

磷酸酯单体化学调节牙科氧化锆陶瓷的红外光谱分析和模拟

卢积岑^{1,2}, 钱梦珂^{1,2}, 陈莹^{1,2}, 陈晨^{2,3}, 章非敏^{1,2}, 张怀勤^{1,2*}, 谢海峰^{1,2*}

(¹ 南京医科大学附属口腔医院修复科, ² 口腔疾病研究江苏省重点实验室, ³ 牙体牙髓科, 江苏 南京 210029)

[摘要] 目的:分析磷酸酯单体 10-甲基丙烯酰氧癸二氢磷酸酯(10-methacryloxy decyldihydrogen phosphate,MDP)与氧化钇稳定四方相氧化锆陶瓷块(Yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals, Y-TZP)之间可能发生的化学反应。方法:采用傅里叶转换红外光谱分析(Fourier transform infrared spectroscopy,FTIR)研究 MDP 与 Y-TZP 接触后的化学键特征峰的变化。利用密度泛函理论方法,对 MDP 和 MDP/四方相氧化锆晶体进行几何结构优化和红外光谱计算,得到稳定结构及振动模式,与 FTIR 结果进行对比。结果:FTIR 结果与量子化学方法模拟的红外光谱结果均发现,MDP 接触氧化锆后 MDP 分子中的 P—O 键发生变化,且都向着波数降低的方向移动。结论:MDP 与 Y-TZP 之间发生的化学反应是基于 MDP 分子的 PO₃²⁻基团的作用。

[关键词] 氧化锆;磷酸酯单体;红外光谱

[中图分类号] R783.1

[文献标志码] A

[文章编号] 1007-4368(2017)06-767-04

doi:10.7655/NYDXBNS20170625

应用含磷酸酯单体 10-甲基丙烯酰氧癸二氢磷酸酯(10-methacryloxy decyldihydrogen phosphate, MDP)的底涂剂或粘接剂处理是当前临床上提高氧化锆全瓷修复体粘接性能最常用的做法,这种处理的功效已经在许多体外粘接实验中被证实^[1-7]。然而作为一种偶联剂,MDP 功效的发挥尽管被认为是其特殊分子结构中具有能够同时与树脂基质和氧化锆晶体发生化学结合的功能基团^[8-10],但直接的化学证据却极少。能够清晰地解释 MDP 与氧化锆晶体间形成化学反应的机制对研发出更多性能更出色的新型磷酸单体是必要的,本研究采用红外光谱实验结合量子化学拟合红外光谱的方法对 MDP 化学调节氧化锆陶瓷的作用机制进行了分析。

1 材料和方法

1.1 材料

将氧化钇稳定四方相氧化锆陶瓷(Yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals, Y-TZP, Everest ZS-Ronde, KAVO 公司,德国)用玛瑙研钵研磨成粉,过 600 目标准筛。将获得的粉末在 550℃ 下热处理 10 min 去除可能的有机杂质,获得洁净的 Y-TZP 粉。取 0.1 g Y-TZP 粉末与 100 μL 自配的包含 MDP 的处理剂(MDP 10%,丙酮 88.8%,CQ 0.3%,EDMAB 0.9%)混合,超声分散 10 min 后放在黑暗环境常温下反应 5 d。取出后依次进行丙酮超声清洗 10 min、

离心分离 10 min 后取沉淀烘干,以上步骤操作 3 次。

同样方法分别获得 Z-Prime Plus(Bisco 公司,美国)和 Clearfil Ceramic Primer(Kuraray Noritake Dental 公司,日本)处理的 Y-TZP 粉。

1.2 方法

1.2.1 傅里叶转换红外光谱分析(Fourier transform infrared spectroscopy,FTIR)

上述不同试剂处理过的 Y-TZP 瓷粉制备溴化钾压片,在 Nicolet 6700(Thermo Scientific 公司,美国)以透射模式进行红外光谱分析,获得 400~4 000 cm⁻¹ 范围内的透过率谱图。通常自由的 P-O 键伸缩振动应该出现在 950~1 200 cm⁻¹^[11],所以着重关注上述范围内的波峰变化情况,通过 Peakfit 软件(SeaSolve Software 公司,美国)对 950~1 200 cm⁻¹ 范围内的谱图进行分峰处理,使用快速傅里叶变换(fast Fourier transformation,FFT)方法对数据进行减噪处理,等级设置为 5%,并通过二阶导数的方法进行分峰^[11-12]。

1.2.2 红外光谱的量子化学方法模拟

基于课题组以往建立 MDP 分子及 MDP 接触四方相氧化锆晶体的量子化学模型^[13],以 Gaussian 09 软件(Gaussian 公司,美国)对模型结构进行优化。MDP 分子与四方相氧化锆晶体簇的相互作用使用 DFT/B3LYP[Density Functional Theory/Becke's 3 parameters (B3) and the Lee-Yang-Parr's nonlocal correlation functional (LYP)]密度泛函优化并计算其热力学数据。

[基金项目] 国家自然科学基金(81400539);江苏高校优势学科建设工程资助项目(2014-37);江苏省自然科学基金(BK20150998, BK20140913);江苏省高校自然科学基金(15KJB320003)

*通信作者(Corresponding author),E-mail:dentzhq@126.com;xhf-1980@126.com

碳、磷、氧和氢原子使用了6-311+G(d,p)基组,其中碳、磷、氧和氢原子都加上极化函数,而只有碳、磷、氧原子加上弥散函数。对于电子数较多的锆原子,LanL2DZ基组描述价层电子和内层电子以及相关的相对论效应赝势。对MDP与四方相氧化锆发生的化学配位进行热力学计算,得到振动频率和模拟的红外光谱。

2 结果

图1为包含10%MDP的自配处理剂以及自配处理剂、Clearfil Ceramic Primer和Z-Prime Plus处理后的Y-TZP瓷粉的红外光谱。图2为4个样本在截取的波数段分峰前后的红外光谱,其中前两者波数段大约各有130个数据点,后两者大约各有519个数据点。根据Suzuki等^[4]的实验结论,MDP分子的 PO_3^{2-} 中P—O键的对称与不对称的伸缩振动应位于 980 cm^{-1} 与 $1\ 085\text{ cm}^{-1}$ 左右。根据红外光谱,MDP处理剂中P—O键的两种振动方式产生的波峰在 997.3 cm^{-1} 和 $1\ 072.8\text{ cm}^{-1}$ 两处(图2A),自配处理剂处理后的Y-TZP中相应吸收峰的位置发生了改变,分别位移至 988.3 cm^{-1} 和 $1\ 069.2\text{ cm}^{-1}$ (图2C);同样,Clearfil Ceramic Primer和Z-Prime Plus处理后瓷粉的P—O对称伸缩振动产生的吸收峰分别出现在 985.7 cm^{-1} 、 978.9 cm^{-1} ;不对称伸缩振动产生的吸收峰分别出现在 $1\ 059.1\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 040.1\text{ cm}^{-1}$,与10%MDP处理后的瓷粉类似,波峰都向相同方向移动(图2E、2G)。

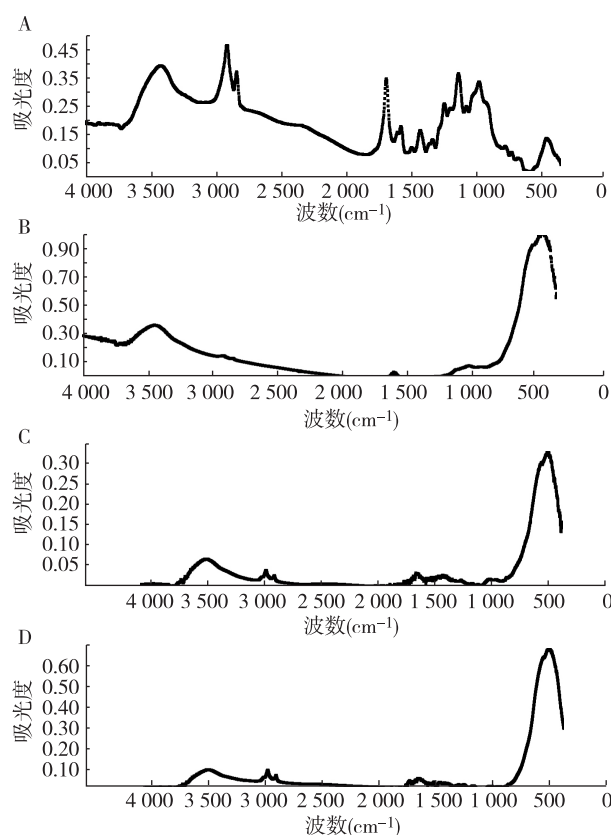
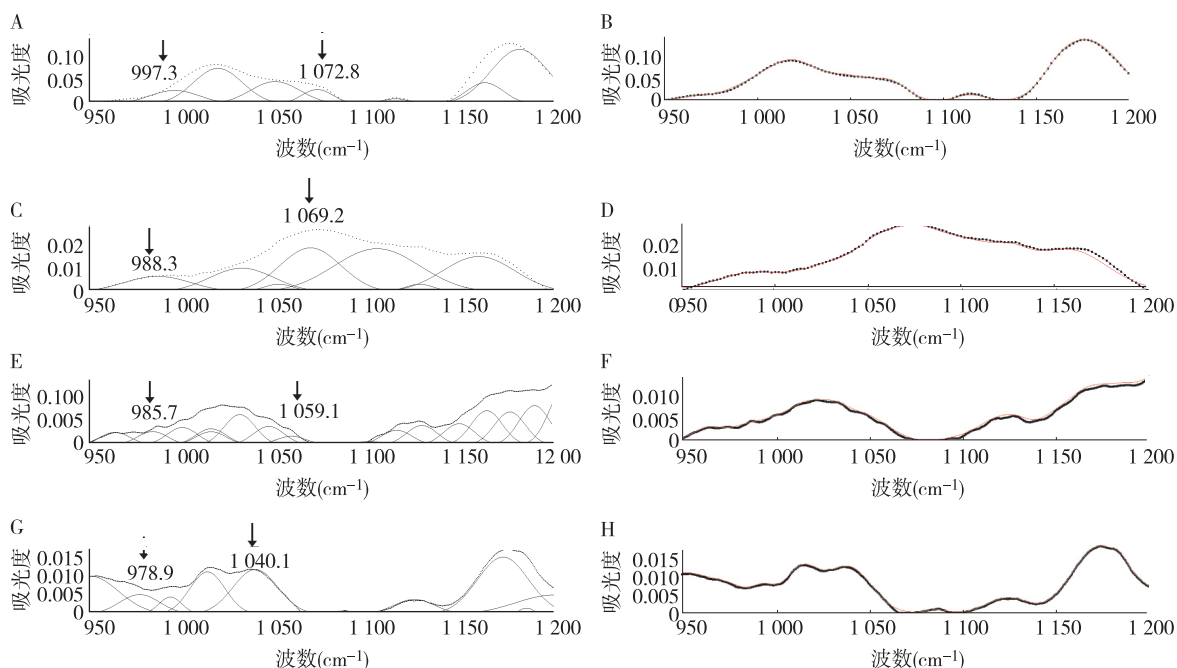


图1 含10%MDP自配处理剂(A)、含10%MDP的自配处理剂(B)、Clearfil Ceramic Primer(C)和Z-Prime Plus(D)处理的瓷粉 $400\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 的红外光谱图

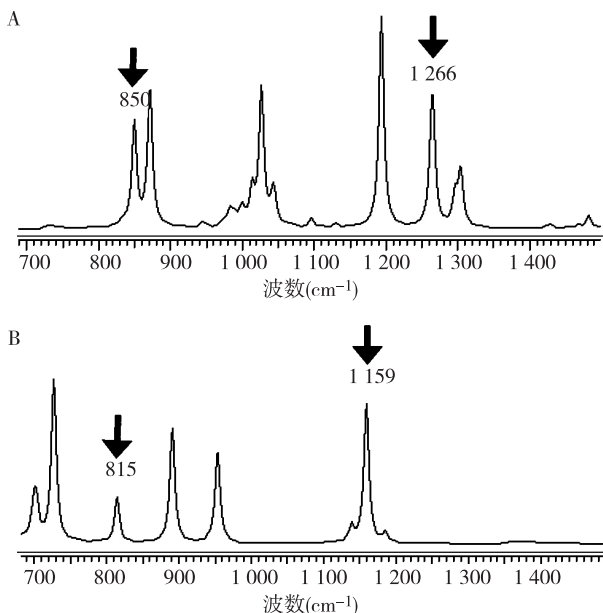
图3为通过量子化学方法拟合的红外光谱图。图3A中 850 cm^{-1} 处的红外峰归属于MDP分子



A、B:10%MDP自配处理剂;C、D:10%MDP处理的磁粉;E、F:Clearfil Ceramic Primer处理的磁粉;G、H:Z-Prime Plus处理的磁粉。A、C、E、G为分峰的位置,箭头处代表了 PO_3^{2-} 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动。B、D、F、H为分峰前后的曲线对比,黑线为原始数据,红线为分峰后的数据。

图2 截取 $950\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 下不同处理的红外光谱图

PO_3^{2-} 中 P—O 键的对称伸缩振动,1 266 cm^{-1} 处的波峰归属于 PO_3^{2-} 中 P—O 键的不对称伸缩振动。而在 MDP 处理后的 Y-TZP 中,两种振动所产生的吸收峰分别位移至 815 cm^{-1} 和 1 159 cm^{-1} , 波峰向着波数降低的方向移动。



箭头处代表了 PO_3^{2-} 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动。

图 3 量子化学计算模拟的 MDP 分子(A)和 MDP- Zr_4O_8 (B)

3 讨论

FTIR 是表面工程最常用的表征手段之一,属于波谱分析技术,具有高度特异性,也是最早用于表征 MDP 处理的氧化锆表面的方法,然而其表征结果往往会受样本质量、操作及测试参数技术敏感性的影响,并且结果分析也会随经验的不同而偏差较大,极大限制了表征结果的正确性和客观性^[11,14-16]。另外,以往研究中应用 FTIR 只是单纯从图谱中羟基的变化推测可能参与反应的化学键,而并非直接检测 MDP 中磷酸基团发生的变化。光谱分峰技术是一种建立于传统光谱谱图基础上用于测定分子结构中官能团的含量、分析分子间相互作用的较好手段^[17]。本研究采用了这一方法,通过计算把原本相互重叠掩盖的几个峰之间的交叉贡献消除,将其分成独立的峰,从而消除了干扰峰对被测峰的影响,定量分析结果能够更加准确地判断 MDP 分子中何种基团参与了化学反应。根据当前的分峰谱可看出(图 2),红外波峰的移动说明基团的结构发生改变,提示反应前后 MDP 的 PO_3^{2-} 基团结构发生改变,而频率向着波数降低的方向移动提示反应后的键振动频率下降。

为了能够进一步支持 FTIR 以及分峰的结果,

利用 Gaussian 09 软件在高精度量子化学方法水平预测小分子体系红外光谱,希望从理论上给出假设反应下,MDP 的红外光谱以及 MDP 接触四方相氧化锆后所发生的官能团变化。当前实验具体通过密度泛函理论(DFT)考虑电子相关,不仅计算结果可靠,而且计算效率高,大大缩短了计算时间,这种做法不论在化学反应还是物理性质研究方面都有广泛应用^[18-19]。然而需要注意的是,DFT 方法是计算分子结构、研究分子性质的常用方法,是可与分子轨道理论相提并论的严格非波函数型量子化学计算理论,但是由于理论计算的分子处于气态,是单分子行为,而实验中检测的是多分子堆积形式,因此理论计算值与实验值也可能存在一定误差。另外,由于 Y-TZP 中氧化钇含量较低,不会影响 MDP 与氧化锆晶体的结合,同时也没有证据显示氧化钇会与 MDP 发生反应,因而当前实验中量子化学模拟中并未考虑氧化钇的因素。不过这些都不足以影响当前实验的趋势判断。当前实验中拟合的红外光谱可以发现,从理论上来看 MDP 与四方相氧化锆反应后,P—O 键的波峰频率降低,提示 P—O 的化学键力常数降低,键强下降,可能与生成新的化学键有关。MDP 的磷酸基团在与四方相氧化锆反应前后的波峰变化与实际测得的红外光谱结果基本一致,都是反应后 P—O 键的波峰向低波数方向移动,这从理论上支持了对当前实验配制的含 MDP 底涂剂和两种市场常用的含 MDP 底涂剂作用于 Y-TZP 后测得的 FTIR 结果的解释。综合来看,可以认为,MDP 和 Y-TZP 之间发生了化学反应,并且反应涉及 PO_3^{2-} 基团,导致 P—O 键的结构发生改变。

[参考文献]

- [1] Ahn JS, Yi YA, Lee Y, et al. Shear bond strength of MDP-containing self-adhesive resin cement and Y-TZP ceramics: effect of phosphate monomer-containing primers [J]. *Biomed Res Int*, 2015, 6:389234
- [2] Papia E, Larsson C, Du Toit M, et al. Bonding between oxide ceramics and adhesive cement systems: a systematic review[J]. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2014, 102(2):395-413
- [3] Inokoshi M, De Munck J, Minakuchi S, et al. Meta-analysis of bonding effectiveness to zirconia ceramics [J]. *J Dent Res*, 2014, 93(4):329-334
- [4] Özcan M, Bernasconi M. Adhesion to zirconia used for dental restorations: a systematic review and meta-analysis [J]. *J Adhes Dent*, 2015, 17(1):7-26
- [5] Tzanakakis EG, Tzoutzas IG, Koidis PT. Is there a potential

- for durable adhesion to zirconia restorations? A systematic review[J]. J Prosthet Dent, 2016, 115(1):9-19
- [6] De Souza G, Hennig D, Aggarwal A, et al. The use of MDP-based materials for bonding to zirconia [J]. J Prosthet Dent, 2014, 112(4):895-902
- [7] Kern M. Bonding to oxide ceramics-laboratory testing versus clinical outcome[J]. Dent Mater, 2015, 31(1):8-14
- [8] Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability[J]. Dent Mater, 1998, 14(1):64-71
- [9] Mirmohammadi H, Aboushelib MN, Salameh Z, et al. Innovations in bonding to zirconia based ceramics: Part III. Phosphate monomer resin cements [J]. Dent Mater, 2010, 26(8):786-792
- [10] Chen L, Suh B. Bonding of resin materials to all: ceramics:a review[J]. Curr Res Dent, 2012, 3(1):7-17
- [11] Pilo R, Kaitsas V, Zinelis S, et al. Interaction of zirconia primers with yttria-stabilized zirconia surfaces[J]. Dent Mater, 2016, 32(3):353-362
- [12] Tian B, Qiao YY, Tian YY, et al. FTIR study on structural changes of different-rank coals caused by single/multiple extraction with cyclohexanone and NMP/CS2 mixed solvent[J]. Fuel Process technol, 2015, 154:210-218
- [13] Xie H, Tay FR, Zhang F, et al. Coupling of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate to tetragonal zirconia: Effect of pH reaction conditions on coordinate bonding [J]. Dent Mater, 2015, 31(10):e218-e225
- [14] Suzuki M, Fujishima A, Miyazaki T, et al. A study on adsorption structures of methacryloyloxyalkyl dihydrogen phosphates on Silver substrates by infrared reflection absorption spectroscopy[J]. J Biomed Mater Res, 1997, 37(2):252-260
- [15] Lung CY, Botelho MG, Heinonen M, et al. Resin zirconia bonding promotion with some novel coupling agents [J]. Dent Mater, 2012, 28(8):863-872
- [16] Chen L, Suh BI, Brown D, et al. Bonding of primed zirconia ceramics: evidence of chemical bonding and improved bond strengths [J]. Am J Dent, 2012, 25(2):103-108
- [17] 胡耀垓, 张晓星, 赵正予, 等. 光谱重叠峰的曲线拟合解析策略与实现[J]. 重庆大学学报, 2012, 35(5):76-82
- [18] Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior [J]. Phys Rev A, 1988, 38(6):3098-3100
- [19] Yang G, Zhou L, Liu X, et al. Density functional calculations on the distribution, acidity, and catalysis of Ti (IV) and Ti (III) ions in MCM-22 zeolite [J]. Chemistry, 2011, 17(5):1614-1621

[收稿日期] 2016-08-06

参考文献著录原则和方法

1. 为了反映论文的科学依据和作者尊重他人研究成果的严肃态度,以及读者提供有关信息的出处,应在论文的结论(无致谢段时)或致谢之后列出参考文献。
2. 参考文献列出的一般应限于作者直接阅读过的、最主要的、发表在正式出版物上的文献。私人通信和未公开发表的资料,一般不宜列入参考文献,可紧跟在引用的内容之后注释或标注在当页的地脚。
3. 参考文献著录应执行 GB7714-2005 的规定,建议采用顺序编码制。
4. 顺序编码制的要求如下:
 - (1) 在引文处按论文中引用文献出现的先后,用阿拉伯数字连续编序,将序号置于方括号内,并视具体情况把序号作为上角标,或作为语句的组成部分。如“张××^[1]研究发现……”,“李××等^[2]认为……”,“模型构建参考文献[3]”。
 - (2) 参考文献的每条文献著录项目应齐全,著录格式为:
主要责任者. 题名:其他题名信息[文献类型标志]. 其他责任者. 版本项. 出版地:出版者,出版年,引文页码[引用日期]. 获取和访问路径
 - (3) 论文中若同一篇参考文献出现引用多次的情况,则不需重复著录,按参考文献首次出现的顺序标注上角即可。