶液将菌液连续做 10 倍稀释，取 100 μL 稀释液均匀涂布于 LB 固体培养基上。放于 37 ℃恒温培养箱中培养 18 h，取出拍照并记录菌落数。

1.3.6 黏结能力测试：模拟牙胶充填在根管内的状态，把表面光滑的回形针前端 4 mm 充填入根管中间，待牙胶冷却后测试拔出牙胶所需的力，从而定性表征牙胶材料与填充模具表面的黏结性。拔出牙胶时，牙胶材料对模具表面吸附能力越大，模具表面与牙胶材料产生的摩擦力就越大，从而越难以拔出。为了减少手动使用拉力计拔出牙胶的误差，采用在回形针上悬挂重物，通过电子称（凯丰 KAIFENG 型）读数的方式来比较材料的黏结能力，为避免偶然

性,每组实验做 3 次取平均值。如 Fig.2 所示,实验步骤为:(a)将回形针一边掰直,标记出 4 mm 位置;(b)将 4 mm 回形针填入根管;(c)将模拟根管固定在夹子相同的位置;(d)将重物悬挂到回形针上;(e)起始时悬挂 200 g 重物,逐渐增加砝码,记录脱落前电子称的读数,实验流程见 Fig.2。最后根据牛顿第二定理计算悬挂时承受的重力(向下的拉力)。

$$G=mg \tag{1}$$

式中:G——重力;m——质量;g——重力加速度,g≈9.8 N/kg。

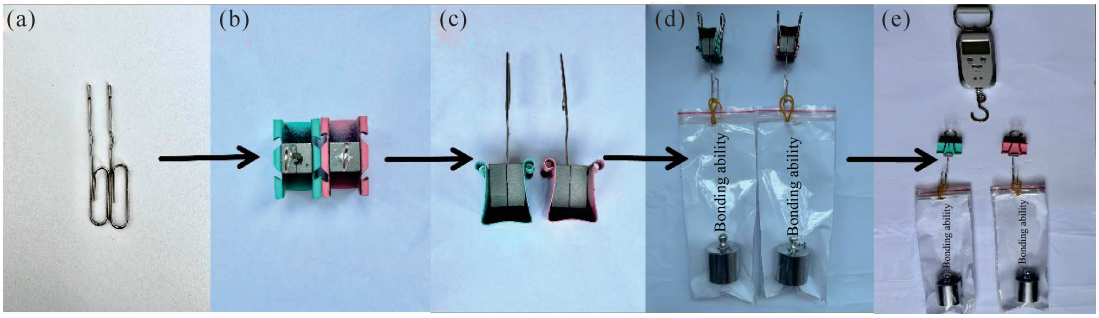


Fig. 2　Schematic diagram of bonding ability test

2　结果与讨论

2.1　T-ZnOw-PDA-Ag 结构与形貌分析

通过盐酸多巴胺在碱性条件下的自聚合和氧化,在 T-ZnOw 纳米粒子的表面沉积 PDA,通过 PDA 的邻苯二酚和含氮基团将 Ag^+ 吸附到 PDA 沉积的 T-ZnOw 表面,将 Ag^+ 还原成银纳米颗粒。如 Fig.3 所示,T-ZnOw,T-ZnOw-PDA 和 T-ZnOw-PDA-Ag 在 $2\theta=31.8°,34.4°,36.2°,47.5°$ 和 56.6° 处出现了 5 个明显的衍射峰,分别对应于 T-ZnOw 的(100),(002),(101),(102)及(200)晶面。T-ZnOw 和 T-ZnOw-PDA 呈现出相同的衍射峰,表明 PDA 的沉积并没有改变 T-ZnOw 的晶体结构,这归因于 PDA 层的非晶态性质。与 T-ZnOw 相比,T-ZnOw-PDA-Ag 在 $2\theta=38.1°$ 处有 1 个衍射峰,对应于 Ag 的(111)晶面,表明 Ag^+ 被还原并成功负载到填料中[20]。

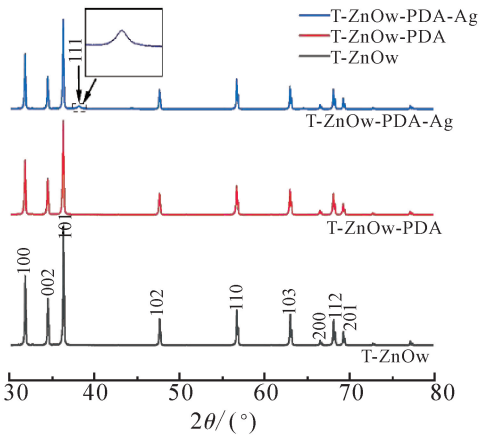


Fig. 3　XRD patterns of T-ZnOw,T-ZnOw-PDA and T-ZnOw-PDA-Ag

为了进一步验证 PDA 成功沉积在 T-ZnOw 表面以及 Ag^+ 的还原,采用 XPS 分析 T-ZnOw,T-ZnOw-PDA 和 T-ZnOw-PDA-Ag 纳米填料之间的化学组成。如 Fig.4(a)所示,3 种填料都出现了 Zn 2p 和 O 1s 的特征峰。由于 PDA 中碳、氮元素的存在,在 T-ZnOw-PDA 和 T-ZnOw-PDA-Ag 中出现了 C 1s

和 N 1s 的特征峰，而 Ag 3d 的特征峰仅出现在 T-ZnOw-PDA-Ag 中，表明银离子成功负载到 T-ZnOw 表面。Fig.4(b)和 Fig.4(c)为 T-ZnOw-PDA 的 C 1s 和 N 1s 精细谱，284.5 eV，286.4 eV，285.3 eV 和 288.5 eV 的特征峰分别归属于 PDA 中的 C—C，C—O，C—N 和—O—C═O 键，其中 C—N 和—O—C═O 键来自 PDA 聚合引入的吲哚和醌基团，400.2 eV 和 398.5 eV 的特征峰归属于 PDA 中的—NH—，—N═键，来自 PDA 的氨基及吲哚基[21]，这些数据证实 PDA 成功沉积在 T-ZnOw 上。此外，由 Ag 3d 的精细谱可知，368.15 eV 和 374.15 eV 2 个峰分别对应于 Ag $3d_{5/2}$ 和 Ag $3d_{3/2}$，其自旋轨道分裂为 6 eV，表明 Ag^+被成功还原为 Ag^0[20]，以上结果表明，成功合成了 T-ZnOw-PDA-Ag 填料。

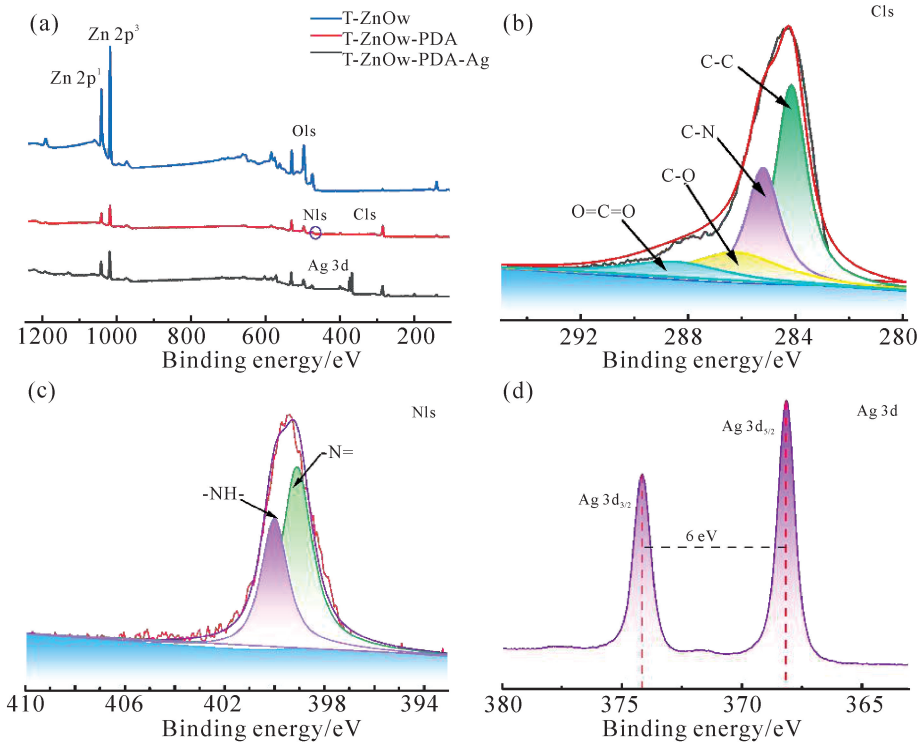


Fig. 4 XPS spectra of T-ZnOw, T-ZnOw-PDA and T-ZnOw-PDA-Ag: (a) full spectrum; (b) C 1s spectrum of T-ZnOw-PDA; (c) N 1s spectrum of T-ZnOw-PDA; (d) Ag 3d spectrum of T-ZnOw-PDA-Ag

Fig.5 为 T-ZnOw-PDA 和 T-ZnOw-PDA-Ag 的表面形貌和微观结构图，经过 PDA 修饰后，Fig.5(b)观察到 T-ZnOw 表面出现了明显的连续沉积的 PDA 薄层，厚度约为 40 nm，Fig.5(c~e)中氮元素的存在证明 PDA 成功沉积。Fig.5(f~h,l)观察到 T-ZnOw-PDA 表面变得粗糙，尺寸约为 30 nm 的 Ag 纳米颗粒均匀分布在 T-ZnOw-PDA 填料表面。如 Fig.5(k)所示，T-ZnOw-PDA-Ag 的元素映射证明了银元素的存在。此外，通过 Fig.5(i~k)中 Zn 元素、O 元素和 Ag 元素的映射分布可知，T-ZnOw-PDA-Ag 中 O 元素与 Zn 元素分布均匀，范围一致，Ag 元素的映射范围内并没有出现 O 元素，由此确定 Ag^+还原成了银单质，而不是氧化银等物质。

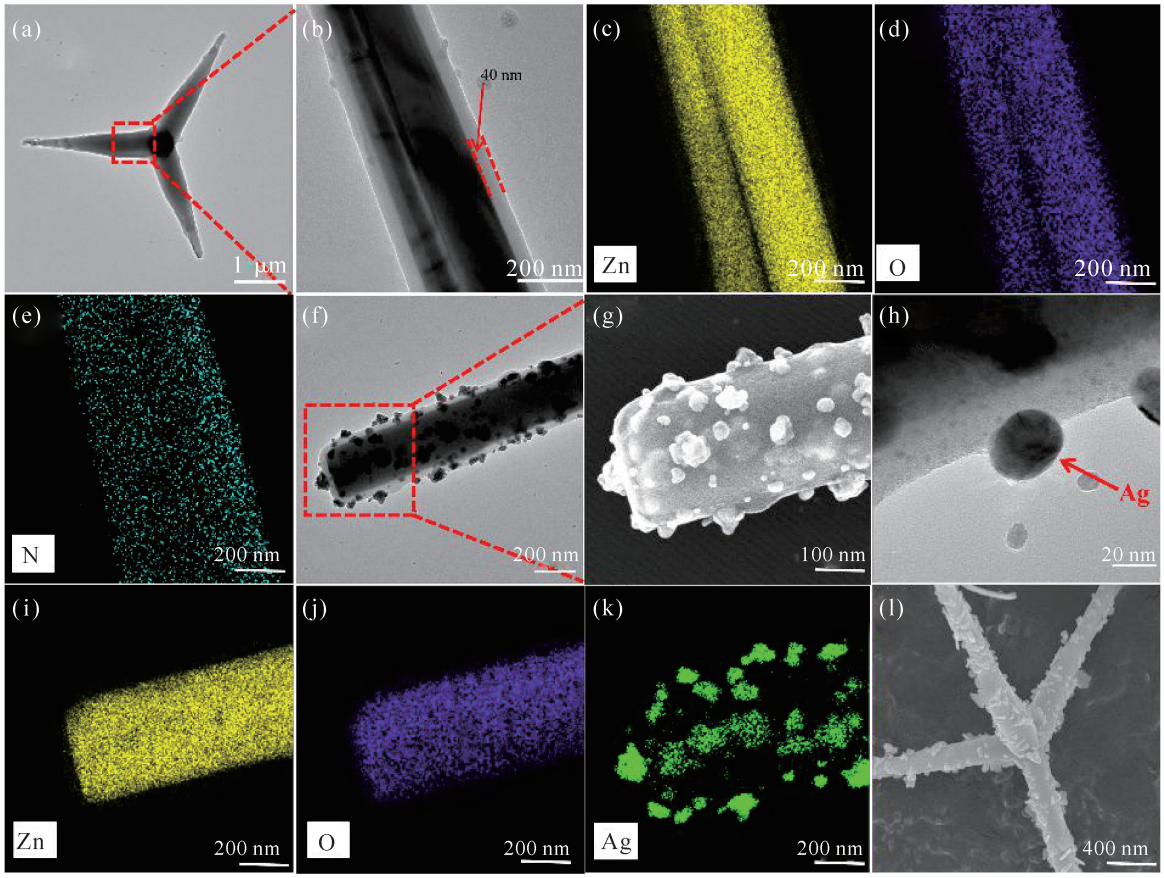


Fig. 5　Microscopic morphology of T-ZnOw-PDA and T-ZnOw-PDA-Ag: (a, b) TEM images of T-ZnOw-PDA; (c~e) EDS spectra of T-ZnOw-PDA; (f~h) TEM images of T-ZnOw-PDA-Ag; (i~k) EDS spectra of T-ZnOw-PDA-Ag; (l) SEM image of T-ZnOw-PDA-Ag

2.2　EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料形貌分析

制备了不同 T-ZnOw-PDA-Ag 含量的 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料,Fig.6 为 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-X 复合材料的 SEM 图。随着 T-ZnOw-PDA-Ag 含量的增加,复合材料的分散性逐渐变差,且伴随团聚现象。EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-60 和 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-65 复合材料中 T-ZnOw-PDA-Ag 晶须均匀分散在基体中,这是因为 T-ZnOw 具有比较规则的三维结构,不似零维纳米颗粒那样因较高表面能团聚在一起。Fig.6 表明,PDA 的优异黏附性使得 T-ZnOw-PDA-Ag 填料与基体 EUG 之间相互作用增强,EUG 与填料之间无明显界面。Ag 纳米粒子增加了 T-ZnOw 与 EUG 间的有效搭接面积,使填料与基体之间存在良好相互作用。T-ZnOw-PDA-Ag 填料与基体 EUG 之间较强的相互作用有利于降低二者之间的界面热阻,增强 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料的导热性。然而随着填料含量增加,从 Fig.6(g~h)可以观察到,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-70 和 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-75 复合材料中存在断裂的 T-ZnOw-PDA-Ag 晶须,且分散性较差,这是由于在混合过程中随着填料含量增加,缺乏 EUG 包覆的填料受到辊压力的作用导致晶须断裂,随着尺度的减小,团聚现象愈发明显[22]。

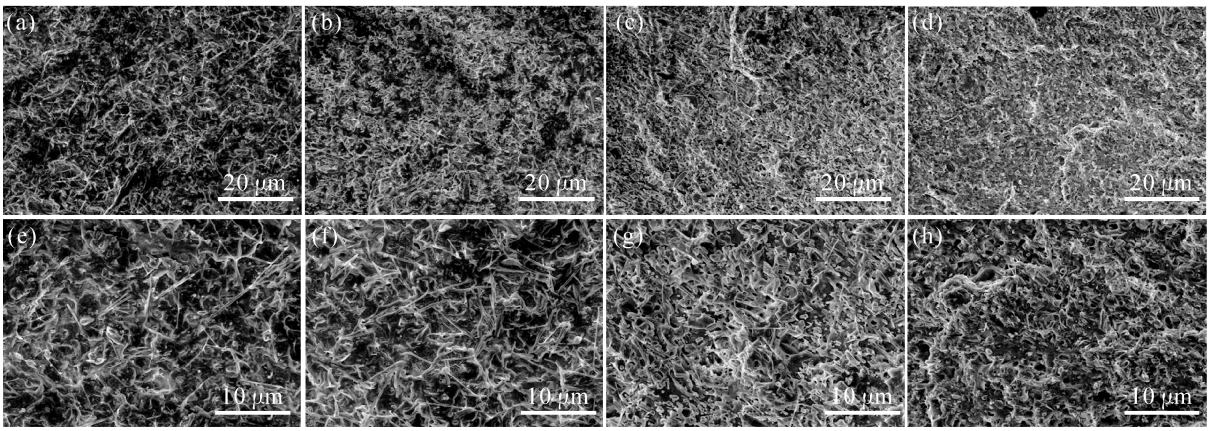


Fig. 6 SEM images of EUG/T-ZnOw-PDA-Ag composites with different mass fractions of T-ZnOw-PDA-Ag filler: (a, e) 60%; (b, f) 65%; (c, g) 70%; (d, h) 75%

2.3 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料力学性能分析

如 Fig.7 所示,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料的拉伸强度随着 T-ZnOw-PDA-Ag 含量的增加而呈先增后减的趋势,断裂伸长率也呈现出相同的规律,这与填料在基体中的分散性有关。与 EUG/T-ZnOw 复合材料相比,当填料添加量相同时,经 PDA 改性和 Ag 纳米粒子修饰的 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料的力学性能优于 EUG/T-ZnOw 复合材料,且拉伸强度及断裂伸长率均提高,这归因于 T-ZnOw-PDA-Ag 与 EUG 基体之间的强相互作用,PDA 的黏附性使得填料与基体之间相互作用增强,限制了聚合物链的流动,从而提高了拉伸强度与断裂伸长率,此外,PDA 改性提高了 T-ZnOw-PDA-Ag 与 EUG 基体之间的相容性以及二者之间的结合力,从而能有效地传递应力[23]。因此,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-65 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率相较于未改性的 EUG/T-ZnOw-65 复合材料分别提高了 89.96% 和 11.16%。然而,随着填料添加量过多,纳米粒子在基体中分散性变差,并出现团聚,断裂的小尺度晶须的出现使得团聚现象愈加明显,导致力学性能下降,故 T-ZnOw-PDA-Ag 的质量分数为 75% 时,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-75 复合材料的拉伸强度及断裂伸长率下降明显。

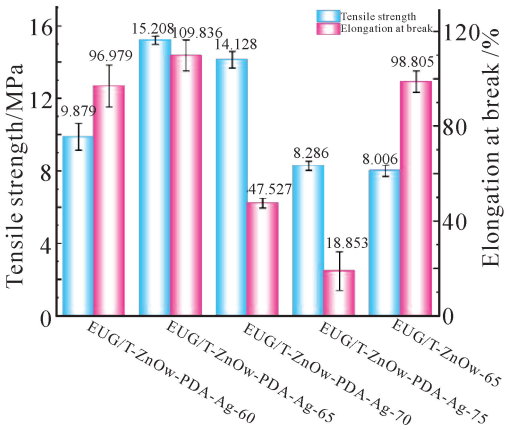


Fig. 7 Mechanical properties of EUG/T-ZnOw-PDA-Ag and EUG/T-ZnOw composites

2.4 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料导热性能分析

引入高导热填料是解决根管充填材料导热性能差最常用、最有效的方法,然而仅凭借 T-ZnOw 来提高导热性已经不能满足需求,本文将其进行 PDA 改性并引入银纳米粒子以提高其导热性,通过导热系数仪测试复合材料的导热系数,结果如 Fig.8 所示。无论是否经 PDA 改性,2 种复合材料的导热系数均随着导热填料的增加而增加。在相同填充量下,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料的导热系数明显高于 EUG/T-ZnOw 复合材料。EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料的最大导热系数达到 0.7491 W/(m·K),比 EUG/T-ZnOw-70 复合材料提高了大约 162%[16]。

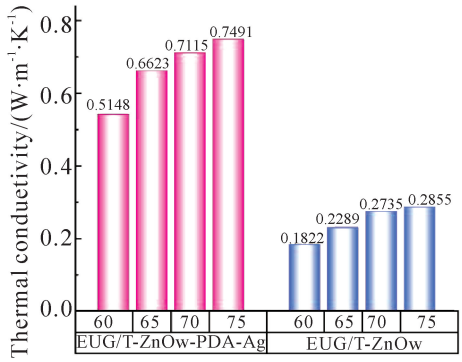


Fig. 8　Thermal conductivity of EUG/T-ZnOw-PDA-Ag and EUG/T-ZnOw composites

EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料的热传递模拟如 Fig.9(a~d)所示。在 EUG 中加入低含量的 T-ZnOw-PDA-Ag 时,填料散落在基体各处,没有相互搭接,以致于无法形成导热网络,导热系数略有提高,随着 T-ZnOw-PDA-Ag 逐渐增多,导热网络逐渐形成,导热系数显著增加。分析认为,断裂的晶须、修饰在 T-ZnOw 上的银纳米粒子可以有效地桥接相邻的 T-ZnOw-PDA-Ag,形成的微"桥梁"结构建立了更加完善的导热通路,有利于声子传播[24]。Fig.9(e)为其示意图。其次,Ag 的导热性能优异,Ag 纳米粒子和 T-ZnOw 具有协同效应。第三,如 Fig.9(f)所示,由于 PDA 的优异黏附性使得 T-ZnOw-PDA-Ag 与 EUG 之间界面相互作用增强并且具有良好的相容性,进一步降低了界面热阻并利于填料均匀分散,从而提高了 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料的导热性能。

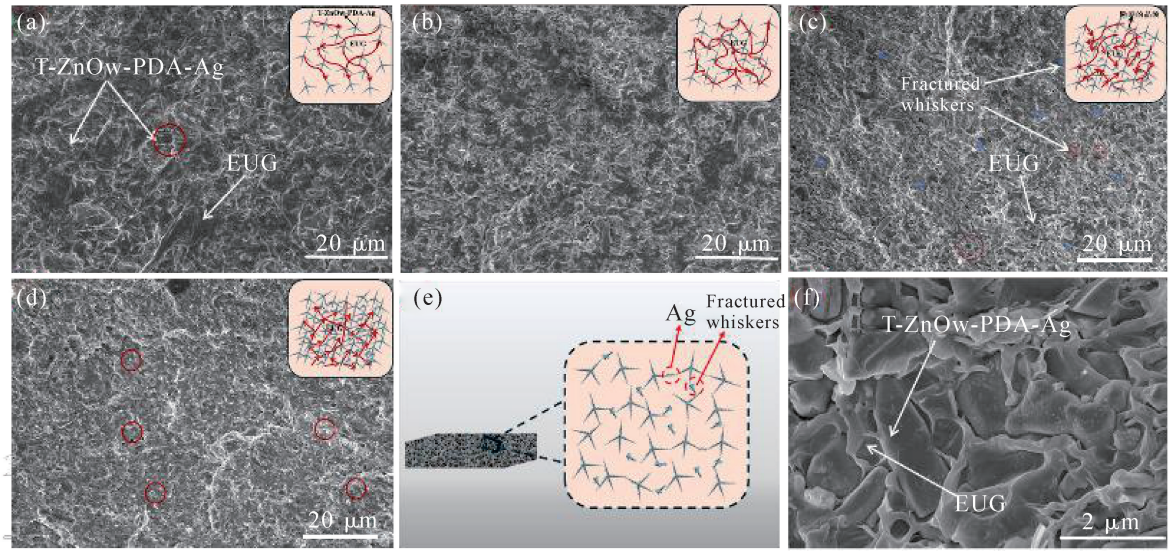


Fig. 9　Analyzed diagram of thermal conductivity of composites: (a~d) schematic diagram of heat transfer mechanism of EUG/T-ZnOw-PDA-Ag composite; (e) internal schematic diagram. (f) SEM image of EUG/T-ZnOw-PDA-Ag composite

2.5　EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料的体外充填效果

体外充填模型的填充深度可以评价牙胶材料的综合性能[25],Fig.10 为 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料根尖的填充深度对比图。以 D3 作为基准线,填充深度未到达 D3 为负,超过 D3 为正,从图中明显看到,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料的填充深度均超过 D3,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-60,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-65,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-70 及 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-75 复合材料的填充深度分别为+1.46 mm,+0.68 mm,+1.02 mm 和+0.41 mm。基体中添加的填料较少时,在加热加压过程中流动性强、黏度低,更容易流入侧根管中,随着填料的增加,虽有效改善了导热性,但黏度的增加和流动性的下降使得填充效果减弱,因此,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-65,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-70 及 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-75 复合材料的填充效果均差于 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-60 复合材料。结合导热、力学性能及根管填充效果,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-70 复合材料的综合性能最佳。

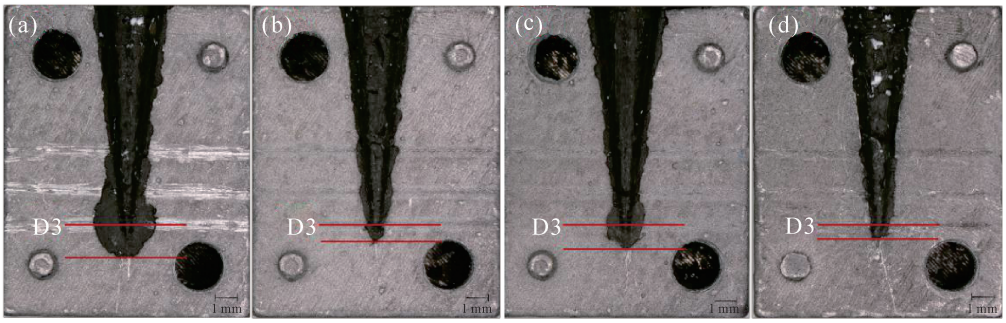


Fig. 10 Comparison of root canal filling depth of EUG/T-ZnOw-PDA-Ag composites: (a) EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-60; (b) EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-65; (c) EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-70; (d) EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-75

2.6 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料黏结性能分析

通过在回形针上悬挂重物的方式来比较材料的黏结能力，Fig.11 为复合材料黏结能力对比图，Fig.11(a~c)为 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料，Fig.11(d~f)为 EUG/T-ZnOw 复合材料。由 Tab.2 可知，EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料与界面相互作用时能承受 9.8 N 的拉力，相较于 EUG/T-ZnOw 复合材料(8.559 N)提高了 15%，说明引入 PDA 后复合材料的黏结能力提高，这是由于 PDA 表面氨基基团和邻苯二酚基团可以和材料表面以共价键或非共价键结合，从而吸附在材料表面，使得 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料能更好地贴合在其他材料表面，本文为根管充填材料的黏结性能研究提供了一个新的思路。

Tab. 2 Bonding performance of composites

Dental composites	Result 1/kg(N)	Result 2/kg(N)	Result 3/kg(N)	Average value/kg(N)
EUG/T-ZnOw-PDA-Ag	0.965(9.457)	1.03(10.143)	1.000(9.800)	1.000(9.800)
EUG/T-ZnOw	0.810(7.938)	0.880(8.624)	0.930(9.114)	0.873(8.559)

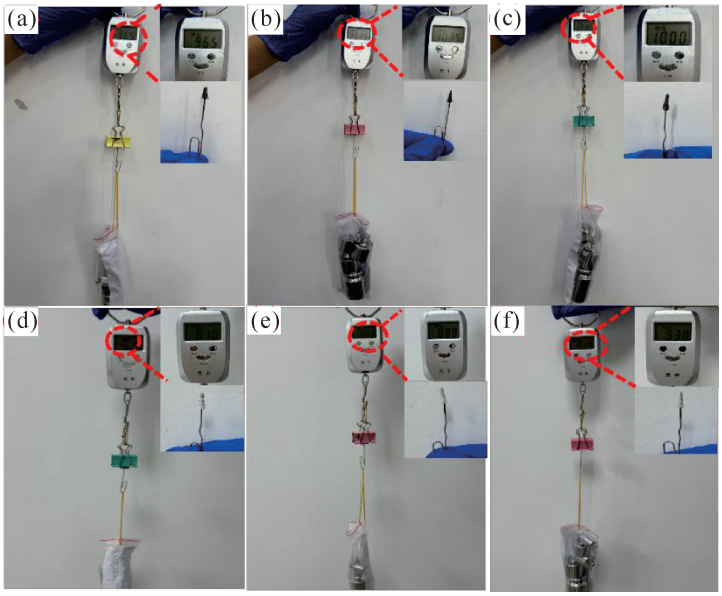


Fig. 11 Comparison of bonding properties of composites: (a~c) EUG/T-ZnOw-PDA-Ag composite; (d~f) EUG/T-ZnOw composite

2.7　EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料抗菌性能分析

为了探究 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料的抗菌性能,以金黄色葡萄球菌作为实验菌种,EUG/T-ZnOw 复合材料为对照组,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料为实验组,将二者与 LB 培养基接触培养后进行抑菌圈测试。如 Fig.12(a)所示,相较于 EUG/T-ZnOw 复合材料,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料产生了更为明显的抑菌圈,说明 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料对金黄色葡萄球菌有一定的抗菌效果,且抗菌效果比 EUG/T-ZnOw 复合材料优异。此外,通过平板计数法记录菌落数测定复合材料的抑菌率,如 Fig.12(b~d)所示,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料产生的菌落数明显小于 EUG/T-ZnOw 复合材料,且如 Tab.3 所示,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料(99.58%)的抑菌率高于 EUG/T-ZnOw 复合材料(96.79%),这也说明了 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料的抗菌效果比 EUG/T-ZnOw 复合材料优异。这归因于 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料释放的 Ag^{+}和 Zn^{2+}抑制了酶和蛋白质基因的表达杀死细菌以及 PDA 产生的 ROS 抗菌[15],而 EUG/T-ZnOw 复合材料仅释放 Zn^{2+}杀菌,故抗菌效果弱于 EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 复合材料,本文通过 PDA 改性并引入 Ag 纳米粒子,提高了复合材料导热性能的同时还提高了其抗菌性能,提供了一种有效的抗菌方法来抑制根管充填材料相关感染。

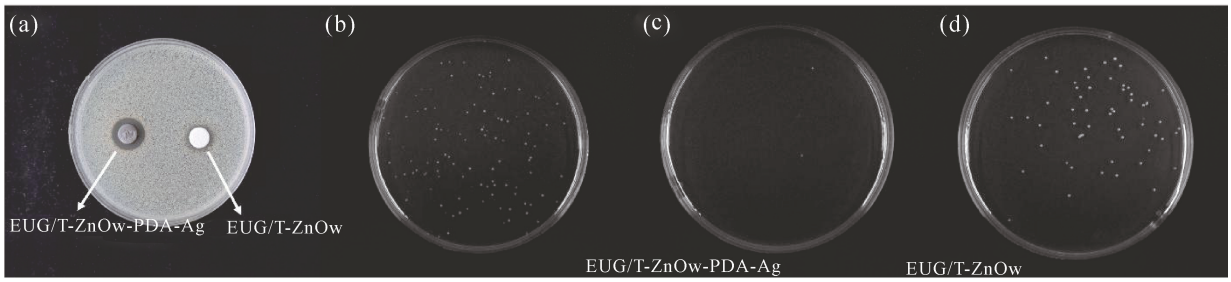


Fig. 12　Antimicrobial testing: (a) antimicrobial performance test of inhibitory ring. Antibacterial rate test: (b) control group; (c) EUG/T-ZnOw-PDA-Ag composite; (d) EUG/T-ZnOw composite

Tab. 3　Antibacterial rate test results

Group	Dilution factor	Concentration of bacterial liquid×10^{-4}/(CFU · mL^{-1})	Antibacterial rate/%
Control-1	10^{3}	112	
EUG/T-ZnOw-PDA-Ag composite	10^{2}	0.467	99.58
EUG/T-ZnOw composite	10^{2}	3.60	96.79

3　结论

(1)以 T-ZnOw 为前驱体,在其表面沉积 PDA,并利用 PDA 及葡萄糖还原性将 Ag 纳米粒子负载在表面,通过 XRD,XPS 等表征方法,成功制备了 T-ZnOw-PDA-Ag 填料。

(2)断裂的晶须、修饰在 T-ZnOw 上的银纳米粒子有效地桥接了相邻的 T-ZnOw,形成的微“桥梁”结构建立了更加完善的导热通路,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 根管充填材料的导热性随着填料添加量的增加而增加,最高达到 0.7491 W/(m·K),相较于未改性的 EUG/T-ZnOw 根管充填材料提高了约 162%。

(3)与未改性 EUG/T-ZnOw 根管充填材料相比,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag 根管充填材料的力学强度、导热系数分别提升了 89.96% 和 162%,且具有优异的抗菌效果和根管充填效果。这归功于 PDA 的引入使得填料在 EUG 中分散均匀,增强了二者之间界面相互作用;结合抗菌、导热性能优异的银纳米粒子,T-ZnOw-PDA-Ag 有效改善了复合材料的综合性能。

(4)PDA 优异的黏附性使得根管填充材料与牙本质黏结性能增强,黏结性能提升 15%;根据综合性能考虑,EUG/T-ZnOw-PDA-Ag-70 根管充填材料的根管充填性能最佳,多巴胺的引入为根管充填材料的研究提供了一个新思路。

参考文献:

[1] Yan S, Wan M, Liao W, *et al.* Alternative polyurethane/gutta-percha/ZnO biocomposite for root canal therapy based on an efficient melt extrusion additive manufacturing strategy[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5: 4106-4117.

[2] Singh A A, Makade C S, Krupadam R J. Graphene nanoplatelets embedded polymer: an efficient endodontic material for root canal therapy[J]. Materials Science Engineering: C, 2021, 121: 111864.

[3] Ghorpade R, Sundaram K, Hegde V. Analysis ofgutta percha a dental root filling material for impact[C]. Hyderabad, India: Proceedings of the 7th International Conference of Materials Processing and Characterization (ICMPC), 2018.

[4] Zhou Y, Xu C, Wang X, *et al.* Fast setting tricalcium silicate/magnesium phosphate premixed cement for root canal filling[J]. Ceramics International, 2018, 44: 3015-3023.

[5] Pandey P, Aggarwal H, Tikku A, *et al.* Comparative evaluation of sealing ability of gutta percha and resilon as root canal filling materials-a systematic review[J]. Journal of Oral Biology Craniofacial Research, 2020, 10: 220-226.

[6] Lee D K, Kim S V, Limansubroto A N, *et al.* Nanodiamond-gutta percha composite biomaterials for root canal therapy[J]. ACS Nano, 2015, 9(11): 11490-11501.

[7] Wang Q, Xiong Y Z, Dong F P. Eucommia ulmoides gum-based engineering materials: fascinating platforms for advanced applications[J]. Journal of Materials Science. 2021, 56: 1855-1878.

[8] Dong M J, Zhang J C, Liu L, *et al.* New gutta percha composite with high thermal conductivity and low shear viscosity contributed by the bridging fillers containing ZnO and CNTs[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 173: 106903.

[9] Ambrico M, Manini P, Ambrico P F, *et al.* Nanoscale PDA disassembly in ionic liquids: structure-property relationships underpinning redox tuning[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21: 12380-12388.

[10] Alkhouzaam A, Khraisheh M, Outeiro J. Remanufacturing and reuse of thin film composite (TFC) membranes through surface modification using bio-inspired eco-friendly coating[J]. CIRP Annals, 2023, 72: 481-484.

[11] Song D, Liu K, Zuo T, *et al.* Constructing flexible proton exchange membranes through alternate deposition of Kevlar nanofibers and polydopamine coating polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene[J]. Fibers Polymers, 2023, 24: 1183-1194.

[12] Ho C C, Ding S J. Structure, properties and applications of mussel-inspired polydopamine[J]. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2014, 10: 3063-3084.

[13] Shumbula N P, Nkabinde S S, Ndala Z B, *et al.* Evaluating the antimicrobial activity and cytotoxicity of polydopamine capped silver and silver/polydopamine core-shell nanocomposites[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2022, 15: 103798.

[14] Zhang J, Li X, Zhang M, *et al.* High-adhesion Ag film with enhanced electromagnetic shielding performance via post-treatment of a polydopamine adhesive layer[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2023, 15: 35516-35524.

[15] Bao X F, Zhao J H, Sun J, *et al.* Polydopamine nanoparticles as efficient scavengers for reactive oxygen species in periodontal disease[J]. ACS Nano, 2018, 12: 8882-8892.

[16] 冯家佳, 熊玉竹, 魏宏琳. 根管充填用杜仲胶/四针状氧化锌复合生物材料性能研究[J]. 化工新型材料, 2023(S2): 368-373.

Feng J J, Xiong Y Z, Wei H L. Study on the properties of eucommia ulmoides gum /tetrapod zinc oxide whisker composite biomaterials for root canal filling[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(S1): 368-373.

[17] Fu Y, Liu L, Zhang L Q, *et al.* Highly conductive one-dimensional nanofibers: silvered electrospun silica nanofibers via poly(dopamine) functionalization[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2014, 6: 5105-5112.

[18] Jiang X, Wang Y, Li M. Selecting water-alcohol mixed solvent for synthesis of polydopamine nano-spheres using solubility parameter[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 6070.

[19] Gurgel F E, Andrade F J, Teixeira F, *et al.* Chemical and X-ray analyses of five brands of dental gutta-percha cone[J]. International Endodontic Journal, 2003, 36: 4.

[20] Qi F, Gao X, Wang C, *et al.* In situ grown silver nanoparticles on tetrapod-like zinc oxide whisker for photocatalytic antibacterial in scaffolds[J]. Materials Today Sustainability, 2022, 19: 100210.

[21] Ruan M, Yang D, Guo W, *et al.* Improved dielectric properties, mechanical properties, and thermal conductivity properties of polymer composites via controlling interfacial compatibility with bio-inspired method[J]. Applied Surface Science, 2018, 439: 186-195.

[22] Zare Y. Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in

polymer particulate nanocomposites by mechanical properties[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 84: 158-164.

[23] Song W, Zhang S, Fei B, *et al.* Mussel-inspired polydopamine modification of bamboo flour for superior interfacial compatibility of bamboo plastic composites: influence of oxidant type[J]. Cellulose, 2021, 28: 8567-8580.

[24] 曾关跃, 高专, 熊玉竹. 多壁碳纳米管负载银/微晶纤维素定型复合相变材料的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2023, 37(23): 231-236.
Zeng G Y, Gao Z, Xiong Y Z. Preparation and properties of silver-loaded multi-walled carbon nanotube/microcrystalline cellulose stereotyped composite phase change materials[J]. Materials Reports, 2023, 37(23): 231-236.

[25] Godoy G M, Eckhard U, Delgado L M, *et al.* Antibacterial approaches in tissue engineering using metal ions and nanoparticles: from mechanisms to applications[J]. Bioactive Materials, 2021, 6: 4470-4490.

Preparation and Properties of Mussel-Inspired Modified Tetra-Needle Zinc Oxide Whisker Reinforced Root Canal Filling Composites

Na Yang[1], Jiajia Feng[1], Yuzhu Xiong [1,2], Honglin Wei[3]

(*1. School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;*
2. Guizhou Province Engineering Laboratory for Rubber Composites, Guiyang 550025, China;
3. Affiliated Stomatological Hospital of Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China)

ABSTRACT: Root canal therapy (RCT) allows for more efficient treatment of affected tooth, and the success of root canal therapy depends on the performance of root canal filling materials. Consequently, research efforts are being directed towards the development of root canal filling materials with comprehensive and excellent performance. In this study, inspired by mussels, T-ZnOw-PDA-Ag fillings were prepared by modifying tetra-needle zinc oxide whisker (T-ZnOw) with dopamine (PDA) to deposit a layer of PDA on the surface of T-ZnOw and loaded with silver nanoparticles. The eucommia ulmoides gum/tetra-needle zinc oxide whisker-dopamine-silver (EUG/T-ZnOw-PDA-Ag) root canal filling composite was prepared by using Eucommia ulmoides gum (EUG) as matrix material, the effects of T-ZnOw-PDA-Ag on the mechanical properties, thermal conductivity, filling properties and dentin bonding capacity, antimicrobial properties of EUG/T-ZnOw-PDA-Ag composites were investigated by tensile test, thermal conductivity test, stereomicroscope, and dental adhesive filling system, etc. The results show that by utilizing the excellent adhesion and weak reducibility of PDA, silver nanoparticles were loaded on the surface of T-ZnOw while also improving the compatibility between the filler and the matrix, the bonding ability between the root canal filling material and the dentin, etc. Therefore, the comprehensive performance of EUG/T-ZnOw-PDA-Ag composite is significantly improved by PDA modification, compared with EUG/T-ZnOw composite, the antimicrobial and filling properties are significantly improved, and the mechanical properties, thermal conductivity, and bonding capacity are enhanced by 89.96%, 162%, and 15%, respectively. And the EUG/T-ZnOw-PDA-Ag composite with a T-ZnOw-PDA-Ag mass fraction of 70% shows the best comprehensive properties.

Keywords: root canal filling; polydopamine; tetra-needle zinc oxide whisker; eucommia ulmoides gum; composite materials