

## 一种 pH 敏感渗透树脂智能材料、制备方法及应用

### 技术领域

本发明属于抗龋病技术领域，尤其涉及一种 pH 敏感渗透树脂智能材料、制备方法及应用。

### 背景技术

目前，龋病，是最常见的口腔慢性感染性疾病之一，也是人类口腔疼痛和牙齿硬组织缺损的主要原因。龋白斑是龋病发展的早期阶段，常见于正畸患者，其发病率在 2%~97%。健康牙齿在口腔环境中处于脱矿和再矿化的动态平衡，由于口腔卫生等造成牙齿表面细菌生物膜的积累，其代谢产酸导致局部 pH 值降低，动态平衡被打破，牙齿持续脱矿，形成了龋白斑。若龋白斑不加以处理，微生物的产酸继续扩散到多孔的牙釉质底层，最终形成龋坏。因此对龋白斑的干预对龋病的预防十分重要。

传统的龋白斑的治疗方法属于有创治疗。现代牙科提倡微创治疗，例如氟化物、木糖醇、磷酸肽化合物和渗透树脂等。渗透树脂是近年来新兴的牙科材料，由于其折射率与牙釉质相近，能够改善牙面的白垩斑。此外，通过阻断产酸扩散途径，渗透树脂还可进一步抑制牙釉质脱矿。然而，应用树脂渗透只能封闭釉质 60%左右深度的牙釉质孔隙，不能阻止微生物产生的酸性物质扩散到未封闭的牙釉质空隙；并且商业化渗透树脂目前作用较单一，缺乏抗菌作用。因此认为渗透树脂并不能完全抑制牙釉质的再次脱矿。

一种新型 pH 敏感的叔胺材料能根据 pH 的变化表现出不同的抗菌效果。因此，根据龋病微环境的低 pH 特性，设计 pH 敏感的抗龋病渗透树脂智能材料是一个新的突破点。

通过上述分析，现有技术存在的问题及缺陷为：现有龋白斑的治疗方法中，应用树脂渗透只能封闭釉质 60%左右深度的牙釉质孔隙，不能阻止微生物产生

## 说明书

的酸性物质扩散到未封闭的牙釉质空隙；同时商业化渗透树脂目前作用较单一，缺乏抗菌作用。

解决以上问题及缺陷的难度为：首先，赋予渗透树脂抗菌作用是目前渗透树脂改性的难点之一；其次，pH 敏感抗菌改性是渗透树脂改性的另一大难点。

解决以上问题及缺陷的意义为：材料能根据龋病微环境的低 pH 特性表现较强抗菌效果，有效抑制产酸菌群，同时封闭牙釉质空隙，能治疗龋白斑及有效抑制牙釉质再次脱矿。

## 发明内容

针对现有技术存在的问题，本发明提供了一种 pH 敏感渗透树脂智能材料、制备方法及应用，尤其涉及一种抗龋病的 pH 敏感智能渗透树脂材料及其制备方法与应用。

本发明所述 pH 敏感渗透树脂智能材料是一种叔胺单体改性的渗透树脂，所述叔胺单体为甲基丙烯酸甲基十二烷基胺基乙酯 DMAEM；所述渗透树脂是实验用渗透树脂材料，所述渗透树脂材料的成分为双酚 A-甲基丙烯酸缩水甘油酯 Bis-GMA、三缩四乙二醇二甲基丙烯酸酯 TEGDMA、樟脑醌 CQ 和 4-二甲氨基苯甲酸乙酯 4E。

进一步，所述 pH 敏感渗透树脂智能材料添加叔胺成分，赋予其 pH 敏感抗菌特性，按照质量百分比计，由 22.2%~24%的 Bis-GMA、69.375%~75%的 TEGDMA、0.4625%~75%的 CQ、0.4625%~0.5%的 4E 以及 0%~5%的 DMAEM 组成。

本发明的另一目的在于提供一种应用所述 pH 敏感渗透树脂智能材料的制备方法，该方法为：暗室中，将相应质量的 DMAEM 和渗透树脂加入样本瓶中，避光条件下在摇床上溶解混匀 24h。

本发明的另一目的在于提供一种应用所述 pH 敏感渗透树脂智能材料的性能检测方法，所述 pH 敏感渗透树脂智能材料的性能检测方法包括以下步骤：

## 说明书

步骤一，pH 敏感渗透树脂的生物安全性检测；

步骤二，pH 敏感渗透树脂的机械性能检测；

步骤三，pH 敏感渗透树脂的抗菌性检测；

步骤四，pH 敏感渗透树脂的抑制牙体硬组织脱矿检测。

进一步，步骤一中，所述 pH 敏感渗透树脂的生物安全性检测，包括：

使用 96 孔板，每个孔加入 5 $\mu$ L 添加不同质量分数 DMAEM 的渗透树脂，光固化 40s 制成材料薄片，双蒸水浸泡 24h 后，进行环氧乙烷低温消毒；同一组的样本 n=9 浸泡在 200 $\mu$ L 细胞培养基中，在 37 $^{\circ}$ C 环境中浸泡 24h，从而获得材料浸提液，1mL 浸提液用新鲜培养基分别稀释至 280mL；

用含有浸提液的培养基重悬人口腔角质细胞 HOK，阳性对照组使用无浸提液培养基，将细胞液的浓度调整至 40000 cells/mL，取 100 $\mu$ L 接种于 96 孔板，在条件为 5% CO<sub>2</sub>，37 $^{\circ}$ C 恒温培养箱中培养 24h；更换新鲜的含有浸提液的培养基再培养 48h；加入 10 $\mu$ L CCK-8 溶液，在恒温培养箱中孵育 1h 后，使用酶标仪测量波长为 450nm 的光密度 OD 值。

进一步，步骤二中，所述 pH 敏感渗透树脂的机械性能检测，包括：

将渗透树脂制备成 2mm\*2mm\*25mm 的长方体，用计算机控制的万能试验机对长方体渗透树脂样本进行三点弯曲断裂试验，测试跨度为 10mm，速度为 1mm/min；其中，所述万能试验机为 5500R；MTS，Cary，NC，USA。

进一步，步骤三中，所述 pH 敏感渗透树脂的抗菌性检测，包括：

唾液的收集：唾液来自处于 25-28 岁年龄阶段的志愿者，且三个月内没有服用抗生素，无牙周炎或活动性龋损；志愿者在收集唾液前的 12h 内不刷牙，禁食禁饮 2h；收集刺激性唾液，并将唾液样本等比例混合，加入等体积的 50% 无菌甘油后混匀并分装于 2mL 冻存管中，保存于液氮中待用。

生物膜的培养：使用 96 孔板，每个孔加入 5 $\mu$ L 添加不同质量分数 DMAEM 的渗透树脂，光固化 40s 制成材料薄片，双蒸水浸泡 24h 后，进行环氧乙烷低温消毒；在 96 孔板中 1: 50 接种唾液微生物膜，培养基为 Mcbain 培养基，于 5%

## 说明书

CO<sub>2</sub> 细胞培养箱、37℃ 兼性厌氧条件下培养 24h 后行 MTT、结晶紫染色、产乳酸及 CFU 检测。

MTT: 生物膜在培养箱中培养 24h 后, 在无菌磷酸盐缓冲液中轻柔漂洗 3 次, 去除表面浮游细菌; 每孔贴壁缓慢加入 300uL 浓度为 0.5mg/mL 的新鲜 MTT 溶液, 铝箔包裹避光, 再次放入厌氧培养箱, 在 37℃、兼性厌氧条件下培养孵育 1h, 移除 MTT 溶液, 每孔缓慢加入 300uL 二甲基亚砷 DMSO 溶液, 放置在水平摇床 20min, 待生物膜完全脱色, 将孔板中溶液吹打均匀, 每孔取 100μL 溶液至 96 孔板中, 每孔 3 个平行样, 使用酶标仪测量波长为 540nm 处的 OD 值。

结晶紫: 生物膜在培养箱中培养 24h 后, 在无菌磷酸盐缓冲液中轻柔漂洗 3 次, 去除表面浮游细菌; 每孔贴壁缓慢加入 300uL 甲醇, 作用 15min, 达到固定三菌种生物膜的目的; 吸干甲醇溶液在无菌磷酸盐缓冲液中轻柔漂洗 3 次, 再次除去溶液后, 贴壁加入 300uL 0.1% 结晶紫溶液, 染色 5min; 再次在磷酸盐缓冲液中轻柔漂洗直至漂洗液无色, 并贴壁加入 300uL 95% 乙醇溶液, 避光放置在摇床上 30min, 直至观察到生物膜已完全脱色; 每孔 3 个平行样, 分别吸出 100μL 脱色液至 96 孔板中, 用酶标仪在波长为 595nm 的 OD 值。

产乳酸: 生物膜在培养箱中培养 24h 后, 在无菌磷酸盐缓冲液中轻柔漂洗 3 次, 去除表面浮游细菌; 每孔贴壁加入 1.5mL 含有 0.2% 蔗糖的缓冲蛋白胨水, 再放入温度为 37℃ 兼性厌氧环境中 3h 使成熟的生物膜继续产酸; 3h 后取出并将样本移除并使用乳酸测定盒测量缓冲蛋白胨水中乳酸的浓度。

进一步, 所述兼性厌氧环境的气体比例为 80% N<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub>。

进一步, 步骤四中, 所述 pH 敏感渗透树脂的抑制牙体硬组织的脱矿检测, 包括:

牛牙压块样本制备: 新鲜拔除的年轻牛牙, 清洁后浸泡保存于 0.1% 麝香草酚溶液中; 低速切割机切割成冠根两部分, 丢弃牙根部分, 保留牙冠部分待用; 体式显微镜下观察样本, 剔除有缺陷及裂纹的牛牙样本; 将样本清洁、干燥后, 釉质面朝下放置在硅胶孔中, 用树脂包埋待树脂彻底固化后, 使用抛光机打磨;

## 说明书

依次使用 800#、1200#、2500#、3000#、5000#氧化铝砂纸在低速精密抛光机打磨，抛光掉表面 150 $\mu$ m 釉质层，暴露至少 5 $\times$ 5mm 的开窗面，使用抗酸指甲油涂布在开窗面之外的区域。

样本脱矿：脱矿溶液由 50mM 乙酸盐溶液组成，其中含有 1.28mM 硝酸钙，0.74mM 磷酸二氢钾和 0.03ppm 氟化钠；调节 pH 值为 5.0，样本在 37 $^{\circ}$ C、未搅拌环境中浸泡 16h；使用的溶液的总容积用 2mL/mm<sup>2</sup> 釉质面积计算。

渗透树脂处理：清洁脱矿后的牛牙样本，去除表面污染物质；干燥牛牙样本后，将 15%盐酸涂布于脱矿部位，作用 2min；吹净并用水清洗 30s，接着用无水无油的气枪吹干；在脱矿区域使用无水乙醇对病变区域进行彻底脱水干燥，作用 30s 后用无水无油的气枪吹干；脱矿区域涂布 1 $\mu$ L 渗透树脂，作用 3min；棉签擦拭去除多余材料后光固化 60s；重复涂布渗透树脂，作用 1min 后再次去除多余材料并进行 60s 的光固化处理。

生物膜处理：每组 6 个样本，将样本放入 24 孔板中，并以 50: 1 的比例加入 Mcbain 培养基和唾液-甘油混合物，每孔 2mL，培养于温度为 37 $^{\circ}$ C 的厌氧培养箱中，气体比例为 80% N<sub>2</sub>，10% H<sub>2</sub>，10% CO<sub>2</sub>，对样本进行脱矿处理一周，然后进行表面显微硬度分析。

显微硬度检测：显微硬度仪使用参数为强度 25g，作用时间为 5s；未处理的牙釉质块，经过脱矿处理的牙釉质块硬度均作为对照组进行检测。

本发明的另一目的在于提供一种所述 pH 敏感渗透树脂智能材料在抗早期龋材料制备中的应用。

结合上述的所有技术方案，本发明所具备的优点及积极效果为：本发明提供的 pH 敏感渗透树脂智能材料，能根据患者口内 pH 变化发挥较好的抗菌效果，预防早期龋的发生，解决了现有渗透树脂无法具有抗菌效果的问题。本发明提供的抗早期龋的 pH 敏感智能材料，在生物相容性较好且机械性能较好的情况下，可抑制表面生物膜的生长代谢，且能抑制牙体硬组织的脱矿；且该材料具备 pH 敏感性质，在酸性环境（pH 6.7）下，其抑制作用增强。

### 附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案，下面将对本发明实施例中所需要使用的附图做简单的介绍，显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下还可以根据这些附图获得其他的附图。

图1是本发明实施例提供的 pH 敏感渗透树脂智能材料的性能检测方法流程图。

图2是本发明实施例提供的 pH 敏感渗透树脂生物安全性检测结果图。

图3是本发明实施例提供的 pH 敏感渗透树脂机械性能检测结果图。

图4是本发明实施例提供的 pH 敏感渗透树脂抗菌性能检测结果图。

图5是本发明实施例提供的 pH 敏感渗透树脂抗硬组织脱矿检测结果图。

### 具体实施方式

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

针对现有技术存在的问题，本发明提供了一种 pH 敏感渗透树脂智能材料、制备方法及应用，下面结合附图对本发明作详细的描述。

本发明实施例提供的 pH 敏感渗透树脂智能材料是一种叔胺单体改性的渗透树脂，所述叔胺单体为甲基丙烯酸甲基十二烷基胺基乙酯 DMAEM；所述渗透树脂是实验用渗透树脂材料，所述渗透树脂材料的成分为双酚 A-甲基丙烯酸缩水甘油酯 Bis-GMA、三缩四乙二醇二甲基丙烯酸酯 TEGDMA、樟脑醌 CQ 和 4-二甲氨基苯甲酸乙酯 4E。

本发明实施例提供的 pH 敏感渗透树脂智能材料按照质量百分比计，由 22.2%~24% 的 Bis-GMA、69.375%~75% 的 TEGDMA、0.4625%~75% 的 CQ、

## 说明书

0.4625%~0.5%的 4E 以及 0%~5%的 DMAEM 组成。

本发明实施例提供的 pH 敏感渗透树脂智能材料的制备方法为：暗室中，将相应质量的 DMAEM 和渗透树脂加入样本瓶中，避光条件下在摇床上溶解混匀 24h。

如图 1 所示，本发明实施例提供的 pH 敏感渗透树脂智能材料的性能检测方法包括以下步骤：

S101，pH 敏感渗透树脂的生物安全性检测；

S102，pH 敏感渗透树脂的机械性能检测；

S103，pH 敏感渗透树脂的抗菌性检测；

S104，pH 敏感渗透树脂的抑制牙体硬组织的脱矿检测。

下面结合具体实施例对本发明的技术方案作进一步描述。

本发明用到的 pH 敏感智能材料为一种叔胺单体改性的渗透树脂，叔胺单体为甲基丙烯酸甲基十二烷基胺基乙酯（DMAEM），由四川大学生物材料工程研究中心张仕勇教授课题组合成；渗透树脂为实验用渗透树脂材料，其成分为双酚 A-甲基丙烯酸缩水甘油酯（bisphenol-A-glycidyl methacrylate, Bis-GMA），三缩四乙二醇二甲基丙烯酸酯（TEGDMA），樟脑醌（camphoroquinone, CQ）和 4-二甲氨基苯甲酸乙酯（Ethyl 4-dimethylaminobenzoate, 4E）。

第一部分：

说明本发明方法完整的步骤

一、pH 敏感渗透树脂的合成

渗透树脂材料的配比如表 1 所示。暗室中，将相应质量的 DMAEM 和渗透树脂加入样本瓶中，避光条件下在摇床上溶解混匀 24 小时。

表 1 渗透树脂材料的配比

## 说明书

分组/材料	Bis-GMA	TEGDMA	CQ	4E	DMAEM
0%	24	75	0.5	0.5	0
1.25%	23.7	74.06	0.49	0.49	1.25
2.5%	23.4	73.13	0.49	0.49	2.5
5%	22.8	71.25	0.48	0.48	5
7.5%	22.2	69.375	0.4625	0.4625	7.5

### 二、pH 敏感渗透树脂的生物安全性

使用 96 孔板，每个孔加入 5 $\mu$ L 添加不同质量分数 DMAEM 的渗透树脂，光固化 40 秒制成材料薄片，双蒸水浸泡 24 小时后，进行环氧乙烷低温消毒。同一组的样本（n=9）浸泡在 200 $\mu$ L 细胞培养基中，在 37 $^{\circ}$ C 环境中浸泡 24 小时，从而获得材料浸提液，1mL 浸提液用新鲜培养基分别稀释至 280mL。用含有浸提液的培养基重悬人口腔角质细胞（Human oral keratinocytes, HOK），阳性对照组使用无浸提液培养基，将细胞液的浓度调整至 40000 cells/mL，取 100 $\mu$ L 接种于 96 孔板，在条件为 5% CO<sub>2</sub>，37 $^{\circ}$ C 恒温培养箱中培养 24 小时，然后更换新鲜的含有浸提液的培养基再培养 48 小时。加入 10 $\mu$ L CCK-8 溶液，在恒温培养箱中孵育 1 小时后，使用酶标仪测量波长为 450nm 的光密度（Optical density, OD）值。

### 三、pH 敏感渗透树脂的机械性能检测

将渗透树脂制备成 2mm\*2mm\*25mm 的长方体，用计算机控制的万能试验



## 说明书

机（5500R；MTS，Cary，NC，USA）对长方体渗透树脂样本进行三点弯曲断裂试验，测试跨度为 10mm，速度为 1mm/min。

### 四、pH 敏感渗透树脂的抗菌性检测

唾液的收集：本实验使用的唾液来自 10 名志愿者（7 名健康男性和 3 名健康女性），均处于 25-28 岁年龄阶段，并且三个月内没有服用抗生素，无牙周炎或活动性龋损。志愿者在收集唾液前的 12 小时内不刷牙，禁食禁饮 2 小时。收集他们的刺激性唾液，并将 10 份唾液样本等比例混合，加入等体积的 50% 无菌甘油后混匀并分装于 2mL 冻存管中，保存于液氮中待用。

生物膜的培养：使用 96 孔板，每个孔加入 5 $\mu$ L 添加不同质量分数 DMAEM 的渗透树脂，光固化 40 秒制成材料薄片，双蒸水浸泡 24 小时后，进行环氧乙烷低温消毒。在 96 孔板中 1: 50 接种唾液微生物膜，培养基为 Mcbain 培养基（Modified artificial saliva medium, Mcbain medium），于 5% CO<sub>2</sub> 细胞培养箱、37℃ 兼性厌氧条件下培养 24h 后行 MTT、结晶紫染色、产乳酸及 CFU 检测。

MTT：生物膜在培养箱中培养 24 小时后，在无菌磷酸盐缓冲液中轻柔漂洗 3 次，以去除表面浮游细菌，然后每孔贴壁缓慢加入 300 $\mu$ L 浓度为 0.5mg/mL 的新鲜 MTT 溶液，铝箔包裹避光，再次放入厌氧培养箱，在 37℃、兼性厌氧条件（气体比例为 80% N<sub>2</sub>，10% H<sub>2</sub>，10% CO<sub>2</sub>）下培养孵育 1 小时，移除 MTT 溶液，每孔缓慢加入 300 $\mu$ L 二甲基亚砷（Dimethyl sulfoxide, DMSO）溶液，放置在水平摇床 20 分钟，待生物膜完全脱色，将孔板中溶液吹打均匀，每孔取 100 $\mu$ L 溶液至 96 孔板中，每孔 3 个平行样，使用酶标仪测量波长为 540nm 处的 OD 值。

结晶紫：生物膜在培养箱中培养 24 小时后，在无菌磷酸盐缓冲液中轻柔漂洗 3 次，以去除表面浮游细菌，然后每孔贴壁缓慢加入 300 $\mu$ L 甲醇，作用 15 分钟，达到固定三菌种生物膜的目的。之后洗干甲醇溶液在无菌磷酸盐缓冲液中轻柔漂洗 3 次，再次除去溶液后，贴壁加入 300 $\mu$ L 0.1% 结晶紫溶液，染色 5 分钟。之后再次在磷酸盐缓冲液中轻柔漂洗直至漂洗液无色，并贴壁加入 300 $\mu$ L 95% 乙醇溶液，避光放置在摇床上 30 分钟，直至观察到生物膜已完全脱色。每

## 说明书

孔 3 个平行样, 分别吸出 100 $\mu$ L 脱色液 至 96 孔板中, 用酶标仪在波长为 595nm 的 OD 值。

产乳酸: 生物膜在培养箱中培养 24 小时后, 在无菌磷酸盐缓冲液中轻柔漂洗 3 次, 以去除表面浮游细菌, 然后每孔贴壁加入 1.5mL 含有 0.2%蔗糖的缓冲蛋白胨水, 再将其放入温度为 37 $^{\circ}$ C 兼性厌氧环境 (80% N<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub>) 中 3 小时使成熟的生物膜继续产酸。3 小时后取出并将样本移除并使用乳酸测定盒测量缓冲蛋白胨水中乳酸的浓度。

### 五、pH 敏感渗透树脂的抑制牙体硬组织脱矿研究

牛牙压块样本制备: 新鲜拔除的年轻牛牙, 清洁后浸泡保存于 0.1%麝香草酚溶液中; 低速切割机切割成冠根两部分, 丢弃牙根部分, 保留牙冠部分待用。体式显微镜下观察样本, 剔除有缺陷及裂纹的牛牙样本; 将样本清洁、干燥后, 釉质面朝下放置在硅胶孔中, 用树脂包埋待树脂彻底固化后, 使用抛光机打磨。依次使用 800#、1200#、2500#、3000#、5000#氧化铝砂纸在低速精密抛光机打磨, 抛光掉表面约 150 $\mu$ m 釉质层, 暴露至少 5 $\times$ 5mm 的开窗面, 使用抗酸指甲油涂布在开窗面之外的区域。

样本脱矿: 脱矿溶液由 50mM 乙酸盐溶液组成, 其中含有 1.28mM 硝酸钙, 0.74mM 磷酸二氢钾, 和 0.03ppm 氟化钠。调节 pH 值为 5.0, 样本在 37 $^{\circ}$ C、未搅拌环境中浸泡 16 小时。使用的溶液的总容积用 2mL/mm<sup>2</sup> 釉质面积计算。

渗透树脂处理: 清洁脱矿后的牛牙样本, 去除表面污染物质。干燥牛牙样本后, 将 15%盐酸涂布于脱矿部位, 让其作用 2 分钟。吹净并用水清洗 30 秒, 接着用无水无油的气枪吹干。在脱矿区域使用无水乙醇对病变区域进行彻底脱水干燥, 作用 30 秒后用无水无油的气枪吹干。脱矿区域涂布 1 $\mu$ L 渗透树脂, 作用 3 分钟。棉签擦拭去除多余材料后光固化 60 秒。之后重复涂布渗透树脂, 作用 1 分钟后再次去除多余材料并进行 60 秒钟的光固化处理。

生物膜处理: 每组 6 个样本, 将样本放入 24 孔板中, 并以 50: 1 的比例加入 Mcbain 培养基和唾液-甘油混合物, 每孔 2mL, 培养于温度为 37 $^{\circ}$ C 的厌氧培

## 说明书

养箱中（气体比例为 80% N<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub>），对样本进行脱矿处理一周，然后进行表面显微硬度分析。

显微硬度检测：显微硬度仪（Tukon 2100B, Instron, Canton, MA）使用参数为强度 25g，作用时间为 5s。未处理的牙釉质块，经过脱矿处理的牙釉质块硬度均作为对照组进行检测。

下面结合具体实验数据对本发明的积极效果作进一步描述。

本发明的实验结果展示如下：

如图 2 所示，质量分数为 0-5%的 DMAEM 改性渗透树脂均具有较好的生物相容性（ $P>0.05$ ）；如图 3 所示，四种质量分数的渗透树脂的弹性模量和弯曲强度无明显差异，说明 DMAEM 改性并未影响渗透树脂的机械强度（ $P>0.05$ ）；如图 4 所示，DMAEM 改性的渗透树脂有效的减少了表面生物膜的黏附、生物膜的代谢活性及产乳酸的量，且随着浓度的增高，其作用越强（ $P<0.05$ ）；如图 5 所示，牙釉质脱矿后硬度显著降低（ $P<0.05$ ），而渗透树脂作用后，硬度恢复到脱矿前水平。在进行唾液微生物膜脱矿一周后发现，除 5% DMAEM 组外，其余各组均表现为硬度降低（ $P<0.05$ ）。但 1.25%和 2.5% DMAEM 改性渗透树脂能一定程度上减少硬度的降低，说明 DMAEM 改性渗透树脂能有效抑制牙釉质脱矿。

本发明提供了一种抗早期龋的 pH 敏感智能材料。该材料在生物相容性较好且机械性能较好的情况下，可抑制表面生物膜的生长代谢，且能抑制牙体硬组织的脱矿；该 pH 敏感的智能渗透树脂材料能根据患者口内 pH 变化发挥较好的抗菌效果，预防早期龋的发生；且该材料具备 pH 敏感性质，在酸性环境（pH 6.7）下，其抑制作用增强，解决了现有渗透树脂无法具有抗菌效果的问题。

以上所述，仅为本发明的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，都应涵盖在本发明的保护范围之内。