

Evaluacija savojne čvrstoće i modula savijanja bioaktivnih kompozitnih materijala

Posavec, Karlo

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, School of Dental Medicine / Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:127:084320>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial 4.0 International](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2022-05-18**



Repository / Repozitorij:

[University of Zagreb School of Dental Medicine
Repository](#)





Sveučilište u Zagrebu

Stomatološki fakultet

Karlo Posavec

EVALUACIJA SAVOJNE ČVRSTOĆE I MODULA SAVIJANJA BIOAKTIVNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2021.

Rad je ostvaren u Stomatološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za endodonciju i restaurativnu stomatologiju.

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Danijela Marović, Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet

Lektor hrvatskog jezika: Tamara Lajtman, prof. hrvatskog i mađarskog jezika

Lektor engleskog jezika: Klaudina Mumić, prof. engleskog i njemačkog jezika

Sastav Povjerenstva za obranu diplomskog rada:

1. _____
2. _____
3. _____

Datum obrane rada: _____

Rad se sadrži: 32 stranice

2 tablice

12 slika

1 CD

Rad je vlastito autorsko djelo koje je u potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih u radu. Osim ako nije drukčije navedeno, sve ilustracije (tablice, slike i dr.) u radu su izvorni doprinos autora diplomskoga rada. Autor je odgovoran za pribavljanje dopuštenja za korištenje ilustracija koje nisu njegov izvorni doprinos, kao i za sve eventualne posljedice koje mogu nastati zbog nedopuštenog preuzimanja ilustracija, odnosno propusta u navođenju njihovog podrijetla.

Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Danijeli Marović te dr. sc. Mateju Paru na stručnoj pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Posebno zahvaljujem svojim roditeljima Samiru i Renati te sestri Ivoni na bezuvjetnoj potpori tijekom mojih studentskih godina.

EVALUACIJA SAVOJNE ČVRSTOĆE I MODULA SAVIJANJA BIOAKTIVNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA

Sažetak

Predvidiva mehanička svojstva od velikog su značaja kliničaru tijekom odabira restaurativnog materijala. Cilj ovog istraživanja je evaluacija savojne čvrstoće i modula savijanja nove vrste bioaktivnih restaurativnih materijala iz skupine alkasita te usporedba s mehaničkim svojstvima predstavnika drugih restaurativnih materijala nakon umjetnog starenja.

Ispitana su četiri materijala, s pet skupina: alkasit Cention N polimeriziran svjetlosno ili kemijski (Ivoclar Vivadent), stakleni ionomer Fuji IX (GC), giomer Beautifil II (Shofu) i kompozit Tetric EvoCeram (Ivoclar Vivadent) kao kontrolni materijal. Za testiranje savojne čvrstoće (FS) i modula savijanja (FM) prema ISO 4049 standardu svjetlosno-polimerizirajući uzorci su osvijetljeni šest puta po 20 s LED lampom kontinuiranog intenziteta 950 mW/cm^2 (Bluephase G2, Ivoclar Vivadent). Fuji IX i kemijsko-polimerizirajući Cention u kapsuliranom obliku trituirani su 10 s te se dopustilo kemijsko stvrdnjavanje 15 min na suhom prije izlaganja vodenom mediju. Uzorci ($n = 60$) su nakon polimerizacije podijeljeni u tri grupe ($n = 20$) i skladišteni su u fiziološkoj otopini na $37 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 24 h, 3 mjeseca ili 3 mjeseca + 3 dana u etanolu. FS i FM su testirani na prilagođenom univerzalnom uređaju za testiranje brzine kretanja 1 mm/min . Za statističku obradu podataka rabljena je jednosmjerna ANOVA i Tukey post-hoc test te Weibull analiza s razinom značajnosti od 0,05.

U ovom istraživanju giomer Beautifil II ponašao se slično kompozitnom materijalu te je pokazao najbolji otpor starenju. Alkasit Cention pokazao je bolja mehanička svojstva nego stakleni ionomer Fuji IX. Cention bi se trebao koristiti u svjetlosno-polimerizirajućem obliku.

Ključne riječi: dentalni kompoziti; bioaktivnost; savojna čvrstoća; modul savijanja; mehanička svojstva

EVALUATION OF FLEXURAL STRENGTH AND FLEXURAL MODULUS OF BIOACTIVE COMPOSITE MATERIALS

Summary

Predictable mechanical properties of dental restorative materials represent great value for the practitioners who use them. The objective of this research was to evaluate flexural strength and flexural modulus of a new commercially available bioactive restorative material and compare it to the mechanical properties of other established restorative materials after artificial aging.

Four materials were tested, with five groups: alkasite Cention (Ivoclar Vivadent) in self-cure or light-cure mode, giomer Beautifil II (Shofu), glass ionomer Fuji IX (GC), and resin composite Tetric EvoCeram (Ivoclar Vivadent) as a control. For flexural strength (FS) and flexural modulus (FM) testing according to ISO 4049, light-cured specimens were polymerized with an LED curing unit of continuous intensity of 950 mW/cm² (Bluephase G2, Ivoclar Vivadent), six times per 20 s, while Fuji IX and Cention self-cure in capsule were triturated for 10 s and left dry to set for 15 min before exposure to aqueous environment. The specimens (n = 60 / material) were dark stored in distilled water at 37°C, divided into three groups (n = 20) and tested after 24h, 3 months, and 3 months+3 days in ethanol. FS and FM were measured using a customized universal testing machine at 1mm / min crosshead speed. The data were statistically analyzed using the one-way ANOVA with Tukey post-hoc test and Weibull analysis, with the level of significance set to 0.05.

In this study, giomer Beautifil II behaved similarly to a composite material and had the best resistance to aging. Alkasite Cention showed better mechanical properties than glass ionomer Fuji IX. Cention should be used in the light-cure mode.

Key words: dental composites; bioactivity; flexural strength; flexural modulus; mechanical properties

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Stakleno ionomerni cementi.....	2
1.1.1. Klasifikacija po Hickelu.....	3
1.2. Giomeri.....	3
1.3. Alkasiti	4
1.4. Kompozitni materijali	5
1.4.1. Podjela ovisna o veličini punila.....	5
1.5. Mehanička svojstva.....	6
1.5.1. Savojna čvrstoća.....	7
1.5.2. Modul savijanja.....	8
1.5.3. ISO 4049.....	8
1.6. Svrha rada.....	8
2. MATERIJALI I POSTUPCI	9
2.1. Materijali.....	10
2.2. Izrada kalupa za uzorke.....	11
2.3. Izrada uzoraka.....	11
2.4. Skladištenje uzoraka.....	12
2.5. Test savijanja u tri točke	13
2.6. Izračun savojne čvrstoće i modula savijanja	14
2.7. Statistička obrada.....	15
3. REZULTATI	16

4. RASPRAVA	22
5. ZAKLJUČAK	26
6. LITERATURA	28
7. ŽIVOTOPIS	31

Popis skraćenica

B II – Beautifil II

Cen – Cention

Cen – LC – eng. light-cured Cention, hrv. svjetlosno stvrdnjavajući Cention

Cen – SC – eng. self-cured Cention, hrv. kemijsko stvrdnjavajući Cention

F IX – Fuji IX

FM – eng. flexural modulus, hrv. modul savijanja

FS – eng. flexural strength, hrv. savojna čvrstoća

ISO – eng. International Organization for Standardization, hrv. Internacionalna organizacija za standardizaciju

SIC – stakleno ionomerni cement

TEC – Tetric EvoCeram

1. UVOD

Inertni dentalni materijali, poput kompozitnih materijala i amalgama, koji se odlikuju stabilnim mehaničkim svojstvima godinama su predmet istraživanja mnogih znanstvenika i proizvođača. Kada bismo uz mehanička svojstva dodali još i bioaktivnost te estetiku visoke kvalitete, dobili bismo idealan materijal za restaurativne zahvate. Bioaktivni materijali su definirani kao oni koji su u mogućnosti imati biološki efekt ili biti biološki aktivni te formirati vezu između tkiva i materijala (1). Upravo takav međuodnos tvrdih zubnih tkiva i restaurativnog materijala zaslužan je za poticanje remineralizacije karijesom destruiranog zubnog tkiva te za prevenciju daljnjeg destruktivnog djelovanja karijesa. Mijenjajući tvornički sastav restaurativnog materijala u korist bioaktivnog djelovanja, nužno negativno utječemo na njegova mehanička svojstva. Pronalazak idealnog balansa između kemijskih i mehaničkih svojstava materijala predmet je polemike mnogih današnjih istraživanja.

1.1. Stakleno ionomerni cementi

Stakleno ionomerni cementi (SIC) su jedni od najstarijih bioaktivnih dentalnih materijala. Razvili su ih Wilson i Kent 1972. godine kada su prezentirani pod nazivom alumino-silikatno-poliakrilna kiselina. U osnovi današnjih SIC nalazi se prah kalcij-aluminijsko-fluorosilikatnog stakla i tekućine poliakrilne kiseline, čijim miješanjem dolazi do acido-bazne reakcije i stvrdnjavanja materijala. Njihova mehanička svojstva ovise o kemijskom sastavu te omjeru praha i tekućine. Antikariogena svojstva nastala zbog otpuštanja iona fluora, biokompatibilnost te kemijska kompatibilnost s tvrdim zubnim tkivima svrstavaju ih u zasebnu skupinu restaurativnih dentalnih materijala. Međutim, usprkos navedenim korisnim elementima SIC-i su ograničenih kliničkih indikacija zbog nedostatnog otpora frakturi te slabog opiranja trošenju uzrokovanom okluzalnim silama u distalnoj regiji ljudske denticije (2).

1.1.1. Klasifikacija po Hickelu

SIC-i se mogu klasificirati u četiri podskupine ovisno o njihovom sastavu (prema Hickelu) (3):

I. Konvencionalni SIC

Nastali su kombinirajući svojstva silikatnog cementa (čvrstoća, krutost i otpuštanje fluorida) sa svojstvima poliakrilne kiseline (biokompatibilnost i adhezija). Glavna indikacija u današnjoj kliničkoj praksi je izrada definitivnih ispuna u mliječnoj i trajnoj denticiji.

II. Visokoviskozni SIC

U svom sastavu imaju veći udio praška nego li to imaju konvencionalni SIC te ih stoga odlikuju bolja mehanička svojstva. Svoju primjenu pronašli su u dječjoj stomatologiji u okvirima atraumatske restaurativne tehnike.

III. Metalima pojačani SIC

Predstavljeni su 70-ih godina prošloga stoljeća kada su metalni ioni dodani u stakleni prašak. Metalni udio u njihovoj građi dobro apsorbira stres pa se stoga očituju dobrim mehaničkim svojstvima.

IV. Smolom modificirani SIC

Nastaju dodavanjem smolastog monomera topivog u vodi (npr. 2-hidroksimetakrilata) u vodenu otopinu poliakrilne kiseline. Smolom modificirani SIC su zapravo hibridni materijali nastali kombinacijom svojstava konvencionalnih SIC sa svojstvima kompozitne smole.

1.2. Giomeri

Giomeri su materijali koji se javljaju na tržištu 2000. godine, a nastali su kombinirajući poželjna svojstva kompozitnih smola te stakleno ionomernih cemenata. Nastaju inkorporacijom čestica prethodno reagiranih čestica kalcij-alumino-fluorosilikatnog staklenog punila u matricu kompozitnih smola. Oni stoga djeluju poput hibrida koji nam istovremeno pruža antikariogeno djelovanje koje vežemo uz SIC-e te zadovoljavajuće funkcionalne i estetske rezultate kao

posljedicu povezanosti s kompozitnim smolama (4). Odlikuje ih bioaktivno svojstvo kontroliranog otpuštanja fluorida. *In vivo* kliničke studije provedene u periodu od 3 do 11 godina otkrivaju nam da se morfološke, funkcionalne te mehaničke osobine giomernih restauracija mogu uspoređivati s restauracijama izrađenim od kompozitnih smola (5, 6), no otpuštanje fluorida im je znatno manje u odnosu na SIC.

1.3. Alkasiti

Alkasiti su nova generacija materijala na tržištu koji se očituju alkalnim punilom čije je svojstvo sposobnost otpuštanja kiselinsko neutralizirajućeg iona. Oni predstavljaju zasebnu skupinu restaurativnih materijala koji se poput giomera svrstavaju kao podskupina kompozitnih smola. Iz želje kliničara diljem svijeta za alternativom amalgamu i SIC-ima nastao je alkasit Cention N (Cen). Ovaj bioaktivni materijal ima sposobnost otpuštanja remineralizirajućih iona kalcija i fluora, dok kiselinu neutralizira otpuštanjem OH^- iona. Monomeri zajedno s inicijatorima, katalizatorima i drugim aditivima formiraju reaktivni dio materijala. Oni čine matriks materijala te obično zauzimaju 12 - 40 % mase finalnog materijala, dok monomere korištene u Centionu predstavljaju četiri različita dimetakrilata s masenim udjelom od 21.6% nakon polimerizacije (7). Alkasiti pripadaju materijalima koji su u mogućnosti nanositi se u inkrementima od 4 do 5 mm te se stoga svrstavaju među *bulk-fill* kompozitne materijale. S obzirom na to da se nanose u slojevima debljima od uobičajenih 2 mm, javlja se pitanje adekvatne polimerizacije ukoliko je ona samo svjetlosna. Stoga je stvrdnjavanje ove skupine materijala moguće kemijskim i svjetlosnim putem koji se međusobno nadopunjuju. Kemijsko stvrdnjavanje je proces koji se bazira na inicijatorskom sustavu sastavljenom od bakrenih soli, peroksida i tiokarbamida. S druge strane, svjetlosnu polimerizaciju započinje fotoinicijator Ivocerin[®] aktiviran djelovanjem polimerizacijske lampe (8). Nakon aktivacije dolazi do pokretanja slobodnoradikalne reakcije. Svjetlosna polimerizacija ubrzava proces stvrdnjavanja započet kemijskim vezivanjem čime se skraćuje vrijeme restaurativnog zahvata (9). Cention je prezentiran kao financijski isplativ bioaktivni materijal koji se jednostavno koristi pružajući istovremeno čvrstoću i dobru estetiku. Ovaj materijal je sličan grupi kompozitnih materijala te je dizajniran da se koristi uz pomoć adheziva ili bez njega, ovisno o preferencijama operatera. Ako se ne koristi adheziv, tada kavitet valja preparirati u retentivnom obliku (8).

Glavni čimbenici alkasitnih materijala koje moramo uzeti u obzir, njegovo su protektivno djelovanje na zubne strukture destruirane karijesom, brzo vrijeme stvrdnjavanja te adekvatna mehanička svojstva kojima se opire djelovanju mastikatornih sila.

1.4. Kompozitni materijali

Kompozitne smole javljaju se na tržištu drugom polovicom 20-og stoljeća. U početku su korištene u obliku dviju pasta koje su se aktivirale međusobnim miješanjem, no ubrzo ih zamjenjuju svjetlosno-aktivirajuće kompozitne smole (10). Sastoje se od polimerne matrice ojačane punilima koja mogu biti organskog, anorganskog ili kompozitnog podrijetla (11). Njihova mehanička te estetska svojstva ovise o međuodnosu matrice i punila. Za razliku od amalgama ili SIC-a, kompozitne smole nam omogućuju dugo vrijeme manipulacije zahvaljujući polimerizaciji koja se inicira svjetlošću valne duljine 400 – 500 nm. Nedostatak takve polimerizacije je slaba transmisija svjetlosti u slojevima dubljima od 2 mm, pa ostavlja dijelove predebelo nanesenog materijala nepolimeriziranim (12). U posljednjim desetljećima kompozitni materijali gotovo u potpunosti sužavaju indikacije za uporabom dentalnog amalgama kao materijala koji je ostavio svoj trag u povijesti dentalnih restauracija. Zahvaljujući revolucionarnom adhezivnom vezivanju kompozitnih smola za tvrdo zubnog tkivo, više nema potrebe za retentivnom preparacijom kaviteta te se na taj način maksimalno čuva zdravo tkivo.

Uz dobra mehanička svojstva kompozitne smole pokazuju superiornost u polju estetskih restauracija (10). Međutim, pojavnost sekundarnog karijesa i fraktura restauracija od inertnih kompozitnih materijala smatraju se njihovim osnovnim nedostacima. S druge strane, bioaktivni restaurativni materijali efektivni su u borbi protiv nastanka i razvoja sekundarnog karijesa, no njihova mehanička svojstva treba unaprijediti.

1.4.1. Podjela ovisna o veličini punila

Prema veličini punila dentalne kompozitne materijale možemo podijeliti (12) na:

I. Makropunjene kompozitne materijale

Sadržavaju velike čestice staklenog punila i kvarca. Prosječna veličina čestica iznosi od 1 do 10 μm . Prednost ovakvih kompozita je dobra tvrdoća koja proizlazi iz visoke popunjenosti ogranske matrice.

II. Mikropunjene kompozitne materijale

Razvili su se 1980. godine, a veličina njihovih čestica iznosi od 0,01 do 0,1 μm . Te čestice su manje, zaobljenije i ravnomjerno raspoređene što nam omogućava finu obradu i poliranost.

III. Homogene kompozitne materijale s mikropunilom

Dimenzije čestica ovih kompozita manje su od valne duljine vidljivog svjetla pa dobivamo vizualno homogenu površinu s mogućnošću poliranja.

IV. Nanopunjene kompozitne materijale

Predstavljaju najnoviju skupinu materijala, a čestice punila prisutne u ovim materijalima manje su od 100 nm. Zbog tako malih čestica punila posjeduju vrlo veliku specifičnu površinu za koju je potrebna velika količina monomera za ovlaživanje.

1.5. Mehanička svojstva

Estetika, lakoća manipulacije te mehanička svojstva materijala od izuzetnog su značaja operateru koji se njima koristi u svakodnevnoj kliničkoj praksi. Navedena svojstva proizlaze iz sastava materijala koji se proizvodi pod strogo kontroliranim uvjetima tvornice iz koje izlazi. Težnja za stvaranjem idealnoga materijala koji bi krasile sve prednosti, a u isto vrijeme se minimalizirali ili uklonili nedostaci, i danas je san svakoga proizvođača, a tako i kliničara. Kako takav materijal ne postoji, moraju se činiti kompromisi između antagonističkih svojstava te odvagnuti koje svojstvo nam je najpotrebnije, a kojeg ćemo se odreći. Primjerice, mehanička svojstva kompozitnih materijala mogu se poboljšati postupkom silanizacije ili pak dodavanjem čestica punila, no to će istovremeno rezultirati smanjenom količinom iona dostupnih za otpuštanje (13). Mehanička svojstva kompozitnih smola opadaju s vremenom u vodenom okruženju ovisno o njihovom sastavu (14). Degradacija tih svojstava javlja se i u bioaktivnim materijalima gdje može biti brža zbog njihove hidrofilnosti i topivih punila (15). Dobro poznavanje mehaničkih svojstava daje nam

mogućnost odabira adekvatnog materijala ovisno o indikaciji i ideju o očekivanoj trajnosti restauracije.

1.5.1. Savojna čvrstoća (FS)

Čvrstoća je svojstvo materijala da se opire djelovanju sile. Savojna čvrstoća govori o količini sile koja je potrebna kako bi došlo do pucanja uzorka (16). Ona kombinira tlačna, vlačna i smična naprezanja te se stoga smatra da imitira klinički značajno djelovanje okluzalnih sila. Materijali se testiraju strogo prateći uputstva ISO standarda jer se jedino na taj način omogućuje međusobno uspoređivanje vrijednosti.

Čini se logičnim testirati čvrstoću materijala djelovanjem sila koje reproduciraju iznose okluzalnih sila tijekom mastikacije. S druge strane, valja imati na umu da pravilno aksijalno opterećenje gotovo nikada nije prisutno u ustima zbog geometrije zuba i pokreta donje čeljusti u sve tri prostorne dimenzije. Iz tog razloga bilo bi klinički relevantno testirati materijal u njegovoj najzahtjevnijoj situaciji kako bismo izbjegli materijale koji se ne mogu opirati događanjima u usnoj šupljini.

Tijekom izrade uzoraka pažnju treba pridodati pedantnosti rada kako bismo eliminirali mogućnost nastanka defekata na površini ili u unutrašnjosti materijala. Izlaganje uzoraka tijekom duljeg perioda demineraliziranoj vodi ili pak etanolu tijekom kraćeg perioda, valjano reproducira maturaciju materijala u uvjetima usne šupljine (17). Degradacija mehaničkih svojstava može biti uzrokovana oštećenjem bilo kojeg strukturnog elementa ispitivanog materijala, a njoj će biti podložniji materijali koji posjeduju manje silaniziranih punila. Ako je otjecanje materijala i slabljenje sekundarnih veza unutar smolaste komponente dominantni mehanizam degradacije, mehanička svojstva će slabjeti dokle god će voda biti apsorbirana te se stabilizirati kada se dosegne stupanj saturacije (15). Koncentracija etanola od 75% odabrana je zbog slične topivosti onoj kod metakrilatnih kopolimera, a to mu omogućava rapidan ulazak u polimernu mrežu i ubrzano slabljenje mehaničkih svojstava.

1.5.2. Modul savijanja (FM)

Modul savijanja je svojstvo materijala da se opire savijanju, a opisuje se kao deformacija koja je uzrokovana stresom materijala (18). Izračunava se korištenjem testa savijanja u tri točke gdje su ispitivani uzorci strogo definiranih dimenzija. Takvi uzorci se postavljaju na dva nosača čija je udaljenost definirana te se potom vrši pritisak na uzorak u centru njegove gornje plohe. Adekvatne vrijednosti modula savijanja bitne su nam kod polimerizacije materijala jer se u tom trenutku javlja polimerizacijsko naprezanje koje može, ako elastičnost nije dostatna, dovesti do oštećenja marginalnog integriteta restauracije.

1.5.3. ISO 4049

Skraćenica ISO označava *Internacionalnu organizaciju za standardizaciju* dok oznaka 4049 opisuje postupke vezane uz istraživanje dentalnih restaurativnih materijala vezanih uz polimere (19). Detaljno provođenje uputstava opisanih u ISO standardima neizostavan je dio svakog istraživanja. Razlog tome je kasnija mogućnost usporedbe rezultata dobivenih istraživanjem s onim istraživanjima koja su se bavila tom tematikom te na taj način potvrditi ili pak demantirati prethodno opisane rezultate i zaključke.

1.6. Svrha rada

Ovaj diplomski rad u obliku znanstvenog istraživanja osmišljen je kako bi se ispitala dugoročna mehanička svojstva novih bioaktivnih materijala te ih usporedila s materijalima koji se već koriste u kliničkoj praksi.

Postavljene su sljedeće nul-hipoteze:

1. Nema razlike u savojnoj čvrstoći i modulu savijanja između ispitivanih materijala
2. Nema razlike u savojnoj čvrstoći i modulu savijanja unutar istog materijala nakon 24 h, 3 mjeseca ili 3 mjeseca izlaganja destiliranoj vodi i 3 dana u etanolu.

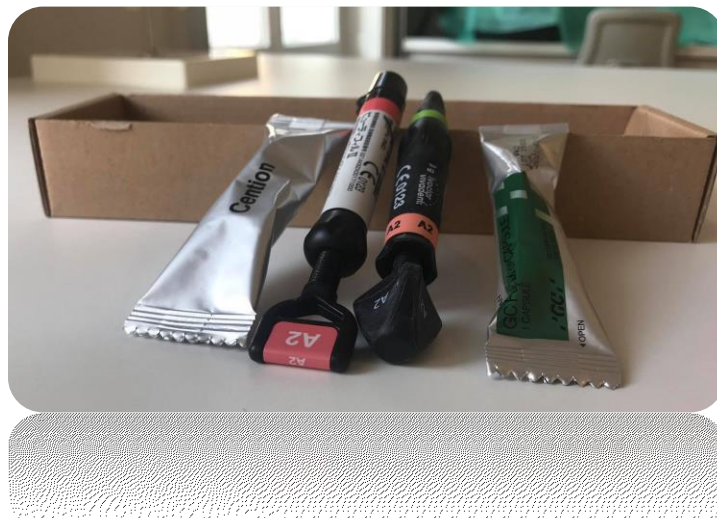
2. MATERIJALI I POSTUPCI

2.1. Materijali

Četiri materijala su korištena u ovom istraživanju, s pet testnih skupina: alkasit Cention N svjetlosno (Cen-LC) i kemijski (Cen-SC) polimerizirajući (Ivoclar Vivadent), stakleni ionomer Fuji IX (GC; F IX), giomer Beautifil II (Shofu; B II) i konvencionalni kompozit kao kontrolni materijal Tetric EvoCeram (Ivoclar Vivadent; TEC), Slika 1. Sastav korištenih materijala nalazi se u Tablici 1.

Tablica 1. Popis materijala i sastav prema podacima proizvođača.

Vrsta materijala	Komercijalni naziv	Sastav	Proizvođač
Giomer	Beautifil II (B II)	S- PRG nano fileri	Shofu Dental GmbH, Ratingen, Njemačka
Alkasit	Cention N (Cen)	kalcij-fluorosilikatno staklo, UDMA	Ivoclar Vivadent, Schaan, Lihtenštajn
Stakleno ionomerni cement	Fuji IX (F IX)	5 - 10 % polibazična karboksilna kiselina staklo, oksidi	GC Europe, Leuven, Belgija
Kompozit	Tetric EvoCeram (TEC)	bisGMA, UDMA barijevo staklo, oksidi	Ivoclar Vivadent, Schaan, Lihtenštajn



Slika 1. Prikaz korištenih materijala.

2.2. Izrada kalupa za uzorke

Vodeći se smjericama ISO 4049, izrađeni su uzorci dimenzija 2 x 2 x 16 mm. Inicijalni uzorak u obliku kvadra precizno je izrađen u 3D printeru (Slika 2.), a potom se od njega radio kalup za izradu novih uzoraka (Slika 3.). Novi kalup izrađen je nakon svakih pet uzoraka.



Slika 2. Inicijalni uzorak izrađen u 3D printeru.

Otisna masa korištena za izradu uzoraka bila je Express STD VPS proizvođača 3M (Minnesota, SAD).



Slika 3. Primjer kalupa izrađenog od otisne mase.

2.3. Izrada uzoraka

Savojna čvrstoća i modul savijanja izmjereni su prema modificiranom ISO 4049 standardu.

Nakon aplikacije materijala u kalup isti je bio pokriven pokrovnim stakalcem i polimeriziran sa svake strane. Cen-LC, B II te TEC koristeći polimerizacijsku lampu jačine 950 mW/cm^2 u trajanju od 20 sekundi u 6 preklapajućih pozicija s obje strane. Skupine F IX i Cen-SC su trituirani 10 s te nakon aplikacije u kalup prekriveni pokrovnim stakalcem i ostavljeni 15 min na suhom kako bi dozvolili kemijsko stvrdnjavanje bez upotrebe polimerizacijske lampe (Tablica 2.).

Tablica 2. Postupak stvrdnjavanja ispitivanih materijala.

Materijal	Način stvrdnjavanja	Trituracija (40 000 rpm)	Polimerizacijska lampa	Vrijeme stvrdnjavanja nakon trituracije
F IX	kemijsko	10 s	/	15 min
Cen-SC	kemijsko	10 s	/	15 min
Cen-LC	svjetlosno	/	6 x 20 s	/
BII	svjetlosno	/	6 x 20 s	/
TEC	svjetlosno	/	6 x 20 s	/

2.4. Skladištenje uzoraka

Ukupno je napravljeno 60 uzoraka za svaki materijal ($n = 300$) koji su odmah potom skladišteni na tamnom, u destiliranoj vodi, u inkubatoru koji je oponašao uvjete usne šupljine (Slika 4.). Inkubator je bio podešen na temperaturu od $37 \text{ }^\circ\text{C}$, bez utjecaja vanjske svjetlosti.

Tako pripremljeni uzorci podijeljeni su u tri skupine:

- uzorci koji su bili podvrgnuti testiranju nakon 24 sata u inkubatoru
- uzorci koji su bili podvrgnuti testiranju nakon 3 mjeseca u inkubatoru
- uzorci koji su bili podvrgnuti testiranju nakon 3 mjeseca u inkubatoru + 3 dana u etanolu.



Slika 4. Uzorci u plastičnim Eppendorf posudicama netom prije stavljanja u inkubator.

2.5. Test savijanja u tri točke

Testiranje uzoraka izvršeno je uz pomoć univerzalnog uređaja za testiranje Ultratester (Ultradent Products Inc, Utah, SAD). Pripremljeni uzorci vadili su se iz inkubatora po skupinama materijala nakon 24 sata, 3 mjeseca ili 3 mjeseca + 3 dana u etanolu. Nakon što su izvađeni iz destilirane vode i blago osušeni, odmah su stavljeni na nosač na stoliću Ultratester koji im je pružao oslonac na dvije točke udaljene 12 mm. Svi uzorci su imali identičnu poziciju u odnosu na gornji dio uređaja koji je s treće točke radio opterećenje uzorka (Slika 5.). Na taj način osigurani su jednaki uvjeti testiranja za svaki materijal. Brzina kretanja uređaja bila je 1 mm / min. Opterećenje uzoraka raslo je do trenutka njihova pucanja.

Za vrijeme testiranja uzoraka vrijednosti sile i proteklo vrijeme zabilježeno je video kamerom te su se vrijednosti izmjene sile tijekom opterećenja uzoraka zabilježile u programu Microsoft Excel.



Slika 5. Test savijanja u tri točke.

2.6. Izračun savojne čvrstoće i modula savijanja

Na temelju zabilježenih podataka, FS i FM su izračunati prema sljedećim formulama:

Savojna čvrstoća

$$\sigma = 3FL/2bh^2 \text{ (MPa)}$$

Modul savijanja

$$E = FL^3/4bh^3d \text{ (GPa)}$$

gdje F predstavlja maksimalnu silu, L udaljenost između uporišnih točaka, b je širina dok je h visina uzoraka. U formuli za izračun modula savijanja oznaka d predstavlja defleksiju uzoraka nakon djelovanja sile F.

2.7. Statistička obrada

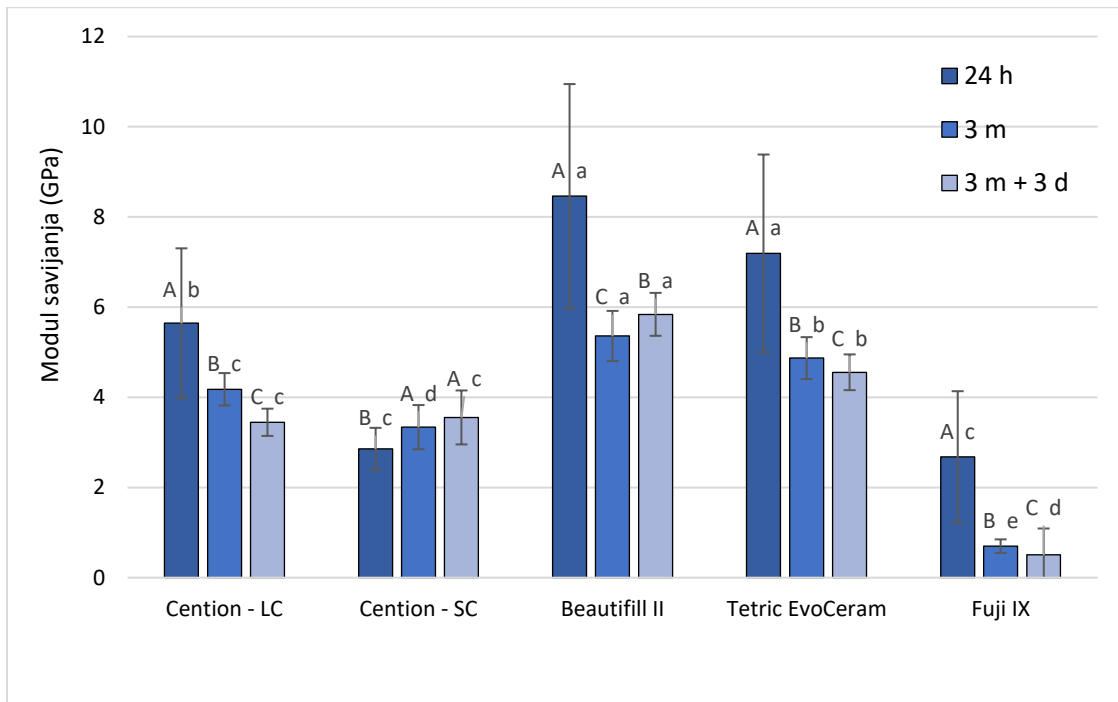
Za statističku obradu podataka rabljena je jednosmjerna ANOVA i Tukey post-hoc test s razinom značajnosti od 0,05. Za statističku obradu podataka korištena je i Weibullova analiza.

3. REZULTATI

Starenje materijala u imitaciji uvjeta usne šupljine značajno je utjecalo na modul savijanja i savojnu čvrstoću. Promjene savojne čvrstoće i modula savijanja prikazane su u obliku stupčastih grafova (Slike 6. i 7.). Naknadno je učinjena i Weibull analiza te je ovdje prikazana na Slikama 8 - 12.

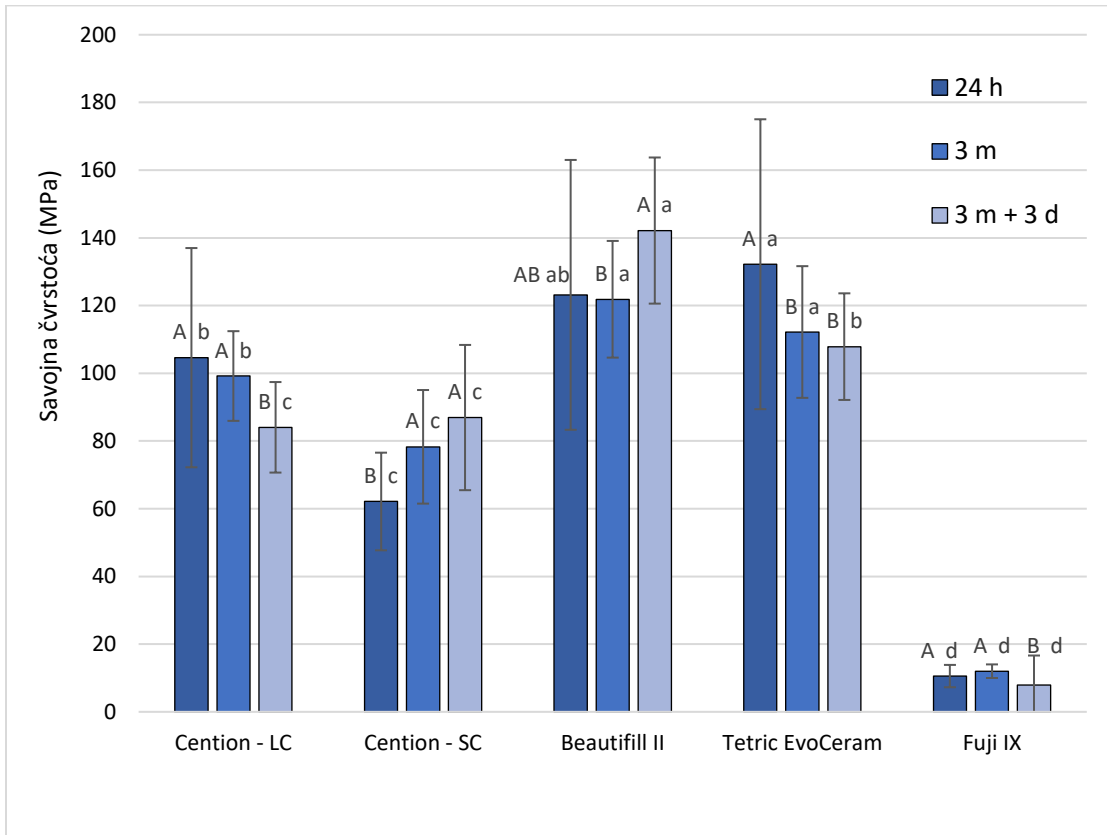
B II (121.8-142.1 MPa) i TEC (107.8-132.2 MPa) imali su najveći FS u svim točkama mjerenja, slijedi ih Cen-LC (84.0-104.6 MPa) i na kraju Cen-SC (62.1-86.9 MPa). F IX imao je značajno najmanji FS (7.9-12.0 MPa) te također najmanji FM (0.5-2.7 GPa). FS i FM imali su niže vrijednosti nakon 3 mjeseca i nakon dodanog starenja u etanolu za sve materijale osim B II i Cen-SC. U suprotnosti s ostalim materijalima, Cen-SC imao je povećane vrijednosti FS i FM nakon 3 mj. i 3 mj. + 3 dana u etanolu u usporedbi s vrijednostima izmjerenima nakon 24 h.

Iz grafa prikazanog na Slici 6. možemo vidjeti promjene modula savijanja uzrokovanog starenjem u destiliranoj vodi i u etanolu.



Slika 6. Modul savijanja materijala u ovisnosti o proteklom vremenu. Velika slova prikazuju usporedbu među različitim vremenima testiranja za isti materijal, dok mala slova prikazuju usporedbu među materijalima za istu vremensku točku testiranja. Ista slova označavaju da nema statistički značajne razlike među skupinama.

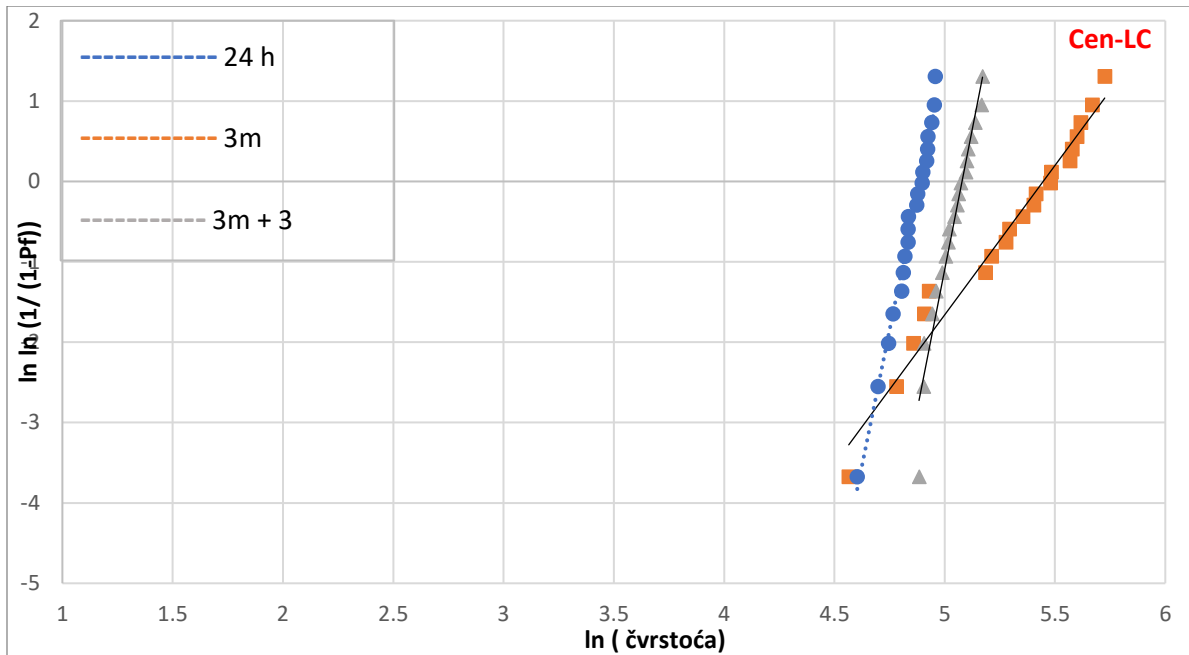
Iz grafa prikazanog na Slici 7. možemo vidjeti promjene modula savijanja uzrokovanog starenjem u destiliranoj vodi i u etanolu.



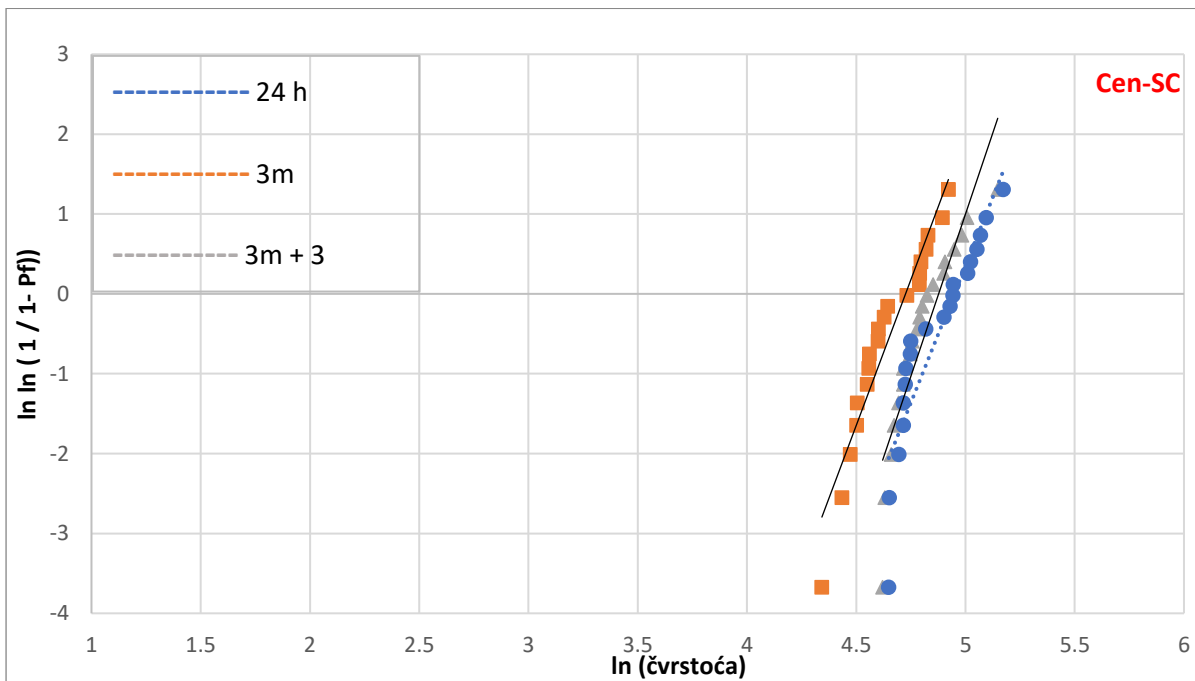
Slika 7. Savojna čvrstoća materijala u ovisnosti o proteklom vremenu.

Velika slova prikazuju usporedbu među različitim vremenima testiranja za isti materijal, dok mala slova prikazuju usporedbu među materijalima za istu vremensku točku testiranja. Ista slova označavaju da nema statistički značajne razlike među skupinama.

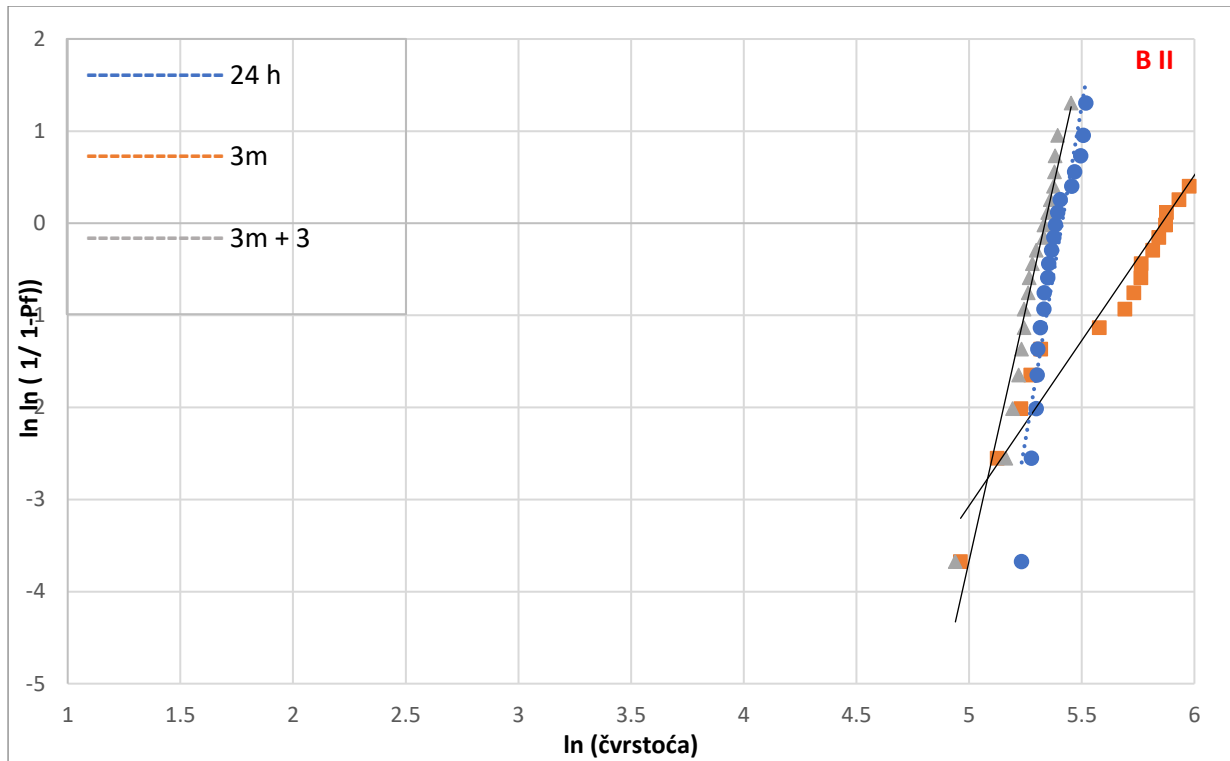
Slike 8 - 12 prikazuju rezultate Weibullove analize za svaki ispitivani materijal.



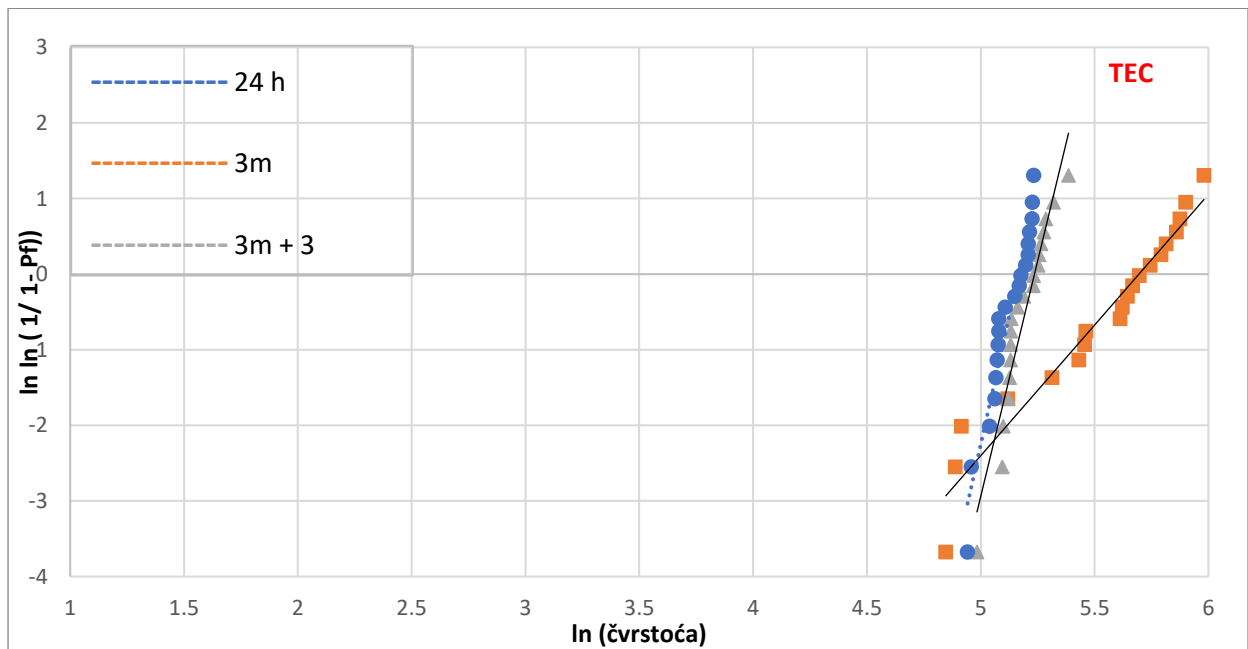
Slika 8. Weibull analiza za materijal Cen – LC.



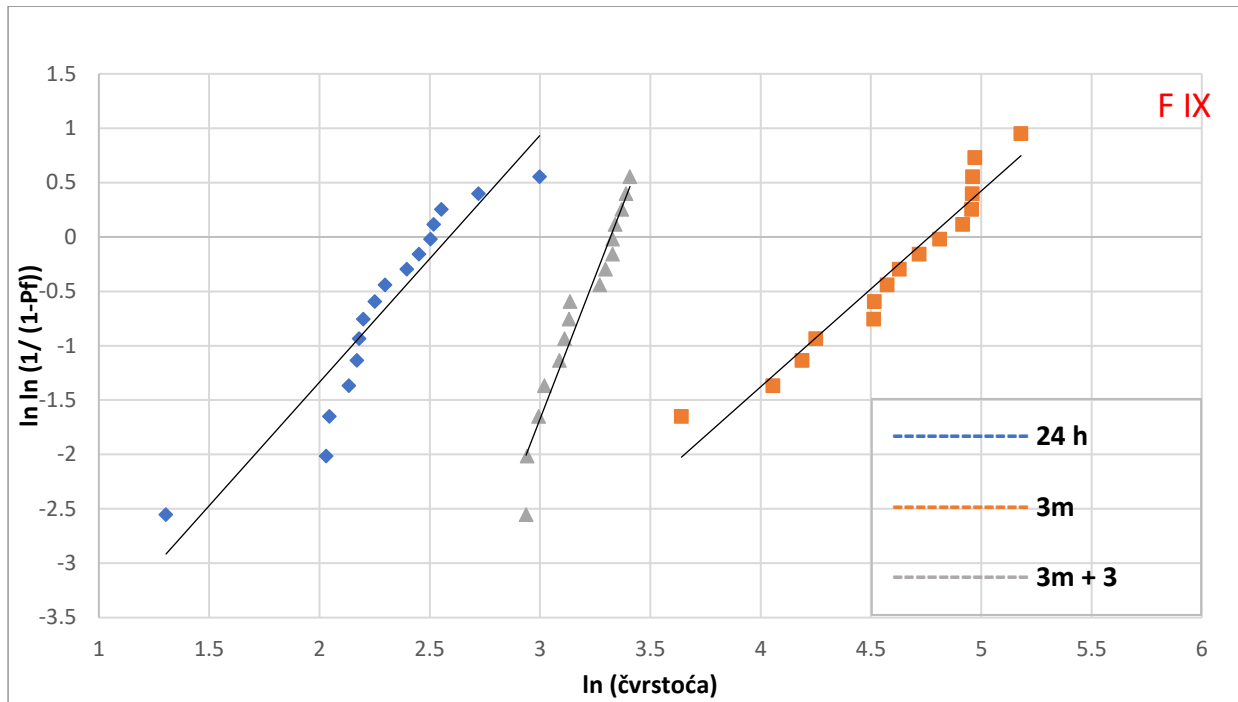
Slika 9. Weibull analiza za materijal Cen-SC.



Slika 10. Weibull analiza za materijal B II.



Slika 11. Weibull analiza za materijal TEC.



Slika 12. Weibull analiza za materijal F IX.

4. RASPRAVA

Ovo znanstveno istraživanje bavilo se dugoročnom evaluacijom mehaničkih svojstava bioaktivnih restaurativnih materijala tijekom umjetnog starenja u destiliranoj vodi do 3 mjeseca i dodatna 3 dana u etanolu. Giomer BII i kontrolni kompozitni materijal TEC imali su najveći FS u svim točkama mjerenja, slijedi ih Cen-LC stvrdnut svjetlosnom polimerizacijom i na kraju kemijsko-polimerizirajući Cen-SC. Stakleni ionomer FIX imao je značajno najmanji FS te također najmanji FM. FS i FM imali su niže vrijednosti nakon 3 mjeseca i nakon dodatnog starenja u etanolu za sve materijale osim BII i Cen-SC.

Prisutne su razlike u vrijednostima FS i FM između materijala, a izmjerene početne vrijednosti su se mijenjale tijekom razdoblja umjetnoga starenja. S obzirom na spomenute promjene, odbacujemo obje nulte hipoteze. Slabljenje vrijednosti FS tokom umjetnog starenja u vodi i etanolu ovisno je o materijalu koji se ispituje. Inicijalne vrijednosti izmjerene nakon 24 h po ISO 4049 standardu daju nam informaciju o početnim vrijednostima materijala. Međutim, takvi podaci su od malog kliničkog značaja budući da je period starenja prekratak. Ovo se osobito odnosi na bioaktivne materijale koji u svom sastavu sadrže topiva punila zbog kojih su podložni ekstenzivnoj deterioraciji (16). U svakodnevnoj praksi bitno je moći predvidjeti ponašanje materijala u uvjetima usne šupljine, stoga su nam vrijednosti mjerene nakon 3 mjeseca starenja u destiliranoj vodi na 37°C i 3 dana ubrzanog starenja u etanolu od velikog kliničkog značenja. Visoka koncentracija etanola odabrana je zbog slične topivosti onoj kod metakrilatnih kopolimera, a to mu omogućava rapidan ulazak u polimernu mrežu i ubrzano slabljenje mehaničkih svojstava (22).

Najveće izmjerene vrijednosti FS imali su TEC i B II, odnosno predstavnici skupine kompozitnih smola i giomera. B II pripada skupini slabo bioaktivnih materijala i svojom je građom vrlo sličan kompozitu TEC. Oba materijala imala su izmjerene vrijednosti FS preko 100 MPa što ih čini otpornima na djelovanje mastikatornih sila. Nešto slabije vrijednosti pokazao je predstavnik skupine alkasita u skupinama Cen-LC i Cen-SC kojeg odlikuje građa slična kompozitnim smolama. Slabije vrijednosti pripisujemo većem udjelu bioaktivnih tvari koje se očituju prisustvom nesilaniziranih čestica punila čiji je nedostatak nemogućnost kemijske veze s polimernim matriksom (20). Cention u svojoj građi ima sličnosti s kompozitnim smolama te mu je stoga pogodovala polimerizacija aktivirana svjetlošću. Cen-LC nakon aktivacije započinje umrežavanje čestica monomera te stvara čvrstu i stabilnu polimernu mrežu koja doprinosi relativno dobrim vrijednostima FS i FM. S druge strane, kemijski stvrdnjavajući Cen-SC pokazao je povećanje

vrijednosti mjerenih mehaničkih svojstava tijekom vremena što objašnjavamo produljenim trajanjem stvrdnjavanja. Zanimljivo, nakon 3 mjeseca + 3 dana etanola vrijednosti Cen-SC i Cen-LC nisu se statistički značajno razlikovale. Iako nam takav trend u kliničkoj praksi ide u korist, valja napomenuti da su intermedijatne vrijednosti Cen-SC bile znatno slabije od Cen-LC. Stoga tijekom korištenja ovakvih materijala obavezno moramo naglasiti potrebu za upotrebom polimerizacijske lampe. Na taj način osiguravamo najbolja mehanička svojstva unutar ograničenja samog materijala.

Kako materijali s bioaktivnim česticama punila u vodi i etanolu oslabljuju zbog svoje topivosti, tako je najviše degradirao materijal s najvećim udjelom bioaktivnih čestica, tj. F IX (16). On je kao predstavnik stakleno ionomernih cemenata pokazao najlošija mehanička svojstva unutar materijala testiranih ovim istraživanjem.

Medij usne šupljine većinskim dijelom čini slina te organske i anorganske tvari u njoj. Slina je kompleksan sekret kojega 99% čini voda, a čovjek dnevno luči od 500 do 700 mL sline (21). Voda prisutna u slini u stalnom je kontaktu s površinom restaurativnih materijala te je stoga ona korištena kao medij pohrane uzoraka koji nam služi imitaciji uvjeta usne šupljine. Ona ulazi kroz mikroskopske nepravilnosti i porozitete na površini restaurativnog materijala te kapilarnim silama prodire kroz uzorak i na taj ga način mehanički oslabljuje. Upravo zbog takvog djelovanja, svi materijali korišteni u ovom radu, osim Cen-SC, imaju oslabljena mehanička svojstva nakon 3 mjeseca provedena u vodenom mediju. Etanol je korišten za imitaciju ubrzanog starenja, a tijekom uranjanja uzoraka u etanol dolazi do plastizacije polimerne mreže i krhkosti (22). Takva promjena posljedično dovodi i do pucanja uzoraka pod djelovanjem slabije sile. Iz toga razloga preporučujemo detaljnija buduća ispitivanja na ekstrahiranim zubima podvrgnutima termomehaničkom cikliranju u klinički realnijoj situaciji.

Weibull analiza povezuje čvrstoću svakog od analiziranih uzoraka s vjerojatnošću njihova loma. Na taj način Weibullov modul djeluje kao mjera pouzdanosti materijala (13). Što je pravac strmiji, materijal je pouzdaniji, tj. većina uzoraka pokazivat će lom u uskom rasponu. Takvo ponašanje restaurativnih materijala poželjno je svojstvo koje kliničaru nudi predvidiv ishod. Nakon uranjanja uzoraka u etanol dolazi do ubrzanog degradacije i plastizacije materijala (22). Iz toga razloga uzorcima slabe mehanička svojstva te oni postaju krhkiji i sličnije se ponašaju. Opisane promjene vidljive na grafovima 8 - 12 očituju se strmijim pravcima nakon starenja materijala 3 mjeseca u

vodi i 3 dana u etanolu. Materijal s najširim rasponom vrijednosti očekivano je stakleni ionomer F IX, dok ostale četiri skupine pokazuju uže raspone i slične obrasce ponašanja - pri čemu je najpouzdaniji Cen-SC, osobito nakon 3 mjeseca i 3 mjeseca i 3 dana u etanolu. Svakako treba napomenuti da su unatoč tome, apsolutne vrijednosti FS i FM kemijski polimerizirane inačice alkasita Cention niske te da se ne preporučuje njegova uporaba bez svjetlosne polimerizacije.

5. ZAKLJUČAK

Unutar ograničenja ovoga *in vitro* istraživanja, provedenog na 300 uzoraka podijeljenih u pet kategorija, zaključujemo kako nijedan od ispitanih materijala ne posjeduje svojstva idealnoga materijala. U ovome istraživanju ispitivani giomer Beautifil II I ponašao se slično kontrolnom kompozitnom materijalu Tetric EvoCeram te je pokazao najbolji otpor starenju. Alkasit Cention pokazao je bolja mehanička svojstva nego stakleni ionomer Fuji IX. Cention bi se trebao koristiti u svjetlosno polimerizirajućem obliku.

Utjecaj umjetnoga starenja u destiliranoj vodi i etanolu više je izražen kod materijala s većom bioaktivnošću. U skladu s dobivenim rezultatima zaključujemo kako se veća bioaktivnost dobiva nauštrb mehaničkih svojstava materijala i obrnuto.

6. LITERATURA

1. Vallittu PK, Boccaccini AR, Hupa L, Watts DC. Bioactive dental materials-Do they exist and what does bioactivity mean? *Dent Mater.* 2018;34(5):693-4.
2. Bahsi E, Sagmak S, Dayi B, Cellik O, Akkus Z. The evaluation of microleakage and fluoride release of different types of glass ionomer cements. *Niger J Clin Pract.* 2019;22(7):961-70.
3. Spajić J, Usporedba dimenzijskih promjena i mehaničkih svojstava bioaktivnih restaurativnih materijala [dissertation]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2018.
4. Rusnac ME, Gasparik C, Irimie AI, Grecu AG, Mesaroş AŞ, Dudea D. Giomers in dentistry - at the boundary between dental composites and glass-ionomers. *Med Pharm Rep.* 2019;92(2):123-8.
5. Colceriu Burtea L, Prejmerean C, Prodan D, Baldea I, Vlassa M, Filip M, Moldovan M, Moldovan ML, Antoniac A, Prejmerean V, Ambrosie I. New Pre-reacted Glass Containing Dental Composites (giomers) with Improved Fluoride Release and Biocompatibility. *Materials (Basel).* 2019;12(23):4021.
6. Abdel-Karim, U. M., El-Eraky, M., & Etman, W. M. Three-year clinical evaluation of two nano-hybrid giomer restorative composites. *Tanta Dent J.*, 2014;11(3):213-22.
7. Valencia J, Felix V, Afrashtehfar K. Alkasites, a New Alternative to Amalgam. Report of a Clinical Case. *ASDS.* 2019;3(10):11-9.
8. Ferracane JL. Resin composite--state of the art. *Dent Mater.* 2011; 27(1):29-38.
9. Ilie N. Comparative effect of self- or dual-curing on polymerization kinetics and mechanical properties in a novel, dental-resin-based composite with alkaline filler. Running title: Resin-composites with alkaline fillers. *Materials (Basel).* 2018;11(1):108.
10. Tarle Z. Restaurativna dentalna medicina. Zagreb: Medicinska naklada; 2019.
11. Haugen HJ, Marovic D, Par M, Thieu MKL, Reseland JE, Johnsen GF. Bulk fill composites have similar performance to conventional dental composites. *Int J Mol Sci.* 2020;21(14):5136.
12. Kelić K, Par M, Peroš K, Šutej I, Tarle Z. Fluoride-releasing restorative materials: The effect of a resinous coat on ion release. *Acta Stomatol Croat.* 2020;54(4):371-81.

13. Par M, Tarle Z, Hickel R, Ilie N. Mechanical properties of experimental composites containing bioactive glass after artificial aging in water and ethanol. *Clin Oral Investig.* 2019;23(6):2733-41.
14. Hahnel S, Henrich A, Bürgers R, Handel G, Rosentritt M. Investigation of mechanical properties of modern dental composites after artificial aging for one year. *Oper Dent.* 2010;35(4):412-9.
15. Kangwankai K, Sani S, Panpisut P, Xia W, Ashley P, Petridis H, Young AM. Monomer conversion, dimensional stability, strength, modulus, surface apatite precipitation and wear of novel, reactive calcium phosphate and polylysine-containing dental composites. *PLoS One.* 2017;12(11):e0187757.
16. Ilie N, Hilton TJ, Heintze SD, Hickel R, Watts DC, Silikas N, Stansbury JW, Cadenaro M, Ferracane JL. Academy of Dental Materials guidance-Resin composites: Part I-Mechanical properties. *Dent Mater.* 2017;33(8):880-94.
17. Abdi H, Williams LJ. Tukey's honestly significant difference (HSD) test. *Encyclopedia of research design*, 2010;3.1:1-5.
18. Kim TK. Understanding one-way ANOVA using conceptual figures. *Korean J Anesthesiol.* 2017;70(1):22-6.
19. International Organization for Standardization. *Dentistry-Polymer-based Restorative Materials*. ISO, 2019.
20. Skrtic D, Antonucci JM, Eanes ED. Improved properties of amorphous calcium phosphate fillers in remineralizing resin composites. *Dent Mater.* 1996;12(5):295-301.
21. Llana-Puy C. The role of saliva in maintaining oral health and as an aid to diagnosis. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal.* 2006;11(5):E449-55.
22. Sideridou ID, Karabela MM, Bikiaris DN. Aging studies of light cured dimethacrylate-based dental resins and a resin composite in water or ethanol/water. *Dent Mater.* 2007; 23(9):1142-9.

7. ŽIVOTOPIS

Karlo Posavec rođen je 14. listopada 1996. godine u Čakovcu. Osnovnu školu završio je 2011. godine u Nedelišću, a nakon nje upisao je Gimnaziju Josipa Slavenskog u Čakovcu koju je završio 2015. godine. Iste godine upisao je Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom studiranja volontira u ordinaciji dentalne medicine u Čakovcu te na zavodima Stomatološkog fakulteta u Zagrebu.