

基础研究

DOI: 10.13406/j.cnki.cyxh.002582

低温常压等离子体处理对二硅酸锂玻璃陶瓷表面性能的影响

吴晓倩, 陈铭晟

(重庆医科大学附属口腔医院 VIP 中心、口腔疾病与生物医学重庆市重点实验室、
重庆市高校市级口腔生物医学工程重点实验室, 重庆 401147)

【摘要】目的:研究低温常压等离子体射流(以下简称等离子体)处理对二硅酸锂玻璃陶瓷(以下简称玻璃陶瓷)表面性能的影响。**方法:**将玻璃陶瓷试件随机分为 7 组($n=9$), 分别为空白对照组、氢氟酸蚀组、等离子体处理组(10 s、20 s、30 s、40 s、60 s)。处理后, 采用水接触角测量、X 射线衍射分析、原子力显微镜、X 射线光电子能谱对试件表面性能进行分析。**结果:**与空白对照组相比, 氢氟酸蚀与等离子体处理后的试件表面水接触角明显下降, 表面氧元素原子量百分比明显增加、氧/碳值升高, 但表面晶相结构无明显改变; 等离子体处理前后试件表面微观形貌无明显改变。**结论:**低温常压等离子体射流处理可提高玻璃陶瓷表面的亲水性, 增加玻璃陶瓷表面氧元素原子含量, 并且不会明显改变玻璃陶瓷表面晶相结构及表面形貌。

【关键词】玻璃陶瓷; 等离子体; 表面性能**【中图分类号】**R783.1**【文献标志码】**A**【收稿日期】**2020-03-16

Effects of non-thermal atmospheric plasma jet on surface characters of lithium disilicate glass ceramics

Wu Xiaolian, Chen Mingsheng

(VIP Center, Stomatological Hospital of Chongqing Medical University/Chongqing Key Laboratory of Oral Diseases and Biomedical Sciences/ Chongqing Municipal Key Laboratory of Oral Biomedical Engineering of Higher Education)

【Abstract】Objective: To study the effect of non-thermal atmospheric plasma jet (NTAP) on the surface characters of lithium disilicate glass ceramics (LDC). **Methods:** Prepared LDC specimens were randomly divided into 7 groups ($n=9$): the blank control group, the HF-etching group and the NTAP-treating groups with different treatment time (10 s, 20 s, 30 s, 40 s and 60 s). After different treatments, surface characters of specimens were analyzed by water contact angle test, X-ray diffraction analysis, atomic force microscope and X-ray photoelectron spectroscopy analysis. **Results:** Compared with the control group, specimens after HF-etching or NTAP-treating had some changes: the water contact angle values was dropped; the percent of oxygen atomic weight was significantly increased on the LDC surfaces; the oxygen/carbon ratio was increased, without obvious changes of phase transformation and without significant morphological change on the NTAP treated surfaces. **Conclusion:** NTAP treatment can increase the hydrophilicity of LDC surfaces and increase the oxygen atomic weight on the surface, without phase transformation or significant morphology change of LDC surfaces.

【Key words】glass ceramic; plasma; surface characters

近年来, 二硅酸锂玻璃陶瓷(以下简称玻璃陶瓷)因其逼真的美学效果、良好的生物相容性, 在口腔美学修复领域得到广泛应用。玻璃陶瓷修复体在临床应用中成功与否的关键在于玻璃陶瓷与黏结

剂之间的黏结是否可靠牢固, 而玻璃陶瓷表面预处理是影响黏结效果的重要因素。氢氟酸酸蚀处理是目前临床上广泛使用的玻璃陶瓷修复体表面预处理方式^[1], 该法可粗化、清洁玻璃陶瓷表面, 进而增强黏结效果。然而, 氢氟酸有很强的腐蚀性且有剧毒, 对人体健康和周围环境有严重的潜在危害^[2-3]。氢氟酸对人体的危害包括皮肤和呼吸道化学烧伤、全身系统性氟中毒和水电解质失衡等^[4]。临床上, 医护人员通常使用橡皮障、护目镜、防护面罩和防酸手

作者介绍: 吴晓倩, Email: WXQ@stu.cqmu.edu.cn,

研究方向: 口腔材料学、口腔修复学。

通信作者: 陈铭晟, Email: masonchenpublic@hospital.cqmu.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(编号: 81400570)。

优先出版: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1046.R.20200619.1704.033.html>

(2020-06-22)

套等来保护医生和患者,使用碳酸氢钠来中和含有氢氟酸的液体。此外,氢氟酸酸蚀还会带来降低玻璃陶瓷机械强度的风险^[5-7]。氢氟酸过度酸蚀(较长的处理时间和较高的酸浓度)可能会对玻璃陶瓷修复体的远期效果产生负面影响^[8]。因此,寻找一种安全可靠的玻璃陶瓷表面处理方式成为近年来口腔材料领域的研究热点。

等离子体含有大量高活性粒子,短时间内能在多种材料表面引入各种化学官能团^[9]。低温常压等离子体更是具有能在开放环境中产生及接近室温的特点^[10],这使其在口腔医学领域的应用成为可能。在口腔医学研究中,等离子体常用于牙齿美白、灭菌、治疗龋病、种植体表面改性及改善牙体黏结等方面^[11-18]。詹凌璐等^[19]的研究结果表明,等离子体处理可提高氧化锆表面亲水性及黏结性能。有学者将等离子体与三乙二醇二甲基丙烯酸酯结合使用处理含有玻璃基的长石质陶瓷材料,提升了陶瓷材料表面的亲水性及其黏结性能,效果优于传统的氢氟酸酸蚀和硅烷偶联剂联合使用^[20-21]。但是,目前关于单纯使用等离子体处理对玻璃陶瓷表面性能影响方面的研究鲜有报道。本研究尝试使用低温常压等离子体射流(以下简称等离子体)处理玻璃陶瓷,探索其对玻璃陶瓷表面性能的影响,以期为其在临床玻璃陶瓷预处理流程中的应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 材料试剂 IPS e.max® Press 二硅酸锂玻璃陶瓷(义获嘉伟瓦登特,列支敦士登,产品批号:U32732),9.5%氢氟酸缓释凝胶(BISCO,美国,产品批号:1900004148)。

1.1.2 仪器 低温常压等离子体射流发生装置(重庆大学电气工程学院输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室研发),SCI3000F 接触角测量仪(北京环球恒达科技有限公司),X 射线衍射分析仪(赛默飞世尔科技,美国),X 射线光电子能谱分析仪(ESCALAB 250Xi,赛默飞世尔科技,美国),原子力显微镜(牛津仪器,美国),400 CS 硬组织打磨机(Exakt,德国),KQ-500DE 超声清洗机(昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 方法

1.2.1 玻璃陶瓷试件的制备 采用失蜡铸造法制作玻璃陶瓷试件 63 个(8 mm × 8 mm × 5 mm)。流水冲洗下,在硬组织打磨机上依次使用 200、400、600 目砂纸打磨玻璃陶瓷试件处理面。使用无水乙醇(分析纯)超声清洗 10 min,干燥备用。

1.2.2 分组及处理 将玻璃陶瓷试件随机均分为 7 组($n=$

9),分别进行以下处理。①空白对照组:无表面处理;②氢氟酸处理组:使用 9.5%氢氟酸缓释凝胶酸蚀 20 s,流水下冲洗 1 min,干燥备用;③至⑦分别为等离子体处理 10 s、20 s、30 s、40 s、60 s 组:使用低温常压等离子体射流装置分别处理玻璃陶瓷试件 10 s、20 s、30 s、40 s、60 s,放电电压为 24 kV,放电频率为 10.2 kHz,工作气体为氩气,气流量为 5 slpm,等离子体射流长轴与试件处理面垂直,管口距离试件表面约 6 mm。

1.2.3 接触角测量 每组随机选择 3 个样品,使用接触角测量仪测量玻璃陶瓷试件表面水接触角大小,每个样品取左右接触角的平均值作为测量值,最后取 3 个样品的平均值作为该组测定结果。

1.2.4 原子力显微镜分析 空白对照组、等离子体处理 30 s 和 60 s 组,每组随机选取 2 个样品置于原子力显微镜下观察其表面微观形貌。垂直和水平分辨率分别为 0.25 nm 和 0.5 nm。每个样品选取 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 区域,探针移动频率为 1 Hz。

1.2.5 X 射线衍射分析 空白对照组、氢氟酸酸蚀组和等离子体处理 30 s 组,每组随机选择 2 个样品对处理面进行 X 射线衍射分析,分析试件表面晶相结构变化。

1.2.6 X 射线光电子能谱分析 空白对照组、氢氟酸酸蚀组和等离子体处理 30 s 组,每组随机选取 2 个样品使用 X 射线光电子能谱仪分析试件表面主要元素组成,测定碳、氧、硅元素的原子量百分比变化。

1.3 统计学处理

对接触角数据采用 SPSS 25.0 统计分析软件进行统计学处理,数值均以均数 ± 标准差($\bar{x} \pm s$)表示。多样本均数的比较采用单因素方差分析,两两均数间的多重比较使用 Bonferroni 检验。检验水准 $\alpha=0.05$ 。

2 结果

2.1 接触角

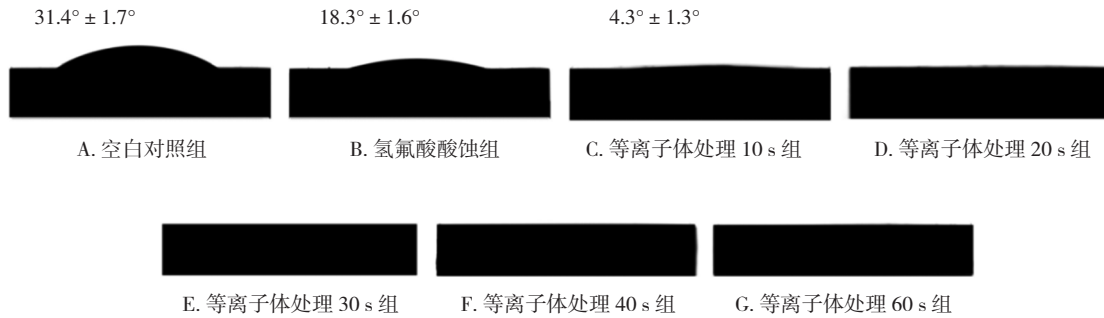
各组玻璃陶瓷试件表面水接触角如图 1 所示。空白对照组、氢氟酸酸蚀组和等离子体处理 10 s 组的水接触角平均值见表 1。氢氟酸酸蚀组和等离子体处理 10 s 组水接触角较空白对照组均明显减小($P=0.000$)。等离子体处理 10 s 组水接触角较氢氟酸酸蚀组也明显减少($P=0.000$)。其余各等离子体处理组因试件表面水接触角接近 0° ,无法测量。

2.2 原子力显微镜分析

空白对照组、等离子体处理 30 s 和 60 s 组的原子力显微镜分析图像如图 2 所示。本研究中,等离子体处理后玻璃陶瓷材料表面形貌与空白组相比较,均未见明显改变。

2.3 X 射线衍射分析

空白对照组、氢氟酸酸蚀组及等离子体处理 30 s 组的 X 射线衍射分析结果如图 3 所示。本研究中,等离子体处理 30 s 及氢氟酸酸蚀处理后,玻璃陶瓷材料表面晶相结构与空白对照组相比较,均未见明显改变。



注: D、E、F 与 G 因水接触角过小接近 0°, 无法测量

图 1 各组水接触角实验结果

表 1 空白对照组、氢氟酸酸蚀组与等离子体处理 10 s 组水接触角的平均值和标准差

组别	接触角	F 值	P 值
空白对照组	$31.4^{\circ} \pm 1.7^{\circ}$		
氢氟酸酸蚀组	$18.3^{\circ} \pm 1.6^{\circ a}$	223.406	0.000
等离子体处理 10 s 组	$4.3^{\circ} \pm 1.3^{\circ ab}$		

注: a, 与空白对照组比较, $P=0.000$; b: 与氢氟酸酸蚀组比较, $P=0.000$

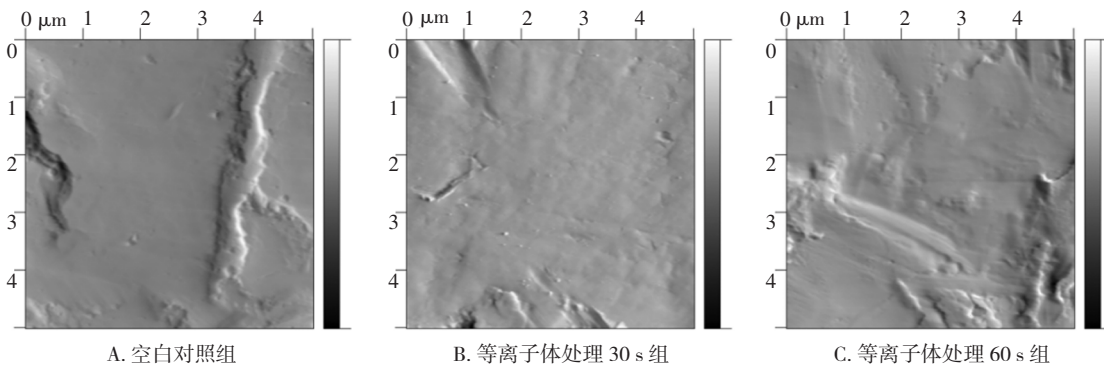


图 2 原子力显微镜分析结果

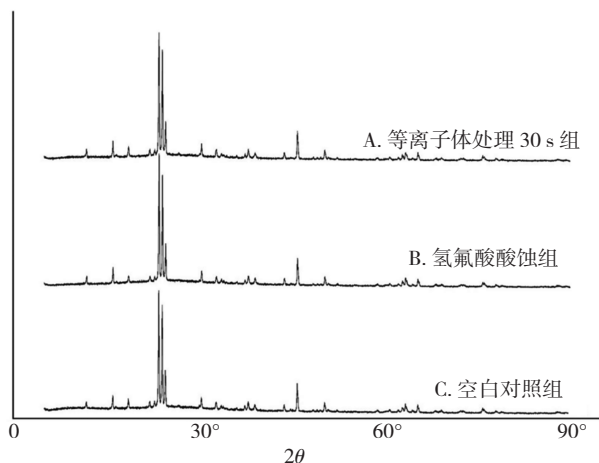


图 3 X 射线衍射分析结果

2.4 X 射线光电子能谱分析

空白组、氢氟酸酸蚀组及等离子体处理 30 s 组试件表面

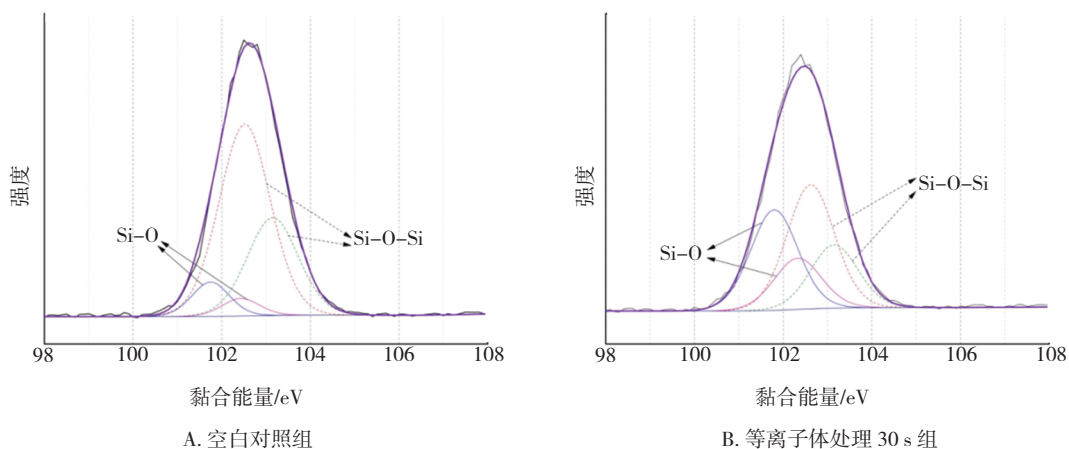
碳、氧、硅元素原子量百分比和氧/碳值、氧/硅值等见表 2。氢氟酸酸蚀组和等离子体处理 30 s 组较空白组玻璃陶瓷试件表面氧元素含量明显增加, 碳元素含量减少, 氧/碳值明显升高。等离子体处理 30 s 后, 试件表面氧/硅值增加。空白对照组与等离子体处理 30 s 组试件表面 $\text{Si}2p_{2/3}$ 分峰结果如图 4 所示。

3 讨论

氢氟酸酸蚀处理是目前临床上广泛使用的玻璃陶瓷材料表面预处理方式, 目前认为使用氢氟酸酸蚀可粗化、清洁玻璃陶瓷材料表面, 进而增加其与黏结剂间微机械锁合力, 从而增加黏结强度。但此化学处理方式会使玻璃陶瓷材料表面面貌发生变化, 处理不当可能会影响其稳定性和机械性能,

表 2 铸瓷试件表面碳、氧、硅原子量百分比和氧/碳值、氧/硅值 (%, $\bar{x} \pm s, n=2$)

组别	原子量			氧/碳值	氧/硅值
	碳原子	氧原子	硅原子		
空白对照组	41.63 $\pm$ 0.15	41.68 $\pm$ 0.01	16.70 $\pm$ 0.14	1.00	2.50
氢氟酸酸蚀组	12.71 $\pm$ 0.47	61.99 $\pm$ 0.14	25.30 $\pm$ 0.33	4.88	2.45
等离子体处理 30 s 组	22.12 $\pm$ 0.71	56.06 $\pm$ 0.90	20.78 $\pm$ 0.37	2.53	2.70

图 4 Si2p_{3/2} 的 X 射线光电子能谱分析分峰拟合图

对其远期修复效果带来一定的风险。本研究中,等离子体处理 30 s 和 60 s 组玻璃陶瓷试件表面形貌与空白对照组相比,未见明显改变。由此可见,在本研究中使用的低温常压等离子体射流处理对玻璃陶瓷材料表面形貌影响不大。本研究中,经过氢氟酸酸蚀及等离子体处理 30 s 后的玻璃陶瓷试件表面与空白对照组相比,X 射线衍射分析结果显示其表面晶相结构未观察到明显改变。与传统氢氟酸酸蚀法相比,本研究中使用的低温常压等离子体射流作为一种作用温和的等离子体,对玻璃陶瓷材料表面晶相结构和微观形貌基本不会产生明显改变,从而避免了对修复体精度和强度的影响。

等离子体含有大量的 -OH、O₃、NO 等含氧活性基团,作用于氧化锆陶瓷表面后,可清除材料表面污染物,升高氧化锆材料表面氧/碳元素原子含量比,增加其表面亲水性^[1,22]。本研究中,X 射线光电子能谱分析结果显示,经过氢氟酸酸蚀和等离子体处理 30 s 后,玻璃陶瓷材料表面氧元素原子量百分比较空白组都有明显增加,氧/碳值均明显升高。同时,实验测得氢氟酸酸蚀组和等离子体处理组接触角较空白对照组明显减小,也证实了 X 射线光电子能谱分析结果的合理性。值得注意的是,虽然等离子体处理 30 s 组氧/碳值小于氢氟酸处理组,但等离子

体处理 30 s 组的接触角接近于 0°,小于氢氟酸酸蚀组。玻璃陶瓷试件表面亲水性增加,有利于在玻璃陶瓷黏结流程中界面分子间的紧密接触,形成广泛的分子间作用力,有可能提升玻璃陶瓷表面黏结性能。

玻璃陶瓷黏结中,硅烷偶联剂是一种非常有效的表面处理材料。其工作原理是,硅烷偶联剂可与玻璃陶瓷材料 SiO₂ 表面的羟基(-OH)反应,另外一端的碳碳双键(C=C)可与树脂黏结剂产生聚合反应,从而实现玻璃陶瓷与树脂黏结剂间的化学结合。Abenojar J 等^[23]发现,使用等离子体处理玻璃材料后,玻璃材料表面发现有新的极性 Si-O-基团。玻璃陶瓷结构中具有硅氧四面体,其中一些氧原子两端与硅原子连接(Si-O-Si),而有一部分氧原子则单端与硅原子连接(Si-O-)。Si-O-中,氧元素/硅元素原子数量比为 1:1,而 Si-O-Si 中,氧元素/硅元素原子数量比为 1:2。本研究中,X 射线光电子能谱分析结果显示,经过等离子体处理 30 s 后,试件表面氧/硅比值增加。根据 Abenojar 的理论假设,本研究对所得 X 射线光电子能谱进行了分析(图 4)。以 102.6 eV 为中心的 Si2p 峰采用高斯-洛伦兹法先拟合为 4 个峰, Si2p_{3/2} 的 2 个峰和 Si2p_{1/2} 的 2 个峰,能量差为 1 eV, 101.8 eV 处的 Si2p_{3/2} 为 Si-O-, 102.8 eV 处的 Si2p_{3/2}

为 Si-O-Si^[23]。与空白对照组相比,等离子体处理 30 s 组的玻璃陶瓷材料表面 Si-O-基团明显增加,这可能是富含-OH、O₃ 等含氧活性基团的等离子体处理玻璃陶瓷表面可使其表面 Si-O-基团含量增加所致。因此在本研究中,使用低温常压等离子体射流处理含有玻璃基的玻璃陶瓷后,玻璃陶瓷表面 Si-O-基团数量增加,即增加了玻璃陶瓷与硅烷偶联剂发生反应的位点数量,有可能在这一方面提升玻璃陶瓷材料表面黏结性能。

综上所述,低温常压等离子体射流处理几乎不会改变玻璃陶瓷材料表面晶相结构及表面形貌;低温常压等离子体射流处理可明显提高玻璃陶瓷表面的亲水性,增加玻璃陶瓷表面含氧基团的数量,改善玻璃陶瓷表面性能,从而有可能对玻璃陶瓷-树脂黏结剂间的化学结合起到一定的正面作用。本研究使用的低温常压等离子体射流装置可在开放性的环境中产生稳定的等离子体射流,操作简便安全,不在处理后的材料表面余留有害物质^[24],具有良好的临床应用前景。

参 考 文 献

- [1] Puppini-Rontani J, Sundfeld D, Costa AR, et al. Effect of hydrofluoric acid concentration and etching time on bond strength to lithium disilicate glass ceramic[J]. Oper Dent, 2017, 42(6): 606-615.
- [2] Janda R, Roulet JF, Wulf M, et al. A new adhesive technology for all-ceramics[J]. Dent Mater, 2003, 19(6): 567-573.
- [3] Wang S, Dai G. Hydrofluoric acid burn[J]. CMAJ, 2019, 191(11): E314.
- [4] Fang H, Wang GY, Wang X, et al. Potentially fatal electrolyte imbalance caused by severe hydrofluoric acid burns combined with inhalation injury: a case report[J]. World J Clin Cases, 2019, 7(20): 3341-3346.
- [5] Addison O, Marquis PM, Fleming GJ. The impact of hydrofluoric acid surface treatments on the performance of a porcelain laminate restorative material[J]. Dent Mater, 2007, 23(4): 461-468.
- [6] Luo XP, Ren DF, Nick S. Effect of etching time and resin bond on the flexural strength of IPS e.max press glass ceramic[J]. Dent Mater, 2014, 30(12): e330-336.
- [7] Venturini AB, Prochnow C, May LG, et al. Fatigue failure load of feldspathic ceramic crowns after hydrofluoric acid etching at different concentrations[J]. J Prosthet Dent, 2018, 119(2): 278-285.
- [8] Prochnow C, Venturini AB, Grasel R, et al. Effect of etching with distinct hydrofluoric acid concentrations on the flexural strength of a lithium disilicate-based glass ceramic[J]. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2017, 105(4): 885-891.
- [9] Liu Y, Liu Q, Yu QS, et al. Nonthermal atmospheric plasmas in dental restoration[J]. J Dent Res, 2016, 95(5): 496-505.
- [10] Tenderso C, Tixier C, Tristant P, et al. Atmospheric pressure plasmas: a review[J]. Spectrochimica Acta B, 2016, 61(1): 2-30.
- [11] Claiborne D, McCombs G, Lemaster M, et al. Low-temperature atmospheric pressure plasma enhanced tooth whitening: the next-generation technology[J]. Int J Dent Hyg, 2014, 12(2): 108-114.
- [12] Yang B, Chen J, Yu Q, et al. Oral bacterial deactivation using a low-temperature atmospheric argon plasma brush[J]. J Dent, 2011, 39(1): 48-56.
- [13] Sladek REJ, Stoffels E, Walraven R, et al. Plasma treatment of dental cavities: a feasibility study[J]. IEEE Trans Plasma Sci, 2004, 32(4): 1540-1543.
- [14] Hayakawa T, Yoshinari M, Nemoto K. Characterization and protein-adsorption behavior of deposited organic thin film onto titanium by plasma polymerization with hexamethyldisiloxane[J]. Biomaterials, 2004, 25(1): 119-127.
- [15] Canullo L, Genova T, Tallarico M, et al. Plasma of argon affects the earliest biological response of different implant surfaces: an in vitro comparative study[J]. J Dent Res, 2016, 95(5): 566-573.
- [16] Chen M, Zhang Y, Dusevich V, et al. Non-thermal atmospheric plasma brush induces HEMA grafting onto dentin collagen[J]. Dent Mater, 2014, 30(12): 1369-1377.
- [17] Chen M, Zhang Y, Sky Driver M, et al. Surface modification of several dental substrates by non-thermal, atmospheric plasma brush[J]. Dent Mater, 2013, 29(8): 871-880.
- [18] Chen MS, Zhang Y, Yao XM, et al. 2012. Effect of a non-thermal, atmospheric-pressure, plasma brush on conversion of model self-etch adhesive formulations compared to conventional photo-polymerization[J]. Dent Mater, 2012, 28(12): 1232-1239.
- [19] 詹凌璐, 张玉玮, 郑苗, 等. 大气压冷等离子体处理提高氧化锆黏结性能[J]. 口腔颌面修复学杂志, 2019, 20(1): 3-8.
- [20] Cho BH, Han GJ, Oh KH, et al. The effect of plasma polymer coating using atmospheric-pressure glow discharge on the shear bond strength of composite resin to ceramic[J]. J Mater Sci, 2011, 46(8): 2755-2763.
- [21] Han GJ, Chung SN, Chun BH, et al. Effect of the applied power of atmospheric pressure plasma on the adhesion of composite resin to dental ceramic[J]. J Adhes Dent, 2012, 14(5): 461-469.
- [22] Derand T, Molin M, Kvam K. Bond strength of composite luting cement to zirconia ceramic surfaces[J]. Dent Mater, 2005, 21(12): 1158-1162.
- [23] Abenojar J, Colera I, Martínez MA, et al. Study by XPS of an atmospheric plasma-torch treated glass: influence on adhesion[J]. J Adhes Sci Technol, 2010, 24(11-12): 1841-1854.
- [24] Liu K, Zhu ZJ, Chen MS, et al. An effective and convenient way to improve the adhesion property of the dental zirconia prosthesis by ar plasma jet with the control of environmental humidity[J]. IEEE Trans Plasma Sci, 2019, 47(6): 2875-2882.

(责任编辑:唐秋姗)