

载银放射状介孔二氧化硅的制备及其在牙科树脂中的应用

王月月, 黄佳慧, 孔红星, 李怀珠, 姚晓红

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘要: 牙科树脂因美观、安全和容易操作等优势, 已成为目前临床最常用的龋洞填充材料, 但仍存在机械强度较低、抗菌性能不足等问题, 导致使用寿命较短。本研究首先制备了放射状介孔二氧化硅(Radial mesoporous silica, RMS)粉体材料, 再将纳米银载入其多孔孔道中, 得到载银放射状介孔二氧化硅(Ag-RMS)。将 Ag-RMS 与牙科树脂复合, 研究其含量对牙科树脂抗菌性能、机械性能及其他理化性能的影响。结果表明, Ag-RMS 可显著提高牙科树脂抗菌性能, Ag-RMS 质量分数为 5% 时, 对变形链球菌的抗菌率已达 99.68%。牙科复合树脂机械强度随 Ag-RMS 含量增加而逐渐升高, 质量分数为 7% 时, 复合树脂弯曲强度比树脂基体高 28.16%。而且, 添加 Ag-RMS 不会对牙科树脂的聚合收缩率、单体转化率、光固化深度和表面亲疏水性等产生显著影响。本研究所制备的 Ag-RMS 可提高牙科树脂的抗菌和机械性能。

关键词: 牙科树脂; 载银介孔二氧化硅; 抗菌性能; 机械性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)01-0077-07

Silver Loaded Radial Mesoporous Silica: Preparation and Application in Dental Resins

WANG Yueyue, HUANG Jiahui, KONG Hongxing, LI Huaizhu, YAO Xiaohong

(School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Dental resins are currently the most commonly used filling materials for dental caries clinically due to their advantages of aesthetics, safety, and easy operation. However, their service life is limited because of their low mechanical strength and insufficient antibacterial activity. In this study, radial mesoporous silica was prepared firstly, and then loaded nanosilver into its porous channels to obtain silver loaded radial mesoporous silica (Ag-RMS). Effects of different contents of Ag-RMS on antibacterial, mechanical, and physicochemical properties of dental composite resins were studied. The results showed that Ag-RMS could significantly improve the antibacterial performance of composite resins, achieving an antibacterial rate of 99.68% against *Streptococcus mutans* when the addition amount of Ag-RMS was 5% (mass fraction). Mechanical strength of the composite resin gradually increased with the increase of Ag-RMS content. When the addition amount of Ag-RMS reached 7% (in mass), the flexural strength of composite resins was 28.16% higher than that of resin matrix. Moreover, the addition of Ag-RMS had almost no obvious effect on their polymerization shrinkage rate, monomer conversion rate, curing

收稿日期: 2024-06-21; 收到修改稿日期: 2024-07-25; 网络出版日期: 2024-07-26

基金项目: 山西省自然科学基金(202203021221056)

Natural Science Foundation of Shanxi Province (202203021221056)

作者简介: 王月月(1988-), 讲师. E-mail: wangyueyue@tyut.edu.cn

WANG Yueyue (1988-), lecturer. E-mail: wangyueyue@tyut.edu.cn

depth, and surface hydrophobicity. These results indicate that the prepared Ag-RMS in this study can improve the comprehensive performance of the novel composite resins.

Key words: dental resin; silver loaded mesoporous silica; antibacterial property; mechanical property

自 20 世纪 60 年代人们发明牙科光固化复合树脂以来, 该材料因美观、安全以及容易操作等优势, 已逐渐取代了传统银汞合金, 成为目前龋齿的主要治疗材料。但其机械强度较低, 且表面更容易聚集细菌, 使修复体在使用过程中容易发生应力断裂或周围继发龋而导致治疗失败^[1]。如何提高复合树脂机械性能, 并有效预防树脂基修复体周围继发龋, 从而延长树脂基修复体的使用寿命, 是其临床应用需要解决的关键问题^[2-3]。

牙科复合树脂主要由树脂基质、无机填料和光敏引发剂三部分构成。研究表明, 无机填料的形貌、尺寸、含量、表面状态与复合树脂机械强度密切相关^[4-5]。比如, 将纤维状和颗粒状填料混合, 可在复合树脂中形成交互连接的网络, 从而提高复合树脂弯曲强度^[6]。在无机填料表面原位构建二氧化硅或硅烷偶联剂涂层, 可显著改善树脂基体与无机填料的相容性, 从而提高界面结合强度^[7-8]。近年来, 介孔二氧化硅填料对牙科树脂的力学增强作用引起了人们的广泛关注^[9-11]。介孔二氧化硅具有独特的连通孔道结构, 树脂单体可通过这些孔道扩散至介孔填料中, 并在可见光照射下聚合, 使树脂基体与无机填料之间互穿或半互穿, 形成有机-无机界面机械微互锁, 从而增强两者结合强度^[10, 12]。

提高复合树脂抗菌性能是预防修复体周围继发龋的有效途径。将季铵盐^[13]、氯己定^[14]等有机抗菌剂或纳米银^[15]、氧化镁^[16]、锌/氧化锌^[17]等无机抗菌剂加入复合树脂, 可有效抑制复合树脂周围细菌的生长和增殖。季铵盐是接触型抗菌剂, 抗菌效果持久, 但只能杀死与树脂接触的细菌。氯己定抗菌效果优异, 是口腔抗菌材料的金标准, 但与树脂相容性差, 会降低复合树脂机械性能。纳米银、氧化镁、锌/氧化锌等无机抗菌剂具有良好的广谱抗菌性能, 是生物医用材料中常用的抗菌剂, 且不会对复合树脂机械性能产生明显影响, 在牙科树脂改性中有良好的应用前景。

本课题组^[18]前期制备了掺银放射状介孔二氧化硅(Radial mesoporous silica, RMS)用于牙科树脂改性, 发现所制备的功能填料可同时提高复合树脂的机械强度和抗菌性能。银具有良好的生物相容性, 对革兰氏阳性、阴性菌都有非常显著的抗菌活性^[19], 是口腔材料领域常用的抗菌剂^[20]。考虑到放射状孔

道结构更有利于树脂单体扩散, 本研究尝试将银载入 RMS 中, 并将其作为多功能无机填料加入牙科树脂, 研究其对复合树脂抗菌活性、机械强度以及光固化等其他使用性能的影响。

1 实验方法

1.1 材料

正硅酸四乙酯(TEOS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、无水乙醇、环己烷、4-二甲氨基苯甲酸乙酯(4-EDMAB)、硝酸银、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(γ -MPS)和三羟甲基氨基甲烷(Tris)购自国药集团化学试剂有限公司(中国上海)。盐酸、樟脑醌(CQ)、正戊醇、实心二氧化硅、尿素、双酚 A 甘油酸二甲基丙烯酸酯(Bis-GMA)、三(乙二醇)二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)、3-(4,5-二甲基噻唑-2-基)-2,5-二苯基四氮唑溴化物(MTT)、二甲基亚砜(DMSO)、脑心浸液肉汤培养基(BHI)和琼脂购自阿拉丁(中国上海)。

1.2 Ag-RMS 的制备

参考文献[21-23], 首先采用溶胶凝胶法制备 RMS, 再进一步负载银, 得到载银放射状介孔二氧化硅(Ag-RMS)。具体操作为: 将 2.4 g CTAB 于室温溶解在 1.5 mL 正戊醇和 30 mL 环己烷的混合溶液中, 得到溶液 A。在 60 mL 去离子水中添加 0.6 g 尿素得到溶液 B。将溶液 A 与 B 混合, 搅拌 60 min 后加入 3.5 mL TEOS。所得悬浮液继续搅拌 60 min, 然后在 100 °C 的烘箱中水热反应 16 h。之后, 离心收集粉末, 干燥后于 650 °C 煅烧 4 h, 得到 RMS。然后, 将 RMS 粉末加入 0.1 mol/L 硝酸银溶液中, 置于 70 °C 水浴锅中搅拌 4 h, 最后将混合物离心、洗涤、干燥, 得到 Ag-RMS。

1.3 材料的表征

采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 日立, 日本)观察粉体微观形貌。利用能量色散光谱(EDS, S-4800, 日立, 日本)测试元素成分及含量。利用 X 射线衍射仪(XRD, Ultima IV X, 兴和, 中国)表征物相。使用动态光散射仪(DLS, MS3000, 马尔文, 英国)测量粒度和分散性。使用比表面积及孔隙分析仪(ASAP 2460, 麦克, 美国), 通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)

法测量样品比表面积和孔径分布。使用微电泳仪(JS94H, 上海中晨, 中国)测量表面电位。

1.4 牙科复合树脂的制备

树脂基体由树脂单体(Bis-GMA 与 TEGDMA 质量比 49.5 : 49.5)和光引发剂(CQ 与 4-EDMAB 质量比 0.2 : 0.8)组成。将不同比例的 Ag-RMS(单峰填料, 质量分数分别为 2%、5%和 7%)与树脂基体混合, 研究 Ag-RMS 对复合树脂性能的影响。为增强复合树脂机械性能并降低树脂聚合收缩率, 复合树脂中无机填料含量一般高于 50%^[22-23]。因此, 进一步将 Ag-RMS 与不同比例实心二氧化硅颗粒(质量比 2 : 58、5 : 55 和 7 : 53, 双峰填料, 总负载量 60%)混合后加入复合树脂, 研究其与实心二氧化硅共同添加时对复合树脂机械强度等的影响。将树脂基体和无机填料混合后, 用蓝光固化灯(波长 430~470 nm)在两个相对方向各照射 60 s 使树脂固化。所有无机填料在混合前均进行硅烷化处理。

1.5 牙科复合树脂的性能

1.5.1 抗菌性能

采用平板计数法评估不同 Ag-RMS 含量的牙科复合树脂的抗菌活性。制备方形样品(7 mm×7 mm×3 mm, $n=3$)并用乙醇洗涤, 再用磷酸盐缓冲液(Phosphate buffer solution, PBS)进行浸泡, 随后置于 24 孔板中, 将变形链球菌用 PBS 稀释至 10^6 CFU/mL 后加入孔板, 置于 37 °C 厌氧培养箱中培养 12 h, 随后将孔板中的菌液继续稀释至 10^4 CFU/mL, 吸取 80 μ L 均匀涂布在琼脂平板上, 再将琼脂平板置于 37 °C 厌氧培养箱中 12 h, 取出之后计数分析材料的抗菌性能。

1.5.2 机械性能

使用万能试验机(RGM-2010, 深圳瑞格尔, 中国)测试不同无机填料的牙科复合树脂的弯曲强度、弯曲模量和压缩强度。制备矩形样品(25 mm×2 mm×2 mm, $n=6$), 在跨度 20 mm、十字头速度 0.75 mm/min 的条件下进行弯曲试验。制备圆柱形样品($\phi 4$ mm×6 mm, $n=6$), 以 0.75 mm/min 的十字头速度进行压缩强度测试。制备方形样品(7 mm×7 mm×2 mm, $n=6$), 采用显微硬度计(HMASD30, 上海微润, 中国)测量复合树脂的维氏硬度。

1.5.3 光固化、聚合收缩及表面性能

使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, TENSOR-II, Bruker, 美国)测量可见光聚合前后样品吸收强度峰值, 依据脂肪族 C=C 键(1638 cm^{-1})和芳香族 C=C 键(1608 cm^{-1})吸收强度峰值计算样品单体转化率。根据 ISO 4049 国际标准评估固化深度。使用梅特勒电

子天平测量圆柱形样品($\phi 4$ mm×6 mm, $n=3$)在去离子水和空气中的质量和体积, 计算样品聚合收缩率。在方形样品(7 mm×7 mm×3 mm, $n=3$)表面滴加相同体积的去离子水, 使用接触角测试仪(POWEREACH, 上海中晨, 中国)测量样品的接触角。

2 结果与讨论

2.1 Ag-RMS 的表征

本研究参考文献[21-23]报道的方法制备 RMS。SEM 结果显示, 所制备的 RMS 粉体具有规则的球形形貌和放射状孔道结构, 而且 RMS 分散性良好, 没有明显的团聚现象, 尺寸较为均匀(图 1(a))。负载银后的 SEM 结果显示, 载入银没有对 RMS 微观形貌产生明显影响(图 1(b, c))。Ag-RMS 的元素组成和含量结果见图 1(d)和表 1, 其中 Ag 的质量分数为 1.97%。XRD 图谱(图 2(a))显示所制备的 Ag-RMS 在 $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 处有一较宽的衍射峰, 与无定形二氧化硅的特征峰一致^[24], 除此之外没有观察到其他衍射峰。DLS 结果(图 2(b))显示 Ag-RMS 的粒度分布范围较集中。BET 结果显示 Ag-RMS 的 N_2 吸附-解吸等温线为 IV 型等温线(图 2(c)), 样品的磁滞回线为 H1 型, 表明存在狭缝型介孔结构^[21], 其比表面积、平均孔径和累积孔容符合介孔材料特点(图 2(d))。部分定量分析结果见表 2, 其中 Ag-RMS 的平均粒度为(421 ± 181) nm, 比表面积为 $348.15\text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 5.15 nm, 累计孔容为 $0.43\text{ cm}^3/\text{g}$ 。微电泳分析仪测量结果表明, RMS 和 Ag-RMS 微球表面均带负电, 其中 RMS 的表面电位为 -22.19 eV , 而 Ag-RMS 为 -11.23 eV 。这说明, 部分银离子可能通过正负电荷间的静电引力吸附到带负电的 RMS 表面。

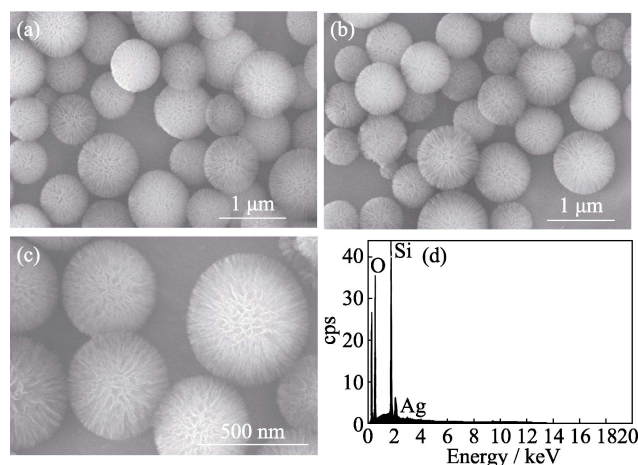


图1 RMS 的 SEM 照片(a)、Ag-RMS 的 SEM 照片(b, c)和 EDS 分析结果(d)

Fig. 1 SEM image of RMS (a), SEM images (b, c) and EDS result (d) of Ag-RMS

表 1 Ag-RMS 的化学组成
Table 1 Chemical composition of Ag-RMS

Element	O	Si	Ag	Total
Mass fraction/%	60.44	37.59	1.97	100

2.2 牙科复合树脂的抗菌性能

以口腔主要致龋菌变形链球菌为模型,研究了 Ag-RMS 对牙科复合树脂抗菌性能的影响。不同 Ag-RMS 含量的牙科复合树脂对琼脂平板上细菌的抗菌效果照片(图 3)显示,与不含 Ag-RMS 的牙科复合树脂相比,含 Ag-RMS 的菌落明显减少。而且,随着 Ag-RMS 含量增加,菌落不断减少,当含量为 5% 和 7% 时,牙科复合树脂的菌落几乎全部消失。图 4 展示了牙科复合树脂抗菌性能的定量分析结果。含 2%、5% 和 7% Ag-RMS 的牙科复合树脂的抗菌率分别为 29.39%、99.68% 和 100%。在湿润环境中,水分子会向树脂网络中扩散,与 Ag-RMS 相互作用,释放出抗菌活性银离子,从而表现出优异的抗菌性能^[25-26]。

2.3 牙科复合树脂的机械性能

首先研究了单独添加 Ag-RMS 时对复合树脂弯曲强度、弯曲模量、压缩强度和显微硬度的影响,结果如图 5 所示。结果显示,随着 Ag-RMS 含量的不断增加,复合树脂的机械性能逐渐增强。加入 7% 的 Ag-RMS 后,复合树脂的弯曲强度、弯曲模量、压缩强度和显微硬度分别比对照组树脂基体提高 28.16%、60.19%、26.65% 和 13.20%。

过量的银可能产生细胞毒性^[26],故将 Ag-RMS 的添加量控制在 7% 以内。为降低聚合收缩率,并提高机械强度,复合树脂中无机填料的含量一般高于 50%^[22-23]。因此,进一步研究了 Ag-RMS 作为功能填料与实心二氧化硅主填料共同使用时对复合树脂机械性能的影响。图 6 展示了加入不同质量比的 Ag-RMS 和实心二氧化硅时复合树脂的机械性能(无机填料总含量均为 60%)。结果表明,仅添加实心二氧化硅时复合树脂的机械性能最差;而添加 Ag-RMS 时,随着添加比例逐渐升高,复合树脂的机械性能也不断提高,Ag-RMS 和实心二氧化硅质

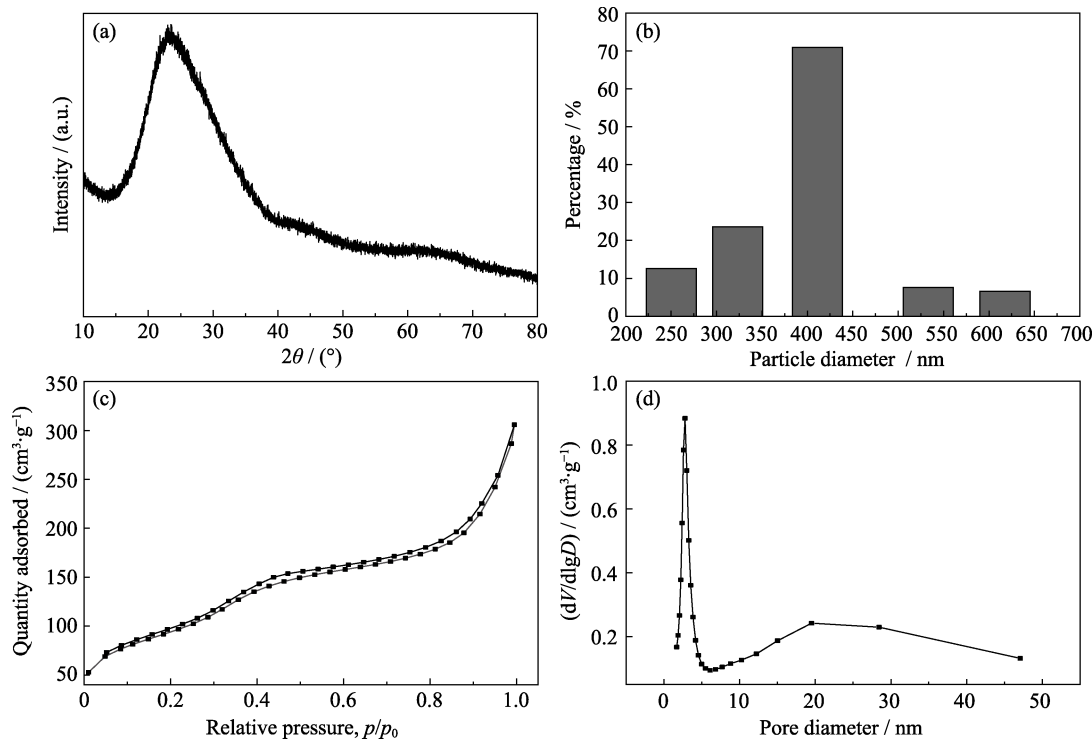


图 2 Ag-RMS 的 XRD 图谱(a)、粒度分布(b)、N₂ 吸附-解吸等温线(c)和孔径分布图(d)
Fig. 2 XRD pattern (a), particle size distribution (b), N₂ adsorption-desorption isotherm (c), and pore size distribution (d) of Ag-RMS

表 2 Ag-RMS 的粒径、比表面积和孔容孔径
Table 2 Particle size, specific surface area, pore volume and pore size of Ag-RMS

Sample	Average size/nm	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Cumulative pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore diameter/nm
Ag-RMS	421±181	348.15	0.43	5.15

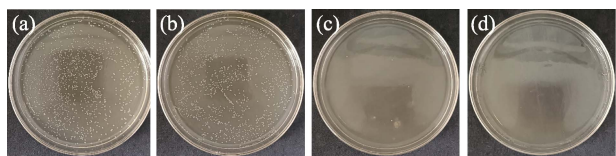


图 3 树脂基体(a)和含 2% (b)、5% (c)、7% (d)Ag-RMS 牙科复合树脂的抗菌效果照片

Fig. 3 Photographic antibacterial effect of neat resin matrix (a) and dental composite resins with 2% (b), 5% (c), and 7% (d) Ag-RMS contents

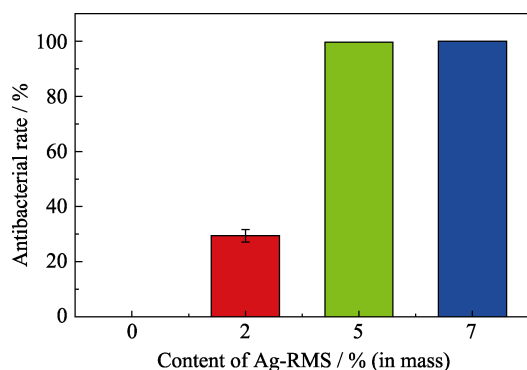


图 4 不同 Ag-RMS 含量的牙科复合树脂的抗菌率

Fig. 4 Antibacterial rates of dental composite resins with different contents of Ag-RMS

量比为 7 : 53 的复合树脂机械性能最佳, 其弯曲强度、弯曲模量、压缩强度和显微硬度分别比仅使用实心二氧化硅颗粒的复合树脂提高 15.78%、

31.57%、25.77%和 40.95%。其弯曲强度可达 120 MPa, 与部分商品树脂如 3M 公司的 Z350XT 相近, 高于 ISO 4049 牙科-聚合物修复材料的要求(>80 MPa), 满足临床应用的需求。本研究制备的 Ag-RMS 无论是单独添加, 还是与实心二氧化硅主填料共同添加, 均能够显著增强复合树脂的机械强度。Ag-RMS 独特的放射状孔道结构, 使树脂单体能够向无机填料中扩散渗透, 在树脂-填料界面形成物理机械互锁, 从而增强复合树脂机械性能^[27-28]。而且, 在相同含量下, Ag-RMS 为填料的机械强度与纯 RMS 相近^[11], 说明负载银不会影响介孔填料对复合树脂的机械性能增强效果。

2.4 牙科复合树脂的光固化、聚合收缩及表面性能

图 7 展示了不同无机填料的复合树脂的聚合收缩率、单体转化率、固化深度和接触角。结果显示, 单独添加 Ag-RMS 时, 复合树脂聚合收缩率与树脂基体相比无明显变化。无机填料含量增至 60%时, 复合树脂聚合收缩率显著降低, 但不同比例样品间无显著差异。不同无机填料的复合树脂的单体转化率、固化深度和接触角也无显著性差异。这些结果表明, 本研究制备的 Ag-RMS 在提高复合树脂机械强度和抗菌性能的同时, 不会对光固化等其他使用性能产生明显影响。

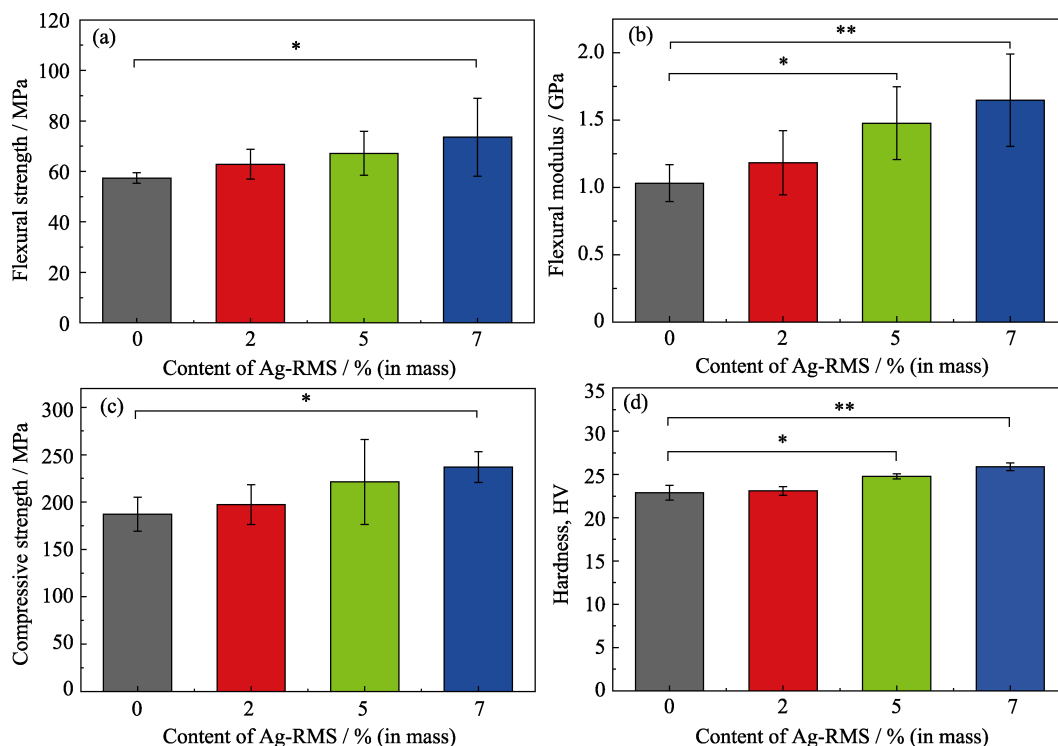


图 5 不同含量的 Ag-RMS 对牙科复合树脂机械性能的影响

Fig. 5 Effect of different contents of Ag-RMS on the mechanical properties of dental composite resins (a) Flexural strength; (b) Flexural modulus; (c) Compressive strength; (d) Vickers microhardness. *: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$

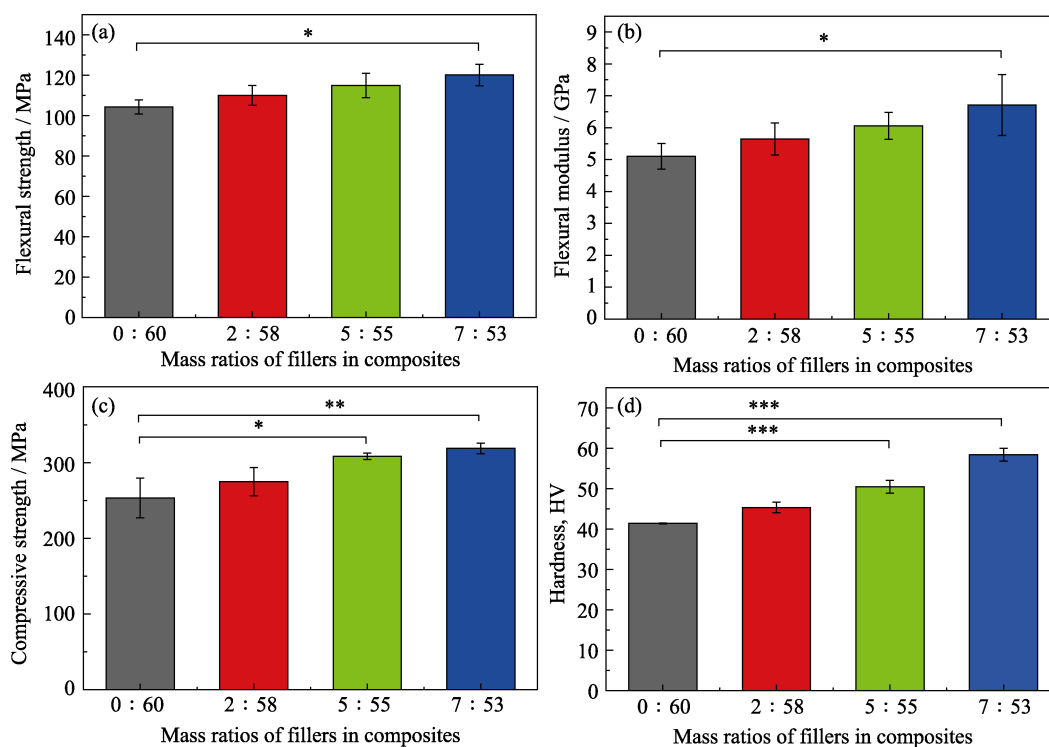


图 6 不同质量比的 Ag-RMS 与实心二氧化硅对牙科复合树脂机械性能的影响

Fig. 6 Effect of different mass ratios of Ag-RMS and solid silica on the mechanical properties of dental composite resins (a) Flexural strength; (b) Flexural modulus; (c) Compressive strength; (d) Vickers microhardness. *: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$

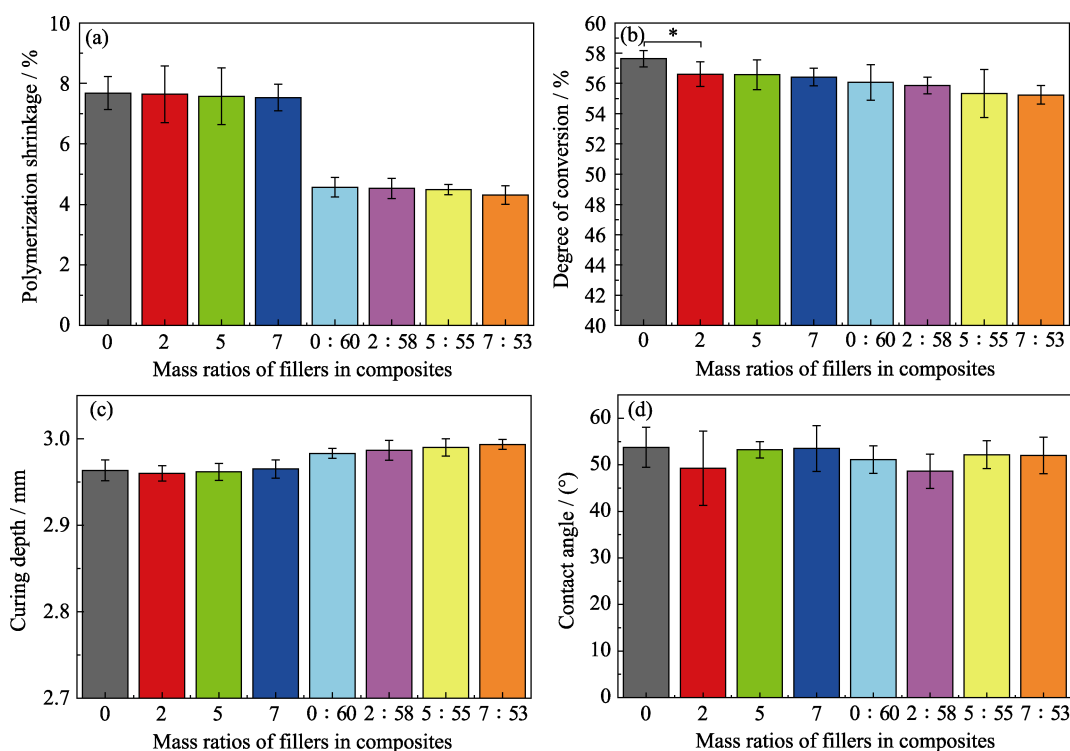


图 7 不同无机填料的牙科复合树脂的聚合收缩率(a)、单体转化率(b)、固化深度(c)和接触角(d) (*: $p < 0.05$)

Fig. 7 Polymerization shrinkage (a), degree of conversion (b), curing depth (c), and contact angle (d) of dental composite resins with different inorganic fillers (*: $p < 0.05$)

3 结论

采用两步反应法, 即先用溶胶凝胶法制备了放

射状 RMS, 再通过溶液浸泡制备了载银放射状 Ag-RMS。将 Ag-RMS 填充至牙科复合树脂中, 可显著提高其抗菌性能, Ag-RMS 含量为 7%时, 抗菌

率可达到 100%。不论是单独添加还是与实心二氧化硅主填料共同添加, Ag-RMS 均可提高牙科复合树脂机械性能。而且, 添加 Ag-RMS 不会影响牙科复合树脂的光固化等其他使用性能。因此, 本研究制备的 Ag-RMS 可为构建优异综合性能的牙科复合树脂提供新的思路。

参考文献:

- [1] BALHADDAD A A, KANSARA A A, HIDAN D, *et al.* Toward dental caries: exploring nanoparticle-based platforms and calcium phosphate compounds for dental restorative materials. *Bioactive Materials*, 2019, **4**: 43.
- [2] AMINOROAYA A, NEISIANY R E, KHORASANI S N, *et al.* A review of dental composites: challenges, chemistry aspects, filler influences, and future insights. *Composites Part B: Engineering*, 2021, **216**: 108852.
- [3] CHO K, RAJAN G, FARRAR P, *et al.* Dental resin composites: a review on materials to product realizations. *Composites Part B-Engineering*, 2022, **230**: 109495.
- [4] CHEN H Y, WANG R L, QIAN L, *et al.* Dental restorative resin composites: modification technologies for the matrix/filler interface. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, **303**(10): 1800264.
- [5] LEZAJA M, VELJOVIC D N, JOKIC B M, *et al.* Effect of hydroxyapatite spheres, whiskers, and nanoparticles on mechanical properties of a model BisGMA/TEGDMA composite initially and after storage. *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials*, 2013, **101**(8): 1469.
- [6] WANG X Y, CAI Q, ZHANG X H, *et al.* Improved performance of bis-GMA/TEGDMA dental composites by net-like structures formed from SiO₂ nanofiber fillers. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, **59**: 464.
- [7] CHEN H Y, WANG R L, QIAN L, *et al.* Surface modification of urchin-like serried hydroxyapatite with Sol-Gel method and its application in dental composites. *Composites Part B-Engineering*, 2020, **182**: 107621.
- [8] CHEN H Y, WEI S Q, WANG R L, *et al.* Improving the physical-mechanical property of dental composites by grafting methacrylate-polyhedral oligomeric silsesquioxane onto a filler surface. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2021, **7**(4): 1428.
- [9] CHEN H Y, WANG J J, YIN S, *et al.* Micromechanical interlocking-inspired dendritic porous silica-based multimodal resin composites for the tooth restoration. *Nano Research*, 2024, **17**: 9065.
- [10] ZHANG S N, WANG X, YANG J W, *et al.* Micromechanical interlocking structure at the filler/resin interface for dental composites: a review. *International Journal of Oral Science*, 2023, **15**(1): 21.
- [11] KONG H X, BAI X X, LI H Z, *et al.* Preparation of Ca doped wrinkled porous silica (Ca-WPS) for the improvement of apatite formation and mechanical properties of dental resins. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2022, **129**: 105159.
- [12] CHEN H, LIU H, WANG R, *et al.* Size-controllable synthesis of dendritic porous silica as reinforcing fillers for dental composites. *Dental Materials*, 2021, **37**(6): 961.
- [13] LIANG J, LIU F, ZOU J, *et al.* pH-responsive antibacterial resin adhesives for secondary caries inhibition. *Journal of Dental Research*, 2020, **99**(12): 1368.
- [14] CAO L Y, YAN J R, LUO T, *et al.* Antibacterial and fluorescent clear aligner attachment resin modified with chlorhexidine loaded mesoporous silica nanoparticles and zinc oxide quantum dots. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2023, **141**: 105817.
- [15] AI M, DU Z Y, ZHU S Q, *et al.* Composite resin reinforced with silver nanoparticles-laden hydroxyapatite nanowires for dental application. *Dental Materials*, 2017, **33**(1): 12.
- [16] WANG Y, WU Z Y, WANG T, *et al.* Bioactive dental resin composites with MgO nanoparticles. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2023, **9**(8): 4632.
- [17] LIU Y L, WANG R L, LI N, *et al.* Preparation of zinc oxide mesocrystal filler and its properties as dental composite resin. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(10): 1077.
- [18] BAI X X, LIN C C, WANG Y Y, *et al.* Preparation of Zn doped mesoporous silica nanoparticles (Zn-MSNs) for the improvement of mechanical and antibacterial properties of dental resin composites. *Dental Materials*, 2020, **36**(6): 794.
- [19] SIDDIQI K S, HUSEN A, RAO R A K. A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties. *Journal of Nanobiotechnology*, 2018, **16**(1): 14.
- [20] REN J M, GUO X W. The germicidal effect, biosafety and mechanical properties of antibacterial resin composite in cavity filling. *Heliyon*, 2023, **9**(9): e19078.
- [21] POLSHETTIWAR V, CHA D, ZHANG X X, *et al.* High-surface-area silica nanospheres (KCC-1) with a fibrous morphology. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**(50): 9846.
- [22] BOARO L C, GONÇALVES F, GUIMARÃES T C, *et al.* Sorption, solubility, shrinkage and mechanical properties of “low-shrinkage” commercial resin composites. *Dental Materials*, 2013, **29**(4): 398.
- [23] TANTBIROJN D, PFEIFER C S, BRAGA R R, *et al.* Do low-shrink composites reduce polymerization shrinkage effects? *Journal of Dental Research*, 2011, **90**(5): 596.
- [24] WANG Y, HU K, HE J, *et al.* Improving the size uniformity of dendritic fibrous nano-silica by a facile one-pot rotating hydrothermal approach. *RSC Advances*, 2019, **9**(43): 24783.
- [25] WANG Y Y, BAI X X, LI H Z, *et al.* Effect of monodisperse mesoporous bioactive glass spheres (MBGs) on the mechanical properties and bioactivity of dental composites. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2023, **142**: 105820.
- [26] GAO A, HANG R Q, HUANG X B, *et al.* The effects of titania nanotubes with embedded silver oxide nanoparticles on bacteria and osteoblasts. *Biomaterials*, 2014, **35**(13): 4223.
- [27] WANG R L, HABIB E, ZHU X X. Synthesis of wrinkled mesoporous silica and its reinforcing effect for dental resin composites. *Dental Materials*, 2017, **33**(10): 1139.
- [28] SAMUEL S P, LI S X, MUKHERJEE I, *et al.* Mechanical properties of experimental dental composites containing a combination of mesoporous and nonporous spherical silica as fillers. *Dental Materials*, 2009, **25**(3): 296.