

新型金属-树脂间粘接性单体的合成与应用

刘 慧^a 刘 炼^{b*} 张春庆^a

(^a 大连理工大学化工学院 大连; ^b 大连海事大学机电与材料工程学院 大连 116026)

摘 要 以硫脲、乙氧基次甲基丙二酸二乙酯和甲基丙烯酸 ω -羟癸酯为主要原料合成了一种新的粘接性单体 10-甲基丙烯酰氧癸基-2-硫脲嘧啶-5-羧酸酯。用 ¹H NMR、MS 和 FT-IR 测试技术对产物结构进行了表征, 通过剪切强度的测试评价了其复合树脂与高合金合金、钛合金和钴铬合金之间的粘接所起到的作用。结果表明, 10-甲基丙烯酰氧癸基-2-硫脲嘧啶-5-羧酸酯能够促进复合树脂与高合金合金的粘接, 当其质量分数为 0.5% 时, 剪切强度达到最大 22.4 MPa, 但此单体并不能促进钛合金和钴铬合金与复合树脂之间的粘接, 剪切强度分别为 12.1 和 13.7 MPa。

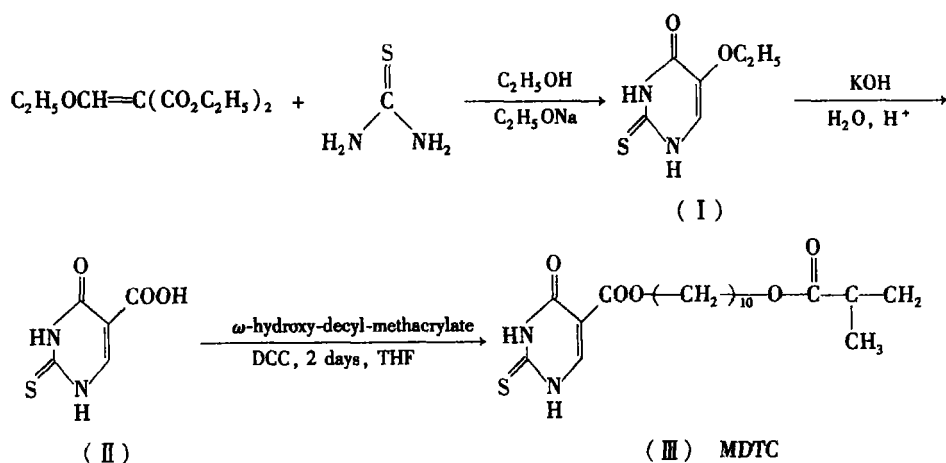
关键词 甲基丙烯酰氧癸基硫脲嘧啶羧酸酯, 粘接性单体, 复合树脂, 牙用合金, 粘接性能

中图分类号: O644.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)11-1264-05

1986 年, Kojima^[1] 合成了粘接性单体 *N*-(4-巯苯基)-甲基丙烯酰胺 (MPMA) 作为贵金属表面的粘接性底漆, 其硫醇基团能与钯反应, 由光电子能谱 (ESCA) 确认了金属-硫的化学键。但由于其游离硫醇基团与甲基丙烯酰氧基团的双键发生反应, 所以 MPMA 缺乏保存的稳定性。其后 Kojima 等^[2] 又合成了 6-(4-乙烯苯基-正丙基)氨基-1,2,3-三氮杂苯-2,4-二硫酚 (VBATDT) 和甲基丙烯酰烷基硫代磷酸酯 (MEPS), 它们的结构中不含有游离的硫醇基团, 使树脂与贵金属间的粘接持久性有了显著的提高。一些粘接性单体如含硫衍生物^[3]、双硫的衍生物^[4]、硫杂丙环的衍生物^[5] 和硫巴比妥酸的衍生物^[6] 也有报道。本文通过反应在甲基丙烯酸酯中引入硫脲嘧啶基团, 制得 10-甲基丙烯酰氧癸基-2-硫脲嘧啶-5-羧酸酯。这种粘接性单体主要应用于牙科修复中复合树脂与贵金属之间的粘接, 还可以应用在医疗、电子材料、精密仪器和珠宝等。产物的合成路线如下:



1 实验部分

1.1 试剂和仪器

乙氧基次甲基丙二酸二乙酯、硫脲、*N,N'*-二环己基碳二亚胺 (DCC)、4-二甲氨基吡啶 (DMAP) 均为分析纯试剂; 甲基丙烯酸 ω -羟癸酯: 自制^[7]; 季戊四醇三丙烯酸酯: 自制^[8]; Chroma 微玻璃填料型前后

牙通用光固化复合树脂, 基质成分为双酚 A 环氧缩水甘油甲基丙烯酸酯 (BisGMA) (德国 Kulzer 公司); Varian INOVA 型核磁共振仪 (美国), 以 DMSO 为溶剂, TMS 为内标,; HP1100LC /5973MSD 高效液相色谱 质谱联用仪 (美国惠普公司); 5DX FT IR 红外光谱仪 (美国 Nicolet), KBr 压片法, 测定范围为 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$; AG-2000A 型万能材料试验机 (日本岛津), 由 $\tau = F/A$ 计算剪切强度, 式中, F 为最大破坏载荷; JEOL JSM-5600LV 扫描电子显微镜 (日本); 光固化机 (美国登士柏公司), 波长 420 nm 。

1.2 2-硫脲嘧啶-5-碳酸乙酯 (I) 的合成

在装有机械搅拌装置的 250 mL 的三口烧瓶中加入 40 mL 绝对无水的乙醇和 0.7 g 金属钠, 反应 0.5 h 后加入 2.28 g 硫脲与 6.48 g 乙氧基次甲基丙二酸二乙酯, 回流温度下反应 2 h, 静置过夜。所得的粗产物用水重结晶 2 次, 得淡黄色颗粒状晶体。产率 78%, mp $238 \sim 239\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 5-羧基-2-硫脲嘧啶 (II) 的合成

14 g KOH 溶于 20 mL 水中用甲醇稀释至 50 mL。将 2.5 g 2-硫脲嘧啶-5-碳酸乙酯加入到此溶液中, 加热回流 1.5 h 后出现黄色沉淀, 用浓盐酸酸化溶液至 pH = 2。所得粗产物用水重结晶 2 次, 得淡黄色颗粒状晶体。产率 72%, mp $266 \sim 268\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 10-甲基丙烯酰氧癸基-2-硫脲嘧啶-5-羧酸酯 (III) (MDTC) 的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中加入 1.33 g 5-羧基-2-硫脲嘧啶、2.21 g 甲基丙烯酸 ω -羟癸酯、1.63 g 二环己基碳二亚胺 (DCC), 以四氢呋喃为溶剂室温下反应 2 d。过滤出沉淀物 1,3-二环己基脲 (DCU), 将四氢呋喃用旋转蒸发仪蒸出, 得到粗产物。用硅胶层析柱对粗产品进行提纯, 展开剂为 $V(\text{乙酸乙酯}) : V(\text{正己烷}) = 1 : 1$ 的混合溶液。

1.5 粘接性能测试与试样制备

a 金属试样制备: 将 24 个高合金合金分为 4 组, 每组 6 个, 钛合金试样 2 组 12 个, 钴铬合金试样 2 组 12 个。将金属试样用 800 砂纸打磨平整, 用粒径为 0.175 mm 氧化铝进行喷砂, 在 0.5 MPa 下, 持续 15 s 喷嘴离试样表面 5 mm , 角度为 90° 。试样在无水乙醇中超声清洗 5 min , 高纯 N_2 气吹干。

b 粘接试样制备: 配制质量分数分别为 0.5%、1.0% 和 5.0% 的 MDTC 乙醇溶液, 涂在金属表面上, 自然干燥 60 s 后, 涂上一层含质量分数为 2.5% 樟脑酞的季戊四醇三丙烯酸酯作为遮色剂, 用光固化机光固化 2 min 。然后在直径为 5 mm 高为 5 mm 的钢磨具中制作树脂样本, 室温放置 1 h, 再于 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中浸泡 24 h 后取出。

2 结果与讨论

2.1 产物的结构表征

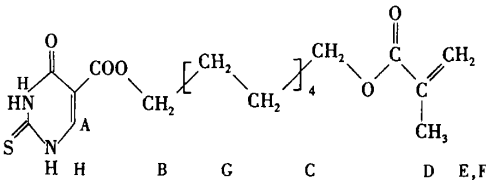
化合物 (I) 和 (II) 的 $^1\text{H NMR}$ 、MS 和 FT-IR 分析结果列于表 1。

表 1 化合物 (I) 和 (II) 的 $^1\text{H NMR}$ 、FT-IR 和 MS 数据

Table 1 $^1\text{H NMR}$ 、FT-IR and MS data of compounds (I) and (II)

Compounds	$^1\text{H NMR}\ \delta$	FT-IR σ/cm^{-1}	MS (m/z)
I	1.23 (s, 3H, CH_3), 4.18 (m, 2H, OCH_2),	3 186 (NH), 3 066 ($=\text{C}-\text{H}$),	223 $[\text{M} + \text{Na}]^+$
	7.96 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 12.79 (s, 2H, NH)	2983 ($-\text{O}-\text{CH}_2$), 2935 ($-\text{CH}_3$),	423 $[\text{M} + \text{Na}]^+$
II	8.02 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 12.75 (s, 2H, NH)	1 717 ($\text{C}=\text{O}$), 3 194 (NH),	171 $[\text{M} - \text{H}]$
		3 092 ($=\text{C}-\text{H}$), 2 500 $\sim$ 3 300 (OH)	365 $[\text{M} - 2\text{H} + \text{Na}]$

图 1 为化合物 (III) 的核磁共振 ($^1\text{H NMR}$) 谱图, δ 1.24 ~ 1.61 (m, 16H, $-\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2-\text{OCO}-$); 1.87 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 4.08、4.11 (t, 4H, $-\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2-\text{OCO}-$); 5.66、6.01 (s, 2H, $-\text{C}=\text{CH}_2$); 7.96 (s, 1, $-\text{NH}-\text{CH}=\text{C}-$); 12.79 (s, 2H, $-\text{NH}-$)。



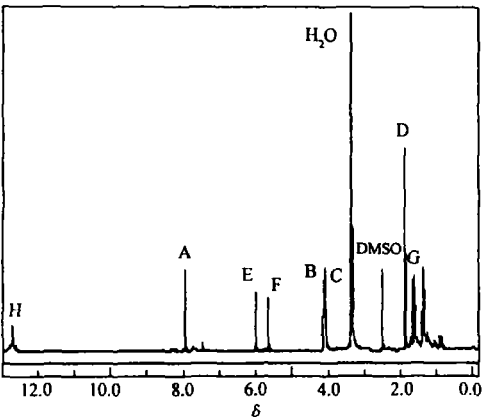


图 1 化合物(Ⅲ)的¹H NMR 谱图

Fig. 1 ¹H NMR spectrum of compound(Ⅲ)

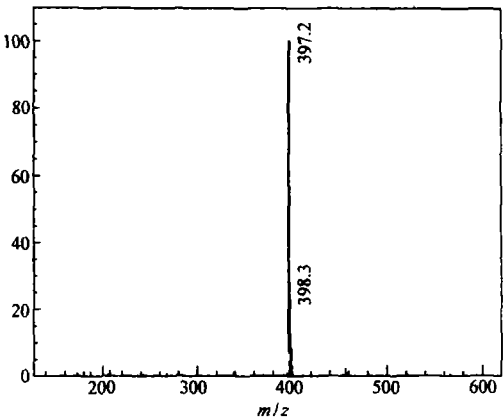


图 2 化合物(Ⅲ)的质谱图

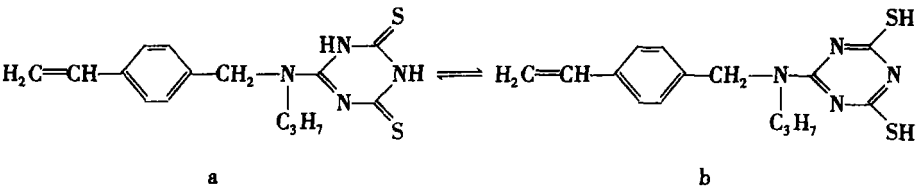
Fig. 2 MS spectrum of compound(Ⅲ)

从质谱 (MS)数据 (图 2)可以看出,化合物 (Ⅲ)的分子量 $M=396$ $[M+H]^+=397.2$

化合物 (Ⅲ)的红外光谱 (FT IR)测定的数据: $3\,322\text{ cm}^{-1}$ 附近有尖的峰为 N—H 伸缩振动吸收峰, $3\,084\text{ cm}^{-1}$ 附近为=C—H伸缩振动吸收峰, $2\,930$ 和 $2\,854\text{ cm}^{-1}$ 附近是饱和烃类的 C—H 伸缩振动吸收峰, $1\,717\text{ cm}^{-1}$ 附近为酯基中的 C=O 伸缩振动吸收峰, $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 附近为 C=C 伸缩振动吸收峰, $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 附近为—CO—NH—中 C=O伸缩振动吸收峰。

2 2 MDTC对树脂-金属间粘接性能的影响

表 2为树脂与金属粘接后剪切强度测试结果。表中可见,在高含金合金表面涂上 MDTC后,明显提高了金属与复合树脂之间的粘接强度。末端含有硫醇基团的分子在与金表面接触时会形成 Au—S化学键^[9~12],因此与贵金属粘接时界面存在游离的硫醇基团是粘接的关键^[13]。Suzuki^[14]用表面增强拉曼散射技术证明了粘接性单体 VBATDT在与金胶粒接触过程中产生了硫酮-硫醇的互变异构 (Scheme 1):



Scheme 1 Tautomers of VBATD

a thione type; b thiol type

表 2 剪切强度测试结果

Table 2 The shear strength data

Material	ω (MDTC) %	Shear strength MPa	Standard deviation
Au alby	0	12.7	1.05
Au alby	0.5	22.4	4.42
Au alby	1.0	19.4	1.76
Au alby	5.0	17.0	1.05
Ti alloy	0	11.4	1.10
Ti alloy	1.0	12.1	1.30
CoCr alby	0	12.3	1.45
CoCr alby	1.0	13.7	1.16

正是由于产生的这种硫醇基团能与贵金属作用形成金属-硫的化学键,所以粘接性单体 VBATDT提高了复合树脂与贵金属之间的粘接强度。可以推测, MDTC 单体所含有的硫酮结构也以硫酮-硫醇的互变异构形式存在,在与高含金合金界面接触的过程中形成化学键 (Scheme 2)。

2 Kojima K, Kadam A Y, Inai Y. *J J Dent Mater*[J], 1987 **6** 702 1987 **6** 112
3 Kadam A Y, Kojima K. *J J Dent Mater*[J], 1992 **11** 940
4 Kojima K, Kadam A Y. *J J Dent Mater*[J], 1992 **11** 234
5 Kadam A Y. *J J Dent Mater*[J], 1997 **16** 114
6 Kadam A Y. *J J Dent Mater*[J], 1995 **14** 697
7 SHI Yan Hong(石艳红), LI Guo Ming(李国明), HUANG Qiao(黄巧). *Chinese J Appl Chem* (应用化学)[J], 2005 **7** 804
8 HE Chu Hua(贺楚华), LIU Chuan Xiang(刘传湘), FU Shi Fu(付仕福), *et al Appl Chem Ind* (应用化工)[J], 2003 **4** 40
9 Ishida T, Choi N, Mizutani W, *et al Langmuir*[J], 1999 **15** 6 799
10 Chechik V, Schonherr H, Vancso G J. *Langmuir*[J], 1998 **14** 3 003
11 Hasan M, Bethell D, Brust M. *J Am Chem Soc*[J], 2002 **124** 7
12 Chang S G, Chao J, Tao Y T. *J Am Chem Soc*[J], 1994 **116** 6 792
13 A tsuta M. 6th Meeting of the International College of Prosthodontists[C]. California San Diego 1995 19
14 Suzuki M, Fujishima A, Miyazaki T. *et al Biomaterials*[J], 1999 **20** 839

Synthesis and Application of a Novel Adhesive Monomer

LIU Hui^a, LIU Lian^{b*}, ZHANG Chun-Qing^a
(^aDalian University of Technology, Dalian;
^bDalian Maritime University, Dalian 116026)

Abstract 10-Methacryloyloxydecyl 2-thiouracil 5-carboxylate was synthesized from the reaction of thiouracil with diethylethoxymethylene malonate and ω-hydroxy-decylmethacrylate. The structure of the product was characterized by ¹H NMR, MS and FT-IR, and the effect of this product on the bond durability between composite resin with Au alloy, Ti alloy or Co-Cr alloy was evaluated. The product significantly elevated the bonding strength between composite resin and Au alloy and the shear strength was 22.4 MPa when the mass fraction of this product was 0.5%. But this product could not enhance the bonding strength of the composite resin with Ti alloy and Co-Cr alloy, the shear strength was 12.1 MPa, 13.7 MPa respectively.

Keywords methacryloyloxydecyl thiouracil carboxylate, adhesive monomer, composite resin, dental alloy, bond durability