

DE VRIJE OPPERVLAKE-ENERGIE VAN GEFLUORIDEERD GLAZUUR, MONOKRISTALLIJN HYDROXIELAPATIET, FLUORAPATIET EN CALCIUMFLUORIDE

H. P. DE JONG
A. W. J. VAN PELT
H. J. BUSSCHER
J. ARENDS

*Uit de vakgroep Parodontologie – Prothodontie – Sosiodontie
en de vakgroep Materia Technica
van de rijksuniversiteit te Groningen.*

Trefwoorden: Cariologie – Preventieve tandheelkunde – Lokale fluoride-applicatie – Vrije oppervlakte-energie van glazuur

1. Inleiding

De fluoride-applicatie is een bijna niet meer weg te denken tandheelkundige handeling en de preventieve waarde van het gebruik van fluoride is onderhand voldoende aangetoond.¹ Het effect van het gebruik van fluoridantia is bekend: het vermindert van de carieuze aantasting van gebitslementen. Meer specifiek worden aan het fluoridegebruik de navolgende effecten toegeschreven: minder diepe fissuren, minder snel oplossen van de kristallieten, positieve invloed tijdens het remineralisatieproces en verminderde vorming van cellulaire polysacchariden door bacteriën.²⁻⁵ Hoe het fluoride bovengenoemde effecten bewerkstelligt, is niet geheel duidelijk. De lokaal geapliceerde fluoriden resulteren voornamelijk in de vorming van een calciumfluoride-neerslag op het glazuur.⁶ Slechts een zeer gering gedeelte van het toegediende fluoride wordt in het glazuur opgeslagen.⁷ De hoeveelheid calciumfluoride-achtig materiaal dat neerslaat, is sterk afhankelijk van de contacttijd tussen het tandglazuur en het fluoride.⁷⁻⁹

Er zijn aanwijzingen in de literatuur dat fluoriden de groei c.q. het metabolisme van de micro-organismen beïnvloeden.^{10,11} Het is echter onduidelijk of deze invloed te danken is aan verandering van de fysisch-chemische eigenschappen van het glazuur of aan een wijziging van het bacteriële metabolisme.

Adhesie van bacteriën zou volgens twee fysisch-chemische mechanismen kunnen plaatsvinden: 1. specifieke chemische binding tussen het glazuur en de bacteriewand,¹² 2. adhesie die wordt beïnvloed door een verandering van de vrije energie van zowel het glazuur, de micro-organismen en de vloeistoffase (i.c. het speeksel) waarin zij zich bevinden.¹³ Wanneer bacteriën worden geacht deeltjes in oplossing te zijn zou het gedrag van bacteriën in de mond vloeistof kunnen worden beschouwd als colloïdaal gedrag van deeltjes.^{*)} Bij colloïdaal gedrag van deeltjes in oplossing

speelt de vrije energie een belangrijke rol.¹⁴ Dientengevolge kan de vrije oppervlakte-energie van glazuur een belangrijke parameter zijn om de bacteriële adhesie en met name de initiële adhesiefase, te verklaren. Wanneer de contacthoek^{*)} van een vloeistof op een oppervlak wordt gemeten, kan met behulp van deze hoek de vrije oppervlakte-energie worden berekend. Doel van het onderzoek is dan ook het bepalen van de totale vrije oppervlakte-energie en de polaire en dispersieve^{*)} component hiervan, van wel/niet gefluorideerd glazuur. Daar hydroxielapatiet (HAP) en fluorapatiet (FAP) de hoofdbestanddelen van glazuur zijn, en er na fluoride-applicatie calciumfluoride (CaF₂) wordt afgezet, is ook van deze stoffen, in monokristallijne vorm, de vrije oppervlakte-energie bepaald.

2. Materiaal en methode

Voor de experimenten zijn gebruikt: 1. kleine stukjes (3 × 3 mm²) glazuur en 2. monokristallen van hydroxielapatiet (Zilberthal) en fluorapatiet (Durango) en van calciumfluoride (Harshaw).

Ad 1. De stukjes glazuur zijn met behulp van een diamantzaag, onder waterkoeling, uit pas geëxtraheerde frontelementen gezaagd. Vervolgens zijn ze met het bovenoppervlak horizontaal ingebed in kunsthars (PMMA). Na het harden van de kunsthars werd er geschuurd met watervast schuurpapier en gepolijst met een mengsel van aluminiumoxyde-poeder (deeltjes diameter 0.05 µm) en gedestilleerd water.¹⁵ Door deze schuur/polijst-procedure is een laagje van ongeveer 60 µm van het anátomische tandoppervlak verwijderd. Hierna zijn de glazuurspecimen 5 minuten ultrasoon gereinigd en 10 minuten in een oven bij 37°C gedroogd. Op deze glazuuroppervlakken zijn oplossingen van natriumfluoride (NaF) (0,2% F⁻, pH ≈ 7), aangezuurde natriumfluoride (APF) (0,2% F⁻, pH ≈ 4) en aminfluoride (Elmex fluid[®] **) (1% F⁻)

Samenvatting:

Met behulp van contacthoekmetingen is de vrije oppervlakte-energie (γ_s), de polaire (γ_s^p) en de dispersieve (γ_s^d) bijdrage ervan, berekend voor glazuur en monokristallijn hydroxielapatiet, fluorapatiet en calciumfluoride. Het glazuur is behandeld met aminfluoride, NaF- en APF-oplossingen. De vrije oppervlakte-energie van glazuur verandert nauwelijks ten gevolge van de NaF-applicatie. Het polaire deel van de vrije oppervlakte-energie (γ_s^p) neemt echter na een APF-behandeling sterk toe: van 52 tot 66 erg.cm⁻². Daarentegen daalt de γ_s^p na aminfluoridebehandeling tot 19 erg.cm⁻².

De berekende γ_s van fluorapatiet blijkt gelijk te zijn aan die van met APF behandeld glazuur, terwijl ook de γ_s van het hydroxielapatietkristal sterke overeenkomst vertoont met de vrije oppervlakte-energie van 'onbehandeld' glazuur. Als gevolg van deze resultaten zou een applicatie met aminfluoride een slechte initiële bacteriële adhesie aan glazuur kunnen bewerkstelligen.

geapliceerd, gedurende 1, 3, 5 en 10 minuten.

Ad 2. De monokristallen zijn met Al₂O₃ gepolijst en ultrasoon gereinigd.

2.1. Methoden

De contacthoekmetingen zijn uitgevoerd in een afgesloten meetvat bij een constante temperatuur van 25°C (zie afb. 1). Na plaatsing van een klein druppeltje (0.1-0.5 µl) vloeistof op het proefoppervlak, wordt hiervan een foto gemaakt (zie afb. 1). Na vergroten van het negatief is door het opmeten van de hoogte (h) en de basis (b) van de druppel, de contacthoek Θ te berekenen met behulp van de formule $\Theta = 2 \tan^{-1}(\frac{2h}{b})$. Nadat de contacthoek is bepaald van de proefoppervlakken, die met verschillende vloeistoffen waarvan de vrije oppervlakte-energie (γ) bekend is, zijn bevochtigd, kan de vrije oppervlakte-energie (γ_s) van het oppervlak worden berekend met de volgende formule:

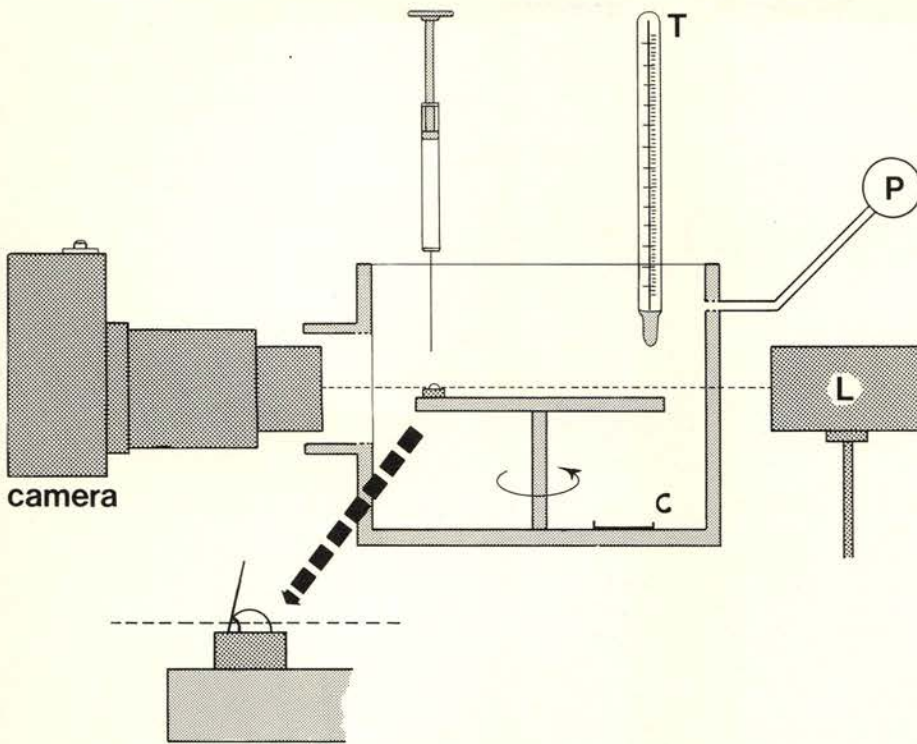
$$\cos \Theta_{p,d} = -1 + 2(\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d)^{1/2} \cdot \gamma_l^{-1} + 2(\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p)^{1/2} \cdot \gamma_l^{-1} - \pi_s \cdot \gamma_l^{-1}$$

Hierin stellen γ_s^d en γ_s^p de dispersieve en polaire component van de vrije oppervlakte-energie voor. π_s is de spreidingsdruk.¹⁶ γ_l is de oppervlakte-energie van de vloeistof. De totale vrije oppervlakte-energie γ_s is de

*) Een speciaal soort wisselwerking van krachten tussen vaste stofdeeltjes onderling en de vloeistof waarin deze deeltjes voorkomen.

*) Zie voor verklaring paragraaf *Materiaal en methoden*.

**) Gaba, Zwitserland.



Afb. 1. De meetopstelling. L is de lichtbron. C bevat dezelfde vloeistof als waarmee wordt gedruppeld. In de vergroting van de druppel is de contacthoek θ getekend.

som van γ_s^d en γ_s^p :
 $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$.

Hierbij wordt aan γ_s^p dat deel van de oppervlakte-energie toebedeeld, dat ontstaat ten gevolge van onder andere dipoolinteracties. γ_s^d stelt het dispersieve = apolaire deel van de vrije oppervlakte-energie voor dat, vereenvoudigd weergegeven, die krachten omvat, die tussen apolaire, ongeladen moleculen werkzaam zijn*).

Als vloeistoffen zijn gebruikt: 1. ultra zuiver water; 2. diverse waterpropanolmengsels**)

en 3. α -broomnaphthaleen***). Van deze vloeistoffen is de oppervlakte-energie bepaald met een tensiometer en door middel van de contacthoek op Parafilm***) (een polyethyleen folie bedekt met paraffine). Met behulp van KOH-extractie¹⁷ is de hoeveelheid neergeslagen fluoride voor en na de contacthoekmetingen gemeten. Om een indruk te verkrijgen van het morfologische beeld van het (on)behandelde glazuur zijn elektronenmicroscopische (SEM) opnamen gemaakt.

3. Resultaten

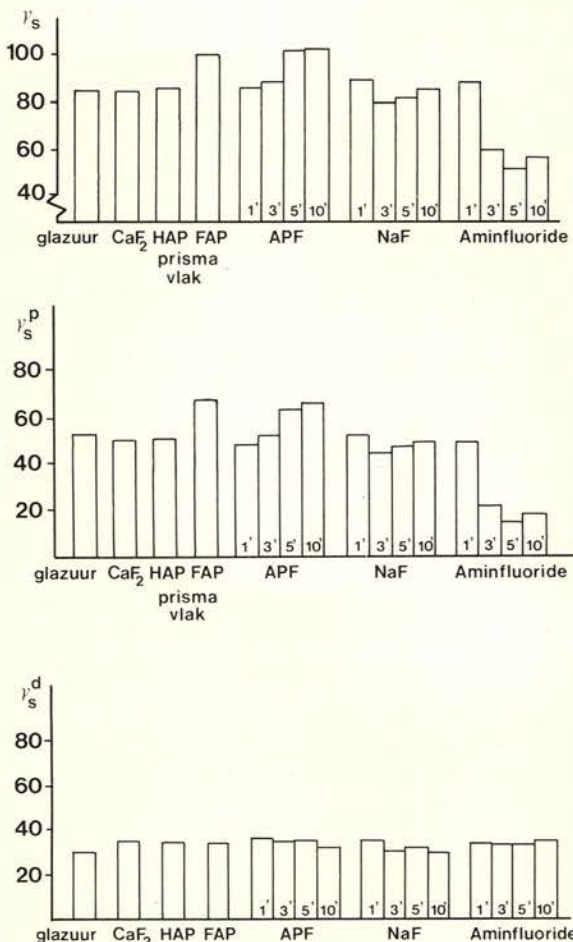
In afbeelding 2, 3 en 4 zijn achtereenvolgens de berekende vrije oppervlakte-energieën γ_s , γ_s^p en γ_s^d van het met fluoridantia behandeld glazuur en van de monokristallen weergegeven. Afbeelding 5a t/m e laat de elektronenmicroscopische beelden van de glazuurpreparaten zien.

Tabel I geeft de hoeveelheid fluoride weer die er na verschillende applicatietijden t_A op het glazuuroppervlak aanwezig is.

4. Discussie

De dispersieve (apolaire) component γ_s^d van de vrije oppervlakte-energie blijft in alle fluorideringsexperimenten ongeveer gelijk (zie afb. 4).

De afbeeldingen 2 en 3 laten duidelijk zien dat veranderingen in de totale vrije oppervlakte-energie γ_s en in de polaire component γ_s^p afhankelijk zijn van de applicatietijd t_A . Zowel fluorideren met NaF (1, 3 en 5 en 10 minuten) alsook de applicatie gedurende 1 minuut met APF en aminfluoride doen de γ_s en γ_s^p niet veranderen. Glantz¹⁸ heeft voor dentine, waarop NaF is aangebracht, een zelfde resultaat verkregen. Applicatie gedurende 3, 5 en 10 minuten van



Afb. 2, 3 en 4. De histogrammen geven achtereenvolgens de berekende γ_s , γ_s^p en γ_s^d voor wel/niet gefluorideerd glazuur en de monokristallen weer.

*) Om het geheel overzichtelijk te houden, is de uitleg zeer summier weergegeven en zijn de aandnames niet vermeld.

***) Merck, Darmstadt, W.-Duitsland Analytic grade.

****) American Can Company.

Tabel I. De gemeten fluorideconcentratie \pm standaarddeviatie voor de drie verschillende fluoridantia. V = Vóór het uitvoeren van contacthoekmetingen. N = Nadat contacthoekmetingen zijn voltooid.

Glazuur behandeld met	1 minuut		3 minuten		5 minuten		10 minuten	
	V	N	V	N	V	N	V	N
NaF	2.9 \pm 1.3	1.5 \pm 0.7	3.3 \pm 1.7	2.8 \pm 0.8	3.9 \pm 2.5	2.7 \pm 1.6	8.8 \pm 4.1	3.0 \pm 1.5
APF	9.2 \pm 3.3	11.4 \pm 1.9	13.9 \pm 7.6	10.7 \pm 6.5	22.3 \pm 13.3	23.4 \pm 7.5	29.9 \pm 10.5	25.9 \pm 13.0
Aminfluoride	27.5 \pm 6.7	24.9 \pm 7.4	127.0 \pm 22.5	74.0 \pm 19.3	165.4 \pm 28.8	107.0 \pm 15.4	319.3 \pm 35.3	294.8 \pm 54.4

APF en Elmex[®] veranderen de vrije oppervlakte-energie van glazuur aanzienlijk. Het aanbrengen van APF verhoogt de γ_s^p , daarentegen daalt na aminfluoride-applicatie, de γ_s^p fors.

Het SEM-beeld van met NaF behandeld glazuur lijkt zeer sterk op dat van onbehandeld glazuur (zie afb. 5a). Het enige verschil vormen de hier en daar voorkomende kleine bolletjes, die vermoedelijk uit calciumfluoride bestaan (zie afb. 5b). Afbeelding 5c laat een totaal ander beeld zien na APF-behandeling. Ook is nu de kristallietstructuur zichtbaar. Op de elektronenmicroscopische afbeeldingen na Elmex[®]-applicatie zijn ook hier en daar kleine CaF₂-bolletjes zichtbaar (afb. 5d en 5e), hetgeen overeenkomt met de resultaten van Mühlemann.¹⁹ Met behulp van deze SEM-beel-

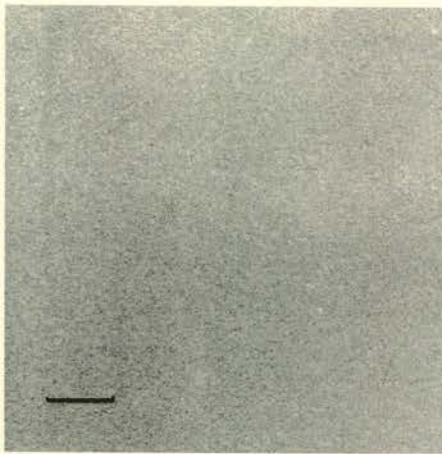
den kunnen de gevonden γ -waarden beter worden verklaard. Een praktisch onveranderde γ , na NaF-behandeling, is in overeenstemming met een 'onveranderd' glazuuroppervlak waarop sporadisch calciumfluoridebolletjes voorkomen. APF-applicatie veroorzaakt een polair en geëst oppervlak, waarbij het F⁻-ion waarschijnlijk op en tussen de kristallieten is gebonden. Het totale glazuuroppervlak is vermoedelijk bedekt met een geadsorbeerde fluoridelaag en zal, bij nauwkeurige beschouwing, sterk lijken op dat van fluorapatiet. Dit verklaart dan ook de overeenkomstige γ_s^p -waarden van monokristallijn fluorapatiet en van het met APF behandelde glazuur ($\gamma_s^p \approx 65$ erg. cm⁻²).

Het apolaire glazuur, na aminfluoridebehandeling, zou kunnen worden verklaard door de configuratie van de organische moleculen aan het glazuuroppervlak, zoals schematisch is weergegeven in afbeelding 6. Het polaire deel van het molecuul, waar het fluoride is gebonden, hecht aan het glazuur en de apolaire staart is van het glazuuroppervlak af gericht.

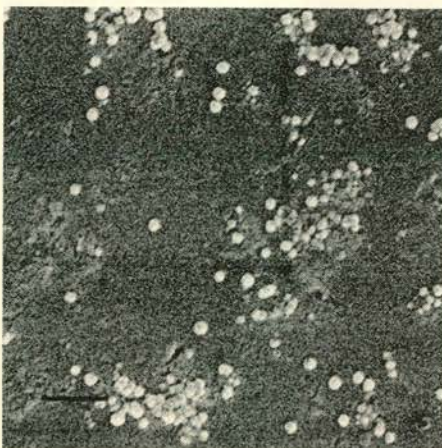
De γ_s en γ_s^p voor monokristallijn hydroxiapatiet liggen dicht bij de verkregen waarden voor 'onbehandeld' glazuur. Het geringe verschil (± 5 erg. cm⁻²) zou kunnen worden veroorzaakt door het organische materiaal en/of door vreemde ionen in het glazuur. Het fluorapatiet blijkt een oppervlak met een hogere polariteit te hebben

dan het glazuur en het HAP-kristal. Echter, zoals reeds eerder is gememoreerd, komen de γ_s en γ_s^p van het FAP-kristal goed overeen met de berekende γ -waarden van het met APF behandeld glazuur. De vrije oppervlakte-energie van het CaF₂-kristal vertoont overeenkomst met de γ -waarden van met NaF geapliceerd glazuur, alhoewel de SEM-beelden aangeven dat er maar zeer weinig calciumfluoride is gevormd. Derhalve zegt een γ_s van 83 erg.cm⁻² van glazuur niets over de hoeveelheid CaF₂ die op het oppervlak aanwezig is.

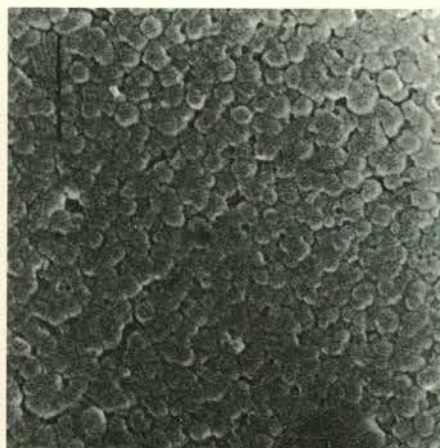
Tabel I geeft aan dat ten gevolge van de procedures, zoals deze zijn uitgevoerd ten behoeve van de contacthoekmetingen, er in het algemeen weinig of geen fluoride verloren is gegaan. Het geringe fluorideverlies is waarschijnlijk te wijten aan de



5a.

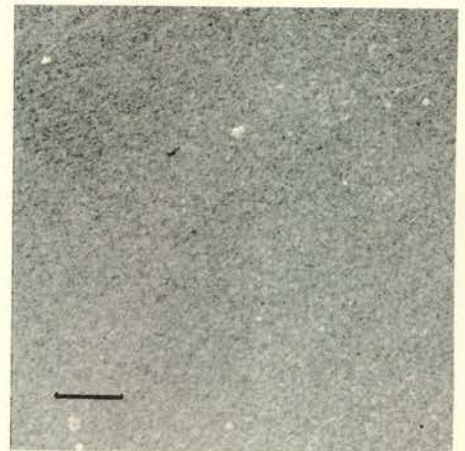


5b.



5c.

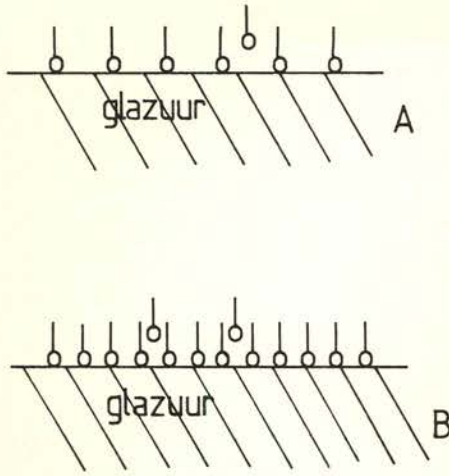
Afb. 5. SEM-opnamen van onbehandeld glazuur (5a), behandeld met NaF (5b), met APF (5c) en met Elmex[®] (5d en 5e) — = 1 μ m.



5d.



5e.



Afb. 6. Schematische weergave van de hechting van aminfluoride-moleculen aan glazuur na 3 minuten applicatie (A), na 10 minuten applicatie (B).

spoelprocedures. Hoewel de γ_s -waarden na de 5- en 10-minuten-applicatie van Elmex[®] vergelijkbaar zijn, geeft tabel I aan dat, na de 10 minuten-applicatie, aanzienlijk meer fluoride beschikbaar is. We veronderstellen dat na de 10 minuten-applicatie meer moleculen aan het oppervlak gebonden zijn (zie afb. 6). Waarschijnlijk zullen de grote Elmex[®] moleculen ook meer tijd nodig hebben om zich 'aan' het glazuur te hechten dan andere fluoridantia. Uit tabel I blijkt bovendien dat de hoeveelheid neergeslagen fluoride sterk afhankelijk is van de applicatietijd.

5. Conclusies

De γ_s van monokristallijn fluorapatiet is gelijk aan die van met APF behandeld glazuur. De vrije oppervlakte-energie van het HAP-kristal ligt zeer dicht bij de γ_s -waarde van 'onbehandeld' glazuur.

$$\gamma_s \text{ Elmex}^{\text{®}} < \gamma_s \text{ NaF} < \gamma_s \text{ APF}$$

$$\gamma_s^p \text{ Elmex}^{\text{®}} < \gamma_s^p \text{ NaF} < \gamma_s^p \text{ APF}$$

$$\gamma_s^d \text{ Elmex}^{\text{®}} \approx \gamma_s^d \text{ NaF} \approx \gamma_s^d \text{ APF}$$

Uitgaande van de verkregen resultaten is een apolair glazuuroppervlak na een behandeling met aminfluoride te verwachten. Een lage vrije oppervlakte-energie zou kunnen leiden tot een geringe bacteriële en cellulaire adhesie.^{13 20 21}

Onlangs is aangetoond dat een hoge γ_s (> 45 erg. cm⁻²) leidt tot een goede spreiding van cellen (i.c. fibroblasten) op kunststoffen.²² Wanneer een zelfde redenering wordt gevolgd ten aanzien van de bacteriële

le adhesie in de mond, dan zou een applicatie van aminfluoride een slechte bacteriële adhesie tot gevolg kunnen hebben.

Summary:

Title: The surface free energy of fluoridated human enamel, monocrystalline hydroxyapatite, fluorapatite and calciumfluoride.

Keywords: Cariology – Local fluoride application – Surface energy – Enamel

The surface free energy (γ_s), its polar (γ_s^p) and dispersion (γ_s^d) components, are determined by means of contact angle measurements for human enamel, monocrystalline hydroxyapatite, fluorapatite and calciumfluoride. The enamel is treated with sodium-fluoride (NaF) acidulated phosphate fluoride (APF) and aminfluoride. NaF-treatment did not influence the γ -values. The γ_s^p after APF application increased from 52 to 66 erg.cm⁻². On the other hand, aminfluoride-treatment decreased the γ_s^p to 19 erg.cm⁻². The calculated γ_s -value of fluorapatite appeared to be the same as the γ_s^p of APF-treated enamel, while the γ_s of hydroxyapatite strongly resembled the γ_s -value of untreated enamel. The results suggest that initial bacterial adhesion is lowered after aminfluoride-treatment.

Literatuur:

1. Horowitz HS. A review of systemic and topical fluorides for the prevention of dental caries. *Comm Dent Oral Epidemiol* 1973; 1: 104-114.
2. Murray JJ, Derrick DD. Mode of action of fluoride in reducing caries. Chapter 12 in: *Fluorides in caries prevention*. Bristol: John Wright & Sons Ltd., 1976: 182-187.
3. Caslavská V, Brudevold F, Ubric V, Moreno EC. Response of human enamel to topical application of ammonium fluoride. *Arch Oral Biol* 1971; 16: 1173-1180.
4. Koch G, Peterson LG. Fluoride content of enamel surface treated with a varnish containing sodium-fluoride. *Odontol Rev* 1982; 23: 437-446.
5. Gelhard TBFM. Thesis, Groningen 1982.
6. Wefel JS, Hartless JD. The effect of topical fluoride agents on fluoride uptake and surface morphology. *J Dent Res* 1981; 60: 1842-1848.
7. Dijkman AG, Tak J, Arends J. Fluoride deposited by topical applications in enamel, KOH-soluble and acquired fluoride. *Caries Res* 1982; 16: 147-155.

8. Ohmori I, Brudevold F, Grøn P. Acquisition of fluoride by intact surface enamel from acid fluoride phosphate solutions. *J Dent Res* 1964; 43: 869.
9. Benediktsson S, Retief DH, Bradley EL, Switzer P. The effect of contact time of acidulated phosphate fluoride on fluoride concentration in human enamel. *Arch Oral Biol* 1982; 27: 567-572.
10. Balmelli OP, Regolati B, Mühlemann HR. Inhibition of streptococcal deposits on rat molars by aminfluoride. *Helv Odont Acta* 1974; suppl VIII: 45-53.
11. Gibbons RJ, Van Houte J. On the formation of dental plaque. *J Periodontol* 1973; 44: 347-360.
12. Rolla G, Bonesvoll P, Opperman R. Proceedings 'Saliva and dental caries', ed. Kleinberg I, Ellison SA, Mandel ID. *Sp Suppl Microbiology Abstracts* 1979; 227-241.
13. Dexter SC, Sullivan JD, Williams J, Watson SW. Influence of substrate wettability on the attachment of marine bacteria to various surfaces. *Appl Microbiol* 1975; 30: 298-308.
14. Verwey EJW, Overbeek JTG. *Theory of stability of lyophobic colloids*. Amsterdam: Elsevier, 1948.
15. De Jong HP, Van Pelt AWJ, Arends J. Contact angle measurements on human enamel - an in vitro study of influence of pellicle and storage period. *J Dent Res* 1982; 61: 11-13.
16. Busscher HJ, Arends J. Determination of the surface forces γ_s^d and γ_s^p from contact angle measurements on polymers and dental enamel. *J Coll Interf Sci* 1981; 81: 75-79.
17. Caslavská V, Moreno EC, Brudevold F. Determination of the calcium-fluoride formed in vitro exposure of human enamel to fluoride solutions. *Arch Oral Biol* 1975; 20: 333-339.
18. Glantz PO. On wettability and adhesiveness. *Odontol Rev* 1969; 20 (Suppl 17) 5-124.
19. Mühlemann HR, Rossinsky K, Schait A. *Physikalisches, chemisches und mikromorphologisches Verhalten von schmelz nach behandlung mit anorganischen und aminfluoriden*. *Schweiz Monatsschr Zahnheilkd* 1967; 77: 230-248.
20. Glantz PO. The adhesiveness of teeth. *J Coll Interf Sci* 1971; 37: 281: 290.
21. Baier RE, Shafrin EG, Zisman WA. Adhesion: mechanisms that assist or impede it. *Science* 1968; 162: 1360-1368.
22. Van der Valk P, Van Pelt AWJ, Busscher HJ, De Jong HP, Wildevuur ChRH, Arends J. Interaction of fibroblasts with polymer surfaces; relationship between surface free energy and fibroblast spreading. *J Biomed Mat Res* 1983, accepted.

April 1983.

Ant. Deusinglaan 1, 9713 AV Groningen.