

等离子体表面改性对氧化锆陶瓷与树脂粘接耐久性的影响

章青青¹,唐旭炎^{1,2},曹颖²,倪国华³,隋思源³

摘要 目的 探究低温等离子体改性处理对氧化锆陶瓷表面微观形态及粘接耐久性的影响。方法 将180个氧化锆瓷片随机分为5组($n=36$),A组:空白组;B组:喷砂组;C组:氮气(N_2)等离子体组;D组:氧气(O_2)等离子体组;E组:氩气(Ar)等离子体组。观察各组氧化锆陶瓷的表面亲水性、微观形貌,并检测各组表面元素和官能团的变化。制作粘接试件,每组粘接试件随机分成2个亚组($n=15$),分别接受0、10 000次冷热循环后进行剪切强度测量,对测量结果进行统计学分析并分析断裂模式。结果 与A组比较,B、C、D、E组表面接触角明显减少,差异有统计学意义($P < 0.001$)。与A组比较,C、D、E组表面形态无显著改变,B组表面形态则显著改变。X射线光电子能谱(XPS)分析显示等离子体改性后氧化锆陶瓷表面氧元素增加,碳元素减少,碳/氧比值降低。剪切强度结果显示,A组即刻剪切粘接强度低于其余四组,差异有统计学意义($P < 0.001$);人工老化后A组剪切粘接强度显著低于其余四组,且A、B两组人工老化前后剪切粘接强度比较差异有统计学意义($P < 0.001$)。结论 三组低温等离子体均可在不改变氧化锆陶瓷表面形貌的情况下,获得与树脂水门汀之间较好的粘接强度和粘接耐久性。

关键词 氧化锆;低温等离子体;表面形貌;剪切粘接强度;耐久性

中图分类号 R 783.1

文献标志码 A **文章编号** 1000-1492(2022)09-1409-05
doi:10.19405/j.cnki.issn1000-1492.2022.09.013

氧化钇稳定的四方氧化锆多晶陶瓷又称为“白色金属”,具有高机械强度、良好的生物相容性和化学稳定性,与传统瓷材料比较具有更好的美学修复效果^[1-3]。但因氧化锆陶瓷表面能较低,具有很强的化学稳定性,与树脂水门汀粘接剂难以形成稳定的化学结合,故学者们致力于研究通过不同表面处理方法以提高氧化锆陶瓷的粘接性能。近年来,等

离子体因具有高效、精确、清洁等优势,成为研究材料表面改性的热门。其中,低温等离子体可产生大量带电粒子、自由基、活性氧等活性物质,在能量转换时加热作用不明显,且发生装置安全,设备体积小,便于临床应用推广^[4]。因此,该研究通过人工老化处理探讨了低温离子体改性对氧化锆陶瓷粘接性能耐久性的影响。

1 材料与方法

1.1 主要材料与设备 氧化锆瓷块 ST(深圳爱尔创科技股份有限公司);光固化复合树脂(美国3M ESPE公司);自粘接树脂水门汀 Rely™ U₂₀₀(美国3M ESPE公司);等离子体发生装置 PLA-201901Y(安徽中科四维等离子体科技有限公司);接触角测量仪 JY-82C(承德鼎盛试验机检测设备有限公司);场发射扫描电子显微镜(德国 ZEISS 公司);X射线能谱仪 X-MAX20(英国 Qxford INCA 公司);冷热循环仪(上海华邻实业有限公司);环氧树脂胶 E-44(上海米加占胶粘制品有限公司);万能材料试验机 Synergie100(美国 MTS 公司);光学显微镜(日本 Nikon 公司)。

1.2 氧化锆试件的制备 制备180个直径15 mm、厚度2 mm的氧化锆陶瓷片,分别用600、800、1 000、1 500目碳化硅水磨砂纸对表面进行打磨,再将瓷片置于99.9%乙醇、去离子水中先后超声荡洗60 s,干燥备用。

1.3 树脂试件的制备 使用聚四氟乙烯模具制备出150个直径6 mm、高4 mm的圆柱形树脂试件,其中一端在0.25 MPa条件下,用直径50 μm氧化铝均匀喷砂20 s,然后置入99.9%乙醇和去离子水分别超声清洗5 min,干燥备用。

1.4 分组处理 将前述制备好的180个氧化锆瓷片随机分5组,每组36个。A组:空白组,不给予任何表面处理;B组:喷砂组,在0.25 MPa条件下用直径50 μm氧化铝均匀喷砂20 s;C组:氮气(N_2)等离子体组,使用工作气体为 N_2 等离子体束距氧化锆陶瓷片5 mm处进行表面处理,功率100 W,处理时间为100 s;D组:氧气(O_2)等离子体组,将工作气

2022-02-18 接收

基金项目:安徽省自然科学基金(编号:2008085MH254)

作者单位:¹安徽医科大学附属口腔医院,合肥 230032

²安徽省口腔疾病研究中心实验室,合肥 230032

³中国科学院等离子体物理研究所,合肥 230031

作者简介:章青青,女,硕士研究生;

唐旭炎,男,副主任医师,硕士生导师,责任作者,E-mail:

txy8302@hotmail.com

体更换为 O₂, 余处理条件同 N₂ 离子处理组; E 组: 氩气 (Ar) 等离子体组, 将工作气体更换为 Ar, 余处理条件同 N₂ 等离子体处理组。

1.5 表面形貌观察 对各组氧化锆试件进行喷金处理, 使用场发射双束扫描电镜分别放大 500 倍和 2 000 倍观察其表面形貌。

1.6 接触角测量 使用接触角测量仪测量各组氧化锆陶瓷表面水接触角。

1.7 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 分析 使用 XPS 测量各组氧化锆陶瓷表面元素构成。

1.8 剪切粘接强度测试件的制作 按照说明书调和树脂水门汀均匀涂布于树脂块喷砂面上用于粘接复合树脂块与氧化锆瓷片, 对粘接面持续加压, 预固化 3 s, 去除粘接面周边多余树脂水门汀, 继续光固化粘接面 40 s, 保证树脂水门汀完全固化。将各组制作完成的粘接试件随机分为 2 个亚组 (n = 15), 一组置于 37 °C 蒸馏水中 24 h 后即刻进行剪切粘接测试, 另一组进行 10 000 次冷热循环后接受剪切实验。循环条件: 5 °C 和 55 °C 水浴箱中分别浸泡 1 min 被设定冷热循环 1 次。剪切强度测试图见图 1。

将各组粘接试件用环氧树脂胶粘固在金属桩上, 然后固定到万能试验机的夹具上, 使粘接界面尽可能靠近加载头。加载速度设定为 1 mm/min, 测试精度为 0.01 MPa。剪切粘接强度 (MPa) = 剪切压力 (N) / 粘接面面积 (mm²)。

1.9 断裂模式观察 使用光学显微镜观察试件的断裂模式。断裂模式分类为, ① 粘接断裂: 试件断裂于氧化锆陶瓷和树脂水门汀间的粘接界面; ② 混合断裂: 试件断裂部分发生在粘接界面, 部分发生在树脂水门汀内部; ③ 内聚断裂: 试件断裂于树脂水门汀内部。

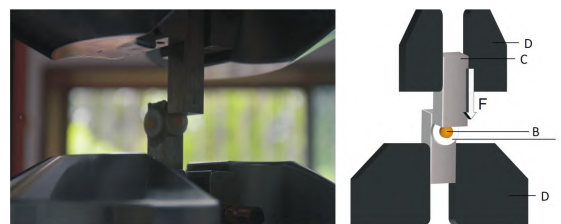


图 1 剪切强度测试图

A: 氧化锆瓷片; B: 树脂块; C: 加载头; D: 固定夹具; F: 剪切力

1.10 统计学处理 采用 SPSS 24.0 版统计软件进行数据分析。各组试件水接触角及冷热循环前后剪切粘接强度值采用 $\bar{x} \pm s$ 进行统计描述, 各组组间比较采用单因素方差分析及 LSD 多重比较, 对各组冷热循环前后的粘接强度比较采用配对 *t* 检验, 断裂模式结果用百分比表示。P < 0.05 为差异有统计学意义。

2 结果

2.1 表面形貌 在放大 500 倍和 2 000 倍条件下, A 组表面相对光滑, 表面见由于打磨留下的不规则划痕及有机污染物残留, B 组表面为明显凹凸不平的粗糙面, 而不同种类等离子体处理组 (C、D、E 组) 表面可见与 A 组类似的不规则打磨划痕, 其表面较清洁, 未见明显污染物残留。见图 2。

2.2 接触角 与 A 组 (87.31 ± 1.989)° 比较, B 组 (64.30 ± 2.406)° 和等离子体处理组 (C、D、E 组) (26.30 ± 2.884)°、(25.74 ± 5.573)°、(20.46 ± 3.003)° 接触角均明显减小, 差异有统计学意义 (P < 0.05)。此外, C、D、E 组接触角较 B 组也显著减小, 差异有统计学意义 (P < 0.05)。但 C、D、E 组之间接触角差异无统计学意义 (P > 0.05)。见图 3。

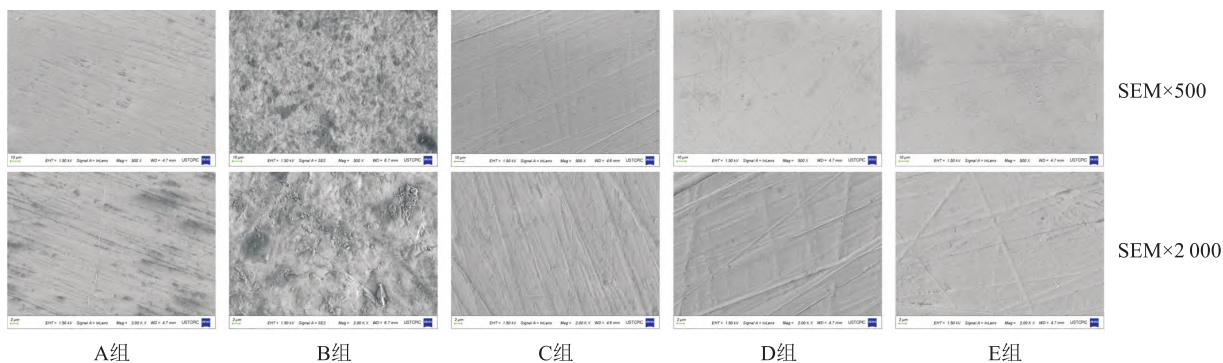


图 2 场发射扫描电镜观察各组氧化锆表面形貌

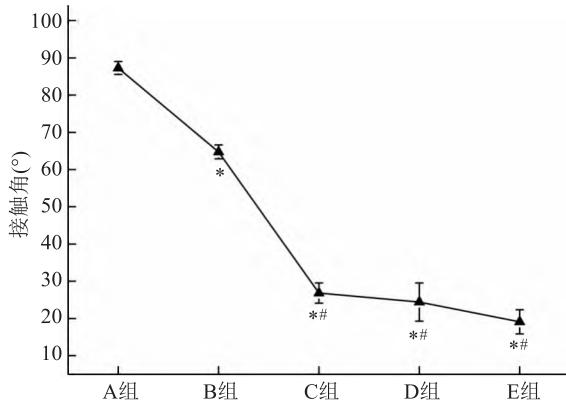


图3 各组氧化锆陶瓷表面接触角
与A组比较: * $P < 0.05$; 与B组比较: # $P < 0.05$

2.3 XPS 分析 与A组比较,C、D、E组表面碳元素含量显著下降,氧元素含量增加,碳/氧比值降低,见表1、图4。

表1 各组氧化锆表面元素含量

| 组别 | 碳元素 (%) | 氧元素 (%) | 碳/氧比 |
|----|---------|---------|------|
| A | 75.12 | 23.51 | 3.20 |
| B | 68.47 | 29.31 | 2.33 |
| C | 39.79 | 59.50 | 0.67 |
| D | 40.37 | 58.59 | 0.69 |
| E | 44.41 | 52.93 | 0.84 |

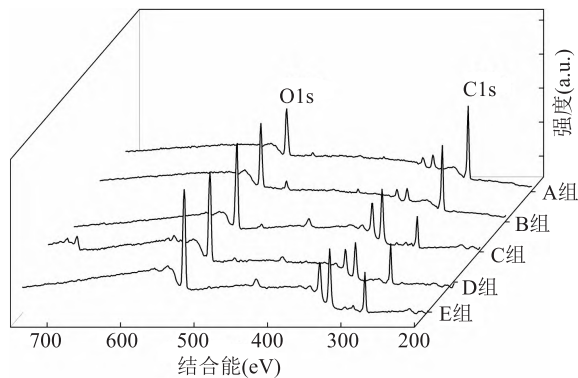


图4 各组氧化锆表面 XPS 图谱

2.4 剪切粘接强度 A组即刻剪切粘接强度低于其余四组,差异有统计学意义($P < 0.001$);10 000次冷热循环后,A组粘接试件全部脱落,剪切粘接强度低于其余四组,差异有统计学意义($P < 0.001$);且A组和B组10 000次冷热循环前后剪切粘接强度差异有统计学意义($P < 0.001$);C、D、E组10 000次冷热循环前后剪切粘接强度对比差异无统计学意义。见表2。

表2 即刻及老化剪切粘接强度 (MPa, $\bar{x} \pm s, n = 15$)

| 组别 | 24 h 水储剪切强度 | 10 000 次循环剪切强度 | P 值 |
|-----|----------------|----------------|---------|
| A | 4.33 ± 0.90 | 脱落(0.00) | - |
| B | 11.82 ± 2.20 * | 3.92 ± 1.19 *# | < 0.001 |
| C | 11.62 ± 1.98 * | 10.19 ± 1.00 * | 0.096 |
| D | 11.09 ± 1.86 * | 10.48 ± 1.35 * | 0.216 |
| E | 12.23 ± 1.99 * | 12.21 ± 3.04 * | 0.991 |
| F 值 | 19.331 | 58.118 | |
| P 值 | < 0.001 | < 0.001 | |

与A组同指标比较: * $P < 0.05$; 与同组24 h水储剪切强度比较: # $P < 0.05$

2.5 断裂模式 10 000次冷热循环前后各组均未观察到内聚断裂,以粘接断裂为主,含少量的混合断裂。A组循环前后均为粘接断裂,B组循环前存在混合断裂,循环后则全部试件为粘接破坏,C、D、E组冷热循环前后均观察到混合破坏。见图5。

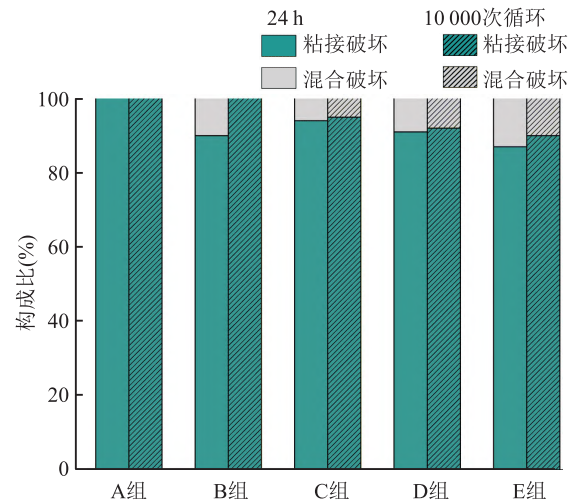


图5 各组破坏模式记录

3 讨论

为使氧化锆陶瓷与树脂间获得良好而稳定的粘接效果,必须保证二者粘接面紧密接触,其间很少或没有空隙,这一过程被称为润湿^[5]。喷砂作为现有成熟的处理方式广泛应用于临床,它通过喷溅氧化铝颗粒来提高氧化锆表面的粗糙度,也改善了氧化锆陶瓷表面润湿性^[6]。本研究中喷砂组氧化锆陶瓷显示其表面形貌相较空白组发生明显改变,而不同种类等离子体表面处理后,氧化锆陶瓷的表面形貌没有显著变化,这表明低温等离子体处理不会导致氧化锆陶瓷的物理形态特性发生实质性变化。

此外,润湿性也受氧化锆陶瓷表面化学成分的影响。氧化锆陶瓷为疏水性表面,羟基浓度非常

低^[7]。Noro et al^[8]对氧化锆陶瓷表面进行等离子体处理后,发现氧化锆陶瓷表面碳的含量显著降低并且引入了羟基,使其润湿性大大提高。XPS 可定量测定每个样品表面 5~10 nm 的化学成分,目前已知氧化锆陶瓷主要可从大气中吸收有机杂质,即“表面老化”^[9]。本研究中,与空白组比较,各等离子体处理组的碳/氧比值降低,这表明有机物通过碳-碳和碳-氢键的断裂被去除。水接触角的大小反映了氧化锆陶瓷被水润湿的情况,尽管等离子体处理后其表面形态与空白组无明显结构差异,但氧化锆陶瓷的水接触角显著降低,接触角的急剧下降可表明除了化学成分的变化外,表面上还接枝了新的极性官能团。

本研究中 24 h 剪切粘接强度结果显示,与空白组比较,三组不同种类低温等离子体处理后剪切粘接强度显著增加。此外,空白组断裂模式全部为粘接破坏,而等离子体处理组均出现了混合破坏,其中 Ar 等离子体处理组观察到混合破坏占比约 15%,提示等离子体改性可即刻改善氧化锆陶瓷的粘接效果。Güngör et al^[10]研究认为修复体经过体外 10 000 次冷热循环处理后,等同于在口腔中正常使用 1 年,因此本研究选择体外冷热循环 10 000 次评价粘接效果的耐久性。本研究中冷热循环后,空白组粘接试件全部脱落,喷砂组剪切粘接强度较循环前降低,且差异有统计学差异,这提示氧化锆陶瓷与树脂水门汀之间的粘接强度及耐久性与其表面的粗糙度和面积并无正相关关系^[11],单纯通过喷砂达到的微机械固位无法获得长久的粘接效果。三组等离子体处理组剪切粘接强度较循环前稍有降低,但前后差异无统计学意义,提示经等离子体表面处理后,氧化锆陶瓷表面产生了可与树脂粘接剂形成化学粘接键的粘接单体,大幅度改善了氧化锆陶瓷与树脂水门汀的粘接效果且耐久性良好。

综上所述,从结构的角度来看,低温等离子体被

证明是安全的表面处理,并且可有效改善氧化锆陶瓷粘接效果,即使经冷热循环处理后,氧化锆陶瓷和树脂水门汀之间也显示出稳定的剪切粘接强度。

参考文献

- [1] 朱海燕. 口腔修复材料氧化锆陶瓷的研究与应用[J]. 世界最新医学信息文摘, 2019, 19(105): 106-7.
- [2] Larsson C, Wennerberg A. The clinical success of zirconia-based crowns: a systematic review[J]. *Int J Prosthodont*, 2014, 27(1): 33-43.
- [3] 毛然然, 邱丽芳. 四甲基硅烷和苯等离子体沉积促进树脂与牙科氧化锆陶瓷粘接的即刻粘接效果实验研究[J]. *中国美容医学*, 2021, 30(3): 113-6.
- [4] Ayres A, Hirata R, Fronza B M, et al. Effect of argon plasma surface treatment on bond strength of resin composite repair[J]. *Oper Dent*, 2019, 44(2): E75-82.
- [5] Marshall S J, Bayne S C, Baier R, et al. A review of adhesion science[J]. *Dent Mater*, 2010, 26(2): e11-6.
- [6] Grasel R, Santos M J, Rêgo H C, et al. Effect of resin luting systems and alumina particle air abrasion on bond strength to zirconia[J]. *Oper Dent*, 2018, 43(3): 282-90.
- [7] Chen M, Zhang Y, Driver M S, et al. Surface modification of several dental substrates by non-thermal, atmospheric plasma brush[J]. *Dent Mater*, 2013, 29(8): 871-80.
- [8] Noro A, Kaneko M, Murata I, et al. Influence of surface topography and surface physicochemistry on wettability of zirconia (tetragonal zirconia polycrystal) [J]. *Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2013, 101(2): 355-63.
- [9] Alagiriswamy G, Krishnan C S, Ramakrishnan H, et al. Surface characteristics and bioactivity of zirconia (Y-TZP) with different surface treatments[J]. *Pharm Bioallied Sci*, 2020, 12(Suppl 1): S114-23.
- [10] Güngör M B, Yılmaz H, Aydın C, et al. Biaxial flexural strength and phase transformation of Ce-TZP/Al₂O₃ and Y-TZP core materials after thermocycling and mechanical loading[J]. *Adv Prosthodont*, 2014, 6(3): 224-32.
- [11] 景 页, 孟翔峰. 自粘接树脂水门汀与二氧化锆陶瓷间粘接耐久性的研究[J]. *国际口腔医学杂志*, 2013, 40(3): 301-4.

Effect of plasma surface modification on bonding durability of zirconia ceramics and resin

Zhang Qingqing¹, Tang Xuyan^{1,2}, Cao Ying², Ni Guohua³, Sui Siyuan³

¹Stomatologic Hospital of Anhui Medical University, Hefei 230032;

²Anhui Province Key Laboratory of Oral Diseases Research, Hefei 230032;

³Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 1126, Hefei 230031)

Abstract Objective To evaluate the effects of low temperature plasma modification on the surface morphology

慢性间歇性缺氧调控 mTOR-自噬信号致小鼠焦虑和抑郁样行为机制研究

赵振涛¹,程玉洁²,梅金玉¹,陈明²

摘要 目的 研究慢性间歇性缺氧(CIH)对小鼠焦虑和抑郁样行为的影响及可能机制。方法 14只8周龄C57BL/6雄性小鼠随机分为对照组(Ctrl组)和CIH组。通过悬尾实验评价小鼠抑郁状态,通过旷场实验评价小鼠基本运动功能和焦虑状态。Western blot检测小鼠海马区中mTOR、p-mTOR、Atg7、p62、NLRP3、NLRP1等自噬相关蛋白及神经炎症水平。结果 与Ctrl组比较,CIH组小鼠在旷场实验中运动距离($t=6.377, P<0.001$)、运动速度($t=6.362, P<0.001$)、穿线次数($t=6.131, P<0.001$)、中央区域时间降低($t=9.295, P<0.001$),而悬尾实验中不动时间增加($t=4.684, P<0.001$),海马区NLRP3($t=15.320, P<0.001$)、p-mTOR蛋白($t=5.076, P<0.05$)表达水平增加,Atg7蛋白

($t=3.511, P<0.05$)表达水平降低,而前额叶皮层中上述蛋白均无变化。结论 CIH通过激活小鼠海马区mTOR信号,引起海马区自噬水平降低、NLRP3炎性小体累积,最终导致小鼠出现焦虑和抑郁样行为。

关键词 慢性间歇性缺氧;焦虑和抑郁样行为;自噬;mTOR; NLRP3炎性小体

中图分类号 R 749.4

文献标志码 A **文章编号** 1000-1492(2022)09-1413-06
doi:10.19405/j.cnki.issn1000-1492.2022.09.014

2021-12-28 接收

基金项目:国家自然科学基金(编号:81801064)

作者单位:¹安徽医科大学第二附属医院耳鼻咽喉头颈外科,合肥 230601

²安徽医科大学基础医学院药理学教研室,合肥 230032

作者简介:赵振涛,男,硕士研究生;

梅金玉,男,副主任医师,硕士生导师,责任作者,E-mail:

meijinyu@ahmu.edu.cn

阻塞性睡眠呼吸暂停低通气综合征(obstructive sleep apnea hyponea syndrome, OSAHS)是目前世界主要的公共卫生难题之一,被认为是心脑血管疾病、神经系统损伤、机体代谢功能损伤的独立危险因素^[1],其神经精神症状主要表现为焦虑、抑郁以及阿尔兹海默症^[2-3]。慢性间歇性缺氧(chronic intermittent hypoxia, CIH)是OSAHS的主要临床特征之一^[4],海马及前额叶皮层作为情感的结构基础,易受到缺氧刺激的影响^[5]。该课题组前期预实验结

and bonding durability of zirconia ceramics. **Methods** 180 pieces of zirconia ceramic (Y-TZP) were randomly divided into 5 groups ($n=36$). Group A: blank group; Group B: sandblast group; Group C: nitrogen (N_2) plasma group; Group D: oxygen (O_2) plasma group; Group E: argon (Ar) plasma group. The surface hydrophilicity and microstructure of zirconia ceramics were observed, and the changes of surface elements and functional groups were detected. Each group of bonded specimens was randomly divided into two subgroups ($n=15$). After receiving 0 and 10 000 cycles of heat and cold, the shear strength was measured. The measured results were statistically analyzed and the fracture mode was analyzed. **Results** The surface contact angles of groups B, C, D and E were significantly lower than those of group A, with statistically significant differences ($P<0.001$). Compared with group A, the surface morphology of group C, D and E did not significantly change, while that of group B significantly changed. XPS showed that the surface carbon decreased, oxygen increased and carbon/oxygen ratio decreased after plasma treatment. SBS results showed that the immediate shear bonding strength of group A was lower than that of the other four groups ($P<0.001$), and there was no significant difference in the immediate shear bonding strength of groups B, C, D and E ($P>0.05$); After artificial aging, the shear bonding strength of group A was significantly lower than that of the other four groups, and the difference of shear bonding strength between groups A and B before and after artificial aging was statistically significant ($P<0.001$). **Conclusion** The zirconia ceramics achieves better bonding strength and durability with resin cement through three kinds of low temperature plasmas, without changing the surface morphology.

Key words zirconia; low temperature plasma; surface morphology; shear bond strength; durability