

[文章编号] 1000-1182(2014)05-0513-06

含长链烷基季铵盐的纳米抗菌无机填料的合成及其在牙科复合树脂中的应用研究

吴峻岭¹ 周凯运² 朱婷¹ 周传健²

1. 山东大学口腔医院修复科; 山东省口腔生物医学重点实验室, 济南 250012;

2. 山东大学材料科学与工程学院高分子材料研究所, 济南 250061

[摘要] **目的** 设计合成新型的含长链烷基季铵盐的纳米抗菌无机填料, 以赋予牙科复合树脂更优良的抗菌性能。**方法** 在分子设计和筛选的基础上, 制备了长链烷基季铵盐修饰的纳米抗菌二氧化硅填料, 并对填料的抗菌性能进行评价。为进一步提高抗菌填料与树脂的结合力, 采用硅烷偶联剂对抗菌填料表面进行了处理, 并用红外光谱法对其结构特征进行分析; 然后将新型纳米抗菌无机填料加入牙科复合树脂中, 观察其在复合树脂基体中的分散情况, 同时与商品化的Tetric N-Ceram纳米瓷化复合树脂进行对比; 并以变异链球菌为对象, 研究复合树脂的抗菌性能。**结果** 长链烷基季铵盐成功接枝到纳米二氧化硅颗粒表面; 新型纳米抗菌无机填料的抗菌性能优于含短链烷基季铵盐的抗菌无机填料; 偶联处理后的纳米抗菌无机填料在树脂基体中分散均匀, 与树脂结合紧密, 与Tetric N-Ceram纳米瓷化复合树脂类似; 改性后的复合树脂抗菌性能良好。**结论** 含长链烷基季铵盐的纳米抗菌无机填料抗菌性能良好, 经过表面偶联处理后可以很好地与牙科复合树脂共混, 提高了牙科复合树脂的抗菌性能。

[关键词] 季铵盐; 偶联剂; 无机填料; 复合树脂; 抗菌性

[中图分类号] R 783.1 **[文献标志码]** A **[doi]** 10.7518/hxkq.2014.05.020

Synthesis of a nano-antibacterial inorganic filler containing a quaternary ammonium salt with long chain alkyl and its effect on dental resin composites Wu Junling¹, Zhou Kaiyun², Zhu Ting¹, Zhou Chuanjian². (1. Dept. of Prosthodontics, School of Stomatology, Shandong University; Shandong Provincial Key Laboratory of Oral Biomedicine, Jinan 250012, China; 2. Research Institute of Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

[Abstract] **Objective** This study aimed to synthesize a novel nano-antibacterial inorganic filler that contains a quaternary ammonium salt with long chain alkyl and to report the antibacterial property of dental resin composites. **Methods** A novel nano-antibacterial inorganic filler that contains a quaternary ammonium salt with long chain alkyl was synthesized based on previous research. The antibacterial property of the filler was measured. The surface of the novel nano-antibacterial inorganic filler was modified by a coupling agent to achieve a good interfacial bonding between the filler and the resin matrix. Infrared spectrum analysis was carried out. The modified novel nano-antibacterial inorganic fillers were then incorporated into the dental resin matrix. The dispersion of the fillers was observed and compared with those incorporated into Tetric N-Ceram, a commercial resin composite, under a scanning electron microscope. *Streptococcus mutans* was used in testing the antibacterial property of the dental resin composites. **Results** A quaternary ammonium salt with a long chain alkyl was successfully grafted onto the surface of nano-silica particles. The novel nano-antibacterial inorganic filler that contains quaternary ammonium salt with a long chain alkyl showed stronger antibacterial efficacy than the antibacterial inorganic filler that contains quaternary

ammonium salt with a short chain alkyl. The modified novel antibacterial inorganic fillers displayed a homogeneous dispersion in the resin composite bulk and combined closely with the resin matrix, similar to the Tetric N-Ceram. The resin composites that contain novel antibacterial inorganic fillers showed stronger antibacterial effect on *Streptococcus*

[收稿日期] 2013-12-25; [修回日期] 2014-05-21

[基金项目] 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目 (BS2010YY020); 山东大学自主创新基金自由探索项目资助项目 (2010-TS079)

[作者简介] 吴峻岭, 副主任医师, 博士, E-mail: doctorwujunling@163.com

[通讯作者] 周传健, 教授, 博士, E-mail: zhouchuanjian@sdu.edu.cn

mutans compared with the control group. **Conclusion** The novel nano-antibacterial inorganic filler that contains a quaternary ammonium salt with long chain alkyl showed a strong antibacterial property. It also exhibited good compatibility with the dental resin matrix after undergoing coupling treatment.

[Key words] quaternary ammonium salt; coupling agent; inorganic filler; resin composites; antibacterial property

如何赋予牙科复合树脂材料抗菌防龋性能，一直是研究者关注的热点^[1]。为了实现上述功能，学者们进行了多种尝试，例如直接向树脂基体中加入抗菌成分^[2]，或者在树脂基体上键合抗菌官能基团等^[3]。本课题组在总结国内外相关研究的基础上，提出通过共价键将季铵盐类广谱抗菌化合物接枝到二氧化硅填料表面，再添加到牙科复合树脂中去，赋予复合树脂抗菌性能。在前期研究^[4]中，采用碘代短链烷基季铵盐修饰纳米二氧化硅颗粒的方法制备出抗菌填料。对季铵盐结构与抗菌性能之间的构效关系进行分析发现，季铵盐上的烷基在18个左右时抗菌效果最好^[5]。长链烷基的存在不仅提高了季铵盐化合物在细菌细胞膜上的溶解能力，增强抗菌性能，同时也能改善无机填料与树脂的界面，发挥协同效应。按照结构功能一体化的设计思路，对含长链烷基季铵盐化合物修饰的纳米抗菌填料进行了进一步的研究。因为填料的分散性能对复合树脂的性能影响很大，所以如何将新型纳米抗菌无机填料添加到复合树脂中去，并在树脂基质中实现良好的分散与结合以及对复合树脂的抗菌改性效果等成为接下来研究的重点。本实验在前期研究工作的基础上，通过引入长链烷基改进季铵盐的结构以提高填料的抗菌性能，为这种新型材料的应用提供依据。

1 材料和方法

1.1 实验材料及设备

M5型纳米二氧化硅（纯度99.99%，平均粒径20 nm，美国Cabot公司产品）；碘化钾（分析纯），无水乙醇（分析纯）；十八烷基二甲基（ γ -三甲氧基硅基丙基）氯化铵（广州爱谱化工有限公司）； γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷（ γ -methacryloxy propyl trimethoxyl silane, γ -MPS）（成都晨邦化工有限公司）；不含无机填料的牙科树脂基材料：主体成分由双酚-A-二甲基丙烯酸缩水甘油酯（bisphenol glycidyl dimethacrylate, Bis-GMA）和三乙二醇二甲基丙烯酸酯（triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA）按质量比1:1构成，由山东大学材料科学与工程学院高分子材料研究所提供；Tetric N-Ceram纳米瓷化复合树脂（Ivoclar Vivadent公司，列支敦士登）。ATCC 25175变异链球菌（四川大学口腔疾

病国家重点实验室提供），TSA、TSB培养基（北京奥博星生物技术有限责任公司）。DF101S型集热式恒温加热磁力搅拌器（西安爱信仪器有限公司），RE-52CS2型旋转蒸发器（上海隆拓仪器设备有限公司），AVATAR 360型傅里叶变换红外光谱仪（Nicolet公司，美国），XL30型扫描电子显微镜（scanning electron microscope, SEM）（Philips公司，荷兰）。

1.2 含长链烷基季铵盐的新型纳米抗菌无机填料的制备

1.2.1 十八烷基二甲基（ γ -三甲氧基硅基丙基）碘化铵的制备 将十八烷基二甲基（ γ -三甲氧基硅基丙基）氯化铵、碘化钾按浓度比1:1.1的比例加入装有温度计、磁力搅拌棒、冷凝装置、氮气密封的四口烧瓶中，以无水乙醇作溶剂，加热回流1~2 h，真空抽滤；滤饼用无水乙醇洗涤，滤液减压浓缩，脱除溶剂得到淡黄色黏稠液体，即为碘代长链烷基季铵盐。

1.2.2 新型纳米抗菌无机填料的制备 根据前期研究的经验，按照每0.05 mol季铵盐和3 g纳米二氧化硅的比例，将十八烷基二甲基（ γ -三甲氧基硅基丙基）碘化铵与纳米二氧化硅以及无水乙醇加入装有温度计、磁力搅拌棒、冷凝装置的四口烧瓶中，氮气置换，并在氮气保护下加热搅拌回流反应6 h。反应结束后过滤，滤饼用滤纸包好，放入索氏抽提器中，用乙醇萃取24 h，取出烘干，得到碘代季铵盐修饰的纳米二氧化硅颗粒。

1.2.3 新型纳米抗菌无机填料的表面结构特征 采用红外光谱法对产物的结构进行分析和鉴定，纳米抗菌无机填料采用KBr压片法，同时选择处理前的纳米二氧化硅颗粒作为对照。测试条件为：扫描次数32，分辨率4 cm^{-1} 。

1.3 采用 γ -MPS处理新型纳米抗菌无机填料

将0.2 g γ -MPS和10 g抗菌填料加入到三口瓶中，加入50 mL无水乙醇及1 mL蒸馏水，滴加冰醋酸调节pH值至3.0左右，磁力搅拌2 h，过滤，滤饼用无水乙醇洗3次，60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥，得到表面偶联化处理的纳米抗菌无机填料。按照1.2.3的步骤，用红外光谱法分析表面偶联处理后的纳米抗菌无机填料的结构特征，同时选择表面未偶联处理的纳米抗菌无机填料作为对照。

1.4 抗菌性能检测

采用培养法定量检测产物的抗菌性能，并以前

期合成的含短链烷基季铵盐的纳米抗菌无机填料作为对照。

取0.1 g含十八烷基碘代季铵盐的新型抗菌填料, 加入到100 mL TSA培养基中, 超声充分振荡分散后, 于培养皿内铺板, 作为实验组; 选择含短链烷基季铵盐的抗菌填料作为阳性对照组, 阴性对照组则不添加任何成分。调整TSB液体培养基中隔夜培养的变异链球菌菌悬液密度至 2.4×10^8 CFU·mL⁻¹, 将原液用10倍系列稀释法稀释至 1×10^{-5} , 作为实验用菌悬液。取实验用菌悬液0.1 mL, 分别接种于实验组、阳性对照组和阴性对照组TSA固体培养基表面, 微需氧环境(80% N₂、10% CO₂、10% H₂)培养48 h, 菌落计数。为减少实验过程中的误差, 每组做5个平行试验, 所有操作由同一人完成。结果用SPSS 19.0软件进行秩和检验分析。

1.5 含纳米抗菌无机填料的复合树脂聚合物的制备和微观形貌

1.5.1 含纳米抗菌无机填料的复合树脂聚合物的制备

为检测纳米抗菌无机填料在树脂基体中的分散情况, 参阅一般牙科商品化复合树脂的组分, 将经偶联处理后的纳米抗菌无机填料添加到树脂基体中, 要求无机填料的质量比达到60%, 具体操作过程如下: 将3 g抗菌填料倒入玛瑙球磨罐中, 再加入10 mL无水乙醇, 球磨5 h备用; 将0.02 g偶氮二异丁腈[2,2'-azobis(2-methylpropionitrile), AIBN]与2 g本研究用不含无机填料的牙科树脂基材料溶解于5 mL丙酮中, 在高速分散机(3 000 r·min⁻¹)分散作用下, 加入上述填料悬浮液, 超声分散1 h; 真空条件下先除去溶剂, 然后于85 °C下预聚合10 min, 再将预聚物转移至特制金属模具内, 挤压成形, 并保持压力, 置于100 °C的烘箱中进行聚合反应2 h; 冷却后脱模, 获得含纳米抗菌无机填料的复合树脂聚合物。

1.5.2 新型纳米抗菌无机填料分散性的微观形貌观察

取步骤1.5.1合成的树脂试件, 脆断后表面喷金, SEM下观测表面微观形貌。同时选取商品化的Tetric N-Ceram纳米瓷化复合树脂(无机填料颗粒粒径为40~3 000 nm)作为参照对象, 固化后观察表面微观形貌, 与本研究制备的树脂试件进行对比。

1.6 新型纳米抗菌无机填料对复合树脂抗菌性能的影响

采用薄膜密着法检测纳米抗菌无机填料对复合树脂抗菌性能的影响。实验组选择添加纳米抗菌无机填料的复合树脂, 对照组则为未添加纳米抗菌无机填料的复合树脂(即本研究采用的不含无机填料的牙科复合树脂)。制备大小为25 mm×25 mm×2 mm的检测

试件, 制备过程同1.5.1。调整TSB液体培养基中隔夜培养的变异链球菌菌悬液密度至 2.4×10^8 CFU·mL⁻¹, 将原液用10倍系列稀释法稀释为 1×10^{-5} 作为实验用菌悬液。取实验用菌悬液0.2 mL, 分别接种于实验组和对照组试件表面, 盖上消毒覆盖薄膜, 置于灭菌皿中, 微需氧环境(80% N₂、10% CO₂、10% H₂)培养48 h, 取出样品, 分别加入20 mL洗脱液, 反复冲洗试件及覆盖膜, 摇匀后取1 mL接种于TSA培养基中, 培养24 h, 菌落计数。

为减少实验过程中的误差, 每组做5个平行实验, 所有操作由同一人完成。结果用SPSS 19.0软件进行秩和检验分析。

2 结果

2.1 红外光谱分析结果

2.1.1 含长链烷基季铵盐的新型纳米抗菌无机填料的表面结构特征

图1中的红色和蓝色曲线分别为含长链烷基季铵盐的新型纳米抗菌填料和纳米二氧化硅颗粒的红外光谱图。从两组曲线可以看出, 处理后的二氧化硅在3 420.76 cm⁻¹处的羟基(-OH)由于与季铵盐反应而导致伸缩振动吸收峰明显减弱, 在2 926.05 cm⁻¹处出现了甲基(-CH₃)的吸收峰, 在2 856.96 cm⁻¹处出现了亚甲基(-CH₂-)的吸收峰, 这些都说明长链烷基季铵盐成功接枝到纳米二氧化硅颗粒表面。

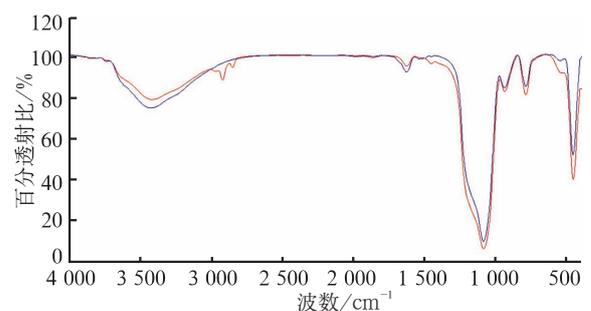


图1 含长链烷基季铵盐的新型纳米抗菌无机填料(红色)和纳米二氧化硅颗粒(蓝色)红外分析光谱图

Fig 1 Infrared spectrum analysis figure of novel nano-antibacterial inorganic filler containing quaternary ammonium salt with long chain alkyl (red) and nano-silica particle (blue)

2.1.2 表面偶联处理后的新型纳米抗菌无机填料的表面结构特征

图2中红色和蓝色曲线分别为未经偶联处理的纳米抗菌无机填料和表面经过偶联处理的纳米抗菌无机填料的红外光谱图。从两组曲线可以看出, 经偶联处理后, 位于3 427.88 cm⁻¹处二氧化硅颗粒表面的羟基(-OH)伸缩振动吸收峰进一步减少, 说明γ-MPS与二氧化硅表面的羟基进一步反应, 使

其含量减少；而在2 946.49 cm⁻¹处甲基 (-CH₃) 和 2 842.63 cm⁻¹处亚甲基 (-CH₂-) 的吸收峰变宽，并且在1 720.45 cm⁻¹处出现了γ-MPS的羰基 (C=O) 的吸收峰，说明γ-MPS与二氧化硅表面剩余的羟基继续反应，偶联剂成功接枝到纳米抗菌无机填料表面。

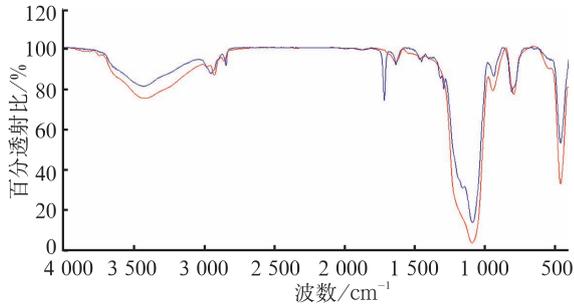


图 2 表面经偶联处理 (蓝色) 与未处理 (红色) 的新型纳米抗菌无机填料的红外分析光谱图

Fig 2 Infrared spectrum analysis figure of novel nano-antibacterial inorganic filler with surface modification by coupling agent (blue) and novel nano-antibacterial inorganic filler without surface modification (red)

2.2 SEM观测结果

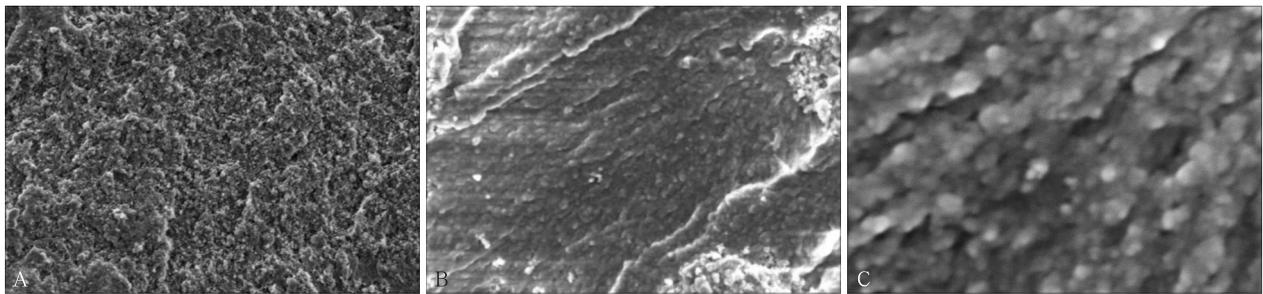
含新型纳米抗菌无机填料的复合树脂聚合后的表面微观形貌见图3，其中连续相为树脂基体，分散相为新型纳米抗菌无机填料。从图3可见，样品观测面存在纳米粒子以及不同粒径纳米粒子团簇共存现象，不同粒径的纳米抗菌无机填料在树脂基体中的

分布较为均匀 (图3中的白色颗粒)，抗菌颗粒与树脂基体的界面模糊，二者之间结合紧密；局部存在少量黑色气孔，这可能是树脂固化过程中气体排出不畅形成的气泡，也可能是由于团聚颗粒的不规则表面包裹空气导致树脂不能有效浸润而造成的缺陷。

Tetric N-Ceram 纳米瓷化复合树脂的表面形貌见图4。从图4可见，树脂基体中的填料 (图4中小块状或球状颗粒) 分布较为均匀，树脂与填料结合紧密。比较图3、4可以看出，Tetric N-Ceram纳米瓷化复合树脂的填料直径较本研究制备的填料直径大，形貌较为规则，而本研究制备的为无定型填料。此外，Tetric N-Ceram 纳米瓷化复合树脂固化后的局部区域也存在一定的团聚现象以及少量的黑色气孔。

2.3 抗菌性能检测

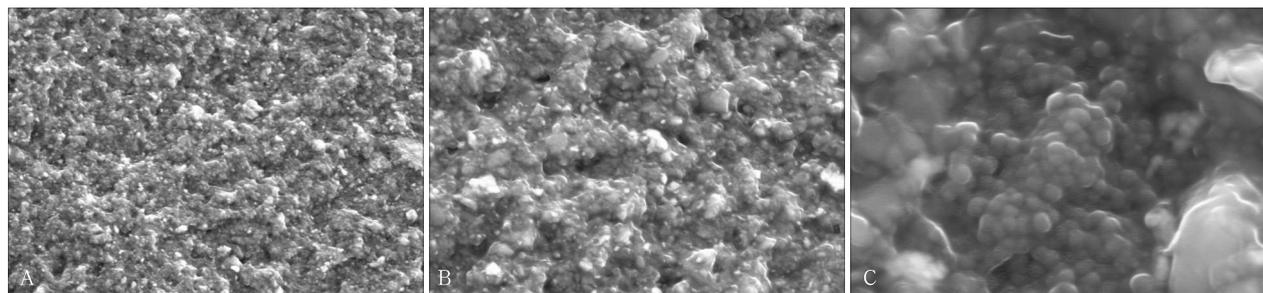
2.3.1 表面接枝长链烷基季铵盐的新型纳米抗菌无机填料的抗菌性能 实验组、阳性对照组、阴性对照组的菌落计数结果分别为：7.8±0.8、16.2±1.3、152.2±6.9。由于3组方差不齐，因此采用Wilcoxon秩和检验分析，3组间差异有统计学意义 ($\chi^2=12.5673$, $P<0.01$ ，两两比较亦为 $P<0.01$)，说明表面接枝长链烷基季铵盐的新型纳米抗菌无机填料不仅对变异链球菌有明显的抗菌作用，而且其抗菌性能优于前期合成的含短链烷基季铵盐的抗菌无机填料。



A: × 8 000; B: × 15 000; C: × 50 000。

图 3 含新型纳米抗菌无机填料复合树脂的表面形貌 SEM

Fig 3 Surface morphology of resin composites containing novel nano-antibacterial inorganic fillers SEM



A: × 2 000; B: × 5 000; C: × 30 000。

图 4 Tetric N-Ceram纳米瓷化复合树脂的表面形貌 SEM

Fig 4 Surface morphology of Tetric N-Ceram resin composites SEM

2.3.2 含新型纳米抗菌无机填料复合树脂的抗菌性能 实验组、对照组的菌落计数结果分别为 1.6 ± 0.5 和 15.2 ± 1.3 。由于实验组不服从正态分布,因此用Wilcoxon秩和检验分析,2组间的差异有统计学意义($Z=2.5536, P<0.01$),说明复合树脂添加新型纳米抗菌无机填料后对变异链球菌有良好的抗菌性。

3 讨论

通常有两种途径可以赋予牙科树脂材料抗菌防龋性能^[6]:一是机械添加无机或有机抗菌成分,二是在树脂基质上键合抗菌官能基团。这两种途径虽然取得了一定的效果,但存在抗菌时效性及影响树脂本身的理化性能等问题^[4]。基于此,本课题组从提高无机填料抗菌性能入手,制备季铵盐修饰的纳米二氧化硅颗粒,前期研究表明,这种抗菌填料具有明显的抗菌效果,在改善牙科复合树脂的抗菌性能方面有潜在的用途。在此基础上,进一步提高抗菌填料的抗菌性能是研究工作的重点。季铵盐类的抗菌机制主要有4个^[7]:吸附于带负电荷的细菌细胞表面,侵入细胞壁,与细胞膜结合和摧毁细胞膜。Lu等^[8]自行合成了含4种不同烷基链长的可聚合季铵盐抗菌单体,并比较了其抗菌性能,结果表明,随着链长的增加,季铵盐抗菌单体的抗菌性能也随之增加。该研究者认为,由于链长的增加使得季铵盐与细菌细胞壁脂质结构的疏水反应加强,进一步增加了细菌细胞膜的通透性,从而提高了抗菌单体的抗菌性能。基于较强的抗菌性能以及便于合成等优点,带长链烷基的季铵盐化合物成为研究的热点。Imazato等^[9]合成了含长链烷基季铵盐的抗菌单体——甲基丙烯酰氧十二烷基溴化吡啶盐,并将其共聚合到树脂基质中去,制成非溶出性抗菌树脂,显示出良好的抗菌效果。本研究选择十八烷基对季铵盐进行结构改造,以期获得性能更为优良的抗菌填料。首先以十八烷基二甲基(γ -三甲氧基硅基丙基)氯化铵为原料,通过碘代反应制备得到十八烷基二甲基(γ -三甲氧基硅基丙基)碘化铵,通过季铵盐另一端的烷氧基硅基与二氧化硅表面羟基的反应性能,将碘代长链烷基季铵盐以化学键的方式接枝到二氧化硅填料表面,并通过控制反应程度的方式,在二氧化硅表面留下部分羟基,为后期填料的偶联处理打下基础。经本研究的抗菌实验表明,接枝长链烷基季铵盐的纳米抗菌无机填料的抗菌性能明显优于接枝短链烷基季铵盐的纳米抗菌无机填料。

一般来说,纳米无机填料具有高表面能,且与复合树脂有机基质之间性质差别较大,相容性比较

差,这一缺点限制了其应用^[10]。要充分发挥纳米填料的优越性能,必须通过适当的表面处理以改善纳米抗菌无机填料颗粒表面的结构状态,而使用硅烷偶联剂对纳米无机填料进行表面改性便是一种简便而有效的方法。偶联剂分子中含有化学性质不同的两个基团,一个是亲无机物的基团,易与无机物表面起化学反应;另一个是亲有机物的基团,能与高分子材料发生聚合反应;这两个基团在无机物与有机物之间的界面起到了桥梁作用,提高了两相界面的结合力^[11]。牙科复合树脂应用最多的是具有 $R_nSiX_{(4-n)}$ 结构的有机硅烷偶联剂,R-为非水解的且可与高分子聚合物结合或反应的有机官能团,如乙烯基等;X为可水解基团,与无机物表面有较好的反应性,如硅烷氧基等^[12]。本研究设计制备的碘代长链烷基季铵盐的另一端就含有硅烷氧基,易与二氧化硅填料表面的羟基反应,并能控制反应程度,预留部分羟基与 γ -MPS反应。这样在二氧化硅表面就存在两类基团,一类是碘代季铵盐,为填料提供了优良的抗菌性能;另一类是不饱和的丙烯酸酯,赋予填料在树脂固化时参与固化进而与树脂基体产生化学交联的性能,提高了填料与树脂的结合力。红外光谱分析表明,两类官能团都以化学键的方式成功接枝到二氧化硅颗粒的表面。而SEM观察则证实,经长链烷基季铵盐硅烷和含乙烯基硅烷偶联剂处理的新型纳米抗菌无机填料与牙科树脂相容性良好,在树脂基体内的分布较为均匀;无机填料与树脂基体界面模糊,未产生分离相,与树脂基质结合紧密,与国外同类含纳米无机填料的商业化复合树脂(Tetric N-Ceram)在微观形貌上相似,这充分说明建立在分子结构设计基础上的填料表面处理技术是成功而有效的。

事实上,由于纳米材料本身存在高表面能且易团聚等特性,含纳米填料的牙科复合树脂基体中普遍存在由纳米无机粒子团聚而成的纳米粒子团簇,这与本研究中SEM观测到的现象一致,即初级粒子和二级粒子共存现象^[13]。如何改善纳米填料的团聚,彻底实现在牙用复合树脂基体中的纳米级分散,一直是研究者致力解决的问题和下一步的研究目标。

从复合树脂的抗菌实验结果来看,含新型纳米抗菌无机填料的复合树脂具有良好的抗菌性能;同时由于抗菌无机填料在树脂基体中分散良好,且通过化学键与树脂基质发生交联,故含有新型纳米抗菌无机填料的复合树脂是一类非缓释型抗菌材料,抗菌效果持久。在实际临床应用中,虽然抗菌颗粒会与树脂基体共同磨耗,但剩余的固定在树脂基体交联网络中的抗菌颗粒不会迁移和析出,仍然会持

续发挥抗菌作用,保证了抗菌的持久性,可以有效解决抗菌的时效性问题。

探索赋予牙科复合树脂持久的抗菌防龋性能的新方法,依然是口腔高分子材料研究的一个重要方向^[14]。对新型纳米抗菌无机填料及其复合牙科树脂的探索为该领域的研究提供了新的手段,而该类材料的设计制备思路,也为牙科抗菌生物功能材料的研究提供了一种行之有效的途径。

[参考文献]

- [1] Fan C, Chu L, Rawls HR, et al. Development of an antimicrobial resin—a pilot study[J]. Dent Mater, 2011, 27(4): 322-328.
- [2] Zhang K, Melo MA, Cheng L, et al. Effect of quaternary ammonium and silver nanoparticle-containing adhesives on dentin bond strength and dental plaque microcosm biofilms[J]. Dent Mater, 2012, 28(8):842-852.
- [3] Li F, Chen J, Chai Z, et al. Effects of a dental adhesive incorporating antibacterial monomer on the growth, adherence and membrane integrity of *Streptococcus mutans*[J]. J Dent, 2009, 37(4):289-296.
- [4] 吴峻岭, 金婵媛, 聂晓萌, 等. 新型纳米抗菌无机填料的合成及其抗菌性能的初步研究[J]. 华西口腔医学杂志, 2012, 30(5):526-529, 534.
- [5] Franklin TJ, Snow GA. Biochemistry of antimicrobial action [M]. London: Chapman and hall, 1981:32-33.
- [6] Imazato S. Antibacterial properties of resin composites and dentin bonding systems[J]. Dent Mater, 2003, 19(6):449-457.
- [7] Imazato S, Chen JH, Ma S, et al. Antibacterial resin monomers based on quaternary ammonium and their benefits in restorative dentistry[J]. Jpn Dent Sci Rev, 2012, 48(2):115-125.
- [8] Lu GQ, Wu DC, Fu RW. Studies on the synthesis and antibacterial activities of polymeric quaternary ammonium salts from dimethylaminoethyl methacrylate[J]. React Funct Poly, 2007, 67(4):355-366.
- [9] Imazato S, Torii M, Tsuchitani Y, et al. Incorporation of bacterial inhibitor into resin composite[J]. J Dent Res, 1994, 73(8):1437-1443.
- [10] Kaehler T. Nanotechnology: basic concepts and definitions [J]. Clin Chem, 1994, 40(9):1797-1799.
- [11] 郭云亮, 张涑戎, 李立平. 偶联剂的种类和特点及应用[J]. 橡胶工业, 2003, 50(11):692-696.
- [12] Lung CY, Matinlinna JP. Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: an overview[J]. Dent Mater, 2012, 28(5):467-477.
- [13] 赵信义, 孙姣. 口腔材料学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2012:88-89.
- [14] Jandt KD, Sigusch BW. Future perspectives of resin-based dental materials[J]. Dent Mater, 2009, 25(8):1001-1006.

(本文编辑 吴爱华)

论文写作小知识 II：撰写科技论文摘要的注意事项

摘要是科技论文的重要组成部分,在撰写时要注意以下内容。1)要客观、如实地反映一次文献,不可加进作者的主观见解、解释或评论。2)要着重反映新内容和作者特别强调的观点。3)要排除在本学科领域已成为常识的内容。4)不得简单重复题名中已有的信息,注意不要把应用在引言中出现的内容写入摘要。5)结构要严谨,表达要简明,语义要确切。摘要要按逻辑顺序来安排,句子之间要上下连贯,互相呼应。书写要合乎语法,保持上下文的逻辑关系,尽量同作者的文体保持一致。6)要用第三人称的写法。应采用“对……进行了研究”、“报告了……现状”、“进行了……调查”等记述方法标明一次文献的性质和文献主题,不必使用“本文”“作者”等主语。7)不用引文,除非该文献证实或否定了他人已出版的著作。8)要使用规范化的名词术语,不用非公知公用的符号和术语。新术语或尚无合适汉文术语的,可用原文或译出后加括号注明原文。9)商品名需要时应加注学名。10)缩略语、略称、代号,除了相邻专业的读者也能清楚理解的以外,在首次出现时必须加以说明。11)应采用国家颁布的法定计量单位。