

*Debreceni Orvostudományi Egyetem, Stomatológiai Klinika
(igazgató: dr. Keszthelyi Gusztáv egyetemi tanár), Debrecen
Kossuth Lajos Tudományegyetem, Ásvány- és Földtani Tanszék*
(igazgató: dr. Szöőr Gyula egyetemi tanár), Debrecen*

Fogászatban alkalmazott szilánkerámia rendszerek differenciál termoanalitikai vizsgálata

DR. HEGEDŰS CSABA, DR. SZÖÖR GYULA*, BALÁZS ÉVA*,
DR. BUKOVINSZKI KATALIN, DR. KESZTHELYI GUSZTÁV

A szilánmolekulák ipari felhasználásáról már az 1950-es évek óta jelentek meg tudományos közlemények. A szilánvegyületek iránti érdeklődés növekedését a műgyanták üvegszálás és üveg töltőanyagú megerősítése segítette. Eme vegyületek segítségével olyan eljárást dolgoztak ki, mellyel az üveg felületét módosítva, fokozható annak gyantához való kötődése. Az iparban leggyakrabban alkalmazott néhány ilyen anyag: vinil-trikloroszilán, vinil-trietoxiszilán, gamma-aminopropil-trietoxiszilán, allil-dikloroszilán-rezorcinol [6].

A szilánok 1960-ban a fogászatban felhasznált, üveggel megerősített műanyagokban (kompozitokban) is megjelentek mint kapcsoló molekulák a gyanta és az üvegfázis között [4]. Használatuk hasonló elven alapul a fémre égetett kerámiapótlások javításánál, vagy az ún. tiszta kerámiapótlások és bracketek ragasztásánál, ahol a ragasztógyantát kötjük a kerámiafelszínhez. A leggyakrabban alkalmazott, az általunk is vizsgált szilánvegyület a gamma-metakril-oxipropil-timetoxi-szilán [5].

A szilánvegyületek segítségével biztosított kötéserosség-növekedést már számos tanulmányban vizsgálták, de ezek jelentős része szakító- és nyírószilárdsági teszteken alapul. A szilánok önmagukban is képesek a ragasztás erősségét növelni anélkül, hogy a kerámia felszínét savval kezelnék [1, 5]. A fémre égetett kerámiapótlások javításakor (a NiCr-ötvezetkezhez és a kerámia felszínhez való kötődés miatt [2]) az orthodonciában a fém-, ill. porcelán-bracketek ragasztásakor a szilánal történő kezelés hatására a ragasztási erősség fokozódott [8].

Munkánkban termoanalitikai módszerrel kívánjuk a szilán és a kerámia kötődésének sajátosságait vizsgálni. A termoanalitika tárgykörébe tartoznak mindazok a vizsgálati módszerek, melyek az anyag tulajdonságainak paramétereit a hőmérséklet függvényében vizsgálják.

Érkezett: 1999. január 11.
Elfogadva: 1999. február 26.

A termoanalitikai módszerek lehetnek egyediek, párhuzamosak, kapcsolatosak, szakaszosak és folyamatosak. Az ICTA (International confederation for Thermal Analysis) Nomenklaturai Bizottsága 26 termoanalitikai vizsgálatot definiált [7].

Az összetett termoanalitikai módszerek közt igen elterjedt a Paulik F.–Paulik J.–Erdey L. nevekhez fűződő „derivatográfia”, amely eljárás lehetőséget nyújt a differenciál termoanalitikai görbe (DTA), valamint a derivatív termogravimetriás (DTG) görbe, illetve a termogravimetriás (TG) görbék együttes értékelésére [9, 10].

A termoanalitikai görbéken az alábbi hőreakciókat észlelhetjük az anyagvizsgálatok során: dehidráció (adszorbeált víz, kristályvíz, szerkezetben kötött víz és OH-eltávozása), szerkezeti bomlás, halmazállapot-változások (olvadás, párolgás, szublimáció), polimorf átalakulások, új fázisokká való átkristályosodás, szilárd fázisú reakciók, cserebomlás, oxidáció, beleértve az égést. A fenti folyamatok mindegyike jelentkezik a DTA-görbén. A DTA-görbén az endoterm-csúcs az alapvonalról lefelé, az exoterm-csúcs az alapvonalról felfelé mutat. A megegyezés alapján a felsorolt reakciók közül azok, melyek egyidejű tömegváltozással járnak, a TG- és DTG-görbén is észlelhetők.

Ezek alapján a szilánmolekula és kerámia közti határfelületeken kialakult kötések bomlása is tanulmányozható, amely utalhat a határfelületeken létrejött reakciók mértékére. Az irodalmi adatok tanulmányozása során az általunk végzett vizsgálatokhoz hasonlókat nem találtunk.

Jelen munkánk célja az, hogy egy termoanalitikai módszerrel tanulmányozzuk a fogászatban használt kétféle szilánvegyületnek és egy kerámiatípus tiszta formáinak, ill. ezen elemekből álló kevert rendszereknek a tulajdonságait.

Anyag és módszer

Munkánkban a Vita VMK-68 típusú fogászati kerámia dentinporát használtuk fel. A vizsgált szilán adhezív oldatok a Monobond-S (Vivadent) és a Silicoup (Heraeus, Kulzer) voltak.

A kísérleteket két sorozatban végeztük. Az első kísérletsorozatban 5 mintát vizsgáltunk. Az első három mérés a referenciaanyagokkal történt. 600 μ l (Monobond-S, ill. silicoup) szilánoldatot, ill. 1,5 g kerámiapor (A2 dentinszín) mértünk meg. A következő mérések során a kevert rendszereket vizsgáltuk. Az 1,5 g kerámiaporhoz 600 μ l szilánoldatot mértünk. Az anyagokat zárható műanyag küvettkébe mértük. A vizsgálatokat a beméréstől számított második napon végeztük. Méréseinket 20–1000 °C között végeztük, a hevítési sebesség 10 °C/perc volt, szinterelt kerámiatégelyben (No 2), levegőáramban.

A második kísérletsorozatban a kísérleti körülmények közül az atmoszférát nitrogénáramra változtattuk (40 ml/perc). A méréseket kiegészítettük a szilán hatóanyag (gamma-metakril-oxipropil-trimetoxi-

szilán) vegytiszta oldatának kerámiával összekevert mintájának vizsgálatával. Így 3 mérést végeztünk el. Az első minta a tiszta kerámiapor dentin színváltozata volt. A második és a harmadik minta esetében 1,5 g kerámiaport 600 µl szilánoldattal (Silicoup, Monobond-S) kevertünk össze. A negyedik minta esetében 600 µl tiszta gamma-metakril-oxipropil-trimetoxi-szilánt kevertünk össze 1,5 g kerámiaporról.

A vizsgálataink során a Paulik J.–Paulik F.–Erdey L.-rendszerű Derivatograph PC-100 típusú készüléket használtuk. A termoanalitikai görbéket MOM-szoftvercsomag segítségével értékeltük ki.

Eredmények

Az ábrákon a bal függőleges tengely a hőmérséklettengely, a jobb oldali függőleges tengelyről a tömegváltozást olvashatjuk le. A vízszintes tengely az időtengely. Az ábrákon átfutó ferde vonal a lineáris hevítési sebességet mutatja.

Az *első ábrán* a Vita VMK-68 típusú kerámiapor termoanalitikus görbéit láthatjuk. A TG-görbén 360 °C-ig 0,08%-os tömegnövekedés, majd egy 0,31%-os tömegvesztés történik. A DTG-görbe nem mutat változást. A DTA-görbén egy kb. 740 °C-ig tartó exoterm plató figyelhető meg.

A *második ábra* a Silicoup termoanalitikai görbéit mutatja. A TG-görbén 150 °C-ig 16,6 mg anyagvesztés zajlik. A DTG-görbe első szakaszán az anyagvesztésnek megfelelő csúcsot láthatjuk. A DTA-görbe kezdeti szakaszán 74 °C körül az előbbi folyamatnak megfelelő exoterm csúcsot láthatjuk. Később 393 °C-on ismét egy exoterm csúcs jelentkezik.

A *harmadik ábrán* a Silicoup és VMK-68 dentin típusú kerámia termoanalitikai görbéi láthatóak. A TG-görbe folyamatos anyagleadást mutat 233 °C-ig 0,09%, 387 °C-ig további 1,49%, majd az utolsó szakaszon 0,74%. A DTG-görbe párhuzamos szakaszai ezt pontosítva alátámasztják. A DTA-görbén 238 °C-on, 365 °C-on, 420 °C-on exoterm csúcsokat láthatunk, 384 °C-on pedig egy endoterm folyamatra utaló kitérés figyelhető meg.

A *negyedik ábra* szintén a Silicoup és a VMK-68 dentin típusú kerámia görbéit mutatja, azzal a különbséggel, hogy a mérést nitrogénáramban végeztük, míg az előző esetekben oxigénáramot alkalmaztunk. A TG-görbe két szakaszos anyagleadást mutat: 284 °C-ig 0,48%, 608 °C-ig 1,22%, az utolsó szakaszon 0,02%-os anyagfelvétel figyelhető meg. A TG-görbén egyetlen jól definiálható csúcs látható, mely pontosabban adja meg az 1,22%-os anyagleadás helyét. A DTA-görbe 153,535, 805 °C-okon kisebb exoterm-csúcsokat mutat.

Az *ötödik ábrán* a Monobond-S görbéit láthatjuk a TG- és DTG-görbéken 130C-ig zajló jelentős anyagleadásnak 54,66 mg megfelelő kitérések láthatók. A DTA-görbe három csúcsot mutat: 202 °C-on és 377 °C-on exoterm, míg 273 °C-on egy endoterm kitérés látható.

A hatodik ábra a Monobond-S és a VMK-68 dentin típusú kerámiapor termoanalitikai görbéit mutatja oxigénáramban. A TG-görbén háromszakaszos anyagleadás 105 °C-ig 0,02, 262 °C-ig 0,10%, 500 °C-ig 0,18%, majd 500 °C fölött 0,08% anyagfelvétel zajlik. A DTG-görbe megfelelő szakaszai is ezt támasztják alá. A DTA-görbén egyetlen exoterm-csúcs ábrázolódik 304 °C-on.

A hetedik ábra a Monobond-S és a VMK-68 dentin típusú kerámia ábráit mutatja nitrogénáramban. A TG- és DTG-görbék 286 °C-ig 0,01%-os, 565 °C-ig további 0,12%-os anyagleadást mutatnak, az utolsó szakaszban egy 0,1%-os anyagfelvételt észleltünk. A DTA-görbén 847 °C-on egy endoterm folyamatra utaló kitérés detektálható.

A nyolcadik ábra a tömény szilánoldat és a VMK-68 dentin típusú kerámiapor termoanalitikai görbéit mutatja nitrogénáramban. A TG-görbén folyamatos anyagleadás figyelhető meg 303C-ig 15,75%, majd ezt követően további 0,78% 49 °C-ig. A DTG-görbe mutatja, hogy a 15,75%-os anyagvesztés jelentős hányada 230 °C-on távozik. A DTA-görbe folyamatosan ereszkedik, és 800 °C-on egy endoterm-csúcsot ad.

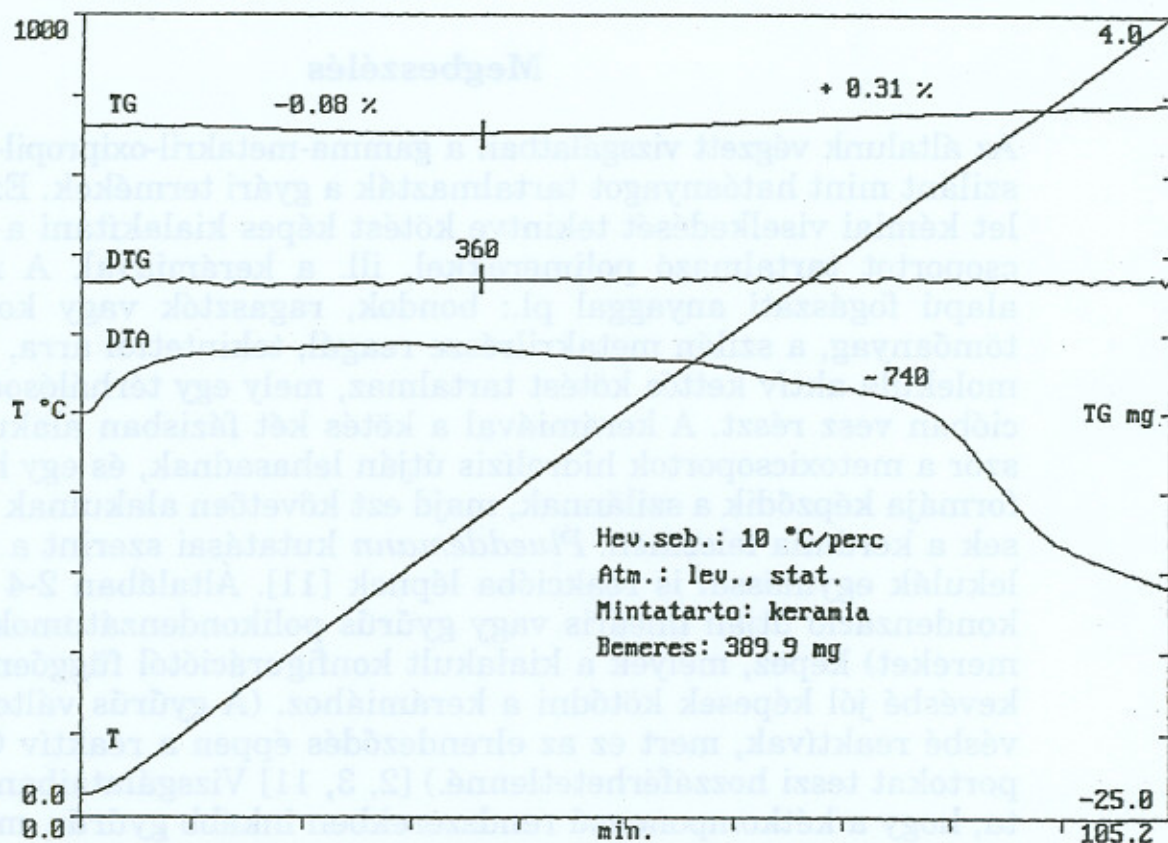
Megbeszélés

Az általunk végzett vizsgálatban a gamma-metakril-oxipropil-trimetoxiszilánt mint hatóanyagot tartalmazták a gyári termékek. Ez a vegyület kémiai viselkedését tekintve kötést képes kialakítani a metakrilcsoportot tartalmazó polimerekkel, ill. a kerámiával. A műgyanta alapú fogászati anyaggal pl.: bondok, ragasztók vagy kompozíciós tömőanyag, a szilán metakrilrésze reagál, tekintettel arra, hogy ez a molekula aktív kettős kötést tartalmaz, mely egy térhálósodási reakcióban vesz részt. A kerámiával a kötés két fázisban alakul ki. Először a metoxicsoportok hidrolízis útján lehasadnak, és egy hidrolizált formája képződik a szilánnak, majd ezt követően alakulnak ki a kötések a kerámia felszínén. *Plueddemann* kutatásai szerint a szilánmolekulák egymással is reakcióba lépnek [11]. Általában 2-4 molekula kondenzáció útján lineáris vagy gyűrűs polikondenzátumokat (tetramereket) képez, melyek a kialakult konfigurációtól függően, jól vagy kevésbé jól képesek kötődni a kerámiához. (A gyűrűs változatok kevésbé reaktívak, mert ez az elrendeződés éppen a reaktív OH-il csoportokat teszi hozzáférhetetlenné.) [2, 3, 11] Vizsgálataiban kimutatta, hogy a kétkomponensű rendszerekben inkább gyűrűs, míg az egykomponensű rendszerekben a lineáris struktúrák alakulnak ki [11]. Más szerzők a fém felszínhez kötődést tanulmányozva a hidrolízis mértékét, a felszíni reakciókat, a ragasztás erősségét vizsgálták [2]. Megállapították, hogy mind az egy-, mind a kétkomponensű szilánrendszer metoxicsoportja részleges hidrolízist mutat, azonban a prehidrolizált primerek nagyobb arányban hidrolizáltak, és jobban orientálódtak metoxicsoportjaikkal a NiCr-ötvözet felszínéhez. Közlemé-

nyükben leírták, hogy a fémre égetett kerámiapótlások javításakor a prehidrolizált (egykomponensű) termékek alkalmazása előnyösebb, mint a kétkomponensű rendszerek.

A vizsgált két termék közül a Monobond-S egykomponensű rendszer, melyben az oldószert és a hatóanyagot már összekeverve hozza forgalomba a gyártó. A Silicoup kétkomponensű rendszer, az oldószert és a hatóanyagot a felhasználás előtt kell összekevernie a felhasználónak. A hatóanyag mindkét termékénél a gamma-metakril-oxipropil-trimetoxi-szilán volt. Ezen kívül mindkét termék tartalmaz ecetsavat, mely az oldat kémhatását pH 4-en tartja. Ez a pH-érték az, mely a legkedvezőbb a szilánmolekulák hidrolízisének [3]. Az ecetsavon kívül a Silicoup etanolt és vizet is tartalmaz.

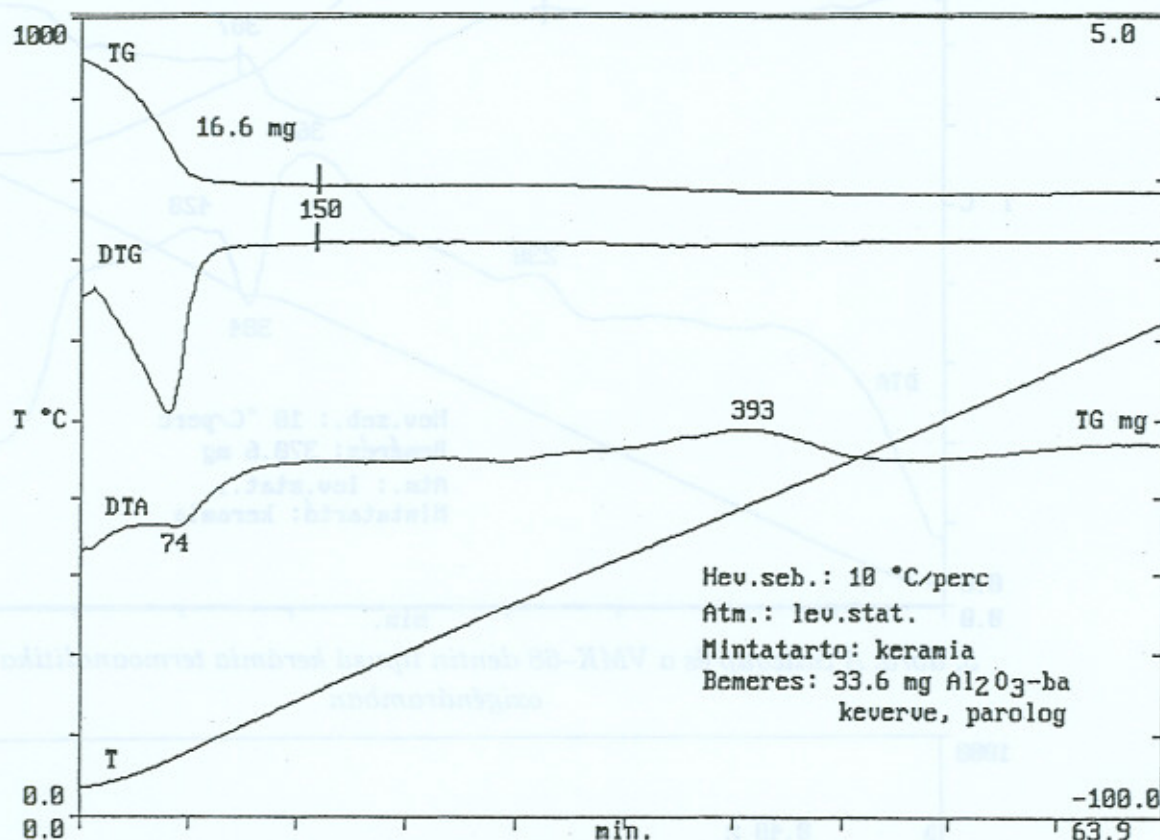
Az 1. ábra szerint VMK-68 dentin kerámia termikusan inaktív. Hevítés hatására a szilikát-struktúrához erősen kötött hidroxilcsoportok folyamatos eltávozását a TG-görbe első szakasza mutatja (-0,08% tömegvesztés). A második szakaszban tapasztalt tömegnövekedés (+0,31%) a kerámiában lévő színezőanyagok oxidációjából adódik.



1. ábra. Vita VMK-68 típusú kerámiapor termoanalitikus görbéi oxigénáramban

A 2. ábrán a Silicoup A+B szilánvegyület TG-görbéjének kezdeti szakaszán jelentkező jelentős anyagleadás (16,6 mg) a rendszerben lévő oldószerek (alkohol, ecetsav) eltávozásához rendelhető. A DTA-görbén 393 °C-nál lévő exoterm-csúcs a szilánvegyület szerves részé-

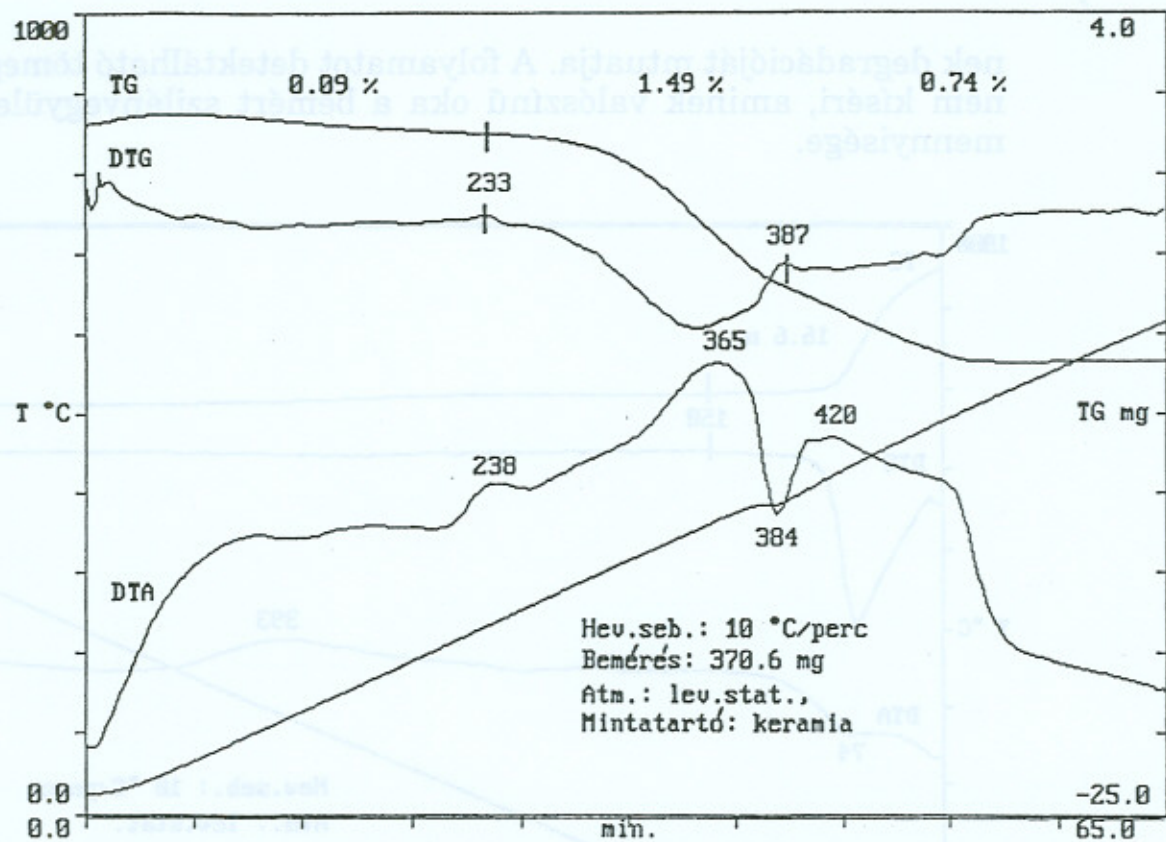
nek degradációját mutatja. A folyamatot detektálható tömegvesztés nem kíséri, aminek valószínű oka a bemért szilánvegyület igen kis mennyisége.



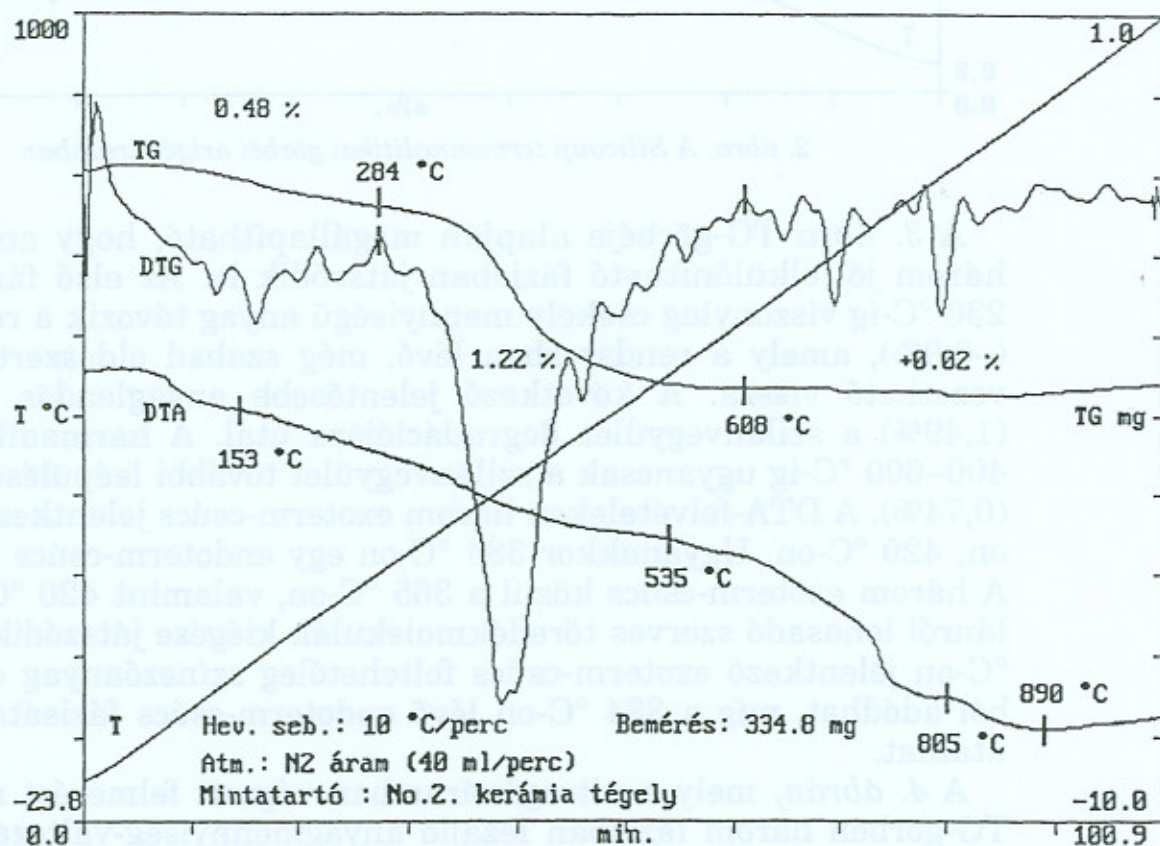
2. ábra. A Silicoup termoanalitikai görbéi oxigénáramban

A 3. ábra TG-görbéje alapján megállapítható, hogy anyagleadás három jól elkülöníthető fázisban játszódik le. Az első fázisban kb. 230 °C-ig viszonylag csekély mennyiségű anyag távozik a rendszerből (-0,9%), amely a rendszerben lévő, még szabad oldószertartalomra vezethető vissza. A következő jelentősebb anyagleadás 400 °C-ig (1,49%) a szilánvegyület degradációjára utal. A harmadik fázisban 400–600 °C-ig ugyancsak a szilánvegyület további leépülését mutatja (0,74%). A DTA-felvételeken három exoterm-csúcs jelentkezik 238 °C-on, 420 °C-on. Ugyanakkor 384 °C-on egy endoterm-csúcs is látható. A három exoterm-csúcs közül a 365 °C-on, valamint 420 °C-on a szilánról lehasadó szerves töredékmolekulák kiégése játszódik le. A 238 °C-on jelentkező exoterm-csúcs feltehetőleg színezőanyag oxidációjából adódhat, míg a 384 °C-on lévő endoterm-csúcs fázisátalakulásra utalhat.

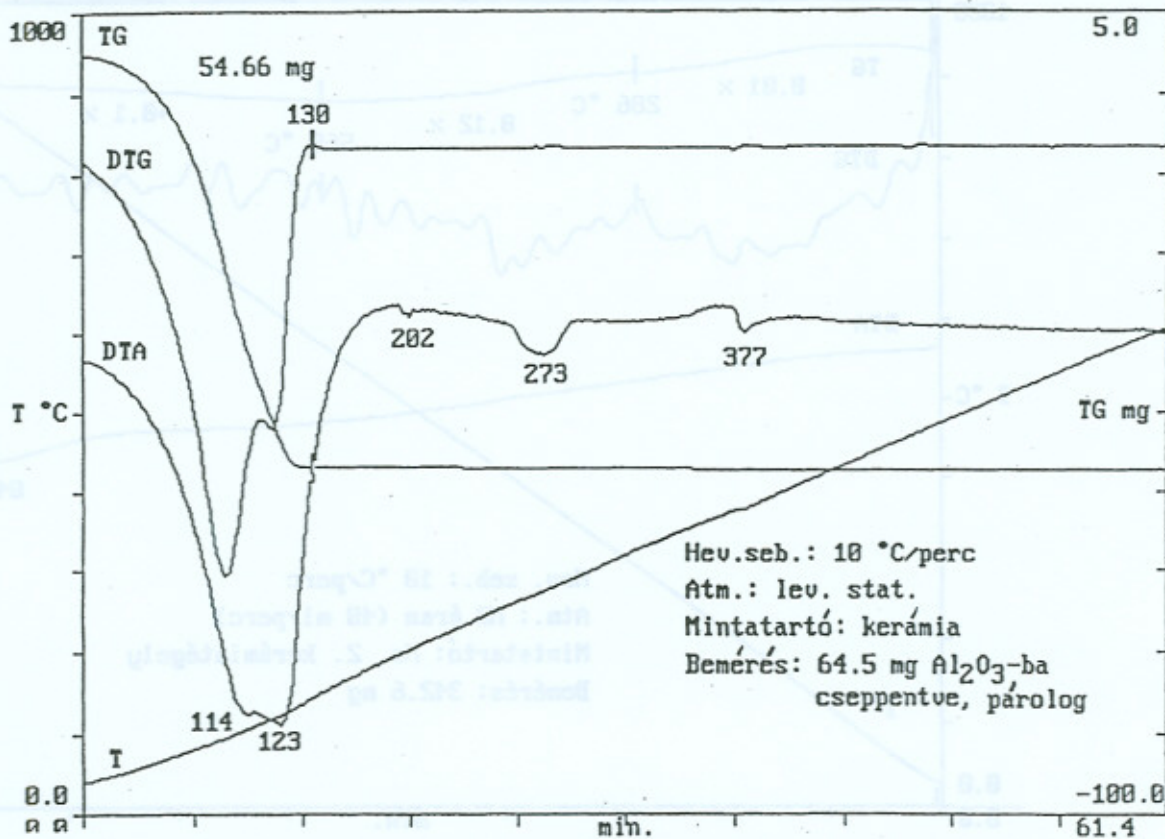
A 4. ábrán, mely a nitrogénáramban végzett felmérést mutatja, a TG-görbén három fázisban lezajló anyagmennyiség-változás látható. Az első szakaszban 284 °C-ig egy kisebb mennyiségű anyagleadás zajlik, mely még a rendszerben lévő maradék oldószer távozásának köszönhető.



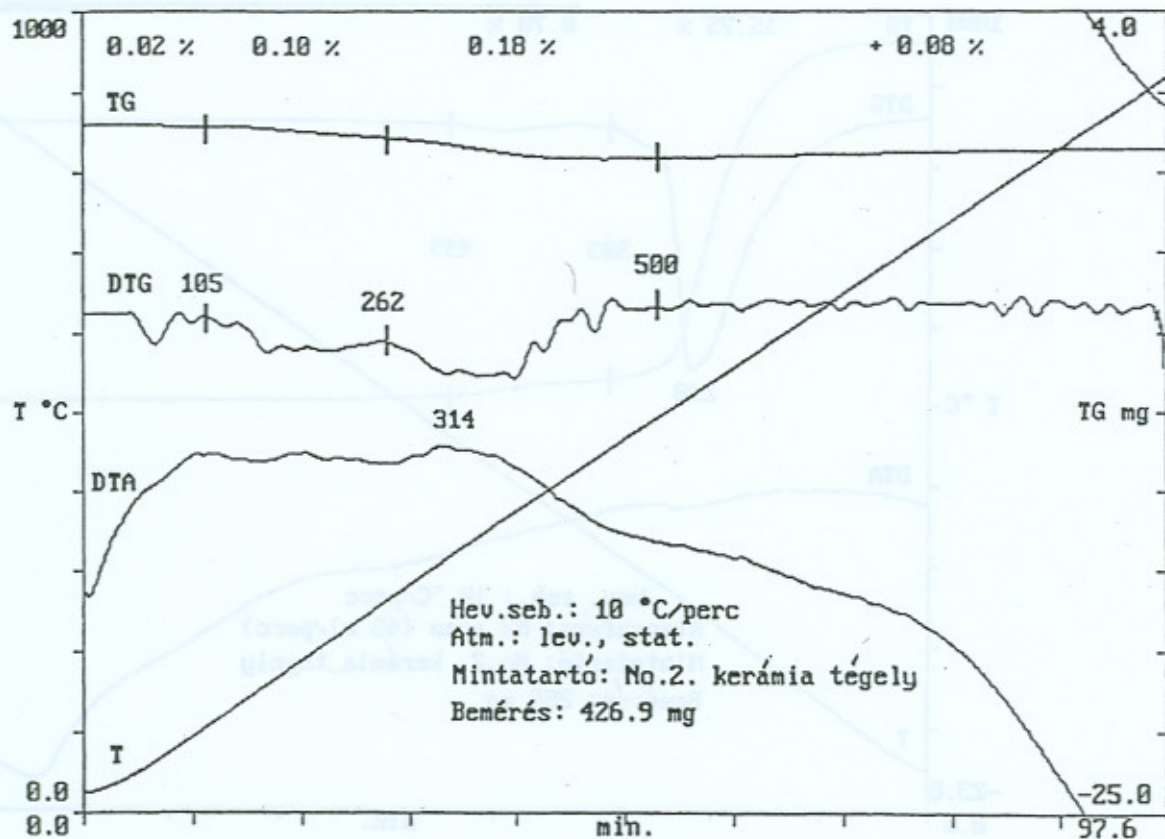
3. ábra. A Silicoup és a VMK-68 dentin típusú kerámia termoanalitikai görbéi oxigénáramban



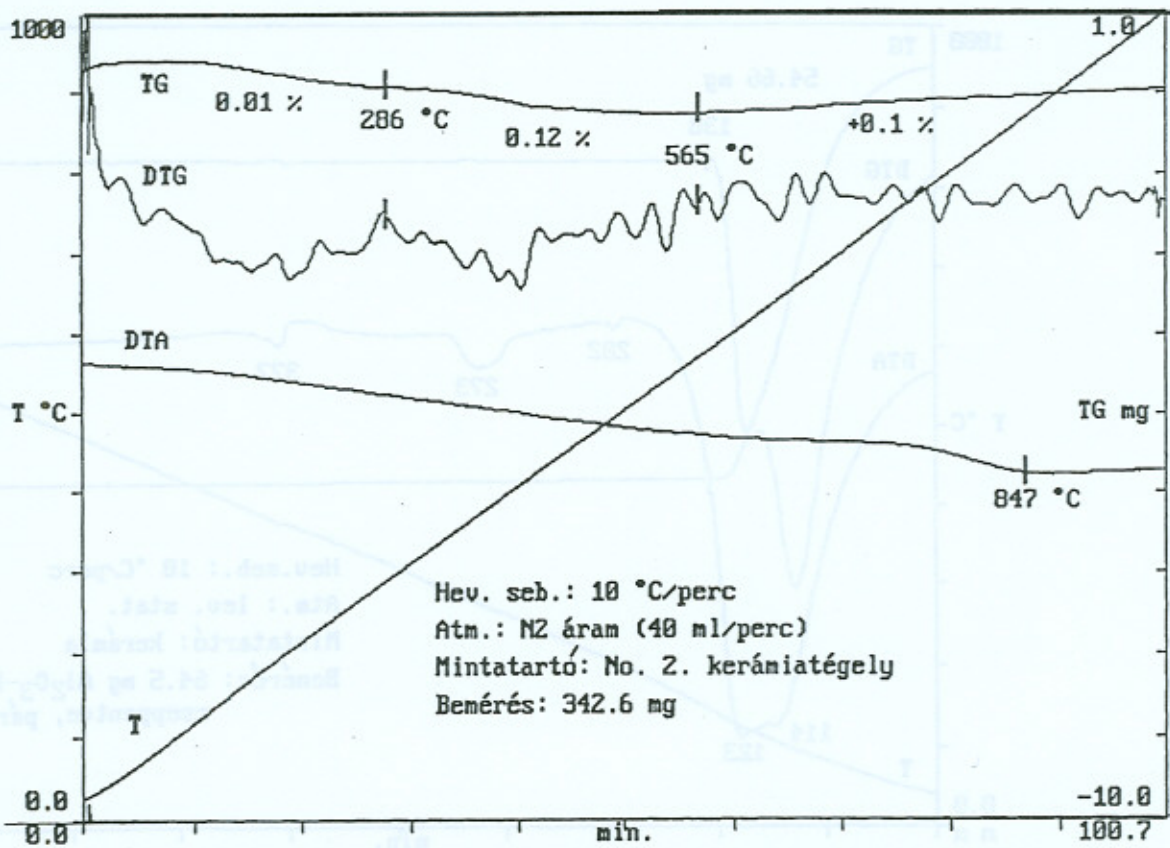
4. ábra. A Silicoup és a VMK-68 dentin típusú kerámia termoanalitikai görbéi nitrogénáramban



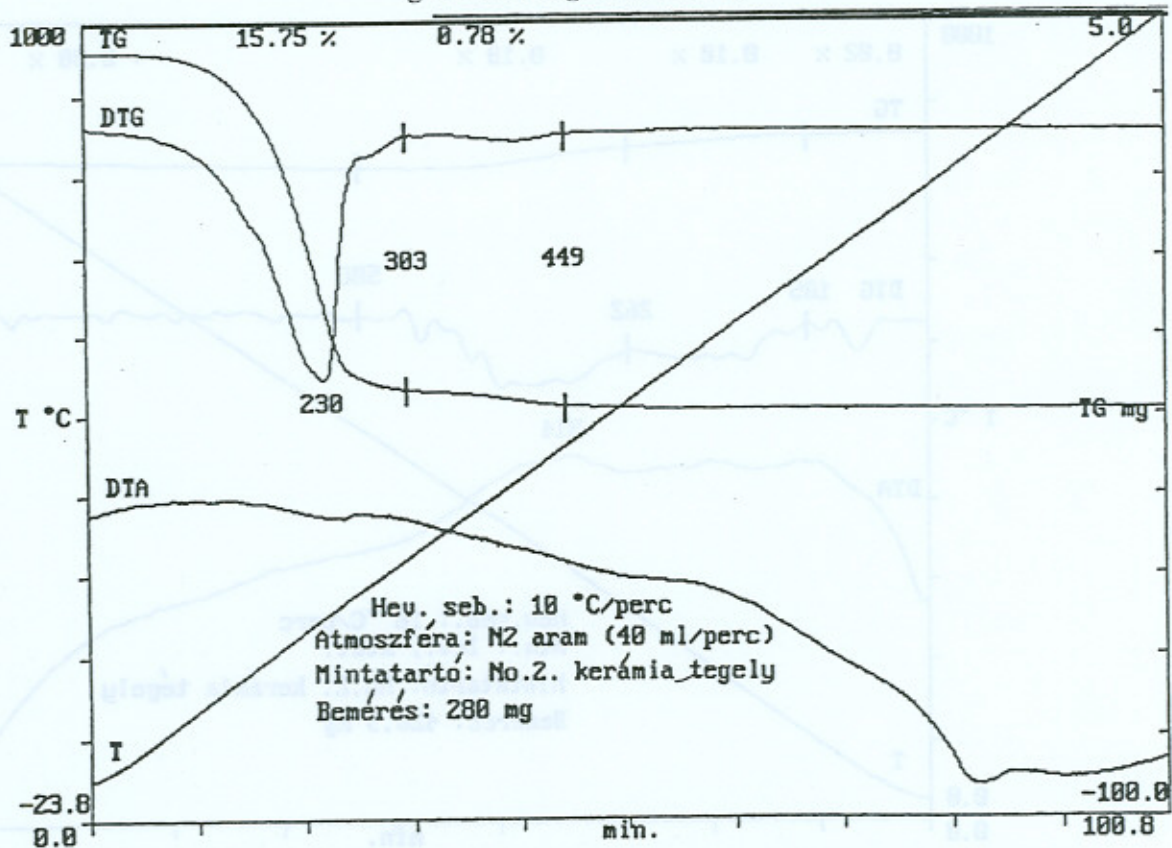
5. ábra. A Monobond-S termoanalitikai görbéi oxigénáramban



6. ábra. A Monobond-S és a VMK-68 dentin típusú kerámiapor termoanalitikai görbéi oxigénáramban



7. ábra. A Monobond-S és a VMK-68 dentin típusú kerámiapor termoanalitikai görbéi nitrogénáramban



8. ábra. A gamma-metakril-oxipropil-trimetoxi-szilán és a VMK-68 dentin típusú kerámiapor termoanalitikai görbéi nitrogénáramban

A következő szakaszban jelentősebb tömegvesztés zajlik (1,22%). Az utolsó szakaszban 608 °C fölött a nitrogén adszorpciója következik be.

Az 5. ábra szerint a Monobond-S TG-görbéjén jelentkező jelentős anyagleadás (130-ig 54,66 mg) az oldószerek kipárolgását mutatja, amit a DTA-görbe endoterm volta is megerősít. A DTA-görbén 202 °C-on látható endoterm-csúcs a szilánvegyület forráspontját jelenti. A 273 °C-os endoterm-csúcsra nem találtunk magyarázatot, talán fázisátalakulás és nem a másodlagos kémiai kötések felhasadása. A 377 °C-os endoterm folyamatot megelőző exoterm-csúcs a szerves rész degradációja.

A 6. ábra TG- és DTA-görbéi mutatják, hogy 105 °C-ig a rendszerben lévő oldószerek távoznak. A 314 °C-on jelentkező exoterm-csúcs ugyancsak a szilán degradációjára utal. A TG-görbén jelentkező csekély anyagfelvételt a kerámiában lévő fémvegyületek (színezőanyagok) oxidációja okozza.

A 7. ábra szerint a TG-görbe első (286 °C-ig) és második (565 °C-ig) szakaszain minimális anyagvesztés zajlik, ami a feltehetőleg kevésbé kötött szilánmolekulák degradációjának köszönhető. Az utolsó szakaszban zajló anyagfelvétel itt is a nitrogén adszorpciója. A DTA-görbén a történéseket nem kíséri detektálható változás. Ugyanezen a görbén 847 °C-on egy endoterm folyamatra, feltehetőleg a nitrogén adszorpciójára utaló kitérés jelentkezik.

A 8. ábrán látható, hogy a TG-görbén kb. 303 °C-ig egy folyamatos, nagyobb mennyiségű anyagleadás zajlik, melynek jelentős részét 230 °C-on adja le a rendszer. Ezt követően 303–449 °C közötti szakaszon további anyagleadás történik.

Munkánk során először végeztük el a szilán és kerámiarendszerek differenciált termoanalitikai vizsgálatát. A termoanalízis kémiai kötések vizsgálatára alkalmazható módszer. Megállapítható, hogy kerámiapor termikusan inaktív. A Silicoup és a Monobond-S termékeket fogászati kerámiaporról reagáltatva, az azonos hatóanyag ellenére, eltérő termikus sajátosságokat mutatnak. Az eltérő sajátosságokat saját méréseinkben is a már említett polikondenzátumokkal magyarázzuk, ezen esetekben a gyűrűs konfiguráció elfedi (körülzárja) a kötésben fontos OH-csoportokat a molekulákon. Ilyenkor, feltételezhetőleg a gyengébb kötődés miatt, alacsonyabb hőmérsékleten történik a szilánmolekula leválása, degradálódása, ill. az anyagleadás a rendszerből. A vizsgáló módszer a határfelületeken lezajló reakciók kutatására alkalmas, melyet azonban a degradálódó szerves molekulafragmentumok meghatározására, pontosabb következtetések levonására célszerű további mérésekkel kiegészíteni, mint pl.: az eltávozó termogáz-analízis (EGA.), szilárd fázisú NMR.

IRODALOM: 1. Aida M., Zayakava, K.: Adhesion of composite to porcelain with various surface condition J. Prosther. Dent. 73, 464, 1995. – 2. Anagnostopoulus, T., Eliades, G., Palaghias, G.: Composition, reactivity and surface interactions of three dental silane primers. Dent. Mater, 9, 181, 1993. – 3. Bascom, W. D.: Structure of silane adhesion promoter film on glass and metal surfaces. Macromolecules 5, 792, 1972. – 4. Bowen, R. L.: Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol A and glycidyl acrylate U. s. Patent no. 3 066 112, nov. 1962.

- 5. Calamia, J. R., Simonsen, R. J.: Effect of coupling agents on bond strengths of etched porcelains I. Dent. Res. 64, 296, 1985. – 6. Honwink and G. Salomon: Adhesion and Adhesives. Elsevier Publishing Company 1967. 99–104. – 7. Lombardi, G.: For better Thermal Analysis. ICTA, Instituto di Mineralogia e Petrografia dell' Università Di Roma. 1977. 1–37. – 8. Major, P. W., Kochler, J. R., Manning, K. E.: 24 hour bond strength of metal orthodontic brackets bonded to porcelain using various adhesion promoters. Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop. 108, 322, 1995. – 9. Otto-Albrecht Neumüller: RÖMPP Vegyészeti lexikon I. Műszaki Könyvkiadó, Bp., 1981. 665. – 10. Paulik F., Paulik J.: Termoanalízis. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1963. 1–280. 11. Plueddemann E. P.: Silane Coupling Agents. New York: Plenum Press. 1991.

Dr. Hegedűs, Cs., dr. Szöőr, Gy. Balázs, É., dr. Bukovinszki, K., dr. Keszthelyi, G.: *Examination of silane ceramic systems by differential thermoanalysis*

In the present study two silane adhesive agents (Silicoup, Heraeus/Kulzer, and Monobond-S, Vivadent) and one type ceramic (VITA VKM 68) and their interface reactions were tested by thermoanalysis. The ceramic powder is thermally inactive. Using the two different silane solutions with the same ceramic type different thermal characteristics were found despite the same base material (γ -methacryloxi-propyl-trimethoxi-silane). This can probably be attributed to the different configurations of the polycondensates.

Key words: silane ceramic interface, thermoanalysis

A természet gyógyító ereje...



OzonyTron[®] by MYMED készülék a TANAKA Dental-tól.

Eredményesen használható:

- Fogínysorvadásra
- Tasakok kezelésére
- Szájnyálkahártya sebek gyógyítására
- Erióziók kezelésére
- Gombás megbetegedések kezelése a szájüregben
- Szájfekélyek kezelése
- Herpes kezelése
- Szájgyulladás kezelése
- Fogszuvasodás (CP, P) kezelése
- Fertőzött sebek kezelése
- Szivárgó vérzések csillapítása
- Foghúzások utáni állapot
- Hatékonyabb a Laser terápiánál

Kizárólagos magyarországi forgalmazó:

DentAvantgArt
D I V I S I O N . K F T.

Érdeklőni lehet:

9400 Sopron, Villa sor 3.
Tel.: 99/314-931; Fax: 99/316-955
internet: www.dentavantgart.hu
e-mail: dentav@matavnet.hu