

Utjecaj Kevloc veznoga posrednika na spoj metal-polimer

Denis Vojvodić¹
Vjekoslav Jerolimov²
Adnan Čatović¹
Ante Lončar³
Šuhreta Husić⁴
Janez Indof⁴
Biserka Lazić¹

¹Zavod za fiksnu protetiku
²Zavod za mobilnu protetiku
Stomatološkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
³DZ Čnomerec
⁴Fakultet strojarstva i
brodogradnje Sveučilišta u
Zagrebu

Sažetak

Polimerizacijska kontrakcija materijala za fasetiranje, različiti koeficijenti termičke ekspanzije i različiti koeficijenti volumne ekspanzije u vodi polimera i metala uzrokom su nastanka granične pukotine na njihovoj spojnoj površini sa svim, već poznatim, posljedicama (odvajanje fasete, egzogena promjena boje).

Nastanak granične pukotine treba spriječiti uporabom modernih veznih sustava koji također i ojačavaju veznu čvrstoću polimerne fasete i metalne podloge.

Svrha ovoga rada bila je odrediti vezne čvrstoće postignute uporabom Kevloc veznog sustava na dvjema dentalnim slitinama (Ag-Pd, Co-Cr) i usporediti ih s rezultatima kontrolne skupine koja simulira dosad uobičajeni postupak fasetiranja u zubotehničkom laboratoriju, te uporabom svjetlosnoga mikroskopa i kompjutoriziranog analizatora slike provjeriti izostanak granične pukotine nakon uporabe Kevloc veznoga posrednika.

Smičnim je testom ispitivano šezdesetšest uzoraka nakon polimerizacije i nakon provedenih postupaka umjetnog ostarivanja (pohranjivanje u vodi temperature 37 °C i termocikliranja), a po jedan je uzorak iz svake ispitivane skupine mikroskopski raščlanjen.

Kevloc vezni sustav poboljšao je vrijednosti vezne čvrstoće na Ag-Pd i Co-Cr slitini, a mikroskopska raščlamba presjeka uzoraka nije otkrila postojanje granične pukotine.

Ključne riječi: granična pukotina, vezna čvrstoća, vezni sustav

Acta Stomatol Croat
1998; 419—427

IZVORNI ZNANSTVENI
RAD
Primljeno: 29. travnja 1998.

Adresa za dopisivanje:

Denis Vojvodić
Stomatološki fakultet
Sveučilišta u Zagrebu
Klinički zavod za stomatološku protetiku pri
KB "Dubrava"
Avenija izviđača 6
10000 Zagreb
Hrvatska



Uvod

Kako bi protetski rad bojom, oblikom i smještajem bio što sličniji prirodnim zubima, za oblaganje njegove metalne osnove (fasetiranje) na raspolaganju su dvije međusobno konkurentne skupine materijala, polimeri i keramika (1).

Premda pomalo u sjeni keramičkih materijala, polimerni materijali za fasetiranje još se široko upotrebljavaju u stomatološkoj praksi zbog svoje ekonomičnosti (laboratorijski su postupci brzi i jednostavni), zbog mogućnosti popravka u ustima (2) i zbog dobre prilagodbe boje spram prirodnih zuba (1,3,4). Polimerni materijali imaju i specifična indikacijska područja kao npr. za fasetiranje teleskopskih i konus krunica, odnosno mostova na skidanje. Prema navodu Husera (2), čak se 97% kombiniranih protetskih konstrukcija fasetira polimernim materijalima.

Jedan od najvećih nedostataka polimernih materijala za fasetiranje jest nastanak granične pukotine između površine metala i polimerne fasete, a taj je problem dosad već potanko opisan u literaturi (5,6,7,8,9).

U pokušaju da se izbjegnu negativnosti nastale razvojem granične pukotine, do danas je promovirano nekoliko veznih sustava. Prvi vezni sustav s kliničkim uspjehom bio je Silicoater postupak (Kulzer, Wehrheim, Njemačka)(10,11) predstavljen još godine 1984. na sajmu Dentotechnica u Kölnu. U želji da se još poboljša vezna čvrstoća i otklone problemi primjećeni kroz desetljeće uporabe Silicoater postupka, tvrtka "Kulzer" promovirala je nov vezni posrednik.

Kevloc vezni posrednik i Artglass materijal za fasetiranje (Kulzer, Wehrheim, Njemačka)

Silanizacija je prošlost, akriliranje je nova deviza (12). Tako je predstavljen Kevloc vezni postupak, nasljednik Silicoater postupka u razvojnom programu tvrtke "Kulzer". Upotrebljava se novi kemijski proces sa zadaćom da se ostvari veza metal-materijal za fasetiranje, neovisna o različitim svojstvima dentalnih slitina, kao npr. oksidacija ili pak tvrdoća. Zato se taj vezni postupak može rabiti na svim dentalnim slitinama, neovisno o kemijskome

sastavu, i postizati vezne čvrstoće visokih vrijednosti. Kod Kevloc sustava rabi se načelo izravnog akriliranja metalne površine, pa nema više potrebe za oksidnim, silikatnim ili silanskim slojevima, kao npr. kod Silicoater postupka. Ovdje se primjenjuje kontrolirani termički proces, sličan reakcijama upotrijebljenim u proizvodnji vlakana visoke tehnologije, kao primjerice Kevlara (13).

Površina metalne konstrukcije protetskoga rada pjeskari se jednokratno upotrijebljenim korundom, minimalne veličine zrna od 110 mikrometara, pod tlakom od najmanje 2 bara. Ispjeskarene površine samo se isčetkaju čistim, suhim i ostrim kistom, jer bi masnoća ili ostatci ulja u stlačenoj zraku više oslabili vezu nego eventualno zaostale čestice prašine od Al_2O_3 (12).

Na tako ispjeskarenu i očišćenu metalnu površinu nanose se: Kevloc primer, otopina sastavljena od acrylnitril kopolimera, multifunkcijskog estera akrilne kiseline, te hlapiva acetona i vode, Kevloc bond, otopina uretanske smole, multifunkcijskog estera akrilne kiseline, acetona i smjese aromatskih otopina (13).

Utjecajem temperature topla, stlačena zraka iz Kevloc uređaja mijenja se kemijska struktura acrylnitrila i ona prelazi u prstenasti oblik u kojemu sada postoji višak elektrona te molekula postaje elektronegativna. Površine metala uvijek su elektropozitivne, te je ostvareno međusobno djelovanje zapravo vrsta dipola.

Prvi sloj veznoga posrednika (Kevloc primer) iznimne je čvrstoće i rigiditeta, što daje visoke vrijednosti vezne čvrstoće bez obzira na kemijski sastav metalne površine. Na taj sloj veže se i nastavlja sloj uretanske smole (Kevloc bond) otporne na djelovanje vode. Za razliku od sloja Kevloc primera ovaj sloj je elastično čvrst, što omogućuje apsorpciju mehaničkih i termičkih stresova materijala za fasetiranje proizašlih iz polimerizacijske kontrakcije, različitih koeficijenata termičkog rastezanja, djelovanja žvačnih sila u usnoj šupljini itd. Kroz oba ova sloja proteže se visokopolimerizirana akrilna mrežica koja na svom kraju ima slobodne dvostruke veze spremne za kemijsko povezivanje s Artglass opakom.

Takav raspored slojeva stvara vodootporan pokrov metalne površine. To se postiže konverzijom nanesenih otopina Kevloc primera i bonda upora-

bom potrebne količine toplinske energije u određenom vremenu, koja inducira kemijsku reakciju. Potrebna količina toplinske energije dobiva se domišljato projektiranim Kevloc uređajem koji kombinira brzinu protoka topla stlačena zraka i vremensko trajanje te nadzire udaljenost od metalne površine, sve s ciljem da se potrebna količina toplinske energije prenese na spojnu površinu bez pretjerana zagrijavanja dentalne slitine. Zato temperatura od oko 480 °C na izlasku iz grijače cijevi Kevloc uređaja, zbog određene udaljenosti držačima razmaka i kratkoće postupka od 15 sekundi, ne zagrijava dentalnu slitinu preko kritičnih 80 °C.

Zbog toplinskoga djelovanja mijenja se i boja premaza. Od mliječne (Kevloc primer), polusjajne (Kevloc bond) u smeđkastu (nakon završenog postupka), što omogućuje i vizualni nadzor ispravnosti provedenog postupka (13).

Taj novi postupak omogućuje vezu svjetlom polimerizirajućeg Artglass materijala za fasetiranje za svim dentalnim slitinama bez mehaničkih retencija (modelacija kao za metalnokeramičke radove), uz jednostavno rukovanje s vizualnim nadzorom svakog stupnja postupka.

Na spomenute slobodne dvostruke veze veznih slojeva veže se Artglass opaker, kemijskim sastavom funkcionalni metakrilni ester sa silaniziranim SiO₂ kao mikropunilom, prosječne veličine zrnca od 0,7 mikrometara. Dodani anorganski pigmenti su bez kadmija (14).

Osobitost tog opakera je jednokomponentnost. Zato su izbjegnute pogrješke, tj. razlike u omjeru miješanja praha i tekućine. Posljedično različit viskozitet opakera već može utjecati na čvrstoću veze.

Opaker se obično nanosi u 2-3 sloja, a svaki se svjetlom polimerizira 90 sekundi. Pojedini sloj opakera ne smije biti deblji od 80 mikrometara, a ukupna je debljina obično oko 150 mikrometara (12).

Sada se stavlja marginalna, dentinska i incizalna masa Artglassa, konceptijski novog materijala koji popunjava prazninu između keramičkih i polimernih materijala za fasetiranje. Otuda i naziv Polyglass toj vrsti materijala, koji se temelji na Microglass tehnologiji. Sastavljen je od multifunkcijskog metakrilnog estera, visokoumreženog, u obliku organskog stakla (30% tež.) i anorganskih punila: silicijeva dioksida i barij-aluminij-silikatnog stakla (70% tež.) prosječne veličine zrna 1 mikrometar. To

su sastavnice potpuno stabilne, omogućuju izvrsno poliranje, pa je zbog toga smanjena i kumulacija dentalnoga plaka (14).

Artglass materijal se tvrdoćom i abrazivnošću približava prirodnim zubima, što omogućuje i okluzalno fasetiranje fiksno-protetskih radova uz minimum debljine sloja od 1 mm. Pacijentu ujedno daje ugodu "komfora" pri žvakanju, jer se dio žvačnih sila neutralizira unutar materijala za tu svrhu prilagođenim modulom elastičnosti. Zato je taj materijal osobito pogodan za suprakonstrukcije na implantatima, uz već spomenutu minimalnu kumulaciju plaka.

Polimerizacija Artglass materijala za fasetiranje obavlja se u uređaju za svjetlosnu polimerizaciju "Uni XS", što je poboljšana inačica uređaja aparata "Dentacolor XS". Značajna su novost dvije stroboskopske lampe punjene xenonom valne duljine spektra od 300 do 520 nm. Svi se slojevi polimeriziraju u od 90 sekundi, osim završne polimerizacije koja traje od 180 sekundi.

Treba napomenuti da Kevloc postupkom možemo također kondicionirati sve metalne površine kao i Silicoater postupkom, no ispitivanja o mogućnosti kondicioniranja keramike još nisu završena.

Svrha je ovoga istraživanja ustanoviti nastanak (ili izostanak) granične pukotine i vrijednosti vezne čvrstoće postignute Kevloc veznim sustavom i to: odmah nakon polimerizacije i nakon provedenih postupaka umjetnog ostarivanja (imerzija pod vodom i termocikliranje), te ih usporediti s kontrolnom skupinom uzoraka gdje nije primijenjen vezni posrednik. Temeljem dobivenih rezultata valja ustanoviti opravdanost uvođenja toga veznog posrednika u širu stomatološku praksu.

Materijali i postupci

Ispitivanje je provedeno na dvijema dentalnim slitinama: Auopal SE (Ag 64%, Pd 25%, Cu 8%, Au 2%, Zn<1%) i Basil S (Co 64,6%, Cr 28%, Mo 4,8%, Si<1%, Mn<1%, C<1%), obje proizvod Au-rodenta (Zlatarne Celje, Slovenija).

Šezdesetšest polimetilmetakrilatnih objekata oblika zakovice, glatkih površina, sljedećih dimenzija: promjer oboda 7 mm, debljina oboda 2 mm, promjer peteljke 2,5 mm, duljina peteljke 12 mm

uloženo je u uložni materijal. Trideset i tri modela predviđenih za izlivanje u Auropal SE slitini uloženi su u Aurowest materijal za ulaganje (Aurodent, Zlatarne Celje, Slovenija), a trideset i tri modela predviđenih za izlivanje u Basil S dentalnoj slitini u Basowest (Aurodent, Zlatarne Celje, Slovenija) prema naputcima proizvođača. Materijal za ulaganje zamiješan je u vakuumskoj miješalici Multivac 4 (Degussa, Frankfurt, Njemačka) i uliven u kivete na vibratoru Vibramat midi (Krupp, Essen, Njemačka).

Nakon stvrdnjavanja uložnog materijala, te predgrijavanja i žarenja prema uputama proizvođača, uzorci su lijevani u ljevaču Globucast (Krupp, Essen, Njemačka). Pošto su se ohladili do sobne temperature uzorci su izvađeni iz kivete izbijanjem Dobby (Bego, Bremen, Njemačka) i ispjeskareni u pjeskari s cirkulirajućim pijeskom Dentastral automatic (Krupp, Essen, Njemačka) kako bi se odstranio uložni materijal. Zatim su rezačim kliještima odvojeni od lijevnih kanalića i obrađeni tungsten glodalicama Ivodril (Ivoclar, Schaan, Liechtenstein), što je ujedno simuliralo i obradu protetskoga rada u laboratoriju. Na uzorcima iz obiju slitina primjenjen je Kevloc vezni sustav ili su metalne površine samo ispjeskarene (kontrolna skupina).

Kevloc vezni posrednik

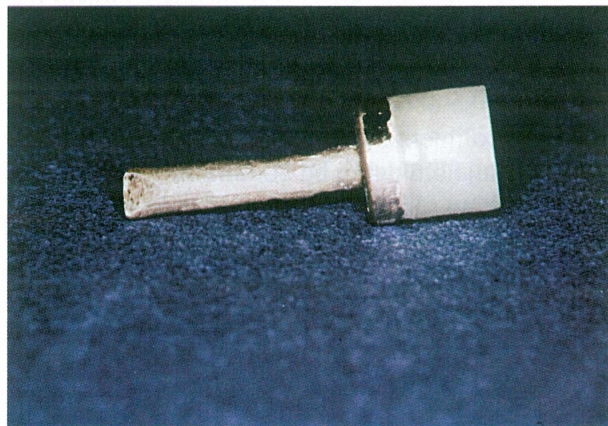
Metalni uzorci ispjeskareni su u pjeskari s jednokratnom uporabom pijeska (Ivoclar, Schaan, Liechtenstein) s pokretnom sapnicom oblika olovke. Udaljenost sapnice od uzorka bila je 5 mm, tlak pjeskarenja 4 bara, korundna zrnca veličine 110 mikrometara, a vrijeme pjeskarenja 15 sekundi po površini predviđenoj za fasetiranje. Uzorci su zatim iščetkani čistim, oštrim kistom i posloženi u nosač izrađen za ovu prigodu, bez dodirivanja aktiviranih površina na koje su nanoseni Kevloc primer i Kevloc bond (Kulzer) prema uputi proizvođača. Uzorci su zatim tretirani toplim zrakom iz Kevloc uređaja 15 sekundi. Artglass opakera (Kulzer) nanosen je u dva sloja, a svaki je polimeriziran 90 sekundi u uređaju za svjetlosnu polimerizaciju Uni XS (Kulzer). Na uzorke su zatim postavljeni plastični profili cjevasta oblika, promjera 7mm, dužine 10 mm, koji se kemijski ne vežu s materijalom za fasetiranje. U tako dobivene kalupe stavljena je Artglass dentinska masa. Ravnim nabijačem ta masa je priljubljena uz sloj

opakera, debljine je do 2,5 mm, i svjetlom je polimerizirana 90 sekundi. Postupak je ponovljen s još jednim slojem dentinske mase iste debljine s trajanjem polimerizacije 180 sekundi.

Kontrolna skupina

Metalne površine predviđene za fasetiranje kod uzoraka kontrolne skupine ispjeskarene su na isti način kako je i počeo Kevloc vezni postupak, a zatim su očišćene jednokratnim kistom i etilnim esterom octene kiseline.

Zamiješan je Chromasit (Ivolek, Ljubljana, Slovenija) opakera (omjer tekućina : prah 1:1) plastičnom spatulom tijekom 30 sekundi i kistom za jednokratnu uporabu nanosen na tretirane metalne površine u sloju dovoljnom da spriječi prosijavanje metalne površine. Sloj opakera osušen je na zraku dok nije izgubljena sjajnost površine (5 min.), a zatim 7 minuta polimeriziran u uređaju za tlačno-toplinsku polimerizaciju Ivomat (Ivoclar, Schaan, Liechtenstein) pod tlakom od 6 bara pri temperaturi od 120 °C. Nakon završene polimerizacije i pošto su izvađeni iz Ivomat aparata, uzorci su osušeni suhim, bezuljnim stlačenim zrakom i na njih su stavljeni plastični profili već opisani kod Kevloc veznog postupka. U dobiven kalup stavljena je Chromasit dentinska masa, prethodno omekšana metalnom spatulom na čistoj staklenoj pločici, i potom ravnim nabijačem pritisnuta prema metalnoj podlozi. Na taj je način



Slika 1. Izgled uzorka: metalni dio oblika zakovice s polimerom fasetom

Figure 1. Specimen appearance: rivet shape metal part with polymer veneer

dobivena faseta debela oko 5 mm koja je premazana Chromasit fluidom i polimerizirana u Ivomat uređaju pod tlakom od 6 bara, temperaturi od 120 °C u trajanju 10 minuta.

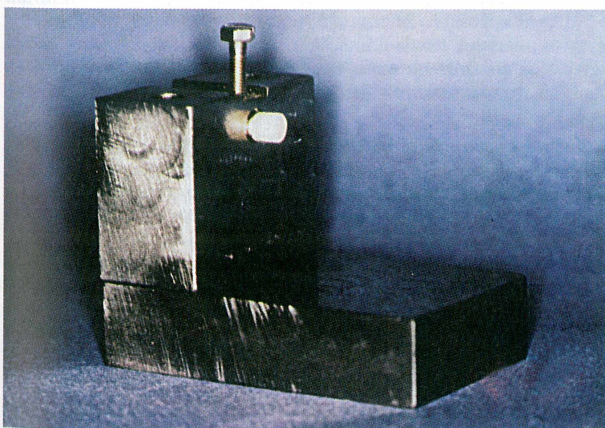
Nakon polimerizacije obiju skupina uzoraka (Kevloc i kontrola) uklonjeni su plastični profili (kalupi) i dobivene su polimerne fasete debljine oko 5 mm pričvršćene uz metalnu podlogu (Slika 1). Višak opakera ili polimera s postraničnih dijelova obođa metalnog dijela uzorka odstranjen je karbidnim glodalom (frezom).

Kombinacije uzoraka: Auropal SE + Kevloc vezni sustav (n=18), Auropal SE + kontrola (n=15); Basil S + Kevloc vezni sustav (n=18), Basil S + kontrola (n=15) prije testiranja podijeljene su u tri brojčano jednake skupine (n=6):

1. Skupina uzoraka testirana je 24 sata nakon polimerizacije,

2. Skupina uzoraka je 24 sata nakon polimerizacije potopljena u destiliranu vodu temperature 37 °C i 28 dana pohranjena u termostatu (Btuj, Poznan, Poljska), a zatim testirana,

3. Skupina uzoraka 24 je sata nakon polimerizacije podvrgnuta postupku termocikliranja, tj. naizmjeničnog uranjanja uzoraka u toplu i hladnu vodu i pohranjivanja na hladnome zraku. Za taj postupak termocikliranja uporabljena je Hanssonova metoda (15,16) prema kojoj se uzorci potapaju u kipuću vodu 25 minuta, zatim 5 minuta u vodu temperature 10 °C, i taj se postupak ponavlja 10 puta. Nakon toga uzorci se ostavljaju jedan sat na zraku temperature -22 °C i ponovno se 5 minuta potapaju u ki-



Slika 2. Uzorak pričvršćen u posebno izrađenom držaču
Figure 2. Specimen locked in the specially made holder

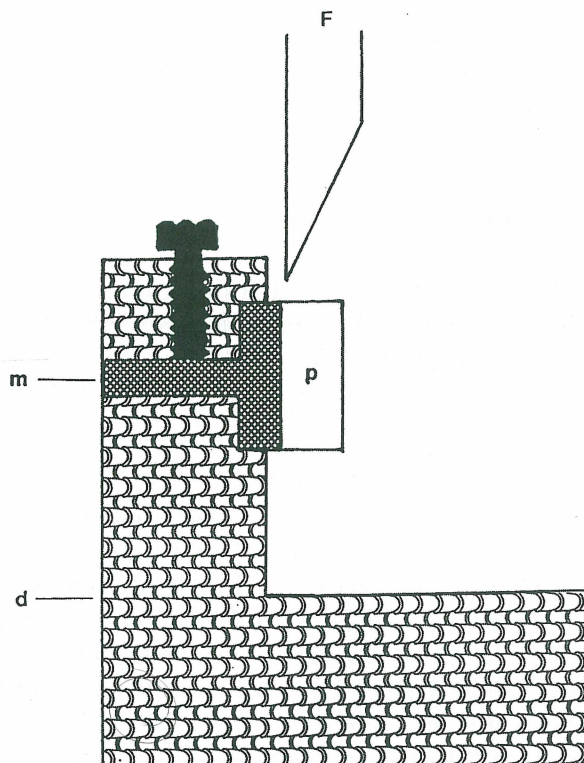
puću vodu. Nakon provedenog postupka termocikliranja uzorci su testirani.

Vezna čvrstoća između metala i materijala za fasetiranje testirana je na smik Smitz-Schulmeyerovim testom (17).

Uzorci su pričvršćeni u držač (Slika 2), posebno izrađen za ovakva ispitivanja, koji je zajedno s učvršćenim uzorkom postavljen u univerzalnu kidalicu za polimerne materijale WPM (VEB, Rauenstein, Njemačka).

Oštrica kidalice postavljena je na materijal za fasetiranje na 1 mm udaljenosti od njegova spoja s metalom, brzina pokretanja oštrice bila je 7 mm/min i bilježena je sila koja odvaja materijal za fasetiranje od metalne podloge (Slika 3).

Površine metalnog i polimernog dijela uzorka su nakon testiranja na smik promatrane svjetlosnim mikroskopom Olympus BH2-UMA (Olympus optical, Tokyo, Japan) da se utvrdi karakter loma.



Slika 3. Shematski prikaz uzorka (p=polimer, m=metal), držača (d) i oštrice kidalice (F)

Figure 3. Schematic presentation of the specimen (p=polymer, m=metal), the holder (d) and the blade of the testing machine (F)

Po jedan uzorak iz svake podskupine Kevloc uzoraka nije testiran na smik već je zaliven u aralditnu masu za zalijevanje uzoraka kako bi se pripravio izbrusak za promatranje presjeka slojeva. Pošto se je masa za zalijevanje stvrdnula uzorci su izbrušeni i polirani prema uobičajenom postupku (18).

Presjeci uzoraka promatrani su svjetosnim mikroskopom Olympus BH2-UMA pod različitim povećanjima kako bi se ustanovio eventualni nastanak granične pukotine. Presjeci su snimljeni televizijskom kamerom Leco (Leco Co., St. Joseph, Michigan, SAD) kroz okular mikroskopa pri povećanju 500 puta, a zatim su izmjerene debljine pojedinih slojeva veznih posrednika analizatorom slike Leco L2001. Snimke analiziranih presjeka uzoraka pohranjene su na računalsku disketu TIFF programom, digitalizirane na fotografski film i napravljene su fotografije.

Brojčani rezultati veznih vrijednosti dobiveni u ovom ispitivanju obrađeni su kompatibilnim računalom IBM PC 486 programom SPSS, Microsoft Co. U statističkoj obradi izvršena je deskriptivna računalna istraživanja varijabla, a za određivanje statistički značajne razlike upotrebljen je Scheffeov test i Studentov *t-test*.

Rezultati

U Tablici 1. iznesene su aritmetičke sredine (u MPa), standardne devijacije i standardne pogreške za svaku skupinu uzoraka.

Odmah se opažaju značajne razlike vezne čvrstoće između kontrolne skupine uzoraka i uzoraka izrađenih Kevloc veznim postupkom.

Uzorci kontrolne skupine bilježili su statistički značajan ($p < 0,05$) pad veznih vrijednosti nakon provedenih postupaka umjetnog ostarivanja i to na objema ispitivanim dentalnim slitinama. U auropalskoj skupini termociklirani uzorci bili su znatno nižih veznih vrijednosti od uzoraka pohranjenih pod vodom temperature 37 °C tijekom 28 dana i onih testiranih 24 sata nakon polimerizacije, što se ponovilo i kod uzoraka na Basil S slitini gdje je postojala i statistički značajna razlika između veznih vrijednosti uzoraka pohranjenih pod vodom temperature 37 °C tijekom 28 dana i onih testiranih 24 sata nakon polimerizacije.

Tablica 1. Deskriptivna statistika za vrijednosti vezne čvrstoće (test na smik) na dvije legure nakon različitih tretmana uzorka; T=tretman uzoraka, uzorci testirani: 1=24 sata nakon polimerizacije, 2=nakon 28 dana imerzije u destiliranoj vodi temp. 37 °C, 3=nakon termocikliranja; n=broj uzoraka; x=aritmetička sredina veznih čvrstoća (izražena u megapascalima); SD=standardna devijacija; SE=standardna pogreška

Table 1. Descriptive statistics for the values of bond strengths (shear test) on two alloys after different specimens treatments; T=specimen treatment, specimens tested: 1=24 hours after polymerization, 2=after 28 days immersion in distilled water temp. 37 °C, 3=after thermocycling; n=number of specimens; x=arithmetic mean of the bond strengths (in megapascals); SD=standard deviation; SE=standard error

Vezni sustav	Kontrolna skupina					Kevloc		
	Slitina:	T	n	x	SD	SE	x	SD
Auropal SE	1	5	2,47	0,24	0,11	13,19	3,32	1,48
	2	5	2,96	0,52	0,23	7,61	0,98	0,43
	3	5	0,78	0,56	0,25	6,68	4,15	1,86
Basil S	1	5	2,52	0,24	0,11	12,43	4,81	2,15
	2	5	3,22	0,31	0,14	7,96	2,74	1,23
	3	5	1,61	0,61	0,27	6,07	3,52	1,58

Uzorci izrađeni primjenom Kevloc postupka na Auropal SE leguri pokazali su statistički značajan ($p < 0,05$) pad veznih vrijednosti nakon provedenih postupaka umjetnog ostarivanja, a pad veznih vrijednosti na Basil S slitini nije bio statistički značajan ($p > 0,05$) (Tablica 2).

Metalna podloga nije imala statistički značajan ($p > 0,05$) utjecaj na veznu čvrstoću kod istovrsno tretiranih uzoraka kontrolne skupine uzoraka i Kevloc uzoraka (Tablica 3).

Tablica 3. Razlika veznih čvrstoća uzoraka izrađenih iz Auropala SE i Basila S legura kod primjene istog veznog sustava, jednako tretiranih. T=tretman uzoraka, uzorci testirani nakon: 1=24 sata od polimerizacije, 2=28 dana imerzije u vodi temperature 37 °C, 3=termocikliranja. Razlika (A-B) izražena u megapascalima; t=vrijednost; p=statistička značajnost pri vjerojatnosti od 95% ili 99%

Table 3. Difference of the bond strengths between the specimens made of Auropal SE and Basil S alloys after application of the same bonding system after equal specimen treatment. T=specimen treatment, specimens treated after: 1=24 hours from polymerization, 2=28 days immersion in water temperature 37 °C, 3=themocycling. Difference (A-B) in megapascals; t=value, p=statistical significance at the level of 95% or 99%

Vezni sustav	Kevloc				Kontrolna skupina		
	Slitina	T	Razlika (A-B)	t	p	Razlika (A-B)	t
Auropal SE (A)	1	0,76	0,29	>0,05	-0,05	0,34	>0,05
	2	-0,35	0,27	>0,05	-0,26	0,94	>0,05
Basil S (B)	3	0,61	0,25	>0,05	-0,83	2,26	>0,05

Tablica 2. Jednosmjerna analiza varijance za testiranje značajnosti razlike između aritmetičkih sredina veznih čvrstoća pri različitim procesima ostvarivanja uzoraka; D.F.=stupnjevi slobode. Analiza po Scheffeu: 1=uzorci testirani 24 sata nakon izradbe, 2=uzorci testirani nakon 28 dana pohranjivanja u vodi temperature 37 °C, 3=uzorci testirani nakon procesa termocikliranja; NS=nije statistički značajno; *=statistički značajno pri vjerojatnosti od 95%

Table 2. One-way analysis of variance between the means of the shear bond strengths after different aging treatments. D.F.=degrees of freedom; Scheffe analysis: 1=specimens tested 24 hours after polymerization; 2=specimens tested after 28 days immersion in water temperature 37 °C; 3=specimens tested after thermocycling; NS=statistically not significant; *=statistically significant at the level of 95%

AUROPAL SE						BASIL S							
Izvor varijacije	D.F.	Suma kvad.	Srednji kvad.	F kvoc.	F vjeroj.	Testiranje po SCHEFFE-u	Izvor varijacije	D.F.	Suma kvad.	Srednji kvad.	F kvoc.	F vjeroj.	Testiranje po SCHEFFE-u
Između skupina	2	13,1764	6,5882	30,3566	0,0000	Skupina 3 2 1	Između skupina	2	6,5030	3,2515	21,9796	0,0001	Skupina 3 2 1
Unutar skupina	12	2,6043	0,2170			1 *	Unutar skupina	12	1,7752	0,1479			1 *
Ukupno	14	15,7807				2 *	Ukupno	14	8,2782				2 * *
						3							3

JEDNOSMJERNA ANALIZA VARIJANCE IZMEĐU ARITMETIČKIH SREDINA VEZNIH ČVRSTOĆA PRI RAZLIČITIM PROCESIMA OSTVARIVANJA KEVLOC UZORAKA

Izvor varijacije	D.F.	Suma kvad.	Srednji kvad.	F kvoc.	F vjeroj.	Testiranje po SCHEFFE-u	Izvor varijacije	D.F.	Suma kvad.	Srednji kvad.	F kvoc.	F vjeroj.	Testiranje po SCHEFFE-u
Između skupina	2	123,7151	61,8575	6,3514	0,0131	Skupina 3 2 1	Između skupina	2	106,6678	53,3339	3,7096	0,0557	Skupina 3 2 1
Unutar skupina	12	116,8696	9,7391			1 * *	Unutar skupina	12	172,5271	14,3773			1 NS
Ukupno	14	240,5847				2	Ukupno	14	279,1949				2 NS
						3							3 NS

Kod svih istovrsno tretiranih podskupina uzoraka izrađenih na istoj metalnoj podlozi utvrđene su statistički značajno ($p < 0,05$) više vezne vrijednosti ostvarene uporabom Kevloc veznog posrednika (Tablica 4).

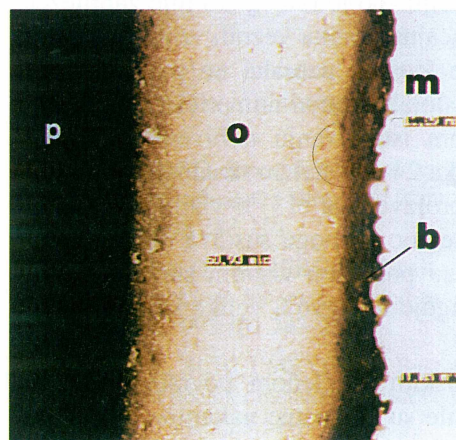
Mikroskopskim pregledom lomnih površina testiranih Kevloc uzoraka utvrđen je lom između dva

sloja opakera ili između sloja opakera i kompozitnog materijala za fasetiranje bez obzira na primijenjene postupke umjetnog ostarivanja i na uporabljenu slitinu. Takva slika lomnih površina karakteristična je za kohezijski oblik loma.

Tablica 4. Razlika veznih čvrstoća uzoraka OVS veznog posrednika i kontrolne skupine na istim metalnim podlogama, jednako tretiranih. T=tretman uzorka, uzorci testirani nakon: 1=24 sata od polimerizacije, 2=28 dana imerzije u vodi temperature 37 °C, 3=termocikliranja. Razlika (x-y) izražena u megapascalima; t=vrijednost; p=statistička značajnost pri vjerojatnosti od 95% ili 99%

Table 4. Difference of the bond strengths between the specimens of OVS bonding system and control group on the same metal surface after equal specimen treatment. T=specimen treatment, specimens treated after: 1=24 hours from polymerization, 2=28 days immersion in water temperature 37 °C, 3=themocycling. Difference (x-y) in megapascals; t=value, p=statistical significance at the level of 95% or 99%

Slitina	Auropal SE				Basil S		
	T	Razlika (x-y)	t	p	Razlika (x-y)	t	p
Kevloc (x)	1	10,72	7,20	<0,01	9,91	4,59	<0,01
Kontr. (y)	2	4,65	9,42	<0,01	4,74	3,84	<0,01
	3	5,90	3,15	<0,05	4,46	2,80	<0,05



Slika 4. Mikrofotografija presjeka slojeva Kevloc veznog posrednika (m=metal, o=opaker, p=polimer, b=vezni slojevi). Povećanje 500x

Figure 4. Microphotograph of the cut of Kevloc bonding layers (m=metal, o=opaque, p=polymer, b=bonding layers). Magnification 500x.

Izravnim linijskim mjerenjem na presjecima izbrusaka Kevloc uzoraka (uporabom analizatora slike) izmjerena je debljina veznih slojeva (Primer+Bond) od 9-15 mikrometra, najčešće 12 mikrometra. Debljina svjetlom polimeriziranoga opakerskog sloja nanesenog u dva premaza iznosila je 42-61 mikrometar, a nije zabilježen nastanak granične pukotine ni kod jednog ispitivanog (od različito tretiranih) Kevloc uzorka (Slika 4).

Rasprava

U ovome radu istraživao se je najnoviji vezni posrednik - Kevloc, a kao kontrolna skupina uzoraka uporabljena je kombinacija materijala Auopal SE (Ag-Pd) slitina i Chromasit materijal za fasetiranje, tj. najčešća kombinacija materijala za izradbu fiksnoprotetskih nadomjestaka u nas. Co-Cr slitina Basil S uključena je u ispitivanje kao gradivni materijal metalnih baza djelomične proteze i zbog potrebe da se fasetira na mjestima ugradbe estetskih pričvrstaka (attachment). Metalni dijelovi uzoraka bili su glatke površine kako mehaničke retencije (perlice) ne bi zamaskirale rezultate ostvarene uporabom veznoga posrednika. Uporaba mehaničkih retencija može ostvarene vezne vrijednosti samo još povećati.

Značajka Kevloc veznog postupka jest vrlo veliki rasap rezultata, što je uvjetovalo i veliku standardnu devijaciju. To je razlog što nije zabilježena statistički značajna razlika veznih vrijednosti različito tretiranih Kevloc uzoraka na Basil S slitini, premda je postojala znatna numerička razlika. Rezultati u ovom istraživanju dobiveni testiranjem Kevloc uzoraka 24 sata nakon izradbe poklapaju se s navodima proizvođača (13) o višim veznim vrijednostima Kevloc veznoga sustava u odnosu prema svim dosad poznatim veznim sustavima, iako proizvođač nigdje ne navodi velike standardne devijacije.

Mikroskopskim pregledom površina testiranih uzoraka opazile su se znatne nakupine opakera na metalnoj površini što upućuje na kohezivni oblik loma, a samo je dio metalne površine ostao prekriven s transparentnim slojem veznoga posrednika. To znači da je lom nastao između sloja veznoga posrednika i svjetlom polimerizirajućeg opakera ili unutar samoga sloja opakera.

Nakon provedenih postupaka umjetnog ostarivanja, nastao je drastičan pad veznih vrijednosti, premda su vezne vrijednosti bile još uvijek više od vrijednosti Silicoater postupka (19), prethodnika Kevloca.

Izgled lomnih površina bio je nešto drugačiji nego kod uzoraka testiranih 24 sata nakon polimerizacije. Kod termocikliranih uzoraka lom je nastao između dvaju nanesenih slojeva opakera ili između zadnjeg sloja opakera i kompozita. Samo mjestimice odvojili su se opaker i vezni slojevi od metalne površine. Kod uzoraka pohranjivanih u vodi lom je išao između opakera i Artglass materijala za fasetiranje koncentrično prema središtu, gdje je nastao lom između metalne površine i veznih slojeva. Tako karakterističan oblik loma nameće zaključak da je utjecaj vode djelovao na spoj opakera-kompozit i oslabljivao ga koncentrično prema središtu. Tu utjecaj vode još nije bio izražen i nastao je lom između metalne površine i veznih slojeva, pa se može reći da je na toj maloj spojnoj površini postignut najveći dio vrijednosti veznih sila.

Tako slabi rezultati suprotni navodima proizvođača pobudili su sumnju u ispravnost izvršenih radnji, te su napravljeni novi uzorci, ponovljeni postupci umjetnog ostarivanja i test na smik. Ponovili su se rezultati prijašnjih ispitnih skupina uzoraka bez statistički značajne razlike. Raščlamba slike presjeka uzoraka pokazala je širinu opakerskog sloja od 42 do 61 mikrometar. Opaker je bio nanesen u dva sloja, a kako ni njihova ukupna debljina nije prelazila za polimerizaciju kritičnu debljinu od 80 mikrometara (12), može se odbaciti sumnja u nedovoljnu polimerizaciju opakerskog sloja. Debljina veznih slojeva (primer + bond) iznosila je od 9-15 mikrometara.

U ovome je istraživanju je za raščlambu presjeka uzoraka uporabljena svjetlosna mikroskopija i to stereomikroskop Olympus BH2-UMA, a važne slike snimljene su televizijskom kamerom i obrađene analizatorom slike Leco L2001. Uporaba analizatora slike donijela je višestruke mogućnosti. Kao prvo, poboljšala je mogućnosti svjetlosne mikroskopije koja je manje zahtjevna od elektronske, za koju uzorci moraju biti električno vodljivi. Ako pak nisu, kao npr. polimerni dijelovi uzoraka, tada ih valja učiniti električno vodljivima tzv. postupkom naparivanja. Postupak naparivanja podrazumijeva impregnaciju električno nevodljivih materijala vodljivi-

vima, najčešće zlatom, što je dodatni izdatak, a produžuje i vrijeme istraživanja.

Budućnost je očito pred akrilizacijom, kao novom metodom povezivanja metalne površine i materijala za fasetiranje. Postupci ostarivanja nisu utjecali na taj sloj, niti je raščlambom slike presjeka uzoraka otkrivena granična pukotina. Najslabija točka ovoga veznog sustava jest sloj opakera, bolje rečeno slaba veza između njegovih slojeva. Iako je taj jednokomponentni opaker, koji se nanosi u više slojeva, znatno olakšao rad zubotehničaru, nije adekvatno riješeno međusobno povezivanje svjetlom polimeriziranih slojeva opakera kao ni spoj s Artglass materijalom za fasetiranje, što se je opazilo kod opterećenja postupcima umjetnog ostarivanja. Zato su potrebna daljnja istraživanja koja će unaprijediti tu najslabiju kariku u lancu i omogućiti da visoke vezne vrijenosti acrylnitrila dođu do izražaja.

Zaključci

Temeljem istraživanja i dobivenih rezultata može se zaključiti:

- kod uzoraka izrađenih Kevloc postupkom nije primjećen nastanak granične pukotine usprkos postupaka umjetnog ostarivanja,
- Kevloc postupkom ostvaruju se više vezne vrijednosti od dosadašnjega načina rada u laboratoriju (kontrolna skupina),
- izbor metalne podloge nije imao utjecaja na vezne vrijednosti istovrsno tretiranih Kevloc uzoraka,
- i kod toga veznog posrednika dokazala se potreba da se ispituju uzorci nakon postupaka umjetnog ostarivanja, čime je otkriven znatan pad prvotno visokih veznih vrijednosti,
- zbog odvajanja polimerne fasete (opakerski sloj) potrebna su daljnja istraživanja (i klinička) prije šire kliničke uporabe.

Literatura

1. GUBBE H, JUNG A. Verblendmaterialen der neuen Generation - Aesthetik in der Kunststoffverblendtechnik. Dent Lab 1988;36:427-432.
2. HAUSER M. Erfahrungen mit einem Kunststoff der Bowen-Generation. Dent Lab 1986;34:1123-1129.
3. BELZ D. Kunststoff-Verblendung: Non-Plus-Ultra oder Kompromiss. Dental Magazin 1988;1:15-18.
4. GUBBE H. Lichtpolymerisation. Dent Lab 1986: 34: 1925-1926.
5. VOJVODIĆ D, PREDANIĆ-GAŠPARAC H, BRKIĆ H, ČELEBIĆ A. The bond strength of polymers and metal surfaces using the "silicoater" technique. J Oral Rehabil 1995;22:493-499.
6. VOJVODIĆ D, PREDANIĆ-GAŠPARAC H. Silicoater postupak. Hrvat stomatol vjesn 1993;1:55-57.
7. VOJVODIĆ D, JEROLIMOV V, ČELEBIĆ A, INDOF J, ČATOVIĆ A, HUSIĆ Š. Ispitivanje vezne čvrstoće AD veznog sustava. Acta Stomatol Croat 1996;30:267-272.
8. SKOWRON J, MOSER JB, GRENEER EH, JAMESON L. Bond strength of ceramics and resin using silane coupling on dental alloys. Northwest Dent Res 1989;Fall:22-23.
9. KAPPERT HF. Der Einfluss zweier Haftvermittler-Systeme auf den Kunststoff-Metal-Verbund. ZWR 1989;98:129-130.
10. MUSIL R, TILLER HJ. Die Haftung von Dentalkunststoffen auf Metalloberflaechen - das Kulzer-Silicoater-Verfahren. Wehrheim: Eigenverlag Fa. Kulzer&Co., 1984.
11. MUSIL R, TILLER HJ. Molekulare Kopplung der Kunststoffverblendung an die Legierungsoberflaechen. Dent Lab 1984;32:1155-1161.
12. ZIESCHE U. Artglass - Zukunft der Verblend-technik. Quintessenz Zahntech 1995;21:1365-1380.
13. Kulzer. Kevloc bonds different worlds together. Information material. Wehrheim: Heraeus Kulzer GmbH, 1995.
14. Kulzer. Artglass: Advanced dentistry using applied glass technology. Wehrheim: Heraeus Kulzer GmbH, 1995.
15. HANSSON O. Strength of bond with Comspan Opaque to three silicoated alloys and titanium. Scand J Dent Res 1990;98:248-256.
16. HANSSON O, MOBERG LE. Evaluation of three silicoating methods for resin-bonded prostheses. Scand J Dent Res 1993;101:243-251.
17. SMITZ K, SCHULMEYER H. Bestimmung der Haftfestigkeit dentaler metallkeramischer Verbundsysteme. Dent Lab 1975;23:1416-1420.
18. STRUERS. Preparation of Composites. Rodovre: Struers Tech., 1992.
19. VOJVODIĆ D. Ispitivanje primjenjivosti različitih sustava veznih posrednika u fiksnoj protetici. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 1996. Disertacija.

Influence of the Kevloc Bonding System on the Metal-polymer Interface

Denis Vojvodić¹
Vjekoslav Jerolimov²
Adnan Čatović¹
Ante Lončar³
Šuhreta Husić⁴
Janez Indof⁴
Biserka Lazić¹

¹Zavod za fiksnu protetiku
²Zavod za mobilnu protetiku
Stomatološkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
³DZ Črnomerec
⁴Fakultet strojarstva i
brodogradnje Sveučilišta u
Zagrebu

Summary

Polymerization contraction of veneering material, different coefficients of thermal expansion and different coefficients of volume expansion in water of polymers and metals cause marginal gap formation on the metal-polymer interface with all the well known, consequences (veneer detachment, exsogene discoloration).

The occurrence of a marginal gap can be avoided by the application of a modern bonding system, which also reinforces of the bond strength between the polymer veneer and the metal surface.

The aim of this study was to determine bond strengths obtained after application of the Kevloc bonding system on two dental alloys (Ag-Pd, Co-Cr) and to compare them with the results of a control group, simulating common procedure in the dental laboratory. A light microscope with computerized image analyzer was used to reveal existence of the marginal gap after Kevloc bonding system had been applied.

Sixty-six specimens were tested with shear test after polymerization and ageing treatments (immersion in water temperature 37 °C and thermocycling), and one specimen from each investigated group was analyzed by the use of a microscope.

Kevloc bonding system improved bond strength values on Ag-Pd and Co-Cr alloys, and microscopical analysis of specimens cuts did not reveal the existence of a marginal gap.

Key words: *marginal gap, bond strength, bonding system*

Acta Stomatol Croat
1998; 429—435

ORIGINAL SCIENTIFIC
PAPER

Received: April 29, 1998

Address for correspondence:

Doc.dr..sc. Denis Vojvodić
Stomatološki fakultet
Sveučilišta u Zagrebu
Klinički zavod za stomatološku
protetiku pri
KB "Dubrava"
Avenija izviđača 6
10000 Zagreb
Hrvatska

Introduction

The colour, shape and position of a prosthetic appliance should be similar to the natural teeth. To achieve this two concurate groups of veneering materials used; resins and porcelain (1).

Although not as popular as porcelain, resins are widely used because they are economical (laboratory procedures are fast and simple), it is possible to repair them in the mouth (2), their colour adjustment to the natural teeth is good (1,3,4), and they are especially indicated for, e.g. telescope (cone) crowns and removable bridges. According to Huser (2) as many as 97% of combined prosthetic constructions are veneered with resins.

One of the greatest objections to resins is the occurrence of a marginal gap between the metal surface and the resin veneer. This problem is already well known from the literature (5,6,7,8,9).

In order to eliminate the problems caused by gap formation, several bonding systems have been introduced to date. The first one, with clinical success, was Silicoater technique (10,11) introduced in 1984 at the Denttechnica Fair in Cologne. In order to improve bond strength and solve problems observed during the decade of use of Silicoater technique the Kulzer firm promoted a new bonding system.

Kevloc bonding System and Artglass veneering material

“Silicoating is history, acrylization is a new method” (12). With this slogan the Kevloc bonding system, substitution for Silicoater technique in Kulzer's development program was introduced. New chemical process is used with the object of generating bond metal-veneering material, regardless of the different behaviour of dental alloys, such as oxidation or hardness. This bonding system therefore can be used on all dental alloys, regardless of chemical composition, resulting in high value bond strengths. The Kevloc bonding system uses the principle of direct acrylizing of the metal surface, which eliminates the need for oxide, silicate or silane layers such as for example, with the Silicoater technique. The Kevloc system uses a controlled thermocycling process, similar to the reactions used in the production of high tech fibers, such as Kevlar (13).

The metal surface of the prosthetic construction must be sandblasted with clean, fresh aluminium oxide of at least 110 micron grain size, and 2 bar of air pressure. Sandblasted surfaces are cleaned only with a clean, dry, and rigid brush, as grease or oil contamination of comprimated air could weaken the bond strength, causing more damage than benefit from removal of aluminium oxide grain particles (12).

Kevloc primer and Kevloc bond are applied to the sandblasted and cleaned metal surface. Kevloc primer is a solution consisting of acrylnitril copolymer, acrylic acid multifunctional ester, acetone and water; Kevloc bond is a solution consisting of urethane resin, acrylic acid multifunctional ester, acetone and a composition of aromatic solutions (13).

Affected with the hot, comprimated air from Kevloc apparatus the chemical structure of acrylnitril is transformed into a ring shape in which there are more electrons and the molecule becomes electronegative. As metal surfaces are always electropositive, interaction is obtained. A kind of dipole.

The first layer of the bonding system (Kevloc primer) is extremely tough and rigid, resulting in high values of bond strengths, regardless of metal surface chemical composition. With this layer a layer of water resistant urethane resin (Kevloc bond) is connected. Contrary to the Kevloc primer layer this layer is tough and elastic and allows mechanical and thermal stress absorption caused by polymerization contraction, different coefficients of thermal expansion, and reaction of different masticatory forces in the oral cavity, etc. Through both of these layers a highly polymerized acrylic network, is spread ending with free double chemical bonds activated for chemical bond with Artglass opaque. Such a distribution of layers forms a hydrophobic coverage of the metal surface. This effect is obtained by using the correct amount of thermal energy in a given time, thus converting Kevloc primer and Kevloc bond into a new form inducing chemical reaction. The correct amount of thermal energy is obtained by using the ingenious construction of the Kevloc apparatus that combines airflow speed, time and distance from the metal surface, in order to transfer the right amount of thermal energy onto the bond interface without excessive heating of the dental alloy. Because of the distance control and short duration of the process (15 sec.) the temperature of abo-

ut 480 °C at the nozzle exit of the Kevloc apparatus does not heating up the dental alloy over the critical 80 °C.

The applied thermal energy changes the colour of the layers from milky white (Kevloc primer), semi-gloss (Kevloc bond) to brown (after finishing the procedure), that enables visual control of the procedure results(13).

This new technique enables a bond between Artglass lightpolymerizing veneering material and all dental alloys with no mechanical retention (modulation as for metal-ceramic constructions) with easy handling and visual control of every procedure step.

Artglass opaque is connected with the aforementioned free double chemical bonds. Its chemical structure is multifunctional methacryl ester with silanized SiO₂ as a microfiller average grain size 0.7 mic., and added anorganic pigments are cadmium free (14).

This opaque is one component, thus avoiding mixing mistakes, powder/liquid ratio, that could influence viscosity, resulting in different bond strength values.

The opaque is applied in 2-3 layers each polymerized for 90 seconds. Each layer must not be thicker than 80 mic., while the total opaque layer thickness is usually about 150 mic.(12).

Onto the polymerized opaque layer Artglass marginal, dentine and incisal materials are applied. That is in concept a new material that comes in-between ceramic and polymer veneering materials. Hence the name "Polyglass" for this sort of material which is based on "Microglass" technology. It is composed of multifunctional metacryl ester highly cross linked in the shape of organic glass (30% weight), and anorganic fillers: SiO₂ and barium-aluminium-silica glass (70% weight) with average grain size 1 mic. These components are totally stable, allowing excellent polishing, resulting is less plaque cumulation (14).

With its hardness and mastication wears Artglass veneering material is very similar to natural teeth, thus allowing occlusal veneering of fixed prosthodontic appliances, but with at least 1 mm material thickness. Patients feel comfortable during mastication because a part of the masticatory forces is neutralised within the veneering material because of

its elasticity module. This material is therefore especially pliable for supraconstructions on implants with such minimum mentioned plaque cumulation.

Artglass veneering material is polymerized in light polymerizing apparatus "Uni XS", which an is improved apparatus "Dentacolor XS". Important news are two xenon strobe lamps with weave length 300-520 nm. All layers are polymerized for 90 sec., except the final polymerization that lasts for 180 sec. It should be mentioned that with Kevloc technique we can treat all metal surfaces as with Silicoater technique, although investigations on the possibility of treating ceramics are still not finalized.

The purpose of this investigation was to determine the existence (or otherwise) of the marginal gap and to reveal the bond strength values obtained by using Kevloc bonding system 24 hours after polymerization and artificial ageing (storage in water and thermocycling), and to compare them with the values of the control group where no bonding system was used. According to the data obtained it can be concluded that the Kevloc bonding system should be widely used in dental practice.

Materials and methods

The study was carried out on two dental alloys: Auropal SE (Ag 64%, Pd 25%, Cu 8%, Au 2%, Zn<1%) and Basil S (Co 64.6%, Cr 28%, Mo 4.8%, Si<1%, Mn<1%, C<1%, both products of Aurodent (Zlatarne Celje, Slovenia).

Sixty-six polymethylmetacrylatic objects in the form of rivets, with smooth surfaces of the following dimensions: flange diameter 7 mm, edge thickness 2 mm, pedicle diameter 2.5 mm, pedicle length 12 mm, were placed in the investment material. Thirty-three models, envisaged for casting in Auropal SE alloy, were placed in Aurowest investment material for insertion (Aurodent, Zlatarne Celje, Slovenia), and thirty-three models, envisaged for casting in Basil S dental alloy in Basowest (Aurodent, Zlatarne Celje, Slovenia) according the instructions of the manufacturer. The investment material was mixed in a Multivac 4 vacuum mixer (Degussa, Frankfurt, Germany) and poured into the cuvette on a Vibrat midi vibrator (Krupp, Essen, Germany).

After hardening of the investment material, pre-heating and heating in accordance with the manu-

facturer's instructions, the samples were cast in a Globucast centrifugal casting machine (Krupp, Essen, Germany). After cooling to room temperature the samples were taken out of the cuvette with a Dobby drive-out machine (Bego, Bremen, Germany) and sandblasted in the sandblasting machine with circulating sand, Dentastral automatic (Krupp, Essen, Germany) in order to remove the insertion material. The samples were then detached from the casting canals with cutting pincers and treated with tungsten milling bars, Ivodril (Ivoclar, Schaan, Liechtenstein), which at the same time simulated prosthetic work in the laboratory. Kevloc bonding system was applied on the samples from both alloys, and metal surfaces in the control group were merely sandblasted.

Kevloc bonding agent

The metal samples were sandblasted in a sandblasting machine (Ivoclar, Schaan, Liechtenstein) using a moveable propelling nozzle. The distance of the nozzle from the sample was 5 mm, sandblasting pressure 4 bar, aluminum oxide grains 110 micrometers in size, and sandblasted for 15 seconds on the surfaces envisaged for veneering. Samples were then brushed with a clean, hard brush and placed into the holder, specially made for this purpose, without touching the activated surfaces on which Kevloc primer and Kevloc bond (Kulzer) were applied according to the manufacturer's instructions. Samples were then treated with hot air from a Kevloc apparatus for 15 seconds. Artglass opaque (Kulzer) was applied in two layers, and each layer was polymerized for 90 seconds in an apparatus for light polymerization, Uni XS (Kulzer). Tubular plastic profiles were then placed onto the samples, diameter 7mm, length 10 mm, which chemically do not bond to veneering material. Artglass dentine resin was placed in these moulds. A level plastic instrument was used to press the resin onto the opaque layer, thickness up to 2.5 mm, and light polymerized for 90 seconds. The procedure was repeated with one more layer of dentine resin of the same thickness, with polymerization of 180 seconds.

Control group

The metal surfaces envisaged for veneering in samples from the control group were sandblasted in

the same way as the Kevloc bonding system, and then cleaned with a clean, disposable brush and ethyl ester of acetic acid. Chromasit (Ivovlek, Ljubljana, Slovenia) opaque was mixed (ratio liquid : powder 1:1) with a plastic spatula for 30 seconds and applied with a clean, disposable brush on the treated metal surfaces in a layer sufficient to prevent the metal surface shining through. The layer of opaque was air dried until the surface was no longer shiny (5 min.) and then polymerized in an apparatus for pressure-heat polymerization, Ivomat (Ivoclar, Schaan, Liechtenstein) at pressure of 6 bar and temperature of 120 °C for 7 minutes. After polymerization and extraction from the Ivomat apparatus, the samples were dried with dry, oil free pressurized air and the plastic profiles placed on them, as previously described for the Kevloc bonding system. Chromasit dentine resin, previously softened with a metal spatula on a clean glass slate, was placed into the obtained mould, and pressed onto the metal base with a flat plastic instrument. In this way a veneer was obtained, approximately 5 mm thick, which was then spread over with Chromasit fluid and polymerized in the Ivomat apparatus, at 6 bar pressure and temperature of 120 °C, for 10 minutes.

After polymerization of both groups of samples (Kevloc and control) the plastic moulds were removed and polymer veneers obtained, approximately 5 mm thick, attached to a metal surface (Figure 1). The excess opaque or polymer from the edges of the metal part of the sample was removed with a carbide milling bar.

Sample combinations: Auropal SE + Kevloc bonding system (n=18). Auropal SE + control (n=15). Basil S + Kevloc bonding system (n=18). Basil S + control (n=15) prior to testing were divided into three equal groups (n=6):

1. Group of samples tested 24 hours after polymerization.
2. Group of samples 24 hours after polymerization immersed in distilled water at a temperature of 37 °C, and stored in a thermostat (Btuj, Poznan, Poland) for 28 days, and then tested.
3. Group of samples 24 hours after polymerization, subjected to thermocycling procedure, i.e. alternately immersing the samples in hot and cold water and storing in cold air. Hansson's method was used for the thermocycling (15,16), according to

which samples are immersed in boiling water for 25 minutes and then in water at a temperature of 10 °C for 5 minutes, and the procedure repeated 10 times. After which the samples were left for one hour at air temperature of -220 °C and again for 5 minutes immersed in boiling water. After the thermocycling procedure the samples were tested.

The bond strength between the metal and veneering material was shear tested by Smitz-Schulmeier's test (17).

Samples were attached to the holder (Figure 2), which was specially made for the experiment, and placed in the universal testing machine for polymer material WPM (VEB, Rauenstein, Germany).

The blade of the breaking device was placed on the material for veneering, 1 mm away from its interface with the metal, with blade speed of 7 mm/min. The force which detached the veneering material from the metal base was recorded (Figure 3).

After shear testing the surfaces of the metal and polymer part of the sample, were examined with a light microscope, Olympus BH2-UMA (Olympus optics, Tokyo, Japan) in order to determine the type of the breakdown.

One sample from each subgroup of Kevloc samples was not shear tested, but was sealed in an araldite material, in order to prepare the smooth surface for examining the cut layers. Following hardening of the sealing material the samples were ground and polished according to the standard procedure (18).

Cuts of samples were examined by light microscope, Olympus BH2-UMA at different magnifications, in order to determine the possible occurrence of marginal gaps. The cuts were recorded with a television camera, Leco (Leco Co., St. Joseph, Michigan, USA) by ocular microscope at 500 times magnification, and the thickness of individual layers of the bonding systems was measured by computerized image analyzer, Leco L2001. The pictures of the analyzed cuts of samples were stored on a computer diskette, TIFF programme, digitalized on a photographic film and photographs taken.

The numeric results of bonding values obtained in this study were analyzed on a compatible computer IBM PC 486, program SPSS, Microsoft Co. Descriptive analysis of the studied variables was carried out in statistical analysis, and Scheffe's test and

Student's *t*-test were used for determination of statistical significant difference.

Results

Table 1 presents arithmetic means (in MP), standard deviations and standard error for each group of samples.

Significant difference can be seen in bond strength between the control group of samples and the sample with Kevloc bonding system.

The samples in the control group showed a statistically significant decrease ($p < 0.05$) in bond values after the procedure of artificial aging, on both of the examined dental alloys. In the Auropal group the thermocyclized samples showed significantly lower bond values than the samples immersed/stored in water at a temperature of 37 °C for 28 days, and those tested 24 hours after polymerization, which was repeated with the samples on Basil S alloy, where there was statistically significant difference between the bond values of samples immersed/stored in water at a temperature of 37 °C for 28 days and those tested 24 hours after polymerization.

The samples produced by application of the Kevloc bonding system on Auropal SE alloy showed a statistical significant decrease ($p < 0.05$) in bond values after the procedure of artificial aging, while the decrease in bond values on Basil S alloy was not statistically significant ($p > 0.05$) (Table 2).

The metal base did not have a statistically significant effect ($p > 0.05$) on bond strength in the identically treated samples in the control group and the Kevloc samples (Table 3).

Statistically significant higher bond values ($p < 0.05$) were achieved in all the identically treated subgroups of samples, constructed on the same metal bases, by using the Kevloc bonding system (Table 4).

By microscopic examination of the breakdown surfaces of the tested Kevloc samples, a gap was determined between the two layers of opaque or between the layer of opaque and the composite material for veneering, regardless of the procedure of artificial aging and the alloy used, which is characteristic for cohesive form of the breakdown.

By direct linear measurement on the cuts of the Kevloc samples (by means of an image analyzer), the thickness of the bonding layers measured (Primer+Bond) was 9-15 micrometers, most frequently 12 micrometers. The thickness of the light polymerized opaque layer, applied in two coats, amounted to 42-61 micrometers, and no gaps was registered in any of the examined Kevloc samples (of those differently treated) (Figure 4).

Discussion

In this study was examined the latest bonding agent - Kevloc, and to use as a the control group of samples was combination of materiala, Auropal SE (Ag-Pd) alloy and Chromasit veneering material, i.e. the most frequently used combination of materials for constructing fixed prosthetic appliances in our country. Co-Cr alloy Basil S was included in the study as a construction material for the metal bases of partial dentures and for its need to be veneered in places where esthetic attachments are constructed. The surfaces of the metal parts of the samples were smooth, in order to prevent mechanical retention beads masking the results achieved by using the bonding agent. The use of mechanical retention can only increase the achieved bond values.

A characteristic of the Kevloc bonding system is the very great dispersal of results, which conditions the large standard deviation. For this reason statistically significant difference in the bonding values of the differently treated Kevloc samples on Basil S alloy was not registered, although there was a significant numerical difference. The results of this study, achieved by testing Kevloc samples 24 hours after construction, agree with the manufacturer's statements (13) on the higher bonding values of Kevloc bonding system compared to all other known bonding systems, although the manufacturer fails to mention the large standard deviations.

Microscopic examination of the surface of the tested samples revealed significant accumulation of opaque material on the metal surface, indicating the cohesive form of the breakdown, while only part of the metal surface remained covered with a transparent layer of the bonding agent. This shows that the breakdown occurred between the layer of the bon-

ding agent and the light polymerized opaque or within the layer of opaque itself.

After carrying out the procedure of artificial aging a drastic decrease in bond values occurred, although bond values were still higher than the values for Silicoater procedure (19), a forerunner of Kevloc.

The appearance of the breakdown surfaces was slightly different to the samples tested 24 hours after polymerization. In the thermocycled samples the breakdown occurred between the two layers of opaque or between the final layer of opaque and the composite. The opaque and bonding layers detached from the metal surface only in some places. In the samples immersed in water the breakdown occurred between the opaque and Artglass veneering material, concentrically towards the middle, where it appeared between the metal surface and the bond layers. Such a characteristic breakdown leads to the conclusion that the effect of water had an influence on the interface opaque-composite and weakened it concentrically towards the middle. Here the effect of water was not marked jet, and the gap occurred between the metal surface and the bond layers, and consequently it can be said that the main part of bond strength values are created on this small interface surface.

Such poor results, as opposed to the statements of the manufacturer, aroused some doubt as to the accuracy of the completed work, and consequently new samples were constructed and procedures of artificial aging and shear test repeated. The results of the previously tested groups of samples were repeated, with no statistically significant differences. Analysis of the images of the cuts of the samples showed that the width of the opaque layer ranged from 42 to 61 micrometers. The opaque was spread in two /layers, the total thickness of which was not more than, for polymerization critical thickness of 80 micrometers (12), so the doubt regarding the possibility of insufficient polymerization of the opaque layer can be disregarded. The thickness of the bond layers (primer + bond) amounted to 9-15 micrometers.

In this study light microscopy was used to analyze the cuts of samples, i.e. stereomicroscope Olympus BH2-UMA, and important images/pictures taken with a television camera and examined by a computerized image analyzer, Leco L2001. Use of